

Tesis de Posgrado

Propiedades de transporte y efecto de interfase en conductores iónicos rápidos

López Tonazzi, Juan Carlos

1989

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

López Tonazzi, Juan Carlos. (1989). Propiedades de transporte y efecto de interfase en conductores iónicos rápidos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2251_LopezTonazzi.pdf

Cita tipo Chicago:

López Tonazzi, Juan Carlos. "Propiedades de transporte y efecto de interfase en conductores iónicos rápidos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1989. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2251_LopezTonazzi.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

PROPIEDADES DE TRANSPORTE Y EFECTO DE INTERFASE EN
CONDUCTORES IONICOS RAPIDOS

Autor: Juan Carlos LOPEZ TONAZZI

Director de Tesis: Juan Isidro FRANCO

Lugar de trabajo: DINSO (División de Investigaciones en Sólidos)

CITEFA (Instituto de Investigaciones Cientificas y
Técnicas de las Fuerzas Armadas)

Tesis presentada para optar al Título de
Doctor en Ciencias Físicas

-2.251-
Ej: 2.

Buenos Aires, agosto de 1989

A Aida

Pablo Sebastian

Diana

Carlos Anibal

A mis Padres

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer al Dr. Juan I. Franco por su excelente trabajo de dirección basado en sus amplios conocimientos y dedicación y en especial por su amistad y bonhomía.

A la Dra. Noemi Walsoe de Reca por su infatigable lucha en la búsqueda de recursos económicos necesarios para el funcionamiento del laboratorio y su aliento constante.

Un agradecimiento particular al Prof. Dr. Michel Kleitz, del Instituto Politécnico de Grenoble por su interés en nuestro trabajo, las fructíferas discusiones y las útiles sugerencias.

A Carlos M. García, un amigo con quien compartí trabajo, discusiones, luchas y alegrías.

A Jorge R. Casanova, el amigo que realizó los trabajos de difracción de RX, por su colaboración y buena disposición constantes.

A Cosme Frezzotti por su ejemplo de trabajo, por su asistencia técnica impecable y por sus enseñanzas.

A Graciela Padula, por su eficaz asistencia técnica en química y fotografía.

A Mario Bianchetti, por su eficaz asistencia y asesoría en electrónica y computación.

A todos aquellos que de una forma u otra ayudaron a concretar este trabajo y en particular a:

Gustavo Steenackers	Raúl D'Elia
Guillermo von Staszewski	Carlos Feldman
Horacio Cánepa	Eduardo Heredia
Ida Nollmann	Amado Nordin
Alicia Trigubó	Luis Perissinotti

Por último, mi agradecimiento a las instituciones y autoridades:

La DINSO de CITEFA por permitir el uso de instrumentos, drogas, instalaciones y servicios.

La CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) por las Becas de Iniciación y Perfeccionamiento durante los primeros años de este trabajo.

LISTA DE SIMBOLOS*

a_j	actividad
A	amplitud de la excitación sinusoidal
α'	parámetro de depresión
$B_{+1, -1}$	coeficiente del sobrepotencial en la exponencial de la velocidad de reacción.
θ	densidad superficial máxima de la especie adsorbida
C	capacidad eléctrica
C_{\bullet}	capacidad debida a una especie adsorbida
C_d	capacidad diferencial
C_{dc}	capacidad de doble capa
C_g	capacidad geométrica
$c_j; [j]$	concentración de la especie j
c°	concentración del ión móvil en el seno del electrolito
δ	densidad
d	especiamento entre planos
$E=E_{\pm}$	diferencia de potencial termodinámica
E_{\bullet}	energía de activación para la conducción
T	temperatura absoluta
ϵ	constante dieléctrica
e_0	carga elemental
e^-	electrones
E	fuerza electromotriz
E_m	f.e.m. medida
E°	f.e.m. correspondiente al estado standard

* Empleados en los capítulos I a VI, excluyendo los apéndices.

η	sobrepotencial
F_{∞}	factor de simetría
ϕ	potencial de Galvani
ψ	potencial de Volta
f	frecuencia en general
$f_F = l_F / S_F$	corrección del factor geométrico
f	frecuencia
$G = 1/S$	factor geométrico de la celda
$\Delta_r G^*$	variación de la energía standard de Gibbs.
h^* o h^+	agujeros
I_0	corriente continua de polarización
I_j	corriente eléctrica de la partícula j
I_{inf}	corriente eléctrica total (celda de Hebb-Wagner)
$j : \sqrt{-1}$	
K	capacidad integral
$K_{+1, -1}$	constante de velocidad (directa e inversa)
$K' : dK/d\eta$	
λ	longitud de onda
l	longitud del electrolito (celda de Hebb-Wagner)
L	inductancia
l_{∞}	longitud aparente
l_{ef}	longitud efectiva
$(1/S)_0$	factor geométrico efectivo cuando R_e no está activada
$\tilde{\mu}_j$	potencial electroquímico
μ^0	potencial químico standard
μ_j	potencial químico

n	número de electrones intercambiados en una reacción electroquímica
ν_k	coeficiente estequiométrico de la especie k en una reacción electroquímica
p	presión
p^*	presión de vapor en equilibrio con el sólido
q o Q	carga eléctrica
R	resistencia en general
R_p	resistencia de polarización de c.c.
$R_{//}$	resistencia en paralelo con Z_F
R_c	resistencia de contacto
R_L	resistencia en serie con la inductancia
R_w	constante de Warburg
R_t o R_{tc}	resistencia de transferencia de carga
R_u o R_e	resistencia del electrolito
ρ	resistividad
R_m	resistencia medida
$R_{n+,e-}^*$	resistencia equivalente debida a portadores electrónicos
$R_{extra} = V_{extra}/I_{inf}$	
S_a	superficie aparente
S	área de sección transversal
S_{ef}	superficie efectiva
t	tiempo
ΔS	variación de entropía
τ	período
$t_{i,e}$	número de transporte
T_s	temperatura del sensor

T	temperatura absoluta
θ	fracción de superficie cubierta por la especie adsorbida
θ_e	valor de θ de equilibrio
\tilde{u}_j	movilidad electroquímica
V_p	d.d.p. de la celda de Hebb-Wagner
V_T	d.d.p. de la fuente (celda de Hebb-Wagner)
V_R	caída de potencial en la resistencia
V_{extra}	d.d.p. adicional (celda de Hebb-Wagner)
$V_0 = V_p - V_{extra}$	
ω	frecuencia angular
ω_0	frecuencia característica
	fracción molar
x^v	fracción en volumen
z_j	carga de la partícula en unidades de carga elemental
Z	impedancia en general
$Z_F(\omega)$	impedancia faradaica
$Z_D(\omega)$	impedancia dependiente de la frecuencia
$Z_F(\omega)$	impedancia faradaica
	valor medio

CONSTANTES

$$F = 96487 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$R = 8,31433 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$k = 1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

INDICE

Capítulo I: Introducción

1.1 Electrolitos sólidos. Generalidades.	3
1.2 Electrolito sólido $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$	4
1.3 Sensor de I_2	6

Capítulo II: Obtención del $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ y caracterización preliminar.

II.1 Síntesis del electrolito sólido	13
II.2 Caracterización preliminar.	13
II.2.1 Punto de fusión.	13
II.2.2 Potencial de descomposición.	14
II.2.3 Microanálisis por sonda electrónica. ...	14

Capítulo III: Medición de la conductividad electrónica.

III.1 Introducción.	25
III.2 Método de la celda de polarización asimétrica (Hebb-Wagner).	26
III.2.1 Generalidades.	26
III.2.2 Cálculos.	26
III.3 Dispositivo experimental	39
III.4 Tratamiento de los datos experimentales	39
III.5 Resultados experimentales	40

Capítulo IV: Determinación de la conductividad iónica.

IV.1 Método de impedancia compleja.....	93
IV.1.1 Introducción.....	93
IV.1.2 Interpretación de los datos experimentales	94
IV.2 Parte experimental	104
IV.2.1 Tipos de celda	104
IV.2.2 Instrumental	109
IV.3 Medición de conductividad iónica del electrolito sólido $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$	113
IV.3.1 Mediciones preliminares	113
IV.3.2 Factor geométrico y resistencia de contacto	120
IV.3.3 Mediciones de conductividad: resultados...	123
IV.3.3.1 Electrodo mezcla	123
IV.3.3.2 Medición de conductividad con electrodos de amalgama líquida de mercurio.....	134
IV.4 Conclusiones	143

Capítulo V: Estudio de la interfase
 $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ | conductor electrónico.

V.1 Introducción	147
V.2 Resultados generales	147
V.2.1 Interfase Ag(polvo compactado) $\text{IPO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$	147
V.2.2 Interfase Pt(chapa pulida) $\text{IPO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$...	155
V.2.3 Interfase C $\text{IPO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$	156
V.2.4 Interfase Hg-Ag(0,005% peso) $\text{IPO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$..	164

V.3	Evidencia experimental de la capa de pasivación	
V.3.1	Mediciones de impedancia con distintas amplitudes de señal	172
V.3.2	Crecimiento de la capa de pasivación...	202
V.4	Estudio de la interfase $\text{Ag} \text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}$ bajo polarización catódica.	
V.4.1	Resultados experimentales.....	210
V.4.2	Ajuste de los diagramas de impedancia experimentales	211
V.4.3	Interpretación de los resultados de capacidad de doble capa.	221
V.4.4	Modelo cinético	227
V.4.5	Resultados del modelo cinético.....	231

Capítulo VI: Termodinámica del $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}$ y sensor de I_2

VI.1	Introducción	241
VI.2	Parte experimental	242
VI.2.1	Construcción de pilas	242
VI.2.2	Construcción del sensor	245
VI.2.3	Dispositivo de prueba del sensor	245
VI.2.4	Medición de f.e.m.	246
VI.2.5	Síntesis y caracterización del $\text{I}_{\text{Ag}}-\alpha$ y $\text{I}_{\text{Ag}}-\beta$	246
VI.3	Discusión preliminar	252
VI.3.1	Energía libre de formación y estado de referencia	252
VI.3.2	f.e.m. ideal ($t_{\text{e}-} = 0$)	253
VI.3.3	f.e.m. no ideal ($t_{\text{e}-} \neq 1$)	261

VI.4 Resultados experimentales	262
VI.4.1 f.e.m. de pilas.....	262
VI.4.2 Compuesto $\text{PO}_4\text{I}_{4+x}\text{Ag}_7$	275
VI.4.2.1 Generalidades	275
VI.4.2.2 Comportamiento térmico	275
VI.4.2.3 Presión de vapor de I_2	276
VI.4.2.4 Conductividad del $\text{PO}_4\text{I}_{4+x}\text{Ag}_7$..	279
VI.4.2.5 Número de transporte	279
VI.4.3 Sensor de I_2 : resultados experimentales...	280
VI.5 Conclusiones	282
<u>Conclusiones finales</u>	295

APENDICES

A.I Ajuste numérico de los semicírculos de impedancia....	301
A.II Modelo de defectos y efecto de los portadores minoritarios.....	309
A.III Cálculo de capacidades de doble capa electroquímica..	325
A.III.1 Modelo de capa difusa de Gouy-Chapman	325
A.III.2 Modelo fenomenológico de doble capa difusa para electrolito sólido con un sólo portador iónico	328
<u>REFERENCIAS</u>	333

CAPITULO I

Introducción



I.1 Electrolitos sólidos. Generalidades

Si bien la conducción iónica en sólidos es conocida desde hace mucho tiempo, los únicos electrolitos sólidos con alta conductividad conocidos hasta mediados de la década del 60 eran las circonias estabilizadas a alta temperatura y el IAg por encima de 147°C. Desde entonces se han descubierto materiales de distinto tipo, buenos conductores iónicos, cubriendo diversos sistemas [1-20]: compuestos inorgánicos, complejos orgánicos e inorgánicos, polímeros, etc, cristalizados o amorfos. Asimismo se han estudiado materiales de conducción mixta, apropiados para electrodos.

Entre los cationes móviles (en general univalentes) pueden mencionarse: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , Ag^+ , Cu^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , y entre los aniones (en general pequeños) F^- , Cl^- , O^{2-} . Estos materiales han encontrado aplicaciones en baterías de estado sólido (baterías de alta densidad o baja densidad de energía miniaturizadas), celdas de combustible, dispositivos de memoria, sensores de gases, coulombímetros, temporizadores, capacitores electroquímicos, displays electrocrómicos, termómetros de alta temperatura, generadores termoeléctricos, etc.

Los denominados superconductores iónicos, son sistemas de estado sólido que presentan conductividades iónicas del orden de las sales fundidas y a temperaturas bien por debajo del punto de fusión. La ecuación de Nernst-Einstein, nos permite obtener el orden de magnitud de la densidad de portadores para estos materiales:

$$\sigma(T) = \frac{c(T) \cdot (z \cdot e)^2 \cdot D(T)}{k \cdot T}$$

σ : conductividad
 $c(T)$: densidad de portadores
 ze : carga del portador
 $D(T)$: coeficiente de difusión

Considerando que se obtienen coeficientes de difusión del orden de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (valor similar al de difusión en líquidos) y conductividades del orden de $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, encontramos que a temperatura ambiente la densidad de portadores es $n \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ que equivale a una subred. Estos materiales pueden considerarse como una estructura rígida que forma caminos interconectados constituyendo vacancias naturales o estructurales. En ellos, la energía de activación para la conducción es prácticamente igual a la entalpía de migración de los iones móviles.

La diferencia fundamental entre electrolitos sólidos y líquidos [21] radica en la existencia en los primeros de electrones libres. La existencia de una densidad de portadores electrónicos origina ciertos efectos que pueden ser cruciales en la interpretación de los fenómenos en estudio. Por ejemplo, la existencia de una conductividad electrónica, origina bajo condiciones adecuadas, flujo de materia aun sin electrodos (semipermeabilidad electroquímica).

Otras diferencias son: la ausencia de convección, la existencia en general de un solo portador, la no solvatación de los iones, la inmiscibilidad de los electrolitos etc.

Las altas conductividades iónicas a temperatura ambiente, han sido encontradas en compuestos de plata y cobre [22-23]. Por encima de 147°C, el IAg sólido aumenta abruptamente su conductividad a alrededor de 1 S.cm⁻¹ (fase alfa), valor mayor que el correspondiente a su sal fundida. La estructura promedio de este compuesto puede estabilizarse a menores temperaturas introduciendo iones estabilizadores en la red que impiden la formación de una estructura compacta cerrada de los iones I⁻. Entre los cationes estabilizadores, podemos mencionar al Rb⁺, K⁺ y NH₄⁺ [24-27]. Con el primero se obtiene el I₃Ag₄Rb que es hasta el presente el mejor conductor por ión Ag⁺ a temperatura ambiente. Entre los aniones estabilizadores, podemos mencionar S²⁻, CrO₄²⁻, WO₄²⁻, MoO₄²⁻, PO₄³⁻, AsO₄³⁻, VO₄³⁻ y F₂O₇⁴⁻ [28-31]. Precisamente con el anión PO₄³⁻ se forma el compuesto estudiado en este trabajo, el PO₄I₄Ag₇.

I.2 Electrolito sólido PO₄I₄Ag₇

En 1972 Takahashi y colaboradores [28] anunciaron el hallazgo de dos superconductores iónicos en los sistemas IAg - PO₄Ag₃ y IAg - P₂O₇Ag₄ de fórmulas PO₄I₄Ag₇ y P₂O₇I₁₆Ag₁₉. El primero, que es el estudiado en el presente trabajo, así como otros compuestos provenientes de sistemas similares surgieron por la búsqueda de conductores por ión Ag⁺ que no presentaran los problemas de estabilidad encontrados en el I₃Ag₄Rb. En efecto, este electrolito que es el mejor conductor sólido por ión Ag⁺ a temperatura ambiente encontrado hasta el momento (0,27 S.cm⁻¹), se descompone en presencia de iodo en IAg y I₃Rb. Además, los compuestos del tipo I₃Ag₄M en presencia de humedad se descomponen en IAg y I₃AgM₂. Son termodinámicamente inestables por debajo de temperaturas cercanas a la ambiente (27°C para M=Rb y 36°C para M=K) [32]. La figura I.1 muestra el diagrama de fases del sistema IAg-PO₄Ag₃ según [28]. Entre 0 y 20 mol% de PO₄Ag₃ los diagramas de rayos X muestran picos del IAg-γ. Durante la síntesis del compuesto, enfriamientos a velocidades diferentes, sin llegar a ser un verdadero quenching, resultan en muestras cristalinas con diagramas de difracción similares.

Este autor mide el número de transporte iónico mediante el método de Tubandt encontrando $0,998 \pm 0,005$ pero no realiza mediciones de conductividad electrónica. La conductividad iónica en una pastilla compactada a 4 ton.cm^{-2} con electrodos mezcla de polvo de plata y electrolito resulta según este autor de $0,019 \text{ S.cm}^{-1}$ a 25°C y una energía de activación de $0,17 \text{ eV}$. Por encima de 79°C la conductividad disminuye de manera irreversible. La medición se realiza con un puente de corriente alterna a 1kHz .

Por último, es importante mencionar el resultado que encuentra al estudiar la resistencia de contacto en función del tiempo de la celda grafito $\text{IPO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7 + \text{I}_2|\text{grafito}$. La figura 1.2 publicada por el mismo autor, compara esta celda con una similar hecha con $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$. Al atribuir el aumento de resistencia a la aparición de productos de descomposición menos conductores concluye que el nuevo compuesto resulta adecuado para baterías de estado sólido plata - iodo. La f.e.m. de la pila $\text{Ag}|\text{IPO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7||\text{I}_2+\text{C}$ resulta 684 mV a 25°C y es atribuida a la formación de $\text{IAg}-\theta$ (687 mV).

Chandra y colaboradores [33], miden el coeficiente de difusión superficial del iodo en películas de $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$, $\text{NH}_4\text{I}_3\text{Ag}_4$ y $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{I}_3\text{Ag}_{13}$, observando el movimiento radial del iodo (cambio de coloración) con un microscopio metalográfico. A 25°C obtienen para el $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, el valor más pequeño de los tres, concluyendo que la degradación de una batería con este compuesto sería la menor.

Otra publicación [34], sobre la conductividad iónica de este compuesto reporta a 25°C un valor de $0,015 \text{ S.cm}^{-1}$ a 1kHz . Midiendo cuatro muestras de longitudes diferentes, estos autores tratan de determinar la resistencia de contacto para la determinación de la conductividad iónica. Una observación atenta de su diagrama R vs $1/S$ (factor geométrico) indica que no se trata de rectas y son dudosos los valores extrapolados correspondientes a las resistencias de contacto. La energía de activación para la conducción coincide con los de Takahashi si se tiene en cuenta el error esperado en este tipo de determinaciones ($0,18 \text{ eV}$ o $0,21 \text{ eV}$ según que se considere un diagrama $\log(\sigma)$ o $\log(\sigma.T)$ vs $1/T$).

Desde el punto de vista electroquímico, M. V. Susic y S. Mentus [35] han aplicado diversas técnicas electroquímicas al estudio de las interfases $\text{Ag}|\text{IPO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ y $\text{Pt}|\text{IPO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$. Encuentran que el electrodo de Ag se comporta electroquímicamente inactivo de manera análoga a los electrodos bloqueantes de Pt o C . Sólo la Ag depositada catódicamente puede ser disuelta anódicamente. El proceso redox $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Ag}$ ocurre a sobrepotenciales notables. Voltametrías cíclicas a 50 mV.s^{-1} muestran en la parte anódica un pico bien formado, tanto para la Ag como para el Pt . A partir de ciclocronoamperogramas, estos autores suponen una cierta pasivación del electrodo de Ag . Para el electrodo de Pt , a partir de curvas de polarización, midiendo corrientes capacitivas y faradaicas, calculan los diagramas de impedancia entre 1 kHz y 100 Hz en tres estados de polarización distintos. Estos diagramas muestran un electrodo bloqueante bajo polarización anódica que se vuelve más reversible al ir a potenciales catódicos.

I.3 Sensor de I₂

Dadas las supuestas ventajas que el $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ tenía frente a otros electrolitos sólidos conductores por ión Ag^+ , principalmente los del tipo $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{M}$, se consideró en este trabajo la posibilidad de construir un sensor potenciométrico de iodo. Los sensores potenciométricos de estado sólido disponibles sensan O_2 , Cl_2 , SO_2 , H_2 y CO [36-39]. Básicamente, un sensor potenciométrico consiste en un sistema del tipo [40]:



donde E.S. es un conductor iónico impermeable al gas X_2 . Dada la reacción del electrodo:

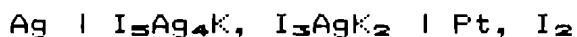


en el equilibrio y con conducción electrónica nula, la ley de Nernst nos permite calcular la presión p conociendo la presión de referencia.

Esto exige una serie de propiedades del electrolito sólido empleado entre las que podemos mencionar la estabilidad química y la estabilidad mecánica. Asimismo, la impedancia total de la celda debe ser mucho menor que la impedancia de entrada del milivoltímetro y el número de transporte electrónico t_{e^-} menor que 10^{-3} .

Respecto a los electrodos, el de referencia debe ser lo suficientemente reversible como para tener estabilidad y el de medición debe ser inerte tanto al electrolito como al gas (usualmente Pt). El electrodo de medición requiere usualmente atención, pues la f.e.m. depende de la actividad $a(\text{X}_2)$ en la superficie del electrolito (electrodo de tres fases) y cualquier reacción secundaria origina un error en la medición.

En 1974, P. Rolland [41] realiza un estudio electroquímico del electrolito sólido $\text{I}_3\text{Ag}_4\text{K}$ realizando mediciones potenciométricas de las celdas:



para finalizar probando una aplicación al análisis de gas. Este autor encuentra que la ley de Nernst no se cumple estrictamente

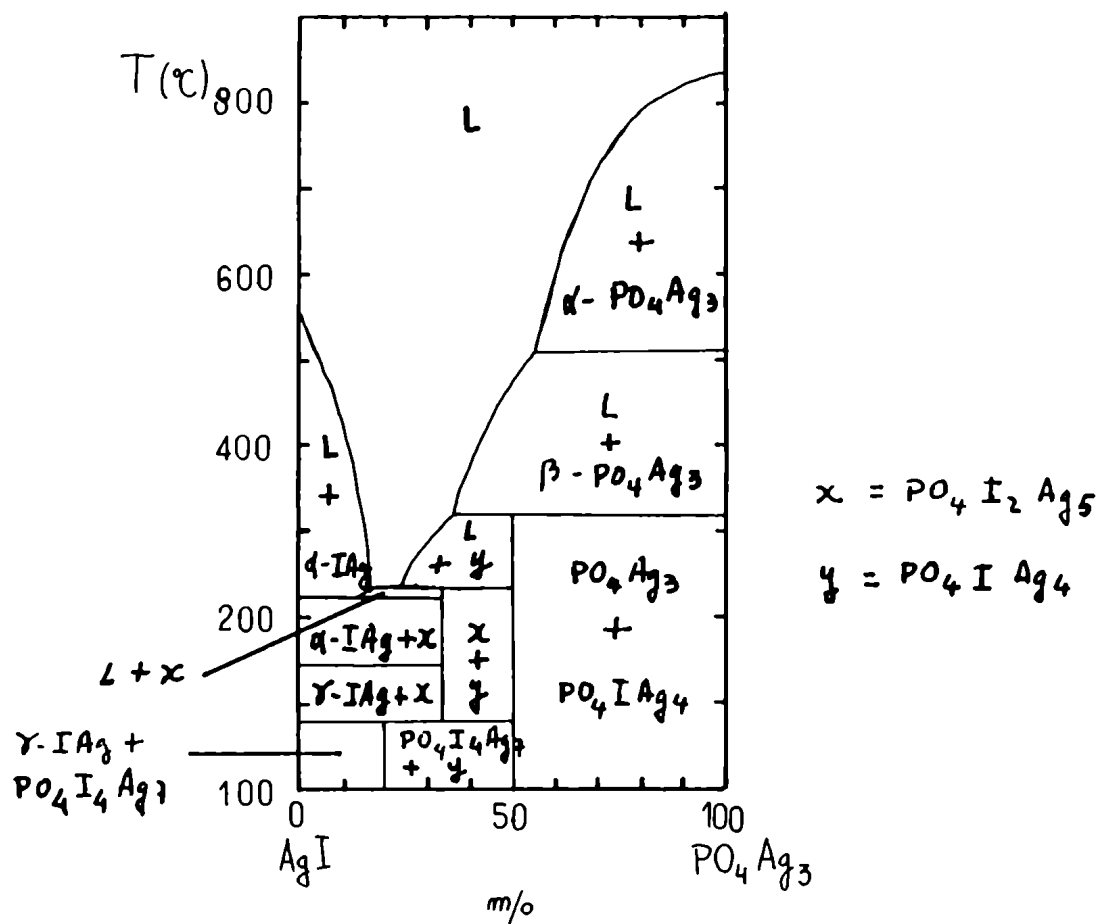


Figura I.1 (ref. [28])

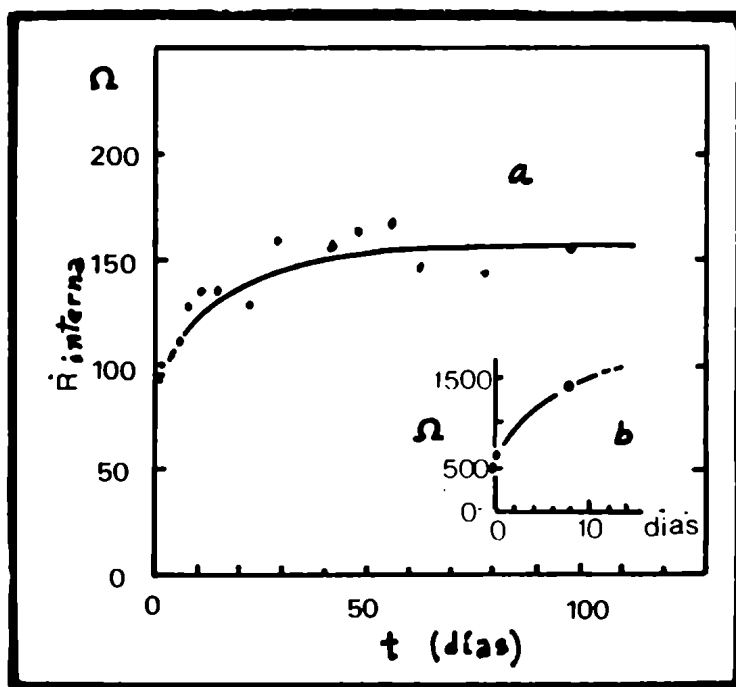


Figura I.2: Variación de resistencia interna de pilas
 a. $\text{C}|\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7 + \text{I}_2|\text{C}$ y b. $\text{C}|\text{I}_5\text{Ag}_4\text{Rb} + \text{I}_2|\text{C}$ según [28]

para estas celdas dando pendientes ligeramente superiores al valor teórico correspondiente al intercambio de dos electrones (diferencias del orden del 10%). La reacción electroquímica, es precedida por una reacción de adsorción. El tiempo de respuesta frente a una variación brusca de la presión parcial de iodo es mayor disminuyendo la presión que aumentándola, efecto que este autor atribuye a que en el primer caso, para alcanzar el equilibrio en el contacto triple debe esperarse a que difunda a la superficie el iodo disuelto en el electrolito o adsorbido entre los granos. Mencionemos, que el I_2Ag_4K es un agente higroscópico intenso, descomponiéndose al mismo tiempo que absorbe humedad.

CAPITULO II

Obtención del $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ y caracterización preliminar

II.1 Síntesis del electrolito sólido

Se parte de IAg (Aldrich Chem. Co. 99,999%) y Ag_3PO_4 (Fluka AG, Chem. Puriss.) ambos en polvo y mezclados en proporción estequiométrica. Todas las manipulaciones se realizan protegiendo las sustancias de la luz. La mezcla se coloca en un tubo de cuarzo que se sella al vacío de bomba mecánica. La ampolla, una vez sellada, se coloca en un tubo de cuarzo que se introduce en un horno vertical (Chevenard). Luego de mantenerse a 400°C durante 48 hs, el tubo de cuarzo con la ampolla en su interior se sumerge en nitrógeno líquido o en agua. Si bien el tiempo de solidificación en ambos casos es distinto, en ninguno de los dos se produce un verdadero quenching. La sustancia permanece en estado líquido bastante tiempo. El producto de color naranja oscuro es mortereado (mortero de porcelana) y guardado en desecador protegido de la luz.

II.2 Caracterización preliminar

II.2.1 Punto de fusión

En la figura I.1 puede observarse el diagrama de fases del $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ según [28]. Con fines de comparación, se realizó una determinación con un aparato de punto de fusión digital Electrothermal 8100. Calentando desde temperatura ambiente hasta unos 370°C , se observaron los siguientes cambios:

- entre 120°C y 121°C , el compuesto se oscureció un poco.
- entre 226°C y 227°C , se oscureció súbitamente y se espesó dejando una gota en la pared del capilar. Esta temperatura se corresponde bien con el punto de fusión que indica el diagrama de fases.
- a los 266°C se vuelve rojo.
- a los 300°C burbujea.
- a los 350°C se separan dos fases, una roja y otra oscura por debajo.

II.2.2 Potencial de descomposición

Se midió el potencial de descomposición del material polarizando celdas del tipo (-) Ag | $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}$ | C (+). Un gráfico de corriente I vs potencial aplicado, muestra un fuerte incremento de la primera al aproximarse al potencial de descomposición. En esta zona las mediciones deben realizarse rápidamente para poder obtener un buen corte. El dispositivo experimental es similar al de la medición de conductividad electrónica descrito en el capítulo III.

Las figuras II.1.a, b y c corresponden a determinaciones a 10°C, 15°C y 24°C que dan 683 mV, 682 mV y 684 mV. La determinación no es muy precisa pero se encuentra cercana a la esperada 685,6 mV, 686,3 mV y 687,5 mV correspondiente a la formación de IAg. En el capítulo VI se discutirán en detalle los problemas termodinámicos que hemos encontrado en este compuesto. Cualitativamente estas tres determinaciones presentan un codo previo a la descomposición definitiva, que es más acentuado a 24°C. Los resultados del capítulo VI explican este comportamiento. En efecto, en este trabajo, hemos encontrado que este compuesto forma un poliioduro en presencia de iodo. A medida que nos acercamos al potencial de descomposición, el compuesto libera iodo que es retenido para la formación del poliioduro. El codo pone de manifiesto la transformación.

II.2.3 Microanálisis por sonda electrónica

Para la observación y análisis de la superficie del electrolito y de electrodos, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (Philips 505). Las variaciones de intensidad sobre la pantalla (o fotografías) del microscopio dan sensaciones de relieve que corresponden muy aproximadamente a la topografía de las superficies, semejantes a las de un microscopio metalográfico con luz lateral. La topografía puede resaltarse aún más tomando una "imagen y" donde no se modula la intensidad sino la deflexión perpendicular al barrido. La detección de la radiación X característica (EDAX), permite reconocer elementos en regiones microscópicas del material determinando su composición.

La tabla II.1 presenta los resultados de cuatro muestras que pasamos a describir. La columna de la izquierda corresponde al porcentaje estequiométrico en peso, teniendo en cuenta que el oxígeno no es detectado.

Se ha observado que una pastilla prensada (habitualmente a 4 ton.cm⁻²) se oscurece un poco superficialmente. La muestra A corresponde a una pastilla compactada a esa presión y con la superficie desbastada para dejar a la vista la parte interna no oscurecida. La tabla muestra un acuerdo muy bueno con la composición estequiométrica. Las fotos 1 y 2 muestran el aspecto de la superficie con un aumento de 625X. Se pueden apreciar los surcos producidos por el lijado y material arrancado. La foto 2

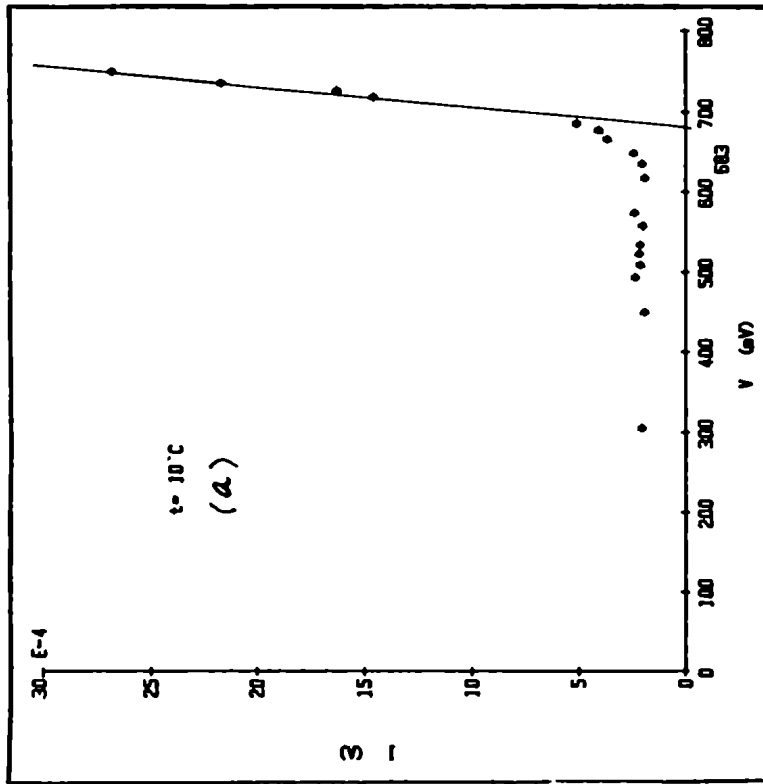
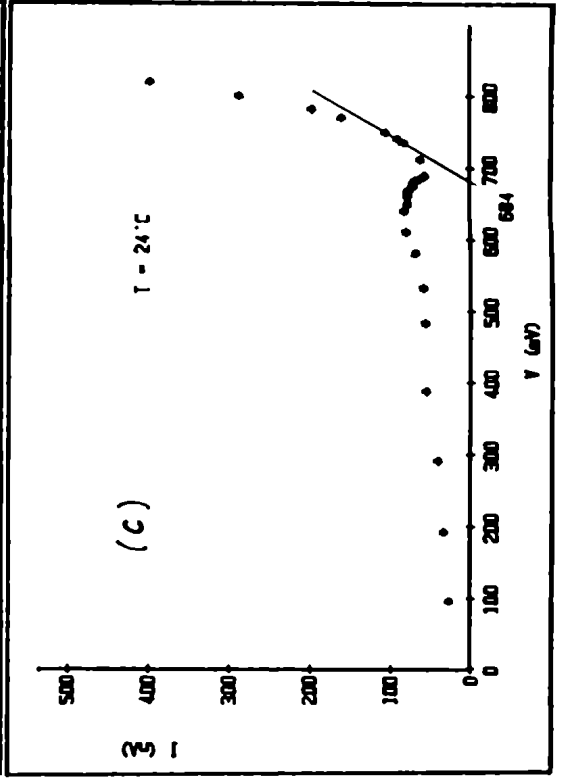
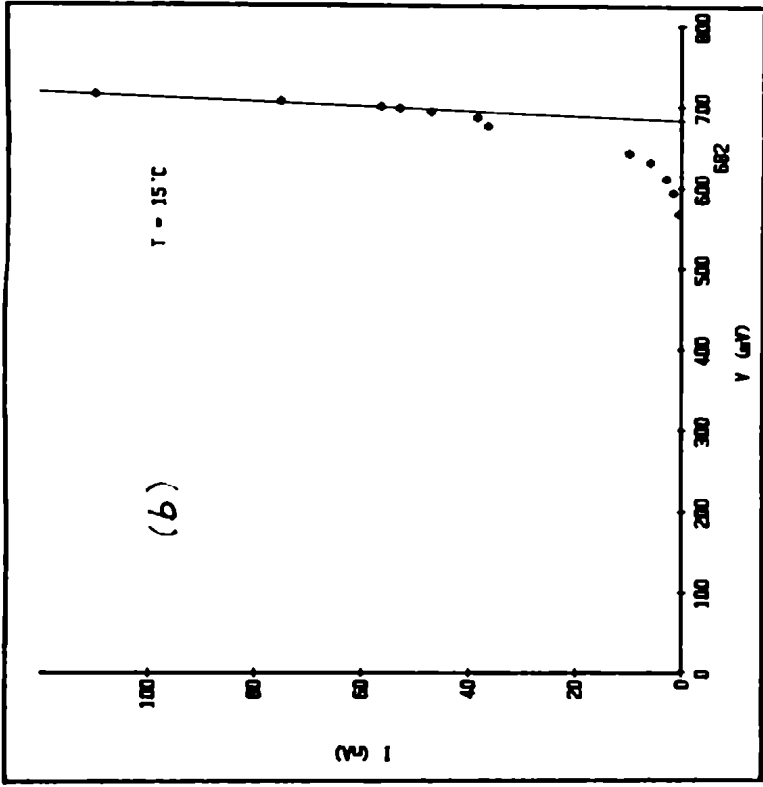


Figura II.1

(imagen "y") revela también los surcos y muestra que la zona oscura en la parte superior de la primera foto es una depresión. La foto 3 muestra una imagen "y" de la superficie a 1250X y la foto 4 una imagen normal a 3100X. El EDAX presenta un pequeño pico correspondiente al Si que proviene del desbastado.

La muestra B corresponde a una superficie de $PO_4I_4Ag_7$ sin desbastar, que también nos da un análisis de acuerdo a la estequiometría. La foto 5 a 625X muestra que esta superficie es muy regular y lisa.

Los casos C y D corresponden al análisis de una zona extendida y una localizada, de una misma muestra. Esta se caracteriza por ser una pastilla compactada y envejecida, sometida a la luz, que le produce un notable oscurecimiento. Ambos análisis se apartan claramente de los valores estequiométricos, sobre todo la que corresponde a la zona reducida bien oscura. El análisis indica un aumento del porcentaje de Ag y una disminución de P y I. La foto 6 corresponde a una mancha oscura y la imagen "y" (foto 7) indica que es un pozo. La explicación de este comportamiento se relaciona a reacciones fotoquímicas.

Por último, las fotos 8 y 9 corresponden a superficies de pastillas compactadas a 4 ton.cm^{-2} de mezcla de 33,3% / 66,6% y 50% / 50% de Ag y $PO_4I_4Ag_7$ respectivamente. Los granos que se ven corresponden a los granos de plata. La foto 10 muestra la superficie de la mezcla 50/50 pulida (625X).

Tabla II.1

EDAX

		% en peso			
estequiom.	A	B	C	D	
I	39,252	39,96	38,96	37,18 (-5,2)	21,60 (-45)
Ag	58,353	57,72	58,90	61,10 (+4,5)	77,00 (+43)
P	2,325	2,32	2,13	1,73 (-28)	1,40 (-41)



Foto 1.- Muestra A. Superficie lijada de electrolito compactado.

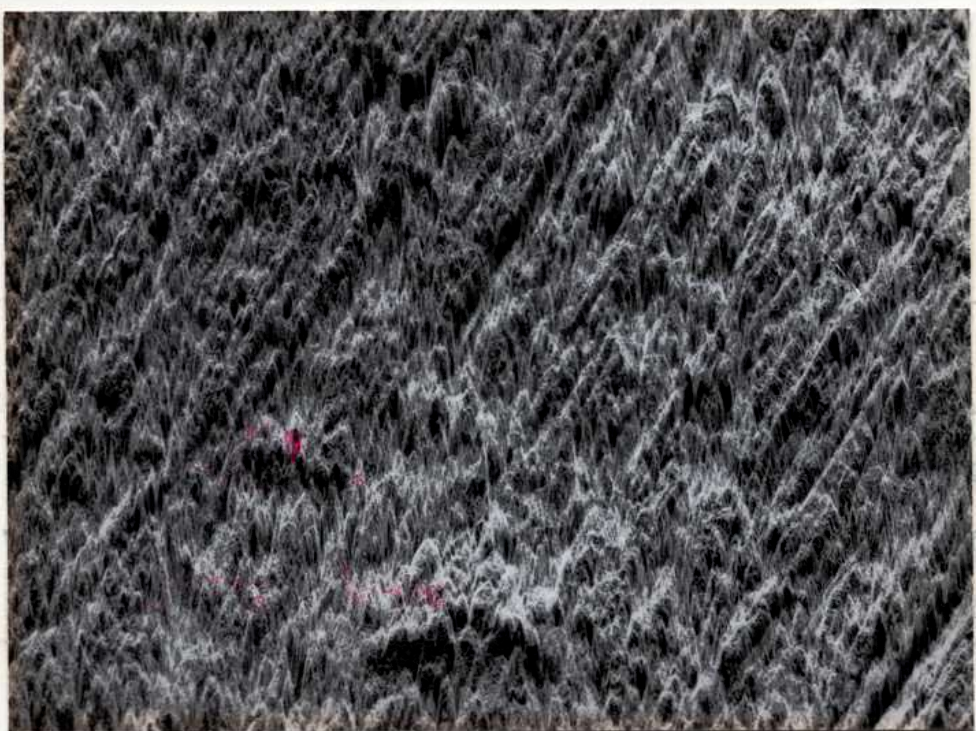


Foto 2.- Muestra A .Imagen "y" de la foto 1.

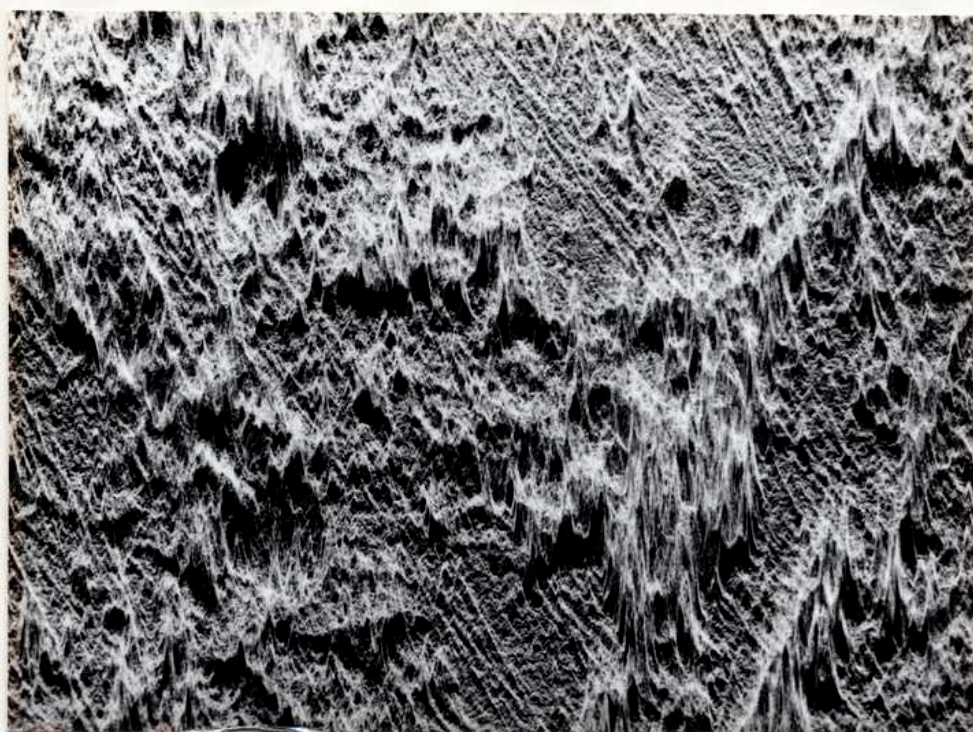


Foto 3. - Muestra A. Imagen "y" a 1250X.

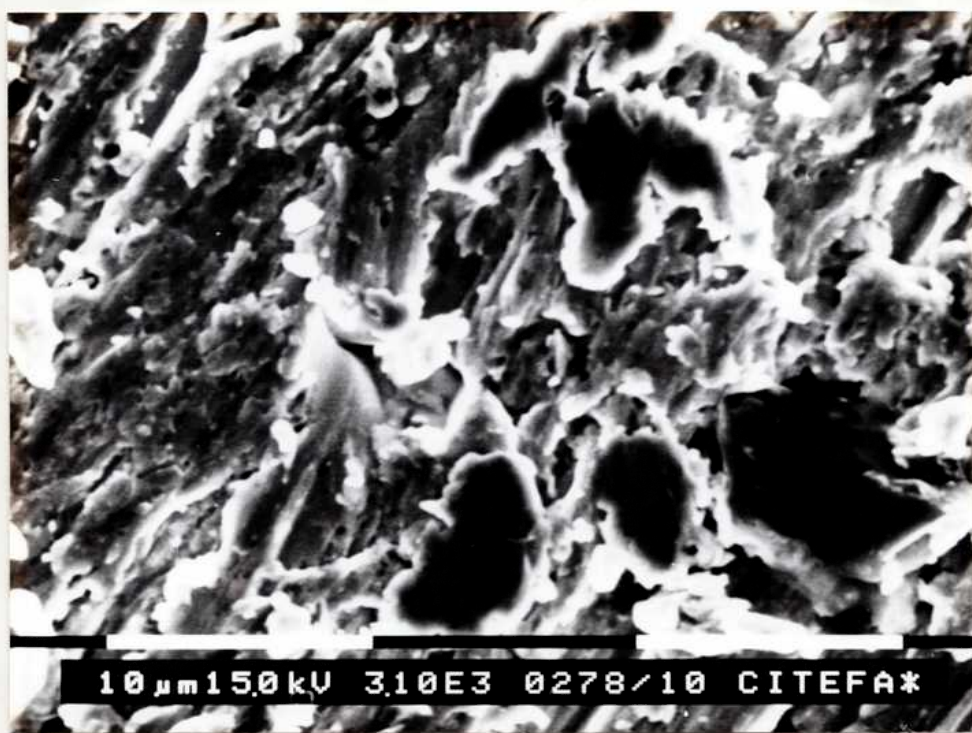


Foto 4. - Muestra A. Imagen normal de la muestra a 3100X.

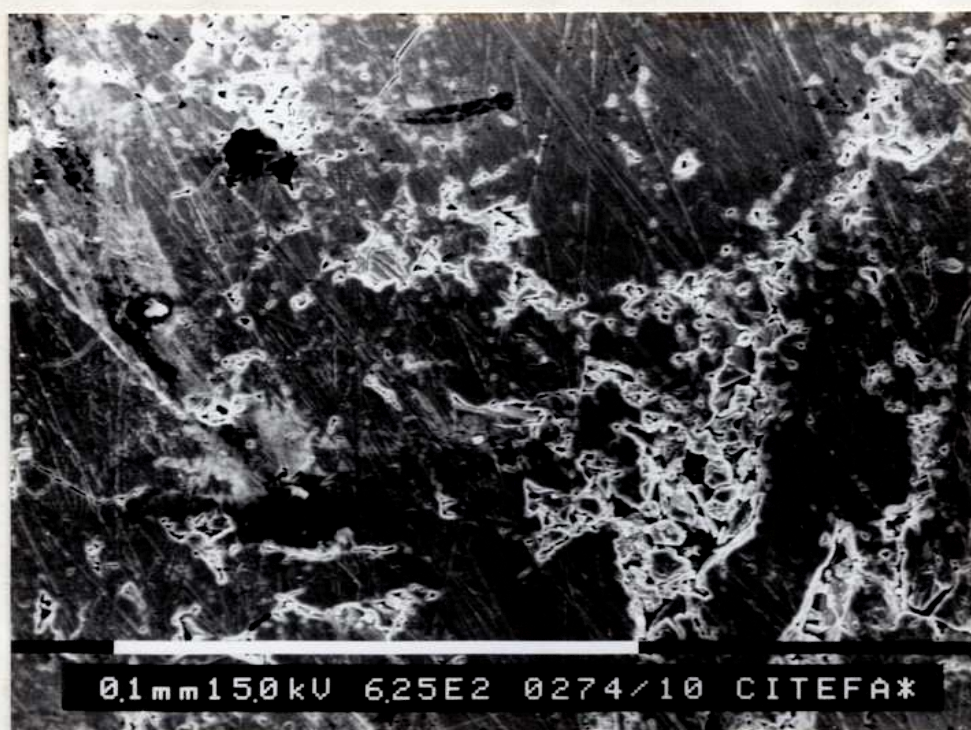


Foto 5.- Muestra B. Superficie de electrolito compactado (625X).

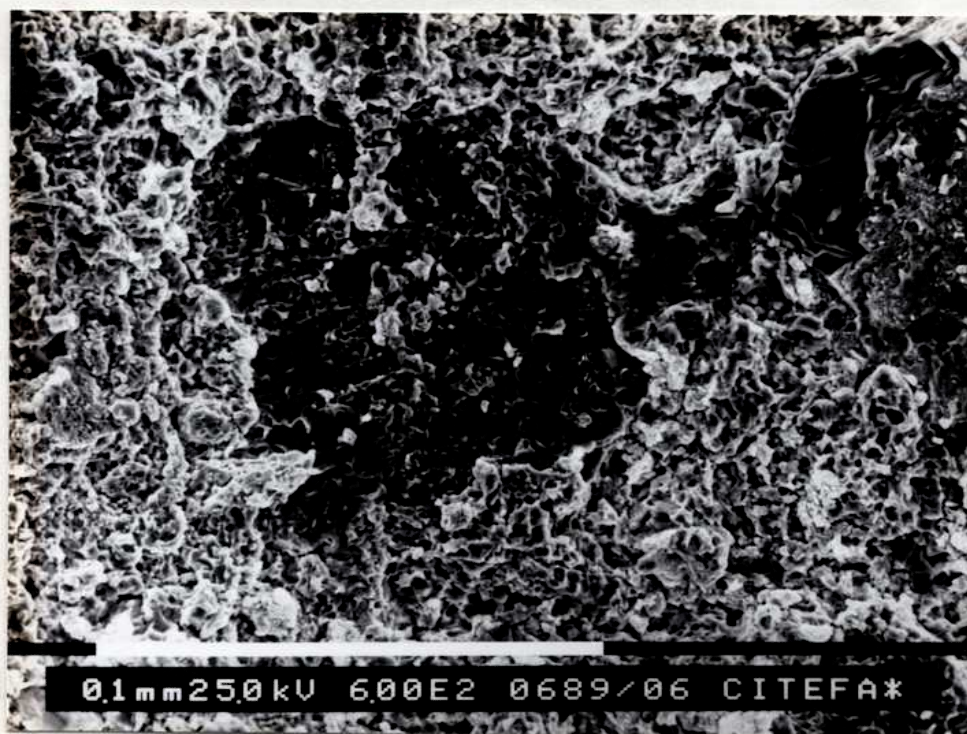


Foto 6.- Muestra D. Superficie de pastilla compactada y envejecida, expuesta a la luz. Detalle de mancha oscura.



Foto 9.- Superficie de electrodo compactado. Mezcla 50/50 % en peso de Ag y electrolito (240X).



Foto 10.- Superficie pulida de electrodo compactado, mezcla 50/50% en peso de Ag y electrolito (625X).

CAPITULO III

Medición de la conductividad electrónica

III.1 Introducción

Ya hemos mencionado que la conductividad de los denominados electrolitos sólidos puede escribirse como

$$\sigma_{total} = \sigma_{ionica} + \sigma_{e-}$$

$$\sigma_j = [j] |z_j|^2 \tilde{u}_j F^2$$

- \tilde{u}_j : movilidad electroquímica
[j]: concentración de la especie j
 z_j : carga/carga elemental

La concentración de portadores electrónicos puede variar mucho de un material a otro y a su vez, dado un material, dependerá de las condiciones de trabajo. La variación de un parámetro como el potencial aplicado ocasiona necesariamente cambios en la concentración de portadores electrónicos libres[7]. El ancho de banda prohibida así como también niveles de defectos e impurezas dentro de ella resultan magnitudes fundamentales en vistas a las posibles aplicaciones electroquímicas de un material.

Un método de medición de conductividad como el de impedancia compleja (en condiciones usuales) medirá la conductividad total sin separar sus componentes, pues a las frecuencias usuales son móviles tanto los iones como los electrones. Pero, para conductores iónicos buenos, desde el punto de vista de la conductividad, el efecto de los portadores electrónicos minoritarios es despreciable y podemos considerar $\sigma_{total} = \sigma_{ionica}$.

La importancia de la medición de σ_{e-} se hace evidente en las situaciones experimentales en que los efectos de los portadores minoritarios se hacen apreciables. Por ejemplo, la f.e.m. de las celdas electroquímicas se ve disminuida en presencia de conductividad electrónica. La semipermeabilidad electroquímica es otro caso, con tendencia a homogeneizar el sistema. Estos efectos son utilizados precisamente para medir σ_{e-} .

Desde el punto de vista de aplicaciones tecnológicas, la conductividad electrónica se relaciona con el tiempo de almacenamiento de baterías, corrosión de metales, efectos electródicos propios de los electrolitos sólidos, etc. Existen criterios de uso común, más o menos arbitrarios para decidir si un electrolito sólido es "bueno", basados en su número de transporte electrónico. Habitualmente se acepta un número de transporte iónico

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_{e-}} \gtrsim 0,99$$

III.2 Método de la celda de polarización asimétrica (Hebb-Wagner)

III.2.1 Generalidades

Este método de medición de conductividad electrónica se basa en el bloqueo de la corriente iónica y medición de la corriente electrónica remanente [42-44]. Para lograr esto, la celda se configura con dos electrodos diferentes: uno reversible a los iones móviles y a los electrones y el otro bloqueante a los iones y reversible a los electrones. La figura III.1 muestra nuestro caso y el sentido de la polarización. La diferencia de potencial aplicada debe ser menor que la necesaria para descomponer el electrolito, la cual fue medida (ver II.2.2). El electrodo I, que permite el intercambio de iones y e^- es tal que cumple una doble función: mide el nivel de Fermi electrónico y fija el potencial químico de la Ag en la superficie del electrolito.

El electrodo II mide el nivel de Fermi electrónico en la superficie del electrolito pero no puede aportar iones Ag^+ al electrolito. Fija el potencial químico μ_{Ag} en II a través del potencial aplicado y no mediante un efecto químico. Si bien esto es aplicable en principio a un compuesto del tipo MX, es válido también para nuestro compuesto considerando los bajos potenciales utilizados ($< 0,7$ V). Por ejemplo, una primera reducción del ión PO_4^{3-} a $P_2O_7^{4-}$ a partir de estados cristalinos requiere alrededor de 600 kcal que equivalen a 1,6 V [45]. Por lo tanto, bajo las condiciones de trabajo utilizadas, pueden considerarse como constituyentes de nuestro sistema al PO_4Ag_3 , IAg, Ag y I_2 .

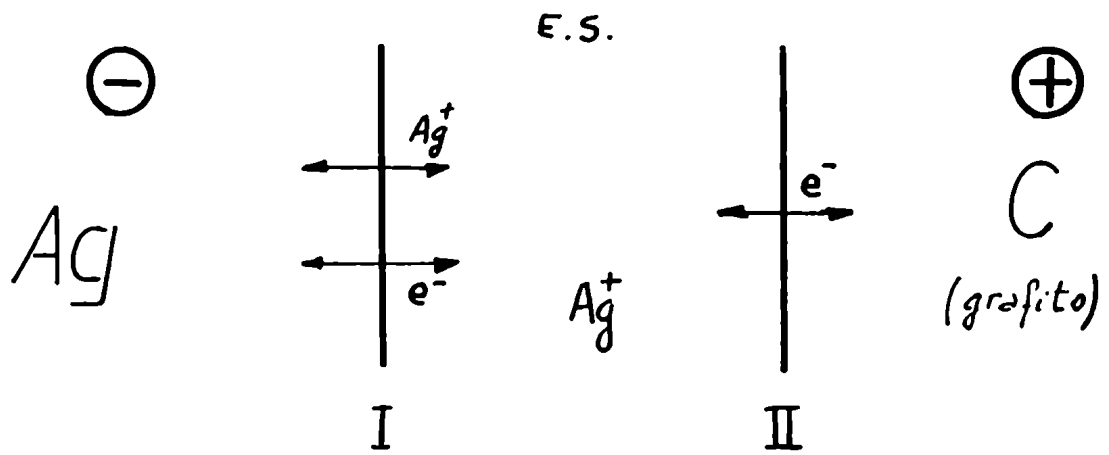
Al polarizar, se alcanza un estado estacionario en que la corriente iónica es cero pues en II no hay posibilidad de aportar iones. Sólo permanecerá la corriente electrónica.

Este método es aplicable a electrolitos sólidos con un ancho de banda electrónico no muy grande, que permita tener una variación de concentración de portadores electrónicos apreciables con variaciones del potencial aplicado de unos cientos de milivolts. Se requiere que la concentración de defectos pueda describirse mediante la estadística de Boltzmann (solución ideal) y que las resistencias de contacto sean despreciables. Esta condición se discutirá para nuestro caso un poco más adelante.

III.2.2 Cálculos

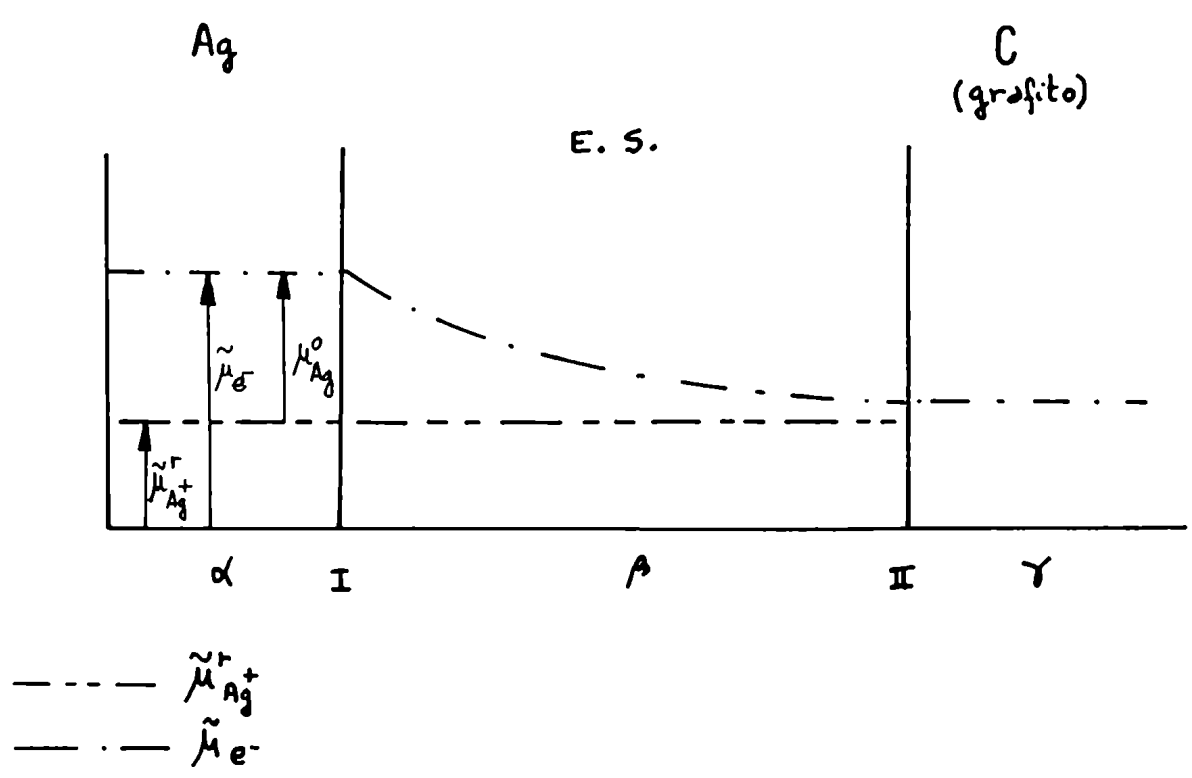
A continuación, deduciremos la relación entre la corriente I que atraviesa la celda y el potencial V_p que se le aplica, cuando se trabaja bajo las hipótesis de Wagner. Para ello nos referiremos a las figuras III.2 y III.3 donde las interfases se denominan con números romanos. Denominaremos con $\tilde{\mu}_{e^-}$ al potencial electroquímico de los electrones:

$$\tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - F.\phi$$



Esquema de la celda de polarización utilizada

Figura III.1



Comportamiento de los potenciales electroquímicos en la celda

Figura III.2

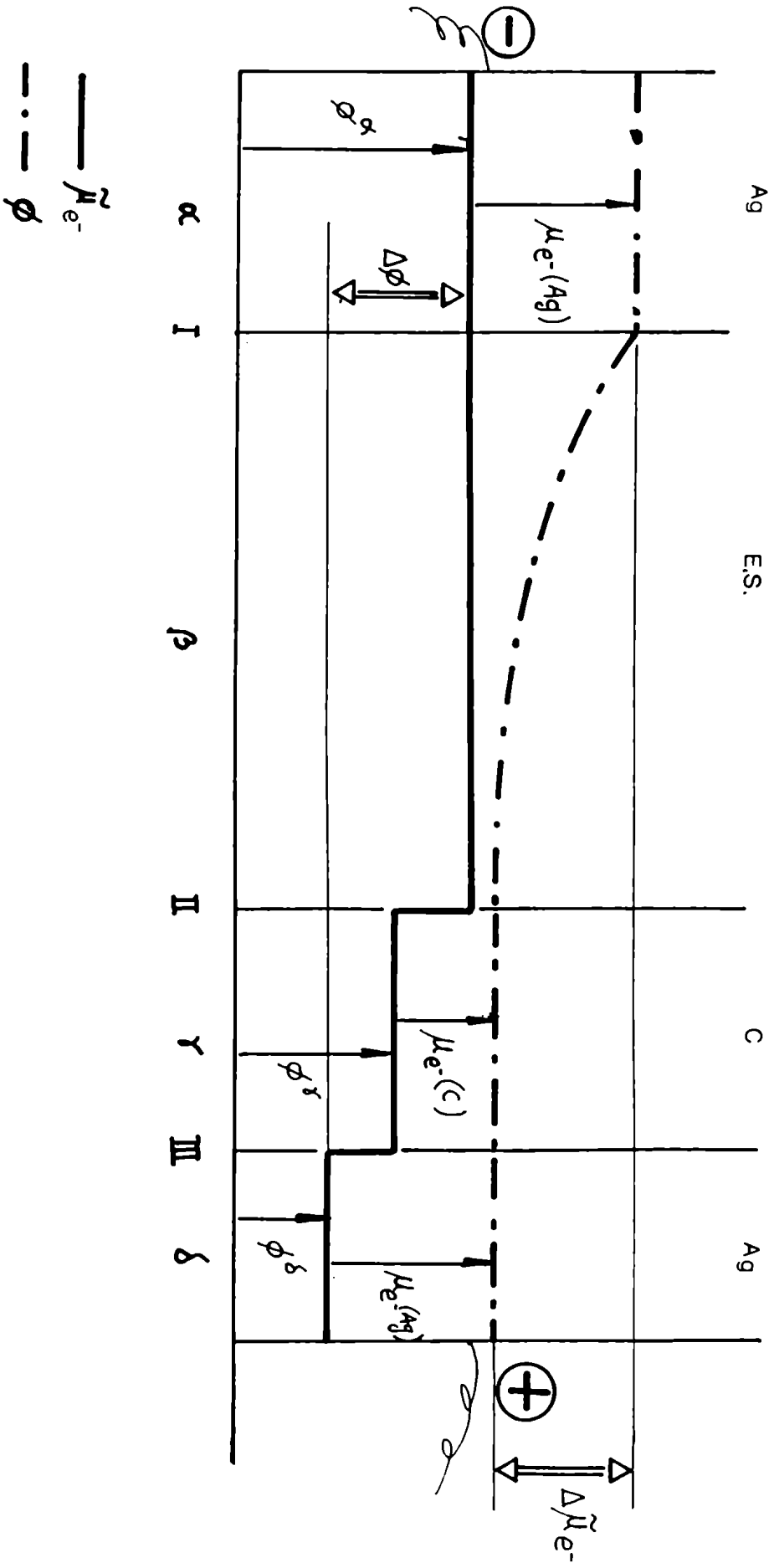
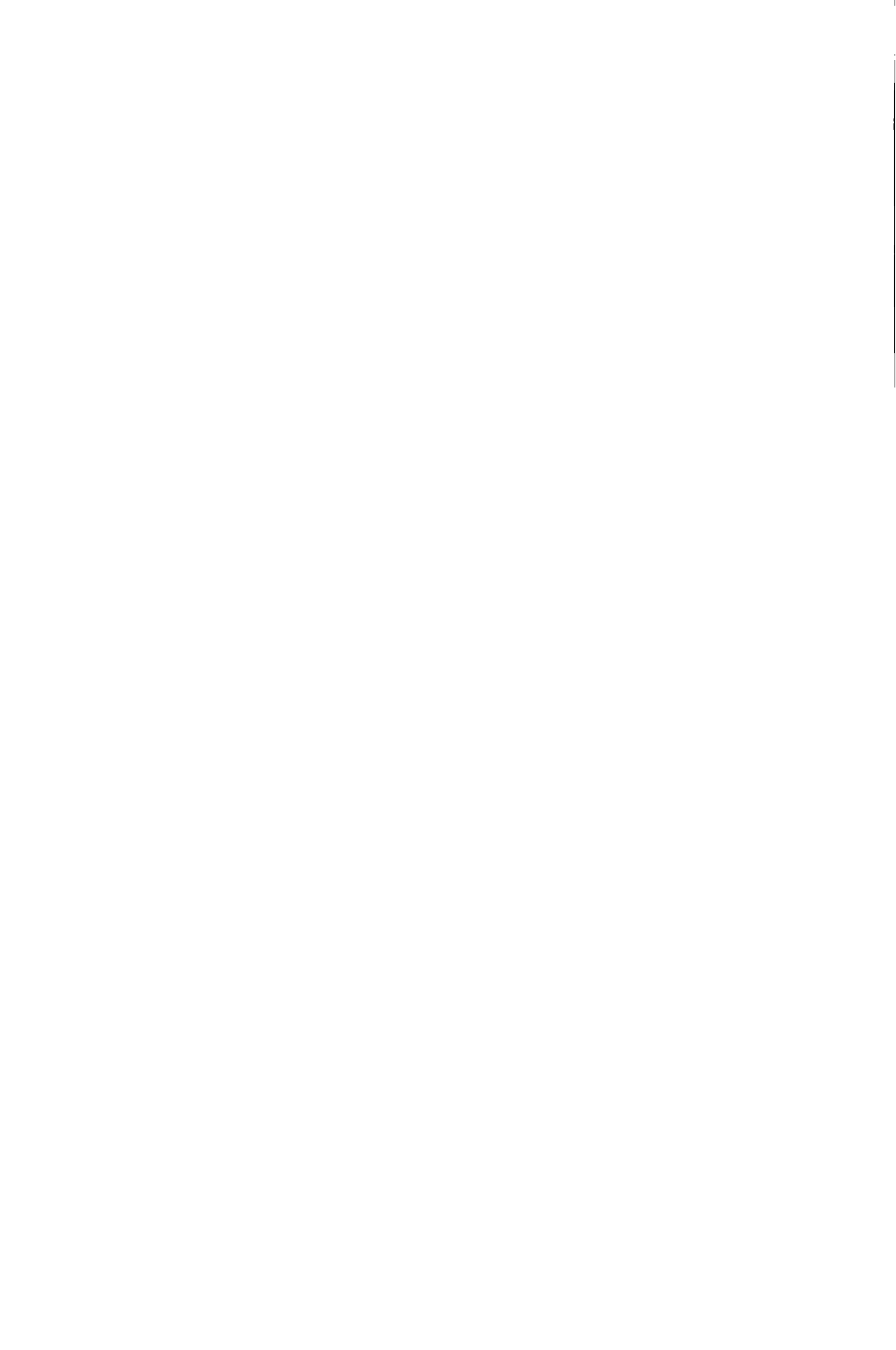


Figura : III.3



donde $\tilde{\mu}_{e^-}$ es el potencial químico de los electrones y ϕ el potencial eléctrico. F como siempre es la constante de Faraday. La expresión $\tilde{\mu}_i^r$ representará el potencial electroquímico reducido de la especie i, definido como (Kleitz [21]):

$$\tilde{\mu}_i^r = \frac{\tilde{\mu}_i}{-z}$$

z: carga de la especie i/carga elemental

En B (electrolito sólido), encontramos dos condiciones importantes sobre los iones Ag^+

$$\text{i) } \mu_{\text{Ag}^+}(\text{E.S.}) = \text{const.} \quad (3.1)$$

$$\text{ii) } \mu_{\text{Ag}^+}(\text{E.S.}) = \text{const.} \quad (3.2)$$

La primera es válida por estar trabajando en el dominio electrolítico del material con un desorden del tipo iónico intrínseco [46]. La segunda es consecuencia de tener la corriente iónica bloqueada

$$I_{\text{Ag}^+} = 0 \quad \text{---->} \quad \bar{\nabla} \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}(\text{E.S.}) = 0 \quad (3.3)$$

Combinando estas dos condiciones

$$\begin{array}{l} \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^r(\text{E.S.}) = -\mu_{\text{Ag}^+}(\text{E.S.}) - F\phi \\ \text{const.} \qquad \qquad \text{const.} \end{array}$$

deducimos que dentro del E.S. ϕ es constante.

$$\phi(\text{E.S.}) = \text{const.} \quad (3.4)$$

En la interfase I, si es válida la condición de reversibilidad y tenemos un intercambio de iones Ag^+ y e^- sin impedimentos, podremos igualar a ambos lados los potenciales electroquímicos respectivos:

$$-\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\alpha}(\text{I}) = -\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\beta}(\text{I}) \quad (3.5)$$

$$+\tilde{\mu}_{e^-}^{\alpha}(\text{I}) = \tilde{\mu}_{e^-}^{\beta}(\text{I}) \quad (3.6)$$

$$\text{y} \quad \mu_{\text{Ag}}^{\alpha}(\text{I}) = \mu_{\text{Ag}}^{\beta}(\text{I}) \quad (3.7)$$

donde hemos utilizado la condición de equilibrio local (otra de las condiciones de Wagner):



$$\mu_{Ag} = \tilde{\mu}_{Ag^+} + \tilde{\mu}_{e^-} \quad (3.8')$$

De (3.5) y (3.7) concluimos que en la interfase I no hay salto de potencial eléctrico:

$$\phi^\alpha(I) = \phi^\beta(I) \quad (3.9)$$

En II la condición que podemos plantear es:

$$\tilde{\mu}_{e^-}^\beta(II) = \tilde{\mu}_{e^-}^\delta(II) \quad (3.10)$$

basada en un intercambio electrónico sin obstáculos. Como se ve en la figura III.3, la terminación de la celda con Ag permite igualar la diferencia de potencial $\Delta\phi$ con la diferencia de potencial electroquímico de los electrones $\Delta\tilde{\mu}_{e^-}$.

Apliquemos ahora la condición de equilibrio local (3.8') dentro del electrolito en I y II:

$$\text{En } \beta: \quad \tilde{\mu}_{Ag^+}(I) + \tilde{\mu}_{e^-}(I) = \mu_{Ag}(I) \quad (3.11)$$

$$- \quad \tilde{\mu}_{Ag^+}(II) + \tilde{\mu}_{e^-}(II) = \mu_{Ag}(II) \quad (3.12)$$

$$\tilde{\mu}_{e^-}(I) - \tilde{\mu}_{e^-}(II) = \mu_{Ag}(I) - \mu_{Ag}(II) \quad (3.13)$$

y considerando que:

$$\mu_{Ag}(I) = \mu_{Ag}^\circ \quad (3.14)$$

$$\mu_{Ag}(II) = \mu_{Ag}^\circ + RT \ln a_{Ag}(II) \quad (3.15)$$

$$\Delta\tilde{\mu}_{e^-}^I = -F(\phi^{III} - \phi^I) \quad (3.16)$$

a : actividad

obtenemos, utilizando como referencia $a_{Ag}=1$ para la plata metálica pura, la actividad de la plata en II en el electrolito:

$$a_{Ag}^\beta(II) = \exp[-F(\phi^{III} - \phi^I)/RT] = \exp(-FV_p / RT) \quad (3.17)$$

V_p : potencial medido entre los extremos de la celda.

Vemos entonces, que como ya mencionamos, en la interfase I el potencial químico de la Ag está fijado por el electrodo químicamente, mientras que en II está fijado por el potencial.

Calcularemos ahora las concentraciones de e^- y h^+ en el electrolito sólido. Para ello, desarrollaremos (3.16) de otra manera:

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{\beta}(I) - \tilde{\mu}_{e^-}^{\beta}(II) = -F(\phi^I - \phi^{III})$$

$$\mu_{e^-}^{\beta}(I) - F\phi^{\beta}(I) - \mu_{e^-}^{\beta}(II) + F\phi^{\beta}(II) = FV_p$$

utilizando (3.4)

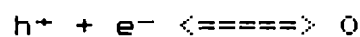
$$\mu_{e^-}^{\beta}(I) - \mu_{e^-}^{\beta}(II) = -F(\phi^I - \phi^{III}) = F.V_p$$

Desarrollando los potenciales químicos, suponiendo distribución de Boltzmann para los e^-

$$-RT \ln \frac{[e^-]^{III}}{[e^-]^I} = F V_p$$

$$[e^-]^{III} = [e^-]^I \exp(-FV_p/RT) \quad (3.18)$$

Considerando el equilibrio de ionización intrínseco



$$[h^+]^{III} \cdot [e^-]^{III} = K_i \quad (3.19)$$

$$[h^+]^{III} = [h^+]^I \cdot \exp(FV_p/RT) \quad (3.20)$$

Las corrientes de difusión para e^- y h^+ serán

$$I_{e^-} = -S z_{e^-} \tilde{u}_{e^-} FRT \bar{\nabla} [e^-] = \text{const.} \quad (3.21)$$

$$I_{h^+} = -S z_{h^+} \tilde{u}_{h^+} FRT \bar{\nabla} [h^+] = \text{const.} \quad (3.22)$$

\tilde{u} : movilidad electroquímica

S: área de la sección transversal de la muestra

consideradas constantes pues estudiamos el estado estacionario.

Resultan así

$$\bar{V}[e^-] = \text{const.} \quad (3.23)$$

$$\bar{V}[h^+] = \text{const.} \quad (3.23')$$

es decir que las concentraciones varían linealmente (debido a la geometría particular del sistema), Figura III.4

$$\bar{V}[e^-] = \frac{[e^-]^{x_2} - [e^-]^{x_1}}{l} \quad (3.24)$$

$$\bar{V}[h^+] = \frac{[h^+]^{x_2} - [h^+]^{x_1}}{l} \quad (3.24')$$

l : longitud de la muestra

Reemplazando (3.18) y (3.20) en (3.24) y (3.24') y usando la relación

$$G_j = [j] \cdot \tilde{u}_j \cdot z_j^2 F^2 \quad (3.25)$$

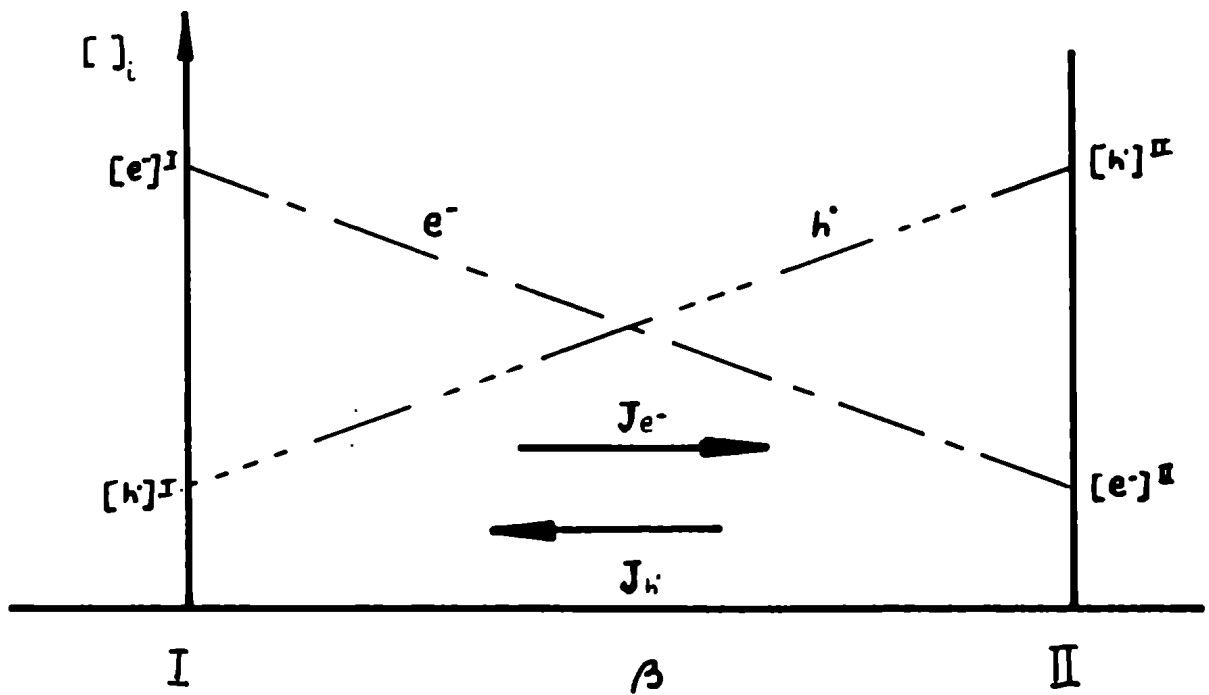
$$I_{e^-} = - \frac{RT}{GF} G_{e^-} \frac{I}{G_{e^-}} [1 - \exp(-FV_p/RT)] \quad (3.26)$$

$$I_{h^+} = - \frac{RT}{GF} G_{h^+} \frac{I}{G_{h^+}} [\exp(FV_p/RT) - 1] \quad (3.26')$$

$$I = \frac{-RT}{GF} \left(G_{e^-} \frac{I}{G_{e^-}} [1 - \exp(-FV_p/RT)] + G_{h^+} \frac{I}{G_{h^+}} [\exp(FV_p/RT) - 1] \right) \quad (3.27)$$

$G = I/S$: factor geométrico

Esta expresión relaciona la corriente que circula por la celda con la diferencia de potencial entre los extremos de la celda V_p . La figura III.5 muestra la curva I vs. V_p y las corrientes parciales I_{e^-} e I_{h^+} vs. V_p .



Variación de la concentración de portadores minoritarios en el electrolito en la celda de polarización.

Figura III.4

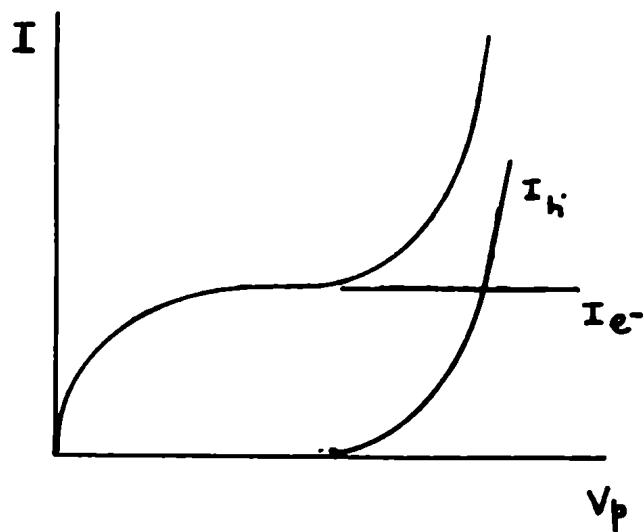
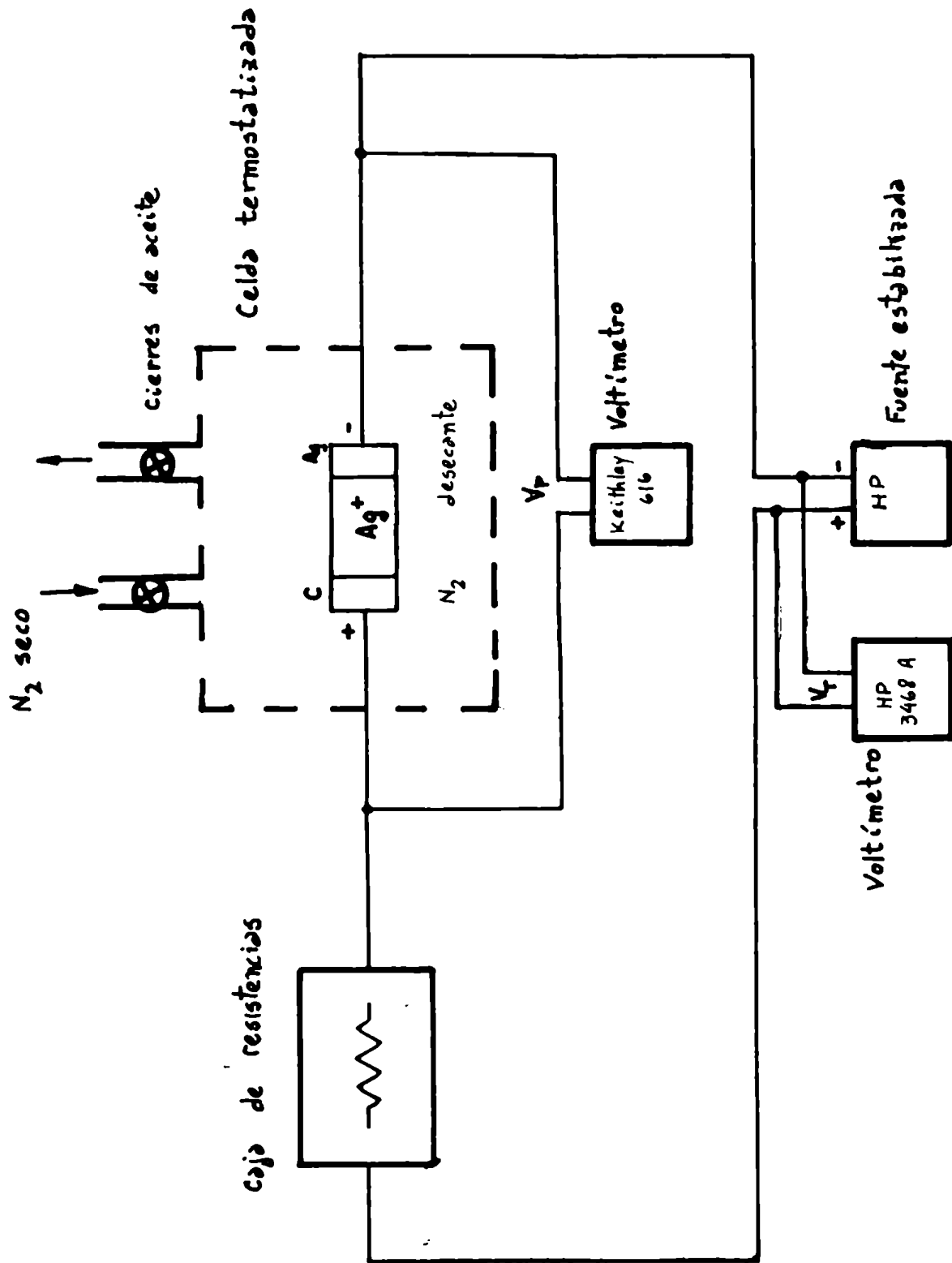


Figura: III.5



Esquema del dispositivo experimental para el método de polarización de Wagner

Figura: III.6

III.3 Dispositivo experimental

La figura III.6 muestra esquemáticamente el dispositivo experimental utilizado. La caída de potencial en la celda (V_p) se mide con un electrómetro programable Keithley modelo 617 con una impedancia de entrada $>200 \text{ T}\Omega$. La caída V_R sobre las resistencias y el valor de las resistencias, se mide con un multímetro digital Hewlet Packard 3468 A de $5^{1/2}$ dígitos e impedancia de entrada $> 10^{10} \Omega$.

La muestra se colocó en una celda similar a la descrita en IV.2.1 y en la cual se mantenía una sobrepresión de N_2 seco. Los contactos terminales eran de Ag pulida. La celda metálica se conectó a una tierra común a los instrumentos. La celda se colocó en un baño termostático (termostato Lauda K4R) que aseguraba $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

La muestra se compactó simultáneamente con sus electrodos a $\sim 4 \text{ ton.cm}^{-2}$. El electrodo de carbono se hizo con grafito Foliac y el de Ag con Ag en polvo malla 400, obtenida según el método descrito por Perissinotti [47].

III.4 Tratamiento de los datos experimentales

La corriente que circula por la celda se calcula a partir de la resistencia R seleccionada y la caída de potencial sobre ella calculada por diferencia entre V_p y V_T (V_T : diferencia de potencial que aplica la fuente)

$$I = \frac{V_T - V_p}{R}$$

Se calculan los valores de $I/[\exp(EF/RT) - 1]$ e $I/[1 - \exp(-EF/RT)]$ donde E se identifica con V_p , la caída de potencial en la celda y se estiman los errores de estas expresiones mediante propagación teniendo en cuenta la precisión de los instrumentos. Con estos valores se grafican las rectas a partir de cuyas ordenadas al origen y pendientes, se calculan las conductividades de e^- y de h^+ por separado.

$$\text{recta 1} \text{ ---} \rightarrow \frac{I}{\exp(EF/RT) - 1} \text{ vs } (1 - \exp(-EF/RT)) \quad \begin{array}{l} \text{pend. ---} \rightarrow \sigma_{e^-} RT / FG \\ \text{o.o. ---} \rightarrow \sigma_{h^+} RT / FG \end{array}$$

$$\text{recta 2} \text{ ---} \rightarrow \frac{I}{1 - \exp(-EF/RT)} \text{ vs } (\exp(EF/RT) - 1) \quad \begin{array}{l} \text{pend. ---} \rightarrow \sigma_{h^+} RT / FG \\ \text{o.o. ---} \rightarrow \sigma_{e^-} RT / FG \end{array}$$

Los cálculos se realizaron con una Apple II-plus (32K) en lenguaje Basic (Applesoft) y un programa comercial en lenguaje Assembler (Double Precision Floating Point) que permite trabajar con una precisión de 21 dígitos en todas las funciones aritméticas del Applesoft.

Las funciones exponencial y raíz cuadrada se calculaban como subrutina utilizando algoritmos especiales [132]. En los cálculos de pendientes la diferencia entre simple y doble precisión se encuentra en la quinta cifra decimal y en los de ordenada al origen en la séptima.

Los errores en las conductividades, se estimaron mediante pivoteo de las rectas teniendo en cuenta los errores de los puntos. Las relaciones teóricamente lineales definidas anteriormente (recta 1 y 2) no cumplen en la realidad tal condición en todo el rango de potenciales aplicados a la celda. Del análisis de los datos obtenidos puede decirse que tal condición comienza a cumplirse para $V_p > 490$ mV.

Como veremos más adelante, hemos asociado este apartamiento a la existencia de una película bloqueante a la corriente electrónica. Como la muestra se mantenía polarizada mucho tiempo para poder hacer un barrido de temperatura, no convenía llegar a potenciales V_p muy altos para no correr peligro de descomposición.

Se presenta por lo tanto un compromiso entre un potencial suficientemente alto para llegar al dominio rectilíneo pero lo suficientemente bajo para evitar descomposición. Esta limitación tiene poco efecto sobre las mediciones de σ_{e^-} pues a potenciales bajos predomina la corriente de e^- . Por el contrario, influye en los valores de σ_{h^+} pues a potenciales altos la corriente de agujeros se hace predominante y puede medirse bien.

III.5 Resultados experimentales

Se presentan a continuación los resultados experimentales de muestras correspondientes a dos síntesis de $Ag_7I_4PO_4$ con templado diferente:

muestra A : templada en aire líquido $G = 1,047 \text{ cm}^{-1}$

muestra B : templada en agua $G = 0,9115 \text{ cm}^{-1}$

Las tablas III.1 muestran en primer lugar los valores de las mediciones y a continuación los valores de las rectas calculadas y errores.

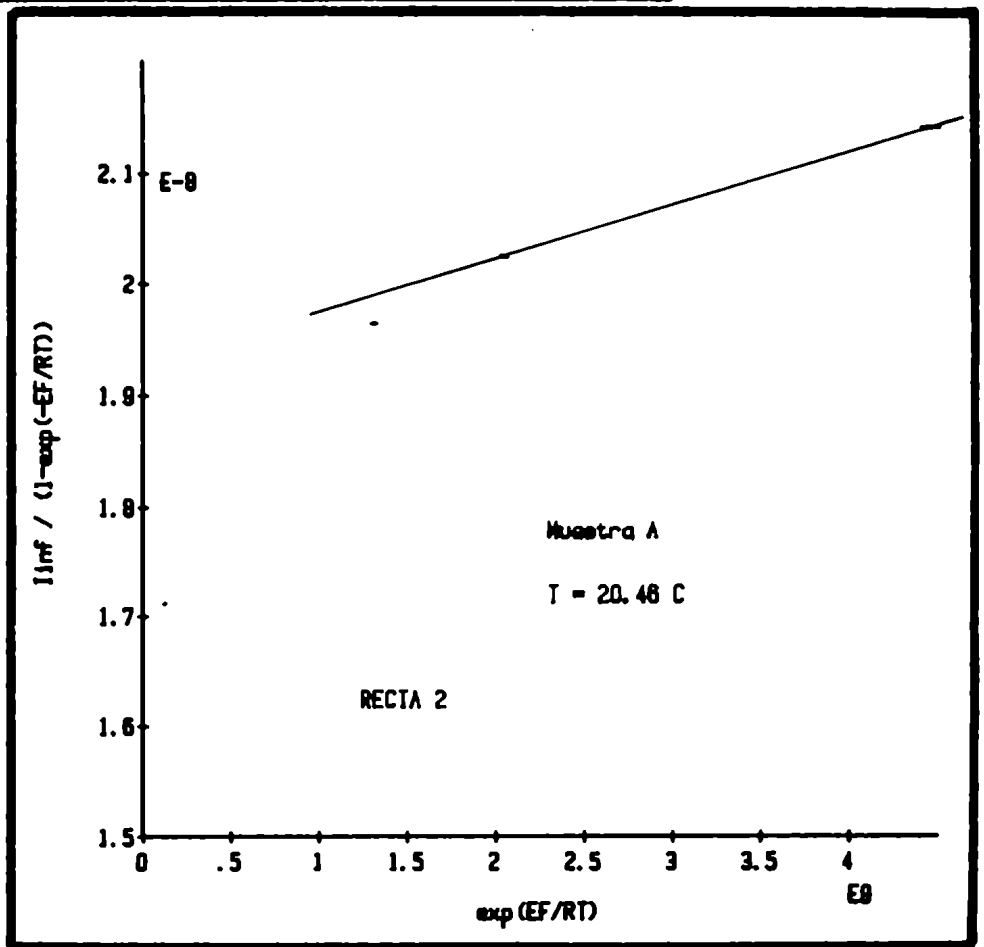
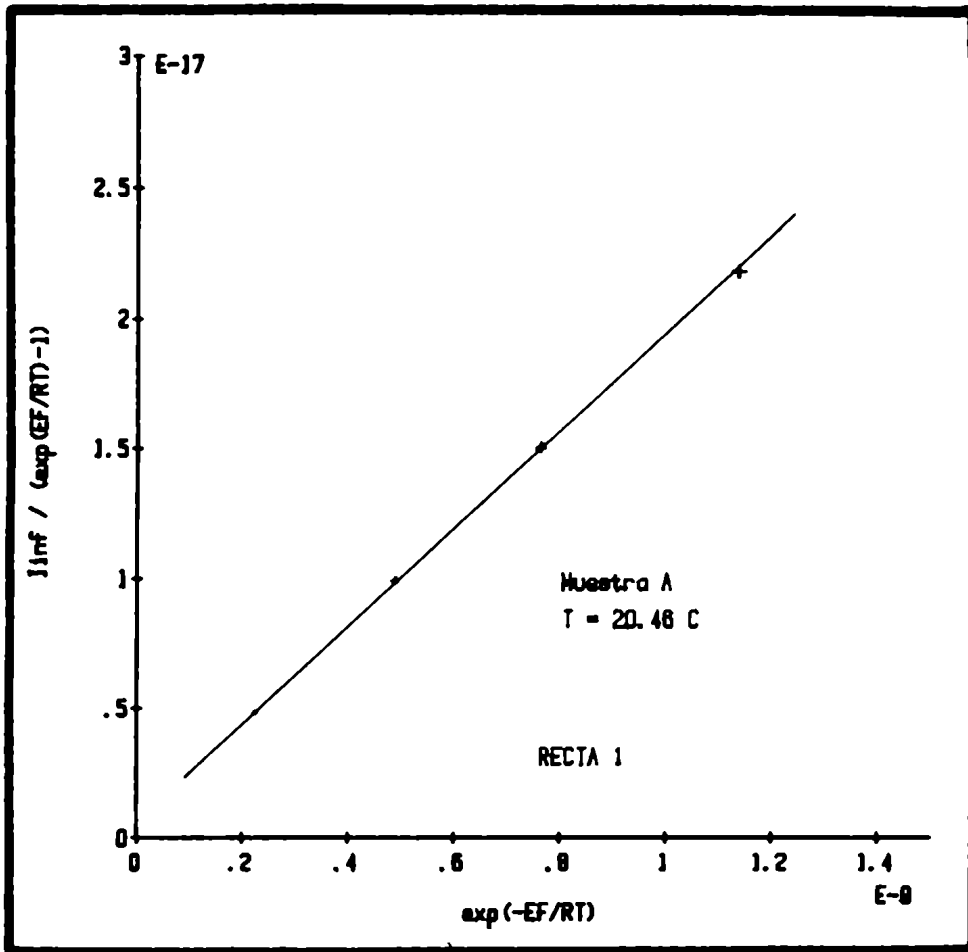


Figura III.7



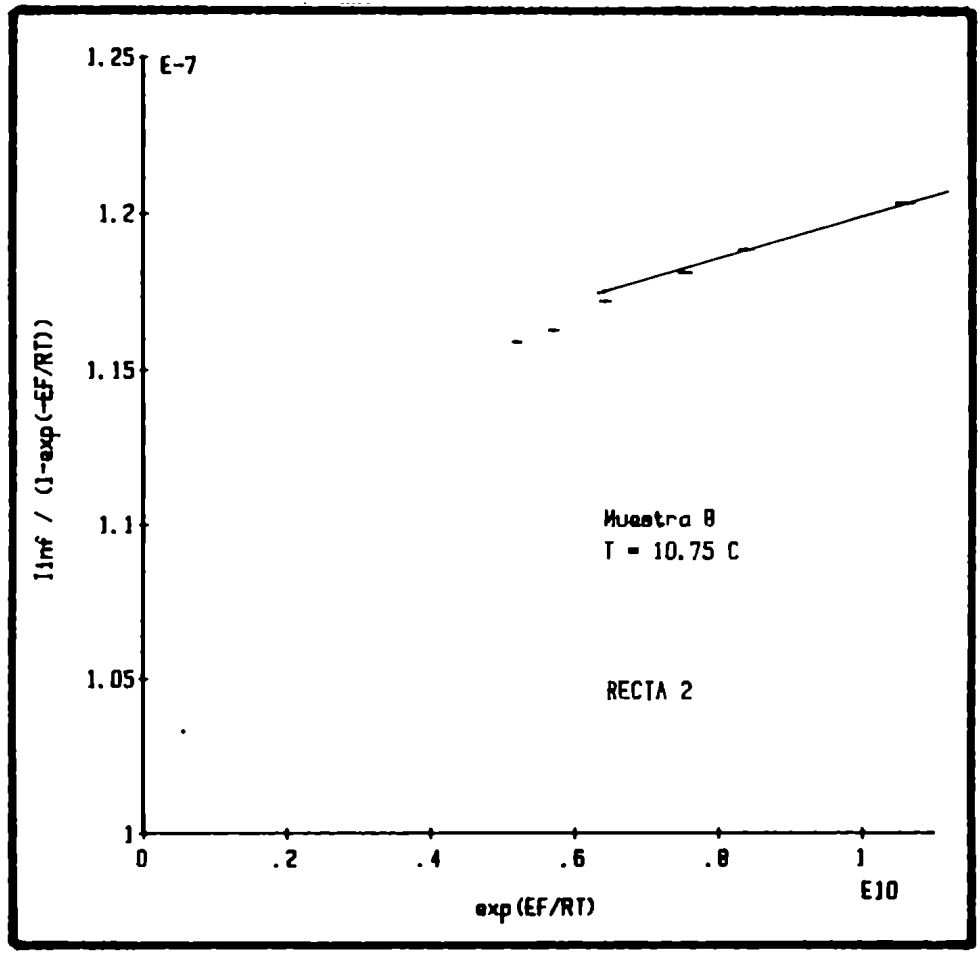
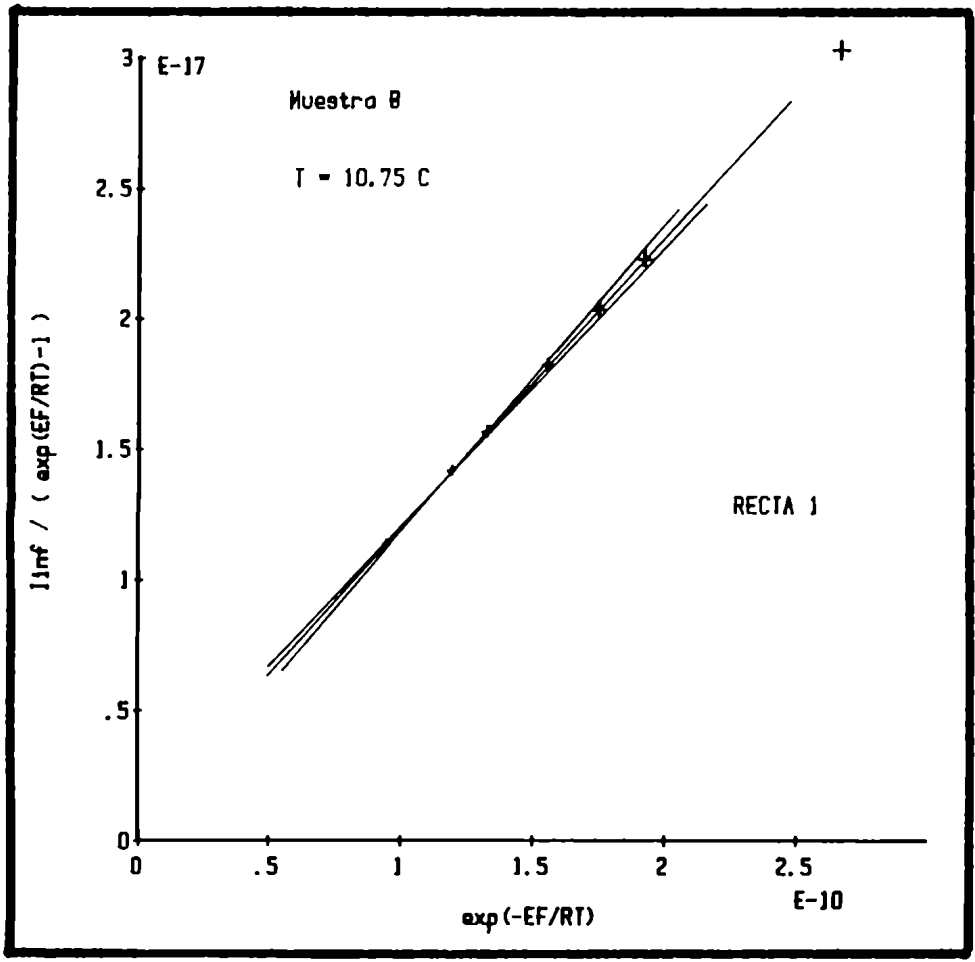


Figura III.8

Se presenta asimismo las rectas 1 y 2 para la muestra A a 20,46°C y para la muestra B a 10,75°C (figuras III.7 y III.8). Se pueden utilizar, en el intervalo de V_p alcanzado, de 3 a 5 puntos, que se encuentran muy bien alineados. Para la recta 2, para V_p altos, los intervalos entre medidas se separan y se han tomado los dos últimos puntos. Los valores de σ_{n+} y σ_{e-} obtenidos de ambas rectas son coincidentes.

Dos problemas se presentan para aceptar la validez de las medidas: 1) que los valores de V_p hayan sido suficientemente altos para tener realmente la σ_{n+} ; 2) que se cumpla la condición de reversibilidad del electrodo de Ag, que es uno de los puntos que se discuten en este trabajo.

Respecto del primer punto, veremos más adelante que los diagramas de Arrhenius de σ_{n+} con puntos muy bien alineados en la muestra A y bastante razonable en B, así como también la coherencia de los valores hallados a partir de distintas rectas y tomando, cuando se puede, distintos puntos experimentales, indican que los valores utilizados han permitido desarrollar una corriente de h^+ suficientemente alta, manteniéndonos bien por debajo del potencial de descomposición.

El segundo punto aparece como un muy importante asunto a discutir. Usualmente, para asegurar la reversibilidad, se miden dos muestras con distinto factor geométrico y se verifica la coincidencia de los resultados. En nuestro caso se cumple entre 20°C y 60°C y podemos considerar satisfactorios los resultados obtenidos para ambas conductividades. Por debajo de 20°C, la muestra A presenta una anomalía particular sobre la que volveremos más adelante.

En el capítulo V presentamos pruebas de la formación de una capa en la interfase $Ag(a=1) | PO_4 | Ag$. Teniendo en cuenta esto, se procedió a estudiar su posible relación con el apartamiento de los puntos correspondientes a bajos potenciales respecto de las rectas. La corriente que circula por una celda puede escribirse en general como:

$$\frac{I}{S} = \sum_k - \frac{\sigma_k}{z_k F} \bar{\nabla} \tilde{\mu}_k + \frac{\sigma_{elec}}{F} \bar{\nabla} \tilde{\mu}_{e-} \quad (3.28)$$

con $k \neq$ portadores electrónicos

I = corriente eléctrica total

S : sección transversal de la muestra

La sumatoria del segundo miembro se anula en nuestro caso pues tenemos bloqueada la corriente iónica

$$\frac{I}{S} = \frac{\sigma_{elec}}{F} \bar{\nabla} \tilde{\mu}_{e-} \quad (3.29)$$

Considerando el caso unidimensional y tomando el eje x a lo largo

del electrolito (0 en I y l en II) podemos reescribir (3.29) como:

$$\frac{\Delta \tilde{\mu}_{e^-}}{F} = \frac{1}{S} \int_0^l \frac{I}{\sigma_{e^-}} dx = \frac{I}{S} \int_0^l \rho_{e^-}(x) dx = I \cdot R_{e^-}^* \quad (3.30)$$

Debemos recordar aquí que en nuestro caso los portadores electrónicos se mueven por un gradiente de concentración (difunden) y que el potencial eléctrico dentro del electrolito es constante.

Como vimos en la figura III.3 lo que nos da (3.30) es la diferencia de potencial en los extremos de la celda, que es una de las magnitudes que medimos directamente.

Para h^+ por ejemplo, tenemos de (3.24') y (3.20)

$$\begin{aligned} [h^+](x) &= [h^+]^{I+} x \cdot \bar{v} [h^+] = \\ &= [h^+]^{I+} (x/l) \cdot [h^+]^I (\exp(FV_p/RT) - 1) \end{aligned} \quad (3.31)$$

y entonces

$$\sigma_{h^+}(x) = \sigma_{h^+}^I [1 + (x/l) (\exp(FV_p/RT) - 1)] \quad (3.32)$$

Integrando a lo largo de la celda:

$$\begin{aligned} R_{h^+}^* &= \frac{1}{S} \int_0^l \frac{1}{\sigma_{h^+}^I} \frac{dx}{1 + (\exp(FV_p/RT) - 1) (x/l)} \\ R_{h^+}^* &= \frac{1}{S} \frac{F}{\sigma_{h^+}^I RT} \frac{V_p}{\exp(FV_p/RT) - 1} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Análogamente para los electrones:

$$R_{e^-}^* = \frac{1}{S} \frac{F}{\sigma_{e^-}^I RT} \frac{V_p}{1 - \exp(-FV_p/RT)} \quad (3.34)$$

Por último, considerando que actúan en paralelo:

$$\frac{1}{R_{e1ec}^*} = \frac{1}{R_{n+}^*} + \frac{1}{R_{e-}^*} \quad (3.35)$$

Para la diferencia de potencial entre los extremos de la celda encontramos una fórmula de autoconsistencia:

$$V_p = I \cdot R_{e1ec}^*(V_p) \quad (3.36)$$

$$o \quad I \cdot R_{e1ec}^*(V_p) - V_p = 0 \quad (3.37)$$

Si existe una película cuasibloqueante a los portadores electrónicos, debemos reescribir (3.37) como:

$$I \cdot R_{e1ec}^*(V_p) - V_p = V_{extra} \quad (3.37')$$

en la cual hemos asignado la desviación al caso ideal de Wagner a una caída de potencial eléctrico adicional V_{extra} . En las tablas III.2 se encuentran los resultados del cálculo de estas desviaciones y los gráficos III.9.a y b representan V_{extra} en función de V_p para algunas mediciones. De ellos se desprende que efectivamente la relación (3.37) se cumple para los puntos de mayor potencial aplicado, coincidiendo con los puntos que cumplen la relación rectilínea.

Considerando que la desviación corresponde al efecto bloqueante de la película y que ésta es a su vez dependiente del potencial, puede calcularse la diferencia de potencial V_p verdadera que corresponde a la corriente I medida reemplazando en (3.27) σ_{e-} y σ_{n+} calculados con los puntos de las zonas rectilíneas y buscando el V_p que nos da la corriente I experimental. La diferencia entre el V_p medido y el V_p calculado de esta manera nos da la caída de potencial en la supuesta capa. Las tablas III.3 y gráficos III.10.a y b presentan los resultados, donde puede apreciarse que la resistencia extra a bajos potenciales tiende a un valor independiente de la temperatura (salvo la anomalía de la muestra A) y que presenta una disminución abrupta.

Con respecto a los diagramas de Arrhenius, figuras III.11.a y b vemos que la conductividad de electrones está aparentemente no activada lo cual corresponde en semiconductores al caso de tener una alta densidad de donores cuyos niveles forman una banda. En el caso de h^+ tenemos la conductividad intrínseca y encontramos una energía de activación que nos da un ancho de banda de alrededor de 2,5 a 3 eV para la muestra A y alrededor de 1,5 eV para la muestra B.

Esta diferencia entre las dos muestras y la anomalía en σ_{e-} de la muestra A podrían atribuirse al diferente templado de las muestras, reteniendo cada una propiedades diferentes. Con respecto a la muestra A, indiquemos que el cambio era reversible.

La conductividad electrónica de nuestras muestras es del orden de $4 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. Según nuestro conocimiento, el único dato disponible respecto de conductividad electrónica en este compuesto es el reportado por Minami [48] que encuentra un valor de $5 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$. Es dudosa la validez de la comparación entre ambos valores debido por una parte a que este autor indica que está trabajando con la fase vítrea y por otra parte polariza hasta unos 150 mV solamente, por lo cual su medida puede estar afectada por la capa formada junto a la plata, cuya conductividad electrónica es mucho menor. Así por ejemplo, tomando el valor de $R_{\text{ext}} a 20,5^{\circ}\text{C}$ de la muestra A que no puede haber alcanzado todavía su valor máximo, obtenemos, asignando esta resistencia a la celda en conjunto, una conductividad electrónica del orden de $4 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ que se acerca bastante al obtenido por Minami.

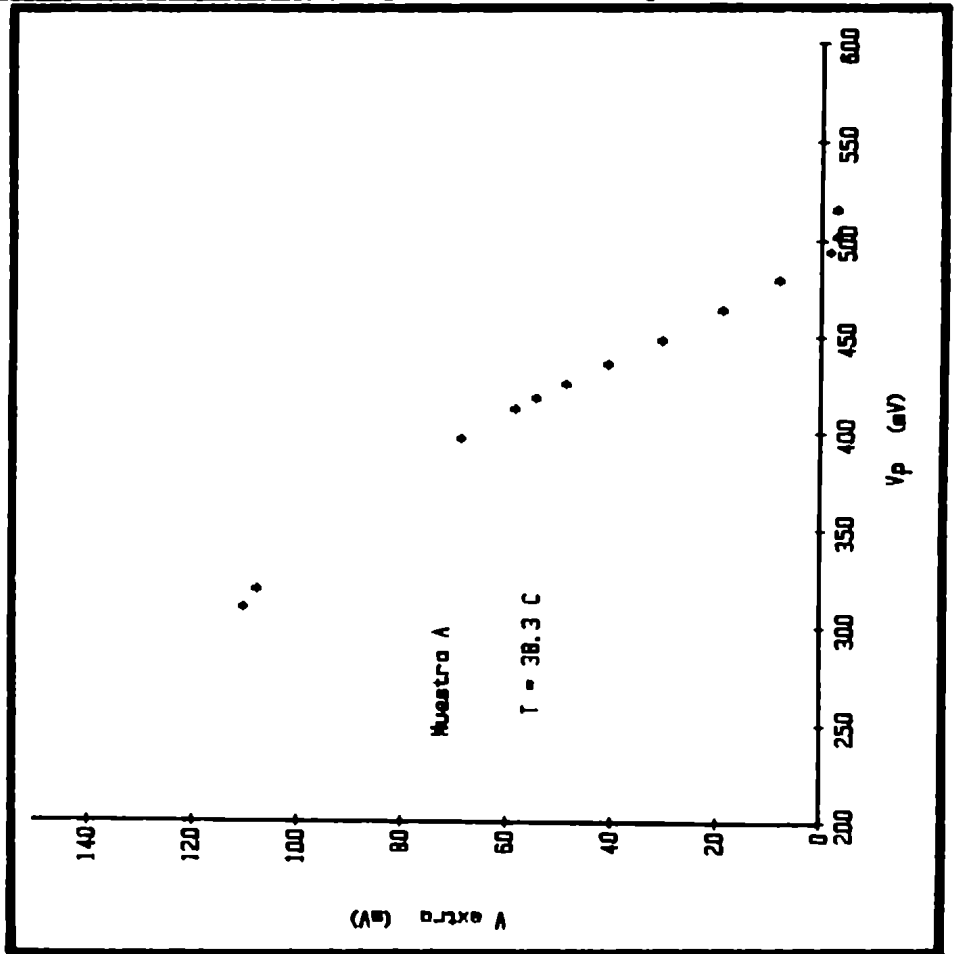
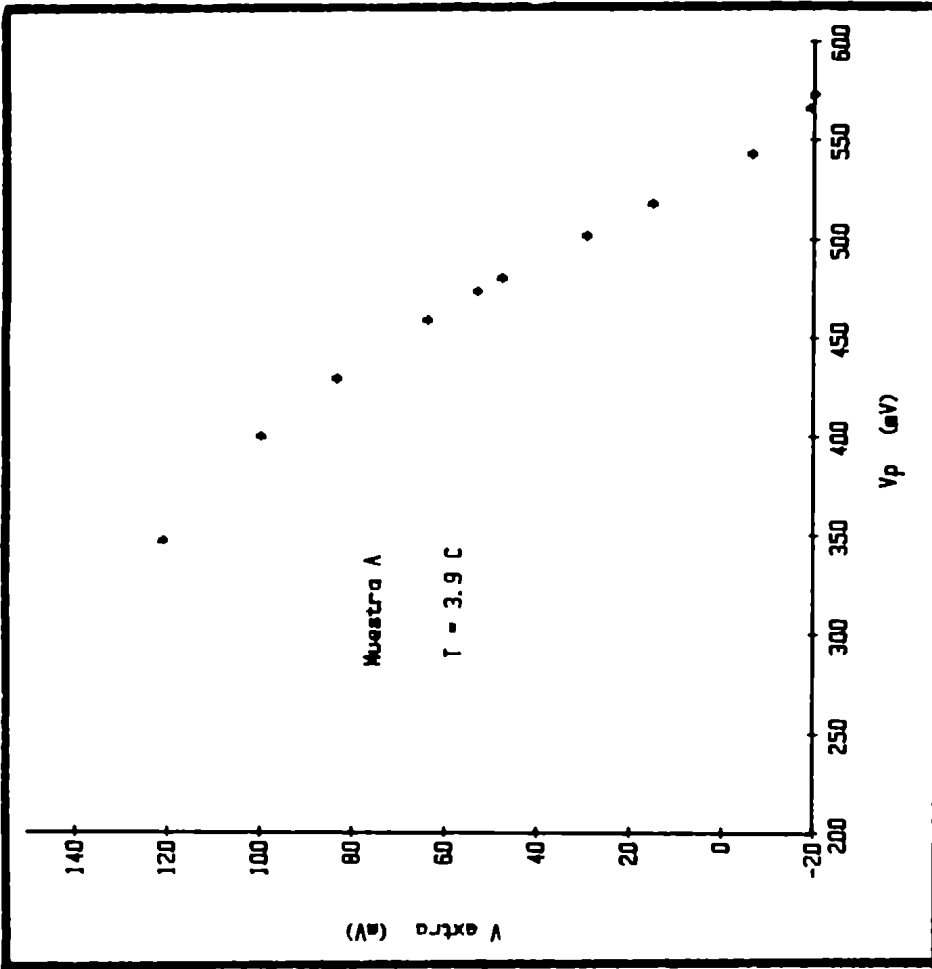


Figura III.9.a

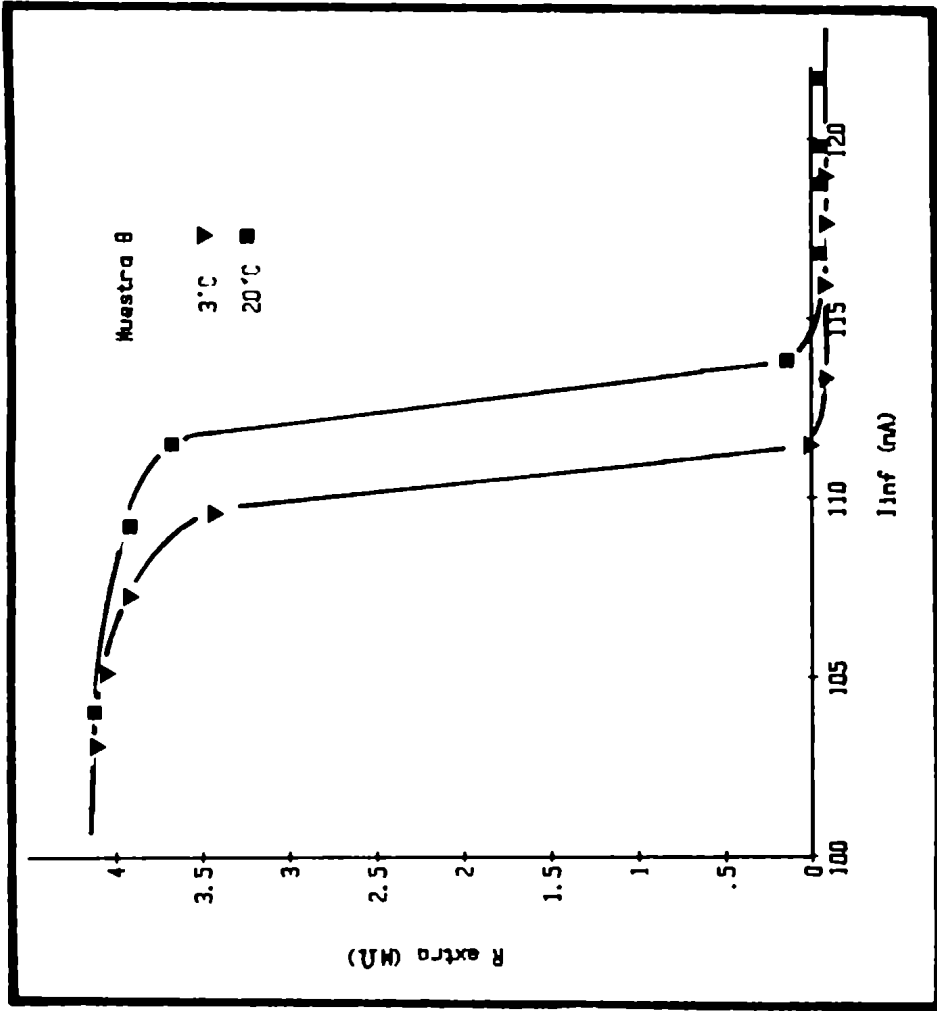


Figura III.10.a

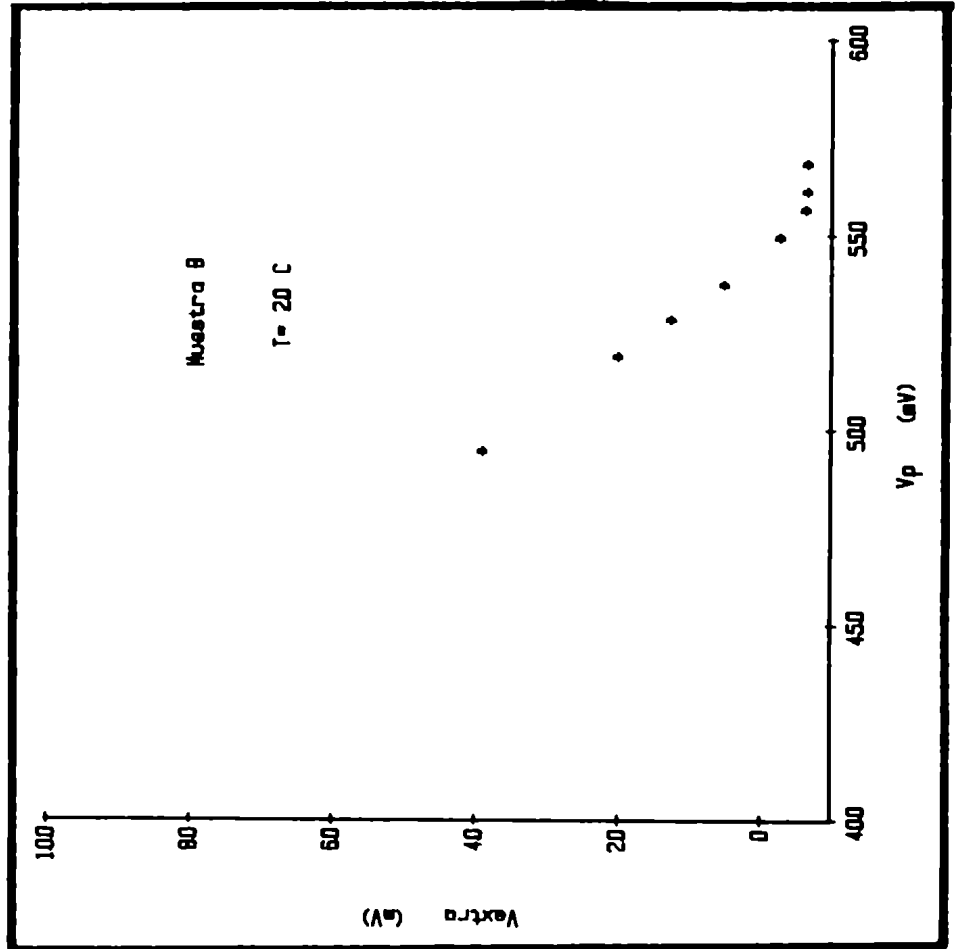


Figura III.9.b

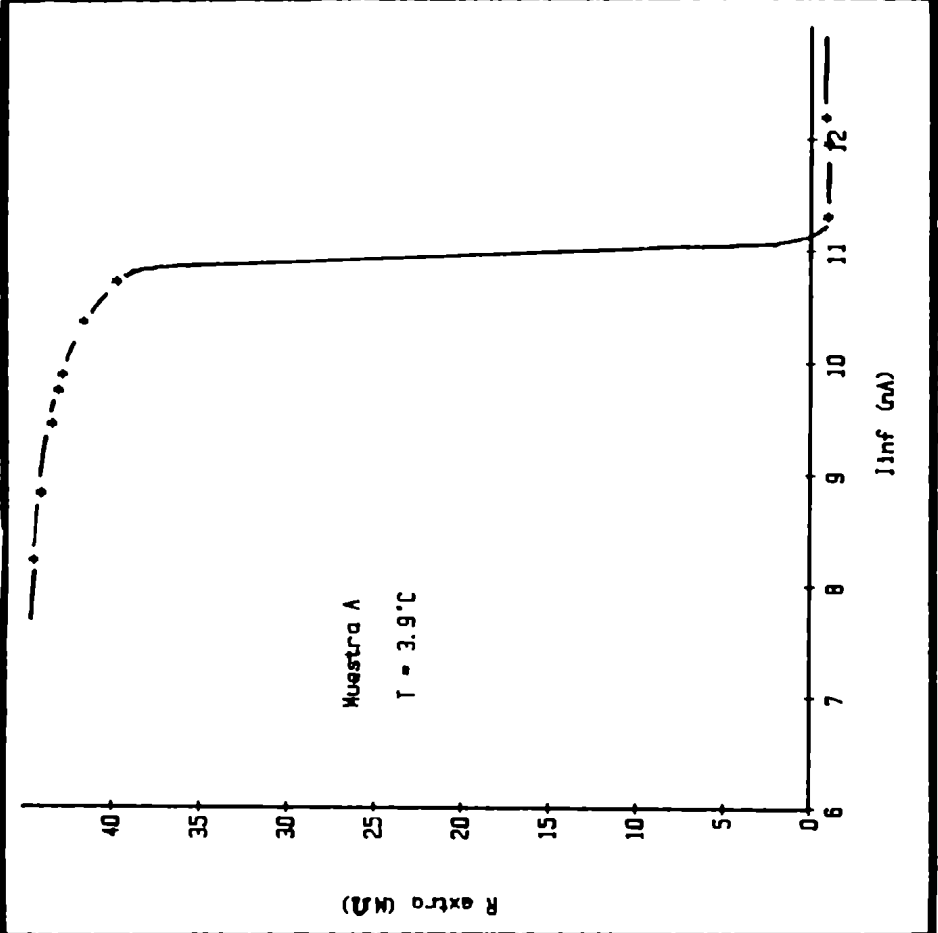
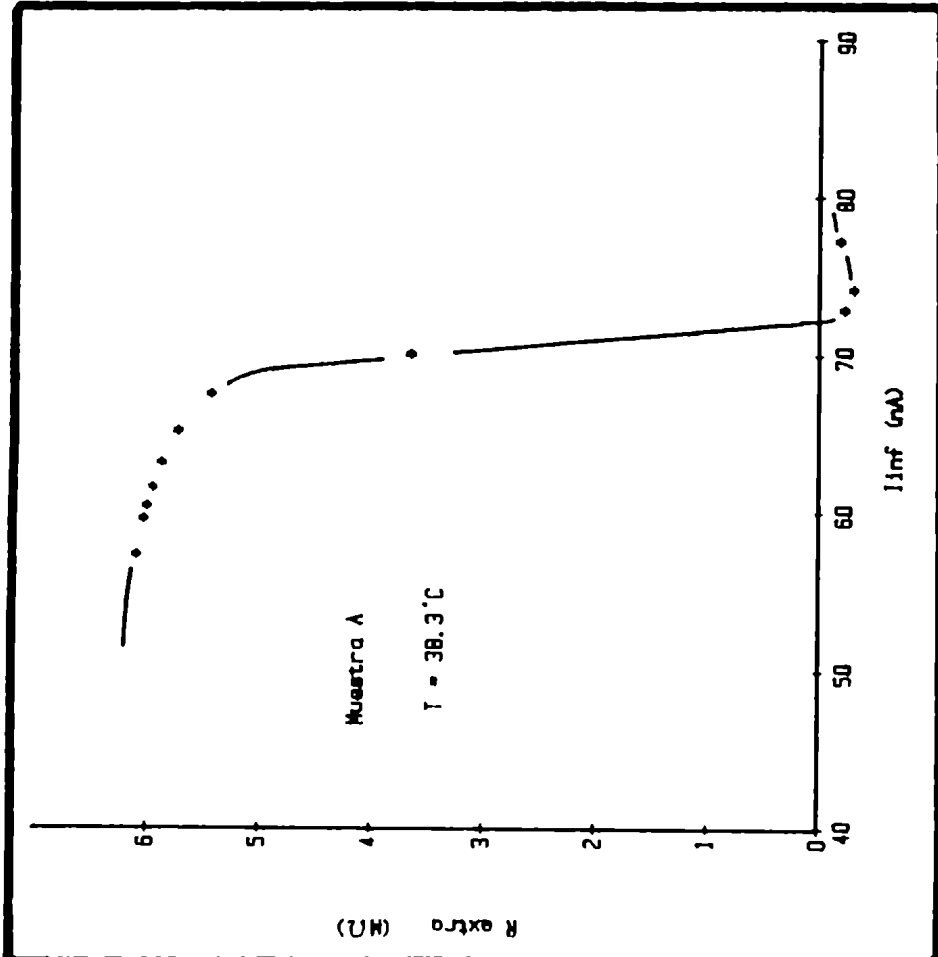
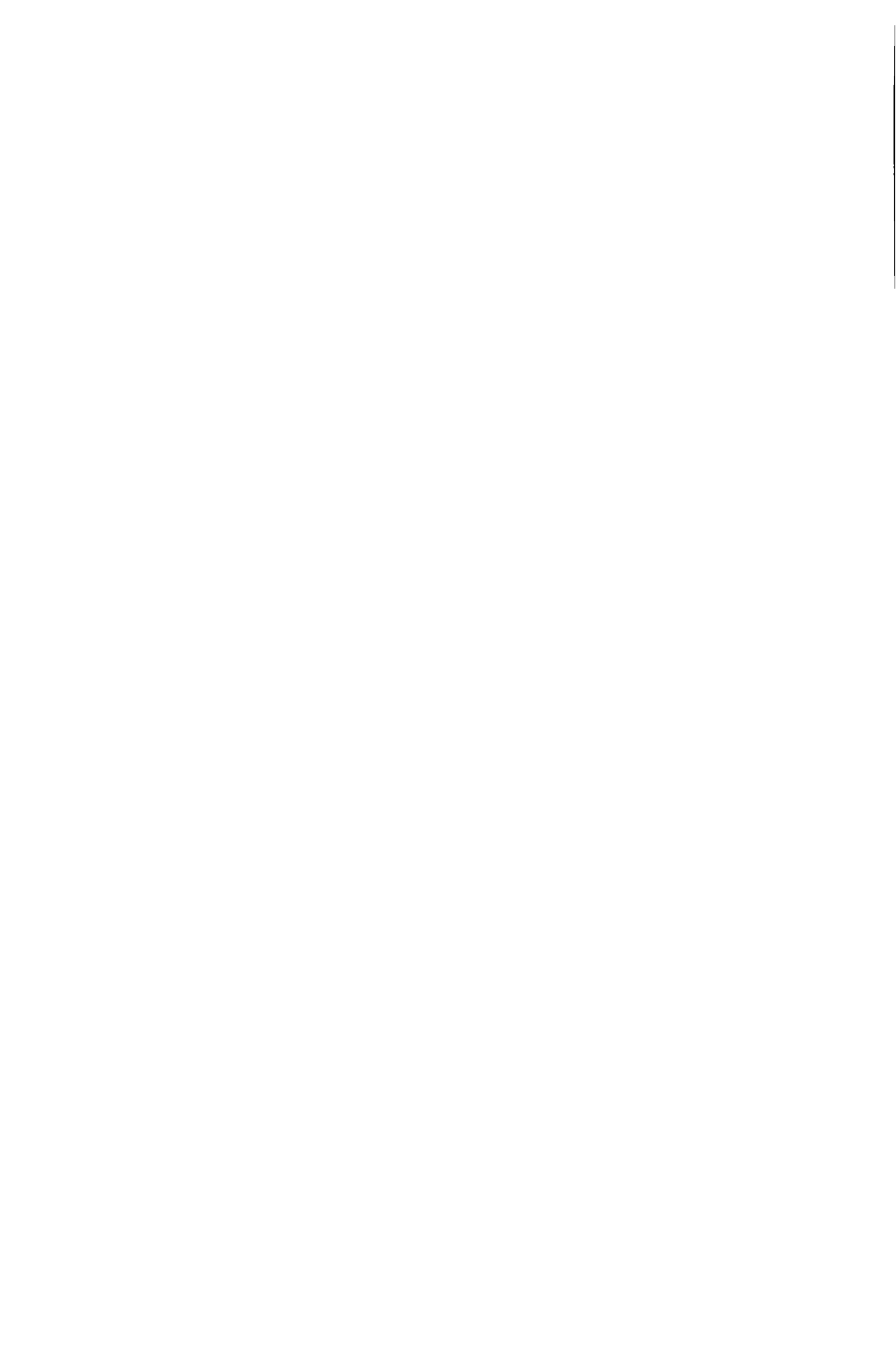
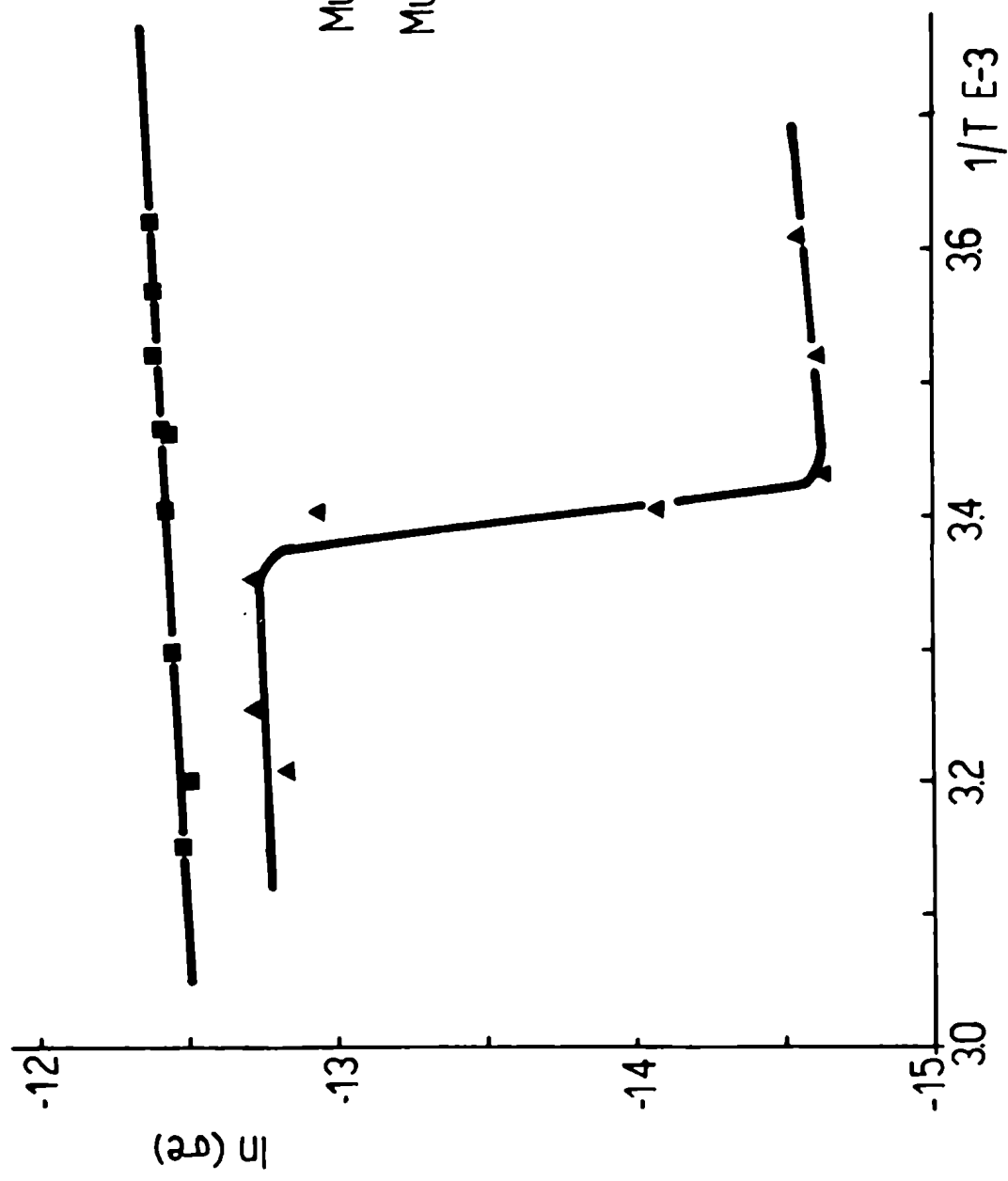


Figura III.10.b





Muestra A ▲
 Muestra B ■

Figura III.11.a



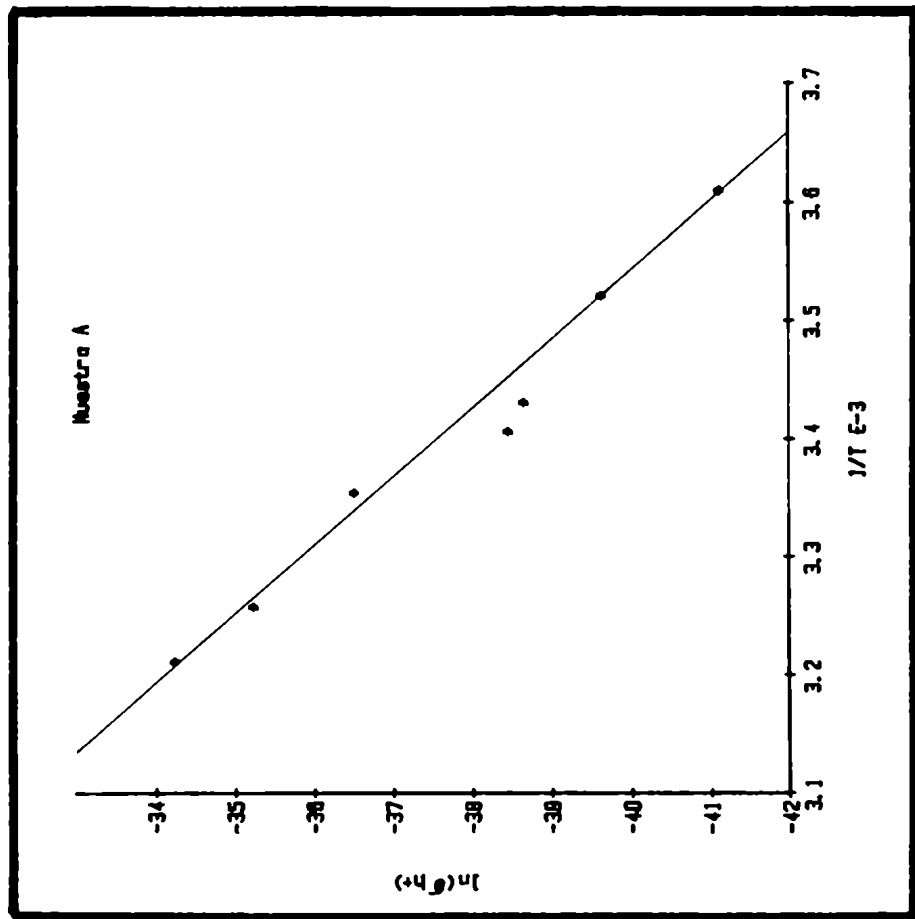
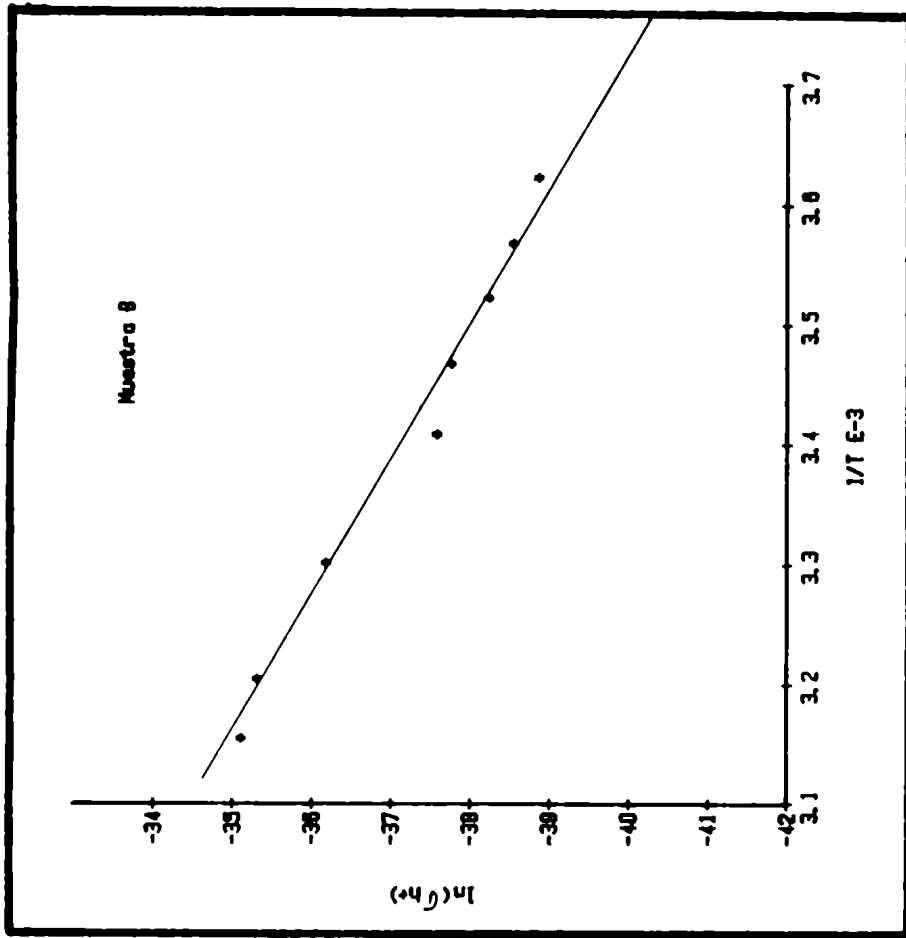


Figura III 11 b



Tabla III.1

Simbolos utilizados:

I_{inf} = corriente eléctrica total (V_R/R)
estacionaria

V_R = caída de potencial en la resistencia externa

V_p = caída de potencial en la celda

R = resistencia externa

ER() = error absoluto

% = error relativo

METODO DEPOLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: A

T= 277.04K = 3.89C

L/S=1.047 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR (V)	VP (V)	R (OHMS)
1	.34681	.3464	48677800
2	.39954	.399	48688700
3	.42919	.4284	48688700
4	.45905	.458	48688700
5	.47381	.4727	48688700
6	.4897	.4794	48688700
7	.50357	.5012	48688700
8	.52116	.5175	48688700
9	.55092	.5426	48688700
10	.58238	.5657	48688700
11	.59339	.5727	48688700

CALCULO DE RECTAS

$X = \exp(-EF/RT)$
 $ER(X) = \text{ERROR ABSOLUTO}$

$Y = I \text{ INF} / (\exp(EF/RT) - 1)$
 $\% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
4.99170226E-07	4.70543658E-09	<1	3.55639147E-15	3.37000067E-17	<1
5.51242907E-08	5.63471554E-10	1.02	4.52350552E-16	4.64446664E-18	1.02
1.60877239E-08	1.71597626E-10	1.06	1.41812994E-16	1.51884683E-18	1.07
4.65594424E-09	5.1745827E-11	1.11	4.38974795E-17	4.89731274E-19	1.11
2.51526393E-09	2.85135199E-11	1.13	2.447708E-17	2.78496256E-19	1.13
1.89974952E-09	2.17283835E-11	1.14	1.87560891E-17	2.15298161E-19	1.14
7.62268661E-10	8.96970588E-12	1.17	7.88387511E-18	9.30889788E-20	1.19
3.85102612E-10	4.62646007E-12	1.20	4.12210795E-18	4.96850207E-20	1.20
1.34571839E-10	1.66776141E-12	1.23	1.5227007E-18	1.89298859E-20	1.24
5.11347509E-11	6.51577894E-13	1.27	6.11637942E-19	7.81678129E-21	1.27
3.81391742E-11	4.90020148E-13	1.28	4.65210083E-19	5.99450500E-21	1.28

$X = \exp(EF/RT)$

$Y = I \text{ INF} / (1 - \exp(-EF/RT))$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
2003324.61	18884.3734	<1	7.12460656E-09	3.51795101E-15	<<1
18140823	183432.549	1.02	8.20601129E-09	3.73926842E-13	<<1
62159197	663013.033	1.06	8.91498185E-09	3.86434265E-13	<<1
214779205	2387040.52	1.11	9.42826574E-09	3.99030284E-13	<<1
397572592	4506960.05	1.13	9.73141615E-09	4.05256583E-13	<<1
526385183	6020530.08	1.14	9.87292742E-09	4.08163032E-13	<<1
1.31187343E+09	15436970.4	1.17	1.03426463E-08	4.17810422E-13	<<1
2.59671051E+09	31195783	1.20	1.07039211E-08	4.25230517E-13	<<1
7.43097522E+09	92092772.1	1.23	1.13151512E-08	4.37784356E-13	<<1
1.95561723E+10	249191975	1.27	1.1961297E-08	4.51055316E-13	<<1
2.62197601E+10	336877003	1.28	1.21976968E-08	4.55910649E-13	<<1

ARCHIVO WAGNERGEN 6 58

METODO DEPOLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: A

T= 284.05K = 10.90

L/S=1.047 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR(V)	VP(V)	R(OHMS)
1	.35053	.3494	48690000
2	.39851	.3969	48690000
3	.42386	.4229	48690000
4	.42416	.4223	48690000
5	.44971	.4483	48690000
6	.47365	.4717	48690000
7	.50353	.4987	48690000
8	.5334	.523	48690000
9	.54998	.5337	48690000
10	.59453	.5581	48690000

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT) \quad ; \quad Y = I_{\infty} / (\exp(EF/RT) - 1)$$

$$ER(\%) = \text{ERROR ABSOLUTO} \quad ; \quad \% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
6.31740253E-07	5.75576228E-09	<1	4.54803966E-15	4.16602043E-17	<1
9.07273586E-08	8.88598242E-10	<1	7.42570609E-16	7.30674048E-18	<1
3.13628852E-08	3.18901576E-10	1.01	2.73035535E-16	2.7883071E-18	1.02
3.21411865E-08	3.25538063E-10	1.01	2.79996018E-16	2.85696861E-18	1.02
1.11106546E-08	1.17033526E-10	1.05	1.02620097E-16	1.08533323E-18	1.05
4.27119707E-09	4.64279731E-11	1.08	4.15671954E-17	4.53566942E-19	1.09
1.4173731E-09	1.5957293E-11	1.12	1.46578328E-17	1.65615267E-19	1.12
5.25200709E-10	6.09645965E-12	1.16	5.75358509E-18	6.70128809E-20	1.16
3.39213752E-10	3.98975255E-12	1.17	3.8316036E-18	4.52147844E-20	1.18
1.2519153E-10	1.51628789E-12	1.21	1.52853102E-18	1.85717599E-20	1.21

$$X = \exp(EF/RT) \quad ; \quad Y = I_{\infty} / (1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
1582929.05	14422.0086	<1	7.1992241E-09	3.53239483E-13	<<1
11022033.7	107951.558	<1	8.18463824E-09	3.73477904E-13	<<1
31884821.7	324208.688	1.01	8.70568933E-09	3.8417929E-13	<<1
31112728.2	316089.452	1.01	8.71144E-09	3.84297398E-13	<<1
90003698.2	948049.468	1.05	9.23618823E-09	3.95074725E-13	<<1
234126402	2544957.33	1.08	9.73197786E-09	4.052573E-13	<<1
705530535	7943114.98	1.12	1.03415486E-08	4.17776723E-13	<<1
1.90403399E+09	22101772.1	1.16	1.09550216E-08	4.30376291E-13	<<1
2.94799369E+09	34673610.1	1.17	1.12955432E-08	4.37369958E-13	<<1
7.98839891E+09	96761179.8	1.21	1.22105155E-08	4.56161748E-13	<<1

ARCHIVO WAGNEREN6 105

METODO DEPOLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: A

T= 291.47K = 18.34C

L/S=1.047 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR(V)	VP(V)	R(OHMS)
1	.48382	.4798	48688700
2	.53003	.5177	48688700
3	.54583	.5285	48688700
4	.56083	.5378	48688700
5	.59051	.5523	48688700

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT)$$

$$ER(\) = \text{ERROR ABSOLUTO}$$

$$Y = I_{\infty} / (\exp(EF/RT) - 1)$$

$$\% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
5.05964919E-09	5.33006287E-11	1.05	5.02777747E-17	5.31720599E-19	1.05
1.11997023E-09	1.23669688E-11	1.10	1.21612205E-17	1.35108052E-19	1.10
7.27919641E-10	8.15241386E-12	1.11	8.1604228E-18	9.17106368E-20	1.12
5.0267093E-10	5.69356684E-12	1.13	5.79011018E-18	6.58045894E-20	1.13
2.8221144E-10	3.25239447E-12	1.15	3.42273829E-18	3.95741992E-20	1.15

$$X = \exp(EF/RT)$$

$$; \quad Y = I_{\infty} / (1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
197642161	2082051.75	1.05	9.93700903E-09	4.09479162E-13	<<1
893678826	9977026.09	1.10	1.08860988E-08	4.28972202E-13	<<1
1.37377802E+09	15385773.8	1.11	1.12106094E-08	4.35637211E-13	<<1
1.98937305E+09	22532889.3	1.13	1.15186891E-08	4.41964751E-13	<<1
3.54344246E+09	40837014.5	1.15	1.21282762E-08	4.54484843E-13	<<1

ARCHIVO WAGNERGEN 6 189

METODO DEPOLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: A

T = 293.51K = 20.4C

L/S=1.047 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR (V)	VP (V)	R (OHMS)
1	.4739	.4708	27699700
2	.53079	.521	27699700
3	.54398	.5311	27699700
4	.56072	.5424	27699700
5	.59293	.5621	27699700

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT) \quad ; \quad Y = I \text{ INF} / (\exp(EF/RT) - 1)$$

$$ER(X) = \text{ERROR ABSOLUTO} \quad ; \quad \% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
5.28914006E-09	8.52973811E-11	1.02	1.41814659E-16	1.46742151E-18	1.03
1.13973594E-09	1.24983833E-11	1.09	2.18399637E-17	2.40697706E-19	1.10
7.64598205E-10	8.48856726E-12	1.11	1.50155464E-17	1.67520672E-19	1.11
4.89174447E-10	5.50522527E-12	1.12	9.90226956E-18	1.11975362E-19	1.13
2.24545595E-10	2.58661033E-12	1.15	4.60654375E-18	5.56226551E-20	1.15

$$X = \exp(EF/RT) \quad ; \quad Y = I \text{ INF} / (1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
120639776	1241414.29	1.02	1.71084887E-08	9.78656403E-13	<<1
877396213	9621556.89	1.09	1.91623014E-08	1.05280207E-12	<<1
1.30787547E+09	14520041.1	1.11	1.96334799E-08	1.06999281E-12	<<1
2.0442605E+09	23006341.9	1.12	2.02428185E-08	1.09181033E-12	<<1
4.4534385E+09	51300538.8	1.15	2.1405647E-08	1.13379015E-12	<<1

ARCHIVO WAGNEREN 6 206 BIS

METODO DEPOLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: A

T= 293.82K = 20.67C

L/S=1.047 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR(V)	VP(V)	R(OHMS)
1	.33312	.3315	6998000
2	.34201	.3406	6998000
3	.39841	.3964	6998000
4	.42364	.4214	6998000
5	.4104	.4087	6998000
6	.4352	.433	6998000
7	.4501	.4474	6998000
8	.46013	.4573	6998000
9	.48214	.4773	6998000
10	.49187	.4862	6998000
11	.5201	.5079	6998000
12	.31159	.3111	6998000

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT) \quad ; \quad Y = I_{\infty} / (\exp(EF/RT) - 1)$$

$$ER(X) = \text{ERROR ABSOLUTO} \quad ; \quad \% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
2.05931459E-06	1.73102704E-08	<1	9.80280492E-14	8.40960597E-16	<1
1.43756937E-06	1.22598318E-08	<1	7.02577603E-14	6.11264735E-16	<1
1.58665199E-07	1.47213642E-09	<1	9.03312546E-15	8.53292134E-17	<1
5.91088243E-08	5.6829104E-10	<1	3.57828863E-15	3.49986026E-17	<1
9.76107463E-08	9.2179673E-10	<1	5.72441472E-15	5.50165724E-17	<1
3.73831161E-08	3.65242415E-10	<1	2.32482605E-15	2.30997668E-17	<1
2.11675107E-08	2.10909312E-10	<1	1.36145996E-15	1.37901429E-17	1.01
1.43170441E-08	1.44557799E-10	1.00	9.41369192E-16	9.6598916E-18	1.02
6.49815217E-09	6.73582323E-11	1.03	4.47702073E-16	4.71403003E-18	1.05
4.57221478E-09	4.79414537E-11	1.04	3.2136829E-16	3.42212825E-18	1.06
1.94045125E-09	2.09124199E-11	1.07	1.44216733E-16	1.57761802E-18	1.09
4.60943245E-09	3.74821277E-08	<1	2.05238594E-13	1.70484381E-15	<1

$$X = \exp(EF/RT) \quad ; \quad Y = I_{\infty} / (1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
485598.464	4081.86334	<1	4.76022701E-08	8.23125046E-12	<<1
695618.606	5932.35173	<1	4.88726053E-08	8.41277789E-12	<<1
6302579.3	58476.9476	<1	5.69319897E-08	9.56444573E-12	<<1
16917947.7	162654.531	<1	6.05372999E-08	1.00796371E-11	<<1
10244773.6	96747.5323	<1	5.86453329E-08	9.80927893E-12	<<1
26750044	261354.635	<1	6.21891993E-08	1.03156902E-11	<<1
47242210.6	470712.983	<1	6.4318378E-08	1.06199454E-11	<<1
69846819.8	705236.529	1.00	6.57516442E-08	1.08247563E-11	<<1
153889902	1595184.52	1.03	6.88968281E-08	1.12741967E-11	<<1
218712385	2295284.58	1.04	7.02872253E-08	1.14728816E-11	<<1
515344046	5553909.74	1.07	7.43212348E-08	1.20493334E-11	<<1
215946.448	1764.12488	<1	4.4525784E-08	7.79163048E-12	<<1

METODO DE PLAZA DE WAGNER

MUESTRA: A

T = 298.15K = 25C

L/S = 1.047 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR (V)	VP (V)	R (OHMS)
1	.33149	.3313	7004000
2	.36146	.3612	7004000
3	.39357	.3931	7004000
4	.45102	.4501	7004000
5	.4793	.4776	7004000
6	.48895	.4868	7004000
7	.50015	.4972	7004000
8	.51513	.5107	7004000
9	.53736	.5297	7004000
10	.56468	.5508	7004000

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT) \quad ; \quad Y = 1 / \ln(\exp(EF/RT) - 1)$$

$$ER(X) = \text{ERROR ABSOLUTO} \quad ; \quad \% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
2.51006343E-06	2.06261348E-08	<1	1.1879826E-13	9.96757669E-16	<1
7.83886671E-07	6.74747384E-09	<1	4.04545829E-14	3.55116958E-16	<1
2.26471598E-07	2.04371724E-09	<1	1.27259348E-14	1.16981269E-16	<1
2.46310137E-08	2.4060294E-10	<1	1.5861051E-15	1.57551626E-17	<1
8.44540762E-09	8.55291819E-11	1.01	5.77938879E-16	5.94753435E-18	1.02
5.90341428E-09	6.04946786E-11	1.02	4.12117994E-16	4.29040914E-18	1.04
3.93822958E-09	4.08913298E-11	1.03	2.81225804E-16	2.96579195E-18	1.05
2.32860705E-09	2.45887311E-11	1.05	1.71264328E-16	1.83622837E-18	1.07
1.11152454E-09	1.20127552E-11	1.08	8.52782448E-17	9.35403717E-19	1.09
4.88926276E-10	5.41872871E-12	1.10	3.94324207E-17	4.43354249E-19	1.12

$$X = \exp(EF/RT) \quad ; \quad Y = 1 / \ln(1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
398396.307	3273.77223	<1	4.73287881E-08	8.18515323E-12	<<1
1275694.61	10980.8169	<1	5.16076932E-08	8.79607383E-12	<<1
4415564.72	79876.7878	<1	5.61921886E-08	9.45062691E-12	<<1
40599222.3	396585.068	<1	6.43945333E-08	1.06217352E-11	<<1
118407547	1199148.83	1.01	6.8432325E-08	1.11982189E-11	<<1
169393499	1735843.83	1.02	6.98101089E-08	1.13949329E-11	<<1
253921205	2636508.48	1.03	7.1409195E-08	1.16232432E-11	<<1
429441282	4534649.23	1.05	7.35479727E-08	1.19286083E-11	<<1
899665249	9723094.73	1.08	7.67218733E-08	1.23817638E-11	<<1
2.04529813E+09	22667856.9	1.10	8.06510565E-08	1.29427551E-11	<<1

ARCHIVO WAGNEREN 6 25G

METODO DEPOLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: A

T= 307.06K = 33.91C

L/S=1.047 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR(V)	VP(V)	R(OHMS)
1	.41204	.4085	6998000
2	.50191	.4876	6998000
3	.56324	.5218	6998000
4	.57278	.5314	6998000
5	.58696	.5363	6998000

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT) \quad ; \quad Y = I_{\infty} / (\exp(EF/RT) - 1)$$

$$ER(X) = \text{ERROR ABSOLUTO} \quad ; \quad \% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
1.97271096E-07	1.737419E-09	<1	1.16152613E-14	1.04240409E-16	<1
9.92547694E-09	9.70795584E-11	<1	7.11874276E-16	7.07864121E-18	<1
2.72525951E-09	2.7892516E-11	1.02	2.19344837E-16	2.27294751E-18	1.03
1.89599743E-09	1.95665901E-11	1.03	1.55185683E-16	1.62639286E-18	1.04
1.57547434E-09	1.63538266E-11	1.03	1.3214353E-16	1.392818E-18	1.05

$$X = \exp(EF/RT) \quad ; \quad Y = I_{\infty} / (1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
5069166.35	44645.4961	<1	5.88796915E-08	9.84276843E-12	<<1
100756826	985428.283	<1	7.17219213E-08	1.16778967E-11	<<1
366937533	3743418.41	1.02	8.04858533E-08	1.29302448E-11	<<1
527426876	5443016.6	1.03	8.18490999E-08	1.312505E-11	<<1
634729473	6588654.25	1.03	8.38753932E-08	1.34146032E-11	<<1

ARCHIVO WAGNERGEN 6 358

METODO DEPOLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: A

T= 311.43K = 38.28C

L/S=1.047 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR (V)	VP (V)	R (OHMS)
1	.3116	.3093	6998000
2	.32066	.3188	6998000
3	.4006	.3961	6998000
4	.41639	.4116	6998000
5	.42222	.4173	6998000
6	.43017	.4248	6998000
7	.44126	.4352	6998000
8	.45536	.4478	6998000
9	.47183	.4636	6998000
10	.48958	.4792	6998000
11	.50999	.4945	6998000
12	.51912	.502	6998000
13	.5405	.5157	6998000

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT) \quad ; \quad Y = I \text{ INF} / (\exp(EF/RT) - 1)$$

$$ER(X) = \text{ERROR ABSOLUTO} \quad ; \quad X = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
9.87471577E-06	7.33411969E-08	<1	4.39695987E-13	3.34267109E-15	<1
6.93080768E-06	5.22641118E-08	<1	3.17583337E-13	2.4501478E-15	<1
3.88883554E-07	3.29219151E-09	<1	2.22616194E-14	1.92198257E-16	<1
2.18262635E-07	1.8882364E-09	<1	1.29869103E-14	1.14520239E-16	<1
1.76496031E-07	1.53894197E-09	<1	1.06487807E-14	9.46250431E-17	<1
1.33462931E-07	1.17569541E-09	<1	8.20402355E-15	7.36335643E-17	<1
9.05847278E-08	8.09246955E-10	<1	5.7118349E-15	5.19728578E-17	<1
5.6642993E-08	5.14564958E-10	<1	3.6857609E-15	3.40903854E-17	<1
3.14377197E-08	2.91534667E-10	<1	2.11954272E-15	2.00641198E-17	<1
1.75789339E-08	1.66297789E-10	<1	1.22982203E-15	1.18350508E-17	<1
9.94005975E-09	9.56532784E-11	<1	7.24397131E-16	7.10317407E-18	<1
7.51648362E-09	7.31569439E-11	<1	5.57581739E-16	5.51728779E-18	<1
4.5113275E-09	4.46476683E-11	<1	3.48438486E-16	3.50466086E-18	1.00

$$X = \exp(EF/RT) \quad ; \quad Y = I \text{ INF} / (1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
101258.738	752.140173	<1	4.45274474E-08	7.79187571E-12	<<1
144283.328	1088.0175	<1	4.58219809E-08	7.97685771E-12	<<1
2571463.8E	21769.3738	<1	5.72449494E-08	9.60916737E-12	<<1
4581636.24	39636.708	<1	5.9501299E-08	9.93159492E-12	<<1
5665849.8	49402.8906	<1	6.03343919E-08	1.00506421E-11	<<1
7492717.2	66004.4938	<1	6.14704283E-08	1.02129794E-11	<<1
11039388.5	98621.3972	<1	6.30551643E-08	1.04394349E-11	<<1
17654434.3	160379.118	<1	6.50700237E-08	1.07273541E-11	<<1
31808922.8	294976.983	<1	6.74235517E-08	1.10636685E-11	<<1
56886271.3	538147.605	<1	6.99599898E-08	1.14261203E-11	<<1
100603017	970127.87	<1	7.28765368E-08	1.1842889E-11	<<1
133040934	1294869.87	<1	7.41811952E-08	1.2029322E-11	<<1
221664244	2193764.84	<1	7.72363536E-08	1.24658979E-11	<<1

METODO DEPOLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: B

T= 275.08K = 2.930

L/S=.9115 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR(V)	VP(V)	R(OHMS)
1	.49462	.4914	4799000
2	.50435	.5009	4799000
3	.51502	.5113	4799000
4	.526205	.5226	4799000
5	.53521	.5311	4799000
6	.544	.5393	4799000
7	.55634	.5506	4799000
8	.56426	.5574	4799000
9	.57038	.5626	4799000

CALCULO DE RECTAS

$$X = \text{EXP}(-EF/RT) \quad ; \quad Y = I \text{ INF} / (\text{EXP}(EF/RT) - 1)$$

$$ER(X) = \text{ERROR ABSOLUTO} \quad ; \quad \% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
1.06980737E-09	1.25009871E-11	1.16	1.10262164E-16	1.31364836E-18	1.19
7.17595103E-10	8.48908651E-12	1.18	7.54155221E-17	9.39369089E-19	1.20
4.63471997E-10	5.55622126E-12	1.19	4.97389765E-17	6.0761383E-19	1.22
2.88229008E-10	3.50495261E-12	1.21	3.16039895E-17	3.91500285E-19	1.23
2.01635478E-10	2.4780439E-12	1.22	2.24874608E-17	2.81470659E-19	1.25
1.42847559E-10	1.77339112E-12	1.24	1.61927635E-17	2.04698064E-19	1.26
8.88355939E-11	1.11813977E-12	1.25	1.0298561E-17	1.31955156E-19	1.28
6.67498686E-11	8.47066002E-13	1.26	7.84836024E-18	1.01371394E-19	1.29
5.36441583E-11	6.2499969E-13	1.27	6.37581893E-18	8.28552581E-20	1.29

$$X = \text{EXP}(EF/RT) \quad ; \quad Y = I \text{ INF} / (1 - \text{EXP}(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
934747719	10922778.7	1.16	1.03067306E-07	2.35605972E-11	<<1
1.39354351E+09	16485496.3	1.18	1.05094811E-07	2.39830822E-11	<<1
2.15762766E+09	25866194.1	1.19	1.07318191E-07	2.44463829E-11	<<1
3.46945342E+09	42189732.8	1.21	1.09648885E-07	2.49320453E-11	<<1
4.95944468E+09	60950194.5	1.22	1.11525318E-07	2.53230502E-11	<<1
7.00046967E+09	86907825.9	1.24	1.13356949E-07	2.57047196E-11	<<1
1.12567492E+10	141684413	1.25	1.15928318E-07	2.62405331E-11	<<1
1.49813029E+10	190115016	1.26	1.17578662E-07	2.65844264E-11	<<1
1.86413587E+10	238037568	1.27	1.19853928E-07	2.69501621E-11	<<1

METODO DEPOLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: B

$f = 280.27K = 7.12C$

$L/S = .9115 1/CM$

VALORES EXPERIMENTALES

	VR(V)	VP(V)	R(OHMS)
1	.52977	.5294	4799000
2	.54019	.5397	4799000
3	.54644	.5459	4799000
4	.5502	.5496	4799000
5	.55563	.5549	4799000
6	.56185	.5609	4799000

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT) \quad ; \quad Y = I \text{ INF} / (\exp(EF/RT) - 1)$$

$$ER(X) = \text{ERROR ABSOLUTO} \quad ; \quad \% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
3.02052613E-10	3.61309153E-12	1.19	3.3344116E-17	4.06433037E-19	1.21
1.97180153E-10	2.3886333E-12	1.21	2.21951963E-17	2.73907652E-19	1.23
1.52535845E-10	1.86178554E-12	1.22	1.73685533E-17	2.15929936E-19	1.24
1.30869002E-10	1.6044832E-12	1.22	1.50039852E-17	1.87351392E-19	1.24
1.05082336E-10	1.29656091E-12	1.23	1.21664719E-17	1.5287048E-19	1.25
8.19662231E-11	1.01860785E-12	1.24	9.5963164E-18	1.21425463E-19	1.26

$$X = \exp(EF/RT) \quad ; \quad Y = I \text{ INF} / (1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
3.3106815E+09	39601694.5	1.19	1.10391748E-07	2.50868407E-11	<<1
5.07150432E+09	61436921.2	1.21	1.12563034E-07	2.55392861E-11	<<1
6.55583609E+09	80017656.2	1.22	1.13865389E-07	2.58106665E-11	<<1
7.64122891E+09	93683173.5	1.22	1.14648885E-07	2.5973929E-11	<<1
9.51634724E+09	117417677	1.23	1.15780371E-07	2.62097043E-11	<<1
1.22001474E+10	151613255	1.24	1.17076474E-07	2.64797821E-11	<<1

METODO DE POLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: B

T = 293.7K = 10.75C

L/S = 9.115 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR(V)	VP(V)	R(OHMS)
1	.49571	.4924	4799000
2	.54566	.5393	4799000
3	.5562	.5473	4799000
4	.55794	.5496	4799000
5	.5624	.5525	4799000
6	.56679	.5564	4799000
7	.57032	.559	4799000
8	.57736	.5647	4799000

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT) ;$$

$$ER(X) = \text{ERROR ABSOLUTO} ;$$

$$Y = I_{\infty} / (\exp(EF/RT) - 1) ;$$

$$\% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
1.81405321E-09	2.02763776E-11	1.11	1.87381605E-16	2.13726303E-18	1.14
2.66720235E-10	3.16134642E-12	1.18	3.03269522E-17	3.66329306E-19	1.20
1.92324962E-10	2.30171713E-12	1.19	2.22902988E-17	2.71812589E-19	1.21
1.75067212E-10	2.10097643E-12	1.20	2.03536154E-17	2.48869155E-19	1.22
1.55497157E-10	1.87260957E-12	1.20	1.82228801E-17	2.23574385E-19	1.22
1.32582911E-10	1.59410457E-12	1.20	1.56588182E-17	1.92993348E-19	1.23
1.19215014E-10	1.44683088E-12	1.21	1.41676822E-17	1.75144076E-19	1.23
9.44368481E-11	1.15386572E-12	1.22	1.13615459E-17	1.41384002E-19	1.24

$$X = \exp(EF/RT) ;$$

$$Y = I_{\infty} / (1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
551251745	6161554.92	1.11	1.03294437E-07	2.3607926E-11	<<1
3.74924684E+09	44438578.3	1.18	1.13702855E-07	2.57767982E-11	<<1
5.19953308E+09	62227254.5	1.19	1.15899146E-07	2.62344542E-11	<<1
5.71209188E+09	68550645.6	1.20	1.16261721E-07	2.63100065E-11	<<1
6.43098573E+09	77446595.4	1.20	1.17191081E-07	2.65036636E-11	<<1
7.54245015E+09	91255189.8	1.20	1.18105855E-07	2.66942912E-11	<<1
8.38820517E+09	101801894	1.21	1.18841425E-07	2.68475569E-11	<<1
1.0589087E+10	129361536	1.22	1.20308398E-07	2.71532398E-11	<<1

METODO DE POLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: S

T = 289.75K = 15.60

L/S = 9.115 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR (V)	VP (V)	R (OHMS)
1	.40844	.4065	4799000
2	.42898	.427	4799000
3	.45006	.4479	4799000
4	.47023	.4679	4799000
5	.48601	.4832	4799000
6	.50005	.4972	4799000
7	.52066	.5168	4799000
8	.5259	.5215	4799000
9	.54004	.5334	4799000
10	.54532	.5381	4799000
11	.55746	.5484	4799000
12	.56855	.5572	4799000

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT) \quad ; \quad Y = I \text{ INF} / (\exp(EF/RT) - 1)$$

$$ER(\quad) = \text{ERROR ABSOLUTO} \quad ; \quad \% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
8.03163055E-08	7.77216981E-10	<1	6.83567295E-15	6.77402356E-17	<1
3.52362272E-08	3.51033301E-10	<1	3.14974729E-15	3.21084362E-17	1.01
1.52122458E-08	1.55973956E-10	1.02	1.42663543E-15	1.49565323E-17	1.04
6.80935825E-09	7.17131468E-11	1.05	6.67214952E-16	7.18003376E-18	1.07
3.68175186E-09	3.95586303E-11	1.07	3.72862727E-16	4.09159623E-18	1.09
2.09745916E-09	2.29448906E-11	1.09	2.1855271E-16	2.4407418E-18	1.11
9.54087288E-10	1.06973984E-11	1.12	1.03512208E-16	1.18415515E-18	1.14
7.89864558E-10	8.90777475E-12	1.12	6.65575685E-17	9.95843918E-19	1.15
4.8960492E-10	5.60266163E-12	1.14	5.50961119E-17	6.42978444E-19	1.16
4.05331443E-10	4.66481673E-12	1.15	4.60586252E-17	5.40514649E-19	1.17
2.67935593E-10	3.12198816E-12	1.16	3.11238541E-17	3.69699256E-19	1.18
1.86112742E-10	2.21500301E-12	1.17	2.22869162E-17	2.67453233E-19	1.20

$$X = \exp(EF/RT) \quad ; \quad Y = I \text{ INF} / (1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
12450771.9	120485.514	<1	8.51094046E-08	1.93185883E-11	<<1
28379682.9	282728.452	<1	3.93894593E-08	2.07104521E-11	<<1
65736513.4	674008.57	1.02	9.37820394E-08	2.16257636E-11	<<1
146856717	1546629.94	1.05	9.79849975E-08	2.25015623E-11	<<1
271609831	2918315.33	1.07	1.01273182E-07	2.31867436E-11	<<1
476767328	5215536.2	1.09	1.04198792E-07	2.37963725E-11	<<1
1.04812213E+09	11751734	1.12	1.08493436E-07	2.46912766E-11	<<1
1.26603984E+09	14277886.1	1.12	1.0958533E-07	2.49188019E-11	<<1
2.04246314E+09	23372375.1	1.14	1.12531778E-07	2.5532773E-11	<<1
2.46711677E+09	28393177.4	1.15	1.13632007E-07	2.57620351E-11	<<1
3.73224023E+09	43488099.7	1.16	1.161617E-07	2.62891645E-11	<<1
5.31579144E+09	62590754.7	1.17	1.18472598E-07	2.67707019E-11	<<1

METODO DEPOLARIZACION DE KASNER

MUESTRA: 2

T= 289.46K = 16.31C

L/S= .9115 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VP (V)	VP (V)	R (OHMS)
1	.49454	.4938	4799000
2	.52168	.5206	4799000
3	.53033	.5291	4799000
4	.53541	.5345	4799000
5	.54003	.5385	4799000
6	.55153	.5497	4799000
7	.55571	.5538	4799000
8	.56001	.5578	4799000

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT) \quad ; \quad Y = I_{\text{INF}} / (\exp(EF/RT) - 1)$$

$$ER(X) = \text{ERROR ABSOLUTO} \quad ; \quad \% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
2.35707473E-09	2.57154911E-11	1.09	2.4289805E-16	2.70552362E-18	1.11
8.01911239E-10	9.0485164E-12	1.12	8.71725476E-17	1.00346358E-18	1.15
5.69659191E-10	6.49538789E-12	1.14	6.29521481E-17	7.32099779E-19	1.16
4.58423444E-10	5.26157655E-12	1.14	5.11449253E-17	5.96630937E-19	1.17
3.9028261E-10	4.5012595E-12	1.15	4.39183826E-17	5.16490182E-19	1.17
2.48710356E-10	2.90730869E-12	1.16	2.85832929E-17	3.40599783E-19	1.19
2.10891491E-10	2.47728277E-12	1.17	2.44206107E-17	2.9239015E-19	1.19
1.79544223E-10	2.11907143E-12	1.18	2.09515649E-17	2.52020879E-19	1.20

$$X = \exp(EF/RT) \quad ; \quad Y = I_{\text{INF}} / (1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
424254686	4628583.67	1.09	1.03050636E-07	2.35571235E-11	<<1
1.24702081E+09	14070994	1.12	1.0870598E-07	2.47355659E-11	<<1
1.75543556E+09	20015888.5	1.14	1.10508439E-07	2.51111564E-11	<<1
2.18138931E+09	25036998	1.14	1.11566993E-07	2.53317344E-11	<<1
2.56224586E+09	29551236	1.15	1.12529694E-07	2.55323388E-11	<<1
4.02074131E+09	47000600.8	1.16	1.14926026E-07	2.60316798E-11	<<1
4.74177499E+09	55700291.1	1.17	1.15797041E-07	2.6213178E-11	<<1
5.56965847E+09	65735917	1.18	1.16693061E-07	2.63998877E-11	<<1

METODO DEPOLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: 9

T = 293.39K = 20.24C

L/S = 1.9115 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR (V)	VP (V)	R (OHMS)
1	.49977	.4945	4799000
2	.52465	.5188	4799000
3	.53504	.5284	4799000
4	.54605	.5373	4799000
5	.56062	.5494	4799000
6	.56995	.5565	4799000
7	.57489	.5612	4799000
8	.58374	.5682	4799000

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT) \quad ; \quad Y = I \text{ INF} / (\exp(EF/RT) - 1)$$

$$ER(X) = \text{ERROR ABSOLUTO} \quad ; \quad \% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
3.20127863E-09	3.40047821E-11	1.06	3.33382586E-16	3.61741309E-18	1.08
1.22430729E-09	1.34059935E-11	1.09	1.33847222E-16	1.49605018E-18	1.11
8.37488045E-10	9.27876978E-12	1.10	9.33714531E-17	1.05569063E-18	1.13
5.88967888E-10	6.59601341E-12	1.11	6.70151938E-17	7.65713274E-19	1.14
3.64950538E-10	4.1467162E-12	1.13	4.26335842E-17	4.94064416E-19	1.15
2.75592868E-10	3.15777822E-12	1.14	3.27306012E-17	3.82425969E-19	1.16
2.28838926E-10	2.63656595E-12	1.15	2.74134633E-17	3.22033185E-19	1.17
1.73492896E-10	2.01527017E-12	1.16	2.11033013E-17	2.49892069E-19	1.18

$$X = \exp(EF/RT) \quad ; \quad Y = I \text{ INF} / (1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
312375183	3318127.3	1.06	1.04140446E-07	2.37842147E-11	<<1
818789407	8943718.76	1.09	1.09324859E-07	2.48645258E-11	<<1
1.1940469E+09	13229187.4	1.10	1.11489894E-07	2.53156686E-11	<<1
1.69788544E+09	19015086.1	1.11	1.13784122E-07	2.57937324E-11	<<1
2.74009735E+09	31134098.7	1.13	1.16620171E-07	2.64263744E-11	<<1
3.62854093E+09	41576284.6	1.14	1.18764326E-07	2.68314911E-11	<<1
4.36988591E+09	50347607.3	1.15	1.19793707E-07	2.70459902E-11	<<1
5.76392477E+09	66952975.9	1.16	1.21637841E-07	2.74302649E-11	<<1

METODO DEPOLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: B

T= 312.06K = 38.91C

L/S=1.9115 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR(V)	VP(V)	R(OHMS)
1	.47994	.4747	4799000
2	.55533	.5331	4799000
3	.56065	.5396	4799000
4	.57125	.5462	4799000
5	.58002	.551	4799000
6	.59071	.5566	4799000

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT) \quad ; \quad Y = I_{\infty} / (I_{\infty} - I)$$

$$ER(X) = \text{ERROR ABSOLUTO} \quad ; \quad Z = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	Z	Y	ER(Y)	Z
2.1543994E-08	2.01991841E-10	<1	2.15457902E-15	2.06947255E-17	<1
2.45546163E-09	2.47307578E-11	1.00	2.84140761E-16	2.92611527E-18	1.02
1.92821062E-09	1.95697851E-11	1.01	2.25265948E-16	2.33722612E-18	1.03
1.50855355E-09	1.54292544E-11	1.02	1.79570997E-16	1.67718653E-18	1.04
1.26193799E-09	1.29790929E-11	1.02	1.52521208E-16	1.60309942E-18	1.05
1.02469554E-09	1.06074259E-11	1.03	1.26130007E-16	1.33408825E-18	1.05

$$X = \exp(EF/RT) \quad ; \quad Y = I_{\infty} / (1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	Z	Y	ER(Y)	Z
46416648.6	435192.487	<1	1.00008337E-07	2.29231793E-11	<<1
407255396	4101768.25	1.00	1.15717858E-07	2.61966781E-11	<<1
518615544	5263530.18	1.01	1.16826422E-07	2.64276771E-11	<<1
662886646	6779902.98	1.02	1.19035216E-07	2.68879363E-11	<<1
792431962	8150200.83	1.02	1.2066268E-07	2.72687393E-11	<<1
975899634	10102301.3	1.03	1.23090227E-07	2.77329084E-11	<<1

ARCHIVO WAGNER GEN 7 406

METODO DEPOLARIZACION DE WAGNER

MUESTRA: B

T= 317.03K = 43.86C

L/S=.9115 1/CM

VALORES EXPERIMENTALES

	VR(V)	VF(V)	R(OHMS)
1	.55713	.5312	4799000
2	.56509	.5359	4799000
3	.57119	.5394	4799000
4	.58	.5445	4799000
5	.60002	.5578	4799000
6	.5906	.5531	4799000

CALCULO DE RECTAS

$$X = \exp(-EF/RT) \quad ; \quad Y = I_{\infty} / (\exp(EF/RT) - 1)$$

$$ER(X) = \text{ERROR ABSOLUTO} \quad ; \quad \% = \text{ERROR RELATIVO PORCENTUAL}$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
3.5918062E-09	3.51776925E-11	<1	4.1698333E-16	4.17825576E-18	1.00
3.02409355E-09	2.97816967E-11	<1	3.560919E-16	3.58734569E-18	1.00
2.66044569E-09	2.63079552E-11	<1	3.16653465E-16	3.20277119E-18	1.01
2.20738339E-09	2.19578089E-11	<1	2.66781074E-16	2.71397877E-18	1.01
1.35657137E-09	1.37027312E-11	1.01	1.69612409E-16	1.75142549E-18	1.03
1.61124033E-09	1.61877054E-11	1.00	1.98291007E-16	2.03685398E-18	1.02

$$X = \exp(EF/RT) \quad ; \quad Y = I_{\infty} / (1 - \exp(-EF/RT))$$

X	ER(X)	%	Y	ER(Y)	%
278411457	2726726.36	<1	1.16092936E-07	2.62748357E-11	<<1
330677601	3256559.31	<1	1.17751615E-07	2.66204658E-11	<<1
375876871	3716877.93	<1	1.19022713E-07	2.68953331E-11	<<1
453025062	4506438.6	<1	1.20858512E-07	2.72678709E-11	<<1
737152519	7445979.66	1.01	1.25030215E-07	2.81371567E-11	<<1
620639876	6235404.64	1.00	1.23067306E-07	2.77281321E-11	<<1

Tabla III.2

Simbolos utilizados:

$R^*(e^-)$: resistencia equivalente debida a los electrones
 $R^*(h^+)$: resistencia equivalente debida a agujeros
 R^* : resistencia equivalente electrónica

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R^*(e^-)} + \frac{1}{R^*(h^+)}$$

V_{extra} : diferencia de potencial definida en (3.37')
 R_{extra} : V_{extra} / I

$$V_0 = V_p - V_{extra}$$



MUESTRA: A

T= 277.04 K= 3.58999999 C

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	V0	V extra	R extra
31650648.4	5.45579095E+12	31650464.8	.225496996	.120903003	16969788.1
36456706.4	6.93979884E+11	36454791.3	.299148413	.0998515871	12168103.2
39142988.5	2.17457816E+11	39135943.9	.34498263	.08341737	9463135.91
41847545.6	6.7282822E+10	41821534.1	.394304535	.0636954648	6755798.67
43190687.3	3.75145822E+10	43141018.8	.419823206	.0528767939	5433617.6
43802867.5	2.67359343E+10	43736199.3	.431804321	.0475956793	4820827.46
45794737.5	1.20545243E+10	45621423.2	.471846242	.0293537584	2838128.44
47284071.5	6.28807577E+09	46931166	.502347495	.0151525048	1415603.2
49577463.2	2.3039069E+09	48533086.2	.549159206	-6.55920666E-03	-579683.521
51688114.5	912710973	48917828.6	.585120675	-.0194206754	-1423626.22
52327705.6	689174945	48634948.7	.593234358	-.0205343578	-1683461.9

MUESTRA: A

T= 284.05 K= 10.9 C

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	V0	V extra	R extra
33065734.5	1.21672782E+12	33064835.9	.238041013	.111358987	15468202.6
37560912.7	1.98495707E+11	37553806.5	.307364293	.0895357069	10939483.5
40021438.8	7.31114536E+10	39999542.9	.348223582	.0746764173	8577887.04
39964657.4	7.48194846E+10	39943321.7	.34796384	.0743361602	8533165.88
42425184.8	2.74561792E+10	42359730.7	.391242441	.0570575584	6177602.95
44639659.9	1.11057323E+10	44460948.4	.432692964	.0390070362	4008130.4
47194823.6	3.89632582E+09	46630010.7	.482226521	.0164734792	1592941.24
49494471.1	1.51411445E+09	47927773.3	.52504979	-2.04979022E-03	-187109.647
50507073.1	997935255	48073973.7	.543021648	-9.321648E-03	-825250.084
52816184.1	385109286	46446266.2	.567132854	-9.03285389E-03	-739750.241

MUESTRA: A

T= 291.49 K= 18.34 C

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	V0	V extra	R extra
45871012.2	6.17023025E+09	45532512.3	.452456937	.0273450625	2751639.38
49494420.5	1.47237155E+09	47884753.3	.521278156	-3.57815839E-03	-328690.419
50526948.4	977798009	48044296.9	.538605848	-.0101058481	-901453.946
51416069.7	687108446	47936483.4	.551013582	-.0132135822	-1147142.88
52802334.1	396159776	46592263.3	.565083837	-.0127938371	-1054052.28

MUESTRA: A

T= 293.61 K= 20.46 C

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	V0	V extra	R extra
25335384.6	8.07482881E+09	25256141.6	.432094409	.038705591	2262361.81
28036920.9	1.22865331E+09	27411318	.525263938	-4.26393808E-03	-222517.014
28583337	840227640	27640157.3	.542810671	-.0117106719	-596312.546
29188429.3	548998089	27714919	.561028054	-.0166280541	-920230.26
30248554.8	261159311	27108711.4	.580279506	-.0181795059	-847285.515

MUESTRA: A

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	Vc	V extra	R extra
4500436.98	2.42065335E+11	4500353.31	.212995734	.118304266	2499632.21
4906595.33	9.2418896E+10	4906303.24	.253202794	.107997206	2092658.74
5339926.77	2.59144661E+10	5339826.65	.300000286	.0930997139	1656809.2
6114221.7	3.22713169E+09	6102659.42	.392979505	.0571214944	887053.672
6497755.47	1.17411413E+09	6452133.01	.441534459	.0360655409	527024.929
6612759.54	836525553	6560895.47	.458016824	.0287831753	412306.698
6754034.59	569977260	6674938.86	.476652009	.0205479911	287749.935
6937420.47	346168420	6801121.95	.500206731	.0104912692	142645.253
7195519.13	171385630	6995592.14	.529809965	-1.09964706E-04	-1433.29016
7482144.48	78390365.:	6830218.9	.550864371	-6.43707721E-05	-798.13923

MUESTRA: A

T= 307.06 K= 33.91 C

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	Vc	V extra	R extra
5388102.8	6.36477211E+09	5383545.36	.316981427	.0915185723	1554332.03
6431428.24	392245465	6325007.53	.453641688	.0339583122	473471.875
6882525.08	112315371	6485125.85	.521960887	-1.60887155E-04	-1992.94949
7009148.77	79576814.6	6441756.96	.527252008	4.1479923E-03	50678.533
7073779.6	66733882	6395823.46	.536452206	-1.52206043E-04	-1814.66861

MUESTRA: A

T= 311.43 K= 38.28 C

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	Vc	V extra	R extra
4469329.72	8.8926622E+10	4469165.1	.198998549	.110301451	2477180.85
4606651.3	6.43321629E+10	4606321.45	.211069311	.107730689	2351986.39
5723596.75	4.48484638E+09	5716301.56	.327229266	.0688707336	1203088.95
5947568.85	2.61563921E+09	5934075.66	.353065133	.0585148668	983421.883
6029932.89	2.1444029E+09	6013024.62	.36279212	.0545078798	903429.831
6139306.69	1.65070022E+09	6115565.3	.375926368	.0488736318	795075.61
6298595.12	1.14780178E+09	6254318.9	.394367071	.0408329295	647574.765
6470653.3	738504745	6414450.97	.417388453	.0304115468	467366.489
6698951.13	424343410	6594850.53	.444648232	.018951768	261085.291
6924779.06	2452631e7	6734254.58	.471128373	8.07162662E-03	115374.899
7165442.06	143112734	6805662.77	.495973129	-1.47312886E-03	-20214.0351
7253636.08	109660461	6804547.32	.504769449	-2.76944934E-03	-37333.577
7451799.32	67736768.3	6713265.33	.519508132	-2.80813202E-03	-36357.6464

MUESTRA: B

T= 276.08 K= 2.93 C

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	Vo	V extra	R extra
4472149.66	1.50876898E+09	4458932.92	.459570202	.0318297976	306825.359
4558607.58	1.03160278E+09	4538551.92	.476978258	.023921742	227620.58
4653256.25	680113348	4621635.56	.495985569	.0153144311	142701.166
4756095.67	432303846	4704339.73	.515825607	6.77439264E-03	61782.5948
4833452.75	307344367	4758616.35	.5307062	3.93799452E-04	3531.03187
4906079.59	221098221	4801492.98	.544282597	-4.98259698E-03	-43954.9318
5010919.01	140379995	4838216.96	.560886356	-.0102863559	-88730.3122
5072804.68	106782328	4842745.08	.569403487	-.0120034876	-102088.996
5120129.01	86617205.8	4834359.63	.574582631	-.0119826316	-100818.137

MUESTRA: B

T= 280.27 K= 7.12 C

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	Vo	V extra	R extra
4520466.68	331237705	4459605.56	.492303654	.0370963456	336042.74
4608416.83	220439212	4514047.89	.508114926	.0315850739	280598.993
4661357.69	172487743	4538702.51	.516801125	.029098875	253555.049
4692951.43	148989872	4549644.63	.521611685	.0279983146	244121.995
4738207.33	120786300	4559352.95	.527883575	.027016425	233342.015
4789440.43	95234344.3	4560107.58	.533881317	.0270186829	230778.071

MUESTRA: B

T= 283.9 K= 10.75 C

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	Vo	V extra	R extra
4378615.88	1.34198979E+09	4364375.89	.450815747	.0415842525	402579.79
4795669.25	216106351	4691557.74	.533443508	5.85649124E-03	51506.9851
4856808.42	158140187	4721502.86	.547218147	8.18527595E-05	706.241267
4887260.94	144554856	4727431.03	.549619268	-1.92683846E-05	-165.732834
4913048.88	129073142	4732895.62	.554653157	-2.15315675E-03	-18373.0428
4947729.23	110829613	4736288.66	.559383427	-2.98342647E-03	-25260.6144
4970849.46	100120707	4735727.39	.562800593	-3.80059301E-03	-31980.3722
5021536.12	80119903.3	4725372.17	.568501954	-3.8019536E-03	-31601.7308

MUESTRA: B

T= 317.03 K= 43.88 C

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	Vo	V extra	R extra
4651906.21	113274592	4468400.11	.518749688	.0124503117	107244.352
4693065.77	96214498.8	4474796.03	.526914694	9.985306E-03	76307.2847
4723716.5	85197506.2	4475571.55	.532694669	6.70533141E-03	56336.57
4748379.01	71357101.1	4469695.33	.540200727	4.29927262E-03	35372.7747
4884851.8	44924442.9	4405789.06	.550856752	6.94324778E-03	55332.5591
4843692.24	52908509.4	4437450.51	.546105078	6.99492176E-03	56832.1807

MUESTRA: B

T= 288.45 K= 19.31 C

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	Vc	V extra	R extra
4482198.24	1.07509428E+09	4463499.75	.459966486	.0338335141	328319.315
4725565.53	365613808	4668161.33	.507457054	.0131429462	120903.617
4802518.16	278403687	4721978.63	.521719631	7.38096889E-03	66790.9975
4851532.71	226327143	4749718.09	.529911755	4.58823463E-03	41125.3766
4387839.78	194127482	4767793.86	.536518383	1.98161703E-03	17609.7256
4939499.59	126282078	4799853.77	.55162812	-1.92812022E-03	-16777.0546
5026714.34	107878367	4802916.88	.556163563	-2.3635633E-03	-20411.2582
5063021.41	92506459.1	4800293.91	.56016099	-2.36099048E-03	-20232.4839

MUESTRA: B

T= 293.39 K= 20.24 C

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	Vc	V extra	R extra
4391300.68	1.19153601E+09	4375176.35	.455632217	.0388671832	373218.905
4607091.58	478087953	4563119.12	.498862355	.0199376444	182370.639
4692342.31	333087874	4627157.69	.515881319	.0125186809	112285.342
4771376.84	238191278	4677675.05	.532245147	5.05485317E-03	44424.9434
4878826.29	150917659	4726045.86	.552097485	-2.69748492E-03	-23090.9175
4941878.3	115438464	4739003.31	.562824534	-6.32453371E-03	-53252.6069
4983615.64	96664044.3	4739277.26	.567735591	-6.53559148E-03	-54557.0519
5045777.53	74199398	4724497.82	.574677716	-6.4777159E-03	-53254.1176

MUESTRA: B

T= 302.88 K= 29.73 C

R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	Vc	V extra	R extra
4793911.9	92733604.2	4558269.69	.535736789	6.46321073E-03	54991.6641
4827509.86	80730564.5	4555123.51	.54102414	4.97585966E-03	41893.9815
4831930.65	79271207.7	4554324.44	.542362246	4.13775413E-03	34745.5504
4866412.87	68755499.5	4544742.68	.544545216	5.85478437E-03	48863.6897
4900895.08	59631757.2	4528699.43	.548445412	5.8545877E-03	48343.3125

MUESTRA: B

T= 312.06 K= 38.91 C

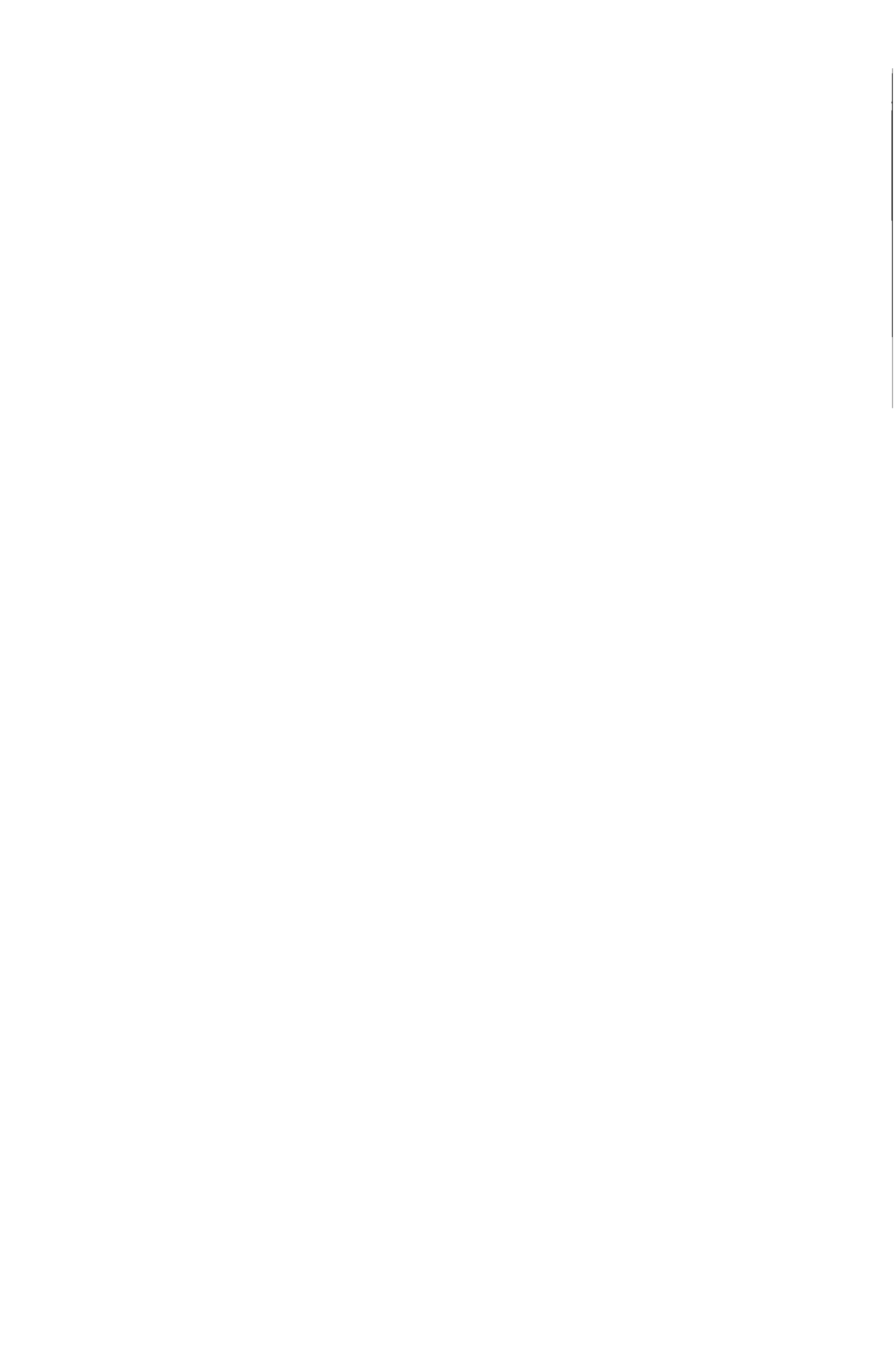
R*(e-)	R*(h+)	R*(elec)	Vc	V extra	R extra
4825500.99	747115238	4300602.2	.430096066	.0446039338	446002.163
4857645.95	95627757.2	4622818.57	.534942662	-1.84266199E-03	-15923.7477
4916874.42	76009617.3	4618138.45	.539520592	7.94077581E-05	679.707181
4977014.1	60194188	4596927.98	.547176314	-9.96313306E-04	-8369.90381
5020732.05	50796261.4	4569134.35	.552237821	-1.23782127E-03	-10241.5507
5071779.65	41665843.8	4521410.44	.556541438	5.85616058E-05	475.76162

Tabla III.3

V_p : diferencia de potencial medida sobre la celda
 I_{inf} : corriente eléctrica total (V_R/R) estacionaria
 V_p verd: diferencia de potencial que bajo las condiciones de Wagner produce la corriente I_{inf}

$$V \text{ extra} = V_p - V_p \text{ verd}$$

$$R \text{ extra} = V \text{ extra} / I_{inf}$$



Muestra:A T=277.04 K= 3.99 C

Vp	linf	Vp verd	Vextra	Rextra
.3464	7.12460301E-09	9999	9999	9E+09
.399	8.20601084E-09	.0330739968	.365926003	44592434.8
.4284	8.81498171E-09	.0390782515	.389321748	44165916.8
.458	9.4282657E-09	.0471870413	.410812959	43572484.3
.4727	9.73141613E-09	.0525122304	.42618777	43178481.4
.4794	9.87292739E-09	.0554733773	.423926623	42938290.3
.5012	1.03426462E-08	.0692449535	.431955046	41764461.1
.5175	1.0703921E-08	.0911361024	.426363698	39832496.5
.5426	1.13151512E-08	.553426867	-.0108268673	-956246.902
.5657	1.1961297E-08	.577517553	-.0118175525	-987982.531
.5727	1.21976968E-08	.582507848	-9.90784751E-03	-804077.727

Muestra:A T=294.05 K= 10.9 C

Vp	linf	Vp verd	Vextra	Rextra
.3494	7.19921955E-09	9999	9999	9E+09
.3969	8.1846375E-09	.0364628889	.360437111	44038249.8
.4229	8.70568905E-09	.0425044992	.380395501	43695048
.4223	8.71143972E-09	.0425802393	.379719761	43588634.3
.4493	9.23618813E-09	.0507170918	.397582906	43046211.5
.4717	9.73197782E-09	.0621271296	.40957287	42085265.5
.4987	1.03415486E-08	.094188672	.404511328	39115160.1
.523	1.09550216E-08	.531508992	-8.50899195E-03	-776720.694
.5337	1.12955432E-08	.546924211	-.0132242111	-1170745.92
.5581	1.22105155E-08	.566834074	-8.73407374E-03	-715291.155

Muestra:A T=291.49 K= 18.34 C

Vp	linf	Vp verd	Vextra	Rextra
.4798	9.93700797E-09	.0753573952	.404542605	40710705.5
.5177	1.08860988E-08	.522540288	-4.9402878E-03	-444630.154
.528E	1.12106094E-08	.538756352	-8.25635198E-03	-736476.641
.5379	1.15186891E-08	.545392113	-7.59211256E-03	-659112.549
.5523	1.21262762E-08	.556812676	-4.51262602E-03	-370074.808

Muestra:A T=293.61 K= 20.46 C

Vp	linf	Vp verd	Vextra	Rextra
.4708	1.71084885E-08	.0641140992	.406685901	23771091.1
.521	1.91623014E-08	.528906393	-7.90639358E-03	-412601.463
.5311	1.96384798E-08	.544079078	-.0129790785	-660908.367
.5424	2.02428185E-08	.555530404	-.0131304037	-548645.032
.5621	2.1405647E-08	.565962278	-6.86227835E-03	-320582.619

Muestra:A

T=299.15 K= 28.10

Vp	Iinf	Vp verd	Vextra	Rextra
.3313	4.73286693E-08	9999	9999	9E+19
.3612	5.16076528E-08	.0210218074	.330178141	6397852.7
.3931	5.61921759E-08	.0370232217	.356076775	6736767.93
.4501	6.43946317E-08	.0533722369	.386727763	6163882.56
.4776	5.84323244E-08	.0691725184	.409427432	5982954.48
.4868	6.96101065E-08	.0761116416	.410686359	5882935.39
.4972	7.14091947E-08	.09011174272	.407082373	5700702.47
.5107	7.35479726E-08	.1797792	.3309205	4499387.11
.5297	7.67212733E-08	.529832064	-1.32063926E-04	-1721.33344
.5508	8.06510565E-08	.550834452	-2.46525981E-05	-427.180989

Muestra:A

T=307.05 K= 33.910

Vp	Iinf	Vp verd	Vextra	Rextra
.4095	5.88796799E-08	.0396597811	.368840219	6264304.07
.4875	7.17219206E-08	.0772340735	.410365925	5721624.9
.5219	8.04658531E-08	.521940941	-1.40940981E-04	-1751.12738
.5314	8.18490998E-08	.528717082	2.68291866E-03	3279.8416
.5353	8.38753931E-08	.53637825	-7.82501733E-05	-912.933512

Muestra:A

T=311.43 K= 38.280

Vp	Iinf	Vp verd	Vextra	Rextra
.3093	4.45274077E-08	9999	9999	9E+19
.3168	4.58216838E-08	9999	9999	9E+19
.3961	5.72449271E-08	.0471111475	.349986852	6096415.75
.4116	5.95012861E-08	.0527217408	.358878259	6001407.01
.4173	6.03743813E-08	.0551307264	.362169275	5902771.38
.4249	6.14704201E-08	.0588085248	.367991475	5955944.59
.4352	6.20551566E-08	.0649615872	.370238415	5871659.37
.4478	6.507002E-08	.0756145151	.372185485	5719769.02
.4635	6.74235496E-08	.0922139704	.36338501	5419253.92
.4792	6.97599886E-08	.453691776	.0255082238	344611.607
.4945	7.29763361E-08	.496130611	-1.63081176E-03	-22374.9844
.502	7.41811947E-08	.504299764	-2.08976649E-03	-30857.2097
.5157	7.72363532E-08	.51713539	-1.48525034E-03	-18594.2184

Muestra: B T=276.08 K= 2.93 C

Vp	Iinf	Vp verd	Vextra	Rextra
.4914	1.03067306E-07	.0661502209	.425249779	4125942.52
.5009	1.05094811E-07	.0745542143	.426345785	4056772.92
.5113	1.07318191E-07	.0894182399	.42182175	3931129.99
.5226	1.09648885E-07	.14664192	.37595808	3428745.12
.5311	1.11525318E-07	.529932672	1.16732779E-03	10466.9309
.5393	1.13356949E-07	.547732592	-8.43299217E-03	-74393.2526
.5506	1.15928318E-07	.560903808	-1.010303808	-88820.8548
.5574	1.17578662E-07	.566643609	-9.24360945E-03	-78616.3859
.5626	1.18853928E-07	.570290074	-7.69007371E-03	-64701.8295

Muestra: B T=280.27 K= 7.12 C

Vp	Iinf	Vp verd	Vextra	Rextra
.5294	1.10391748E-07	.0690243072	.460375693	4170381.39
.5397	1.12563334E-07	.0784490496	.46125095	4097712.49
.5459	1.13865389E-07	.0865953024	.459304698	4033751.63
.5496	1.14648885E-07	.0922659199	.45633408	3980274.9
.5549	1.15780371E-07	.10812096	.44677904	3858849.62
.5609	1.17076474E-07	.1957728	.3651272	3118706.83

Muestra: B T=283.9 K= 10.75 C

Vp	Iinf	Vp verd	Vextra	Rextra
.4924	1.03294436E-07	.0613449984	.431055001	4173070.85
.5093	1.13702855E-07	.522292992	.0170070078	149574.15
.5473	1.15899146E-07	.547137792	1.62207978E-04	1399.56146
.5496	1.16261721E-07	.54958679	1.32096915E-05	113.620299
.5525	1.17191081E-07	.554931456	-2.43145601E-03	-20747.7905
.5564	1.18105855E-07	.559252324	-2.85222366E-03	-24149.7246
.559	1.18841425E-07	.562246118	-3.24611844E-03	-27314.7047
.5647	1.20308398E-07	.567305911	-2.60501115E-03	-21522.779

Muestra: B T=288.46 K= 15.31 C

Vp	Iinf	Vp verd	Vextra	Rextra
.4988	1.03050636E-07	.0680832768	.425716723	4131141.17
.5206	1.0870598E-07	.107379072	.413220928	3801271.34
.5291	1.10508439E-07	.4961152	.0429847598	388975.006
.5345	1.11566993E-07	.521431295	.0130687041	117137.728
.5385	1.12529694E-07	.534471552	4.02844803E-03	35798.978
.5437	1.14928026E-07	.55190039	-2.20039048E-03	-19146.146
.5538	1.15797041E-07	.551081689	-2.28168966E-03	-19704.2139
.5578	1.16693061E-07	.559755341	-1.65534057E-03	-16756.272

Muestra: B

T=250.39 K= 20.24 C

Vp	Inf	Vp vend	Vextra	Rextra
.4945	1.04140446E-07	.0654175488	.429082451	4120228.67
.5193	1.09324899E-07	.0893656319	.459434368	3926057.81
.5284	1.11499994E-07	.116587168	.411514832	7893759.3
.5373	1.13794122E-07	.52091344	.0164965599	144893.326
.5494	1.16820171E-07	.553082169	-3.6821866E-03	-31520.1409
.5565	1.18764326E-07	.562678502	-6.17950215E-03	-52023.2158
.5612	1.19797707E-07	.566587929	-5.38792965E-03	-44976.7337
.5692	1.21637841E-07	.572364042	-4.16404211E-03	-34335.1142

Muestra: B

T=302.98 K= 19.73 C

Vp	Inf	Vp vend	Vextra	Rextra
.5422	1.17530736E-07	.535019521	7.18147849E-03	51102.9826
.545	1.18772661E-07	.541469721	4.53027632E-03	38142.4335
.5465	1.1908731E-07	.542379155	3.6208448E-03	30434.9592
.5504	1.19819712E-07	.545888025	4.51197453E-03	37656.6769
.5543	1.21104397E-07	.550459008	3.84099196E-03	31716.3709

Muestra: B

T=312.06 K= 39.91 C

Vp	Inf	Vp vend	Vextra	Rextra
.4747	1.00008325E-07	.0651366911	.409563309	4095291.74
.5331	1.15717859E-07	.534968679	-1.86867845E-03	-16148.5745
.5395	1.16826422E-07	.539546419	5.35808836E-05	458.63669
.5462	1.19035216E-07	.546846336	-8.46335793E-04	-6429.7367
.551	1.2086248E-07	.551674905	-6.74905558E-04	-5584.66912
.5555	1.23090227E-07	.55685497	1.45024753E-05	117.819876

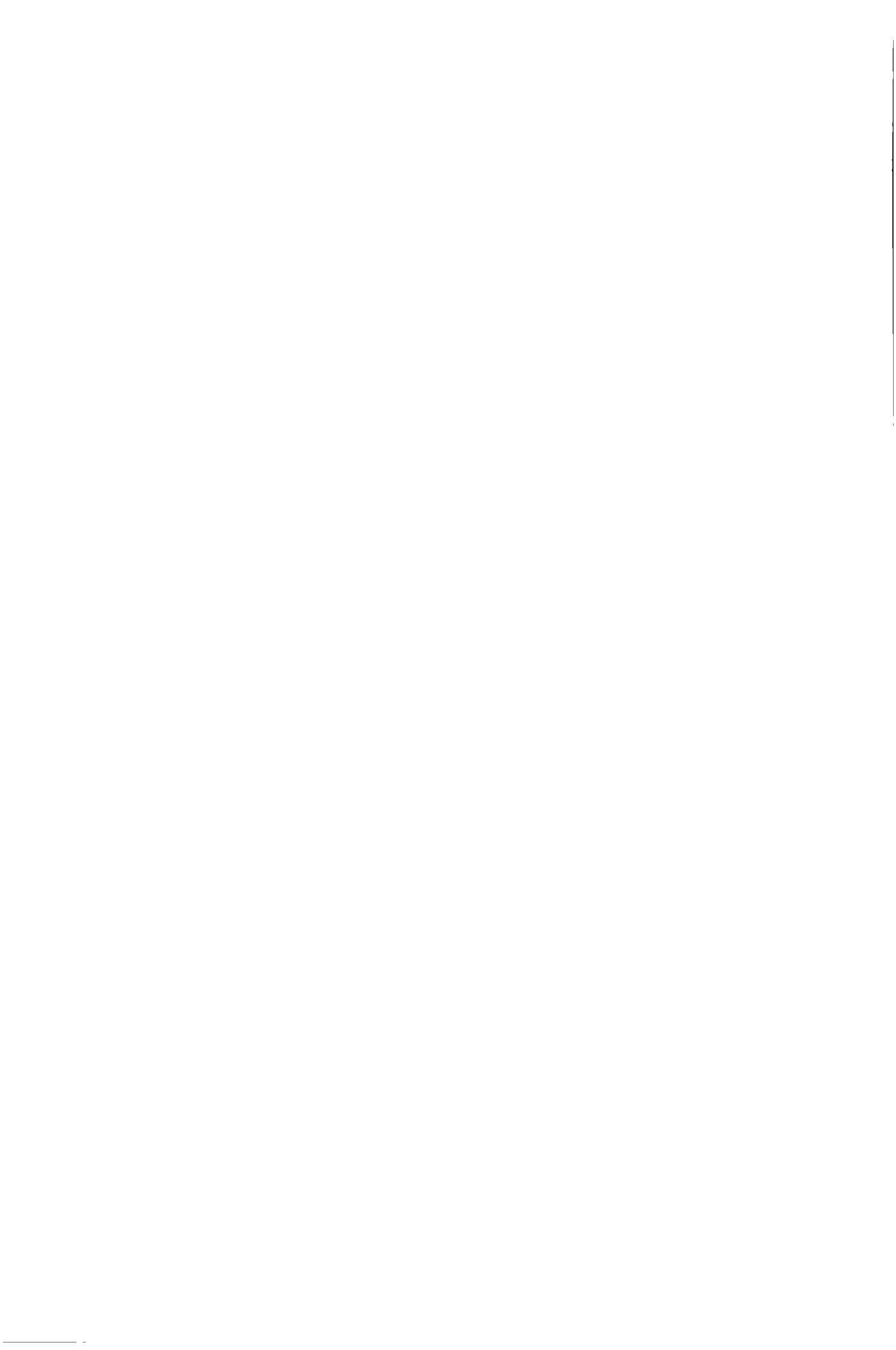
Muestra: B

T=317.03 K= 43.88 C

Vp	Inf	Vp vend	Vextra	Rextra
.5312	1.15092936E-07	.50655935	.02444064	212149.252
.5355	1.17751615E-07	.521681536	.012213464	103764.726
.5394	1.19022713E-07	.532918493	7.33151599E-03	62013.7174
.5445	1.20658512E-07	.54091431	3.69566974E-03	30495.9053
.5579	1.25030215E-07	.554087117	3.71288333E-03	28695.6387
.5631	1.23047306E-07	.54852979	4.47006077E-03	36322.652

CAPITULO IV

Determinación de la conductividad iónica



IV.1 Método de impedancia compleja

IV.1.1 Introducción

Una celda electroquímica general, consiste en una serie de materiales puestos en contacto, de los cuales al menos uno debe tener conducción predominantemente iónica. En algún lugar de la cadena, quedarán formados 2 o más electrodos, definidos como interfases más o menos localizadas donde se produce el cambio de conductividad iónica a electrónica o viceversa. La relación general entre la diferencia de potencial total entre los extremos de la celda electrolítica y la corriente es de la forma [49-50]:

$$\Delta \psi(I) = E_t + R_e I + |\eta_a(I)| + |\eta_c(I)| \quad (4.1)$$

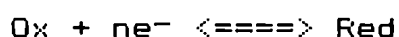
E_t = diferencia de potencial termodinámica

R_e = resistencia del electrolito

$\eta_{a,c}$ = sobrepotenciales anódicos y catódicos

I = corriente eléctrica total

El origen de estos sobrepotenciales se encuentra en el hecho de que la transferencia de carga se produce al final o entre una serie de fenómenos elementales más o menos acoplados. Así la reacción de transferencia de carga en la interfase



se verá afectada desde el punto de vista cinético por los procesos que determinan las concentraciones de Ox y Red en la interfase. Por lo tanto la velocidad de una reacción electroquímica no depende sólo de la cinética de transferencia de carga. Los procesos que pueden acompañarla son por ejemplo: transporte de especies reactivas en el seno del electrolito o del electrodo pudiendo estar asociados a reacciones químicas en el seno de las fases; adsorción de especies reactivas sobre el electrodo; reacciones químicas y electroquímicas en las interfases.

Desde hace aproximadamente dos décadas, se utilizan en electroquímica acuosa métodos de relajación y de estado estacionario para estudiar estos fenómenos por separado. Más recientemente, han comenzado a utilizarse en electroquímica de sólidos [51-61].

En este trabajo se ha aplicado principalmente la técnica de "Impedancia Compleja" (IC) cuya principal ventaja es que procesos con tiempos de relajación comprendidos en un rango amplio son accesibles en una sola medición. Básicamente la técnica consiste en representar en el plano complejo los valores de impedancia para una serie de frecuencias que comprende en general unas cinco, seis o más décadas. Del diagrama así obtenido puede obtenerse información de los procesos de electrodos, o de volumen.

La figura IV.1 muestra esquemáticamente el resultado de un diagrama "ideal" de I.C. En primer lugar vemos que uno de los cortes del diagrama con el eje real corresponde a la resistencia del electrolito R_e , proveyendo el método una manera de determinar la conductividad del electrolito. La parte del diagrama de la derecha, correspondiente a frecuencias bajas representa los fenómenos de electrodos. Vemos entonces, que el método, debidamente adaptado provee información tanto de volumen como de las interfaces.

Matemáticamente, tenemos para la impedancia:

$$Z = \frac{V_o e^{j\omega t}}{I_o e^{j(\omega t + \phi)}} = Z_o e^{-j\phi} \quad (4.2)$$

Las mediciones muestran que tanto Z_o como ϕ son funciones de la frecuencia ω , de tal manera que al ir variando esta última el vector impedancia describe en el plano complejo una curva característica. Lo que es más importante aún, es que en general los distintos procesos que afectan la conductividad contribuyen de manera importante a la impedancia a frecuencias diferentes. Esto es lo que permite en definitiva separar los efectos propios de la red del cristal de los de borde de grano y de los electrodos. En otras palabras, puede medirse la conductividad del electrolito de manera independiente de su estado de compactación y de la polarización de la celda.

En general, los componentes geométricos de un diagrama o figuras características, consisten en semicírculos (con el centro desplazado del eje real) y rectas con distintos valores de pendiente positiva posibles. Más adelante se verá esto con más detalle. Los semicírculos aparecen asociados a un modelo de circuito equivalente RC o RL en paralelo. La figura IV.2 muestra semicírculos, sus circuitos equivalentes y el punto correspondiente al tiempo de relajación o frecuencia característica. Se muestra asimismo el aspecto del diagrama de una impedancia de Warburg en un amplio rango de bajas frecuencias (más de tres décadas).

IV.1.2 Interpretación de los datos experimentales

Por supuesto, no siempre se obtiene un gráfico "prolijo" como el mostrado en la figura IV.1. Surgen en la práctica una serie de problemas de interpretación de los datos que pueden sintetizarse en:

- i) reconocimiento e identificación de los semicírculos.
- ii) depresión de los semicírculos.
- iii) superposición de elementos geométricos
- iv) determinación de un modelo de circuito equivalente y ajuste de sus parámetros.
- v) interpretación física del modelo.

A continuación, analizaremos brevemente cada uno de estos aspectos de la E.I.C.

i) Reconocimiento e identificación de los semicírculos: difícilmente un solo equipo de medición cubra la totalidad del rango de frecuencias que permita obtener el diagrama completo. Así, puede suceder que aparezca un solo semicírculo correspondiendo entonces su identificación. En términos generales, la ventana de observación (línea punteada en la figura IV.1) se mueve de izquierda a derecha a medida que aumenta la temperatura.

En el caso de un semicírculo intragranular, su intersección con el eje real variará proporcionalmente con la longitud de la muestra y de forma inversamente proporcional a su sección, dando un método de identificación. Asimismo, las propiedades en volumen dependen linealmente (dentro de valores razonables) de la amplitud de la señal aplicada, contrariamente a los fenómenos de electrodo que son fuertemente afectados. Así, la identificación de los semicírculos puede realizarse mediante la variación o medición de alguno de los parámetros siguientes:

- temperatura
- longitud de la muestra
- presión parcial de un gas (electrodo de tres fases)
- amplitud de la señal
- medición de ω_0 (frec. característica del s.c.)

ii) Depresión de los semicírculos: la figura IV.3.c muestra un semicírculo como los obtenidos experimentalmente, donde se ve el significado del parámetro α . Aún no existe acuerdo sobre el origen de este fenómeno. Comentemos sin embargo que dos semicírculos con frecuencias RC muy parecidas originan un semicírculo deprimido. En base a esto, algunos investigadores han sugerido que la depresión podría ser atribuida a una dispersión de dichas frecuencias características alrededor de un valor medio [62]. R. D. Armstrong relaciona la presencia de este parámetro con la rugosidad del electrodo [63]. La expresión matemática de estos semicírculos es:

$$Z = R_1 + \frac{R_2 - R_1}{1 + (j\omega/w_0)^{1-\alpha}} \quad (4.3)$$

con $w_0 = 1/[(R_2 - R_1) \cdot C]$ (ver figura IV.3)

iii) Superposición de elementos geométricos: cuando los fenómenos típicos de los procesos del electrolito y o de las interfaces tienen frecuencias características que difieren en un orden de magnitud, se hacen evidentes las superposiciones de los elementos geométricos. La figura IV.3.a y b muestra dos ejemplos de superposiciones, la primera entre dos semicírculos y la segunda entre un semicírculo y una recta. En el caso de la recta, puede definirse una frecuencia característica de la misma considerando que se trata del arco de un semicírculo muy grande [64]. Para valores grandes de R_1 y frecuencias $\gg w_0$, la fórmula (4.3) puede aproximarse por una recta:

$$Z = R_1 + (j\omega/w'_0)^{-(1-\alpha)} \quad (4.4)$$

$$\text{con } w'_0 = w_0 (R_2 - R_1)^{[1/(1-\alpha)]} \quad (4.5)$$

Si hay buenas razones para pensar que se trata de dos semicírculos, pueden utilizarse métodos matemáticos iterativos para su separación. Normalmente, el método del compás no es satisfactorio. Lo mismo puede decirse del semicírculo y la recta. En el caso de tener una superposición muy acentuada, puede determinarse si se trata de un solo semicírculo analizando la distribución de los puntos sobre el diagrama en función de la frecuencia (ver Apéndice I).

iv) Determinación del circuito equivalente: los circuitos equivalentes que pretenden representar el comportamiento de la celda, tienen como elementos básicos a capacidades, inductancias, resistencias e impedancias difusionales (impedancias de tipo Warburg). Los problemas de inducción que pueden aparecer en las mediciones a altas frecuencias proceden del instrumento y del conexionado. A bajas frecuencias aparecen en procesos de electrodos toda vez que hay una desaparición gradual de un impedimento.

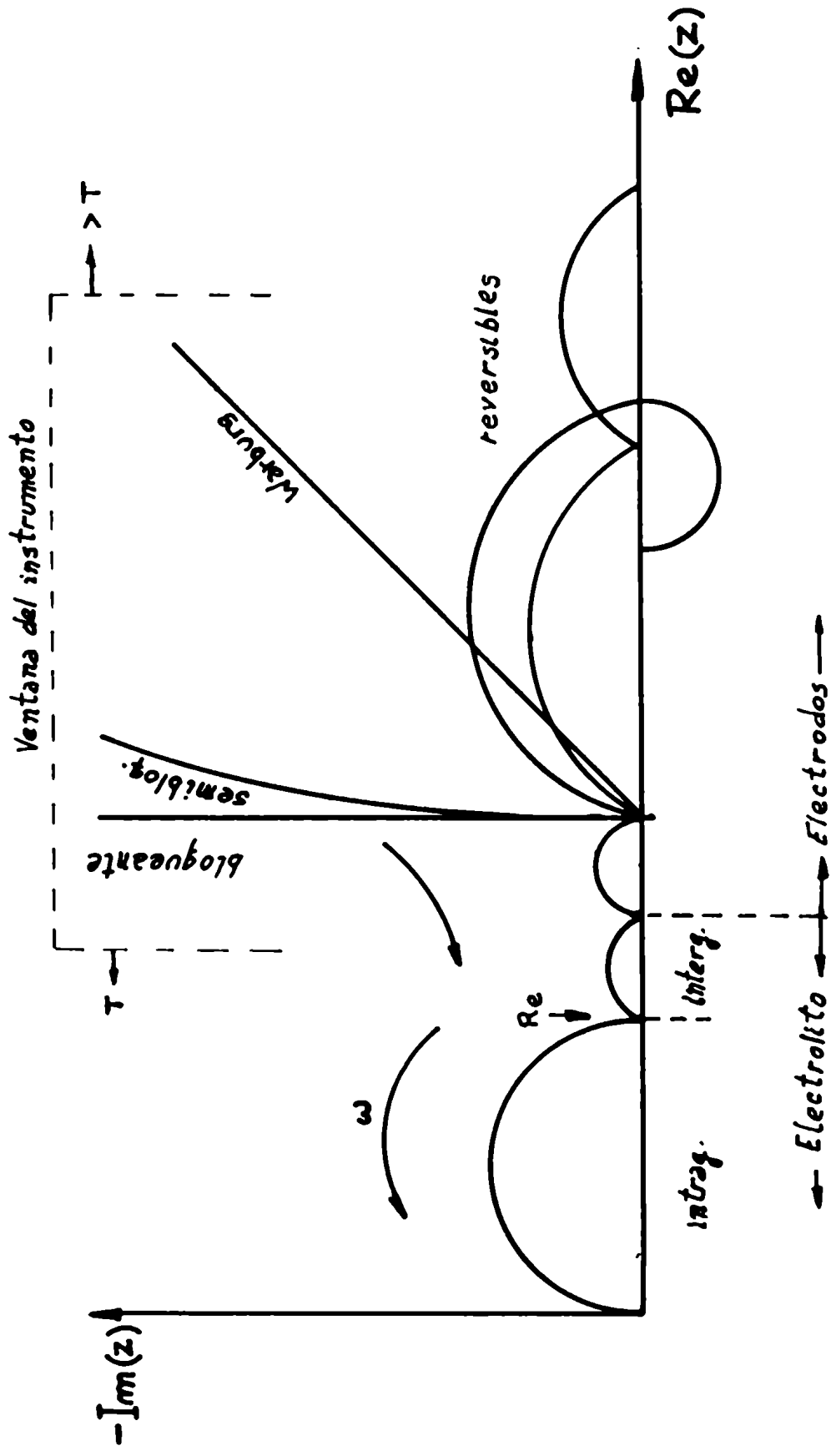
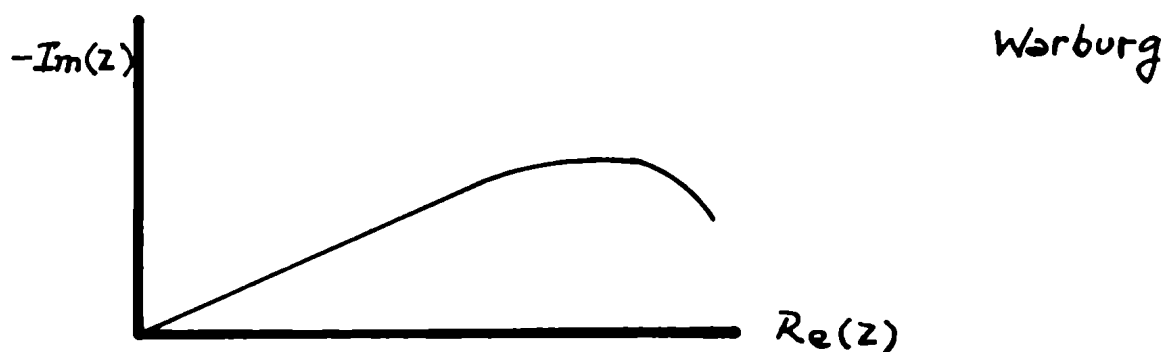
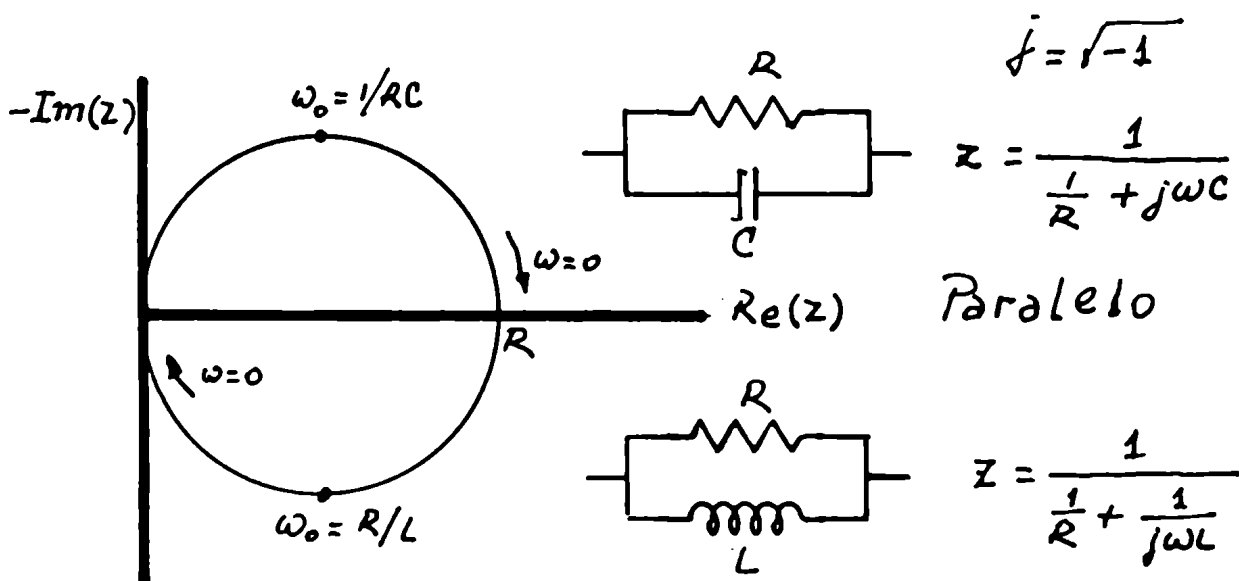
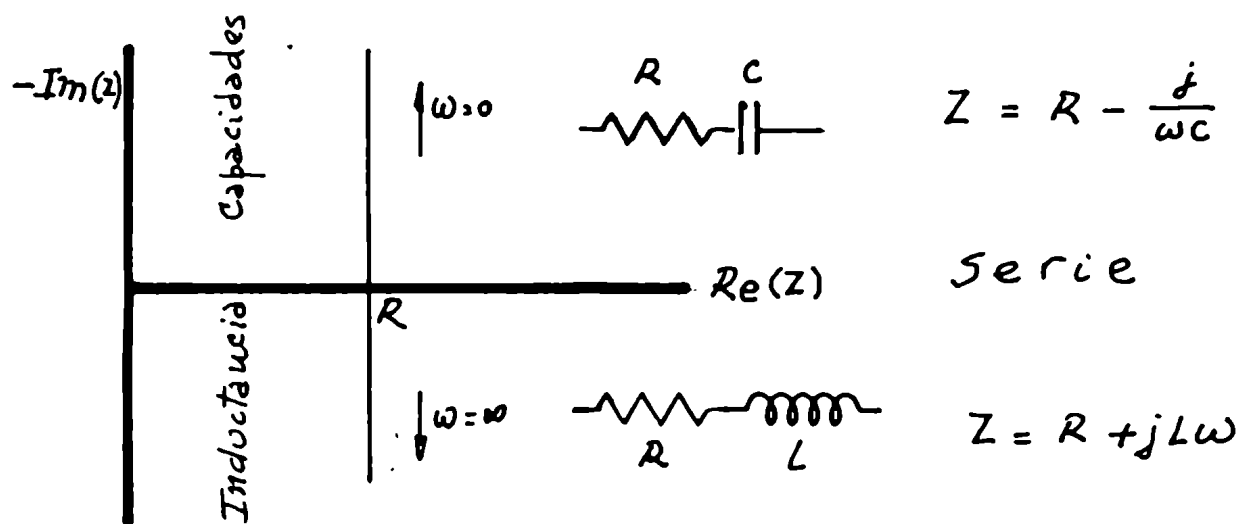


Figura IV 1: Esquema de distintas formas usuales de diagramas de impedancia

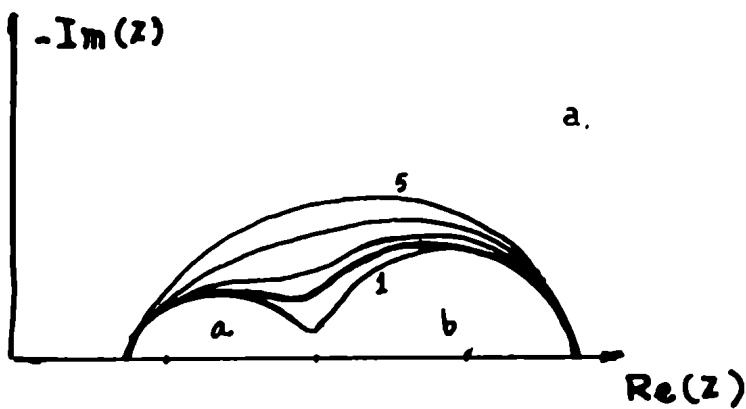




$$Z_w = R_w(1+i) \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Fenómeno limitado por difusión}$$

$$Z_{Lw} = Z_w \cdot \text{th}[\delta \sqrt{i\omega/D}] \quad \text{Difusión en una capa delgada}$$

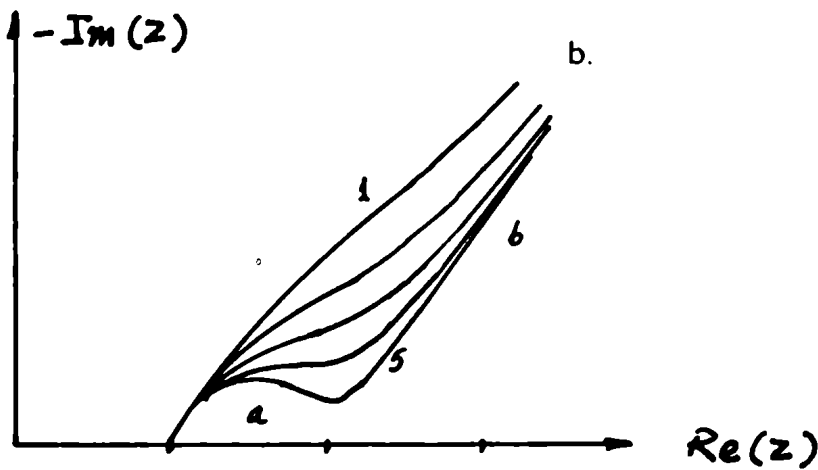
Figura IV.2: Circuitos eléctricos asociados a algunos diagramas de impedancia usuales



$\omega_{0,a} = 1 \text{ kHz}$

$\omega_{0,b}$	1:	1 Hz
	2:	10
	3:	30
	4:	100
	5:	300

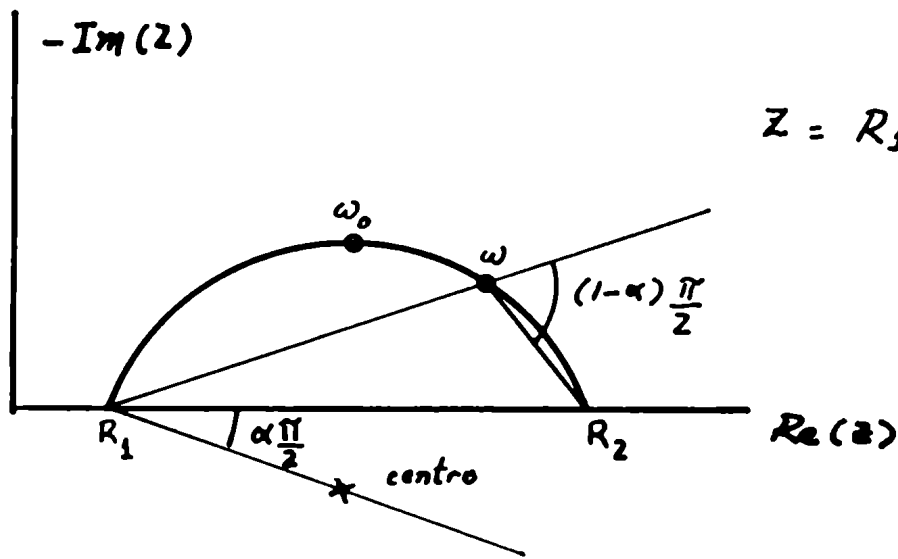
Superposición de dos semicírculos



$\omega_{0,a}$	1:	300 Hz
	2:	1000
	3:	3000
	4:	10000
	5:	100000

$\omega_{0,b} = 1 \text{ MHz}$

Superposición de un semicírculo y una recta



$$Z = R_1 + \frac{R_2 - R_1}{1 + (j\frac{\omega}{\omega_0})^{(1-\alpha)}}$$

$$\omega_0 = \frac{1}{C(R_2 - R_1)}$$

Figura IV 3

resistencia	$Z=R$	
inductancia	$Z=j\omega L$	
capacidad	$Z=(j\omega C)^{-1}$	(4.6)
Warburg	$Z=(R_w/\sqrt{\omega})(1-j)$	
	(R _w : constante de Warburg)	
Warburg generalizado o elemento de fase constante	$Z=A(j\omega)^{-n}$	$0 < n < 1$

v) Interpretación física del modelo: la incorporación de los elementos mencionados en iv) para formar el circuito equivalente, está dirigida por argumentos físico-químicos. En algunos casos sucede que para ajustar los datos experimentales es necesario agregar componentes que deben ser interpretados teóricamente a posteriori. Aunque básicamente pueden utilizarse los conceptos de la electroquímica de líquidos, los electrolitos sólidos suelen requerir obviamente interpretaciones propias. En términos generales, la celda de estudio está compuesta por alguna combinación de los siguientes tipos de electrolitos y electrodos:

Electrolitos	Electrodos
Cristal simple	Perfectamente bloqueantes
Polvo comprimido	Parcialmente bloqueantes
Sinterizado	Reversibles

IV.2 Parte experimental

IV.2.1 Tipos de celda

- Dos electrodos

En este tipo de celdas, la impedancia es medida entre dos electrodos iguales colocados en los extremos de la muestra compactada. Los electrodos hechos a partir de material en polvo, se compactan usualmente junto con el electrolito. Los electrodos de chapa laminada y pulida, se apoyan sobre las bases de la muestra de electrolito. Usualmente se sueldan directamente a ella los colectores de corriente. En ambos casos, la pastilla es colocada en un portamuestras de bronce con tornillos y resortes que sujeta los colectores de corriente (figura IV.6).

Las mediciones de conductividad con electrodos de mercurio amalgamado se realizaron como lo muestra la fig. IV.4. Dos tubos de vidrio con un diámetro interno levemente superior al de la pastilla son unidos, una vez colocada la pastilla en uno de ellos. La fijación se realiza con cinta adhesiva. Por ambos extremos se vuelca la amalgama cuidando que no quede aire entre la pastilla y el líquido. Los colectores de corriente son de alambre de platino. Se utilizó mercurio Carlo Erba grado RPE para preparar la amalgama siguiendo el método descrito en [77]. Las mediciones con dos electrodos se utilizaron fundamentalmente para la determinación de la conductividad. El diagrama de impedancia incluye simultáneamente la impedancia de ambos electrodos.

- Tres electrodos

Cuando se está interesado en mediciones de impedancia de electrodos, es conveniente utilizar una celda de este tipo para evitar deformaciones del diagrama de impedancia por diferencias entre los electrodos de los extremos supuestamente iguales. Pero fundamentalmente se utiliza esta disposición cuando se desea estudiar la interfase polarizada. La celda consiste en primer lugar de un electrodo denominado "de trabajo" que es el que se desea estudiar. Un segundo electrodo es el "contraelectrodo". Entre estos dos se hace circular la corriente de polarización. El tercer electrodo, denominado "de referencia", permite medir la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrolito y se colocan lo más cerca posible uno del otro para minimizar la caída óhmica en el electrolito. El electrodo de referencia permite así efectuar el control de realimentación para trabajar en modo "potenciostático" (diferencia de potencial entre referencia y trabajo constante) o "galvanostático" (corriente en la interfase constante).

Según las circunstancias se utilizaron diferentes disposiciones (ver figura IV.5). Cuando el electrodo de trabajo se formaba por compactación del material (Ag,C -grafito Foliac) se prefirió la disposición (i). Se compacta suavemente una pastilla de electro-

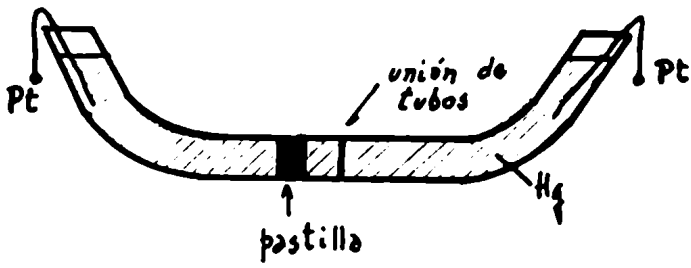


Figura IV 4

Celda de dos electrodos de mercurio.

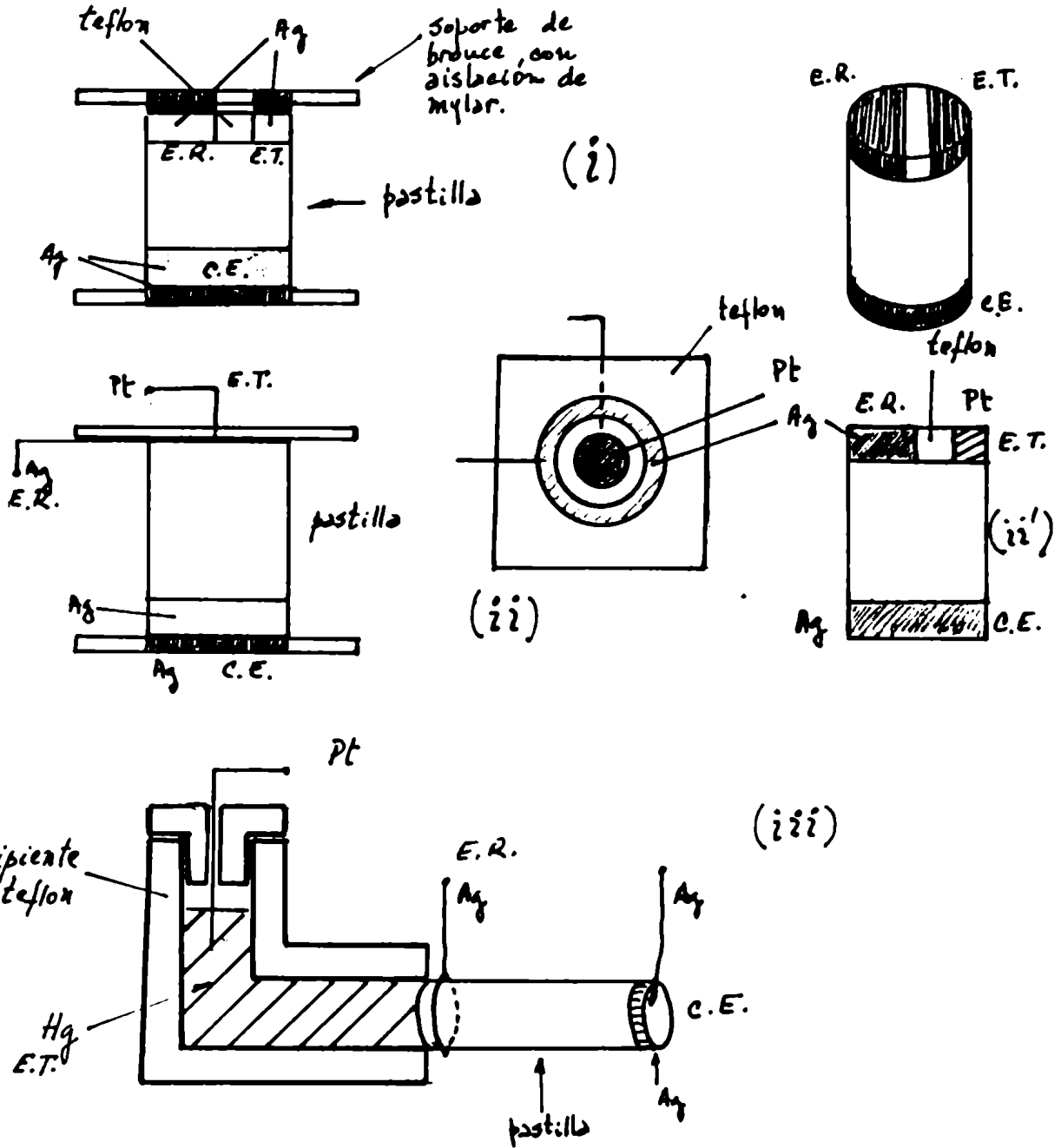


Figura IV5
Celdas con tres electrodos.

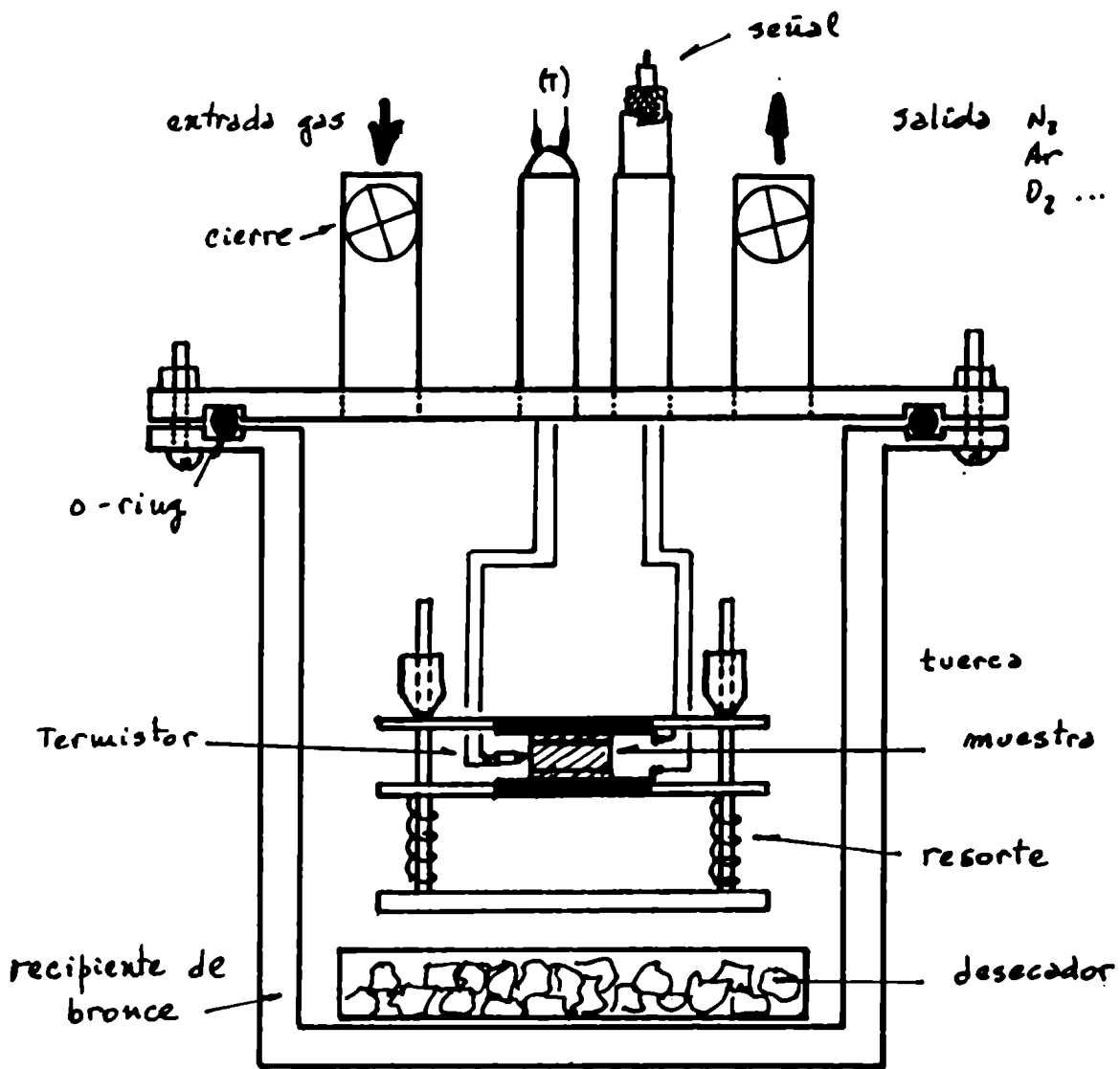


Figura IV 6

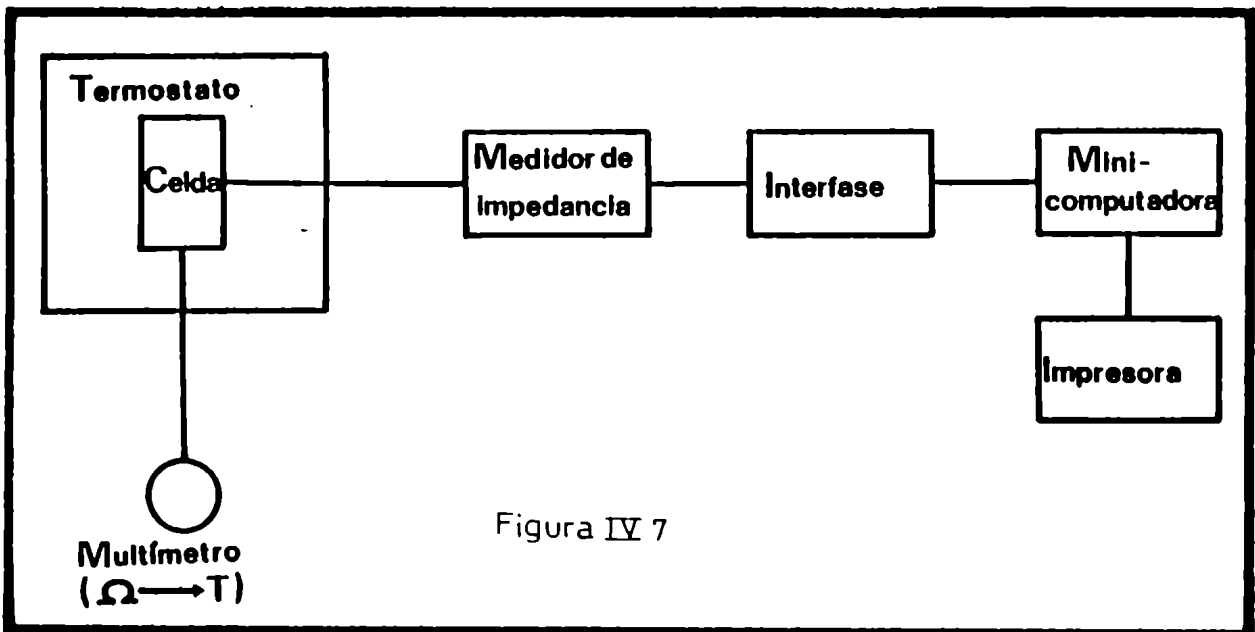


Figura IV 7

lito junto con el contraelectrodo. Sin sacarla del pastillero, se le coloca sobre la otra cara el separador de teflon (cortado de una pastilla de teflon en polvo compactado en el mismo pastillero). A un lado y otro del separador se vierte el polvo de Ag (electrodo de referencia) y el polvo de C o Ag (electrodo de trabajo). El conjunto así formado es compactado a la presión definitiva (usualmente 4 ton.cm^{-2}).

Para el caso de tener como electrodo de trabajo chapa metálica (Ag, Pt, Ta) se usó la disposición (ii) o (ii'). Los electrodos concéntricos o las planchas de metal se pegan sobre un soporte de teflon que es apoyado sobre la base libre del cilindro. Se utilizó chapa de Ag de 0,1 mm de espesor pulida con pasta de diamante de 0,5 μm .

Por último, en el caso del electrodo de amalgama líquida de mercurio se utilizó el dispositivo (iii). El electrodo de referencia es un alambre de plata que rodea al electrolito y colocado cerca del extremo en contacto con mercurio. La pastilla de electrolito entra con justeza en el recipiente de teflon en el que se vierte el mercurio. Los colectores de corriente eran de alambre de platino.

En todos los casos, los portamuestras se colocaron en celdas como la de la figura IV.6, que permite por una parte controlar la temperatura de la muestra sumergiendo este recipiente en un baño termostático y por otra controlar su atmósfera mediante un flujo de gas inerte seco. Este recipiente funciona además como caja de Faraday. El sellado de la tapa se realiza con un o-ring y va atornillada al vaso.

IV.2.2 Instrumental

Para la medición de impedancia, se dispuso de dos equipos diferentes:

i) Medidor de impedancia vectorial Hewlett-Packard 4800 A y ii) Analizador de Respuesta en Frecuencia (A.R.F.) Solartron 1250 junto con la Interfase Electroquímica (I.E.) Solartron 1286. Si bien el primero es muy limitado en cuanto a las posibilidades de variación de las condiciones de medición, probó ser muy útil en el rango de altas frecuencias no cubierto por el segundo en las mediciones de conductividad.

i) Medidor de Impedancia Vectorial HP 4800 A.

Este instrumento permite una medida directa del módulo y la fase de la impedancia entre 5 Hz y 500 kHz. Para impedancias comprendidas entre 1Ω y $1 \text{ k}\Omega$ el equipo hace pasar una corriente constante por la celda. Entre $1 \text{ k}\Omega$ y $10 \text{ M}\Omega$ el equipo aplica una diferencia de potencial constante. El nivel de señal aplicada es de 2,7 mV rms entre 1Ω y $1 \text{ k}\Omega$ y aproximadamente igual a este

valor hasta $10 \text{ k}\Omega$. Las señales de corriente y voltaje son filtradas y convertidas en pulsos en circuitos de trigger tipo Schmitt. Los pulsos van a un detector de fase binario cuyo voltaje de salida es proporcional a la diferencia de fase entre los dos canales.

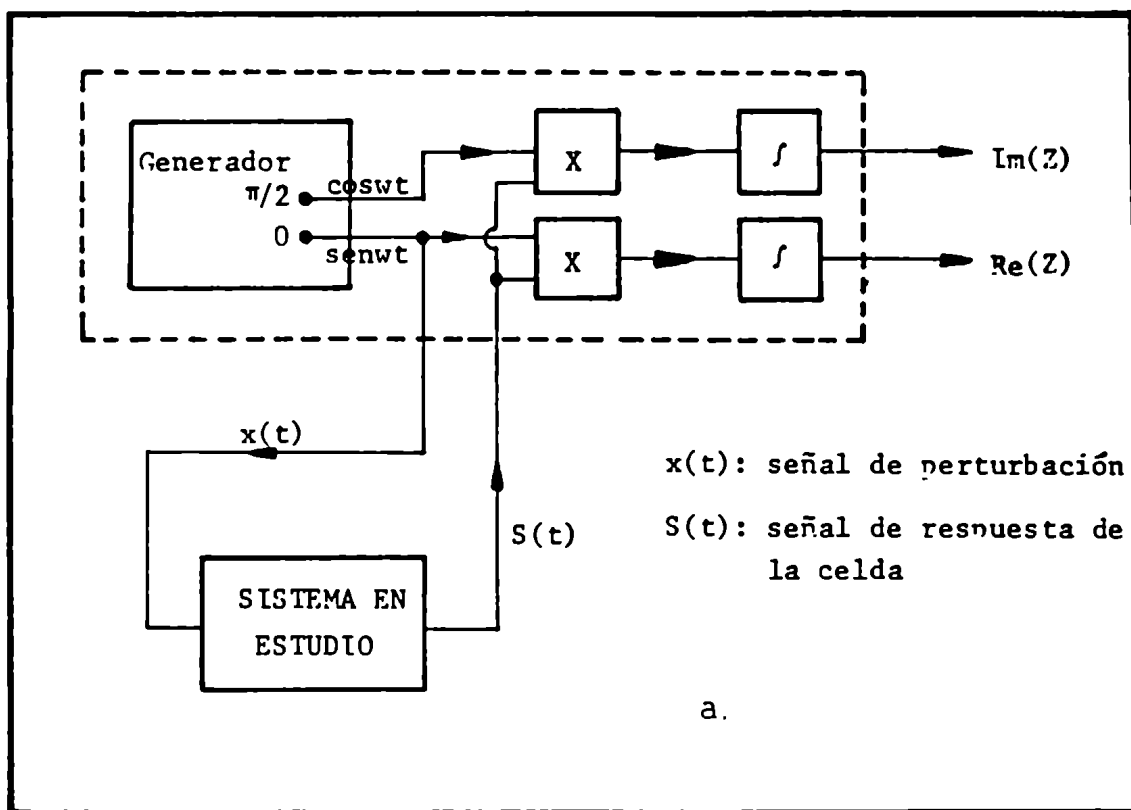
Para la medición se utilizaron las salidas analógicas conectadas a un convertidor analógico-digital (8 bits) conectado a una computadora Apple II Plus. Luego de las calibraciones de rutina, se media la impedancia efectuando 100 mediciones automáticas de $|Z|$ y de ϕ a cada frecuencia, promediando los valores. Salvo el cambio de frecuencia, el resto de las operaciones se realizaron mediante un programa en lenguaje BASIC con el cual se hacían además los archivos correspondientes.

El procedimiento de promediado permitió medir a frecuencias menores de 20 Hz donde las agujas (en especial la de fase) oscilan alrededor del valor de la medición.

ii) Analizador de Respuesta en Frecuencia Solartron 1286 Interfase Electroquímica Solartron 1286

Estos instrumentos en combinación son particularmente apropiados para el estudio de sistemas electroquímicos a bajas frecuencias. La frecuencia del generador del ARF va desde 65,5 kHz hasta 0,1 mHz. El barrido de frecuencia es programable (logarítmico o lineal) y los datos son almacenados en memoria y o enviados a un controlador (en nuestro caso Apple II-e con una interfase paralela GPIB IEEE 488). Puede generar ondas sinusoidales o cuadradas de amplitud variable (10 mV a $\sim 10 \text{ V}$). El sistema de medición se basa en los métodos de análisis de correlación [65-66]. El sistema en estudio es estimulado con una onda sinusoidal y la respuesta (figura IV.8.a) correlacionada con dos señales de referencia a saber el seno y el coseno a la frecuencia de interés. Estos productos son integrados sobre un número entero de ciclos para dar la componente real e imaginaria. Esta integración sobre un número entero de ciclos asegura el rechazo de las componentes armónicas y filtro de ruido. Si la señal de respuesta representa en un canal el potencial de la celda y en el otro la corriente, puede medirse la impedancia. La interfase electroquímica provee las salidas y entradas apropiadas para el ARF y las características de control dadas por su potencióstato - galvanostato.

La figura IV.8.b esquematiza el dispositivo de medida ARF, celda e IE y la figura IV.7 un diagrama en bloque del sistema de medición.



Principio de funcionamiento del A.R.F.

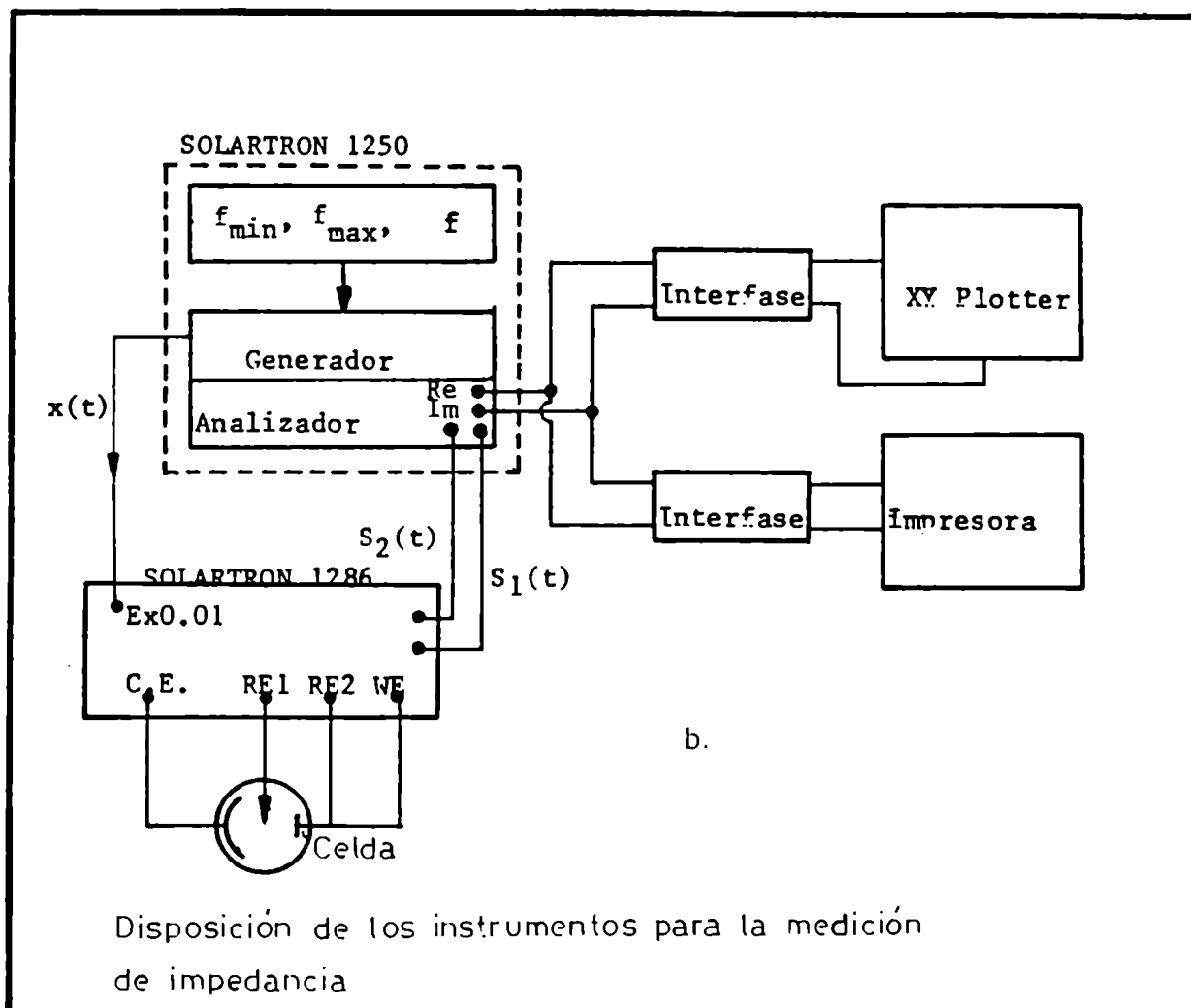


Figura IV.8

IV.3 Medición de conductividad iónica del electrolito sólido $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$

La determinación de la conductividad iónica (σ_i) y de la energía de activación (E_a) puede utilizarse como parte de la caracterización del material, así como también para la determinación de los números de transporte t_{e-} y t_i . Así como ocurre en el caso de otros electrolitos sólidos, los valores de conductividad iónica aportados por la literatura no son concordantes. En el caso de este material se encuentran diferencias de más del 30%. Así, tenemos:

	σ_i [S.cm^{-1}]	E_a [eV]
Takahashi y col. [28]	i) 0,019	0,17
El-Gemal y col. [34]	ii) 0,0145	0,18
	iii) 0,0148	0,21
Minami [48]	iv) 0,012	-
Angell [67]	v) 0,015	-

todos a 25 °C.

Los valores ii) están calculados a partir de $\ln(\sigma)$ vs. $1/T$ y los de iii) de $\ln(\sigma \cdot T)$ vs. $1/T$. La primera referencia mide la conductividad con un puente de corriente alterna a 1kHz y la segunda con un impedancímetro HP 4800A como el empleado en este trabajo pero a una frecuencia de 1 kHz. La diferencia entre las energías de activación entre i) y ii) es de 0,015 eV (350 cal.mol⁻¹) que representa un acuerdo aceptable.

IV.3.1 Mediciones preliminares

Se realizó un barrido de temperatura sobre una muestra cilíndrica del tipo:



Los electrodos se hicieron mezclando partes iguales en peso de Ag en polvo malla 200 y electrolito. La muestra se prensó a aproximadamente 1800 kg.cm^{-2} . El cilindro correspondiente al electrolito tenía una altura de 1,59 mm obteniéndose un factor geométrico (l/S) igual a $0,779 \text{ cm}^{-1}$. Las mediciones se efectuaron en el rango completo de frecuencias del impedancímetro HP 8400A (550 kHz a 5 Hz). Las figuras IV.9.a, b, c y d, muestran los diagramas de impedancia a distintas temperaturas. De los mismos se destaca un semicírculo muy deprimido a altas frecuencias. Debido al corrimiento de la ventana con la temperatura, este semicírculo va desapareciendo a medida que esta aumenta. El corte de la izquierda de este semicírculo con el eje real representa en principio la resistencia del electrolito (R_e). Vemos que en este caso, debido a la limitación que presenta el equipo en cuanto a su máxima frecuencia, la determinación de R_e es imprecisa al menos a estas temperaturas.

Una estimación de las resistencias de corte con un compás nos da los valores de la Tabla IV.1 donde encontramos una conductividad a 25°C de $\sigma_1=0,014 \text{ S.cm}^{-1}$. La energía de activación de un diagrama $\ln(\sigma)$ vs $1/T$ nos da un valor de 0,177 eV. Como vemos, tenemos una diferencia en defecto de un 7% en conductividad con respecto a la referencia [34]. Estos resultados no pudieron ser corroborados con nuevas mediciones similares, debido a que con nuevas muestras, la zona de altas frecuencias se presentaba con una gran dispersión de puntos que hacía imposible una buena determinación del corte con el eje real. Estos problemas podrían deberse a que se prensaron a presiones demasiado altas, lo cual introduce problemas de "ruido" en las mediciones de impedancia. Estas nuevas mediciones mostraron sin embargo las mismas características generales y valores similares.

Tabla IV.1

t [°C]	R_e [Ω]	σ_1 [S.cm ⁻¹].10 ⁻³
22,1	58	13,4
24,9	55	14,1
30,5	48	16,2
37,3	-	-

Si bien, para la medición de conductividad estamos interesados en uno de los cortes con el eje real, comentaremos brevemente la forma del diagrama de impedancia. El electrodo mezcla de electrolito y polvo de plata, funciona como el electrodo rugoso en electroquímica acuosa [68]. La respuesta a una señal periódica pequeña de una celda formada por dos electrodos planos entre los cuales tenemos un material policristalino, puede simularse con un circuito equivalente

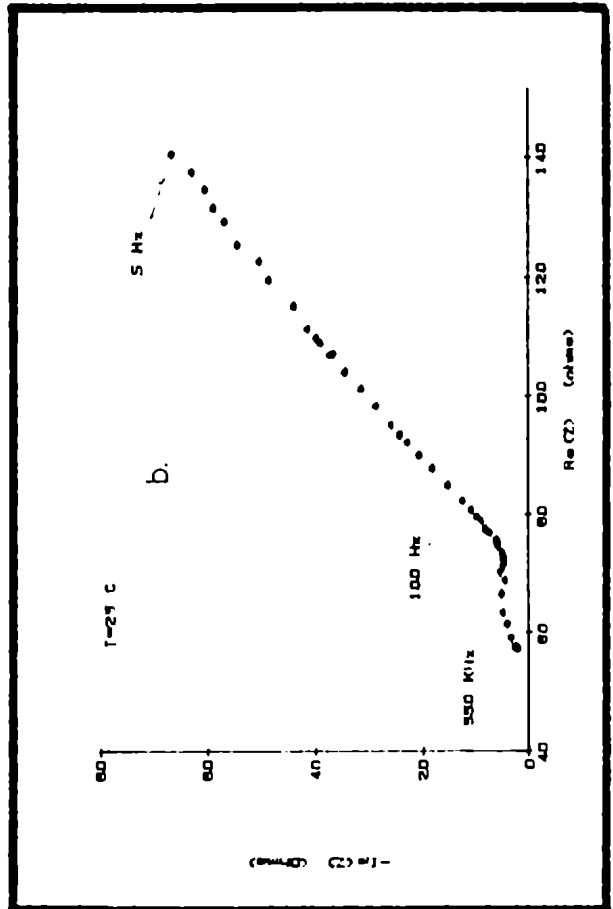
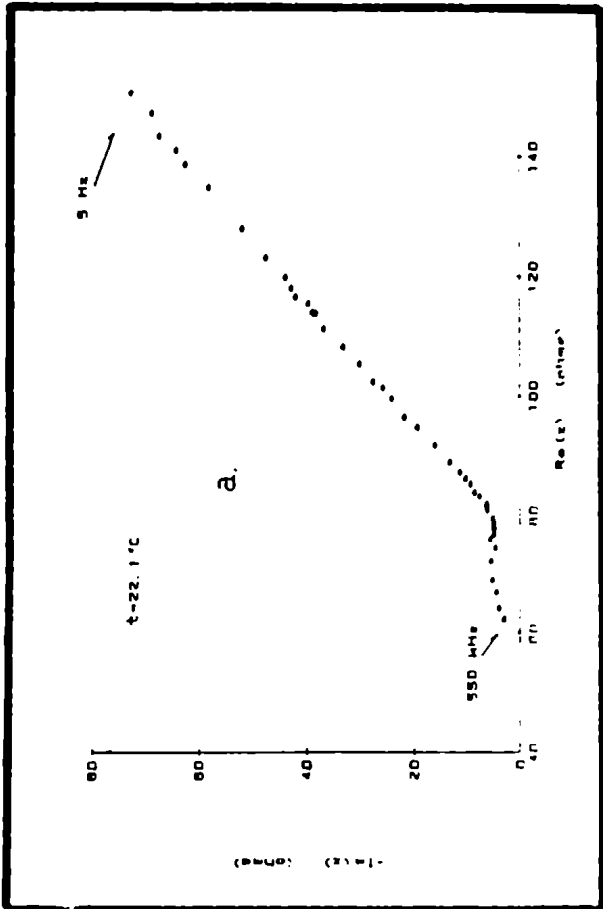
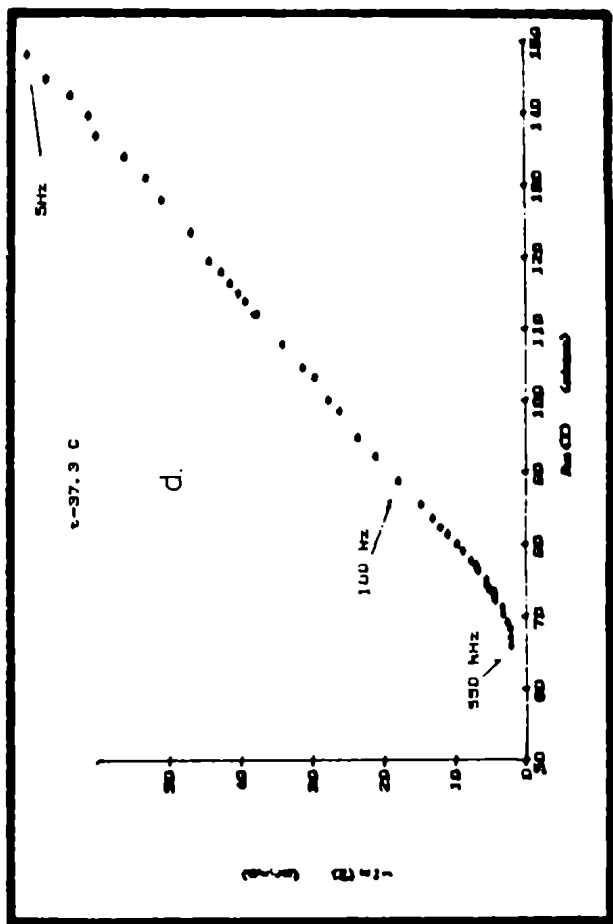
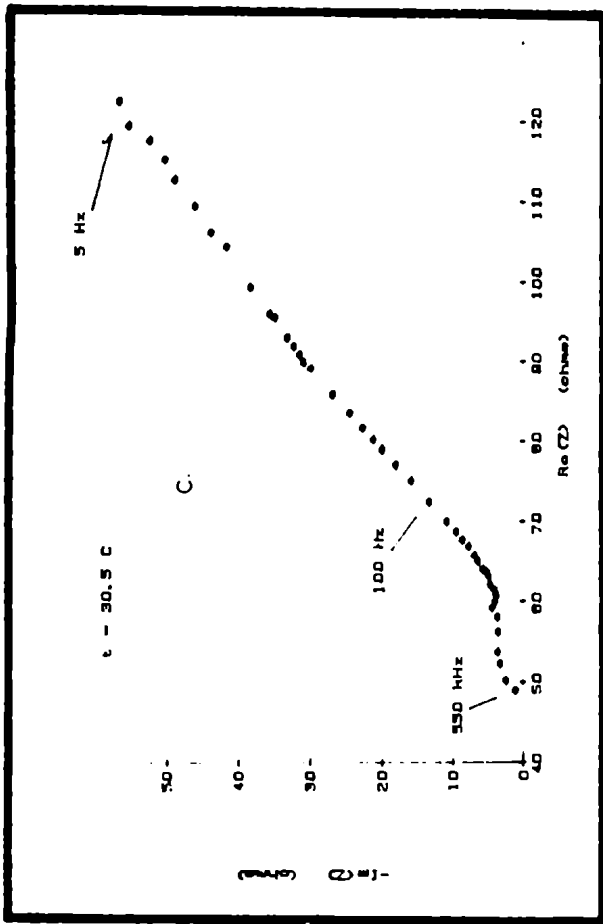
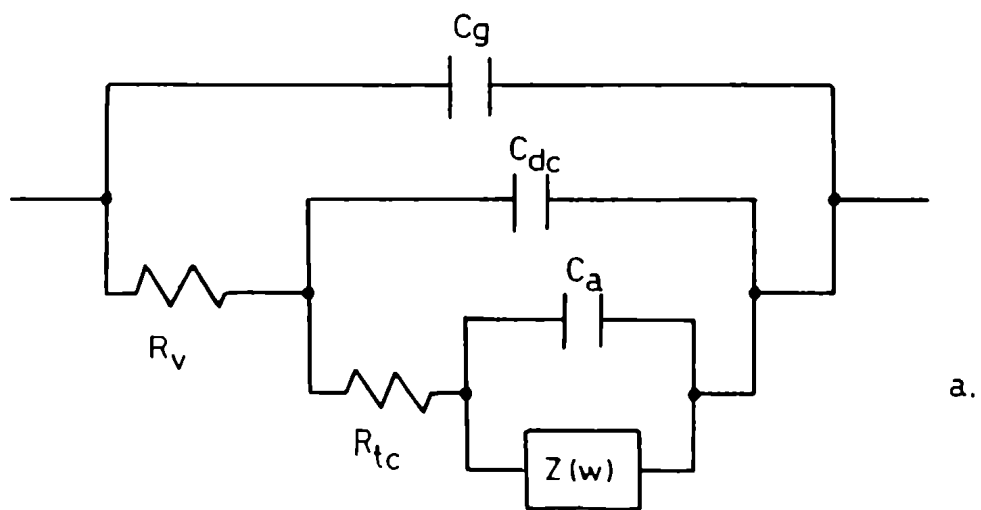
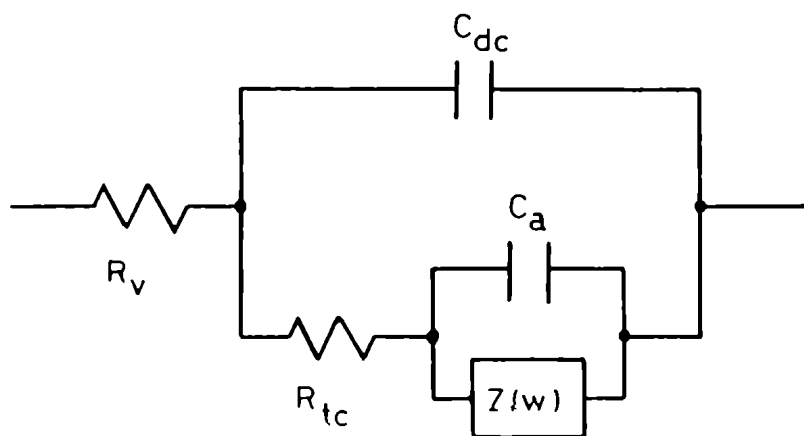


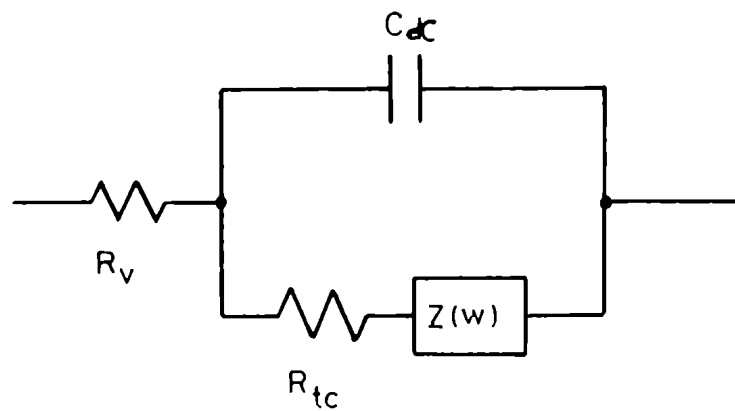
Figura IV 9



a.



b.



c.

Figura IV.10

C_g : capacidad geométrica
 R_v : resistencia de volumen (electrolito)
 R_{tc} : resistencia de transferencia de carga
 C_{dc} : capacidad de doble capa
 C_a : capacidad por adsorción de un intermediario
 $Z(\omega)$: impedancia dependiente de la frecuencia

simple como el de la figura IV.10.a [69]. En dicha figura C_g representa la capacidad geométrica; R_v puede ser identificada como la resistencia de volumen del electrolito; C_{dc} la capacidad de doble capa; R_{tc} es la resistencia de transferencia de carga en los electrodos; C_{Δ} podría estar relacionada con un intermediario adsorbido de la reacción electroquímica [70] y $Z(\omega)$ es una impedancia dependiente de la frecuencia.

El circuito mencionado, puede reducirse al de la figura IV.10.b considerando que la impedancia producida por la capacidad C_g es mucho mayor que la de la otra rama del circuito aún a las frecuencias más altas utilizadas. En efecto, si bien no se conoce la constante dieléctrica del PO_4I_4Ag , podemos considerar que será del orden de 10 o 20 por comparación con $BrAg$ y I_2Ag [70]. En el capítulo V, en base a mediciones de capacidad de doble capa, hemos encontrado un valor de 23 que corrobora esta estimación. Considerando una distancia entre electrodos de 0,1 cm y un área de 0,28 cm², obtenemos una capacidad $C_g = 5 \cdot 10^{-13}$ F que para la más alta frecuencia de nuestros instrumentos (0,55 MHz) da una impedancia de 600 k Ω mucho mayor que la que presenta la otra rama del paralelo. Por otra parte, en el caso de un electrodo mezcla, se aumenta considerablemente el flujo difusional aparente alcanzando una mayor importancia frente a la capacidad C_{Δ} en el comportamiento del circuito. Por lo tanto, el circuito se reduce al de la figura IV.10.c. Los valores a bajas frecuencias se disponen en línea recta formando un ángulo de 45° con el eje real. Tanto la parte imaginaria como la real varían con la frecuencia como $\omega^{-1/2}$ similar a la de una impedancia de Warburg. Sin embargo, un proceso difusional no es la única posibilidad para este comportamiento. Según De Levie [71-72] un electrodo bloqueante con poros en forma de canales, incisiones en forma de "V" o picaduras cónicas, también da ese tipo de dependencias con la frecuencia. Este parece ser el caso del electrodo que tratamos, teniendo en cuenta los efectos cuasibloqueantes del contacto $Ag|PO_4I_4Ag$ como veremos más adelante en este capítulo y en el capítulo V. Mediciones similares con I_2Ag y Rb muestran un comportamiento similar, a pesar de tener este electrolito una mayor conductividad iónica [73-74].

Si bien los valores hallados son razonablemente consistentes con los datos de literatura, se realizaron nuevas determinaciones. Uno de los motivos de la prosecución de este estudio fue la de asegurar que el corte con el eje real utilizado correspondiera realmente a R_{Δ} . Para ello se midieron muestras con distintos factores geométricos para ver si el corte con el eje real era proporcional al mismo. Las muestras se prensaron a 4 ton.cm⁻², presión utilizada en [34] y [28]. El estudio de diferentes muestras demostró que para longitudes del electrolito mayores que aproximadamente 1,6 mm, el corte con el eje real ya no era proporcional al factor geométrico, siendo la resistencia mayor a la esperada y tanto mayor cuanto más larga era la pastilla. Por otra parte la inspección visual de las pastillas mostraba que en estos casos la compactación no era homogénea. La conductividad aparente a 25°C de estas muestras resulta de aproximadamente $11 \cdot 10^{-3}$ S.cm⁻¹. Esto se debe a que el corte con el eje real en estos casos es el corte de la derecha del semicírculo de alta frecuencia que no aparece. La diferencia en-

tre las dos conductividades se corresponde bien con la resistencia del semicírculo que no se considera de la figura IV.9.

Antes de describir las mediciones con que se continuó el estudio, conviene discutir brevemente el problema del factor geométrico y de la resistencia de contacto.

IV.3.2 Factor geométrico y resistencia de contacto

Consideremos una muestra cilíndrica de electrolito en contacto con sus electrodos. En general, es posible que el área de contacto real entre los dos materiales no sea el área geométrica aparente. La determinación macroscópica del factor geométrico nos dará dos valores: S_A y l_A , el área de la sección transversal de la muestra y la longitud de la misma. En el caso ideal tendremos la expresión

$$R_e = \rho_{e1} \cdot (l_A/S_A) \quad (4.7)$$

donde R_e es la resistencia del electrolito (corte con el eje real) y ρ_{e1} es su resistividad. En un caso real, mediremos una resistencia R_m , tal que

$$R_m = \rho_{e1} \cdot (l_{ef}/S_{ef}) \quad (4.8)$$

l_{ef} : longitud efectiva

S_{ef} : área efectiva

que podemos reescribir como:

$$R_m = \rho_{e1} \left(\frac{l_A}{S_A} + \frac{l_e}{S_e} \right) = \rho_{e1} \left(\frac{l_A}{S_A} \right) + \rho_{e1} \cdot f_c \quad (4.9)$$

$$f_c = l_e/S_e$$

donde f_c es un término correctivo que depende de las características microscópicas del contacto.

Se presentan tres casos posibles como se ve en la figura IV.11.a, b y c según que: a) $(1/S)_{ef} = (1/S)_A$, b) $(1/S)_{ef} > (1/S)_A$ o c) $(1/S)_{ef} < (1/S)_A$. De la pendiente de las rectas obtenemos ρ_{e1} .

Si el factor f_c es independiente de la temperatura, la resistencia de contacto dependerá de la temperatura como ρ_{e1} y a partir de un diagrama $\ln(R_c)$ vs $1/T$ encontramos la energía de

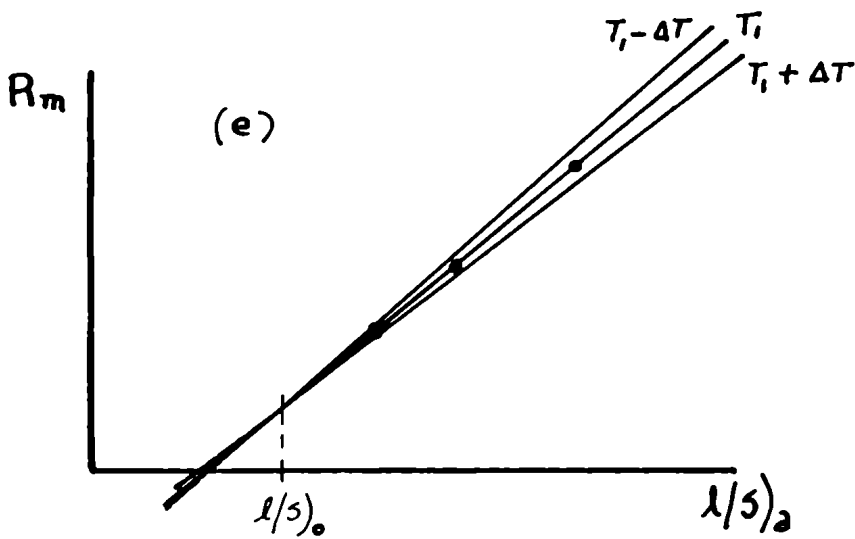
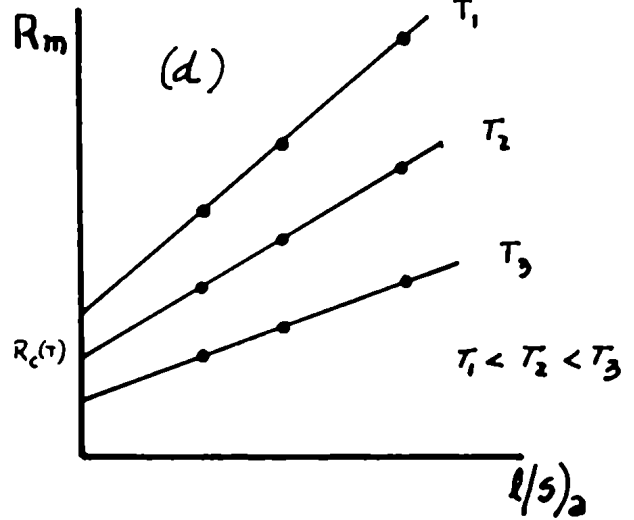
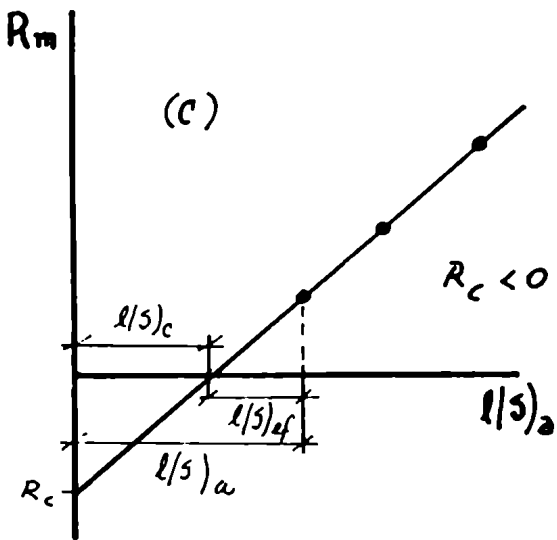
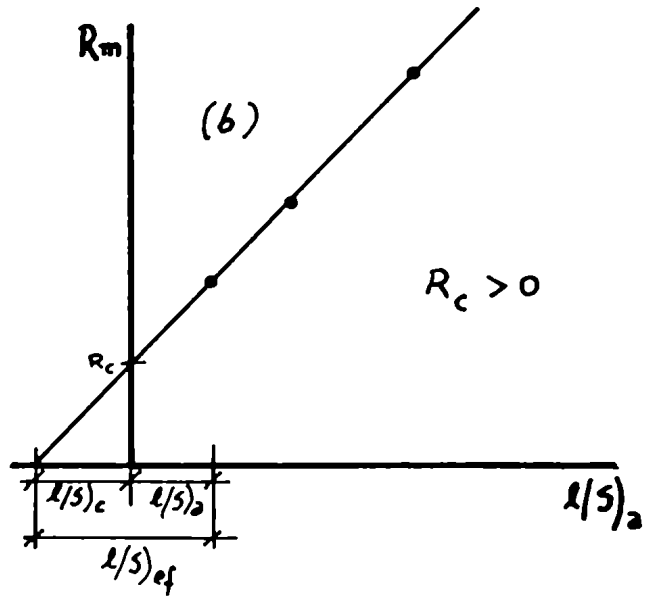
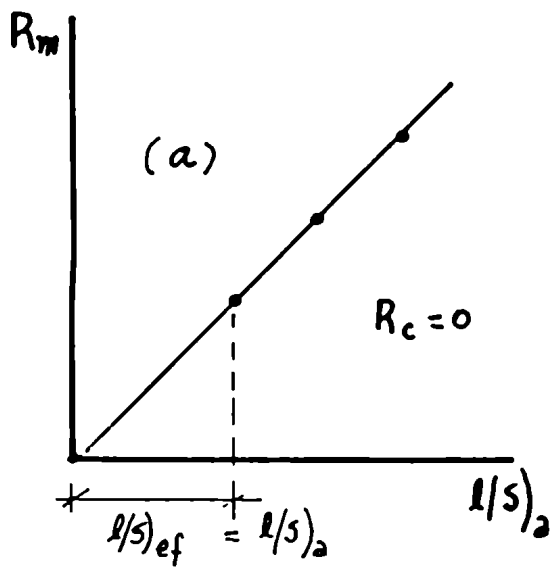


Figura IV.11

activación del electrolito. En el límite, aumentando la temperatura, la resistencia de contacto tenderá a un valor que representa cualquier otra resistencia del circuito como por ejemplo la de los cables, generalmente despreciable. Es importante notar además que para una misma resistencia de la muestra, el efecto será mayor cuanto mayor sea la resistividad del electrolito. Así, por ejemplo, trabajando con I_3Ag_4Rb ($\sigma_1=0,22 \text{ S.cm}^{-1}$) en las mismas condiciones, las resistencias de contacto, son notablemente menores [73].

Como veremos más adelante, en el caso de electrodos de amalgama líquida de mercurio, la resistencia de contacto puede ser positiva o negativa según la temperatura. La resistencia de contacto, no responde al comportamiento activado y en este caso, hemos considerado a partir de las expresiones de las resistencias medidas en función de la temperatura, una forma de evaluar $(1/S)_{\Delta T}$ como muestra la figura IV.11.e. A cada temperatura T, se calcula el factor geométrico efectivo como la intersección de las rectas correspondientes a temperaturas $T+\Delta T$ y $T-\Delta T$ tales que pueda considerarse que dicho factor no varía apreciablemente ($\Delta T=0,25^\circ\text{C}$).

IV.3.3 Mediciones de conductividad: resultados

IV.3.3.1 Electrodos mezcla

Para eliminar los obstáculos encontrados en mediciones anteriores se prepararon tres muestras del tipo



compactadas a 4 ton.cm^{-2} . Los electrodos compuestos de Ag en polvo y electrolito se hicieron mezclando partes iguales en peso de ambos componentes. En esta oportunidad, la longitud de electrolito no superó 1,5 mm en ningún caso y las pastillas tenían aspecto de estar uniformemente compactadas. Para evitar problemas de ruido y dispersión de puntos, se midió con el A.R.F. y la interfase electroquímica con una excitación sinusoidal de 37 mV rms de amplitud entre 1 Hz y 65,5 kHz. El rango de temperaturas va desde aproximadamente -20°C hasta unos 60°C , temperatura por encima de la cual las tres muestras incrementaron su resistencia irreversiblemente. Las tres muestras se midieron simultáneamente en el mismo termostato.

Las figuras IV.12 y 13 muestran los diagramas de impedancia a dos temperaturas deferentes de dos de las muestras medidas y la Tabla IV.2 los valores de corte con el eje real R_m para las tres muestras y diferentes temperaturas. Las últimas columnas dan pendiente y ordenada al origen de las rectas R_m vs. $(1/S)_{\Delta T}$ de la

Tabla IV.2

t [°C]	R _m (Ω)			o.o. R _c	pend. ℓ	corr.
	A (0,097)	B (0,120)	C (0,379)			
-19,5	43,21	42,86	115,3	9,30	279,71	*
-15,5	30,91	36,63	100,4	7,06	246,25	.9999998
-11,5	24,73	30,96	78,94	7,29	189,25	.9995
-2,8	17,95	22,67	57,22	5,44	136,79	.9993
12,4	11,67	13,91	36,65	3,21	88,25	.99997
22,2	8,40	10,71	26,86	2,58	64,14	.9991
31,5	6,75	8,56	21,41	2,11	51,00	.9992
46,2	4,63	5,79	14,30	1,55	33,69	.9993
60,2	3,71	4,60	12,88	0,65	32,27	.99990
72,5	4,85	5,55	14,85	1,34	35,63	.99990

[R_c] = Ω
[ℓ] = Ω cm

Tabla IV.3

t °C	1/T K ⁻¹	σ ₁ [S.cm ⁻¹] 10^{-3}	ln(σ ₁)
-19,5	3,9424	3,57	-5,63
-15,5	3,8812	4,06	-5,51
-11,5	3,8222	5,28	-5,24
-2,8	3,6990	7,31	-4,92
12,4	3,5014	11,33	-4,48
22,2	3,3860	15,59	-4,16
31,5	3,2825	19,61	-3,93
46,2	3,1312	29,68	-3,52
60,2	3,0016	30,99	-3,97
72,5	2,8931	28,07	-3,57

figura IV.14. Estas ordenadas corresponden a la resistencia de contacto R_c que dependen de la temperatura. De acuerdo a lo discutido en el párrafo anterior, hemos verificado la relación lineal entre ln(R_c) y 1/T (figura IV.15, Tabla IV.2).

La relación lineal encontrada es:

$$\ln(R_c) = 2189,6 / T - 6,4453 \quad (E_c = 0,187 \text{ eV}) ; \text{ Corr.} = 0,996$$

La conductividad a 25°C corregida por resistencia de contacto da

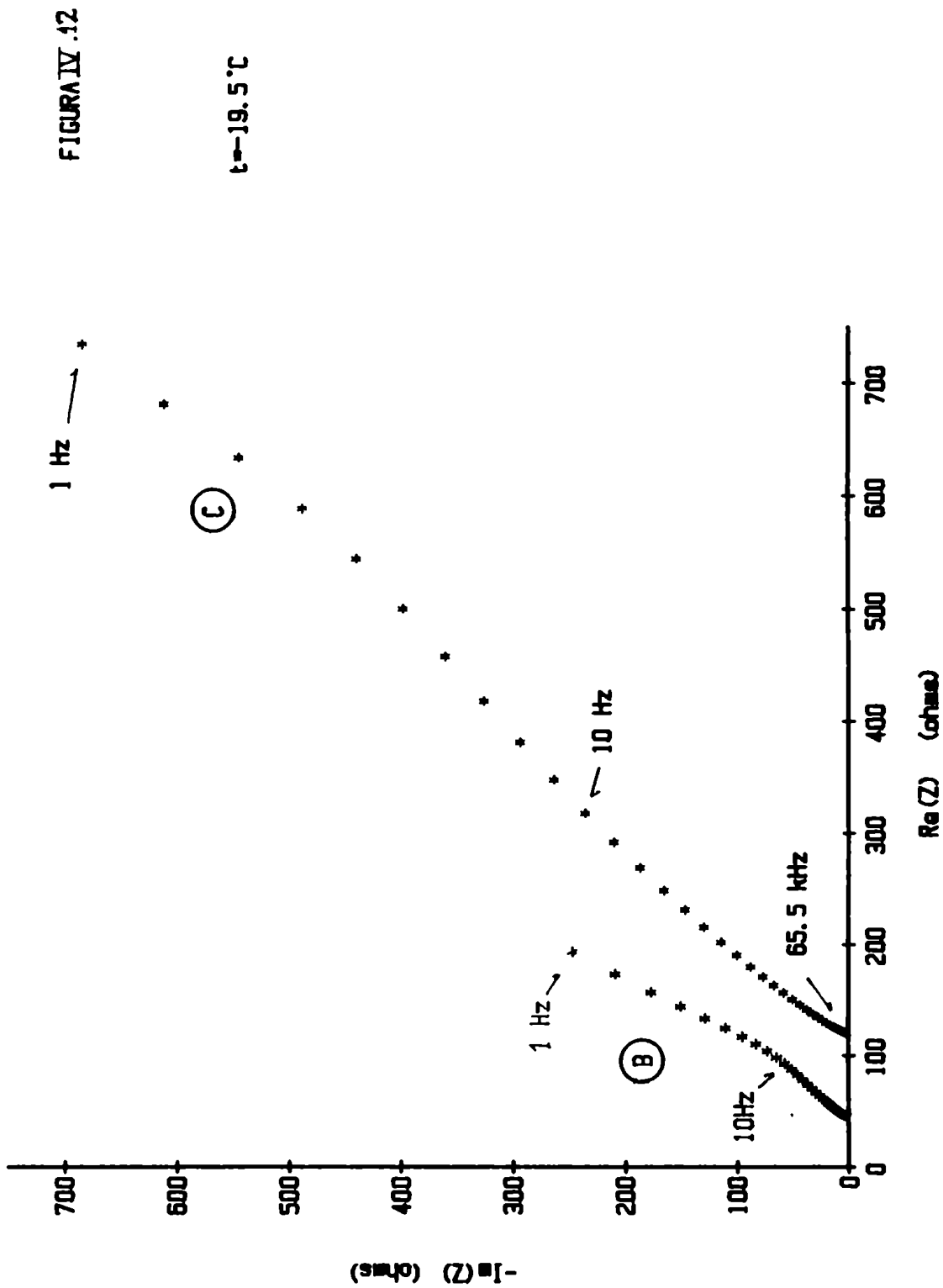
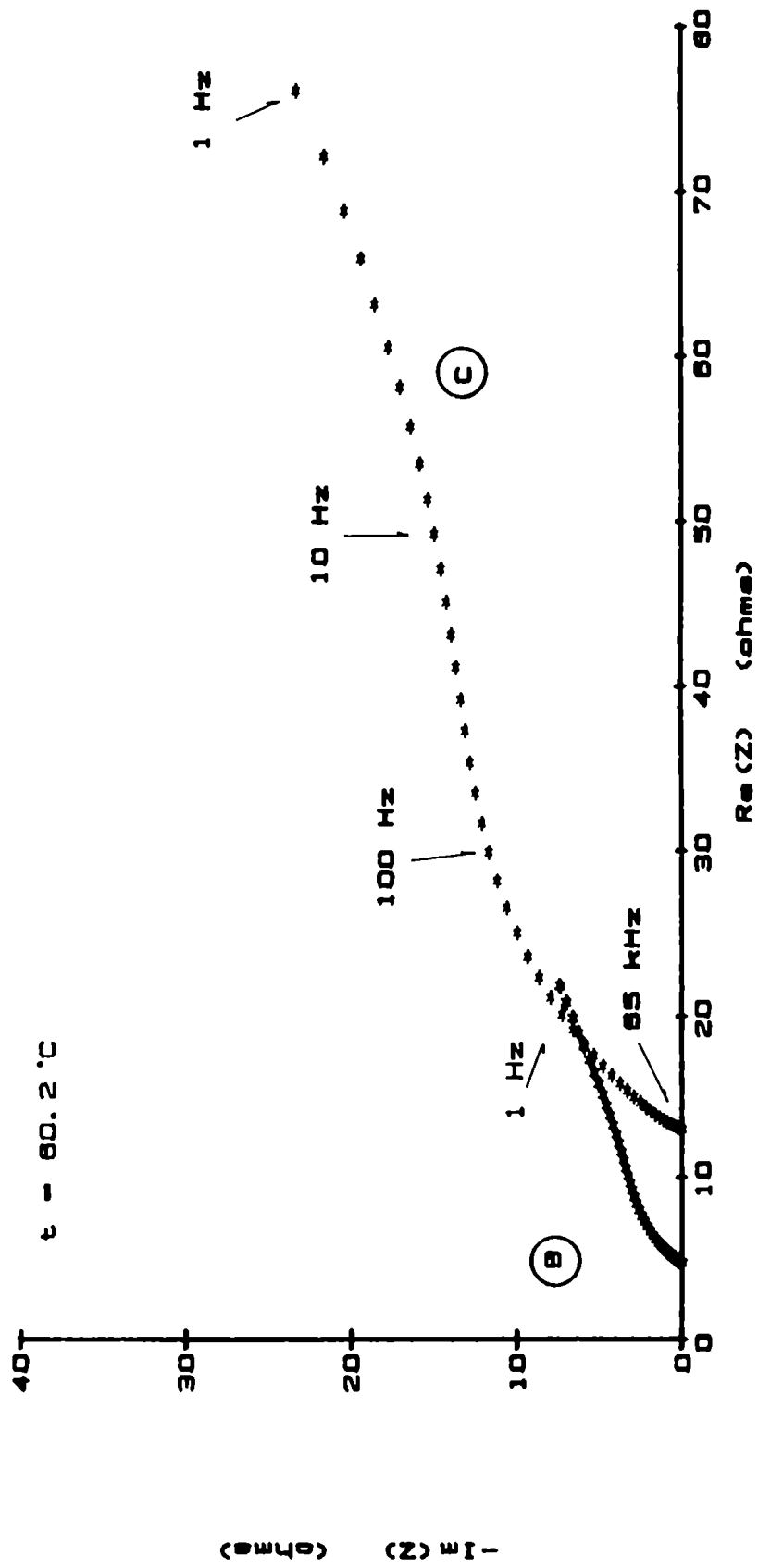


FIGURA IV.13

A=30mV



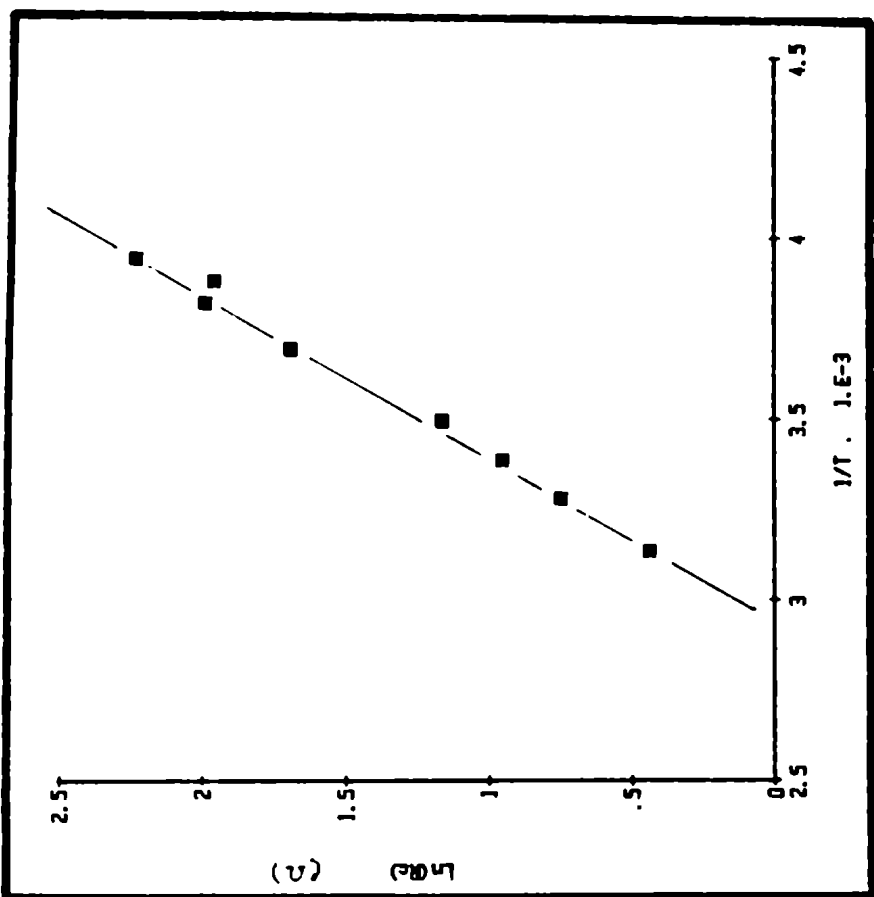


Figura .IV.15

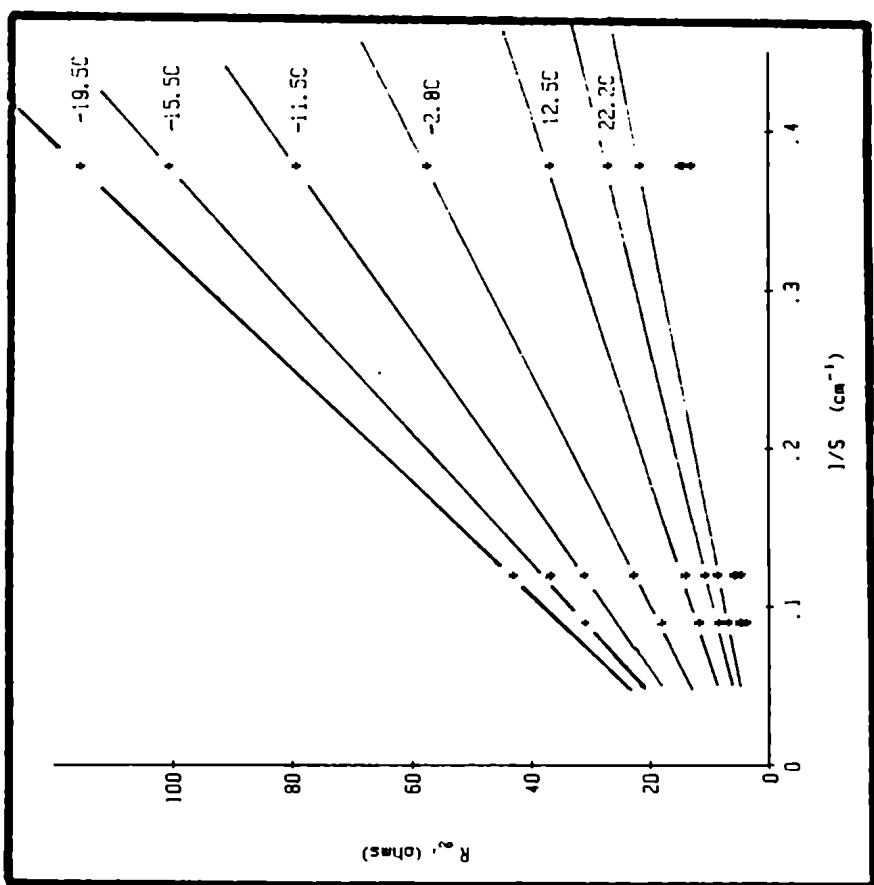


Figura .IV.14

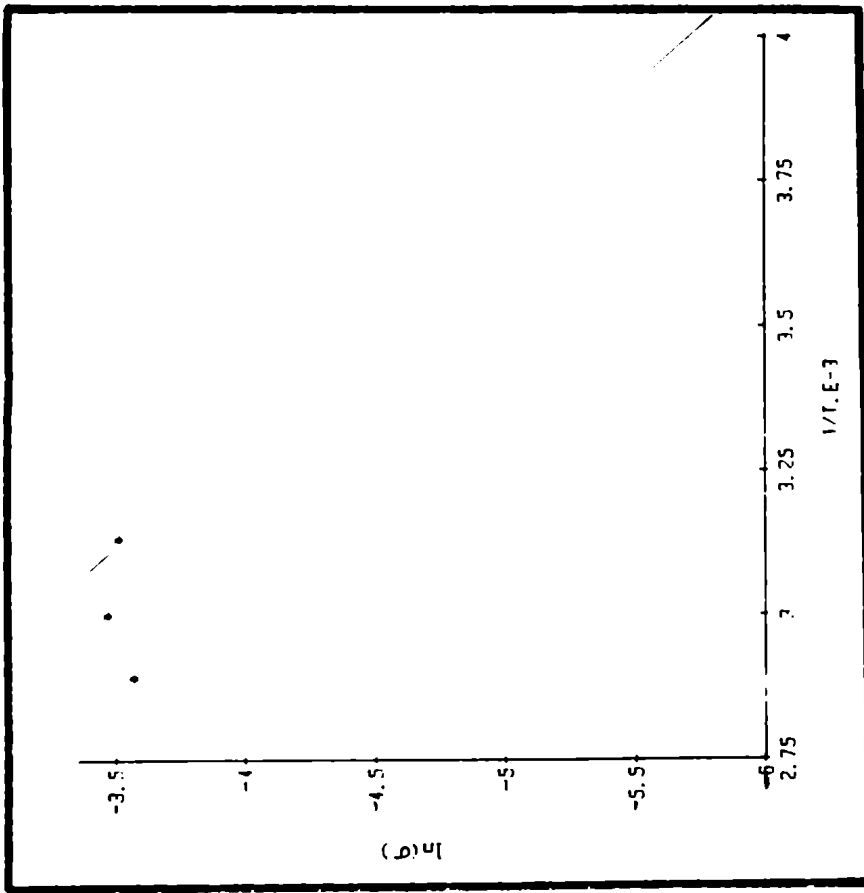


Figure IV.17

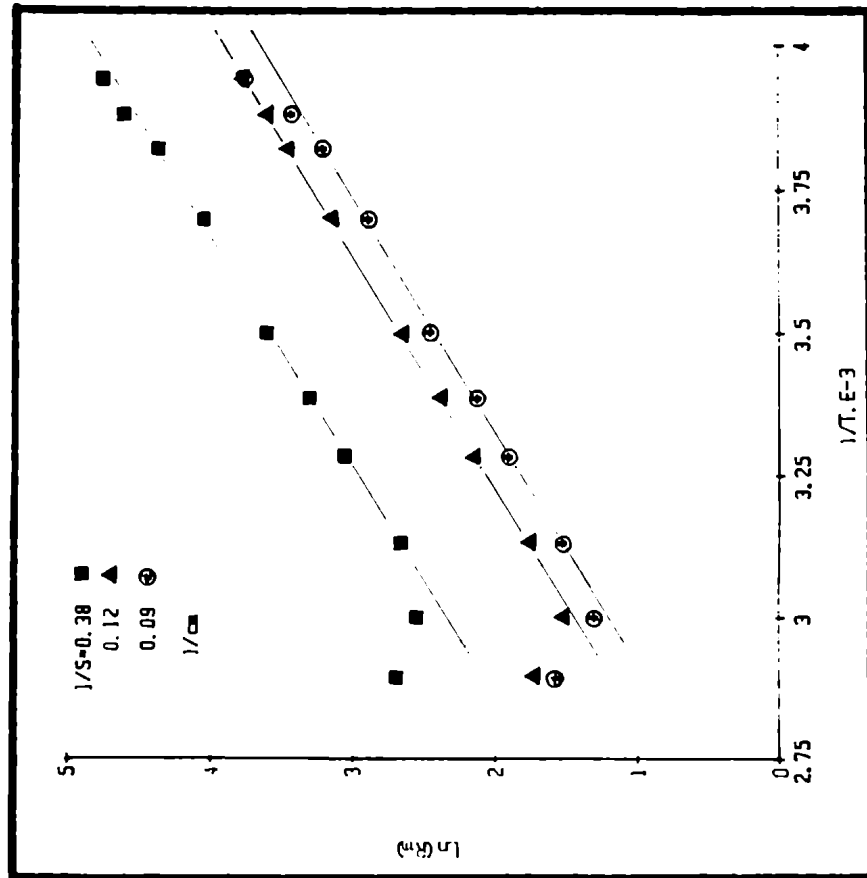
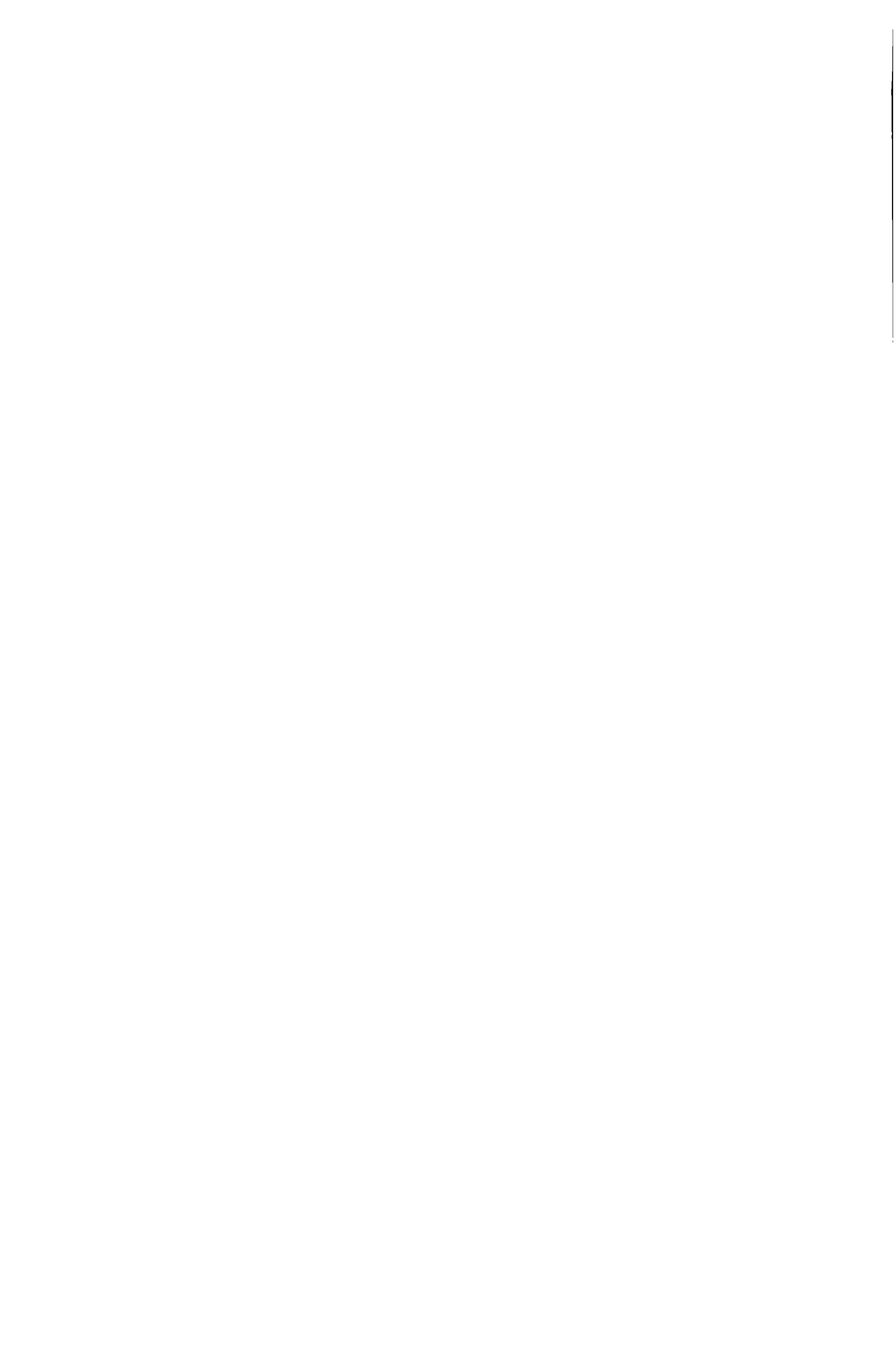


Figure IV.16



0,017 S.cm⁻², valor intermedio entre los dos más elevados citados en literatura. Las figuras IV.16 y IV.17 muestran los gráficos de ln(R_m) vs 1/T para las tres muestras y el de Arrhenius para la conductividad. La energía de activación resulta 0,21 eV. La recta de Arrhenius da

$$\ln(\sigma_1) = -2467 / T + 4,1864 \quad (E_a = 0,21 \text{ eV}) ; \text{ Corr.}=0,9995$$

Una primera inspección de los diagramas de impedancia muestra que tenemos un semicírculo y una recta muy superpuestos. Este semicírculo no es el que aparecía en las primeras mediciones (Figura IV.9) pues sus frecuencias características son muy diferentes. En los primeros, f₀ es del orden de 20 kHz mientras que en estos es del orden de 50 Hz y por lo tanto corresponden a fenómenos diferentes. Por lo tanto, un primer punto importante es que ha desaparecido el semicírculo de altas frecuencias. El mismo puede asociarse a efectos intergranulares que se hacen evidentes cuando hay una mala compactación. Si bien no se alcanza con este instrumento las frecuencias características de este semicírculo, el hecho de tener una relación lineal en 1/S indica que su resistencia asociada es despreciable.

Un segundo punto importante es el hecho de que la R_e está activada. De nuestro análisis se desprendía que esto correspondía a una constricción de las líneas de corriente, o sea, a tener un área efectiva menor a la geométrica (macroscópica). Se presenta entonces una contradicción pues un electrodo compuesto del tipo utilizado se supone que aumenta el área efectiva. Una posibilidad es que esta proporción de componentes no permite que se produzca este efecto. Esto parece confirmarse, considerando que para estas muestras, a una misma temperatura y para aproximadamente la misma longitud l, el de menor factor geométrico 1/S (o sea el de mayor superficie) tiene menor resistencia (semicírculo y diagrama en general más pequeños). Los que tienen la misma área aparente tienen diagramas del mismo tamaño. Esto indica por una parte que este semicírculo corresponde efectivamente a un fenómeno de electrodo. Una estimación de las resistencias de los semicírculos del gráfico de 60°C da 10 Ω y 43 Ω (relación 1:4,3) mientras que las relaciones de áreas aparentes dan S₁/S₂ = 0,2827/1,2588 = 1:4,45. Por lo tanto el electrodo responde a las variaciones de área geométrica y no a volumen de electrodo. Considerando la muestra B (l_a=0,120 cm y S_a=1,2588 cm²) a 22°C tenemos f_e=0,070 y

$$S_{ef} = 0,58 \cdot S_a$$

que implica una disminución del 40% del área aparente.

IV.3.3.2 Medición de conductividad con electrodos de amalgama líquida de mercurio

La disposición experimental fue descrita en IV.2.1. La figura IV.18 muestra un diagrama de impedancia de esta celda con un barrido de frecuencia desde 10^{-2} Hz hasta 15 kHz combinando la medición del ARF con la del impedancímetro. Por debajo de unos 3 Hz, el diagrama es rectilíneo con pendiente de unos 40° que corresponde a la difusión de la plata en la amalgama (ver V.2.4). La zona de altas frecuencias presenta una zona intermedia horizontal y finalmente un semicírculo superpuesto con ella, que corresponde a la transferencia de carga ($R_{ct} \approx 1 \Omega$). Los cortes con el eje real fueron siempre determinados con el impedancímetro.

Al descender la temperatura desde temperatura ambiente, las resistencias medidas representadas en un diagrama de Arrhenius, se ubican en una recta. Luego, al aumentar lentamente la temperatura, la resistencia comenzaba a disminuir a partir de los 30°C aproximadamente, para ubicarse en la recta definitiva. Posiblemente este comportamiento se deba a que recién al aumentar la temperatura se consiga un mejor acomodamiento del mercurio mejorando el contacto.

Se midieron tres pastillas con longitudes menores que 1,2 mm que dieron una relación R_m vs. $(1/S)_A$ lineal. Una cuarta muestra de 1,5 mm de largo se apartó de las rectas, confirmando que se trata de un problema de volumen del electrolito. La resistencia de contacto no está activada aunque varía marcadamente con la temperatura. A bajas temperaturas resulta negativa. En la Tabla IV.4 se presenta la temperatura y la resistencia medida de cada pastilla así como también los parámetros de las rectas $\ln(R_m)$ vs. $1/T$. Con estas expresiones, se calcularon las resistencias cada 5°C y se trazaron las rectas de la figura IV.19 de cuyas pendientes se obtiene la conductividad (Tabla IV.5). Obtenemos así a 25°C :

$$\sigma_1 = 0,0148 \text{ S.cm}^{-1} \quad ; \quad E_A = 0,21 \text{ eV}$$

(25°C)

La recta de Arrhenius tiene un coeficiente de correlación de 0,999997.

En la Tabla IV.5 figuran los valores de los cálculos de $(1/D)_0$ (definido en la figura IV.11.e) y la resistencia de contacto a cada temperatura. La figura IV.21 muestra una relación lineal para la representación de Arrhenius de R_c con una energía de activación de 0,17 eV que indica que el procedimiento de corrección empleado es correcto.

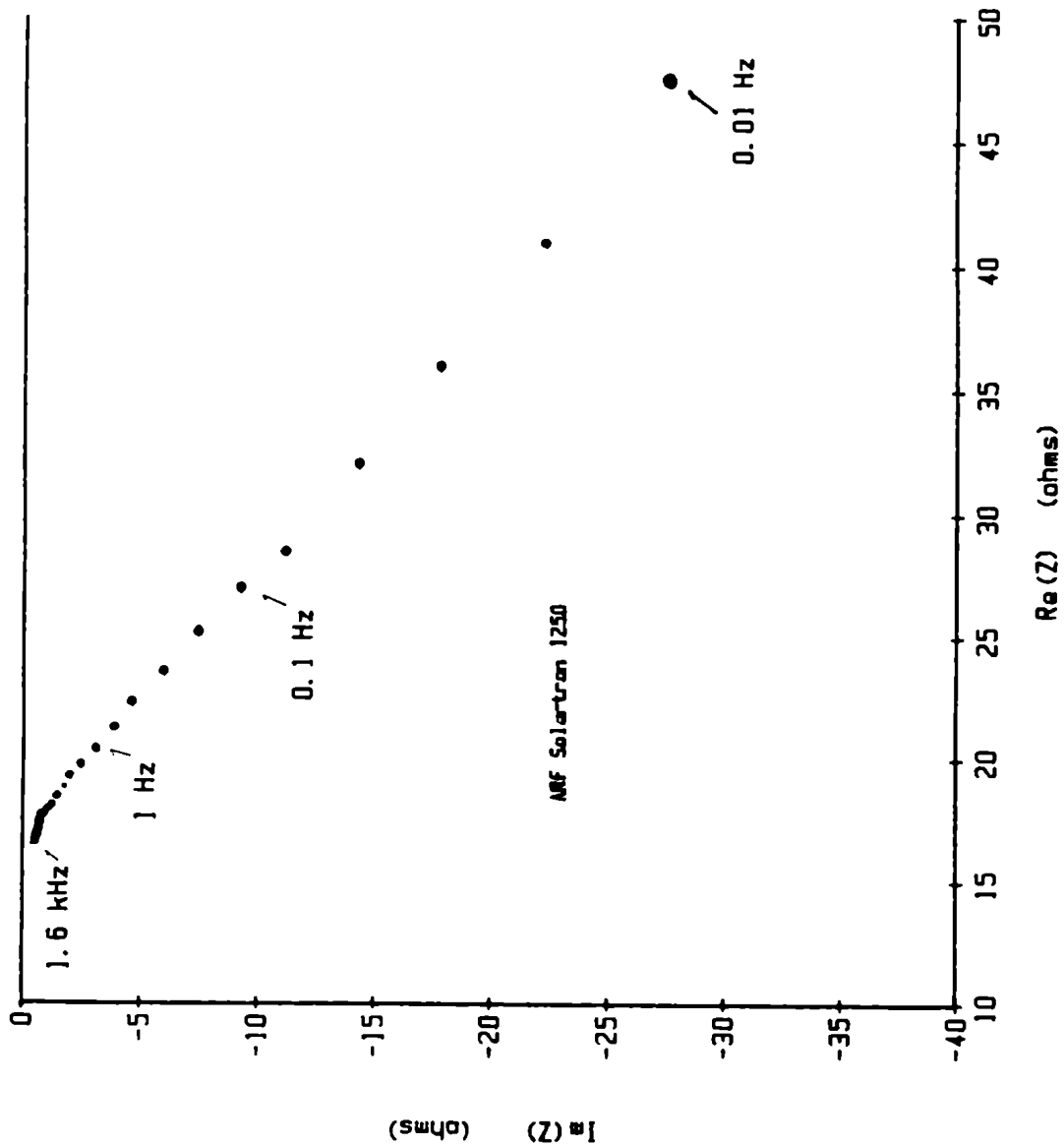
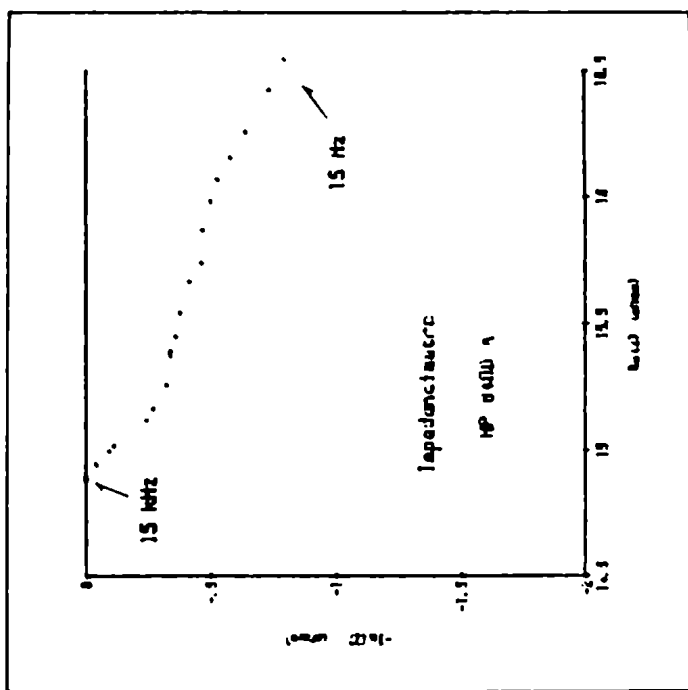


FIGURA IV . 18

t=45 C

Muestra I



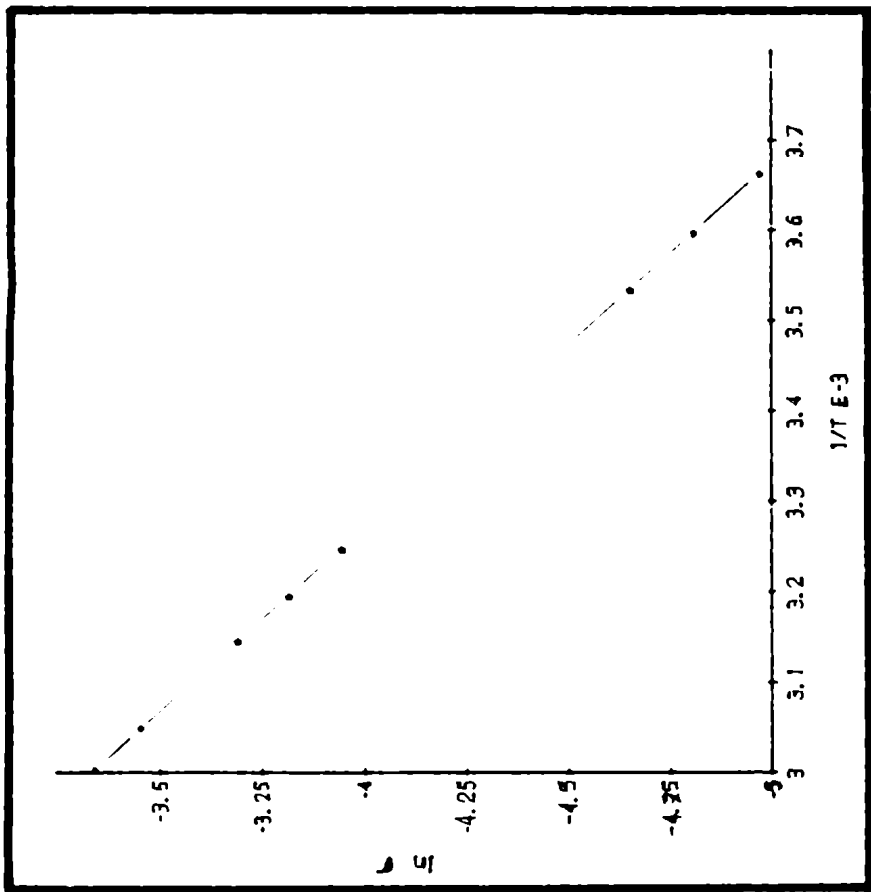


Figure IV.20

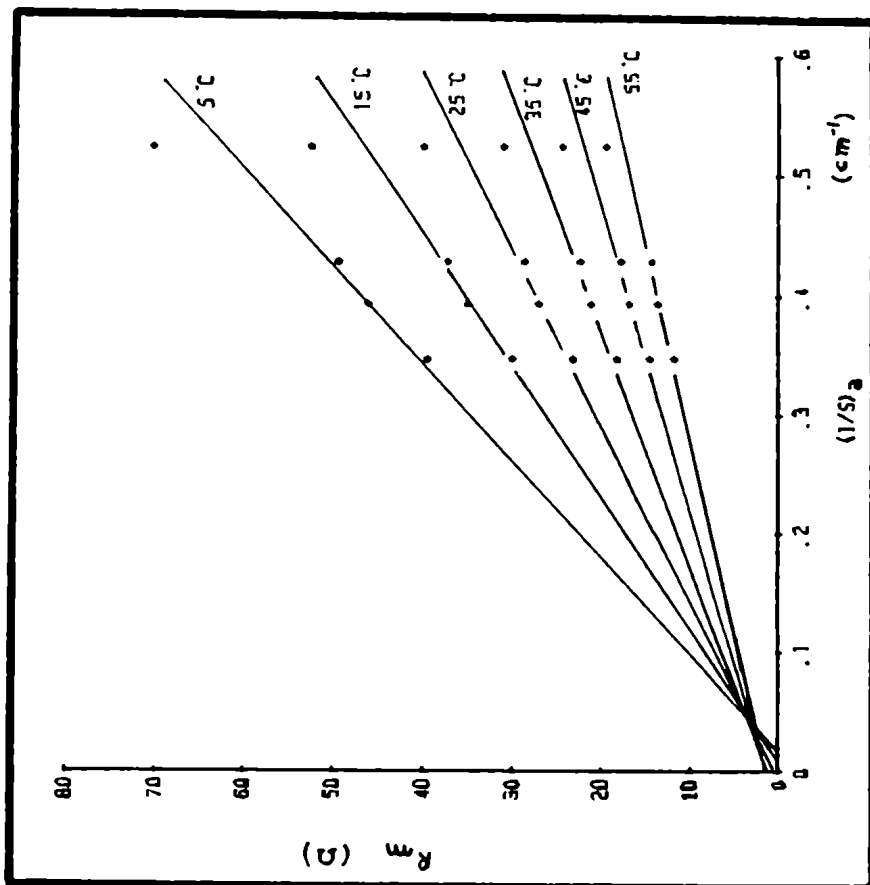


Figure IV.19

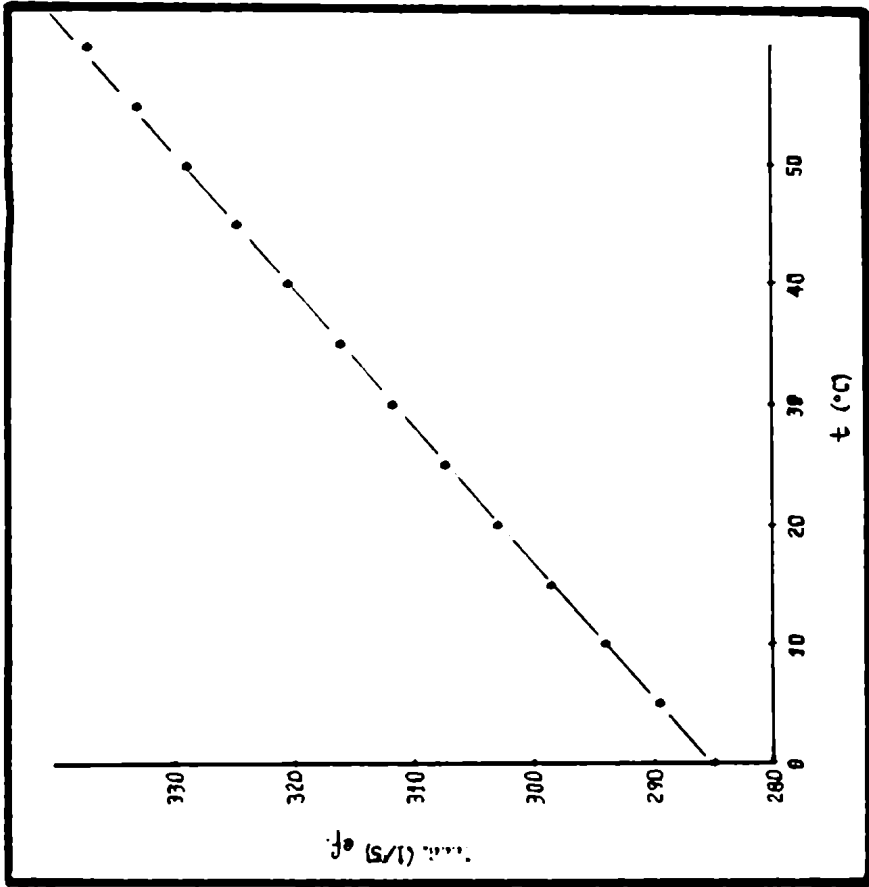


Figura IV.22

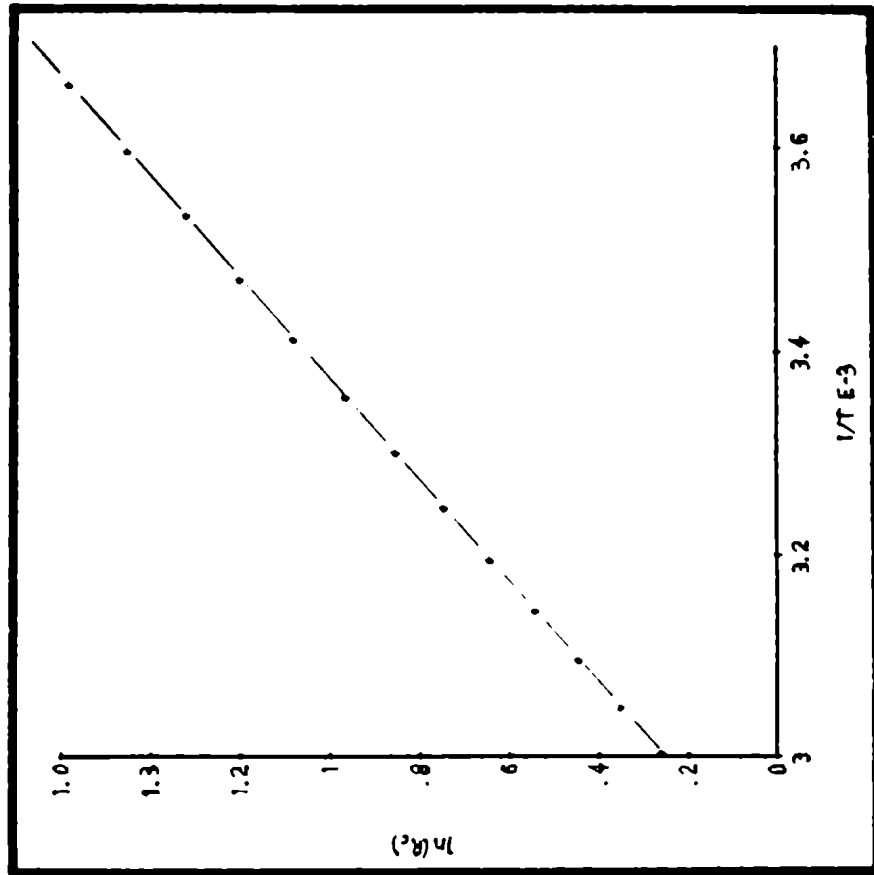


Figura IV.21

Tabla IV.4

muestra I (1/S) _Δ =0,347		muestra II (1/S) _Δ =0,393		muestra III (1/S) _Δ =0,428	
t (°C)	R _m	t (°C)	R _m	t (°C)	R _m
-7,47	57,93	1,48	51,45	1,85	54,52
-1,17	47,26	4,74	46,82	9,74	43,09
4,00	41,00	11,05	38,75	19,34	32,87
5,85	38,00	25,11	26,80	27,77	26,33
11,52	32,98	34,22	21,40	38,07	21,00
17,53	27,95	42,83	17,57	46,86	17,25
23,47	23,85	50,38	14,99	60,37	12,80
31,99	19,50	53,67	14,20		
40,01	16,10	63,82	11,59		
53,97	11,91	67,63	10,83		
64,35	9,87				
70,49	8,91				

[R_m]= Ω

muestra I: $\ln(R_m) = 2200,74/T - 4,23749$ (corr. = 0,9998)
 muestra II: $\ln(R_m) = 2215,15/T - 4,132976$ (corr. = 0,9999)
 muestra III: $\ln(R_m) = 2254,42/T - 4,206866$ (corr. = 0,9998)

E_Δ = 0,19 eV para las tres muestras.

Tabla IV.5

t [°C]	(1/S) ₀ [cm ⁻¹]	R _c [Ω]	$\sigma \cdot 10^{-3}$ S.cm ⁻¹
0	0,06165	4,8776	6,994
5	0,05708	4,2707	8,163
10	0,05256	3,7576	9,543
15	0,04807	3,3214	11,099
20	0,04363	2,9487	12,845
25	0,03922	2,6287	14,795
30	0,03485	2,3527	16,966
35	0,03052	2,1136	19,372
40	0,02623	1,9055	22,029
45	0,02197	1,7238	24,954
50	0,01775	1,5644	28,164
55	0,01356	1,4242	31,674
60	0,00941	1,3003	35,500

Por último, en la figura IV.22 vemos cómo varía para la muestra I el factor geométrico efectivo con la temperatura. A longitud constante, su aumento con la temperatura indicaría que la superficie disminuye al aumentar ésta, lo cual es contrario a lo que uno esperaría. Por otra parte, la disminución de la resistencia inicial mencionada anteriormente, parece corresponder al mojado de la superficie.

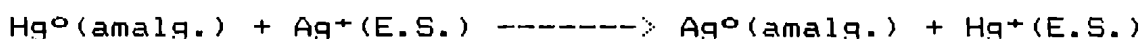
Una posible interpretación del gráfico de la figura IV.22 podría ser que, como en este caso, los electrodos líquidos no impiden la dilatación de la pastilla, y la variación del factor geométrico se deba al cambio de longitud con la temperatura. Sin embargo, sería necesario suponer que el tubo de vidrio no permite la dilatación radial de la pastilla (recordemos que es un polvo compactado) pues si así fuera, el factor geométrico debería disminuir con la temperatura.

Otra posible causa del comportamiento de la resistencia de contacto surge al estudiar la estabilidad del electrolito en contacto con la amalgama. Para estudiarla, se colocó una muestra similar a las empleadas en las mediciones de conductividad con una de sus caras en contacto con la amalgama. Periódicamente se extraía la muestra y se la pesaba. No se notó cambio de peso apreciable hasta varios días después de iniciado el ensayo. A los 60 días, la pastilla que pesaba inicialmente 0,23578 g lo había incrementado en 0,3 mg. El mercurio se colocaba siempre sobre la misma cara, y se observó que la opuesta se volvía grisácea. La pastilla fue partida longitudinalmente y se realizaron análisis EDAX para determinar si el mercurio ingresaba en la misma. La Tabla IV.6 presenta los resultados de estos análisis. Los valores de la columna A, corresponden a un punto en el interior de la muestra muy cercano a la superficie que estuvo en contacto con la

Tabla IV.6

	estequiom.	% en peso		
		A	B	C
I	39,252	36,59	42,45	19,56
Ag	58,353	51,82	53,52	78,99
F	2,325	1,50	2,03	0,77
Hg	0	10,09	2,0	0,68

amalgama y es la que tiene el mayor porcentaje de Hg. La columna B corresponde al análisis en una zona pequeña en el medio de la muestra. Por último, la columna C corresponde a un análisis en el otro extremo de la pastilla donde como hemos mencionado se formaba una película grisácea. Los valores indican que se debe a un exceso de Ag. Comprobamos así la entrada de Hg al electrolito que podría ocurrir mediante una reacción del tipo:



Si consideramos que toda la Ag sustituida pasa a la amalgama, podemos estimar en base a la pesada que se sustituye un 0,26% molar. En cambio, si toda la plata sustituida fuera la que se acumula en el lado opuesto a la amalgama, quedando adherida a la muestra, estimamos, también en base a la pesada un 0,12% molar de Ag reducida.

No es evidente cómo explicar en base a estos hechos el comportamiento de la resistencia de contacto con la temperatura. Podemos imaginar que como esta reacción no requiere el paso de corriente por un circuito externo, se produzca simultáneamente (en paralelo) con las de transferencia estimuladas por la corriente alterna, restando superficie para que se produzca esta última. Si la reacción de sustitución dependiera de la temperatura, el área efectiva también lo haría.

IV.4 Conclusiones

El error en la medición de la conductividad, proviene fundamentalmente del factor geométrico. Las mediciones con electrodos de mercurio amalgamado tienen la ventaja de una mejor determinación de la longitud de la pastilla, pues puede medirse directamente con las bases del cilindro libres, contrariamente a las pastillas compactadas con los electrodos cuya longitud se mide de perfil. En este último caso es conveniente pesar el electrolito que se va a compactar y utilizar el dato de la densidad medida en condiciones de compactación similares. Podemos estimar el error en conductividad en un 6%. Nuestro valor obtenido con electrodos de amalgama de mercurio concuerda con los de El-Gemal [34] y Angell [67]. Nuestro valor, obtenido con electrodos mezcla coincide con el de estos autores cuando consideramos el error, no así con el de Takahashi [28] que parece ser demasiado alto. En realidad, para comparar con este autor y El-Gemal, debe tenerse en cuenta que ellos miden a 1kHz, frecuencia a la cual, según nuestros diagramas no se corta el eje real. Con nuestras muestras, esto equivale a cometer un error del 10%, con lo cual el valor reportado por El-Gemal se elevaría a $0,0165 \text{ S.cm}^{-1}$ coincidente con nuestro valor con electrodos mezcla. Debe notarse que este autor considera una relación resistencia-factor geométrico lineal cuando su diagrama publicado muestra que no lo es.

Takahashi [28] midió la variación de conductividad en función de la relación molar $\text{I}Ag/\text{PO}_4\text{Ag}_3$. A partir del mismo hemos calculado que un error en la pesada de 1 mg corresponde a un error en conductividad de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. En nuestras síntesis hemos pesado a la centésima de mg.

Con respecto al área del electrodo mezcla: considerando las densidades $\rho(\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7) = 5,9 \text{ g.cm}^{-3}$ y $\rho(\text{Ag}) = 10,4 \text{ g.cm}^{-3}$, un electrodo mezcla hecho con un 50% en peso de cada componente, corresponde a una relación en volumen de 64% de $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ y 36% de Ag. Estos valores se corresponden muy bien con el cálculo de la relación área efectiva y área aparente que da 58% y 42% respectivamente. Esto indicaría, que desde el electrolito, la interfase tiene una resistencia de transferencia muy elevada en las zonas de contacto con Ag.

CAPITULO V

Estudio de la interfase $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}$ / conductor electrónico

V.1 Introducción

El estudio de la interfase M|E.S. (M⁺) donde M es un metal y E.S. (M⁺) un electrolito conductor por el ión del mismo metal presenta, además del interés académico, un interés práctico sumamente importante. En I.3 indicamos que una de las condiciones que requería el electrodo de referencia de un sensor potenciométrico era el de tener un grado de reversibilidad suficiente como para asegurar la estabilidad del sistema. Por otra parte, los resultados obtenidos en el capítulo IV con electrodos mezcla de polvo de plata y electrolito indican que la plata se comporta de manera cuasibloqueante. Asimismo, los apartamientos respecto del comportamiento teórico a bajos potenciales de polarización en las mediciones de conductividad electrónica (capítulo III), podían ser interpretados en base al bloqueo de la interfase Ag|PO₄I₄Ag₇. Debido a estas consideraciones, se decidió estudiar esta interfase con más detalle, dado que los escasos datos que se obtienen de la literatura son muy incompletos.

El estudio de la interfase se realizó mediante el uso de tres electrodos, con las celdas descritas oportunamente en IV.2.1. Las mediciones se efectuaron empleando la interfase electroquímica Solartron 1286 y el analizador de respuesta en frecuencia Solartron 1250 (ver IV.2.2). En todos los casos, los sobrepotenciales son medidos respecto de Ag|Ag⁺. La convención de signos utilizada es tal que corrientes y potenciales positivos corresponden a procesos catódicos (reducción) y los negativos a procesos anódicos (oxidación).

V.2 Resultados generales

V.2.1 Interfase Ag(polvo compactado) | PO₄I₄Ag₇

Este estudio se realizó con la disposición experimental de la figura IV.5(i). Las figuras V.1.a y b muestran dos barridos potencioestáticos. El primero, obtenido después de hacer un depósito importante de plata sobre el electrodo, muestra el comportamiento corriente-sobrepotencial anódico (disolución del electrodo) presentando como característica destacada, un pico a -60 mV. El segundo corresponde al comportamiento de la interfase para un depósito menor efectuado al polarizar a 30mV catódicos. En general, para depósitos grandes y barridos lentos aparece el pico anódico a -60mV y para depósitos efectuados hasta +50mV, aparece a -25 mV. En todo caso, la estructura del diagrama depende del tratamiento previo efectuado a la interfase apareciendo varios picos pequeños cuando el depósito es pobre y se hacen repetidos barridos anódicos. Si bien para barridos

sumamente lentos, el diagrama debe tender al correspondiente al estado estacionario, es dudoso que tal estado sea alcanzable. A sobrepotenciales superiores a 40 mV, la estabilización de la corriente es bastante rápida, pero al mantener durante un cierto tiempo la polarización, la superficie del electrodo puede cambiar de textura y de superficie efectiva, pudiendo sufrir cambios más drásticos para corrientes $> 1 \mu\text{A}$. En efecto, se analizó un electrodo de Ag en polvo compactada perteneciente a una celda que sufrió el paso de corrientes altas. Al desprender el electrodo del electrolito, por un lado quedó expuesta la superficie de plata y en otra zona quedó adherida una capa muy delgada de electrolito. La foto 11 muestra una parte del límite entre ambas zonas (la plata a la izquierda). La foto 12 corresponde a su imagen "y". Un análisis EDAX en una zona extendida del electrolito dio como resultado la columna A de la Tabla V.I. Recorriendo esta misma zona se encontró una dendrita de plata como muestra la foto 13. Un análisis EDAX puntual en la base de la misma dio como resultado los valores de la columna B.

El carácter no estacionario de las curvas potencioestáticas se hace también evidente cuando se suspende el barrido al pasar por el pico anódico. En este caso se observa que la corriente disminuye continuamente hasta alcanzar valores muy pequeños del orden de los nA. Así, los barridos potencioestáticos indican que se produce una pasivación del electrodo que estudiaremos en detalle en V.3 y V.4.

La corriente anódica crece a partir de los -250 mV. Las mediciones de impedancia para esta interfase en la zona anódica resultan buenas solamente a altas frecuencias. Por debajo de alrededor de 10Hz, la impedancia crece mucho y se observa una gran dispersión de los puntos. Fundamentalmente se desarrolla un semicírculo cuyo crecimiento puede observarse aún a 30 mV catódicos. A -40 mV por ejemplo, la resistencia correspondiente al semicírculo es del orden de 250 k Ω . La figura V.2 muestra un diagrama de impedancia medido a -85 mV. En V.3.2 se estudiará el crecimiento del semicírculo en función del tiempo.

En cuanto a la impedancia de la interfase bajo polarización catódica, se realiza un estudio detallado en V.4. El comportamiento en síntesis consiste en el achicamiento del semicírculo mencionado anteriormente hasta 35 mV, que a partir de 40mV se colapsa, apareciendo efectos inductivos a bajas frecuencias.

Tabla V.I

	estequiom.	% en peso	
		A	B
I	39,24	39,65	26,14
Ag	58,37	57,86	72,27
F	2,39	2,48	1,59

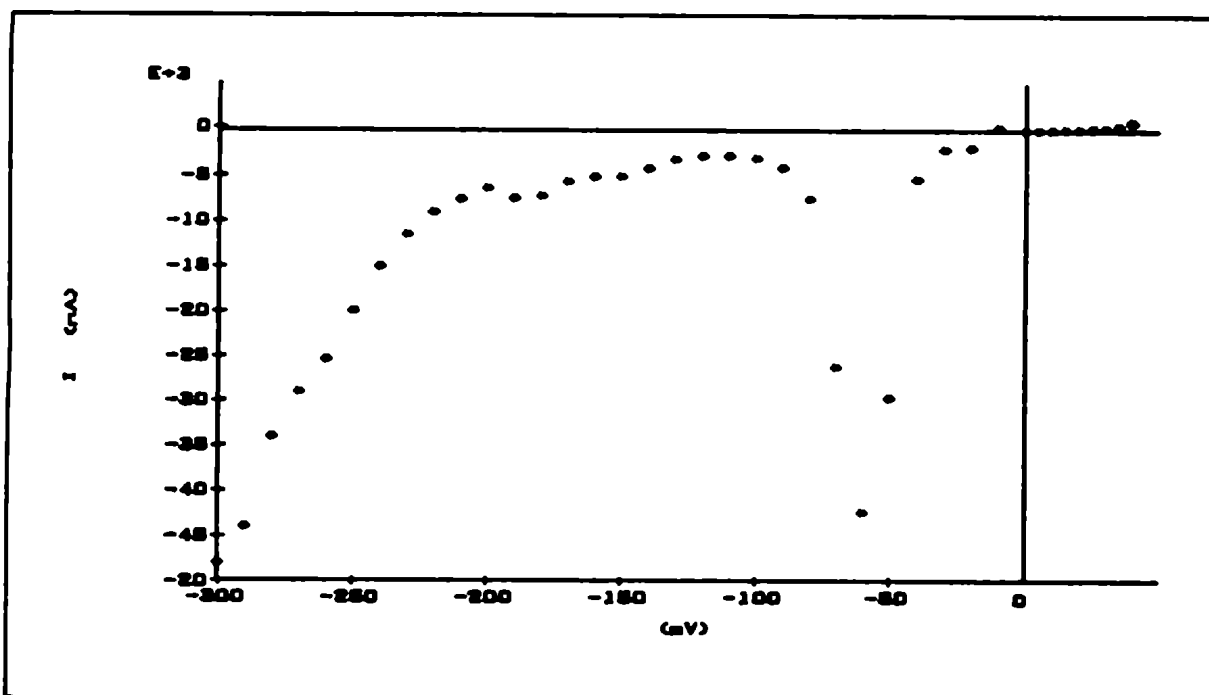


Figura V.1.a Barrido potenciostático del electrodo de polvo de plata compactada, a sobrepotenciales anódicos vs Ag/Ag^+ (5 min./paso).

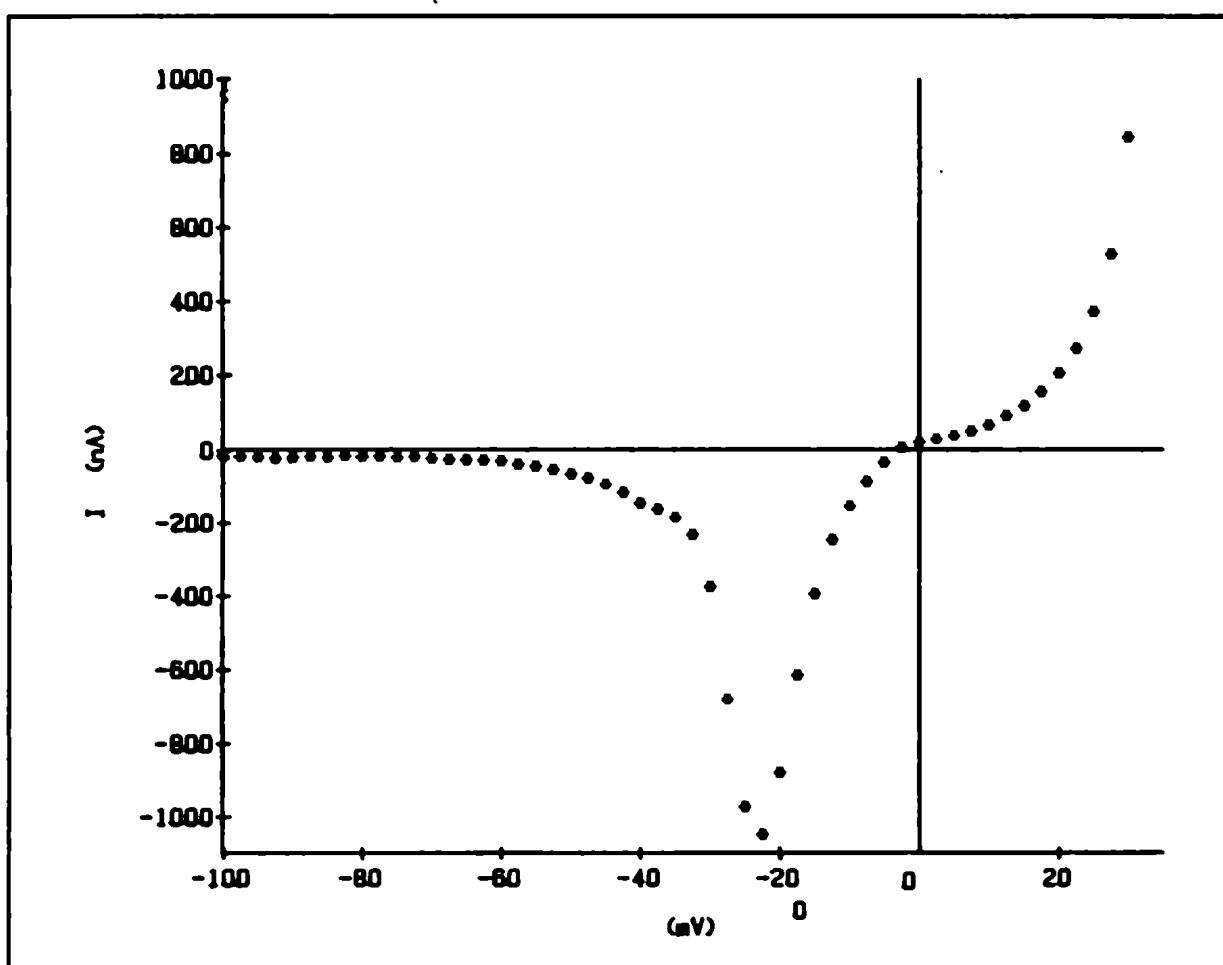


Figura V.1.b Barrido potenciostático del electrodo de polvo de plata compactada vs Ag/Ag^+ .

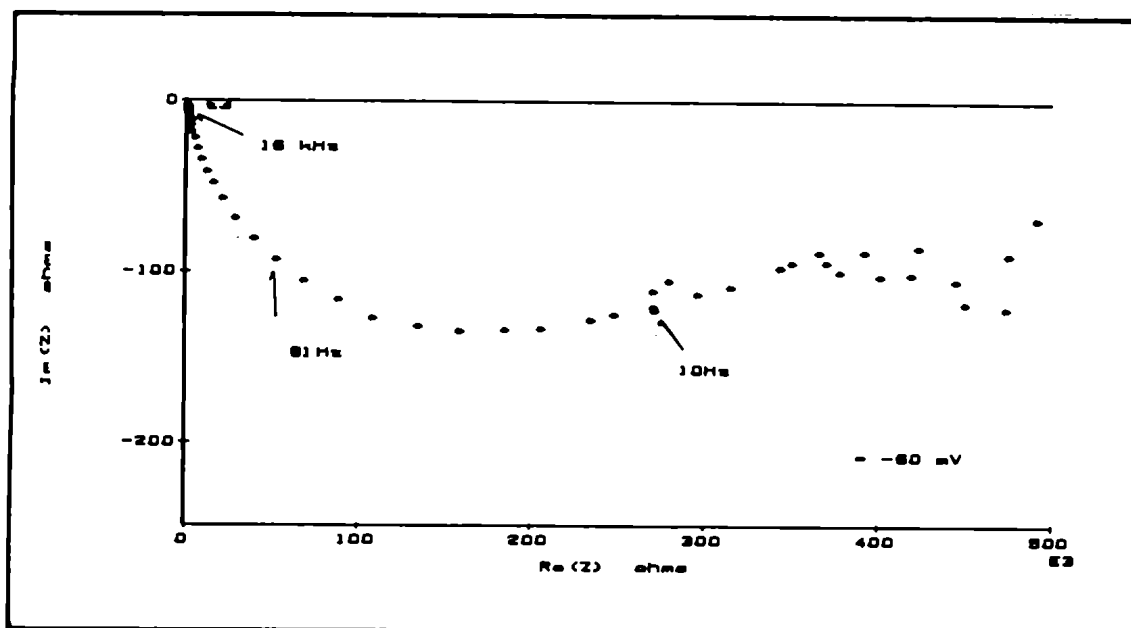


Figura V.2 Diagrama de impedancia compleja del electrodo de plata compactada a -80 mV de sobrepotencial.

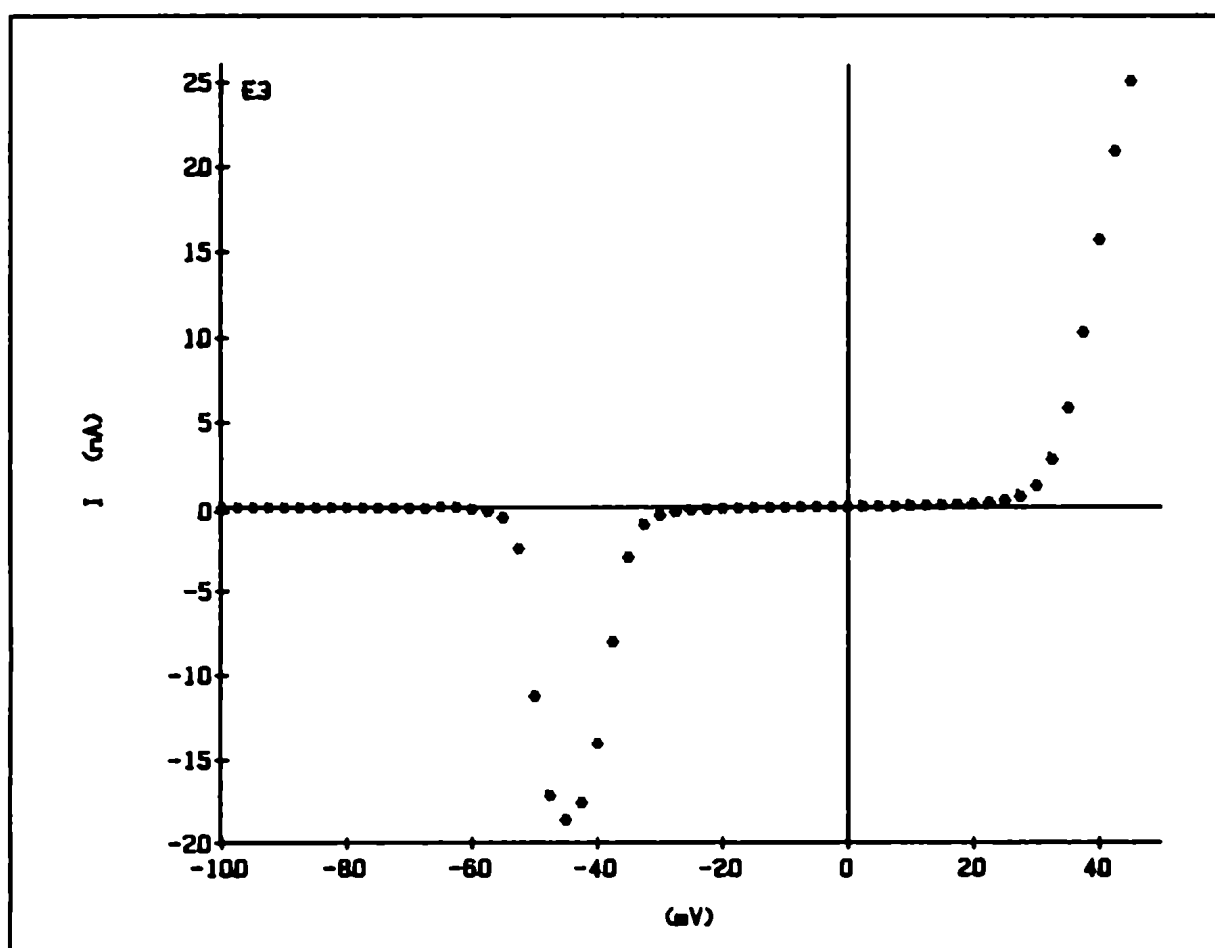


Figura V.3 Barrido potenciostático del electrodo de platino vs Ag/Ag^+ (2 min./paso).

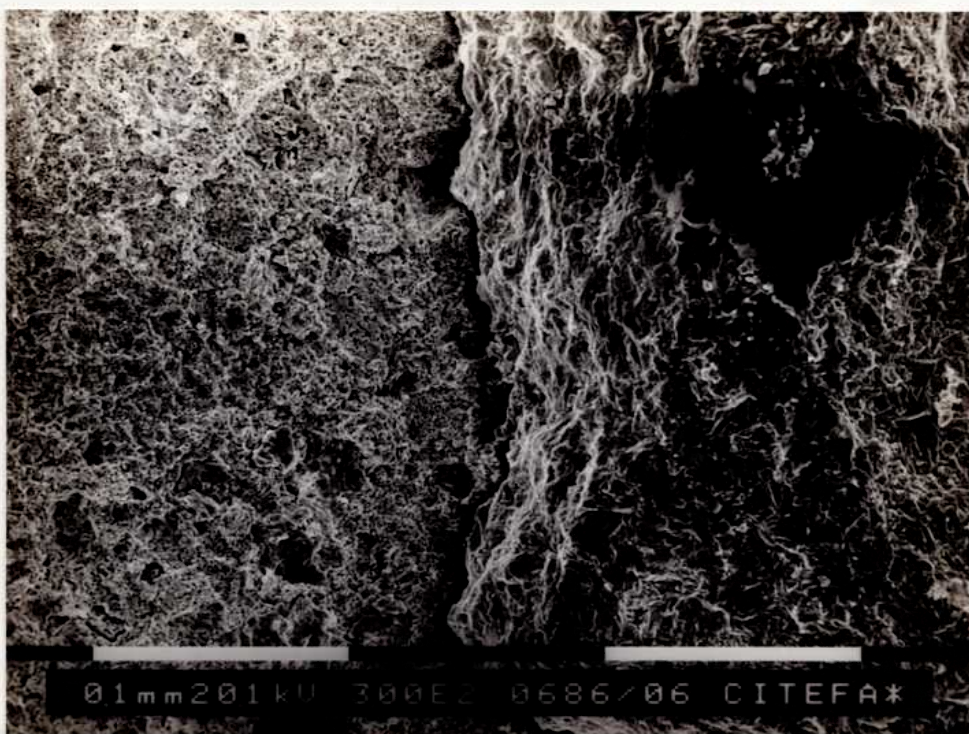


Foto 11.- Electrodo de Ag compactada desprendido de la pastilla.
 Izquierda: plata del electrodo al descubierto. Derecha:
 electrolito adherido



Foto 12.- Imagen "y" de la foto 11.
 el electrodo de Pt (zona central).



Foto 13.- Dendrita de Ag. obtenida en el Electrodo de Grafito. Se muestra la zona central del electrodo al desmenuarse. Diferencia de potencial aplicada: 0.1 V.

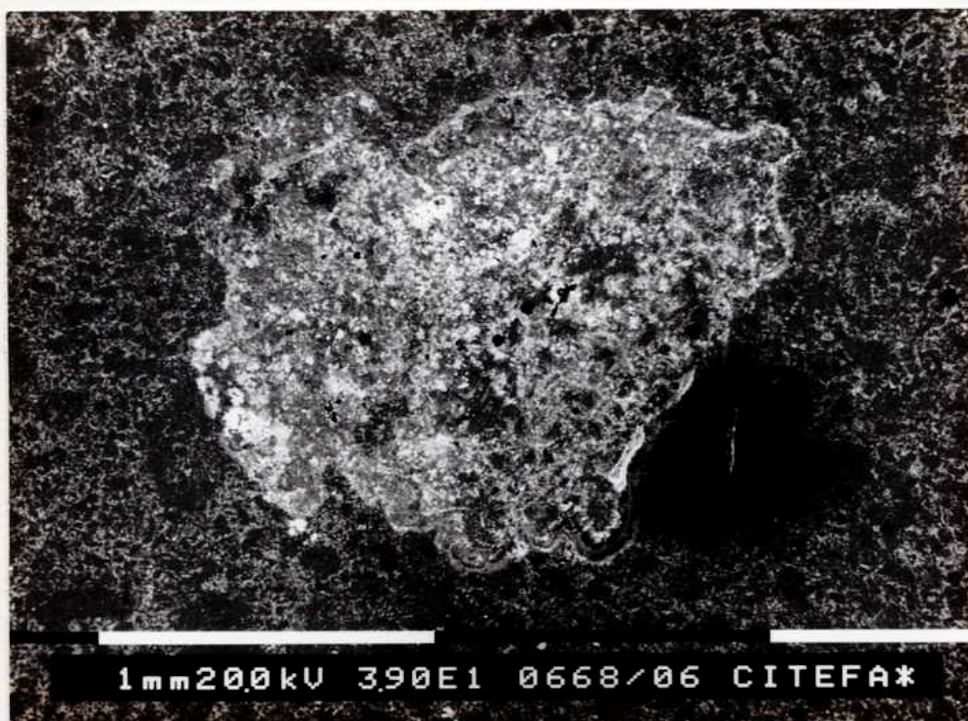


Foto 14.- Superficie de electrolito que estuvo en contacto con el electrodo de Pt (zona central).

V.2.2 Interfase Pt(chapa pulida) | $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$

En este caso se utilizó la disposición de electrodo central de trabajo (Pt) y concéntrico de referencia (Ag), figura IV.5 (ii).

Cualitativamente, una vez depositada suficiente plata sobre el electrodo, se comporta de manera similar al de plata descrito anteriormente, tanto el barrido potenciostático (figura V.3) como los diagramas de impedancia.

Se verificó que no se recupera toda la plata depositada. Por ejemplo, haciendo un depósito de $1,35 \cdot 10^{-4}$ C a +45 mV y dejando a circuito abierto durante tres días, se disuelven a -45 mV solamente $1,049 \cdot 10^{-4}$ C (recuperación de un 78%).

Se han encontrado pequeñas corrientes catódicas (entre 20 y 100 nA) a potenciales anódicos que prácticamente no dependen del potencial. probablemente se deba al flujo de semipermeabilidad de la plata mientras su actividad en el electrodo de Pt es inferior a la unidad.

La foto 14 corresponde a una superficie de $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ cuya zona central estuvo en contacto con el electrodo de platino y la foto 15 su imagen "y". La Tabla V.II muestra el resultado de un análisis EDAX de la zona central (A) y fuera de ella (B). Las fotos 16, 17 y 18 corresponden al mapeo de Ag, I y P respectivamente, sobre la extensión completa de la foto. No se encuentran diferencias apreciables entre ambas zonas.

Tabla V.II

	estequiom.	% en peso	
		A	B
I	39,24	40,10	39,05
Ag	58,37	57,67	58,75
P	2,39	2,23	2,20

V.2.3 Interfase C | PO₄I₄Ag₇

Al igual que la interfase Pt | PO₄I₄Ag₇, esta interfase se comporta de manera similar a la Ag | PO₄I₄Ag₇ una vez que se ha depositado plata. Un diagrama de impedancia de la interfase recién preparada, sin depósito previo alguno (polarizada galvanostáticamente a corriente nula) muestra un electrodo cuasibloqueante a altas frecuencias, que se hace mucho más reversible por debajo de 10Hz (figura V.4). Teniendo en cuenta el parámetro de red de la plata y el área geométrica del electrodo, hemos estimado que los efectos bloqueantes disminuyen al depositarse del orden de 3.10⁻³ de monocapa de plata.

Haciendo circular, a +53 mV, una cantidad de carga equivalente a una monocapa de plata (10⁻⁵ C) no se logra disolver nada de lo depositado y se encuentran corrientes catódicas a potenciales anódicos como se mencionó en el caso del electrodo de Pt. Esto parece indicar que la Plata puede entrar en el electrodo de grafito compactado. El grafito puede intercalar diversas especies, formando compuestos de intercalación. Algunos intercalantes son: Li, Cs, K, Ba, FeCl₃, Br₂, etc.[75-76].

Las fotos 19 y 20 muestran la interfase C(foliac compac.) | PO₄I₄Ag₇ a 163X y 2620X . Las fotos 21 y 22 son mapeos de Ag (línea K) en dos lugares distintos de la interfase, donde las zonas claras corresponden al electrolito y las oscuras al grafito. Por último, la foto 23 muestra a 2620X una parte de la interfase donde el electrolito (abajo a la izquierda) se encuentra separado del electrodo (arriba a la derecha). El mapeo de esta zona (2720X) se ve en la foto 24. En todos los casos se observa Ag en el grafito.

Un análisis EDAX sobre el electrolito, cerca del grafito dió como resultado la Tabla V.III.

Tabla V.III

	% en peso	
	estequiom.	A
I	39,24	25,55
Ag	58,37	72,96
F	2,39	1,48

La celda formada con esta interfase frente a un electrodo de Ag, es la misma que la utilizada en la medición de conductividad electrónica (método de Wagner). Con los datos obtenidos en el capítulo III, la corriente electrónica estimada para esta celda es del mismo orden que las corrientes residuales encontradas bajo polarización anódica, indicando que el proceso que la produce está controlado por los portadores minoritarios.

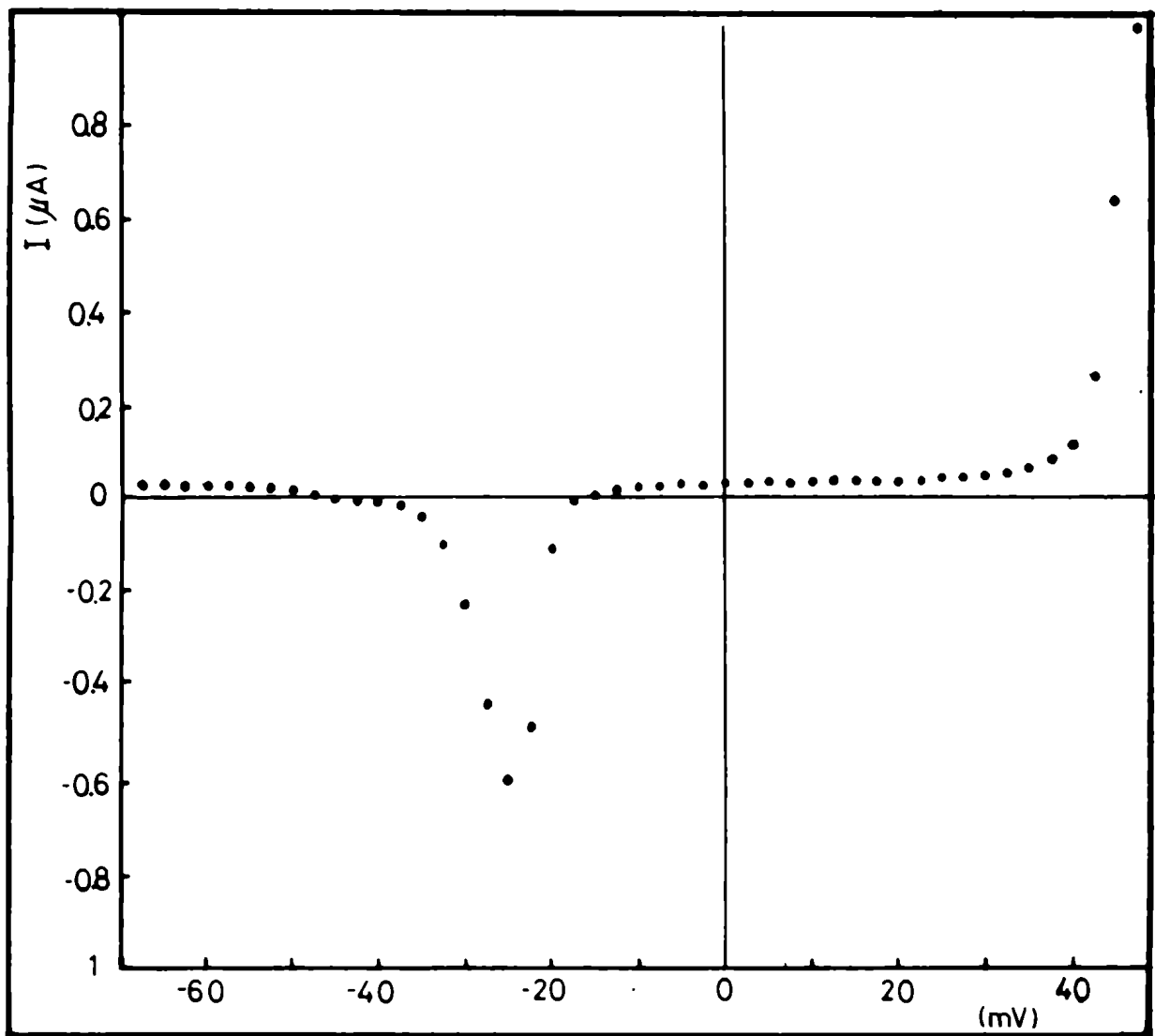


Figura V.4.a Barrido potencioestático del electrodo de grafito foliac compactado vs Ag/Ag⁺ (2 min./paso).

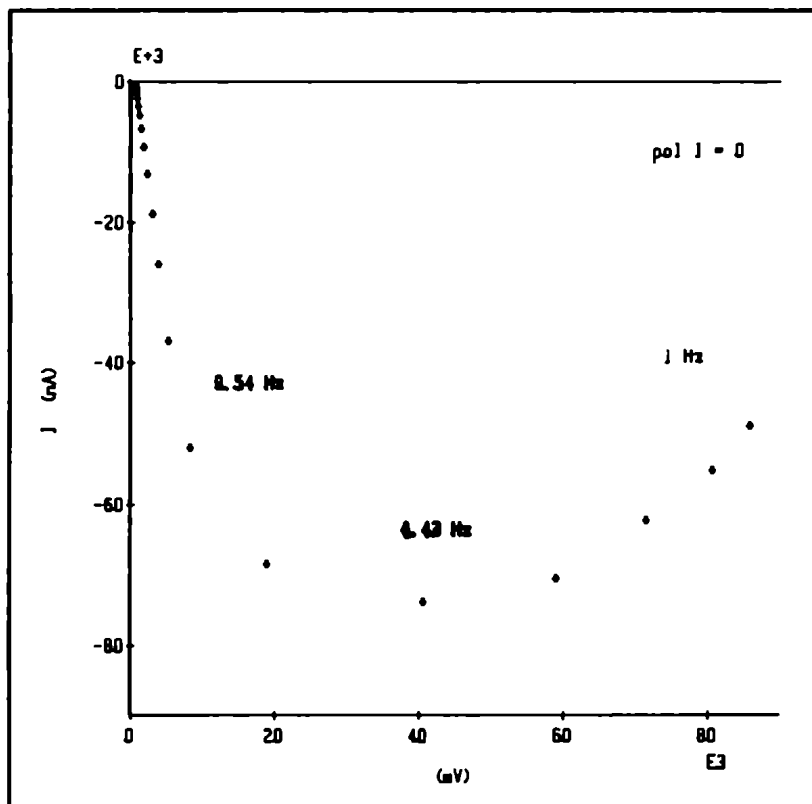


Figura V.4.b Diagrama de impedancia compleja del electrodo de grafito (Foliac) sin depósito previo de plata (amplitud: 5 mV).

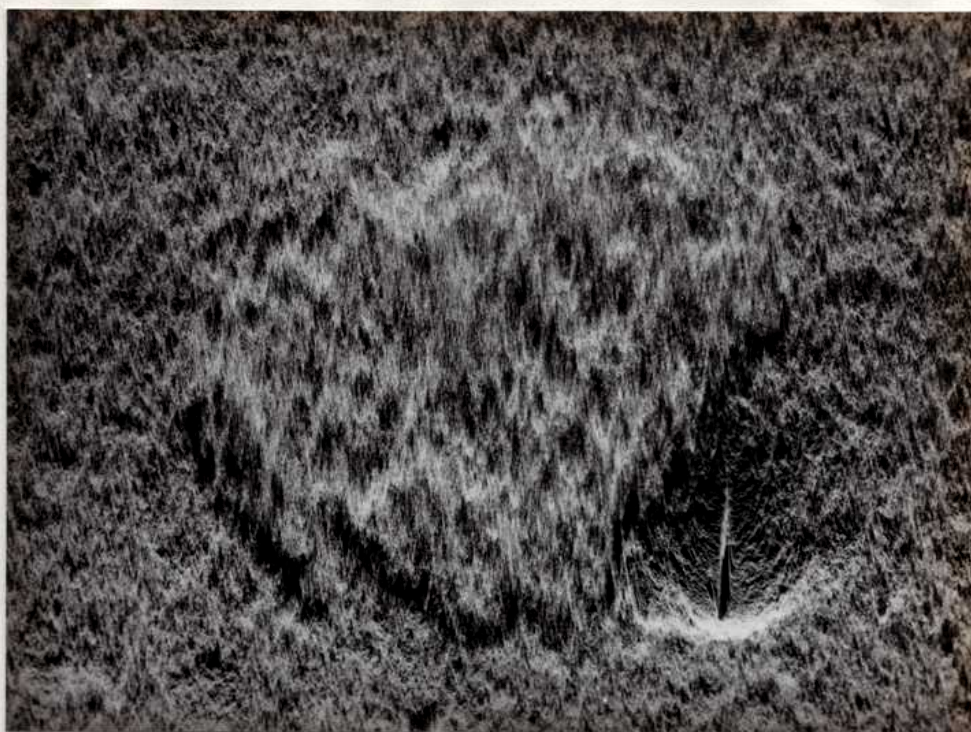


Foto 15.- Imagen "y" de la foto 14

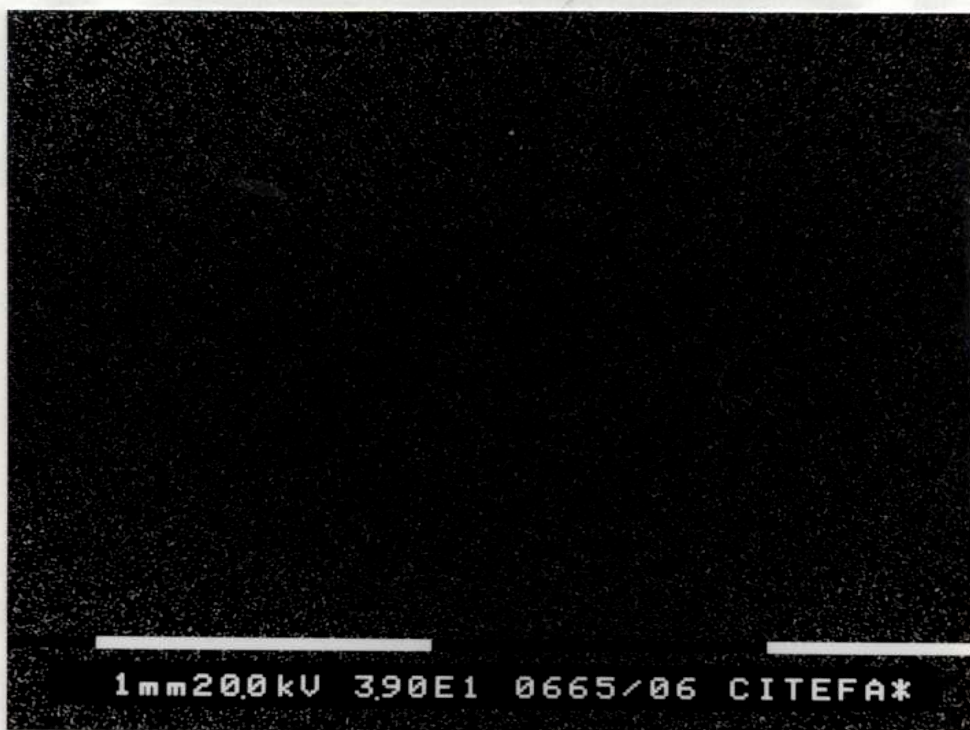


Foto 16.- Mapeo de Ag.



Foto 17.- Mapeo de I.

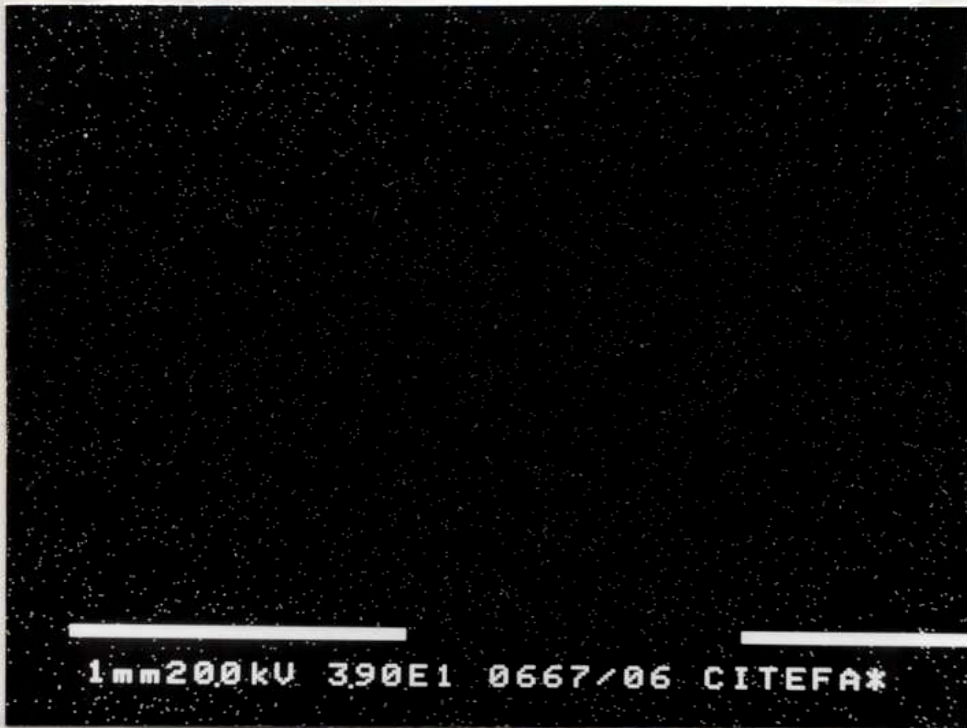


Foto 18.- Mapeo de P.

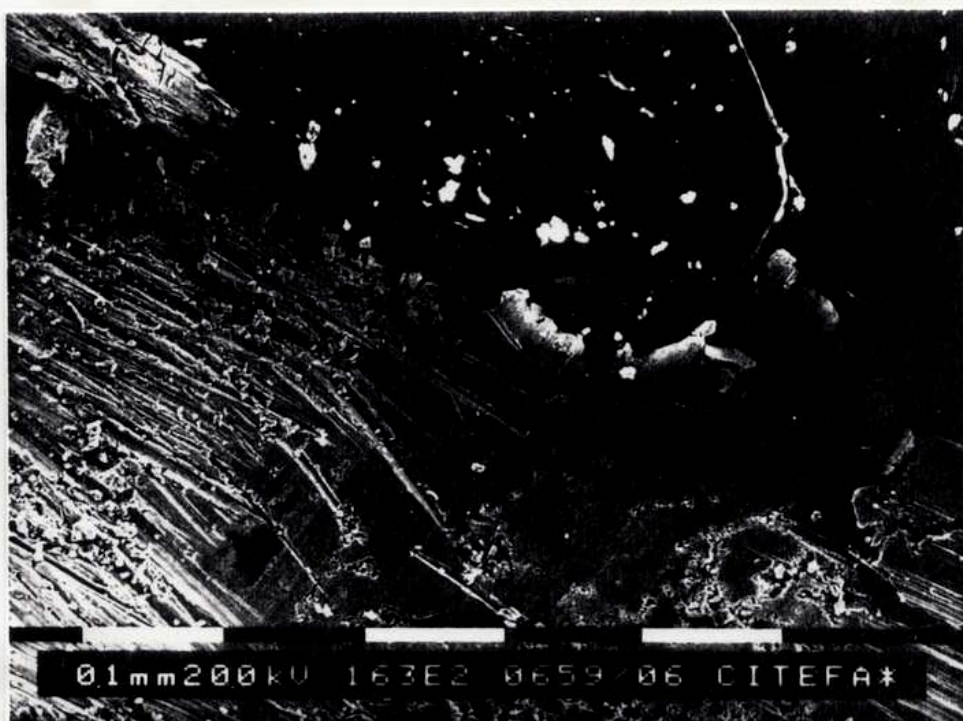


Foto 19.- Contacto entre el electrolito (izqu.) y el electrodo de grafito Foliac.



Foto 20.- La misma región aumentada a 2620X.



Foto 21.- Mapeo de Ag en una zona ampliada de la foto 20.

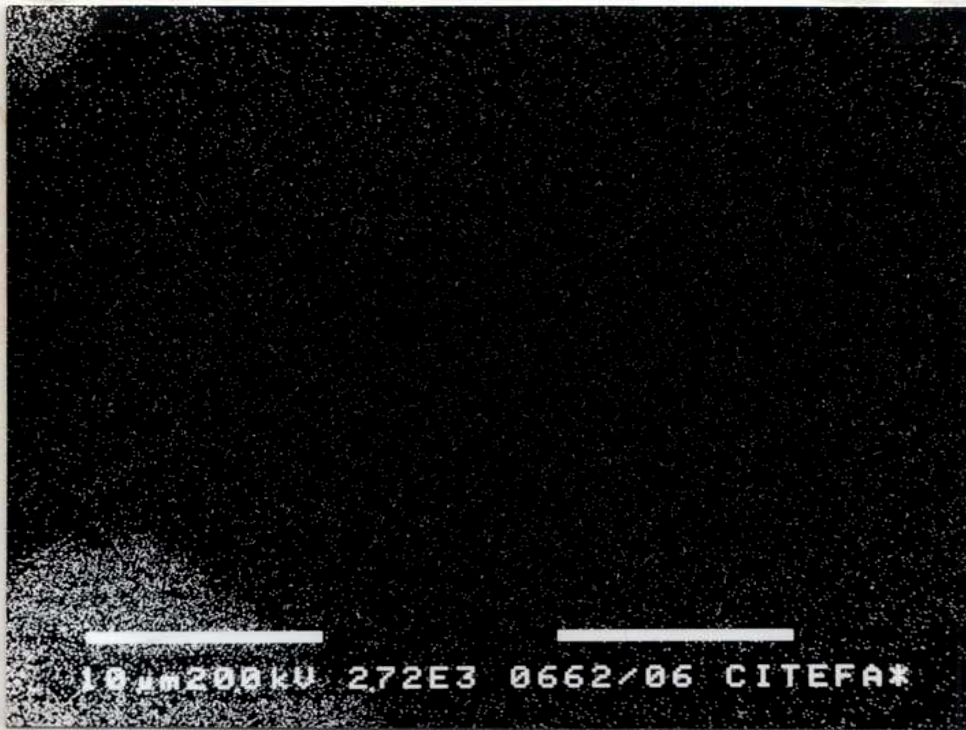


Foto 22.- Mapeo de Ag en otra zona de la foto 20.



Foto 23.- Zona de la interfase sin contacto entre el electrolito y el grafito.

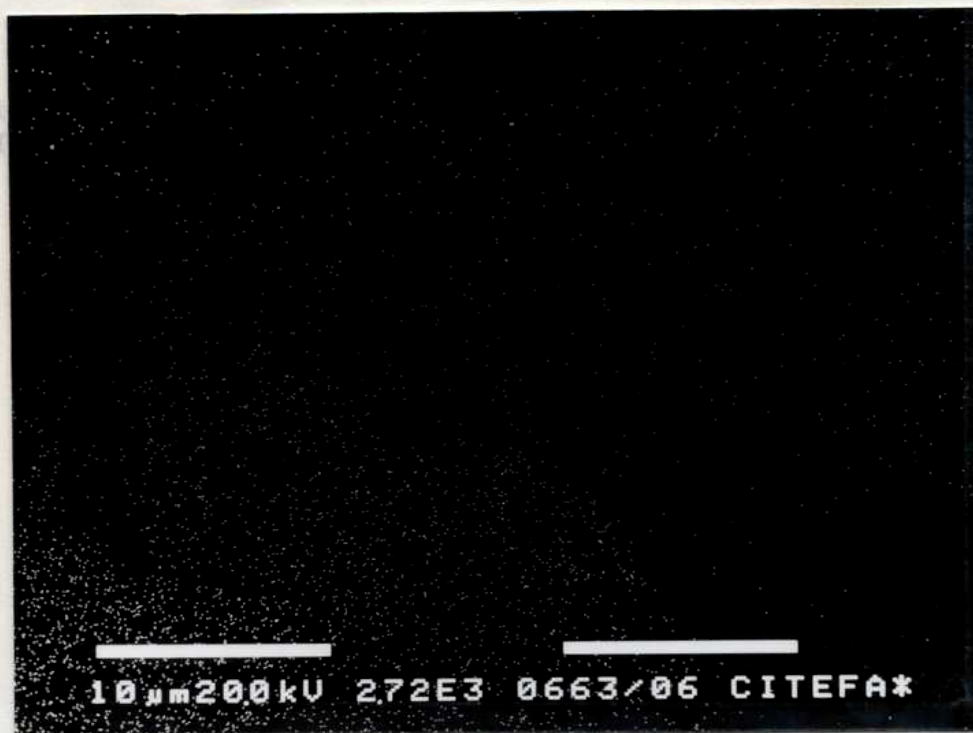


Foto 24.- Mapeo de Ag de la foto 23.

V.2.4 Interfase Hg-Ag(0,005% en peso) | PO₄I₄Ag₂

Para este estudio se utilizó la celda que se ve en la figura IV.5(iii). Las figuras V.5a y b muestran dos barridos potencioestáticos a 10 s/paso que son claramente diferentes a los presentados hasta ahora. No se observa pasivación y en ningún caso hubo problemas para disolver plata de la amalgama al electrolito. Barridos anódicos sucesivos sin depósito previo dan siempre corrientes anódicas apreciables.

En cuanto a los diagramas de impedancia, se presentan como la superposición de una parte rectilínea a bajas frecuencias ($f < 0,04$ Hz) y uno o dos semicírculos muy superpuestos a frecuencias intermedias. La figura V.6 es un ejemplo de diagrama de impedancia de esta interfase a -85 mV ($I = -5,6$ μ A). Ya hemos mencionado en el capítulo IV, que las rectas a bajas frecuencias en los diagramas de impedancia pueden corresponder a procesos limitados por difusión de una o más especies en el electrodo y/o en el electrolito. Como en este caso las condiciones de medición corresponden a una corriente anódica considerable, es razonable suponer que está limitada por la difusión de la plata en la amalgama hacia la interfase, al disminuir su concentración en las cercanías de la misma debido al requerimiento del sobrepotencial. Por otra parte se ha sugerido [77-78] que en este tipo de electrolitos, donde existe un solo portador de carga y siendo su concentración muy elevada, no puede establecerse una impedancia de difusión en el electrolito. El circuito equivalente que representa esta situación es el de la figura IV.10.c con

$$Z(\omega) = Z_w(\omega)$$

(figura V.7), donde $Z_w(\omega)$ representa la impedancia difusional denominada habitualmente impedancia de Warburg [49] igual a:

$$Z_w = \frac{R_w}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \quad (5.1)$$

y

$$R_w = \frac{RT}{S n^2 F^2} \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_k \frac{\nu_k}{c_k \sqrt{D_k}} \quad (5.2)$$

R_w : constante de Warburg. [$\Omega \cdot s^{-1/2}$]

n : número de electrones que intervienen en la reacción global

F : constante de Faraday

ν_k : coeficiente estequiométrico de la especie k en la reacción electroquímica total (>0 especies oxidadas)

c_k : concentración de la especie k en el seno de la fase.

D_k : coeficiente de difusión de la especie k .

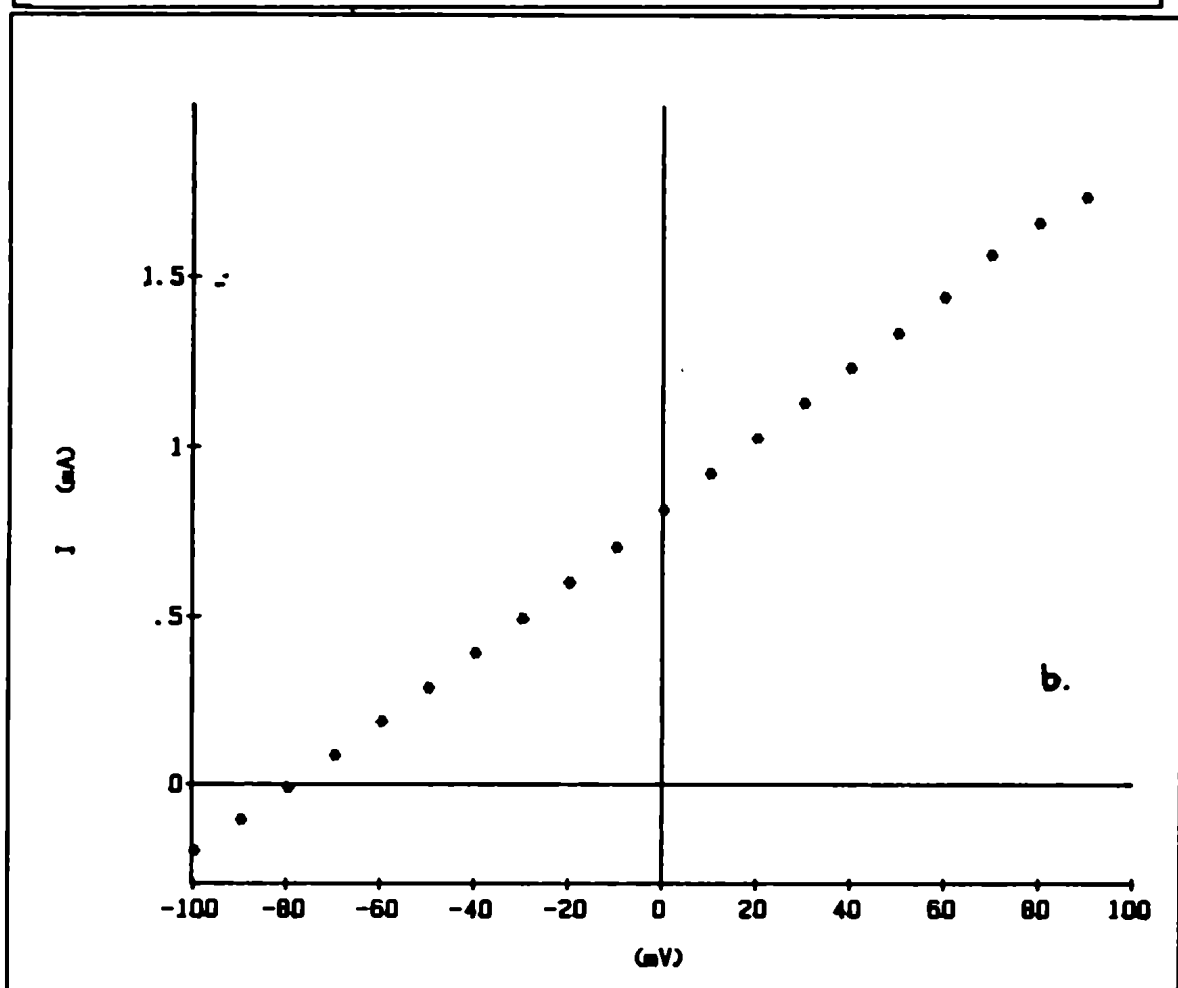
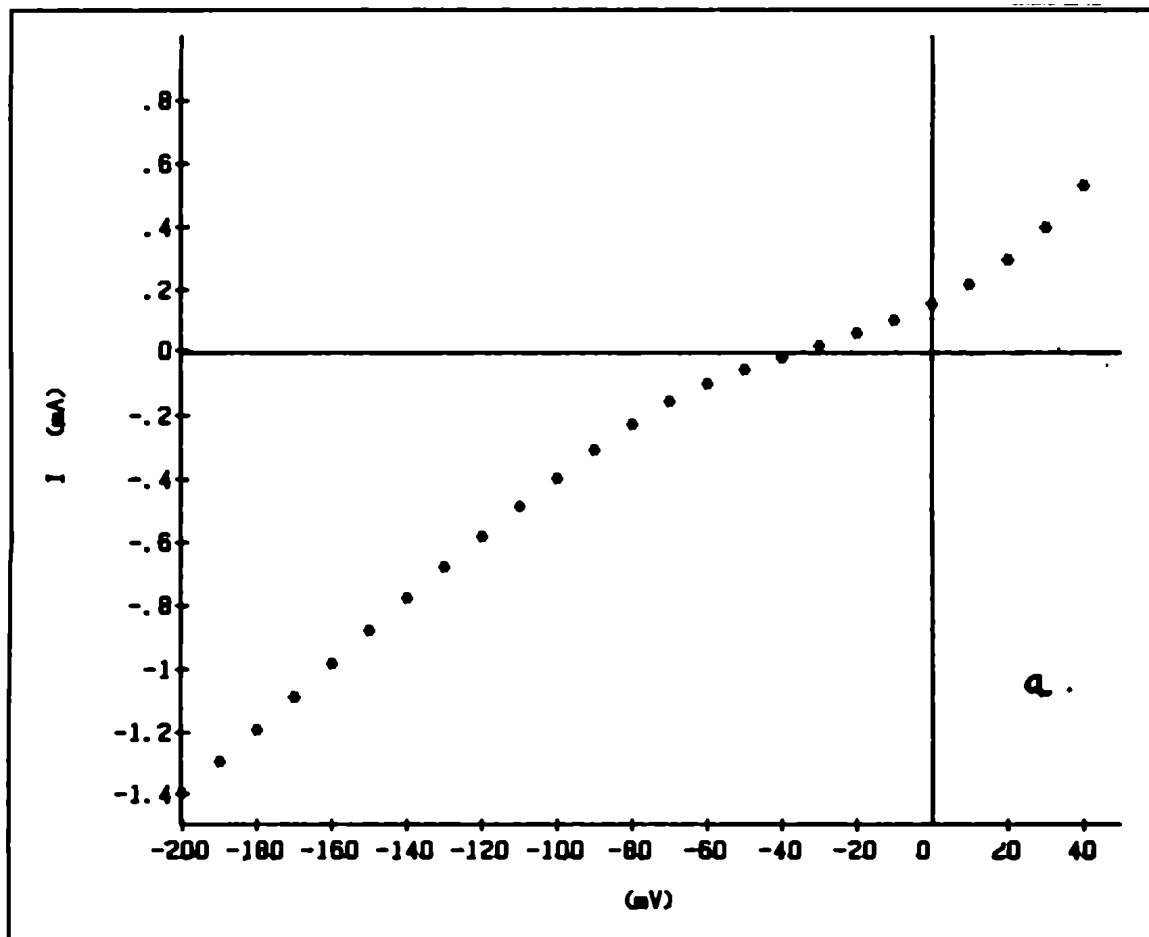


Figura V.5. Barrido potenciostático del electrodo de amalgama líquida Hg-Ag ($x=0,005\%$ en peso) vs Ag/Ag⁺ (10 seg./paso)

La impedancia del circuito completo es:

$$\text{Re}(Z) = R_{\nu} + \frac{R_t + R_w w^{-1/2}}{C_{dc}^2 w (R_t w^{1/2} + R_w)^2 + (R_w C_{dc} w^{1/2} + 1)^2} \quad (5.3)$$

$$\text{Im}(Z) = - \frac{C_{dc} w (R_t + R_w w^{-1/2})^2 + (R_w^2 C_{dc} + R_w w^{-1/2})}{C_{dc}^2 w (R_t w^{1/2} + R_w)^2 + (R_w C_{dc} w^{1/2} + 1)^2} \quad (5.4)$$

En el caso de bajas frecuencias tales que la impedancia de la capacidad C_{dc} es grande y la impedancia difusional es grande frente a la resistencia de transferencia, las ecuaciones se reducen a:

$$\text{Re}(Z) \approx R_{\nu} + R_t + R_w w^{-1/2} \quad (5.5)$$

$$\text{Im}(Z) \approx - (R_w^2 C_{dc} + R_w w^{-1/2}) \quad (5.6)$$

En el plano complejo, representa una recta de pendiente 1.

En el otro extremo, si la impedancia de transferencia de carga es más grande que la impedancia de difusión, y las especies se encuentran en la concentración prevista por la ecuación de Nernst en la superficie del electrodo, las ecuaciones (5.3) y (5.4) se reducen a:

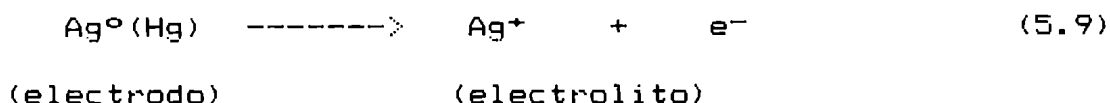
$$\text{Re}(Z) \approx R_{\nu} + \frac{R_t}{1 + w^2 C_{dc}^2 R_t^2} \quad (5.7)$$

$$\text{Im}(Z) \approx - \frac{C_{dc} w R_t^2}{1 + w^2 C_{dc}^2 R_t^2} \quad (5.8)$$

que representa un semicírculo. Para frecuencias intermedias, tenemos una superposición de una recta y un semicírculo como los representados en la figura IV.3.b.

Randles [79] y Eshler [80] plantearon un circuito similar para reacciones redox metal ión metálico en solución acuosa.

Si consideramos en nuestro caso la reacción:



entonces:

$$R_w = \frac{R T}{S \sqrt{2} F^2 c_{AB}} \frac{1}{\sqrt{D_{AB}}} \quad (5.10)$$

c_{AB} y D_{AB} corresponden a la amalgama.

El valor de R_w puede calcularse considerando los cuatro últimos puntos del diagrama de la figura V.6, graficando $\text{Re}(Z)$ vs. $\omega^{-1/2}$ o $\text{Im}(Z)$ vs $\omega^{-1/2}$ y calculando las pendientes y ordenadas al origen (M y B)

$$\begin{array}{l} \text{Re}(Z) \text{ vs } \omega^{-1/2} \\ B = 95,28 \Omega = R_v + R_t \\ M = 3,94 \Omega \cdot s^{-1/2} = R_w \\ \text{Corr.} = 0,999 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Im}(Z) \text{ vs } \omega^{-1/2} \\ B = 2,43 \Omega = R_w^2 C_{dc} \\ M = 2,96 \Omega \cdot s^{-1/2} = R_w \\ \text{Corr.} = 0,998 \end{array}$$

Del diagrama de impedancia puede estimarse la resistencia del electrolito $R_v=90 \Omega$ obteniendo para la resistencia de transferencia $R_t=5 \Omega$. Considerando el área del electrodo ($S=0,2827 \text{ cm}^2$) obtenemos:

$$\begin{array}{l} S \cdot R_w = \\ 1,11 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2} \quad (\text{Re}) \\ 0,83 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2} \quad (\text{Im}) \end{array}$$

y para la capacidad:

$$\begin{array}{l} C_{dc} = \\ 2,18 \text{ F cm}^{-2} \quad (\text{Re}) \\ 2,90 \text{ F cm}^{-2} \quad (\text{Im}) \end{array}$$

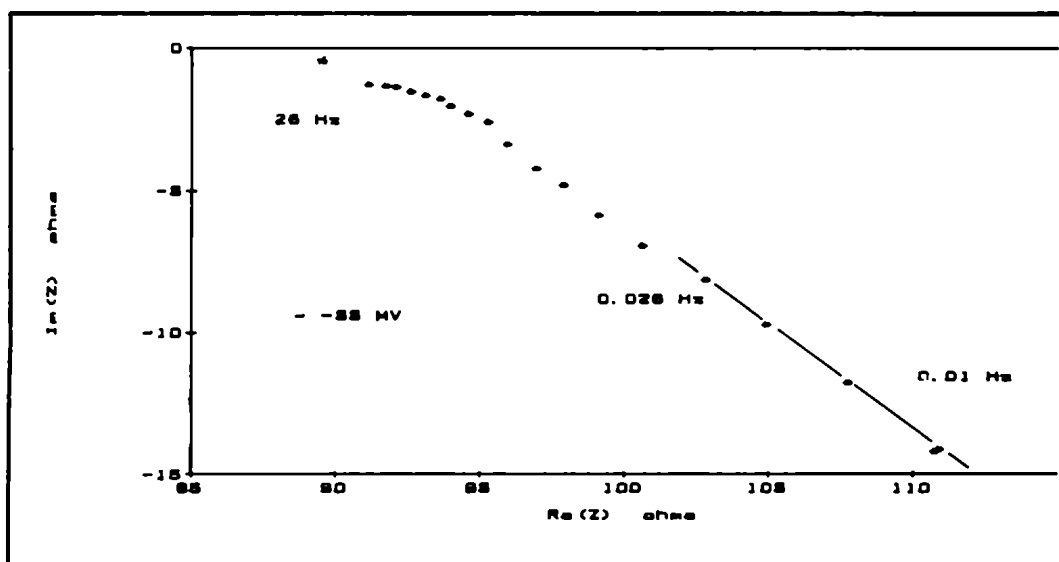


Figura V.6 Diagrama de impedancia compleja del electrodo HG-Ag polarizada a -85 mV (anódico).

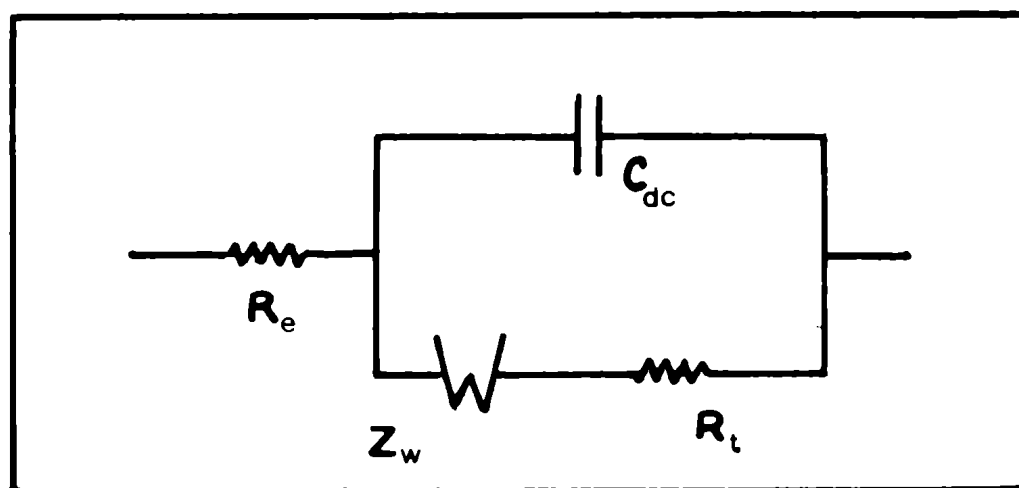


Figura V.7 Circuito equivalente de la interfase $Hg-Ag/PO_4I_4Ag$. Z_w = impedancia de Warburg.

y finalmente

$$D_{Ag}(Ag-Hg) = 7,25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (25^\circ\text{C})$$

$$c_{Ag} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$$

Este valor es comparable al obtenido por C.M. García [77] utilizando $I_{sAg}4Rb$ como electrolito y la misma concentración en la amalgama pero trabajando a sobrepotencial nulo:

$$D_{Ag}(Ag-Hg) = 7,40 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (31^\circ\text{C})$$

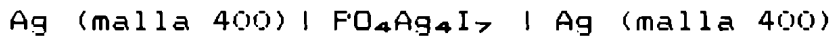
(igual concentración)

Esto confirma que el proceso difusional es propio del electrodo y no del electrolito donde además sería necesario postular la difusión de alguna otra especie catiónica además del ión Ag^+ .

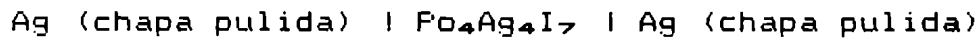
V.3 Evidencia experimental de la capa de pasivación

V.3.1 Mediciones de impedancia con distintas amplitudes de señal

Una comprobación de la existencia de una capa de pasivación consiste en examinar los diagramas de I.C. obtenidos a distintas amplitudes de señal. A tal efecto se prepararon celdas simétricas del tipo:



compactada en conjunto a 4 ton cm^{-2} y



En ambos casos, se observa que el diagrama depende sensiblemente de la amplitud de la señal aplicada. Este efecto no lineal se interpreta como el resultado de un cambio en la interfase, como puede ser el aumento de la superficie electroquímicamente activa, parecido al fenómeno observado por Kleitz y colaboradores [81] en la interfase $\text{Cu} \mid \text{Cl}_2\text{I}_2\text{RbCu}_4$ y por C.M. García [77] en $\text{Ag} \mid \text{I}_2\text{Ag}_4\text{Rb}$.

La impedancia se midió con A.R.F. Solartron 1250 y la I.E. Solartron 1286 utilizada en modo galvanostático. Cuando trabaja en este modo, la I.E. mantiene constante, por una parte, un nivel de corriente continua elegido (I_0) y superpone por otra la sinusoide provista por el generador del A.R.F. pero manteniendo la amplitud de la sinusoide de corriente constante.

Se verificó que por debajo de aproximadamente 50 Hz, una amplitud de 1 mV pico a pico aportada por el A.R.F. se traduce en una corriente de 0,1 A de amplitud. Se verificó asimismo que esta amplitud de corriente depende solamente de la amplitud de la señal de entrada, siendo independiente de la impedancia de la celda (que depende de la frecuencia) y de la resistencia de referencia utilizada. De esta manera, puede calcularse de forma directa la carga que circula durante un semiciclo:

$$I = \Delta I \text{ sen } \omega t \quad (5.11)$$

$$Q = \int_0^{\pi/2} \Delta I \text{ sen } \omega t \text{ dt} = \frac{\Delta I}{f} \quad (5.12)$$

ΔI : amplitud de corriente (constante)

ω : frecuencia angular ; f : frecuencia

Para poner esta expresión en función de la amplitud ΔV (mV) provista por el A.R.F., definimos una constante K tal que:

$$Q = K \frac{\Delta V}{f} \quad (5.13)$$

$$K = 10^{-7} \left(\frac{\sqrt{2}}{\pi} \right) \text{ s}^{-1} \text{ C} \cdot \text{mV}^{-1} = 4,50158 \cdot 10^{-9} \text{ A} \cdot (\text{mV})^{-1}$$

$$Q [\text{C}] = 4,50158 \cdot 10^{-9} (\Delta V/f) [\text{mV}]/[\text{s}^{-1}] \quad (5.14)$$

Resultados con electrodos de Ag malla 400 compactados

Las figuras V.8.a-f muestran superpuestos los diagramas de impedancia correspondientes a distintas amplitudes y para diferentes polarizaciones. La frecuencia va de 65 KHz a 0,1 Hz de a ocho valores por década. Se ve claramente que a medida que se aumenta la amplitud, el diagrama se separa del tronco común a frecuencias cada vez más elevadas.

En la tabla V.IV se muestran los valores de la frecuencia de corte (f_c) a la cual el diagrama se separa y la carga que se entrega al electrodo durante un semiciclo a esa frecuencia. Esta carga es interpretada como la necesaria para disolver una fracción apreciable de la capa aumentando la superficie reaccionante con la consiguiente disminución de la impedancia. La tabla V.IV bis presenta los valores de una medición realizada a 58°C y bajo una corriente de polarización $I_0 = 100 \text{ nA}$ dando una carga promedio $\langle Q \rangle$ similar a la obtenida a 25°C.

También se han representado (fig. V.9a y b) $\ln(f_c)$ vs $\ln(I_0)$ (Tabla V.V) observándose una relación bastante lineal. La frecuencia f_c aumenta al aumentar la corriente I_0 , lo que puede interpretarse como indicando que a medida que se polariza más, la capa es menor necesitándose menos carga para romper la misma fracción (proceso competitivo). A corriente I_0 casi nula, la carga necesaria para ello es de unos $2 \cdot 10^{-6} \text{ C}$.

Resultados con electrodos de chapa de plata pulida

Se realizaron mediciones similares a las anteriores, presentándose en este caso dificultades de estabilidad para corrientes de polarización I_0 casi nulas (0,5 nA). Las tablas V.VI y V.VII y las figuras V.10.a-d muestran los resultados que son cualitativamente similares a los de polvo de Ag compactada. Es de notar que para este caso se emplearon corrientes de

polarización mucho menores que en el caso de Ag compactada. Esto se debe a que en este caso el área de contacto es menor y las densidades de corriente para una misma corriente I_0 total mucho más grandes.

La fig. V.10 y la Tabla V.VI pueden compararse con las correspondientes a Ag en polvo compactada y la fig. V.11 muestra para $A=10\text{mV}$ las frecuencias de corte de ambas celdas. La carga en este caso resultó de $1,2 \cdot 10^{-4}\text{C}$.

Conclusiones

La evidencia del comportamiento no lineal del sistema que se ha presentado indica la formación de una capa pasivante. Hemos también verificado la no linealidad mediante la observación de la caída de potencial instantánea entre los extremos de la celda. Para ello, se utilizó un osciloscopio digital Nicolet 206. En la fig. V.8.a se ve el resultado para una amplitud de 5 mV y una frecuencia de 50 MHz ($I_0 = 0,6 \text{ nA}$, electrodo de Ag compactada). A frecuencias altas esta deformación no se presenta.

En base a los resultados de la carga, puede hacerse una estimación del área de contacto Ag/electrolito. Considerando un radio atómico para la plata de $r_{\text{Ag}} = 1,44 \text{ \AA}$ y una estructura FCC, puede calcularse que dos átomos de plata ocupan una superficie de $16,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Para cubrir la sección transversal de nuestra muestra ($0,2827 \text{ cm}^2$) se requieren $5,7 \cdot 10^{-10}$ moles de plata. Considerando que $2,0 \cdot 10^{-4}\text{C}$ modifican el diagrama, esto indicaría que destruyendo aproximadamente un 3,6% de la capa, los diagramas de impedancia comienzan a notar el cambio en la interfase.

Tabla V.IV

Electrodo: Ag(malla 400)

t = 25°C

$A = V/\sqrt{2}$ [mV]	f_c [Hz]	$Q \cdot 10^{-7}$ [C]	
10	0,31623	14,2	
15	0,36518	18,4	
20	0,48696	18,4	
30	0,74990	18,0	$I_0 = 0,6 \text{ nA}$
40	0,8660	20,8	$\langle Q \rangle = 1,89 \cdot 10^{-6} \text{ C}$
50	1,000	22,5	
60	1,3335	20,2	
70	1,5399	20,4	
80	1,7783	20,2	

5	0,56234	4,00	
10	0,7499	6,00	
15	1,1559	5,84	$I_0 = 50 \text{ nA}$
20	2,0554	4,38	$\langle Q \rangle = 4,84 \cdot 10^{-7}$
40	3,6552	4,92	
50	4,8742	4,62	
60	6,4999	4,15	

5	0,5623	4,00	
10	1,0000	4,50	
15	2,0554	3,28	
20	2,0554	4,38	$I_0 = 100 \text{ nA}$
30	3,6552	3,69	$\langle Q \rangle = 3,72 \cdot 10^{-7}$
40	4,8742	3,69	
60	8,6680	3,11	
80	11,559	3,11	

5	1,5414	1,46	
10	2,0554	2,19	
15	2,7410	2,46	
20	3,6552	2,46	
30	4,8742	2,77	$I_0 = 200 \text{ nA}$
40	6,4999	2,77	$\langle Q \rangle = 2,34 \cdot 10^{-7}$
50	8,6680	2,59	
60	11,559	2,33	
70	15,414	2,04	
80	15,414	2,33	

5	1,5414	1,46	
10	2,741	1,64	
15	3,6552	1,85	
20	4,8742	1,85	
30	6,4999	2,07	$I_0 = 350 \text{ nA}$
40	8,668	2,07	$\langle Q \rangle = 1,81 \cdot 10^{-7}$
50	8,668	2,59	
70	20,555	1,53	
80	27,41	1,31	

Tabla V.IV bis

Electrodo: Ag (malla 400)

t= 58°C

$A = v/\sqrt{2}$ [mV]	f_c Hz	$Q \cdot 10^{-7}$ [C]	
5	0,7499	3,00	
10	1,1559	3,89	
15	1,5414	4,38	
20	2,0554	4,38	$I_0=100nA$
30	2,741	4,92	$\langle Q \rangle = 3,99 \cdot 10^{-7}$
40	3,6552	4,92	
60	6,4999	4,15	
80	15,414	2,33	

Tabla V.V

Electrodo: Ag (malla 400)

t= 25°C

$\langle Q \rangle$ [C] 10^{-7}	I_0 nA	$\ln I_0$	f_c Hz (40mV)	$\ln f_c$	f_c Hz (10mV)	$\ln f_c$
1,81	350	-14,86	8,668	2,1596	2,741	1,008
2,34	200	-15,42	6,4999	1,8717	2,0554	0,7205
3,72	100	-16,12	4,8742	1,5839	1,000	0,000
4,84	50	-16,81	3,6552	1,2961	0,7499	-0,2878
18,9	0,6	-21,23	0,8668	-0,1438	0,3162	-1,1513

t=58°C

3,99	100	-16,12	3,6552	1,2951	1,1559	0,1448
------	-----	--------	--------	--------	--------	--------

FIGURA V.8.a
ELECTRODO Ag en polvo compactada

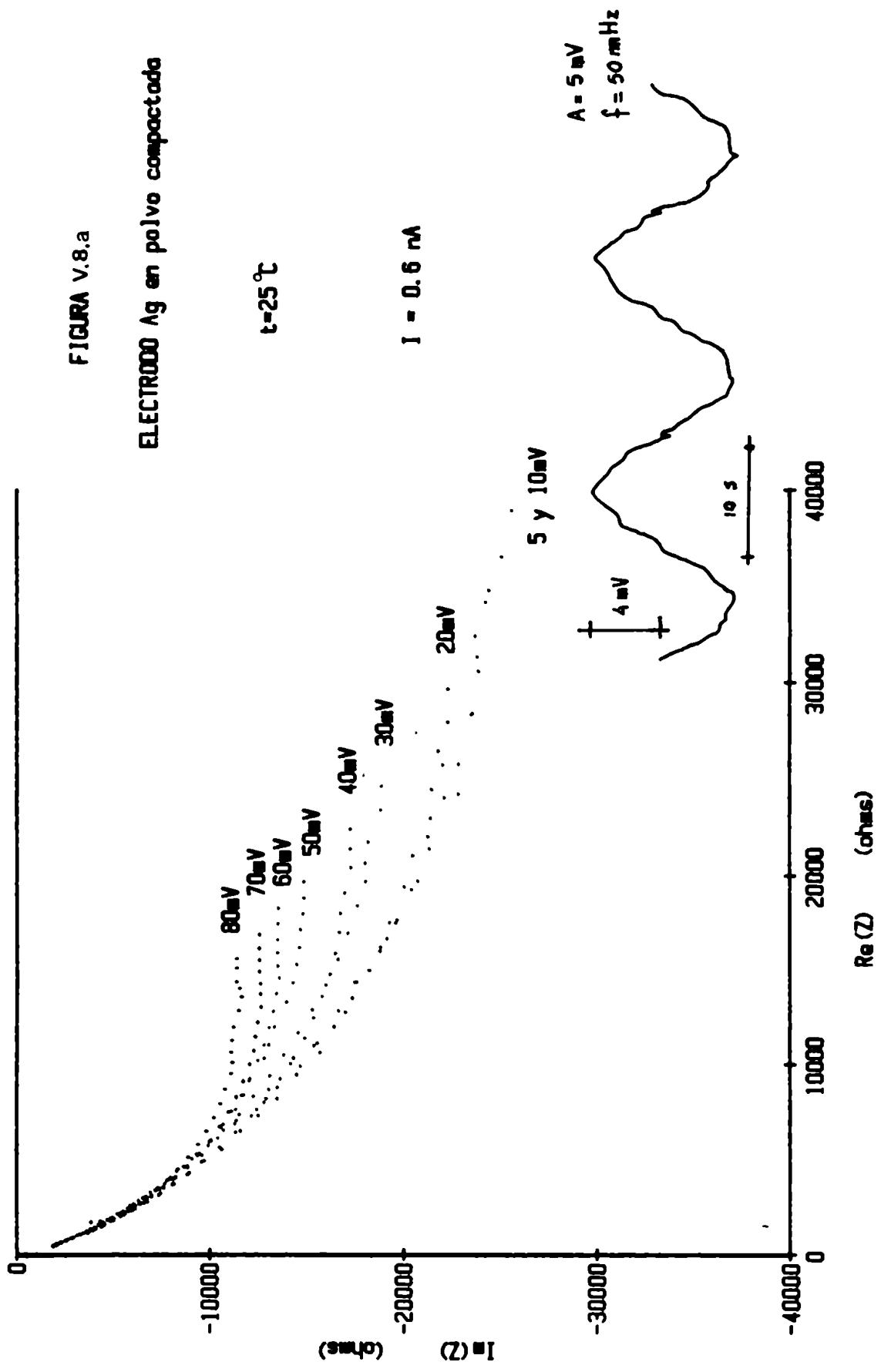


FIGURA V.8.b
ELECTRODO Ag en polvo compactada

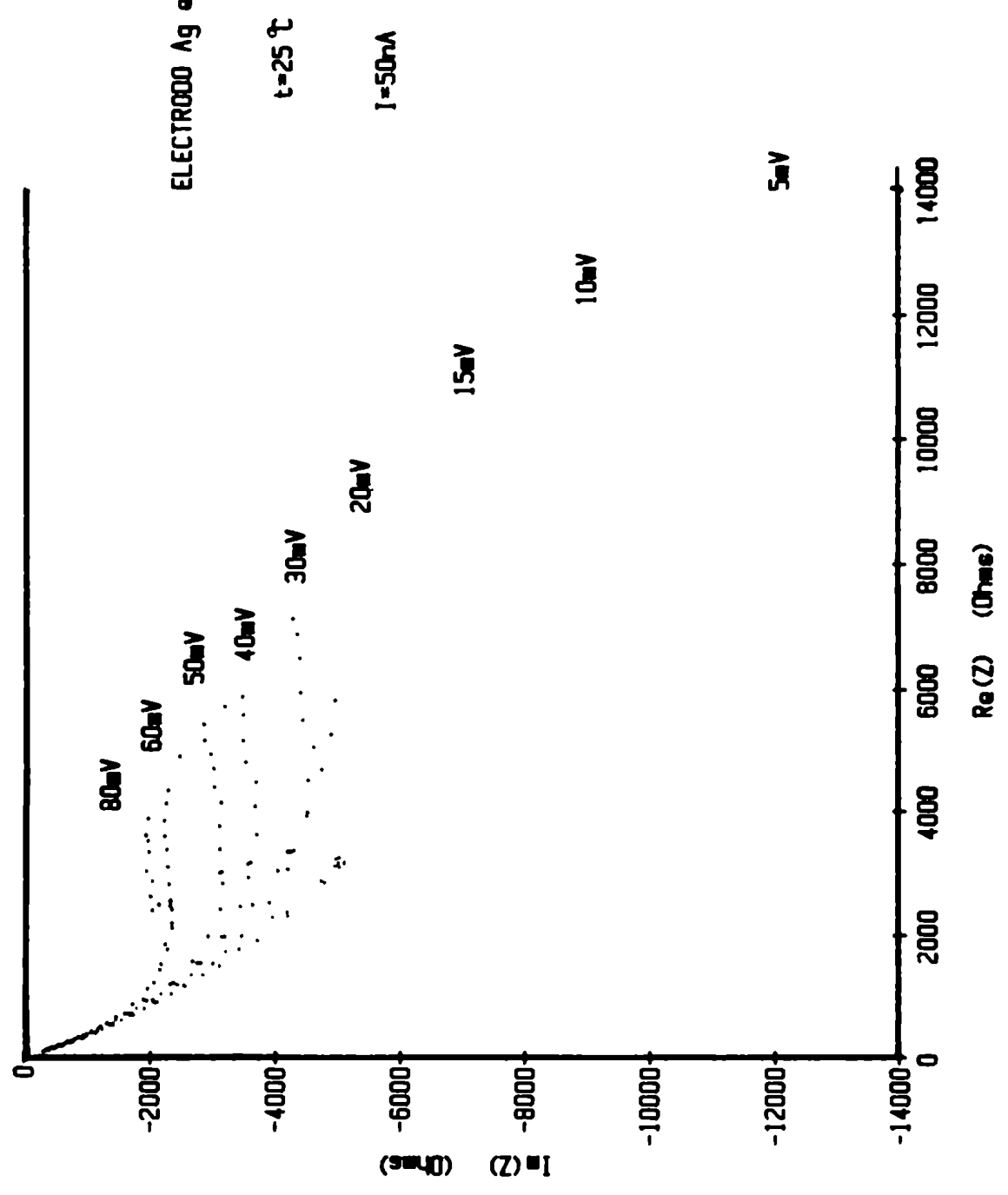


FIGURA V.8.C
ELECTRODO Ag en polvo compactado

$t = 25^{\circ}C$

$I = 100 \text{ nA}$

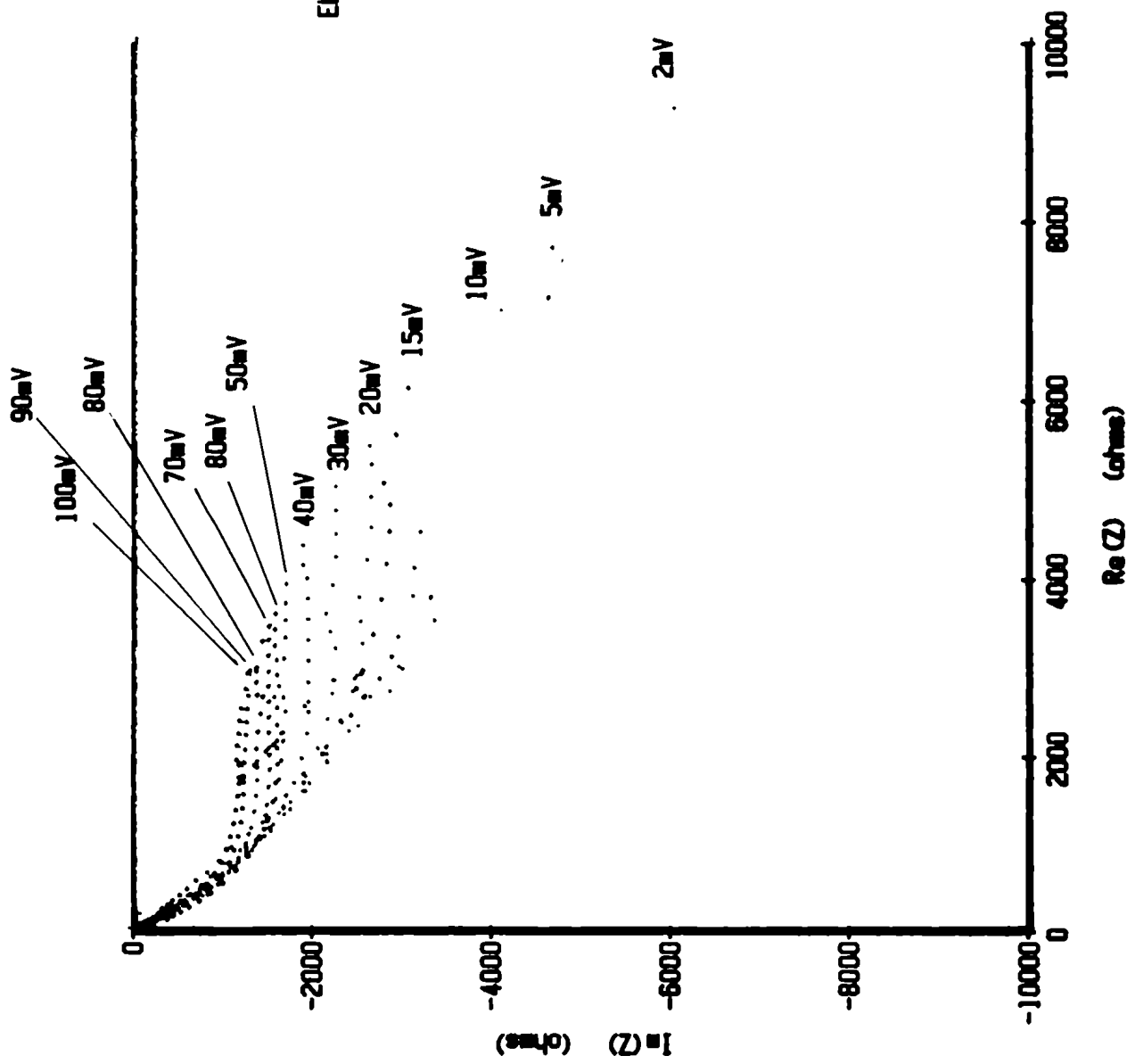


FIGURA V.8.d
 ELECTRODO Ag en polvo compactado

$t = 25^{\circ}\text{C}$

$i = 200\mu\text{A}$

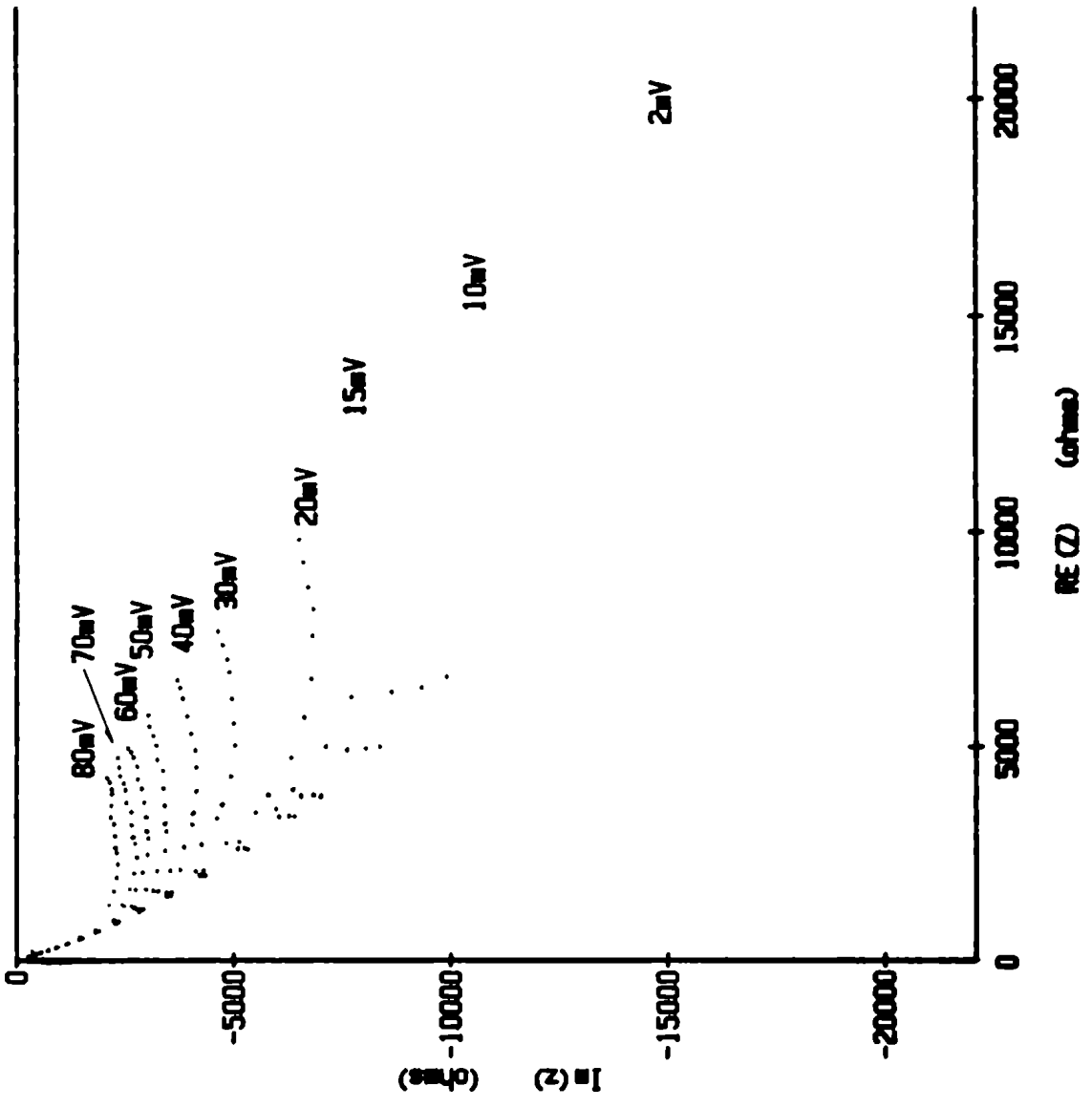


FIGURA V.8.e

ELECTRODO Ag en polvo compactada

$t = 25^\circ\text{C}$

$I = 350 \text{ nA}$

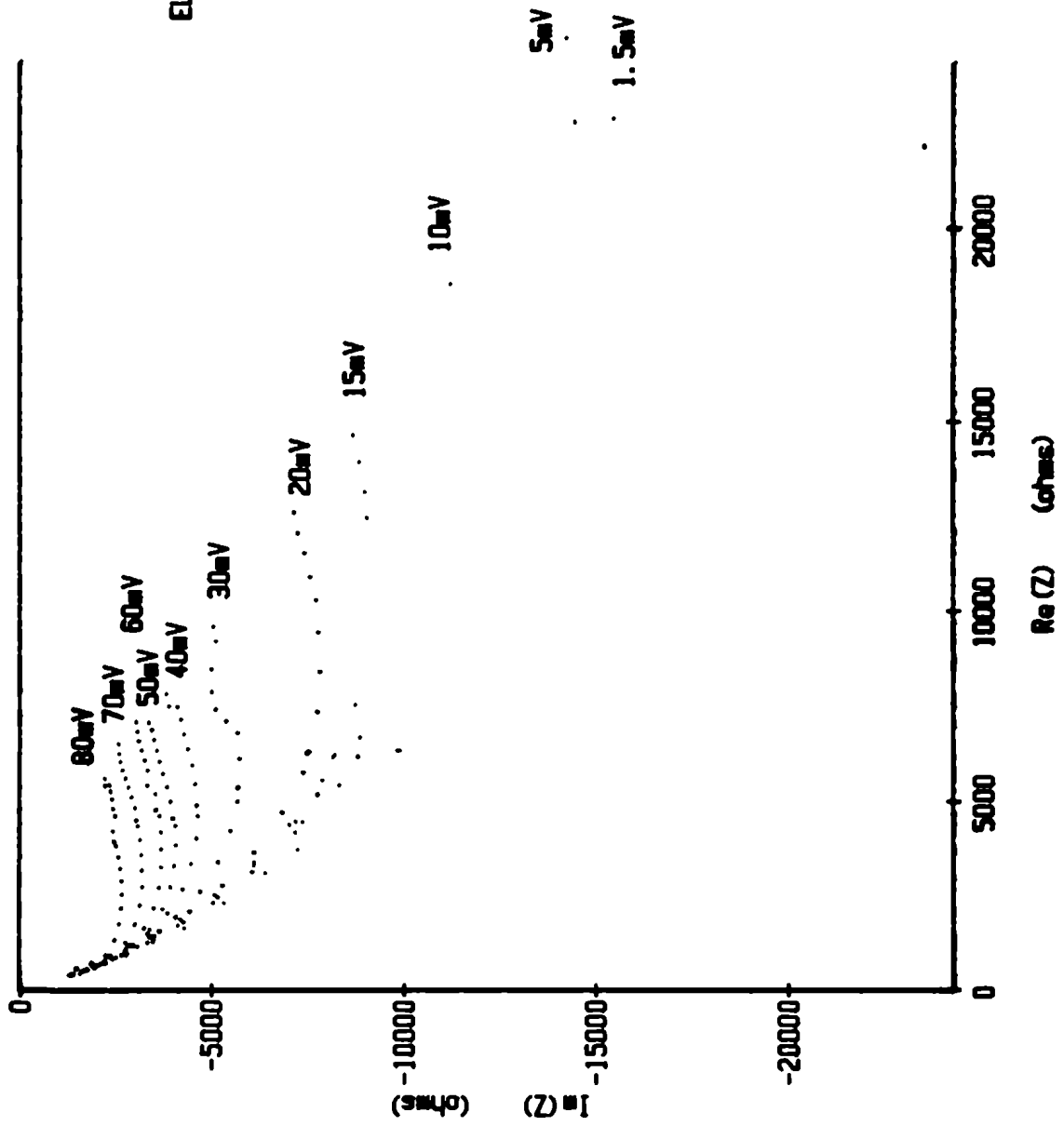
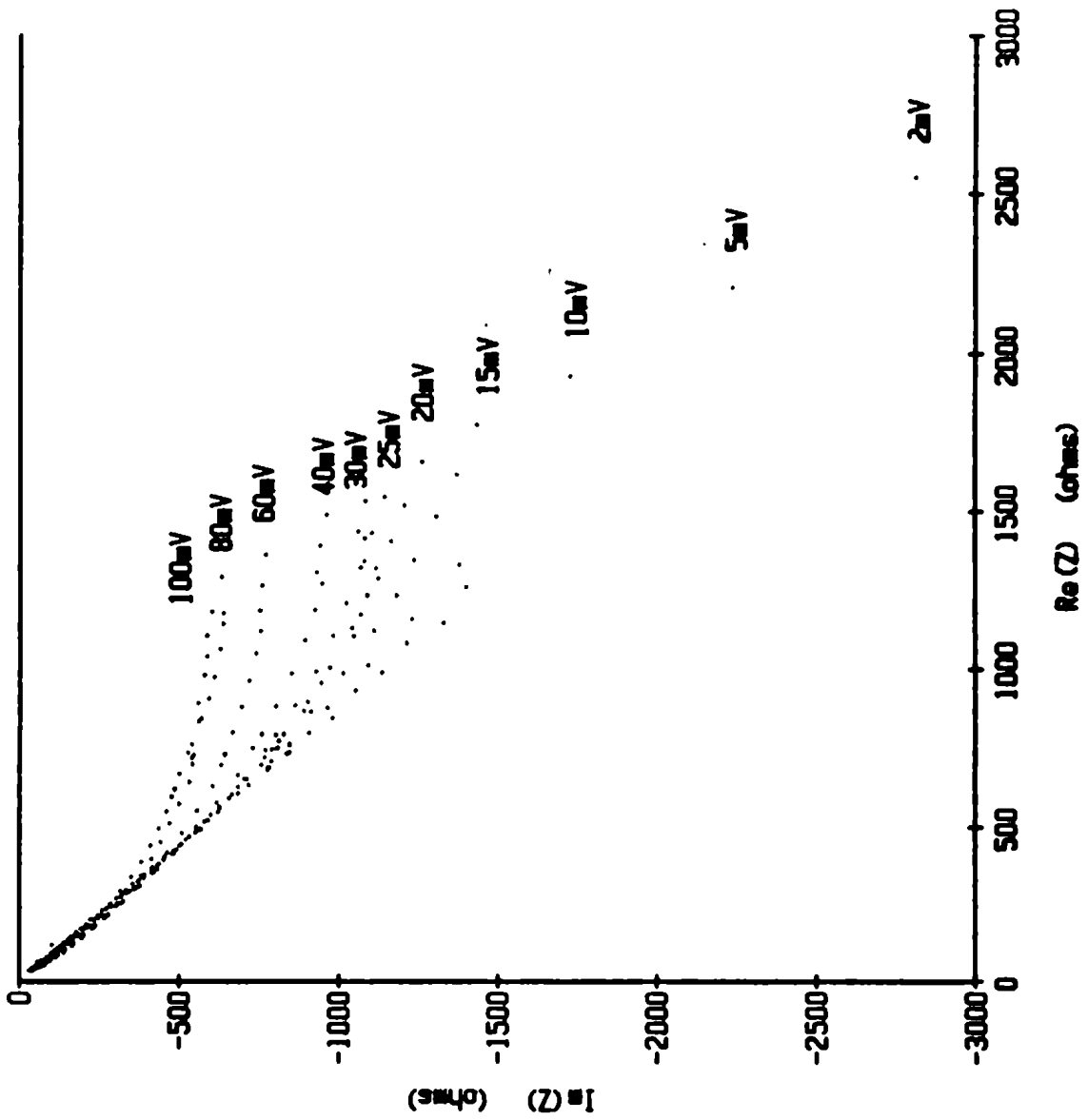


FIGURA V.8.1

ELECTRODO Ag en polvo compactada

$t = 58^\circ\text{C}$

$I = 100\text{ nA}$





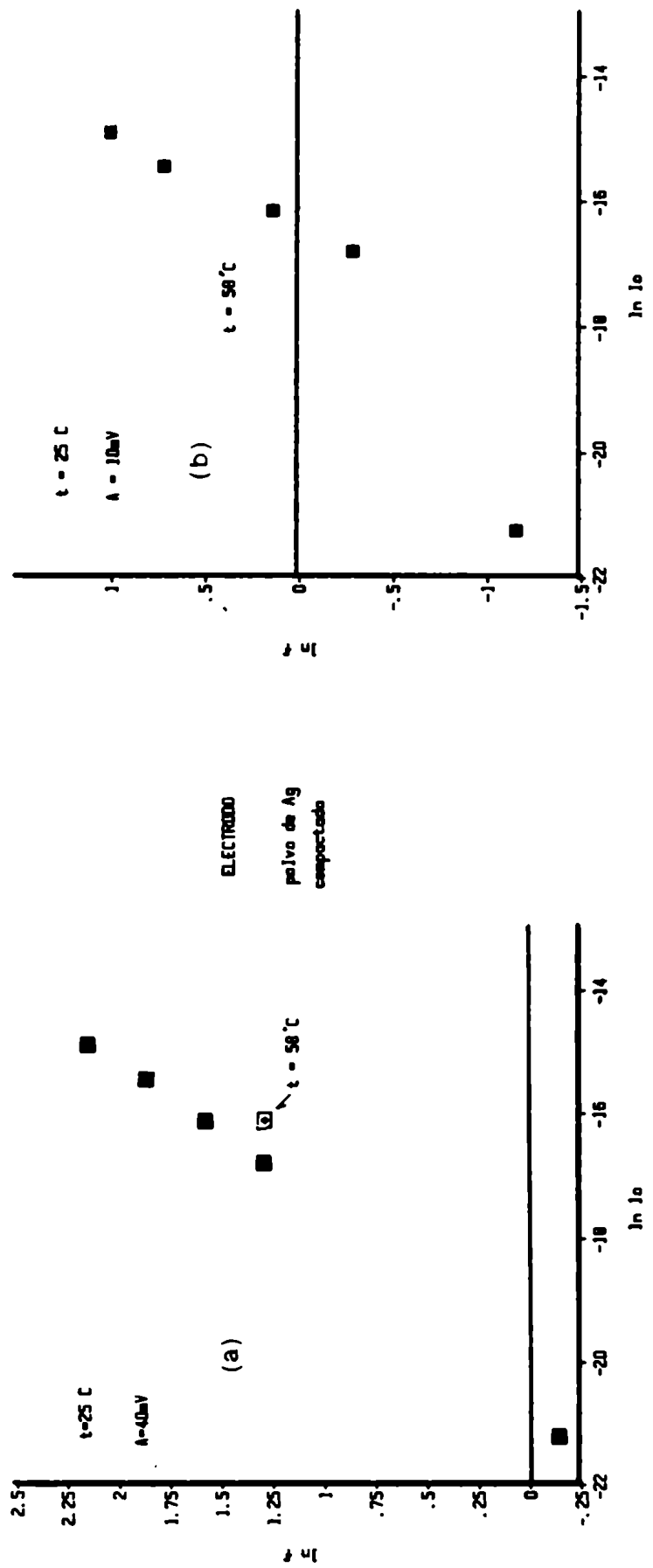


Figura V.9 Representación gráfica de los resultados presentados en la Tabla V.V.

FIGURA V.10.a

ELECTRODO chapa de Ag

$t = 25^\circ\text{C}$

$I = 0.5\text{ mA}$

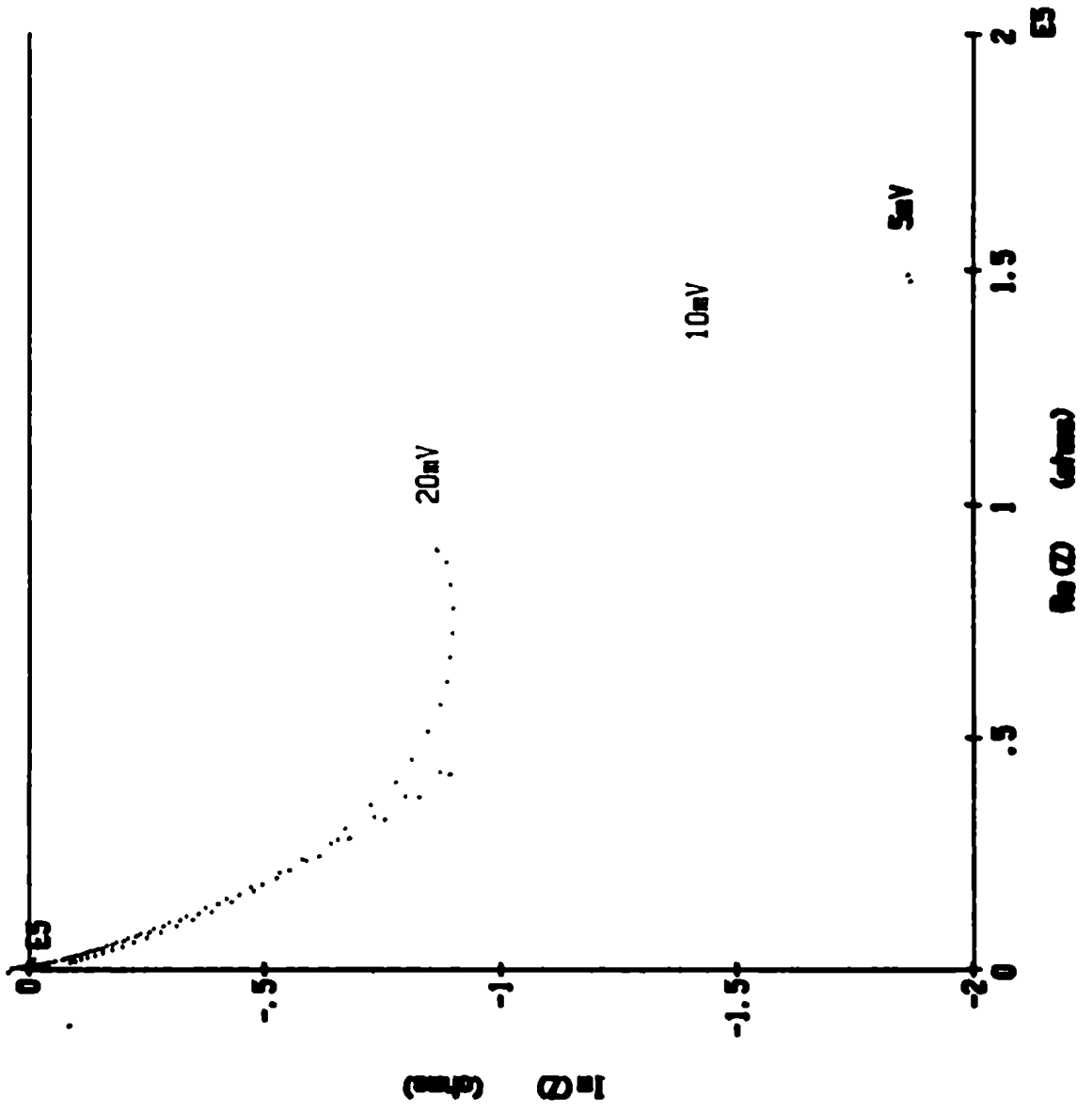


FIGURA V.10.b
ELECTRODOO chapa de Ag

$t = 25^\circ\text{C}$

$I = 1.7 \text{ nA}$

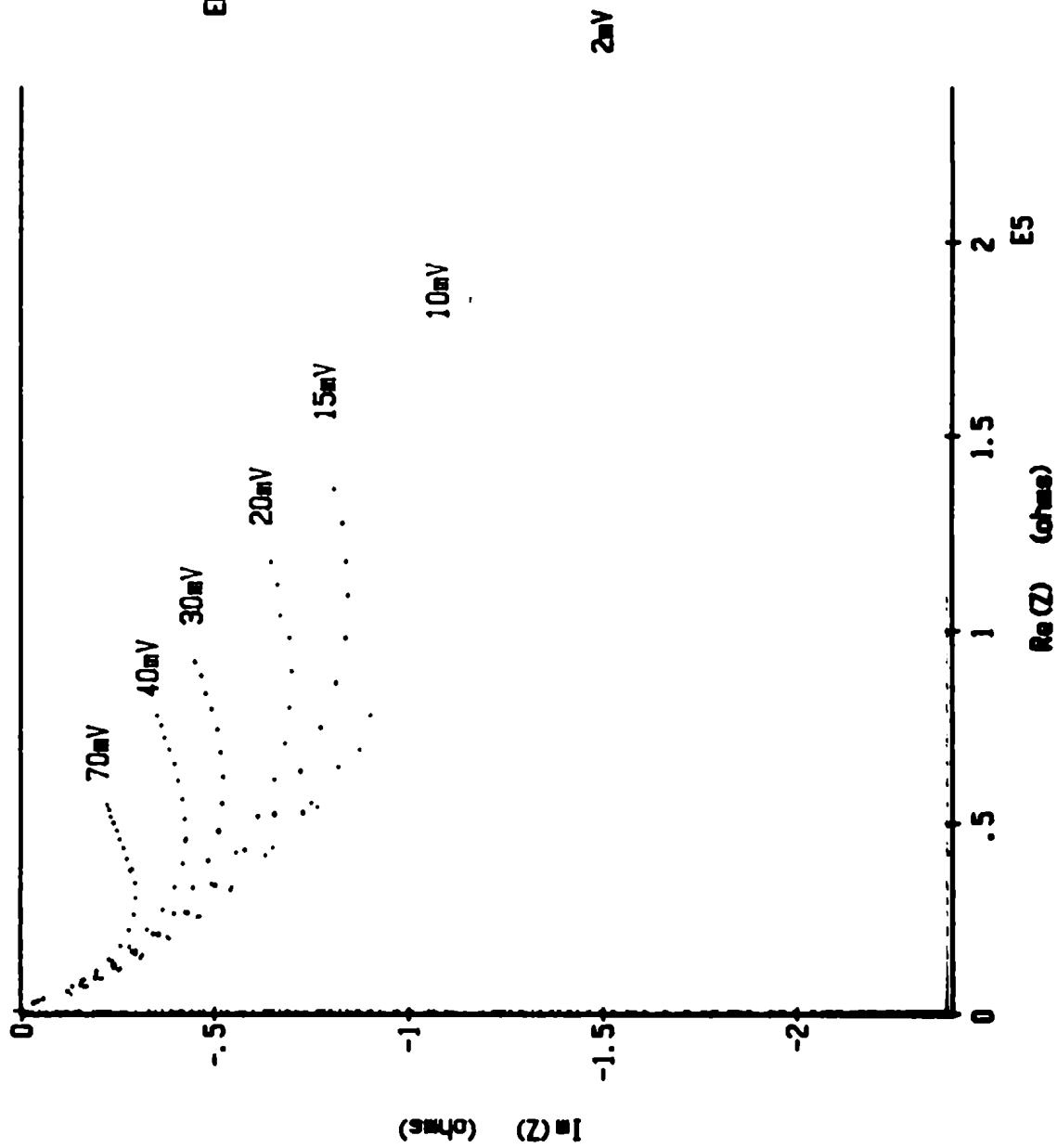


FIGURA V.10.c

ELECTRODO chapa de Ag

$t = 25^\circ\text{C}$

$I = 17.2 \text{ nA}$

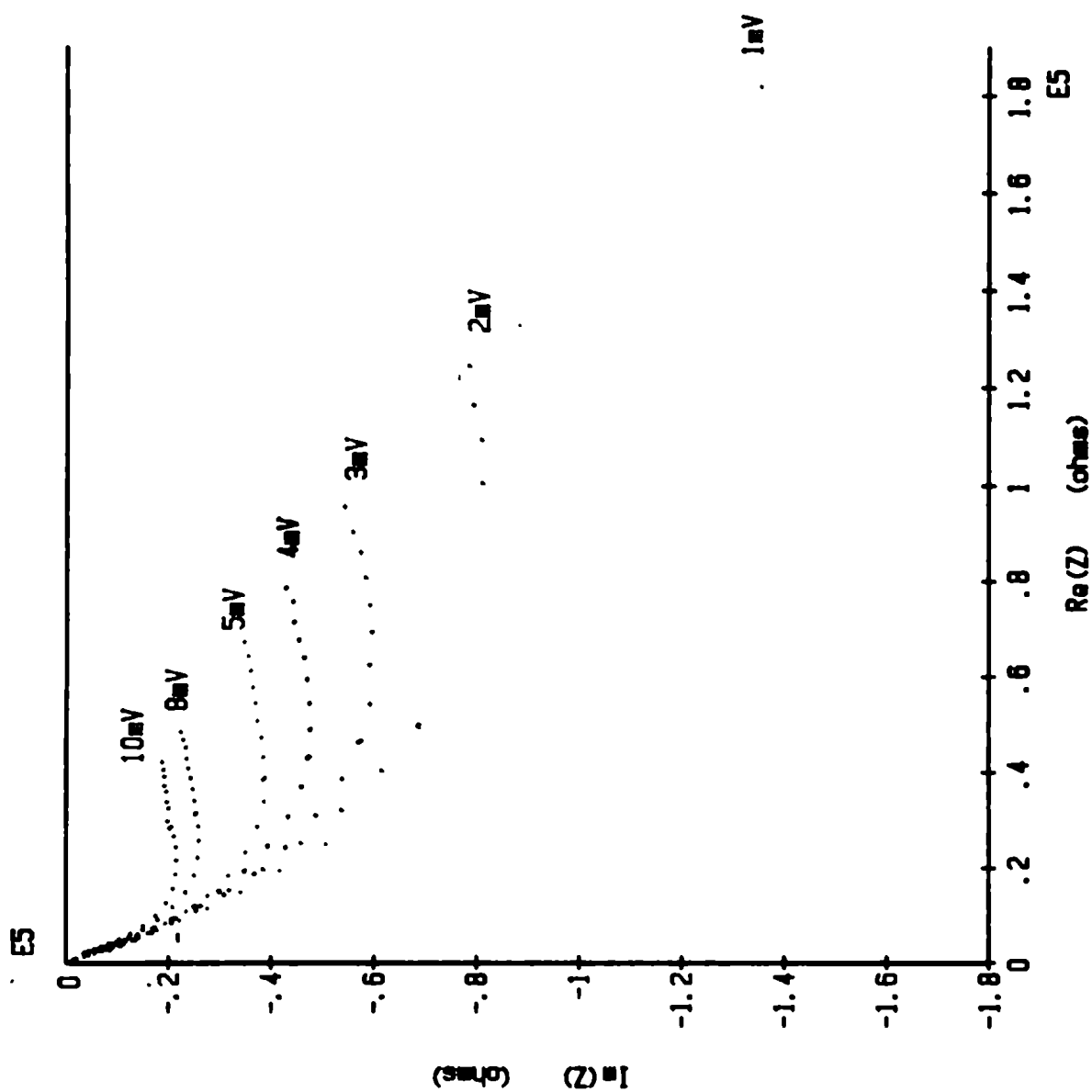
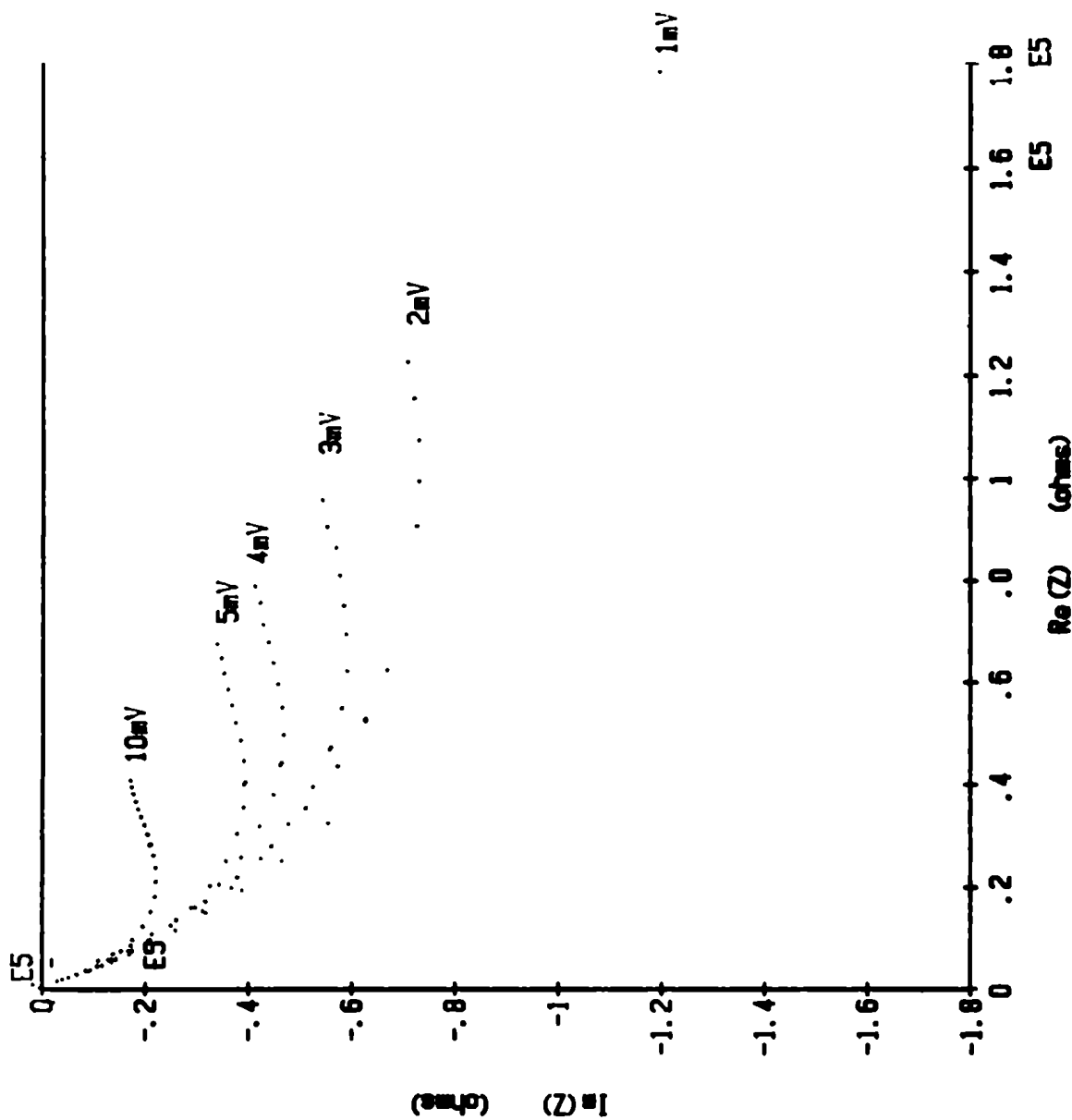


FIGURA V.10.d

ELECTRODO chapa de Ag

$t = 25^\circ\text{C}$

$I = 27.7 \text{ nA}$





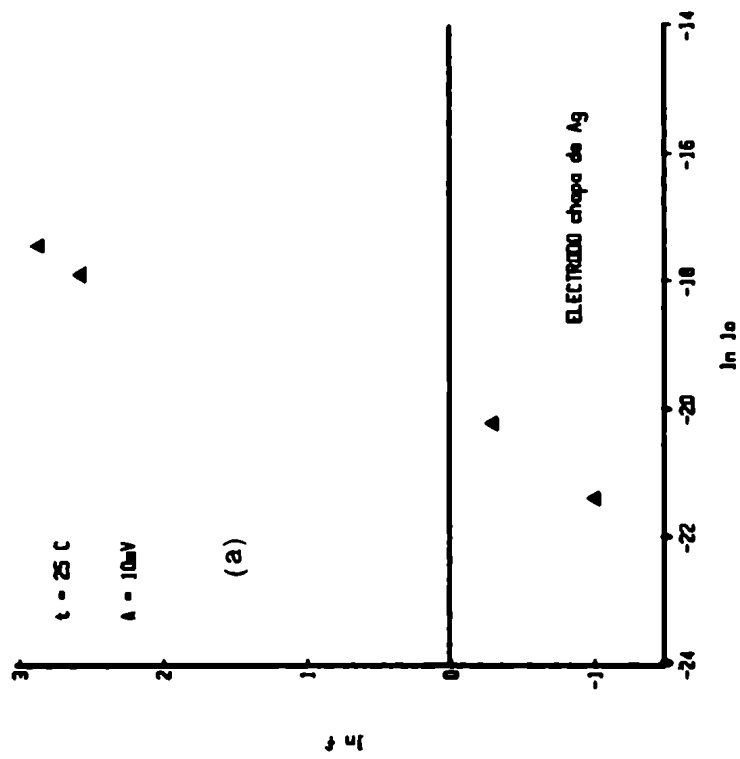
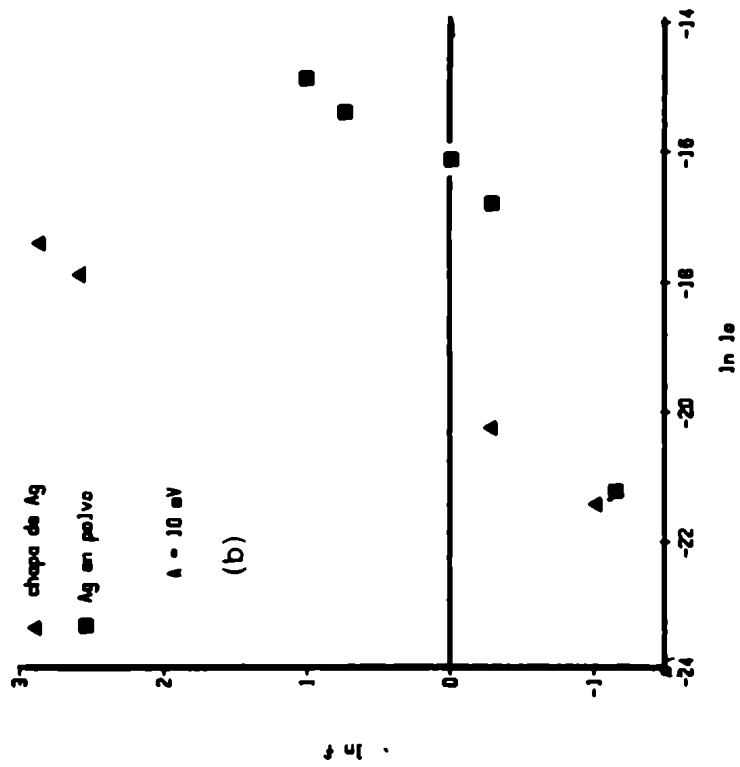


Figura V.11 (a) Representación gráfica de los resultados presentados en la Tabla V.V. (b) Comparación de los resultados con polvo de Ag y chapa de Ag para una amplitud de 10 mV.



Tabla V.VI

Electrodo: chapa de Ag

t=25°C

$A = V/\sqrt{2}$ [mV]	f_e Hz	$Q \cdot 10^{-7}$ [C]	
10	0,3651	12,3	$I_0 = 0,5 \text{ nA}$ $\langle Q \rangle = 1,21 \cdot 10^{-6} \text{ C}$
20	0,7499	12,0	
10	0,7499	6,00	$I_0 = 1,7 \text{ nA}$ $\langle Q \rangle = 5,28 \cdot 10^{-7} \text{ C}$
15	1,3335	5,06	
20	1,7783	5,06	
30	2,3713	5,69	
40	3,1622	5,69	
70	7,499	4,20	
2	2,3713	0,379	$I_0 = 17,2 \text{ nA}$ $\langle Q \rangle = 3,88 \cdot 10^{-8} \text{ C}$
3	3,1622	0,427	
4	4,2169	0,427	
5	5,6233	0,400	
8	10,000	0,360	
10	13,335	0,337	
2	3,1622	0,284	$I_0 = 27,7 \text{ nA}$ $\langle Q \rangle = 2,80 \cdot 10^{-8} \text{ C}$
3	4,2169	0,320	
4	5,6233	0,320	
5	10,000	0,225	
10	17,783	0,253	

Tabla V.VII

Electrodo: chapa de Ag

t=25°C

$\langle Q \rangle$ 10^{-7} [C]	I_0 nA	$\ln I_0$	f_e Hz	$\ln f_e$ (10mV)
12,1	0,5	-21,41	0,3651	-1,01
5,28	1,7	-20,19	0,7499	-0,288
0,388	17,2	-17,88	13,335	2,59
0,280	27,7	-17,4	17,78	2,87

V.3.2 Crecimiento de la capa de pasivación

Se trató de poner en evidencia el crecimiento de la capa de pasivación con el correr del tiempo. Para ello, luego de polarizar a potencial catódico ($V > +45$ mV) con el objeto de eliminar la mayor parte de la capa de pasivación, se polariza directamente a 0 mV y se mide la impedancia, haciendo barridos rápidos de frecuencia (4 o 5 puntos por diagrama). A partir de estos diagramas se puede calcular un parámetro característico en función del tiempo. Cada barrido comprendía las siguientes frecuencias:

10,00000 Hz
3,16230
1,00000
0,31623
0,30000

y la amplitud de la señal de 2,7 mV. La medición se realizó a 25°C. La muestra consistía en una pastilla con electrodos simétricos de plata en polvo compactada con un electrodo de referencia de alambre de Ag dispuesto como en la celda de mercurio (fig. IV.5.3).

En la tabla V.VIII se muestran los valores de impedancia de los distintos barridos y en la figura V.12 se muestran los diagramas correspondientes. En los mismos se ve que debido al tiempo que lleva la medición de 0,3 Hz, la impedancia a esa frecuencia difiere mucho del círculo que definen los cuatro primeros puntos. Ese punto no se tuvo en cuenta en los ajustes numéricos de los semicírculos. A medida que pasa el tiempo la impedancia a esta frecuencia se acerca cada vez más al valor correspondiente a la serie de los primeros puntos indicando que el proceso en curso es cada vez más lento.

Considerando que el diagrama corresponde a semicírculos (paralelo RC) se realizaron ajustes numéricos para determinar R y C así como también el parámetro de depresión α . El procedimiento se describe en el Apéndice A.I. Los resultados se presentan en la Tabla V.IX y la figura V.13. Hasta los 125 segundos aproximadamente se encuentra una relación lineal entre la resistencia R y $t^{1/2}$. De los valores de la frecuencia característica ω_0 puede obtenerse un valor de la capacidad ($\omega_0 = (RC)^{-1}$) del orden de $1,7 \cdot 10^{-4}$ F. La resistencia R toma un valor final de 26,5 k Ω .

El tipo de dependencia con el tiempo ($t^{1/2}$) durante el crecimiento indica que este depende de un proceso difusional. Por otra parte, conviene distinguir entre esta resistencia y la medida en el método de polarización de Wagner (capítulo III). En este caso, medimos la resistencia relacionada a la descarga de los iones los cuales están bloqueados en el otro caso. La resistencia que se mide con el método de polarización es de naturaleza electrónica.

Tabla V.VIII

f [Hz]	Re (Z) [ohms]	Im (z)	t [s]
10,00000	365,96	-313,73	3
3,16230	598,87	-694,46	
1,00000	1243,4	-1391,5	
0,31623	2694,6	-2200,0	
0,30000	2869,1	-2608,9	
	363,65	-327,44	18
	575,95	-739,22	
	1174,90	-1616,30	
	2855,50	-3083,20	
	2883,60	-3254,80	
	362,65	-331,91	31
	572,83	-753,82	
	1148,70	-1671,10	
	2845,30	-3416,50	
	2851,50	-3439,50	
	363,17	-338,20	76
	571,46	-772,73	
	1136,50	-1737,30	
	2699,10	-3654,00	
	2756,40	-3722,60	
	360,24	-338,56	114
	571,89	-777,35	
	1140,50	-1759,10	
	2657,50	-3759,40	
	2729,20	-3814,40	
	360,49	-339,19	125
	571,87	-778,36	
	1142,30	-1764,30	
	2657,70	-3779,10	
	2716,20	-3837,50	
	362,60	-340,90	139
	571,98	-781,73	
	1139,60	-1770,60	
	2650,50	-3798,20	
	2717,00	-3858,60	
	360,78	-340,35	151
	572,78	-782,45	
	1142,00	-1776,30	
	2645,50	-3815,70	
	2710,10	-3873,30	

Tabla V.VIII (cont.)

f [Hz]	Re(Z)	Im(z) [ohms]	t [s]
10,00000	360,88	-341,04	
3,16230	572,15	-784,48	
1,00000	1143,40	-1780,00	165
0,31623	2646,40	-3832,60	
0,30000	2718,30	-3888,30	
	362,45	-342,80	
	572,60	-786,39	
	1141,40	-1786,30	178
	2634,90	-3853,30	
	2711,20	-3902,00	
	363,04	-342,59	
	573,04	-787,17	
	1143,60	-1788,40	190
	2635,50	-3852,30	
	2708,40	-3910,20	
	362,86	-343,29	
	573,17	-788,40	
	1146,90	-1790,40	204
	2638,10	-3868,90	
	2707,70	-3918,10	
	363,06	-343,53	
	573,15	-789,37	
	1149,30	-1796,60	222
	2628,30	-3884,10	
	2706,40	-3934,80	
	362,98	-344,48	
	573,87	-791,69	
	1149,60	-1799,50	252
	2638,40	-3898,70	
	2700,80	-3959,60	
	362,94	-345,02	
	574,81	-793,33	
	1155,30	-1803,30	279
	2633,10	-3905,60	
	2711,00	-3959,50	

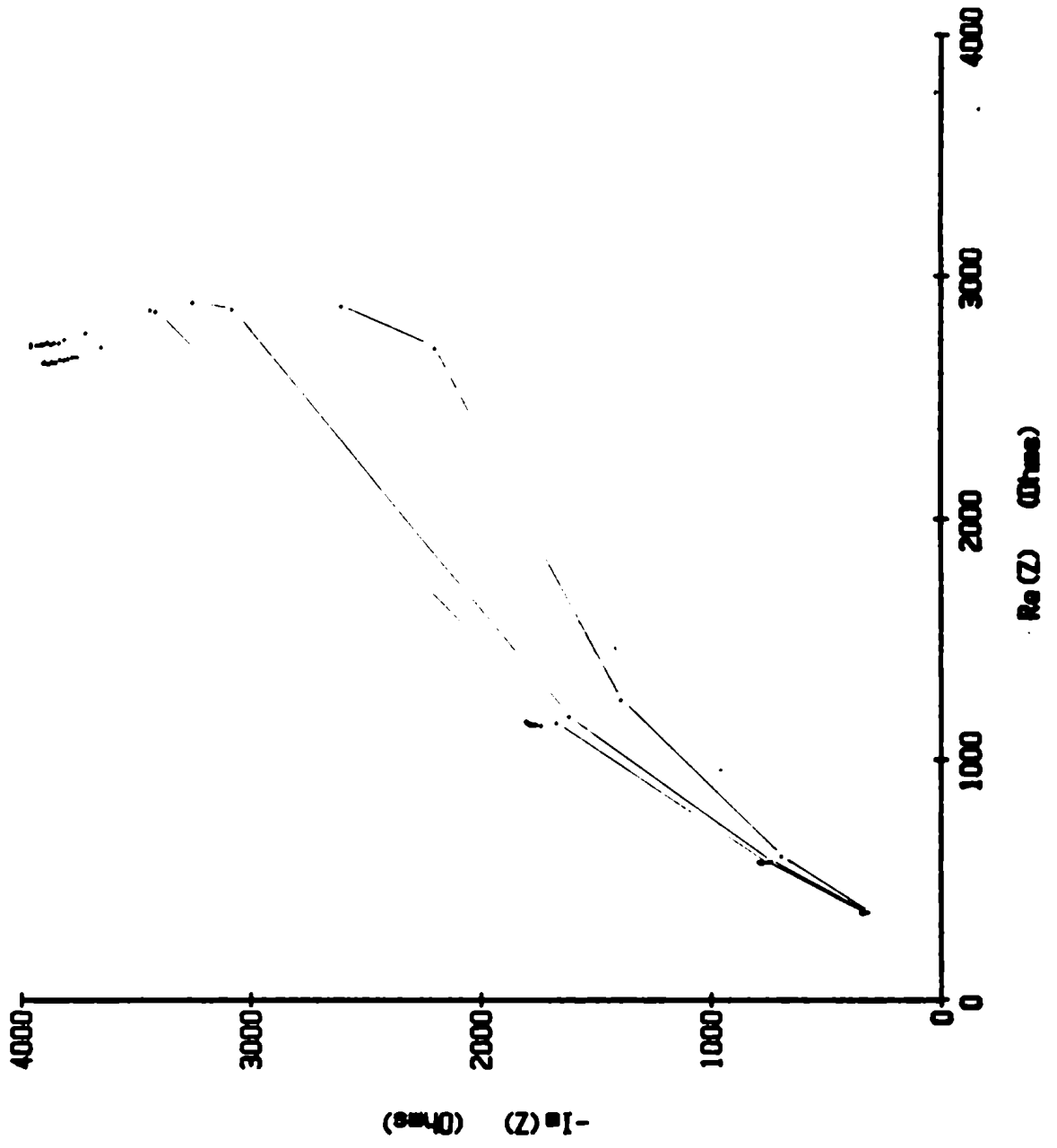


Figura V.12

Barridos rápidos luego de
 pasar de 45 mV catódicos
 a 0 mV.



FIGURA V.13

Resistencia calculada mediante
ajuste numerico de los
semicirculos obtenidos con
barridos rapidos a 0 mV
en funcion de la raiz cuadrada
del tiempo

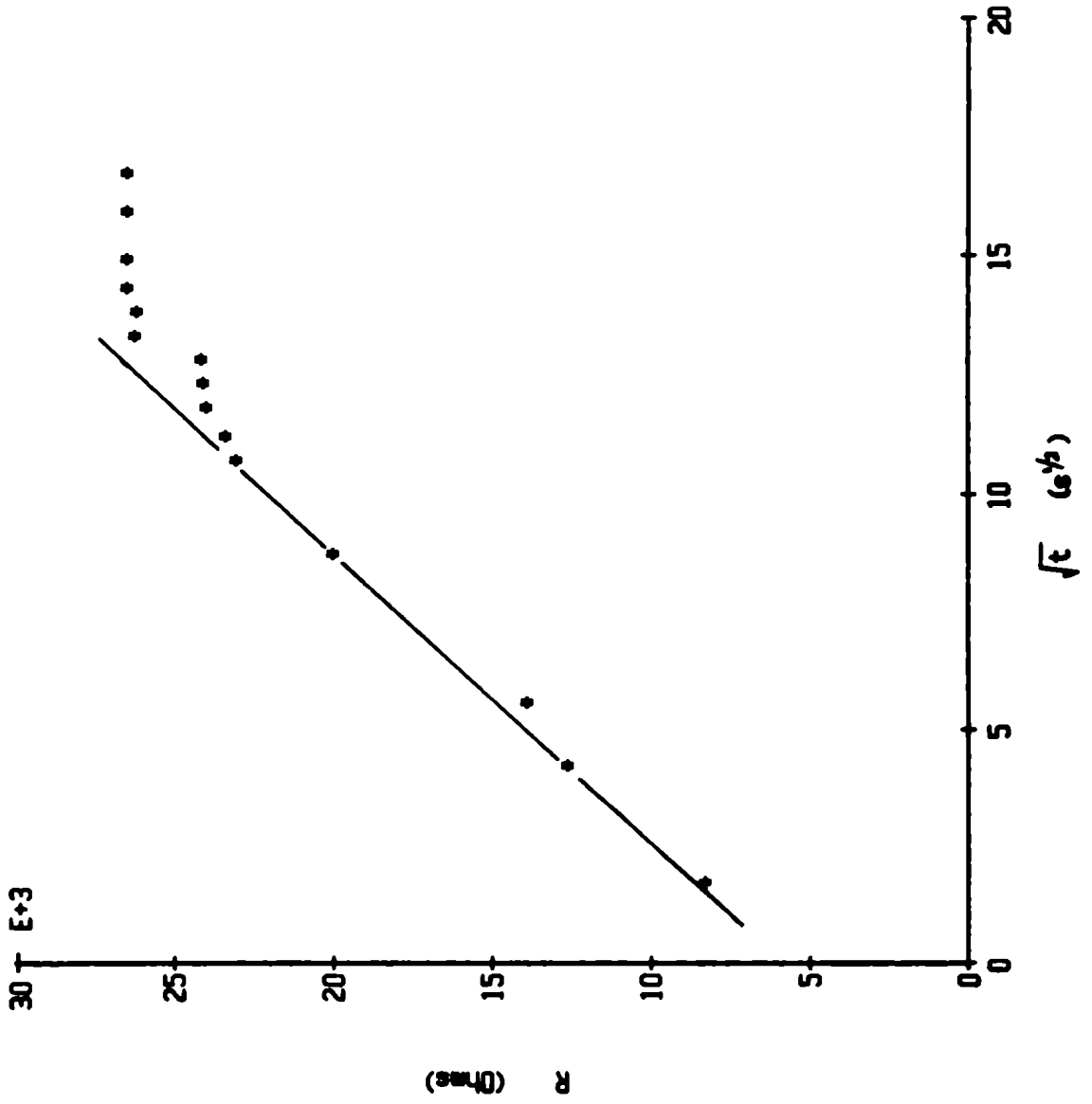


Tabla V.IX

t [s]	\sqrt{t} [s ^{1/2}]	R [ohms]	ω_0 [s ⁻¹]	1- α	C [F].10 ⁻⁴	Δ [ohms]
3	1,73	8300	0,80	0,73	1,51	39
18	4,24	12620	0,55	0,74	1,43	2,8
31	5,57	13900	0,54	0,77	1,34	2,5
76	8,72	20000	0,31	0,75	1,60	2,9
114	10,7	23050	0,25	0,75	1,71	2,2
125	11,2	23400	0,25	0,75	1,71	1,9
139	11,8	24000	0,24	0,75	1,73	0,74
151	12,3	24100	0,24	0,75	1,73	2,4
165	12,8	24170	0,24	0,75	1,71	0,14
178	13,3	26260	0,21	0,75	1,79	3,0
190	13,8	26200	0,21	0,75	1,80	1,8
204	14,3	26500	0,21	0,75	1,76	7,8
222	14,9	26500	0,21	0,75	1,76	4,8
252	15,9	26500	0,21	0,75	1,76	2,1
279	16,7	26500	0,21	0,75	1,76	0,7

V.4 Estudio de la interfase Ag | PO₄I₄Ag₂ bajo polarización catódica

V.4.1 Resultados experimentales

De acuerdo a los barridos potencioestáticos analizados en el punto V.2, el comportamiento electroquímico de la interfase Ag | PO₄I₄Ag₂ indica la existencia de una película de pasivación. Este efecto se observa claramente comparando la curva de polarización catódica de la figura V.1.a con la de la figura V.5.a correspondiente a una amalgama líquida ($x_{Ag}=0,005\%$ en peso). La curva pronunciada cerca de sobrepotencial nulo y hasta alrededor de 25 mV, puede ser explicada en base a un electrodo cuya superficie está pasivada y que a sobrepotenciales más catódicos que 25 o 30 mV, abandona la curva original y muestra un pronunciado empinamiento correspondiente a la ruptura parcial de la película. Se produce así la eliminación del efecto inhibitor.

Hemos analizado también cómo crece la resistencia de la interfase mediante los diagramas de impedancia compleja a sobrepotencial nulo. Los resultados que analizaremos ahora, corresponden a lo que ocurre cerca del estado estacionario para sobrepotenciales catódicos hasta 55 mV. Los diagramas de impedancia de la figura V.14 se realizaron en modo potencioestático (amplitud 2,5 mV) y con barridos descendentes hasta 0,01 Hz. Los diagramas a,b,c y d corresponden a sobrepotenciales 10, 20, 30 y 35 mV respectivamente. Consisten básicamente en un semicírculo capacitivo bien definido y una estructura indefinida a muy bajas frecuencias, que otras experiencias demostraron que se debe a que el sistema no alcanzó estrictamente el estado estacionario y el semicírculo está creciendo. La componente imaginaria se debe a la capacidad de doble capa electroquímica (C_{dl}) que trataremos en detalle en V.4.3. El cambio en las dimensiones de los distintos diagramas entre 10 y 45 mV se debe fundamentalmente al cambio de la resistencia de transferencia R_t (definida en la figura V.15) con el sobrepotencial.

A sobrepotenciales mayores que 40mV (figuras V.14.e-h) se observa a continuación del arco capacitivo, un arco inductivo que a partir de los 45 mV se ve deformado. En general, un semicírculo inductivo corresponde a un fenómeno de eliminación de un impedimento representado por un semicírculo capacitivo. La frecuencia característica del semicírculo desarrollado a sobrepotencial nulo ($\omega_0=0,2 \text{ s}^{-1}$) es similar a la correspondiente al semicírculo inductivo ($\omega_0=0,4 \text{ s}^{-1}$ a 40mV) indicando que se trata de la formación y eliminación del mismo inhibitor.

El corte con el eje real a frecuencias tendiendo a cero se denomina resistencia de polarización (R_p ; fig. V.15) y es igual a la resistencia de polarización de corriente continua a ese sobrepotencial. En nuestro caso $R_p \ll R_t$ lo cual indica [60],[82-83] la desorción del inhibitor de la reacción electroquímica fundamental que en nuestro caso es la destrucción de la película

de pasivación.

La deformación del semicírculo inductivo se debe claramente a la influencia de otro proceso que se manifiesta a frecuencias menores y que hace que la resistencia de polarización por encima de +40 mV no corresponde al corte con el eje real del semicírculo inductivo. Considerando los dos semicírculos mencionados, para describir el sistema se necesitan dos constantes de tiempo, lo cual permite modelizarlo con el circuito de la figura V.16.

Desde un punto de vista general, la corriente que cruza la interfase puede separarse en una corriente denominada faradaica, vinculada al transporte de materia y una corriente de carga de la doble capa electroquímica. Debido a esto, la impedancia del sistema puede ser separada del mismo modo (ver recuadro punteado de la fig. V.16).

La impedancia faradaica ($Z_F(w)$) puede expresarse como:

$$\frac{1}{Z_F(w)} = \frac{1}{R_t(\eta)} + \frac{1}{Z_p(w, \eta)} \quad (5.15)$$

Z_F : impedancia faradaica

R_t : resistencia de transferencia

Z_p : impedancia de polarización

La resistencia $R_t(\eta)$ corresponde al límite de $Z_F(w)$ a altas frecuencias. Para frecuencias w tendiendo a cero, $Z_F \rightarrow R_p$, resistencia de polarización de la interfase a corriente continua [84-87].

En V.4.4 desarrollaremos un modelo cinético utilizando estos conceptos.

V.4.2 Ajuste de los diagramas de impedancia experimentales

Se determinaron los valores de los componentes del circuito de la figura V.16, a distintos sobrepotenciales, que ajustaran los diagramas experimentales. Los cálculos son similares a los realizados en V.3 para el caso de tener solamente un semicírculo capacitivo. En el caso de tener desarrollado el semicírculo inductivo, vemos que debido a la relación entre sus constantes de tiempo, el semicírculo capacitivo se ve deformado del lado de las frecuencias más bajas. Debido a eso, se calculó el semicírculo capacitivo teniendo en cuenta los puntos desde alta frecuencia hasta frecuencias para las cuales el diagrama era simétrico respecto al máximo. Considerando esta simetría eran estimados los

dos cortes con el eje real realizando luego el ajuste usual (apéndice A.I).

Una vez determinado el semicírculo capacitivo, se restó del diagrama completo, con lo cual quedó bien definido el semicírculo inductivo y en condiciones de ajustarse. Este semicírculo, como ya hemos mencionado, se ve deformado por otro proceso complejo que se manifiesta a bajas frecuencias.

Tabla V.X

η	R_e	R_t (R_{∞})	L	R_L	C_{dc}
mV	ohms	ohms	Henry	ohms	$10^{-5}F$
0	-	>60000	-	-	-
10	198	49320	-	-	1,55
20	190	35060	-	-	1,79
30	186	13995	-	-	2,07
35	187	8690	-	-	2,17
40	186	3790	30500	9509	2,42
45	176	1131	2142	2250	2,94
50	156	616	425	800	4,63
55	150	600	400	1300	1,45

La Tabla V.X resume los valores obtenidos mediante estos ajustes y en la figura V.17.a y b se ven superpuestos los datos experimentales y los del ajuste, correspondientes a +40 y +45 mV. El área geométrica del electrodo de trabajo ha sido de 0,08 cm². En la tabla hemos agregado el valor de la resistencia R_t de este electrodo para sobrepotencial nulo estimado a partir de un gran arco de semicírculo. El signo ">" indica que al ser difícil llegar al verdadero estado estacionario, el valor obtenido es inferior al verdadero. Se observó experimentalmente que por debajo de 40 mV los tiempos de estabilización son considerables, creciendo a medida que se va a sobrepotenciales menores. Por ello las resistencias calculadas para estos semicírculos son menores que las de estado estacionario. Sin embargo, su evaluación junto con la distribución de frecuencia en los mismos, permite calcular los valores de capacidad de doble capa como veremos en el párrafo siguiente.

En cuanto al semicírculo inductivo, ya hemos mencionado que se ve deformado por otro proceso a bajas frecuencias lo cual hace muy impreciso el ajuste, sobre todo en lo referente a la inductancia. Es de notar también, que no hemos considerado un parámetro de depresión como lo hicimos con el semicírculo capacitivo.

Por último, digamos que por debajo de 40 mV, hemos asignado a R_t el valor de resistencia que se encuentra en paralelo con la capacidad de doble capa, suponiendo que los valores de R_L y L continúan creciendo lo suficiente como para eliminarlos del circuito, como es aparente de los diagramas. Sin embargo, cuando desarrollemos el modelo cinético, veremos que existe otra posibilidad en la cual los valores de estos componentes pasan a ser negativos.

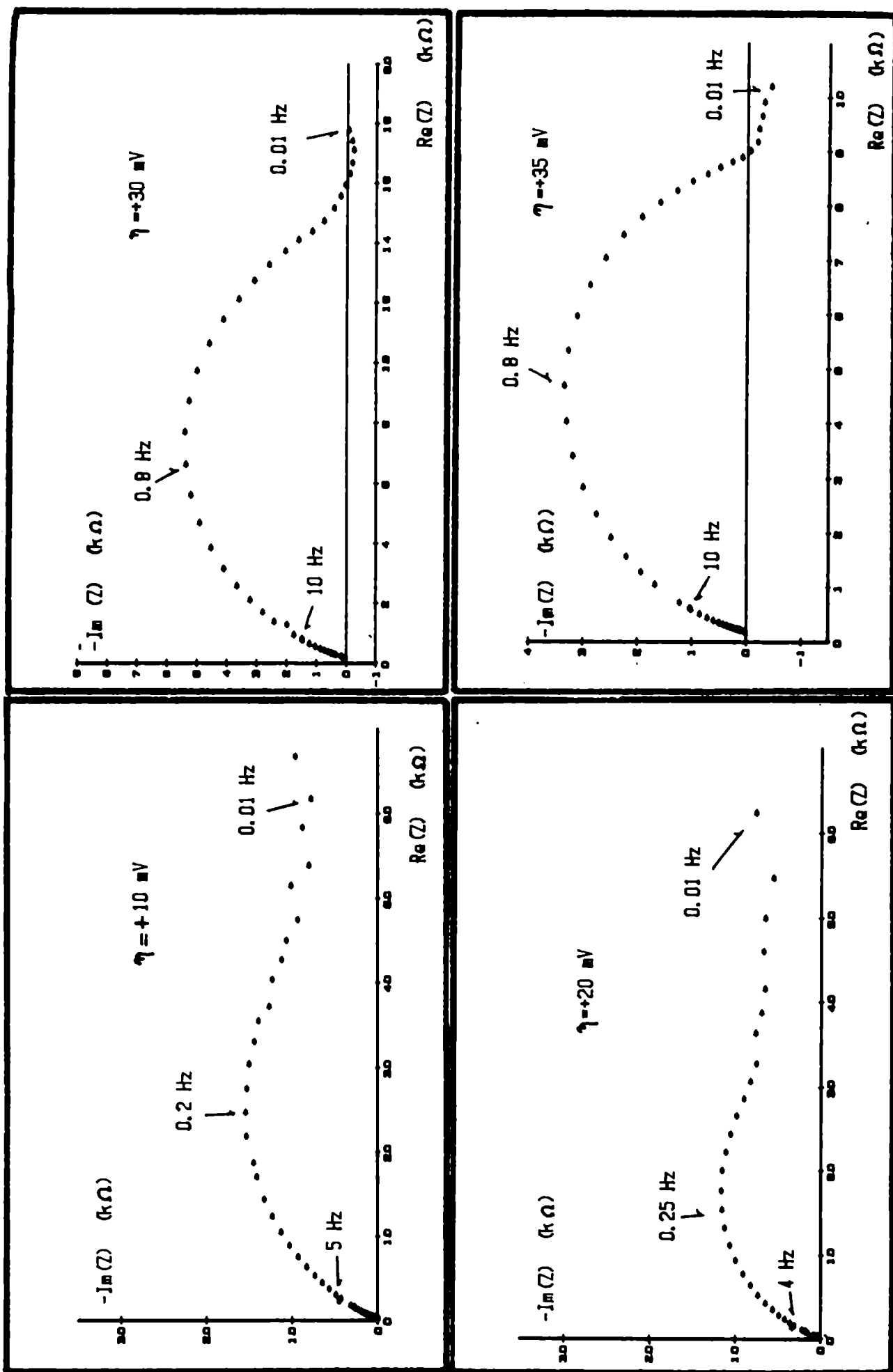
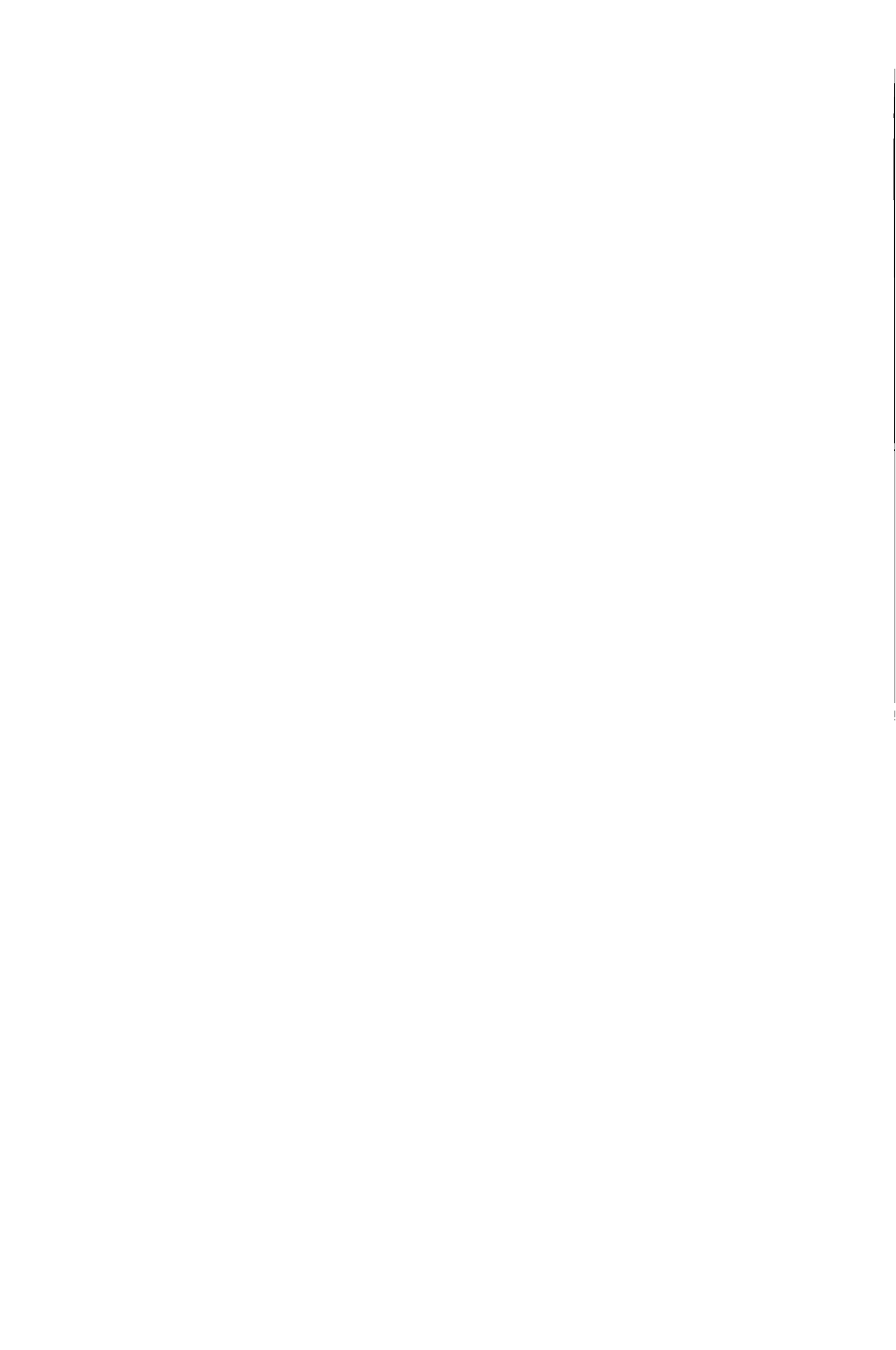


FIGURA 14



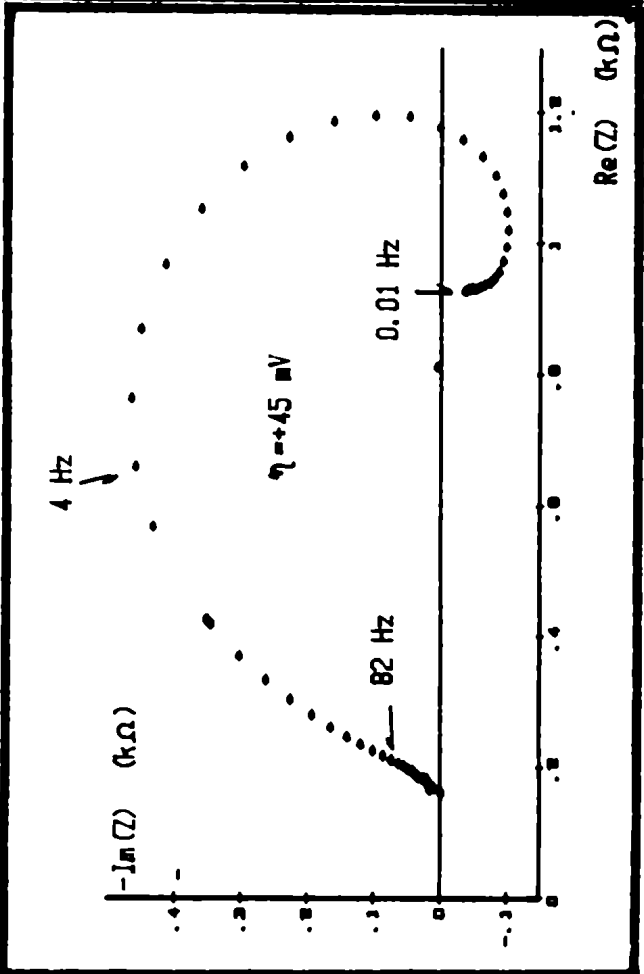
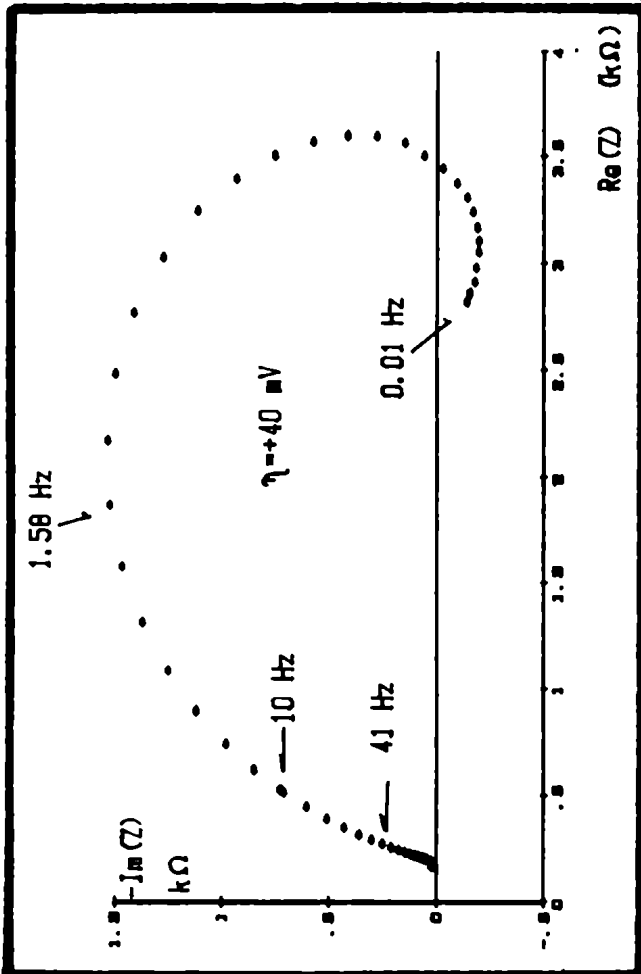
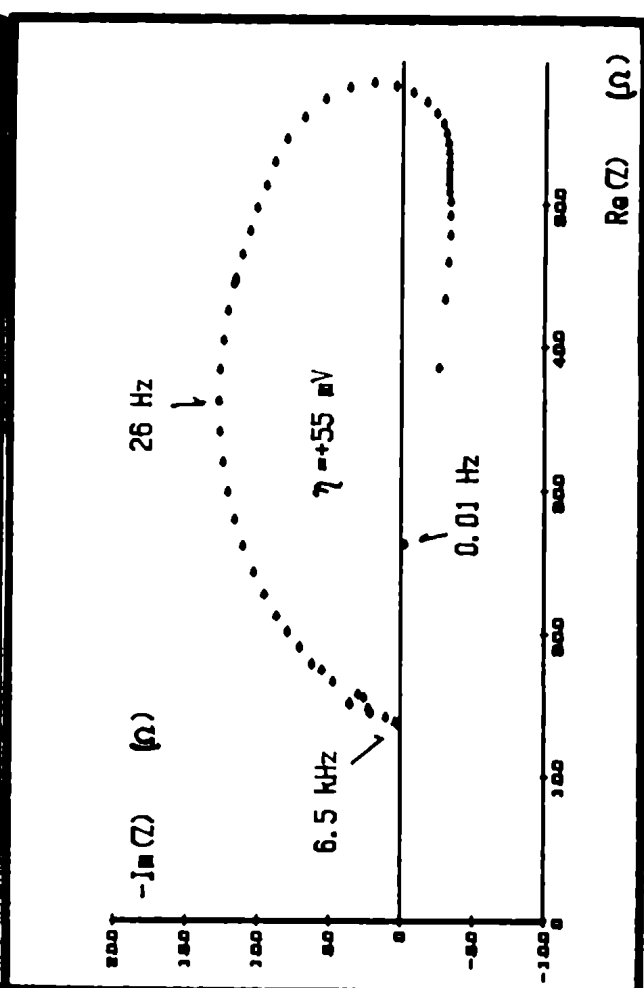
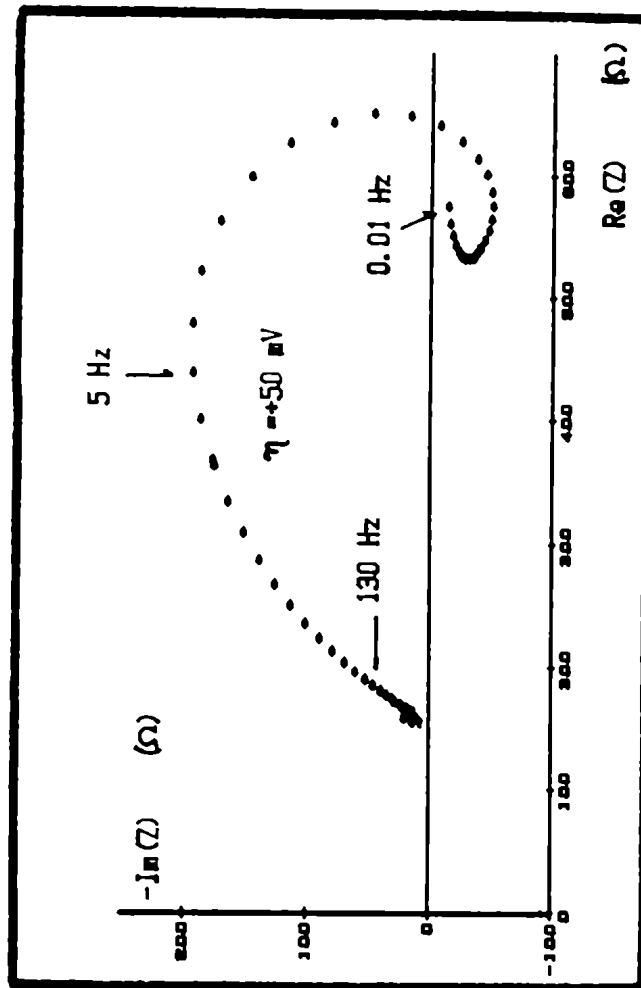


FIGURA 14 (cont.)

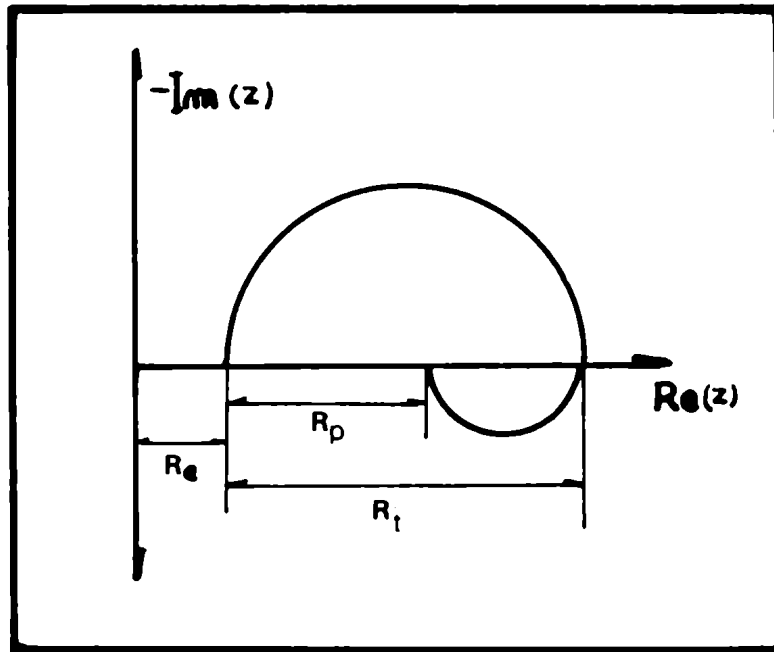


Figura V.15

relacionando la los
resistencias de

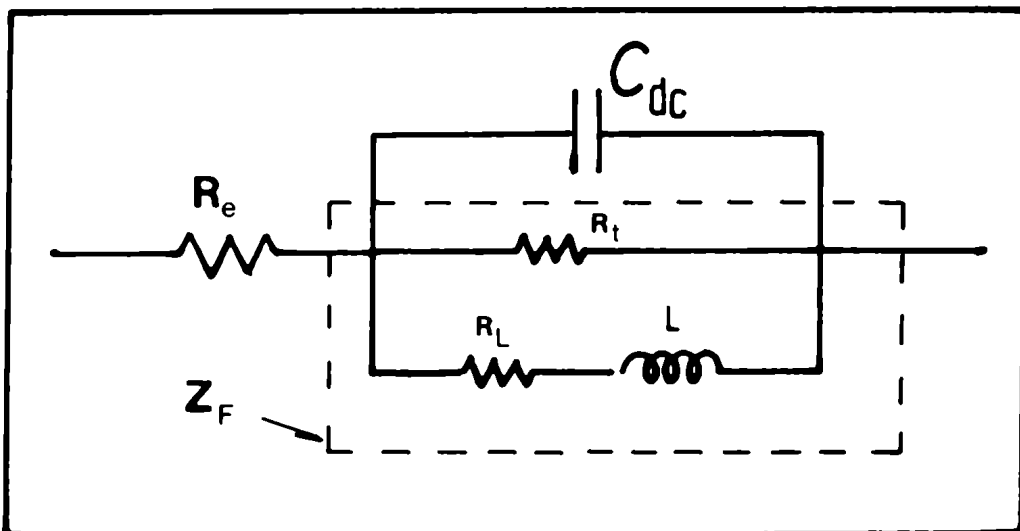


Figura V.16 Circuito equivalente de un electrodo de plata en un electrolito de AgNO₃ en un medio acuoso. El cuadrado punteado muestra la impedancia faradaica.

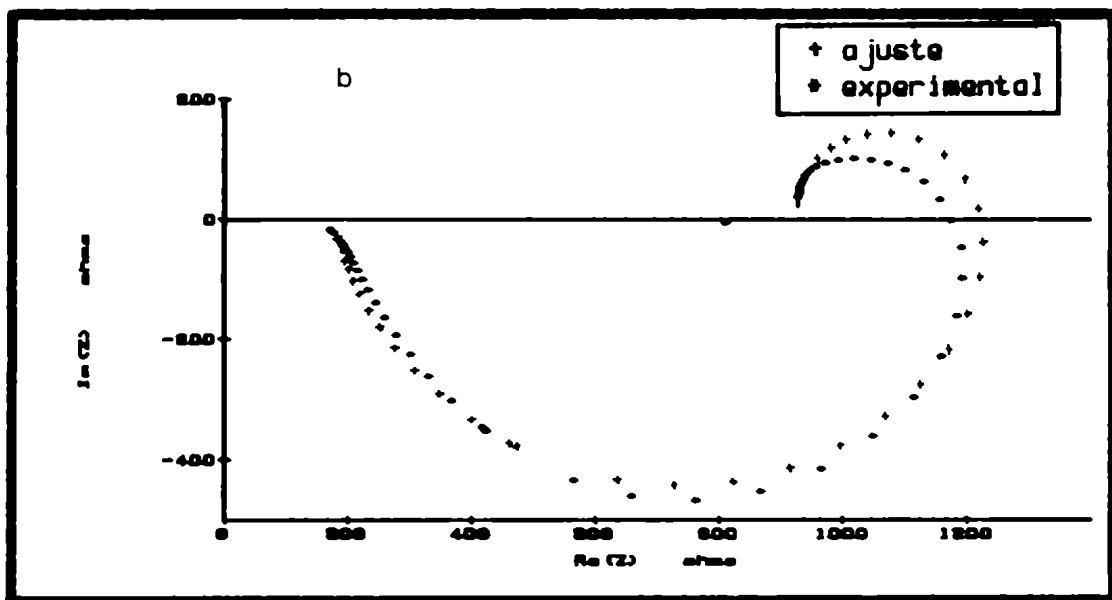
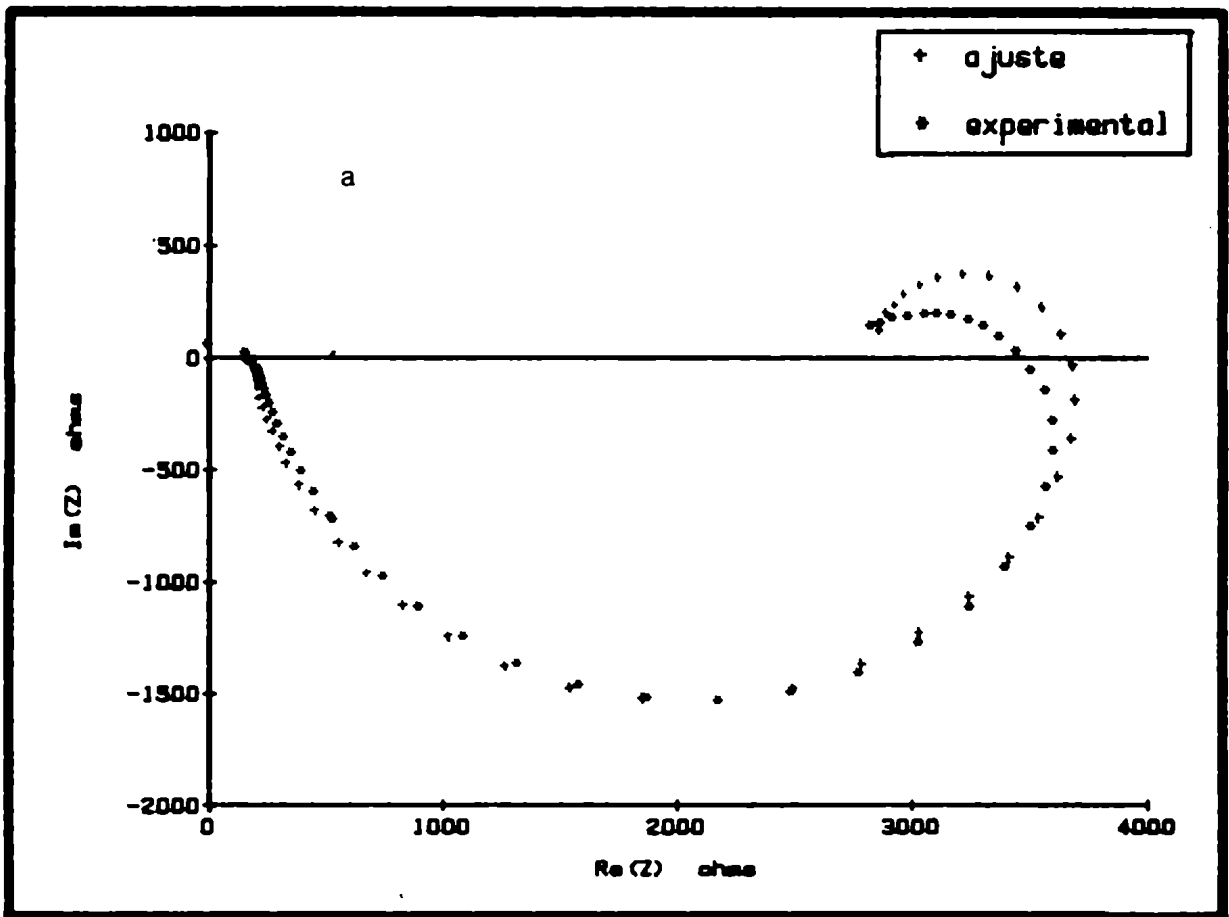


Figura V.17
 ajuste experimental
 (a) +15 mV de

experimental y el
 (a) +40 mV y

V.4.3 Interpretación de los resultados de capacidad de doble capa

Observando la Tabla V.X, vemos que mientras la resistencia R_t disminuye alrededor de cien veces entre +10 y +55 mV, los valores de capacidad de doble capa electroquímica están comprendidos entre unos 10 y 50 μF , aumentando con el sobrepotencial catódico hasta 50 mV donde cae bruscamente. Estos valores de capacidad referidos a superficie unidad son dos órdenes de magnitud mayores que los obtenidos por Susic y col. [35] para la interfase $\text{Pt}|\text{PO}_4|\text{Ag}$ entre 100 y 1000 Hz.

Los resultados analizados hasta el momento, nos han conducido a considerar una capa de pasivación que produce un efecto de bloqueo importante para la descarga de los iones. Es razonable entonces aplicar los conceptos de doble capa eléctrica desarrollados para una interfase polarizable. La discontinuidad existente entre el electrodo metálico de conducción electrónica y el electrolito de conducción iónica implica una gran asimetría en los campos locales lo cual genera una separación de cargas denominada tradicionalmente doble capa eléctrica. La aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos con al menos uno de ellos bloqueante o cuasibloqueante genera una polarización de espacio de carga en el electrolito. Es una situación similar a la que se produce en semiconductores dando lugar a la carga espacial de Garrett-Brattain.

Bajo polarización y con una perturbación sinusoidal, la diferencia de potencial entre el metal y el seno del electrolito, puede dividirse en dos partes, una caída estática V_0 y una caída V correspondiente a la perturbación. Si la cantidad de carga almacenada por la polarización de espacio de carga es q_0 , podemos decir que tenemos una capacidad $K=q_0/V_0$. Bajo la perturbación, la capacidad que se medirá será

$$C_d = K + \frac{dK}{dV} V \quad (5.16)$$

denominada capacidad diferencial de doble capa electroquímica en contraste con la capacidad integral K . El concepto de capacidad diferencial es necesario debido a que la capacidad integral es dependiente del potencial en el caso de interfases electrizadas y además C_d es la que se obtiene de medidas de impedancia en corriente alterna.

El modelo de Stern [88-89] adaptado al caso de electrolitos sólidos por Raleigh [90], puede formularse como dos capacitores en serie, uno debido a la doble capa de Helmholtz o capa interna, asimilada a un capacitor de placas paralelas, y una doble capa "difusa" (modelo de Gouy-Chapman) definida por la distribución de Poisson-Boltzmann de los portadores móviles. Dado que la concentración de iones Ag^+ resulta muy elevada (comparable en electrolitos acuosos a soluciones 18N) la doble capa difusa debería tener una capacidad muy superior a la debida a la de

Helmholtz. Esta última es independiente del potencial aplicado y como ambas capacidades están en serie debería predominar. Sin embargo, los valores experimentales aumentan de manera sistemática con el potencial indicando por lo tanto que no tenemos una doble capa interna o que predomina la difusa. Por todo esto, parece necesario interpretar nuestros resultados experimentales en base a un modelo de doble capa difusa.

Consideremos en primer lugar una capa difusa en un conductor por cationes generados térmicamente que migran por defectos Frenkel [90]. Identificando σ_M medido respecto del seno del electrolito con el sobrepotencial (Apéndice A.3):

$$C_d(\eta) = \sqrt{\frac{\epsilon e^2 c^0}{2\pi KT}} \cosh(e_0 \eta / KT) \quad (5.17)$$

ϵ : constante dieléctrica del electrolito

e_0 : carga elemental

c^0 : concentración del ión móvil en el seno del electrolito

η : sobrepotencial

La Tabla V.XI muestran los valores del cociente $C_d/\cosh(e_0 \eta / KT)$ que debería ser constante. El acuerdo es aceptable hasta los 40 mV dando un promedio de $2,18 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ que correspondería al coeficiente de la ecuación (5.17). Del mismo desconocemos la constante dieléctrica del electrolito. Podemos entonces calcularla a partir de los valores experimentales obteniendo:

$$\epsilon_1 = 15,8 \quad (5.18)$$

que representa un valor muy razonable dado que en un trabajo anterior [74] se ha estimado un valor de 20 para electrolitos derivados del IAg en base a [70].

Sin embargo, sabemos que nuestro electrolito pertenece al tipo de conductores iónicos con estructura desordenada, en que los iones móviles se mueven entre un número grande de sitios vacantes (comportamiento tipo estado líquido) y cuya concentración es constante en las condiciones usuales de trabajo. Kornyshev y Vorotyntsev [91] han desarrollado una teoría de espacio de carga en electrolitos sólidos con una sola especie móvil, cuyo conjunto puede considerarse un líquido uniforme. En este caso, se obtiene para la capacidad diferencial (Apéndice A.3):

Figura V.18

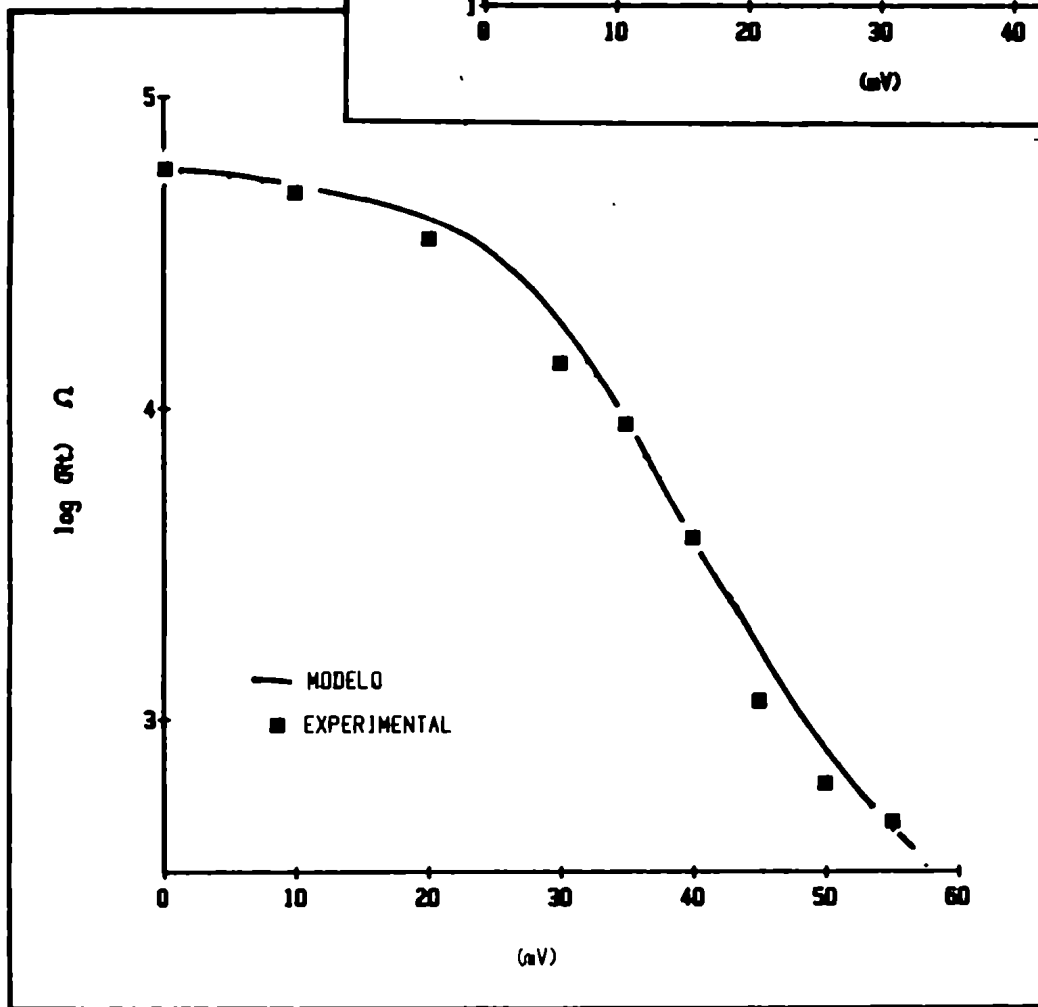
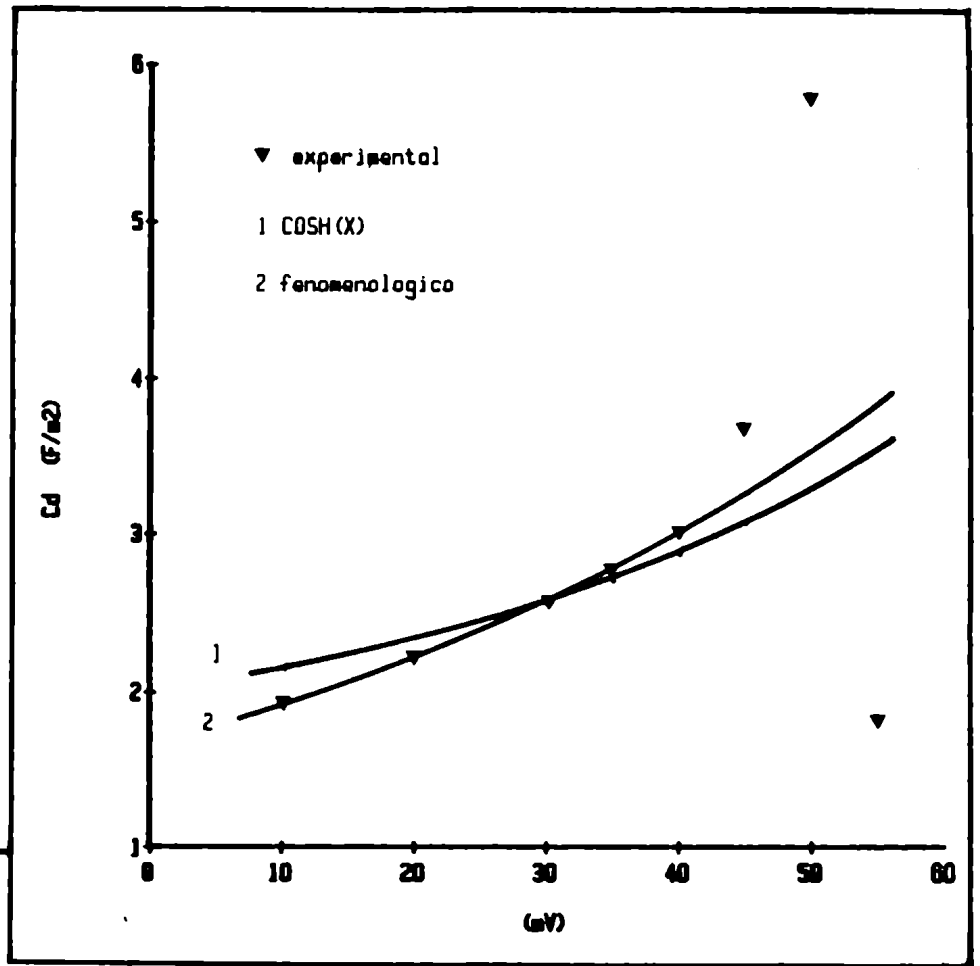


Figura V.19

$$C(\eta) = \sqrt{\frac{e^2 c^0 \epsilon}{4 \pi K T}} \frac{1 - e^{-(e \eta / K T)}}{2 [e^{-(e \eta / K T)} - 1 - (e \eta / K T)]} \quad (5.19)$$

Procediendo de manera análoga al caso anterior, confeccionamos la Tabla V.XII y encontramos un valor de constante dieléctrica

$$\epsilon_2 = 23 \quad (5.20)$$

donde para calcularla hemos tomado los valores entre 10 y 40 mV para los cuales la constancia del coeficiente de (5.19) es remarcable.

La figura V.18 permite comparar los modelos utilizados con los valores experimentales. Del mismo se ve claramente que para sobrepotenciales mayores o iguales que 45 mV hay un claro desacuerdo entre los valores experimentales y los teóricos lo cual es atribuible a la pérdida del efecto bloqueante que comienza a hacerse importante a ese sobrepotencial. En cuanto a los modelos, si bien se logra un buen ajuste con ambos, las hipótesis efectuadas en cada uno, nos inclinan a apoyar el modelo fenomenológico que considera nuestro tipo de material en particular. Por otra parte es de destacar que el mismo da valores para C_{dc} entre 10 y 40 mV en excelente acuerdo con los experimentales.

Tabla V.XI

η	C_{dc} experim.	$C_{dc}/\cosh x$	C_{dc} teorica
[mV]		$[C_{dc}] = F.m^{-2}$	$\epsilon = 15,8$
10	1,94	1,903	2,179
20	2,24	2,080	2,303
30	2,59	2,203	2,514
35	2,71	2,183	2,654
40	3,03	2,297	2,820
45	3,68	2,612	3,012
50	5,79	3,829	3,233
55	1,81	2,949	3,485

$\langle C_{dc}/\cosh(x) \rangle = 2,134 F.m^{-2}$

$\epsilon = 15,8$

$x = e\eta / 2kT$

Tabla V.XII

η	C_{dc} experim.	$C_{dc}/f(\eta)$	C_{dc} teorica
[mV]		$[C_{dc}] = F.m^{-2}$	$\epsilon = 23,0$
10	1,94	1,696*	1,9207
20	2,24	1,699*	2,2137
30	2,59	1,692*	2,5711
35	2,71	1,638*	2,7783
40	3,03	1,692*	3,0070
45	3,68	1,896	3,2604
50	5,79	2,747	3,5401
55	1,81	0,789	3,8490

$\langle C_{dc}/f(x) \rangle = 1,68 F.m^{-2}$

$\epsilon = 23$

$f(\eta) = (5.19)/C_0$

* valores tomados para calcular el promedio.

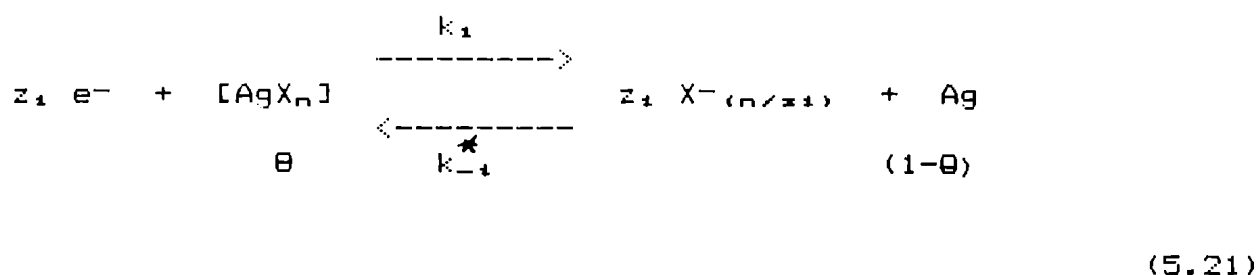
V.4.4 Modelo cinético

No hay referencias hasta el momento acerca de un modelo cinético o fenomenológico que explique lo que ocurre en la interfase $\text{Ag}|\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}$. Si existen, ciertas nociones generales acerca del comportamiento cinético [35].

El estudio con corriente alterna de la interfase $\text{Ag}|\text{Ag}^+(\text{sol. acuosa})$ muestra una serie de diagramas de impedancia cuyas propiedades no se conocen en detalle. La interpretación de los mismos ha dado lugar a una serie de modelos que consideran la adsorción de aniones [92], transferencia de carga [93], crecimiento de bordes cristalinos y relajación de los mismos, responsable de la respuesta inductiva del sistema [94-95]. Por otra parte Hitzig [96] propone un modelo basado en difusión en volumen de la especie electroactiva hacia el electrodo parcialmente activo.

En el caso de electrolitos sólidos, la interfase $\text{Ag}|\text{E.S.}(\text{Ag}^+)$ tiene características distintas de las que presenta $\text{Ag}|\text{solución acuosa}$. Armstrong y col. [97-99] estudiando la interfase $\text{Ag}|\text{I}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$, concluyen que la disolución anódica de la Ag es un proceso más complejo que un control por transferencia de carga y que la cinética está controlada por nucleación y crecimiento de hoyos bidimensionales en la superficie del metal. Sin embargo, estudios realizados en nuestro laboratorio [77] sobre la misma interfase, muestran que la pasivación del electrodo es la responsable de una serie de fenómenos encontrados en las mediciones de impedancia compleja, que no pueden ser explicados por los modelos anteriores. Las mediciones realizadas en nuestro laboratorio muestran sin duda la existencia de una superficie pasivada por lo cual un modelo cinético que intente explicar cualitativa y cuantitativamente los resultados no puede ignorar este importante hecho.

Recordemos además que hemos hecho referencia a la actividad fotoquímica del $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}$ que envejece rápidamente por exposición a la luz, aún siendo roja y tenue. El proceso de reducción fotolítica del ión Ag^+ a Ag^0 metálica, conocido como proceso fotográfico [13] debe ocurrir asociado a la formación de átomos de halógeno en haluros de Ag. En el caso del $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}$ la formación de poli-ioduros (ver VI.4.2) estabiliza estos últimos favoreciendo el proceso de reducción del ión Ag^+ cuyo efecto se observa muy aumentado. Como resultado de este proceso, existirían especies (I_3^- , I_5^- o I_7^-) disueltos en el electrolito con una fugacidad muy baja. Tengamos en cuenta a este respecto que el $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}$ saturado previamente en atmósfera de yodo presenta presiones de vapor de I_2 tan bajas como 10^{-20} - 10^{-25} atm. a temperatura ambiente. Estos poli-aniones X_n^- o grupos X_{n-1}^0 que se encontrarían disueltos en el electrolito, podrían adsorberse sobre la superficie del electrodo formando una capa del tipo isoterma de Langmuir. El aumento de sobrepotencial catódico respecto de Ag^0 metálica modificaría el área cubierta de la superficie de acuerdo por ejemplo a la reacción:

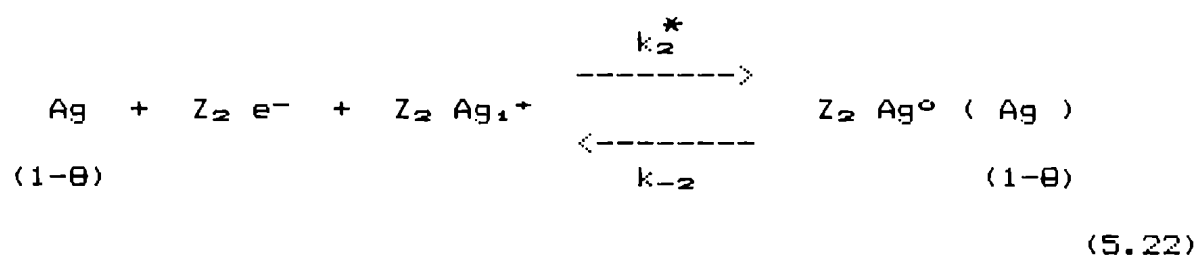


θ : fracción de área cubierta por la especie X_n adsorbida

k_1 : constante de la velocidad de reducción del polianión.

k_{-1} : constante de la velocidad de la reacción inversa.

La descarga del ión plata Ag_1^+ proveniente del electrolito tendría lugar sobre la superficie libre $1-\theta$, regenerando una superficie apta para la reducción de otro ión plata



Supondremos como es habitual, que las constantes de velocidad siguen una ley de Tafel activada con el sobrepotencial η :

$$k_1 = k_1^0 \exp (B_1 \cdot \eta) \tag{5.23}$$

$$B_1 = \frac{Z_1 F}{R T} (1-F_s) \tag{5.24}$$

$$B_{-1} = - \frac{Z_1 F}{R T} F_s \tag{5.25}$$

F_s : factor de simetría

Para obtener la expresión de la impedancia, emplearemos el método de Epelboin y col. [59-60]. Para obtener la corriente interfacial consideramos el balance de carga:

$$I = F.A [Z_1 (k_1 \theta - k_{-1} (1-\theta)) + Z_2 (1-\theta) (K_2 - k_{-2})] \quad (5.26)$$

$$K_1 = \frac{k_{-1}}{k_1} \cdot (C_x)^{z_1}$$

$$K_2 = \frac{k_{-2}}{k_2} \cdot (C_{Ag})^{z_2}$$

A : área del electrodo.

El balance de masa, conduce a :

$$\theta \frac{d\theta}{dt} = -k_1 \theta + k_{-1} (1-\theta) + k_2 (1-\theta) - k_{-2} (1-\theta) + k_{-2} (1-\theta) - k_{-2} (1-\theta) = g(\eta, \theta) \quad (5.27)$$

donde θ es la densidad superficial máxima de la especie adsorbida.

El recubrimiento en el estado estacionario es:

$$\theta_0 = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} \quad (5.28)$$

que reemplazado en (5.26) nos da la corriente estacionaria I_0

$$I_0 = F.A (1-\theta_0) Z_2 (K_2 - k_{-2}) \quad (5.29)$$

Cada una de las constantes de velocidad es función del sobrepotencial y por lo tanto (5.29) indica cómo varía la corriente en función del mismo.

Si, con el sistema en este estado de polarización, le superponemos ahora una señal sinusoidal de pequeña amplitud $\Delta\eta_0$ y frecuencia w

$$\Delta\eta = \Delta\eta_0 \text{ sen}(wt) \quad (5.30)$$

y linealizamos la ecuación (5.26) tendremos:

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{d I}{d \eta} \right) = \left(\frac{\partial I}{\partial \eta} \right)_{\theta_0} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta} \right)_{\eta} \left(\frac{\Delta \theta}{\Delta \eta} \right) \quad (5.31)$$

que comparando con (5.15) permite identificar

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \eta} \right)_{\theta_0} = \frac{1}{R_t} \quad (5.32)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \theta} \right)_{\eta} \left(\frac{\Delta \theta}{\Delta \eta} \right) = \frac{1}{Z_F} \quad (5.33)$$

Así obtenemos para R_t :

$$R_t = \frac{1}{F.A} \frac{1}{Z_1 [k'_1 \theta_0 - k'_{-1} (1 - \theta_0)] + Z_2 (1 - \theta_0) (K'_2 - k'_{-2})} \quad (5.34)$$

donde k' representa la derivada respecto del sobrepotencial.

El factor $(\Delta \theta / \Delta \eta)$ puede calcularse linealizando (5.27)

$$\frac{d \Delta \theta}{d t} = \left(\frac{\partial g}{\partial \theta} \right)_{\eta} \Delta \theta + \left(\frac{\partial g}{\partial \eta} \right)_{\theta} \Delta \eta \quad (5.35)$$

y utilizando (5.30), obteniendo:

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta \eta} = \frac{k'_{-1} (1 - \theta_0) - k'_1 \theta_0}{k_1 + k_{-1} + j \omega \theta} \quad (5.36)$$

y

$$\frac{1}{Z_F} = F.A [Z_1 (k_1 + k_{-1}) + Z_2 (k_{-2} - K_2)] \frac{k'_{-1} (1 - \theta_0) - k'_1 \theta_0}{(k_1 + k_{-1}) + j \omega \theta} \quad (5.37)$$

Si el numerador de esta expresión es positivo, corresponde a una

rama inductiva como lo requieren nuestros datos experimentales y el circuito equivalente el de la figura V.16. Reescribiendo las expresiones de la inductancia L y la resistencia R_L tenemos:

$$R_L = \frac{1}{F.A} \frac{k_1 + k_{-1}}{[Z_1(k_1+k_{-1}) + Z_2(k_{-2} - K_2)] [k'_{-1}(1-\theta_0) - K'_1\theta_0]} \quad (5.38)$$

$$L = \frac{1}{F.A} \frac{\beta}{[Z_1(k_1+k_{-1}) + Z_2(k_{-2} - K_2)] [k'_{-1}(1-\theta_0) - K'_1\theta_0]} \quad (5.39)$$

V.4.5 Resultados del modelo cinético

Se ha pretendido de este modelo, que refleje los aspectos principales del comportamiento observado, para ser tomado como base de futuros modelos más elaborados. Se ensayaron distintos valores para los parámetros del modelo, de los cuales se eligieron los siguientes:

$$\begin{aligned} k_1^0 &= 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} & B_1 &= 13 \text{ V}^{-1} \\ k_{-1}^0 &= 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} & B_{-1} &= -142,6 \text{ V}^{-1} \\ K_{-2}^0 &= K_2^0 = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ " } & B_2 &= 77,8 \text{ V}^{-1} \\ & & B_{-2} &= -77,8 \text{ V}^{-1} \\ Z_2 &= Z_1 = 4 & \beta &= 2,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \end{aligned}$$

Con estos valores de los parámetros cinéticos se calcularon los componentes de la impedancia faradaica que se presentan en la Tabla V.XIII. Las figuras V.19, V.20 y V.21 comparan los valores de $\log R_e$ así obtenidos con los experimentales, corriente estacionaria frente a los valores de un barrido potencioestático y

los diagramas de impedancia que resultan del modelo, utilizando la capacidad de doble capa y resistencia del electrolito halladas experimentalmente.

Tabla V.XIII

η mV	θ_0	I nA	R_t ohms	L Henry	R_L ohms
0	0,9993	0,00	59311	-250	-59512
10	0,9967	2,98	51435	-935	-53695
20	0,9845	36,8	40650	-4524	-63162
30	0,9306	372	19005	9154	32484
35	0,8604	1111	9092	4220	7940
40	0,7389	3072	3833	2801	3009
45	0,5652	7558	1650	2244	1544
50	0,3739	16067	791	2125	1084
55	0,2152	29721	431	2331	1012

Una primera comparación entre los datos experimentales y los del modelo muestra que el comportamiento global del mismo es razonablemente bueno. Una de las virtudes del modelo, consiste en primer lugar, en iniciar el comportamiento inductivo a partir de 30 mV como ocurre experimentalmente. Por encima de este sobrepotencial, los tamaños de los semicírculos capacitivo e inductivo (resistencias) son los esperados, y el desacuerdo se encuentra básicamente en la distribución en frecuencias. La misma es controlada por la suma $R_t + R_L$ y por la inductancia L, y ésta por su parte, una vez fijada R_L , puede variarse mediante el parámetro θ . Si bien no conocemos la composición de la capa, podemos verificar si es razonable el valor considerado, estimando la densidad superficial de una capa monomolecular de IAg. Considerando para la misma su volumen molar de $1331 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ encontramos un volumen por molécula de $2,21 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$ que correspondería a un cubo de $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ de lado. Las caras de este cubo tienen una superficie de $1,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ dando un recubrimiento máximo de $9,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, del mismo orden del que ajusta el modelo.

Por debajo de 30 mV, el comportamiento cualitativo es el correcto, es decir un semicírculo capacitivo que crece a medida que se polariza menos catódico. Cuantitativamente parece haber desacuerdo, pero es necesario hacer algunas observaciones al respecto. En primer lugar recordemos que los semicírculos a bajos sobrepotenciales estaban creciendo lentamente y en estado estacionario pueden resultar mucho mayores que lo que se ve en los diagramas. En segundo lugar, el valor de resistencia R_t ajustado corresponde a pensar que a bajos sobrepotenciales el semicírculo inductivo desaparece debido a un gran aumento de la impedancia de esa rama del circuito al disminuir el sobrepotencial. Sin embargo, el modelo muestra un incremento de R_L y L y luego un paso abrupto a valores grandes y negativos que luego decrecen en módulo. Este cambio corresponde al cambio de signo de $(\partial I / \partial \theta)_\eta$, negativa por encima de 25 mV. Físicamente, esta

derivada debe ser negativa pues no parece razonable que un aumento en el cubrimiento de la superficie incremente la corriente. Si aceptamos el modelo tal cual, es decir, en caso de que efectivamente R_L y L no crezcan indefinidamente como supusimos en un principio, los valores de resistencia que a bajos sobrepotenciales asignamos sólo a R_t , corresponden en realidad a R_t en paralelo con una resistencia negativa.

Otra posibilidad, es asignar valor cero a la derivada $(\partial I / \partial \theta)_\eta$ para sobrepotenciales menores que 30 mV, con lo cual desaparece la rama inductiva del circuito, quedando efectivamente R_t en paralelo con la capacidad C_{dl} como supusimos al comienzo.

Estos comentarios, se relacionan también con los resultados de la corriente de estado estacionario I_0 . Por debajo de 25 a 30 mV, la corriente del modelo es menor que la del barrido potencioestático experimental. Estas corrientes no corresponden evidentemente al estado estacionario, como tampoco correspondían al mismo los semicírculos capacitivos a bajos sobrepotenciales. En otras palabras, las corrientes que predice el modelo coinciden con las del barrido a partir de 25 a 30 mV, cuando los tiempos de estabilización son cortos. Por debajo de estos potenciales puede seguirse la corriente del barrido si consideramos los semicírculos no estacionarios mencionados $I = \eta / R_t$ como lo muestra la línea de trazos de la figura V.20.

El esquema cinético presentado, está formado en principio por dos reacciones paralelas con un reactivo común (superficie libre). Usualmente un planteo cinético involucra reacciones elementales con el intercambio de uno o a lo sumo dos electrones. En nuestro caso, para lograr un mejor acuerdo entre los parámetros estimados y los experimentales, hemos postulado dos reacciones que involucran cuatro electrones cada una. Esta necesidad proviene del hecho de que la suma $B_1 + B_{-1}$ debe ser un múltiplo entero (número de electrones intercambiados) de F/RT . Otra complicación del modelo proveniente de esta exigencia es que el factor de simetría de la reacción (V.21) que se espera cercano a 0,5 es en nuestro caso de 0,9. Sin embargo, debe mencionarse que Armstrong y col. [97] propone un modelo para la interfase $Ag|I_2|Ag_2Rb$ considerando $z=1$ y $F_\bullet = 0,7$, aunque experimentalmente encuentran una pendiente de Tafel para la disolución de 200 mV.dec⁻¹ que correspondería a $z=5$.

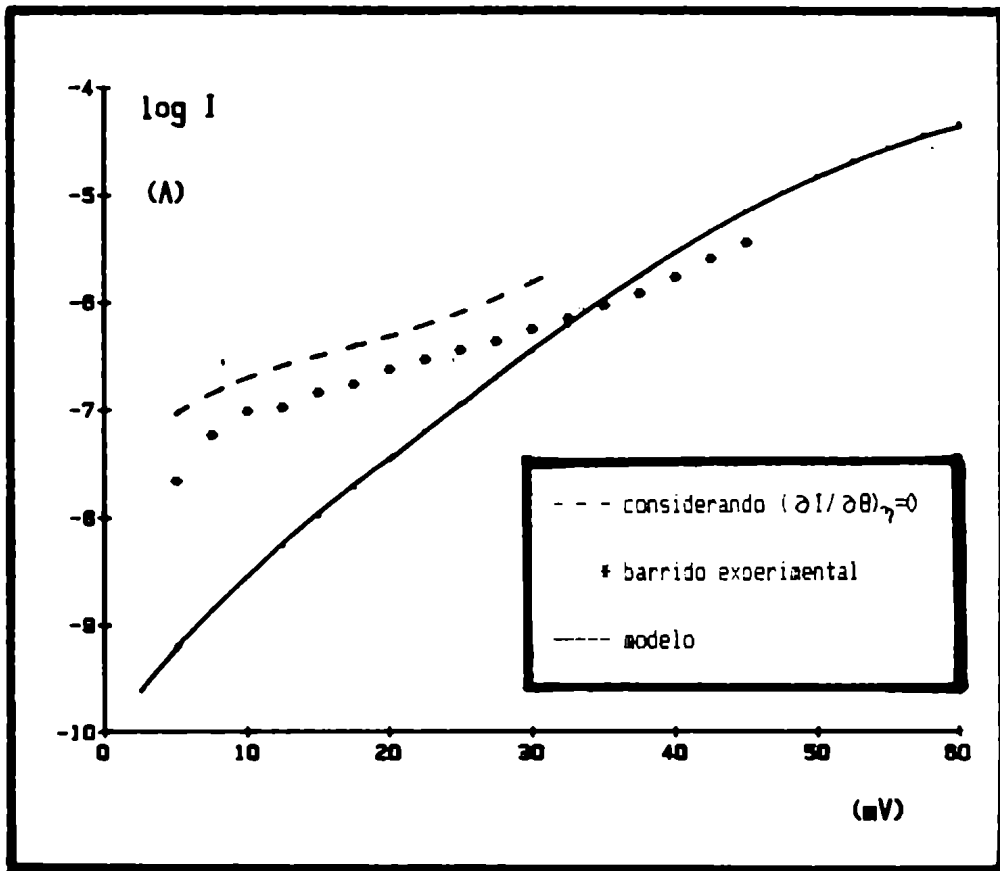


Figura V.20

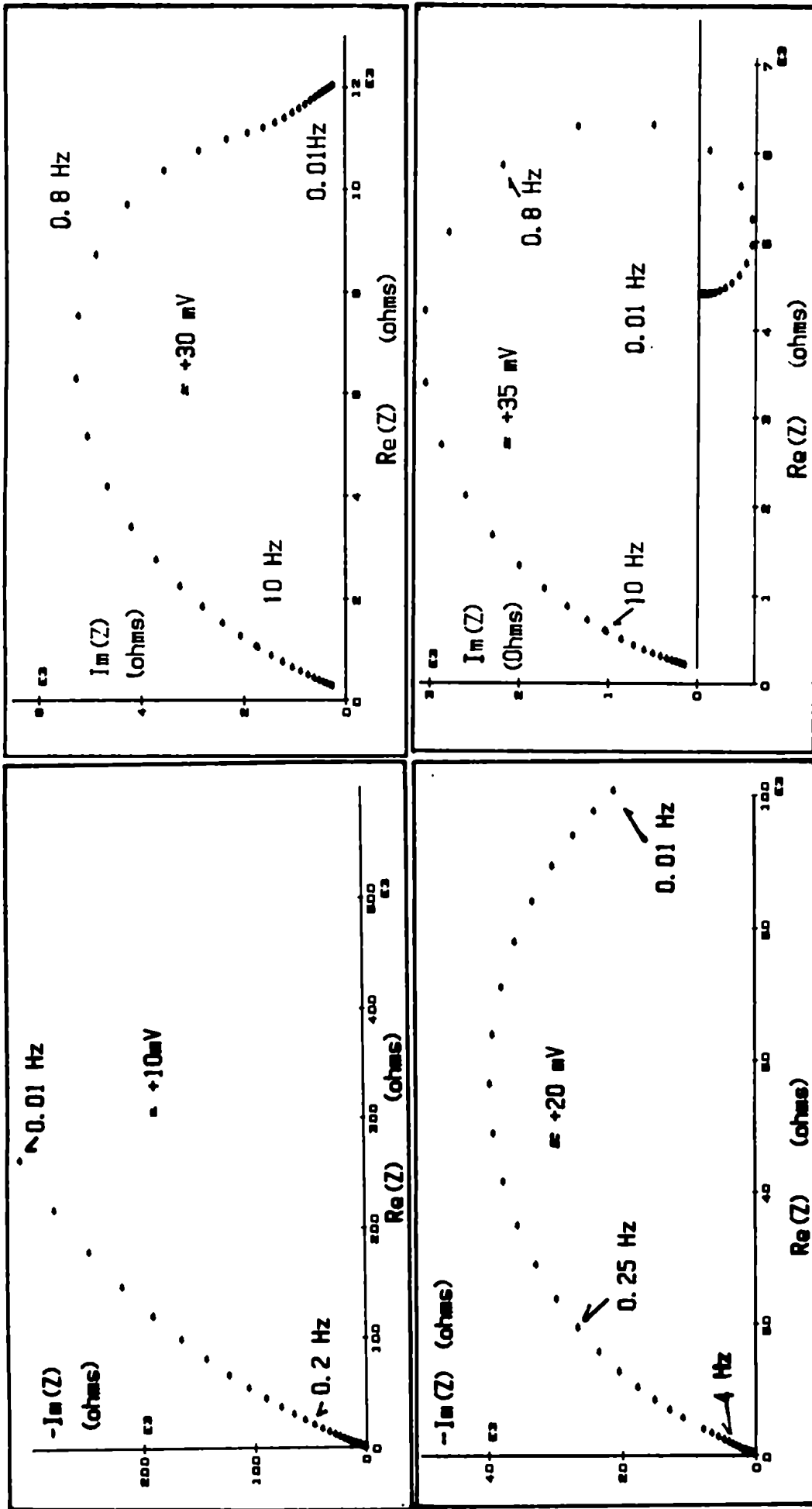


FIGURA 21

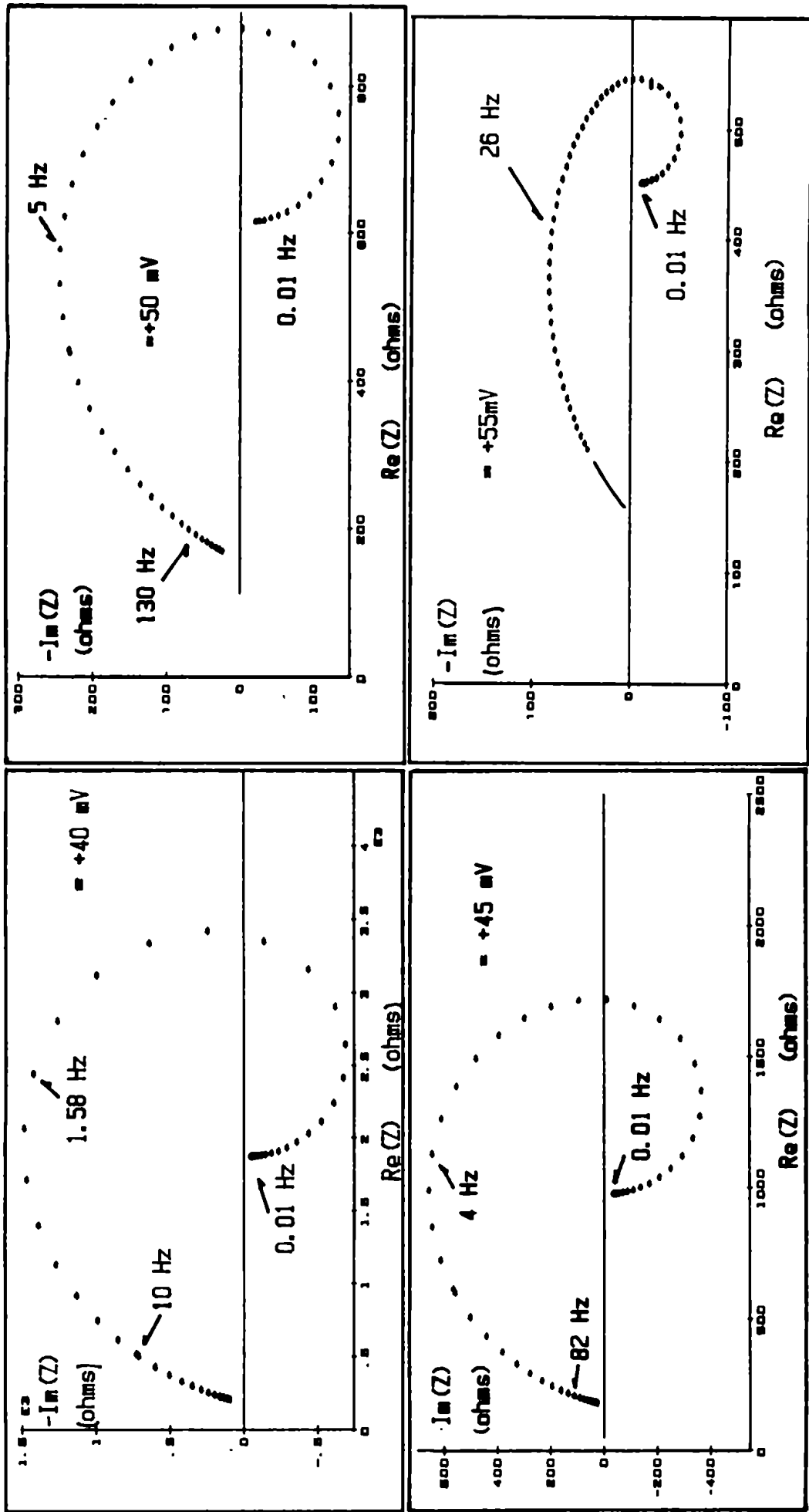


FIGURA 21 (cont.)



CAPITULO VI

Termodinámica del $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ y sensor de I_2

VI.1 Introducción

Hasta aquí, los resultados obtenidos, sumados a los de literatura, permiten pensar que es factible la construcción de un sensor potenciométrico de I_2 utilizando el $PO_4I_4Ag_7$ como electrolito. Más aún, sería más apropiado que otros electrolitos sólidos. La comprobación de la existencia de una capa de pasivación en la interfase $Ag|PO_4I_4Ag_7$ no altera esta idea pues se mantiene el equilibrio termodinámico entre la Ag del electrodo y la del electrolito al ser el ión Ag^+ permeable a la interfase. Una vez construido el sensor, sus valores de f.e.m. resultaron sistemáticamente menores a los esperados (algunos mV). Para verificar si se trataba de un problema del sistema o de alguno de los componentes (contaminación y/o impurezas en el I_2 , Ag , Pt , etc., utilizados en la construcción) se procedió a construir pilas con $PO_4I_4Ag_7$ o con I_2Ag como electrolito. Las pilas con I_2Ag dieron los valores de f.e.m. esperados en base a los resultados de literatura [47] [105] quedando entonces por investigar cómo afectaba el $PO_4I_4Ag_7$ el comportamiento de las celdas.

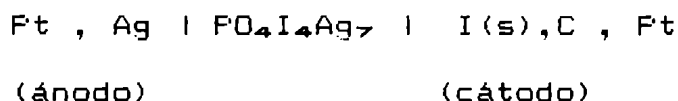
En VI.2 describiremos lo relacionado con la construcción de las pilas, el sensor y los dispositivos de medición. En VI.3 hacemos una discusión detallada del cálculo de la f.e.m. de las celdas así como también de las posibilidades que explican una disminución o un aumento del valor "ideal" esperado. Por fin en VI.4 se muestran los resultados experimentales obtenidos con las pilas y el sensor y los resultados del estudio de la estabilidad del compuesto en presencia de I_2 . Hallaremos en ello la clave del comportamiento del sistema.

Este capítulo se complementa con dos apéndices. El apéndice A.II plantea un posible modelo de defectos para el $PO_4I_4Ag_7$ y se estima en base a los resultados de la medición de la conductividad electrónica el efecto de los portadores minoritarios sobre la f.e.m. de las celdas.

VI.2 Parte experimental

VI.2.1 Construcción de pilas

Como ejemplo de la construcción de las pilas, describiremos el caso de



La pila se prepara prensando $\text{Pt, Ag} | \text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ por un lado y $\text{I(s), C} | \text{Pt}$ por el otro, poniéndose en contacto ambas partes en un receptáculo de acrílico con tapa roscada que asegura la presión necesaria para un buen contacto. La fig. VI.1A y B muestran ambas partes tal como son prensadas en un pastillero de 6 mm de diámetro hecho de metal duro. El teflon, que protege durante el prensado al alambre que será el terminal exterior (Pt en este caso) se quita fácilmente luego de extraído el conjunto. El alambre de Pt que se inserta en el polvo de plata o en la mezcla de I y C queda después del prensado firmemente sujeto. En la fig. VI.2 puede verse el conjunto en el recipiente de acrílico. Los orificios de salida de los terminales y la rosca fueron sellados con Torr Seal (masilla epoxi). En todos los casos, las pilas una vez armadas se envolvieron en papel de aluminio para protegerlas de la luz y colocadas en termostato. La longitud de la capa de $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ fue del orden de 1 mm.

En las otras pilas, que discutiremos más adelante, la técnica de construcción fue esencialmente la misma, salvo la que contiene $\text{PO}_4\text{I}_{4+x}\text{Ag}_7$ esquematizada en la figura VI.1.c. En ella, se prensa una pastilla de Ag y IAg-B con Ag y sobre ella se coloca, una vez ubicada en el recipiente, esponja de grafito como separador y conductor electrónico. Sobre la esponja se coloca el $\text{PO}_4\text{I}_{4+x}\text{Ag}_7$ en polvo. La f.e.m. depende de la presión de I_2 en equilibrio con este sólido. Por último, un alambre de platino en contacto con el grafito sirve de terminal.

El I_2 empleado es bisublimado puro (Carlo Erba R.F.E., 100 ppm de Cl y Br) purificado mediante el procedimiento de mezcla con IK y OCa, calentamiento en baño de arena y recolección del I_2 que sublima sobre una superficie fría. El grafito empleado (Foliac Graphite, FLAKE n 1A, ROCOL LIMITED) no reacciona con el I_2 ni forma compuesto de intercalación [100-101]. El platino es de 99,9% de pureza.

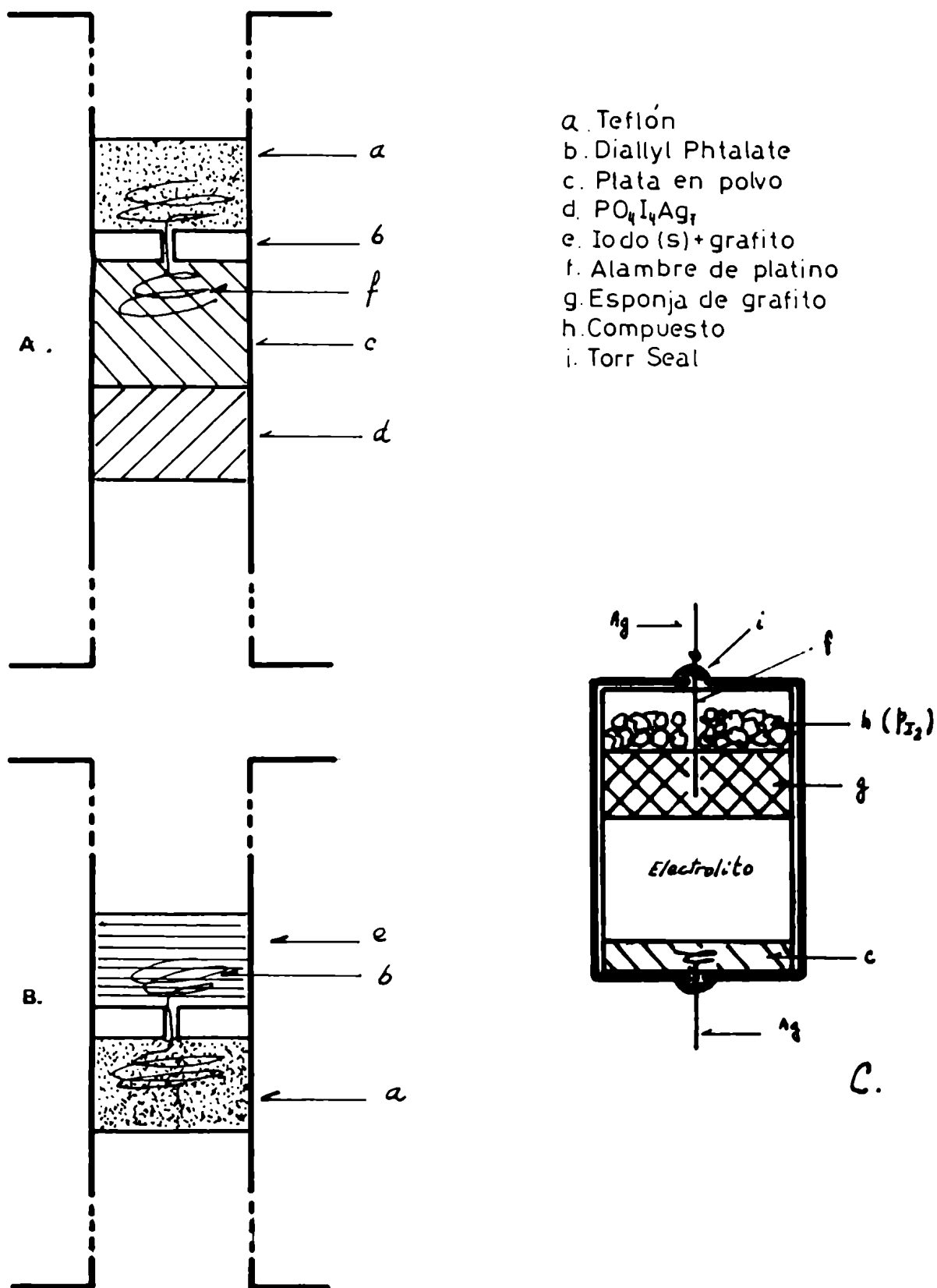


Figura VI.1. a b: partes de una pila tipo que se compactan por separado.
 c: pila para determinación de presión de vapor de I_2 de un compuesto

VI.2.2 Construcción del sensor

El sensor potenciométrico construido puede representarse como:



Se probaron distintas maneras de construir el sensor. La que describimos a continuación resultó ser la de más fácil armado y seguridad de funcionamiento. Mediante la misma técnica descrita en el caso de pilas, se prensan dos pastillas de 6mm de diámetro como muestra la fig.VI.3a y b.

El conjunto a ($\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7 \mid \text{Ag} + \text{IAg} \mid \text{Ag}$) se prensa a $P < 800 \text{ kg.cm}^{-2}$ y el conjunto b ($\text{Ag, Pt} \mid \text{Diallyl Phtalate, Pt} \mid \text{teflon, Pt}$) a $P = 4000 \text{ kg.cm}^{-2}$.

Por otra parte se prepara una pastilla de $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ de 1cm de diámetro y un espesor de $\approx 1 \text{ mm}$ a 4000 kg.cm^{-2} . Un tubo de vidrio de 6mm de diámetro interno, se calienta y se apoya sobre esta pastilla ejerciendo una leve presión. El vidrio caliente funde parcialmente el electrolito que está en contacto con él y se deja enfriar. El extremo del tubo, queda así sellado con $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$. Por el extremo abierto se introducen las pastillas prensadas previamente (ver fig.VI.4a). Como muestra la figura, un poco de $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ en polvo se coloca entre el material que sella el tubo y el de la pastilla, para compensar irregularidades producidas durante la fusión del electrolito. Por último se apoya un alambre de Pt sobre la superficie sensora (fig.VI.4b) y se vuelca una gota de $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ fundido para fijarlo. El conjunto se coloca dentro de un tubo de vidrio de mayor diámetro y el pequeño espacio entre los tubos se sella con Torr Seal. Se cuidó que la superficie de Torr Seal quedase alejada de la superficie sensora para no perturbar la medición.

VI.2.3 Dispositivo de prueba del sensor

En la fig.VI.5 se esquematiza el conjunto que permite tener al sensor bajo diferentes presiones de I_2 . Ar o N_2 provenientes de un tubo comercial (T) pasa a través de un conjunto de columnas secadoras que contienen sílica gel (dos), anhídrita ($\text{SO}_4\text{Ca.H}_2\text{O}$) (una), $\text{F}_2\text{O}_5 + \text{ClO}_4\text{Mg}$ (una) y ascarita (una) para eliminar CO_2 y CO además de la humedad. A continuación circula por un frasco termostatzado ($\text{T}_{1(\text{B})}$) que contiene gran cantidad de cristales de yodo de tamaño pequeño, mezclado con perlas de vidrio. La temperatura del frasco fija la presión de I_2 en equilibrio con el sólido. El gas inerte a la salida contiene I_2 gaseoso a la presión parcial deseada y llega al pequeño balón (B) que contiene al sensor y que se encuentra en otro termostato (T_B).

VI.2.4 Medición de f.e.m.

Para la medición de f.e.m. se utilizó un electrómetro Keithley 616 con resistencia interna $> 200 \text{ T}\Omega$. Considerando que la resistencia interna de las pilas se encuentra entre $20 \text{ k}\Omega$ y $100 \text{ k}\Omega$, el error en la medida del potencial, por caída sobre su impedancia interna puede estimarse en 10^{-10}V .

VI.2.5 Síntesis y caracterización del IAg- γ y IAg- β

El IAg- γ utilizado se preparó siguiendo el método descrito en [102]. IAg- β en polvo se muele continuamente mientras se enfría desde 100°C hasta temperatura ambiente. Este proceso se repite tres veces luego de lo cual se continúa la molienda a temperatura ambiente durante aproximadamente dos horas. Para su caracterización, se utilizó difracción de RX, en particular el método de polvo (Debye-Scherrer) colócase la muestra en un capilar de vidrio. Se utilizó anticátodo de Cu de longitud de onda $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, filtro de Ni y película Structurix D7. (foto 25). Para poder comparar con los diagramas de [102] se realizó una inspección y medición sobre la película y se registró el perfil de intensidades del diagrama mediante un microdensitómetro MKIIIIC Joyce-Loebel. También se realizó un diagrama Debye-Scherrer y perfil de intensidades de una muestra del IAg de partida para comparación. En ambos casos, se encuentra una buena concordancia con las tablas de ASTM (Tablas VI.1 y VI.2). En el diagrama del IAg- γ aparece además una línea débil que coincide con una fuerte del IAg- β (hkl 100). Esta línea también es encontrada en [102] en el IAg- γ pero la intensidad relativa en nuestro caso es mucho menor. Las dos últimas columnas de la Tabla VI.2, indican cuales de las líneas encontradas corresponden al IAg- γ y cuales corresponden simultáneamente al β . Hay 4 líneas que corresponden exclusivamente al IAg- γ .



Foto 25.- Debye-Scherrer del IAg- γ obtenido.

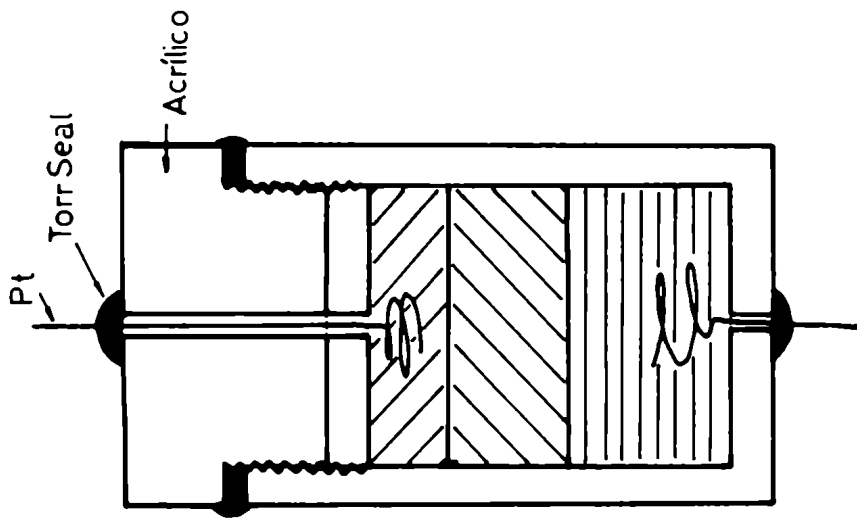


Figura VI 2: Pila armada y colocada en el recipiente sellado

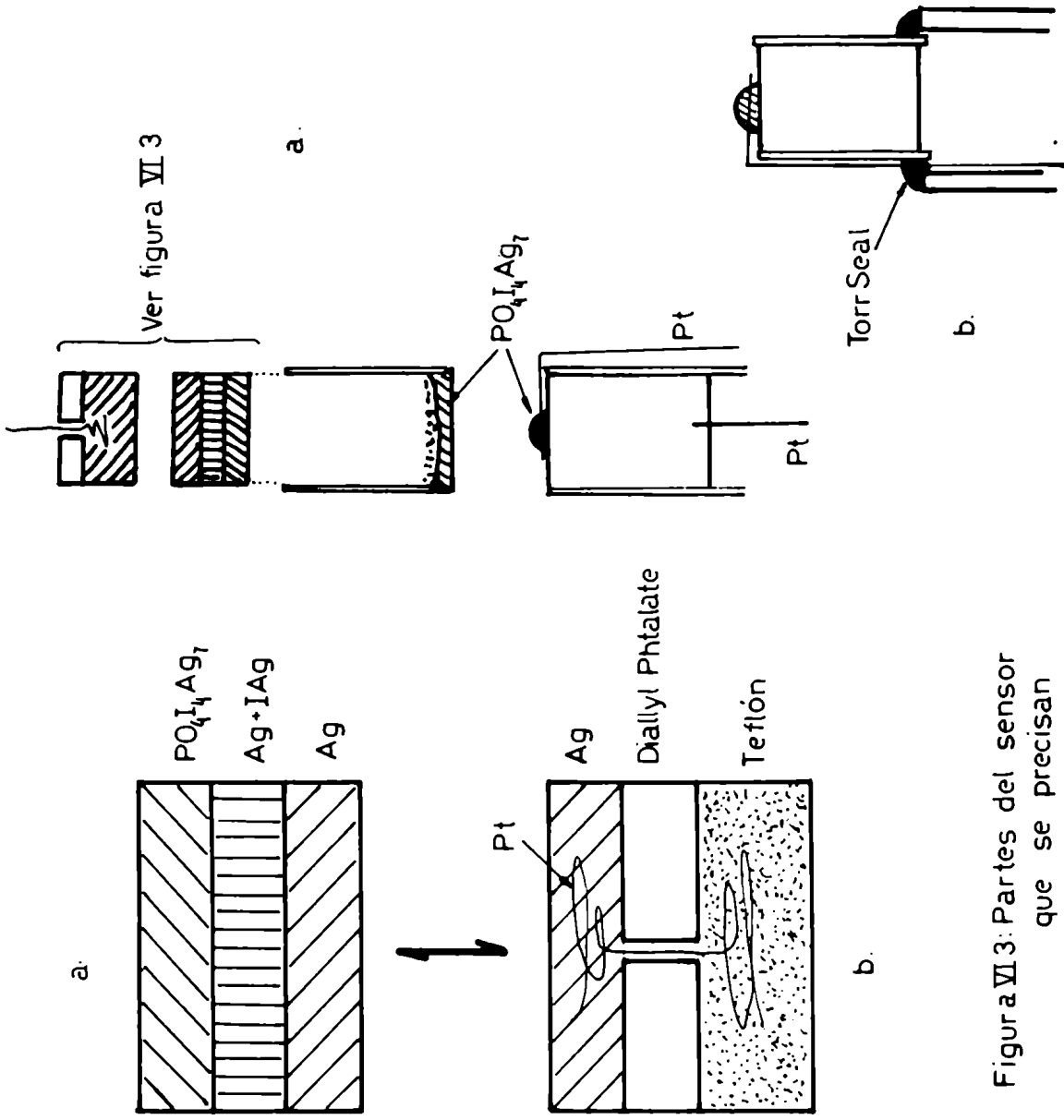


Figura VI 3: Partes del sensor que se precisan por separado

Figura VI 4: Armado del sensor

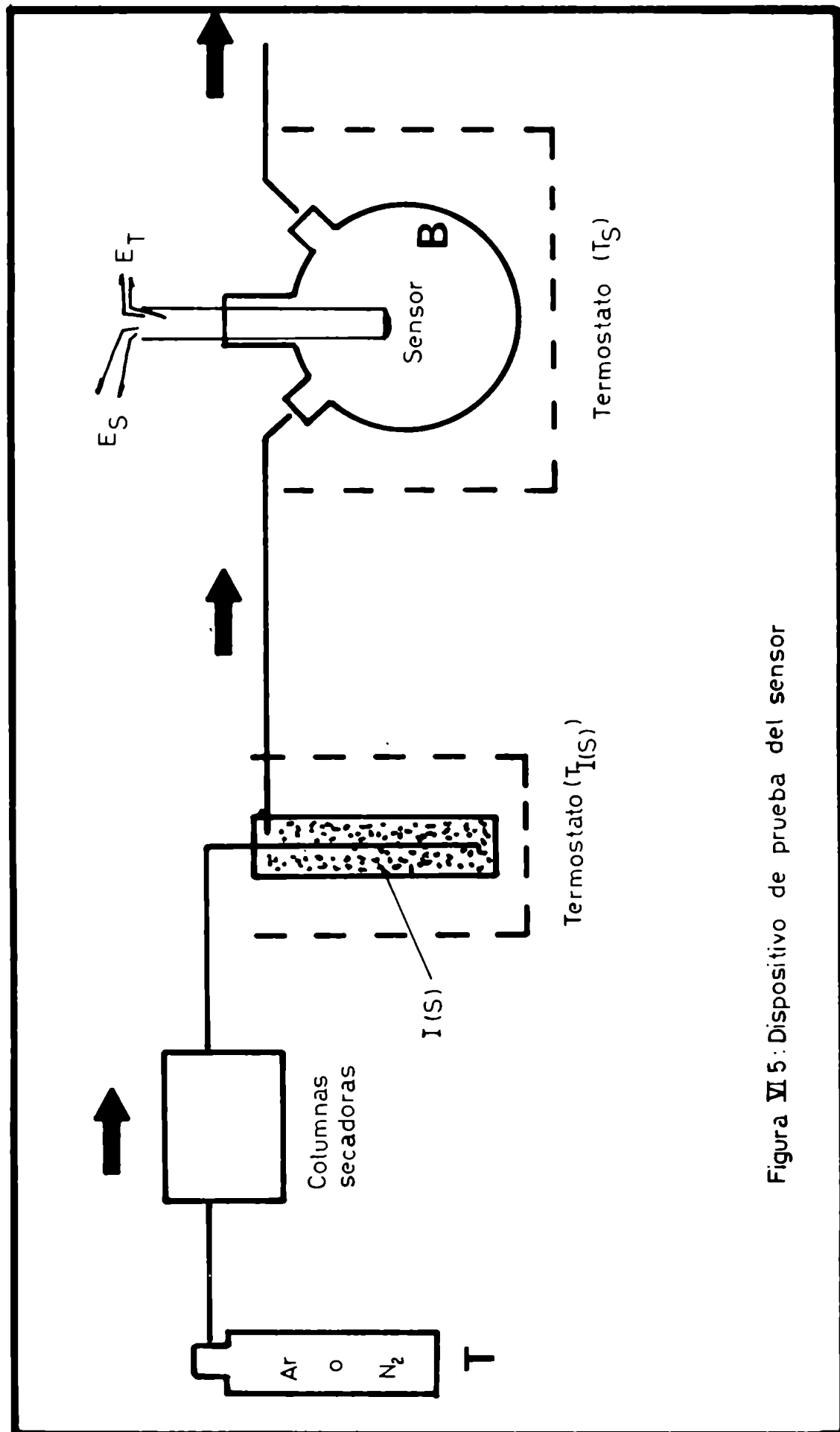


Figura VI 5: Dispositivo de prueba del sensor

Tabla VI.1

IAg- β (Iodirita)

Sistema hexagonal

hkl	ASTM	$d[\text{\AA}]$	Este trabajo $d[\text{\AA}]$
100		3,98	3,95
002		3,75	3,72
101		3,51	----
102		2,731	2,71
110		2,236	2,28
103		2,119	2,12
200		1,989	1,97
112		1,959	1,95
201		1,9228	----
202		1,7574	----
203		1,5570	1,56

Tabla VI.2

IAg- γ

Sistema cúbico

hkl	ASTM	$d[\text{\AA}]$	Este trabajo $d[\text{\AA}]$	γ	β
111		3,75	3,72	x	x
220		2,30	2,29	x	x
311		1,959	1,95	x	x
400		1,623	1,62	x	
331		1,490	1,48	x	
422		1,326	1,32	x	x
511		1,250	1,25	x	x
440		1,148	1,15	x	x
531		1,098	1,09	x	x
620		1,027	1,026	x	
642		0,868	0,867	x	

VI.3 Discusión preliminar

VI.3.1 Energía libre de formación y estados de referencia

Antes de iniciar el cálculo de la f.e.m. propiamente dicha, conviene examinar la reacción en equilibrio:



$$\mu_{\text{Ag}}^{\circ} + \frac{1}{2} \mu_{\text{I}_2}(p) = \mu_{\text{IAg}}^{\circ} \quad (6.2)$$

o

$$\mu_{\text{Ag}}^{\circ} + \frac{1}{2} \left(\mu_{\text{I}_2}^{\circ} + RT \ln \frac{p_{\text{I}_2}}{p_{\text{ref}}} \right) = \mu_{\text{IAg}}^{\circ}$$

$$\mu_{\text{IAg}}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}^{\circ} - \frac{1}{2} \mu_{\text{I}_2}^{\circ} = \frac{RT}{2} \ln \frac{p_{\text{I}_2}}{p_{\text{ref}}} \quad (6.3)$$

$$\Delta_{\text{f}}G_{\text{IAg}}^{\circ}(p_{\text{ref}}, T) = \frac{RT}{2} \ln \frac{p_{\text{I}_2}}{p_{\text{ref}}} \quad (6.4)$$

$$(a_{\text{Ag}} = 1)$$

Tomando:

$$p_{\text{ref}} = 1 \text{ atm.}$$

$$\Delta_{\text{f}}G_{\text{IAg}}^{\circ}(p_{\text{I}_2}=1\text{atm}, T) = \frac{RT}{2} \ln p_{\text{I}_2}[\text{atm}] \quad (6.5)$$

Tomando:

$p_{I_2} = p^*(T)$ = presión de I_2 en equilibrio con I sólido a la temperatura T.

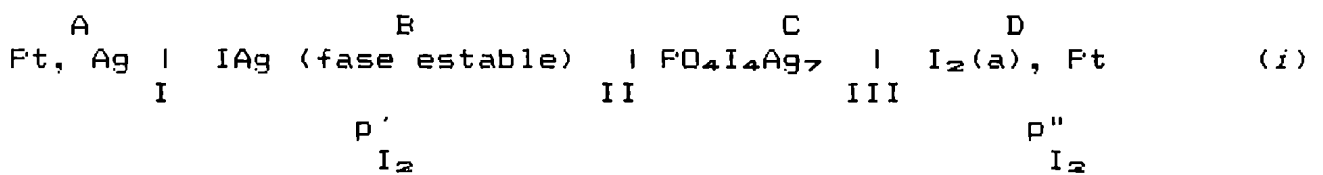
$$\Delta_f G^* (p^*, T)_{I_{Ag} I_2} = \frac{RT}{2} \ln \frac{p_{I_2}}{p^*_{I_2}} \quad (6.6)$$

La diferencia entre las energías libres standard de formación con una y otra referencia es:

$$\Delta_f G^\circ (1 \text{ atm.}, T)_{I_{Ag}} - \Delta_f G^* (p^*, T)_{I_{Ag} I_2} = \frac{RT}{2} \ln p^*_{I_2} \quad (6.7)$$

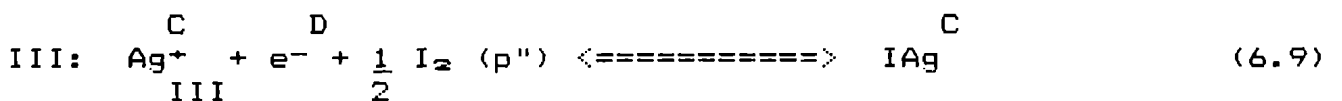
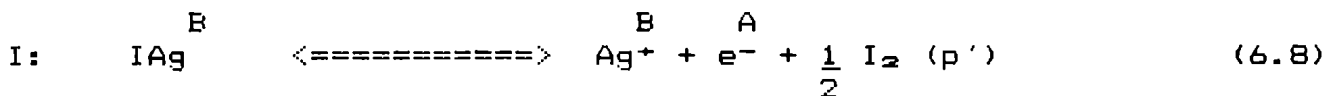
VI.3.2 f.e.m. ideal ($t_{e-}=0$)

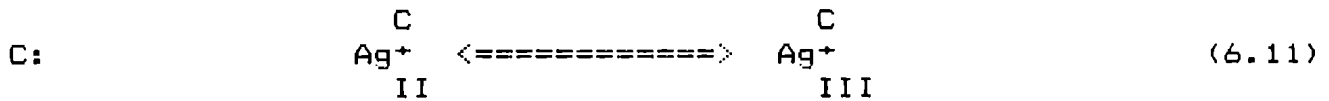
Teniendo en cuenta este resultado, examinaremos ahora la f.e.m. de la celda isotérmica:



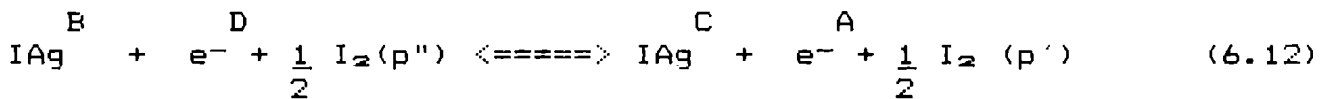
En primer término consideraremos el caso en que el electrolito $\text{FO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ se comporta como un compuesto definido y con número de transporte electrónico (t_{e-}) nulo. Esto significa que se desprecian los portadores minoritarios y sus efectos. Una de las consecuencias de esta suposición es que puede considerarse μ_{Ag^+} constante en el electrolito.

Planteamos ahora las reacciones parciales en equilibrio:





Sumando (6.8) a (6.11) obtenemos la reacción de la celda:



Si se permite el paso por la celda de una corriente eléctrica infinitesimal cerrando el circuito adecuadamente, ésta será la reacción química global que establecerá la diferencia de potencial entre los electrodos $\Delta\phi$. Si el circuito se cierra con un voltímetro de alta impedancia o con un potenciómetro de manera tal que la corriente tienda a cero, la diferencia de potencial será la f.e.m. \mathcal{E} . En estas condiciones, podemos escribir:

$$\mu_{\text{IAg}}^{\text{B}} + \tilde{\mu}_{e^{-}}^{\text{D}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{I}_2(\text{p}''')} = \mu_{\text{IAg}}^{\text{C}} + \tilde{\mu}_{e^{-}}^{\text{A}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{I}_2(\text{p}')} \quad (6.13)$$

Teniendo en cuenta que el $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ está en equilibrio con IAg y pasando de miembro:

$$\tilde{\mu}_{e^{-}}^{\text{D}} - \tilde{\mu}_{e^{-}}^{\text{A}} = \frac{1}{2} (\mu_{\text{I}_2(\text{p}')} - \mu_{\text{I}_2(\text{p}''')}) \quad (6.14)$$

El primer miembro puede transformarse considerando:

$$\tilde{\mu}_{e^{-}}^{\text{D}} - \tilde{\mu}_{e^{-}}^{\text{A}} = (\mu_{e^{-}(\text{Pt})}^{\text{D}} - F \cdot \phi^{\text{D}}) - (\mu_{e^{-}(\text{Pt})}^{\text{A}} - F \cdot \phi^{\text{A}}) =$$

$$\tilde{U}_{e^-}^D - \tilde{U}_{e^-}^A = -F (\phi^D - \phi^A) \quad (6.15)$$

La diferencia de potenciales químicos del segundo miembro puede desarrollarse:

$$\mu_{I_2(p')} - \mu_{I_2(p'')} = \mu_{I_2}^* + RT \ln \frac{p'}{p_{ref}} - \mu_{I_2}^* - RT \ln \frac{p''}{p_{ref}} \quad (6.16)$$

quedando en definitiva:

$$E \equiv \phi^D - \phi^A = - \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{p'}{p_{ref}} - \ln \frac{p''}{p_{ref}} \right) \quad (6.17)$$

$$(E > 0)$$

Consideremos estos resultados para la pila y el sensor.

a. Pila

En este caso tenemos en D iodo sólido ($I(s)$) a la temperatura T de la pila, en equilibrio con su vapor a la presión $p_{I_2}^*$

$$p'' = p_{I_2}^* \quad (T) \quad (6.18)$$

y por lo tanto (6.17) es en este caso

$$E_m = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p'}{p_{I_2}^*} = - \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{p'}{p_{ref}} - \ln \frac{p_{I_2}^*}{p_{ref}} \right) \quad (6.19)$$

$$(E > 0) \quad ; \quad E_m = \text{f.e.m. medida}$$

$$E_m = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p'}{p_{I_2}^*} = - \frac{1}{F} \Delta_f G^*(p_{I_2}^*) \quad (6.20)$$

y

$$\Delta_f G^{\circ}(1 \text{ atm.}, T) = \Delta_f G^*(p_{I_2}^*) + \frac{RT}{2} \ln p_{I_2}^* \quad (6.21)$$

Como nuestras pilas contienen $I_2(s)$ en D, sus f.e.m. corresponden al caso en que

$$E = E_{I_2}^{p^*}$$

$$E_m(T) = - \frac{\Delta_r G^* (p^*, T)}{2F} \equiv E_m^* (p^*, T) \quad (6.22)$$

Si nuestros datos experimentales se quieren comparar con otros datos de f.e.m. que utilizan como referencia 1 atm, se debe utilizar la igualdad

$$E_{1 \text{ atm.}}^{\circ} = E_m^* - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p^*(T)}{I_2} \quad (6.23)$$

b. Sensor

En este caso tendremos:

$$E = \phi^D - \phi^A = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p'}{p''} \quad (6.24)$$

$p' = p_{I_2}$ en equilibrio con I_2Ag y Ag a la temperatura del sensor

$p'' = p_{I_2}$ en atmósfera que rodea la interfase sensora

$$E = - \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{p'}{p_{ref}} - \ln \frac{p''}{p_{ref}} \right)$$

$$E = - \frac{\Delta_f G_{I_2}^*(p_{ref}, T)}{F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p''}{p_{ref}} \quad (6.25)$$

Si $p_{ref} = p_{I_2}^*$

$$E = - \frac{\Delta_f G_{I_2}^*(p_{I_2}^*, T)}{F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p''}{p_{I_2}^*(T)} =$$

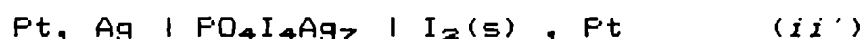
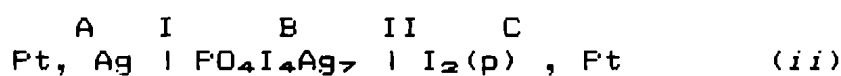
$$= E_{I_2}^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p''}{p_{I_2}^*(T)} \quad (6.26)$$

Si $p_{ref} = 1 \text{ atm}$

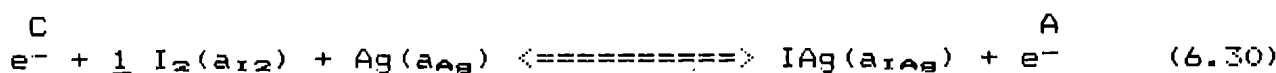
$$E = - \frac{\Delta_f G_{I_2}^{\circ}(1 \text{ atm}, T)}{F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p''}{1 \text{ atm}} =$$

$$= E_{I_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p''}{1 \text{ atm}} \quad (6.27)$$

Consideremos ahora las celdas:



y calculemos sus f.e.m. considerando las reacciones en los electrodos



Reagrupando:

$$\Delta \tilde{\mu}_{e^-}^C = -F \cdot \Delta \phi^C = \mu_{\text{IAg}}^C - \mu_{\text{I}_2}^C - \mu_{\text{Ag}}^C \quad (6.31)$$

Desarrollando las expresiones de los potenciales químicos obtenemos:

$$\mu_{e^-}^C - \mu_{e^-}^A = \Delta_f G_{\text{IAg}}^* + RT \ln a_{\text{IAg}} - (RT/2) \ln a_{\text{I}_2} - RT \ln a_{\text{Ag}} \quad (6.32)$$

Utilizando el resultado de (6.15) la f.e.m. será:

$$E = - \frac{\Delta_f G_{\text{IAg}}^*(p_{\text{ref}}, T)}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{I}_2})^{1/2} a_{\text{Ag}}}{a_{\text{IAg}}} \quad (6.33)$$

Aplicamos (6.33) en la pila y el sensor considerando en primer lugar que el $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}$ se encuentra saturado en IAg y examinemos diferentes posibilidades, teniendo en cuenta que la distinción entre soluto y solvente es arbitraria, y los casos que presentamos a continuación son válidos si intercambiamos soluto por solvente mientras subsista fase electrolito puro.

Pila (ii')

- Si no se disuelve electrolito ni en Ag ni en I₂

$$\begin{array}{l} a_{I_2} = 1 \\ a_{Ag} = 1 \end{array} \quad E = - \frac{\Delta_f G_{I_{Ag}}^*}{F} \quad (6.34)$$

- Si no se disuelve en I₂ pero si en Ag

$$\begin{array}{l} a_{I_2} = 1 \\ a_{Ag} < 1 \end{array} \quad E = - \frac{\Delta_f G_{I_{Ag}}^*}{F} + \frac{R T}{F} \ln a_{Ag} \quad (6.35)$$

- No se disuelve en Ag pero si en I₂

$$\begin{array}{l} a_{Ag} = 1 \\ a_{I_2} < 1 \end{array} \quad E = - \frac{\Delta_f G_{I_{Ag}}^*}{F} + \frac{R T}{2 F} \ln a_{I_2} \quad (6.36)$$

Sensor (ii)

- No se disuelve electrolito ni en Ag ni en I₂:

$$a_{I_2} = (p_{I_2}/p_{ref}) \quad (\text{a las presiones utilizadas})$$

$$a_{Ag} = 1$$

$$E = - \frac{\Delta_f G_{I_{Ag}}^*}{F} + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{p_{I_2}}{p_{ref}} \quad (6.37)$$

- No se disuelve en I₂ pero si en Ag:

$$a_{I_2} = (p_{I_2}/p_{ref}) \quad (\text{a las presiones utilizadas})$$

$$a_{Ag} < 1$$

$$E = - \frac{\Delta_f G_{IAg}^*}{F} + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{p_{I_2}}{p_{ref}} + \frac{R T}{F} \ln a_{Ag} \quad (6.38)$$

- Si el electrolito se disuelve en I_2 , la a_I ya no representará la presión exterior de I_2 sino la actividad del yodo en la solución.

$$a_{I_2} \neq p_{I_2}$$

$$a_{Ag} = 1$$

$$E = - \frac{\Delta_f G_{IAg}^*}{F} + \frac{R T}{2 F} \ln a_{I_2} \quad (6.39)$$

Caben hacer algunas observaciones respecto de estos resultados. En primer lugar, la fase del IAg que debe considerarse en la reacción global de la celda y por consiguiente en la expresión de la f.e.m. es aquella que es estable en equilibrio con el $PO_4I_4Ag_7$.

En segundo lugar, los casos en los que hay disolución de I_2 o Ag en el electrolito, corresponden a estados fuera del equilibrio (a lo sumo estacionarios) hasta que se logra la saturación. Una vez que ésta es alcanzada, se obtiene la f.e.m. de equilibrio. Las f.e.m. que se miden durante el proceso de disolución de I_2 o Ag son menores que en el caso de insolubilidad. En el caso de la disolución del I_2 , debe cuidarse que la presión parcial de I_2 a la que se trabaja sea tal que $u_{I_2}(C) < u_{I_2}(B)$.

Hasta aquí, hemos considerado que el $PO_4I_4Ag_7$ se encontraba saturado en IAg . En el caso de la celda (i) esta condición está asegurada en todo momento por la presencia del $IAg(a=1)$ en contacto con el electrolito. En el caso de las celdas (ii) y (ii') podemos considerar como posibilidad que el $PO_4I_4Ag_7$ no esté saturado en IAg y en tal caso mediremos precisamente su actividad si conocemos la actividad de Ag y I_2 . En el caso en que la Ag no se disuelva, tendremos:

$$E = - \frac{\Delta_f G_{IAg}^*}{F} + \frac{R T}{2 F} \ln \frac{p_{I_2}}{p_{ref}} - \frac{R T}{F} \ln a_{IAg} \quad (6.40)$$

o sea que en este caso obtenemos una f.e.m. mayor.

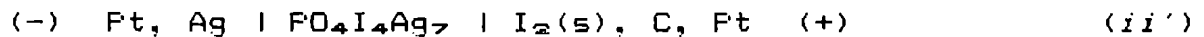
VI.3.3 f.e.m. no ideal ($t_{-} \neq 0$)

La existencia de una conductividad electrónica no nula produce, como hemos indicado en el capítulo III, un efecto eléctrico que puede considerarse básicamente un cortocircuito y un efecto químico debido al transporte de materia. El primer efecto conduce siempre a una disminución de la f.e.m. de las pilas o sensores en un factor t_1 . Si bien es de esperar que en nuestro caso estos efectos sean despreciables, hemos demostrado en el Apéndice II que esto es así, realizando los cálculos bajo diferentes condiciones de medición. Hemos planteado asimismo un posible modelo de defectos para el $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}$ basado en los resultados de las mediciones de conductividad electrónica. Estos resultados se han separado de este capítulo para una mejor comprensión del mismo.

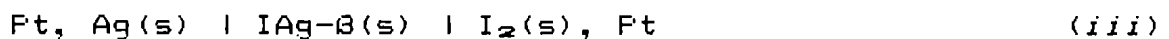
VI.4 Resultados experimentales

VI.4.1 F.e.m. de pilas

Se realizaron mediciones de f.e.m. en función de la temperatura en pilas del tipo:



La figura VI.6 muestra los valores obtenidos para una de ellas, correspondientes al equilibrio. La pila una vez armada se deja equilibrar a temperatura ambiente durante varios días. La figura VI.7 muestra la evolución de la f.e.m. en el tiempo. El origen de tiempo corresponde al momento en que se unen las partes prensadas previamente para formar la pila. La f.e.m. inicial fué de 687,4 mV y durante las primeras 24 hs. se produce un descenso de unos 10 mV para luego recuperarse un poco. Después de alcanzar el valor estable de 681,8 mV a 25°C, la pila responde rápidamente a variaciones de temperatura. Los valores obtenidos son estables en el tiempo y reproducibles dentro de $\pm 0,5$ mV entre distintas pilas. Los valores de esta pila, se encuentran representados también en la figura VI.8, curva (8) donde se la compara con los valores de pilas:



y

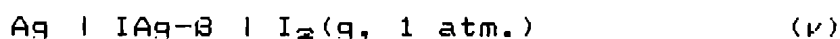


calculadas a partir de diferentes fuentes.

Las curvas numeradas (18), (38), (48) y (58) han sido obtenidas por mediciones directas en pilas galvánicas del tipo (iii) en diferentes laboratorios [47] [103-105] y [107]. La curva (18) fue obtenida por Kechnie y colaboradores [103] y podría corresponder a la formación de una fase de IAg de alta presión en vez de la fase β , lo cual explicaría que sea de alrededor de 2 mV más elevada que las curvas (38), (58) y (98), tal como ha sido discutido por Ferissinotti y col. [104-105] [47]. La diferencia entre los valores de E^* para la pila (iii) entre las curvas (38), (48) y (58) se debe fundamentalmente a diferencias en la preparación y en la pureza del electrolito sólido IAg- β [105]. Las diferencias entre las curvas (38) y (48) de 4 mV a temperaturas cercanas a 25°C y de menos de 2 mV a $t > 70^\circ\text{C}$ corresponden a una mayor conductividad electrónica del IAg- β puro respecto del dopado con impurezas [105].

La curva (28) corresponde a valores calculados para la pila galvánica hipotética (iii) a partir de valores del producto de solubilidad (K_{ps}) del IAg- β en medio acuoso obtenida por Owens [107]. La curva (98) corresponde a los valores de E^* calculados a

través de la expresión de la entalpía libre de formación del IAg- β obtenida por Takahashi [108] a partir de valores seleccionados por Rossini [109] y por Kelley [110] provenientes en su mayor parte de mediciones calorimétricas. Hamer [111] ha calculado las f.e.m. teóricas para celdas del tipo:



a varias temperaturas. La ecuación (6.23) nos permite calcular a partir de ellas los valores correspondientes a la pila (iii) adicionando el término $(RT/2F)\ln[P^*_{\text{I}_2}(T)]$. Para calcular la presión de iodo en equilibrio con el sólido se ha utilizado en este trabajo la expresión de Gillespie y Fraser [112] válida entre 0°C y 90°C, quienes ajustaron sus medidas con la ecuación racional de Giaque [113]:

$$\log_{10} \frac{P^*_{\text{I}_2}}{P_{\text{ref}}} = \frac{3512,8}{T} - 2,013 \log_{10} T + 13,3740 \quad (6.41)$$

$$P_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$$

Utilizando $R=8,31435 \text{ J.mol}^{-1}$ y $F=96487 \text{ C.mol}^{-1}$, se encuentra que los valores de Hamer son coincidentes con los de la curva (98). Puede observarse que los resultados experimentales coinciden con los representados por la curva teórica (98) dentro de un estrecho margen de $\pm 4 \text{ mV}$ para los casos más desfavorables (temperaturas menores que 25°C) y de $\pm 1,5 \text{ mV}$ para los mejores resultados.

La curva (68) corresponde a los resultados obtenidos por Quaranta y col. [114] sobre pilas galvánicas del tipo (ν) a las cuales se les adicionó el mismo término que para los resultados de Hamer. Esta curva se encuentra muy alejada de las mencionadas previamente (del orden de 60 mV por debajo). Esto puede deberse a la utilización de un método estático para obtener valores prefijados de presión de iodo, que incluiría gradientes apreciables de temperatura entre la fuente y el dispositivo de medida. También podrían verse afectados por efectos derivados de la semipermeabilidad electroquímica del electrolito.

La curva (68'), corresponde a la f.e.m. de una pila del tipo (iv) calculadas a partir de la relación que vincula la entalpía libre con la temperatura:

$$\Delta_r G^*(\text{IAg-}) = -51,9 - 51 \cdot 10^{-3} T \quad (6.42)$$

[kJ.mol⁻¹]

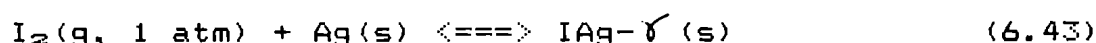
obtenida por Quaranta [114] [102] para una pila del tipo:



La curva (6 γ) se calcula de manera similar a la utilizada por estos autores para la formación del IAg- β .

Estos valores para el IAg- γ no son, evidentemente, consistentes con los de los mismos autores para IAg- β , ya que estarían mostrando que por encima de 320 K la fase estable sería la γ cuando por otra parte indican que por encima de 363 K los valores de la pila galvánica con IAg- γ coinciden con los de la fase β , señalada como estable. Sin embargo, sus resultados podrían ser consistentes con los de la ecuación teórica de Takahashi [108], curva (9 θ), ya que el corte de las curvas se produce alrededor de los 105°C. Esto indicaría una transformación de fase a esa temperatura (más adelante se efectuará a ese respecto, una discusión acerca de la polimorfía del IAg). Puede agregarse, que los factores que podrían haber influido en los resultados obtenidos para la fase β , deben haber influido también en estos valores.

Las curvas (7 δ) y (7' δ) corresponden a los resultados obtenidos por Schiraldi [115] para la reacción:



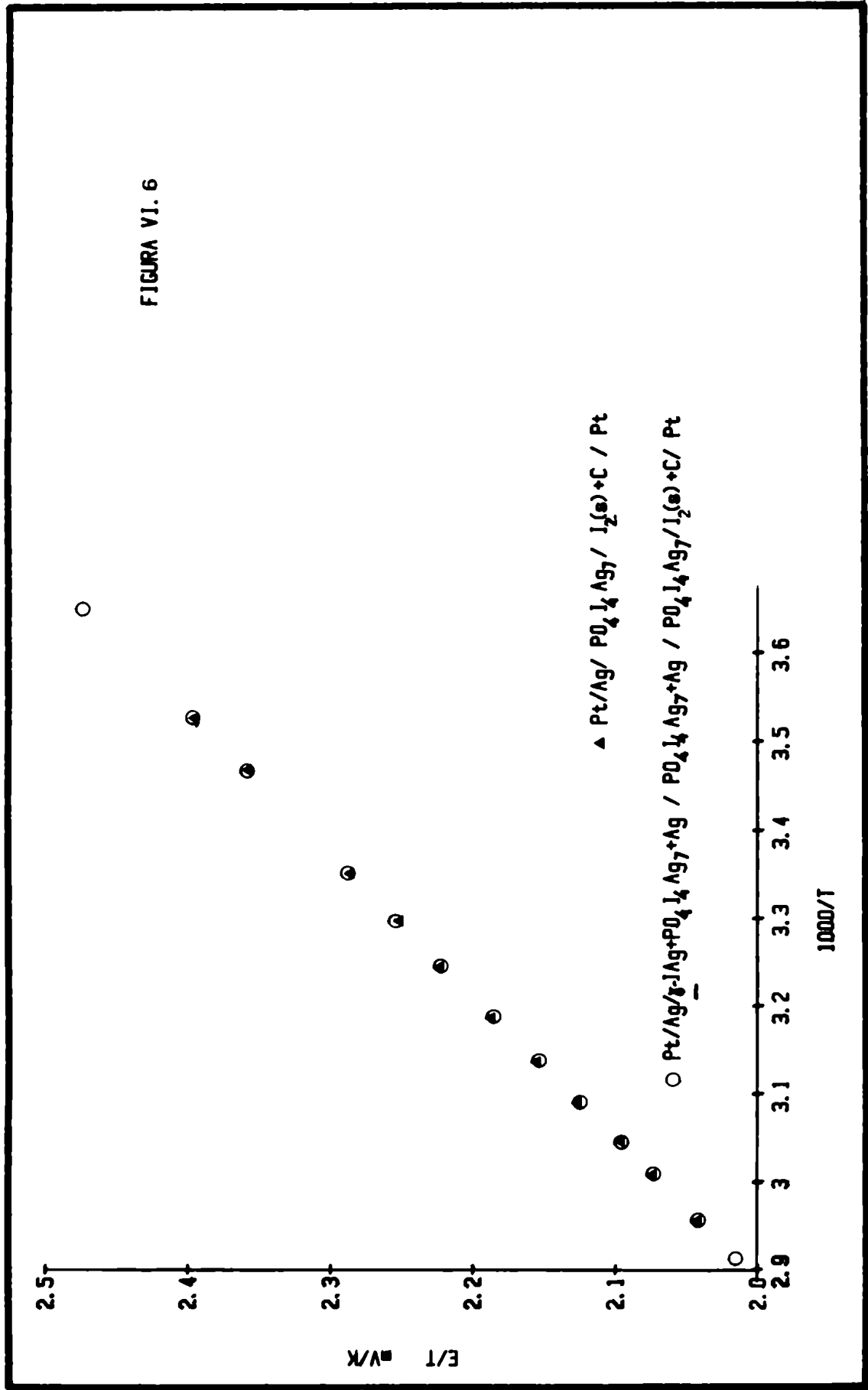
tratados de la misma forma que los obtenidos por Bazán, para tener el valor de la reacción con iodo sólido. Este autor obtiene el valor de la entalpía libre de formación del IAg- γ , suponiendo que la diferencia de entalpías libres entre IAg- γ y IAg- β se debe fundamentalmente a la diferencia de entropía entre ambas fases multiplicada por la temperatura. Esta suposición se basa en los cálculos teóricos realizados por Natarajan y col. [116] que obtienen una diferencia de entalpías despreciable (145 cal.mol⁻¹) al suponer que:

$$S(IAg-\beta) - S(IAg-\gamma) = S_{Ag+}(IAg-\beta) - S_{Ag+}(IAg-\gamma) \quad (6.44)$$

donde el primer término es la diferencia de entropía entre ambas fases y el segundo es la diferencia de las entropías de los iones móviles. Schiraldi obtiene dos valores a cada temperatura, uno correspondiente directamente a los valores experimentales (denominado 7 δ por nosotros) y otro obtenido por extrapolación de los valores de la fase γ a baja temperatura (7' δ). La diferencia de entropía que obtiene, no es constante entre 300 K y 400 K, como podría esperarse, sino que el producto $T \cdot \Delta S \approx G_\gamma - G_\beta$ tiene un comportamiento casi lineal (a+b.T). Esto lleva a pensar que las hipótesis realizadas no son consistentes ya que aparecería un término de variación de entalpía (a) mucho mayor que 145 cal.mol⁻¹.

Por otra parte puede observarse que no hay ninguna concordancia entre los dos datos de $\Delta_f G^*(IAg-\gamma)$, únicos valores publicados según nuestro conocimiento.

FIGURA VI. 6



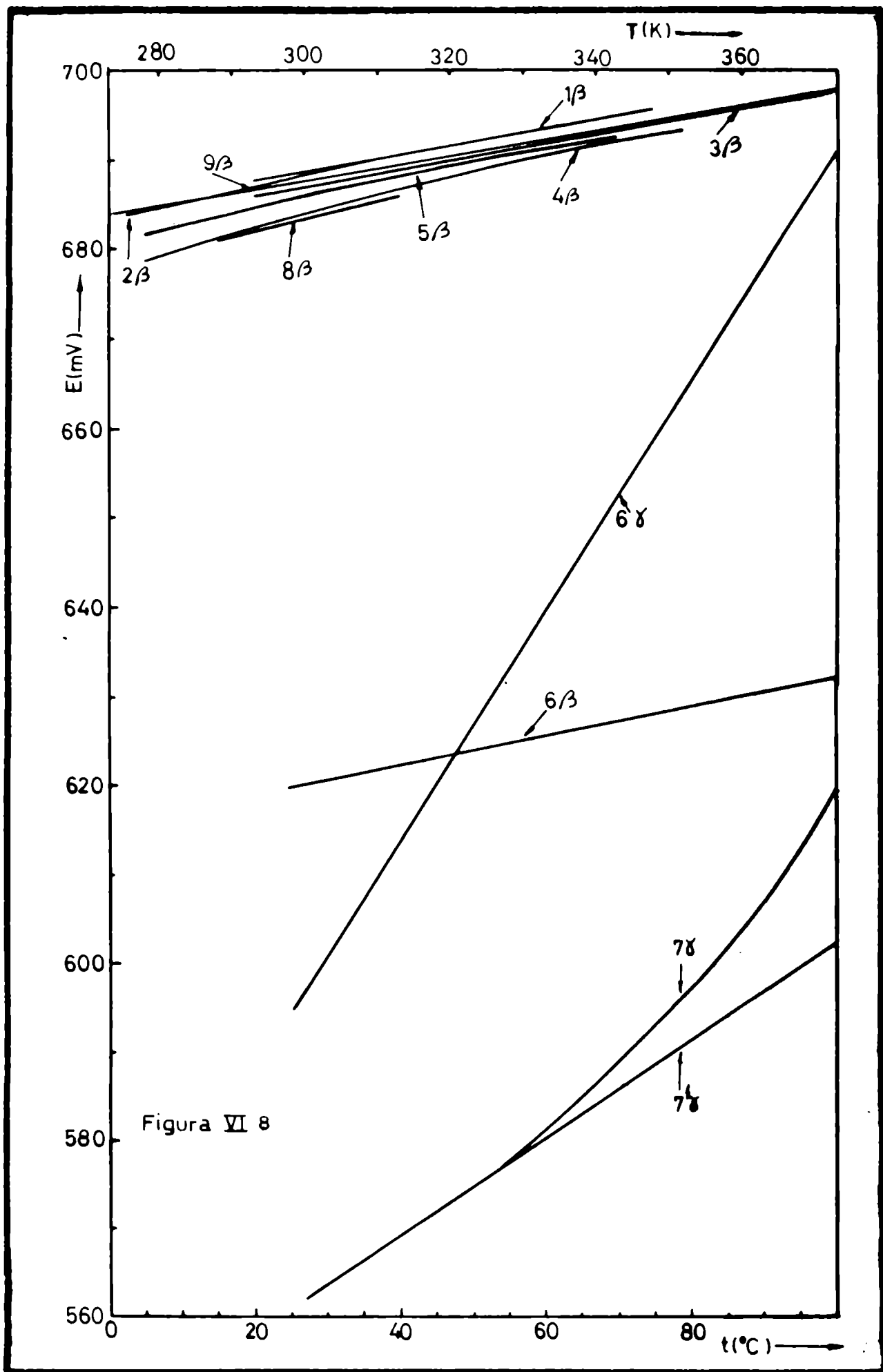




FIGURA VI.7

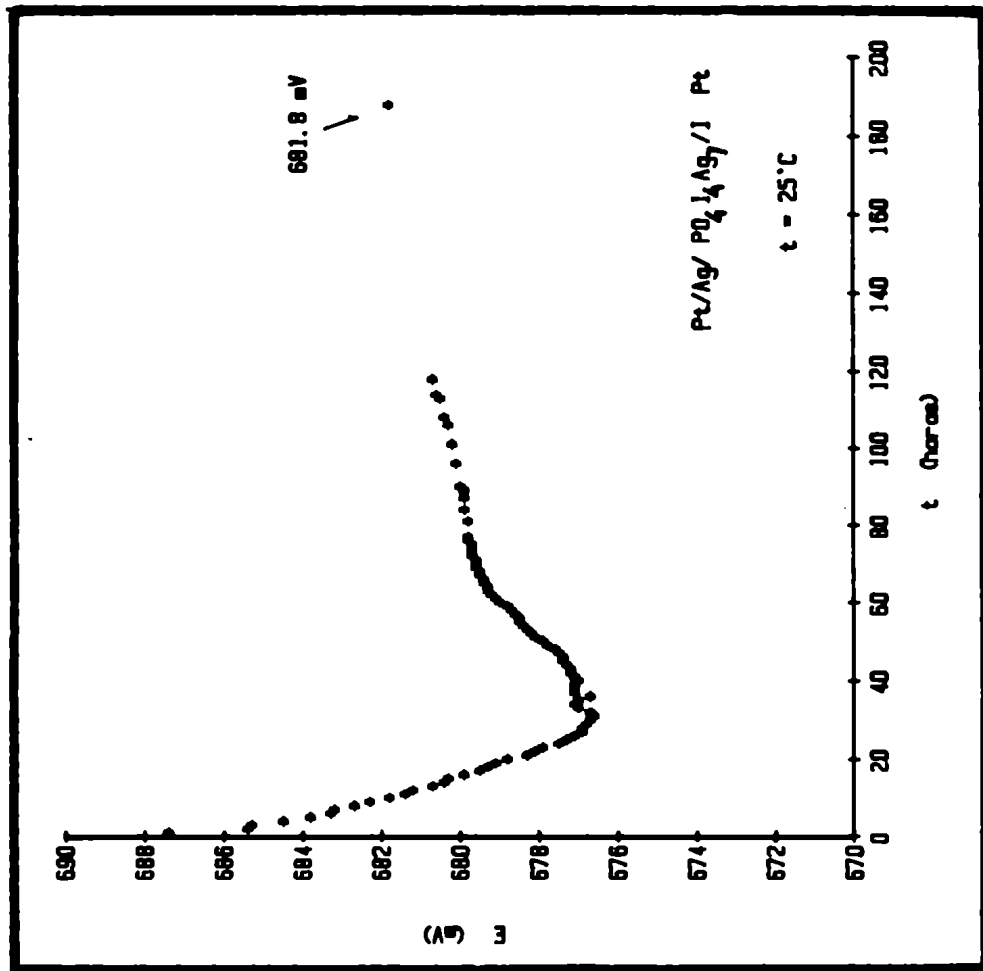
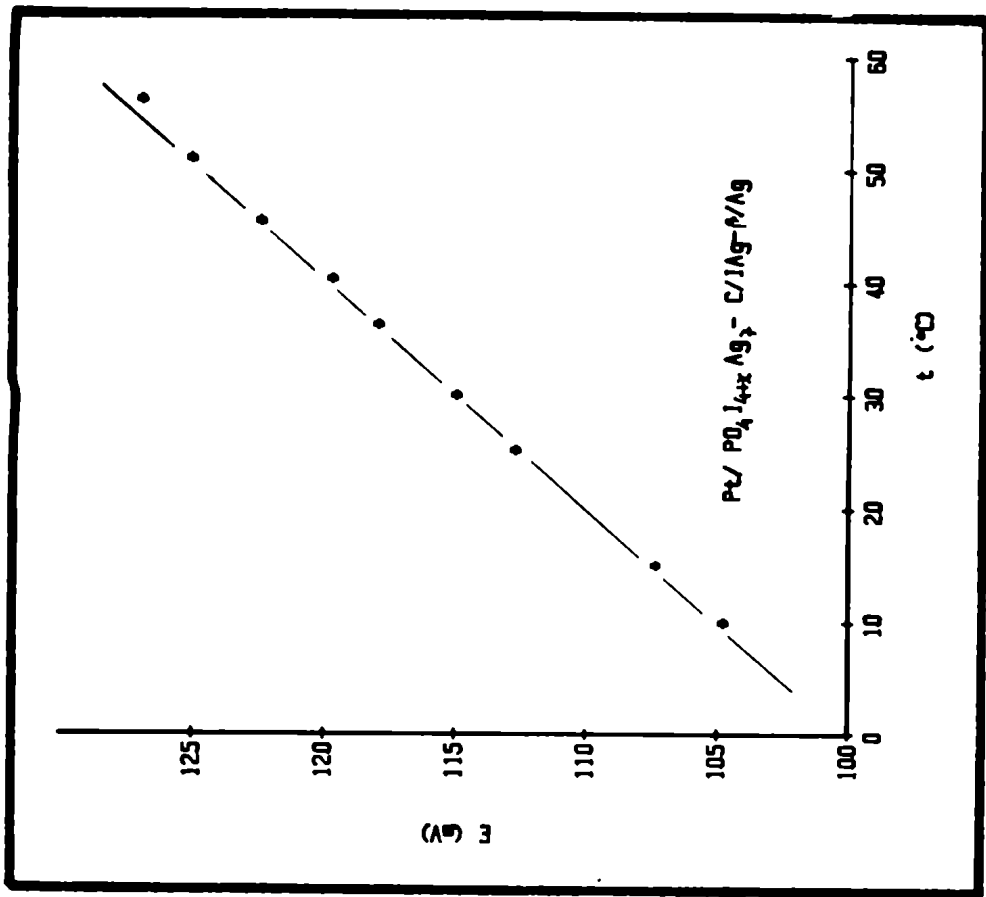
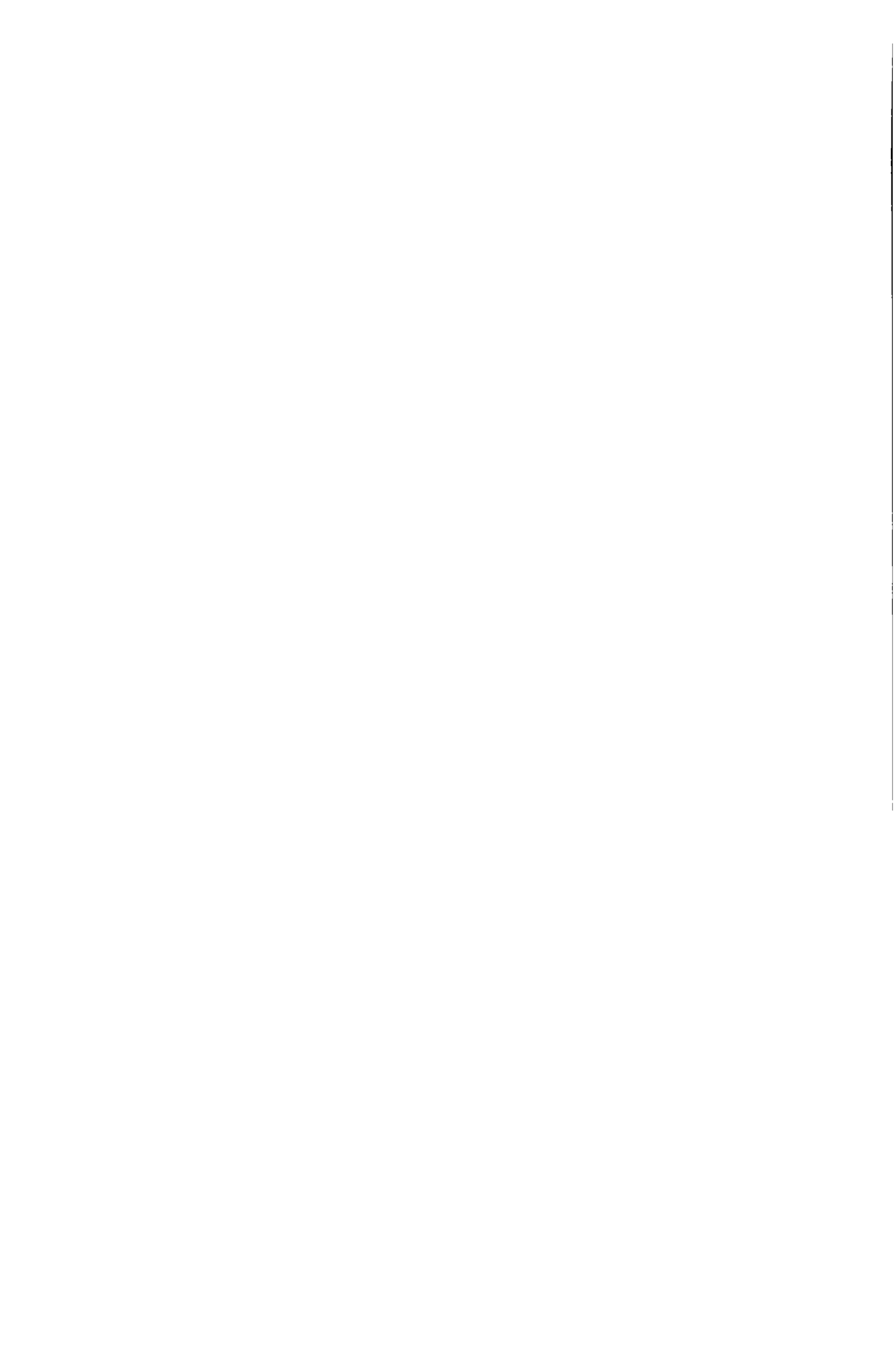
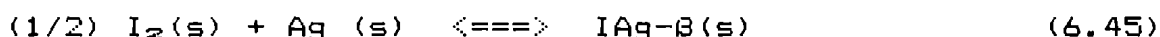


FIGURA VI.9





Respecto de nuestros valores, los resultados obtenidos en este trabajo para la pila tipo (ii') se encuentran por debajo de los obtenidos por Ferissinotti y col. [105] [117] para una pila $\text{Ag}|\text{I}Ag-\beta|\text{I}_2(\text{s})$, cuyas diferencias con los valores teóricos son explicadas considerando la conductividad electrónica del electrolito y su dependencia con la presión de vapor de yodo. Por esto, una primera hipótesis sería suponer que la reacción electroquímica es la misma, es decir:



y que la diferencia con los valores teóricos se debe a la conductividad electrónica del electrolito dando:

$$E_m = \langle t_1 \rangle \cdot E^{\circ}_{\text{I}_2/\text{I}Ag-\beta} \quad (6.46)$$

donde $\langle t_1 \rangle$ es el número de transporte iónico promedio.

Sin embargo, esta interpretación implicaría que el $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ tiene un número de transporte a temperatura ambiente $t_1 = 0,9936 \pm 0,0028$, que no concuerda con los resultados obtenidos en los capítulos III y IV sobre medición de conductividad electrónica y conductividad total ni siquiera considerando el error experimental ($t_1=0,9997$).

Por otro lado, tanto Takahashi [28] como mucho más recientemente Minami [48] consideran a este electrolito como uno de los más estables y promisorios y en base a sus mediciones, un valor de 0,994 parece improbable.

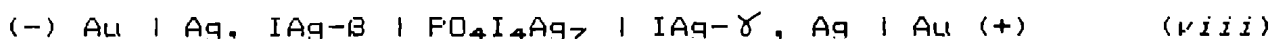
Otra hipótesis, para explicar nuestros resultados, surge de estudiar el diagrama de fases del $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ (figura I.1), donde vemos que a temperatura ambiente este electrolito saturado en $\text{I}Ag$, se encuentra en equilibrio con $\text{I}Ag-\gamma$ y no con la fase β . Para comprobarlo, se armaron pilas del tipo:



(vii)

La pastilla de electrolito y plata se utilizó como "getter" de yodo, ya que el $\text{I}Ag-\gamma$ sufre una transformación de fase a $\text{I}Ag-\beta$ en atmósfera de yodo superior a 10^{-4} atm, tal como fue estudiado por Manson [118-119] (en este caso, el $\text{I}_2(\text{s})$ tiene a temperatura ambiente una presión de vapor de $4 \cdot 10^{-4}$ atm). A esta temperatura, la f.e.m. de la pila se estabilizó en 24 hs, manteniendo su diferencia de potencial en $\pm 0,5$ mV a una dada temperatura durante 6 días, para luego aumentar. Los valores de la f.e.m. de esta pila durante esos seis días coinciden con aquellos de la pila (ii') como se ve en la figura VI.6. La pila que contiene $\text{I}Ag-\gamma$ tiene tiempos de respuesta frente a cambios de temperatura menores que la otra. En ocasiones, las pilas eran

sacadas de equilibrio mediante polarización o cortocircuitándolas durante 1 o 2 segundos, recuperando el valor que tenían previamente. La figura VI.8 muestra que estos valores difieren de los de Quaranta [114] [102] (6%) y Schiraldi [115] (7%) que a su vez difieren entre sí. Por este motivo, se construyó otra pila en la cual no existiera el peligro del cambio de fase por presencia de iodo.



Termostatizada a 28°C dio una diferencia de potencial de 5,3 mV. La expresión teórica corresponde a una pila de concentración:

$$E(\text{viii}) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{I}_2}(\gamma)}{P_{\text{I}_2}(\beta)} \quad (6.47)$$

donde las presiones de iodo corresponden a las de equilibrio con cada una de las fases en presencia de Ag(s). Esta diferencia de potencial podría ser la diferencia $E(\text{iii}) - E(\text{ii}')$ o $E(\text{iii}) - E(\text{vii})$ de 4,75 mV. Sin embargo, debido probablemente a factores cinéticos, los valores son oscilantes alrededor del valor medio de 5,3 mV y cuando se elevó su temperatura a 35°C se obtuvo un valor mucho más elevado, de unos 15 mV. Según esta hipótesis, uno puede deducir a partir de las medidas de las pilas tipo (ii') y (vii) una entalpía libre de formación del IAg- γ a partir de iodo sólido y plata de:

$$\Delta_f G^*(\text{IAg}-\gamma) = - (60,30 \pm 20) - (18,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} T \quad (6.48)$$

[kJ.mol⁻¹]

De esta expresión y del polinomio que expresa la entalpía libre de formación de la fase β a partir de iodo sólido y plata [105]:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^*(\text{IAg}-\beta) = & - 60815 - 106,1 T + 17,01 T \ln T - \\ & - 3,39 \cdot 10^{-2} T^2 + 75308 / T \quad (6.49) \end{aligned}$$

[J.mol⁻¹]

se deduce que a temperaturas más elevadas que 106°C la fase estable del IAg sería la γ .

Lieser [120] encuentra que a temperaturas mayores que 135°C la conductividad de ambas formas polimórficas es la misma y que calentamientos y enfriamientos posteriores llevan a una misma curva de conductividad que corresponde al IAg- β , por lo cual concluye que la fase β es la estable entre 135°C y 147°C en que se produce el cambio de fase a la forma α .

Schiraldi [115] por otra parte, encuentra por medidas de conductividad, que el IAg- γ sufre una transformación a IAg- β alrededor de 92°C y que esta última forma sufre un cambio en la energía de activación a 105°C, valor que coincidiría con el nuestro de 106°C. Sin embargo para ese autor, la fase estable en el intervalo entre temperatura ambiente y 147°C es la β .

Burley [121] encuentra que pequeños cristales de IAg- γ se transforman a IAg- β a temperaturas comprendidas entre 90°C y 100°C, a través de estudios difractométricos.

Majumdar [122] por difracción de RX observa que en algunos casos se forma fase γ a partir de la β alrededor de los 110°C, aunque concluyen que no hay prueba fehaciente de la existencia de una fase γ verdadera y que la fase β es la estable a todas las temperaturas.

Schneer [122], toma un punto de vista distinto. En efecto, basándose en que teóricamente la transformación de una forma cúbica compacta (fase γ) a una hexagonal compacta (fase β), no puede ocurrir a una única temperatura sino que ambas formas se encuentran en equilibrio a cualquier temperatura por debajo de una crítica, propone una mezcla de ambas con predominio de una de ellas cuando se aumenta la temperatura (fase β). Por medio de difracción de RX, mientras se calienta o se enfría la mezcla, han podido medir las proporciones de cada fase en función de la temperatura. Así, a temperatura ambiente, encuentran que la fracción de fase γ es 0,4. Utilizando los valores obtenidos en este trabajo para la entalpia libre de formación a temperatura ambiente de la forma $\Delta_f G^*(\text{IAg-}\gamma) = -65,87 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y para la fase β $\Delta_f G^*(\text{IAg-}\beta) = -66,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$ se puede obtener el valor de la composición de una mezcla de ambas fases para la cual su entalpia libre de formación a partir de los mismos componentes (iodo sólido y plata sólida) sea mínima. Así:

$$\Delta G_{\text{mezcla}} = x_\gamma \Delta G_\gamma^* + x_\gamma RT \ln x_\gamma + x_\beta \Delta G_\beta^* + x_\beta RT \ln x_\beta \quad (6.50)$$

Derivando respecto de la fracción molar e igualando a cero:

$$x_\gamma = \frac{-\exp \left[(\Delta G_\beta^* - \Delta G_\gamma^*) / RT \right]}{1 + \exp \left[(\Delta G_\beta^* - \Delta G_\gamma^*) / RT \right]} \quad (6.51)$$

Encontramos así $x_\gamma = 0,45$, valor muy parecido al obtenido experimentalmente por Schneer y col. [123] de 0,4 ya indicado. Si se opera de la misma forma con los valores $\Delta_f G_\gamma^* = -54,20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a 300 K, obtenido por Schiraldi [115] y $\Delta_f G_\beta^* = -66,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$ se obtiene $x_\gamma = 7,45 \cdot 10^{-3}$ muy diferente al obtenido por Schneer y col.

Utilizando por otra parte los valores de Quaranta para el $\Delta_f G^*(\text{IAg-}\gamma) = -57,60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $\Delta_f G_\beta^* = -59,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$ resulta $x_\gamma = 0,29$ también alejado del valor experimental. Resumiendo:

Tabla VI.3

	X_{γ}	
Schneer, [123]	0,4	(valor experimental)
Este trabajo	0,45	(valores calculados
Schiraldi, [115]	$7,45 \cdot 10^{-3}$	en este trabajo)
Quaranta, [114]	0,29	

Sin embargo, entre nuestros resultados y los de Schneer surge la contradicción de que este último encuentra que la proporción de fase γ disminuye con el aumento de temperatura, mientras que para nosotros (asi como también para Quaranta y Schiraldi) ocurre lo contrario.

Asimismo otra pila galvánica medida fue la siguiente:



donde C.T.C. es un complejo de transferencia de carga Ft_2I_2 (Ft: fenotiacina $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}$) cuya presión de vapor a 25°C es menor que la del iodo sólido puro [47]. Se midieron valores de -6 mV constantes entre 25°C y 30°C con signo contrario al esperado, lo que indicaría que el IAg- β es menos estable que el IAg- γ .

Dado que estas hipótesis nos conducen a resultados dudosos, se recurrió a revisar las posibilidades discutidas en VI.3.2 referidas al efecto de una disminución en la actividad de los electrodos por formación de una solución sólida no saturada del electrolito en ellos. Como ya se discutió, esto puede generar una disminución en la f.e.m. Como, se ha visto mediante microscopia electrónica de barrido, la solubilidad del electrolito en la Ag y viceversa es casi despreciable (ver V.2.1). Por otra parte, la capa de pasivación se encuentra saturada en Ag en equilibrio con plata de actividad unitaria por lo que no debe presentar inconvenientes en cuanto a la medición de la f.e.m.

Resultados interesantes aparecieron al estudiar la solubilidad del iodo en el electrolito, que pasaremos a analizar en el siguiente punto.

VI.4.2 Compuesto $PO_4I_{4+x}Ag_7$

VI.4.2.1 Generalidades

Al realizar el estudio de la solubilidad del iodo en el electrolito, se observó que expuesto dentro de una campana de vidrio a vapores provenientes de cristales de iodo, el $PO_4I_4Ag_7$ lo absorbía en grandes cantidades. Expuesto luego al aire durante 48 hs. a temperatura ambiente, el compuesto tenía una masa final de 0,11524 g para una masa inicial de electrolito de 0,34183 g, es decir 3,43 átomos de I por fórmula gramo (si el incremento de masa se debiera exclusivamente al iodo). El polvo obtenido por este procedimiento es de color amarillo claro bien diferente del color naranja oscuro característico del $PO_4I_4Ag_7$. Es estable a la luz y no presenta pérdidas de masa con el tiempo. Mediciones posteriores en atmósfera seca, realizadas en nuestro laboratorio por J. Casanova [124] arrojaron un valor de 1 átomo gramo de iodo por fórmula gramo de electrolito y una densidad comprendida entre 4,37 y 4,51 g.cm⁻³.

VI.4.2.2 Comportamiento térmico

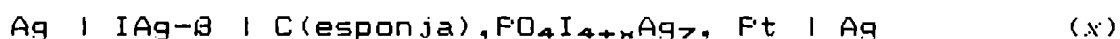
Se observó el comportamiento del material partiendo de temperatura ambiente y elevando la temperatura utilizando un aparato para determinación de punto de fusión. A continuación puede verse el resultado, junto con el comportamiento del $PO_4I_4Ag_7$ y el I_2 , para comparación:

t	$PO_4I_4Ag_7$	$PO_4I_{4+x}Ag_7$	I_2
114°C			p.f.
120°C	se oscurece un poco		
153°C		torna a amarillo oscuro	
155°C/156°C		se oscurece mucho	
171°C/172°C		vapores de I_2	
184°C			p.e.
196°C		ablandamiento	
202,5°C		se aclara y se ven dos fases (amar. y naranja).	
205°C		una parte se pega a la pared del capilar.	

t	PO ₄ I ₄ Ag ₇	PO ₄ I _{4+x} Ag ₇	I ₂
226°C/227°C	p. f.		
260°C		se ablanda oscureciéndose.	
266°C	se densifica (rojizo)		
300°C	burbujea		
308°C		se vuelve rojo	
323°C		se funde una parte	
336°C		el fundido se torna rojo	
350°C	dos fases, una roja y otra oscura por debajo	aparecen burbujas	

VI.4.2.3 Presión de vapor de I₂

Para determinar la presión de vapor de I₂ de este material, se construyó la pila:



descrita en VI.2.1. La f.e.m. de esta pila se relaciona con la presión de I₂ a través de la expresión:

$$E_m = - \frac{\Delta_f G^*_{\text{I} \text{Ag}}}{F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{I}_2}}{P_{\text{ref}}} \quad (6.52)$$

La figura VI.9 muestra los valores experimentales obtenidos después de algunos días de construida. Utilizando en (6.52) las expresiones (6.49) y (6.41), se obtienen presiones de I₂ en el intervalo 10°C - 55°C comprendidas entre 1,8 · 10⁻²⁰ atm y 2,3 · 10⁻²⁵ atm. En la figura VI.10 se representa el logaritmo de la presión parcial de I₂ en equilibrio con el compuesto en función de la inversa de la temperatura. De la pendiente se calcula una variación de entalpía de la disociación:

$$(\text{I}_2)_n \text{ ----- } > (\text{I}_2)_{n-1} \quad (6.53)$$

de 193 kJ.mol⁻¹.

FIGURA VI.10

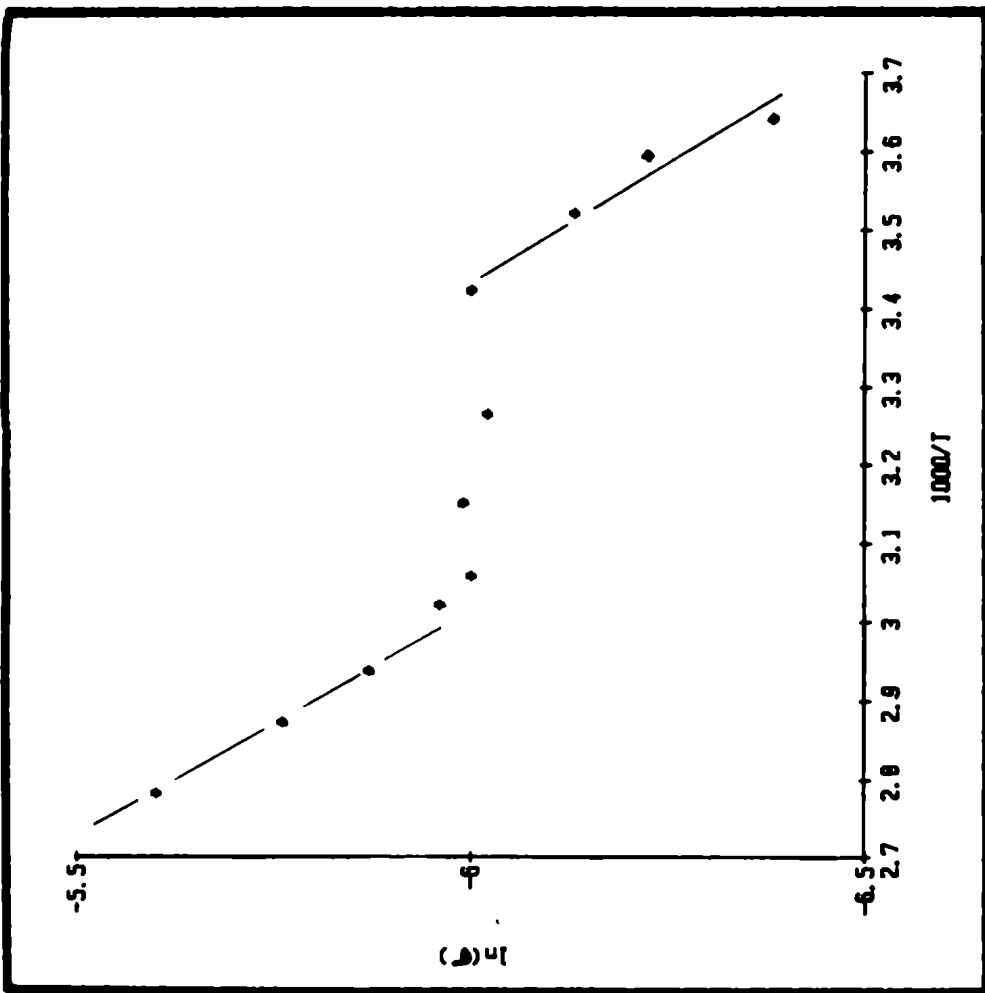
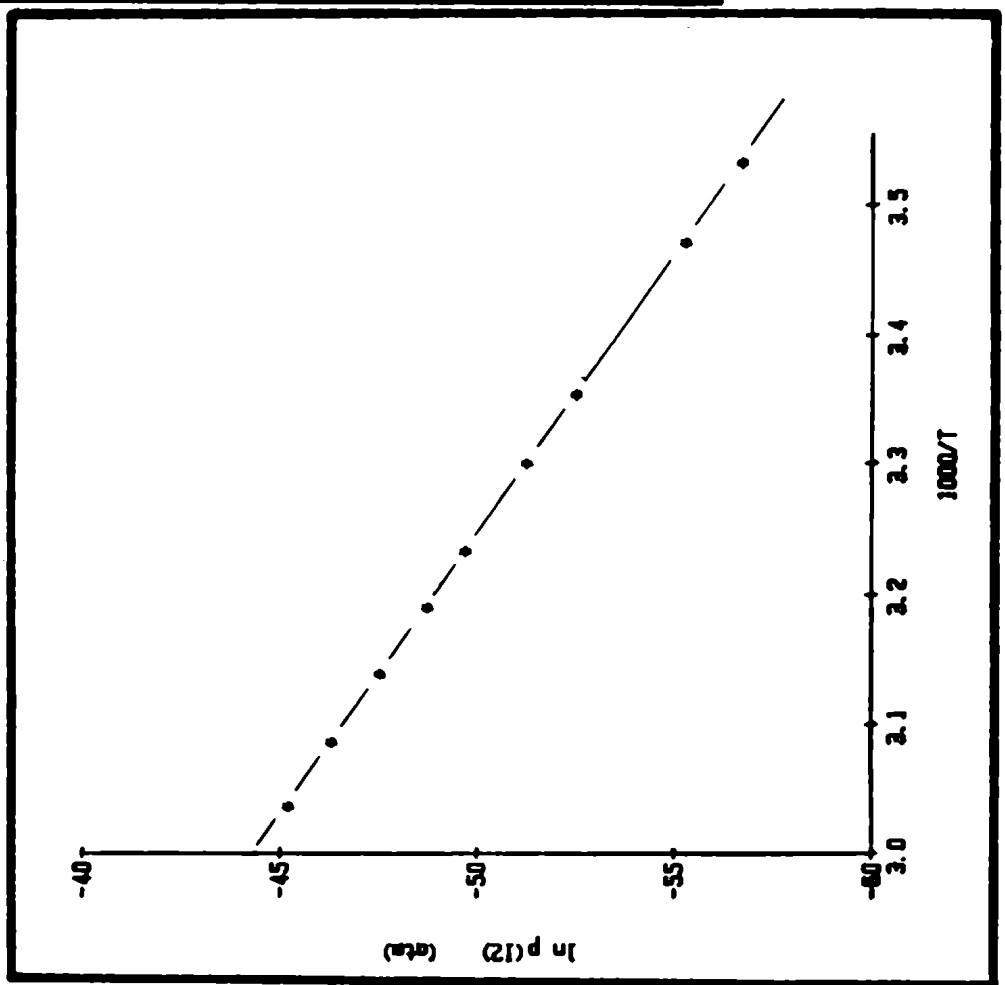


FIGURA VI.11

VI.4.2.4 Conductividad del $\text{FO}_4\text{I}_{4+x}\text{Ag}_z$

Se prensó una pastilla de este material, de 1 mm de alto ($1/S = 0,371 \text{ cm}^{-1}$), entre electrodos de plata. La compactación se realizó a 800 kg.cm^{-2} . Se midió la conductividad con un impedancímetro de manera análoga a la descrita en el capítulo IV, tomando el valor de parte real correspondiente a la frecuencia a la cual se anula la parte imaginaria. A 25°C , la conductividad resultó igual a $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. La figura VI.12 muestra el resultado entre 2°C y 86°C . El gráfico presenta tres regiones. Por encima de 60°C los puntos se alinean correspondiendo una energía de activación de $0,15 \text{ eV}$. Entre 60°C y 25°C hallamos una zona de transición no activada para pasar a temperaturas más bajas a otra zona rectilínea de $0,14 \text{ eV}$. Se realizó un ciclo de ascenso y descenso para verificar la forma de la curva y la zona de transición.

VI.4.2.5 Medición del número de transporte

Se utilizó el método de Tubandt, que consiste en la medición de la variación del peso de los distintos componentes de una celda del tipo



E: electrolito

que provoca el paso de una corriente eléctrica continua. En nuestro caso, al separar los distintos componentes de la celda, las pastillas de electrolito suelen disgregarse no permitiendo una buena pesada. En las que pudieron ser bien medidas se verificó pérdida de peso atribuible seguramente a una pérdida de yodo. La única pesada confiable bajo estas condiciones, resulta la del ánodo, que puede ser tratado para asegurar que no tenga electrolito adherido. Para la circulación de corriente y medición de la carga, se utilizó la interfase electroquímica Solartron 1286 en modo potencioestático (100 mV aplicados a la celda) y controlado a través de una interfase paralelo IEEE488 mediante un programa confeccionado especialmente. La medición constante de corriente y tiempo permitió calcular la carga. El resultado obtenido es

$$t_1 = 0,990 \pm 0,002$$

Un valor de número de transporte como este, nos da una corrección de 7 mV para una f.e.m. de 687 mV . Si tomamos $t_1 = 0,992$

obtendremos una corrección de 5,5 mV. Estos valores permiten explicar los resultados de nuestras pilas.

VI.4.3 Sensor de yodo: resultados experimentales

En VI.2.2 y VI.2.3 hemos descripto el sensor, su construcción y el dispositivo de prueba. Analizaremos ahora los resultados experimentales y los relacionaremos con los hallados hasta el momento con las pilas.

Las figuras VI.12.a, b, c y d indican con puntos las f.e.m. del sensor vs la temperatura del sensor (T_s), correspondientes a distintas temperaturas del yodo sólido, es decir a distintas presiones parciales de yodo en la ampolla ($2,6 \cdot 10^{-4} \text{ atm} < p(\text{I}_2) < 6 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$). La línea continua corresponde al valor de f.e.m. esperado en base a (6.26) considerando E° el correspondiente a la formación de $\text{IAg-}\beta$. Vemos que se encuentra con el sensor una discrepancia similar a la hallada con las pilas. Para presiones parciales de yodo menores que las consideradas, las discrepancias son mayores y no serían atribuibles a las causas que hemos venido analizando. Es razonable suponer que por debajo de esas presiones parciales deben influir considerablemente factores cinéticos y que la actividad de yodo medida corresponde más bien al que se encuentra adsorbido sobre la superficie activa del sensor. El flujo de gas inerte se mantuvo alrededor de $5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

Hasta $T_s = 45^\circ\text{C}$, los puntos experimentales y las curvas teóricas son paralelas y por encima de esa temperatura los puntos se apartan más. Este cambio de pendiente podría atribuirse a un cambio en el número de electrones intercambiados ($n \neq 1$).

Resulta práctico representar los resultados experimentales en función de la presión parcial de I_2 como muestra la figura VI.13.a y b. En estos gráficos se han agregado los valores de f.e.m. de las pilas, que corresponden a la presión parcial de I_2 en equilibrio con el yodo sólido a la temperatura considerada. Puede verse que se alinean bien con los puntos correspondientes al sensor, asegurando la consistencia al método de prueba del mismo. Asimismo, extienden el rango de presiones de yodo hasta $2 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$.

Considerando nuevamente la expresión (6.26), y atribuyendo la discrepancia en la f.e.m. a la conductividad electrónica del electrolito yodado, tendremos refiriéndonos a la figura VI.13:

$$E \text{ (exper.)} = a + b \ln(p_{I_2}) \quad (6.54)$$

$$a = t_1 \left(E^\circ - \frac{RT_m}{2F} \ln p^\circ_{I_2}(T_m) \right) \quad (6.55)$$

$$b = \left(\frac{RT_m}{2F} \right) \frac{t_1}{n} \quad (6.56)$$

de manera tal que puede calcularse el número de transporte como el cociente entre los valores experimentales y los teóricos mencionados. La Tabla VI.4 muestra los resultados de estos cálculos, de los cuales obtenemos números de transporte $t_1 = 0,995$ y $1,009$. El primero es un valor comparable al obtenido por el método de Tuband y lo utilizaremos en las expresiones que definen el sensor. El segundo, mayor que uno, se obtiene de una expresión que involucra a n que como ya dijimos no parece ser constante en todo el rango de temperatura.

Tabla VI.4

t (°C) sensor	$E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln p^\circ_{I_2}$			b		
	teórico	experim.	t_1	teórico	experim.	t_1
22	0,7893	0,7833	0,9923	0,01271	0,0125	0,9881
25	0,7875	0,7793	0,9896	0,01284	0,0124	0,9653
27	0,7863	0,7788	0,9906	0,01293	0,0125	0,9730
30	0,7844	0,7786	0,9925	0,01306	0,0128	0,9862
32	0,7832	0,7834	1,0002	0,01314	0,0137	1,0491
34	0,7820	0,7821	1,0002	0,01323	0,0138	1,0440
40	0,7784	0,7763	0,9973	0,01349	0,0138	1,0247
45	0,7754	0,7748	0,9993	0,01371	0,0142	1,0430
			$\langle t_1 \rangle$			$\langle t_1 \rangle$
			0,995			1,009
						(n=1)

Utilizando (6.26) corregida por número de transporte ($t_1=0,995$) y considerando el funcionamiento del sensor a 25°C obtenemos la siguiente expresión para la presión de I_2 sensada en función de la f.e.m. medida:

$$p_{I_2} \text{ (atm)} = 2,309 \cdot 10^{-27} \exp(E(V)/0,0128) \quad (6.57)$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

Hemos estimado que el error relativo en la determinación de la p_{I_2} es del orden del 15%. La temperatura del sensor debe ser menor que aproximadamente 40°C , no conociéndose el comportamiento por debajo de 20°C .

VI.5 Conclusiones

Hemos analizado a lo largo del capítulo diferentes posibilidades para explicar los valores de f.e.m. de las pilas y del sensor de I_2 que resultaron menores a lo esperado. La explicación basada en la formación de $I\text{Ag}-\gamma$ en lugar de $I\text{Ag}-\beta$ como fase estable en presencia de $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ si bien es posible, deja bastantes dudas, dada la variedad de resultados e hipótesis acerca de la estabilidad de estas fases, como se ha puesto en evidencia a lo largo de la discusión realizada en VI.4.1. Lo confirma además un trabajo reciente [125] que reporta mediciones espectroscópicas del $I\text{Ag}$ en el rango del visible y que encuentra nuevas fases fuera y dentro del intervalo de temperaturas que nos interesa.

Parece entonces razonable, tomar la formación del $\text{PO}_4\text{I}_{4+x}\text{Ag}_7$ y su conductividad electrónica, como los responsables de las diferencias de f.e.m. encontradas. Permite también, explicar otros resultados de manera sencilla como por ejemplo la evolución en el tiempo de la f.e.m. de la pila (ii') (figura VI.8). La misma tiene inicialmente el valor esperado para la formación de $I\text{Ag}-\beta$ y disminuye para luego volver a aumentar. La disminución sería atribuible a la disolución del I_2 en el electrolito, ascendiendo una vez que se satura hasta el valor definitivo estable correspondiente al equilibrio. Este valor final es menor que el inicial debido a la conductividad electrónica del $\text{PO}_4\text{I}_{4+x}\text{Ag}_7$ que es mayor que la del $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$.

En I.2 (figura I.2) comentamos el resultado obtenido por Takahashi [28] sobre la variación en el tiempo de la resistencia interna (R_1) de la celda $\text{C}|\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7 + \text{I}_2|\text{C}$. Este autor concluía que al ser esta variación 100 veces menor que la de la celda $\text{C}|\text{I}_2\text{Ag}_4\text{Rb} + \text{I}_2|\text{C}$, el $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ era más apto para su utilización en baterías $\text{I}_2\text{-Ag}$ con electrolitos sólidos. Según nuestras investigaciones, la interpretación de este resultado es que el conjunto se va iodando y la diferencia entre la resistencia

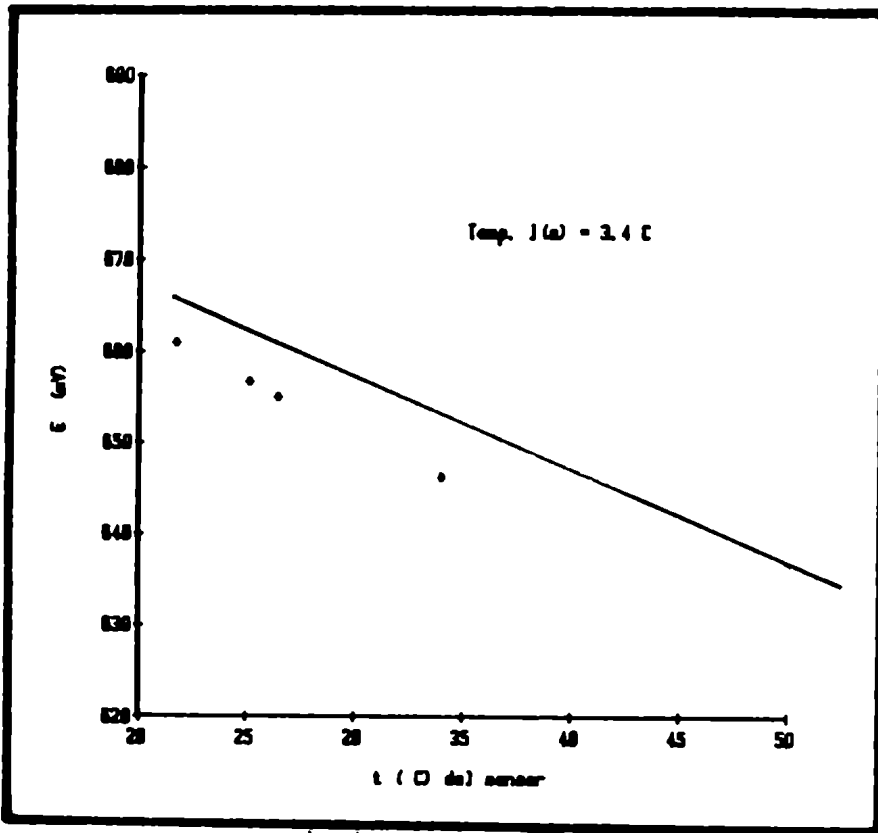


Figura VI.12.a

DATA

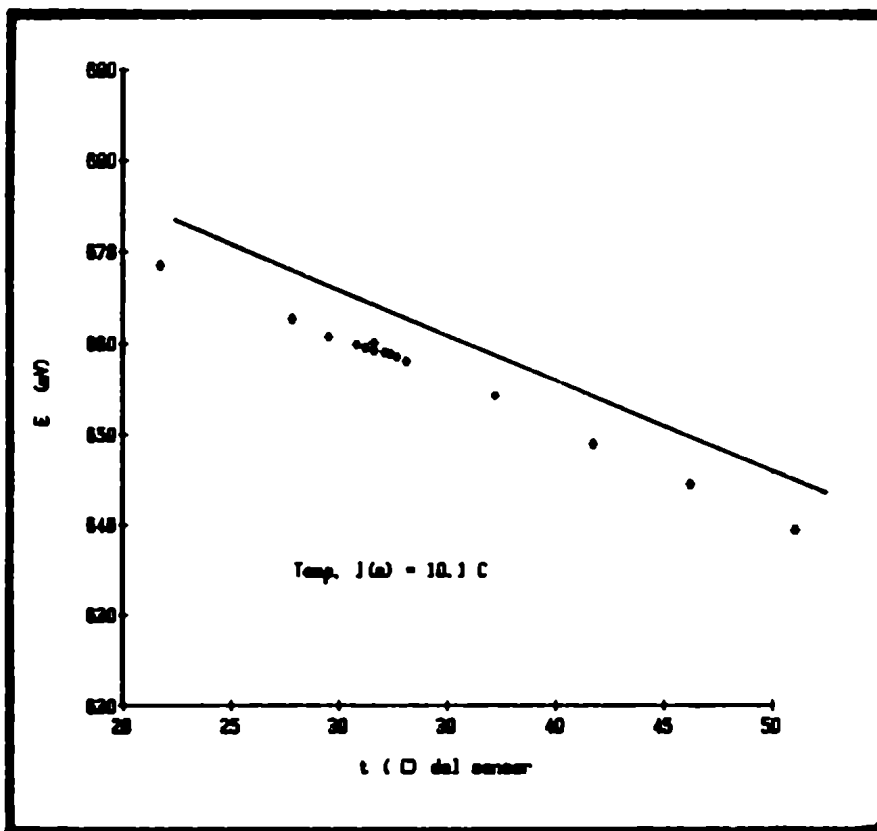


Figura VI.12.b

... temperaturas para ...

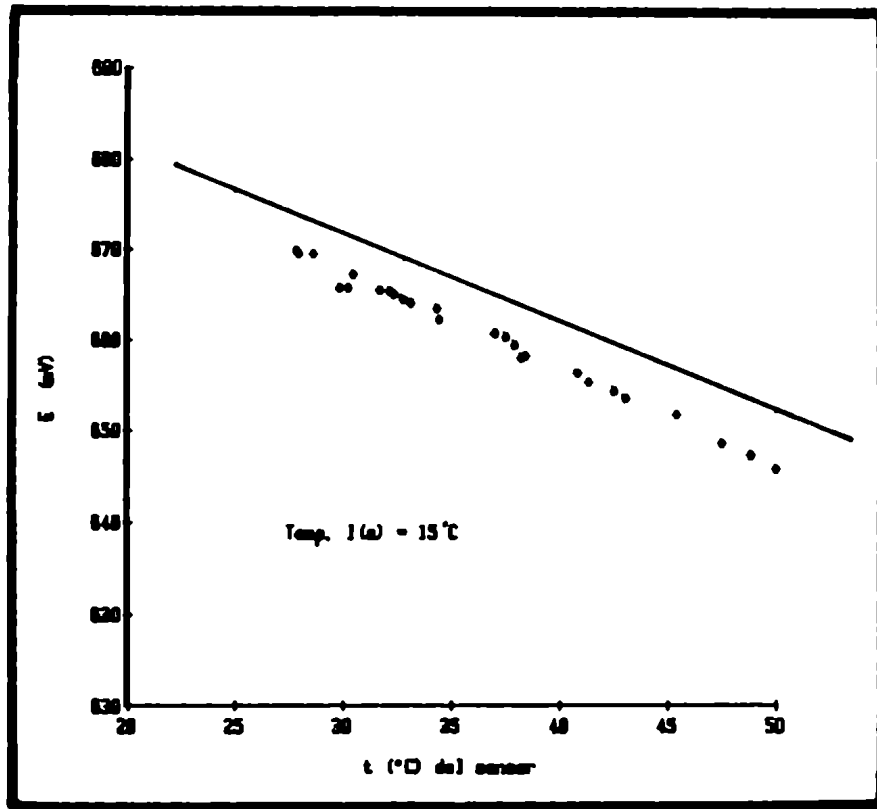


Figura VI.12.c

Temperaturas para

14

temperaturas para

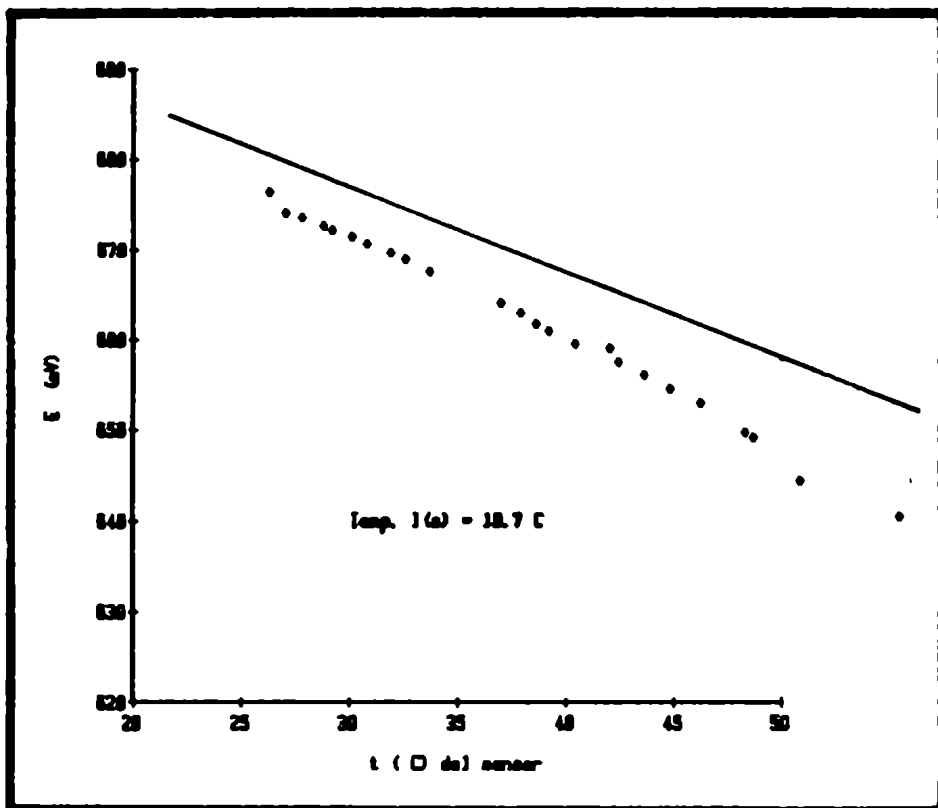
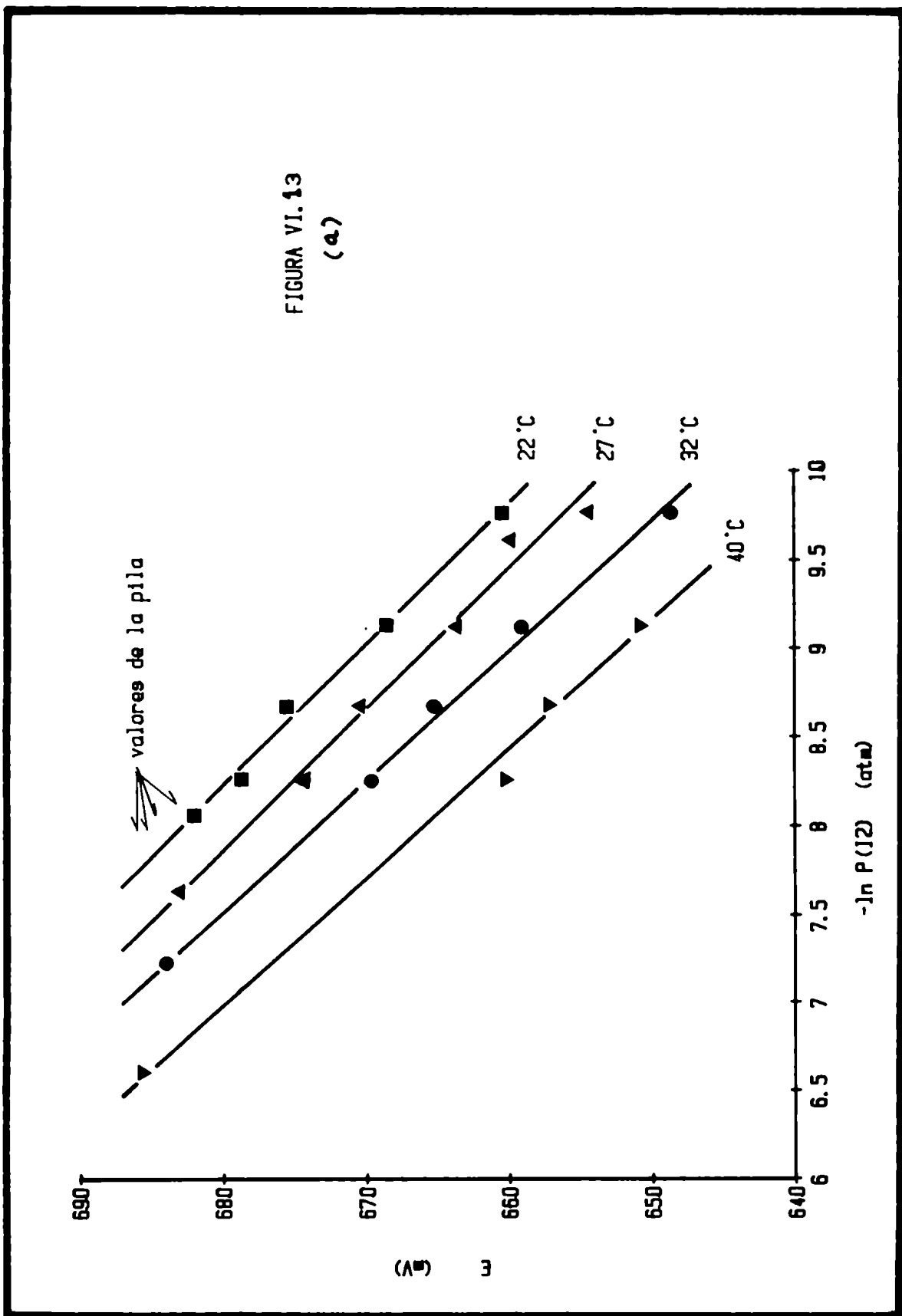


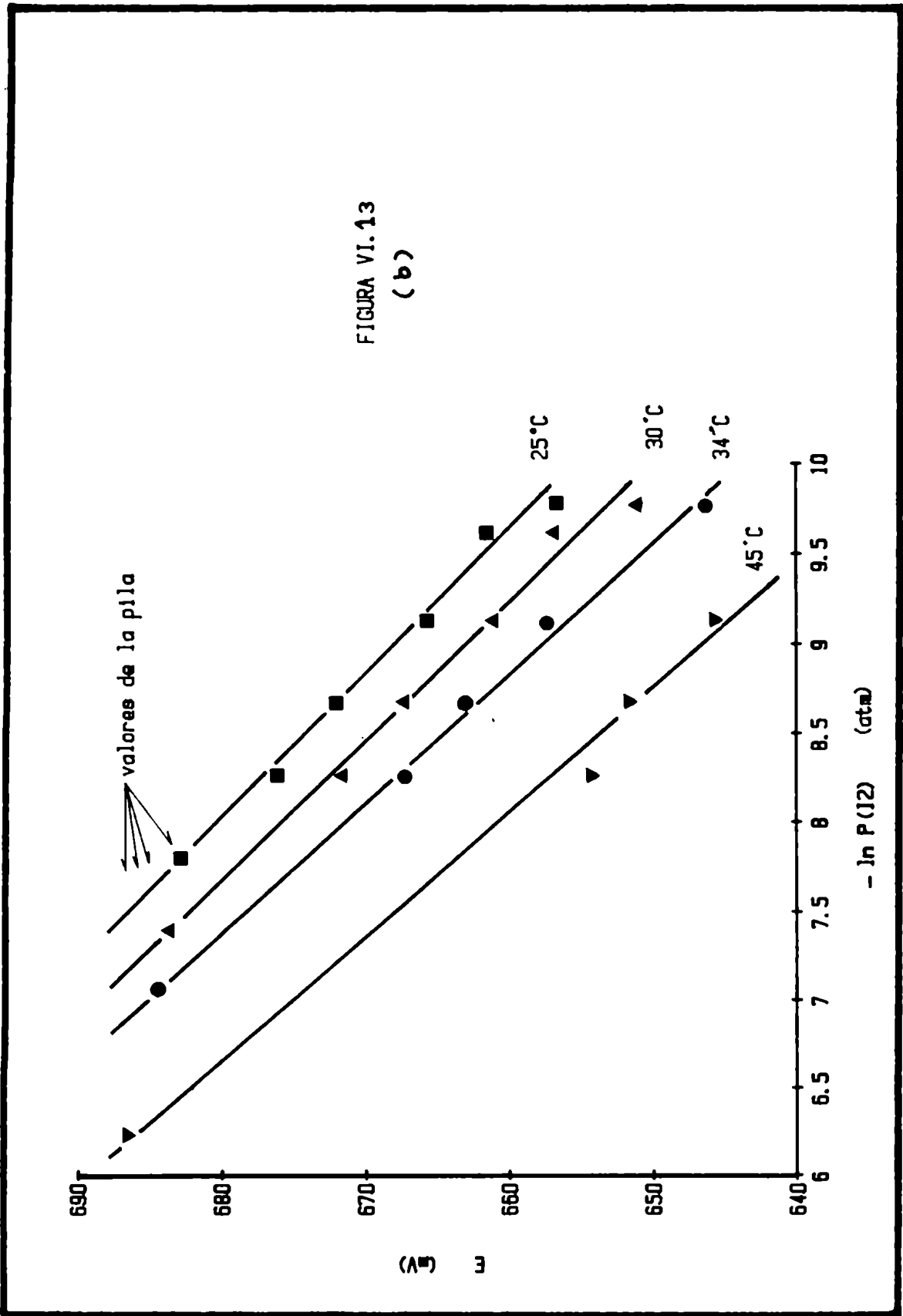
Figura VI.12.d

15

temperaturas para







inicial y final se debe básicamente a la diferencia de conductividades entre el $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ y el $\text{PO}_4\text{I}_{4+x}\text{Ag}_7$. Las siguientes estimaciones apoyan esta idea. Estas celdas se formaron con 1,3 g de electrolito y 0,3 g de I_2 [28]. La conductividad inicial de la muestra puede calcularse utilizando la fórmula de Lichtenecker para la conductividad de una mezcla de dos conductores [126-127]:

$$\sigma_m = \sigma_1^{x_1^v} \cdot \sigma_2^{x_2^v} \quad (6.58)$$

donde x_i^v es la fracción en volumen de la especie i ($x_1^v + x_2^v = 1$). Teniendo en cuenta para el I_2 los siguientes datos de literatura:

$$\sigma_{\text{I}_2} = 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1} \quad [47]$$

$$\delta_{\text{I}_2} = 4,825 \text{ g.cm}^{-3} \quad [47]$$

resulta

$$\sigma_m(\text{inicial}) = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

Considerando que se absorbe 1 mol de iodo por mol de $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ transformándose en el poliioduro obtenemos:

$$\sigma_m(\text{final}) = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$$

dando una relación entre resistencias internas de

$$\frac{R_i(\text{final})}{R_i(\text{inic.})} = 1,44$$

comparable a los 1,87 experimentales.

Otro resultado de literatura mencionado en 1.2 es el de Chandra y col. [33] que estudian la difusión superficial del iodo observando el avance del frente de coloración. En base a nuestros resultados, podríamos decir que el bajo valor obtenido para el $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ se debería a que el iodo suministrado por la pequeña fuente puntual contribuye tanto superficialmente como en volumen, con lo cual debería reinterpretarse los resultados experimentales.

CONCLUSIONES FINALES



CONCLUSIONES

El electrolito sólido $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ fue estudiado desde distintos puntos de vista. Los resultados originales encontrados en este trabajo indican, en nuestra opinión, que sería necesario en base a ellos una revisión de resultados obtenidos en otros electrolitos sólidos, especialmente en conductores por ión Ag^+ .

Las mediciones de EDAX, punto de fusión y conductividad indican que nuestras síntesis del compuesto son correctas.

Las mediciones de conductividad electrónica por el método de Hebb-Wagner nos han permitido formular un posible modelo de defectos del $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ y estimar el ancho de banda prohibida en 2,5 eV, que se correlaciona bien con el color del compuesto [46]. Estas mediciones son dificultosas, más aún si se desea obtener resultados como el mencionado en que es necesario variar la temperatura. Los tiempos de estabilización de estas celdas son largos.

Aplicando diferencias de potencial menores que 500 mV, encontramos un apartamiento respecto de la relación teórica que la vincula con la corriente. Tal apartamiento se ha explicado por la aparición de una caída de potencial adicional a través de una película altamente resistiva a los portadores electrónicos que se formaría en el contacto $\text{Ag}|\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$. La película es eliminada aumentando la diferencia de potencial aplicada.

Una buena determinación de la conductividad iónica, también requiere numerosas precauciones para asegurar qué es lo que se está midiendo. De lo discutido en IV.3.2 se desprende que el estudio del comportamiento de la resistencia de contacto en función de la temperatura brinda información importante para el análisis de los datos.

La medición de conductividad iónica con electrodos mezcla de Ag y $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ teniendo en cuenta estas consideraciones, nos brinda otra evidencia del carácter cuasibloqueante de la interfase metal-electrolito en nuestro caso. Se ha comprobado también que la compactación del electrolito afecta considerablemente la medición produciendo una resistencia dependiente de la longitud.

Las mediciones realizadas con electrodos de amalgama líquida de Ag mostraron un comportamiento anómalo de la resistencia de contacto en función de la temperatura y se ideó un método para corregirlo. La resistencia de contacto así corregida presentó la energía de activación esperada. Paralelamente se comprobó la entrada de Hg en el electrolito, invalidando las ventajas de reversibilidad de estos electrodos. Tal vez sea conveniente ensayar con electrodos de amalgama sólida que podrían mantener el carácter reversible y un bajo intercambio de Hg por Ag.

Se estudió el comportamiento electroquímico de los electrodos:

Pt $\text{IPO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$

C $\text{IPO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$

Hg-Ag $\text{IPO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$

Ag $\text{IPO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$

Salvo el electrodo de amalgama, todos ellos se comportan de la misma manera cuando se encuentran recubiertos de Ag depositada por electrólisis del electrolito. Como este proceso ha sido llevado a cabo en atmósfera inerte, este resultado demuestra que la pasivación del electrodo no se debe a la formación de un óxido superficial producido por el aire, sino un fenómeno propio de la interfase $\text{AgIPO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$. El crecimiento de esta película de pasivación restaría superficie activa al proceso de disolución, lo cual explica los resultados coulombimétricos. B.B. Owens y col. [128] recomiendan, para lograr una alta eficiencia anódica en la interfase $\text{AgI}_3\text{Ag}_4\text{Rb}$, utilizar como electrodo una mezcla de electrolito y Ag obtenida reduciendo OAg_2 con C. En el caso del $\text{Po}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$, un procedimiento así se invalidaría por la formación posterior de la capa de pasivación.

La existencia de la película de pasivación ha sido demostrada de distintas formas. Así por ejemplo, los resultados de los barridos potencioestáticos, los diagramas de impedancia compleja variando la amplitud de la señal y el crecimiento de la resistencia interfacial con el tiempo así como también las mediciones de conductividad conducen a esa conclusión.

El estudio de la impedancia de la interfase en función del sobrepotencial es el que nos da la mayor cantidad de información. Los resultados sobre capacidad de doble capa son de por sí interesantes. El acuerdo con el modelo teórico para sobrepotenciales menores que 40 mV confirma el estado semibloqueante de la interfase, y su apartamiento por encima de ese sobrepotencial nos indica que tal estado desaparece. Es sorprendente que sea el modelo de doble capa difusa el que ajusta nuestros valores experimentales, sin necesidad de considerar una capa de Helmholtz. No tenemos referencias sobre una situación similar en medios acuosos, electrolitos orgánicos o electrolitos sólidos.

Teniendo en cuenta la formación de una película de pasivación y que su extensión depende del sobrepotencial, pueden interpretarse los diagramas de impedancia compleja de la interfase. El circuito general propuesto permite simular bastante bien el comportamiento del sistema entre 0 y 55 mV catódicos. El modelo cinético basado en las consideraciones previas, permite predecir cualitativamente bien el comportamiento de la interfase. Cuantitativamente reproduce bien los resultados experimentales sólo hasta 50 mV, en la zona donde no pesan todavía los efectos de polarización de cristalización en el rango de frecuencias considerado.

Evidentemente, pueden hacerse mejoras a este modelo, en el que hemos tratado de mantener un compromiso entre máxima simplicidad y máximo ajuste. Así, podría incluirse la formación y difusión de adátomos en la superficie de Ag, como ha sido sugerido por Armstrong y col. [97] [99] en sus estudios de la interfase $\text{Ag}|\text{I}_2\text{Ag}_4\text{Rb}$.

Se podría también ensayar el modelo utilizando otra isoterma de adsorción (por ejemplo isoterma de Henry, Frumkin, Temkin, etc [129]).

Estos cambios agregarían una o más constantes de tiempo, introduciendo modificaciones en el circuito equivalente utilizado.

Al margen de las mejoras que pueden imaginarse para el modelo, la mejora del ajuste se enfrenta con la dificultad de alcanzar un verdadero estado estacionario. El modelo no tiene en cuenta el movimiento de la interfase y la pérdida de contacto en algunos puntos como consecuencia de las reacciones de electrodo. Este modelo justifica en principio el crecimiento de dendritas, cuya existencia fue comprobada.

No se ha podido determinar experimentalmente la composición de la película que es muy delgada. Sin embargo, las mediciones de conductividad electrónica por el método de Hebb-Wagner nos indican que tiene una conductividad electrónica muy baja o mejor dicho que es bastante efectiva bloqueando el paso de electrones, dado que puede ser inapropiado hablar de conductividad en un espesor de una o dos capas atómicas. Por este mismo motivo, no puede esperarse que se forme un sobrepotencial de difusión. La formación de la capa de pasivación no afecta la f.e.m. de pilas o del sensor pues la actividad de la Ag^0 queda determinada por el electrodo. Sin embargo, la poca reversibilidad en el sentido cinético del mismo, hace necesario el uso de instrumentos con alta impedancia, como los utilizados con electrodos de vidrio. Se pierde así una de las ventajas de un electrolito con alta conductividad iónica.

En cuanto a las pilas y el sensor, se plantearon básicamente dos hipótesis para explicar una f.e.m. menor a la teórica esperada. Una posibilidad era considerar la conductividad electrónica del electrolito y otra la formación de $\text{IAg}-\delta$ como fase estable en equilibrio con el $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$. La primera fue descartada en base a las mediciones con la celda de Hebb-Wagner, y los cálculos presentados en el Apéndice II junto a un posible modelo de defectos del electrolito. La segunda, si bien era posible, no tenía en nuestra opinión suficiente peso dada la disparidad de opiniones respecto al diagrama de fases del IAg . Por otra parte, el electrodo $\text{Pt}, \text{I}_2(\text{g})|\text{E.S.}(\text{Ag}^+)$ es reversible según [41], quien lo estudió utilizando $\text{I}_2\text{Ag}_4\text{K}$.

El estudio de la estabilidad del $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$ en presencia de I_2 , reveló la existencia de un nuevo sistema con conductividad predominantemente iónica. Su número de transporte iónico distinto de la unidad sería entonces el responsable de la disminución de la f.e.m. respecto del valor teórico. Desde un punto de vista tecnológico, esto indica que se requiere un envejecimiento del sensor construido a partir del $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$, exponiéndolo a vapores de I_2 para permitir la formación del poli-ioduro. Las mediciones

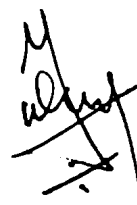
de presión de I_2 de este compuesto limitan teóricamente su utilización a $p_{I_2} > 10^{-20}$ atm, aunque desde un punto de vista práctico, el límite parece encontrarse alrededor de 10^{-5} atm. por motivos de tipo cinético.

La temperatura de utilización del sensor debe ser menor que 320K donde se cumple la ley de Nernst y el coeficiente de Nernst corresponde al teórico. Si bien no hemos utilizado el sensor a temperaturas por debajo de 290K, nada indica que no pudiera hacerse.

Un resultado accesorio, fué la comprobación de las hipótesis realizadas por Armstrong y col. [78] y por C.M. García [77] respecto al origen de la impedancia de Warburg. Nuestra medición de la impedancia de la interfase Hg-Ag(amalgama líquida) $IPb_4I_4Ag_7$ a sobrepotenciales anódicos confirma que el proceso de difusión responsable de la impedancia de Warburg se produce en el electrodo y no en el electrolito.



Dr. Juan J Franco



Lic. J.C. López Tonazzi

APENDICES Y REFERENCIAS

APENDICE A.I

Ajuste numérico de los semicírculos de impedancia

Este procedimiento de ajuste está basado en los utilizados en [130] y [64]. Consiste básicamente en:

- a) Búsqueda de valores aproximados de R_1 y R_2 (ver figura A.I.1(a)) Si se tiene el semicírculo completo, este paso no es necesario.
- b) Cálculo de α (parámetro de depresión) y w_0 (frecuencia característica).
- c) Cuadrados mínimos no lineales (si fuera necesario un ajuste mejor).

Cabe recordar que el ajuste que se busca es de puntos a lo largo de un semicírculo cuya distribución sobre el mismo depende de la frecuencia w que actúa como un parámetro. A continuación examinaremos someramente cada uno de los pasos mencionados.

a) Consideremos el arco de semicírculo de la figura A.I.1(a) determinada por los puntos P_1, P_2, \dots, P_n . La perpendicular al segmento $\overline{P_1 P_n}$, por su punto medio, debe pasar por el centro del círculo. Quedan así determinadas $(n-1)(n-2)$ rectas, de las cuales pueden calcularse sus intersecciones mutuas, que en el caso ideal deben coincidir con el centro del círculo. Se determinan así los valores medios $\langle x \rangle_c$ y $\langle y \rangle_c$ como estimación de las coordenadas del centro. Con este dato y las coordenadas de los puntos experimentales P_i , se calculan n radios r_i , obteniéndose un radio promedio $\langle r \rangle$. Por último se estiman R_1 y R_2 como los puntos sobre el eje real que se encuentran a distancia $\langle r \rangle$ del punto $(\langle x \rangle_c, \langle y \rangle_c)$.

En nuestro caso particular, el punto R_1 podía ser estimado directamente a partir del diagrama de impedancia, calculándose R_2 con el procedimiento mencionado.

b) Para calcular el parámetro de depresión y la frecuencia característica, se utiliza la propiedad del círculo (ver figura A.I.1(b)) por la cual

$$\log \frac{|\vec{U}|}{|\vec{V}|} = (\alpha - 1) \cdot \log w - (\alpha - 1) \cdot \log w_0 \quad (\text{A.I.1})$$

que permite reducir el problema de ajuste del círculo al de regresión de una recta. De la pendiente se obtiene $(K-1)$ y de la ordenada al origen w_0 .

c) Por último, si el ajuste encontrado en b) se considera insuficiente, puede usarse un procedimiento de cuadrados mínimos no lineales en el dominio complejo. Permite mejorar el ajuste encontrando correcciones a todos o algunos de los parámetros según sea conveniente. Recordemos que los parámetros son en el caso de un solo semicírculo: R_1, R_2, K y w_0 .

Este procedimiento es general en el sentido que permite el ajuste de cualquier diagrama de impedancia (no solo círculos), supuesto que pueda plantearse previamente un modelo (circuito equivalente) con una serie de parámetros a ajustar.

Consideremos un circuito modelo y los n números complejos y_i ($i=1\dots n$) que son los valores que toma su impedancia a las frecuencias de los puntos experimentales. La impedancia de este circuito modelo depende de la frecuencia y de k parámetros que corresponden a los componentes del circuito más alguno que tenga en cuenta correcciones no contempladas en el circuito teórico (por ejemplo el parámetro de depresión):

$$y = f(w; \vec{\beta}); \quad y \in \mathbb{C}; \quad \beta = (\beta_1, \dots, \beta_k); \quad \beta_j \in \mathbb{R}$$

Se desea hallar los valores de estos parámetros que minimizan la suma de los cuadrados de las diferencias de los puntos teóricos y experimentales. Sean Y_i ($i=1, \dots, n$) $\in \mathbb{C}$ los datos experimentales, se desea entonces minimizar la función Φ :

$$\Phi = \sum_{i=1}^n |Y_i - y_i|^2 = \sum_{i=1}^n [\text{Re}(Y_i - y_i)^2 + \text{Im}(Y_i - y_i)^2] \quad (\text{A.I.2})$$

Si realizamos una pequeña variación $\vec{\delta} = (\delta_1, \dots, \delta_k)$ en los valores de los parámetros, la función impedancia f puede escribirse a primer orden como:

$$f(w_1; \vec{b} + \vec{\delta}) = f(w_1; \vec{b}) + \sum_{j=1}^k (\partial f_1 / \partial b_j) \cdot \delta_j \quad (\text{A.I.3})$$

Considerando a \vec{b} como la estimación de cuadrados mínimos de los parámetros y $\vec{\delta}$ la corrección de β . Se necesita entonces encontrar $\vec{\delta}$ minimizando (A.I.2). Derivando e igualando a cero respecto a cada b_j :

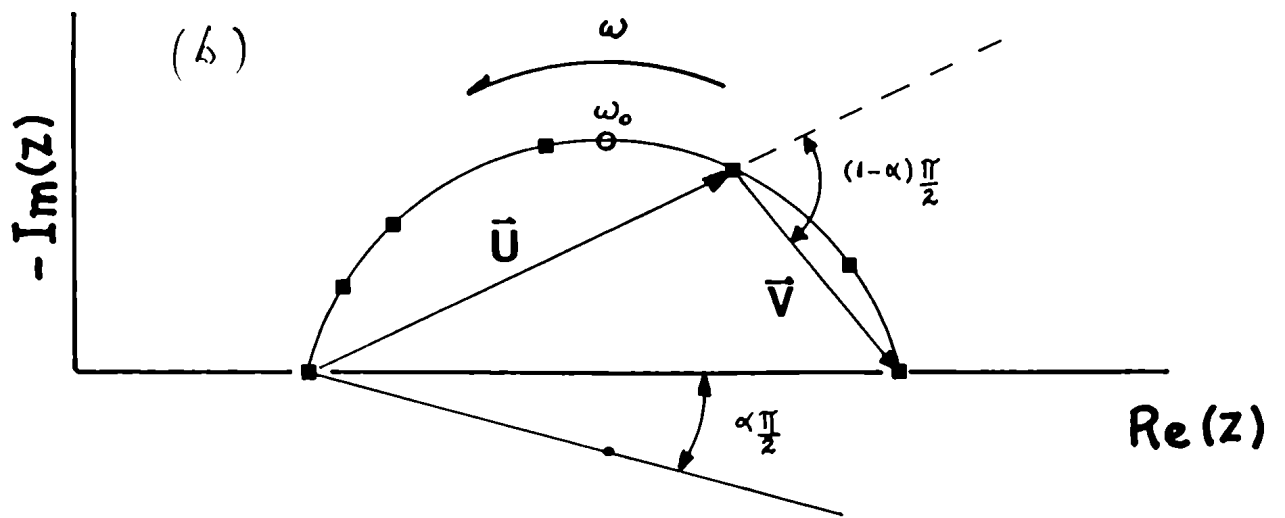
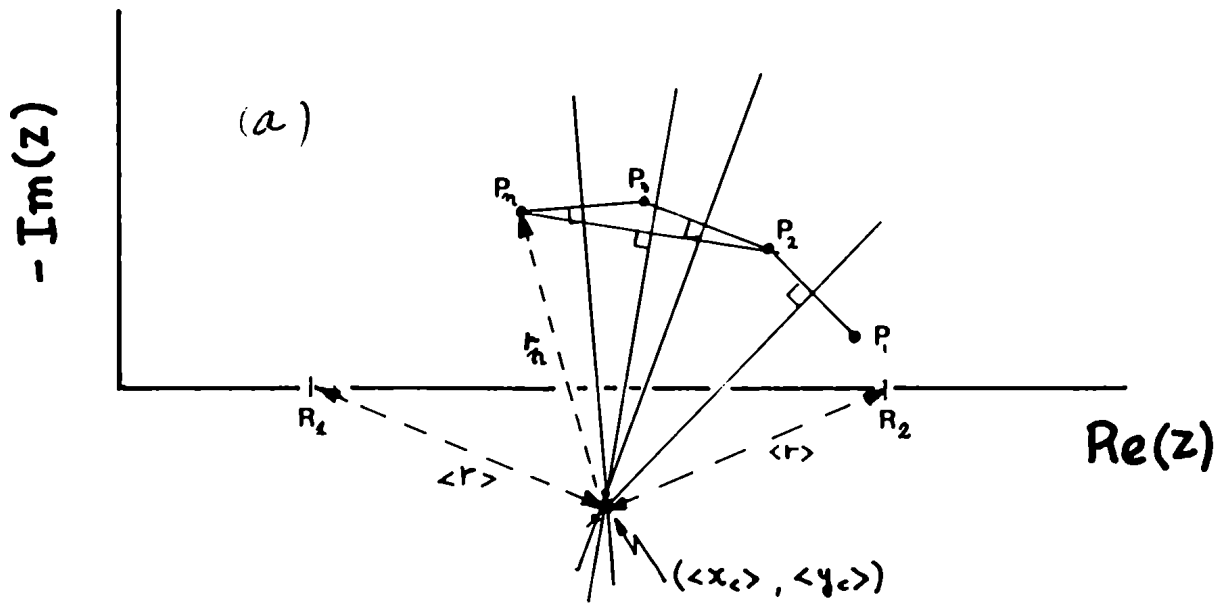


Figura A.I.1

$$\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial b_j} = \sum_{i=1}^n \left[-2 \operatorname{Re}(Y_i - y_i(b_j)) \cdot \operatorname{Re}(\partial y_i(b_j) / \partial b_j) - \right. \\ \left. - 2 \operatorname{Im}(Y_i - y_i(b_j)) \cdot \operatorname{Im}(\partial y_i(b_j) / \partial b_j) \right] = 0 \quad j=1, \dots, k$$

Se obtiene así el sistema de k ecuaciones:

$$\sum_{i=1}^n \left[\operatorname{Re}(Y_i - y_i(b_1)) \cdot \operatorname{Re}(\partial y_i / \partial b_1) + \operatorname{Im}(Y_i - y_i(b_1)) \cdot \operatorname{Im}(\partial y_i / \partial b_1) \right] = 0$$

(A. I. 4)

$$\sum_{i=1}^n \left[\operatorname{Re}(Y_i - y_i(b_k)) \cdot \operatorname{Re}(\partial y_i / \partial b_k) + \operatorname{Im}(Y_i - y_i(b_k)) \cdot \operatorname{Im}(\partial y_i / \partial b_k) \right] = 0$$

Sustituyendo (A. I. 3) en (A. I. 4) obtenemos para el parámetro de índice j:

$$\sum_{i=1}^n \left[\operatorname{Re}(Y_i - f(w_i; \vec{b})) - \sum_{l=1}^k (\partial f_i / \partial b_l) \delta_l \right] \cdot \operatorname{Re}(\partial f_i / \partial b_j) + \\ + \operatorname{Im}(Y_i - f(w_i; \vec{b})) - \sum_{l=1}^k (\partial f_i / \partial b_l) \delta_l \cdot \operatorname{Im}(\partial f_i / \partial b_j) \right] = 0$$

(A. I. 5)

Recordando que las incógnitas son los δ_1 , se reordena:

$$\sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n \left[\operatorname{Re}(\partial f_i / \partial b_j) \cdot \operatorname{Re}(\partial f_i / \partial b_1) + \operatorname{Im}(\partial f_i / \partial b_j) \cdot \operatorname{Im}(\partial f_i / \partial b_1) \right] \cdot \delta_1 = \quad (\text{A. I. 6})$$

$$= \sum_{i=1}^m \left[\operatorname{Re}(Y_i - f(w_i; \vec{b})) \cdot \operatorname{Re}(\partial f_i / \partial b_j) + \operatorname{Im}(Y_i - f(w_i; \vec{b})) \cdot \operatorname{Im}(\partial f_i / \partial b_j) \right]$$

Examinando los factores del sistema y los términos independientes, vemos que puede expresarse en forma matricial definiendo:

$$F_{\operatorname{Re}}^{[n \times k]} = \begin{bmatrix} \operatorname{Re}(\partial f_1 / \partial b_1) & & \operatorname{Re}(\partial f_1 / \partial b_k) \\ \vdots & & \vdots \\ \operatorname{Re}(\partial f_n / \partial b_1) & & \operatorname{Re}(\partial f_n / \partial b_k) \end{bmatrix} \quad (\text{A. I. 7})$$

$$F_{\operatorname{Im}}^{[n \times k]} = \begin{bmatrix} \operatorname{Im}(\partial f_1 / \partial b_1) & & \operatorname{Im}(\partial f_1 / \partial b_k) \\ \vdots & & \vdots \\ \operatorname{Im}(\partial f_n / \partial b_1) & & \operatorname{Im}(\partial f_n / \partial b_k) \end{bmatrix}$$

$$\vec{\delta} = \begin{bmatrix} \delta_1 \\ \vdots \\ \delta_k \end{bmatrix} \quad \vec{g} = \begin{bmatrix} g_1 \\ \vdots \\ g_k \end{bmatrix} \quad (\text{A. I. 8})$$

$$g_j^{(k \times 1)} = \sum_{i=1}^n \left[\operatorname{Re}(Y_i - y_i) \cdot \operatorname{Re}(\partial f_i / \partial b_j) + \operatorname{Im}(Y_i - y_i) \cdot \operatorname{Im}(\partial f_i / \partial b_j) \right] \quad (\text{A. I. 9})$$

$$A^{(k \times k)} = (F_{\operatorname{Re}})^T \times F_{\operatorname{Re}} + (F_{\operatorname{Im}})^T \times F_{\operatorname{Im}} \quad (\text{A. I. 10})$$

donde el supraíndice T indica traspuesta. Así considerando la notación matricial, el problema se reduce a calcular:

\vec{S}

calidad del ajuste error mediante el cálculo

$$\Delta = \frac{\sum_{i=1}^n |Z_i(\text{res.})|}{n}$$

APENDICE A.II

Modelo de defectos y efecto de los portadores minoritarios

A.II.1 Planteo de un posible modelo de defectos

Los resultados de conductividad electrónica hallados en el capítulo III permiten plantear un posible modelo de defectos para el $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$. En el caso de subredes catiónicas desordenadas, las leyes ideales de la termodinámica son aplicables cuando se trata el dominio electrolítico ([4] p. 177). Plantearemos por lo tanto para nuestro electrolito sólido, considerando un alto grado de desorden de Frenkel, los siguientes defectos (notación de Kroger[7]):

V_{Ag}' : vacancia de Ag ionizada una vez

V_{Ag}^{\times} : vacancia de Ag neutra

Ag_i^* : Ag intersticial ionizada una vez * carga positiva

Ag_i^{\times} : Ag intersticial neutra ' carga negativa

V_i^{\times} : vacancia intersticial neutra

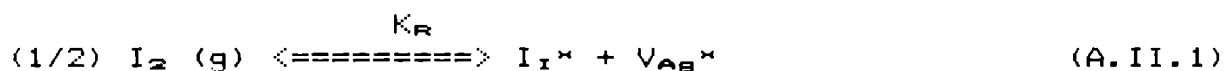
D : donores

e' , h^* : electrones y agujeros de electrones

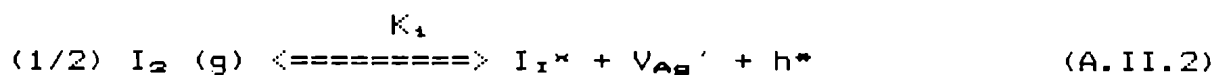
[x] fracción molar de la especie x (número de moles de defectos por mol de $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$)

C_{e^-} : concentración total de e^-

Los compuestos con alta movilidad iónica responden rápidamente a condiciones impuestas exteriormente. En nuestro caso planteamos reacciones con I_2 del ambiente:



o

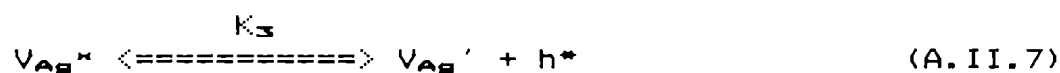
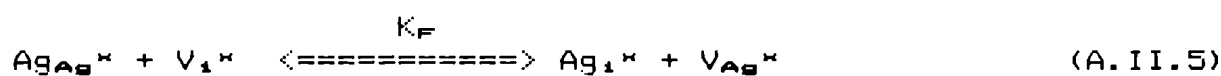


p_{I_2} altas



p_{I_2} bajas

y en el material:



Las constantes de equilibrio se podrán expresar como:

$$K_1 = \frac{[V_{Ag}^*]}{(p_{I_2})^{1/2}} \quad (A. II.8)$$

$$K_1 = [e^{\prime}].[h^*] \quad (A. II.9)$$

$$K_F = [Ag_1^*].[V_{Ag}^*] \quad (A. II.10)$$

donde hemos considerado

$$[Ag_{Ag}^*]=1; \quad [I_1]=1 \quad y \quad [V_1^*]=\text{constante} \quad (A. II.11)$$

Tenemos además $K_D = [D^*]$ (A. II.12)

Estos donores ionizados aportan una concentración de electrones constante que se suma a la producida por ionización intrínseca ($[e']$)

$$C_{e-} = [e'] + [D^*] \quad (\text{A. II.13})$$

La ecuación de electroneutralidad es:

$$[V_{Ag}'] + C_{e-} = [Ag_1^*] + [D^*] + [h^*] \quad (\text{A. II.14})$$

que en el dominio electrolítico se reduce a:

$$[V_{Ag}'] = [Ag_1^*] \quad (\text{A. II.15})$$

La resolución del sistema da:

$$[V_{Ag}'] = [Ag_1^*] = \sqrt{\frac{K_2 K_3 K_F}{K_1}} \quad (\text{A. II.16})$$

$$[h^*] = K_1 \sqrt{\frac{K_1 K_3}{K_2 K_F}} \quad (p_{I_2})^{1/2} \quad (\text{A. II.17})$$

$$[e'] = \frac{1}{K_1} \sqrt{\frac{K_2 K_F K_1}{K_3}} \quad (p_{I_2})^{-1/2} \quad (\text{A. II.18})$$

$$C_{e-} = [D^*] + \frac{1}{K_1} \sqrt{\frac{K_2 K_F K_1}{K_3}} \quad (p_{I_2})^{-1/2} \quad (\text{A. II.19})$$

donde hemos empleado también presiones de I_2 y no fugacidades dado el orden de magnitud de las presiones.

Como en el intervalo de temperaturas estudiado, las movilidades pueden considerarse constantes, las conductividades de las distintas partículas serán proporcionales a las concentraciones calculadas. En particular, las conductividades

σ_{e-} y σ_{h+} de electrones y agujeros variarán con la presión parcial de I_2 como lo hacen las concentraciones respectivas:

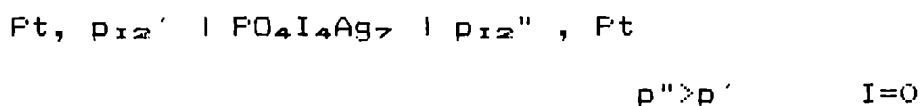
$$\sigma_{e-} = C_1 + C_2 \cdot p_{I_2}^{-1/2} \quad (\text{A.II.20})$$

$$\sigma_{h+} = C_3 \cdot p_{I_2}^{1/2} \quad (\text{A.II.21})$$

siendo las constantes de proporcionalidad funciones de la temperatura (figura A.II.1).

A.II.2 Cálculos de los efectos de los portadores minoritarios

Continuamos el estudio de la f.e.m. de pilas y sensores con el fin de tener una estimación de los errores causados por la condición $t_{e-} \neq 0$. Para el presente análisis conviene simplificar nuestra celda considerándola de la siguiente manera:



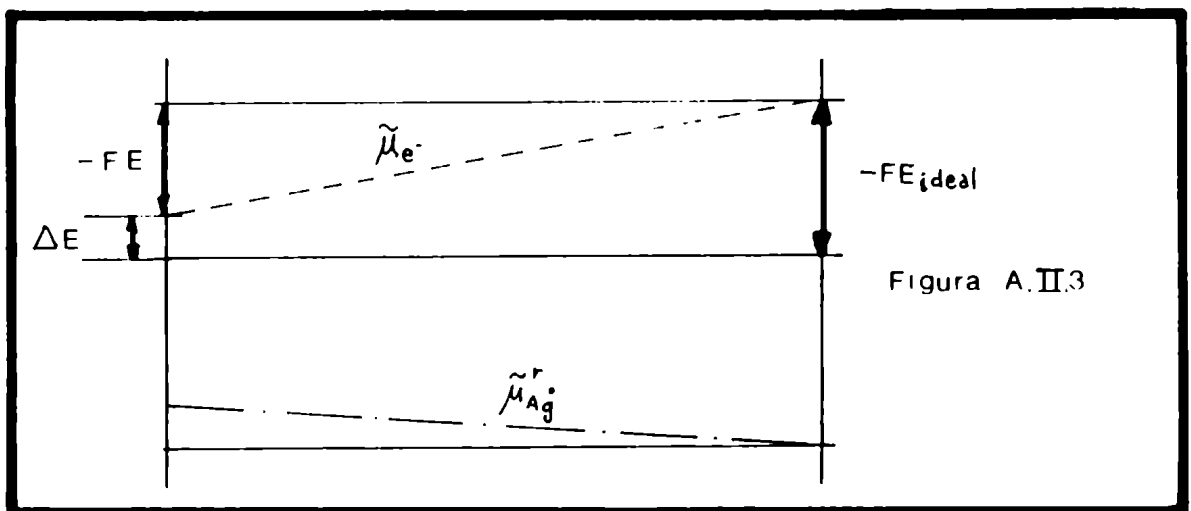
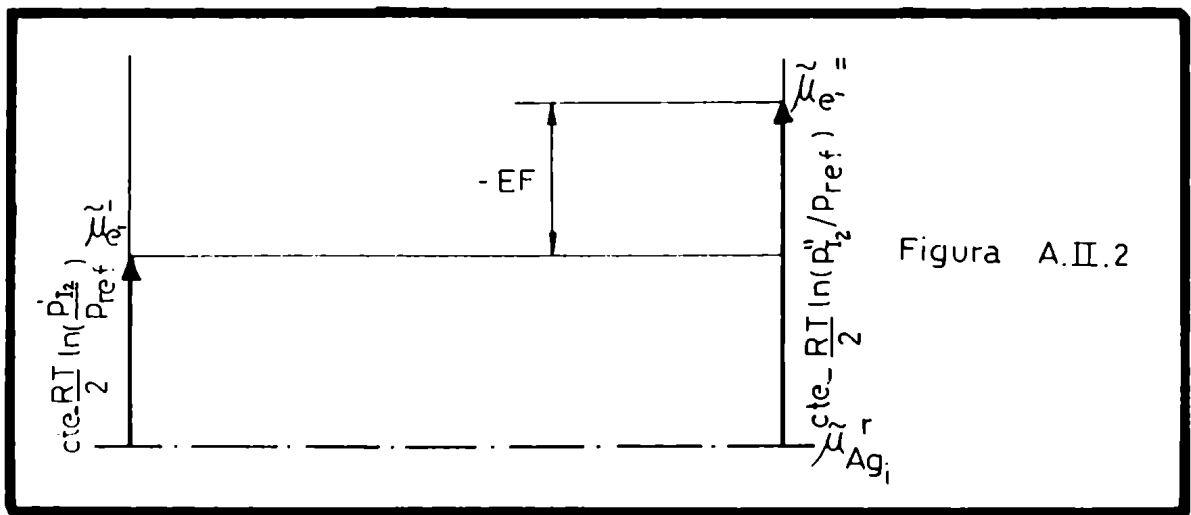
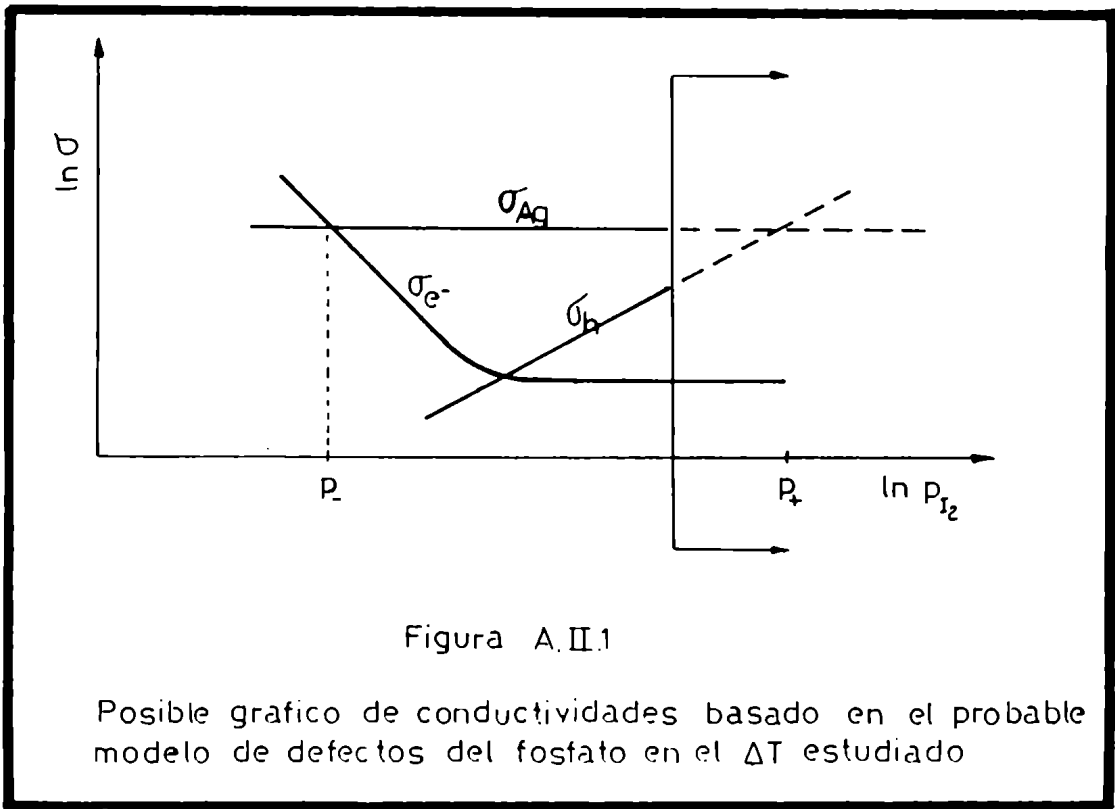
Estamos considerando la situación de circuito abierto ($I=0$) y en VI.3.2 cuando consideramos $t_{e-}=0$ obtuvimos expresiones que respondían a la ley de Nernst, correspondiendo los distintos casos a diferentes elecciones de la actividad de las especies electroactivas. En este caso, al ser la corriente $I(\text{Ag}_1^*)$ la única corriente eléctrica posible en el electrolito, debe anularse forzosamente para cumplir con la condición de circuito abierto. Esto quiere decir que:

$$\tilde{\mu}_{\text{Ag}_1^*} = \text{const.} \quad (\text{A.II.22})$$

Por otra parte, de (A.II.1) y (A.II.4) en el equilibrio:

$$\mu_{\text{Ag}_1^*} = \mu_{\text{Ag}_{e-}} + \mu_{I_1^*} + \mu_{V_1^*} - \frac{1}{2} \mu_{I_2(g)} \quad (\text{A.II.23})$$

$$\mu_{\text{Ag}_1^*} = \mu_{I\text{Ag}(s)} - \frac{1}{2} \mu_{I_2(g)} \quad (\text{A.II.24})$$



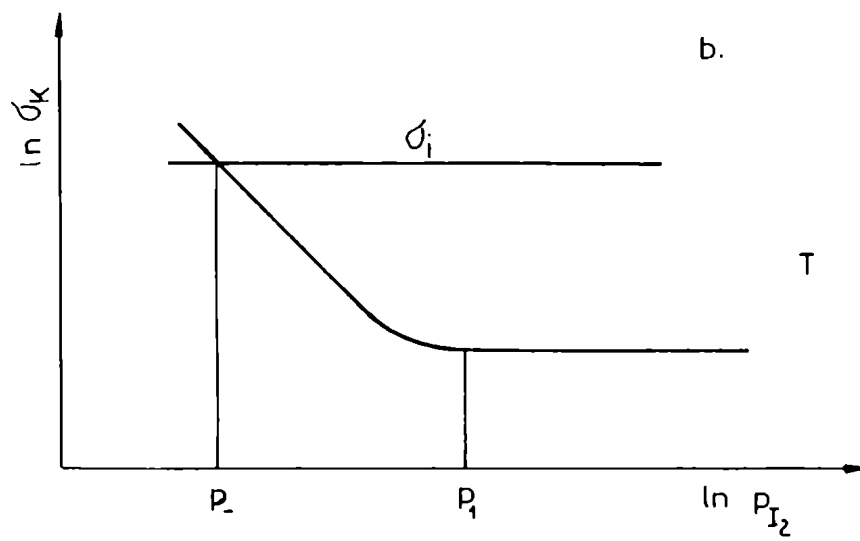
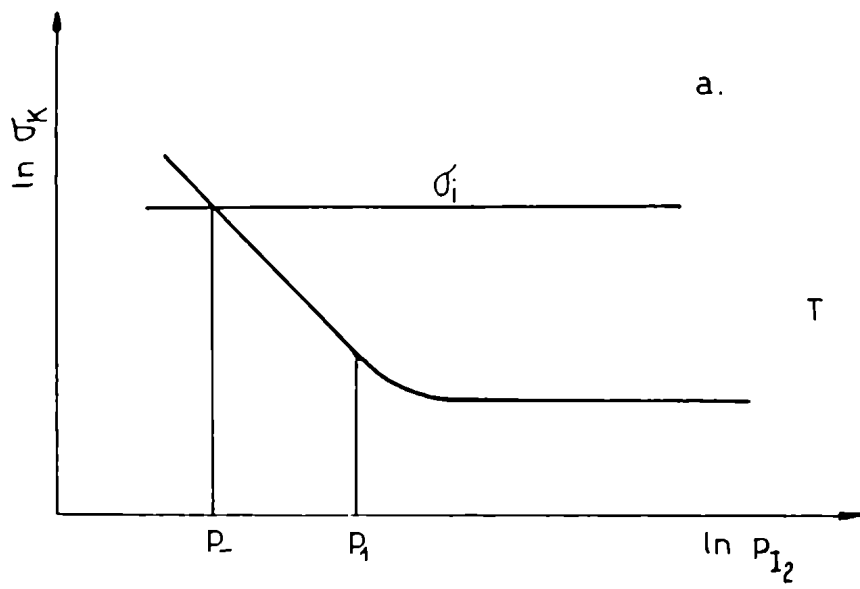


Figura A.Π4

con
$$\mu_{\text{I Ag(s)}} = \text{constante} \quad (\text{A. II.25})$$

De (A. II.6) tenemos:

$$\mu_{\text{Ag}_1^+} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}_1^+} + \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \quad (\text{A. II.26})$$

Pasando a potenciales electroquímicos reducidos:

$$\tilde{\mu}_{\text{e}^-} - \tilde{\mu}_{\text{Ag}_1^+} = \mu_{\text{Ag}_1^+}$$

y de (A. II.16) y (A. II.17)

$$\tilde{\mu}_{\text{e}^-} - \tilde{\mu}_{\text{Ag}_1^+} = \text{const.} - \frac{1}{2} \mu_{\text{I}_2(\text{g})} \quad (\text{A. II.27})$$

$$\tilde{\mu}_{\text{e}^-} - \tilde{\mu}_{\text{Ag}_1^+} = \text{const.} - \frac{RT}{2} \ln \frac{p_{\text{I}_2}}{p_{\text{ref}}} \quad (\text{A. II.28})$$

Considerando esta expresión en ambos extremos del electrolito y teniendo en cuenta (A. II.2) que indica que en este caso

$$\tilde{\mu}_{\text{Ag}_1^+} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}_1^+}^r$$

es una buena referencia, reencontramos la ley de Nernst (ver fig. A. II.2) como corresponde al caso ideal.

En el caso no ideal $t_{\text{e}^-} \neq 0$ y como tenemos distintas concentraciones de portadores en ambos extremos, la situación de desequilibrio producirá una corriente electrónica que deberá ser compensada por una corriente iónica para mantener la condición de corriente total cero impuesta por el circuito abierto. En este caso, el potencial electroquímico $\tilde{\mu}(\text{Ag}_1^+)$ de los iones Ag^+ ya no es constante (ver figura A. II.3).

Recordemos la expresión III.28 para la corriente:

$$\frac{I}{S} = \sum_k - \frac{\sigma_k}{z_k F} \bar{\nabla} \tilde{\mu}_k + \frac{\sigma_{\text{e}^-}}{F} \bar{\nabla} \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \quad (\text{A. II.29})$$

$k \neq \text{e}^-, \text{h}^+$

Como trabajamos a circuito abierto:

$$\sigma_{-1} = \bar{\nabla} \tilde{U}_{-} = \sum_k \frac{\sigma_k}{z_k} \bar{\nabla} \tilde{\mu}_k \quad (\text{A. II.30})$$

Reemplazando (A. II.26) en (A. II.30)

$$\frac{d\tilde{U}}{e^-} = \frac{\sigma_{\text{Ag}_1^*}}{\sigma_{\text{Ag}_1^*} + \sigma_{\text{elect}}} d\mu_{\text{Ag}_1^*} \quad (\text{A. II.31})$$

o

$$\frac{d\tilde{U}}{e^-} = t_{\text{Ag}_1^*} \cdot d\mu_{\text{Ag}_1^*} \quad (\text{A. II.32})$$

Desarrollando \tilde{U}_{-} y teniendo en cuenta que los colectores de corriente son del mismo material:

$$\Delta \phi = - \frac{1}{F} \int_{\mu'_{\text{Ag}_1^*}}^{\mu''_{\text{Ag}_1^*}} t_{\text{Ag}_1^*} d\mu_{\text{Ag}_1^*} \quad (\text{A. II.33})$$

expresión que nos da la diferencia de potencial entre los extremos de la celda.

Diferenciando (A. II.24)

$$\frac{d\mu_{\text{Ag}_1^*}}{2} = - \frac{1}{2} \frac{d\mu}{I_2(\text{g})} \quad (\text{A. II.34})$$

o

$$\frac{d\mu_{\text{Ag}_1^*}}{2F} = - \frac{RT}{2F} \frac{dp_{12}}{p_{12}} \quad (\text{A. II.35})$$

quedando

$$\Delta \phi = \frac{RT}{2F} \int_{p'_{12}}^{p''_{12}} t_{\text{Ag}_1^*} \frac{dp_{12}}{p_{12}} \quad (\text{A. II.36})$$

Introduciendo los parámetros p_+ y p_- que representan las presiones de I_2 a las cuales

$$t_{Ag_1^*} = 0,5$$

podemos expresar el número de transporte de los iones Ag^+ como:

$$t_{Ag_1^*} = \frac{1}{1 + (p_{I_2}/p_-)^{-1/2} + (p_{I_2}/p_+)^{1/2}} \quad (A. II. 37)$$

Así reemplazando en (A. II. 36)

$$\Delta \phi = \frac{RT}{2F} \int_{p'}^{p''} \frac{dp}{p [1 + (p/p_-)^{-1/2} + (p/p_+)^{1/2}]} \quad (A. II. 38)$$

Resolviendo la integral y teniendo en cuenta que $p_+ \gg p_-$ (esta condición se verifica en nuestro caso)

$$\Delta \phi = \frac{RT}{F} \left[\ln \frac{\sqrt{p''} + \sqrt{p_-}}{\sqrt{p'} + \sqrt{p_-}} - \ln \frac{\sqrt{p''} + \sqrt{p_+}}{\sqrt{p'} + \sqrt{p_+}} \right] \quad (A. II. 39)$$

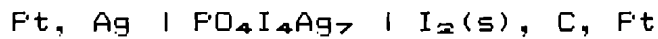
y si además $p_+ \gg p'' \gg p'$

$$\Delta \phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p''} + \sqrt{p_-}}{\sqrt{p'} + \sqrt{p_-}} \quad (A. II. 40)$$

expresión que se transforma en la ley de Nernst para $p_- \rightarrow 0$.

A.II.3 Resultados experimentales

Como mencionamos en el capítulo VI, teníamos dos reacciones posibles para la pila:



la formación de $\text{IAg-}\beta$ o de $\text{IAg-}\gamma$. Como fue discutido en ese capítulo, para la entalpía libre de formación se ha elegido la expresión:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{f}}G^*_{\text{IAg-}\beta} &= -14534,8 - 25,364.T + 4,065.T \ln T - \\ &\quad - 0,0081.T^2 + 1,8.10^4/T \end{aligned} \quad (\text{A.II.41})$$

[cal.mol⁻¹]

en base a la referencia [47] donde se la compara con valores tabulados y otras publicaciones. Se ha utilizado para calcular la presión de yodo en equilibrio con su sólido a una dada temperatura la expresión de Gillespie y Fraser [112] quienes ajustaron sus medidas con la ecuación racional de Giaque [113], válida entre 0 y 90°C:

$$\log_{10} \frac{p^*_{\text{I}_2}}{p_{\text{ref}}} = - \frac{3512,8}{T} - 2,013 \log_{10} T + 13,3740 \quad (\text{A.II.42})$$

$$p_{\text{ref}} = 1 \text{ atm.} = 101325 \text{ Pa}$$

Veamos en primer término la estimación del p_+ . El mismo puede ponerse en función de las conductividades como:

$$p_+ = (\sigma_1 / \sigma_{\text{H}^+})^2 \cdot p_{\text{I}_2} \quad (\text{A.II.43})$$

$$\ln p_+ = 2 \cdot (\ln \sigma_1 - \ln \sigma_{\text{H}^+}) + \ln p_{\text{I}_2} \quad (\text{A.II.44})$$

Teniendo en cuenta las expresiones halladas en los capítulos III y IV para las conductividades

$$\ln \sigma_{\text{H}^+} = - \frac{17367}{T} + 21,328 \quad (\text{A.II.45})$$

$$\ln \sigma_1 = - \frac{2476,3}{T} + 4,0934 \quad (\text{A.II.46})$$

$$[\sigma] = 5. \text{cm}^{-1}$$

obtenemos:

$$\ln p_+ = -6,9017 + \frac{6698,7}{T} - 2,013 \ln T \quad (\text{A. II. 47})$$

$$[p_+] = \text{atm.}$$

La Tabla A.II.1 muestra el resultado a cuatro temperaturas dentro del rango de interés. Vemos que en todos los casos, tenemos presiones de iodo mayores de 1 atm, mucho más grandes que las demás presiones involucradas en (A.II.39). Nos encontramos pues en la condición $p_+ \gg p''$ y es válido estimar la f.e.m. con la ecuación simplificada (A.II.40).

En el caso de p_- , conviene observar que, como no conocemos la concentración de donores, pueden presentarse dos posibles situaciones, representadas en la figura A.II.4. La presión p_1 es la presión de iodo en equilibrio con $\text{IAg-}\beta$ y $\text{Ag}(a=1)$ y puede ser mayor o menor que la correspondiente al codo. Podemos efectuar el cálculo con el caso a) sin temor a subestimar p_- , pues siempre será $p_-(a) > p_-(b)$, con lo cual nos pondremos en la peor condición. De esta manera, podemos expresar p_- como:

$$p_- = (\sigma_{\bullet-} / \sqrt{I_1})^2 \cdot p_{I_2} \quad (\text{A. II. 48})$$

o

$$\ln p_- = 2 \cdot (\ln \sigma_{\bullet-} - \ln \sqrt{I_1}) + \ln p_{I_2} \quad (\text{A. II. 49})$$

y

$$\ln p_- = -6,019 - \frac{18129}{T} - 2,013 \ln T \quad (\text{A. II. 50})$$

La Tabla A.II.2 muestra los valores para las temperaturas consideradas. Con estos valores, la ecuación (A.II.40) difiere del valor de la ley de Nernst como máximo en 10^{-2} mV (Tabla A.II.5), es decir que bajo estas condiciones experimentales es despreciable. Por lo tanto, una f.e.m. menor a la esperada no puede atribuirse a la conductividad electrónica si el electrolito es efectivamente $\text{PO}_4\text{I}_4\text{Ag}_7$.

Análogamente, se pueden repetir los cálculos para el otro caso discutido, el de la formación de $\text{IAg-}\delta$. En este caso utilizamos la expresión encontrada en nuestras pilas (ver Cap. VI)

$$\Delta_f G^*_{\text{IAg-}\delta} = -14410 - 4,47 \cdot T \quad \text{cal. mol}^{-1} \quad (\text{A. II. 51})$$

bajo la suposición del equilibrio entre $\text{IAg-}\delta$ y el electrolito.

Los resultados para el p_+ y p_- se muestran en las tablas A.II.3 y 4 y las f.e.m. teóricas y corregidas a cuatro temperaturas diferentes en la Tabla A.II.6.

Por último, la tabla A.II.7 corresponde a los cálculos correctivos para el sensor bajo las hipótesis de fase γ , donde se aprecia que tampoco en este caso la corrección es significativa.

Tabla A.II.1
(formación de IAg- β)

t °C	ln p ₊	p ₊	p ₊
5	5,85	348	18,6
25	4,09	60,0	7,75
50	2,19	8,99	3,00
75	0,56	1,74	1,32

Tabla A.II.2
(formación de IAg- β)

t °C	ln p ₋	p ₋	p ₋
5	-82,5	1,44.10 ⁻³⁴	1,20.10 ⁻¹⁸
25	-78,3	9,92.10 ⁻³⁵	9,96.10 ⁻¹⁸
50	-73,8	9,31.10 ⁻³³	9,65.10 ⁻¹⁷
75	-69,9	4,50.10 ⁻³¹	6,71.10 ⁻¹⁶

Tabla A.II.3
(formación de IAg- γ)

t °C	ln p ₊	p ₊	p ₊
5	6,34	569	24
25	4,47	87	9,3
50	2,44	11,5	3,4
75	0,69	2,0	1,4

Tabla A.II.4
(formación de IAg- γ)

t °C	ln p ₋	p ₋	p ₋
5	-82,04	2,35.10 ⁻³⁴	1,53.10 ⁻¹⁸
25	-77,92	1,44.10 ⁻³⁴	1,20.10 ⁻¹⁷
50	-73,51	1,19.10 ⁻³²	1,09.10 ⁻¹⁷
75	-69,74	5,17.10 ⁻³¹	7,19.10 ⁻¹⁶

Tabla A.II.5
(formación de IAg-β)

t [°C]	$P''_{12}=P'_{12}$ $\times 10^{-4}$	P'_{12}	p-	E_{teo}	E_{corr} [V]
5	0,6675	$1,67 \cdot 10^{-29}$	$1,53 \cdot 10^{-10}$	0,67879	0,67878
25	4,083	$3,39 \cdot 10^{-27}$	$1,20 \cdot 10^{-17}$	0,68267	0,68266
50	28,32	$1,01 \cdot 10^{-24}$	$1,09 \cdot 10^{-17}$	0,68751	0,68751
75	147,069	$1,32 \cdot 10^{-24}$	$7,19 \cdot 10^{-14}$	0,69236	0,69236

Tabla A.II.6
(formación de IAg-γ)

t [°C]	$P''_{12}=P'_{12}$ $\times 10^{-4}$	P'_{12}	p-	E_{teo}	E_{corr} [V]
5	0,6675	$1,03 \cdot 10^{-29}$	$1,20 \cdot 10^{-10}$	0,684657	0,684648
25	0,6675	$2,34 \cdot 10^{-27}$	$9,96 \cdot 10^{-10}$	0,687437	0,687432
50	0,6675	$7,94 \cdot 10^{-25}$	$9,65 \cdot 10^{-17}$	0,690913	0,690910
75	0,6675	$1,15 \cdot 10^{-22}$	$6,71 \cdot 10^{-14}$	0,694389	0,694387

Tabla A.II.7
(formación de IAg-δ)

t (sensor) = 20 °C

t I (s) [°C]	P''_{12} $\times 10^{-4}$	P'_{12}	p-	E_{teo}	E_{corr} [V]
19,7	2,5907	$9,661 \cdot 10^{-20}$	$7,37 \cdot 10^{-10}$	0,681332	0,681326
0,9	0,44519	$9,661 \cdot 10^{-20}$	$7,37 \cdot 10^{-10}$	0,659088	0,659083

(formación de IAg-ε)

t (sensor) = 50 °C

t I (s) [°C]	P''_{12} $\times 10^{-4}$	P'_{12}	p-	E_{teo}	E_{corr} [V]
19,7	2,5907	$1,013 \cdot 10^{-24}$	$1,09 \cdot 10^{-17}$	0,654219	0,654218
0,9	0,4452	$1,013 \cdot 10^{-24}$	$1,09 \cdot 10^{-17}$	0,629699	0,629699

APENDICE A.III

Cálculo de capacidades de doble capa electroquímica

Notación:

- ρ_w : densidad de carga
- ϵ : constante dieléctrica del medio
- ϕ : potencial eléctrico interno
- e : carga elemental
- c_+ : concentración de cationes intersticiales
- c_- : concentración de vacancias catiónicas
- c°_i : concentración de la especie i (+ o -) en el seno del electrolito
- k : constante de Boltzmann
- T : temperatura absoluta
- C_d : capacidad de la doble capa difusa
- q_d : carga total en la capa difusa
- q_m : carga en el metal
- ϕ_m : potencial del metal
- L_D : longitud de Debye
- E : campo eléctrico
- C_d : capacidad diferencial
- J : densidad de corriente catódica.
- U : potencial electroquímico de los cationes
- U : potencial químico de los cationes
- G : conductividad iónica
- D : coeficiente de difusión de los cationes

A.III.1 Modelo de capa difusa de Gouy-Chapman

Consideremos un electrolito sólido con defectos de tipo Frenkel catiónicos univalentes, en nuestro caso Ag^+ , y V'_{Ag} , generados térmicamente, en contacto con un metal formando una interfase idealmente polarizable. Consideremos asimismo una geometría unidimensional ubicando a la interfase plana en forma perpendicular al eje x y en $x=0$. Sobre la superficie del metal se acumulará una dada cantidad de carga, y en el electrolito la misma cantidad de signo opuesto pero distribuida de tal manera de atender los requerimientos del campo eléctrico producido por las cargas en el electrodo por una parte y la agitación térmica por otra.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, calcularemos la distribución del potencial eléctrico en el electrolito ($x>0$), la carga difusa y la capacidad diferencial [88] [49] [131].

Consideremos una lámina paralela al electrodo a una distancia x del mismo. La densidad de carga en la misma será, de acuerdo a la ecuación de Poisson:

$$\rho_x = - \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{d^2\phi}{dx^2} \quad (\text{A.III.1})$$

La densidad de carga puede expresarse también en función de las densidades obtenidas a partir de la distribución de Boltzmann:

$$\rho_x = c^{\circ}_+ e e^{-\frac{e\phi}{kT}} - c^{\circ}_- e e^{\frac{e\phi}{kT}} \quad (\text{A.III.2})$$

Combinando estas dos ecuaciones y considerando la identidad

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\phi} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 \quad (\text{A.III.3})$$

obtenemos

$$d \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = - \frac{8\pi e}{\epsilon} \left(c^{\circ}_+ e^{-\frac{e\phi}{kT}} - c^{\circ}_- e^{\frac{e\phi}{kT}} \right) d\phi =$$

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = \frac{8\pi kT}{\epsilon} \left(c^{\circ}_+ e^{-\frac{e\phi}{kT}} + c^{\circ}_- e^{\frac{e\phi}{kT}} \right) + \text{cte} \quad (\text{A.III.4})$$

La constante se determina introduciendo las condiciones de contorno:

$$\phi(x \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{A.III.5})$$

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (\text{A.III.6})$$

Si consideramos también que en el seno del electrolito $c^{\circ}_+ = c^{\circ}_- = c^{\circ}$ la expresión (A.III.4) se transforma en:

$$E = \frac{d\phi}{dx} = - \sqrt{\frac{32 \pi kT c^0}{\epsilon}} \sinh(\epsilon\phi/2kT) \quad (\text{A.III.7})$$

que representa la relación entre el campo eléctrico y el potencial a una distancia x del electrodo.

La magnitud que nos interesa calcular, es la cantidad de carga contenida en la capa difusa, para lo cual aplicaremos la ley de Gauss de la electrostática. Consideramos para ello una superficie cerrada que incluya la zona de la capa. Conviene tomar un paralelepípedo con una cara de superficie unidad muy cercana al electrodo ($x=0$) y otra en el seno del electrolito ($x \rightarrow \infty$) donde el campo y su derivada son cero. Debido a la simetría de nuestro problema, las caras laterales no contribuyen a la integral sobre la superficie. Queda por considerar entonces la expresión de Gauss para la unidad de superficie considerada:

$$q = \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{d\phi}{dx} \quad (\text{A.III.8})$$

en $x=0$.

$$q_d = -2 \sqrt{\frac{\epsilon c^0 kT}{2\pi}} \sinh(\epsilon\phi_0/2kT) \quad (\text{A.III.9})$$

donde ϕ_0 es el potencial en $x=0$ respecto del potencial en el seno del electrolito. Considerando cargas puntiformes puede identificarse este potencial con el del metal ϕ_M .

La capacidad diferencial puede ahora calcularse directamente a partir de (A.III.9) considerando su definición:

$$C_d = \frac{\partial q_M}{\partial \phi_M} = - \frac{\partial q_d}{\partial \phi_M} \quad (\text{A.III.10})$$

$$C_d = \sqrt{\frac{\epsilon e^2 c^0}{2\pi k T}} \cosh(\epsilon\phi_M/kT) \quad (\text{A.III.11})$$

que es la expresión ensayada en el capítulo V.

A.III.2 Modelo fenomenológico de doble capa difusa para electrolito con un solo portador iónico [91]

Consideremos ahora el caso correspondiente a un solo portador de carga (en nuestro caso cationes Ag^+), cuya variación de densidad conforma la doble capa, reduciendo la penetración del campo eléctrico externo. Esta teoría permite además, tener en cuenta una dependencia arbitraria del coeficiente de difusión y de la movilidad con la concentración de los portadores de carga. Las cargas negativas de la red se consideran fijas, con densidad constante c_- . consideraremos la misma geometría que en A.III.1.

Considerando la ecuación de Poisson:

$$\rho_x = e (c_+ - c_-) \quad (A.III.12)$$

$$-\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{dE}{dx} = \frac{4\pi}{\epsilon} e(c_+ - c_-) \quad (A.III.13)$$

donde $c_+ = c_+(x)$ y $c_- = cte.$

Considerando la densidad de corriente catiónica J , expresamos la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial c_+}{\partial t} = -\frac{1}{e} \frac{dJ}{dx} \quad (A.III.14)$$

con

$$\frac{J}{e} = -\frac{L(c_+)}{kT} \frac{d\tilde{\mu}}{dc_+} \quad (A.III.15)$$

donde $L(c_+)$ es un coeficiente cinético generalizado y $\tilde{\mu}$ el potencial electroquímico de los cationes

$$\tilde{\mu} = e\phi + \mu(c_+) \quad (A.III.16)$$

A.III.15 puede transformarse teniendo en cuenta:

$$\frac{d\mu}{dx} = -eE + \mu' \frac{dc_+}{dx} \quad (A.III.17)$$

con

$$\mu' = \frac{\partial U}{\partial c_+} \quad (A.III.18)$$

obteniendo:

$$\frac{J}{e} = \frac{L(c_+)}{k T} (eE - \mu' \frac{dc_+}{dx}) \quad (\text{A. III.19})$$

identificamos:

$$\mathcal{G}(c_+) \equiv \frac{e^2 L(c_+)}{k T} \quad (\text{A. III.20})$$

y

$$D(c_+) \equiv \frac{L(c_+) \mu'}{k T} \quad (\text{A. III.21})$$

Queda expresada la relación entre J y E por

$$J = \mathcal{G}(c_+) E - eD(c_+) \frac{dc_+}{dx} \quad (\text{A. III.22})$$

Kornyshev y Vorotyntsev definen el "modelo unipolar generalizado de conductividad" como aquel en el cual todas las características locales se expresan mediante una sola variable: la concentración c_+ . El modelo más simple corresponde a la aproximación:

$$\mathcal{G}(c_+) = \frac{e^2 D}{k T} c_+ \quad (\text{A. III.23})$$

o sea la relación de Einstein (modelo unipolar simple). Estos autores, demuestran que en equilibrio, las propiedades del sistema están determinadas por la función $f(c_+)$ definida como el cociente:

$$f(c_+) = \frac{\mathcal{G}(c_+)}{eD(c_+)} = \frac{e}{\mu'(c_+)} \quad (\text{A. III.24})$$

que se calcula en general a partir de un modelo microscópico. En equilibrio $J=0$ y de A.III.22 y A.III.24

$$E = \frac{1}{f(c_+)} \frac{dc_+}{dx} \quad (\text{A.III.25})$$

e integrandola

$$\varphi = - \lambda(c_+) \frac{kT}{e} \quad (\text{A.III.26})$$

con

$$\lambda(c_+) \equiv \frac{e}{kT} \int_{c^0}^c \frac{dc_+}{f(c_+)} \quad (\text{A.III.27})$$

Moltiplicando (A.III.24) per (A.III.13) e integrando

$$E^2 = \frac{8\pi kT c^{0+}}{\epsilon} [\bar{\lambda}(c_+) - \lambda(c_+)] \quad (\text{A.III.28})$$

con

$$\bar{\lambda}(c_+) \equiv \frac{e}{kT} \int_{c^{0+}}^c \frac{c_+ dc_+}{c^{0+} f(c_+)} \quad (\text{A.III.29})$$

Considerando: $\varphi(x=0) = \varphi_0$

$$C_d(\varphi_0) = \frac{\epsilon}{4\pi} \left(\frac{dE}{d\varphi} \right)_{\varphi_0} \quad (\text{A.III.30})$$

$$C(\varphi_0) = \frac{\epsilon}{4\pi L_D} \frac{\left| 1 - \frac{c_+(\varphi_0)}{c^{0+}} \right|}{2 \left[\bar{\lambda}(c(\varphi_0)) + \frac{e\varphi_0}{kT} \right]} \quad (\text{A.III.31})$$

con L_D , la longitud de Debye igual a:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{4\pi e^2 c^{0+}}} \quad (\text{A.III.32})$$

Considerando (A.III.23) tendremos:

$$f(c_+) = \frac{ec_+}{kT} \quad (\text{A.III.33})$$

$$\lambda(c_+) = \ln(c_+/c_+^0) \quad (\text{A.III.34})$$

$$\bar{\lambda}(c_+) = (c_+/c_+^0) - 1 \quad (\text{A.III.35})$$

$$c_+ = c_+^0 \exp(-e\phi/kT) \quad (\text{A.III.36})$$

y por último la expresión de la capacidad:

$$C_d(\phi_0) = \sqrt{\frac{\epsilon e^2 c_+^0}{4\pi kT}} \frac{|1 - e^{-(e\phi_0/kT)}|}{2 [e^{-(e\phi_0/kT)} - 1 - (e\phi_0/kT)]} \quad (\text{A.III.37})$$

que es la expresión ensayada en el Capítulo V identificando ϕ_0 con el potencial eléctrico del metal.

REFERENCIAS

- [1] H. Rickert: Electrochemistry of Solids. Berlin: Springer Verlag (1982).
- [2] W. Van Gool: Principles of Defect Chemistry of Crystalline Solids. New York: Academic Press (1966).
- [3] Hagenmuller, W. Van Gool: Solid Electrolytes. New York: Academic Press (1978).
- [4] S. Geller: Solid Electrolytes. Berlin: Springer Verlag (1977).
- [5] M. Kleitz, M. J. Dupuy: Electrode Processes in Solid State Ionics. Dordrecht: Reidel(1976).
- [6] G.D. Mahan, W.L. Roth: Superionic Conductors. New York: Plenum Press (1976).
- [7] F.A. Kroger: The Chemistry of Imperfect Crystals. Vol. 1 y 2. Amsterdam: North Holland (1973-1974).
- [8] W. Van Gool: Fast Ion Transport in Solids. Solid State Batteries and Devices. Amsterdam: North Holland(1973).
- [9] N.N. Greenwood: Ionic Crystals. Lattice Defects and Non Stoichiometry. London: Butterworths(1968).
- [10] M. Kleitz, B. Sapoval, Y. Chabre, D. Ravaine: Solid State Ionics 83. Partes I y II. Amsterdam: North Holland(1984).
- [11] S. Chandra: Superionic Solids. Amsterdam: North Holland (1981).
- [12] T. Takahashi: Solid State Ionics. Vol. 3/4. Amsterdam: North Holland(1981).
- [13] N.F. Mott y R.W. Gurney: Electronic Processes in Ionic Crystals. Dover Pub., Inc. N.Y. 2a. Edición.(1964).
- [14] P. Vashista, J.N. Mundy, G.K. Shenoy: Fast Ion Transport in Solids, Electrodes and Electrolytes. Amsterdam: North Holland (1979).
- [15] T. Takahashi y A. Kazawa: Applications of Solid Electrolytes. Cleveland: LEC Press (1980).
- [16] C.A.C. Sequeira y A. Hooper: Solid State Batteries. Edit. C.A.C.. NATO ASI Series E101.

- [17] F. Beniere y C.R.A. Catlow: Mass Transport in Solids. NATO ASI Series. Serie B, Physics, Vol. 97.
- [18] Extended Abstracts. Third International Meeting on Solid Electrolytes. Septiembre 1982. Tokio. Japón.
- [19] Extended Abstracts. 6th International Conference on Solid State Ionics. Sept. 1987. Garmisch. Alemania.
- [20] N.B. Hannay: Química del Estado Sólido. Ed. Alhambra (1971).
- [21] M. Kleitz: Termodinámica de Sólidos II. Curso F.C.E y N. UBA (1985).
- [22] T. Takahashi: U.S.- Japan Joint Seminar on Defects and Diffusion in Solids. Tokio. Japón. Octubre 1976. p. 98
- [23] T. Takahashi: Materials for Solid State Batteries. Ed. B.V.R. Chowdari y s. Radakrishna. World Scientific Publ. Co. Singapur. (1986) p.259.
- [24] J.N. Bradley y P.D. Greene, Trans. Faraday Soc. 62, 2069(1966).
- [25] J.N. Bradley y P.D. Greene, Trans. Faraday Soc. 63, 424(1967).
- [26] B.B. Owens y G.A. Argue, Science 157, 308(1967).
- [27] B.B. Owens y G.A. Argue, J. Electrochem. Soc. 117, 898(1970)
- [28] T. Takahashi, S. Ikeda, O. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 119, 477(1972).
- [29] T. Takahashi, S. Ikeda, O. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 120, 647(1973).
- [30] B. Scrosati, et. al, J. Electrochem. Soc., 122, 139(1975).
- [31] G. Chiodelli, A. Magistris, A. Sciraldi, Electrochim. acta, 19, 655(1974)
- [32] L.E. Topol, B.B. Owens, J. Phys. Chem. 72, 2106(1968).
- [33] S. Chandra, R. Agrawal, J. Phys. Soc. Japan, 48, 2171(1980)
- [34] M.T. El-Gemal et. al, Phys. Stat. Sol.(a) 57, 499(1980).
- [35] M. Susic, S.V. Mentus, Electrochim. Acta. 28 35(1983).
- [36] 2nd. International Meeting on Chemical Sensors. Burdeos, Francia. Julio 1986. Actas del Congreso.

- [37] M. Kleitz, A. Pelloux, M. Gauthier: Fast Ion Transport in Solids. Edit. Vashista, Mundy, Shenoy. Elsevier N.H. (1979).
- [38] G.C. Farrington. Sensors and Actuators. 2, 411(1982).
- [39] J. Fouletier, E. Mantel y M. Kleitz. Solid State Ionics. 6, 1(1982).
- [40] J. Fouletier, Sensors and Actuators, 3(1982/1983)295-314.
- [41] P. Rolland. Tesis. Etude Electrochimique de l'électrolyte solide: KAg_4I_5 - Le système iode-iodure. Universidad de Paris VI. 1974.
- [42] M. Hebb, J. Chem. Phys. 20, 185(1952).
- [43] C. Wagner, Proc. C.I.T.C.E. 7, 361(1955).
- [44] J.B. Wagner Jr., Electrode Processes on Solid State Ionics, Ed. M. Kleitz (Reidel, Dordrecht, 1976) p. 185.
- [45] W.M. Latimer: Oxidation Potentials. 2a. edición. Prentice Hall (1964).
- [46] L. Heyne: Solid Electrolytes, Ed. S. Geller, Springer Verlag (1977) 169-221.
- [47] L.J. Perissinotti, Propiedades de Complejos de Transferencia de Carga, Tesis Doctoral, FCEN Universidad de Buenos Aires (1984).
- [48] T. Minami: Materials for Solid State Batteries. Ed. B.V.R. Chowdari y S. Radakrishna (1986)p. 169-179.
- [49] K.J. Vetter: Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York. (1967).
- [50] J. Vedel: Electrode Processes in Solid state Ionics. Ed. M. Kleitz y J. Dupuy(1975) p.223-259.
- [51] J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids, 30, 2657(1969).
- [52] M.V. Perfilev, Elektrokhimiya 7, 792(1971).
- [53] A.E. Zupnik, M.V. Perfilev y S.V. Karpachov, Elektrokhimiya 7, 1188(1971).
- [54] M.V. Inozentsev y M.V. Perfilev. Elektrokhimiya 11, 1031(1975).
- [55] A.V. Smirnov, M.V. Siminova y E.G. Shubanova, Elektrokhimiya, 11 1836 (1975).

- [56] A.I. Joffe, M.V. Inozentsev, A.S. Lipilin, M.V. Perfilev y S.V. Karpachov, Phys. Stat. Solidi A, 30, 87 (1975).
- [57] E. Schouler, M. Kleitz y C. Deportes, J. Chem. Phys., 70, 923(1973).
- [58] D.D. Macdonald y M.C.M. McKubre: Modern Aspects of Electrochemistry Nº14. Ed.J.O.M. Bockris, B.E. Conway y R.E. White. Plenum Press. 61(1982).
- [59] M. Keddam. Mediciones de Impedancia Compleja. Curso UBA. (1986).
- [60] C. Gabrielli: Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis. Technical Report nº 004/83. Solartron Instruments. Farnborough. Inglaterra.
- [61] J.H. Sluyters, Rec. Trav. Chim. 79, 1093(1969).
- [62] D. Ravaine, J.L. Souquet, C.R. Acad. Sci. Paris, 277C, 489(1974).
- [63] R.R. Armstrong, T. Dickinson y P.M. Willis, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 53, 389(1974).
- [64] M. Kleitz, J.H. Kennedy en Fast Ion Transport in Solids. Edit. Vashishta, Mundy, Shenoy. 185(1979).
- [65] N.D. Cogger. Solartron Instruments. Technical Report nº 006/83
- [66] P.E. Wellstead. Solartron Instruments. Technical Report nº 010/83.
- [67] C.A. Angell: Materials for Solid State Batteries. Ed. B.V.R. Chowdari y S. Radakrishna (1986)p.31.
- [68] B. Scrosati y D. Butherus, J. Electrochem. Soc., 119 128(1972).
- [69] J.R. Macdonald IEEE Transactions on Electrical Insulation EI, 15, 65(1980).
- [70] R.D. Armstrong, T. Dickinson y R. Whitfield, J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 39, 257(1972).
- [71] R. de Levie, Electrochim. Acta, 8, 751(1963).
- [72] R. de Levie, Electrochim. acta, 10, 113(1965).
- [73] J.C. Lopez Tonazzi, Informe 1er. Semestre 1981. Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires.
- [74] J.I. Franco, C.M. García, J.C. Lopez Tonazzi y N.E. Walsoe de Reca, An. Asoc. Quim. Argent. 73(1) 71-80(1985).

- [75] E. Mc Rae y J.F. Mareché. *J. Mater. Res.* 3(1), 75(1988).
- [76] F. Beck, H. Junge y H. Krohn. *Electrochim. Acta* 26, 799(1981).
- [77] C.M. García. Fenómenos Electroquímicos y de Transporte del Electrolito Sólido I_3Ag_4Rb . Tesis. UBA. Nov. 1988.
- [78] R.D. Armstrong, *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* 52, 413(1974).
- [79] J.E.B. Randles, *Discuss. faraday Soc.* 1, 11(1947).
- [80] B. Ershler. *Discuss. Faraday Soc.* 1, 269(1947).
- [81] M. Kleitz, J.R. Arkrige y J.H. Kennedy, *Solid State Ionics.* 2, 67(1981).
- [82] D. Schumann. *J. Electroanal. Chem.* 17, 45(1968).
- [83] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam y H. Takenouti. *Electrochim. Acta.* 20, 913(1975).
- [84] I. Epelboin y M. Keddam. *J. Electrochem. Soc.* 117, 1052(1970)
- [85] M. Keddam, O.R. Matos y H. Takenouti. 128, 267(1981).
- [86] A. Schweickert, W.J. Lorenz y A. Friedburg. *J. Electrochem. Soc.* 127, 1694(1980).
- [87] M. Keddam, J.F. Lizee, C. Pallotta y H. Takenouti. *J. Electrochem. Soc.* 131, 2016(1984).
- [88] J. O'M. Bockris y A.K.N. Reddy: *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, N.Y. 1970. Vol. 2.
- [89] B.B. Damaskin y O.A. Petri: *Fundamentos de la Electroquímica Teórica*. Edit. MIR. 1981.
- [90]- D.O. Raleigh: *Electrode Processes in Solid State Ionics*. Ed. M. Kleitz y M.J. Dupuy. Dordrecht. Reidel(1976).
- [91] A.A. Kornyshev y M.A. Vorotyntsev. *Electrochim. Acta.* 26, 303(1981).
- [92] G. Caragaratna y S.A.G.Karunathilaka. *J. Electroanal. Chem.* 60, 65(1975).
- [93] J. Vereecken y R. Winand. *Electrochim. Acta.* 22, 401(1977).
- [94] C. Cachet, I. Epelboin, M. Keddam y R. Wiart. *Electrochim. Acta.* 100, 745(1979).
- [95] C. Cachet, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam y R. Wiart. 28, 899(1983).

- [96] J. Hitzig, J. Titz, K. Juttner y W.J. Lorenz. *Electrochim. Acta.* 29, 287(1984).
- [97] R.D. Armstrong, T. Dickinson, H.R. Thirsk y R. Whitfield. *J. Electroanal. Chem.* 29, 301(1979).
- [98] R.D. Armstrong, T. Dickinson y R. Whitfield. *J. electroanal. Chem.* 39, 257(1972).
- [99] R.D. Armstrong, T. Dickinson y P.M. Willis. *J. electroanal. Chem.* 57, 231(1974).
- [100] A. Herold, *Materials Science and Engineering* 31, 1(1977).
- [101] H. Dehaes, *Materials Science and Engineering* 31, 225(1977).
- [102] N.E. Quaranta. Procesos electródicos en celdas con electrolitos sólidos, determinación de magnitudes termodinámicas del ioduro de plata y cinética de la transición γ -I_{Ag} \rightarrow β -I_{Ag}. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur, 1985.
- [103] J.S. Mc Kechnie, L.O.S. Turner y C.A. Vincent, *J. Chem. Thermodynamics* 11, 1189(1979).
- [104] J.I. Franco, L.J. Perissinotti y N.E. Walsoe de Reza, *Solid State Ionics*, 9/10, 453(1983).
- [105] L.J. Perissinotti, C. Feldman y J.I. Franco, Defectos iónicos y electrónicos en I_{Ag}- β , Anais do V Simposio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. San Pablo, Brasil 422-427(1986).
- [106] L.E. Topol, *Inorganic Chemistry* 7, 451(1968).
- [107] B.B. Owens, *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1526(1975).
- [108] T. Takahashi y O. Yamamoto, *Electrochim. Acta* 11, 779(1966).
- [109] F.D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans, S. Levine y I. Jaffe, Nat. Bur. Standards "Circular 500, 1952" Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties.
- [110] K.K. Kelley, U. S. Bur. Mines Bull. 584(1960).
- [111] W. Hamer, M.S. Malmberg y B. Rubin, *J. Electrochem. Soc.* 112, 750(1965).
- [112] Gillespie y Fraser, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 2260(1936).
- [113] W.F. Giaque, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 507(1931).
- [114] N.E. Quaranta y J.C. Bazán, *Solid State Ionics* 11, 71(1983).

- [115] A. Schiraldi, Z. Physik. Chemie N.F. 97, 285(1975).
- [116] M. Natarajan y C.N.R. Rao, J. Chem. Soc. (London) Scr A 3087(1970).
- [117] J.I. Franco, L.J. Perissinotti y N.E. Walsoe de Reca, Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 15, 331(1987).
- [118] J. Manson, J. Phys. Chem. 60, 806(1956).
- [119] J. Manson, J. Appl. Phys. 26, 423(1955).
- [120] K.H. Lieser, Z. Physik. Chemie NF 9, 302(1956).
- [121] G. Burley, The American Mineralogist 48, 1266(1963).
- [122] A.J. Majumdar y R. Roy, J. Phys. Chem. 63, 1858(1959).
- [123] C.J. Schneer y R.W. Whiting, The American Mineralogist 48, 737(1961).
- [124] J.R. Casanova. Comunicación privada.
- [125] M. Paic y V. Paic. Solid State Ionics. 24, 7(1987).
- [126] K. Lichtenecker. Physik. Z. 25, 169(1924).
- [127] K. Lichtenecker y K. Rother. Physic. Z. 32, 255(1931).
- [128] B.B. Owens, J.E. Oxley y A.F. Sammells: Solid Electrolytes. ed. S. Geller. Berlin. Springer Verlag(1977) p.67.
- [129] A.J. Arvia y M.C. Giordano: Electrocatálisis, Aspectos básicos y sus Aplicaciones. Ed. F.E.C. y C. Buenos Aires(1982).
- [130] Y.T. Tsai y D.H. Whitmore, Solid State Ionics. Z, 129(1982).
- [131] G. Kortüm: treatise on Electrochemistry. Elsevier Pub. Co. (1965).
- [132] J.F. Hart y col.: Computer Aproximations. John Wiley & Sons. New York(1968).