

# IMPEDANCIA DE ELECTRODOS DE NEGRO DE PLATINO EN CONTACTO CON SOLUCIONES DE CLORURO DE SODIO

C. GROSSE\* Y M. TIRADO

INSTITUTO DE FÍSICA, UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN  
AV. INDEPENDENCIA 1800 - (4000) TUCUMÁN, ARGENTINA

*e-mail: grosse@ldc@untmre.edu.ar*

Se midió la resistencia y capacidad de polarización de electrodos de negro de platino en contacto con electrolitos acuosos de cloruro de sodio con conductividades de 0.01 a 0.4 S/m, para frecuencias comprendidas entre 10 Hz y 10 MHz. El instrumento utilizado fue un analizador de impedancia Hewlett Packard 4192A, recibido mediante un subsidio de la Fundación Volkswagen de Alemania, conectado a una celda termostatzada de espaciado variable diseñada y construida localmente. Los resultados obtenidos responden a una generalización del circuito equivalente propuesto por McAdams-Jossinet.

Measurements of the polarization resistance and capacitance of platinum black electrodes in contact with aqueous sodium chloride electrolytes with conductivities between 0.01 and 0.4 S/m were performed at frequencies ranging from 10 Hz to 10 MHz. The instrument used was a Hewlett Packard 4192A impedance analyzer, received from the Volkswagen Foundation, Germany, connected to a thermostated cell with variable spacing designed and built locally. The results obtained satisfy a generalization of the equivalent circuit proposed by McAdams-Jossinet.

## Introducción

Las mediciones dieléctricas de líquidos conductores presentan siempre la dificultad de que la impedancia de la celda depende tanto de las propiedades de la muestra como de las del electrodo. Ambas contribuciones se pueden separar, en principio, utilizando celdas de espaciado variable. Sin embargo, esta separación sólo lleva a resultados confiables si la impedancia del electrodo es del mismo orden o menor que la de la muestra.

Esta condición hace que en muchos casos los electrodos de acero inoxidable o los de platino no sean utilizables por presentar impedancias demasiado altas. La mejor técnica conocida para reducir dicha impedancia, en dos o tres órdenes de magnitud, es utilizando electrodos de platino recubiertos de negro de platino.

En este trabajo se han medido las propiedades de electrodos de este tipo, con el fin de optimizar el tratamiento electrolítico de ennegrecimiento y para determinar su

dependencia con la conductividad y con la frecuencia.

## Parte Experimental

Para ennegrecer los electrodos se utilizó el método propuesto originalmente por Schwan [1] probando diferentes combinaciones de parámetros. Los mejores resultados se obtuvieron con una solución al 0.2 % de Pt Cl<sub>4</sub>, 0.025 N de HCL y 0.025 % de Pb As<sub>2</sub>; densidad de corriente de 35 mA/cm<sup>2</sup> durante 35 minutos; curado en agua destilada durante 24 horas y en corto circuito.

El equipo de medición consistió en un analizador de impedancia marca Hewlett Packard modelo 4192A, conectado mediante interfase HP-IB a una computadora para el comando de las mediciones y la adquisición de datos y su posterior procesamiento.

La celda de medición ha sido diseñada y construída localmente. Es de espaciado variable con electrodos planos de 10 mm de diámetro cuya separación se puede variar continuamente entre cero y 14 milímetros. Posee conductos para su termostatzación. La conexión con el

\* Miembro de la Carrera de Investigador del CONICET

instrumento utiliza la configuración 4T [2]. La principal ventaja de utilizar una celda de este tipo es la siguiente. Un instrumento como el HP 4192A requiere ser calibrado antes de cada medición. El procedimiento estándar consiste en calibraciones de cortocircuito y de circuito abierto realizadas a cada frecuencia. Sin embargo, se obtienen resultados mucho más confiables si se realiza además una calibración suplementaria utilizando una impedancia patrón. El uso de una celda de espaciado variable con un electrolito de propiedades dieléctricas conocidas, hace posible utilizar la celda misma como patrón de referencia.

Todas las mediciones se realizaron a  $25 \pm 0.1$  °C usando un mismo par de electrodos y siguiendo una progresión de menor a mayor en la conductividad para evitar su contaminación. Los electrolitos utilizados, previamente desgasificados, tenían las siguientes conductividades: 0.0147, 0.0229, 0.1109 y 0.3848 S/m, medidas con un conductímetro Metrohm A.G. Modelo E382. Las permitividades correspondientes han sido calculadas usando las ecuaciones dadas en [3]. En cada caso se hizo un barrido en frecuencia en el rango de 10 Hz a 10 MHz con 20 puntos por década distribuidos uniformemente en escala logarítmica. Se usó el modo promedio del instrumento en el que cada punto es leído cinco veces y promediado, y una tensión de medición de 0.5 V. Los parámetros medidos fueron impedancia y ángulo de fase, ya que de esta forma se logra el máximo número de dígitos. Cada medición consistió en una calibración de circuito abierto, una de corto circuito y 9 mediciones en las que el espaciado fue decrementado de 9 a 1 mm.

Los datos medidos fueron procesados para eliminar los efectos parásitos tanto inductivos, importantes a altas frecuencias, como capacitivos, importantes para bajas conductividades. Los resultados obtenidos, normalizados a una celda con dos electrodos idénticos de  $1 \text{ cm}^2$  de área cada uno, aparecen en las Fig 1 y 2.

Debido a que en el rango de frecuencias utilizado la reactancia de la muestra crece con la frecuencia, mientras que la del electrodo decrece, la precisión de las mediciones de las

propiedades de electrodo disminuye con la frecuencia. Por ello, los datos son menos confiables para frecuencias próximas a los 10 Mhz.

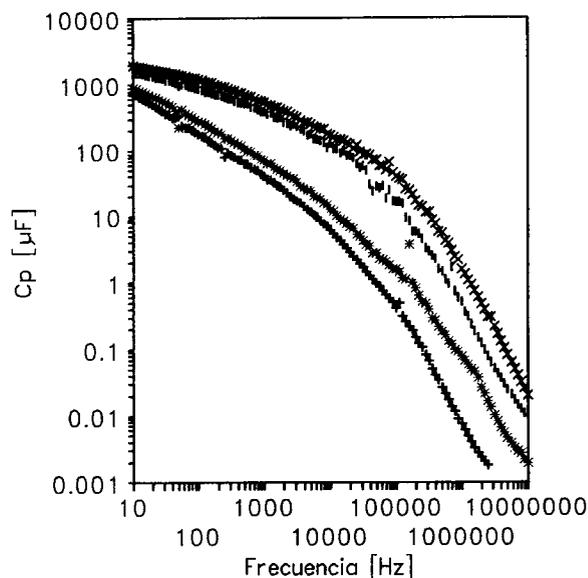


Figura 1: Capacidad de polarización a 25 °C de una celda con dos electrodos idénticos de  $1 \text{ cm}^2$  de área cada uno, en contacto con un electrolito acuoso de cloruro de sodio. Las curvas corresponden, de arriba hacia abajo, a conductividades de 0.3848, 0.1109, 0.0229 y 0.0147 S/m.

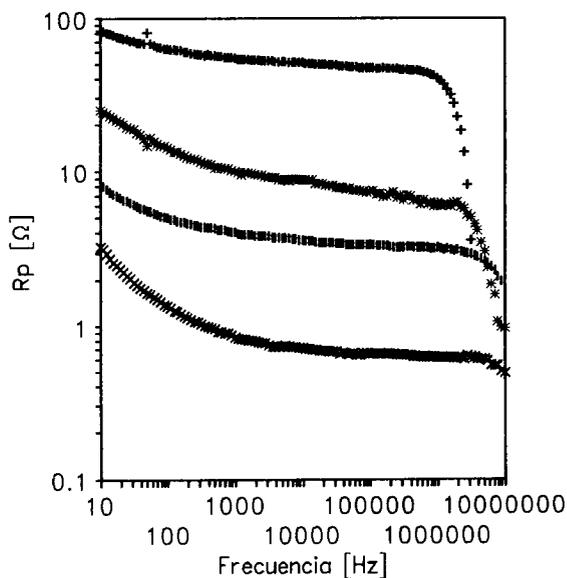


Figura 2 Resistencia de polarización a 25 °C de una celda con dos electrodos idénticos de  $1 \text{ cm}^2$  de área cada uno, en contacto con un electrolito acuoso de cloruro de sodio. Las curvas corresponden, de arriba hacia abajo, a conductividades de 0.0147, 0.0229, 0.1109 y 0.3848 S/m

## Discusion

De acuerdo al modelo fenomenológico de Fricke [4], la impedancia de polarización del electrodo debería ser proporcional a la frecuencia elevada a un exponente fijo:

$$Z_p(\omega) = K_p (i\omega)^{-m} \quad (1)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular. En consecuencia, su capacidad y resistencia deberían obedecer ecuaciones de la forma:

$$C_p(\omega) = \frac{\omega^{-1+m}}{K_p \sin\left[\frac{m\pi}{2}\right]} \quad (2)$$

$$R_p(\omega) = K_p \cos\left[\frac{m\pi}{2}\right] \omega^{-m} \quad (3)$$

Se observa en las Fig 1 y 2 que este comportamiento, que debería reflejarse en datos alineados sobre rectas, es sólo aproximadamente válido en rangos limitados de frecuencia.

La forma tradicional de interpretar el comportamiento observado [5] consiste en considerar, ante todo, que las ec 2 y 3 son independientes entre sí:

$$C_p(\omega) = K_c(\omega) \omega^{-m_c(\omega)} \quad (4)$$

$$R_p(\omega) = K_r(\omega) \omega^{-m_r(\omega)} \quad (5)$$

A continuación se determina la evolución de los exponentes  $m_c(\omega)$  y  $m_r(\omega)$  con la frecuencia, a partir de las pendientes de las curvas  $\log[C_p(\omega)]$  o  $\log[R_p(\omega)]$  vs  $\log(\omega)$ .

Esta interpretación tiene el inconveniente de que, al ignorar la ec 1, no respeta las relaciones de Kramers-Kroning. Además lleva implícita una suposición adicional, como puede verse derivando el logaritmo de las ec 2 ó 3. Por ejemplo:

$$\frac{d\log[C_p(\omega)]}{d\log(\omega)} = \frac{d\log[K_c(\omega)]}{d\log(\omega)} - \frac{dm_c(\omega)}{d\log(\omega)} \log(\omega) - m_c(\omega) \quad (6)$$

Esta expresión muestra que la identificación de la pendiente con el exponente  $m_c(\omega)$  cambiado de signo, implica suponer que el coeficiente  $K_c(\omega)$  cumple con la condición:

$$\frac{d\log[K_c(\omega)]}{d\log(\omega)} = \frac{dm_c(\omega)}{d\log(\omega)} \log(\omega) \quad (7)$$

Dicha suposición es totalmente arbitraria, por lo que no parecen tener demasiado sentido las discusiones sobre el significado físico de valores de  $m_c(\omega)$  (calculados de esta manera) que resultan ser en algunos casos mayores que la unidad [5], o del no cumplimiento de la condición  $m_c(\omega) + m_r(\omega) = 1$ , que se desprende de la ec 1.

Una interpretación alternativa ha sido propuesta recientemente por McAdams y Jossinet [6] que midieron las propiedades de electrodo en muy bajas frecuencias,  $10^{-4}$  a  $10^4$  Hz. Observaron que el ángulo de fase no se mantenía constante, de forma que en un diagrama reactancia vs resistencia de electrodo, los puntos experimentales describían una semicircunferencia deprimida, Fig 3b, en lugar de la recta por el origen predicha por la ec 1, Fig 3a. Concluyeron que el comportamiento observado respondía al de un circuito equivalente, que consiste en el elemento tradicional de ángulo de fase constante con una resistencia en paralelo, Fig 3b.

Nuestros datos, representados en un diagrama de este tipo, Fig 4, muestran un comportamiento aproximadamente lineal en la zona de baja frecuencia y lo que sería una semicircunferencia deprimida en muy altas frecuencias. Parecen indicar que, en un amplio rango de frecuencias, un electrodo se comportaría como dos elementos de McAdams y Jossinet conectados en serie. Esto correspondería en el plano reactancia vs resistencia a dos semicircunferencias deprimidas adyacentes: una pequeña en altas frecuencias y una grande en bajas, Fig 3d. Nosotros medimos parte de la

pequeña y sólo el extremo de la grande que, para las frecuencias medidas, se aproxima a una recta. Por su parte, McAdams y Jossinet sólo medieron la grande y no pudieron apreciar la presencia de la pequeña

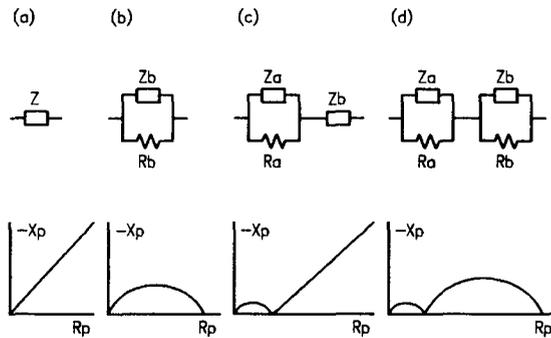


Figura 3: Diferentes circuitos equivalentes utilizados para representar la impedancia de polarización de electrodo y sus correspondientes comportamientos en el plano reactancia vs resistencia. Las impedancias  $Z_a$  y  $Z_b$  representan elementos de ángulo de fase constante, ec 1. Los índices a y b corresponden a elementos de alta y baja frecuencia, respectivamente.

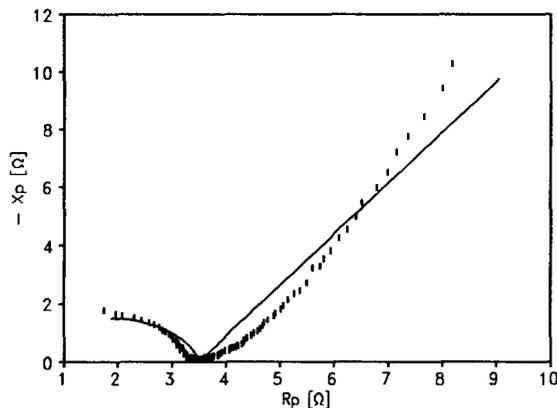


Figura 4: Datos experimentales de reactancia vs resistencia de polarización de electrodo para un electrolito acuoso de conductividad 0.1109 S/m, y valores teóricos (línea continua) calculados apartir de las ec 8, 9 y datos de la tabla.

En vista de lo expuesto, los datos obtenidos han sido analizados utilizando el circuito equivalente representado en Fig 3c, ya que en el rango de frecuencias utilizado no es posible apreciar la curvatura de la circunferencia de baja frecuencia. Las ecuaciones de ajuste son:

$$R_p(\omega) = K_b \cos\left[\frac{m_b \pi}{2}\right] \omega^{-m_b} + \frac{K_a R_a \left[ K_a + R_a \omega^{m_a} \cos\left[\frac{m_a \pi}{2}\right] \right]}{R_a^2 \omega^{2m_a} + 2K_a R_a \omega^{m_a} \cos\left[\frac{m_a \pi}{2}\right] + K_a^2} \quad (8)$$

$$X_p(\omega) = -K_b \sin\left[\frac{m_b \pi}{2}\right] \omega^{-m_b} - \frac{K_a R_a^2 \omega^{m_a} \sin\left[\frac{m_a \pi}{2}\right]}{R_a^2 \omega^{2m_a} + 2K_a R_a \omega^{m_a} \cos\left[\frac{m_a \pi}{2}\right] + K_a^2} \quad (9)$$

donde  $R_a$  es la resistencia del circuito de la Fig 3c, y los subíndices a y b corresponden a elementos de alta y baja frecuencia, respectivamente. Los valores obtenidos para los diferentes parámetros aparecen en la siguiente tabla. En la Fig 5 se puede apreciar un ejemplo del ajuste logrado.

TABLA: VALORES DE LOS DIFERENTES PARAMETROS

Conductividad [S/m]	0.0147	0.0229	0.111	0.385
$R_a$ [Ω]	48	7.5	3.5	0.68
$m_b$	0.35	0.46	0.67	0.75
$K_b$ [Ω Hz $^{m_b}$ ]	180	180	180	180
$m_a$	0.9	0.9	0.9	0.9
$K_a$ [Ω Hz $^{m_a}$ ]	$1 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$

El valor constante para el parámetro  $m_a$  se debe a que en el rango de frecuencias utilizado no es posible discriminar pequeñas variaciones del mismo. Por el contrario, el valor del parámetro  $K_b$  resultó ser constante dentro de la precisión de los resultados.

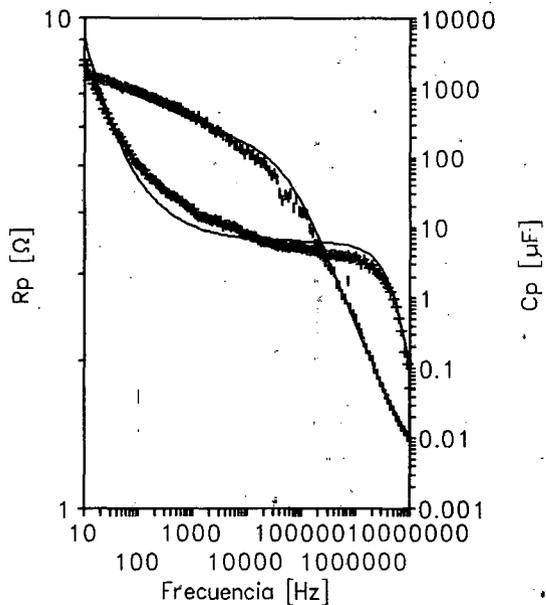


Figura 5: Datos experimentales de resistencia y capacidad de polarización de electrodo para un electrolito acuoso de conductividad 0.1109 S/m, y valores teóricos (líneas continuas) calculados apartir de las ec 8, 9 y datos de la tabla.

### Agradecimientos

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a la Fundación Volkswagen de Alemania por haber suministrado el Analizador de Impedancia utilizado, y al Dr. Horacio Sólamo por poner a nuestra disposición su Laboratorio de Fisicoquímica para la preparación de las soluciones, su desgasificación y la medición de sus conductividades.

### Referencias

1. Schwan, H.P. Physical Techniques in Biological Research, 6, 323. W. L. Nastuk, Ed. New York Academic (1963).
2. Honda, M. "The Impedance Measurement Handbook". Hewlett Packard, Yokogawa (1989).
3. Stogryn, A. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, MTT-19, 733 (1971).
4. Fricke, H. Phil. Mag., 14, 310 (1932).
5. Onaral, B. y Schwan, H.P. Med. & Biol. Eng. & Comput., 20, 299 (1982).
6. McAdams, E.T. y Jossinet, J. Annual Int. Conf. IEEE Eng. in Med. and Biol. Soc., 13, 1728 (1991).

