

IMPEDANCIA DE WARBURG EN REACCIONES DE ELECTRODO

J.I. Franco, N.E. Walsøe de Reca

Programa de Investigaciones en Sólidos (PRINSO)
CITEFA-CONICET, Zufriategui 4380, Villa Martelli, 1603
Buenos Aires.

Se observa y evalúa la contribución de la impedancia de Warburg (IW) producida en las reacciones de electrodo en sistemas de electrolitos sólidos conductores por H_3O^+ ($HUO_2PO_4 \cdot H_2O$ -HUP-) y por Ag^+ ($RbAg_{4/5}$) mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Se discuten los resultados y se evalúan los coeficientes de difusión de IW.

I. INTRODUCCIÓN

La velocidad de una reacción electroquímica puede ser fuertemente influenciada por la difusión de un reactante hacia (o de un producto desde) la superficie de un electrodo. Si los efectos difusionales dominan la reacción electroquímica aparece una impedancia de Warburg (IW). En el diagrama de Nyquist (I_m vs R_e a cualquier frecuencia de excitación ω) presenta una recta a 45 grados cuando revela la IW, es decir, que la corriente está a 45 grados fuera de fase ($\phi: \omega$) respecto del potencial impuesto e I_m resulta igual a R_e a baja ω . En términos de circuitos equivalentes el comportamiento de la IW es intermedio entre un resistor (o grado de corrimiento de fase) y un capacitor (90 grados de corrimiento de fase) y no existe un circuito equivalente simple para representar la IW. Cuando se evalúa la IW se puede calcular el coeficiente de difusión (D) de la especie móvil si se conoce su concentración.

El objeto de este trabajo fue evaluar por la técnica de impedancia electroquímica (IE) la contribución de IW en las reacciones electroquímicas de electrodo en sistemas sólidos que emplean electrolitos conductores por Ag^+ y H_3O^+ ($RbAg_{4/5}$ y HUP). Las muestras fueron termostalizadas a $\sim 298K$. Los resultados y los posibles mecanismos de reacción son discutidos.

II. PARTE EXPERIMENTAL

IIa. MUESTRAS CONDUCTORAS POR Ag^+

El $RbAg_{4/5}$ fue obtenido empleando el método de Owens et al.¹. Fue caracterizado con difracción de rayos X (técnica de Debye-Scherrer²), $a=(11.25 \pm 0.15) \text{ \AA}$, determinando su punto de fusión: $T_f=(232 \pm 1)^\circ C$. El $RbAg_{4/5}$ en polvo fue prensado a 4 t.n.cm^{-2} en muestras cilíndricas (0.6cm de

diámetro y altura h variable: $0.30 \text{ cm} \leq h \leq 0.36 \text{ cm}$). Ambas caras de las muestras fueron pulidas para asegurar su acabado y planaridad. Fueron observadas con el microscopio electrónico de barrido (MEB) Philips 505. La composición de las muestras (% en peso) fue determinada con la microsonda Edax del MEB. Los electrodos empleados fueron chapas de Ag amalgamada y el sistema empleado fue: Ag-Hg/ $RbAg_{4/5}$ /Ag-Hg.

IIb. MUESTRAS CONDUCTORAS POR H_3O^+

El HUP fue sintetizado de acuerdo con Howe y Shilton³ y fue cuidadosamente lavado con solución de ácido fosfórico 0.023M manteniendo el pH=2. El HUP fue caracterizado con la técnica de Debye-Scherrer⁴: $a=6.9893 \text{ \AA}$ y $c=8.7337 \text{ \AA}$ y con DSC por encima y por debajo de la transformación displaciva⁵ $T_f \cong 274K$. El polvo de HUP fue prensado a 2 t.n.cm^{-2} durante 30' en muestras cilíndricas (1.2cm de diámetro y altura variable entre 0.30 y 0.39cm). Las caras de las muestras fueron pulidas para obtener superficies planas con buen acabado. Los discos prensados fueron observados con MEB y analizados con microsonda. Los electrodos empleados fueron: chapa de Pt, (50% p HUP + 50% p Ag) en polvo (50% p HUP + γ - MnO_2 + negro de acetileno -NA-) en polvo. El electrolito sólido y los electrodos de chapa de Pt fueron afirmados con resortes y colocados en un envase de acrílico. Los electrodos en polvo y el electrolito fueron prensados (2 t.n.cm^{-2}) antes de ser colocados en el envase de acrílico.

III. IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

Se empleó un impedancímetro Hewlett-Packard 4800 en línea con una computadora Apple II-Plus a través de un convertidor analógico digital que toma los valores de la impedancia (Z) y del ángulo de

fase (ϕ) para cada w transformándola en la parte real $Re(Z)$ y en la $Im(Z)$. El rango de w fue de 5 Hz a 200 kHz.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

Características útiles de las reacciones de electrodo pueden deducirse con el uso de la IE, en la cual las componentes real e imaginaria de los términos complejos se grafican en función de la w . En las figuras 1 y 2 se muestran las respuestas los gráficos de Nyquist con las respuestas del HUP empleando dos electrodos diferentes (50%pHUP + 50%pPd y 50%pHUP + 50%pAg) en los cuales un semicírculo representa una R_v y una C en paralelo. Este semicírculo de alta frecuencia (AF) aparece por una capacidad geométrica (C) en paralelo con una resistencia en volumen (R_v) de la muestra. Esto corresponde al electrolito porque depende del tamaño del cilindro de HUP y no tiene dependencia con el tipo de electrodo. A baja frecuencia (BF) aparece un arco pequeño que corresponde a un semicírculo no bien definido que puede ser asignado a la reacción de electrodo.

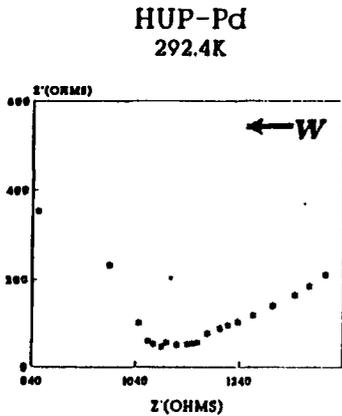


Fig. 1

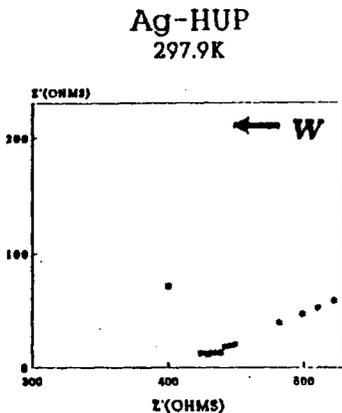


Fig. 2.

La Fig. 3 es el diagrama de impedancia correspondiente al sistema Pt/HUP/Pt (chapa de Pt). Un semicírculo de AF es seguido por una impedancia de elemento de ángulo de fase constante el cual se debe probablemente a la rugosidad del electrodo. A BF aparece la impedancia correspondiente a un electrodo bloqueante.

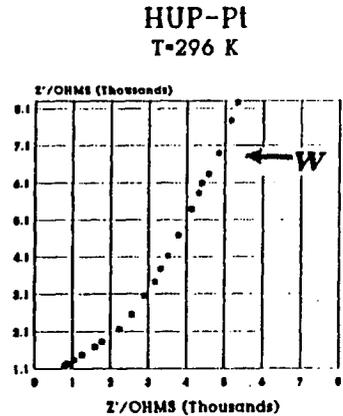


Fig 3.

En la Fig.4 se observa el diagrama de impedancia de Nyquist del sistema Pt/HUP/MnO₂. Un primer semicírculo de AF representa, como en los casos anteriores, la respuesta del electrolito que incluye una resistencia del electrolito y una capacidad entre los electrodos. A BF aparece una IW correspondiente a la migración difusional de los iones H⁺ que son absorbidos por el electrodo. La falta de impedancia difusional en el otro electrodo (Pt/HUP) significa que no hay un gradiente de concentración de H⁺ en el seno del electrolito. Por otra parte, aparece una impedancia difusional, lo que implica un gradiente de concentración de H⁺ en el seno del electrodo cuando la chapa de Pt es reemplazada por γ -MnO₂ en el electrodo.

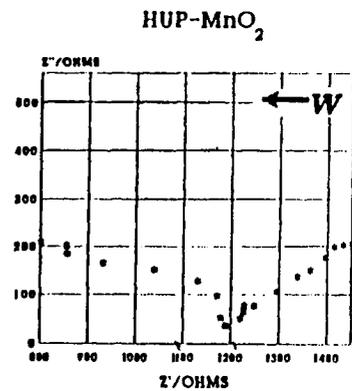


Fig. 4.

La Fig. 5. es el diagrama de impedancia de: Pt/HUP/(MnO₂ + NA + 50%pHUP) y muestra un semicírculo de AF que es más importante que el

que describe las propiedades del HUP. A BF se observa IW. El semicírculo resulta de la superposición de un primer semicírculo (debido a la resistencia y a la capacidad del electrolito) con un semicírculo capacitivo (el cual es probablemente debido a la absorción del H^+ por el NA, lo que facilita la desorción del H^+ a partir del MnO_2). Los resultados de ambos sistemas se ordenan en la Tabla 1 que recoge los datos de temperatura de las experiencias, IW (s), el producto del coeficiente de difusión del H^+ (DH^+) en el MnO_2 por la concentración del H^+ (CH^+) y, finalmente los valores de concentración de H^+ que fueron calculados empleando el coeficiente de difusión del H^+ en γ - MnO_2 : $DH^+(MnO_2) = 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ tomado de los datos de NMR^{6,7} y considerando: $Z_w = s \cdot (\sqrt{W}) - i \cdot s \cdot (\sqrt{W})$.

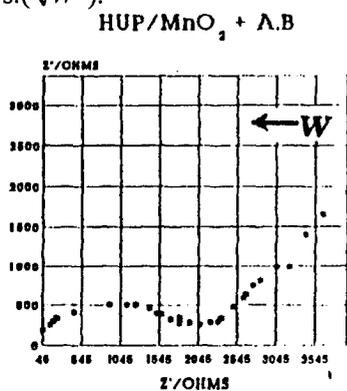


Fig. 5.

En el caso del electrodo de chapa Ag-Hg, la amalgama en contacto con el electrolito $RbAg_{4/5}$ permanece líquida durante alrededor de dos horas. En ese lapso la interdifusión de la Ag y el Hg genera un aumento de la concentración de Ag en la amalgama sobrepasando el límite de amalgama líquida y produciendo amalgama sólida.

El análisis de IE, Fig. 6, cuando la amalgama líquida recién se ha formado⁸, revela una zona de AF con un semicírculo desdibujado que corresponde a la transferencia de carga en los electrodos y al que se continúa una IW.

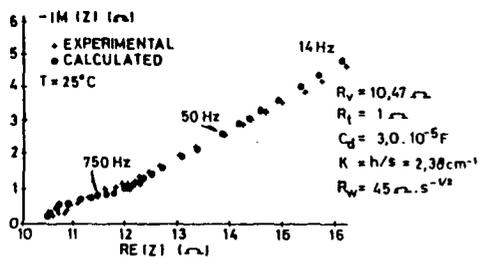


Fig. 6.

A BF, como el sistema consiste de dos electrodos idénticos el circuito equivalente que lo representa puede ser el de la Fig. 7a, el que puede ser simplificado como se muestra en la Fig. 7b porque: $C_{d1} = C_{d2}$, $R+1=R+2$ y $s_1=s_2$, donde C_d es la capacidad de doble capa electroquímica, R^+ es la resistencia de transferencia de carga, s es la IW y R_v es la resistencia intrínseca del electrolito. De consideraciones previas se deduce que $s=2s_1=2s_2$ y se pueden extraer para este sistema resultados similares a los del HUP (Tabla 1). El coeficiente de difusión reportado DAg^+ fue obtenido con datos de la bibliografía^{9,10}.

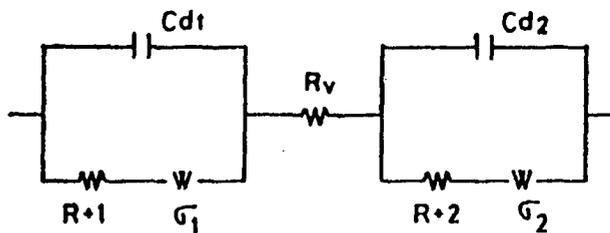


Fig. 7a.

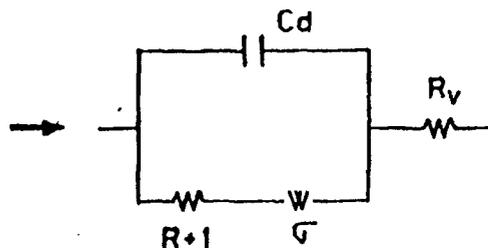


Fig. 7b.

T(K)	Sistema	$\alpha(\Omega \text{ s}^{-1/2})$	$CH^+ \sqrt{DH^+}$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$)	$CH^+(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	$DH^+(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Ref.
293.2	PV/HUP/MnO ₂	1576	1.47×10^{-10}	1.47×10^{-5}	$\sim 10^{-10}$	3
293.5	UP/MnO ₂ +AB	11027	2.10×10^{-11}	2.10×10^{-6}	$\sim 10^{-10}$	4
			CAg^+ / DAg^+	CAg^+	DAg^+	
298.0	Ag-Hg/RbAg _{4/5}	11.5	8.18×10^{-8}	7.7×10^{-5}	1.11×10^{-6}	9

Tabla 1

REFERENCIAS

- Owens B., Oxley J. y Sammels J., *Solid Electrolytes*, Ed. S. Geller, Springer Verlag, 1977, pag. 67.
- Bradley J. y Green P, *Trans Faraday Soc.*, **63**, 2516 (1967).3. Howe A. y Shilton M., *J. Solid State Chem*, **28**, 345 (1979).

4. ASTM-J.C.P.D.S. Card, No. 29670, (1979).
5. Prokopek M. y Walsøe de Reca N., aceptado para publicar en *Latinam. Appl. Research.*
6. Brooke C., *J. of Catalysis*, 4, 535 (1965).
7. Kalil H., Shouler E., Forestier M. y Guitton J., *Solid State Ionics*, 19, 892 (1986).
8. Franco J., García C., López Tonazzi J. y Walsøe de Reca N., *Solid State Batteries*, Ed. C. Sequeira y A. Hooper, Martín Nijhoff Publish Co, the Netherlands, 1985, pag 523.
9. Glodowski S. y Kublik Z., *Anal. Chim. Acta*, 156, 61 (1984).
10. Hansen M., *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill Book Co. Inc., New York, Toronto, London. 2nd. Edition: 1958. pag 24.