

00575

1
reg.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS DEL FENOMENO DE CONDUCCION IONICA DE OXIGENO EN



T E S I S
QUE PRESENTA LA Q.I.
LAURA CABRERA CASTILLO
PARA OBTENER EL GRADO
ACADEMICO DE
**MAESTRA EN CIENCIAS EN QUIMICA
INORGANICA (CERAMICA)**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ABSTRACT

We present in this work measurements of complex impedance and curves of current vs voltage scanning in the conducting electrolytes of oxygen:

- a) Bi_2O_3 with 25% mol Y_2O_3 (BiY).
- b) Bi_2O_3 with 20% mol BaO (BiBa).

in order to study the electric properties of the grain (electrolyte) and of the interface (electrode/electrolyte) with a cell of the type:

gold electrode | solid electrolyte | gold electrode

According to the impedance plots, we propose an equivalent circuit which represents the electrolytes behavior, for the grain as for the interface, plus the circuit that represents the inductive process in the BiBa system. We simulate a circuit that represents the interface, in the plane of the complex impedance, which describes a process of oxygen diffusion. The Arrhenius plots are given for the resistance of the interface, showing a lineal behavior for the BiY system and a jump in the conductivity for the BiBa system.

From the current-voltage plots, we can see the hysteresis which shows the polarization due to the oxygen ions over the electrodes.

We observed that the BiBa system presented better conductivity than the interface in the BiY system.

C O N T E N I D O

- I. - INTRODUCCIÓN.
- II. - ANTECEDENTES.
- III. - TEORÍA DE IMPEDANCIA.
- IV. - DESARROLLO EXPERIMENTAL .
- V. - RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL ANÁLISIS DE IMPEDANCIA.
- VI. - RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE CURVAS CORRIENTE-VOLTAJE.
- VII. - CONCLUSIONES.
- VIII. - APÉNDICE.
- IX. - BIBLIOGRAFÍA.

ANÁLISIS DEL FENÓMENO DE CONDUCCIÓN IÓNICA DE OXÍGENO EN

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{.75} (\text{Y}_2\text{O}_3)_{.25}$ Y $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{.80} (\text{BaO})_{.20}$

I. - INTRODUCCIÓN:

Los electrolitos sólidos son de gran interés desde el punto de vista tecnológico y científico, siendo objeto de estudio en varias disciplinas tales como química inorgánica y estructural, ciencia de los materiales, física, electroquímica, cristalografía etc.

Los electrolitos sólidos se caracterizan por su insignificante conducción electrónica y alta conductividad de una especie iónica que puede ser aniónica o catiónica. Actualmente los conductores aniónicos, sujetos a mayor investigación son los de oxígeno, entre ellos los más conocidos son los de: ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2 y Bi_2O_3 . Generalmente estos materiales muestran un incremento en la conductividad cuando son impurificados con óxidos de metales con valencia diferente al estado de oxidación del metal principal^[1]. Las aplicaciones más atractivas de los conductores de oxígeno se basan en celdas electroquímicas como son los sensores de oxígeno, las bombas de oxígeno y los sistemas de conversión de energía (celdas de combustible, baterías, etc.). En estas aplicaciones la conductividad del electrolito y los procesos que ocurren en la interfase (electrodo/electrolito), llamados "procesos del electrodo" son características importantes, que influyen en la respuesta eléctrica del sistema y por tanto en su eficiencia.

Se ha encontrado que los electrolitos sólidos de óxido de Bismuto impurificados, presentan mayor conductividad iónica en varios ordenes de magnitud, que los conductores iónicos convencionales como la zirconia estabilizada^[2]. Es por ello, que para realizar la siguiente investigación, elegimos dos electrolitos sólidos de la familia del óxido de Bismuto, que se han reportado como buenos conductores iónicos de oxígeno^[2]:

Bi₂O₃ con 25% en mol de Y₂O₃ (BiY)
y Bi₂O₃ con 20% en mol de BaO (BiBa)

Además, en la literatura encontramos mayor información referente a la conductividad del grano^{1,2,4)} de los electrolitos BiY y BiBa que sobre los procesos que ocurren en la interfase electrodo/electrolito. Por lo tanto fué de nuestro interés, estudiar de una manera global sus propiedades eléctricas; y probablemente a futuro, estos electrolitos puedan formar parte de un dispositivo electroquímico que sirva para bombear oxígeno, como ha sido el caso de la zirconia en la oxidación de etileno³⁾.

El estudio se realiza por medio de una celda del tipo:

Electrodo de oro | electrolito sólido | electrodo de oro

Empleando los métodos:

- A.- De impedancia compleja. Debido a que este método nos puede permitir extraer información acerca de los tipos de procesos (grano, electrodo) que suceden en estos sistemas.
- B.- Aplicando una señal triangular cíclica de voltaje. Para investigar, si es posible la estimación de las reacciones que suceden en la interfase de estos sistemas y tratar de apoyar los dos métodos.

Entre las propiedades que influyen la conductividad en los electrolitos sólidos, los defectos de la red cristalina tienen particular importancia, la cual se manifiesta en la conducción eléctrica, así como en otras propiedades de transporte, esto se debe a que en general un átomo o portador de carga puede moverse sólo cuando encuentra un lugar a dónde ir.

Para los materiales sólidos cristalinos, un cristal con red perfecta es sólo un modelo ideal. En todos los cristales se encuentran imperfecciones de varias clases entre las que destacan los defectos puntuales. Estos defectos son principalmente de dos tipos: presencia de iones intersticiales y vacancias en la red cristalina, denominados tipo Frenkel y Schottky, respectivamente. Los defectos tipo Frenkel se deben al desplazamiento de los iones en la estructura a posiciones intersticiales, y los de tipo Schottky se originan por el movimiento de los iones de su posición en la estructura a la superficie del cristal, creándose con esto vacancias aniónicas o catiónicas. Los dos tipos de defectos se ilustran en la siguiente figura.

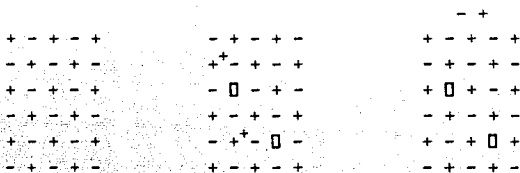


Fig. II.1.- a) Cristal iónico ideal b) Cristal iónico con defectos Frenkel c) Cristal iónico con defectos Schottky

Los electrolitos sólidos usados en esta tesis, tienen como componente mayoritario al óxido de bismuto. El cual debido a sus características estructurales, presenta alta conductividad.

El Bi_2O_3 puro presenta cuatro polimorfos: α , β , γ y δ . Pero solamente la α y la δ son termodinámicamente estables^[5,6] bajo condiciones normales. La forma α es estable abajo de 730°C y tiene una estructura cristalina monoclinica y la fase δ es estable arriba de esta temperatura, y presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc). De acuerdo a Gatow y colaboradores^[6], la estructura cristalina de esta fase pertenece al tipo fluorita incluyendo una gran cantidad de sitios vacantes en la subred iónica de oxígeno y la celda unitaria puede expresarse como $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{O}_2$, donde \square representa una vacancia de oxígeno. Debido a la presencia de estas vacancias intrínsecas estos compuestos exhiben elevada conducción iónica de oxígeno. La fase β con estructura tetragonal y la fase γ con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), se presentan durante la transición de la fase δ a la α , y su rango de aparición no está actualmente muy bien definido, sin embargo estas dos fases no son estables.

La fase α presenta conductividad electrónica mientras que en la fase δ el mecanismo de transporte se debe a iones oxígeno.

La alta concentración de vacancias aniónicas en el $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, que es responsable de su alta conductividad iónica tiene como efecto secundario el que la fase δ no puede ser estable a baja temperatura, sin embargo la adición de óxidos de metales diferentes, puede llevar a la formación de soluciones sólidas (denominada fase δ') y la estabilidad de la fase.

Takahashi y colaboradores^[2,4,7-13] han realizado estudios sobre la conductividad iónica del Bi_2O_3 y han identificado una extensa familia de soluciones sólidas con estructura fcc o romboedral, que pueden formarse cuando el óxido de bismuto reacciona con un óxido di-, tri-, penta- o hexavalente (Y, Ga, V, Nb, Ta y W). Cuando se agregan óxidos de metales trivalentes, como Y_2O_3 , la concentración de vacancias disminuye con respecto al $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ^[8], lo que explica la mayor estabilidad de la solución sólida, que puede ser estable desde temperatura ambiente hasta 800°C . La fase romboedral generalmente

se forma por adición de cationes di y trivalentes de radio relativamente grande tales como: Ca, Sr, Ba, La, etc. Ambas fases han mostrado conducción iónica elevada atribuida a la presencia de vacancias iónicas de oxígeno^[4,8,9,11]

Para los estudios experimentales en este trabajo se han seleccionado dos electrolitos sólidos termodinámicamente estables que presentan alta conductividad.

Se han hecho estudios en los que se han sintetizado y realizado mediciones de la conductividad en el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ^[8] y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ ^[4]. En el $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ se ha encontrado que en un intervalo de composición menor a 10% en mol de Y_2O_3 , se presenta una fase tetragonal; entre 10 y 40% en mol de Y_2O_3 se obtiene una fase fcc tipo fluorita y de 40% en mol de Y_2O_3 en adelante se encontraron fases mezcladas fcc y cúbica centrada en el cuerpo. Se han realizado estudios del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ en el intervalo de composición del 10 al 67% en mol de BaO y los autores reportaron que los patrones de difracción de las muestras conteniendo menos del 20% en mol del BaO, mostraron patrones mezclados de fase monoclinica y romboedral. La fase romboedral se observó entre 20-25% en mol de BaO teniendo la fórmula $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{BaO})_x$. Una nueva fase apareció mezclada con la fase romboedral a más del 28% en mol de BaO. Esta fase se formó con el compuesto $2\text{BaO}\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$, el cual cristalizó con la estructura tipo perovskita.

Infante y colaboradores^[15] han realizado estudios de difracción de rayos X y de neutrones en la solución sólida $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25} = (\text{BiY})$ y han encontrado que presenta una estructura tipo fluorita, la cual presenta una alta concentración de vacancias de oxígeno acompañada de un desorden posicional de aniones y cationes de los sitios fluorita. La mayoría de los oxígenos (78%) están desplazados 0.335 \AA en las direcciones $\langle 100 \rangle$ de las posiciones de fluorita normal, mientras el 22% están desplazados 0.80 \AA en las direcciones $\langle 111 \rangle$. Un desplazamiento más pequeño 0.25 \AA en la dirección $\langle 111 \rangle$ se encuentra para los cationes. Solamente las soluciones sólidas de zirconia estabilizada, con estructura fluorita que contienen concentraciones elevadas de vacancias de oxígeno presentan

desplazamientos similares en la dirección $\langle 100 \rangle$.

Morinaga y colaboradores^[16], han interpretado los resultados de sus estudios cristalográficos en las zirconias estabilizadas, con regiones ordenadas localmente y deformaciones sobre la subred de oxígeno debidas a cambios de este ión, de paralelo a antiparalelo en la direcciones $\langle 100 \rangle$, fig.II.2a. Ellos creen que estos desplazamientos están probablemente relacionados a los movimientos de los oxígenos de las posiciones de la fase fluorita a la tetragonal.

Referente a lo último los autores^[15], examinaron los resultados de la solución con fase δ y la estructura de otras fases del Bi_2O_3 que ya han sido estudiadas^[15,61], encontrando que las transiciones de las fases $\delta \rightarrow \alpha$ y $\delta \rightarrow \gamma$ requieren distorsiones más grandes que la transición $\delta \rightarrow \beta$ que requiere una deformación ligera. Por lo tanto al comparar las posiciones cristalográficas de la fase β tetragonal, determinada por difracción de rayos X y neutrones por Aurivillius y Malmros^[15], los oxígenos ocupan dos posiciones cristalográficas: dos tercios están desplazados en las direcciones $\langle 100 \rangle$ y $\langle 010 \rangle$ de la fluorita denominados O_I y un tercio están desplazados en la dirección $\langle 001 \rangle$ denominados O_{II} . Los cationes están en posiciones ligeramente desplazadas de la dirección $\langle 111 \rangle$ del sitio fluorita. Las vacancias están ordenadas en estructuras tunel en la dirección $\langle 001 \rangle$.

En la fig. II.2b, se muestra el modelo de una red con los desplazamientos de los iones oxígeno en un arreglo cúbico simple y los iones Bismuto ocupando los intersticios en el centro de uno y otro cubo de la fluorita ideal. La semejanza del BiY con la estructura tipo fluorita desaparece comportandose como una estructura $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, en términos de un orden de corto alcance. Por lo tanto, infieren que los desplazamientos observados son precursores de la transición $\delta \rightarrow \beta$. La comparación de los desplazamientos, explica la preferencia del Bi^{+3} para formar poliedros de coordinación BiO_4 , el cuál se encuentra en varios compuestos de bismuto y otros metales con un sólo par inerte de electrones. En estos poliedros se han encontrado distancias Bi-O muy cortas, su coordinación se ilustra en la fig.II.3.

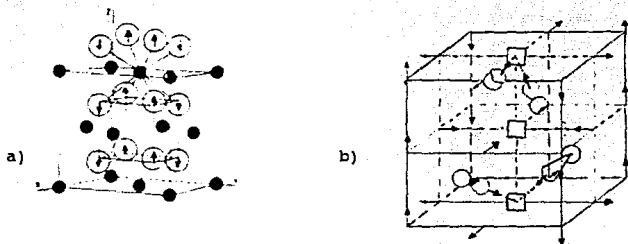


Fig.II.2.- Modelos propuestos de la red tipo fluorita. a) Rearreglo interno de la subred de oxígeno en la zirconia estabilizada, producido por una distorsión periódica de los oxígenos que se desplazan de sus sitios en la fluorita ideal hacia las direcciones de las flechas. Los círculos abiertos son aniones; los cerrados, metales. b) Las vacancias \square se ordenan en la dirección $\langle 001 \rangle$. Se muestran los desplazamientos aniónicos y catiónicos que llevan a la estructura $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Los iones Bi^{+3} y sus pares libres $6s^2$ están sombreados, los desplazamientos de los aniones se representan por flechas.

En el $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, los autores suponen que el poliedro se encuentra en una forma que cuatro poliedros contiguos apunten sus pares de electrones libres de Bi hacia una misma vacancia creando una densidad de carga sobre el sitio vacante, que empuja a los vecinos más cercanos del oxígeno lejos de ella. Este argumento lo apoyan por el pequeño desplazamiento observado sobre $\langle 111 \rangle$ de los cationes hacia la vacancia. Para otras "vacancias no ocupadas", los oxígenos vecinos más próximos se mueven hacia la vacancia. Sin embargo, hacen notar que el papel del ión Y^{+3} y la presencia de una pequeña proporción de oxígenos desplazados en las direcciones $\langle 111 \rangle$, no son todavía claras en esta descripción. En contraste con la zirconia, el ión Y^{+3} en el Bi_2O_3 no produce grandes distorsiones ni afectará el balance de carga local. También puede ser observado que en la estrug

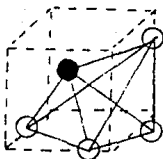


Fig.II.3 Poliedro de coordinación BiO_4 , que resulta del cambio de los oxígenos en las direcciones $\langle 100 \rangle$ de sus posiciones de fluorita cúbica.

tura $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, las vacancias estarán asociadas preferentemente más al ión Bi^{+3} que al ión Y^{+3} . Y han supuesto que el Y^{+3} estabiliza la estructura, porque su configuración electrónica de capa cerrada nos lleva a un ambiente de oxígeno más regular y también por el decremento del volúmen de la celda unitaria, haciéndola más simétrica. De esta manera, la conductividad de oxígeno en el material, el cual depende de la alta polarizabilidad del Bi^{+3} asociada con su par de electrones libres, sólo decrece con el incremento de Ytrio, mientras que la estructura fluorita fcc llega a ser más estable.

Por otro lado, Takahashi y colaboradores realizaron mediciones de conductividad en los sistemas: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ^[8] y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ ^[4] En el primer sistema usaron electrodos de Pt, sus resultados mostraron alta conductividad iónica de oxígeno en el sistema, en especial en la fase fcc. Las gráficas de conductividad contra el inverso de temperatura mostraron que la fase fcc, entre 25 y 43 % en mol de Y_2O_3 , es estable desde temperatura ambiente hasta 800°C , mientras que en el intervalo de composición menor de 25% en mol en Y_2O_3 la conductividad presentó un incremento súbito en el intervalo de temperatura de 580 a 700°C . En el segundo sistema las mediciones se realizaron en el intervalo de 300 a 700°C en pastillas con electrodos de plata. Las muestras conteniendo menos del 20% en mol de BaO mostraron fases mezcladas, en sus experimentos determinaron

que los portadores de carga en la fase monoclinica son electrones, mientras que en la romboedra son iones oxigeno. En muestras del 20 al 25% en mol de Ba, predominó la conducción por oxígeno. En la fase simple romboedra la conductividad iónica decreció con el incremento de contenido de BaO. Las muestras que tenían más del 28% en mol de BaO mostraron conducción de oxígeno en la fase romboedra y conducción electrónica en la fase perovskita. La conductividad electrónica del compuesto $2\text{Ba}\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$ tipo perovskita fué más alta que la conductividad iónica de la fase romboedra, que tenía una gran cantidad de vacancias iónicas. También este sistema presentó un cambio abrupto en la conductividad eléctrica, cuando tiene menos del 33% en mol de BaO. En la fig. II.4 se presentan las gráficas de Arrhenius, de los electrolitos elegidos en este trabajo BiY y del BiBa, realizadas por estos autores.

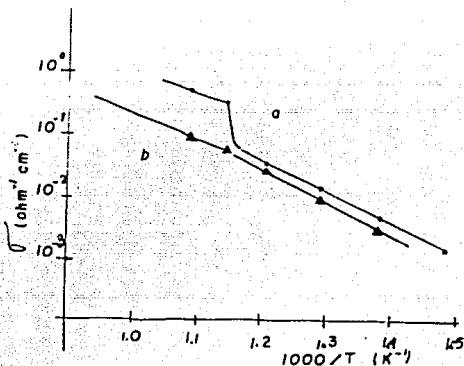


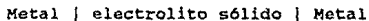
Fig. II.4.- Gráfica de conductividad del grano vs. el inverso de temperatura absoluta: a) BiBa y b) BiY.

Suzuki y colaboradores⁽³⁰⁾ han estudiado el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$, utilizando el método de 4 puntas por corriente directa con

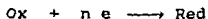
electrodos de plata para obtener las conductividades del grano. Al comparar sus resultados con Takahashi⁽⁴¹⁾, que utilizó el método de dos puntas por corriente alterna, las muestras con 67% y 50% en mol de BaO exhibieron conductividades más altas, mientras que la muestra con 20% en mol fué lo contrario. Estas diferencias las atribuyeron al método utilizado con respecto a los otros autores. Además realizaron mediciones de la resistencia de la interfase electrodo-electrolito por el método de impedancia con dos electrodos de plata obteniendo un desplazamiento resistivo de la impedancia y posteriormente un semicírculo disperso que atribuyen a un proceso difusional.

En los sistemas donde se involucran conductores iónicos (electrolito) y conductores electrónicos (electrodos), no sólo es importante la conductividad iónica del electrolito, debido a que la clase de portadores de carga eléctrica es distinta dentro de cada fase por lo tanto son importantes los procesos que permiten la transferencia de carga en la interfase electrolito/metal o "procesos del electrodo".

Cuando se aplica una corriente eléctrica a través de una celda galvánica⁽³²⁾ del tipo :



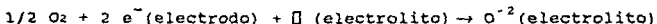
se produce la conducción iónica a través del electrolito y la reacción de transferencia de carga se lleva a cabo en la interfase produciendo una corriente que puede ser medida en los electrodos, en forma elemental esta reacción puede representarse por:



Cuando se establece un potencial suficiente las especies oxidantes Ox, se consumen en la superficie del electrodo (reacción de reducción), por lo que su concentración disminuye en la interfase y aparece un gradiente de concentración, bajo el cual las especies Ox empiezan a difundirse hacia el electrodo. Simultáneamente la concentración de las especies reducidas Red se incrementa y se

difunden lejos del electrodo.

El proceso básico de la reacción de transferencia de carga en los sistemas bajo estudio, involucra al átomo de oxígeno de la fase gaseosa, que adquiere dos electrones del cátodo y se difunde a través del electrolito hacia el ánodo, donde cede los electrones y regresa a la fase gaseosa. El proceso catódico puede ser representado por la siguiente reacción:



Sin embargo, el mecanismo real de la reacción es bastante complicado e involucra un gran número de pasos intermedios, cada uno con cinéticas distintas.

Generalmente se creó que en los electrolitos sólidos conductores de oxígeno la velocidad a la que transcurre la reacción catódica o de reducción, es más lenta que la reacción anódica o de oxidación. Sin embargo argumentos similares han sido aplicados a la reacción anódica¹¹¹.

Cuando se aplica un gradiente de potencial a un sólido, se produce una fuerza sobre las especies cargadas. Esta fuerza puede producir movimiento entre las especies potencialmente móviles dentro de la estructura del sólido. La velocidad máxima que podrá alcanzar una especie portadora de carga depende del equilibrio entre la fuerza generada por el campo eléctrico y la fuerza de oposición producida por la red cristalina.

La relación entre la velocidad terminal y el campo eléctrico aplicado se conoce como movilidad iónica (μ_i)

$$\mu_i = \frac{V_i}{c}$$

donde: V_i = velocidad de la especie i ; y c = campo eléctrico

Siendo esta la propiedad de un sólo ión, si se relaciona ésta con el número de portadores presentes en una mol de iones, se obtendrá la conductividad eléctrica por portador (σ_i).

$$\sigma_i = c/j_i = F |Z_i| \mu_i \rho_i$$

F = cte. de Faraday

Z_i = carga del portador

ρ_i = densidad del portador

J_i = flujo del portador

Si existen varios iones o portadores de carga la conductividad total estará dada por la suma de las conductividades de cada portador.

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i$$

Por otro lado, la dependencia de la conductividad iónica con respecto a la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius [17,18].

$$\sigma = A \exp (-E/RT)$$

Donde E es la energía de activación, R la constante de los gases

T la temperatura absoluta y A contiene varias constantes incluyendo los modos de vibración de los iones potencialmente móviles.

Las medidas de conductividad generalmente se llevan a cabo bajo condiciones de corriente alterna (CA), ésto se debe que a diferencia de un método de corriente directa, en cada ciclo se presenta tanto polarización como despolarización, si la perturbación es pequeña, entonces los efectos de polarización y despolarización se autoeliminan en un ciclo. De los métodos que usan CA, uno muy usado es el método de impedancia compleja que nos permite evaluar los fenómenos electroquímicos y sus interrelaciones en un sistema gracias a la velocidad de respuesta característica de cada fenómeno^[19].

Para electrolitos sólidos, algunos de los fenómenos que se pueden evaluar por el método de impedancia son: transporte iónico del grano, formación de la doble capa en la interfase electrodo-electrolito y reacciones de transferencia de carga^[18, 20-21].

Para medir la impedancia de un sistema, se le aplica un voltaje E , de amplitud E_0 , que varía periódicamente con el tiempo t . En el caso de una onda senoidal de frecuencia angular ω : $E = E_0 \text{ sen } (\omega t)$, donde $\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia. En el dominio de respuesta lineal se obtiene una corriente I , de amplitud I_0 y desfasada un ángulo ϕ con respecto al voltaje: $I = I_0 \text{ sen } (\omega t + \phi)$ que se presenta en la fig.III.1

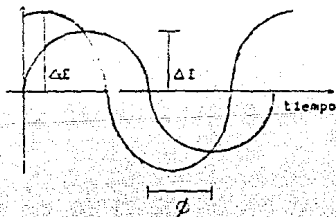


Fig. III.1.- Desfasamiento del voltaje respecto a la corriente.

La relación entre el potencial aplicado y la corriente en el dominio de frecuencia, es conocida como impedancia del sistema y está dada por:

$$Z(\omega) = \frac{\int E(t)}{\int I(t)}$$

donde \int denota la transformada de Fourier definida como:

$$\int E(t) = \int_0^{\infty} e^{-j\omega t} E(t) dt = E(j\omega)$$

donde $j = \sqrt{-1}$.

Cuando no hay proceso de acumulación de energía en el sistema, la diferencia de fase es nula, $\phi = 0^\circ$ y la impedancia es:

$$Z = E_0 / I_0$$

para un estímulo senoidal puro; en este caso la impedancia corresponde a la resistencia óhmica: $Z = R$

La impedancia en general puede representarse como un número complejo⁽²⁰⁾

$$Z^* = Z' - jZ''$$

donde Z' es la parte real que corresponde a la parte "resistiva" o "disipativa", es decir la oposición al flujo de carga por el material y Z'' es la parte imaginaria que corresponde a la "reactividad" relacionada a la capacidad de almacenamiento de carga por el sistema.

El recíproco de la impedancia compleja es la admitancia compleja:

$$Y^* = 1/Z^* = Y' + jY''$$

$$= \frac{Z'}{|Z|^2} + j \frac{Z''}{|Z|^2}$$

que también contiene una parte real y una parte imaginaria. La fig. III.2 muestra los vectores de impedancia y admitancia en el plano

complejo.

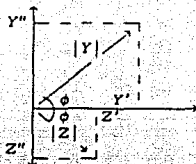
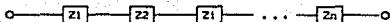


Fig.III.2.- Vectores de impedancia y admitancia en el plano complejo.

Al proyectarse el vector Z y Y en coordenadas polares tenemos:

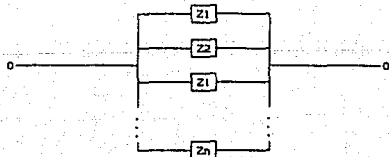
$$\begin{aligned} Z' &= |Z| \cos \phi & Y' &= |Y| \cos \phi \\ Z'' &= |Z| \sin \phi & Y'' &= |Y| \sin \phi \end{aligned}$$

La impedancia total de un sistema de "n" componentes arreglados en serie :



$$Z_T = \sum_{i=1}^n Z_i$$

mientras para un arreglo en paralelo es ^[19,20]:



$$Z_T^{-1} = \sum_{i=1}^n Z_i^{-1}$$

Para interpretar la impedancia de un sistema por medio de circuitos

equivalentes se consideran tres componentes físicos discretos^[19]

Componente	Impedancia
resistor	$Z_r = R$
capacitor	$Z_c = -j/C\omega$
inductor	$Z_L = jL\omega$

Donde R es la resistencia; C , la capacitancia; L , la inductancia y ω la frecuencia angular. El ángulo de desfase (ϕ) es constante para cada uno de estos componentes. Para el resistor $\phi = 0^\circ$, entendiéndose que la corriente está en fase con respecto al voltaje, para un capacitor $\phi = \pi/2$ la corriente está adelantada $\pi/2$ con respecto al voltaje, para un inductor ésta se encuentra retrasada $\pi/2$ respecto al voltaje por lo que $\phi = -\pi/2$.

Ahora, si representamos estos circuitos en el plano de impedancia compleja fig.III.3, la dirección de la flecha nos indica en que dirección aumenta la frecuencia.

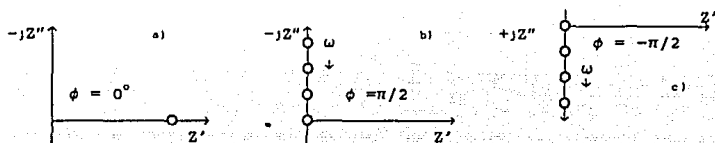


Fig.III.3.- a) Resistor, b) capacitor, c) inductor en el plano de impedancia compleja.

Cuando realizamos alguna combinación de estos circuitos elementales en la figura III.4a, tenemos un circuito de un resistor y capacitor en serie, la parte real es constante $Z' = R$, y la imaginaria depende de la frecuencia $Z'' = 1/(\omega C)$. La función de impedancia total del sistema es:

$$Z^* = R - j/\omega C$$

En la fig.III.4b, tenemos el mismo circuito en paralelo por lo tanto la impedancia total es:

$$Z^* = \frac{1}{\frac{1}{R} + jC\omega} = \frac{R - j R^2 C \omega}{(1 + C^2 R^2 \omega^2)}$$

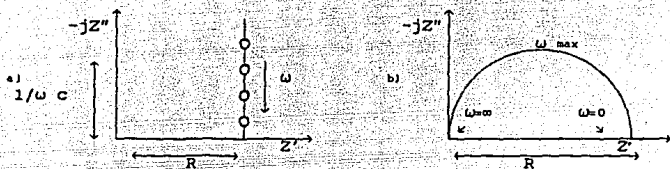


Fig.III.4.- Gráficas en el plano de impedancia de la combinación de un resistor y un capacitor; a) en serie, b) en paralelo.

De la fig.III.4b, se muestra que en el máximo del semicírculo los componentes reales e imaginarios son iguales, introduciendo esto en la función de impedancia queda:

$$R = \frac{1}{C \omega_{max}}$$

Debido que ω_{max} sólo depende de la magnitud de R y C , el semicírculo se caracteriza por la frecuencia en que aparece este proceso. Esta frecuencia está relacionada con el tiempo de relajación, $\tau = RC = 1/\omega_{max}$, por lo que se puede conocer en forma aproximada el tipo de proceso que ocurre dependiendo de la frecuencia característica del semicírculo, puesto que cada proceso tiene un tiempo de relajación propio.

Al ser graficadas las funciones de impedancia de algunos procesos, en el plano complejo, aparecen como semicírculos con su centro abajo del eje real; a este tipo de semicírculos se les llama

dispersos^[21,22] y su función de impedancia puede representarse por la siguiente ecuación:

$$Z = \frac{R}{1 + (j \tau \omega)^\beta}$$

Donde $\tau = RC$, R y C son valores promedios β es el factor de dispersión, y está relacionado con la función de distribución de los tiempos de relajación. La ecuación anterior puede ser deducida a partir de un arreglo en serie de circuitos R-C en paralelo^[22] que se representa en la fig.III.5, con una distribución de valores de RC adecuados.

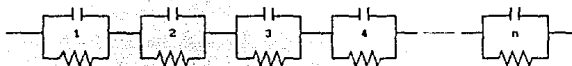


Fig.III.5.- Circuito constituido por una serie de elementos R-C en paralelo.

Si $\beta=1$, la función de distribución de tiempos de relajación es única, como puede observarse cualitativamente en la figura III.6a. Cuando el valor de β disminuye con respecto a la unidad entonces aumenta la dispersión en el sistema y se presenta como una suma de tiempos de relajación y los semicírculos son más dispersos, como se presenta en la figura III.6b.

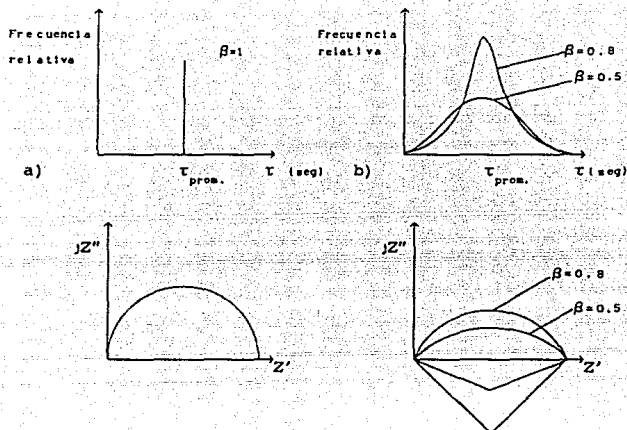


Fig. III.6.- (a) Función de distribución de un circuito con tiempo de relajación único y su impedancia; (b) Función de distribución de tiempos de relajación de un circuito disperso y su impedancia.

De lo anteriormente dicho, el método de impedancia es una herramienta importante para el estudio de las propiedades eléctricas de un sistema de celda sólida (electrolito/electrodos) y sus contribuciones. Por lo tanto si se considerara este sistema con un comportamiento ideal, un modelo que representara su respuesta podría ser la fig. III.7.

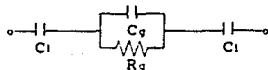


Fig. III.7.- Circuito equivalente de un electrolito sólido

Donde C_1 representa un capacitor en la doble capa eléctrica que se forma entre el electrodo y el electrolito sólido; R_g (resistencia del grano) es la resistencia al paso de los iones y C_g representa la capacitancia del electrolito sólido.

En un sólido policristalino, la región entre los granos del electrolito suele tener características diferentes con respecto al grano, las propiedades de transporte tendrán un valor diferente que denotaremos por R_{fg} ; así mismo, la constante dieléctrica puede variar originando una capacitancia propia de esta frontera, C_{fg} . En algunos casos los efectos de frontera de grano son imperceptibles en las gráficas del plano de impedancia compleja. Cada interfase electrodo-electrolito se representa por C_1 ; si suceden reacciones de transferencia de carga en los electrodos, ésta se puede representar por R_{tc} fig.III.8.

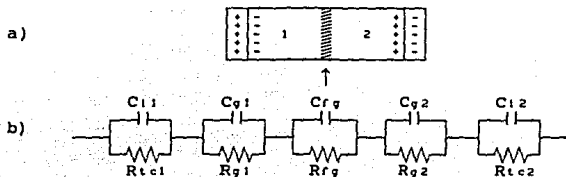


Fig.III.8.- a) Modelo de un policristal con electrodos parcialmente de bloqueo y su respectivo circuito equivalente en b).

En la fig. III.9 tenemos una gráfica de impedancia compleja para el circuito anterior. En donde cada agrupamiento R-C, origina un semicírculo, pero los efectos tanto del grano, como de la frontera de grano e interfase electrodo-electrolito, se suman para cada fenómeno debido a que tienen el mismo tiempo de relajación. Generalmente el primer semicírculo en altas frecuencias es debido al grano, el siguiente a la frontera de grano y posteriormente al proceso del electrodo^[23,24].

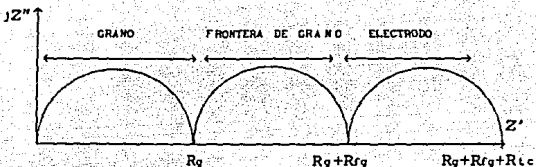


Fig.III.9.- Gráfica de impedancia compleja del circuito anterior.

Para sistemas en donde hay efectos de difusión de especies cargadas, un circuito equivalente, que incluye efectos de difusión de iones, en la interfase se muestra en la fig.III.10⁽²⁵⁾. El elemento adicional conocido como impedancia de Warburg, y representado como W , es una cantidad compleja en la que las partes real e imaginaria son iguales. Esta impedancia es proporcional al recíproco de la raíz cuadrada de la frecuencia ($1/\sqrt{\omega}$). En altas frecuencias, por consiguiente, este término es pequeño y el proceso de difusión solamente se observa en bajas frecuencias. Ésto es, el semicírculo se distorsiona por la impedancia de Warburg (representada por una línea recta a $\pi/4$ para capa de difusión de espesor infinito).

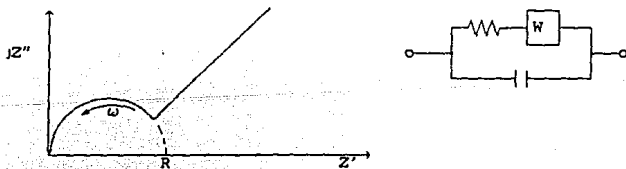


Fig.III.10.- Gráfica de impedancia compleja y circuito equivalente con impedancia de Warburg.

En la realidad se sabe que la resistencia de la celda en corriente directa (CD) es finita. Los efectos de la capa de difusión causan que a baja frecuencia la impedancia interseque el eje real, como se muestra en la fig.III.11.

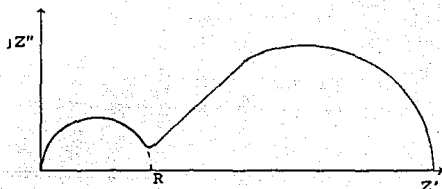


Fig. III.11.- Gráfica de impedancia compleja con capa de difusión de espesor finito.

Formalmente podemos simplificar la descripción de sistemas sólidos considerando los siguientes ejemplos:

A.- Si se considera la fase del electrolito sólido homogénea, la respuesta del grano del electrolito se caracteriza solamente por la contribución de la impedancia resistiva (R). Para este caso los tipos de comportamiento característicos más frecuentemente observados son:

1.- Proceso de electrodo activado.

El proceso del electrodo es controlado por la resistencia de transferencia de carga a través de la capacitancia de la doble capa, la cual nos indica el grado de bloqueo que existe en la interfase electrodo-electrolito. El comportamiento de la impedancia puede ser descrito con el circuito equivalente de la fig.III.12a.

2.- Procesos de electrodo de bloqueo.

En este caso la impedancia interfacial es principalmente

determinada por la capacitancia de la doble capa (C_{dc}). El proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito, ocurre con gran dificultad lo que origina una pequeña fuga de corriente que se toma en cuenta por una resistencia de gran valor (R_{tc}), en paralelo con la capacitancia. El circuito equivalente y el diagrama experimental de impedancia característico para este caso se muestra en la fig.III.12b.

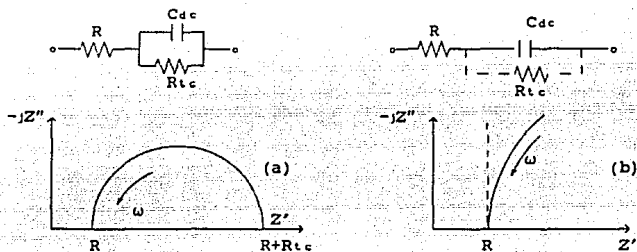


Fig.III.12.- Algunos tipos de comportamiento de impedancia de sistemas sólidos: a) la resistencia de transferencia de carga tiende a un valor finito y b) a un valor infinito.

3.- Proceso del electrodo controlado por la difusión.

En este caso, los procesos del electrodo son controlados por la difusión de iones o moléculas cerca del origen de la interfase electrodo-electrolito, y su comportamiento está descrito por una impedancia de Warburg como se representa en la figura III.13.

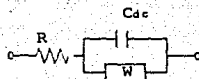
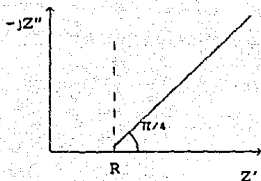


Fig.III.13.- Comportamiento de impedancia en un sistema sólido controlado por la difusión.

B.- La mayoría de los estudios experimentales con electrolitos sólidos involucran muestras preparadas a partir de polvos comprimidos, cerámicas o sólidos fundidos. El volumen de la muestra no puede comportarse simplemente como un resistor, y puede mostrar un comportamiento de impedancia dependiente de la frecuencia y la presencia de fronteras de grano origina el segundo semicírculo y si el proceso del electrodo está controlado por la difusión, entonces la impedancia de la celda es como se representa en la fig.III.14.

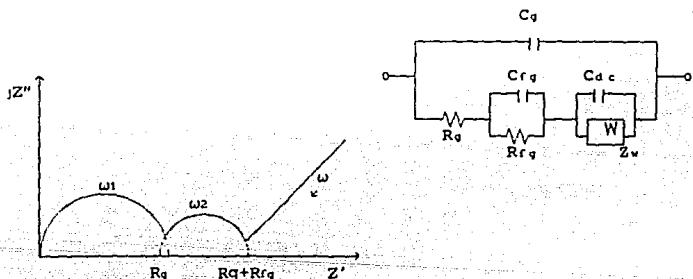


Fig.III. 14.- Gráfica de impedancia compleja de una celda con proceso de difusión en el electrodo.

Por lo tanto, se puede suponer un circuito cuya respuesta de impedancia se comporte de manera similar a la celda. El análisis del circuito aporta datos esenciales, sobre el comportamiento del sistema. Sin embargo no se puede asegurar que existe sólo un circuito equivalente que represente el comportamiento electroquímico de un sistema de celda sólida. Algunas configuraciones serán más adecuadas que otras para interpretar cierto tipo de fenómenos.

En la preparación de los electrolitos se utilizaron los siguientes reactivos y materiales.

Reactivos: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$ (May & Baker LTD Dagenham England), BaCO_3 (Hopkin & William LTD. England), Y_2O_3 (Alfa Products; 99.99% de pureza), acetona 99% de pureza. Estos reactivos fueron analizados por Difracción de Rayos X.

Materiales: mortero de ágata, lámina de oro.

Equipo: Mufla Lindberg 51844 CTL ; Evaporador Edwards G-306; Difractómetro de rayos X marca Shimadzu modelo XD-3A, radiación $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ voltaje 30 kv y corriente 30 mA.

Las mediciones eléctricas se realizaron con el siguiente equipo:

Analizador de respuesta de frecuencia, Solartron Serie 1250, (ARF 1250); Interfase electroquímica Solartron modelo 1286; Impresora Enteia 180; Horno eléctrico no inductivo; controlador de temperatura Valco Instruments Company Inc. ($\pm 2^\circ\text{C}$) y la celda electroquímica constituida por el electrolito sólido y sus electrodos.

Los análisis térmicos diferenciales se realizaron en un Termoanalizador Dupont Mod. 990 con celda 1200 y las siguientes condiciones experimentales: cápsula de Al_2O_3 con tapa, atmósfera de aire, rapidez de calentamiento $10^\circ\text{C} / \text{min}$. y de referencia Al_2O_3 , en un intervalo de temperatura de $100\text{-}850^\circ\text{C}$.

IV a) PREPARACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LOS ELECTROLITOS.

El óxido de bismuto fué obtenido por descomposición térmica del subcarbonato de bismuto a 750°C obteniéndose un óxido de color amarillo, el cual se identificó por difracción de rayos X.

El compuesto $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{.25}$, (BiY), se prepara de la

siguiente manera:

Ambos óxidos se precalentaron durante tres horas. Las cantidades estequiométricas de 75% en mol de Bi_2O_3 y 25% en mol de óxido de ytrio fueron mezcladas en un mortero de ágata, adicionando acetona para su completa homogenización.

En el caso del compuesto $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{.80}(\text{BaO})_{.20}$, (BiBa) , se descompuso el carbonato de bario y se hizo reaccionar con el óxido de Bismuto durante cinco horas a 650°C , calculando las cantidades estequiométricas correspondientes a la composición deseada, cuyos componentes fueron previamente mezclados con la ayuda de acetona en un mortero de ágata.

Siguiendo el mismo procedimiento para las dos mezclas, éstas se colocan en crisoles de oro durante 12 horas a una temperatura de $700 \pm 20^\circ\text{C}$, dando color amarillo en las dos muestras.

Los polvos preparados se compactan a una presión de 5 tons/cm^2 , para formar pastillas que se sinterizan a una temperatura de 720°C durante diez horas. Las estructuras de los compuestos fueron identificados con difracción de rayos X por el método de polvos. La muestra del $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{.25}$ fué comparable con los datos reportados con la ficha No. 33-223 del Joint Committee on Powder Diffraction Standards, que corresponde a un sistema cúbico, en el caso de la muestra de $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{.80}(\text{BaO})_{.20}$ sus datos son comparables con la ficha No. 32-109, el cual corresponde a un sistema hexagonal (romboedro). Sus patrones de difracción se presentan en la figura IV.1.

El análisis térmico diferencial del BiBa , se muestra en la fig. IV.2, durante el calentamiento presenta dos picos endotérmicos a 575°C y 770°C , el primero se le ha atribuido a un rearrreglo de los átomos en la red cristalina, en la fase hexagonal^[4] y el segundo a la fusión, que coincide con lo que señala el diagrama de fases de este sistema^[26], durante el enfriamiento se presentan estos picos a 525°C y 730°C respectivamente. El BiY no presenta ningún cambio.

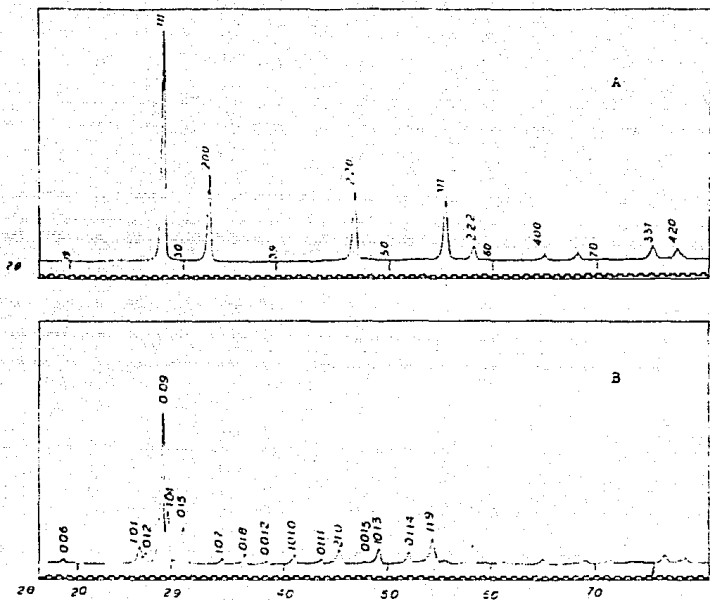


Fig. IV.1.- Patrones de difracción de rayos X de los electrolitos A) Bi_2O_3 con 25% mol de Y_2O_3 , B) Bi_2O_3 con 20% mol de BaO .

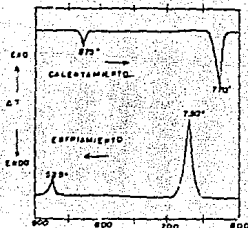


Fig.IV.2. Análisis térmico diferencial del electrolito BiBa.

IV b) MEDICIONES DE IMPEDANCIA.

Se evaporó oro en ambos lados de las pastillas sinterizadas, que sirvieron de electrodos, y el contacto fué mediante presión, entre los electrodos y los alambres de platino conectados al aparato. Para efectuar las mediciones de impedancia, las pastillas se colocaron dentro de un horno. El diagrama de conexiones del electrolito, la interfase y el Analizador de Respuesta de Frecuencia, se muestra en la Fig.IV.3 donde CE es el contraelectrodo, ET el electrodo de trabajo, y ER₁, ER₂ son los electrodos de referencia.

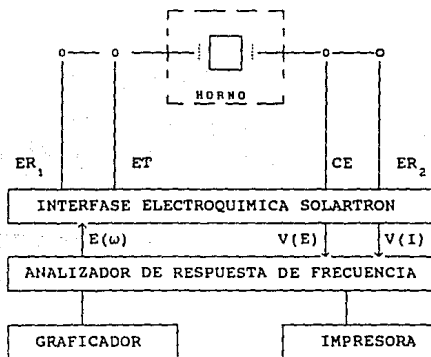


Fig.IV.3.- Diagrama de conexión del sistema de celda sólida.

Las medidas de conductividad por CA se realizaron a presión atmosférica, en el intervalo de frecuencia de 65454 Hz a 10 mHz, y una amplitud de voltaje de 10 mv, realizando diez medidas por década. Se verificaron y eliminaron las corrientes parásitas debidas a los cables en la región de temperatura de 300-600°C para el electrolito de BiBa y para BiY en el intervalo de 350-800 °C. Las mediciones se llevaron a cabo con intervalos de temperatura de 50°C.

Los datos que proporciona el analizador de respuesta de frecuencia deben multiplicarse por la resistencia de referencia (R_{ref}), para obtener la impedancia experimental, debido a que la interfase electroquímica envía una señal que es proporcional a la corriente, de acuerdo a la ley de Ohm, de esta forma la impedancia que calcula el aparato es:

$$Z_{ARF} = [\delta V(E)] / [\delta V(I)] = [\delta E] / [\delta R_{ref} * I] = [\delta E] / [R_{ref} \delta I]$$

La impedancia experimental del sistema estará dada por:

$$Z = R_{ref} * Z_{ARF} = R_{ref} * [\delta E] / [R_{ref} \delta I] = [\delta E] / [\delta I]$$

donde: Z_{ARF} = impedancia evaluada por el analizador de respuesta de frecuencia;

δ = transformada de fourier;

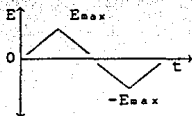
$V(E)$ y $V(I)$ = voltajes originados por el potencial y la corriente impuestos al sistema.

Por otro lado, los valores del espesor de las pastillas de los electrolitos son: 0.285 cm para BiY y 0.275 para BiBa y el área del electrodo es 0.31 cm² para cada uno de los dos electrolitos.

IV c) MEDICIONES DE BARRIDO CORRIENTE-VOLTAJE.

Con el mismo arreglo experimental utilizado en las mediciones de impedancia, (fig.IV.3), se realizaron barridos cíclicos triangulares de potencial desde E_{max} hasta $-E_{max}$. El ciclo básico, realizado en

un tiempo t , repetido n veces hasta alcanzar el equilibrio es el siguiente:



Para delimitar el intervalo de potencial, adecuado para los barridos triangulares de potencial, se efectuó un barrido preliminar de -1 a $+1$ volts sobre el electrolito BiBa a la temperatura de 45°C . Las curvas corriente-voltaje resultantes, fig. IV.4, muestran claramente el proceso de electrólisis. La pastilla sólo toleró dos ciclos en este intervalo de potencial, al tercer ciclo la pastilla fué destruida. Para evitar la electrólisis, se redujo el intervalo sucesivamente, hasta que se encontró el intervalo de -100 mv a $+100$ mv, en donde sólo se observó el fenómeno de transporte y no la degradación del material. En estos barridos se utilizaron las muestras empleadas en impedancia y el mismo intervalo de temperaturas, utilizando las siguientes velocidades de barrido: a) 25 mv/seg b) 4 mv/seg y c) 0.5 mv/seg.

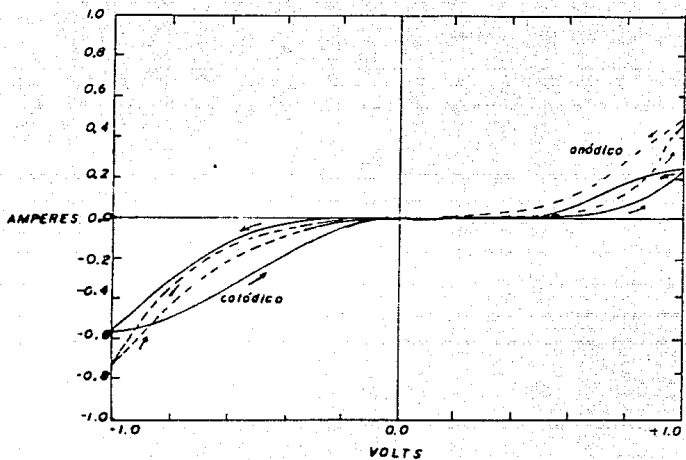


Fig. IV.4.- Curva corriente-voltaje a 450°C en un intervalo de -1 volt a +1 volt; (—) primer ciclo, (- - -) segundo ciclo.

Va.-Análisis de impedancia y admitancia compleja para el electrolito BiY.

Para obtener los parámetros eléctricos de los electrolitos, se utilizaron gráficas de impedancia y admitancia, mismas que se muestran a continuación, junto con los comentarios que se juzgan pertinentes.

En las figuras V.1 y V.2, se presentan las impedancias del BiY a temperaturas de 350°C y 400°C. En altas frecuencias se observa un semicírculo y a bajas frecuencias una línea recta con pendiente de 36 grados. De acuerdo a las capacitancias calculadas aproximadamente 10^{-11} F, (tabla I), el semicírculo puede ser atribuido al grano del electrolito. Las capacitancias fueron calculadas estableciendo que para el semicírculo, $C_g = 1/(R_g \omega_{max})$, donde ω_{max} es la frecuencia de su máximo en el eje imaginario y R_g es la longitud de la base sobre el eje real. La intersección en altas frecuencias del semicírculo con el eje real se encuentra desplazada respecto al origen lo que puede ser relacionado con una resistencia de desplazamiento R_d . La línea recta, debido a su tendencia y a la región de frecuencia donde se encuentra, representa un proceso de difusión en la interfase, semejante al de la impedancia de Warburg^[20,25], cuya resistencia total denominaremos resistencia de la interfase, R_i .

En el plano de admitancia compleja (Y'' vs y'), fig. V.3, correspondientes a las figuras V.1 y V.2, se observa una línea recta en altas frecuencias, atribuida a un circuito R-C en paralelo debido al grano y un semicírculo disperso a bajas frecuencias debido a la difusión.

En la fig.V.4, a la temperatura de 450°C, ya no puede delimitarse el semicírculo del grano; éste se va desplazando a regiones de frecuencia más alta, con el aumento de la temperatura. A 500°C ya no es observado; es de suponerse que su resistencia se manifieste sumada con la resistencia de desplazamiento. Solamente se

observa el proceso del electrodo con pendiente de 40° , que tiende a intersectar el eje real, el cual puede ser modelado como una impedancia de Warburg a capa finita. El mismo comportamiento se presenta a 550°C y 600°C , fig. V.5. En la fig. V.6 se realiza un aumento en la región de frecuencias altas, de la gráfica de impedancia a la temperatura de 550°C , con el objeto de observar la tendencia de un pequeño semicírculo acoplado con el de difusión; que podríamos asignar a la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}), en paralelo con la capacitancia de la doble capa. Obsérvese que su acoplamiento es mayor, al aumentar la temperatura; figuras V.7 y V.9, que corresponden a las temperaturas de 650° y 700°C , 750°C y 800°C , respectivamente, esto se corrobora a frecuencias altas, fig. V.8, correspondiente a 700°C . En la misma región de frecuencia, se observa la tendencia de este semicírculo, acoplado con la impedancia de Warburg en la gráfica de admitancia a 750°C y 800°C , fig. V.10.

Otro tipo de representaciones de los datos de impedancia compleja que suele ser usada por otros investigadores son las gráficas de Z'' y Z' vs. $\log_{10}\omega$, las cuales presentamos para el BiY en la fig. V.11. A 350°C , en frecuencias altas observamos la intersección del pico llamado de Debye de la parte imaginaria (Z'') con la parte real (Z'), este tipo de gráficas es característica para electrolitos sólidos ideales que presentan un circuito R-C en paralelo^[27].

Como puede deducirse de la ecuación de impedancia de un circuito RC, la frecuencia angular (ω) del pico presente en la gráfica de Z'' vs $\log(\omega)$ y el del máximo del semicírculo de la gráfica Z'' vs Z' coinciden. Así mismo la altura del pico de Debye, se indica con la letra a gráfica no.1 (fig.V.11), proporciona el valor de la resistencia del grano entre dos, de esta forma se puede obtener la misma información, que del plano complejo. Utilizando este procedimiento se obtuvo el mismo valor de resistencia del grano reportado. A bajas frecuencias el proceso del electrodo se empieza a observar otro pico de Debye a 400°C y 500°C , letra b gráfica no.2 y 3, pero el primer pico debido al grano ya no se observa a partir de los 500°C .

En las temperaturas a 650°C y 800°C gráfica no.4 y 5 (fig.V.11) se observa que la parte real Z' no intersecta con el pico Z'', debido al desplazamiento causado por R₂ + R₇. En la gráfica no.6 (fig.V.11) Z' vs. log ω a la temperatura de 800°C, el pico de Debye se observa que no es simétrico como en un circuito R-C en paralelo, ya que presenta un comportamiento diferente a altas frecuencias, que podría ser por la presencia de la resistencia de transferencia de carga, acoplado con la doble capa (C_{dc}).

Para los cálculos de la impedancia interfacial se realizaron de la misma manera que la del grano, y se utilizó la fórmula de impedancia para un sistema disperso R-C en paralelo^[22], para el cálculo de β, mediante la ecuación:

$$\beta = \frac{2}{\pi} \arcsin \left[\frac{(R_i / |Z_{max}|)}{(R_i^2 / [4 \cdot |Z_{max}|^2] + 1)} \right]$$

Donde R_i es la resistencia de la interfase y Z_{max} es el valor máximo de la impedancia imaginaria en el semicírculo de la interfase. Por lo tanto a partir de los datos experimentales se han extraído los resultados que se muestran en la tabla I. Los valores de β son menores que la unidad, lo cual nos indica la dispersión del semicírculo de la interfase, y los valores de la capacitancia del orden de 10⁻⁵F la polarización en esta interfase.

En la fig. V.12 se presenta la gráfica de conductividad del electrodo (σ_e) en función del recíproco de la temperatura, siguiendo un comportamiento lineal, cuya pendiente se obtiene la energía de activación con un valor de 120.606 KJ/mol (1.25 ev). Los datos son calculados de la fórmula

$$\sigma_e = \frac{2}{A R_i}$$

donde A = área del electrodo de la interfase electrodo-electrolito, R_i = la resistencia de la interfase.

TABLA I Parámetros estimados de los datos experimentales del BiY.

Temperatura(°C)	R_g (Ω)	C_g ($10^{-11}F$)	R_i (Ω)	ω_{max} (Rad/s)	C_i ($10^{-5}F$)	β
350	411856	1.73	$1.77 \cdot 10^6$	140479.3^a	—	
400	104771	1.79	317035	532116.2^a	—	
450	—	—	—	—	—	
500	—	—	19253	0.3640^b	14.2	0.63
550	—	—	5802	2.24^b	7.66	0.66
600	—	—	2203	8.28^b	5.48	0.69
650	—	—	1003	25.18^b	3.96	0.71
700	—	—	385	84.16^b	3.08	0.76
750	—	—	180.36	120^b	4.62	0.74
800	—	—	99.15	162.95^b	6.19	0.75

^a Valor correspondiente al grano y ^b la interfase.

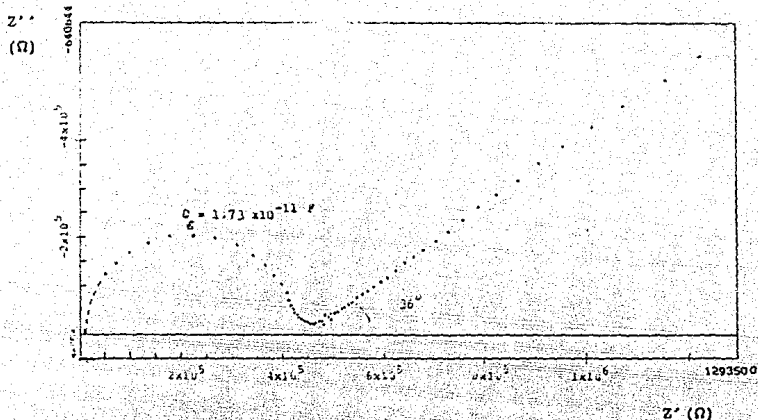


Fig. V.1.- Gráfica de impedancia compleja del electrolito BiY a la temperatura de 350°C.

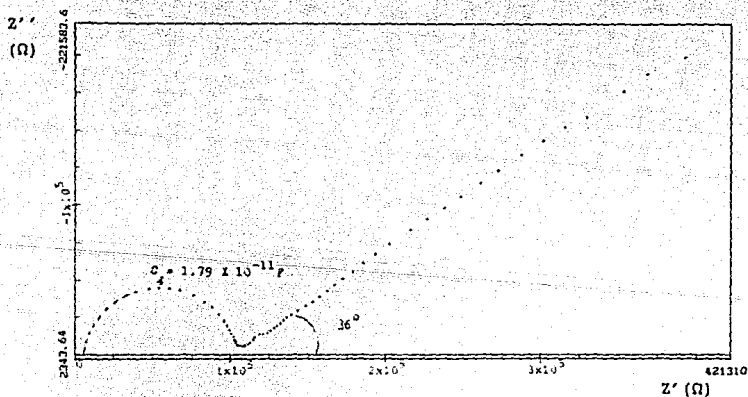


Fig. V.2.- Gráfica de impedancia compleja del electrolito BiY a la temperatura de 400°C.

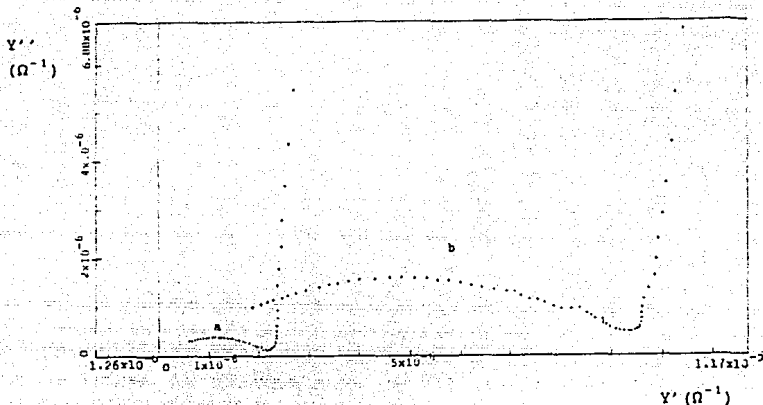


Fig. V.3.- Gráfica de admitancia compleja del electrolito BiY a las temperaturas: a) 350°C y b) 400°C.

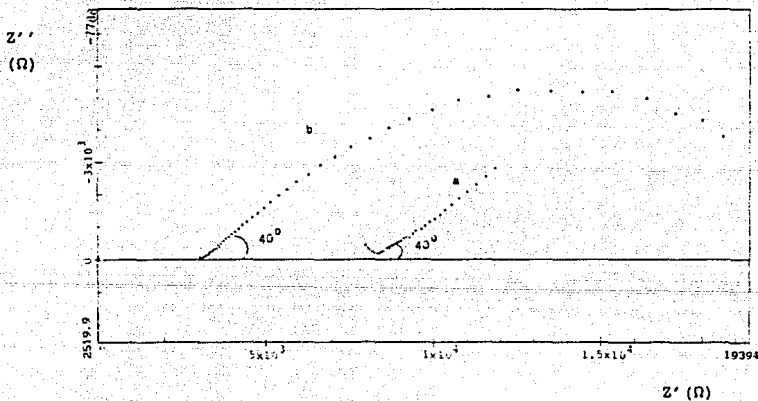


Fig. V.4.- Gráfica de impedancia compleja del electrolito BiY a las temperaturas: a) 450°C y b) 500°C.

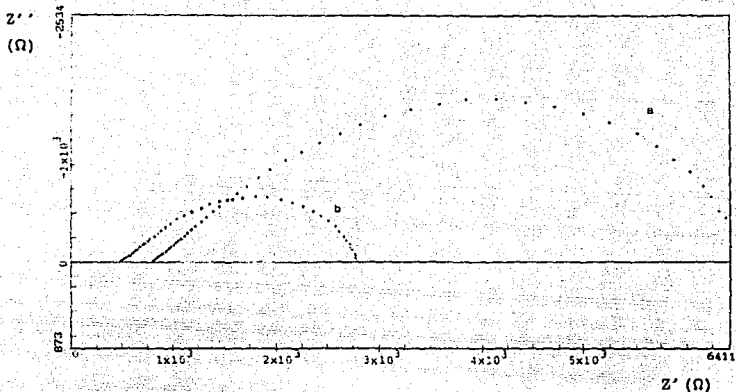


Fig. V.5.- Gráfica de impedancia compleja del electrolito BiV a las temperaturas: a) 550°C y b) 600°C.

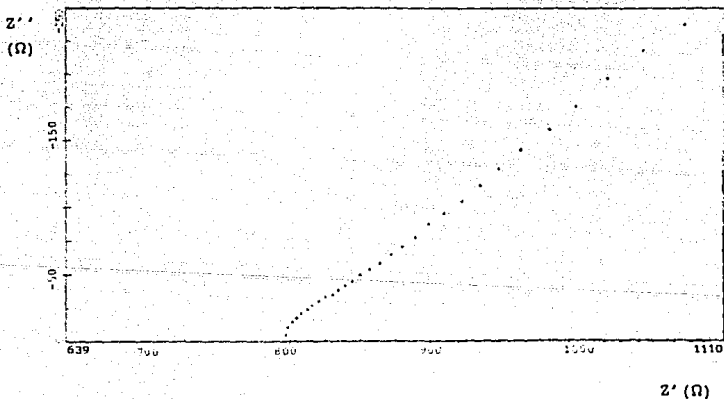


Fig. V.6.- Aumento de la gráfica de impedancia compleja en la región de alta frecuencia del BiV a 400°C.

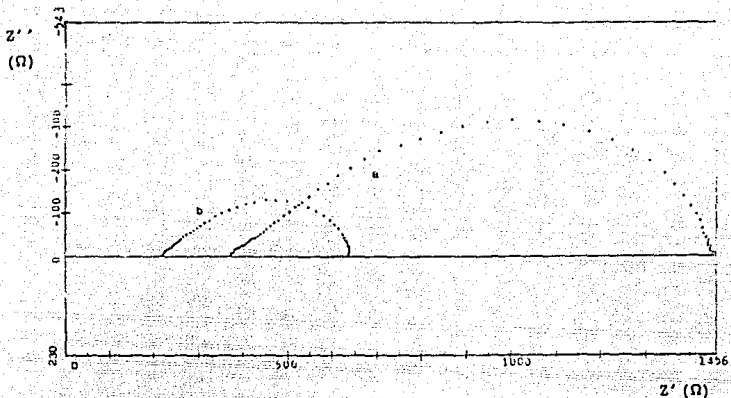


Fig. V.7.- Gráfica de impedancia compleja del electrolito BiY a las temperaturas: a) 650°C y b) 700°C.

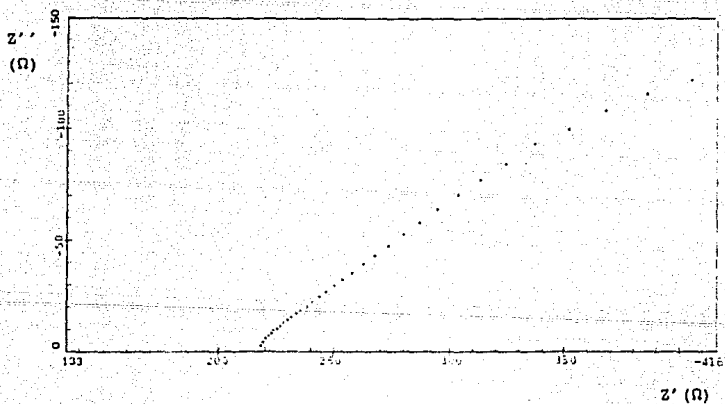


Fig. V.8.- Aumento de la gráfica de impedancia compleja en la región de alta frecuencia del BiY a 700°C.

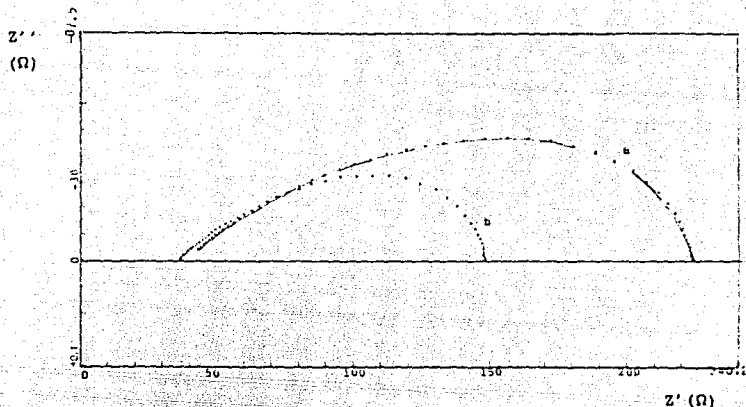


Fig. V.9.- Gráfica de impedancia compleja del electrolito BiV a las temperaturas: a) 750°C y b) 800°C

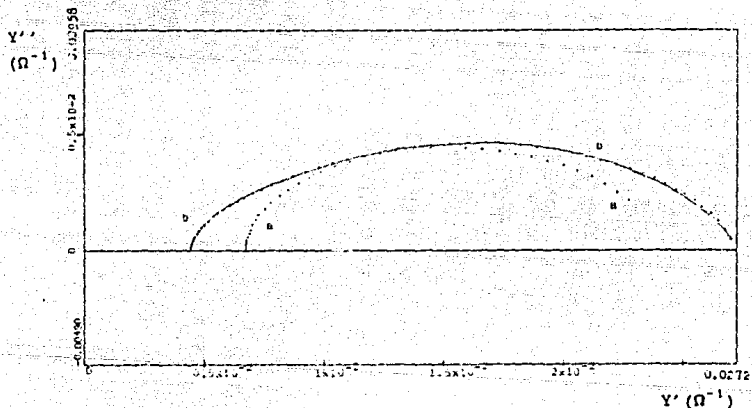


Fig. V.10.- Gráfica de admitancia compleja del electrolito BiV a las temperaturas: a) 750°C y b) 800°C.

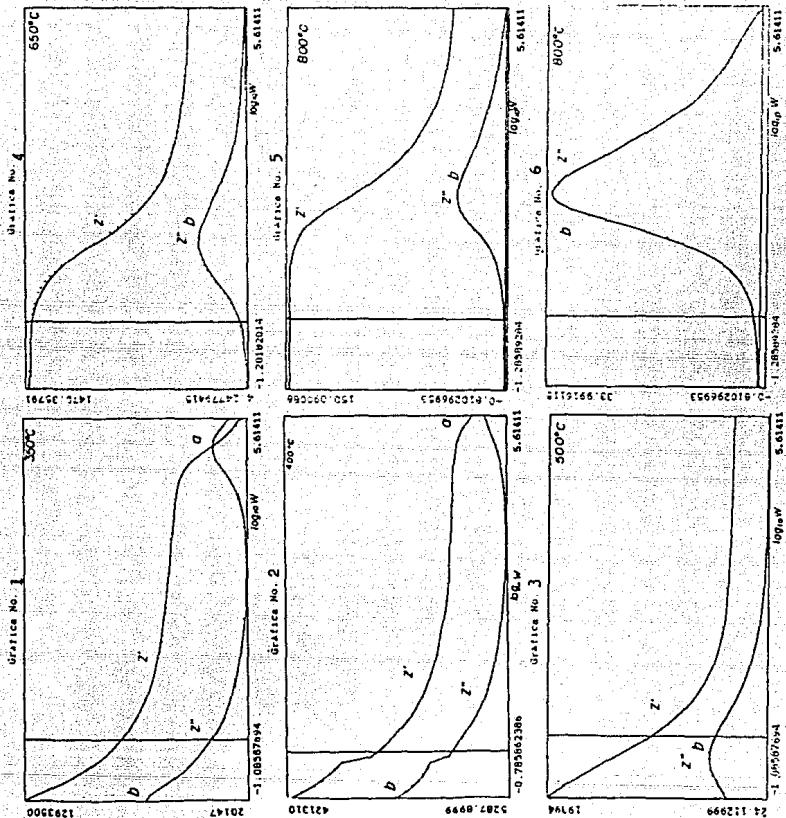


Fig. V.11.- Gráficas de impedancia Z' y Z'' contra $\log_{10} \omega$ del BiY a diferentes temperaturas.

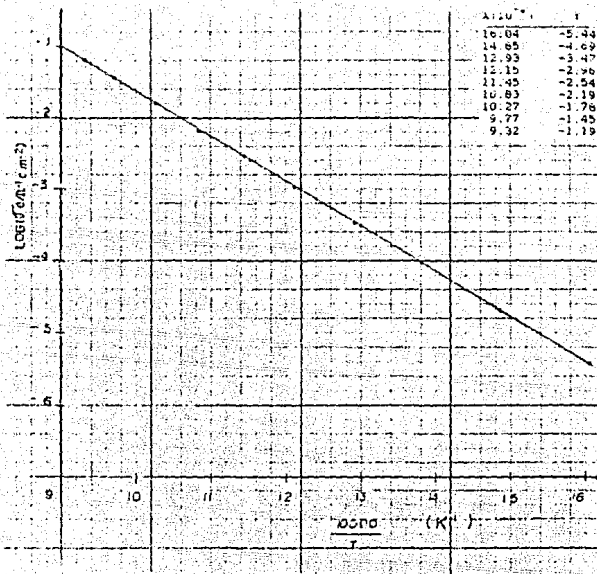


Fig. V.12.- Conductividad del electrodo del BiY contra el inverso de temperatura absoluta.

Vb.- Análisis de las gráficas de impedancia y admitancia compleja para el electrolito de BiBa.

En la figura V.13 se muestra la impedancia a 300°C, en altas frecuencias se observa la tendencia de un semicírculo desplazado del origen, el desplazamiento se atribuye a una resistencia R_s , y el semicírculo al grano, debido a su valor de capacitancia, 6.66×10^{-11} F. Posteriormente un lazo inductivo R_i-L acoplado con la tendencia de una línea recta con un ángulo aproximado de cuarenta y cinco grados. Se verificó que la inductancia no proviniera de una contribución del aparato. El proceso lineal se atribuyó al electrodo, y es semejante a una impedancia de Warburg.

A partir de la temperatura de 350°C, figura V.14, se observa el lazo inductivo y la tendencia de la línea. A 400°C, el proceso inductivo se observa como una línea, y el proceso del electrodo sigue la misma tendencia de las temperaturas anteriores con pendientes de cuarenta y treinta y cuatro grados. El semicírculo relacionado al grano y el lazo inductivo no pueden delimitarse ya que se desplazan a más alta frecuencia. En la figura V.15 se muestran las gráficas de admitancia de estas temperaturas las cuales presentan la inductancia en alta frecuencia y el arco circular del proceso del electrodo.

La impedancia a 450°C, 500°C, y 550°C, figuras V.16 a V.18 respectivamente se observa la inductancia, y posteriormente la tendencia de un pequeño arco circular el cual es atribuido a la resistencia de transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa, acoplada con la impedancia de Warburg. A 550°C y 600°C figuras V.18 y V.19, se observa que la impedancia de Warburg tiende a capa finita como un círculo muy disperso, con su centro muy abajo del eje real (aproximadamente 50 grados), esto se comprueba con los valores de β , 0.44 y 0.48 además el pequeño arco circular no se puede distinguir a 600°C, lo que nos puede indicar que es mayor el grado de acoplamiento con la impedancia de Warburg, la cual tiene valores de capacitancia del orden de 10^{-7} F en estas temperaturas (tabla II).

En la fig.V.20, se muestra la parte imaginaria Z'' vs. $\log_{10}\omega$ a

300°C. En altas frecuencias la tendencia del pico de Debye (letra a) con un valor de 7333 Ω , debido al grano, posteriormente sigue la inductancia (letra b), de la cual se realiza un aumento en esta región de frecuencia, donde se observa un pico de Debye, e inmediatamente el proceso del electrodo (letra c).

En la figura V.21 y V.22 se presenta este tipo de gráficas a 550°C y 600°C respectivamente. En la zona del proceso del electrodo se observan dos picos a 550°C, uno de ellos a una frecuencia de 13.32 Hz y otro a 3.26×10^{-2} Hz. En 600°C ya no se observa el pico de más alta frecuencia y sólo se manifiesta el pico ancho a una frecuencia de 20.56×10^{-2} Hz, el primer pico en esta zona se encuentra en la región de frecuencia del semicírculo debido a la R_{ct} en paralelo con la C_{dl} en la gráfica de Z' vs. Z'' y el segundo a la impedancia de Warburg.

TABLA II.- Parámetros eléctricos para el electrolito de BiBa.

TEMP. (°C)	R_g (Ω)	ω_{max} (Rad/s)	C_g (F)	R_1 (Ω)	C_1 (10^{-3} F)	β	R_2 (Ω)	L (10^{-3} H)
300	14666.7 ^a	1023293 ^a	6.6×10^{-11} ^a	236651			393	3.80
350				81299			59.5	4.57
400				45975				
450				20275				
500				2198				
550		0.2048 ^b		675	7.23	0.40		
600		1.1571 ^b		230	3.76	0.48		

^a Valores correspondientes al grano y ^b correspondientes a la interfase

En la fig. V.23 se presenta la gráfica de conductividad del electrodo (σ_e) del BiBa contra el inverso de la temperatura absoluta, en la cual se observa un salto en la conductividad entre 500 y 550°C con energías de activación: $E_1 = 52.262$ KJ/mol (0.54 ev) a $< 550^\circ\text{C}$ y $E_2 = 128.586$ KJ/mol (1.33 ev) de 550°C en adelante.

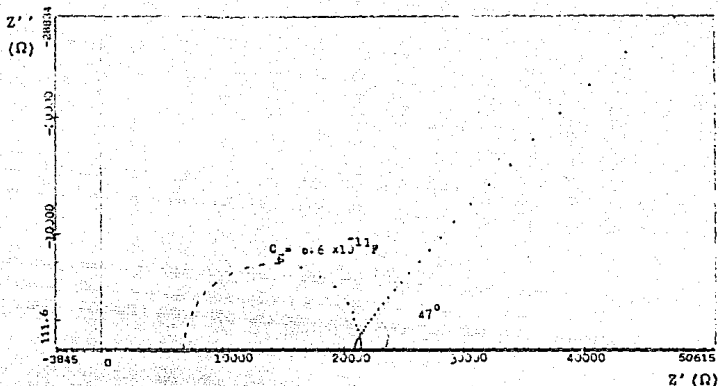


Fig. V.13.- Gráfica de impedancia compleja del electrolito BiBa a 300°C.

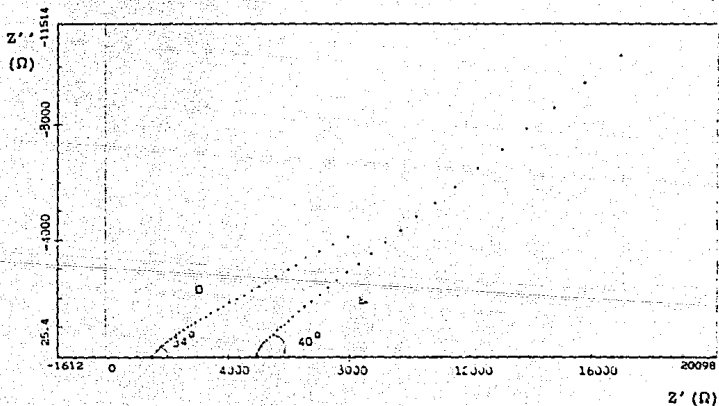


Fig. V.14.- Gráfica de impedancia compleja del electrolito BiBa a) 350 y b) 400°C.

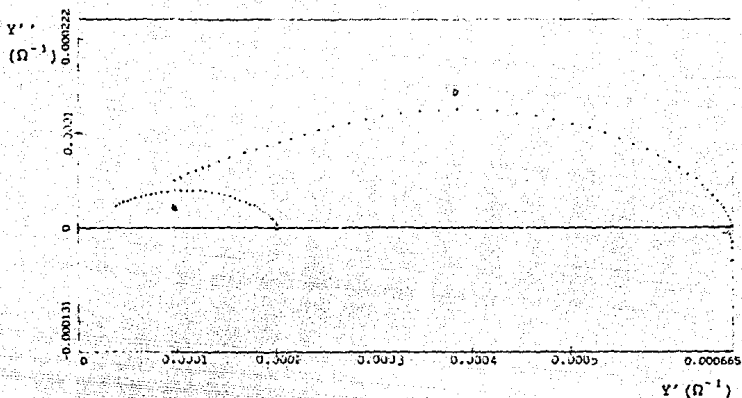


Fig. V.15.- Gráfica de admitancia compleja del electrolito BiBa a las temperaturas de 350°C y 400°C.

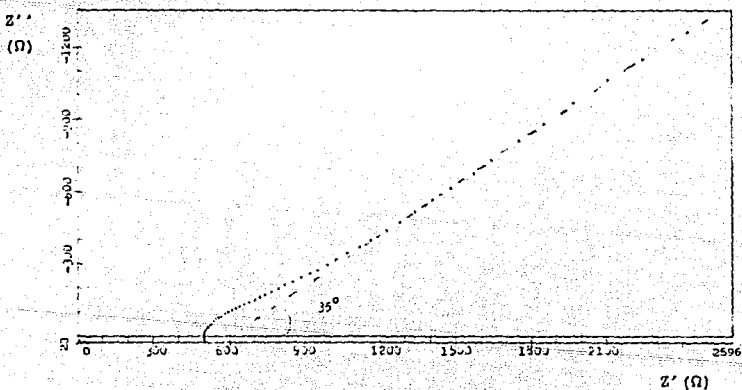


Fig. V.16.- Gráfica de impedancia compleja del electrolito BiBa a 450°C.

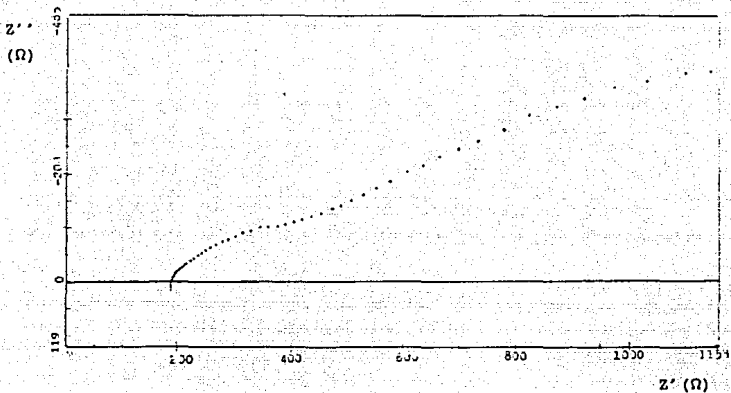


Fig. V.17.- Gráfica de impedancia compleja del electrolito BiBa a 500°C.

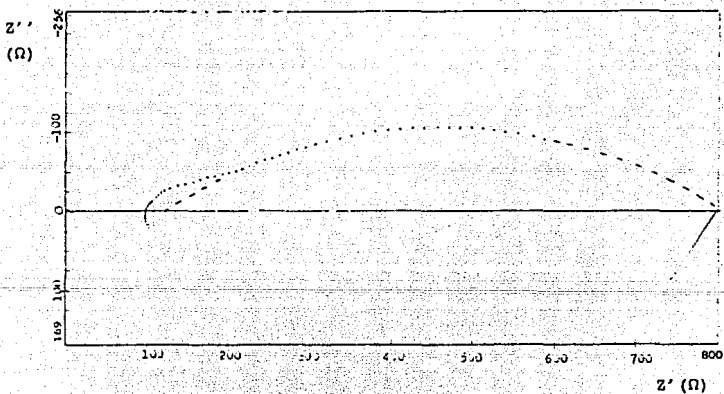


Fig. V.18.-Gráfica de impedancia compleja del electrolito BiBa a 550°C.

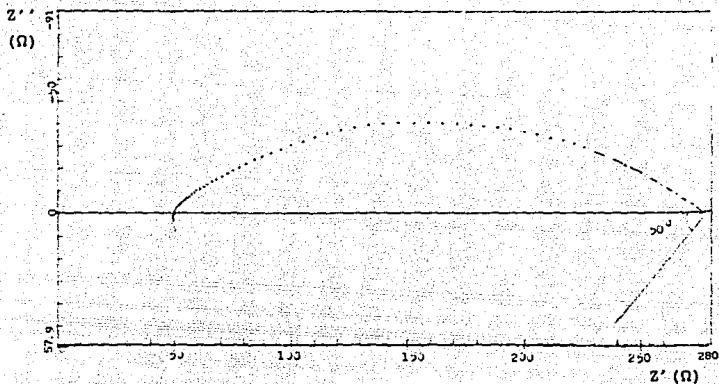


Fig. V.19.-Gráfica de impedancia compleja del electrolito BiBa a 600°C.

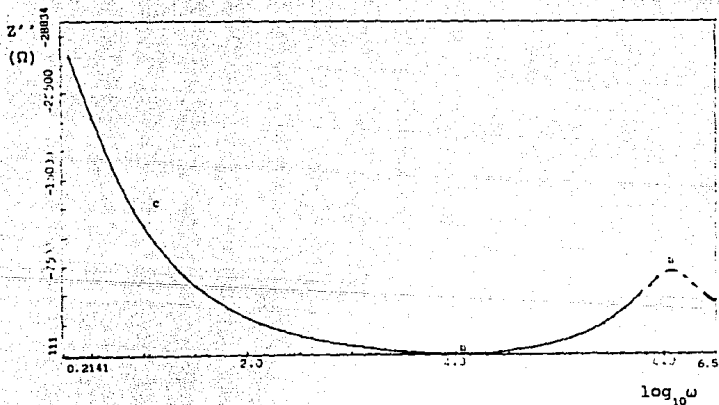


Fig. V.20.- Gráfica de impedancia imaginaria vs $\log_{10} \omega$ del electrolito BiBa a 300°C.

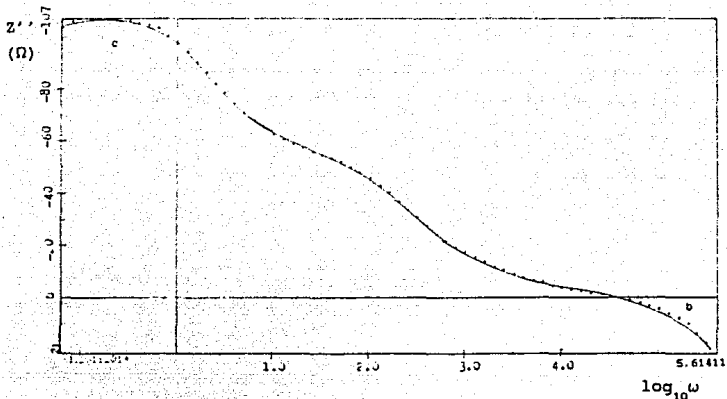


Fig. V.21.- Gráfica de impedancia imaginaria vs $\log_{10} \omega$ del electrolito BiBa a 550°C.

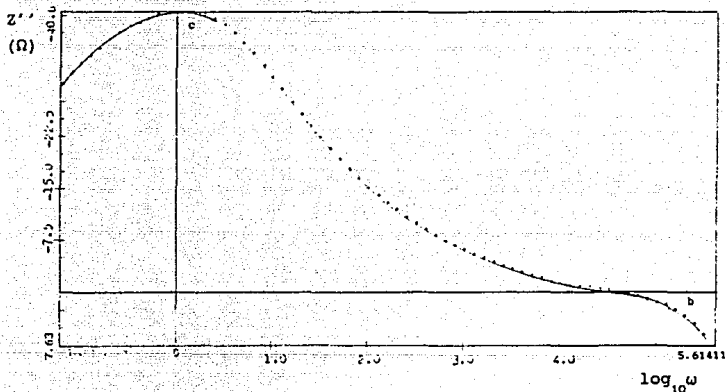


Fig. V.22.- Gráfica de impedancia imaginaria vs $\log_{10} \omega$ del electrolito BiBa a 600°C.

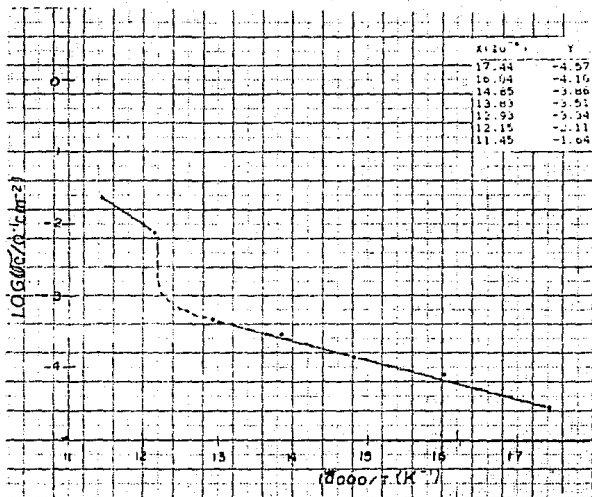


Fig. V.23.- Conductividad del electrodo del BiBa contra el inverso de temperatura absoluta.

En esta sección se discuten los resultados del análisis de las gráficas de impedancia y admitancia experimentales, que conduce a resultados similares en ambos electrolitos.

A bajas temperaturas las impedancias de las gráficas se desplazan del origen, este efecto puede cuantificarse por medio de una resistencia de desplazamiento, R_4 , que algunos autores han relacionado con el espesor del electrolito^[28], en nuestro caso es difícil proponer tan sólo esta relación, ya que en la región de altas frecuencias se presenta el semicírculo correspondiente al grano del electrolito. A temperaturas elevadas, el semicírculo perteneciente al grano no puede ser observado en el rango de frecuencias utilizado en este trabajo, sin embargo su parte resistiva está sumada con el proceso que provoca el desplazamiento a bajas temperaturas, con lo cual se obtiene el desplazamiento total en altas temperaturas.

En el sistema BiBa se presenta un lazo inductivo, esta inductancia sigue presente en la región de altas frecuencias al aumentar la temperatura. Hasta el momento la presencia de inductancias en electrolitos sólidos no ha podido explicarse satisfactoriamente, en algunas investigaciones las inductancias a frecuencias mayores de 100 KHz, han sido atribuidas a efectos eléctricos en los cables, en el presente estudio se verificó que los efectos por inducción en cables fueran nulos.

La presencia de inductancias en altas frecuencias han sido reportadas por Meng y colaboradores en electrolitos de Bi_2O_3 impurificado con: Y_2O_3 , Sm_2O_3 , y Nb_2O_5 ^[29], en los cuales utilizaron electrodos de plata y platino. De acuerdo a sus resultados han sugerido que la inductancia implica que el patrón de movimiento de los iones oxígeno se lleva a cabo en forma helicoidal en lugar de lineal. Por otro lado en algunos estudios, como el realizado por Susuki en el sistema BiBa^[30], se observa que los datos de impedancia en altas frecuencias han sido eliminados sin causa

aparente, por lo tanto es posible que se presenten efectos inductivos no reportados por los investigadores.

Conforme a lo anteriormente citado podemos sugerir que la inductancia observada en el sistema BiBa, se encuentra presente en el sistema BiY, con un valor de R_1-L pequeño y por eso no se logra observar en las gráficas de impedancia. Es probable que el proceso inductivo esté relacionado con la estructura cristalina de sistemas que contienen el Bi_2O_3 , la presencia de vacancias de oxígeno, el desorden posicional de sus átomos y el efecto del par inerte del Bi, todos ellos reportados en estos sistemas, podrían ocasionar las inductancias.

En ambos electrolitos a bajas frecuencias, se observa un proceso relacionado al transporte de oxígeno, representado por la impedancia de Warburg, que tiende a capa finita al incrementarse la temperatura. En este proceso las gráficas de impedancia del BiBa presentan la tendencia de un cuarto de círculo, (un comportamiento similar fué reportado en éste sistema pero con electrodos de plata⁽³⁰⁾), el factor de dispersión relacionado al proceso, es mayor en BiBa que en BiY, esto se confirmó con los valores de β obtenidos. En ambos casos su valor disminuye al aumentar la temperatura, esto último puede ser entendido si efectuamos el análisis cualitativo que sugerimos a continuación, donde se relaciona la dispersión de los semicírculos con la dispersión en la distribución de la concentración de oxígenos en la interfase. A temperatura baja, fig.V.24a, los oxígenos provenientes del electrolito llegan a la interfase más rápidamente de lo que salen de ella por medio de la reacción de transferencia de carga lo que provoca un aumento en la concentración local de iones oxígeno, (polarización), hasta que se alcanza el equilibrio cinético. Cuando más polarización existe mayor es la dispersión puesto que la distribución de la concentración de oxígeno respecto a la distancia al electrodo es más amplia, y existen mayores cambios en la propiedades, (tiempos de relajación), del electrolito cercano a la interfase. Cuando aumenta la temperatura esta polarización disminuye y la distribución de concentración se hace más definida fig. V.24.b

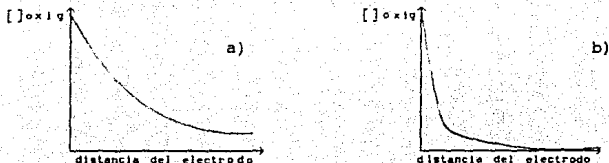


Fig.V.24.- Perfil de concentración de oxígeno con respecto a la distancia del electrodo en a) temperatura baja y b) temperatura alta.

Con lo anterior, podemos explicar la dispersión del semicírculo en base a la concentración de oxígeno en la interfase. En cuanto a los valores de las resistencias de la interfase de estos semicírculos, son menores aproximadamente un orden de magnitud para BiBa (tabla II), respecto al sistema BiY (tabla I). mientras que los valores de capacitancia del BiBa ($10^{-3}F$) son mayores que los del BiY ($10^{-5}F$). Al realizar una comparación cualitativa entre las gráficas de conductividad del grano (σ_g vs $1/T$) para BiBa y BiY fig.II.4, reportadas en la literatura⁽²⁾, y las gráficas de conductividad del electrodo (σ_e vs $1/T$), para BiBa (fig.V.23) y de BiY (fig.V.12), se encuentra que los procesos del electrodo son fuertemente dependientes de los procesos del bulto (grano), ya que el salto de conductividad del grano presente en el BiBa, también es observado en la conductividad del electrodo, mientras que para BiY la conductividad de grano presenta sólo una ligera inflexión viéndose esto reflejado en un comportamiento lineal para la conductividad del electrodo. Al comparar las gráficas de conductividad del electrodo, se observa que es mayor la conductividad en la celda de BiBa con respecto a BiY.

Para explicar el comportamiento de los electrolitos podemos aplicar el concepto de circuito equivalente. Por lo tanto la respuesta en ambos electrolitos se muestra en la figura V.25.

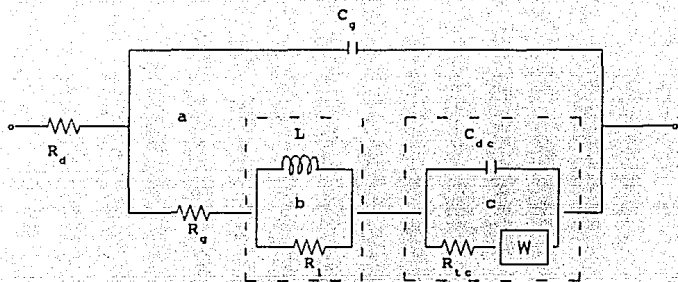
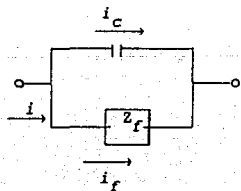


Fig. V.25.- Circuito equivalente propuesto para los electrolitos de Bi_2O_3 con electrodos porosos.

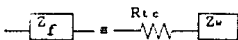
Tenemos que la R_d es la resistencia de desplazamiento que se encuentra en serie con: a) el circuito en paralelo R_g - C_g que se ha asociado al grano, b) el lazo inductivo R_l - L y c) el fenómeno de la interfase.

El circuito equivalente utilizado para los procesos interfaciales en nuestro sistema, ha sido propuesto comunmente para líquidos [31] y también ha sido aplicado a sólidos.



En este circuito se presentan dos elementos en paralelo porque la corriente total i a través de la interfase es la suma de las contribuciones del proceso llamado faradaico i_f y la carga inducida por la doble capa i_c .

El proceso faradaico se considera, por una impedancia general Z , que en nuestro caso es:



donde R_{tc} es la resistencia de transferencia de carga y Z_w la impedancia de Warburg, la cual representa un posible modelo de la resistencia de transferencia de masa. El capacitor de la doble capa se asemeja a un capacitor puro, por lo tanto el circuito equivalente se representa por la capacitancia C_{dc} .

Para examinar la tendencia de los semicírculos de la interfase se simuló su circuito con la siguiente ecuación de impedancia

$$Z = \left[\frac{1}{R_{tc} + \lambda/\sqrt{\omega} - j\lambda/\sqrt{\omega}} + jC_{dc} \omega \right]^{-1}$$

donde la impedancia $Z_w = \lambda/\sqrt{\omega} - j\lambda/\sqrt{\omega}$; y

$$\lambda = \frac{RT}{nF A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_o(D_o)^{1/2}} + \frac{1}{C_r(D_r)^{1/2}} \right)$$

donde R = constante de los gases; T = temperatura absoluta; n = número de electrones transportados por el ión; A = área del electrodo; F es la constante de Faraday; C_o y C_r son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas respectivamente; D_o y D_r son los coeficientes de difusión de las especies oxidadas y reducidas.

Las gráficas de impedancia simuladas, fig.V.26, tienen los valores: $R_{tc}=10^2 \Omega$; $\lambda=10^3 \Omega/\sqrt{s}$ ⁽²⁴⁾ y el parámetro que se varía es la C_{dc} ; en la gráfica a tiene un valor de $5(10)^{-7} F$; en b un valor de $5(10)^{-6}$; y en c de $5(10)^{-5} F$. Al aumentar el valor de la capacitancia aumenta el acoplamiento de éste semicírculo con la impedancia de Warburg.

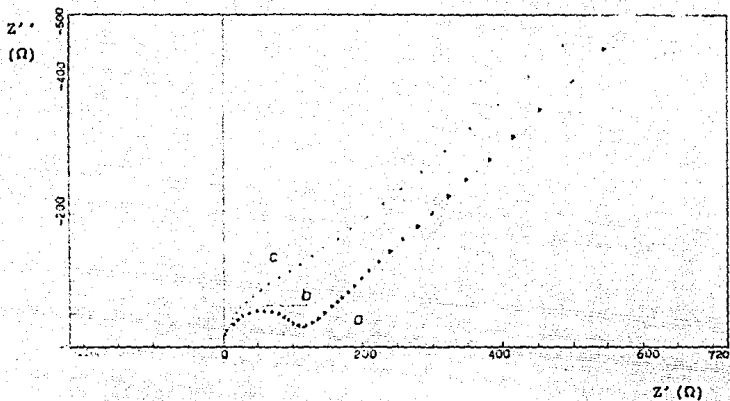


Fig. V.26.- Gráficas de impedancia simuladas para el proceso interfacial.

En esta sección se analizarán los resultados de los barridos corriente-voltaje en el intervalo de -100 a +100 mv, este rango fué seleccionado con fundamento a los resultados presentados anteriormente en la parte experimental, (fig.IV.4), ya que como se mencionó el electrolito se degradó durante el barrido de -1 volt a +1 volt a 450°C. La degradación fué observada desde el aumento de la corriente en el segundo ciclo donde alcanzó un valor de -736 mA en el pico catódico y 493 mA en el anódico. En el siguiente ciclo no se observó ningún cambio, debido a que la pastilla se descompuso totalmente, llevándose a cabo la electrólisis del material sólido.

Al igual que para los estudios de impedancia se escogió un arreglo de dos electrodos, la razón de haber escogido este arreglo para ambos tipos de medición, tiene su fundamento en los resultados obtenidos de las curvas corriente-voltaje para un arreglo de tres electrodos¹³⁴¹, en el cuál se coloca un tercer electrodo adicional que se conecta a la punta de medición ER₁ y donde el área de CE y ET es distinta.

En la fig. VI.1 se observan los resultados de un barrido experimental con un arreglo de tres electrodos, este tipo de arreglo proporcionó curvas que incluían efectos dependientes de la geometría del arreglo experimental afectando los valores de corriente, por lo que un análisis de la respuesta no da información de parámetros cinéticos. Finalmente se eligió un arreglo de dos electrodos de igual área, porque reduce el efecto de la geometría, que sin embargo no desaparece del todo, como puede inferirse al comparar la fig. VI.2a y VI.2b, que contienen las gráficas de barridos de 4 mv/seg a 500°C, donde sólo se variaron las condiciones experimentales con un intercambio de las puntas de medición, es decir ER₁ y ET se conectaron al electrodo metálico evaporado que originalmente estaba conectado a ER₂ y CE, y viceversa. Se puede observar que las gráficas presentan las mismas características exceptuando que el eje de corriente se encuentra invertido, el comportamiento observado en la parte catódica está intercambiada con el de la parte anódica.

La mayoría de las curvas muestran un comportamiento similar. A bajas temperaturas (350-550°C), éstas presentan una histéresis en la zona anódica y catódica. Este comportamiento de histéresis no se observa a temperaturas altas, por ejemplo a 600°C, además desaparece a bajas velocidades de barrido.

A todas las temperaturas, en las curvas obtenidas después de n ciclos, se presenta un patrón repetitivo ya que se obtiene una curva que no cambia con el número de ciclos, esto indica que el sistema es estable y los parámetros que lo definen no sufren cambio alguno, es posible por tanto que el sistema se comporte reversiblemente.

En la fig.VI.3 se presentan las curvas corriente-voltaje del electrolito BiY a temperaturas de 350, 400, 450 y 500°C. La presencia de la histéresis es clara en estas curvas, la amplitud de esta histéresis es marcadamente más grande, a barridos más rápidos de voltaje (25mv/seg).

En la fig. VI.4 las curvas corriente-voltaje de este electrolito en temperaturas de 550°C a 700°C, donde se observa que la histéresis desaparece a 0.5 mv/seg y en 600°C esta histéresis sólo aparece a 25 mv/seg. En las temperaturas de 650°C, 700° y 800°C (fig.VI.5) desaparece la histéresis, y la gráfica muestra un comportamiento lineal.

En la fig.VI.6 las curvas corriente-voltaje del BiBa presenta un comportamiento similar al BiY, en este caso la histéresis se presenta todavía a 600°C, aún en velocidades de barrido bajas.

De los resultados anteriores se observa en las curvas un aumento de corriente, al aumentar la velocidad de barrido de 0.5 mv/seg a 25 mv/seg, y también al aumentar la temperatura. Los valores de corriente obtenidos de las curvas corriente-voltaje son mayores en el sistema BiBa que en BiY.

Así que proponemos que la histéresis, es debida al transporte de especies oxígeno hacia la interfase, causando la polarización y

obtenidas en el plano de impedancia compleja, aunque, a temperaturas superiores de 600°C desaparece la histéresis como consecuencia de que el movimiento de especies de oxígeno es más rápido, disminuyendo así la polarización de la celda.

La histéresis presente a altas temperaturas desaparece, y a bajas velocidades de barrido debido a que las especies de oxígeno se acumulan más lentamente en la interfase disminuyendo la polarización de la celda.

Después de analizar los resultados obtenidos con las curvas corriente-voltaje, hemos encontrado que este método podría ser una fuente valiosa para completar la información que aporta la impedancia acerca de estos sistemas, puesto que el análisis de las curvas corriente-voltaje para diferentes arreglos experimentales, es un indicio del arreglo óptimo de electrodos para efectuar estudios de impedancia; además aporta datos de los procesos cinéticos que tienen lugar en la interfase. Sin embargo en la práctica sólo puede obtenerse una interpretación cualitativa, como la que nosotros hemos dado, ya que existen una gran cantidad de procesos cinéticos que ocurren en la interfase^[32], aunque existen esfuerzos por modelar este tipo de respuesta en electrolitos sólidos. En la literatura pueden encontrarse artículos, relacionando las curvas corriente-voltaje con: la respuesta eléctrica estable de un circuito equivalente^[35] y con la solución de modelos cinéticos, un ejemplo de este caso es mostrado en el apéndice, con un formalismo para dos electrodos; donde se considera que la molécula de oxígeno se descompone en el metal y la cinética de reacción está controlada por el proceso de difusión superficial en el metal, el cual se basa en los razonamientos propuestos para el caso de tres electrodos^[34]. Estos modelos todavía no alcanzan su objetivo pero deben ser mencionados por su importancia.

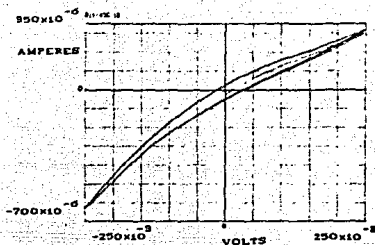


Fig. VI.1.- Curva corriente-voltaje de BiY a 450°C con velocidad de barrido de 25 mv/seg.

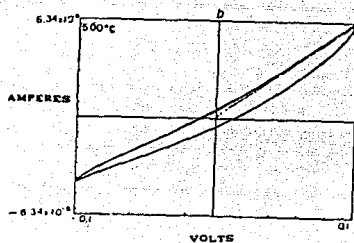
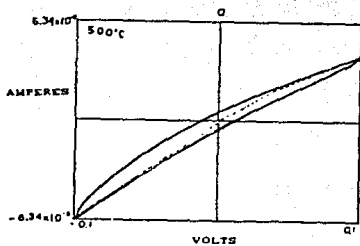


Fig.VI.2.- Curvas corriente - voltaje de BiY a 500°C con velocidad de barrido de 4 mV/s. El efecto del intercambio de CE con ET puede observarse comparando a) y b)

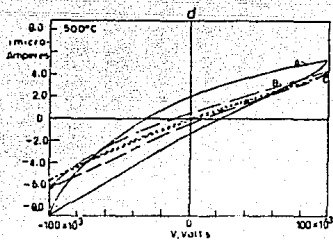
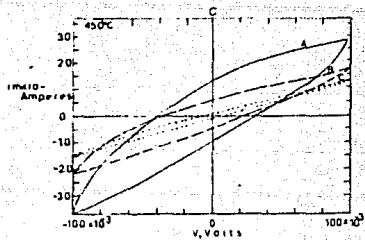
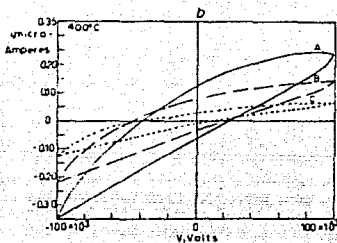
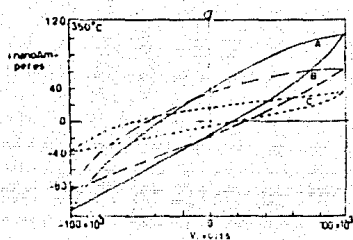


Fig. VI.3.- Curvas corriente-voltaje de BiY en temperaturas a) 350°C, b) 400°C c) 450°C y d) 500°C con diferentes velocidades de barrido: (—) A 25 mv/seg; (---) B 4 mv/seg; (- - -) C 0.5 mv/seg.

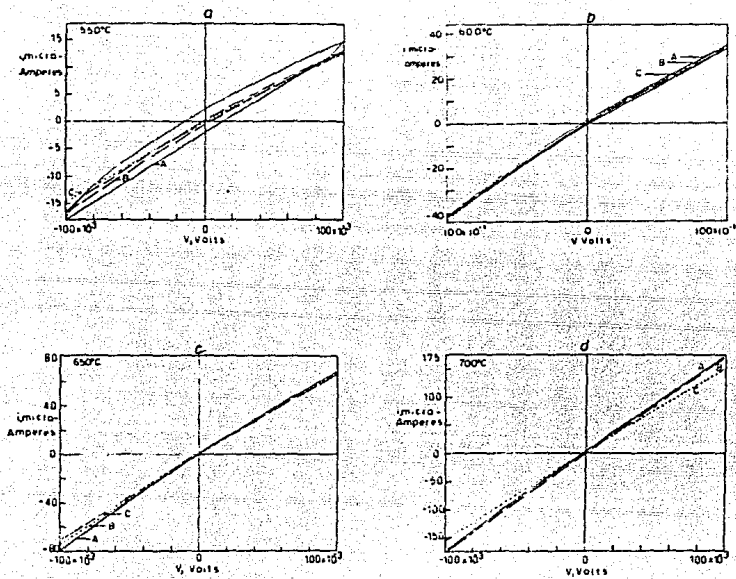


Fig.VI.4.- Curvas corriente-voltaje de BiV en temperaturas a) 550°C, b) 600°C c) 650°C y d) 700°C con diferentes velocidades de barrido: (—) A 25 mv/seg; (- - -) B 4 mv/seg; (- · - ·) C 0.5 mv/seg.

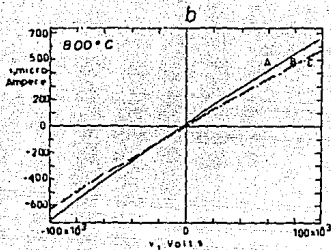
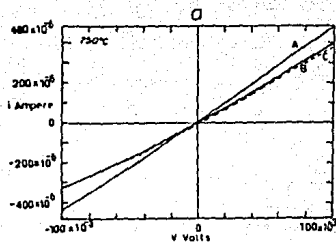


Fig.VI.5.- Curvas corriente-voltaje de BiY en temperaturas a)750°C y b)800°C con velocidades de barrido: (—) A 25 mv/seg, (- - -) B 4mv/seg (- - -) C 0.5 mv/seg.

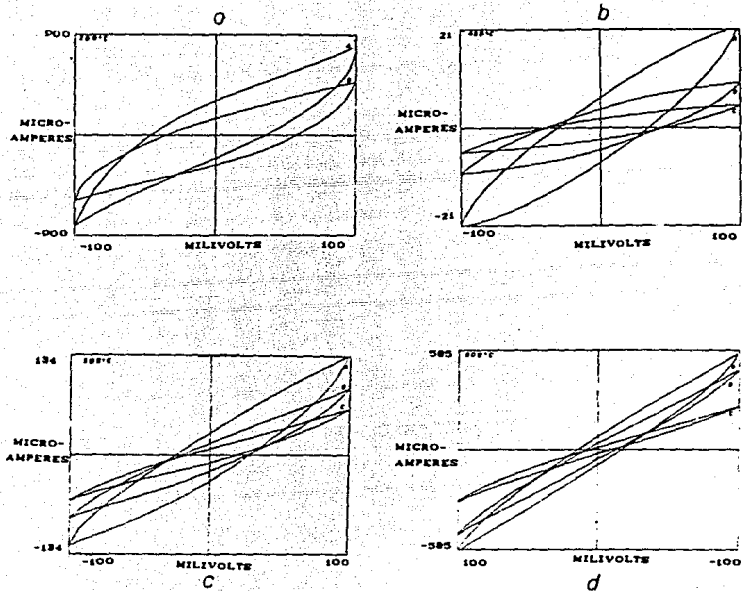


Fig.VI.6.- Curvas corriente-voltaje de BiBa en temperaturas a) 300°C, b) 400°C c) 500°C y d) 600°C con diferentes velocidades de barrido: (—) A 25 mv/seg; (- - -) B 4 mv/seg; (- · -) C 0.5 mv/seg.

De acuerdo al análisis de las gráficas de impedancia de las celdas de BiY y BiBa se concluye lo siguiente:

-Se observan los siguientes procesos: fig. VII.1 a) del grano, (C_g y R_g); b) el inductivo (R_l y C_l). Suponemos que este proceso está presente en BiY pero sus efectos resultan despreciables; y c) del electrodo (C_{de} , R_{te} y W).

-Se propone el siguiente circuito equivalente para representar la respuesta eléctrica de las gráficas de impedancia del BiBa y BiY

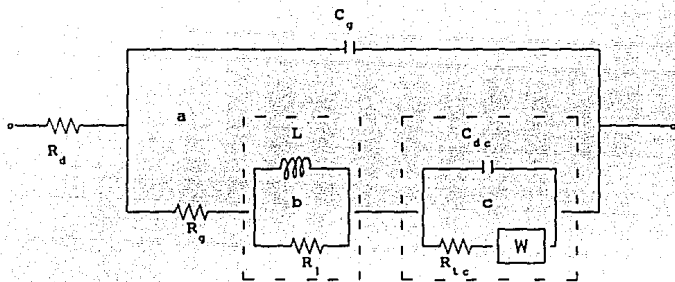


Fig. VII.1.- Circuito equivalente propuesto para los electrolitos de Bi_2O_3 con electrodos porosos. R_d resistencia de desplazamiento.

y al simular el circuito correspondiente al proceso del electrodo, se encontró que su respuesta es congruente con la experimental.

-Al realizar una comparación cualitativa de las gráficas de conductividad del grano (σ : vs $1/T$), reportadas en la literatura¹²¹ con las gráficas obtenidas de conductividad del electrodo

σ_e vs $1/T$ para BiBa y BiY se encuentra que los procesos del electrodo son fuertemente dependientes de los procesos del grano. Con respecto a las gráficas de conductividad del electrodo el BiBa presenta mayor conductividad que el BiY.

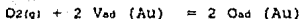
Al imponer una señal triangular cíclica de voltaje a las celdas, se concluye lo siguiente:

- La respuesta de las curvas corriente-voltaje se ve afectada por el arreglo experimental de los electrodos de medición.
- La respuesta de las curvas corriente-voltaje puede aprovecharse para encontrar el arreglo óptimo de los electrodos para efectuar las mediciones.
- La histéresis en las curvas indica la presencia de polarización en la celda debida a los iones oxígeno, y el efecto capacitivo presente en las gráficas de impedancia del proceso del electrodo.
- Deben realizarse estudios adicionales a las curvas corriente-voltaje para obtener parámetros cinéticos.

De una manera global de nuestros resultados experimentales, se estima que los procesos que ocurren en la celda: reacción de transferencia de carga, difusión, conducción iónica, etc. se encuentran interrelacionados. Debido que el proceso de conducción iónica es afectado por la polarización en la interfase que es función de la velocidad de transferencia de carga, dependiente del material de los electrodos. Por lo que su respuesta en impedancia compleja está acoplada al fenómeno de migración y difusión en la interfase.

A continuación se expone un modelo para determinar la relación corriente-voltaje para un sistema de contraelectrodo/electrolito sólido/electrodo de trabajo. Este modelo está basado en el desarrollo propuesto por Aceves y colaboradores⁽³⁴⁾, el cual considera el caso de tres electrodos; contraelectrodo/electrolito sólido/electrodo de trabajo-electrodo de referencia.

En la frontera metal-gas, el oxígeno es adsorbido, y entonces, la difusión de oxígeno hacia la interfase metal-electrolito sólido se lleva a cabo. Según las consideraciones de Gland y colaboradores⁽²⁷⁾, las moléculas de oxígeno se descomponen en la adsorción. Por lo tanto, la reacción puede ser expresada por



donde V_{ad} es la vacancia en la superficie del electrodo de Au y la ecuación de velocidad correspondiente es

$$v = kP_{O_2} (1-\theta)^2 - k'\theta^2 \quad (1)$$

donde v es la velocidad de la reacción por unidad de área de la superficie de oro, k y k' son las constantes de velocidad y θ es el cubrimiento de la superficie. En el equilibrio, la adsorción de O_2 obedece la isoterma de Langmuir y se expresa por la siguiente ecuación

$$G/(1-\theta) = (P_{O_2}/P_{O_2}^*)^{1/2} = a_O/a_O^* \quad (2)$$

donde a_O es la actividad del oxígeno con un cubrimiento θ y presión P_{O_2} . $P_{O_2}^*$ y a_O^* son la presión y actividad de oxígeno a $\theta = 1/2$.

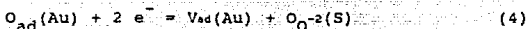
La difusión de átomos de oxígeno adsorbidos puede llevarse a cabo por saltos sucesivos de átomos adsorbidos a los sitios vacantes más cercanos. La probabilidad de salto es proporcional a $\theta(1-\theta)$. La difusión de oxígenos adsorbidos O_{ad} está determinada por el

gradiente del potencial químico de oxígeno, μ_{O_2} , sobre la superficie. De este modo el flujo difusional de oxígeno está dado por

$$j = -MC_0\theta(1-\theta) (\partial\mu_{O_2}/\partial x) \quad (3)$$

donde M es una constante proporcional a la movilidad de átomos de oxígeno adsorbidos, y C_0 es la concentración superficial de sitios de adsorción de oxígeno en la superficie del Au.

La reacción de transferencia de carga está descrita por:



donde V_{ad} son las vacancias en el electrodo de oro y O_{O-2} son los iones oxígeno moviéndose en el electrolito sólido, (S).

Como se muestra en la fig.VIII.1.a, el electrodo de trabajo (Au 1), y el contraelectrodo (Au 2) están bajo la misma atmósfera. La diferencia de potencial E, entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo está dada por la diferencia en el potencial electroquímico de los electrones, η_e , de los dos electrodos

$$EF = \eta_e(Au 1) - \eta_e(Au 2) \quad (5)$$

donde F es la cte. de Faraday. Suponiendo que la reacción de transferencia de carga no es el paso determinante de la cinética, los electrones en el electrodo de oro están en equilibrio con los de la superficie del electrolito, de este modo

$$\eta_e(Au n) = \eta_e(S n) \quad (n=1,2) \quad (6)$$

donde, $\eta_e(S n)$ es el potencial en la superficie del electrolito sólido (S) en contacto con el enésimo electrodo de oro.

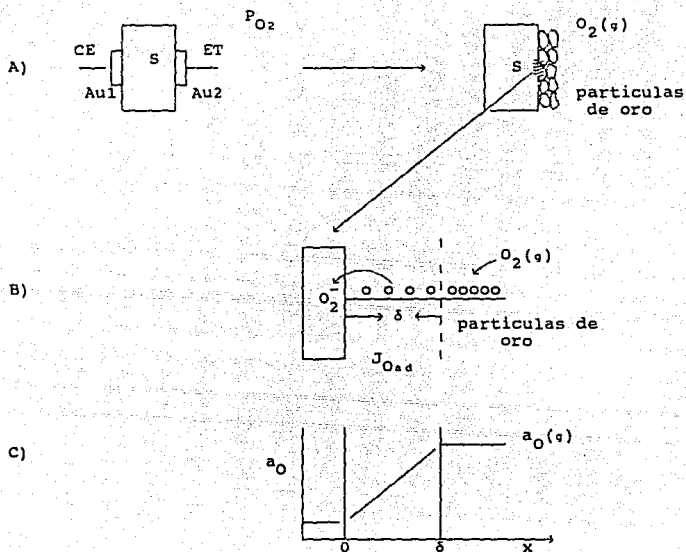


Fig. VIII.1.- A) Esquema de la celda con electrodos porosos; con una frontera de tres fases $O_2(g)$ /electrodo de Au poroso/electrolito. B) Esquema del paso de reacción del oxígeno en la interfase Electrodo/electrolito (Au/S), controlada por la difusión. C) Esquema de la actividad de oxígeno indicando el espesor de la zona de difusión

Una combinación de las ecuaciones 5 y 6 dá

$$EF = \eta_e(S 1) - \eta_e(S 2) \quad (7)$$

En los óxidos se puede separar el potencial electroquímico de los iones oxígeno en una parte eléctrica, η_e , y una química, μ_O :

$$\eta_{O^{-2}} = 2\eta_e + \mu_O \quad (8)$$

De las ecuaciones 7 y 8, tenemos

$$2EF = [\eta_{O^{-2}}(S 1) - \eta_{O^{-2}}(S 2)] - [\mu_O(S 1) - \mu_O(S 2)] \quad (9)$$

el primer término del lado derecho corresponde a la caída óhmica, V_o , en el electrolito sólido debido a la conductividad iónica.

$$2FV_o = \eta_{O^{-2}}(S1) - \eta_{O^{-2}}(S2) \quad (10)$$

La actividad de oxígeno a_O está definida por

$$a_O = \exp \{(\mu_O - \mu_O^0)/RT\} \quad (11)$$

donde μ_O^0 es el potencial químico a presión de 1 atm de oxígeno y $a_O=1$ en equilibrio con 1 atm de oxígeno. Usando la ecuación 11 y el segundo término de la ec. 9 se obtiene

$$\mu_O(S2) - \mu_O(S1) = RT \ln (a_O(S2)/a_O(S1)) \quad (12)$$

de las ecuaciones (9), (10) y (12), el sobrepotencial total está dado por

$$E = V_o + (RT/2F) \ln (a_O(S2)/a_O(S1)) \quad (13)$$

Suponiendo que los átomos de oxígeno son suministrados por el oro mediante la difusión en la interfase electrodo/electrolito, y la cinética de la reacción está controlada por el proceso de difusión superficial en el metal de los electrodos, como se muestra en la fig.VIII.1b. Entonces cuando el potencial es aplicado, los oxígenos se difunden hacia la frontera Au/S, y un gradiente de átomos de O_{ad} se desarrolla sobre la superficie del oro cerca de la frontera,

sobre la cual se lleva a cabo la formación del O^{-2} , se considera que esta reacción está en equilibrio. El espesor de la zona de difusión del átomo de oxígeno, O_{ad} , es δ como se indica en la fig.VIII.1c. El flujo es perpendicular a la frontera y bajo condiciones estacionarias es constante. La actividad de oxígeno en la región $x \geq \delta$ es $a_{O(g)} = (P_{O_2})^{1/2}$; la actividad de oxígeno en la frontera Au/electrolito sólido, ($x=0$), se denomina $a_O(S1)$ en el electrodo de trabajo y $a_O(S2)$ en el contraelectrodo.

En la región $\delta > x > 0$, el flujo de átomos adsorbidos es constante. La concentración de átomos adsorbidos en la superficie metálica, es función de la posición en la región interna del electrodo. Aquí, se emplea una suposición de equilibrio local, y la concentración superficial de oxígeno atómico, θ , está determinada por la isoterma de Langmuir (ec. 2), en cada punto de la región interior de los electrodos.

Usando las ecuaciones (2) y (11), el flujo de oxígeno, j , sobre la superficie del oro (ec.3) se expresa por

$$j = - [MC_O RT a_O^* / (a_O + a_O^*)^2] (\partial a_O / \partial x) \quad (14)$$

El flujo en la región $\delta > x > 0$ se ha supuesto constante.

$$j = - \frac{1}{\delta} \int_{x=0}^{\delta} j dx = - \frac{MC_O RT a_O^*}{\delta} \int_{x=0}^{\delta} (a_O^* + a_O)^{-2} \partial a_O \frac{dx}{\delta x}$$

$$j_1 = \frac{-MC_O RT a_O^* [a_{O(g)} - a_O(S1)]}{\delta [(a_{O(g)} + a_O^*) (a_{O(g)} + a_O^*)]} \quad (15)$$

En la ecuación 15, j_1 representa el flujo sobre la superficie del electrodo de trabajo (Au1).

La ecuación para el flujo sobre el contraelectrodo (Au2) puede ser expresada por

$$j_2 = \frac{-MC_O RT a_O^* [a_O(S2) - a_{O(g)}]}{\delta [(a_O(S2) + a_O^*) (a_{O(g)} + a_O^*)]} \quad (16)$$

Bajo condiciones estacionarias los flujos son iguales, y de las ecuaciones (15) y (16) obtenemos,

$$\frac{[a_{O_2}(g) - a_{O_2}(S1)]}{[a_{O_2}^* + a_{O_2}(S1)]} = \frac{[a_{O_2}(S2) - a_{O_2}(g)]}{[a_{O_2}^* + a_{O_2}(S2)]} \quad (17)$$

haciendo cambio de variables de los siguientes términos $a_{O_2}(g) = a$; $a_{O_2}^* = b$; $a_{O_2}(S1) = x$ y $a_{O_2}(S2) = y$, tenemos la sig. ecuación

$$2ab - 2xy + y(a-b) + x(a-b) = 0 \quad (18)$$

utilizando la ec.(13) y despejando actividades tenemos

$$f = \exp\left[-\frac{2F}{RT}(E-V_0)\right] = \frac{a_{O_2}(S2)}{a_{O_2}(S1)} = \frac{y}{x} \quad (19)$$

de la ec.(19) despejamos $y = xf$, la sustituimos en la ec.(18) y dividiendo entre $2f$ tenemos

$$x^2 + \frac{(b-a)(f+1)}{2f} - \frac{ab}{f} \quad (20)$$

resolviendo esta ecuación de segundo grado tenemos

$$x = \frac{-(b-a)(f+1)}{4f} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(b-a)^2(f+1)^2}{4f^2} + 4 \frac{ab}{f}} \quad (21)$$

A partir de la ecuación 15 sustituyendo x por la ecuación 21 y retomando la notación inicial, se obtiene la siguiente ecuación 22 que expresa el flujo

$$j_1 = -MC_O RT a_{O_2}^* \left\{ a_{O_2}(g) - [-a_{O_2}^* + a_{O_2}(g)] \left(e^{2F(E-V_0)/RT} + 1 \right) / 4 e^{2F(E-V_0)/RT} + \right.$$

$$\frac{1}{2} \left\{ \left[a_{O}^{\bullet} - a_{O(g)} \right]^2 \left(e^{2F(E-V_0)/RT} + 1 \right)^2 / 4 \left(e^{2F(E-V_0)/RT} \right)^2 + 4 a_{O}^{\bullet} a_{O(g)} / e^{2F(E-V_0)/RT} \right\} \\ \left/ \left\{ \delta \left(a_{O}^{\bullet} + a_{O(g)} \right) \left[a_{O}^{\bullet} + \left(-a_{O}^{\bullet} + a_{O(g)} \right) \left(e^{2F(E-V_0)/RT} + 1 \right) / 4 e^{2F(E-V_0)/RT} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \frac{1}{2} \left[\left(a_{O}^{\bullet} + a_{O(g)} \right)^2 \left(e^{2F(E-V_0)/RT} + 1 \right)^2 / 4 \left(e^{2F(E-V_0)/RT} \right)^2 + 4 a_{O}^{\bullet} a_{O(g)} / e^{2F(E-V_0)/RT} \right] \right\} \right.$$

El valor del flujo en la interfase nos da el valor de la corriente entonces:

$$i = 2FLj \quad (23)$$

donde L es la longitud de la frontera oro/electrolito sólido.

Observamos que la ecuación 22 no define de una manera explícita a j como función de E, esto complica la utilización de esta relación, ya que la determinación de los parámetros a partir de los datos experimentales (curva i -E), requiere de técnicas de ajuste no lineal, por ejemplo el método de Newton.

- 1.- Subbarao E.C. y Maiti H.S.
Solid State Ionics 11,317(1984).
- 2 - Takahashi T., Iwahara H.
Mat. Res. Bull. 13,1447(1978)
- 3.-Stoukides M. y Costas G.
J. Catal. 64,18(1980).
- 4.-Takahashi T.; Iwahara H, y Esaka T.
J. Solid State Chem. 16,317,(1976)
- 5.- Gatow G. y Schütze D.
Z. Anorg. Allg. Chem. 328,44(1964).
- 6.- Gatow G. y Schröder H.
Z. Anorg. Allg. Chem. 312,176(1962)
- 7.- Takahashi T. , Iwahara H
J. Appl. Electrochemistry, 3,65(1973)
- 8.- Takahashi T. , Iwahara H y Arao T.
ibid., 5,187(1975)
- 9.- Takahashi T., Iwahara H, y Esaka T.
ibid., 5,197(1975)
- 10.-Takahashi T., Iwahara H, y Esaka T.
J. Appl. Electrochem. 7,31(1977).
- 11.-Takahashi T., Iwahara H, y Esaka T.
J. Elec. Soc. 124,1563(1977).
- 12.-Takahashi T., Iwahara H, y Esaka T.
J. Appl. Electrochem. 7,303(1977).

- 13.-Takahashi T., Iwahara H, y Esaka T.
ibid.; 7,299(1977).
- 14.-Harwig H.A.
Z. Anorg. Allg. Chem. 444,151(1978)
- 15.-Infante C.E.; Gronemeyer C. y Li F.
Solid State Ionics 25 63(1987)
- 16.-Morinaga, M; Cohen, J.B. y Faber J.
Acta Cryst. A35, 789 (1979).
- 17.-Linford, R.G. y Hackwood S. *Chem.Rev.* 81,327(1981).
- 18.-West Anthony R. "*Solid State Chemistry and Its applications*", John Wiley & Sons (1984).
- 19.-Padilla Ibarra Adolfo.
"Impedancia Compleja en el estudio de sistemas electroquímicos"
Tesis de Ingeniero Químico Industrial; E.S.I.Q.I.E., IPN (1988).
- 20.-Hagen Muller Paul, Van Gool W.
"*Solid Electrolytes General Principles Characterization Materials, Applications*"; Academic Press 1978.
- 21.-Kendig, M.W.; Meyer, E.M.; Lindberg, G. y Mansfield F.
Corrosion Science 23 No.9, 1007 (1983).
- 22.-Reinhard, G.; Rammelt U. y Rammelt K.
Corrosion Science 26, No.2,109(1986).
- 23.-Gland, J.H.; Sexton, B.A. y Fisher, G.B.
Surface Sci. 95,587(1980).
- 24.-Padilla Ibarra Adolfo.
"Transporte de oxígeno en el sistema metal/electrolito
sólido/metal y su respuesta de impedancia compleja"

- 25.-Cogger, N.D.
"The measurement of signals from electrochemical phenomena",
technical report 006/83; Solartron Instruments, England.
- 26.-Levin, M.E. y Roth S Robert.
J. Res. Nat. Bur. Stand., 68A, 199(1964).
- 27.-Hodge, I.M.; Ingram M.D. y West A.R.
J. Electroanalytical. Chem, 74,125 (1976).
- 28.-Matsui, N.
Solid State Ionics 3/4, 525 (1981).
- 29.-Meng, Guangyao; Zhou M. y Peng D.
Solid State Ionics 9,760 (1986).
- 30.-Suzuki, T.; Yamazaki, T.; Kenjiro, K. y Ikegami M.
Solid State Ionics 15, 241(1985).
- 31.-Gabrielli, Claude.
"Identification of Electrochemical Processes by Frequency
Response Analysis." Technical report 004/83, 1984.
- 32.-Kleitz, M. y Dupuy J. (Eds.) "Electrode Processes in Solid State
Ionics". (1976).
- 33.-Conflant, P; Boivin J.C. y Thomas D.
J. Solid State Chem. 35,192(1980).
- 34.-Aceves Hernández, J.M., Cabrera Castillo, L. y Padilla Ibarra A.
Solid State Ionics 31,231(1988).
- 35.-Aceves Hernández, J.M., Padilla Ibarra A., Cabrera Castillo L.
y Tejero Andrade, J.M.
J. Phys. Chem. Solids, 51 No.2,165(1990).