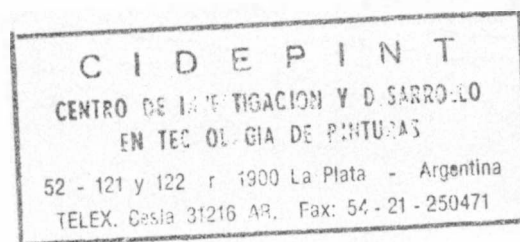


UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE LOS ELECTRODOS
DE PLOMO Y PLOMO-ANTIMONIO EN SOLUCION CONCENTRADA DE ACIDO SULFURICO

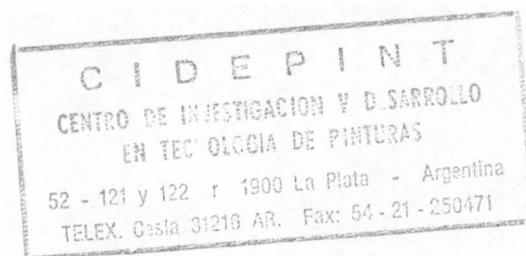


EDUARDO NORBERTO CODARO

1996

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

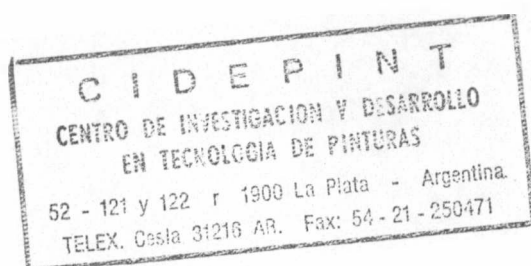


ESTUDIO COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE LOS ELECTRODOS
DE PLOMO Y PLOMO-ANTIMONIO EN SOLUCION CONCENTRADA DE ACIDO SULFURICO

EDUARDO NORBERTO CODARO

1996

El presente trabajo de Tesis fue realizado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas dependiente de la Facultad de Ciencias Exactas bajo la Dirección del Profesor Ing. Jorge Roberto Vilche y se pone a consideración de las autoridades de la Universidad Nacional de La Plata, con el objeto de acceder al grado académico de Doctor en Ciencias Químicas correspondiente al plan de estudios 1963.



Lic. Eduardo Norberto Codaro

Prof. Ing. Jorge Roberto Vilche

DIRECTOR

AGRADECIMIENTOS

- * Al Prof. Ing. Jorge Roberto Vilche por su confianza y apoyo científico permanente.

- * A mis compañeros de la División Electroquímica por su amistad y ayuda incondicional.

- * Al personal técnico y administrativo del INIFTA por su colaboración.

- * A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires por la becas otorgadas.

- * A la Universidad Nacional de La Plata por la formación recibida.

A MIS HIJAS

GABRIELA Y LAURA

INDICE

CAPITULO I

INTRODUCCION	1
--------------	---

CAPITULO II

CONSIDERACIONES GENERALES	3
---------------------------	---

II.1. Estado de conocimiento del sistema Pb/H ₂ SO ₄ .	3
II.1.1. El modelo de Rùetschi.	3
II.1.2. El modelo de Pavlov.	5
II.1.3. Combinación de los modelos de Rùetschi, Pavlov y Valerioté.	6
II.1.4. La formación de la capa pasivante.	8
II.1.5. La electroreducción de la capa pasivante.	9
II.1.6. La electroformación de PbO ₂ a altos potenciales.	10
II.1.7. La electroreducción de PbO ₂ .	13

II.2. Estado de conocimiento del sistema Pb-Sb/H ₂ SO ₄ .	15
II.2.1. La electrooxidación de Sb.	15
II.2.2. El efecto de Sb sobre la electroformación de PbSO ₄ .	16
II.2.3. El efecto de Sb sobre la electroformación de PbO.	16
II.2.4. El efecto de Sb sobre la electroformación de PbO _n y PbO ₂ .	17
II.2.5. La distribución de Sb en la capa pasivante.	19
II.2.6. El efecto de Sb sobre la descarga de PbO _n y PbO ₂ .	20

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL	21
--------------------	----

III.1. Celda electrolítica.	21
III.2. Electrodo.	21
III.3. Soluciones electrolíticas.	22
III.4. Gases.	22
III.5. Instrumental.	22

III.5.1. Medidas potencioestáticas y potenciodinámicas.	22
III.5.1.1. Potencioestátos.	22
III.5.1.2. Generador de funciones de potencial.	23
III.5.1.3. Registrador X-Y-t.	23
III.5.1.4. Osciloscopio.	24
III.5.1.5. Rotante.	24
III.5.2. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica.	24
III.5.2.1. Analizador de respuesta de frecuencia.	24
III.5.2.2. Interfase electroquímica.	25

CAPITULO IV

ESTUDIO POTENCIOSTATICO Y POTENCIODINAMICO DE LOS SISTEMAS Pb Y Pb-Sb EN H_2SO_4 .	26
IV.1. Medidas voltamperométricas. Aspectos generales.	26
IV.2. La electrooxidación de Sb.	27
IV.2.1. Medidas voltamperométricas.	28
IV.2.2. Medidas de transitorios potencioestáticos de corriente.	28

CAPITULO V

CARACTERIZACION DE LAS CAPAS PASIVANTES FORMADAS SOBRE ELECTRODOS DE Pb Y Pb-Sb.	42
V.1. Medidas voltamperométricas.	42
V.2. Medidas de corriente estacionaria.	43
V.3. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica.	43

CAPITULO VI

CINETICA Y MECANISMO DE LA ELECTORREDUCCION DE COMPUESTOS BASICOS DE Pb(II) Y Sb(III).	53
VI.1. Medidas voltamperométricas.	53
VI.2. Medidas de transitorios potencioestáticos de corriente.	54
VI.2.1. La electrorreducción de PbO formado sobre Pb.	54
VI.2.2. La electrorreducción de PbO formado sobre Pb-Sb.	54

CAPITULO VII

CINETICA Y MECANISMO DE LA ELECTROFORMACION Y ELECTORREDUCCION DE PbO_2 .	61
VII.1. Medidas voltamperométricas.	61
VII.2. Medidas de transitorios potenciostáticos de corriente de electrooxidación.	62

CAPITULO VIII

DISCUSION	70
VIII.1. La electrooxidación de Sb y las características voltamperométricas	70
VIII.2. Caracterización de las capas pasivantes formadas sobre electrodos de Pb y Pb-Sb.	73
VIII.2.1. La zona de potencial de la capa de $PbSO_4$.	73
VIII.2.2. La zona de potencial de la capa compuesta por $PbO-PbSO_4$ y especies de Sb(III).	74
VIII.3. Cinética y mecanismo de electroreducción de compuestos básicos de Pb(II) y Sb(III).	83
VIII.3.1. Mecanismo de electroreducción de la capa de PbO formada sobre Pb.	83
VIII.3.2. Mecanismo de electroreducción de la capa de PbO formada sobre Pb-Sb.	85
VIII.4. Cinética y mecanismo de electroformación y electroreducción de PbO_2 .	92
VIII.4.1. La electroformación y electroreducción de PbO_2 en electrodos de Pb.	92
VIII.4.1.1. La electroformación potenciostática de PbO_2 .	95
VIII.4.1.2. La electroreducción de PbO_2 .	103
VIII.4.2. La electroformación y electroreducción de PbO_2 en electrodos de Pb-Sb.	105

CAPITULO IX

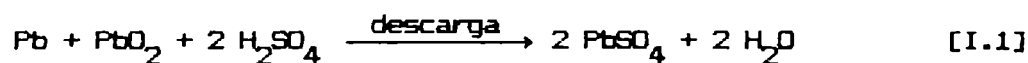
CONCLUSIONES	106
REFERENCIAS	109

CAPITULO I

INTRODUCCION

A pesar de los extensos y continuados esfuerzos dirigidos al desarrollo de fuentes secundarias de energía electroquímica livianas y de bajo costo, la tradicional batería plomo-ácido inventada hace casi 140 años no ha sido destronada. Hoy en día, millones de baterías plomo-ácido son usadas en todo tipo de transportes, comunicaciones, iluminaciones y señalizaciones, por nombrar las más importantes aplicaciones.

Una breve revisión histórica [1-4] nos lleva al año 1800 con el descubrimiento de Volta de la primera pila primaria. Gautherot observó en 1801 un flujo de contracorriente que llamó "secundaria" originada luego de la carga de una pila. Dos años más tarde, Ritter informa las mismas observaciones con un gran número de diferentes sistemas de electrodos. Entre los años 1836 y 1843, De la Rive investigó el uso de dióxido de plomo como electrodo positivo en celdas primarias con ácido sulfúrico como electrolito. Recién en 1854, Sinsteden experimenta sistemáticamente con electrodos de plomo en ácido sulfúrico y encuentra una gran corriente secundaria. En base a estos estudios Planté, presenta en 1859 ante la Academia Francesa de Ciencias la primera batería plomo-ácido recargable usando láminas de plomo de gran área electroformadas por barridos cíclicos de potencial en ácido sulfúrico diluido y separadas entre si por láminas de caucho para evitar el cortocircuito [5]. A partir de allí, los esfuerzos se centraron en buscar la estructura de electrodos más adecuada y la técnica de fabricación más práctica. Con el objeto de mejorar las propiedades mecánicas de los electrodos, Sellon introduce en 1881 el empleo de aleantes, principalmente antimonio, en el soporte conductor de las placas. Gladstone y Tribe publican en 1882 la "teoría del sulfato doble" [6] según la cual la energía eléctrica que suministra la batería es producida por la siguiente reacción:



La comunidad científica aceptó esta teoría y la reversibilidad de su expresión recién a principios de 1900. En la primera mitad del siglo, la tecnología de las placas y la fabricación de las celdas evolucionó por la incorporación de nueva maquinaria en la industria metalúrgica que permitió procesar óxidos de plomo de grano más fino y de mayor pureza, disminuyendo los tiempos de

maquinado. Sin embargo no fue hasta después de la Segunda Guerra Mundial que se desarrolló un conocimiento científico avanzado sobre los aspectos termodinámicos controlantes del funcionamiento de la batería de plomo-ácido. En la década del 50, el análisis de los productos superficiales en las placas positivas a través de métodos espectroscópicos condujo al descubrimiento de una segunda fase cristalina de PbO_2 , denominada "polimorfa α ". Posteriormente, la aplicación de los métodos electroquímicos permitió estudiar con cierto grado de detalle la cinética de los procesos anódicos y catódicos.

El dióxido de plomo ha despertado siempre interés científico-tecnológico por ser el material activo en la placa positiva, siendo la principal motivación industrial lograr la mayor capacidad de carga a menor costo. El agregado de antimonio como aleante en las grillas aumenta la resistencia a la sobrecarga y mejora la ciclabilidad de la batería. Esto explica el estímulo para una gran variedad de estudios con el objeto de interpretar el mecanismo de la influencia del antimonio. Si bien se han postulado muchas teorías concernientes a la electroformación de PbO_2 sobre diferentes sustratos, en el caso de electrodos de Pb la electrooxidación de una capa anódica compuesta por distintas especies de Pb(II) y la concomitante reacción de desprendimiento de oxígeno configuran un complejo mecanismo de electroformación de PbO_2 . Por este motivo tanto el mecanismo de nucleación y crecimiento de esta nueva fase como su cinética de electrorreducción permanecen aún abiertos a discusión.

Los trabajos de circulación abierta internacional se centran en el análisis espectroscópico de los productos superficiales y en la aplicación de métodos electroquímicos para lograr una visión macroscópica de los procesos de electrodo. La diversidad de especies propuestas en los mecanismos de reacción se ve aumentada por la presencia de aleantes complicando la posterior interpretación fenomenológica de las reacciones de electrodo.

El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio comparativo del comportamiento electroquímico de electrodos de plomo y plomo-antimonio en solución concentrada de ácido sulfúrico. Para este propósito se emplearon diferentes técnicas electroquímicas, las cuales permitieron un análisis sistemático de la dinámica del sistema en las distintas regiones de potencial comprendidas entre las reacciones de desprendimiento de hidrógeno y de oxígeno. En todos los casos se aplicaron programas computacionales para el procesamiento de los datos experimentales y el ajuste paramétrico, mediante modelos fisicoquímicos de las interfases de reacción.

CAPITULO II

CONSIDERACIONES GENERALES

Con el objeto de apreciar la influencia de Sb sobre el comportamiento electroquímico de electrodos de Pb en soluciones concentradas de ácido sulfúrico, es necesario comenzar con las investigaciones realizadas con electrodo de Pb puro

II.1. Estado de conocimiento del sistema Pb/H₂SO₄.

La electroquímica del plomo en ácido sulfúrico es de interés práctico por su relevancia en la baterías plomo-ácido. A potenciales anódicos el electrodo de Pb en H₂SO₄ exhibe una gran variedad de fenómenos, procesos que ocurren interfacialmente y en estado sólido, que requieren para su propia explicación el uso de teorías modernas de electroquímica de superficies como también modelos de nucleación y crecimiento de nuevas fases. En general, los estudios cinéticos han sido enfocados a la electroformación de diferentes productos anódicos y a la evaluación de las características y propiedades de la capa pasiva [7,8].

II.1.1. El modelo de Rietschi [9].

La electrooxidación de Pb en H₂SO₄ origina la formación de una capa superficial que contiene uno o varios productos de reacción, algunos de los cuales son básicos y consecuentemente no estables en medio ácido. Este modelo ofrece una primera explicación de la composición de la capa anódica, pues a partir del análisis de los productos de la remoción catódica se sugiere que la composición y el espesor de la capa anódica son función del potencial y del tiempo de polarización para una determinada concentración de ácido. La capa de PbSO₄ formada inicialmente actúa como una película protectora que limita la subsecuente difusión de iones hacia la superficie de Pb e inhibe parcialmente la generación de productos secundarios por debajo del PbSO₄. Las diferencias de pH en la capa anódica pueden ser explicadas a través del mecanismo de transporte de los iones. Al alcanzar la capa de PbSO₄ un espesor crítico se vuelve esencialmente impermeable a los iones SO₄²⁻, el alto campo eléctrico repele iones H⁺ causando una disminución de su concentración debajo de la capa pasiva de manera tal que los iones OH⁻ presentes, generados por disociación de H₂O, crean un medio alcalino local. Con el transcurso de la oxidación, las

especies de Pb(II) originadas en el interior de la capa anódica (PbO y $nPbO \cdot PbSO_4$ con $n = 1$ y 3) se convierten en compuestos básicos de Pb(IV), específicamente α - PbO_2 . A valores de potencial suficientemente positivos, la capa externa de $PbSO_4$ en contacto con el electrolito puede ser oxidada a PbO_2 , donde el ambiente ácido favorece la formación de β - PbO_2 . La figura II.1 representa en forma esquemática la formación de capas multifase superficiales en función del potencial de electrodo, según la interpretación de Rüetschi y Angstadt [9].

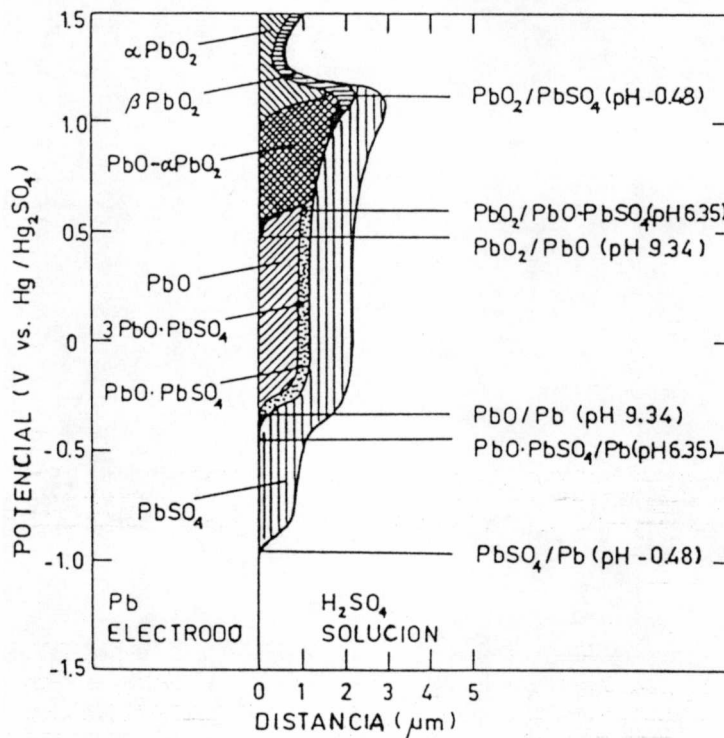


Figura II.1. Representación esquemática del espesor de la capa anódica multifase, formada a potencial constante durante 24 h en $4,2 M H_2SO_4$, en función del potencial de electrodo.

Experimentos posteriores de auto-despasivación [10], registrando la dependencia temporal del potencial del electrodo a circuito abierto luego de potencioestátizar durante 24 h en H_2SO_4 4,2 M, dan sustento al perfil semi-empírico de la figura II.1.

II.1.2. El modelo de Pavlov [11].

Las investigaciones de Pavlov y colaboradores sugieren otra manera de interpretar la electrooxidación de Pb en solución de H_2SO_4 . En la región de potencial entre $-0,95$ V y $-0,30$ V (vs. Hg/Hg_2SO_4), Pb se oxida a iones Pb^{2+} los cuales se combinan con iones SO_4^{2-} para precipitar como $PbSO_4$ sobre la superficie del electrodo. Cuanto más grande se hacen los cristales de $PbSO_4$, el flujo de iones SO_4^{2-} hacia la superficie se ve impedido y la continua generación de iones Pb^{2+} causa espacios intercristalinos que se vuelven alcalinos para mantener la electroneutralidad. Como resultado se forman sulfatos básicos de plomo en dichas cavidades y una densa capa anódica, compuesta por sulfatos básicos y $PbSO_4$, pasiva el electrodo.

A potenciales más positivos, se vence la resistencia iónica de la capa pasiva y puede circular corriente, la cual es transportada por la migración de iones Pb^{2+} a través de los sulfatos básicos hacia la interfase $PbSO_4/H_2SO_4$. Los iones Pb^{2+} se combinan con iones SO_4^{2-} y reprecipitan como $PbSO_4$. De acuerdo con las medidas fotoelectroquímicas realizadas por Pavlov [12], la corriente también es transportada por la migración de O^{2-} desde la interfase $H_2SO_4/PbSO_4$ a través de la capa superficial hacia el sustrato Pb. El proceso produce una disminución de la concentración de iones Pb^{2+} por el crecimiento de tet-PbO conforme con el esquema de reacción representado en la figura II.2:

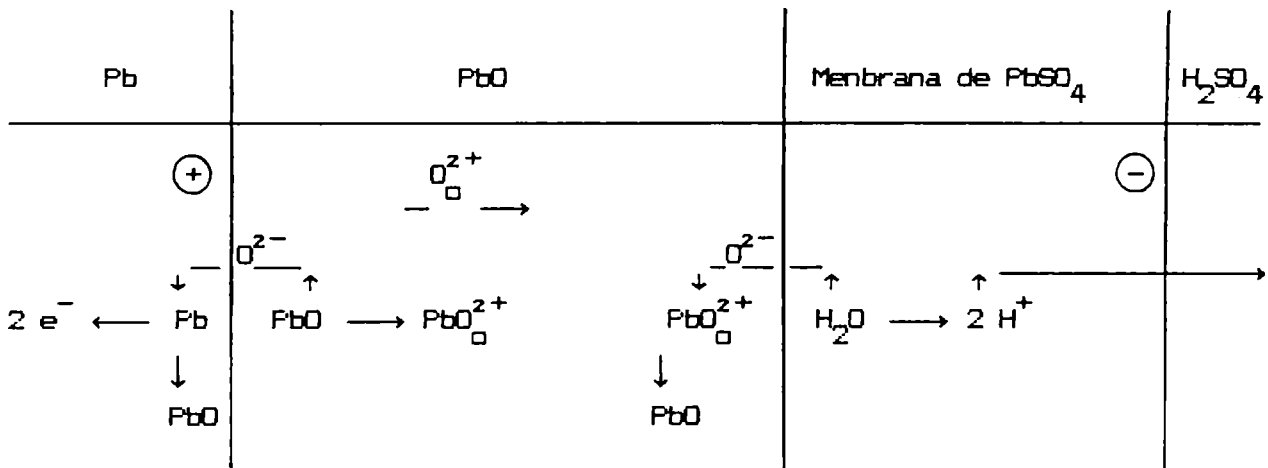


Figura II.2. Esquema de reacción que describe la electrooxidación de Pb y formación de PbO, donde PbO_{\square}^{2+} es una molécula de PbO que contiene una vacancia de oxígeno O_{\square}^{2+} .

Este crecimiento origina cierta tensión en la capa pasiva hasta un punto donde PbO aparece expuesto al electrolito y comienza una nueva etapa de disolución. Los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} se combinan y precipita $PbSO_4$ bloqueando de nuevo al electrodo. Al alcanzar el potencial 0.95 V, el movimiento de iones O^{2-} a través de la capa provoca en forma simultánea el crecimiento de tet-PbO y la transformación a α - PbO_2 , y a potenciales más positivos tiene lugar la oxidación de Pb^{2+} a Pb^{4+} en la interfase α - PbO_2/H_2SO_4 . La cantidad de β - PbO_2 determinada fue mayor que la resultante de la oxidación de todo el $PbSO_4$ y tet-PbO presentes. Pavlov sugiere que una pequeña cantidad de Pb^{4+} se genera en la superficie de Pb y migra a través de la capa anódica hacia el electrolito, donde se forma β - PbO_2 .

II.1.3. Combinación de los modelos de Rüetschi, Pavlov y Valerioté [13].

La figura II.3 es un esquema que ilustra el crecimiento de una película anódica sobre Pb como conclusión de los modelos de Rüetschi, Pavlov y las modificaciones realizadas por Valerioté y Gallop para potenciales mayores a 0,40 V vs. Hg/Hg_2SO_4 .

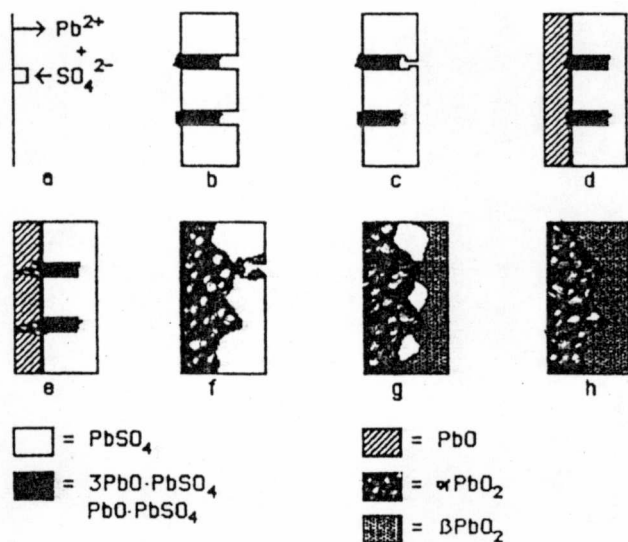


Figura II.3. Ilustración del crecimiento de la capa anódica superficial sobre el electrodo de Pb.

A bajos potenciales anódicos (-0,95 a -0,30 V), Pb se oxida a iones Pb^{2+} los cuales se combinan con iones SO_4^{2-} o $H_2SO_4^-$ en solución para formar cristales de $PbSO_4$ (Fig. 3.a), dificultando el flujo de iones SO_4^{2-} hacia la superficie del electrodo. Con el objeto de mantener la electroneutralidad,

iones OH^- migran hacia el sustrato Pb, tal que la región entre los cristales de sulfato de plomo se vuelve alcalina, permitiendo la formación de sulfatos básicos PbO.PbSO_4 y 3PbO.PbSO_4 (Fig. 3.b). Como el flujo de corriente prosigue, crece sulfato de plomo en la región intercrystalina y obstruye los poros (Fig. 3.c). Cuando la capa superficial compuesta alcanza espesores del orden de un micrómetro se vuelve impermeable a los iones SO_4^{2-} , los poros se cierran (Fig. 3.d) y el electrodo se pasiva. Si bien la capa de PbSO_4 es aparentemente impermeable a los iones SO_4^{2-} , HSO_4^- y Pb^{2+} , permite el paso de tanto iones H^+ y/o OH^- como presumiblemente agua. En la región de potencial donde la fase estable es PbO (-0,30 a 0,90 V), el gradiente de potencial a través de la capa anódica es suficiente para causar la migración de H^+ hacia fuera de la capa y la migración de OH^- hacia el interior de la misma, siendo la reacción principal la formación de PbO tetragonal.

Aplicando un escalón de potencial suficientemente grande, hasta exceder 0,90 V, comienza la electroformación de PbO_2 . De acuerdo con Valerioté y Gallop, también ocurre la hidrólisis de PbO o la disociación de Pb(OH)_2 , y en ambos casos se generan iones PbOH^+ que difunden hacia la superficie de Pb, donde la oxidación en condiciones de pH cercano a 8 produce $\alpha\text{-PbO}_2$ y protones. Aún para depósitos menores a una monocapa de $\alpha\text{-PbO}_2$ sobre Pb, comienza a crecer $\alpha\text{-PbO}_2$ en filamentos (Fig. 3.e). La difusión de iones Pb^{2+} disueltos desde la base de la capa de PbSO_4 y/o la migración de Pb^{2+} formados por la corrosión anódica, controla la oxidación y el crecimiento de los filamentos. En la región de potencial entre 0,90 y 1,00 V se presume que núcleos aislados de $\alpha\text{-PbO}_2$ sobre Pb dificultan la difusión y el crecimiento filamentos. En consecuencia, durante el proceso anódico el transporte de iones Pb^{2+} se torna menos importante que el de iones PbOH^+ . Cuando los filamentos alcanzan la zona de los sulfatos básicos, éstos se disuelven produciendo PbOH^+ , OH^- , Pb^{2+} y SO_4^{2-} ; los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} reprecipitan como PbSO_4 y el ión PbOH^+ es nuevamente la especie controlante de la difusión. El crecimiento de $\alpha\text{-PbO}_2$ sobre los sulfatos básicos ocurre en forma tridimensional primero y bidimensional luego.

Quando se consumen los sulfatos básicos el pH disminuye y la formación de $\alpha\text{-PbO}_2$ procede a expensas de la capa interna de PbO. A pH suficientemente bajo, la migración de iones Pb^{4+} generados en la interfase $\alpha\text{-PbO}_2/\text{PbSO}_4$ limita el flujo de corriente. Los iones Pb^{4+} reaccionan con H_2O y producen $\beta\text{-PbO}_2$ que se deposita sobre $\alpha\text{-PbO}_2$ y PbSO_4 (Fig. 3.f), aumentando la superficie de contacto entre las dos especies polimorfas de PbO_2 (Fig. 3.g). El PbSO_4 puede

ser entonces electrooxidado formando una capa porosa de $\beta\text{-PbO}_2$ (Fig. 3.h), mientras que en forma simultánea ocurre la electrooxidación de H_2O .

Estos tres modelos clásicos resumen el proceso global de electrooxidación del electrodo de Pb en H_2SO_4 . Las posteriores investigaciones han centrado el interés en dilucidar la cinética y mecanismo de la formación y reducción de tanto la película pasivante como de las capas de PbO_2 .

II.1.4. La formación de la capa pasivante.

El mecanismo de pasivación de Pb por PbSO_4 , el cual ocurre durante la descarga de las placas negativas de la batería Pb/ácido, no ha sido unívocamente establecido. En general la interpretación de los datos cinéticos ha estado basada en cuatro modelos de reacción:

i) Un mecanismo de disolución-precipitación [14,8], en el cual los núcleos de PbSO_4 se forman en la solución adyacente a la superficie de Pb, el crecimiento 3D de la capa de PbSO_4 ocurre a través de la electrodisolución de Pb con subsecuente incorporación de especies solubles de Pb^{2+} al núcleo en crecimiento. En este caso, la pasivación de Pb es atribuida a un bloqueo superficial por PbSO_4 .

ii) Un mecanismo de estado sólido [15], que involucra la generación de núcleos de PbSO_4 con posterior crecimiento 2D o 3D sobre la superficie de Pb [15-17] hasta estar totalmente cubierta por una capa de PbSO_4 . Para su crecimiento se requiere el transporte de iones Pb^{2+} a través de la capa de PbSO_4 . A bajos sobrepotenciales, la formación de cristales de PbSO_4 parece corresponder al primer mecanismo, pues la velocidad de precipitación depende del grado de saturación de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} en solución. A medida que el potencial es más positivo, aumenta la concentración de iones Pb^{2+} en la interfase Pb/electrolito, provocando un incremento en la velocidad de transferencia de los iones tal que la nucleación y crecimiento de PbSO_4 parece ser la etapa controlante.

iii) Un mecanismo complejo que combina la nucleación y crecimiento de PbSO_4 en paralelo con la electrodisolución de Pb a iones Pb^{2+} [18,19]. Esto origina la formación inicial de una película semipermeable que permite la electromigración del iones Pb^{2+} , los cuales luego de difundir dentro de la capa porosa de PbSO_4 se combinan con iones SO_4^{2-} y precipitan, permitiendo así

el crecimiento de la capa pasivante.

iv) Un mecanismo con dos procesos en paralelo, la electrocristalización de PbSO_4 y la electrodisolución de Pb [20,21], dando lugar a una estructura bicapa consistente en una fase cristalina conductora formada por un mecanismo de nucleación instantánea con crecimiento 2D controlado por transferencia de carga y una capa externa altamente pasivante formada por contribuciones de la electrodisolución de Pb acoplada a la difusión de Pb^{2+} y precipitación de PbSO_4 . Las conclusiones alcanzadas por Rangarajan et al.[22], a partir de experiencias potenciostáticas, sustentan este último modelo.

Trabajos recientes de Guo [23,24] sugieren que a altos sobrepotenciales en zona de pasivación, las especies PbSO_4 y PbO crecen a través de un mecanismo de transporte de los iones en las interfases $\text{PbO.PbSO}_4/\text{PbSO}_4$ y PbO/Pb , respectivamente. La velocidad de crecimiento de PbSO_4 depende de la migración de iones SO_4^{2-} en los microporos, mientras que la de PbO depende de la migración de iones Pb^{2+} y OH^- en la capa de PbO y de iones H^+ en la estructura de PbSO_4 .

II.1.5. La electrorreducción de la capa pasivante.

El estudio de las reacciones catódicas ha recibido relativamente menor interés científico y es más difícil un análisis general de las conclusiones. Estas reacciones han sido examinadas con el objeto de dilucidar la influencia de aditivos orgánicos (expanders) sobre el proceso de carga de la batería [25]. A partir de técnicas con pulsos potenciostáticos se han propuesto diversos modelos de nucleación y crecimiento en los procesos de electrocristalización de Pb. En particular, los transitorios potenciostáticos de corriente de electrorreducción de PbSO_4 fueron interpretados a través de un mecanismo de nucleación instantánea y crecimiento 2D o 3D [26-28]. Tanto sobre electrodos planos como porosos, la independencia de los parámetros electrocinéticos con las condiciones hidrodinámicas de la solución restringe el análisis de los mecanismos de transporte de materia a un proceso difusional en la película superficial.

La electrorreducción de PbO a Pb ha sido estudiada por medio de voltamperometría y pulsos potenciostáticos [29-31]. Barradas y Nadezhdin [29], interpretaron cualitativamente sus resultados a partir de una ley de electrocristalización 3D y atribuyeron el desdoblamiento de los picos de

electrorreducción durante el barrido de potencial a las contribuciones de dos fases de PbO (ortorrómbico y tetragonal). Varela et al. [28], han postulado que la electroreducción potenciostática de la capa de PbO puede ser explicada cuantitativamente a través de un modelo de reacción complejo en el cual la principal contribución es un mecanismo de nucleación progresiva y crecimiento 3D controlado por transferencia de carga. En similar experiencia, Guo [30,31] ha propuesto un proceso de crecimiento 2D seguido de un crecimiento lento perpendicular a la superficie del metal con distintas velocidades de nucleación dependiendo del sobrepotencial de reducción de tet-PbO, tal que la nucleación puede ser instantánea o progresiva [30] y la electroreducción de PbO limitada por la velocidad de transferencia de iones, probablemente difusión de OH⁻, a través de la capa semipermeable de PbSO₄ [31]. El mismo mecanismo combinado ha sido postulado para aleaciones Pb-Ca [32,33] y Pb-Sb [34], si bien en este último caso el proceso controlante también depende del contenido de Sb en la aleación.

La electroreducción potenciostática de la capa compuesta por PbO-PbSO₄ formada sobre electrodo de Pb en 5 M H₂SO₄ también ha sido interpretada por un mecanismo complejo de estado sólido que combina los modelos de individuales de electroreducción de las capas de PbO y PbSO₄ [28], los cuales parecen aplicarse satisfactoriamente para distintas temperaturas de trabajo comprendidas en el intervalo 0°C ≤ T ≤ 45°C [35,36].

II.1.6. La electroformación de PbO₂ a altas potenciales.

Dos constantes cinéticas, dependientes del potencial, controlan el proceso de oxidación de PbSO₄ a PbO₂, la de formación de núcleos y la de velocidad de crecimiento de los mismos. El sobrepotencial de nucleación requerido para iniciar la electrooxidación depende también de la temperatura [37], tal que a temperatura y potencial de oxidación a PbO₂ constantes, la velocidad de crecimiento de núcleos resulta dependiente del potencial al cual fue previamente formada la capa de PbSO₄, pues determina el tamaño de los cristales. La naturaleza de la solución afecta ambas constantes de velocidad [38,39], por lo tanto estos procesos deben ocurrir en una interfaz en contacto con el electrolito. Los primeros estudios realizados por Fleischmann et al. [37-39] con electrodos de Pb electrodepositado sobre sustrato inerte, concluyen en una ley de electrocristalización para generar PbO₂ de la forma:

$$i = \frac{A B t^3}{3} \quad \text{[II.1]}$$

donde B es la constante de velocidad vinculada con el crecimiento del núcleo, A la constante de nucleación y t el tiempo. La velocidad de electrooxidación presenta un máximo y luego decae en forma exponencial. Este comportamiento fue asociado con un crecimiento inicial confinado a centros individuales de PbSO_4 , con posterior atenuación hasta que la reacción se completa. La nucleación o variación del número de núcleos (N) con el tiempo esta dada por:

$$N = N_0 [1 - \exp(-A t)] \quad [\text{II.2}]$$

donde N_0 es el número máximo de núcleos por unidad de área. La integración de dicha ecuación permite describir el transitorio potencioestático de corriente para la electrooxidación de PbSO_4 a $\beta\text{-PbO}_2$. Así, a $t < t_{\text{max}}$

$$i = B N_0 [t - 2 t A^{-2} + 2 A^{-2} - 2 A^{-2} \exp(-A t)] \quad [\text{II.3}]$$

en tanto que a $t > t_{\text{max}}$

$$i = B N_0 [t_{\text{max}}^2 - 2 A^{-1} t_{\text{max}} + 2 A^{-2} - 2 A^{-2} \exp(-A t_{\text{max}})] \exp[-A (t - t_{\text{max}})] \quad [\text{II.4}]$$

La variación de la constante de nucleación con el sobrepotencial obedece a la siguiente expresión:

$$A = k i_0 \exp(-\kappa \sigma^3 / \eta^2) \quad [\text{II.5}]$$

donde k es un factor de frecuencia, i_0 la corriente de intercambio, κ una constante determinada por la geometría de los núcleos y σ la energía libre superficial.

La cinética del electrodo de $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$ también ha sido analizada por Valerioté y Gallop [13,40] en el alcance de temperaturas entre -50°C y 25°C , y los resultados sugieren un modelo de crecimiento 2D a potenciales cercanos a el de equilibrio. Las etapas de electroformación de PbO_2 están dadas por la secuencia:

- i) $\text{PbO} \longrightarrow \text{PbOH}^+ \longleftarrow \text{Pb(OH)}_2$
- ii) PbOH^+ difunde hacia la superficie de Pb y es oxidado a $\text{pH} \approx 8$.
- iii) $\alpha\text{-PbO}_2$ crece en forma filamentosa entre los sulfatos básicos.

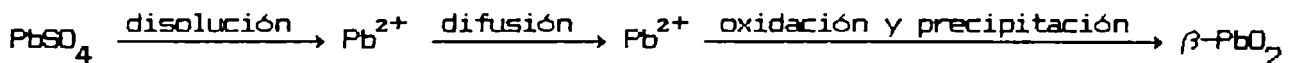
- iv) la formación de $\alpha\text{-PbO}_2$ ocurre a expensas de PbO y cuando éste se consume el pH disminuye rápidamente.
- v) la acidificación local facilita la formación de $\beta\text{-PbO}_2$ en los poros de la capa pasivante.
- vi) se consume PbSO_4 y crece $\beta\text{-PbO}_2$.

A potencial constante, la corriente está controlada inicialmente por tres procesos difusionales (PbOH^+ , H^+ o OH^- , PbOH^+) y luego por al menos dos electrocristalizaciones ($\alpha\text{-PbO}_2$ y $\beta\text{-PbO}_2$).

En base a experimentos fotoelectroquímicos, Pavlov y Dinev [41] sugieren que la similitud en las estructuras cristalinas de tet-PbO y $\alpha\text{-PbO}_2$ favorece la siguiente transformación:



y cuando $\alpha\text{-PbO}_2$ se pone en contacto con la solución de H_2SO_4 comienza un nuevo proceso electroquímico



donde la etapa determinante del crecimiento de $\beta\text{-PbO}_2$ es la difusión intersticial de iones Pb^{2+} hacia la superficie de $\alpha\text{-PbO}_2$ donde es oxidado.

Las experiencias potenciostáticas realizadas para estudiar la oxidación de PbSO_4 , previamente obtenido por descarga del $\beta\text{-PbO}_2$, muestran un transitorio de corriente que decae monotonamente indicando que una gran cantidad de centros están presentes al comienzo de la nucleación [42]. En particular, Wang y Wei [43] postularon que el proceso de nucleación es instantáneo y el crecimiento 2D, en tanto que según Simon et al. [44] el PbO_2 permanece hasta el final de la descarga rodeado por PbSO_4 proporcionando una vía conductora a través de la capa pasivante e induciendo la formación inicial de PbO_2 . Puesto que la corriente de electrooxidación resulta independiente de las condiciones hidrodinámicas en 5 M H_2SO_4 , las especies iónicas generadas en el electrodo permanecen en el espacio interfacial durante este proceso. Sin embargo, experiencias con electrodo disco-anillo rotante [45] han evidenciado la generación de especies solubles de Pb(IV) durante la descarga/carga del electrodo de PbO_2 y sugieren un mecanismo de disolución-precipitación [41].

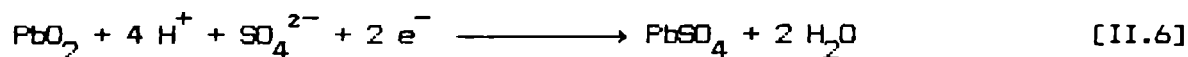
Casson *et al.* [46] reexaminaron la cinética de electroformación de PbO_2 utilizando electrodos producidos por electrodeposición de Pb sobre disco de Pb. La electrooxidación potenciostática de $PbSO_4$ a PbO_2 tiene lugar a través de un mecanismo de nucleación progresiva con crecimiento 3D, en tanto que el mismo electrodo sometido a un ciclado potenciodinámico cambia el mecanismo a nucleación instantánea con crecimiento 2D. Por otra parte, Pohl y Schendler [47] investigaron la cinética de crecimiento de PbO_2 sobre Pb concluyendo que al comienzo se forma una capa anódica compacta de PbO_2 que luego crece conforme a una ley parabólica con constante de velocidad $K_{PbO_2} \approx 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, siendo la etapa determinante la difusión de iones O^{2-} y la conducción electrónica a través del óxido.

Es interesante señalar que el mecanismo de la nucleación y crecimiento de PbO_2 depende del sustrato. Así, un modelo de nucleación progresiva y crecimiento 3D se propuso para electrodos de Pb-Ca-Sn, en tanto que una nucleación instantánea y crecimiento 2D-3D tiene lugar para electrodos de Pb-Sb [48]. Takehara y Kanamura [49] analizaron la corriente de oxidación del $PbSO_4$ obtenido por descarga de electrodos formados por electrodepositos de $\beta\text{-PbO}_2$ sobre láminas de Au. Los transitorios de corriente fueron interpretados como un crecimiento 2D de PbO_2 debajo de la capa pasivante y una componente adicional debida al desprendimiento de O_2 .

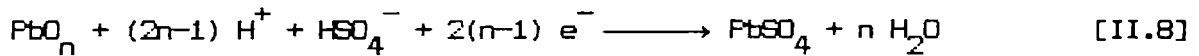
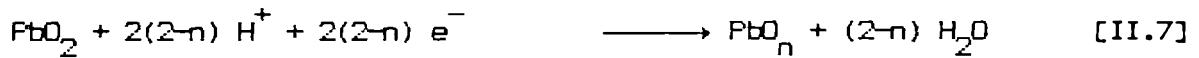
En general, el crecimiento anódico de un óxido depende de la velocidad de la reacción de transferencia iónica, de la distribución de potencial en el sistema metal/óxido/electrolito y de la estructura del óxido. En particular, los resultados descriptos en los párrafos anteriores sugieren que el modo de crecimiento de PbO_2 puede estar relacionado a las condiciones para generar pre-núcleos.

II.1.7. La electrorreducción de PbO_2 .

La reacción total de la descarga del electrodo de PbO_2 puede ser representada por:



o bien, aceptando un cierto grado de no-estequiometría de los óxidos de plomo según el pH local o la presión parcial de oxígeno en el óxido [50-54], por:



Una gran cantidad de estudios se han realizados con el objeto de explicar los cambios físicos que se originan en el material activo durante la descarga y luego del ciclado potenciodinámico. La relación inicial de $\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ en una muestra de material activo está afectada por el método de preparación [55]. La diferencia en los potenciales de reducción ($E_\alpha = 1,7085 \pm 0,0005 \text{ V}$ y $E_\beta = 1,7015 \pm 0,0005 \text{ V}$ vs. SHE en H_2SO_4 4,4 M [56]) significa que la fase α es termodinámicamente más reactiva que la β , tal que la formación de una capa delgada de PbSO_4 sobre $\alpha\text{-PbO}_2$ impide la penetración de protones provenientes de la solución y permite que $\beta\text{-PbO}_2$ sea la principal especie contribuyente a la capacidad de la placa positiva [57]. El campo eléctrico interfacial que fuerza a los iones Pb^{2+} o SO_4^{2-} a través del PbSO_4 , debería limitar el espesor de la capa superficial participante en la reacción a unos pocos Å. Sin embargo, los valores de capacidad (A h) obtenidos al integrar la corriente durante el tiempo que dura la descarga sugieren espesores más grandes [58].

La descarga de $\beta\text{-PbO}_2$, a bajos sobrepotenciales [59] o en H_2SO_4 0.1 M [60], parece responder a un mecanismo de disolución-precipitación, mientras que a altos sobrepotenciales ocurre a través de un mecanismo de estado sólido [59]. Hampson et al. [61,62] han estudiado la reducción de $\beta\text{-PbO}_2$ utilizando voltamperometría y pulsos potenciostáticos con sistema de electrodo de disco rotante y sus resultados sugieren que la reacción finaliza por bloqueo del material activo con una película de PbSO_4 , sin observarse control difusional en soluciones concentradas de H_2SO_4 . En trabajos posteriores, la reacción de descarga en soluciones diluidas fue interpretada como un proceso controlado por difusión en solución, mientras que en soluciones a $\text{pH} < 1$ el control cambia a un mecanismo de estado sólido [63]. Esto permitió plantear que la electroreducción comienza más profundamente en los poros cuando más resistiva es la capa pasiva, tal que la capacidad decrece con el incremento de la concentración de ácido [64], implicando que la película delgada de PbSO_4 es mecánicamente más firme y pasivante en soluciones concentradas de H_2SO_4 . La concentración óptima parece ser 1 M [65].

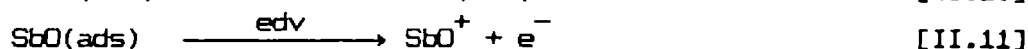
El análisis de la microestructura a diferentes profundidades con SEM, durante la electroreducción de PbO_2 [66], revela que casi la totalidad de la superficie en contacto con el electrolito se reduce primero durante el barrido

catódico de potencial (desde 1,25 V hasta 0,70 V vs. Hg/Hg₂SO₄ en 5 M H₂SO₄). Hampson *et al.* [67,68] estudiaron la electroreducción de PbO₂ en H₂SO₄ utilizando electrodos de Pb previamente ciclados en forma potenciodinámica en la región de potencial donde coexisten PbO/PbSO₄/PbO₂, concluyendo que el mecanismo de electrocristalización que mejor interpreta la formación de PbSO₄ es una nucleación progresiva con crecimiento 2D.

II.2. Estado de conocimiento del sistema Pb-Sb/H₂SO₄.

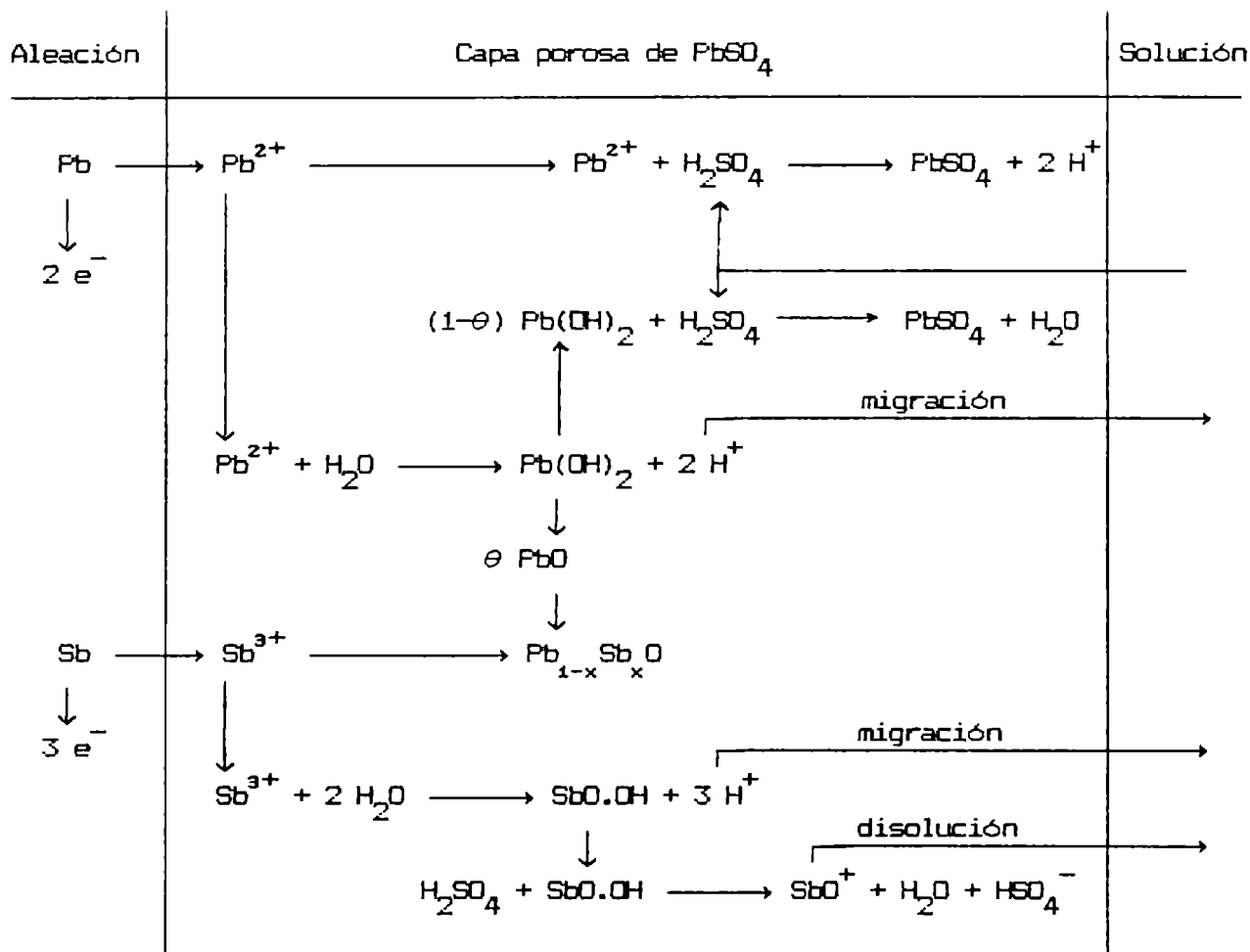
II.2.1. La electrooxidación de Sb.

Durante la polarización anódica de la placa positiva, el Sb en la aleación se disuelve como Sb(III) o Sb(V) [69]. Jenkins and Maskell [70] no encontraron Sb(III) en el electrolito después de polarizar grillas de antimonio a corriente constante por varias horas. Sin embargo, en experimentos con electrodo de disco rotante, Laihonon *et al.* [71] pudieron detectar iones Sb(III) usando electrodos de Pb-12/Sb (eutéctico) y Sb puro. De acuerdo con Dawson *et al.* [72], el Sb existe en soluciones de H₂SO₄ en estado trivalente como [SbOSO₄]⁻, [Sb(SO₄)₂]⁻ o SbO⁺ y en estado pentavalente como SbO₃⁻ o su trímero Sb₃O₉⁻. Sobre esta base se propuso el siguiente mecanismo para el proceso de disolución [71]:



La adsorción de especies Sb(III) y Sb(V) sobre PbO₂ y PbSO₄ es un proceso relativamente lento, si bien Sb(III) se adsorbe más rápido y en mayor extensión que Sb(V) sobre el PbO₂. Esto es válido también para la adsorción sobre PbSO₄, pero mayor cantidad de Sb(III) y Sb(V) se adsorbe sobre PbO₂ que sobre PbSO₄. La cantidad de especies de Sb adsorbidas aumenta cuando disminuye la concentración de H₂SO₄ [69,70].

Pavlov y Monahov [73,74] han estudiado el comportamiento electroquímico de distintas aleaciones Pb-Sb en 0,5 M H₂SO₄ en la región de potencial donde coexisten Pb/PbO/PbSO₄, postulando un esquema de reacción que explica la disolución de Sb a través de la capa pasivante:



II.2.2. El efecto de Sb sobre la electroformación de $PbSO_4$.

Algunos autores sostienen que la presencia de Sb crea micro y macroporos en la capa de $PbSO_4$ formada sobre aleaciones Pb-Sb, originando una capa más porosa y menos pasivante que sobre electrodos de Pb [75-81]. Esto significa que la capa semipermeable de $PbSO_4$ adquiere características menos selectivas, evitando que el pH aumente en la misma extensión que sobre Pb puro [10,76]. A bajas concentraciones de H_2SO_4 la presencia de Sb puede tener un efecto opuesto sobre la pasivación de la aleación Pb-Sb en la región de potencial del $PbSO_4$ comparada con la descrita anteriormente, debido a la menor solubilidad de los productos de oxidación de Sb cuando baja la concentración de ácido [76]

II.2.3. El efecto de Sb sobre la electroformación de PbO.

A partir de medidas fotoelectroquímicas [82] se ha determinado que la cantidad de PbO sobre electrodos de Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 polarizados a 0.96 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) es menor que sobre Pb puro. Kita et al. [83] observaron que la cantidad de tet-PbO en la capa de corrosión, determinada al potencial de

equilibrio de la cupla $PbO_2/PbSO_4$, aumenta con la disminución del contenido de Sb en la aleación. Esto puede ser el resultado de un menor valor de pH en la capa anódica sobre Pb-Sb (ver párrafo anterior). Guo *et al.* [84] sostienen que la formación de una capa gruesa de sulfatos básicos de plomo, favorecida por la caída de pH, dificulta el transporte de iones H^+ y OH^- impidiendo el crecimiento de PbO como se representa en la reacción siguiente:



Buchanan *et al.* [85] al no encontrar evidencia de algún semiconductor tipo n, como los óxidos PbO_x con $1 < x < 2$, concluyeron que Sb(III) no se incorpora significativamente en el óxido. El análisis de los productos de corrosión por difracción de rayos X (XRD) tampoco revela en forma determinante la existencia de óxidos mixtos Pb(II)-Sb(III) [86].

II.2.4. El efecto de Sb sobre la electroformación de PbO_n y PbO_2 .

Rogachev *et al.* [87,88] determinaron que la presencia de antimonio en la grilla sustrato incrementa, en promedio, el coeficiente estequiométrico n del producto de corrosión PbO_n ($1 \leq n \leq 2$), efecto interpretado a través de la intercalación de iones Sb(V) en la estructura de la red como defectos cristalinos que alteran la movilidad de vacancias de oxígeno, radicales y átomos, como así también la velocidad de oxidación de PbO a especies PbO_n ó PbO_2 .

La presencia de Sb puede afectar la posterior electrooxidación de Pb debido a un substancial aumento del sobrepotencial necesario para la oxidación de $PbSO_4$ a β - PbO_2 [75,89]. El efecto inhibitor del crecimiento excesivo de β - PbO_2 durante la etapa de formación puede atribuirse a una delgada y compacta película de corrosión que no puede ser fácilmente electrorreducida a $PbSO_4$ y favorece los ciclos de vida de la batería [89].

Se ha sugerido que la inhibición del crecimiento de β - PbO_2 puede deberse a la electroformación preferencial de α - PbO_2 [87,90,91], probablemente por oxidación del metal base [56,89]. Esto sugiere que el crecimiento de la capa de corrosión sobre aleación Pb-Sb ocurre, principalmente, por un proceso de estado sólido. Sin embargo, existen algunas contradicciones en la evaluación de la cantidad relativa de α y β - PbO_2 sobre electrodos de Pb-Sb [88,92], quizás debidas al modo y duración de la electrooxidación. Mediante ciclado

potenciodinámico [78,93,94] o con experimentos a largos tiempos de polarización en la región de estabilidad del PbO_2 [80,87,88,95,96], se encontró que Sb aumenta la velocidad de corrosión de Pb.

Muchos autores han propuesto la existencia de óxidos mixtos de Pb-Sb con diversa estequiometría en los productos de corrosión de la placa positiva [90,97-99]. De acuerdo a Swets [98] el PbSb_2O_6 favorece la nucleación de $\alpha\text{-PbO}_2$ o protege a este óxido de reaccionar durante la descarga. Esto explicaría la formación preferencial de $\alpha\text{-PbO}_2$ sobre aleaciones Pb-Sb. El estudio de Hills [90] sobre la estructura de PbSb_2O_6 concluye con una probable relación epitaxial entre este óxido y $\alpha\text{-PbO}_2$, permitiendo explicar el hecho que la presencia de Sb en la capa de corrosión promueve el crecimiento de $\alpha\text{-PbO}_2$.

El electrodeposito de $\beta\text{-PbO}_2$ en soluciones conteniendo Bi(III), caracterizado por difracción de rayos X, reveló un óxido mixto de composición aproximada 0,4% Bi cuya estructura cristalina coincide con la de $\beta\text{-PbO}_2$ (rutilo) [100]. Sin embargo, si bien Pb puede ser sustituido por Sb en la red cristalina de $\beta\text{-PbO}_2$, la presencia de óxidos mixtos de plomo-antimonio no ha sido unívocamente evidenciada. Si las estructuras de los óxidos tet-PbO y $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_n$ [99] y la de los óxidos $\alpha\text{-PbO}_2$ y PbSb_2O_6 [86] son muy similares entre sí, sus espectros (XRD) también lo serán, diferenciándose únicamente en las intensidades relativas de los picos de tet-PbO y $\alpha\text{-PbO}_2$ respectivamente.

Según las observaciones por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM), el diámetro de los cristales de α y $\beta\text{-PbO}_2$ es menor sobre electrodos de Pb-Sb [88,92,101]. Ritchie y Burbank [102] han sugerido que Sb actúa como catalizador de la nucleación de PbO_2 y al mismo tiempo inhibe su crecimiento en la masa activa positiva. Este comportamiento fue atribuido a la penetración de iones Sb(V) en la red de PbO_2 ocupando las posiciones de Pb(IV) o bien a la adsorción de especies de Sb sobre sitios activos de PbO_2 con la consiguiente inhibición del crecimiento de la nueva fase.

Los resultados de Caldara et al. [103] muestran que los picos de difracción de rayos X de $\alpha\text{-PbO}_2$ obtenido por electrodeposito desde soluciones que además contienen Sb(III), son de poca intensidad y están desplazados hacia ángulos más bajos. En el caso de $\beta\text{-PbO}_2$ sólo se observa un ligero ensanchamiento de los picos. En los codepositos de α y $\beta\text{-PbO}_2$ en presencia de

Sb, está favorecida la forma α , pues Sb se disuelve más fácilmente originando cristales de diámetro más pequeño, y se incorpora a la red cristalina del óxido como Sb(III) [104].

El mecanismo de disolución de Sb en α y β -PbO₂ puede ser interpretado de diferentes maneras, dado que para α -PbO₂ la relación oxígeno/metal (determinada iodométricamente) aumenta hasta cierto valor límite con el incremento de la concentración de Sb en la solución, mientras que para β -PbO₂ dicha relación no está afectada por la presencia de Sb [103,104]. Esto sugiere que en α -PbO₂, Sb (supuestamente en estado de oxidación +5) disminuye parcialmente el número de defectos estructurales y contribuye a la formación de una estructura más regular, con menos vacancias libres y con iones Pb(IV) sustituidos [104,105].

Mediante experimentos potencioestáticos llevados a cabo con electrodo de Pb en solución 5 M H₂SO₄ con y sin el agregado de especies Sb(III) y Sb(V), y las posteriores observaciones superficiales con SEM, Arifuku et al. [97] demostraron que Sb(III) tiene un marcado efecto sobre la formación y morfología del PbO₂ durante la electrooxidación de Pb. En soluciones sin Sb o bien con Sb(V), el óxido electroformado a 1,6 V (vs. Hg/Hg₂SO₄) exhibe una estructura columnar consistente de pequeños cristales, mientras que en soluciones conteniendo Sb(III) existen cristales bien definidos y distribuidos al azar.

II.2.5. La distribución de Sb en la capa pasivante.

Arifuku et al. [106,107] han analizado la distribución de Sb en la capa formada en condiciones potencioestáticas sobre aleaciones de Pb-Sb en 5 M H₂SO₄ por espectroscopía de masa de iones secundarios (SIMS). Los resultados indican que a potenciales menores a 1,5 V (vs. Hg/Hg₂SO₄) el espesor de la capa es independiente de la carga circulante y la concentración de Sb es mínima en el interior de la capa. A potenciales mayores a 1,5 V, el espesor de la capa es proporcional a la carga y la concentración de Sb es mínima tanto sobre como en la periferia de la capa, aumentando en dirección al sustrato. Además, se determinó que la cantidad de Sb retenido en la capa es mayor a potenciales menores a 1,5 V. Los resultados fueron explicados por medio de un modelo que incluye tres procesos en el curso de la disolución de Sb:

- i) Ionización de Sb en la interfaz aleación/película.
- ii) Migración de iones de Sb a través de la película.
- iii) Disolución de Sb en el óxido hacia el seno del electrolito.

Es interesante señalar que datos obtenidos por microscopía electrónica indican que luego de un ciclado potenciodinámico de potencial los perfiles de distribución de Sb a través de la capa pasivante son similares [94] utilizando diferentes aleaciones de Pb-Sb en solución concentrada de H_2SO_4 .

II.2.6. El efecto de Sb sobre la descarga de PbO_n y PbO_2 .

Durante la electrorreducción de PbO_2 se han detectado especies solubles de Sb(III) con un efecto pasivante sobre el material activo que causa el desplazamiento del potencial y disminución de la capacidad de descarga del electrodo [108,109]. En cambio, usando electrodos de PbO_2 dopados con Sb (o sea, formados por electrodeposición desde soluciones que contienen Sb(III)), la electrorreducción se inicia a potenciales más positivos y la carga involucrada es mayor, fenómenos asociados con un posible cambio en la estructura cristalina y estequiometría de PbO_2 .

Burbank [110] y Webster et al. [68] han observado que al final de la descarga de PbO_2 sobre electrodos de aleación Pb-Sb previamente ciclados potenciodinámicamente, la superficie no está totalmente cubierta con cristales de $PbSO_4$ como sucede sobre electrodos de Pb puro. Estas apreciaciones permiten suponer que en presencia de Sb como aleante, parte del PbO_2 resiste la electrorreducción tal que la capacidad de descarga del electrodo disminuye. Sin embargo, la capacidad de descarga de la capa anódica formada sobre el electrodo de Pb-Sb ciclado potenciodinámicamente aumenta en presencia de Sb [48,78,92-94].

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Celda electrolítica.

Se utilizó una celda convencional de vidrio Pyrex, con tres compartimentos separados por placas de vidrio sinterizado de porosidad media y provista de un sistema que permite burbujear nitrógeno en el seno o sobre el nivel de la solución electrolítica, con el objeto de mantenerla desoxigenada. En el compartimento central se coloca el electrodo de trabajo. El electrodo de referencia va alojado en el segundo compartimento, que termina en un capilar de Luggin-Haber cerca del electrodo de trabajo, a fin de hacer mínima la caída óhmica entre ambos electrodos. En el tercer compartimento se coloca el contraelectrodo que posee un burbujeador de nitrógeno destinado a arrastrar cualquier producto gaseoso que se genere durante la medida. Las experiencias se llevaron a cabo termostatazando la celda a $25 \pm 0,1$ °C.

III.2. Electrodo.

Fueron utilizados los siguientes electrodos de trabajo:

- a) Discos de plomo policristalino calidad "Specpure", Johnson Matthey Chemicals Ltd., área aparente $0,283 \text{ cm}^2$, montados sobre soporte de Teflon.
- b) Discos de plomo-antimonio (3,8% Sb), área aparente $0,293 \text{ cm}^2$, también montados sobre soporte de Teflon.

La limpieza superficial de ambos tipos de electrodos consistió en un pulido mecánico con papel esmeril 600 y 1200 en ese orden. Posteriormente, fueron lavados con agua tridestilada y sometidos a una catodización en la región de potencial de desprendimiento de hidrógeno durante 5 min, de manera de obtener una superficie inicial electrorreducida, reproducible.

El contraelectrodo consistió en una chapa de platino de gran área, la cual fue sumergido en mezcla sulfonítrica caliente durante 1 h y luego enjuagada con agua bi y tridestilada en ese orden.

En todas las experiencias se utilizó como electrodo de referencia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat.})$, cuyo potencial relativo al electrodo de hidrógeno normalizado (SHE) es $E_r = 0,680 \text{ V}$. En el texto, los potenciales están referidos al electrodo $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat.})$ (HgSE).

III.3. Soluciones electrolíticas.

El electrolito utilizado en la mayoría de las experiencias fue una solución $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ en agua.

Todas las drogas empleadas fueron de calidad "proanálisis" y las soluciones se prepararon con agua tridestilada, hervida previamente para eliminar CO_2 .

III.4. Gases.

El nitrógeno utilizado, de alta pureza (99,999%), fue circulado por un tren purificador conteniendo H_2SO_4 concentrado antes de ingresar a la celda electrolítica.

III.5. Instrumental.

III.5.1. *Medidas potencioestáticas y potenciodinámicas.*

Para la determinación del comportamiento potencioestático y potenciodinámico del sistema se emplearon los siguientes equipos:

III.5.1.1. *Potencioestáticos.*

Para velocidades de barrido de potencial comprendidas entre $0,001 \text{ V s}^{-1}$ y 1 V s^{-1} se utilizó un potencioestado "LYP Electrónica", de impedancia de entrada $10^7 \Omega$ y tiempo de respuesta igual a 10^{-5} s , provisto de un compensador de caída óhmica.

Alternativamente, se utilizó un potencioestado "Wenking", modelo POS 73, con alcance $\pm 10 \text{ V}$, impedancia de entrada mayor a $10^{11} \Omega$, y tiempo de respuesta menor a $3 \times 10^{-7} \text{ s}$. Este equipo posee una gran estabilidad, con una deriva menor a $200 \mu\text{V}/10 \text{ h}$.

III.5.1.2. *Generador de funciones de potencial.*

Se usaron generadores de funciones rampa marca "LYF Electrónica" para obtener las distintas formas de programas de perturbación de potencial (E/t). En todos los casos las funciones (E/t) están caracterizadas por los potenciales de conmutación catódico y anódico, $E_{s,c}$ y $E_{s,a}$, respectivamente, y las velocidades de barrido de potencial en sentido positivo v_a y negativo v_c . La forma de las funciones de potencial que se aplican a las interfases estudiadas dependen del tipo de información requerida. El generador de funciones permite seleccionar los potenciales de conmutación, las velocidades y el sentido del barrido de potencial, permitiendo si se desea variar, la velocidad de barrido de potencial en el alcance $10^{-3} \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 10^3 \text{ V s}^{-1}$, con un error de pendiente del 2%. Para velocidades de barrido más bajas, se utilizó el potencióstato "Wenking POS 73" que permite realizar rampas simples o triangulares a la misma velocidad en dirección positiva o negativa, con una desviación menor que 0,01%. Esta unidad permite fácilmente llegar a velocidades de $1 \times 10^{-6} \text{ V s}^{-1}$.

En las experiencias con escalones de potencial se utilizó un generador de pulsos galvanostáticos multicanal "Mega-Physik", que puede generar una señal de $\pm 300 \text{ mA}$, convertible a $\pm 20 \text{ V}$ con un tiempo de respuesta menor a 10^{-7} s . A su vez, estos pulsos pueden tener un intervalo de duración variable desde 10^{-6} s hasta permanente. El equipo cuenta con varias unidades MP-IM 452 y MP-IM 450 generadoras de escalón que pueden conectarse en serie o en paralelo, de modo de producir una gran variedad de señales de salida.

Los programas (E/t) empleados consistieron en barridos de potencial triangulares simples (BPTS) y repetitivos (BPTR) y programas complejos de variación controlada de potencial, incluyendo tiempos de espera (τ) y barridos combinados con escalones simples de potencial.

III.5.1.3. *Registrador X-Y-t.*

Los perfiles potenciodinámicos corriente/potencial (I/E) para velocidades de barrido inferiores a $0,4 \text{ V s}^{-1}$ fueron obtenidos mediante un registrador "OMNIGRAPHIC, Houston Instruments" de exactitud $\pm 0,2\%$ y linealidad $\pm 0,1\%$. Este equipo permite además, registrar medidas potencióstáticas (I/t) para velocidades de pluma menores a $0,5 \text{ cm s}^{-1}$.

III.5.1.4. *Osciloscopio.*

Tanto los perfiles potenciodinámicos (I/E) para velocidades superiores a $0,4 \text{ V s}^{-1}$ como los potencioestáticos (I/t) para intervalos de tiempo menores a 10 s, fueron registrados utilizando un osciloscopio "Nicolet NIC-110", el cual puede funcionar en modo analógico o digital. Operando en modo digital, tiene un tiempo de respuesta menor a 10^{-6} s, permitiendo introducir hasta dos señales independientes, con un error de pendiente de 3%, distribuidas en 2048 puntos, durante intervalos de tiempo comprendidos entre 5×10^{-6} s y 10 s, digitalizando a velocidades comprendidas entre 100 Hz y 1 MHz, respectivamente. El osciloscopio permite, además, ser acoplado a un registrador, para graficar finalmente la información obtenida.

III.5.1.5. *Rotante.*

Se utilizó un rotante "Tacussel", tipo Tachyprocesseur, que permite controlar y leer velocidades de rotación del electrodo de trabajo hasta 10^4 rpm con una exactitud de ± 2 rpm.

III.5.2. *Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica.*

Las medidas de impedancia electroquímica se realizaron utilizando técnicas basadas en el empleo de señales sinusoidales a frecuencias discretas. Los equipos utilizados fueron los siguientes:

III.5.2.1. *Analizador de respuesta de frecuencia.*

El equipo empleado fue un analizador de respuesta de frecuencia FRA 1250 Solartron Schlumberger. Este analizador digital calcula, a cada frecuencia y en forma simultánea, la componente real (Re) e imaginaria (Im) de la respuesta características del sistema $S(t)$ a través de una función que correlaciona la señal sinusoidal de perturbación $x(t)$ con dos señales de referencia sincrónicas, una en fase con $x(t)$ y otra defasada 90° .

$$x(t) = x_0 \text{ sen } \omega t \quad \text{[III.1]}$$

$$\text{Re} = T^{-1} \int_0^T S(t) \text{ sen } \omega t \text{ dt} \quad \text{[III.2]}$$

$$\text{Im} = T^{-1} \int_0^T S(t) \text{ cos } \omega t \text{ dt} \quad \text{[III.3]}$$

donde T el tiempo de integración es igual a un número entero de periodos de la señal $x(t)$.

Las tres secciones básicas del equipo FRA 1250 son:

- 1) El generador que produce la señal de excitación en forma de ondas sinusoidales, cuadradas o triangulares.
- 2) Dos analizadores que miden la respuesta al estímulo.
- 3) El visor del equipo que muestra los resultados de la medida en la formas cartesianas (a, jb), polar (r, θ), y log-polar ($\log r, \theta$).

Este equipo permite excitar el sistema en el alcance de frecuencia 10^{-3} Hz $\leq f \leq 6,55 \times 10^4$ Hz. La amplitud de la onda puede ser variada entre 0 V y 10,25 V. La onda de perturbación puede ser superpuesta a una señal continua cuyo potencial puede variar entre -10,25 V y 10,25 V.

El analizador está conectado por medio de una interfase IEEE-488 a un computador PC interfaseado a un plotter HP-7470, para la presentación de resultados en la forma de diagramas de Nyquist y de Bode.

III.5.2.2. *Interfase electroquímica.*

La interfase electroquímica EI 1186 Solartron provee los requerimientos para el control y medida de las características de una celda electroquímica. Puede ser usada como equipo único o conectada a un analizador de respuesta de frecuencia como el descrito. Este equipo posee un sistema compensador de caída óhmica y permite fijar niveles de polarización entre -12 V y 12 V. El sistema puede ser controlado en forma galvanostática o potencioestática.

CAPITULO IV

ESTUDIO POTENCIOSTATICO Y POTENCIODINAMICO DE LOS SISTEMAS Pb Y Pb-Sb EN H_2SO_4

IV.1. Medidas voltamperométricas. Aspectos generales.

La respuesta potenciodinámica de Pb en 5 M H_2SO_4 durante el barrido triangular de potencial a $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0,80 \text{ V}$, se muestra en la Fig. IV.1. Durante el barrido de potencial en dirección positiva se observa un pico de corriente anódica (A1) a $-0,96 \text{ V}$ correspondiente a la electrooxidación de Pb a Pb(II) seguido de una región amplia de potencial donde la formación, principalmente, de $PbSO_4$ pasiva el electrodo. En el barrido de retorno se aprecian dos picos de corriente catódica, C2 a $-0,85 \text{ V}$ y C1 a $-1,10 \text{ V}$, los cuales se relacionan a la electroreducción de PbO y $PbSO_4$ a Pb respectivamente.

En condiciones donde no se detecta el pico C2 usando electrodos de Pb (ver Fig. IV.1), la respuesta potenciodinámica de Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 revela al menos cuatro picos de corriente adicionales, dos anódicos A' a $-0,36 \text{ V}$ y A'' a $-0,15 \text{ V}$ y dos catódicos C' a $-0,69 \text{ V}$ y C'' a $-0,87 \text{ V}$ (Fig. IV.2). La influencia de la velocidad de rotación w del electrodo se muestra en Fig. IV.3. Los picos de corriente A', A'' y C' permanecen inalterados, en tanto que la desaparición del pico C'' probablemente se deba a la disolución de pequeños cristales de especies de Sb(III) por el movimiento de la solución durante el barrido de retorno.

Con el objeto de verificar la correspondencia de los picos de corriente, se realizaron voltamperogramas catódicos a $v_c = 0,020 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,a} = -0,30 \text{ V}$ y $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ en diferentes condiciones hidrodinámicas, luego de formar los productos anódicos con un barrido lineal de potencial a igual velocidad $v_a = 0,020 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c}$ y $E_{s,a}$ y un mismo tiempo de anodizado $\tau = 30 \text{ min}$ a $E_{s,a}$ (Fig. IV.4). Como resultado, se identificaron tres picos de corriente catódica bien definidos C', C2 y C1, lo que permitió concluir que C'' está vinculado con A'' y que es una especie diferente de C2. En este contexto, los picos conjugados A'/C' están relacionados con la electroformación y electroreducción de especies de Sb(III), mientras que A''/C'' pueden ser asociados, en principio, con la formación y electroreducción de compuestos básicos de Sb(III), más precisamente hidroxi-compuestos de Sb(III).

El comportamiento potenciodinámico del electrodo de Pb-Sb durante los ciclos carga/descarga a $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0,00 \text{ V}$ se muestra en Fig. IV.5. Algunas de las características más evidentes de estos perfiles son el comportamiento singular del pico de corriente A1 y la progresiva desaparición de los picos conjugados A''/C'' durante el ciclado potenciodinámico. Con el objeto de realizar un estudio comparativo más amplio, se extendió el límite anódico a 1,4 V y se analizó la influencia del ciclado potenciodinámico en los parámetros de pico. En la Fig. IV.6 se observa que la altura de los picos de corriente conjugados $j_{p,A1}$ y $j_{p,C1}$ disminuye abruptamente en los primeros ciclos hasta alcanzar un valor mínimo de corriente, luego del cual se incrementan lentamente hasta alcanzar una respuesta constante después de 20 ciclos, mientras que los potenciales de pico $E_{p,A1}$ y $E_{p,C1}$ no sufren variación significativa. Por otro lado, mientras que la densidad de carga $q_{A'}$ disminuye, $E_{p,C2}$ se desplaza gradualmente hacia potenciales más negativos y q_{C2} decrece monotonamente hasta estabilizarse a alto número de ciclos (Fig. IV.7). Cabe señalar que las densidades de carga voltamperométrica involucradas en los picos A1, C1 y C2 utilizando electrodo de Pb son más pequeñas que las correspondientes en electrodo de Pb-Sb.

En el caso de electrodos de Pb-Sb, las densidades de corriente de los picos A' y C', los cuales fueron relacionados con la electroformación y electrorreducción de especies de Sb(III), disminuyen gradualmente durante el ciclado hasta alcanzar un valor estable en aproximadamente 20 ciclos (Fig. IV.8). Es importante destacar que al menos hasta 50 ciclos, el cociente entre las densidades de carga de los picos A' y C' es prácticamente constante $q_{A'}/q_{C'} \approx 4$, independientemente de la velocidad de barrido de potencial v en el alcance $0,020 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 0,200 \text{ V s}^{-1}$. El mismo comportamiento electroquímico se manifiesta cuando $E_{s,a} = 0,00 \text{ V}$.

IV.2. La electrooxidación de Sb.

La electrooxidación de Sb ocurre luego de la formación de la capa de PbSO_4 y en la misma zona de potencial donde comienza a crecer internamente PbO. Sin embargo, se determinó que la carga involucrada en la formación de PbO sobre electrodos de Pb es menor al 1% de la carga total de electrooxidación de Sb en la misma zona de potencial y tiempo de medida. Los estudios que a continuación se detallan, fueron precedidos por un barrido lineal de potencial $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = -0,50 \text{ V}$ y un $\tau = 1 \text{ min}$ a $E_{s,a}$.

IV.2.1. Medidas voltamperométricas.

La electrooxidación de Sb a especies de Sb(III) en la zona de potencial entre $-0,50$ V y $0,00$ V fue estudiada a través de barridos lineales de potencial en el alcance de velocidades $0,004 \text{ V s}^{-1} \leq v_a \leq 0,400 \text{ V s}^{-1}$. La principal contribución de corriente $j_{p,A'}$ crece y se desplaza hacia potenciales más positivos cuando aumenta la velocidad de barrido sin superponerse totalmente con el pico de corriente A'' en todo el alcance de v_a . Las Figs. IV.9a-b presentan las dependencias de $E_{p,A'}$ con $\log v_a$ y $j_{p,A'}$ con $v_a^{1/2}$. Las relaciones lineales entre aquellos parámetros son típicas de una electrooxidación irreversible [111], sumado al hecho que $j_{p,A'} \gg j_{p,C'}$ en todo el alcance de v como se describió en la sección IV.1, el proceso global de electrooxidación/electrorreducción es considerado irreversible.

IV.2.2. Medidas de transitorios potenciostáticos de corriente.

Con el objeto de adquirir mayor información sobre el proceso de electroformación de especies de Sb(III) (A' y A''), se realizaron escalones crecientes de potencial en la misma zona que en IV.2.1. En la Fig. IV.10 se muestran los transitorios de corriente de electrooxidación, en los cuales el salto inicial de corriente debido al proceso de carga de la doble capa no es visible en la escala de tiempo utilizada. De este modo, la densidad de corriente luego de pasar por un mínimo en la escala de tiempo de los ms, aumenta con el tiempo hasta que ocurre el efecto de solapamiento de los núcleos, entonces un máximo j_M a t_M es observado. Los valores de j_M aumentan y los de t_M disminuyen a medida que el potencial final del escalón E_f es más positivo (Fig. IV.11). A tiempos cortos menores que t_M , se encuentra una relación lineal $\ln(j/t)$ vs. t^2 (Fig. IV.12). Este comportamiento es típico de los crecimiento de fase bidimensionales [112]. Como información adicional, la densidad de carga involucrada en el transitorio, determinada por el método de Simpson [113], disminuye rápidamente con el aumento de E_f hasta alcanzar un valor mínimo a aproximadamente $E_f = -0,26$ V, después del cual aumenta lentamente (Fig. IV.13). La carga de la doble capa resulta despreciable frente a la carga faradaica obtenida al integrar el transitorio de corriente.

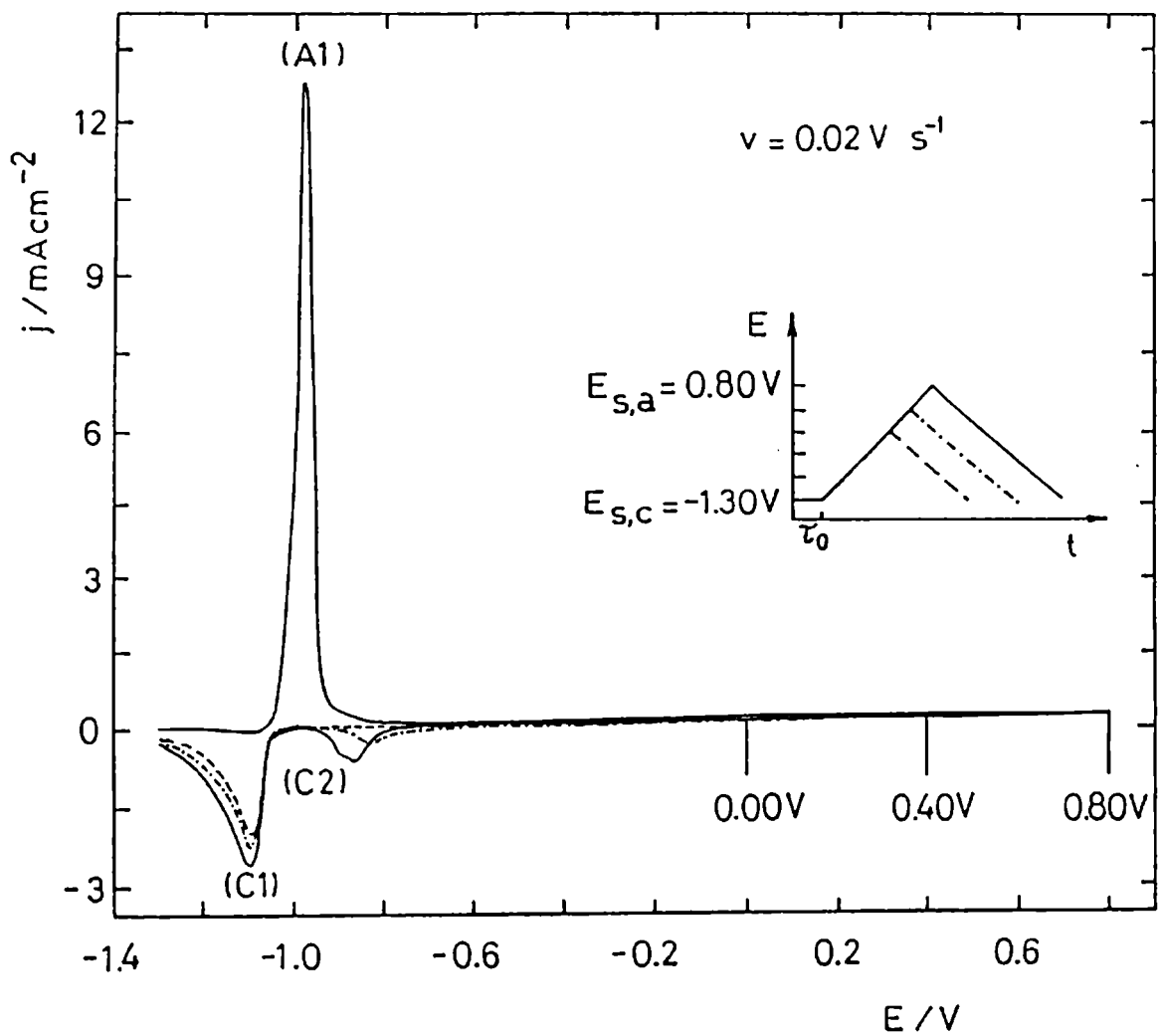


Figura IV.1. Voltamperogramas de Pb en 5 M H_2SO_4 realizados a $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} =$ (---) $0,00 \text{ V}$; (-·-·-) $0,40 \text{ V}$ y (—) $0,80 \text{ V}$.

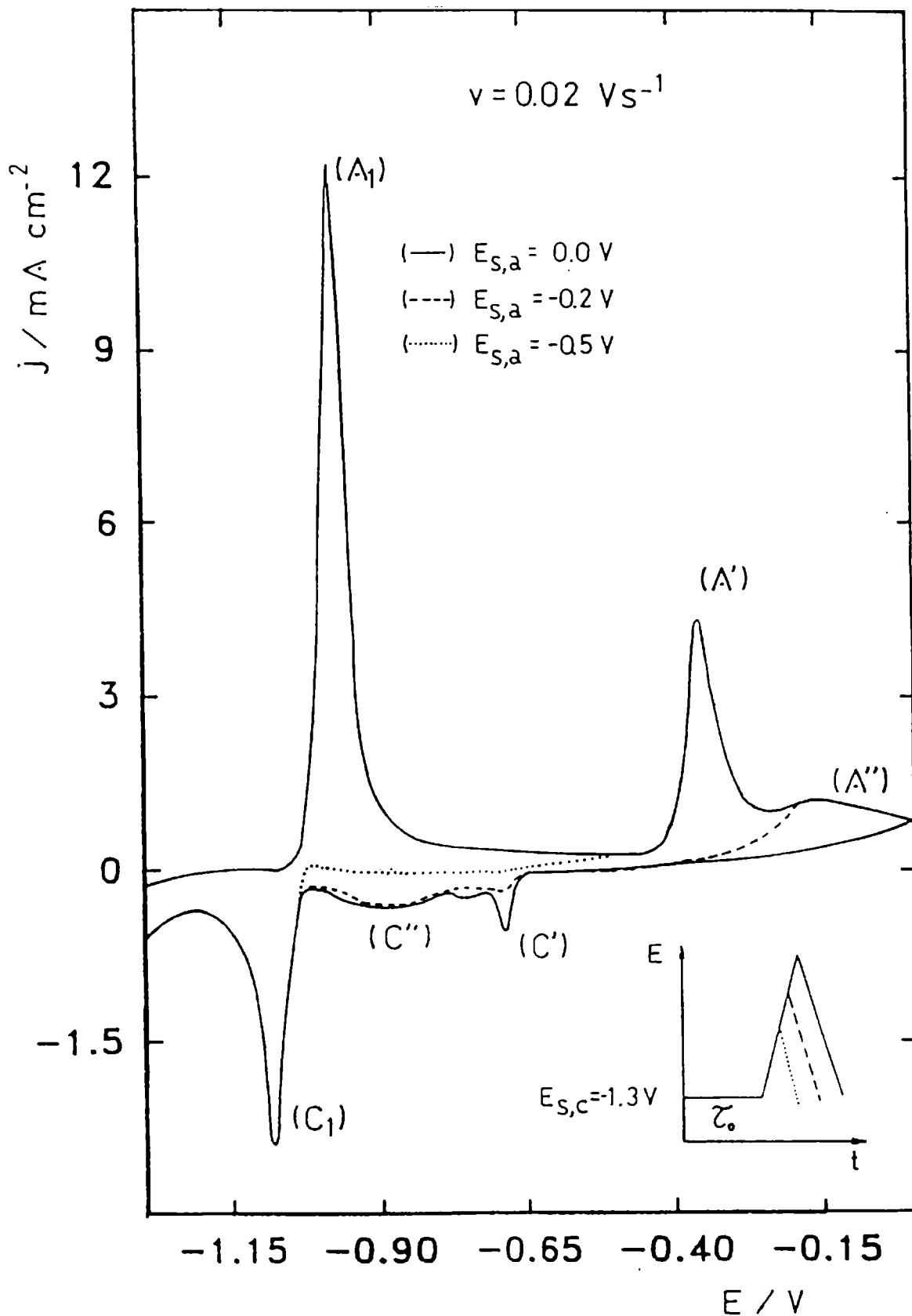


Figura IV.2. Voltamperogramas de Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 obtenidos a $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = (\dots\dots) -0,50 \text{ V}$; (---) $-0,20 \text{ V}$ y (—) $0,00 \text{ V}$.

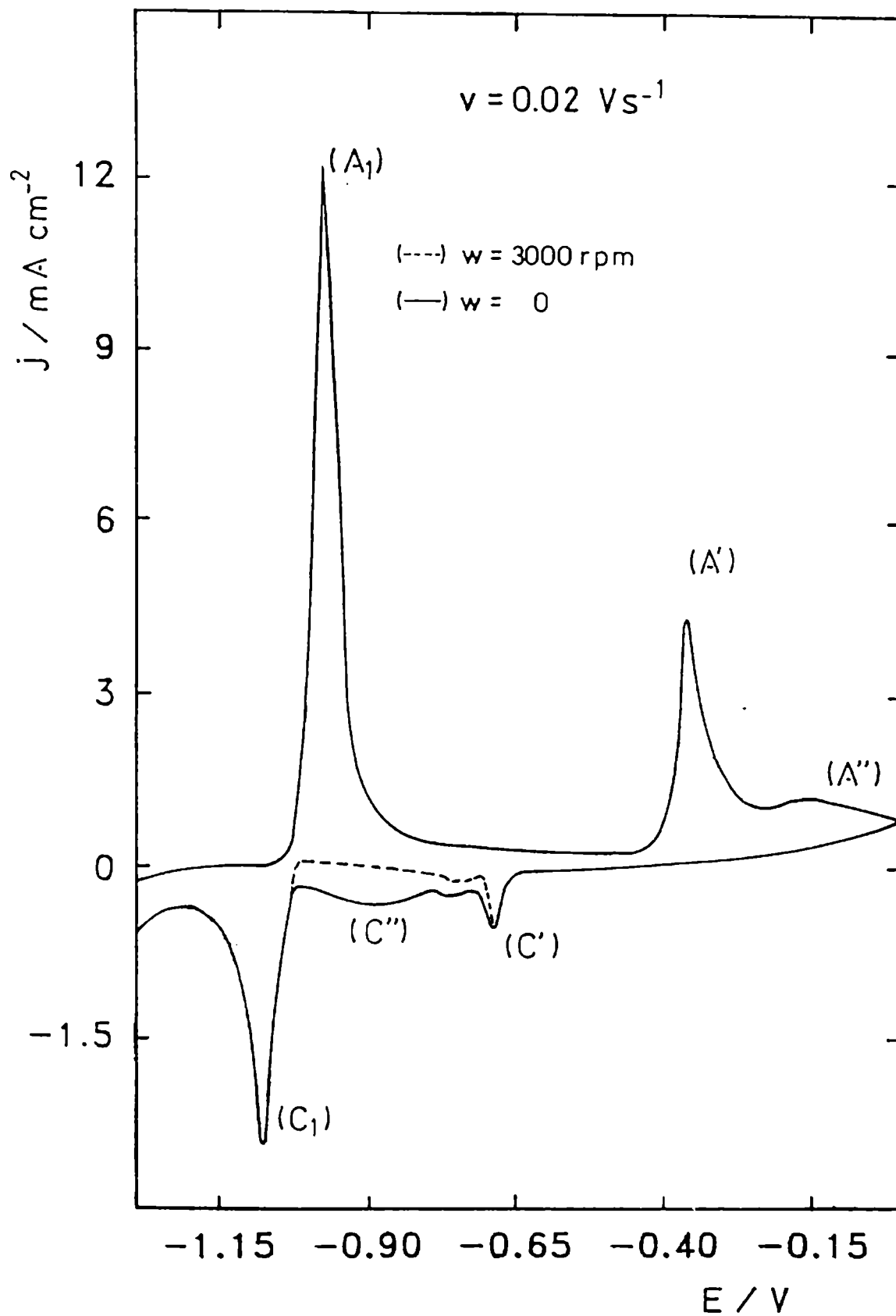


Figura IV.3. Influencia de w sobre los voltamperogramas de Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 obtenidos a $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0,00 \text{ V}$.

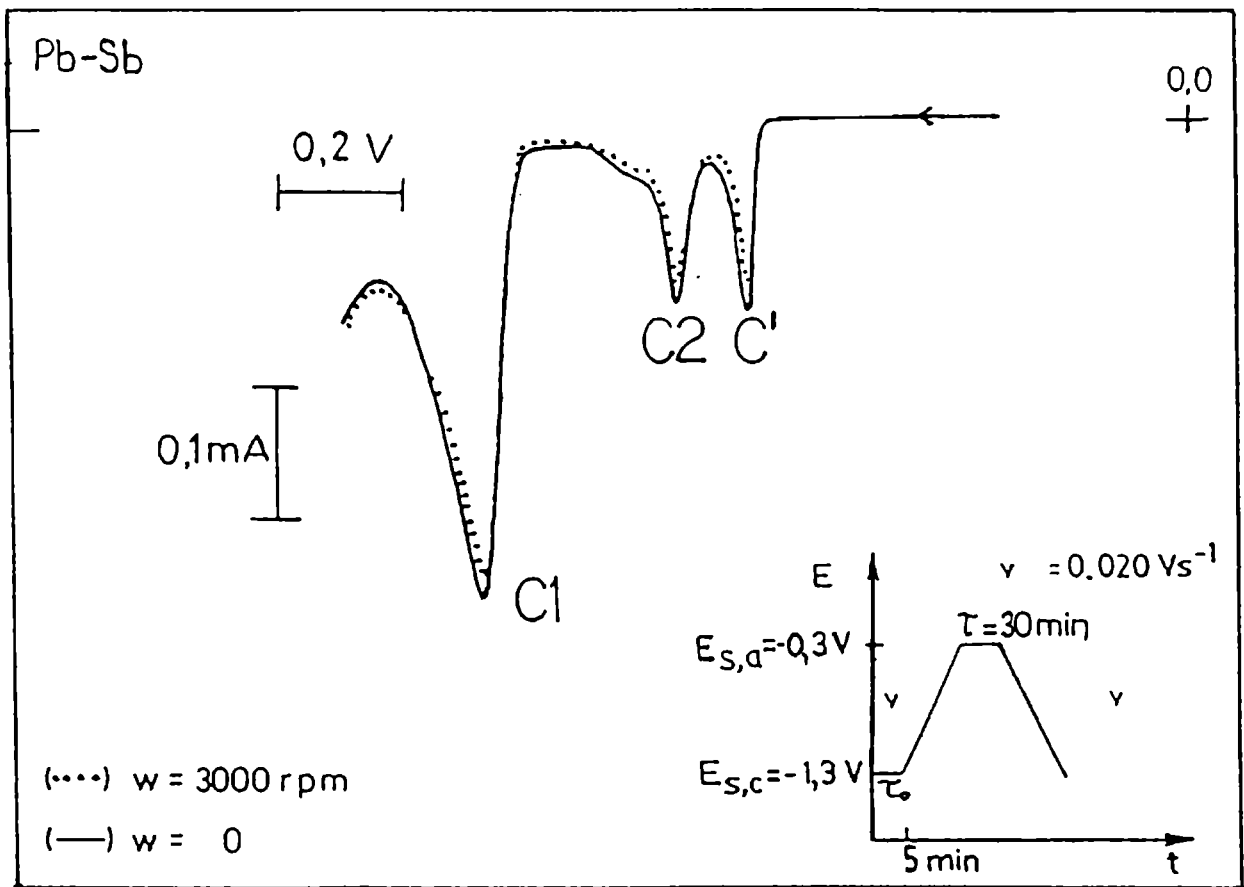


Figura IV.4. Influencia de w sobre los voltamperogramas catódicos de Pb-Sb en $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ obtenidos a $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,a} = -0,30 \text{ V}$ y $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$, luego de $\tau = 30 \text{ min}$ en $E_{s,a}$.

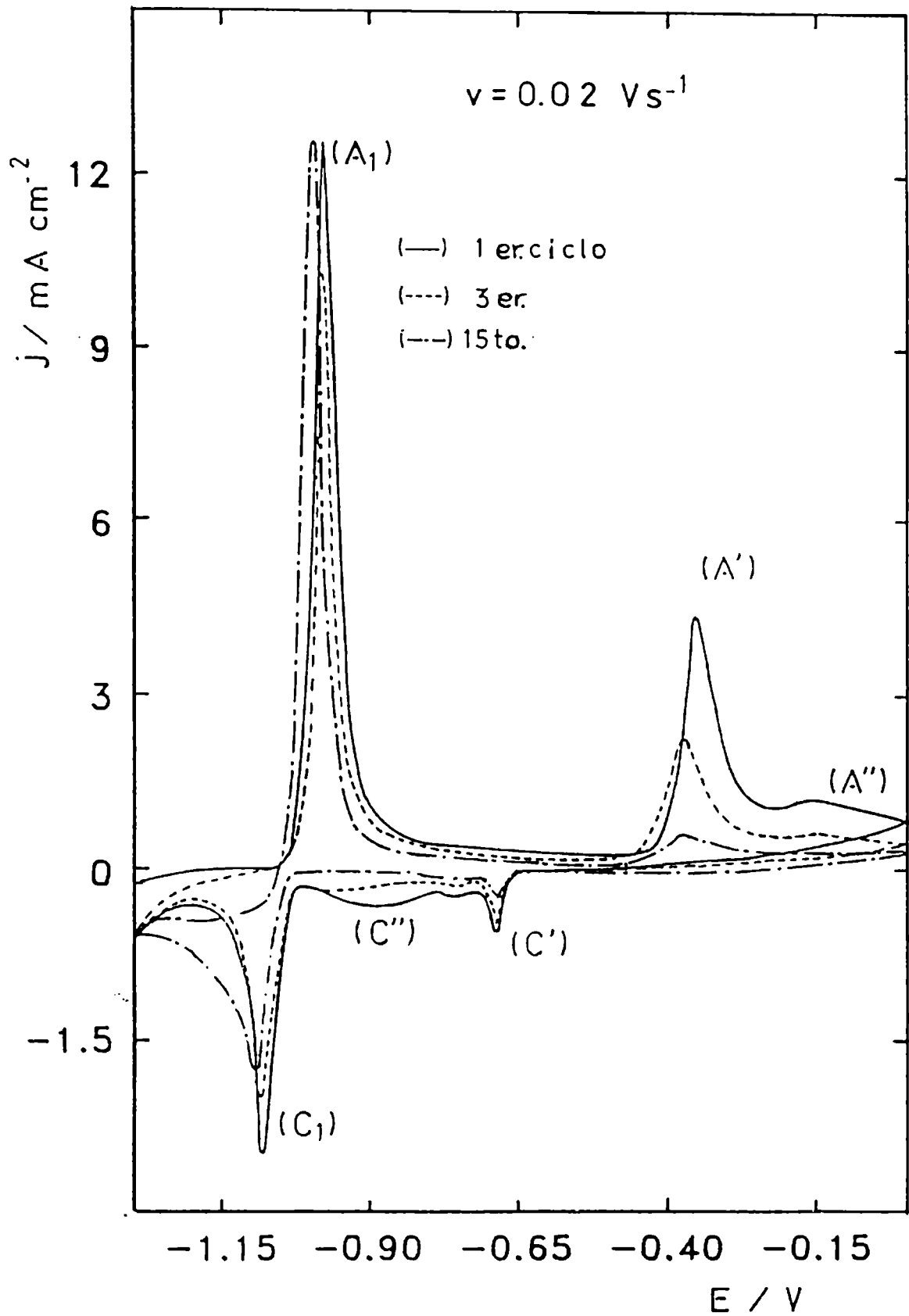


Figura IV.5. Variación de los perfiles (j/E) de Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 durante el BPTR a $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0,00 \text{ V}$.

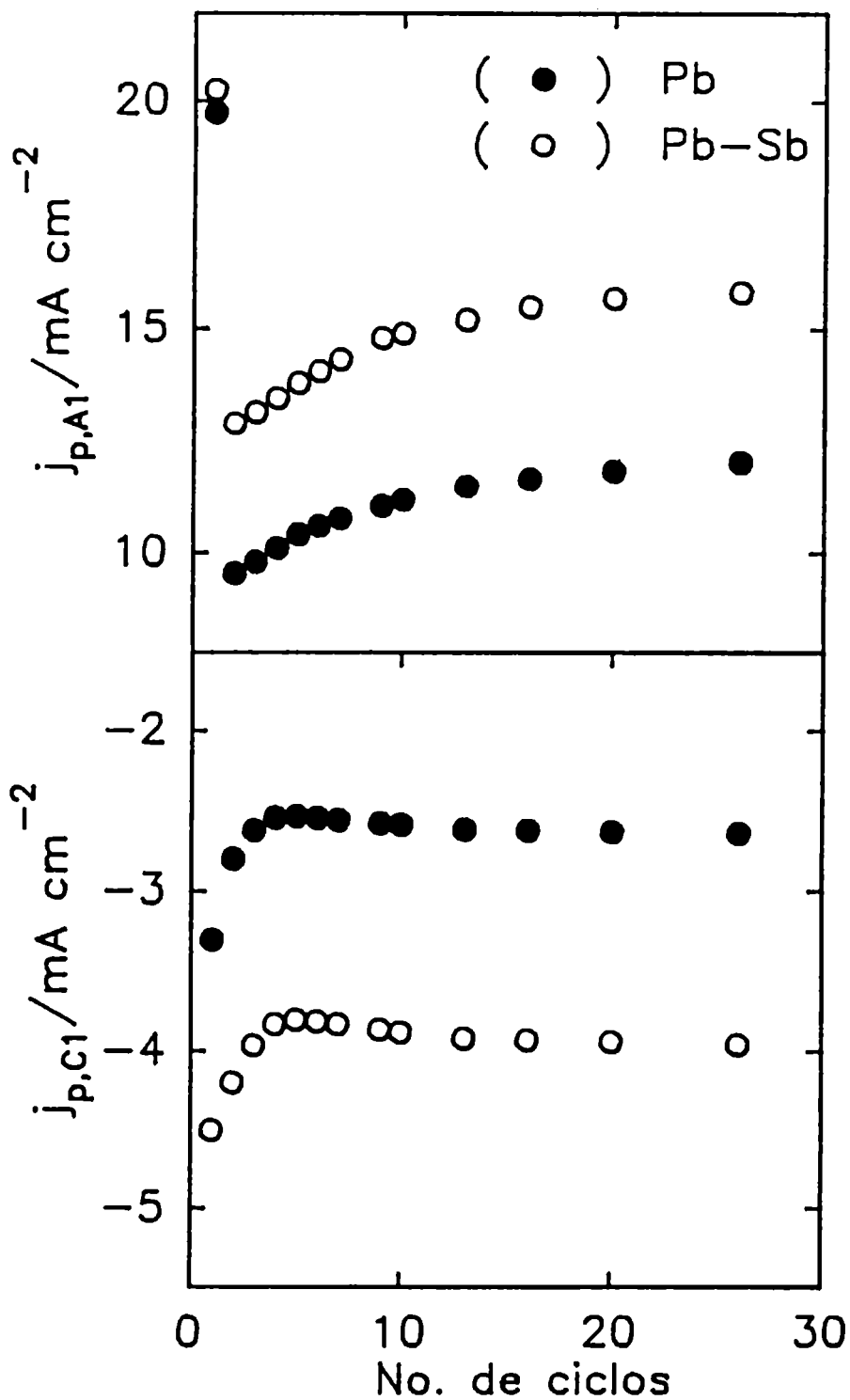


Figura IV.6. Dependencias de $j_{p,A1}$ y $j_{p,C1}$ con el número de ciclos, obtenidas de voltamperogramas de Pb y Pb-Sb en $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a $v = 0,04 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 1,40 \text{ V}$.

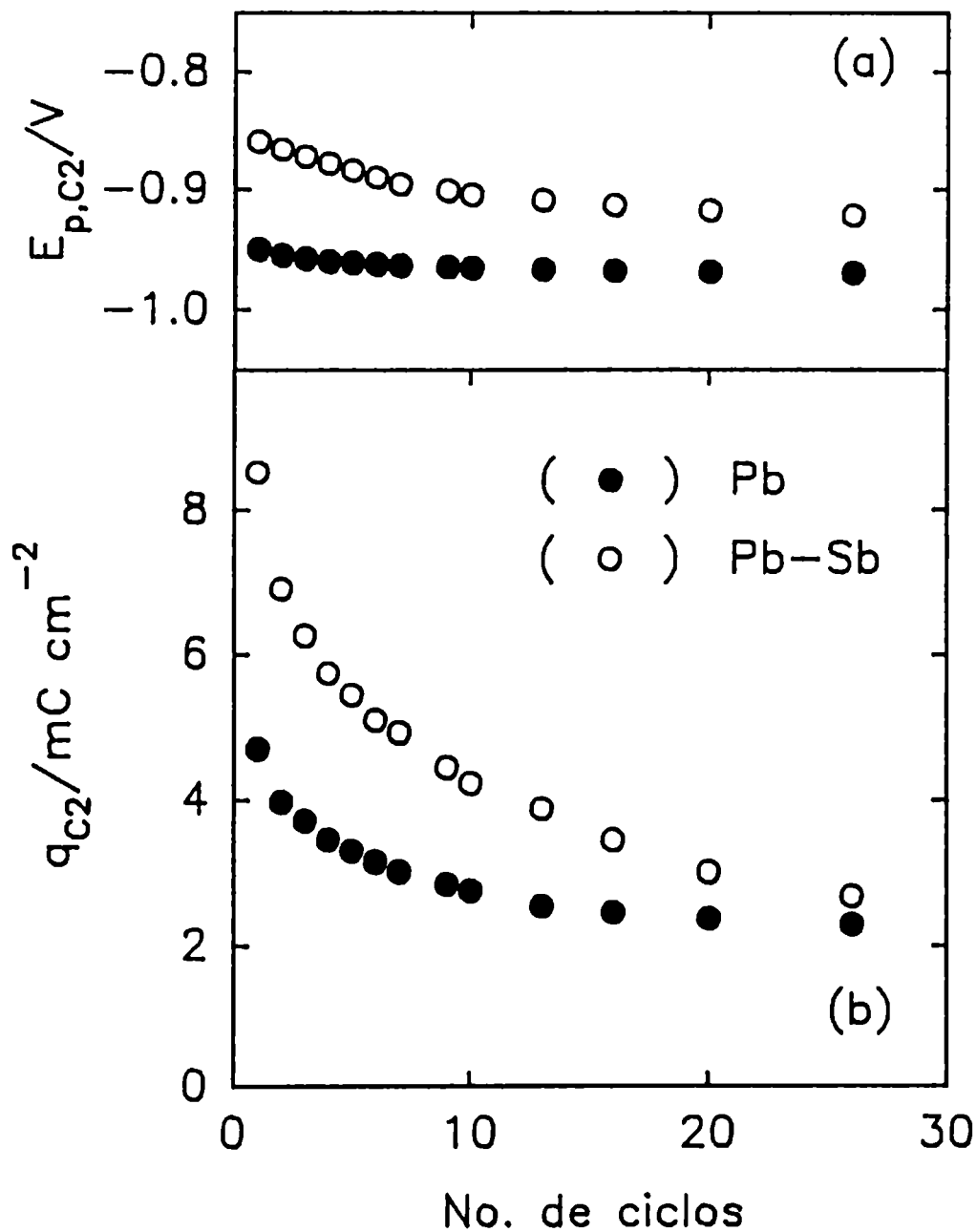


Figura IV.7. Dependencias de $E_{p,C2}$ y q_{C2} con el número de ciclos, obtenidas de voltamperogramas de Pb y Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 a $v = 0,04\ V\ s^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30\ V$ y $E_{s,a} = 1,40\ V$.

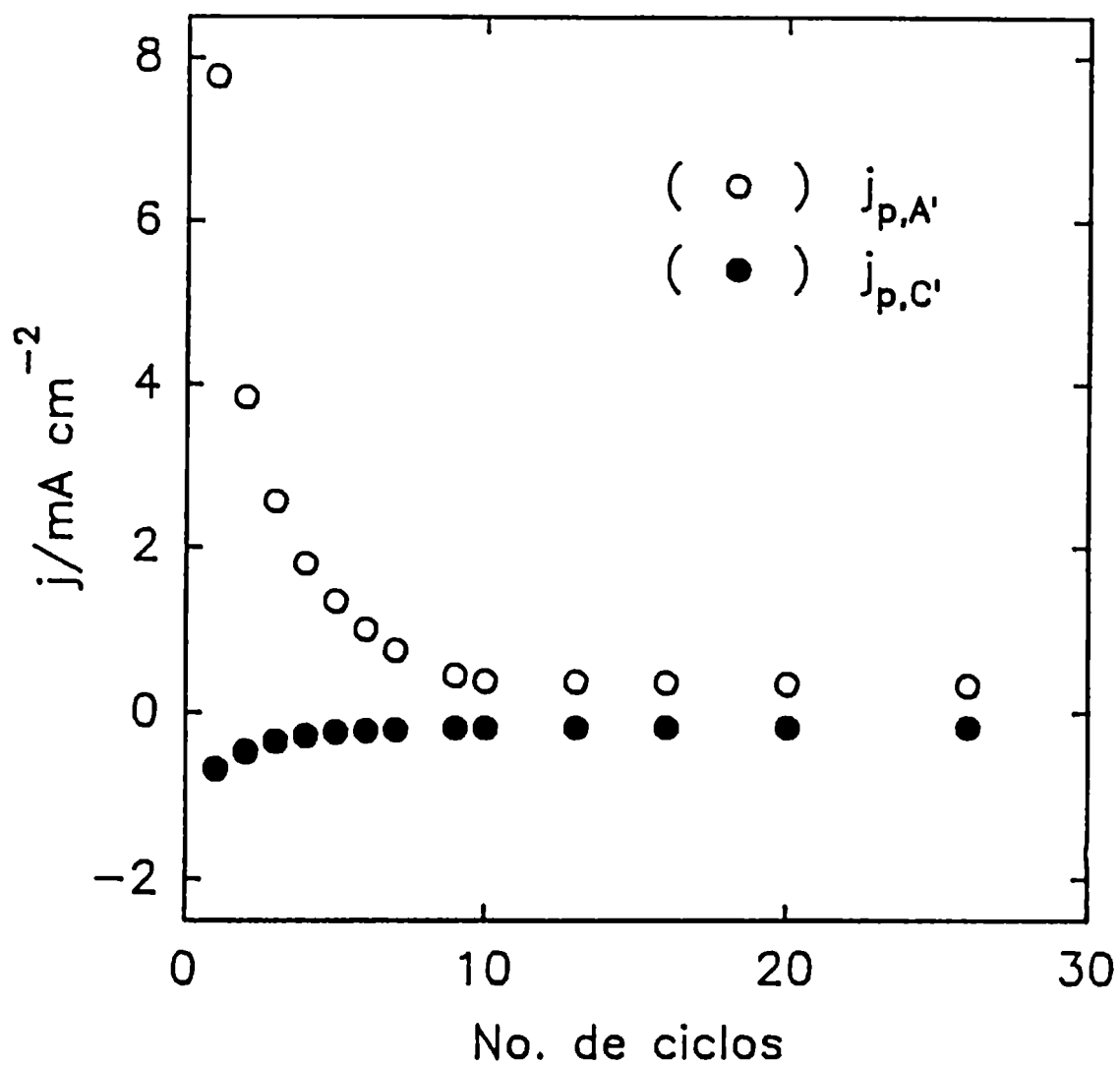


Figura IV.8. Dependencias de $j_{p,A'}$ y $j_{p,C'}$ con el número de ciclos, obtenidas de voltamperogramas de Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 a $v = 0,04 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 1,40 \text{ V}$.

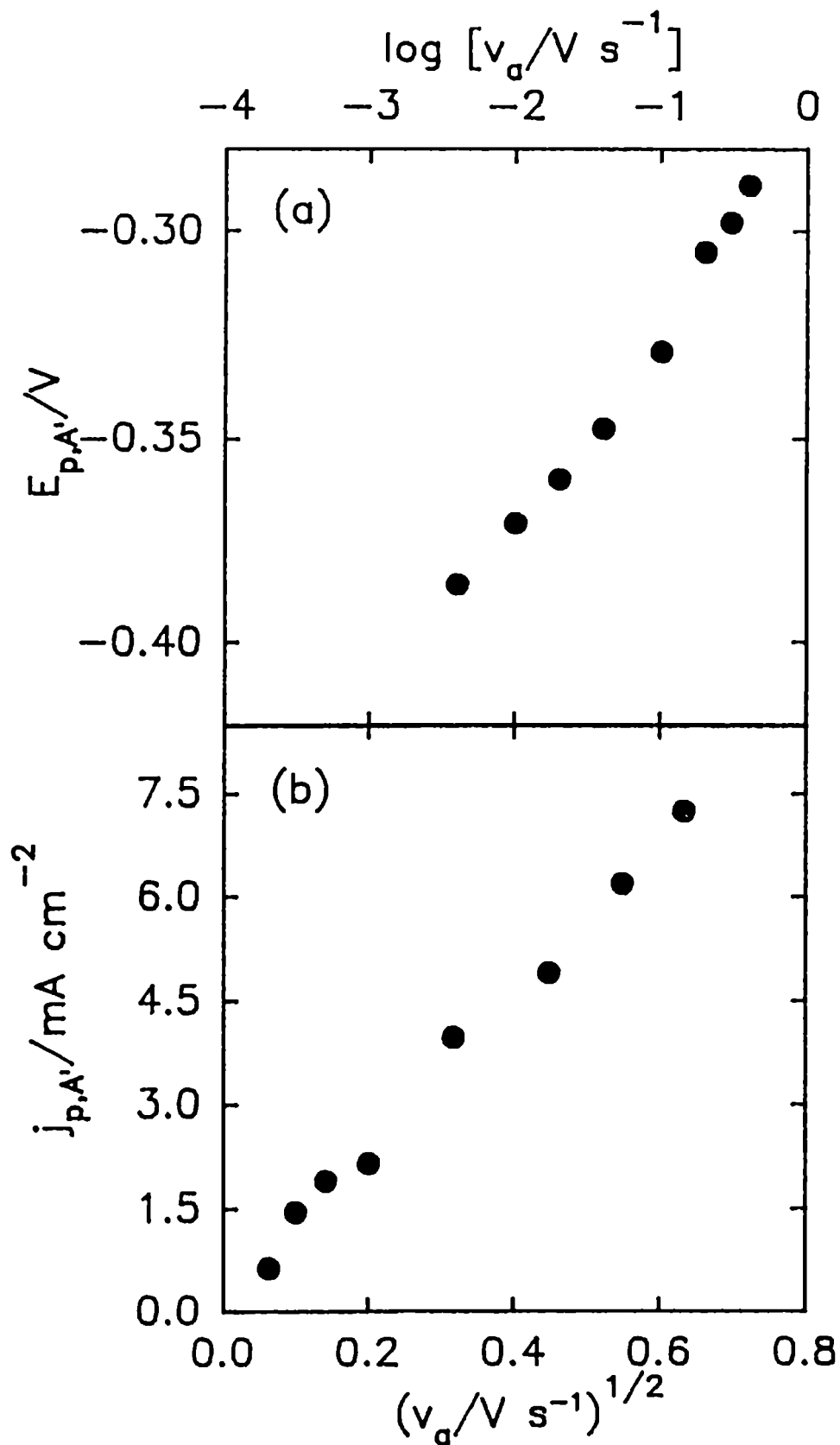


Figura IV.9. Dependencias de $E_{p,A'}$ y $j_{p,A'}$ con v_a , en el alcance $0,004 V s^{-1} \leq v_a \leq 0,400 V s^{-1}$, (a) $E_{p,A'}$ vs. $\log v_a$ y (b) $j_{p,A'}$ vs. $v_a^{1/2}$.

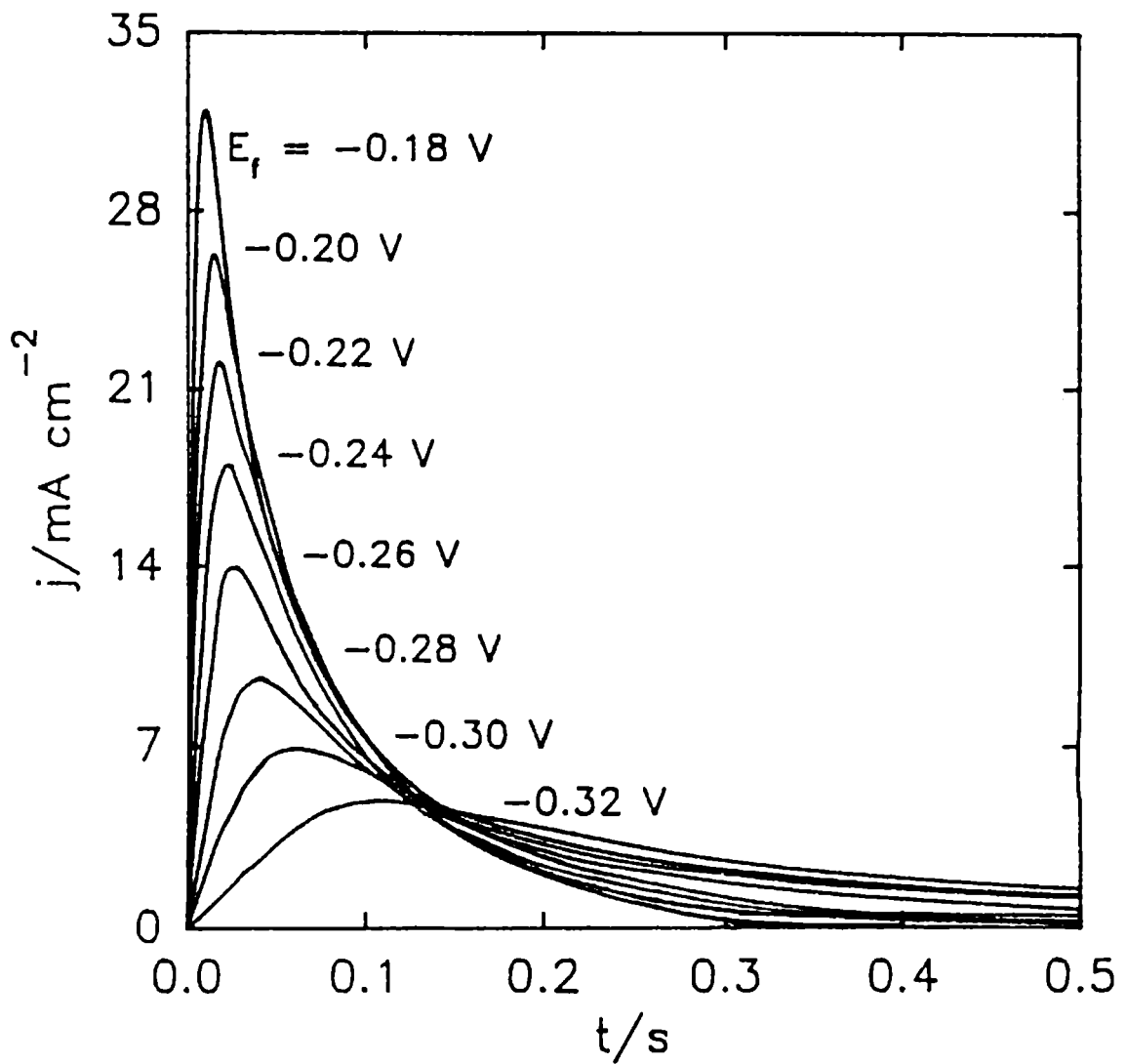


Figura IV.10. Transitorios de corriente de electrooxidación obtenidos a través de escalones de potencial E_f , $-0,32 \text{ V} \leq E_f \leq -0,18 \text{ V}$, luego de $\tau = 1 \text{ min}$ en $E_{s,a} = -0,50 \text{ V}$.

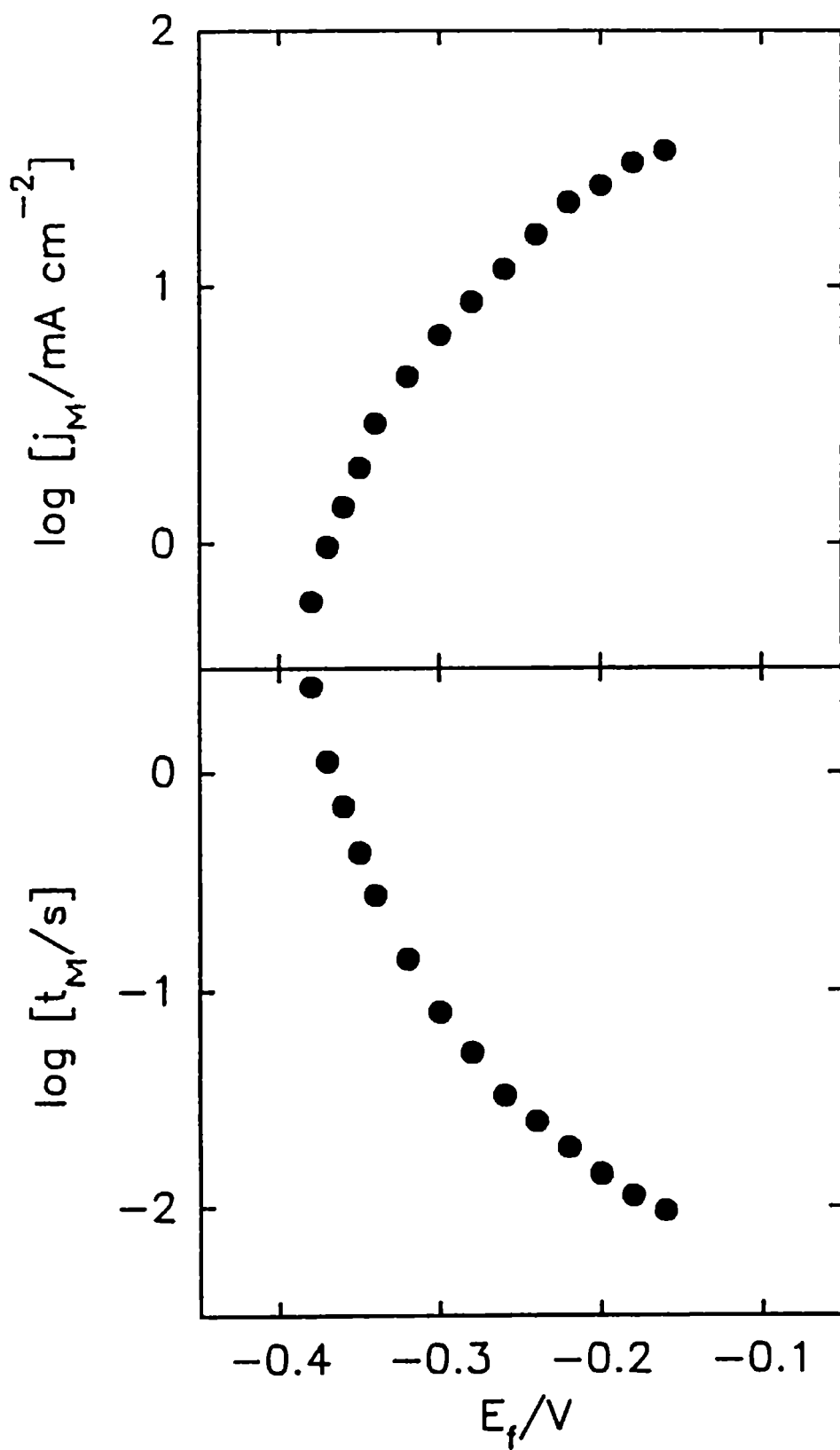


Figura IV.11. Dependencias de j_M y t_M con E_f , a partir de los transitorios de corriente mostrados en Fig. IV.10.

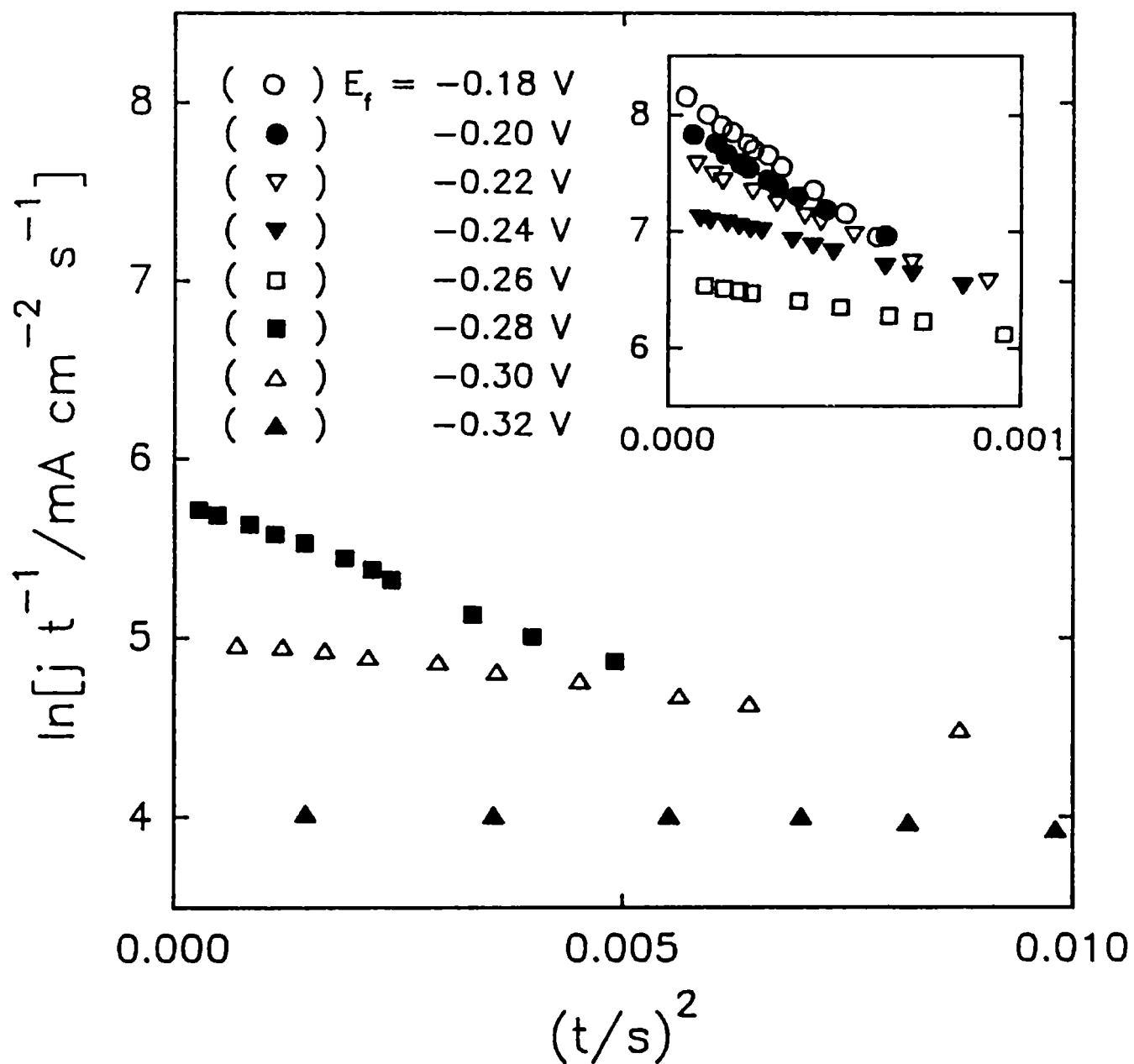


Figura IV.12. Dependencia de $\ln(j/t)$ con t^2 , a partir de los transitorios de corriente mostrados en Fig. IV.10, para valores de $t \leq t_M$.

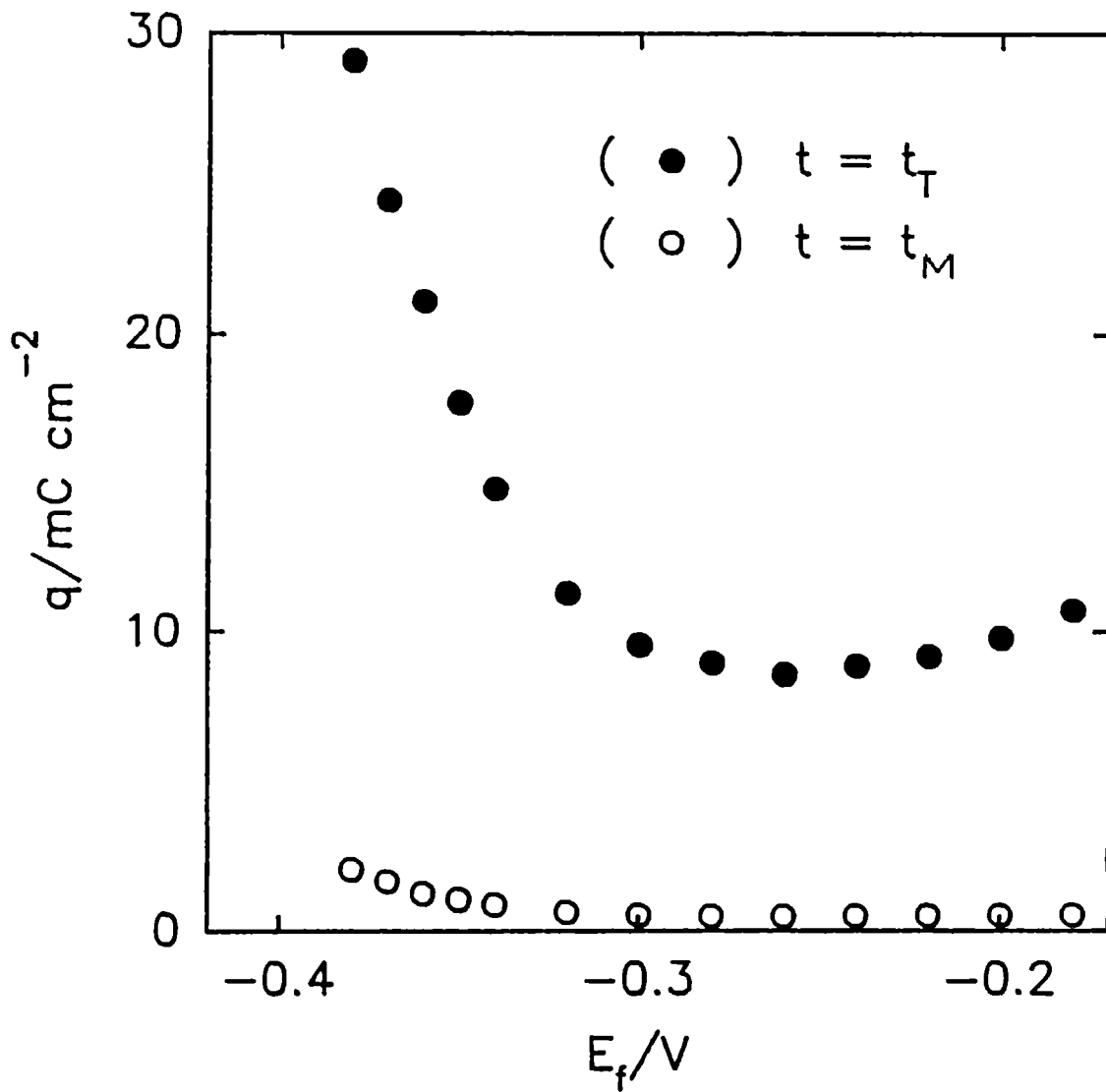


Figura IV.13. Dependencias de q_T y q_M con E_f , a partir de los transitorios de corriente mostrados en Fig. IV.10.

CAPITULO V

CARACTERIZACION DE LAS CAPAS PASIVANTES FORMADAS SOBRE ELECTRODOS DE Pb Y Pb-Sb.

V.1. Medidas voltamperométricas.

La descripción detallada de la respuesta voltamperométrica ya ha sido expuesta en el capítulo IV. A diferencia de Pb, el Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 presenta dos cuplas redox adicionales A'/C' y A''/C'', con C'' solapado con C2 formando un complejo pico de corriente catódica (Fig. V.1). Mediante los programas de barrido potenciodinámico es posible comparar la cinética de electroformación de los distintos constituyentes de la capa pasiva por medida indirecta a través de la carga de electrorreducción. Las Figs. V.2 y V.3 presentan la densidad de carga de los picos de corriente catódica C1 y C2 registrados a $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ en función del potencial $E_{s,a}$ para distintos tiempos de anodizado τ .

La Fig. V.2 revela que la cantidad de $PbSO_4$ formada sobre el electrodo de Pb es menor que sobre Pb-Sb y prácticamente independiente de $E_{s,a}$. Mientras que con electrodo de Pb-Sb se observan dos tendencias, antes y después del potencial de equilibrio de la cupla Sb(III)/Sb ($-0,40 \text{ V vs. HgSE}$ en 5 M H_2SO_4). En ambas regiones de potencial, la densidad de carga de electrorreducción de $PbSO_4$ q_{C1} aumenta con τ , pero a potenciales menores que $-0,40 \text{ V}$ se comporta de forma semejante a Pb y a potenciales mayores aumenta con $E_{s,a}$. En consecuencia, para cada sistema el PbO debe crecer debajo de una capa de $PbSO_4$ de diferente estructura.

Tanto en electrodos de Pb como de Pb-Sb la carga de electrorreducción de PbO aumenta linealmente a medida que $E_{s,a}$ es más positivo (Fig. V.3). Sin embargo, las cantidades relativas sufren una inversión con τ , probablemente causada por la disolución de pequeños cristales de compuestos básicos de Sb(III) en τ que no pueden ser electrorreducidos en la misma zona de potencial del PbO durante el barrido de retorno (ver sección IV.1). Es importante indicar que el aumento de q_{C2} con τ no es una relación directa. Al graficar $\log q_{C2}$ vs. $\log \tau$ (Fig. V.4) se obtienen relaciones lineales en el alcance de potencial $0,00 \text{ V} \leq E_{s,a} \leq 0,60 \text{ V}$ para ambos sistemas, de cuyas pendientes surge que la relación $q_{C2}(\text{Pb})/q_{C2}(\text{Pb-Sb})$ es proporcional a $\tau^{1/3}$. Por otra parte, la densidad de carga del pico C', asociado con la electrorreducción de especies de Sb(III), resulta independiente de $E_{s,a}$ y de τ .

V.2. Medidas de corriente estacionaria.

La cinética vinculada a la corrosión del sustrato puede ser estudiada a partir de las curvas de polarización estacionaria. Dichas curvas fueron realizadas con electrodos de Pb y Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 midiendo las densidades de corriente a distintos potenciales en el alcance $-0,90 \text{ V} \leq E_{s,a} \leq 0,90 \text{ V}$ después de un tiempo de anodizado de $\tau = 2 \text{ h}$. A potenciales menores a $-0,40 \text{ V}$ y mayores $0,20 \text{ V}$, las curvas presentan similar comportamiento, diferenciándose únicamente en la región de potencial donde tiene lugar la electrooxidación y disolución de especies de Sb (Fig. V.5). Es interesante mencionar que la capa de $PbSO_4$, que inicialmente pasiva los electrodos, se enriquece en los compuestos básicos de Pb(II) y también de Sb(III) en el caso de la aleación a medida que el potencial es más positivo.

V.3. Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Los espectros de impedancia obtenidos con electrodos de Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 dependen del potencial de formación de la película superficial. La estabilidad temporal y reproducibilidad de los mismos a cada $E_{s,a}$ demuestran que la formación de la película pasiva es un proceso altamente irreversible. La Fig. V.6 muestra diagramas de Nyquist obtenidos a diferentes valores de $E_{s,a}$ entre $-0,90 \text{ V}$ y $0,90 \text{ V}$. Cabe señalar que la resistencia de polarización $R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} [Z(j\omega)]$ muestra dos tendencias, a potenciales menores y mayores de $E_{s,a} = -0,45 \text{ V}$, conforme al cambio de composición de la capa pasiva.

Los diagramas de Nyquist, a potenciales más negativos que $-0,45 \text{ V}$, exhiben un semicírculo capacitivo distorsionado el cual puede ser asociado a la capacitancia de la película de $PbSO_4$ en paralelo con la resistencia de la misma. A potenciales mayores, donde la capa pasiva está constituida por $PbSO_4$ y compuestos básicos de Pb(II) y de Sb(III), los espectros de impedancia muestran en principio, una sola constante de tiempo cuyo valor aumenta gradualmente a medida que $E_{s,a}$ es más positivo. Es importante destacar que a $E_{s,a} \geq 0,00 \text{ V}$, en Pb se presenta una segunda constante de tiempo a altas frecuencias, asociado con la formación y crecimiento de PbO (Fig. V.7) [114].

El número de constantes de tiempo, las frecuencias características y los valores de impedancia pueden ser observados en mayor detalle en los gráficos

de Bode, los cuales son prácticamente invariantes con $E_{s,a}$ y con las condiciones hidrodinámicas de la solución. Estos gráficos revelan cierta similitud, especialmente a altas frecuencias, con los registrados con electrodos de Pb, pero en todos los casos las impedancias con aleación Pb-Sb fueron menores (Fig. V.8).

En este contexto es posible suponer que el semicírculo capacitivo adicional en Pb (Fig.V.7), se encuentra solapado y/o desplazado a frecuencias más altas en Pb-Sb. De este modo, en la región de potencial donde coexisten Pb/PbO/PbSO₄, el sistema queda configurado por dos procesos principales observables en distintos alcances de frecuencia: la pasivación del electrodo y la formación y crecimiento de PbO, donde las especies de Sb(III) actúan como elementos modificadores de las propiedades físicoquímicas de las fases mencionadas.

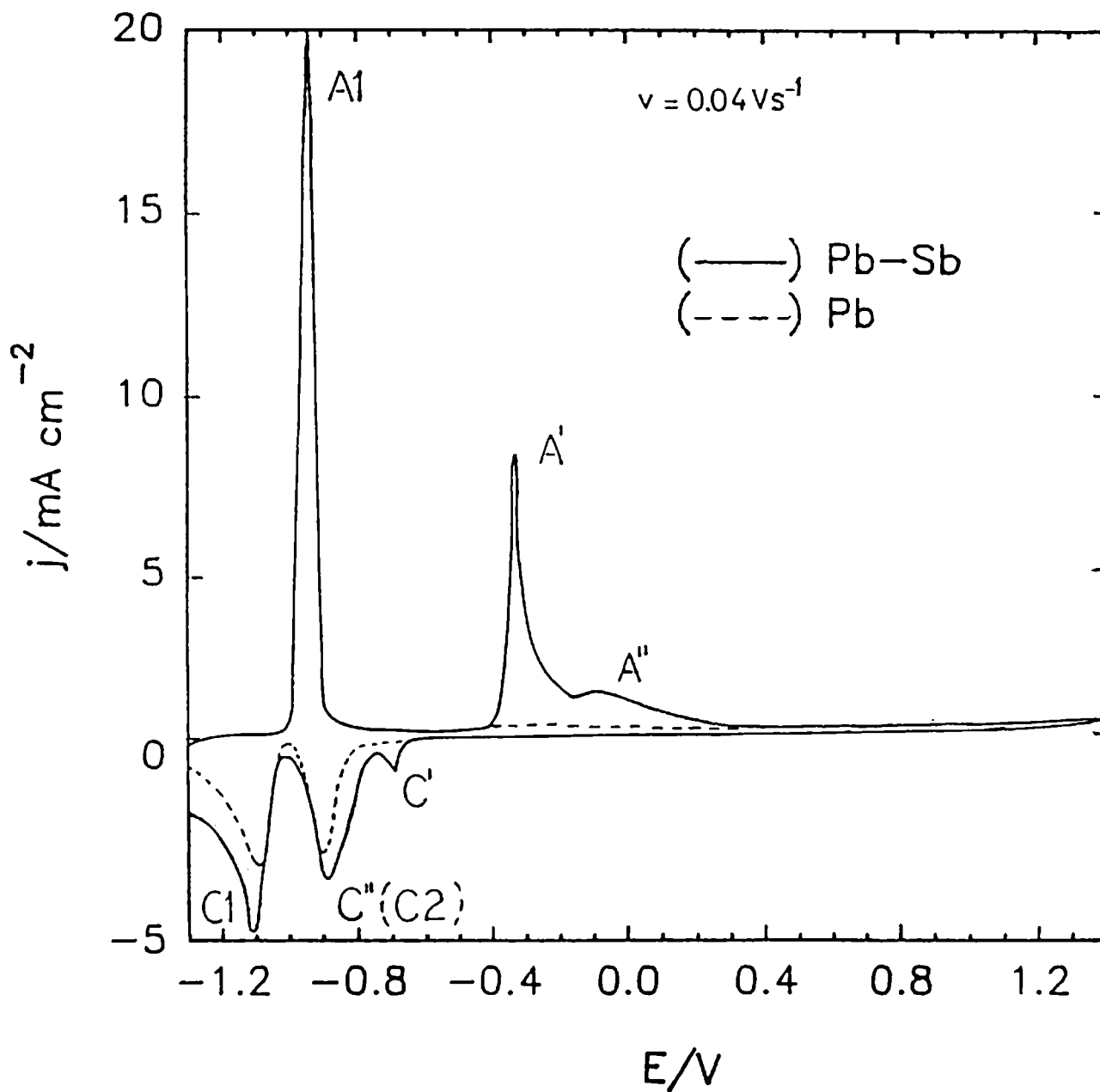


Figura V.1. Voltamperogramas de (—) Pb-Sb y (---) Pb en 5 M H_2SO_4 obtenidos a $v = 0,04 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 1,40 \text{ V}$.

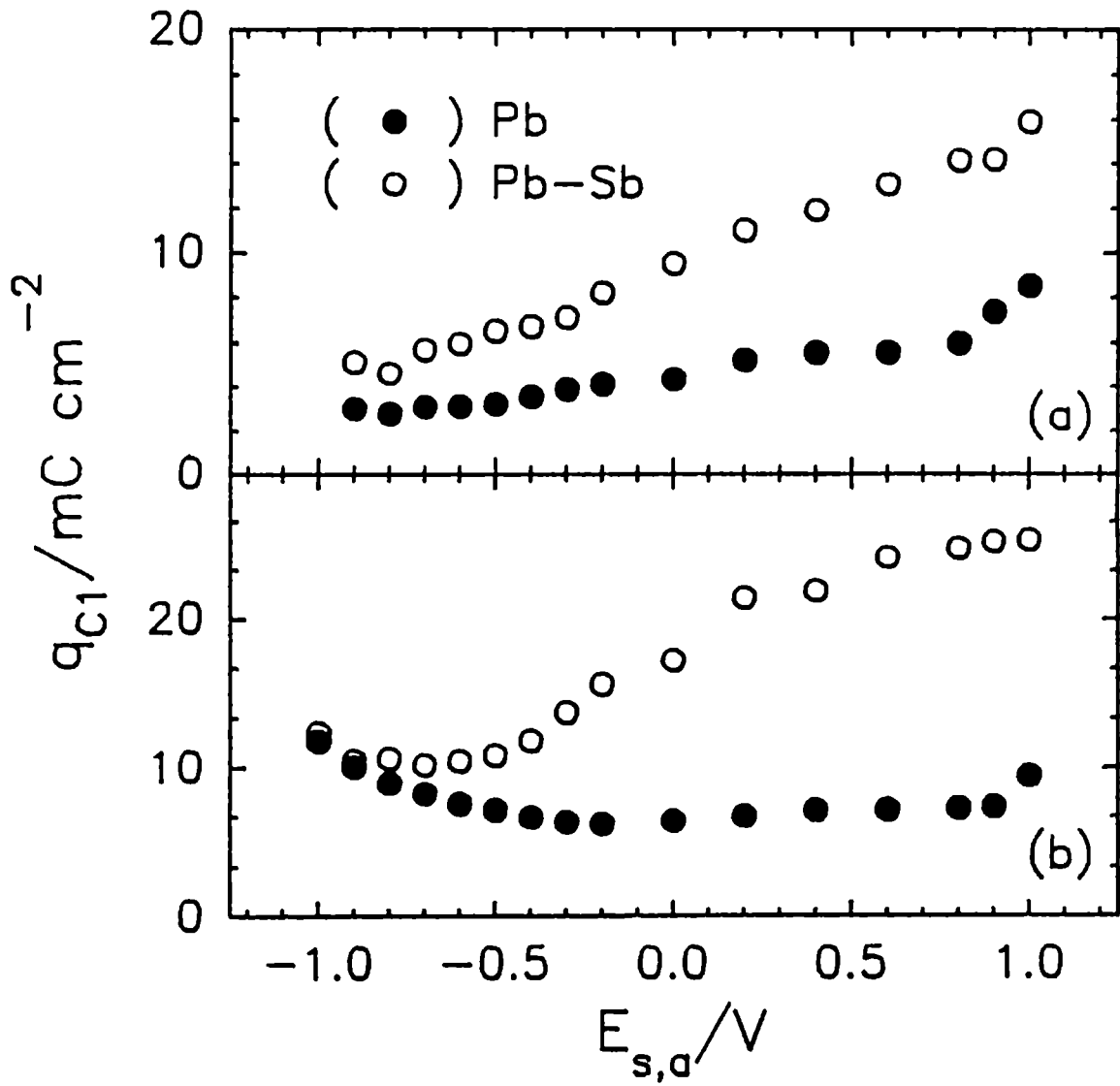


Figura V.2. Dependencia de q_{C1} con $E_{s,a}$, a partir de voltamperogramas de Pb y Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 obtenidos a $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ incluyendo un tiempo de anodizado en $E_{s,a}$, (a) $\tau = 0$ min y (b) $\tau = 60$ min.

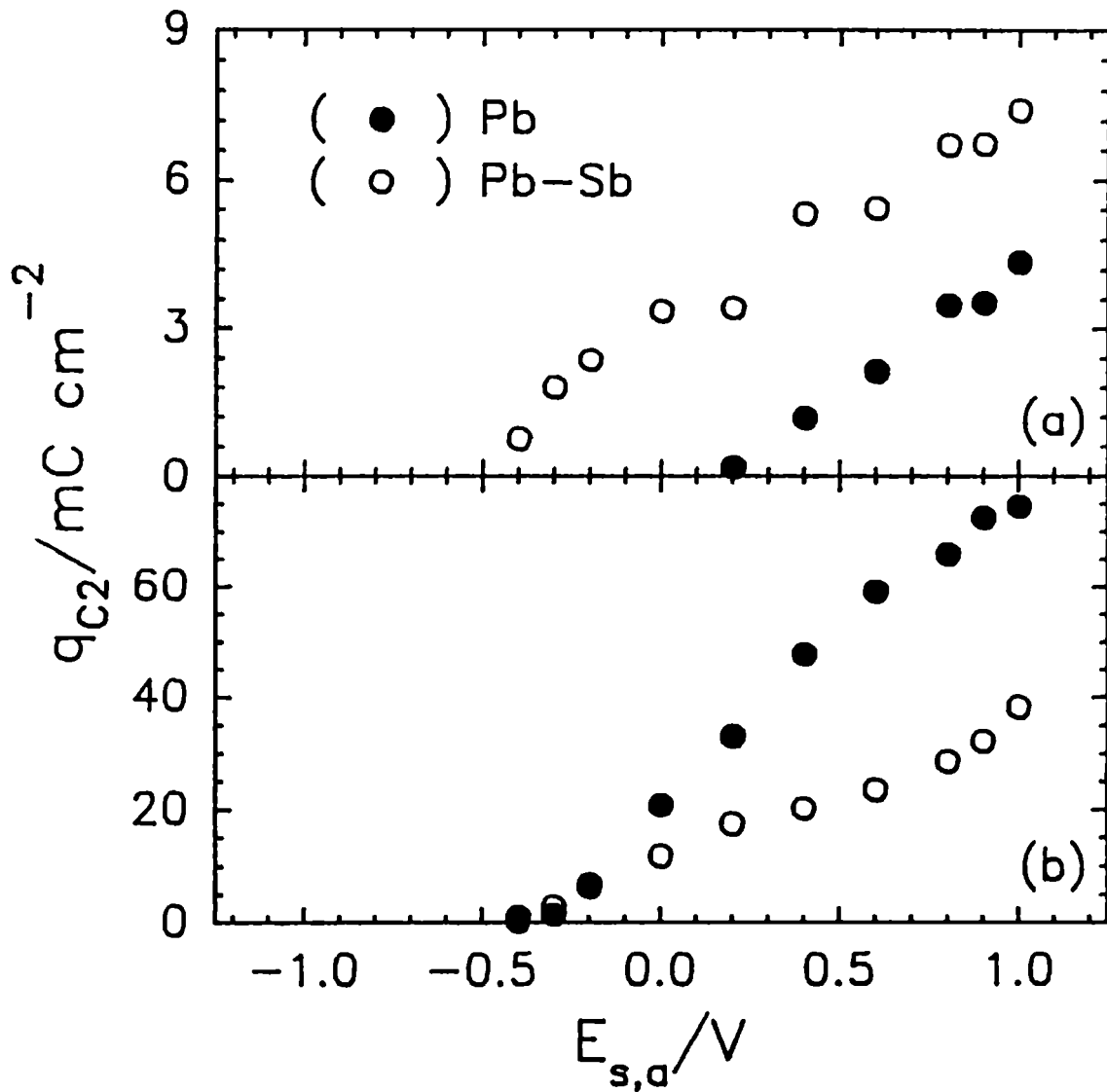


Figura 5.3. Dependencia de q_{C2} con $E_{s,a}$, a partir de voltamperogramas de Pb y Pb-Sb en $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ obtenidos a $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ incluyendo un tiempo de anodizado en $E_{s,a}$, (a) $\tau = 0 \text{ min}$ y (b) $\tau = 60 \text{ min}$.

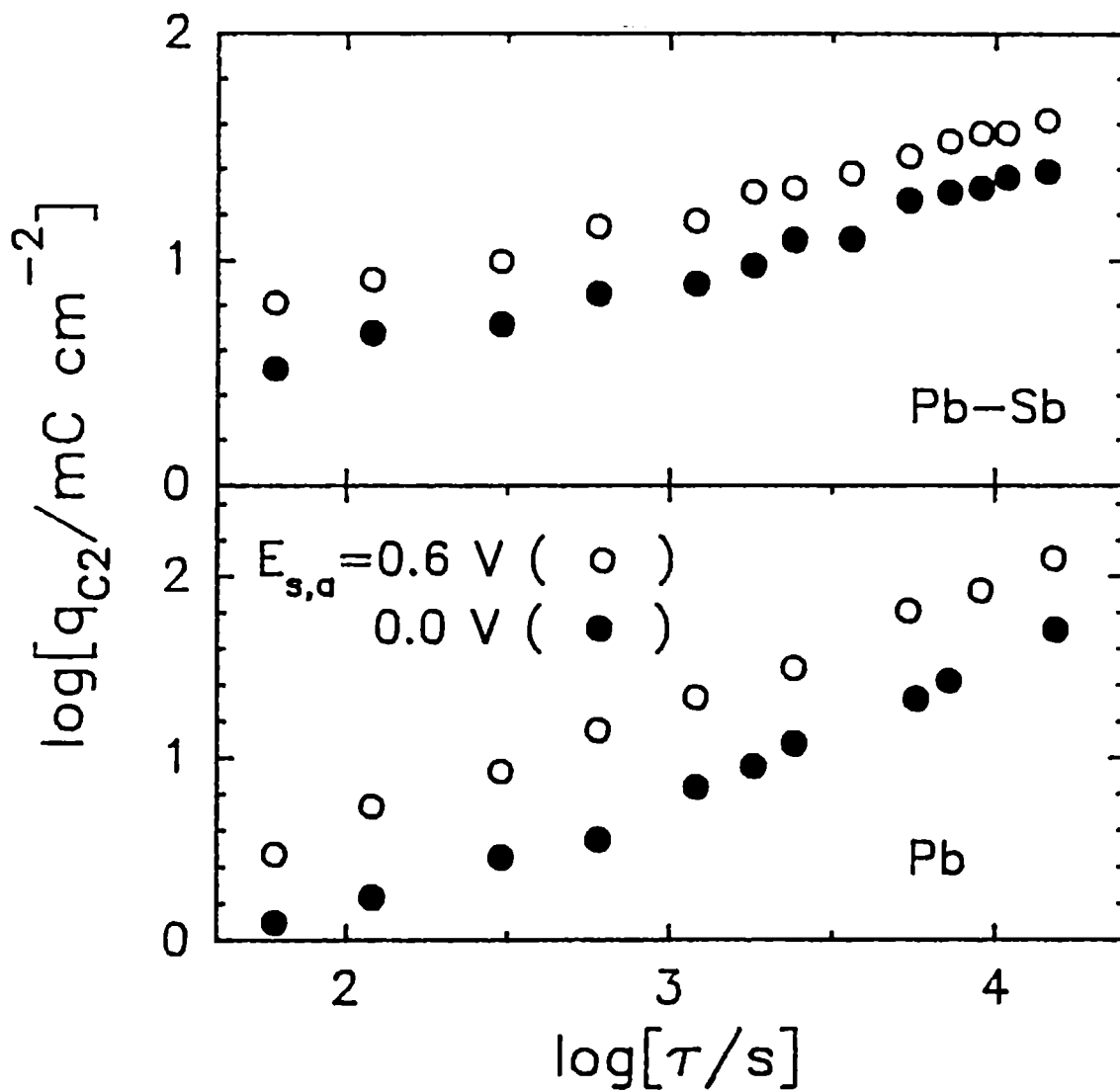


Figura V.4. Dependencia de q_{C_2} con τ en $E_{s,a}$, a partir de voltamperogramas de Pb y Pb-Sb en $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ registrados a $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $0,00 \text{ V} \leq E_{s,a} \leq 0,60 \text{ V}$.

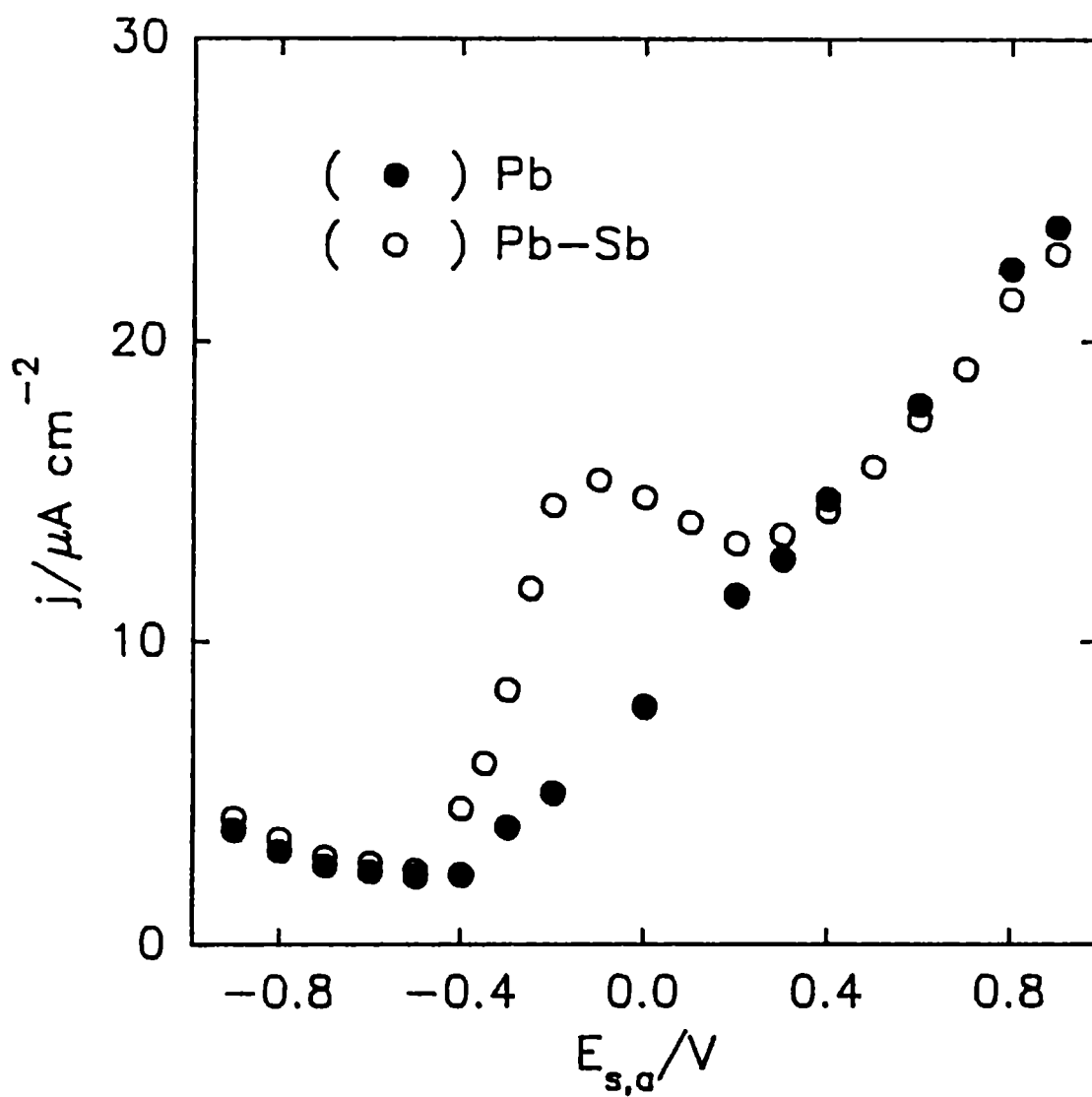


Figura V.5. Curvas de polarización de Pb y Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 obtenidas luego de $\tau = 2$ h en $E_{s,a}$ en el alcance $-0,90 \text{ V} \leq E_{s,a} \leq 0,90 \text{ V}$.

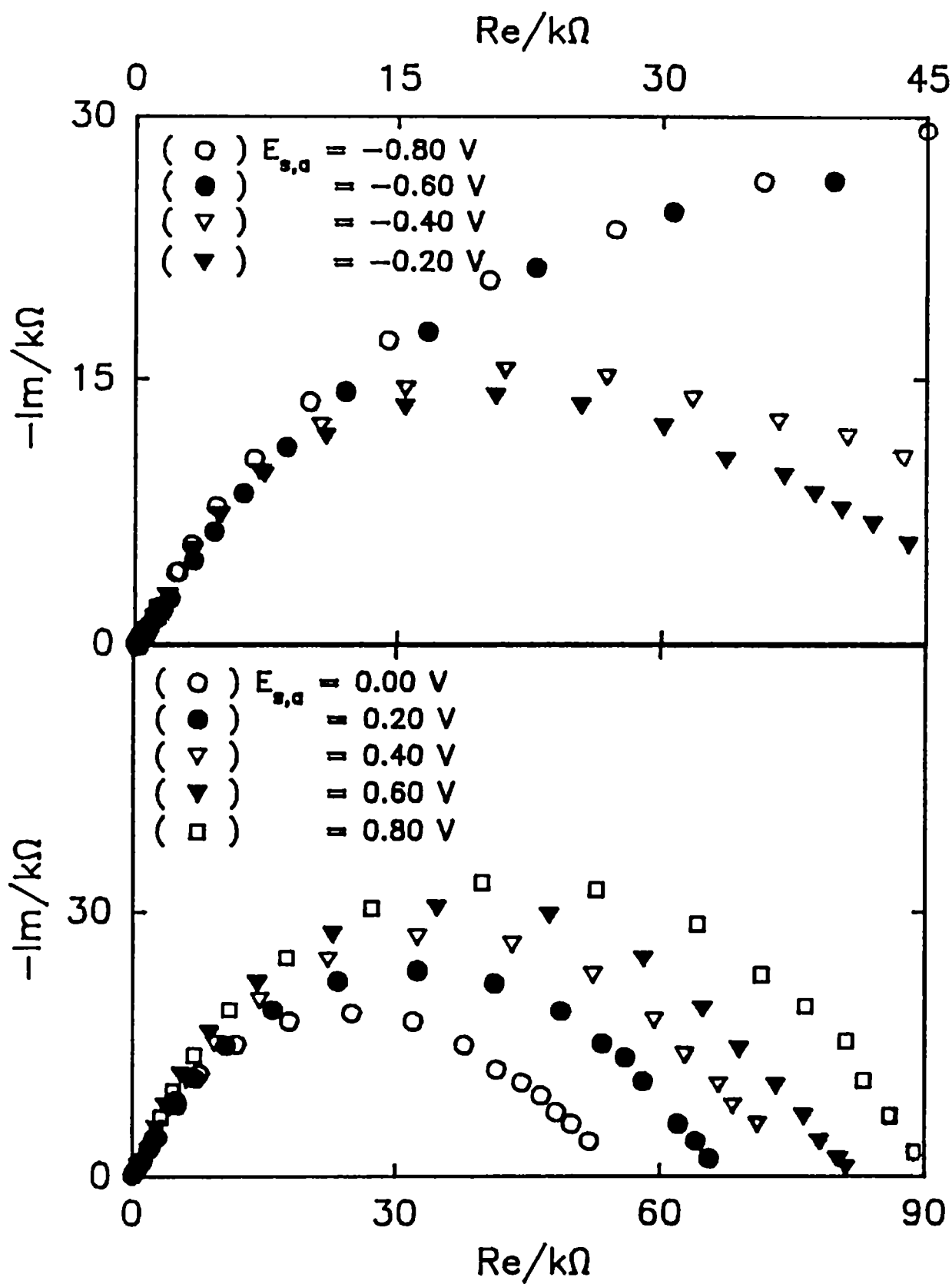


Figura V.6. Diagramas de Nyquist obtenidos con electrodo de Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 a diferentes valores de $E_{s,a}$ en el alcance $-0,80$ V $\leq E_{s,a} \leq 0,80$ V. El alcance de frecuencias f , $6,5 \times 10^{-3}$ Hz $\leq f \leq 10^5$ Hz.

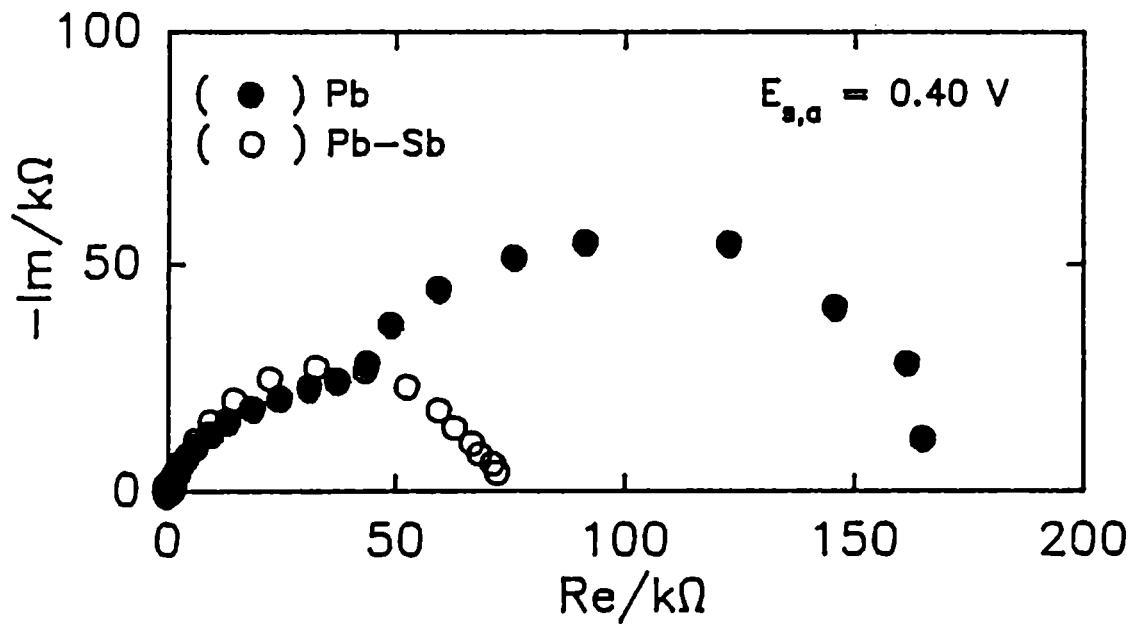


Figura V.7. Diagramas de Nyquist obtenidos con electrodos de Pb y Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 a $E_{s,a} = 0,40 \text{ V}$, en el alcance de frecuencias $6,5 \times 10^{-3} \text{ Hz} \leq f \leq 10^5 \text{ Hz}$.

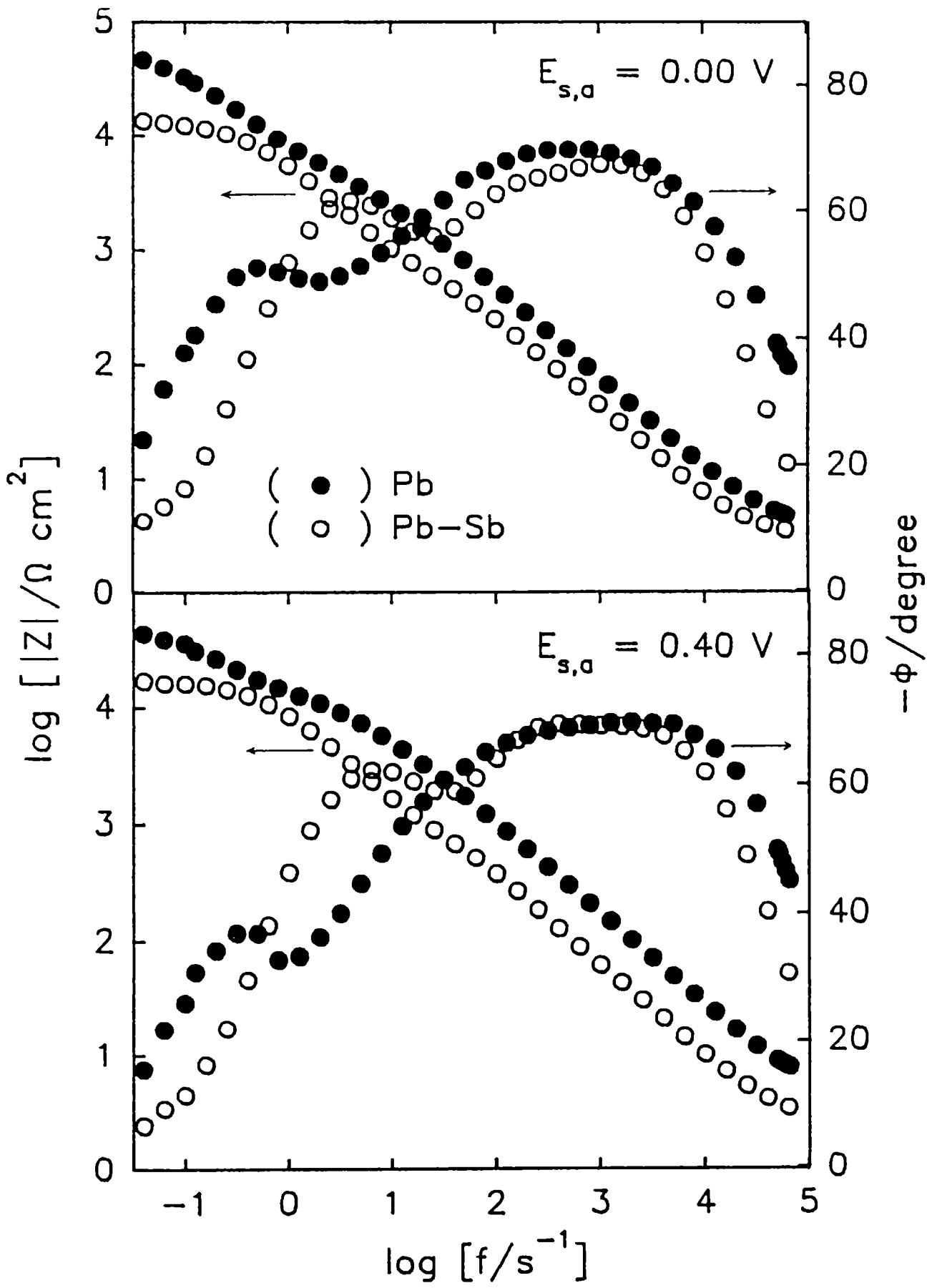


Figura V.8. Diagramas de Bode obtenidos con electrodos de Pb y Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 a diferentes $E_{s,a}$.

CAPITULO VI

CINETICA Y MECANISMO DE LA ELECTORREDUCCION DE COMPUESTOS BASICOS DE Pb(II) Y Sb(III).

VI.1. *Medidas voltamperométricas.*

Como se ha descrito en capítulos anteriores, los voltamperogramas de Pb y Pb-Sb presentan diferencias sustanciales cuando el límite anódico excede $-0,50$ V. La cinética y mecanismo de electrorreducción de películas de $PbSO_4$ formadas sobre electrodos de Pb han sido estudiados previamente [28]. En cambio, sobre electrodos de Pb-Sb la electrorreducción del $PbSO_4$ ocurre en forma casi simultánea con la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER), tal que todo programa de variación controlada de potencial que provoque un desplazamiento de $E_{p,C1}$ hacia potenciales más negativos o un aumento significativo de q_{C1} , complica la obtención de parámetros electrocinéticos precisos en esta zona de potencial. En este contexto, se prestará especial interés a la electrorreducción de PbO en ambos sistemas de electrodo.

Los voltamperogramas catódicos de Pb y Pb-Sb en $5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ a $v = 0,020\text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,a} = 0,00\text{ V}$ y $E_{s,c} = -1,30\text{ V}$, obtenidos luego de un barrido lineal de potencial a la misma velocidad entre $E_{s,c}$ y $E_{s,a}$ y un tiempo de anodizado $\tau = 5\text{ min}$, se muestran en la Fig. VI.1. En estas condiciones, las principales diferencias no parecen ubicarse en la región de potencial de electrorreducción de PbO, donde q_{C2} es ligeramente mayor para electrodos de Pb-Sb. A potenciales más negativos, con electrodos de Pb se observa una corriente anódica que prosigue al pico C2, probablemente, asociada con la ruptura de la película superficial o depasivación local que expone al sustrato nuevamente a la oxidación. El valor de $E_{p,C1}$ es prácticamente el mismo en ambos sistemas.

La dependencia de los parámetros del pico C2 con la velocidad de barrido de potencial catódico v_c en el alcance $0,004\text{ V s}^{-1} \leq v_c \leq 0,200\text{ V s}^{-1}$, según la rutina de potencial descrita en el párrafo anterior, se muestra en la Fig. VI.2. En ambos sistemas, la densidad de corriente $j_{p,C2}$ aumenta y el potencial de pico $E_{p,C2}$ se desplaza hacia potenciales más negativos con el aumento de v_c . Sin embargo, a $v_c \geq 0,010\text{ V s}^{-1}$, tanto $j_{p,C2}$ como los sobrepotenciales de reducción son mayores en el caso de electrodos de Pb.

VI.2. Medidas de transitorios potenciostáticos de corriente.

VI.2.1. La electroreducción de PbO formado sobre Pb.

Los transitorios de corriente de electroreducción de la capa de PbO formada mediante un barrido lineal de potencial a $v_a = 0,020 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0,00 \text{ V}$ y un tiempo de anodizado $\tau = 5 \text{ min}$, fueron estudiados para valores de E_f entre $-0,82 \text{ V}$ y $-1,02 \text{ V}$ (Fig. VI.3). En la escala de tiempo utilizada no se puede apreciar el salto inicial de corriente debido a la carga de la doble capa. De este modo, la corriente luego de pasar por un mínimo en la escala de tiempo de los ms, aumenta con el tiempo hasta que alcanza un máximo j_M a t_M . Los valores de j_M aumentan y los de t_M disminuyen a medida que E_f es más negativo. La carga de la doble capa puede despreciarse frente a la carga faradaica obtenida de la integración del transitorio $q_T = 3,7 \pm 0,3 \text{ mC cm}^{-2}$, la cual resultó ser independiente de E_f . En este sentido, es importante indicar que la cantidad adimensional $q_T/j_M t_M = 0,82 \pm 0,02$ concuerda bien con el valor teórico de 0,833 esperado para un proceso de nucleación progresiva y crecimiento 3D controlado por transferencia de carga [115].

VI.2.2. La electroreducción de PbO formado sobre Pb-Sb.

Las condiciones de formación de PbO se eligieron de manera de evitar la zona de potencial donde ocurre la electrooxidación de Sb y disolución de especies de Sb(III). El PbO fue formado mediante un barrido lineal de potencial a $v_a = 0,020 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0,40 \text{ V}$ y un tiempo de anodizado $\tau = 30 \text{ s}$. Los transitorios de corriente de electroreducción obtenidos por aplicación de escalones de potencial entre $E_{s,a} = 0,40 \text{ V}$ y valores de E_f entre $-0,82 \text{ V}$ y $-0,92 \text{ V}$ (Fig. VI.4), parecen estar constituidos por dos contribuciones de corriente, una que decae monotonamente desde $t = 0 \text{ s}$ y otra que presenta un máximo el cual crece y se desplaza hacia tiempos más cortos cuando E_f es más negativo. La caída inicial, no visible en la misma escala de tiempo en electrodos de Pb, fue asociada con la corriente de carga de la doble capa eléctrica más un proceso difusional, mientras que la segunda contribución, en base a la zona de potencial seleccionada y a la relación entre las densidades de carga voltamperométrica $q_{c2}/q_c \approx 7$, parece estar relacionado a la electroreducción de PbO. Estos transitorios son similares a los obtenidos por Guo [34] utilizando electrodos de Pb-4%Sb y Pb-5,6%Sb en $5,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ respectivamente y diferentes condiciones de formación de película

($E_{s,a} = 0,60 \text{ V}$ y $\tau = 5 \text{ min}$).

La deconvolución mediante métodos matemáticos de la función corriente permitió ajustar este último proceso faradaico con una ecuación correspondiente a una nucleación instantánea y crecimiento 2D controlado por transferencia de carga, conforme a la linealidad encontrada en el gráfico $\ln(j/t)$ vs. t^2 (Fig. VI.5). La cantidad adimensional $q_M/j_M t_M = 0,65 \pm 0,06$, que es independiente de E_f , resulta muy cercana al valor teórico 0,648 esperado para este modelo [116].

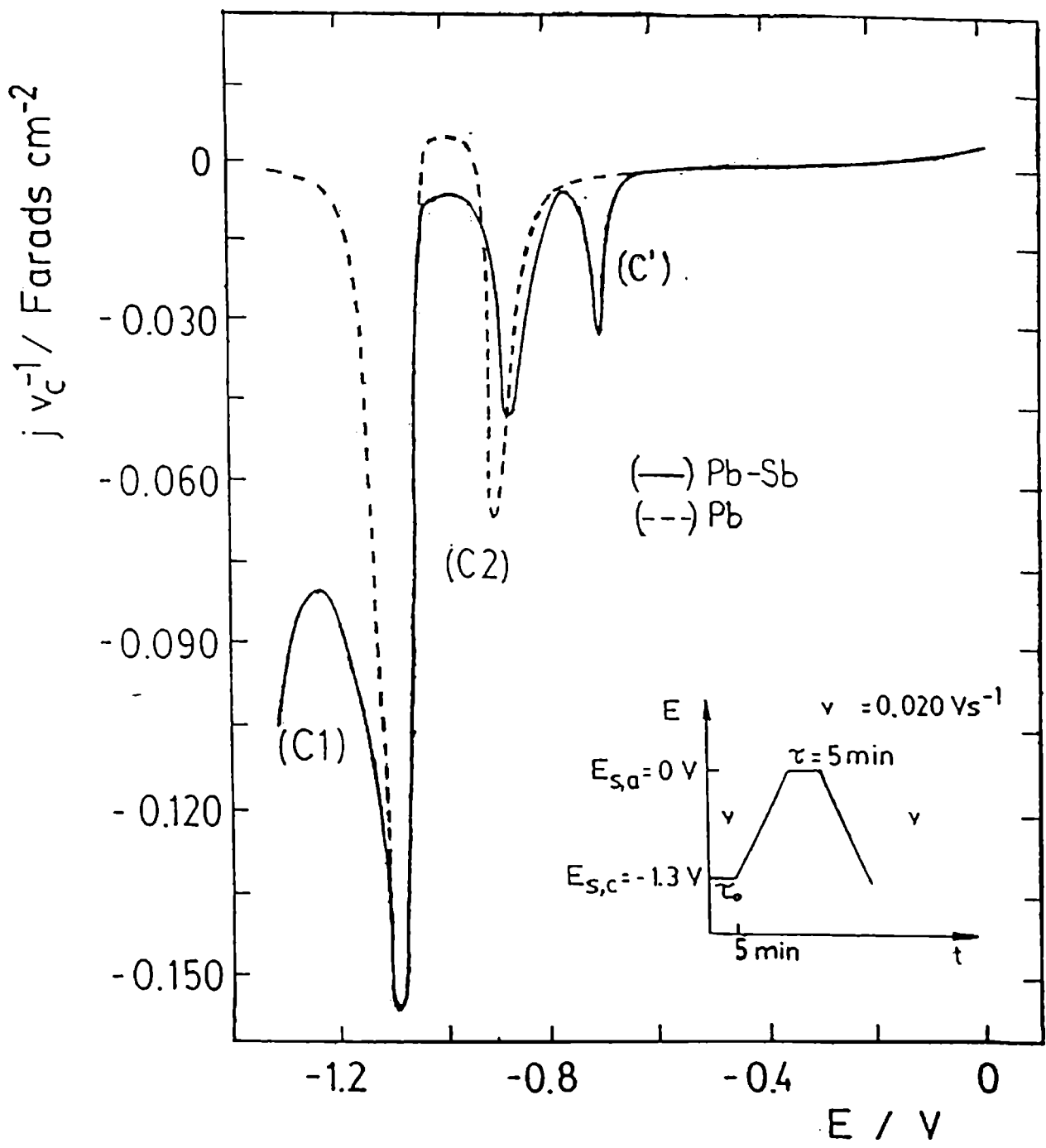


Figura VI.1. Perfiles catódicos j/v_c vs. E de Pb y Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 obtenidos a $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 0,00 \text{ V}$ luego de $\tau = 5 \text{ min}$ en $E_{s,a}$.

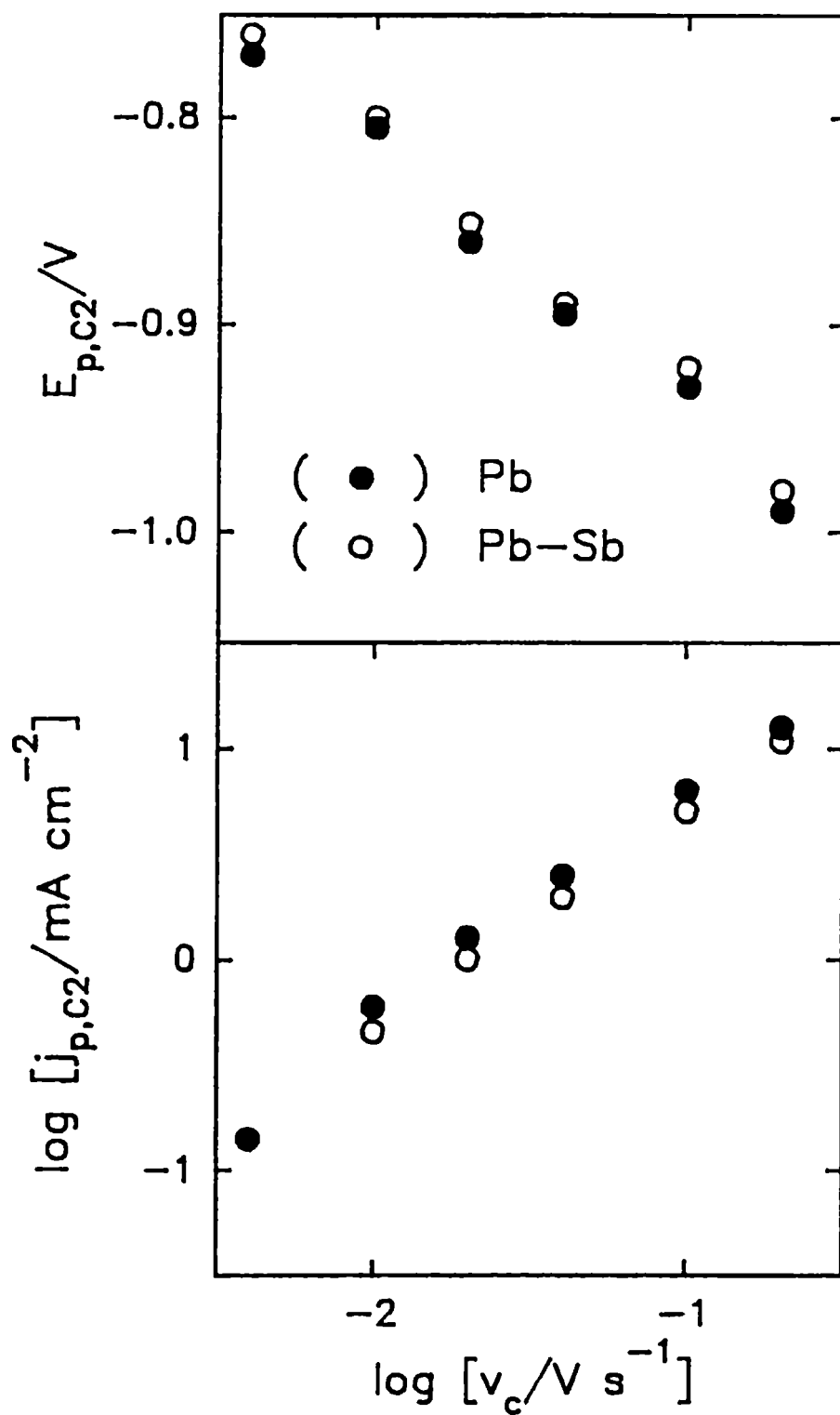


Figura VI.2. Dependencias de $E_{p,C2}$ y $j_{p,C2}$ con v_c , en el alcance $0,004 \text{ V s}^{-1} \leq v_c \leq 0,200 \text{ V s}^{-1}$ en las condiciones operativas de la Fig. VI.1.

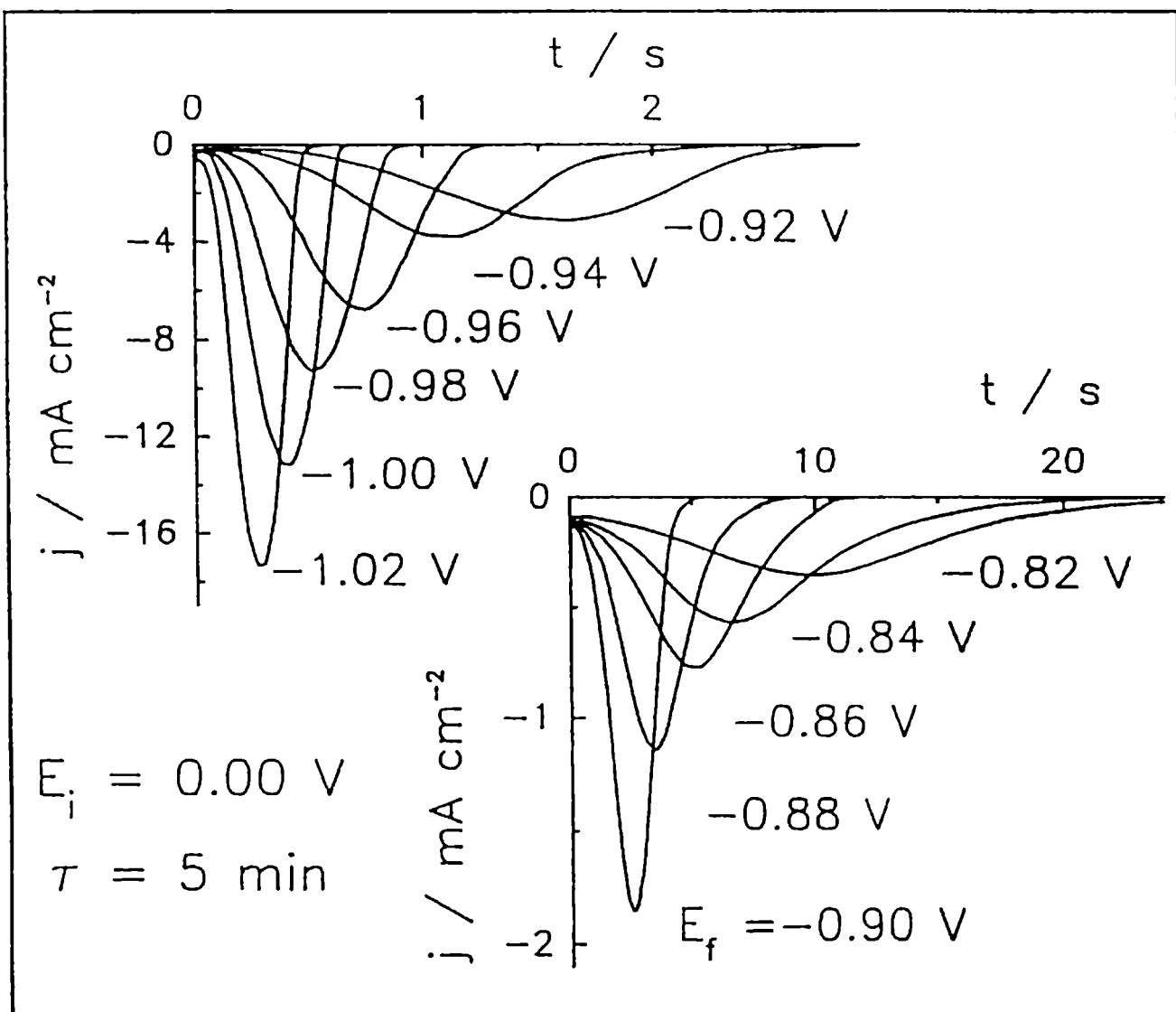


Figura VI.3. Transitorios de corriente de electroreducción obtenidos a través de escalones de potencial E_f en el alcance $-1,02 \text{ V} \leq E_f \leq -0,82 \text{ V}$ luego de $\tau = 5 \text{ min}$ en $E_{s,a} = 0,00 \text{ V}$. Electrodo de Pb en $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

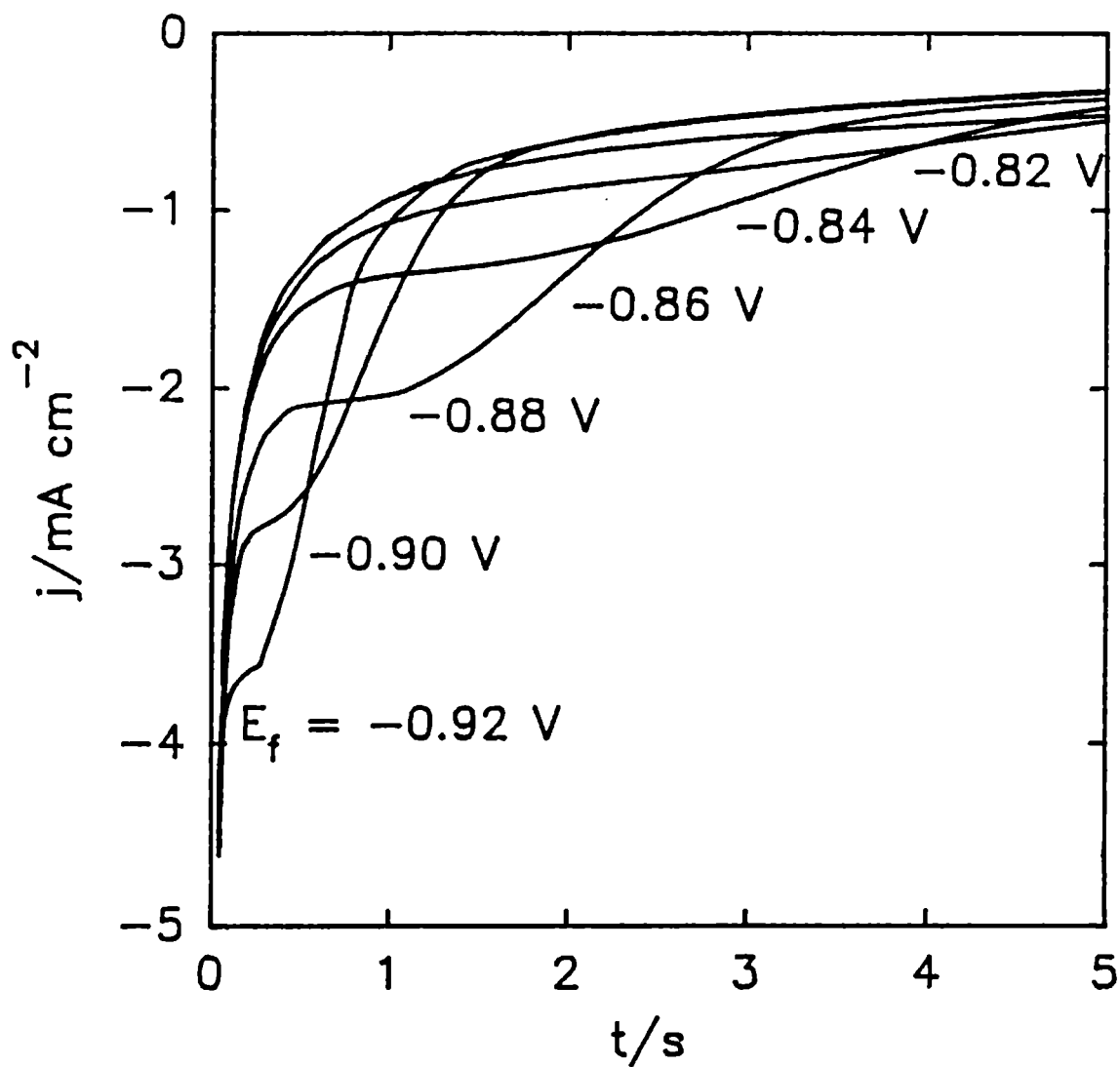


Figura VI.4. Transitorios de corriente de electroreducción obtenidos a través de escalones de potencial E_f en el alcance $-0,92 \text{ V} \leq E_f \leq -0,82 \text{ V}$ luego de $\tau = 30 \text{ s}$ en $E_{s,a} = 0,40 \text{ V}$. Electrodo de Pb-Sb en $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

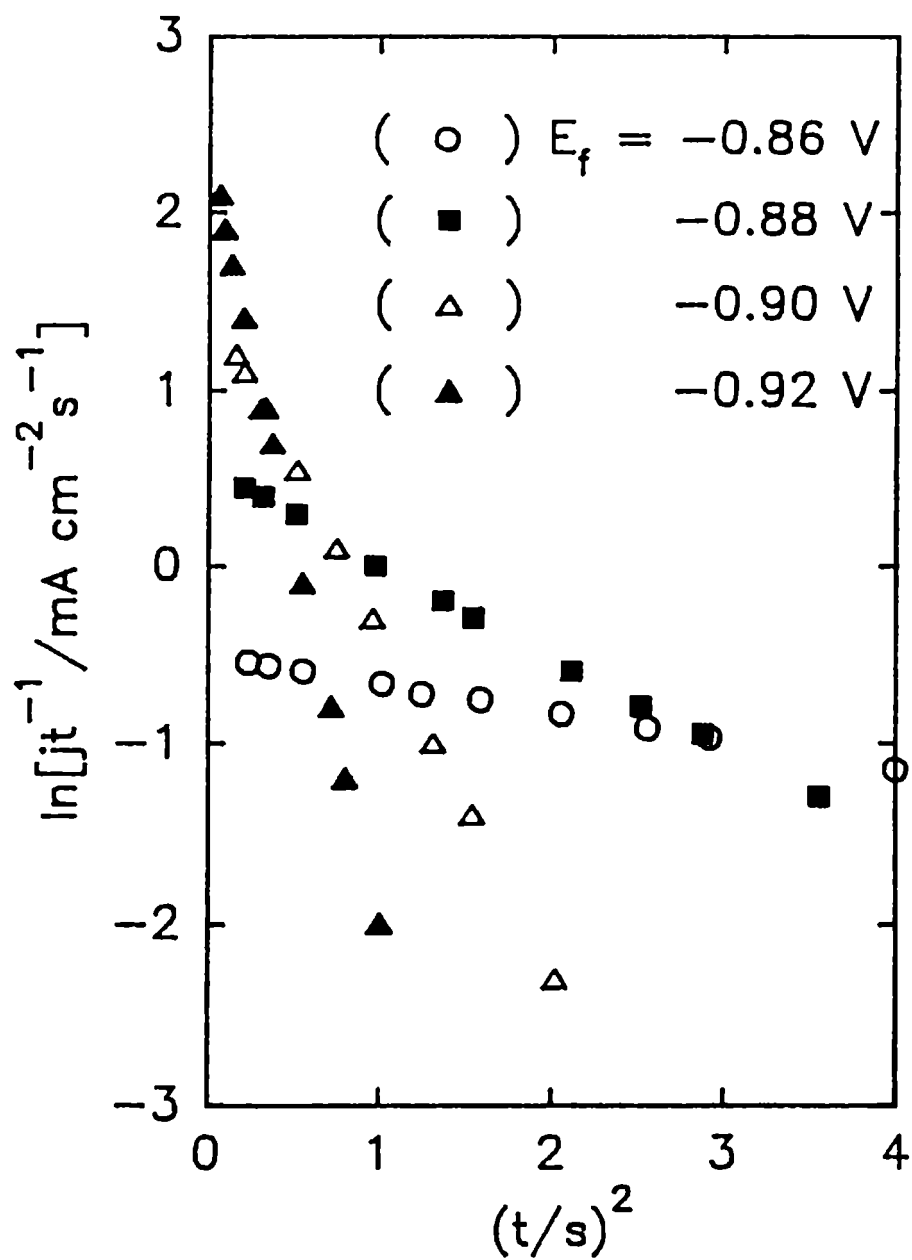


Figura VI.5. Dependencia de $\ln(j/t)$ con t^2 , a partir de los transitorios de corriente mostrados en Fig. VI.4.

CAPITULO VII

CINETICA Y MECANISMO DE LA ELECTROFORMACION Y ELECTORREDUCCION DE PbO_2 .

VII.1. *Medidas voltamperométricas.*

En las experiencias que se detallan a continuación, las condiciones de polarización anódica fueron elegidas a potenciales mayores al de equilibrio de la cupla $PbO_2/PbSO_4$ (1,70 V vs. HESS en 5 M H_2SO_4 , el cual corresponde a aproximadamente 1,00 V vs. HgSE) y en zonas donde el desprendimiento de O_2 gaseoso no remueva los depósitos crecidos potencioestáticamente.

Los voltamperogramas de Pb en 5 M H_2SO_4 , realizados a $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 1,40 \text{ V}$ con un tiempo de anodizado $\tau > 1 \text{ min}$ a $E_{s,a}$, presentan un pico adicional de corriente catódica C3 a 0,98 V (Fig. VII.1). Al utilizar el mismo programa de potencial con electrodos de Pb-Sb, el pico C3 puede ser detectado cuando se fija $E_{s,a} \geq 1,60 \text{ V}$. Este pico asimétrico fue relacionado con la electrorreducción de α y β - PbO_2 a $PbSO_4$ [55,89]. Es importante señalar que el pico de corriente asociado con la electroformación de PbO_2 se encuentra localizado dentro de la zona de potencial correspondiente a la electrooxidación de H_2O para desprender O_2 (OER).

Los voltamperogramas catódicos a $v_c \leq 0,010 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,a} = 1,40 \text{ V}$ y $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$, obtenidos después de un barrido lineal de potencial entre $E_{s,c}$ y $E_{s,a}$ a $v_a = 0,040 \text{ V s}^{-1}$ y una espera $\tau = 10 \text{ min}$ a $E_{s,a}$, presentan las principales diferencias entre los dos sistemas de electrodos (Fig. VII.2). Con el electrodo de Pb, el perfil del pico C3 parece ser el resultante de al menos dos contribuciones de corriente: una anódica debida, probablemente, a la electrooxidación del sustrato por depasivación, y una catódica correspondiente a la electrorreducción de PbO_2 . Por otra parte, con el electrodos de Pb-Sb, la zona donde tiene lugar la electrorreducción de PbO presenta un pico complejo de corriente catódica compuesto por C', C'' y C2, en el cual C2 muestra ser la mayor contribución a la carga de electrorreducción. En ambos sistemas, el perfil catódico es independiente de las condiciones hidrodinámicas de la solución.

La cinética de electroformación de PbO_2 se puede analizar a través de los voltamperogramas catódicos. Aplicando el programa de potencial del párrafo anterior a $v_c = 0,040 \text{ V s}^{-1}$, se encontró una dependencia lineal entre q_{C3} y $E_{s,a}$ (Fig. VII.3). Para formar cantidades comparables de PbO_2 sobre electrodos de Pb-Sb es necesario anodizar a valores de potencial aproximadamente 0,2 V más positivos que en el caso de electrodos de Pb. Sin embargo, el crecimiento de PbO_2 sobre Pb es cuatro veces más lento por cada incremento de unidad de potencial.

VII.2. Medidas de transitorios potencioestáticos de corriente de electro oxidación.

Para estudiar el crecimiento potencioestático de capas de PbO_2 se registró la densidad de corriente durante el tiempo de anodizado a $E_{s,a} > 1,30 \text{ V}$ luego de un barrido lineal de potencial a $v_a = 0,040 \text{ V s}^{-1}$. La Fig. VII.4 muestra las curvas j vs. t obtenidas a $E_{s,a} = 1,40 \text{ V}$, las cuales presentan una caída inicial hasta llegar a un mínimo en la densidad de corriente j_m a un tiempo de anodizado t_m , seguido de un aumento de corriente hasta alcanzar un máximo j_M al tiempo t_M , el cual está bien definido unicamente usando electrodo de Pb. Con electrodos de Pb-Sb, la corriente luego del mínimo crece continuamente sin encontrar un valor estacionario confiable en los tiempos de medida, al menos hasta 4 h de polarización. Por este motivo no ha sido posible resolver y vincular este transitorio con el pico de corriente catódica C3 cuyo comportamiento ya fue descrito.

Es interesante mencionar que en los transitorios de corriente de la electroformación de PbO_2 sobre electrodos de Pb, para potenciales en el alcance $1,325 \text{ V} \leq E_{s,a} \leq 1,425 \text{ V}$ (Fig. VII.5) los valores de j_M aumentan y los de t_M y t_m decrecen a medida que $E_{s,a}$ es más positivo. Cuando el tiempo de anodizado es mayor a $3t_m$ los voltamperogramas detectan catódicos al pico C3 cuya densidad de carga es independiente del tiempo luego de aproximadamente 20 min.

Estos transitorios pueden ser interpretados a través de un mecanismo de estado sólido que involucra tres procesos: las electroformaciones de α y de β - PbO_2 y la electrooxidación de H_2O . La caída inicial de la densidad de corriente fue asociada con un proceso de nucleación instantánea y crecimiento 2D con control difusional [117], el pico de corriente a una nucleación instantánea y crecimiento 2D con control por transferencia de carga, mientras

que la meseta de corriente alcanzada en el estado estacionario fue atribuída a la reacción de desprendimiento de O_2 (OER) sobre la capa externa en contacto con el electrolito [118].

La deconvolución matemática de los procesos involucrados en la función corriente reveló que la caída difusional prevalece a tiempos cortos menores que t_M , la contribución de corriente asociada con el crecimiento bidimensional de la fase β cumple con la prueba de linealidad para el gráfico $\ln(j/t)$ vs. t^2 (Fig. VII.6), y los parámetros de pico guardan una relación adimensional $q_M/j_M t_M = 0,64 \pm 0,06$ que es independiente de E_f y resulta muy cercana al valor teórico 0,648 esperado para este modelo. Por último, la contribución debida a la reacción de desprendimiento de oxígeno es particularmente importante a $E_{s,a} \geq 1,375$ V.

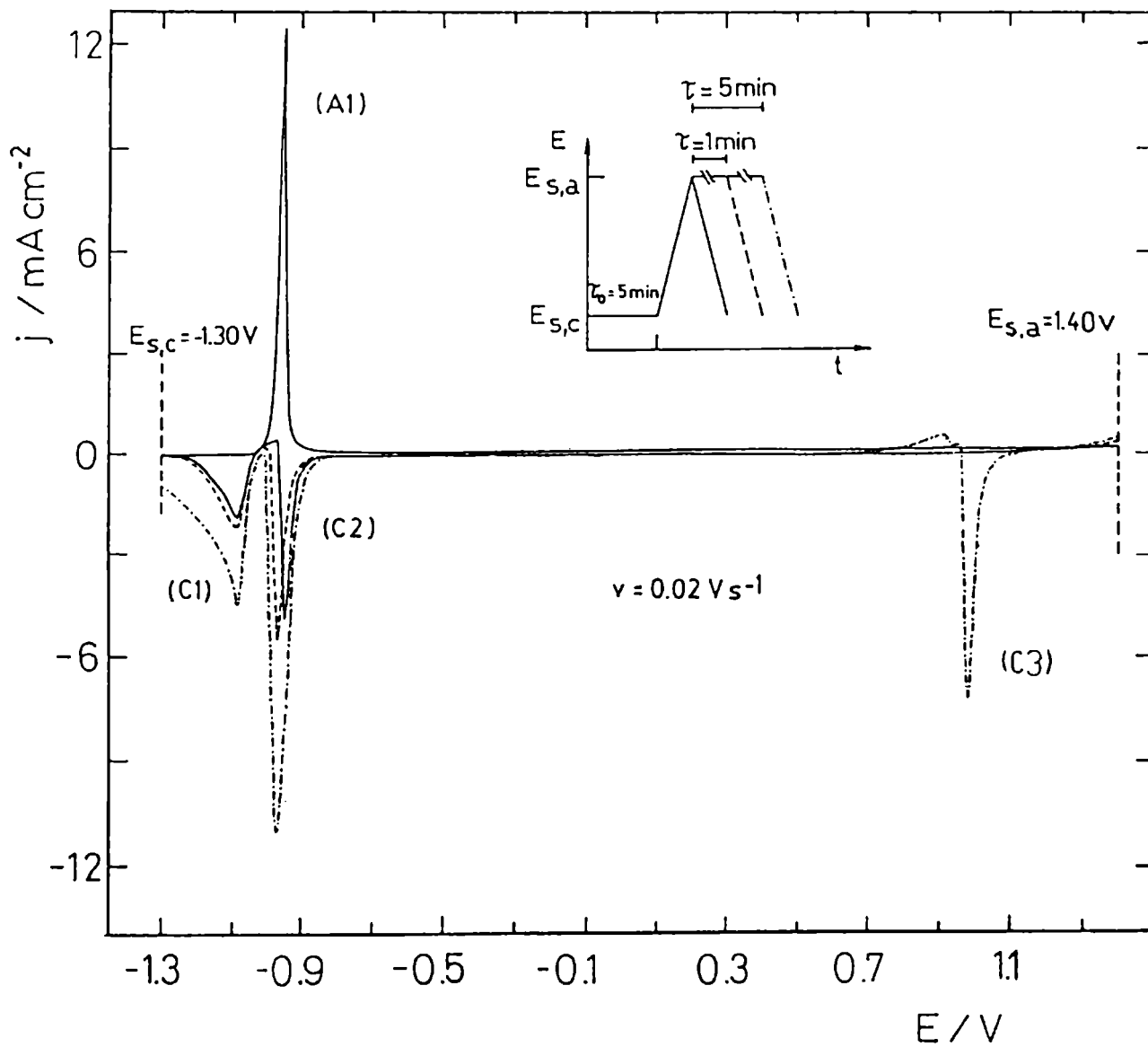


Figura VII.1. Influencia de τ a $E_{s,a} = 1,40\ V$ en los voltamperogramas de Pb en $5\ M\ H_2SO_4$ a $v = 0,020\ V\ s^{-1}$, de acuerdo al programa de potencial (E/t) indicado.

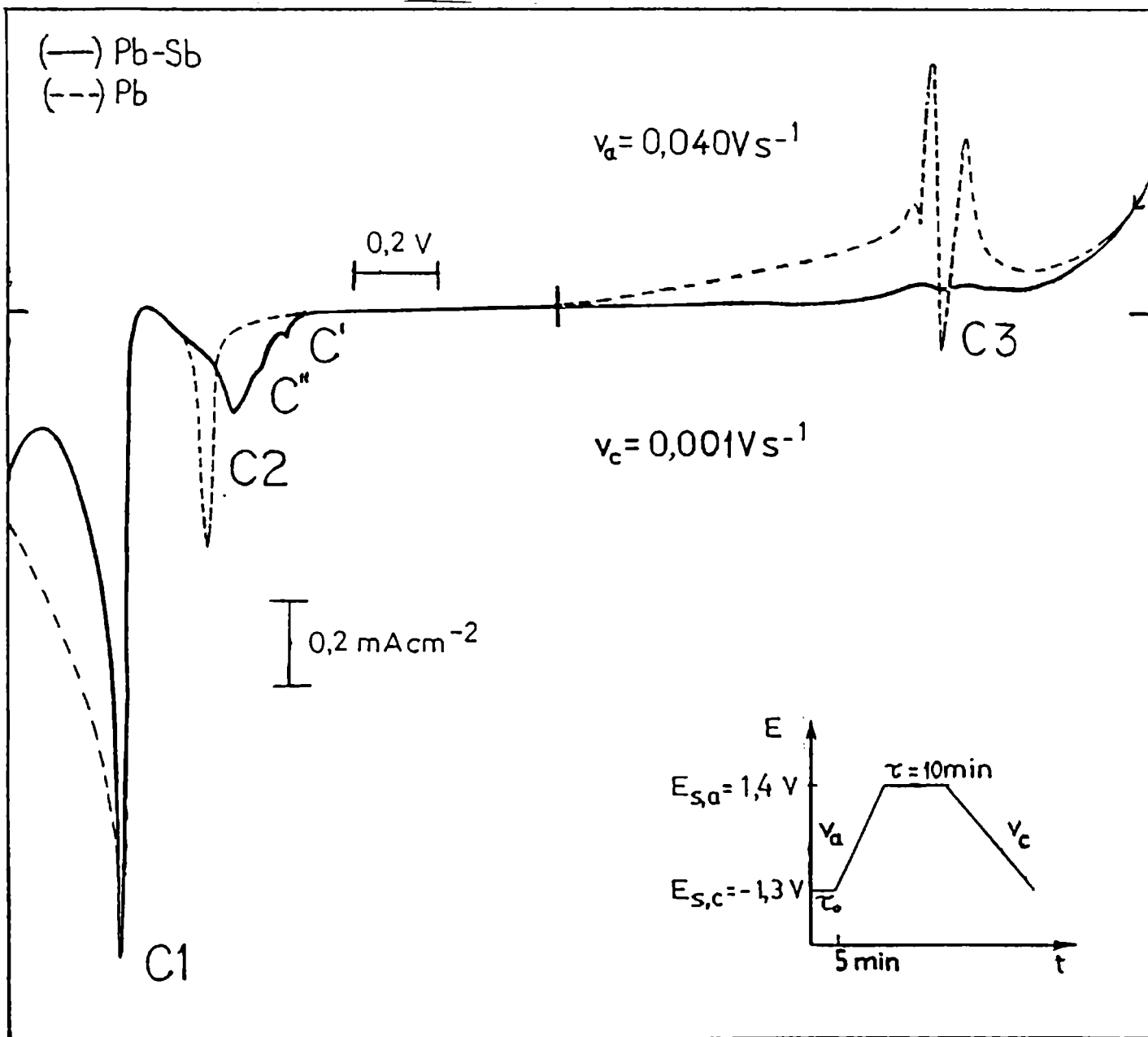


Figura VII.2. Voltamperogramas catódicos de Pb y Pb-Sb en 5 M H₂SO₄ obtenidos a $v_c = 0,001 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,a} = 1,40 \text{ V}$ y $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ luego de $\tau = 10 \text{ min}$ en $E_{s,a}$.

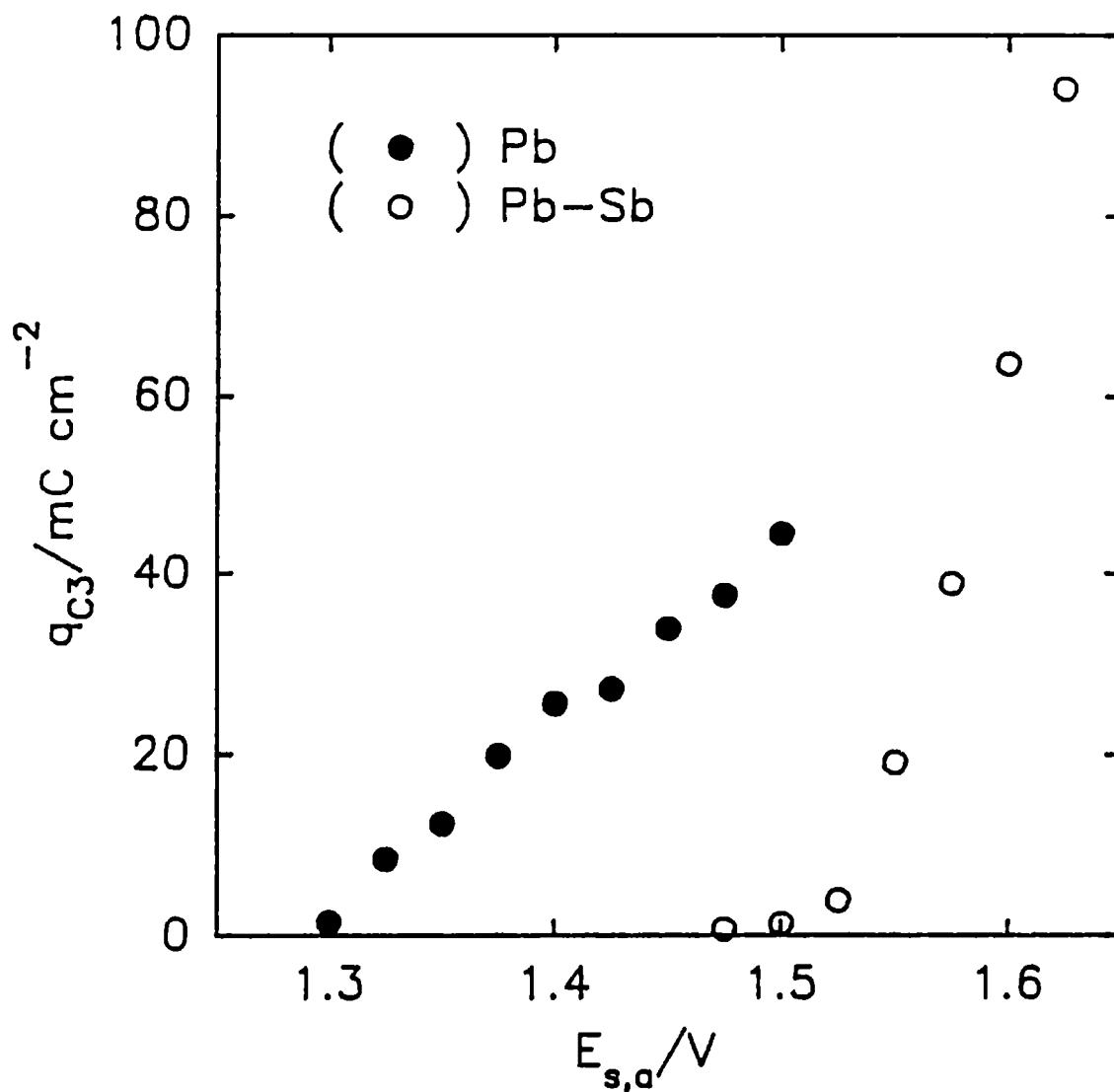


Figura VII.3. Dependencia de q_{C3} con $E_{s,a}$, a partir de voltamperogramas catódicos de Pb y Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 obtenidos a $v_c = 0,04 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,a} = 1,40 \text{ V}$ y $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ luego de $\tau = 10 \text{ min}$ en $E_{s,a}$.

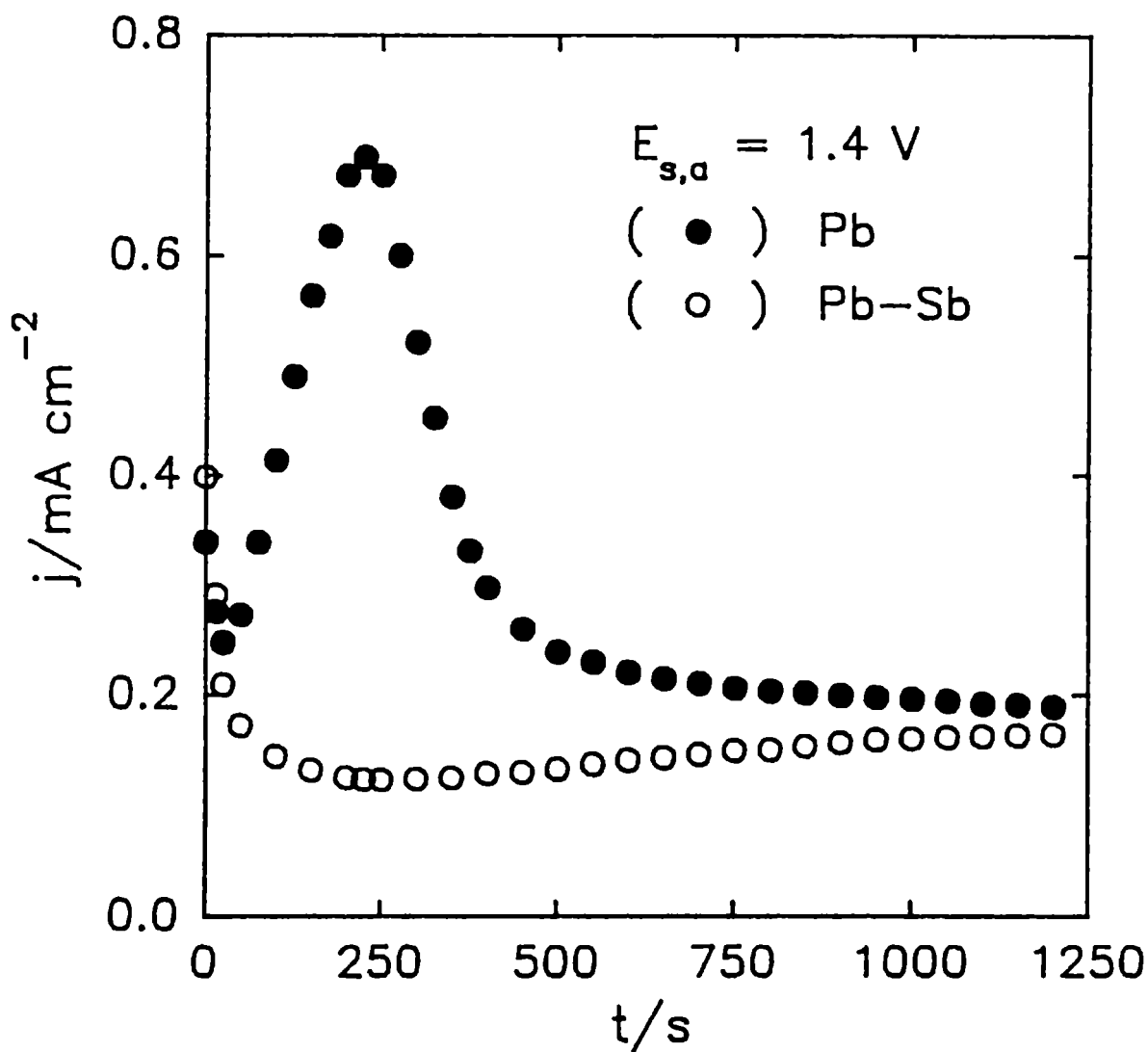


Figura VII.4. Transitorios potencioestáticos de corriente de electrooxidación obtenidos con electrodos de Pb y Pb-Sb a $E_{s,a} = 1,40$ V, luego de un barrido lineal de potencial a $v_a = 0,04$ V s⁻¹ entre $E_{s,c} = -1,30$ V y $E_{s,a}$.

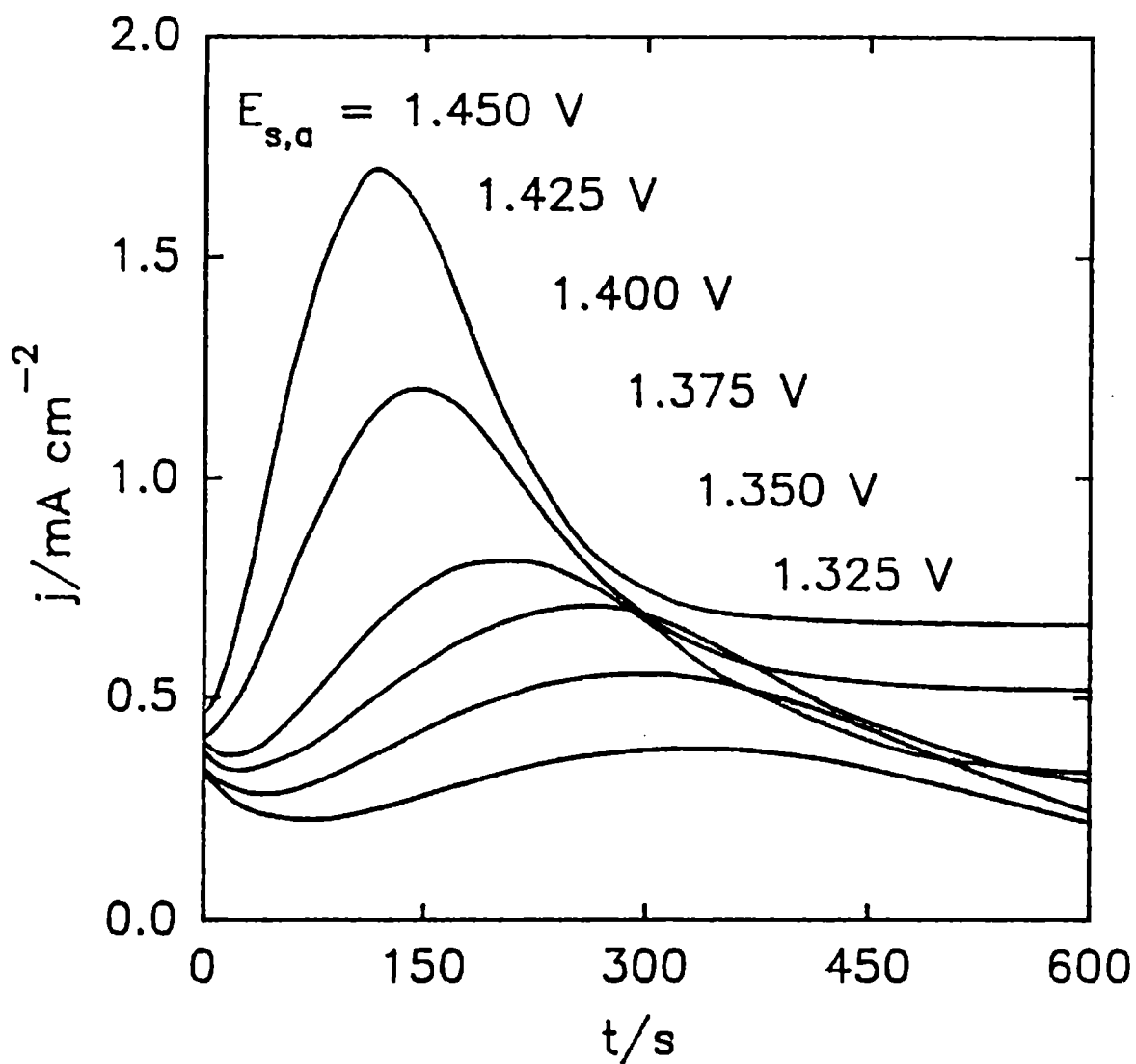


Figura VII.5. Transitorios potencioestáticos de corriente de electrooxidación obtenidos con electrodos de Pb a $E_{s,a}$, en el alcance $1,325 \text{ V} \leq E_{s,a} \leq 1,450 \text{ V}$, luego de un barrido lineal de potencial a $v_a = 0,04 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a}$.

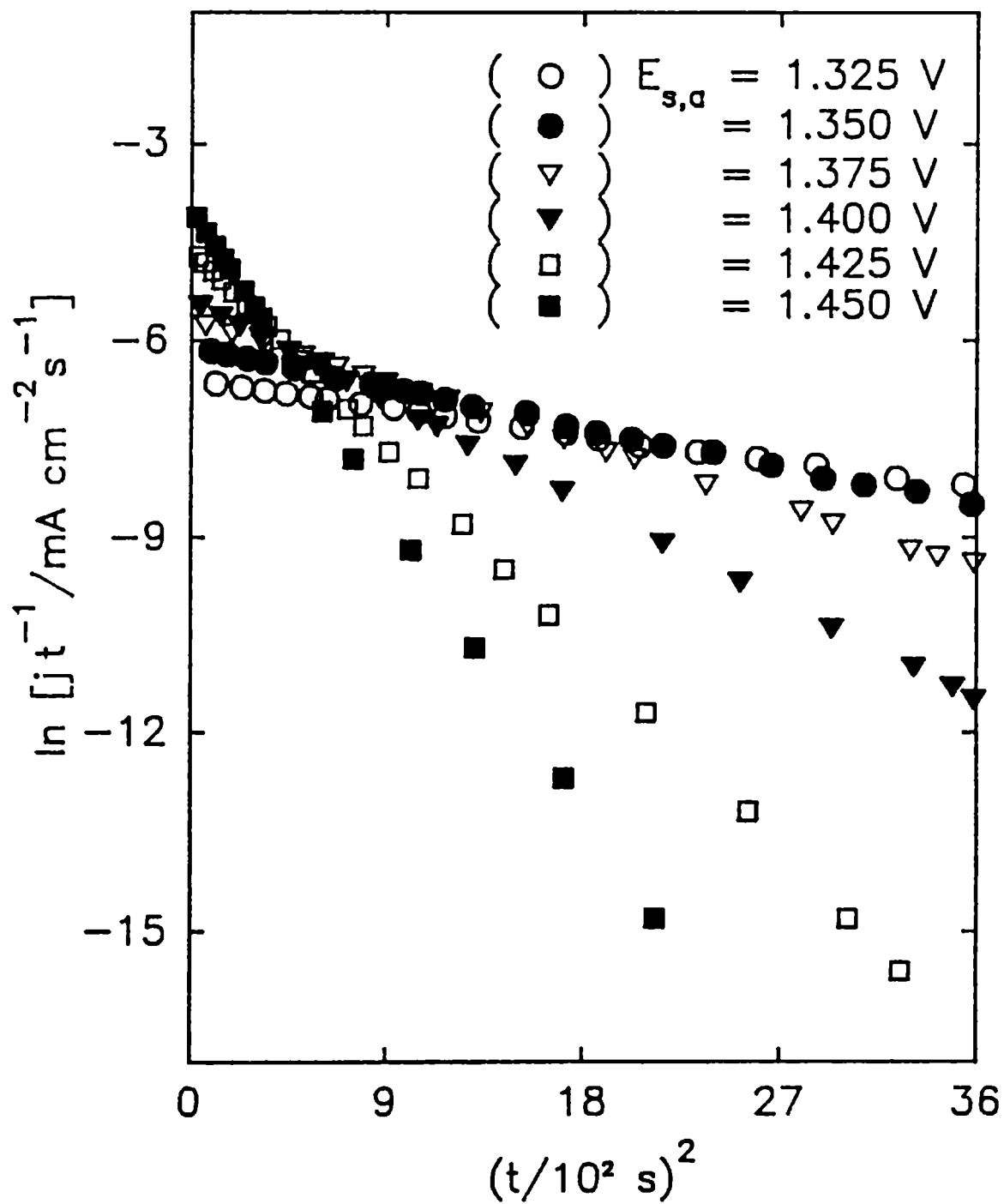


Figura VII.6. Dependencia de $\ln(j/t)$ con t^2 , a partir de los transitorios de corriente mostrados en Fig. VII.5.

CAPITULO VIII

DISCUSION

VIII.1. *La electrooxidación de Sb y las características voltamperométricas.*

La respuesta potenciodinámica de Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 durante el barrido triangular de potencial entre $E_{s,c} = -1,30$ V y $E_{s,a} \leq -0,50$ V es muy similar a la presentada en electrodos de Pb. Sin embargo, cuando se fijan límites anódicos más positivos comienza tanto la formación de PbO como la electrooxidación Sb y la disolución de especies de Sb(III) [71-74], adquiriendo los perfiles voltamperométricos características bien diferenciadas como las señaladas en el Cap. IV.

Quando el barrido de potencial triangular se realiza en forma repetitiva, con un límite anódico en el alcance $0,00$ V $\leq E_{s,a} \leq 1,40$ V, el análisis de los parámetros electrocinéticos reveló cambios estructurales importantes en la capa pasiva durante los primeros ciclos de potencial. Luego, las densidades de carga de los picos de corriente A1 y C1 se estabilizan y la relación q_A/q_C alcanza un valor constante que es independiente de la velocidad de barrido de potencial. Esto sugiere la formación gradual de una estructura más regular de la capa superficial, probablemente constituida por cristales de $PbSO_4$ de diámetros similares, donde el proceso de formación y reducción de especies de Sb(III) ocurre en sitios superficiales preferenciales limitados por el área no bloqueada por $PbSO_4$ residual, el cual ha mostrado alta resistencia a la electrorreducción prolongada [119,120]. Como las especies de Sb (III) disueltas durante el barrido de potencial positivo no son electrorreducidas durante el hemicycle de retorno, esto conduce a pensar que pueden ser electrorreducidos únicamente los iones más cercanos a la superficie del electrodo, probablemente aquellos asociados con un mecanismo de adsorción, de modo tal que el proceso de disolución a alto número de ciclos estaría inhibido por la adsorción química de aniones ($[Sb(SO_4)_2]^-$ o $[SbOSO_4]^-$).

Otro punto de interés es el efecto simultáneo del desplazamiento de $E_{p,C2}$ hacia potenciales más negativos y la disminución rápida de q_{C2} con el ciclado potenciodinámico (Fig. IV.7). Los valores de $E_{p,C2}$ y q_{C2} son mayores que los registrados con electrodos de Pb, pero esta diferencia se hace mínima a alto

número de ciclos. Este efecto parece indicar que un aumento en la permeabilidad de la capa pasiva, debido a la disolución de especies de Sb(III), facilita la difusión de los iones Pb^{2+} hacia la capa externa provocando una caída de pH local que mantiene la electroneutralidad en la capa interna. Como consecuencia, la densidad de carga y el potencial de pico de electroreducción de los compuestos básicos de Pb(II) disminuyen más rápidamente utilizando electrodos de Pb-Sb.

En el estudio voltamperométrico de la electrooxidación de Sb se encontraron relaciones lineales $E_{p,A}$ vs. $\log v_a$ y $j_{p,A}$ vs. $v_a^{1/2}$ (Figs. IV.9a-b) y se determinó que $j_{p,A}$ es mucho mayor que $j_{p,C}$ en el mismo alcance de velocidades que v_a . Estas relaciones son características de un sistema irreversible y pueden interpretarse a través de un mecanismo de reacción en etapas [111,121]. Así,

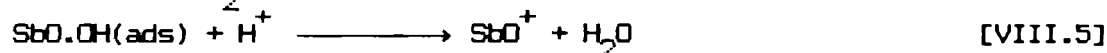
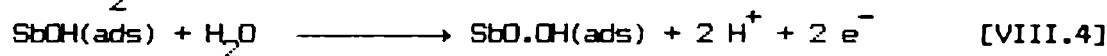
$$E_p = K - \frac{2,303 RT}{2 \alpha n_\alpha F} \log v_a \quad \text{[VIII.1]}$$

donde la ordenada al origen K es independiente de v_a , y la pendiente vale en este caso

$$\frac{\partial E_p}{\partial \log v_a} = \frac{2,303 RT}{2 \alpha n_\alpha F} = 0,0495 \quad \text{[VIII.2]}$$

Esta ecuación permite calcular el factor $\alpha n_\alpha = 0.6$, donde n_α es el número de electrones involucrados en la etapa determinante de la velocidad, que puede considerarse $n_\alpha = 1$.

Sobre esta base, es posible proponer un mecanismo en el cual la transferencia electrónica ocurre en dos etapas y una reacción química irreversible acoplada remueve rápidamente el segundo producto de oxidación, de manera tal que luego sólo es posible reducir menor cantidad de la que fue formada.



Este mecanismo sugiere que la generación de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo provoca una caída del pH local que favorece la posterior disolución de las mismas, las cuales no pueden ser electroreducidas en la zona de potencial del pico de corriente catódica C'.

Por otro lado, la aplicación de la prueba de diagnóstico propuesta por Fletcher *et al.* [122] en la zona de disolución del pico de corriente anódica A' revela la existencia de un proceso de nucleación y crecimiento, el cual puede ser clasificado como complejo y/o irreversible. Considerando los resultados expuestos en la sección IV.2.2., la electroformación de especies de Sb(III) no puede ser explicada por un simple mecanismo de estado sólido, en especial a tiempos mayores que t_M . Solamente fue posible determinar una de las contribuciones a la corriente total del transitorio. La misma puede ser interpretada como una nucleación instantánea o progresiva y crecimiento bidimensional incluyendo el efecto de solapamiento de núcleos. El modelo se confirma a través de la expresión característica de valores experimentales $j_M t_M / q_M = 0,66 \pm 0,07$ que no depende del potencial final E_f . Fleischmann y Thirsk [123] demostraron que en sistemas donde el libre crecimiento de una fase está impedido, como en el caso de multifases, el crecimiento más probable es el bidimensional con un lento crecimiento perpendicular a la superficie del electrodo. Schultze y Dickertmann [124] sugieren que un crecimiento bidimensional también puede ocurrir con especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo debido a una fuerte atracción lateral que provoque el solapamiento entre ellas.

El análisis de las curvas q_T vs. E_f , similares a las obtenidas en otros transitorios de corriente de electrooxidación que fueron interpretados por un proceso en etapas con una especie intermediaria que cubre parcialmente la superficie libre del metal [124,125], sugiere un mecanismo de nucleación y crecimiento en paralelo con la electrodisolución de Sb a compuestos de óxidos u oxihidróxidos de Sb(III), los cuales parecen incorporarse a la nueva fase a tiempos largos y valores de E_f muy positivos.

VIII.2. Caracterización de las capas pasivas formadas sobre electrodos de Pb y Pb-Sb.

Los procesos de corrosión y características de las capas superficiales formadas sobre Pb en 5 M H_2SO_4 fueron estudiadas por espectroscopía de impedancia electroquímica [114] y sus resultados se compararan con los obtenidos con electrodos de Pb-Sb en las mismas condiciones experimentales.

VIII.2.1. La zona de potencial de la capa de $PbSO_4$.

La respuesta potenciodinámica de electrodos de Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 es similar a la del electrodo de Pb cuando se fija un límite anódico $E_{s,a} \leq -0,50$ V, inclusive incluyendo tiempos de anodizado $\tau \leq 2h$, lo cual hace suponer que ambos electrodos están cubiertos únicamente por una película de $PbSO_4$.

Los diagramas de Nyquist presentan a altas frecuencias un semicírculo capacitivo que puede ser discutido en términos de una combinación en paralelo $R_f C$ en serie con una resistencia óhmica R_Ω , de acuerdo a la función de transferencia

$$Z(j\omega) = R_\Omega + R_f (1 + j \omega C R_f)^{-1} \quad [VIII.6]$$

siendo $\omega = 2 \pi f$, R_Ω es la resistencia óhmica del electrolito medida en el límite de las altas frecuencias $\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z(j\omega) \approx 3 \Omega \text{ cm}^2$, mientras que C y R_f son la capacitancia y la resistencia de la película de $PbSO_4$. A frecuencias suficientemente altas la función de transferencia [VIII.6] se comporta como

$$Z(j\omega) = R_\Omega + (j \omega C)^{-1} \quad [VIII.7]$$

donde C puede ser calculada, a cada potencial de formación $E_{s,a}$, a partir de la expresión de la parte imaginaria de la impedancia a altas frecuencias en el alcance $1 \text{ kHz} \leq f \leq 10 \text{ kHz}$

$$C_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} -[\omega \text{Im}(Z)]^{-1} \quad [VIII.8]$$

Estos valores disminuyen rápidamente al aumentar $E_{s,a}$ (Fig. VIII.1.a). Si se corrige C_∞ por la contribución capacitiva de la capa de Helmholtz $C_H = 20 \mu\text{F cm}^{-2}$, al graficar C_∞^{-1} vs. $E_{s,a}$ se obtiene una relación lineal característica

de una película aislante. Suponiendo que no existe relajación dieléctrica, el espesor de película debe guardar la misma relación con $E_{s,a}$ (Fig. VIII.1.b).

$$d = \varepsilon_0 \varepsilon C^{-1} \quad \text{[VIII.9]}$$

donde ε_0 es la permitividad del vacío y ε representa la constante dieléctrica de la película de PbSO_4 la cual se tomó $\varepsilon = 14,3$ [126]. La extrapolación de aquellas rectas a espesor cero dan valores de potencial muy cercanos al de equilibrio de la cupla Pb/PbSO_4 (-1,036 V vs. HgSE en 5 M H_2SO_4 [127]). Es importante destacar que sobre electrodos de Pb-Sb las películas son más delgadas y crecen lentamente al incrementarse el potencial de formación.

VIII.2.2. La zona de potencial de la capa compuesta por $\text{PbO}-\text{PbSO}_4$ y especies de Sb(III) .

Los espectros de impedancia obtenidos en esta zona de potencial presentan dos constantes de tiempo, lo cual permite simular esta respuesta a través de una función de transferencia correspondiente a una estructura bicapa. La contribución CR_f a bajas frecuencias, donde la impedancia es mayor, puede ser asociada a la capa externa de PbSO_4 , mientras que la contribución a altas frecuencias contempla la formación y crecimiento de PbO , incluyendo por lo tanto, un término adicional correspondiente al transporte de materia (OH^- o H^+) en la película pasiva. En este contexto, el sistema queda configurado por una capa interna de óxido y una capa externa poco conductora en contacto con la solución, que puede ser analizado de acuerdo a la siguiente función de transferencia [128]

$$Z(j\omega) = R_\Omega + \frac{1}{1 + j\omega C R_f} + \frac{1}{j\omega C_1 + [Z_W + R_2/(1 + j\omega C_2 R_2)]^{-1}} \quad \text{[VIII.10]}$$

donde el primer y segundo término tienen el mismo significado que en la sección anterior, C_1 es la capacitancia de la capa de PbO , Z_W la componente difusional de Warburg, $C_2 R_2$ son parámetros relacionados a la cinética de electroformación de la capa interna. La Fig. VIII.2 muestra el buen ajuste de las medidas experimentales obtenidas a diferentes potenciales de formación utilizando la función de transferencia [VIII.10].

El análisis paramétrico revela que la resistencia R_f de la capa de $PbSO_4$ formada sobre electrodo de Pb-Sb, aumenta a medida que $E_{s,a}$ es más positivo hasta $-0,70$ V, luego disminuye pasando por un mínimo en aproximadamente $-0,20$ V y vuelve a aumentar hasta alcanzar un valor constante a potenciales mayores a $0,20$ V (Fig. VIII.3). Esto puede explicarse a través de las curvas de polarización estacionaria de los sistemas Pb y Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 (Fig. V.5), cuya única diferencia se localiza en la zona de potencial donde ocurre la disolución activa de Sb que aumenta la porosidad y disminuye la resistencia de la capa pasiva.

Para caracterizar la capa interna de PbO que se forma progresivamente por debajo de la capa porosa de $PbSO_4$ a $E_{s,a} > -0,45$ V, la función de transferencia [VIII.10] puede aproximarse, a frecuencias mayores a 100 Hz, a la ecuación siguiente:

$$Z(j\omega) = R_{\Omega} + \frac{1}{j\omega C_1 + [Z_W + R_2/(1 + j\omega C_2 R_2)]^{-1}} \quad \text{[VIII.11]}$$

donde Z_W representa un proceso con control difusional a través de la capa pasiva [129]

$$Z_W = R_{DO} (jS)^{-1/2} \tanh(jS)^{-1/2} \quad \text{[VIII.12]}$$

siendo $S = l^2 D^{-1} \omega$, D es el coeficiente de difusión de iones (OH^- o H^+) que difunden a través de una película pasiva de longitud l y R_{DO} es la resistencia a la difusión $R_{DO} = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_W(\omega)$. El valor del coeficiente de Warburg resultante del ajuste paramétrico $\sigma = R_{DO} l^{-1} D^{1/2}$ es, aproximadamente, cinco veces menor para electrodos de Pb-Sb que para los de Pb, y aumenta cuando $E_{s,a}$ es más negativo. Esto indica que la superficie se cubre por una película menos compacta sobre electrodos de Pb-Sb. Suponiendo un espesor de la capa pasiva $l = 1 \mu m$ [8], es posible calcular el valor $D = 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, que es del orden de los esperados para difusión de iones en capas sólidas [130].

Por otro lado, las capacitancias C_1 resultan ligeramente menores que las asociadas con la capa de $PbSO_4$ (C), sin embargo sus inversas guardan el mismo tipo de relación con el potencial de formación $E_{s,a}$. El gráfico C_1^{-1} vs. $E_{s,a}$ muestra una dependencia lineal para ambos electrodos (Fig. VIII.4), pero

los espesores de película interna son mucho menores sobre electrodos de Pb-Sb. Esto es consistente con la diferencia en las cargas voltamperométricas encontradas al mismo $E_{s,a}$ para los dos electrodos (Fig. V.3). El fenómeno puede atribuirse a la disolución de especies de Sb(III) que provocan un aumento de porosidad en la capa pasiva durante el tiempo de anodizado, haciéndola menos permoselectiva, permitiendo así una disminución del pH local que inhibe parcialmente la formación de compuestos básicos en general.

Los valores de los parámetros vinculados con la dinámica de formación de la capa interna C_2R_2 son del mismo orden que los obtenidos con electrodos de Pb ($C_2 \approx 2-4 \mu F cm^{-2}$ y $R_2 \approx 2-6 k\Omega cm^2$) y pueden asociarse, en principio, con la misma reacción electroquímica Pb-PbO.

Las propiedades semiconductoras de la capa interna formada a un potencial fijo $E_{s,a}$ y compuesta principalmente por PbO, se analizan a partir de la dependencia de C_1 con el potencial operacional de medida a espesor de PbO constante. Supuestamente el PbO es muy estable a $E_{s,a}$ y no sufre transformaciones fisicoquímicas al modificar el campo eléctrico interfacial a través de escalones crecientes de potencial. En estas condiciones C_1 puede atribuirse a la capacidad del espacio de carga C_{SC} y su dependencia con el potencial de acuerdo con la ecuación de Mott-Schottky [131-132]

$$C_{SC}^{-2} = 2 (e N \epsilon \epsilon_0)^{-1} [E - E_{FB} - (kT/e)] \quad [VIII.13]$$

donde N es la concentración de donores o aceptores según el semiconductor sea tipo n o tipo p, E_{FB} el potencial de banda plana y E el potencial operacional de medida.

Para construir los gráficos Mott-Schottky a cada potencial de formación $E_{s,a}$, se realizaron medidas de impedancia a altas frecuencias para diferentes potenciales operacionales, variando los mismos a través de escalones crecientes de potencial en dirección negativa dentro de la zona de potencial donde coexisten las capas de PbO y PbSO₄. Los valores de C_{SC} surgen del ajuste paramétrico utilizando la ecuación [VIII.11] y su relación con el potencial se muestra en la Fig. VIII.5. Este comportamiento es típico de una capa no conductora donde el espesor de la región del espacio de carga no depende de E, a diferencia de electrodos de Pb donde se determinó que el PbO presenta semiconducción tipo p con $E_{FB} \approx 1,29 V$ en el mismo alcance de $E_{s,a}$. Esto

sugiere que la presencia de Sb disminuye la concentración de aceptores de carga en la capa de PbO, probablemente porque el espesor de la película de PbO formada sobre Pb-Sb es mucho menor que la región del espacio de carga.

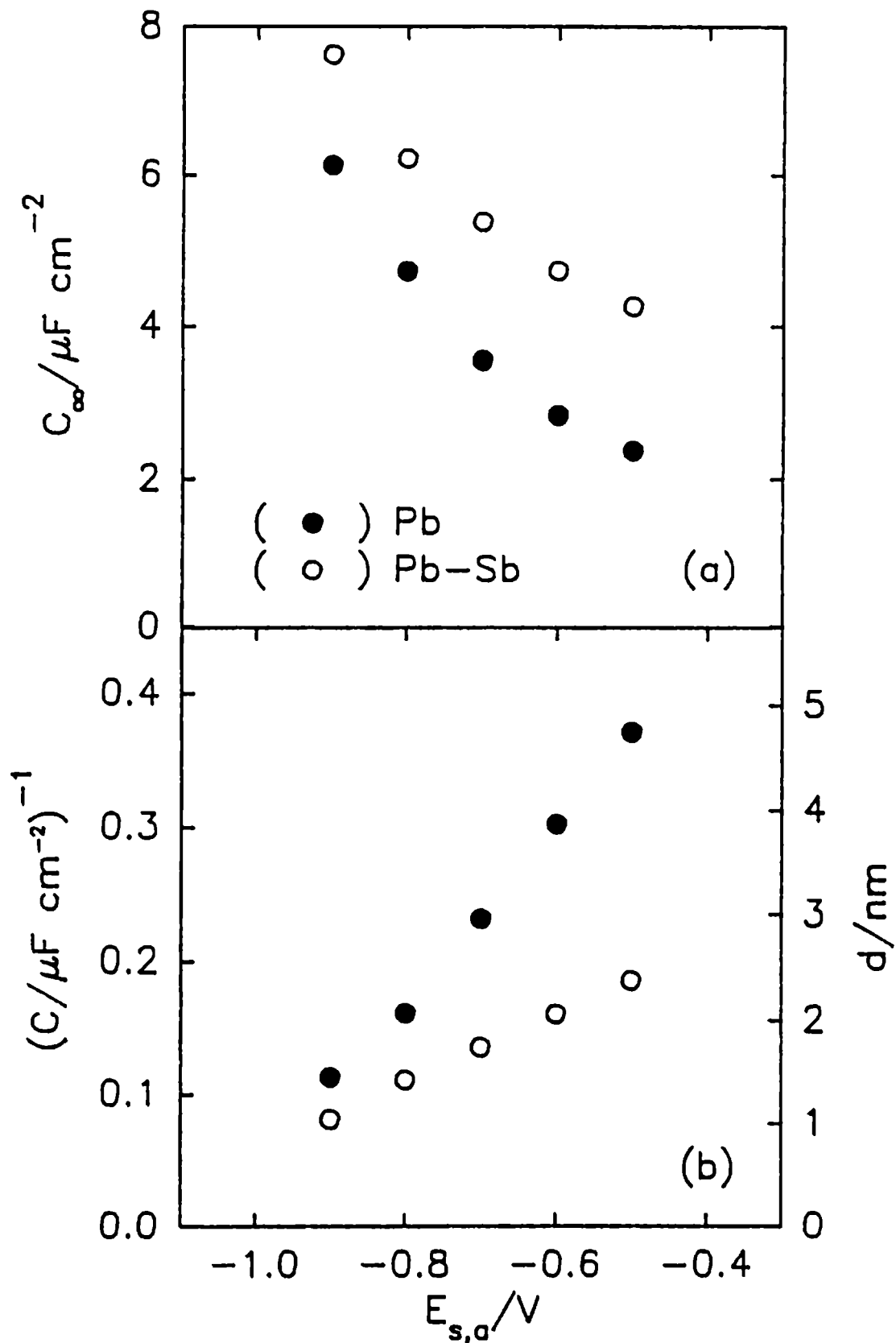


Figura VIII.1. Dependencias de (a) C_{∞} con $E_{s,a}$ y (b) C^{-1} y d con $E_{s,a}$, para las capas pasivantes de $PbSO_4$ formadas sobre electrodos de Pb y Pb-Sb en 5 M de H_2SO_4 .

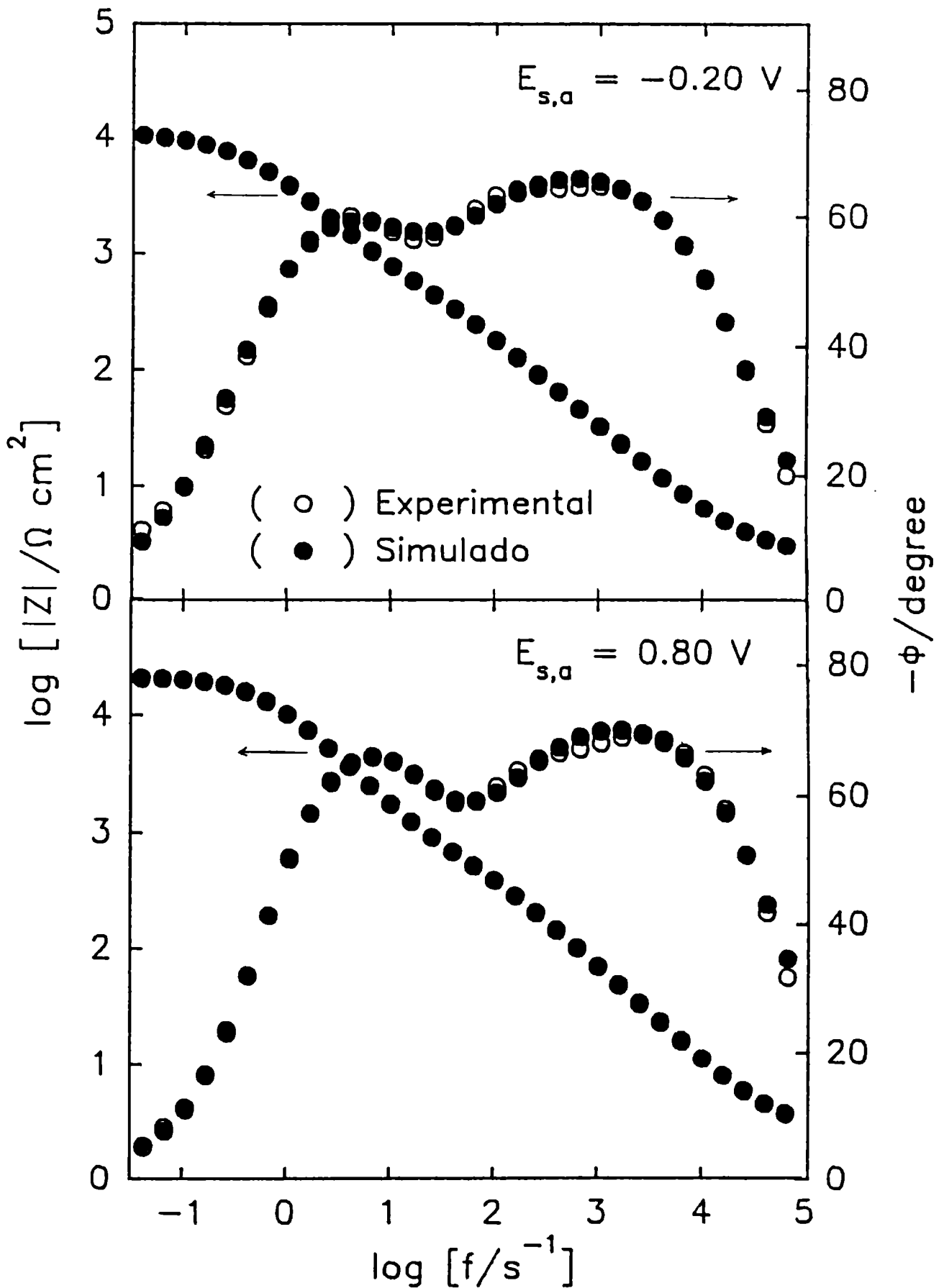


Figura VIII.2. Diagramas de Bode obtenidos con electrodo de Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 a diferentes $E_{s,a}$ mostrando los puntos experimentales y los simulados a partir de la función de transferencia [VIII.10].

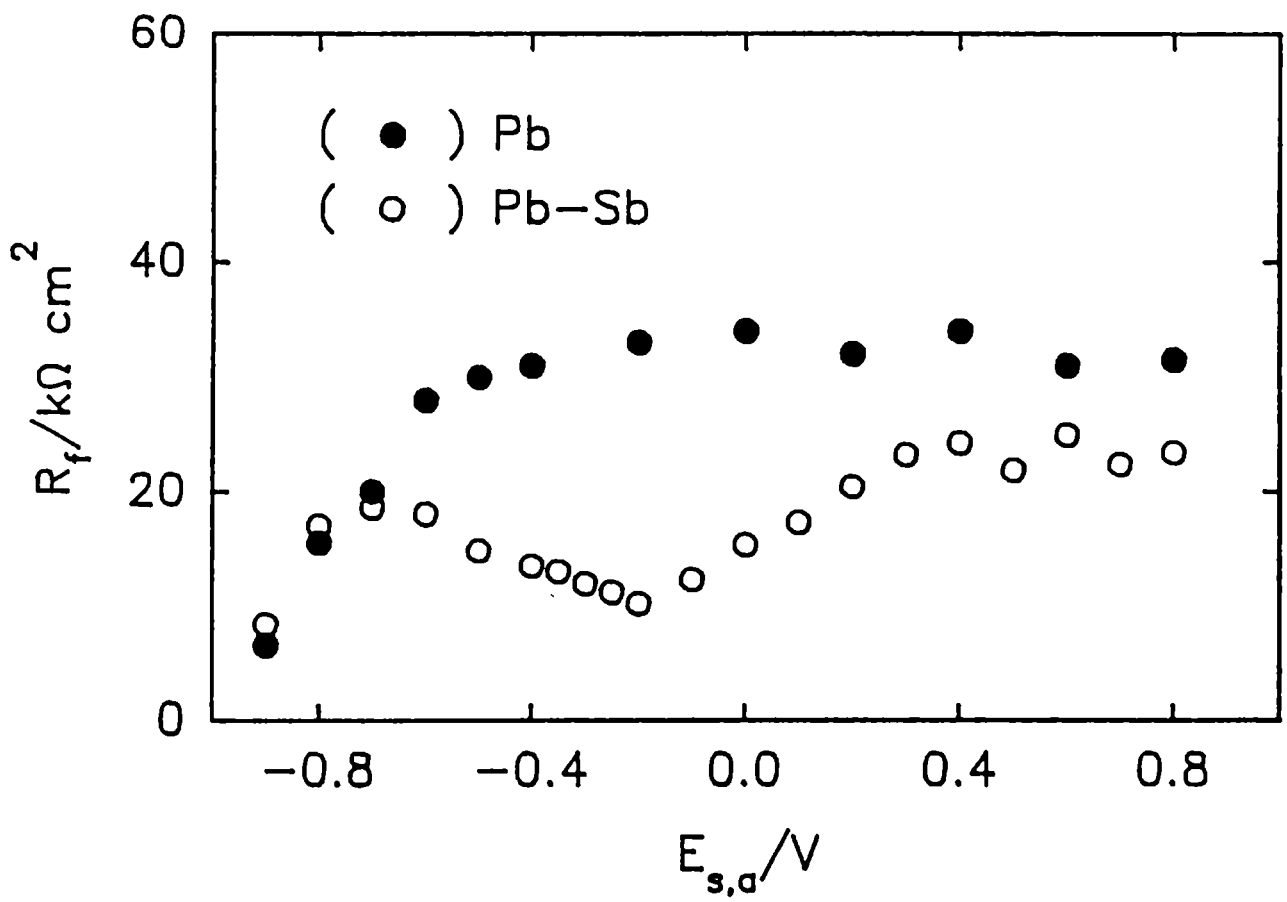


Figura VIII.3. Representación R_f vs. $E_{s,a}$ obtenida para las capas pasivantes formadas sobre electrodos de Pb y Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 utilizando la función de transferencia [VIII.10].

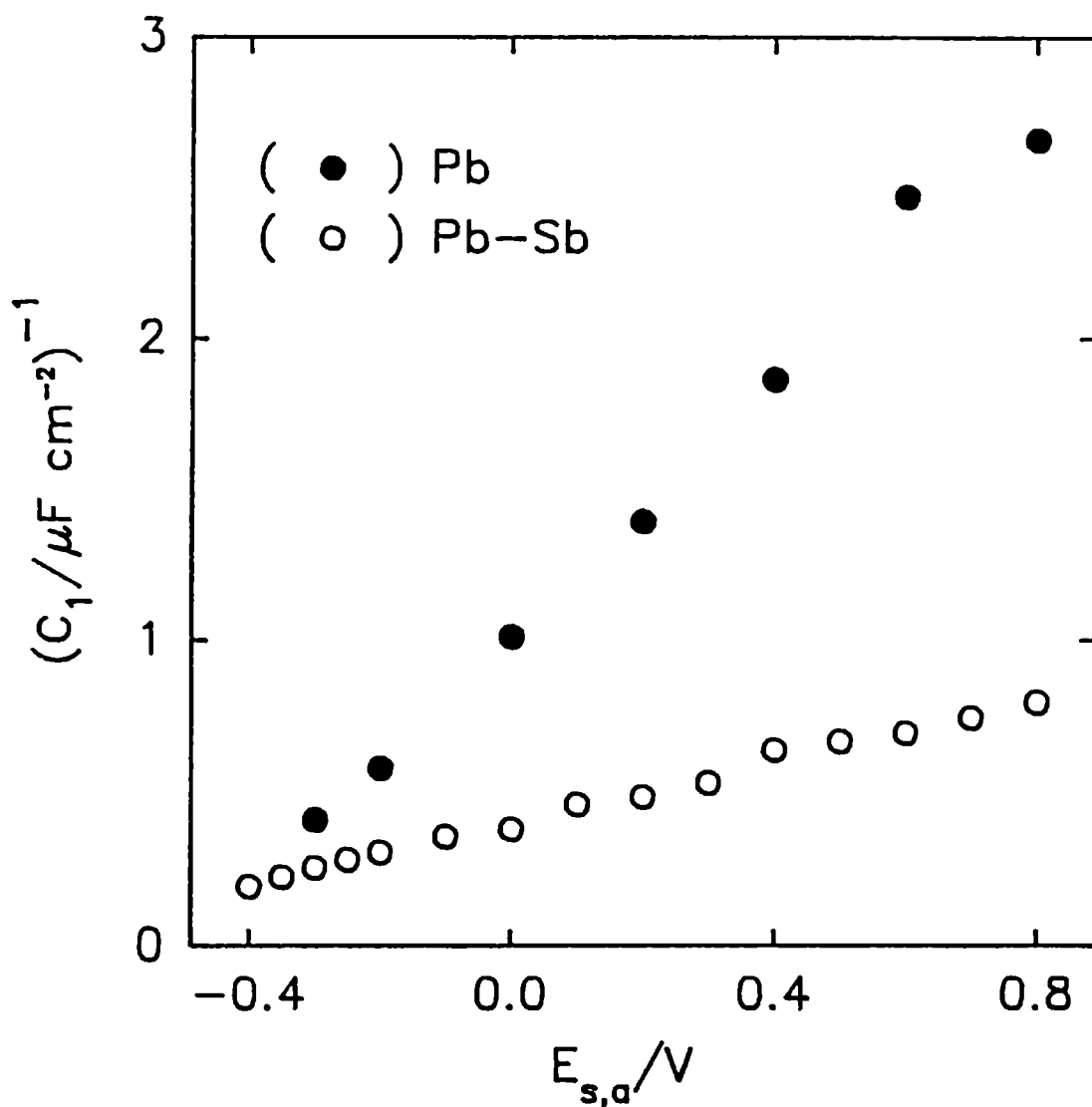


Figura VIII.4. Representación C_1^{-1} vs. $E_{s,a}$ obtenida para las capas pasivantes formadas sobre electrodos de Pb y Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 utilizando la función de transferencia [VIII.11].

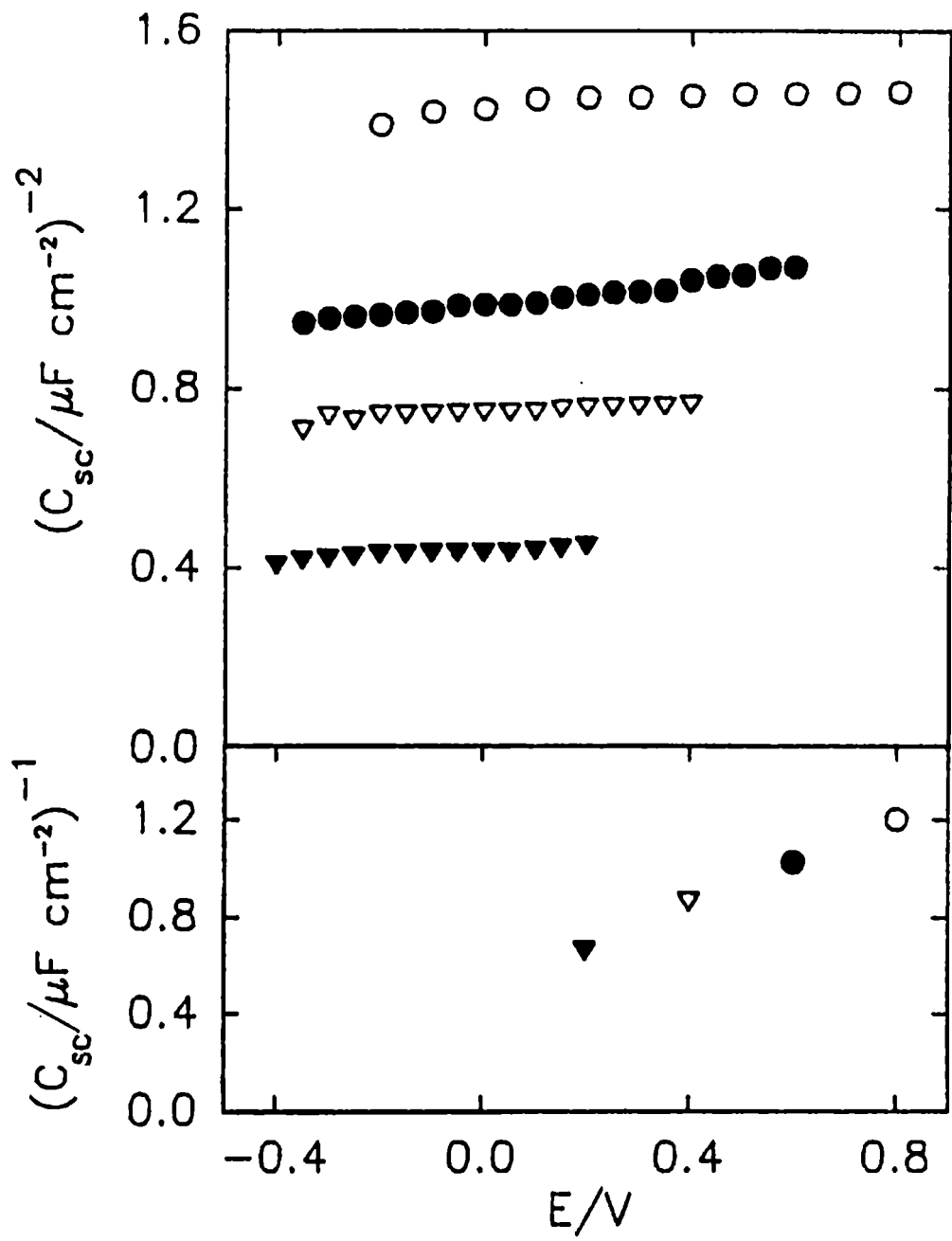


Figura VIII.5. Dependencias de C_{sc}^{-1} y C_{sc}^{-2} con E para las capas pasivantes formadas sobre Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 .

VIII.3. Cinética y mecanismo de la electroreducción de compuestos básicos de Pb(II) y Sb(III).

Los voltamperogramas catódicos de electrodos de Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 a $v \geq 0,010 \text{ V s}^{-1}$ entre un potencial de polarización anódica $E_{s,a}$ en el alcance $0,00 \text{ V} \leq E_{s,a} \leq 0,60 \text{ V}$ y $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$, obtenidos luego de un barrido lineal de potencial a v entre $E_{s,c}$ y $E_{s,a}$ y un tiempo de anodizado $\tau = 5 \text{ min}$ (Fig. VI.1-2), muestran que el pico de corriente catódica C2 se localiza a potenciales más positivos que con electrodos de Pb en las mismas condiciones de operación. Por otro lado, cuando se analiza la dependencia temporal de las densidades de carga en ambos sistemas de electrodos a un determinado $E_{s,a}$ (Fig. V.4), se encuentra que el valor del cociente $q_{C2}(\text{Pb})/q_{C2}(\text{Pb-Sb})$ es proporcional a $\tau^{1/3}$, lo cual implica que la velocidad de crecimiento de PbO es mayor sobre electrodos de Pb. Esto conduce a pensar que la presencia de especies solubles de Sb(III) aumenta la permeabilidad de la capa pasiva permitiendo a los iones Pb^{2+} difundir más fácilmente hacia la capa externa disminuyendo así el sobrepotencial de reducción. Sin embargo, esto trae aparejado una caída de pH, necesaria para mantener la electroneutralidad de la capa interna y suficiente para provocar una parcial inhibición del crecimiento de PbO. Es importante mencionar que el mecanismo propuesto para la electrooxidación Sb en la sección VIII.1, genera un medio ácido local en el electrolito dentro de los poros de la capa pasiva que puede afectar la etapa inicial de formación de PbO.

VIII.3.1. Mecanismo de electroreducción de la capa de PbO formada sobre Pb.

Los transitorios de corriente catódica obtenidos a partir de un potencial de formación $E_{s,a} = 0,00 \text{ V}$ y por aplicación de escalones de potencial E_f entre $-0,82 \text{ V}$ y $-1,02 \text{ V}$ fueron descriptos en el Cap. VI y pueden ser interpretados a través de un modelo de electrocristalización de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$j(t) = P_1^* \exp(-P_2^* t) + P_3^* [1 - \exp(-P_4^* t^3)] \exp(-P_4^* t^3) \quad [\text{VIII.14}]$$

donde el primer término de la ecuación, el cual prevalece a tiempos muy cortos, puede ser relacionado con una nucleación instantánea y crecimiento 2D con control difusional [117], mientras que el segundo término corresponde a una nucleación progresiva y crecimiento 3D controlado por transferencia de

carga. Este modelo establece una geometría de crecimiento y considera a los núcleos como conos rectos circulares distribuidos al azar sobre la superficie supuestamente plana del electrodo [115]. Los parámetros de la ecuación [VIII.14] están dados por:

$$P_1^* = q_{\text{mon}} \pi K_i D_i N' \quad \text{[VIII.15]}$$

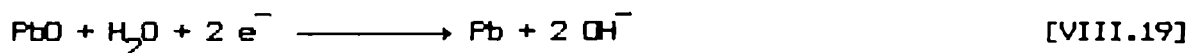
$$P_2^* = \pi K_i D_i N' = P_1^*/q_{\text{mon}} \quad \text{[VIII.16]}$$

$$P_3^* = z F k_1 \quad \text{[VIII.17]}$$

$$P_4^* = \frac{\pi A M^2 k_2^2}{3 \rho^2} \quad \text{[VIII.18]}$$

donde $K_i = (8 \pi c_i V_m)^{1/2}$, D_i el coeficiente de difusión de las especies de concentración c_i , N' el número máximo de centros activos, q_{mon} la densidad de carga necesaria para formar una monocapa, V_m el volumen molar de PbO , k_1 y k_2 las constantes de velocidad que describen el crecimiento del cristal en dirección perpendicular y paralela a la superficie del electrodo. La buena aproximación entre los datos experimentales y los transitorios de corriente simulados por la ecuación [VIII.14] confirman el modelo propuesto (Fig. VIII.6).

El ajuste paramétrico revela que la densidad de carga asociada con $P_1^*/P_2^* = 0,20 \pm 0,05 \text{ mC cm}^{-2}$, que representa menos del 15% de la carga total del transitorio, es prácticamente independiente del potencial en el alcance de E_f estudiado. Una posible explicación comienza en el tiempo de anodizado τ a $E_{5,a}$, pues en esta condición la concentración de iones Pb^{2+} aumenta y la de SO_4^{2-} disminuye en la zona más próxima a la superficie del electrodo provocando un aumento de pH. Cuando se aplica el escalón de potencial, la concentración de iones Pb^{2+} disminuye abruptamente y para reestablecer la electroneutralidad del electrolito dentro de los poros, los iones H^+ difunden hacia el electrodo y se combinan con los iones OH^- liberados en la electrorreducción de PbO :



De este modo, la caída de corriente inicial que presentan los transitorios puede ser relacionada con la electroreducción de iones Pb^{2+} controlada por la difusión de OH^- hacia la solución o por H^+ hacia la superficie del electrodo.

Por otro lado, la segunda y más importante contribución de corriente del transitorio, contiene la información cinética de crecimiento a través de los parámetros P_3^* y P_4^* , cuyos valores aumentan cuando E_f es más negativo de acuerdo con las relaciones siguientes:

$$\log P_3^* = - (6,05 + 8,34 E_f) \quad [\text{VIII.20}]$$

$$\log P_4^* = - (21,97 + 25,10 E_f) \quad [\text{VIII.21}]$$

De las pendientes de estas rectas (Fig. VIII.7) se obtienen los valores $(\partial E_f / \partial \log P_3^*) \approx -0,120 \text{ V década}^{-1}$ y $(\partial E_f / \partial \log P_4^*) \approx -0,040 \text{ V década}^{-1}$, que son coincidentes con los calculados en otras condiciones de formación de la película, por ej. $E_{s,a} = 0,40 \text{ V}$ y $\tau = 30 \text{ s}$.

VIII.3.2. Mecanismo de electroreducción de la capa de PbO formada sobre Pb-Sb

Los transitorios de corriente de electroreducción de la capa de PbO , formada a $E_{s,a} = 0,40 \text{ V}$ durante $\tau = 30 \text{ s}$, fueron obtenidos por aplicación de escalones de potencial E_f entre $-0,82 \text{ V}$ y $-0,92 \text{ V}$ y pueden ser satisfactoriamente reproducidos a través de la expresión siguiente:

$$j(t) = P_1^{\#} t^{-1/2} + P_2^{\#} t \exp(-P_3^{\#} t^2) \quad [\text{VIII.22}]$$

la cual puede ser asociada con dos procesos de estado sólido en paralelo. El primer término de la ecuación [VIII.22] interpreta la electroreducción de una fase que contiene Sb a través de una nucleación instantánea y crecimiento 2D con control difusional lineal [117,133]. Mientras que el segundo término, relacionado a la electroreducción de PbO , corresponde a una nucleación instantánea con crecimiento 2D controlado por transferencia de carga. Esta última contribución de corriente considera una geometría de crecimiento cilíndrica y contempla el efecto de solapamiento de núcleos [116].

Los parámetros correspondientes a cada término se definen a continuación

$$P_1^\# = z F D_j^{1/2} \Delta c_j \pi^{-1/2} \quad [\text{VIII.23}]$$

$$P_2^\# = 2 \pi z F h k^2 N' V_m \quad [\text{VIII.24}]$$

$$P_3^\# = \pi k^2 N' V_m^2 \quad [\text{VIII.25}]$$

donde D_j y Δc_j son el coeficiente de difusión y el gradiente de concentración de la especie j en la capa de difusión de Nernst. N' el número máximo de centros activos, V_m el volumen molar, h el espesor de una monocapa de Pb, k la constante de velocidad que describe el crecimiento del cristal en dirección paralela a la superficie del electrodo. La Fig. VIII.8 muestra la buena aproximación lograda entre los datos experimentales y los transitorios de corriente simulados a partir de la ecuación [VIII.22]. El ajuste paramétrico revela que $P_1^\#$ es independiente de E_f mientras que $P_2^\#$ y $P_3^\#$ aumentan cuando E_f es más negativo (Fig. VIII.9).

Estos resultados permiten analizar separadamente los procesos de electrorreducción asociados con las distintas fases. A tiempos cortos, la caída inicial de la corriente puede ser considerada como una reacción de electrorreducción reversible controlada por difusión unidireccional de la especie j . Si supone que durante los estadios iniciales de difusión en los poros, el perfil de concentración es similar a una capa de difusión de Nernst simple tal que la concentración superficial de la especie j se puede aproximar a su valor de saturación crítica $c_j = 3,5 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ con $j = \text{SbO}^+$ [134]. Así, a partir de la ecuación [VIII.23] es posible estimar $D \approx 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ que concuerda con el valor esperado para una difusión en el electrolito dentro de los poros.

Por otro lado, a partir de los valores de $P_2^\#$ y $P_3^\#$ es posible calcular la carga total involucrada en el depósito bidimensional $q_T = 0,5 P_2^\# / P_3^\# = 1,6 \pm 0,3 \text{ mC cm}^{-2}$ que muy similar a la obtenida a través de $j_m t_m = 1,4 \pm 0,2 \text{ mC cm}^{-2}$ como predice el modelo. Por consiguiente, el espesor de Pb formado por electrorreducción de PbO se puede estimar a partir del segundo término de la ecuación [VIII.22] teniendo en cuenta la condición $(\partial j / \partial t) = 0$. Esto conduce a estimar $(z F h V_m^{-1}) \approx 0,002 \text{ C cm}^{-2}$ y un valor de espesor de monocapa h cercano a 3 nm.

Es importante mencionar que la densidad carga correspondiente a la electroreducción de PbO sobre electrodos de Pb-Sb es aproximadamente la mitad de la calculada sobre Pb en las mismas condiciones experimentales de operación, confirmando el efecto inhibitorio observado en la voltamperometría.

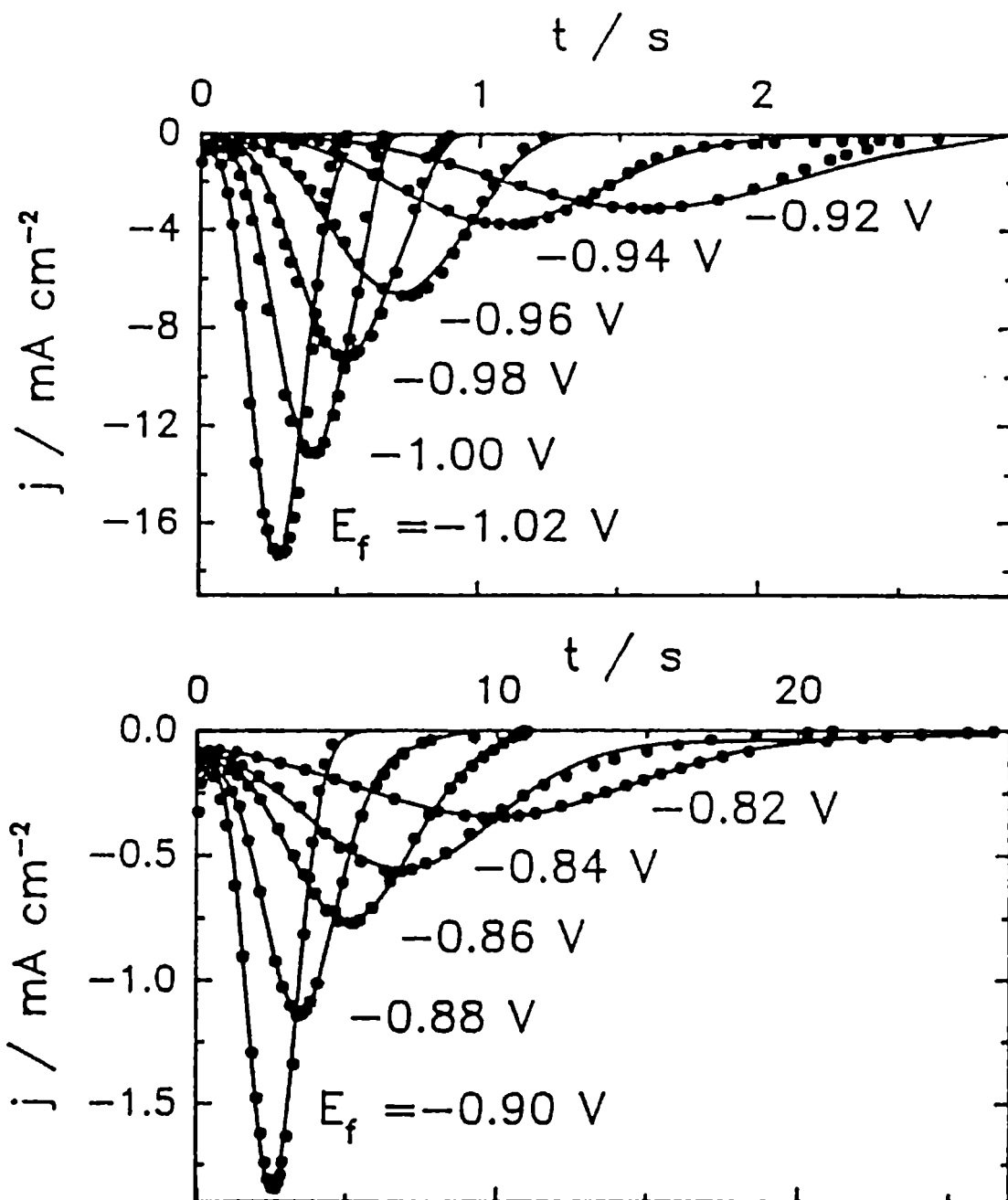


Figura VIII.6. Ajuste de las medidas de transitorios de corriente de electroreducción de la Fig. VI.3 por medio de la ecuación [VIII.14] (trazos continuos). Electrodo de Pb en $5\text{ M H}_2\text{SO}_4$.

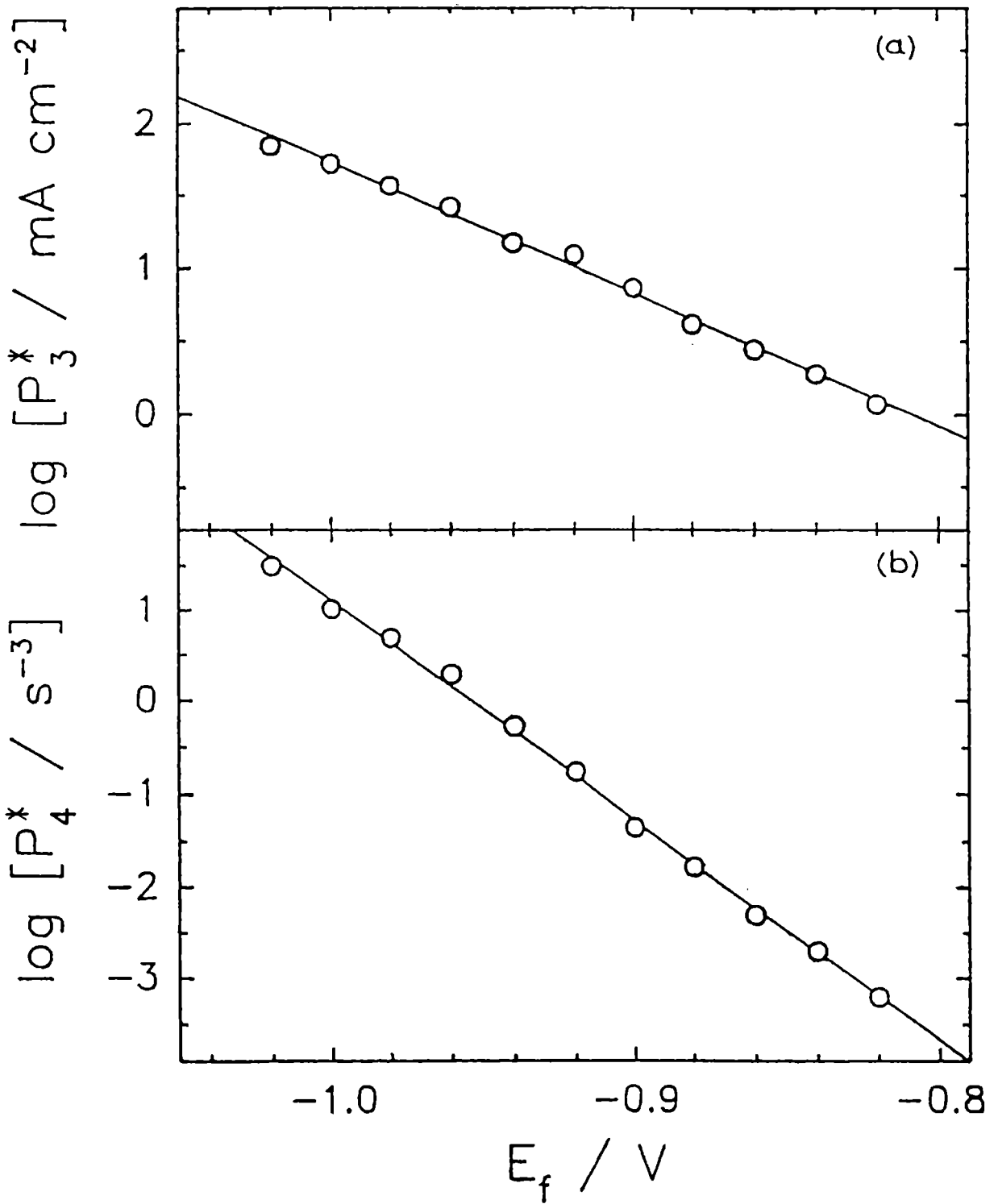


Figura VIII.7. Dependencias de los parámetros (a) P_3^* y (b) P_4^* con E_f . Datos obtenidos del procedimiento de ajuste con la ecuación [VIII.14]

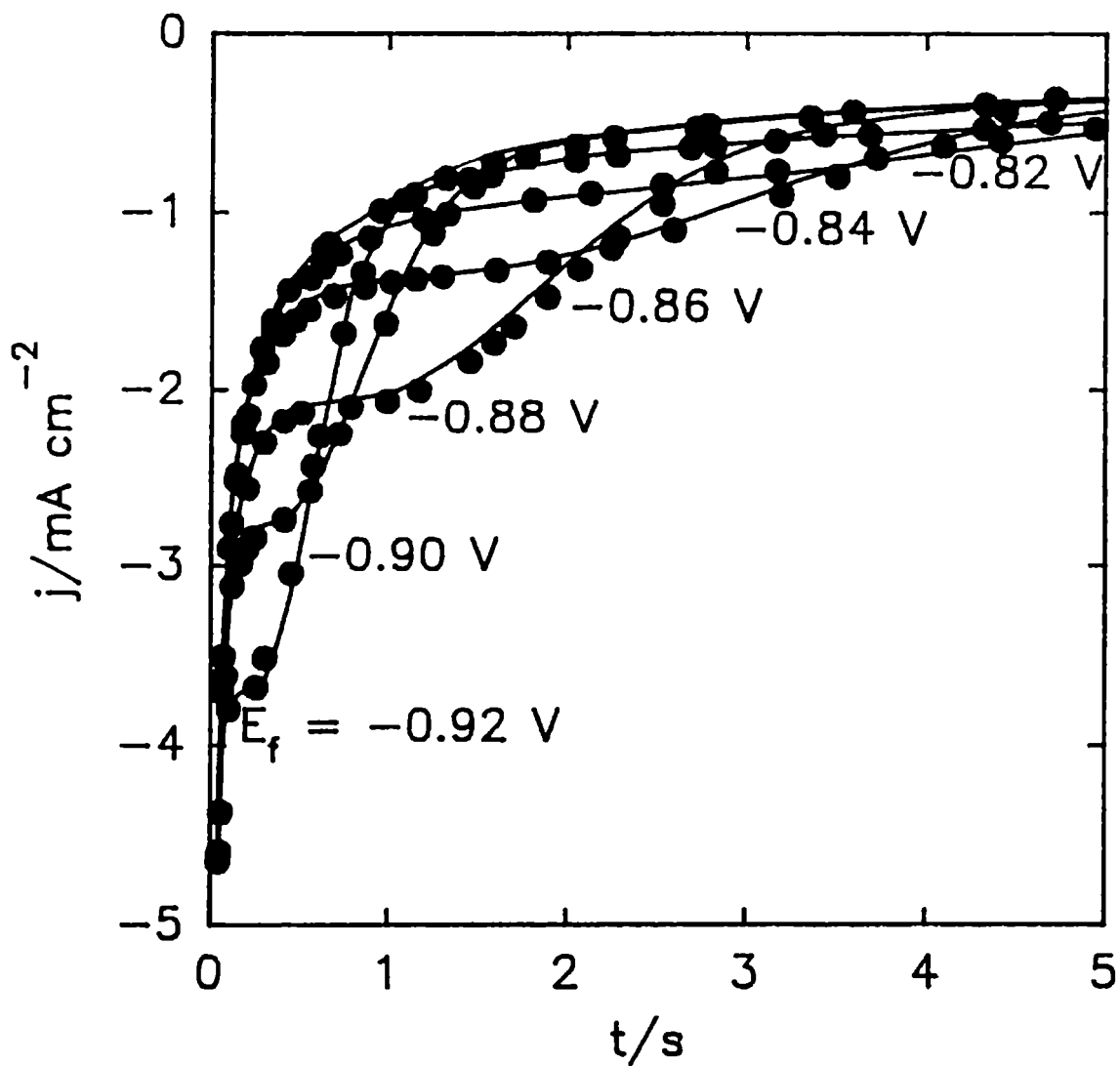


Figura VIII.8. Ajuste de las medidas de transitorios de corriente de electroreducción de la Fig. VI.4 por medio de la ecuación [VIII.22] (trazos continuos). Electrodo de Pb-Sb en 5 M H_2SO_4 .

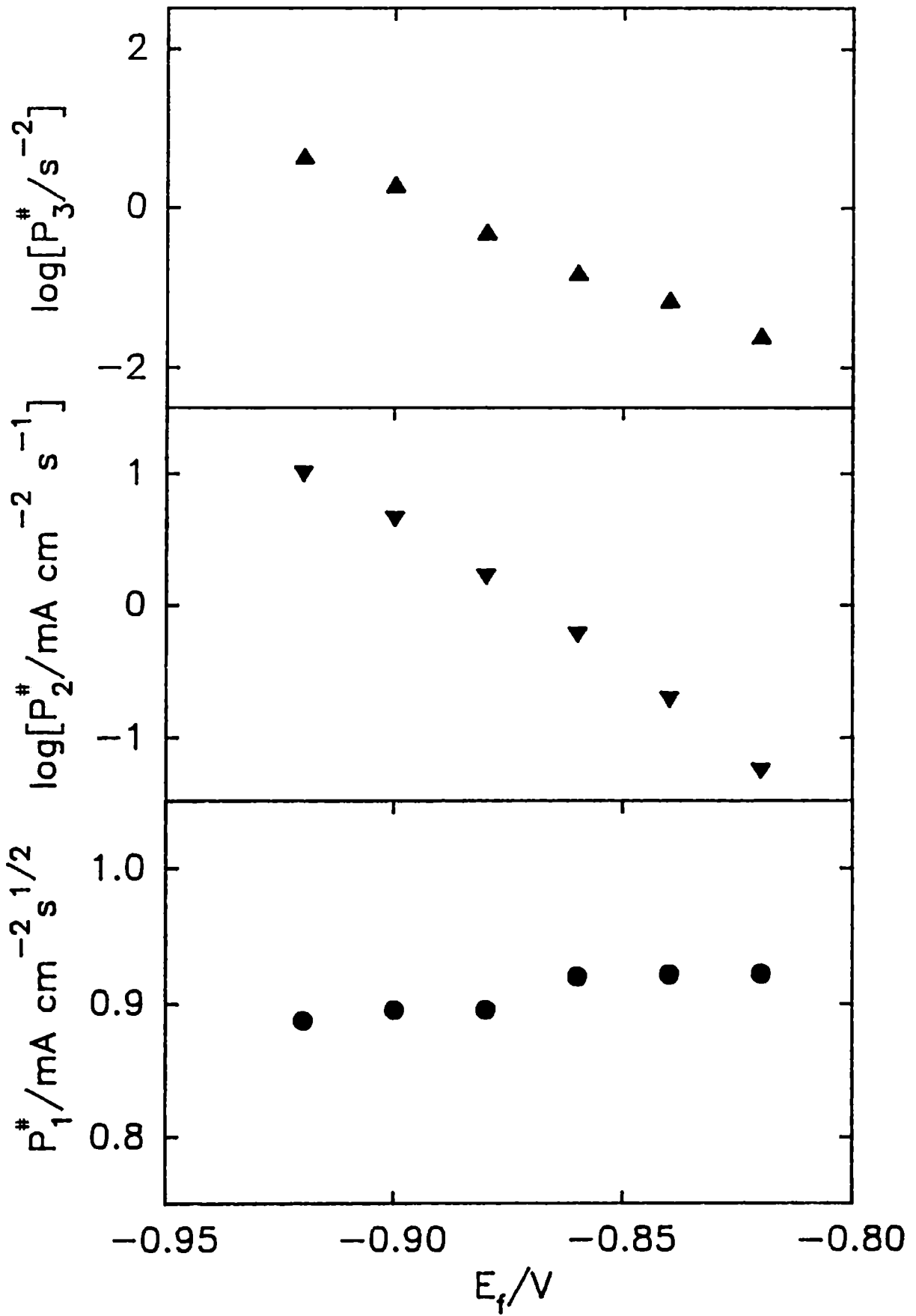


Figura VIII.9. Dependencias de los parámetros $P_1^\#$, $P_2^\#$ y $P_3^\#$ con E_f . Resultados obtenidos del procedimiento de ajuste con la ecuación [VIII.22].

VIII.4. Cinética y mecanismo de electroformación y electrorreducción de PbO_2 .

VIII.4.1. La electroformación y electrorreducción de PbO_2 en electrodos de Pb.

Las experiencias electroquímicas y fotoelectroquímicas realizadas a potenciales mayores al de equilibrio $PbO_2/PbSO_4$ (1,00 V vs. HgSE) indican que las capas superficiales formadas por electrooxidación de electrodos de Pb en 5 M H_2SO_4 contienen PbO , óxidos no-estequiométricos PbO_n , $PbSO_4$ [12,135]. Además, el proceso de oxidación a PbO_2 parece estar asistido por el transporte de iones O^{2-} hacia la capa interna, mientras que la reacción de desprendimiento de oxígeno tiene lugar, principalmente, en la interfase PbO_2/H_2SO_4 [47,136,137]. De este modo, la capa anódica presenta una naturaleza heterogénea, donde la composición y estructura de los óxidos determina la conductividad electrónica de la capa superficial.

En este contexto, para estudiar la electroformación de PbO_2 fue necesario considerar todos los posibles productos de oxidación que coexisten a altos potenciales positivos, lo cual condujo a realizar además el análisis de los voltamperogramas catódicos con el fin de caracterizar y cuantificar las especies superficiales antes y después de la potenciostatización anódica.

El estudio voltamperométrico se realizó a $v = 0,040 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,a}$ en el alcance $-1,0 \text{ V} \leq E_{s,a} \leq 1,5 \text{ V}$ y $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$. La dependencia de las densidades de carga involucradas en el picos de corriente catódica C1, C2 y C3 con el potencial de polarización $E_{s,a}$ a diferentes tiempos de anodizado τ , se muestra en la Fig. VIII.10. El comportamiento de q_{C1} y q_{C2} con $E_{s,a}$ parece no depender de τ . Para valores de $E_{s,a} < 1,0 \text{ V}$, la densidad de carga q_{C1} permanece aproximadamente constante al variar $E_{s,a}$, pero aumenta rápidamente a medida que $E_{s,a}$ es más positivo, mientras que q_{C2} aumenta linealmente con $E_{s,a}$.

Cuando el tiempo de anodizado permite el crecimiento de PbO_2 , el incremento experimentado por q_{C1} coincide con el incremento de q_{C3} a medida que $E_{s,a}$ es más positivo (Fig. VIII.10b). Es importante mencionar que q_{C3} representa la densidad de carga máxima a cada $E_{s,a}$, lo cual indica un impedimento cinético en el crecimiento de $PbSO_4$. Similares resultados fueron obtenidos a $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$ en todo el alcance de $E_{s,a}$ independientemente de las condiciones hidrodinámicas de la solución. Esto sugiere que la generación de especies de Pb(IV) esta acompañada por la formación simultánea de

compuestos básicos de Pb(II), y que la capa de PbO_2 puede ser electroreducida totalmente a PbSO_4 sin afectar el mecanismo de electroreducción de PbO.

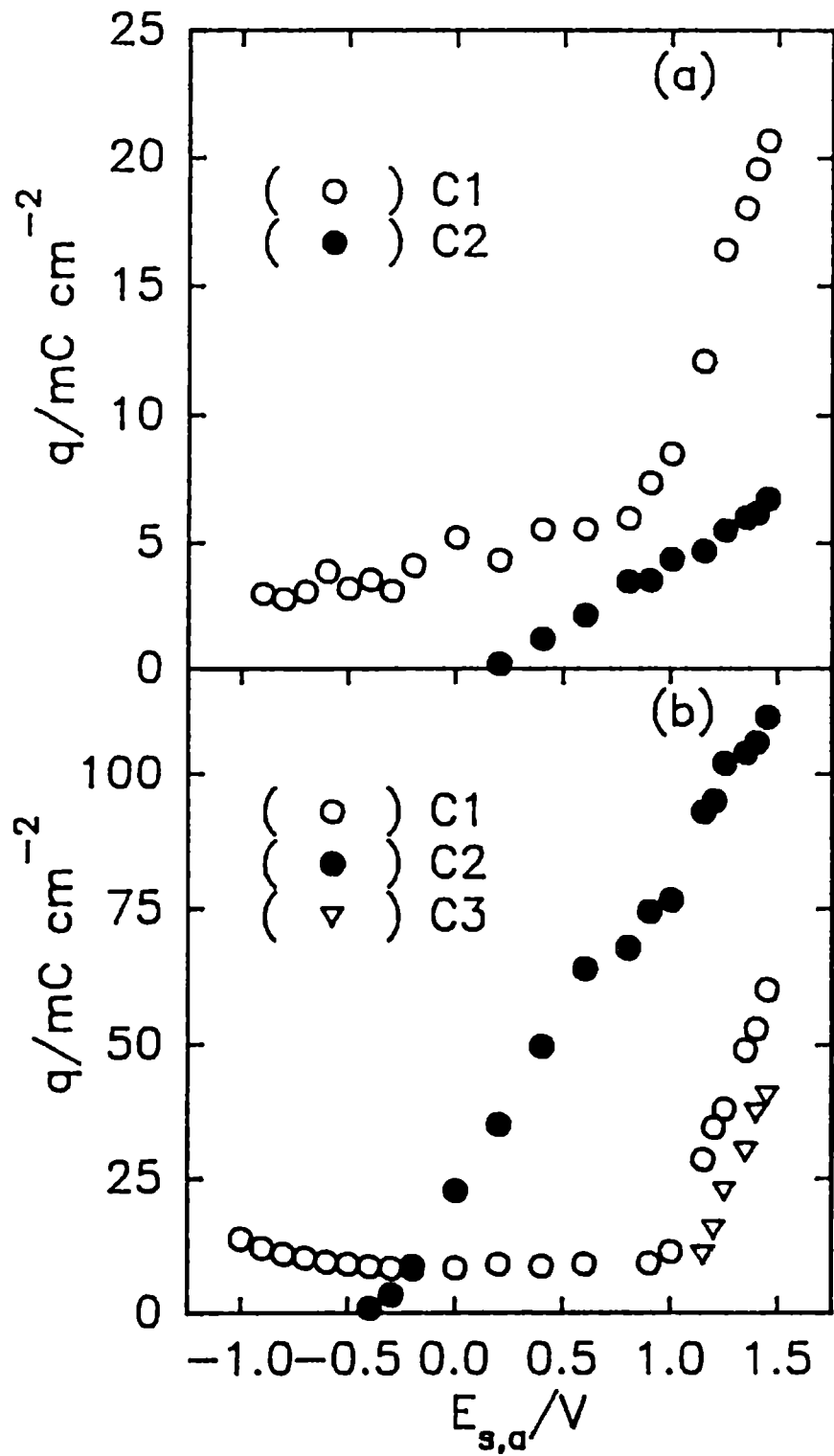


Figura VIII.10. Dependencia de q_{C1} , q_{C2} y q_{C3} con $E_{s,a}$, obtenida de voltamperogramas de Pb en 5 M H_2SO_4 a $v = 0,04 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $-1,00 \text{ V} \leq E_{s,a} \leq 1,50 \text{ V}$ y diferentes tiempos de anodizado en $E_{s,a}$ (a) $\tau = 0 \text{ min}$ y (b) $\tau = 60 \text{ min}$.

VIII.4.1.1. La electroformación potenciostática de PbO_2

Sobre la base de los resultados presentados en el Cap. VII y las conclusiones alcanzadas en la sección anterior, la cinética de electrooxidación a potencial constante $E_{s,a}$, localizado en la zona donde el electrodo de Pb está cubierto con una capa superficial cuya composición aproximada es PbO_n ($1 \leq n \leq 2$)/ $PbSO_4$, puede ser interpretada y reproducida a través de la ecuación siguiente:

$$j(t) = P_1 \exp(-P_2 t) + P_3 t \exp(-P_4 t^2) + P_5 [1 - \exp(-P_4 t^2)] \quad [VIII.27]$$

donde el primer término prevalece solamente a tiempos cortos en los transitorios potenciostáticos y puede ser relacionado con una nucleación instantánea de la fase α y crecimiento 2D con control difusional, mientras que el segundo término está asociado con una nucleación instantánea de la fase β y crecimiento 2D controlado por transferencia de carga con simultáneo desprendimiento de oxígeno en los bordes de los centros circulares. El último término corresponde a la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER) sobre la fracción de área cubierta por la nucleación y crecimiento bidimensional $[(1 - \exp(-P_4 t^2))]$. Los parámetros electrocinéticos están dados por:

$$P_1 = q_{mon} P_2 \quad [VIII.28]$$

$$P_2 = \pi K_g D_g N_o^* \quad [VIII.29]$$

$$P_3 = (k_1 + k_{0,e}) 2 \pi z F M h k_1 N_o \rho^{-1} \quad [VIII.30]$$

$$P_4 = \pi M^2 k_1^2 N_o \rho^{-2} \quad [VIII.31]$$

$$P_5 = z F k_{0,t} \quad [VIII.32]$$

siendo $K_g = (8 \pi c_g V_m)^{1/2}$, D_g el coeficiente de difusión de las especies de concentración c_g dentro de los poros de la capa pasiva, N_o^* el número máximo de centros activos, V_m el volumen molar y q_{mon} la densidad de carga necesaria para formar una monocapa de $\alpha-PbO_2$. Por otro lado, N_o representa los núcleos formados instantáneamente, M y ρ son el peso molecular y la densidad, h el

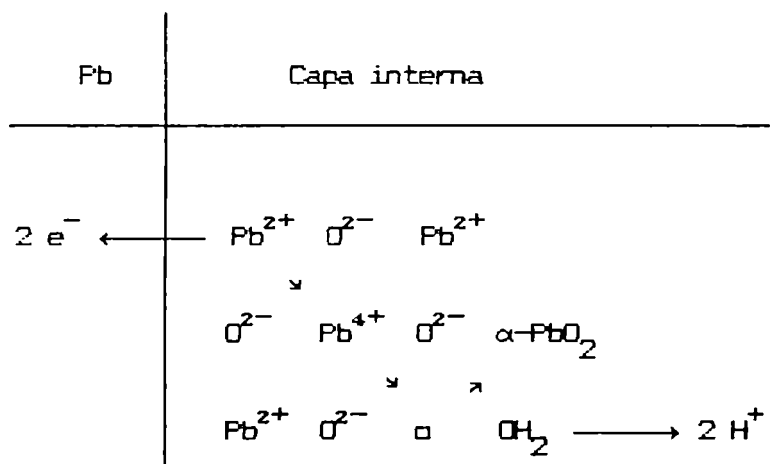
espesor de la película de $\beta\text{-PbO}_2$, k_1 la constante de velocidad que describe el crecimiento del cristal en dirección paralela al sustrato, y $k_{0,e}$ y $k_{0,t}$ las constantes de velocidad de la reacción de desprendimiento de oxígeno en los bordes y en la superficie de los centros en crecimiento, respectivamente.

La Fig. VIII.11 muestra la buena aproximación obtenida entre los datos experimentales y los simulados considerando los valores de los parámetros que se detallan en la Tabla VIII.1.

TABLA VIII.1. Resultados de los parámetros de ajuste de la ecuación [VIII.27].

$E_{s,a}$ [V]	P_1 [mA cm ⁻²]	P_2 [s ⁻¹]	P_3 [mA cm ⁻² s ⁻¹]	P_4 [10 ⁻⁶ s ⁻²]	P_5 [mA cm ⁻²]
1.325	0.309	0.053	0.0019	4.9	0.032
1.350	0.320	0.055	0.0031	6.6	0.061
1.375	0.359	0.063	0.0046	10.5	0.23
1.400	0.381	0.069	0.0075	16.7	0.32
1.425	0.400	0.074	0.0131	33.8	0.53
1.450	0.439	0.082	0.0224	49.0	0.68

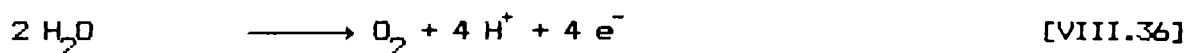
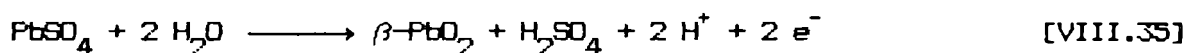
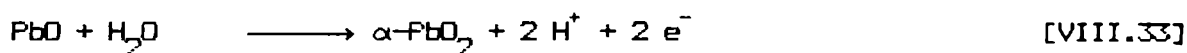
La caída inicial de corriente de los transitorios fue atribuida a un proceso controlado por difusión. En virtud de las propiedades semiconductoras de PbO (sección VIII.2.2), los iones Pb^{4+} pueden difundir desde la capa interna hacia la solución y reaccionar con los iones O^{2-} que migran en dirección opuesta para formar $\alpha\text{-PbO}_2$ sobre la capa rugosa de PbO. Si este proceso finaliza con la formación de una monocapa de $\alpha\text{-PbO}_2$, probablemente la posterior electrooxidación de PbO estará inhibida por una limitación cinética en la velocidad de transporte de los iones O^{2-} a través de esa película. El esquema de reacción siguiente trata de interpretar este proceso



donde \square es una vacancia catiónica en la red cristalina de PbO provocada por los iones O^{2-} durante el crecimiento de $\alpha-PbO_2$. Sin embargo, es necesario aclarar que la difusión iónica de Pb^{4+} también puede ocurrir en el electrolito dentro de los poros de la capa pasiva, resultando muy difícil tomar una decisión sobre el mecanismo debido a la pequeña contribución de este proceso en los transitorios de corriente.

La electroformación de PbO_2 tiene lugar a través de la electrooxidación de especies que contienen $Pb(II)$ [37-46], pero como la resistividad de $PbSO_4$ es mayor a $1 M\Omega \text{ cm}$ [8,114], la oxidación probablemente ocurra en la profundidad de los macroporos donde se encuentra la capa interna, formando así una capa bidimensional de $\beta-PbO_2$ sobre la película de $\alpha-PbO_2$. En este modelo, la capa de $\beta-PbO_2$ puede considerarse constituida por pequeños cristales cilíndricos de similar estructura, conectados entre sí y rodeando a los cristales de $PbSO_4$, de modo tal que a altos potenciales positivos y/o largos tiempos de anodizado la reacción de desprendimiento de oxígeno comienza sobre la superficie compuesta por $\beta-PbO_2-PbSO_4$ y continúa sobre la capa de $\beta-PbO_2$.

En consecuencia, la electroformación de PbO_2 a altos potenciales positivos puede proceder a través del esquema de reacción siguiente:



La dependencia de los parámetros electrocinéticos con el potencial de polarización anódica se muestra en la Fig. VIII.12. La relación $P_1/P_2 = 5.6 \pm 0.3 \text{ mC cm}^{-2}$ permanece constante puesto que representa a q_{mon} . Si se considera una estructura ortorrómbica donde los iones O^{2-} constituyen el empaquetamiento y cada ión Pb^{4+} se encuentra en el centro de un octaedro distorsionado [55], la densidad de carga teórica necesaria para la oxidación de iones Pb^{2+} y formación de una monocapa de $\alpha\text{-PbO}_2$ sobre el plano (111) es cercana a $0,29 \text{ mC cm}^{-2}$. La diferencia encontrada entre los valores experimentales y los teóricos de q_{mon} puede ser atribuida a un aumento de área efectiva de la capa interna de PbO , lo cual implica un factor de rugosidad de aproximadamente 20. Tomando como base la relación de áreas obtenidas a través de medidas de adsorción gaseosa (BET) entre ambas modificaciones cristalográficas $\beta\text{-PbO}_2/\alpha\text{-PbO}_2 \approx 20$ [57,104] y considerando estructuras similares para $\beta\text{-PbO}_2$ y tet- PbO , los resultados experimentales pueden ser satisfactoriamente correlacionados con la relación de áreas tet- $\text{PbO}/\alpha\text{-PbO}_2$.

A potenciales $E_{s,a} \leq 1,350 \text{ V}$ es razonable esperar que $k_{0,e}$ sea mucho menor que k_1 . Por lo tanto, de la ecuación [VIII.27] se puede calcular en condiciones de $(\partial j/\partial t)_{E_{s,a}} = 0$, el término $(z F \rho h M^{-1}) = 0,1 \text{ C cm}^{-2}$ a partir del cual resulta $h \approx 0,1 \mu\text{m}$ a $E_{s,a} = 1,325 \text{ V}$. Con el aumento del potencial de oxidación el espesor de la capa de $\beta\text{-PbO}_2$ aumenta levemente y de acuerdo con Mindt [138] la resistividad del $\beta\text{-PbO}_2 \approx 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ no cambia. Estos datos indican que las moléculas de oxígeno gaseoso pueden ser generadas sobre una capa electrónicamente conductora de PbO_2 , la cual debe estar en contacto directo con la superficie de plomo.

Es importante destacar que el orden de magnitud de la densidad de corriente dada por P_5 y su dependencia con el potencial (Fig. VIII.13) concuerda con los resultados obtenidos por Pohl y Laitinen [136] en diferentes condiciones experimentales. Esto indica que la constante de velocidad de la reacción de desprendimiento de oxígeno (DER) sobre la capa de $\beta\text{-PbO}_2$ puede ser estimada de la ecuación [VIII.32], de la cual se deducen los valores de la pendiente de Tafel $b \approx 0,12 \text{ V decada}^{-1}$ a altos sobrepotenciales anódicos y la correspondiente densidad de corriente de intercambio $j_0 \approx 10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$ por extrapolación al potencial de equilibrio teórico, $E_r = 0,613 \text{ V}$ (vs. HgSE). Rùetschi et al. [56,139] determinaron los parámetros cinéticos de la reacción de desprendimiento de oxígeno sobre $\alpha\text{-PbO}_2$ ($j_0 = 1,77 \times 10^{-16} \text{ A cm}^{-2}$ y $b = 0,051$

V decada⁻¹), mientras sobre $\beta\text{-PbO}_2$ ($j_0 = 6,2 \times 10^{-10}$ A cm⁻² y $b = 0,121$ V decada⁻¹). De acuerdo con esto, $\beta\text{-PbO}_2$ resulta ser mejor catalizador de la reacción de desprendimiento de oxígeno que $\alpha\text{-PbO}_2$. Estos valores pueden ser interpretados por el mecanismo de reacción siguiente:



Considerando que el PbO_2 es un muy buen conductor, el mejor de todos los óxidos conocidos de Pb, la superficie del PbO_2 puede ser considerada como un electrodo inerte en el cual el mecanismo (OER) es probablemente muy similar al que ocurre sobre metales nobles (Pt, Ir). Es interesante mencionar que esta conclusión es sostenida por Jones et al.[140] quienes sugieren que la descarga primaria de la molécula de H_2O es la etapa determinante de la velocidad.

Es necesario aclarar que el área superficial efectiva para el desprendimiento de O_2 cambia durante el proceso de electrooxidación. Además, existen dos contribuciones adicionales a la corriente total del transitorio muy difíciles de estimar: el cambio gradual en la conductividad electrónica de la capa anódica debido a la consumo de PbSO_4 y el aumento en la estequiometría de especies PbO_n debido a la inserción de iones O^{2-} dentro de la estructura cristalina. Sin embargo, sobre la base de las consideraciones previas y teniendo en cuenta los datos presentados en las Figs. VIII.11-13, se puede aceptar la validéz del modelo involucrado en las ecuaciones [VIII.27-32] como un aceptable aproximación que describe la situación real.

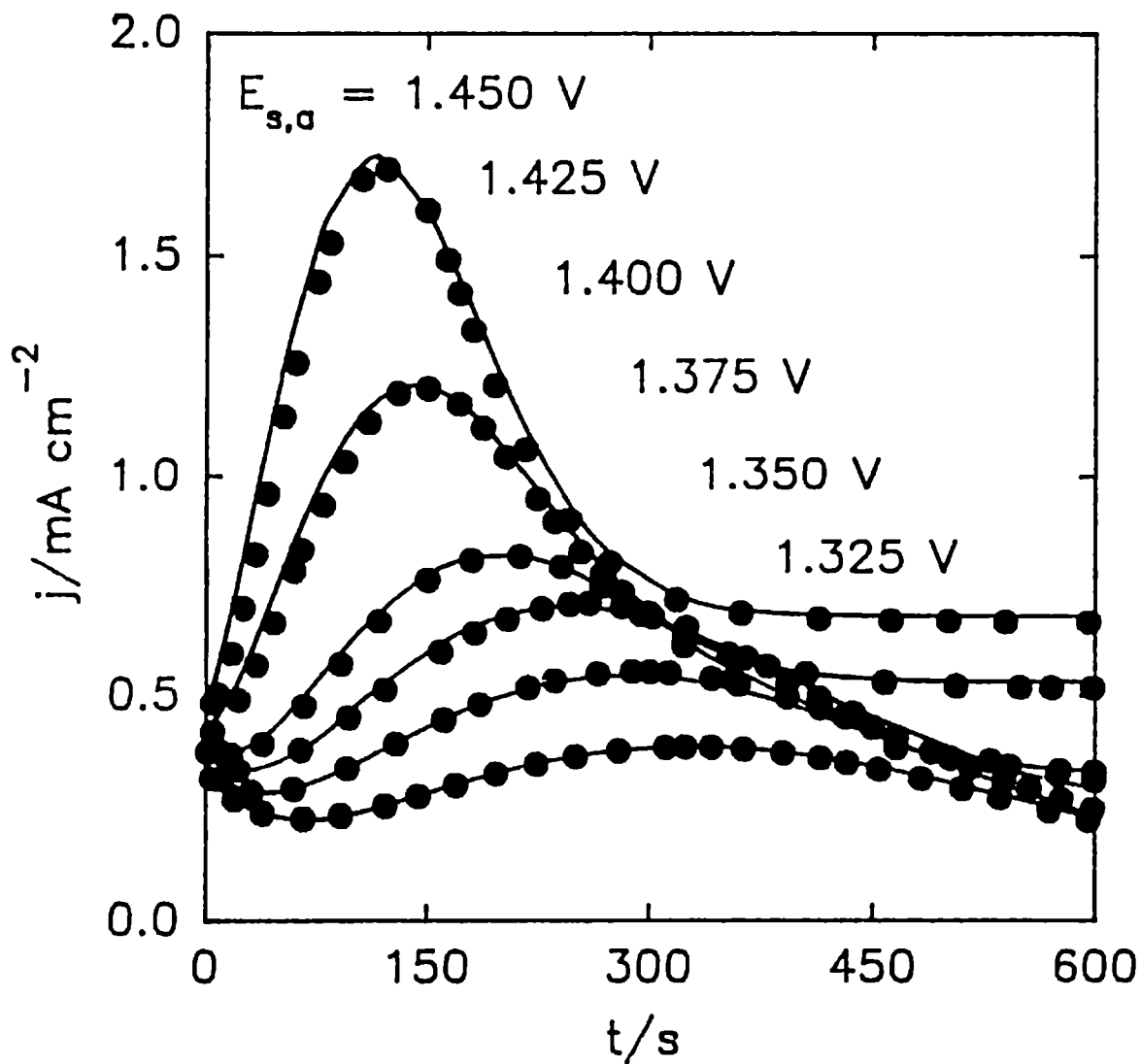


Figura VIII.11. Ajuste de las medidas de transitorios de corriente de electrooxidación de la Fig. VII.5 por medio de la ecuación [VIII.27] (trazos continuos). Electrodo de Pb en 5 M H_2SO_4 .

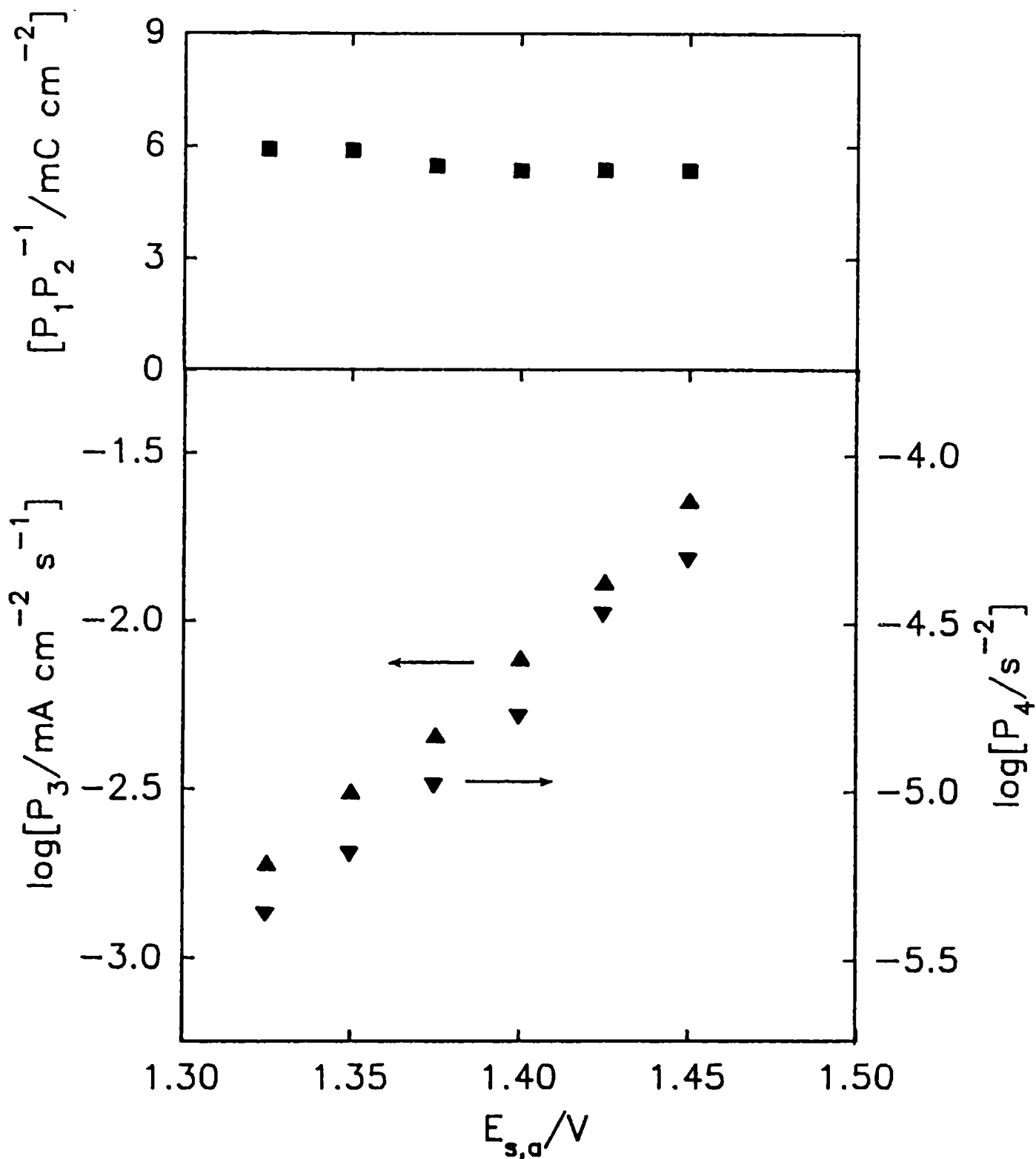


Figura VIII.12. Dependencias de los parámetros P_1/P_2 , P_3 y P_4 con $E_{s,a}$. Resultados obtenidos del procedimiento de ajuste con la ecuación [VIII.27].

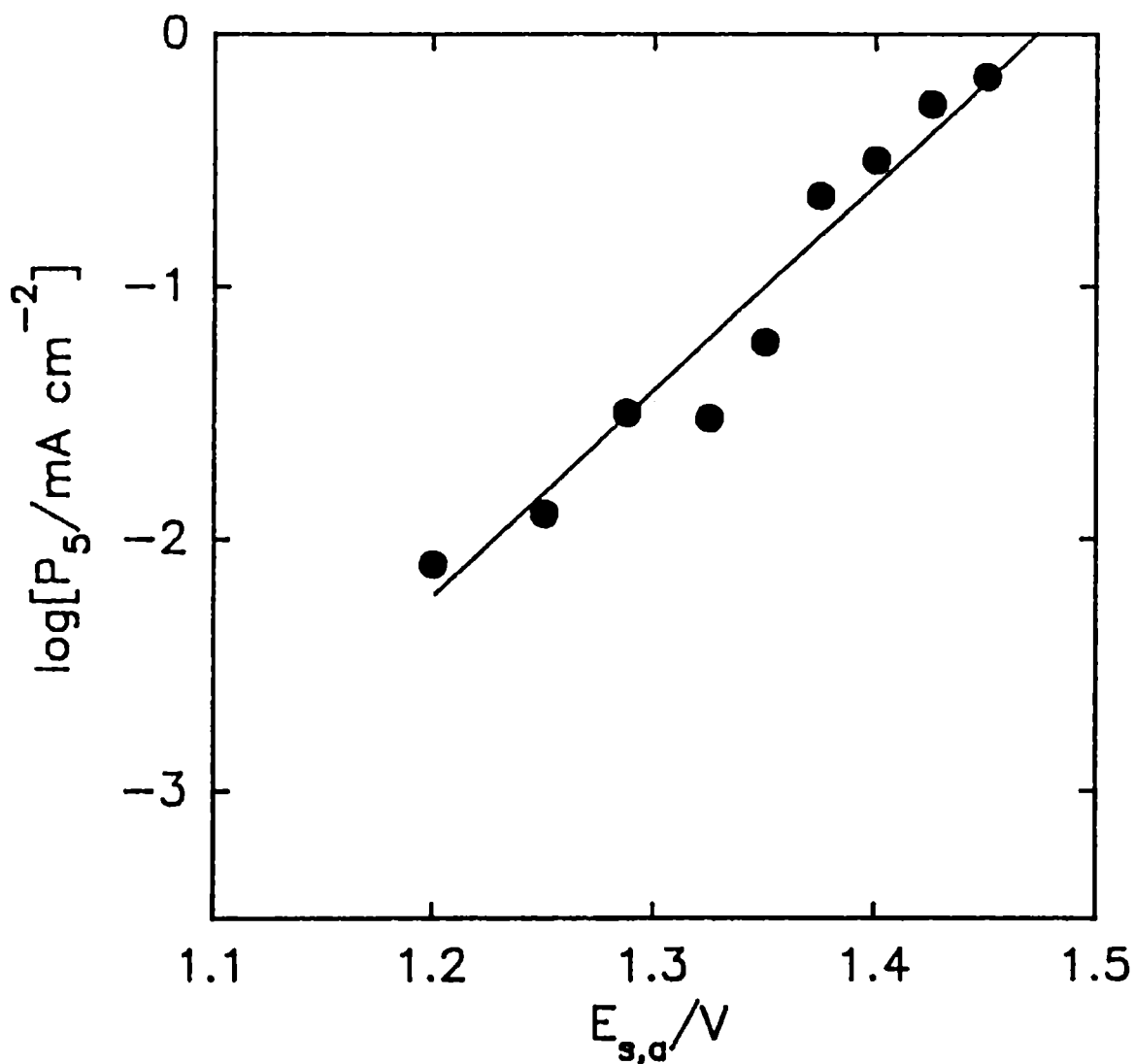


Figura VIII.13. Dependencia del parámetro relacionado con la cinética de desprendimiento de oxígeno P_5 con $E_{s,a}$. Resultados obtenidos del procedimiento de ajuste con la ecuación [VIII.27].

VIII.4.1.2. La electroreducción de PbO_2 .

Como se ha descrito en la sección VII.1, los voltamperogramas catódicos realizados a $v_c \leq 0,010 \text{ V s}^{-1}$ entre $E_{s,c} = -1,30 \text{ V}$ y $E_{s,a} = 1,40 \text{ V}$ luego de un tiempo de anodizado $\tau = 10 \text{ min}$ a $E_{s,a}$, muestran un incipiente pico de electroreducción C3 que parece ser el resultante de al menos dos contribuciones de corriente: una anódica, probablemente debida a la electrooxidación del sustrato por depasivación, y una catódica correspondiente a la electroreducción de PbO_2 . A v_c mayores la contribución anódica no se observa, sin embargo, el pico de corriente C3 es asimétrico en todo el alcance de v_c estudiado, lo cual sugiere un proceso lento de electrooxidación de Pb y dos electroreducciones casi simultáneas de α y β - PbO_2 a $PbSO_4$.

A continuación, se analizó la influencia de v_c sobre los parámetros electrocinéticos del pico C3 en la condición de formación de PbO_2 enunciada en el párrafo anterior. En el barrido potenciodinámico de retorno el potencial de pico $E_{p,C3}$ se desplaza hacia potenciales negativos con el aumento de v_c , mientras que al graficar $j_{p,C3}$ vs. $v_c^{1/2}$ (Fig. VIII.14a) y q_{C3} vs. $v_c^{-1/2}$ (Fig. VIII.14b) se observan relaciones lineales, cuyas extrapolaciones a $v_c \rightarrow 0$ y $v_c \rightarrow \infty$ permiten calcular $j_{p,C3} \approx 0$ y $q_{C3} \approx 26 \text{ mC cm}^{-2}$ respectivamente. Este último valor es similar al determinado en los transitorios potencioestáticos de corriente de electroreducción, $q = 27 \pm 2 \text{ mC cm}^{-2}$, a partir de las mismas condiciones de formación de película y con aplicación de un escalón de potencial E_f en el alcance $0,78 \text{ V} \leq E_f \leq 0,82 \text{ V}$. Estos resultados permiten suponer que la cinética de electroreducción de PbO_2 es un proceso de estado sólido probablemente controlado por difusión.

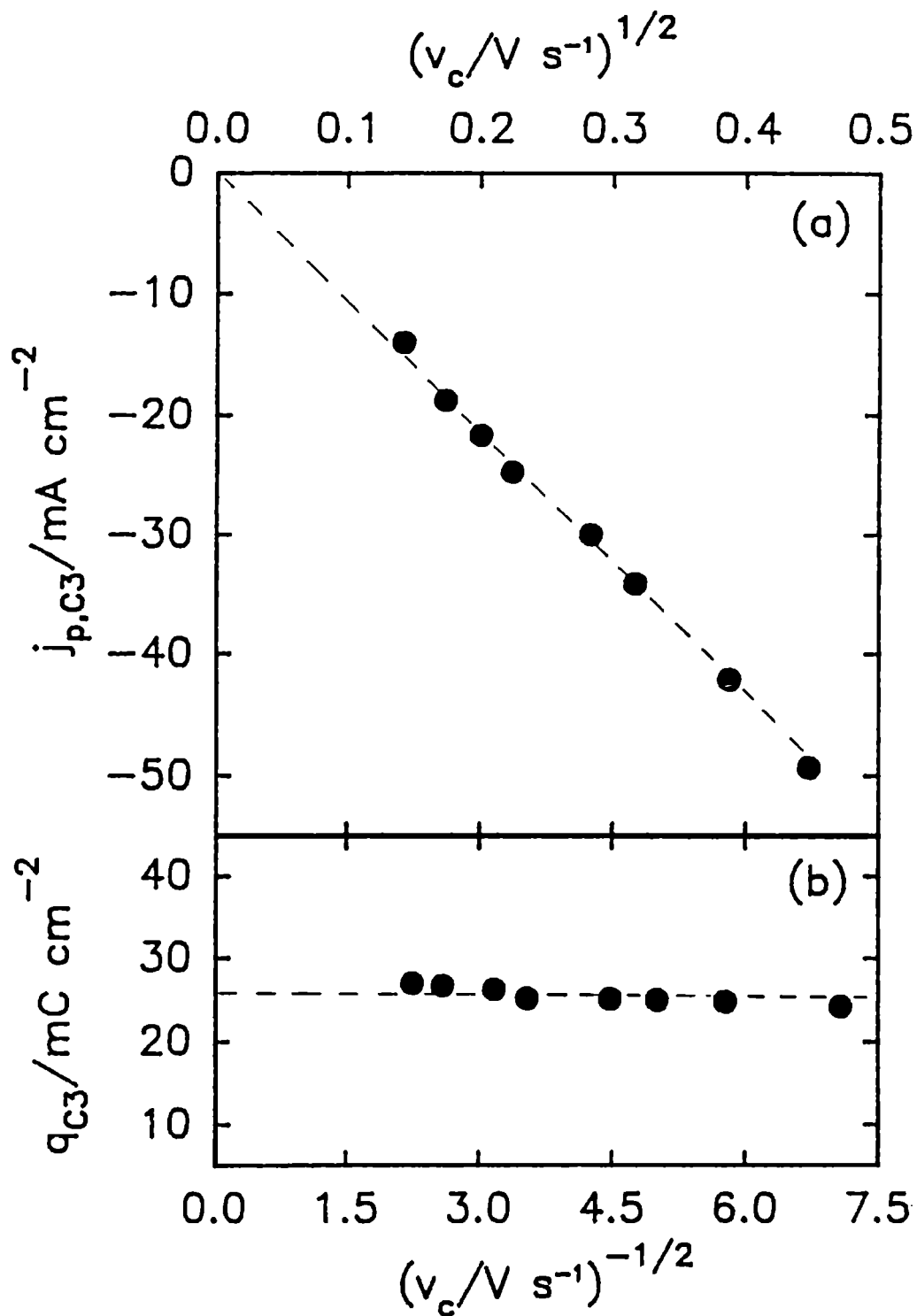
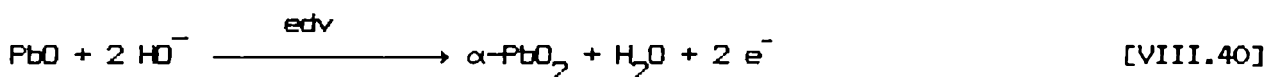


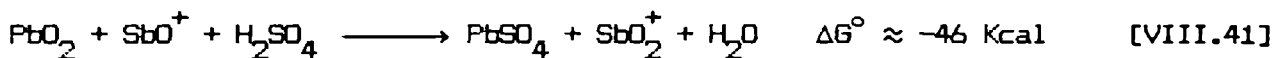
Figura VIII.14. Dependencias de (a) $j_{p,C3}$ y (b) q_{C3} con v_c , obtenidas de voltamperogramas catódicos después de un tiempo de anodizado $\tau = 10 \text{ min}$ a $E_{s,a} = 1,40 \text{ V}$. Electrodo de Pb en $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

VIII.4.2. La electroformación y electrorreducción de PbO_2 en electrodos de Pb-Sb.

Los datos voltamperométricos expuestos en el Cap. VII, indican que para poder detectar el pico de corriente catódica C_3 cuando se utilizan electrodos de Pb-Sb es necesario fijar límites de potencial anódico más positivos. El estudio potenciostático revela que la presencia de Sb causa un efecto inhibitor en la electroformación de PbO_2 y en la reacción de desprendimiento de O_2 (OER). En otras palabras, disminuye la velocidad de ambas reacciones electroquímicas a sobrepotencial constante. Esto permite formular tres hipótesis: i) la adsorción de la especie C' bloquea preferencialmente las partes más activas de la superficie, de modo que PbO_2 deba electroformarse en sitios menos activos, ii) la etapa determinante de la velocidad de electroformación es la electrooxidación de PbO cuya velocidad de crecimiento es más lenta sobre este electrodo (ver sección VIII.3)



y iii) la inhibición en la etapa inicial de crecimiento de PbO_2 puede ser debida a la oxidación de especies de Sb(III) en el electrolito dentro de los poros de la capa pasiva, lo cual es termodinámicamente posible



Suponiendo cualquiera de estas hipótesis como válida, la formación de PbO_2 provee la vía conductora necesaria para el desprendimiento de O_2 , tal como ocurre sobre electrodos de Pb.

CAPITULO IX

CONCLUSIONES

El estudio de los resultados obtenidos a través de medidas potenciodinámicas, potencioestáticas y de espectroscopía de impedancia electroquímica, realizadas en forma sistemática han permitido caracterizar y diferenciar los comportamientos electroquímicos que presentan los sistemas de electrodos Pb y Pb-Sb en soluciones concentradas de H_2SO_4 .

a) La electrooxidación de Sb.

La electrooxidación de Sb puede ser interpretada a través de un mecanismo de reacción que contempla la formación de intermediarios adsorbidos en dos etapas consecutivas de transferencia de carga y una reacción química acoplada asociada a la disolución de especies de Sb(III), donde la etapa determinante de la velocidad es la transferencia del primer electrón.

La adsorción de especies intermediarias en los sitios más activos de la superficie del electrodo y la generación de especies solubles de Sb(III) aumentando la porosidad de la capa pasiva provocan una caída de pH local en el electrolito dentro de los poros que inhibe parcialmente la formación y crecimiento de compuestos básicos de Pb(II) y Pb(IV).

b) Caracterización de las capas pasivantes formadas sobre electrodos de Pb y Pb-Sb.

El espesor de la película aislante de $PbSO_4$ es menor cuando se forma sobre electrodo de Pb-Sb y su resistencia alcanza un valor mínimo cuando el potencial de formación se fija en la zona de disolución activa de Sb.

La capa pasiva compuesta es más delgada y menos resistiva cuando se forma sobre electrodo de Pb-Sb en el alcance $-0,40 V \leq E_{s,a} \leq 0,90 V$. La capa interna, constituida principalmente por PbO , es menos compacta que la capa de $PbSO_4$ y pierde su propiedad de semiconducción en presencia de Sb.

c) La electroreducción de compuestos básicos de Pb(II) y Sb(III).

El mecanismo de nucleación y crecimiento que interpreta la electroreducción de PbO no depende de las condiciones de formación de película dentro de la zona de potencial donde coexisten las fases Pb/PbO/PbSO₄.

La electroreducción potencioestática de PbO sobre electrodo de Pb puede ser descrita por un mecanismo de estado sólido que involucra dos procesos de electrocristalización que predominan a diferentes tiempos. A tiempos muy cortos, la función corriente parece responder a una nucleación instantánea y crecimiento 2D controlado por difusión de OH⁻ o H⁺, mientras que a tiempos más largos la principal contribución de corriente puede vincularse con una nucleación progresiva y crecimiento cónico 3D controlado por transferencia de carga la cual determina la velocidad de crecimiento de la fracción de superficie de Pb no cubierta por PbO.

La electroreducción potencioestática de la capa interna formada sobre electrodo de Pb-Sb puede ser interpretada por dos procesos de estado sólido que ocurren en forma simultánea: la electroreducción de una fase que contiene Sb(III) y la de PbO. El primer proceso puede asociarse con una nucleación instantánea y crecimiento 2D controlado por difusión lineal presumiblemente de iones SbO⁺, mientras que el segundo proceso puede relacionarse con una nucleación instantánea y crecimiento cilíndrico 2D controlado por transferencia de carga que finaliza en la formación de una monocapa de Pb.

d) La electroformación potencioestática de PbO₂ en el electrodo de Pb.

La electroformación potencioestática de PbO₂ puede ser explicada a través de un modelo de electrocristalización que contempla las distintas fases que coexisten a altos potenciales positivos. En este sentido, primero es formada una monocapa de α-PbO₂ por un mecanismo de nucleación instantánea y crecimiento controlado por difusión de iones Pb⁴⁺ y casi simultáneamente β-PbO₂ se forma por un mecanismo de nucleación instantánea y crecimiento cilíndrico 2D controlado por transferencia de carga con concomitante desprendimiento de oxígeno gaseoso sobre esta última fase.

La cinética de la reacción de desprendimiento de oxígeno a altos sobrepotenciales fue reexaminada. La formación de PbO_2 provee la vía conductora necesaria para el desprendimiento gaseoso. En estas condiciones experimentales, la etapa determinante de la velocidad parece ser la oxidación de las moléculas de H_2O sobre la superficie de $\beta\text{-PbO}_2$.

e) La electrorreducción de PbO_2 en el electrodo de Pb.

La capa de α y $\beta\text{-PbO}_2$ es electrorreducida totalmente a PbSO_4 . El pico de corriente catódica correspondiente parece ser el resultante de al menos dos contribuciones de corriente: una anódica provocada, probablemente, por la electrooxidación del sustrato por depasivación, y una catódica debida a la electrorreducción de α y $\beta\text{-PbO}_2$. Este último proceso puede ocurrir a través de un mecanismo complejo de estado sólido.

f) La electroformación potenciostática de PbO_2 en el electrodo de Pb-Sb.

La electroformación de PbO_2 es parcialmente inhibida en este tipo de electrodo. Esta inhibición parece ser un efecto combinado de las distintas especies de Sb(III) presentes en la capa interna que modifican la etapa inicial de formación de $\alpha\text{-PbO}_2$.

La cinética de la reacción de desprendimiento de oxígeno también es inhibida por la presencia de Sb. Los resultados parecen indicar que el desprendimiento gaseoso ocurre exclusivamente sobre PbO_2 .

REFERENCIAS

1. W. Hofmann, en *Lead and Lead Alloys* (G. Vibrans, Ed.), Springer-Verlag, Berlin (1970).
2. H. Bode, *Lead-Acid Batteries*, Wiley, New York (1977).
3. P. Rüetschi, en *Power Sources 2* (J. Broadhead y D.H. Collins, Eds.), Elsevier Sequoia S.A, Lausanne, pp. 3-24 (1977/78).
4. N.A. Hampson y S. Kelly, en *Power Sources 8* (J. Thompson, Ed.), Academic Press, London, Cap. 35 (1981).
5. G. Planté, *Compt.Rend.* 49, 402 (1859).
6. J.H. Gladstone y A. Tribe, *Nature* 25, 221 (1882).
7. T.F. Sharpe, en *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* (Edited by A.J. Bard), Vol. 1, pp. 235-347, Marcel Dekker, (1973).
8. K.R. Bullock y D. Pavlov (Eds.), *Advances in Lead-Acid Batteries*, The Electrochemical Society Inc., Pennington (1984).
9. P. Rüetschi y R.T. Angstadt, *J.Electrochem.Soc.* 111, 1323 (1964).
10. P. Rüetschi, *J.Electrochem.Soc.* 120, 331 (1973).
11. D. Pavlov y N. Jordanov, *J.Electrochem.Soc.* 117, 1103 (1970).
12. D. Pavlov, *Electrochim.Acta* 23, 845 (1978).
13. E.M.L. Valeriotte y L.D. Gallop, *J.Electrochem.Soc.* 124, 370 (1977).
14. A.N. Fleming y J.A. Harrison, *Electrochim.Acta.* 21, 905 (1976).
15. N.A. Hampson y J.B. Lakeman, *J.Electroanal.Chem.* 107, 177 (1980).
16. G. Archdale y J.A. Harrison, *J.Electroanal.Chem.* 34, 21 (1972).
17. G. Archdale y J.A. Harrison, *J.Electroanal.Chem.* 39, 357 (1972).
18. S.B. Hall y G.A. Wright, *Corros.Sci.* 31, 709 (1980).
19. C.V. D'Alkaine y J.M. Cordeiro, en *Advances in Lead-Acid Batteries*, The Electrochemical Society Inc., Pennington, p. 190 (1984).
20. F.E. Varela, M.E. Vela, J.R. Vilche y A.J. Arvia, *Electrochim.Acta* 38, 1513 (1993).
21. F.E. Varela, J.R. Vilche y A.J. Arvia, *Electrochim.Acta* 39, 401 (1994).
22. K. Murugan, G. Vanmathi y S.K. Rangarajan, *J.Electrochem.Soc.* 142, 1770 (1981).
23. Y. Guo, *J.Electrochem.Soc.* 142, 3378 (1995).
24. Y. Guo, *J.Electrochem.Soc.* 142, 3643 (1995).
25. N.A. Hampson y J.B. Lakeman, *J.Power Sources* 6, 101 (1981).
26. M.P.J. Brennan y N.A. Hampson, *J.Electroanal.Chem.* 52, 1 (1980).
27. N.A. Hampson y J.B. Lakeman, *J.Electroanal.Chem.* 108, 347 (1980).
28. F.E. Varela, L.M. Gassa y J.R. Vilche, *Electrochim.Acta* 37, 1119 (1992).
29. R.G. Barradas y D.S. Nadezhdin, *Can.J.Chem.* 62, 596 (1984).
30. Y. Guo, *J.Electroanal.Chem.* 317, 229 (1991).

31. Y. Guo, *Electrochim. Acta* 37, 495 (1992).
32. Y. Guo, *J. Electroanal. Chem.* 323, 117 (1992).
33. Y. Guo, *J. Electroanal. Chem.* 341, 275 (1992).
34. Y. Guo, *J. Electroanal. Chem.* 345, 377 (1993).
35. F.E. Varela, L.M. Gassa and J.R. Vilche, *J. Appl. Electrochem.* 25, 358, (1995).
36. F.E. Varela, L.M. Gassa and J.R. Vilche, *J. Appl. Electrochem.* 25, 364, (1995).
37. M. Fleischmann y H.R. Thirks, *Trans. Faraday Soc.* 51, 71 (1955).
38. M. Fleischmann y M. Liler, *Trans. Faraday Soc.* 54, 1370 (1958).
39. M. Fleischmann y H.R. Thirks, *Electrochim. Acta* 1, 146 (1959).
40. E.M.L. Valeriotte y L.D. Gallop, *J. Electrochem. Soc.* 124, 380 (1977).
41. D. Pavlov y Z. Dinev, *J. Electrochem. Soc.* 127, 855 (1980).
42. S. Canagaratna, P. Casson, N.A. Hampson y K. Peters, *J. Electroanal. Chem.* 79, 281 (1977).
43. J. Wang y G. Wei, *J. Electroanal. Chem.* 390, 29 (1995).
44. A.C. Simon, C.P. Gales y S.M. Caulder, *J. Electrochem. Soc.* 117, 987 (1970)
45. M. Skyllas-Kazacos, *J. Electrochem. Soc.* 128, 817 (1981).
46. P. Casson, N.A. Hampson y K. Peters, *J. Electroanal. Chem.* 83, 87 (1977).
47. J.P. Pohl y W. Schendler, *J. Power Sources* 13, 101 (1984).
48. E. Hämeenoja y N.A. Hampson, *J. Appl. Electrochem.* 14, 449 (1984).
49. Z. Takehara y K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.* 134, 1604 (1987).
50. P. Rüetschi, R. Amlie y J. Ockermann, *J. Electrochem. Soc.* 107, 325 (1960).
51. P.V.V. Rao y H.V.K. Udupa, *Electrochim. Acta* 10, 651 (1965).
52. A.B. Gancy, *J. Electrochem. Soc.* 116, 1496 (1969).
53. J. Jorgensen, R. Varma, F. Rotella, G. Cook y N. Yao, *J. Electrochem. Soc.* 129, 876 (1982).
54. J.P. Pohl y G.L. Schlechtriemen, *J. Appl. Electrochem.* 14, 521 (1984).
55. J.P. Carr y N.A. Hampson, *Chem. Rev.* 72, 679 (1972).
56. P. Rüetschi y B.D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.* 105, 369 (1958).
57. J. Sklarchuck, R.T. Angstadt y P. Reütschi, *Electrochim. Acta* 8, 333 (1963).
58. D. Berndt, *J. Power Sources* 2, 17 (1968).
59. J.L. Dawson, M.E. Rana, B. Munasiri y J. McWhinnie, *J. Power Sources* 7, 1 (1978)
60. H.B. Marks Jr., *J. Electrochem. Soc.* 109, 634 (1962).
61. S. Canagaratna, P. Casson, N.A. Hampson y K. Peters, *J. Electroanal. Chem.* 79, 273 (1977).
62. P. Casson, N.A. Hampson y K. Peters, *J. Electroanal. Chem.* 87, 213 (1978).
63. J.P. Carr, N.A. Hampson y R. Taylor, *J. Electroanal. Chem.* 33, 109 (1971).

64. J. Bialacki, N.A. Hampson y K. Peters, *J.Appl.Electrochem.* 12, 627 (1982)
65. Z. Takehara y K. Kanamura, *Electrochim.Acta* 29, 1643 (1984).
66. P. Casson, N.A. Hampson, K. Peters y P. Whyatt, *J.Electroanal.Chem.* 93, 1 (1978).
67. S.R. Ellis, N.A. Hampson, M.C. Ball y F. Wilkinson, *J.Appl.Electrochem.* 16, 159 (1986).
68. S. Webster, P.J. Mitchell, N.A. Hampson, y J.I. Dyson, *J.Electrochem.Soc.* 133, 133 (1986).
69. J.L. Dawson, M.I. Gillibrand y J. Wilkinson, en *Power Sources* 3 (D.H. Collins, Ed.), Oriel Press, Newcastle upon Tyne, p. 1 (1971).
70. A.A. Jenkins y W.C. Maskell, *J.Power Sources* 16, 171 (1985).
71. S. Laihonon, T. Laitinen, G. Sundholm y Yli-Pentti, *Electrochim.Acta* 35, 229 (1990).
72. J.L. Dawson, M.I. Gillibrand y J. Wilkinson, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 32, 501 (1970).
73. D. Pavlov y B. Monahov, *J.Electroanal.Chem.* 218, 135 (1987).
74. D. Pavlov, B. Monahov, G. Sundholm y T.Laitinen, *J.Electroanal.Chem.* 305 57 (1991).
75. T.F. Sharpe, *J.Electrochem.Soc.* 124, 168 (1977).
76. P. Rüetschi y R.T. Angstadt, *J.Electrochem.Soc.* 105, 555 (1958).
77. J.B. Burbank, *J.Electrochem.Soc.* 104, 693 (1957).
78. N.A. Hampson, S. Kelly y K. Peters, *J.Appl.Electrochem.* 10, 261 (1980).
79. J. Stange, *Electrochim.Acta* 19, 111 (1974).
80. M.N. Ijomah, *J.Electrochem.Soc.* 134, 2960 (1987).
81. A.C. Simon, *J.Electrochem.Soc.* 114, 1 (1967).
82. J.S. Buchanan, N.P. Freestone y L.M. Peter, *J.Electroanal.Chem.* 182, 383 (1985).
83. A. Kita, Y. Matsumaru, M. Shinpo y H. Nakashima, en *Power Sources* 11 (L.J. Pearce, Ed.), Taylor & Francis, Basingstoke, p. 31 (1987).
84. Y. Guo, J. Yue y C. Liu, *Electrochim.Acta* 38, 1131 (1993).
85. J.S. Buchanan y L.M. Peter, *Electrochim.Acta* 33, 127 (1988).
86. F. Arifuku, H. Yoneyama y H. Tamura, *J.Appl.Electrochem.* 11, 357 (1981).
87. T. Rogachev, G. Papazov y D. Pavlov, *J.Power Sources* 10, 291 (1983).
88. T. Rogachev, *J.Power Sources* 23, 331 (1988).
89. T.F. Sharpe, *J.Electrochem.Soc.* 122, 845 (1975).
90. R.J. Hill, *J.Solid State Chem.* 71, 12 (1987).
91. T. Rogachev, G. Papazov y D. Pavlov, *J.Power Sources* 6, 15 (1981).
92. J.B. Burbank, en *Power Sources* 3 (D.H. Collins Ed.), Oriel Press, Newcastle upon Tyne, p. 13 (1971).
93. N.A. Hampson, S. Kelly, K. Peters y P. Whyatt, *J.Appl.Electrochem.* 10, 597 (1980).

94. B.K. Mahato, *J.Electrochem.Soc.* 126, 365 (1979).
95. E. Hämeenoja, T. Laitinen, G. Sundholm y Yli-Pentti, *Electrochim.Acta* 34, 233 (1989).
96. T. Rogachev, St. Ruevski y D. Pavlov, *J.Appl.Electrochem.* 6, 33 (1976).
97. F. Arifuku, H. Yoneyama y H. Tamura, *J.Appl.Electrochem.* 10, 749 (1980).
98. D.E. Swets, *J.Electrochem.Soc.* 120, 925 (1973).
99. B. Monahov y D. Pavlov, *J.Electrochem.Soc.* 141, 2316 (1994).
100. I.H. Yeo, S. Kim, R. Jacobson y D.C. Johnson, *J.Electrochem.Soc.* 136, 1395 (1989).
101. H.N. Cong, A. Ejjene, J. Brenet y P. Faber, *J.Appl.Electrochem.* 11, 373(1981).
102. E.J. Ritchie y J.B. Burbank, *J.Electrochem.Soc.* 117, 299 (1970).
103. F. Caldara, A. Delmastro, G. Fracchia y M. Maja, *J.Electrochem.Soc.* 127, 1869 (1980).
104. A. Delmastro y M. Maja, *J.Electrochem.Soc.* 131, 2756 (1984).
105. A. Boggio, M. Maja y N. Penazzi, *J.Power Sources* 9, 221 (1983).
106. F. Arifuku, H. Yoneyama y H. Tamura, *J.Appl.Electrochem.* 9, 629 (1979).
107. F. Arifuku, H. Yoneyama y H. Tamura, *J.Appl.Electrochem.* 9, 635 (1979).
108. M. Maja y N. Penazzi, *J.Appl.Electrochem.* 19, 142 (1989).
109. M. Maja y N. Penazzi, *Electrochim.Acta* 30, 773 (1985).
110. J.B. Burbank, *J.Electrochem.Soc.* 118, 525 (1971).
111. R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher y J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley & Sons, New York, Cap. 6 (1985).
112. H.R. Thirsk y J.A. Harrison, *A Guide to the Study of Electrode Kinetics*, Academic Press Inc., London, Cap. 3 (1972).
113. G.B. Thomas Jr., *Calculus and Analytic Geometry*, Addison-Wesley Inc., Massachusetts, Cap. 9 (1979).
114. F.E. Varela, L.M. Gassa y J.R. Vilche, *J.Electroanal.Chem.* 353, 147 (1993).
115. R.D. Armstrong, M. Fleischmann y H.R. Thirsk, *J.Electroanal.Chem.* 11, 208 (1966).
116. D.D. Macdonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York, Cap. 8 (1977).
117. R.D. Armstrong y J.A. Harrison, *J.Electrochem.Soc.* 116, 328 (1969).
118. M.Y. Abyaneh y M. Fleischmann, *J.Electroanal.Chem.* 119, 187 (1981).
119. Y. Guo, J. Chen y L. Li, *J.Electrochem.Soc.* 139, L99 (1992).
120. G.L.J. Trettenhahn, G.E. Nauer y A. Neckel, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* 97, 422 (1993).
121. A. Bard y L. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, (1980).
122. S. Fletcher, C. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin y G. Nelson, *J.Electroanal.Chem.* 159, 267 (1983).

123. M. Fleischmann y H.R. Thirsk, *Electrochim.Acta* 1, 22 (1960).
124. J.W. Schultze y D. Dickertmann, *Faraday Symp.Chem.Soc.* 12, 36 (1977).
125. E. Bosco y S.K. Rangarajan, *J.Chem.Soc. Faraday Trans.* 1, 77, 1673 (1981)
126. E.C. Gregg Jr., en *Handbook of Chemistry and Physics*, R.C. Weast(Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, p. E-53.
127. Z. Galus, en *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, (Edited by A. Bard, R. Parsons y J. Jordan), pp. 220-235, Marcel Dekker, New York (1985).
128. S.R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum, New York, (1984).
129. J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Interscience, New York, (1987)
130. E.W. Washburn (Ed.), *International Critical Tables of Numerical Data: Physics, Chemistry and Technology*, McGraw-Hill, New York, (1928).
131. N.F. Mott, *Proc.R.Soc.London, Ser.A*, 171, 27 (1939).
132. W. Schottky, *Z.Phys.* 113, 367 (1939); idem, 181, 539 (1942).
133. D.J. Astley, J.A. Harrison y H.R. Thirsk, *J.Electroanal.Chem.* 19, 325 (1968).
134. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, New York, (1966).
135. K.R. Bullock y M.A. Butler, *J.Electrochem.Soc.* 133, 1085 (1986).
136. T. Laitinen y J.P. Pohl, *Electrochim.Acta* 34, 377 (1989).
137. D. Pavlov y T. Rogachev, *Electrochim.Acta* 23, 1237 (1978).
138. W. Mindt, *J.Electrochem.Soc.* 116, 1076 (1969).
139. P. Rüetschi, R.T. Angstadt y B. Cahan, *J.Electrochem.Soc.* 106, 547 (1959)
140. P. Jones, R. Lind y W.F. Wynne-Jones, *Trans.Faraday Soc.* 50, 972 (1954).