

Tesis de Posgrado

Estudio de la reacción de electrorreducción de oxígeno sobre electrodos óxidos de hierro bien caracterizados

Vago, Ernesto Rómulo

1993

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

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

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

Cita tipo APA:

Vago, Ernesto Rómulo. (1993). Estudio de la reacción de electrorreducción de oxígeno sobre electrodos óxidos de hierro bien caracterizados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2584_Vago.pdf

Cita tipo Chicago:

Vago, Ernesto Rómulo. "Estudio de la reacción de electrorreducción de oxígeno sobre electrodos óxidos de hierro bien caracterizados". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1993. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2584_Vago.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**ESTUDIO DE LA REACCION DE ELECTORREDUCCION DE
OXIGENO SOBRE ELECTRODOS OXIDOS DE HIERRO
BIEN CARACTERIZADOS**

ERNESTO R. VAGO

DIRECTOR: DR. ERNESTO J. CALVO

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y QUIMICA FISICA
INQUIMAE
(INSTITUTO DE QUIMICA FISICA DE LOS MATERIALES, AMBIENTE Y ENERGIA)

1993

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Tesis
258-1

A mis padres

María del Pilar y Juan...

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo no hubiese sido posible sin la ayuda de las siguientes personas e instituciones, a quienes quiero expresar mi más profundo agradecimiento:

- Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (INQUIMAE) por darme cabida en el Grupo de Electroquímica y por haberme dado la oportunidad de desarrollar mis actividades de investigación.

-Departamento de Geología, por su aporte con la entrega de las muestras de magnetita geológica.

-Fundación Volkswagen, por la provisión de equipos y material de investigación.

-Dr. Ernesto Calvo, por haber volcado en mí todos sus conocimientos y experiencia, así como su gran voluntad y optimismo. Por haberme iniciado en la Ciencia y la Investigación, y enseñado los elementos necesarios para plantear y responder problemas científicos.

-Cecilia Bonazzola y Fernando Battaglini, pues de ellos aprendí a trabajar en investigación experimental.

-Claudia Danilowicz, Alejandra Gurevich y Carlos Alcober, por su permanente apoyo y compañerismo.

-Pablo Castro, por su ayuda en la realización de las últimas mediciones.

-Liliana Trevani y Valeria Molinero, por su colaboración en la impresión de este trabajo.

-Roberto Etchenique y Carlos Wexler, por sus invalores aportes a la implementación de técnicas experimentales y construcción y mantenimiento de muchos de los equipos empleados.

-Jorge Bruno, por haberme ayudado en temas relacionados a la implementación de programas de computación para mediciones y tratamiento de resultados.

-Dr. Alberto Regazzoni, por facilitarme las muestras de magnetita sintética.

-Dr. Martin Stratmann (Max-Planck Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Alemania) y su Grupo de Investigación, por estudios de caracterización de las muestras de magnetita y por sus importantes aportes en relación a la interpretación de los resultados de este trabajo.

-Lic. Marina Villegas y Dra. A. M. T. Olmedo (CNEA, Buenos Aires) por los estudios de microscopía electrónica.

Es mi intención compartir con todos ellos la alegría que me provoca la concreción de este trabajo de tesis y todo lo que ello me permita conseguir.

Ernesto R. Vago

INDICE.

I. INTRODUCCION

II. ESTADO DEL CONOCIMIENTO

II.1 Oxidos de Hierro

II.1.1 Estructuras

II.1.2 Termodinámica

II.1.3 Propiedades eléctricas

II.1.4 Oxidación superficial

II.1.5 Electroquímica

II.2 Electrodo de Oxígeno

II.2.1 Termodinámica del Electrodo de Oxígeno

II.2.2 Potenciales a circuito abierto

II.2.3 Cinética de la Electrorreducción de Oxígeno

II.2.4 Interacción de la molécula de O₂ con superficies

II.2.5 Esquema general de reacción

II.2.6 Reducción de Oxígeno sobre Oxidos Metálicos

II.3 Referencias

III. METODOS EXPERIMENTALES

III.1 Preparacion de Electroodos

III.2 Preparación de Soluciones

III.3 Métodos electroquímicos

III.4 Equipamiento experimental

III.5 Solubilidad y Coeficiente de Difusión de Oxígeno

III.6 Coeficiente de Difusión de Peróxido de Hidrógeno

III.7 Referencias

IV. RESULTADOS DE MAGNETITA SINTETICA

IV.1 Potenciales de reposo y Voltamperometría

IV.2 Cronoamperometría

IV.3 Reducción de Oxígeno

IV.4 Reducción y Descomposición Catalítica de
Peróxido de Hidrógeno

IV.5 Referencias

V. RESULTADOS DE MAGNETITA GEOLOGICA

V.1 Voltamperometría

V.2 Cronoamperometría

V.3 Cronopotenciometría

V.4 Impedancia

V.5 Transferencia de carga a especies en solución

V.6 Reducción de Oxígeno

V.7 Reducción de Peróxido de Hidrógeno

V.8 Determinación del Orden de Reacción para la
Reducción de Oxígeno

V.9 Referencias

VI. RESULTADOS DE γ -FeOOH SOBRE Au

VI.1 Voltamperometría

VI.2 Transferencia de carga a especies en solución

VI.3 Impedancia

VI.4 Reducción de Oxígeno

VI.5 Reducción de Peróxido de Hidrógeno

VI.6 Referencias

VII. DISCUSION

VIII. CONCLUSIONES

CAPITULO I.

INTRODUCCION

La electrorreducción de oxígeno juega un papel muy importante en el proceso de corrosión de metales, pues es la principal reacción catódica en soluciones aireadas neutras o alcalinas.

La magnetita es uno de los óxidos de Fe más importantes durante este proceso, pues es el óxido que cubre al Fe o a las aleaciones ferrosas cuando se encuentran en ambientes húmedos, de acuerdo a lo explicado por Evans (1, 2).

La electrorreducción de oxígeno en sí misma es un proceso complejo, en el que se pueden intercambiar hasta 4 electrones y 4 protones, e involucra un gran número de caminos mecanísticos con una gran variedad de intermedarios sobre las superficies de los electrodos. Estas complicaciones hacen que la reacción sea altamente catalítica, pues las diferentes propiedades superficiales de los electrodos pueden alterar la estabilidad de los intermediarios de reacción e influir considerablemente en la velocidad de la misma.

Esta reacción sobre óxidos de hierro en electrolitos acuosos tiene lugar a valores de potencial de electrodo donde ocurre la reducción parcial de la superficie de Fe(III) (3-6).

Al variar el potencial se producen cambios de composición en la superficie del electrodo que alteran sus propiedades catalíticas respecto de la reducción de oxígeno.

Existen evidencias de que la magnetita puede ser oxidada dentro de la estructura espinela a γ -Fe₂O₃, tanto por exposición al aire (7), el cual es un proceso superficial, como electroquímicamente (8).

La lepidocrocita χ -FeOH, en cambio, puede ser reducida a través de la formación de una capa de Fe(OH)₂, por una reacción superficial de estado sólido (9).

La electroquímica de la Fe₃O₄ está bien documentada (10-15), particularmente en soluciones ácidas, donde se observa que ocurre disolución de Fe₃O₄ no estequiométrica dependiente del potencial. Engell (16) derivó una ecuación de Butler - Volmer

para este proceso basada en la teoría de los potenciales mixtos. En soluciones alcalinas la disolución de Fe_3O_4 es mínima y bajo polarización catódica se observa una reducción en dos etapas del óxido superficial no estequiométrico (14).

La electrorreducción de oxígeno sobre Fe pasivo ($\gamma\text{-FeOOH}$) en soluciones alcalinas ocurre solamente en el intervalo de potencial donde el film pasivo es parcialmente reducido (3). Cabe destacar que la Fe_3O_4 es el producto de la reducción electroquímica de la $\gamma\text{-FeOOH}$ formada sobre Fe por oxidación. Razina (17) estudió la reducción de oxígeno sobre Fe_3O_4 en KOH 0.1 M, observando que la cinética depende del grado de oxidación de la superficie, con una densidad de corriente de intercambio mayor para Fe_3O_4 reducida.

La relación de concentraciones de Fe(II)/Fe(III) en la superficie puede ser alterada variando la diferencia de potencial en la interfase electrodo - electrolito (14, 15), y a medida que cambia la composición existe un gradiente de H^+ en la superficie externa (15,18).

Cuando la concentración cambia continuamente con el potencial la resistencia eléctrica superficial varía en varios órdenes de magnitud desde una superficie oxidada que contiene Fe(III) altamente resistiva a una superficie de Fe_3O_4 de elevada conductividad. La magnetita tiene la estructura de espinela inversa con Fe(II) y Fe(III) dentro de una subred cristalina de iones O^{2-} (19). La estructura de la magnetita puede ser escrita como $(\text{Fe(III)})[\text{Fe(II) Fe(III)}]\text{O}_4$, donde () denotan sitios tetraédricos y [], sitios octaédricos (20). Este óxido muestra una conductividad eléctrica anómala (aprox. $2 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$) comparada con el semiconductor $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (aprox. $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$) debido al rápido intercambio de electrones entre los iones Fe(II) y Fe(III) octaédricos (21, 22).

Los electrodos óxidos con estructura espinela presentan una promisoría actividad catalítica como cátodos de oxígeno y han sido extensivamente estudiados (23). Por lo tanto este óxido espinela de alta conductividad puede ser usado como sistema modelo para poner a prueba las ideas corrientes sobre electrocatalisis en cátodos de oxígeno.

En este trabajo se estudió la reacción de electrorreducción

de oxígeno sobre óxidos de hierro bien caracterizados, a fin de correlacionar la cinética de esta reacción con la estructura y propiedades superficiales de los óxidos estudiados. Estos óxidos bien caracterizados constituyen fases que aparecen en los procesos complejos de corrosión atmosférica de aleaciones ferrosas.

El objetivo de este trabajo de Tesis es tratar de establecer:

a) El rol del Fe(II) formado en las superficies sobre:

i) Las propiedades electrónicas superficiales y la transferencia de carga a especies en solución.

ii) La catálisis de reducción de oxígeno.

b) Los diversos caminos mecanísticos de electroreducción de oxígeno y como varían en óxidos de hierro de distinta estructura.

En los capítulos 4, 5 y 6 se describen los resultados obtenidos con Fe_3O_4 sintética, geológica y $\gamma\text{-FeOOH}$ respectivamente. En ausencia de oxígeno se emplearon las técnicas de voltametría, cronoamperometría, cronopotenciometría y espectroscopía de impedancia electroquímica. Las tres primeras técnicas se utilizaron también para los estudios en presencia de oxígeno disuelto en el electrolito, así como también las técnicas de electrodo rotatorio de disco y de disco - anillo mencionadas anteriormente.

En soluciones oxigenadas se estudió la reducción de oxígeno en función del potencial del electrodo, pH de la solución (8.4 a 14) y presión parcial de O_2 .

La capacidad de los óxidos para transferencia de carga a especies en solución se estudió mediante la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en función del potencial del electrodo.

La electrorreducción y la descomposición catalítica de H_2O_2 sobre los distintos óxidos estudiados se investigó empleando soluciones desoxigenadas de peróxido de hidrógeno.

En el capítulo 7 se discuten los resultados experimentales en relación a las transformaciones electroquímicas de los óxidos y la incorporación de Fe(II) en la superficie. El efecto de estos cambios de composición superficial sobre la transferencia de carga y electrocatálisis de oxígeno se trata cuantitativamente con un modelo de electrodo modificado.

Los efectos difusionales y el rol de peróxido de hidrógeno intermediario de la reducción de oxígeno según diversos caminos

mecanísticos se analiza en base al modelo propuesto por McIntyre. Este modelo considera la disproporcionación del peróxido en la superficie con reciclado de oxígeno. El modelo permite explicar los resultados en Fe_3O_4 ; los resultados en $\gamma\text{-FeOOH}$ se explican por una modificación del modelo de McIntyre que ha sido desarrollada en el presente trabajo.

La aplicación de criterios diagnósticos conocidos en la bibliografía a los resultados de colección de peróxido con electrodo rotatorio de disco-anillo permiten explicar los procesos competitivos de descomposición catalítica, electro-reducción y adsorción-desorción de peróxido en las superficies de los óxidos estudiados.

REFERENCIAS

- (1) U. R. Evans, Nature (London), 206 (1965) 980.
- (2) U. R. Evans y C. Taylor, Corros. Sci., 1 (1972) 227.
- (3) E. J. Calvo, D. J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem., 243 (1988), 171.
- (4) J. M. Schultze, S. Mohr, M. M. Lohrengel, J. Electroanal. Chem., 154, (1983), 57.
- (5) J. Muller, Inaugural - Dissertation, University of Duesseldorf (1989).
- (6) J. Muller, M. Stratmann, "The site and kinetics of electron transfer reactions at rust layers and well defined iron oxide electrodes", manuscrito no publicado, comunicado por los autores.
- (7) A. Gedikoglu, Scripta Metallurgica, 17 (1983) 45.
- (8) M. Stratmann, K. Hoffmann, Corros. Science, 29 (1989) 1329.
- (9) M. Stratmann, K. Bohnenkamp y H. J. Engell, Werkst. Korros., 34 (1983) 604.
- (10) A. Hickling, Electrochim. Acta, 18 (1973) 635.
- (11) M. Stratmann, K. Bohnenkamp y T. Ramchandran, Corros. Sci., 27 (1987) 90.
- (13) J. M. Lecuire, J. Electroanal. Chem., 66 (1975) 195.
- (14) P. D. Allen, N. A. Hampson, J. F. Tyson y G. J. Bignold, Surf. Technol., 9 (1979) 395
- (15) P. D. Allen, N. A. Hampson y G. J. Bignold, J. Electroanal. Chem., 99 (1979) 299.

CAPITULO II

ESTADO DE CONOCIMIENTO

II.1 OXIDOS DE HIERRO

II.1.1 Estructuras.

Todos los óxidos y oxhidróxidos de hierro están compuestos por Fe, O y/o H. Se diferencian en la composición, el estado de oxidación del hierro y por sobre todo en la estructura cristalina.

La unidad estructural básica para todos los óxidos de hierro es un octaedro en el cual un átomo de Fe está rodeado por 6 iones, consistiendo éstos en O^{2-} o bien O^{2-} y HO^- (oxhidróxidos) (1). Los iones O^{2-} y HO^- forman capas y el apilamiento de estas puede dar lugar a un empaquetamiento compacto hexagonal (hcp) o cúbico (ccp). Ejemplos del primer caso son: goetita (α -FeOOH) y hematita (α -Fe₂O₃), y del segundo caso lepidocrocita (γ -FeOOH) y maguemita (γ -Fe₂O₃). En ambas estructuras, hcp y ccp, existen además intersticios tetraédricos entre 3 iones O^{2-} o HO^{2-} en un plano y otro en el plano contiguo. Las dos formas hcp (goetita y hematita) se denominan fases α , mientras que las correspondientes formas ccp (lepidocrocita y maguemita) se denominan fases γ . Las fases α son más estables que las fases γ .

Los iones Fe^{3+} en posiciones octaédricas pueden ser parcialmente reemplazados por otros cationes de metales trivalentes de tamaño similar, como Al^{3+} , Mn^{3+} y Cr^{3+} sin modificar la estructura (sustitución isomórfica), formándose así soluciones sólidas.

Los óxidos de hierro difieren principalmente en la conformación de los octaedros $Fe(O,OH)_6$. La goetita, la lepidocrocita y la akaganeita, todas ellas distintas fases del FeOOH, consisten en bandas dobles de octaedros $FeO_3(OH)_3$ que comparten sus bordes (Fig. 1). En la goetita dichas bandas están unidas entre sí formando túneles cuya sección es de 2x1 octaedros los cuales están cruzados por puentes de hidrógeno. Los O^{2-} en la

goetita están en un único tipo de estado enlazante, unido a 3 hierros en posiciones octaédricas y a un H que está fuertemente localizado a un O^{2-} particular.

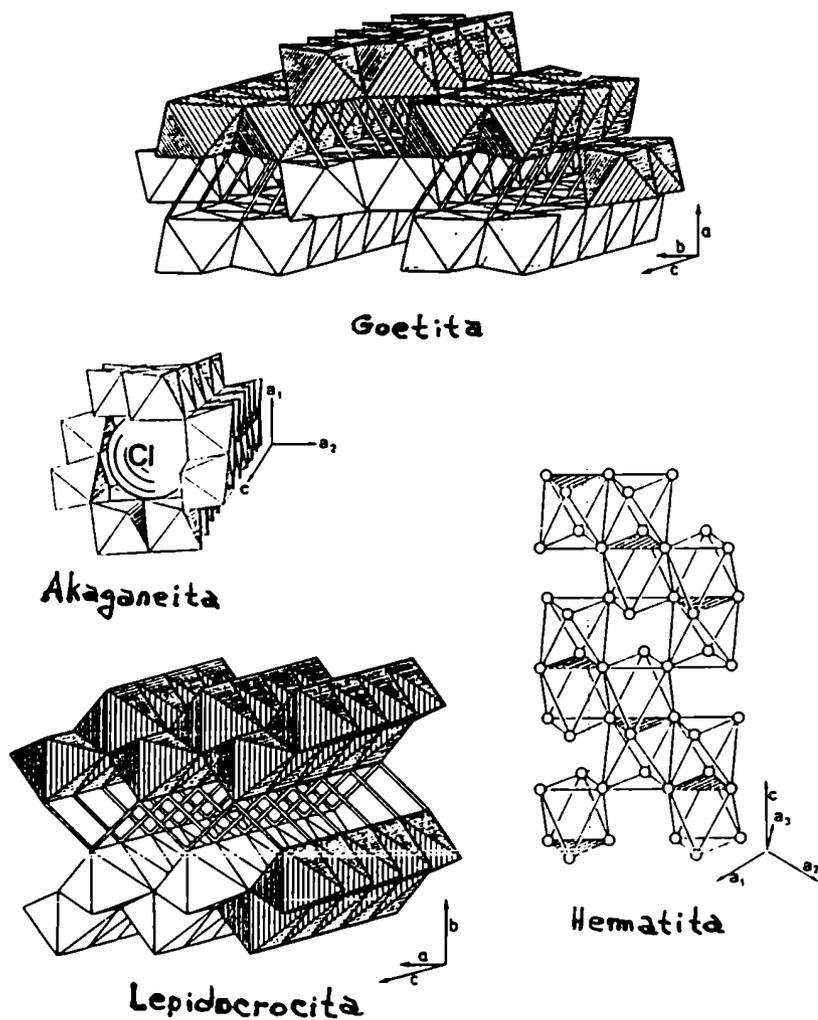


Fig. 1. Modelos idealizados de las estructuras de goetita, lepidocrocita, akaganeita y hematita. Las líneas dobles en las estructuras de goetita y lepidocrocita representan enlaces-H. Reproducida de ref. 1, p. 8.

La akaganeita (β -FeOOH) contiene canales limitados por octaedros dobles, resultando túneles más grandes; de tamaño 2×2 . Estos canales son estabilizados mediante la incorporación de iones Cl^- y H_2O . En la goetita, sin embargo, los túneles son lo suficientemente grandes como para permitir solamente el pasaje de protones. En la lepidocrocita (γ -FeOOH), las bandas dobles de octaedros comparten sus bordes formando capas en zig - zag, conectadas entre sí por enlaces puente de hidrógeno ($\text{OH} \cdots \text{O}$). Su estructura es ortorrómbica, pero está basada en una subred de O^{2-} fcc (2) (Fig. 2). Contiene un arreglo regular de dos tipos de O^{2-} :

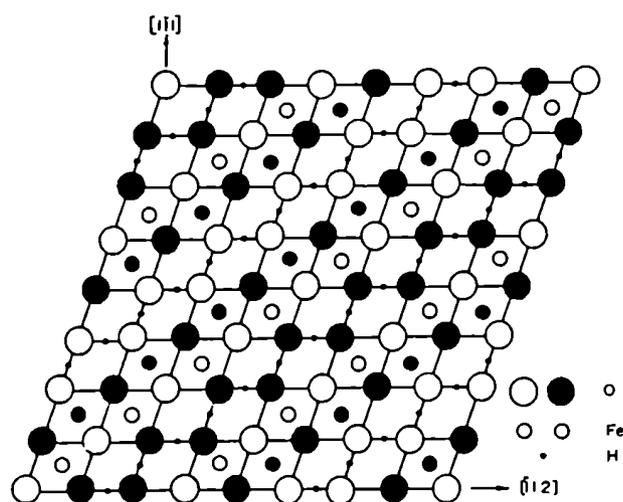
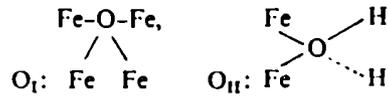


Fig. 2. Proyección del cristal de γ -FeOOH. La estructura de es ortorrómbica, pero está basada en una red fcc de oxígeno. Por esta razón, en esta figura aproximada se representa por una estructura fcc. El plano de la figura es el (100) de la estructura fcc. Los círculos llenos y vacíos representan iones a diferentes elevaciones. Reproducida de ref. 2.

O^{2-}_I , unido a 4 hierros octaédricos y O^{2-}_{II} , unido a 2 hierros y 2 hidroxilos, uno de los cuales corresponde a un enlace hidrógeno, estando el H en posición central entre los dos O:



En la lepidocrocita (3) cada ion Fe^{3+} se encuentra en un sitio octaédrico de iones O^{2-} . Estos grupos octaédricos están distorsionados, y unidos entre sí formando capas corrugadas. Los átomos de O^{2-} ubicados dentro de las capas tienen 4 átomos de Fe aproximadamente equidistantes (dos de ellos a 1,93 Å y otros dos a 2,13 Å). Los iones O^{2-} ubicados sobre las superficies de las capas son parte de grupos HO^- ; están unidos solamente a 2 iones Fe^{3+} (a 2,05 Å) y están separados de los iones O^{2-} en capas vecinas (los cuales también son HO^-) por 2,72 Å. Cada grupo HO^- forma 2 enlaces hidrógeno con otros dos. Los enlaces hidrógeno se establecen solamente entre grupos HO^- . Debido a los enlaces $O-H-O$ entre grupos HO^- de capas diferentes los iones O^{2-} de capas adyacentes no se encuentran en empaquetamiento compacto. No obstante, dentro de cada capa la disposición es aproximadamente ccp.

En todas estas estructuras $FeOOH$ solamente 1/2 de los intersticios octaédricos son ocupados por Fe^{3+} .

La hematita está constituida por capas de octaedros FeO_6 conectados mediante la compartición de caras y bordes. Dichas capas están apiladas en forma perpendicular a la dirección c cristalográfica; 2/3 de los intersticios octaédricos son ocupados por Fe^{3+} . La compartición de caras (sombreadas en la Fig 1) va acompañada por una leve distorsión de los octaedros que origina un desplazamiento regular de los iones Fe^{3+} . La distorsión y la ausencia de enlaces H origina una estructura compacta que da cuenta de la alta densidad de este óxido (5.26 g/cm³).

La estructura cristalina de $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ (4) es cúbica del tipo espinela con el mismo ordenamiento de O^{2-} que en las espinelas normales. Las celdas unidad de magnetita y maguemita tienen 32 iones O^{2-} y 24 sitios intersticiales (8 tetraédricos y 16 octaédricos). En la Fe_3O_4 todos estos intersticios están ocupados con Fe. La Fe_3O_4 tiene la estructura de espinela invertida: las

posiciones tetraédricas están ocupadas por Fe^{3+} , y las octaédricas por cantidades iguales de Fe^{3+} y Fe^{2+} . Su estructura puede escribirse como $(\text{Fe(III)}[\text{Fe(II)Fe(III)}]_2\text{O}_4)$, donde $()$ denota coordinación tetraédrica y $[]$, octaédrica. En la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ solamente 5/6 del total de los intersticios están ocupados, y únicamente por Fe(III) . El resto son vacancias (\square) y su estructura puede representarse por $(\text{Fe}_{2.67}\square_{0.33}\text{O}_4)$. Por lo tanto, por celda unidad existen 21.33 cationes Fe^{3+} y 2.67 vacancias, los cuales se distribuyen en forma estadística sobre las 24 posiciones catiónicas. La $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puede tener distintas simetrías dependiendo del grado de ordenamiento de las vacancias. La maguemita completamente ordenada es tetragonal, de lo contrario es cúbica. En la estructura cúbica de la magnetita y de la maguemita, 1/3 de los intersticios coordinados con O^{2-} son tetraédricos y 2/3 son octaédricos.

Por lo tanto Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son fácilmente interconvertibles, existiendo una gama de estequiometrías $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ con límites en Fe_3O_4 ($\delta = 0$) y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\delta = 0.33$). Hay una relación entre las estructuras de estos dos óxidos y la de FeO (3). El FeO tiene una estructura tipo NaCl , con 4 Fe^{2+} y 4 iones O^{2-} por celda unidad, si bien cuando se prepara a presión atmosférica es deficiente en Fe debido a una parcial oxidación de éste. Por lo tanto tiene el mismo ordenamiento de iones O^{2-} que la Fe_3O_4 y la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ccp, con 32 iones O^{2-} por celda unidad). La longitud del lado de su celda unidad varía en forma aproximadamente lineal con la composición, y algunos valores típicos son: $a = 4,3010 \text{ \AA}$ para 48,56 % de Fe y $4,2816 \text{ \AA}$ para 47,68 % de Fe . Para Fe_3O_4 , $a = 8,37 \text{ \AA}$. Si se duplican los valores de a para las especies deficientes en Fe dados anteriormente ($8,6020$ para 48,56 % y $8,5632 \text{ \AA}$ para 47,68 %) y se grafican en función de la composición, se encuentra que la línea pasa a través de los puntos para Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($8,37 \text{ \AA}$ para 42,86 % de Fe y $8,30 \text{ \AA}$ para 40 % de Fe). Por lo tanto, la relación entre estructuras es como sigue: un cubo de $8,6 \text{ \AA}$ de lado con 32 iones O^{2-} dispuestos según ccp puede acomodar 32 iones Fe^{2+} en huecos octaédricos. Esto daría la estructura ideal del FeO estequiométrico. Si una pequeña proporción de los iones Fe^{2+} se reemplaza por 2/3 de su número de iones Fe^{3+} , para mantener la

neutralidad eléctrica se tiene FeO deficiente en Fe. Si la remoción continua hasta que quedan solamente 24 iones Fe en total en el volumen que contiene 32 O²⁻, se llega a la composición de Fe₃O₄. Siguiendo este proceso hasta que quedan 21.33 átomos de Fe por cada 32 O se llega a la composición de γ -Fe₂O₃. Así es posible tener una imagen física de la oxidación de FeO \rightarrow Fe₃O₄ \rightarrow γ -Fe₂O₃. La subred de O²⁻ del FeO durante este proceso se extiende por la adición de más O²⁻ en forma de nuevas capas ccp. Los iones Fe migran a esas capas resultando un continuo de crecimiento en la concentración de Fe en un volumen dado de la red de O²⁻.

Los herrumbres verdes ("green rusts") no son óxidos o hidróxidos sino hidroxisales de hierro, y contienen aniones como componente estructural esencial. Pertenecen al sistema cristalino hexagonal compacto en cuanto al apilamiento de capas de O²⁻ y HO⁻ con Fe²⁺ y Fe³⁺ en los intersticios (1). El Fe³⁺ da carga positiva a las capas, que es balanceada por la intercalación de aniones entre ellas. Se conocen formas con Cl⁻, SO₄²⁻ y CO₃²⁻. Las dos primeras pueden tener relación Fe²⁺/Fe³⁺ hasta 4 dependiendo del grado de oxidación, mientras que la forma con CO₃²⁻ se encontró con una relación de 2 (Fe(II)₄Fe(III)₂(OH)₁₂CO₃ ó 3.

Misawa et al. (2) estudiaron las herrumbres verdes con Cl⁻ y SO₄²⁻, identificados como I y II respectivamente, encontrando que la secuencia de capas de O²⁻ es -ABCBCACAB- para la especie I (dando una proporción de 2/3 de capas hexagonales) y -ABAC- para la especie II (dando 1/2 de proporción de capas hexagonales). Las herrumbres verdes I y II pueden representarse como [Fe(II)₂Fe(III)₁O_x(OH)_y]^{(7-2x-y)+} y [Fe(II)₁Fe(III)₁O_x(OH)_y]^{(5-2x-y)+} respectivamente. Los iones Fe(II) y Fe(III) están unidos por puentes -ol (Fe-O-Fe) y puentes -oxo (Fe-O-Fe). Estos compuestos son precursores en la síntesis química de los óxidos y oxihidróxidos de hierro.

Existe además otro oxihidróxido de hierro, ferrihidrita (δ -FeOOH), y una forma desordenada de éste, feroxita (δ' -FeOOH), que poseen una estructura CdI₂ desordenada, con una distribución al

azar de Fe(III) en los sitios octaédricos de una red hcp de O²⁻.

En la Tabla I se indican las estructuras cristalinas y las constantes de red de los óxidos, oxihidróxidos y herrubres verdes.

Tabla 1

Nombre Mineral	Fórmula Química	Sistema cristalino	Dimensiones (Å)	Secuencia de capas de O
Hematita	α -Fe ₂ O ₃	Trigonal	a=5,0340 c=13,752	
Maguemitita	γ -Fe ₂ O ₃	Cúbico o Tetragonal	a=8,338 c=25,014	
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Cúbico	a=8,3963	-ABC- c
Lepidocrocita	γ -FeOOH	Ortorrómbico	a=3,88 b=12,54 c=3,07	-ABC- c
Goetita	α -FeOOH	Ortorrómbico	a=4,64 b=10,0 c=3,03	-AB- h
Feroxita	δ' -FeOOH	Hexagonal	a=2,941 c=4,49	-AB- h
Akaganeita	β -FeOOH	Tetragonal	a=10,48 c=3,023	Subred de O bcc
Hidróxido ferroso	Fe(OH) ₂	Hexagonal	a=3,258 c=4,605	-AB- h
Wustita	FeO	Cúbica	a=4,3010 (48,56% Fe) a=4,2816 (47,68% Fe)	-ABC- c

Nombre Mineral	Fórmula Química	Sistema cristalino	Dimensiones (Å)	Secuencia de capas de O
Ferrihidrita	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot$ $9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot$ $4\text{H}_2\text{O}^a$ $\text{Fe}_6(\text{O}_4\text{H}_3)_3^b$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \pm$ $2\text{FeOOH} \cdot$ $2,6\text{H}_2\text{O}^c$	Trigonal	$a=5,08$ $c=0,94$	
Herrumbre Verde I		Hexagonal	$\text{Cl}^-:$ $a=3,198$ $c=24,2$ $\text{SO}_4^{2-}:$ $a=3,23$ $c=22,5$ $\text{Br}^-:$ $a=3,18$ $c=22,8$	- ABCBCACAB- hhc
Herrumbre Verde II		Hexagonal	$a=3,17$ $c=10,9$	-ABAC- hc

II.1.2 Termodinámica

Las propiedades termodinámicas de los óxidos de hierro se resumen en la Fig. 3.

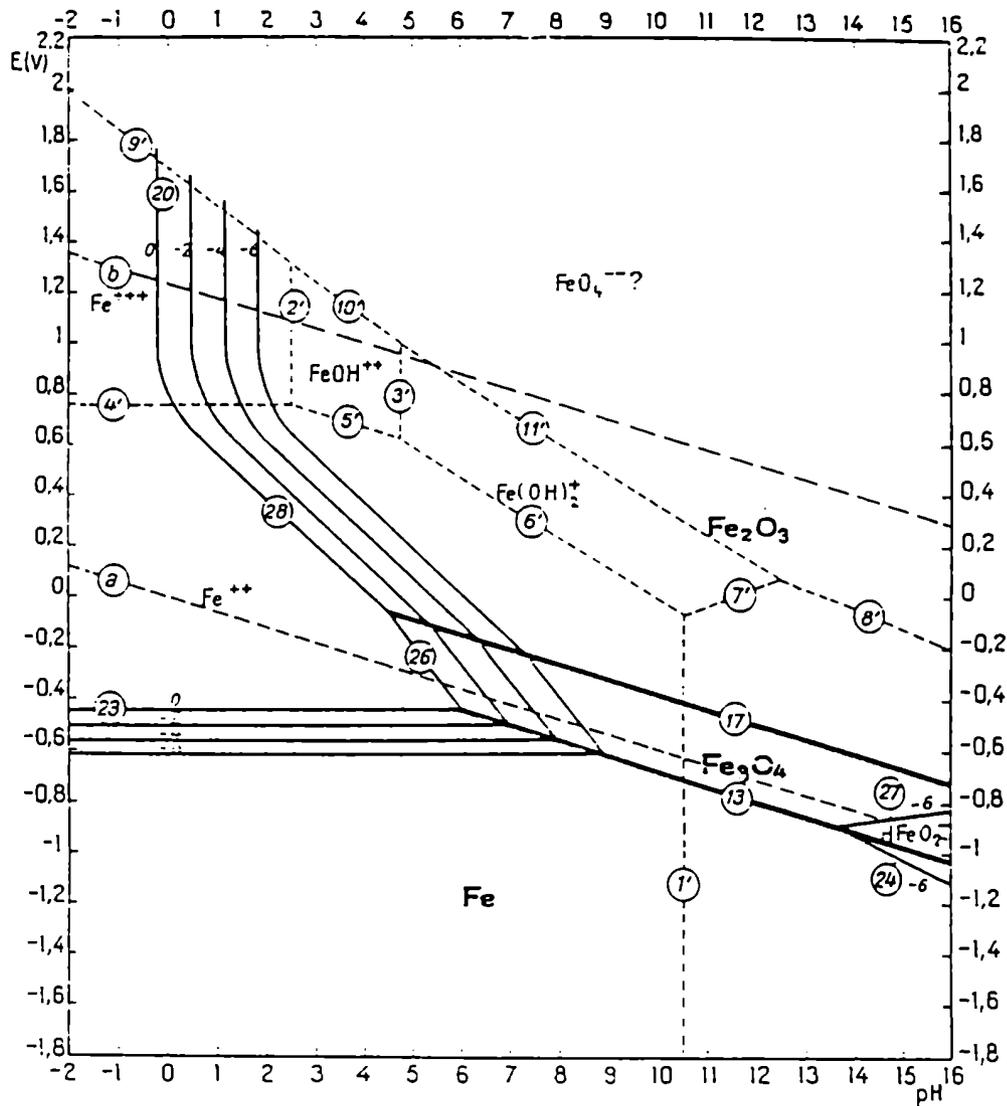


Figura 3. Diagrama de equilibrio potencial - pH para el sistema Fe - H₂O a 25 °C.

II.1.3 Propiedades eléctricas.

En la Fe₃O₄ existe un rápido intercambio de electrones entre los Fe(II) y Fe(III) ubicados en sitios octaédricos a temperaturas por encima de 120 K. Por lo tanto el Fe ubicado en estos sitios puede ser considerado como Fe^{2,5}.

Las propiedades eléctricas de la Fe₃O₄ están íntimamente relacionadas con la distribución de Fe(II) y Fe(III) en sitios octaédricos. Se sugirió (5) que la alta conductividad de la Fe₃O₄ resulta del salto de electrones entre núcleos de Fe³⁺ con una

energía de activación del orden de 0.05 eV. Más recientemente ha habido descripciones de la estructura electrónica en términos de un modelo de bandas (6,7). Los 11 electrones d ubicados en sitios octaédricos (6 para el Fe(II) y 5 para el Fe(III)) están distribuidos en bandas de spin paralelo y antiparalelo, con una separación de energía del varios eV. Cada banda se desdobla por el campo trigonal en 3 sub-bandas, un singlete (de menor energía y 2 dobletes). La banda con electrones $3 d\downarrow$ contiene 10 electrones y está llena, mientras que el electrón número 11 ocupa el singlete $3 d\uparrow$, y es el responsable de la conductividad (8).

La conducción eléctrica en fases espinela en el sistema $Fe_{3-x}O_4$ por encima de la temperatura de Verwey fue descrita por un modelo de pequeño polarón, con saltos activados de electrones entre sitios de Fe(II) y Fe(III) de la subred octaédrica (9).

II.14 Estado de oxidación superficial.

Existen evidencias de la transformación de Fe_3O_4 en γ - Fe_2O_3 cuando la primera es expuesta al aire. A. Gedikoğlu (10) empleando espectroscopía Mößbauer, concluyó que la transformación magnetita-maguemita es un efecto superficial, y esta oxidación debe ser tenida en cuenta cuando la magnetita se usa en forma de polvo o como un delgado film superficial. La oxidación comienza aún a temperatura ambiente y la humedad puede jugar un papel importante en este proceso. Otro resultado importante es la saturación de oxidación y su dependencia con el tamaño de partícula y con la temperatura. Si bien se alcanza un estado de saturación dado por la penetración del O_2 atmosférico a través de la superficie, si se eleva suficientemente la temperatura la difusión de oxígeno se hace más fácil y la Fe_3O_4 se transforma completamente en γ - Fe_2O_3 . Este resultado está de acuerdo con el obtenido por Meisel (11), quien mostró la existencia de una capa de $0.1 \mu m$ causada por el efecto del vapor en el aire. Sin embargo, este valor puede estar sujeto a modificaciones debidas a la temperatura y el tiempo de oxidación.

Wandelt (12), empleando espectroscopía fotoelectrónica (XPS) estudió una amplia gama de óxidos de hierro: α - $FeOOH$, α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y Fe_xO . Con muestras monocristalinas recientemente

clivadas de α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ y Fe_xO, se observan diferencias en los espectros XPS Fe(2p_{3/2}), mientras que los espectros de las mismas sustancias expuestas al aire son similares entre sí. Las muestras expuestas al aire están cubiertas por una capa de α -Fe₂O₃, independientemente de la composición en el interior, debido a la limitación en la profundidad de la técnica. En el caso de la Fe₃O₄ la espectroscopía Mößbauer muestra que la capa de óxido es γ -Fe₂O₃ y no α -Fe₂O₃. Por XPS no pueden distinguirse. La técnica XPS provee espectros electrónicos característicos (huella digital) para cada óxido, y permite distinguir entre los distintos estados de oxidación del hierro (Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺). Estas diferencias están basadas en los espectros Fe (2p_{3/2}), dado que la energía de ligadura del ion O(1s) es insensible a la estructura y estados de oxidación de los varios óxidos de hierro. Sin embargo, pueden distinguirse los iones O²⁻ y HO⁻, permitiendo la identificación de FeOOH. Los resultados sólo pueden obtenerse si se prepara adecuadamente la muestra (clivaje in situ para asegurar la homogeneidad en la composición hasta la superficie). No es posible distinguir, a través de los niveles electrónicos internos (core), entre Fe³⁺ octaédricamente coordinado y Fe³⁺ tetraédricamente coordinado; pero esta distinción es posible a través de la emisión XPS de banda de valencia. Asimismo es posible por espectroscopía Mößbauer.

Existe evidencia además de la oxidación electroquímica de Fe₃O₄ a γ -Fe₂O₃, como se indicará más adelante.

II.1.5 Electroquímica.

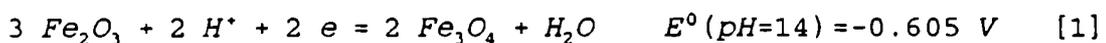
En óxidos la composición de la superficie cambia con el potencial. Se han realizado mediciones electrocinéticas (14) y de titulación (15). Anderson (14) estudió dispersiones de Fe₃O₄ en varios electrolitos y calculó isoterms de adsorción. Tanto los aniones como los cationes se adsorben bajo condiciones apropiadas. Los efectos del pH sobre el potencial de carga cero muestran que hay una débil disociación básica de los grupos superficiales.

Ahmed y Maksimov (15) investigaron la distribución de potencial de equilibrio de los iones H^+ determinantes del potencial como función del potencial electroquímico. La carga negativa sobre Fe_3O_4 (y también sobre $\gamma-Fe_2O_3$) se origina en la disociación ácida de los grupos superficiales HO^- . A altas densidades de carga negativa, los cationes se adsorben sobre átomos de Fe superficiales a través de puentes O^{2-} .

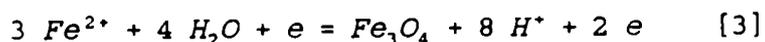
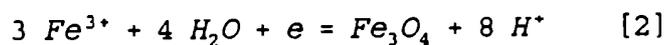
Mediciones de impedancia (16) con Fe_3O_4 policristalina en un amplio intervalo de pH (1 - 11) revelan la existencia de un proceso faradaico de interconversión entre Fe(II) y Fe(III) que mantiene la estequiometría de equilibrio debido a la continua disolución de Fe(II). Los gráficos de Mott - Schottky muestran que en la zona de potenciales entre 0.5 y 1.5 V hay un cambio en el comportamiento semiconductor, y se sugiere que a esos potenciales la semiconducción de tipo-n de la $\gamma-Fe_2O_3$ es debida a estados superficiales.

Allen, Hampson y Bignold (17) estudiaron el comportamiento de electrodos de magnetita-grafito. La voltametría cíclica da una respuesta similar a la de un policristal. Mediante medidas del potencial de reposo estos autores encontraron que el mismo, para electrodos recientemente preparados es aprox. 60 mV e independiente del pH en el intervalo 2 - 13. Para electrodos recientemente preparados y $pH > 4$ la estequiometría de la superficie es más cercana a maguemita, sugiriéndose como causa de esto la exposición de la superficie al oxígeno de la atmósfera.

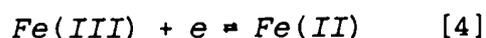
Para electrodos prepolarizados a un potencial donde la Fe_3O_4 es estable termodinámicamente se postuló que para $6 \leq pH \leq 10$ Fe_3O_4 está en equilibrio con $\gamma-Fe_2O_3$, según



y los valores más positivos del potencial reflejan el carácter metaestable de esta última fase. Dan como posible explicación las reacciones determinantes del potencial:



Se encontró además que la reacción de transferencia de carga es



que ocurre en estado sólido, y es un proceso irreversible. El flujo de corriente en el electrodo está controlado por un proceso de difusión en el sólido, sugiriéndose que el protón es la especie que difunde, en virtud del alto coeficiente de difusión obtenido, $8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Haruyama y Masamura (18) emplearon técnicas de barrido de potencial y de impedancia para investigar la disolución reductiva de Fe_3O_4 , encontrando un máximo para la misma en -0.1 V . Sus datos confirman que a potenciales mayores que -0.1 V el proceso está controlado por el transporte de aniones, y a potenciales más negativos que -0.1 V , en cambio, es el transporte de iones ferrosos a través de la interfase óxido - solución el que determina la velocidad del proceso de disolución. Los estudios de impedancia realizados por estos autores indican que la respuesta en frecuencia de la magnetita en medio ácido y en la zona de -0.1 V (máxima disolución) puede ser representada por un circuito consistente en una R_1 y un C_1 en paralelo, en serie con otra estructura similar (R_2, C_2). Sus resultados sugieren la formación de una capa superficial no estequiométrica.

Engell (19), Vermilyea (20) y Haruyama y Masamura (18) encontraron que el cristal de Fe_3O_4 se disuelve como Fe(II) . Esto también fue mostrado por Allen et. al (21), quienes estudiaron la electrodisolución de Fe_3O_4 policristalina a $\text{pH } 1$. La misma ocurre por el pasaje de Fe(II) desde la superficie del óxido a la solución. Durante este proceso fluye una corriente catódica para mantener la estequiometría de la superficie en equilibrio por medio de la reacción [4]. La electroneutralidad del cristal se mantiene por la presencia de protones (que pueden cruzar la interfase óxido - solución y moverse dentro del

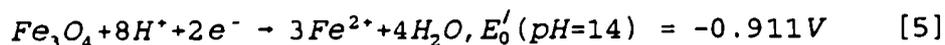
crystal). Los cambios en el potencial modifican la relación Fe(II) : Fe(III) y la velocidad de progreso de la reacción en el cristal está determinada por la difusión de protones a través del mismo.

La disolución del cristal de Fe_3O_4 es sensible a cambios en el pH. A potenciales en donde la concentración superficial de H^+ puede fluctuar ($E > 0$), la presencia de productos de reacción cerca del electrodo incrementa la velocidad de disolución cambiando el pH local.

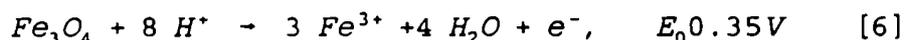
A potenciales mayores que 0.4 V la superficie es oxidada a un grado tal que no hay Fe(II) en la misma y la velocidad de disolución se hace casi nula. A estos potenciales la superficie del cristal es próxima a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Se observa un decrecimiento suave de la corriente catódica con el potencial en esta región, indicando que hay una variación de estequiometrías superficiales desde Fe_3O_4 a bajos potenciales a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a altos potenciales.

El proceso de nucleación de hierro a partir de Fe_3O_4 fue estudiado por Allen et al. (22) a pH 1 mediante saltos de potencial desde 0 V (zona de pasividad de Fe_3O_4 a pH 1) hasta un intervalo de potenciales entre -0.8 y -0.95 V, registrándose el transitorio de corriente. La reducción de Fe_3O_4 a hierro metálico es un proceso complejo e involucra control de la corriente por electrocristalización. El crecimiento de hierro metálico sobre la superficie del óxido ocurre a potenciales suficientemente negativos una vez que se han formado núcleos de tamaño adecuado sobre la superficie. La nucleación y crecimiento de Fe puede ser modelada por un proceso de nucleación y crecimiento bidimensional. Cuando se ha formado una capa de 5 - 8 átomos de hierro de espesor la reacción predominante sobre la superficie del electrodo es la evolución de hidrógeno. La reducción de Fe_3O_4 a Fe metálico también fue observada por Haruyama y Masameva (18), mediante estudios voltamétricos. Sukhotin et al. (23) también estudiaron la electroquímica de la Fe_3O_4 en medio ácido a pH 0, encontrando un potencial de reposo de 0.65 - 0.7 V. Sus resultados indican que entre 0.5 y 0.0 V la disolución catódica de la Fe_3O_4 ocurre solamente a través de la formación de iones Fe^{2+} y que la disolución química es despreciable frente a la disolución reductiva y es descripta por

la ecuación



y sin la formación de una nueva fase sólida. Si bien fue sugerida previamente (24) la formación de una capa de Fe metálico a aprox. 0 V, estos autores utilizando difracción de rayos - X no detectaron la presencia de Fe aún a -2.0 V. Entre -0.4 y -2.2 V se observa la evolución de H₂ y la reducción catódica del óxido, formándose solamente iones Fe²⁺. Los resultados de Sukhotin a potenciales mayores que 0,5 V pueden explicarse suponiendo la formación de una capa de óxido hidratada de composición no estequiométrica que determina las propiedades electroquímicas, en virtud de que no se observan reacciones típicas de la Fe₃O₄, como por ejemplo:



Los autores suponen que el potencial de formación de esta capa no estequiométrica es más alto que el potencial de formación de γ -Fe₂O₃ (0,221 V a pH 0), y si bien comienza a formarse a partir de aproximadamente 0,37 V, su efecto se hace importante recién a 0.5 V.

Shoesmith (25) investigó el mecanismo de la disolución reductiva de Fe₃O₄ en solución ácida con y sin EDTA como agente complejante. Para la superficie original se observa una capacidad independiente del potencial consistente con una doble capa. La superficie reducida, en cambio, se comporta como una pseudocapacidad:

$$C = - n F \frac{d \theta}{d E} \quad [7]$$

donde θ es el grado de cubrimiento superficial por una capa parcialmente reducida y alcanza un valor máximo a $\theta = 0.5$ ($E = -0.060$ V). Este comportamiento es consistente con una composición iónica superficial dependiente del potencial,

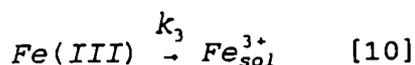
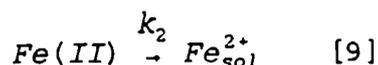
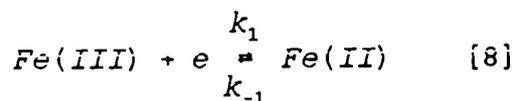
existiendo 2 procesos de transferencia de carga: una transferencia electrónica rápida capaz de alcanzar el equilibrio en la composición y una transferencia de iones irreversible.

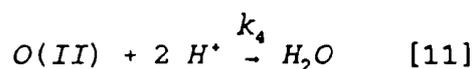
El establecimiento de una nueva composición es acompañado por una rápida disolución de las especies reducidas, y la disolución es mucho mayor en presencia de EDTA. Según los resultados de Shoesmith, a tiempos de reducción menores que 20 ms está involucrada menos de una monocapa. Esto puede deberse a que sólo se reduzcan los Fe(III) en posiciones octaédricas, lo cual es consistente con el mecanismo de conducción en Fe₃O₄. A tiempos mayores la reducción puede involucrar más de una monocapa o inducir nuevos cambios de composición.

En ausencia de complejantes el único producto de disolución es Fe(II). En presencia de EDTA son liberados Fe(II) y Fe(III), predominando el primero a potenciales negativos y el segundo a potenciales positivos. En estado estacionario a E > 0.170 V ocurre disolución oxidativa, y a E < 0.170 V disolución reductiva. A E = 0.170 V la corriente de disolución es nula y el flujo de Fe(III) es el doble del flujo de Fe(II), indicando disolución estequiométrica completamente bajo transferencia química de iones.

En medio complejante la corriente es menor, debido a que ocurre una disolución química rápida acoplada con una disolución electroquímica lenta. Lo contrario sucede en medios no complejantes.

Shoesmith propuso el siguiente mecanismo en medio ácido:





Por lo tanto el efecto del EDTA es disminuir la concentración superficial de Fe(III) acelerando la reacción [10] sin afectar la velocidad de disolución de Fe(II).

Dado que la hematita es un material no conductor hay poca bibliografía sobre la electroquímica de ésta. Tiene muy alta resistividad y por lo tanto se hace difícil estudiarla por medios electroquímicos. Las características superficiales fueron estudiadas usando técnicas electrocinéticas (14) y de titulación (15). Los resultados son muy similares a los obtenidos para magnetita.

J. H. Kennedy y K. W. Frese, Jr. (26) realizaron medidas de conductividad y de capacidad sobre α -Fe₂O₃ pura y dopada con TiO₂. A partir de gráficos de Mott - Schotky se determinaron potenciales de banda plana y densidades de especies donoras, encontrándose evidencias de niveles donores profundos y superficiales.

Se estudió el comportamiento electroquímico de películas de α -Fe₂O₃ en soluciones de acetonitrilo mediante medidas de capacidad y técnicas de fotoexcitación (27). Se encontró que existen estados electrónicos superficiales capaces de transferir electrones a especies en solución a ~ 0.9 y ~ 1.8 eV por debajo del borde de la banda de conducción, interpretados en términos de una estrecha banda de conducción cuyo ancho depende de la concentración de especies dopantes.

Las películas de γ -FeOOH depositadas sobre sustratos inertes fueron extensamente estudiadas por Cohen y Stimming.

Las películas de oxhidróxido férrico se forman sobre Au o

Pt a potencial constante por oxidación de Fe(II) en solución acuosa de pH 6 a 8.

Se encontró que la composición de las películas depende parcialmente de los aniones presentes en la solución. Por ejemplo, en la película formada en buffer bórico - borato se detectó la presencia de boro (28) y se estimó una composición de $Fe \cdot B_{0.32-0.35} \cdot O_{2.0-2.2} \cdot H_x$ (29). También se detectó azufre en películas obtenidas de soluciones de sulfato (30). Las películas obtenidas a partir de soluciones de perclorato (29) fueron identificadas como γ -FeOOH en todas sus partes, desde la superficie externa hacia el interior mediante difracción de electrones. Cohen et al. (29) estudiaron el efecto de otros aniones (acetato, cloruro y sulfato) en solución sobre la formación de la película y no encontraron rastros de los mismos en la película empleando difracción de electrones y análisis químico.

Las películas depositadas a partir de soluciones de Fe(II) en medio borato además de contener boro resultaron amorfas (28), mientras que las obtenidas a partir de soluciones de sulfato (30) o perclorato (29) son cristalinas y dan el diagrama de difracción de electrones del γ -FeOOH.

En ambos casos el hierro está casi totalmente en estado de oxidación III. Se mostró (29, 30) que el γ -FeOOH puede convertirse a γ -Fe₂O₃ por calentamiento al vacío y posterior exposición al aire.

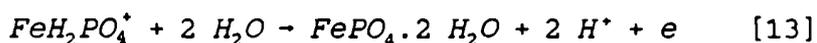
El γ -FeOOH se forma por la deposición sobre el electrodo de Fe³⁺ formado por oxidación de Fe²⁺ que precipita por su baja solubilidad, con una eficiencia de corriente de aproximadamente 100 % (29). También fue comprobada la presencia en la película de agua débilmente adsorbida, la cual puede removerse por evacuación a 10⁻⁷ torr, dado que por microanálisis de rayos X en vacío se encontró una relación atómica Fe : O = 0.5.

Hashimoto y Cohen (29) atribuyen la formación de la película a la oxidación de FeOH⁺ (especie de Fe(II) predominante a pH \geq 6), según el proceso:



y encontraron que la velocidad de deposición depende sólo de la

concentración de FeOH^+ , estando controlada por difusión. Este mecanismo se aplicaría a soluciones de perclorato, cloruro o sulfato. La presencia de sulfato (30) y el aumento de su contenido al disminuir el pH, puede atribuirse a la deposición del ion FeHSO_4^+ . Pero para soluciones que contienen fosfato la película es una mezcla de $\gamma\text{-FeOOH}$ y $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, atribuyéndose su formación a la oxidación simultánea de FeOH^+ y $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$, según la reacción [11] y



La velocidad de deposición depende de las concentraciones de FeOH^+ y $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$. La resistencia de la película con fosfato es probablemente mayor que la de las otras películas. En el caso del borato se sugirió (28) que la deposición ocurre parcialmente a través de un complejo ferroso de borato.

En estos estudios la película se considera uniforme y no porosa, una vez alcanzado un cubrimiento total sobre el metal. Su espesor puede calcularse (31) según la ecuación:

$$d = \frac{Q_f M}{r z F \rho} \quad [14]$$

donde: Q_f = carga de formación del film;

M = masa molar del $\gamma\text{-FeOOH}$ (88.8 g.mol^{-1});

ρ = densidad (5 g.cm^{-3});

r = factor de rugosidad (relación entre área real y área geométrica) = 1.5 empleado por Stimming.

Con los datos anteriores resulta $d = 1.23 \text{ nm} \cdot Q_f (\text{mC.cm}^{-2})$. Para el cálculo de d Stimming emplea la carga anódica, pero no la catódica (que resultaría de reducir la película) pues, según se discutirá más adelante, no es posible reducir todo el óxido en un solo paso. Hashimoto y Cohen (29) calculan el espesor de la película determinando la masa de $\gamma\text{-FeOOH}$ depositado, mediante pesada del electrodo, asumiendo una composición $\gamma\text{-FeOOH}$ con densidad 4.07 g.cm^{-3} (32). Cabe destacar que este valor de densidad está mucho más próximo al informado por Schwertmann (1) (4.09 g.cm^{-3}) que el valor utilizado por Stimming. Cohen asume 100 % de eficiencia de corriente para el proceso de formación de

acuerdo al peso de óxido depositado y la diferencia de concentración de Fe(II) en solución antes y después de la deposición determinado por análisis colorimétrico. La relación entre el número de moles de γ -FeOOH depositados (N) y el espesor es:

$$d = \frac{NM}{\rho} \quad [15]$$

El número de moles de γ -FeOOH depositado por cm^2 es:

$$N = \frac{1}{F} \int_0^t i_a dt = \frac{Q_f}{F} \quad [16]$$

resultando,

$$d = 2.26 \text{ nm} \cdot Q_f (\text{mC}/\text{cm}^2) \quad [17]$$

Puede observarse que ambos métodos predicen valores de d del mismo orden, existiendo un factor aproximadamente 2 entre ellos.

Durante la formación de la película la superficie del electrodo cambia desde un metal puro (Au) a un óxido (γ -FeOOH). La velocidad de la reacción de formación disminuye siguiendo una ley lineal i vs. $t^{-1/2}$ lo que indica el proceso está limitado por difusión. Las corrientes de formación de la película son considerablemente bajas ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) para tratarse de un proceso limitado por difusión en solución, por lo que se propuso (33) un modelo de 2 capas para la película de γ -FeOOH, consistente en una capa externa adherente y fuertemente hidratada de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aislante ubicada sobre la otra, interna, de γ -FeOOH conductora. Las películas son presumiblemente semiconductores de tipo - n, de conductividad suficiente para que puedan tener lugar reacciones de transferencia de carga anódicas y catódicas (34, 35). Además son conductores iónicos (H^+ , HO^-) como se concluye de la formación y reducción del óxido sandwich Au/Au₂O₃/FeOOH (34). La capa externa del modelo de Nagayama y Kawamura podría actuar como una barrera de difusión para el transporte de Fe(II) a la superficie del óxido para formar más óxido. Entonces según esta

hipótesis debe asumirse que el gradiente de concentración de Fe(II) o de las especies que difunden para formar el óxido se establece en la capa de Fe(OH)₃, y no en solución. Esto está de acuerdo con la observación de Stimming de que la corriente prácticamente no depende de la agitación de la solución y sigue la ecuación de Cottrell (36), que predice la dependencia de la corriente con el tiempo para un proceso gobernado por difusión lineal semiinfinita en un electrodo plano y es válida para tiempos largos ($t \geq 5$ s) cuando se ha formado una capa de Fe(OH)₃ sobre el γ -FeOOH.

Stimming puntualiza que esta ecuación no puede ser aplicada cuantitativamente, dado que no están claras ni la naturaleza ni la concentración de las especies que difunden, si bien Hashimoto y Cohen habían propuesto con anterioridad al FeOH⁺.

La reducción del γ -FeOOH (37) ocurre entre -0.03 V a -0.43 V vs. ENH, a pH 7,2. La velocidad de reducción del óxido está poco influenciada por el espesor de la película, y muestra una dependencia con el potencial típica de un proceso de transferencia de carga. Esto indica que la reacción catódica ocurre en la capa interna del γ -FeOOH y no está influenciada por la presencia de la capa externa.

M. Cohen y K. Hashimoto (29) estudiaron la reducción de γ -FeOOH y de γ -Fe₂O₃ depositados sobre Pt a pH = 8.4, encontrando que el comportamiento de éstos es considerablemente diferente confirmando observaciones anteriores (30). La reducción del γ -FeOOH se detiene luego de haberse reducido aproximadamente 80 % del Fe³⁺. En ese momento la película contiene algo de Fe²⁺ adsorbido u ocluido y la reducción posterior es posible solamente si la película es primero expuesta al aire. Esto se debe a que el Fe²⁺ apantalla de la solución al γ -FeOOH, pudiendo tener lugar solamente reacciones alternativas como la evolución de hidrógeno y la reducción del Fe²⁺ a Fe metálico. Por exposición al aire, tanto el Fe²⁺ como el Fe metálico son oxidados pudiendo ocurrir luego mayor reducción catódica. El γ -Fe₂O₃, en cambio, puede ser reducido completamente a Fe²⁺ en solución mediante un largo tratamiento catódico en un solo paso.

En la reducción del γ -FeOOH y el γ -Fe₂O₃ no se detectó la formación de Fe₃O₄ mediante difracción de electrones (29). Esto

está en contraposición con lo expuesto por Sato et al. (38), quienes sugirieron que el Fe_2O_3 y FeOOH podrían reducirse a Fe_3O_4 , y con los resultados de Stratmann et al. (39) como se discutirá más adelante.

Stimming y Schultze (37, 40) estudiaron la oxidación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sobre $\gamma\text{-FeOOH}$, encontrando que presenta un comportamiento bien diferente del observado para la misma reacción en Fe pasivo y otros óxidos de hierro. Teniendo en cuenta la capa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ubicada sobre el $\gamma\text{-FeOOH}$ propuesta por Nagayama cuando el $\gamma\text{-FeOOH}$ se encuentra en un ambiente húmedo, Stimming concluye que la reacción de transferencia electrónica para oxidar el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ocurre en el límite entre el $\gamma\text{-FeOOH}$ y la capa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, para lo cual el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ debe ser transportado hasta esa posición dentro de la película. En consecuencia, no se observa un comportamiento de Tafel sino un proceso controlado por difusión en la capa hidratada, igual que en el caso del Fe^{2+} durante el crecimiento de la película. La voltametría cíclica muestra un pico de oxidación casi reversible a aproximadamente 0.52 V cercano al potencial de equilibrio de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (0.69 V) y una pequeña corriente anódica estacionaria a potenciales más altos. La carga de este pico disminuye al aumentar el espesor de la película, lo cual se debe a la misma razón que hace disminuir la corriente anódica de formación del óxido: el efecto túnel es posible sólo a través de barreras < 2 nm. Por lo tanto sólo los iones situados a una distancia menor que 2 nm de la superficie interna serán oxidados. Al incrementar el espesor total del film, el espesor de la barrera de difusión de la capa externa hidratada también aumenta, disminuyendo la cantidad de iones capaces de ser oxidados.

En electrodos de Fe pasivo con una película de aproximadamente 2 nm de espesor la velocidad de la misma reacción redox fue interpretada en términos de efecto túnel de electrones a través de la película de óxido como paso determinante de la velocidad (41 - 43). Si bien las propiedades electrónicas del $\gamma\text{-FeOOH}$ y del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (constituyente del film pasivo) no son muy diferentes, el mecanismo de reacción del proceso de transferencia electrónica cambia completamente debido a la existencia de la

capa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre el $\gamma\text{-FeOOH}$. Por lo tanto, las propiedades electrónicas del $\gamma\text{-FeOOH}$ no juegan ningún rol en el caso del Fe^{2+} y el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, los cuales reaccionan por un mecanismo de esfera externa. Estos autores observaron la formación de hexacianoferrato (II) de hierro (III) durante la reducción de la capa de óxido, pero no durante las mediciones de oxidación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Lohrengel et al. (34) también observaron un comportamiento de Tafel para la evolución de O_2 y asumieron que el paso de transferencia electrónica dentro del óxido es el determinante de la velocidad, y propusieron una estructura de bandas para la películas de $\gamma\text{-FeOOH}$ basados en esos resultados y en medidas de capacidad. Stimming concluye que la película pasiva sobre Fe no puede contener una capa externa de $\gamma\text{-FeOOH}$, pues si así fuese, se formaría $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y afectaría la reacción de transferencia electrónica en la manera indicada anteriormente.

Como se observa de los resultados comentados anteriormente, la influencia del potencial y del espesor de la película difiere para las reacciones redox estudiadas:

- Algunas reacciones (como la reducción catódica del film y la evolución anódica de O_2) dependen del potencial de electrodo pero no del espesor del film si éste es mayor que 1 nm. Estas reacciones pueden explicarse como reacciones de transferencia electrónica en la superficie de un semiconductor.

- Otras reacciones (la formación anódica del film y la oxidación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) están limitadas por una difusión de estado sólido pero no por el potencial de electrodo.

Estos dos tipos de reacciones son explicadas mediante el modelo de 2 capas postulado por Nagayama y Kawamura (33).

La caída de potencial dentro de la película de $\gamma\text{-FeOOH}$ está completamente localizada en parte interna de la misma pero la parte externa de $\text{FeOOH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ tiene un potencial constante. Dado que la capa más interna de óxido de oro (Au_2O_3) puede formarse y reducirse fácilmente estando o no cubierta de FeOOH , se concluye que la parte externa del film sólo será vista en reacciones donde represente una barrera para la reacción de transferencia electrónica o para la difusión de las especies reaccionantes hacia la superficie interna del film de $\gamma\text{-FeOOH}$. Esto significa

que tiene una fuerte influencia sobre la velocidad de las reacciones anódicas de oxidación de Fe^{2+} y de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, dado que obstaculiza la transferencia electrónica directa desde el electrolito hacia la capa semiconductor de $\gamma\text{-FeOOH}$, pues el paso determinante de la velocidad es la difusión en estado sólido del ion reaccionante a través de esta capa externa. Esta explicación está de acuerdo con la de Nagayama y Kawamura. También explica que los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, de un tamaño considerable pueden ser oxidados y reducidos casi reversiblemente si están muy cerca ($x < 2$ nm) de la capa interna de $\gamma\text{-FeOOH}$.

Debe notarse además que en el modelo de Nagayama y Kawamura se asume la presencia de una capa de Au_2O_3 entre el metal y el $\gamma\text{-FeOOH}$, pues a potenciales > 1 V al Au es oxidado (34).

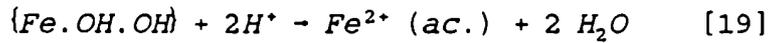
Stratmann, Bohnenkamp y Engell (39) estudiaron las transformaciones de fases en óxidos de hierro en capas de herrumbre en relación a la corrosión atmosférica del hierro. Los autores investigaron el efecto del potencial, la concentración de Fe^{2+} en el electrolito y el pH ($4 \leq \text{pH} \leq 9$) sobre las reacciones de reducción de especies FeOOH y la correspondiente reoxidación.

Las películas aisladas de herrumbre depositadas sobre Au consisten prerdominantemente en $\gamma\text{-FeOOH}$.

El oxhidróxido $\gamma\text{-FeOOH}$ se reduce electroquímicamente a un intermediario que contiene Fe^{2+} ($\{\text{Fe.OH.OH}\}$).



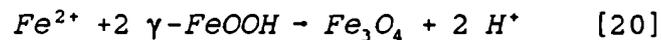
La producción de este intermediario es probable termodinámicamente pues Fe^{2+} es la especie estable a pH 6 y potenciales por encima de -0.6 V (Fig. 3). Los experimentos de Cohen y Hashimoto (29) confirman la formación del intermediario de Fe^{2+} en una capa superficial reducida. La formación del intermediario es reversible y se transforma nuevamente en $\gamma\text{-FeOOH}$ por reoxidación. Además el Fe^{2+} puede cruzar la interfase electrodo - electrolito y pasar a la solución, según:



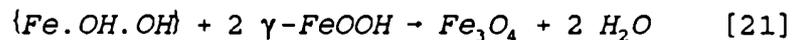
La combinación de las reacciones [14] y [15] equivale a la disolución reductiva de γ -FeOOH que depende del pH del electrolito con un mínimo a pH 10 (13). A pH 5 o menor se forma menos Fe_3O_4 y pasa más Fe^{2+} a la solución, pero por encima de pH 6 se favorece la formación de Fe_3O_4 .

El intermedario de Fe(II) formado por reducción de γ -FeOOH no pudo ser bien caracterizado por difracción de rayos X, pero presenta un espectro Mößbauer similar al $Fe(OH)_2$. A pH 6, concentración de $Fe^{2+} = 1.10^{-6}$ M y $E > -0.4$ V, no se observó la formación de Fe_3O_4 .

Para $E < -0.4$ V comienza la formación de Fe_3O_4 . Sin embargo este proceso no es instantáneo, sino que es necesaria la formación de una cantidad umbral del intermedario de Fe(II), quien luego reacciona con más γ -FeOOH, según:



o bien



A -0.4 V y concentración de $Fe^{2+} = 1 \mu M$, debe circular una carga equivalente a aproximadamente 1/3 de la cantidad de γ -FeOOH, antes de que comience la formación de Fe_3O_4 .

A pH 9 y -0.4 V disminuye la cantidad de Fe_3O_4 formada y no se detecta Fe^{2+} en la solución. En su lugar se forma α -FeOOH. A pH 13 y -0.4 V no es posible reducir la muestra.

Debido a la reacción [14] se produce un aumento del pH en los poros del herrumbre disminuyendo la velocidad de las reacciones [14] y [15] siendo la Fe_3O_4 la fase estable (13).

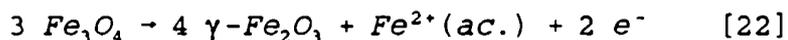
Las ecuaciones [16] y [17] pueden ser interpretadas desde un punto de vista cristalográfico en términos de un empaquetamiento compacto de iones O^{2-} , cuyos intersticios son ocupados por iones de Fe y protones relativamente móviles. Como se vio anteriormente, el γ -FeOOH tiene una estructura en capas. Dentro de cada capa existe un ccp de iones O^{2-} con los iones Fe^{3+}

ocupando los sitios octaédricos. La Fe_3O_4 también tiene una subred de iones O^{2-} con iones Fe^{2+} y Fe^{3+} ocupando huecos tetraédricos y octaédricos, y por lo tanto la conversión de γ - $FeOOH$ a Fe_3O_4 es posible. Durante la formación de Fe_3O_4 los iones Fe^{2+} deben moverse dentro de la red de γ - $FeOOH$ y ocupar huecos octaédricos y tetraédricos. Los protones deben salir de la red o ser transferidos desde un grupo OH al vecino, resultando una capa de magnetita hidratada. La alta movilidad de iones en la red de γ - $FeOOH$ es un hecho bien probado (34).

El α - $FeOOH$, por el contrario tiene una subred de O^{2-} hcp, la cual debería ser transformada en ccp para que pueda reducirse a Fe_3O_4 . La relativa estabilidad de la subred de O^{2-} asegura que el α - $FeOOH$ no toma parte en el proceso de reducción.

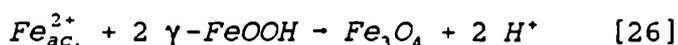
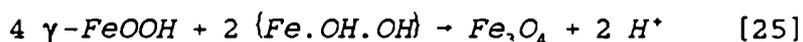
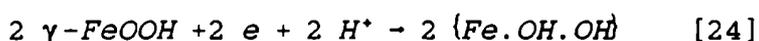
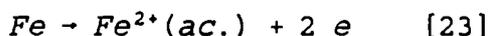
El proceso de formación de Fe_3O_4 es sensible a la concentración de Fe^{2+} en solución. En solución $2 \cdot 10^{-3}$ M y pH 6 la aparición de Fe_3O_4 ocurre a -0.3 V. Esto fue atribuido a una incorporación de Fe^{2+} en la red de Fe_3O_4 según la reacción [16]. Además se observó la formación de Fe_3O_4 al dejar en contacto γ - $FeOOH$ con una suspensión de $Fe(OH)_2$ a pH 8 - 9, verificándose simultáneamente una disminución en el potencial de reposo del sistema hasta aprox. -0.5 V, que corresponde a la zona de estabilidad de Fe_3O_4 (Fig. 3) (44).

Por mediciones magnéticas Stratmann comprobó que la Fe_3O_4 no se reoxida a γ - $FeOOH$, como suponía Evans (45 - 47) en su modelo de corrosión atmosférica. El producto de oxidación es γ - Fe_2O_3 , de propiedades cristalográficas similares a la Fe_3O_4 . Es posible la formación de cristales mixtos de Fe_3O_4 y γ - Fe_2O_3 (48). Si la subred de O^{2-} se mantiene durante la oxidación, $2/3$ de Fe^{2+} de Fe_3O_4 se oxidan a Fe^{3+} y $1/3$ dejan el cristal para mantener la electroneutralidad:



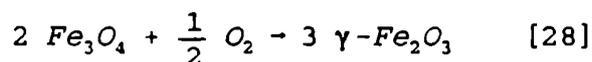
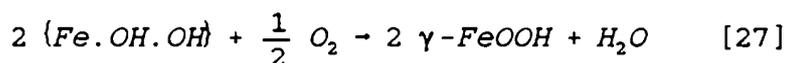
Sólo puede oxidarse aproximadamente el 35% de la Fe_3O_4 formada y la formación de γ - Fe_2O_3 por oxidación de Fe_3O_4 es reversible. Los resultados de Stratmann corrigen el modelo de Evans de la corrosión atmosférica, en la cual se alternan períodos en los que la muestra se encuentra en un ambiente

húmedo con aquéllos en los que existen condiciones de sequedad. Según el modelo de Evans, durante los períodos de humedad la disolución anódica del hierro provee electrones para la reducción de los óxidos de hierro (III) presentes en la capa que cubre el metal, formándose Fe_3O_4 . De acuerdo con los resultados expuestos este proceso puede representarse así:



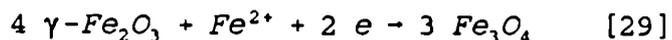
La contribución de la electrorreducción directa del O_2 sobre el hierro subyacente es despreciable en esta etapa debido a que éste debe difundir a través de la solución acuosa que llena los poros de la capa de óxido, y este proceso es muy lento. Solamente cuando todo el $\gamma\text{-FeOOH}$ es transformado la reducción de O_2 determina la velocidad de corrosión a la velocidad de difusión en el electrolito que cubre la muestra.

Durante los períodos secos, en cambio, el O_2 gaseoso puede penetrar fácilmente en la estructura porosa y reducirse, oxidando a la Fe_3O_4 formada en el período húmedo. Las reacciones que tienen lugar son:



En el ciclo siguiente el $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ puede reducirse nuevamente a Fe_3O_4 ; los electrones necesarios para este proceso son

aportados por la disolución anódica del hierro.



Por lo tanto el intermediario de Fe(II) y la Fe_3O_4 como especies reducidas y el $\gamma\text{-FeOOH}$ y el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como especies oxidadas son los constituyentes del ciclo de oxidación - reducción propuesto por Evans.

Los resultados de Stratmann fueron confirmados (49) utilizando espectroscopía Mößbauer. El producto de Fe(II) formado por reducción parcial de $\gamma\text{-FeOOH}$ puede identificarse como ' $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ', pues muestra un espectro Mößbauer similar. Sin embargo, esto no quiere decir que sea idéntico a $\text{Fe}(\text{OH})_2$. A $E < -0.2$ V el $\gamma\text{-FeOOH}$ es parcialmente reducido a ' $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ', el cual puede ser reoxidado fácilmente (por efecto del potencial o del O_2 del aire) a $\gamma\text{-FeOOH}$. A potenciales más negativos (-0.5 V) también el $\alpha\text{-FeOOH}$ es parcialmente reducido a ' $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ', el cual da $\alpha\text{-FeOOH}$ por reoxidación.

La formación de ' $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ' se interpreta como una reacción de estado sólido. Tanto el $\alpha\text{-FeOOH}$ como el $\gamma\text{-FeOOH}$ pueden ser reducidos mediante pasaje de Fe^{3+} a Fe^{2+} y por protonación simultánea de O^{2-} para dar HO^- . Durante la reducción y la oxidación solamente los H^+ deben moverse hacia adentro y hacia afuera del cristal. Müller y Stratmann (50) se demuestra que para un dado potencial de electrodo existe una actividad de equilibrio de Fe^{2+} dentro de la estructura de FeOOH . Entonces a un dado potencial los cristales de FeOOH se reducen hasta que se alcanza ese valor de equilibrio. La formación de Fe^{2+} es equivalente a la creación de sitios donores dentro del semiconductor FeOOH . Dependiendo del potencial la concentración de donores puede ser muy alta (hasta un 2 o 3%, que es la cantidad de Fe^{2+} que puede formarse para que la reoxidación sea reversible), elevando la conductividad eléctrica de los cristales. Esto hace posible que tengan lugar reacciones de transferencia electrónica en la interfase óxido/solución, acelerando la cinética de la reducción de oxígeno.

Los espectros Mößbauer confirmaron también la formación de Fe_3O_4 a potenciales de -0.3 V o -0.4 V dependiendo de la

concentración de Fe^{2+} en el electrolito a partir de $\gamma\text{-FeOOH}$ pero no a partir de $\alpha\text{-FeOOH}$. La estructura espinela puede ser cambiada entre un estado reducido ($\text{Fe}_{3-\delta_1}\text{O}_4$) y un estado oxidado ($\text{Fe}_{3-\delta_2}\text{O}_4$) con $\delta_1 \approx 0.03$ y $\delta_2 \approx 0.1 - 0.2$.

La $\gamma\text{-FeOOH}$ se transforma lentamente en $\alpha\text{-FeOOH}$ bien cristalizado, pero la velocidad de este proceso es muy lenta comparada con la de disolución y crecimiento de $\alpha\text{-FeOOH}$. La Fig. 4 resume las reacciones de transformación de fases mencionadas.

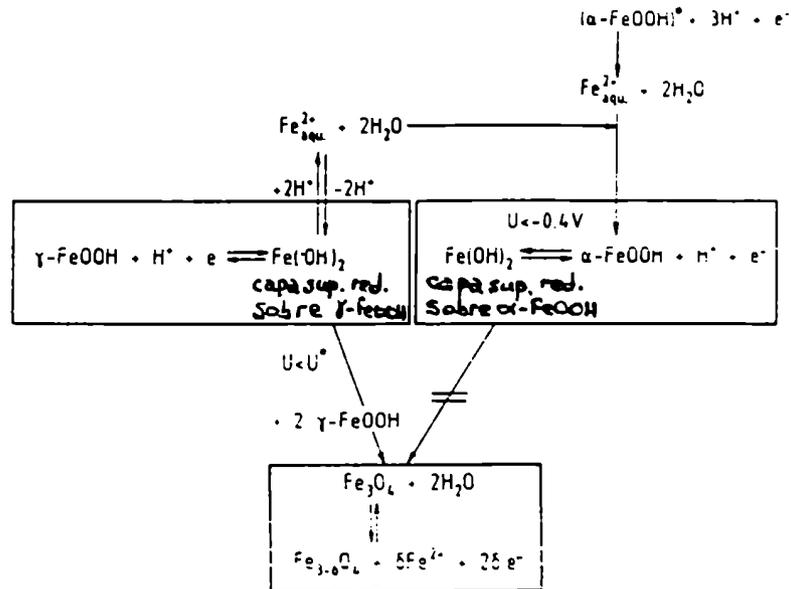


Figura 4. Esquema de las transformaciones de fase inducidas electroquímicamente en capas de herrumbre.

El potencial de electrodo determina el nivel de oxidación de los diferentes óxidos y oxhidróxidos de hierro presentes en las películas de herrumbre, tanto si este potencial se fija mediante un experimento electroquímico o si lo fija el O_2 en solución.

II.2 ELECTRODO DE OXIGENO

II.2.1 Termodinámica del Electrodo de Oxígeno.

Tarasevich et al. realizaron una amplia descripción de la electroquímica del oxígeno (51).

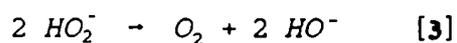
En la Tabla 1 (52) se listan los potenciales redox correspondientes a las principales reacciones de reducción de O_2 en soluciones acuosas ácidas y alcalinas a 25 °C.

Tabla 1

Reacción	E^0 / V
$O_2 + 4H^+ + 4e = H_2O$	1.229
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4HO^-$	0.401
$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0.695
$O_2 + 2H_2O + 2e = H_2O_2 + 2HO^-$	-0.133
$O_2 + H_2O + 2e = HO_2^- + HO^-$	-0.065
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1.763
$H_2O_2 + 2e = 2HO^-$	0.935
$HO_2^- + H_2O + 2e = 3HO^-$	0.867
$O_2 + e = O_2^-$	-0.284
$O_2 + H^+ + e = HO_2$	-0.053
$HO_2 + e = HO_2^-$	0.751
$HO_2 + H^+ + e = H_2O_2$	1.443
$O_2^- + H_2O + e = HO_2^- + HO^-$	0.155
$O_2^- + 2H_2O + 3e = 4HO^-$	0.629
$HO_2 + 3H^+ + 3e = 2H_2O$	1.656

Los valores de pK para la primera y segunda ionización de H_2O_2 son: $pK_1 = 11.69$ y $pK_2 = 20$ a 25°C (53), y por lo tanto en

electrolitos acuosos alcalinos a $\text{pH} > 12$ la especie predominante es HO_2^- . H_2O_2 y HO_2^- son inestables termodinámicamente tanto en electrolitos acuosos ácidos como alcalinos. Sin embargo en ausencia de impurezas la descomposición de H_2O_2 es muy lenta en solución acuosa, y la reacción de descomposición homogénea ocurre a través del mecanismo de dismutación redox:



fotoquímicamente o por radicales libres.

La estabilidad del peróxido resulta principalmente de la necesidad de una transferencia multielectrónica, con intermediarios inestables que requieren grandes incrementos en la energía libre y de la dificultad de la ruptura del enlace O-O. Esto último hace que la segunda reacción [2] sea extremadamente lenta.

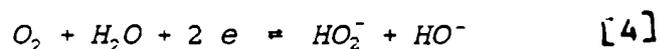
II.2.2 Potenciales a circuito abierto.

La reducción de O_2 por 4 electrones es muy irreversible. Por lo tanto, la verificación experimental del potencial reversible termodinámico de esta reacción se hace muy difícil. Las densidades de corriente de intercambio para las 2 primeras reacciones listadas en la Tabla 1 son $\sim 10^{-10} - 10^{-11}$ A/cm² de área real superficial sobre Pt y otros metales nobles a temperatura ambiente. Cualquier otra reacción paralela, aunque sea lenta o difícil de detectar puede competir con estas reacciones en establecer el potencial de reposo. El potencial de reposo termodinámico en medio ácido (H_2SO_4 0.05 M) fue medido por Bockris y Huq (54) luego de una cuidadosa purificación de la solución y tratamiento previo del electrodo. Similares resultados fueron obtenidos por Watanabe, Hoare y Tarasevich et al. (55 - 57).

Se han propuesto varias teorías para explicar la naturaleza

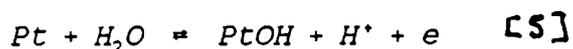
irreversible del potencial de reposo. Una de ellas considera que el potencial de reposo resulta del potencial de equilibrio de la reacción metal - óxido metálico (58, 59). Sin embargo esto contradice el hecho de que se han obtenido valores de potencial de reposo similares sobre distintos metales nobles, así como sobre Au y Pt prerreducidos. Otras teorías involucran el concepto de un potencial mixto, que resulta de dos o más reacciones de electrodo en estado estacionario (la reducción de O₂ por 4 electrones y alguna otra reacción). El resultado es una corriente neta nula y un potencial de reposo ubicado entre los potenciales de equilibrio de estas reacciones. Se han propuesto varias reacciones anódicas: oxidación de impurezas de la solución (principalmente materia orgánica) (54, 60), oxidación de H₂O₂ acumulada en la solución como resultado de la reducción de O₂ por 2 electrones, formación de óxidos superficiales y disolución anódica de Pt (61 - 63).

Otra teoría considera que la reducción de O₂ por 2 electrones



es la determinante del potencial. Se basa en el hecho experimental de que esta reacción es mucho más reversible que la reducción por 4 electrones sobre muchos electrodos, por ejemplo carbón. Por lo tanto, cuando una pequeña cantidad de H₂O₂ se acumula cerca de la superficie del electrodo debido a la reacción [4], el potencial queda determinado principalmente por el equilibrio O₂ / H₂O₂.

Una explicación ampliamente aceptada para el potencial de reposo sobre Pt involucra la formación de óxido superficial (PtOH) que, junto con la reacción de reducción por 4 electrones establecen un potencial mixto. La reacción anódica sería la formación de una capa de OH quimisorbida, formada según:





Sin embargo, a potenciales inferiores a 1.1 V estas reacciones son de adsorción (64) y resultan en un comportamiento capacitivo, no estacionario; se requiere por lo tanto un proceso adicional que actúe como sumidero de oxígeno adsorbido, para mantener la oxidación del Pt en estado estacionario. Hoare (65) y Schuldiner (66) propusieron la difusión de oxígeno en el seno del metal. También se ha propuesto la disolución anódica directa del Pt, o bien a través de intermediarios como PtOH o PtO.

II.2.3 Cinética de la electroreducción de O₂.

Si bien la reacción de electroreducción de O₂ ha sido ampliamente estudiada sobre una gran variedad de sustratos no se comprende completamente. Esto se debe a la complejidad de la reacción y a su irreversibilidad. El catalizador más estudiado y mejor conocido para esta reacción es el Pt. La reducción de O₂ sobre Pt a velocidades apreciables transcurre con un elevado sobrepotencial, es decir, para valores de potencial alejados del potencial de equilibrio de la cupla O₂/H₂O. Entonces, no es posible estudiar esta reacción en un intervalo de potencial en el que la cinética de la misma sea sensible a las reacciones directa e inversa. Los potenciales a los cuales tienen lugar las reacciones directa e inversa se encuentran tan separados que no puede asumirse que las propiedades de la superficie sobre la cual transcurre la reacción sean las mismas. Por ejemplo las superficies metálicas a potenciales elevados se encuentran cubiertas por una capa de óxido, mientras que a potenciales suficientemente catódicos existe el metal desnudo. Estas diferencias en las propiedades de la superficie afectan a la reacción de reducción de oxígeno dado su carácter electrocatalítico.

La actividad catalítica no solamente depende de la naturaleza del cátodo sino también de las propiedades del electrolito. En medio alcalino los catalizadores más efectivos

son Pt, Ag, Au y en menor medida carbón. En medio ácido el Pt ha sido durante mucho tiempo el catalizador más efectivo.

Sin embargo se buscan catalizadores más baratos, dada la importancia práctica de esta reacción, por ejemplo en las celdas de combustible. Se han investigado varios materiales diferentes a los metales nobles, como óxidos, nitruros, sulfuros, carburos, fosfuros, y complejos metálicos, pero en general carecen de estabilidad en medios ácidos ($\geq 85\%$ H_3PO_4) a temperaturas mayores que 150°C .

II.2.4 Interacción de la molécula de O_2 con superficies.

Para que la reacción de electroreducción de O_2 ocurra a velocidades apreciables debe existir una fuerte interacción entre la molécula de O_2 y la superficie del electrodo (67 - 71).

Existen tres modelos (68, 72-74) que explican distintos tipos de esta interacción, como puede verse en la Fig. 5:

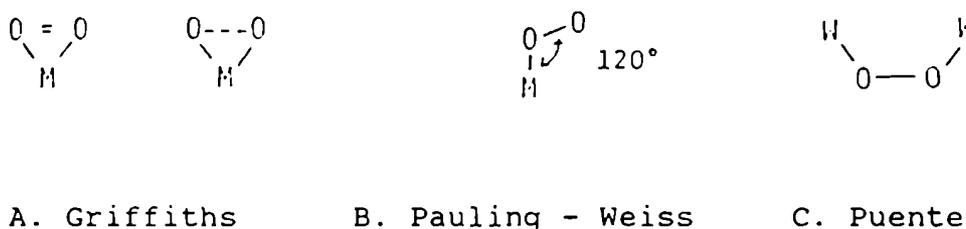


Figura 5. Modelos para la interacción de O_2 con un sustrato.

En el modelo de Griffiths la molécula de O_2 se adsorbe en posición lateral a través de la formación de un enlace σ entre un orbital molecular enlazante (ocupado) de la molécula de O_2 y un orbital d vacante del metal. Además puede formarse un enlace π con electrones d del átomo metálico y un orbital π^* antienlazante de la molécula de O_2 . Esta interacción electrónica conduce a una activación de la molécula de O_2 , debilitándose el enlace O-O (Fig. 6).



Figura 6. Interacción entre los orbitales moleculares π y π^* de O_2 con orbitales d de un metal en el Modelo de Griffiths.

Este tipo de interacción existe en los complejos de Vaska (75 - 84). Estos complejos son buenos catalizadores para la oxidación selectiva de olefinas cíclicas pero no tienen actividad catalítica para la electroreducción de O_2 .

La interacción del O_2 con los metales de transición es más probable que sea del tipo descrito por Pauling (86 - 95). En este modelo se forma un enlace σ por la transferencia de electrones en el orbital d_{z^2} al orbital molecular π^* antienlazante de la molécula de O_2 con posible retrodonación ($d \rightarrow \pi$) del O_2 al metal (Fig. 7).

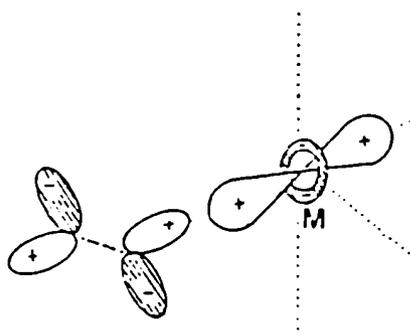


Figura 7. Interacción entre orbital molecular π^* de O_2 con el orbital d_{z^2} de un metal en el modelo de Pauling.

Este tipo de interacción produce una elongación y un debilitamiento del enlace O-O, con parcial transferencia de carga del metal a la molécula de O₂. En este caso el O₂ actúa como un ligando superoxo O₂⁻.

El modelo puente involucra interacciones electrónicas similares, pero en este caso la molécula de O₂ interacciona con dos centros metálicos simultáneamente. Este tipo de interacción se ha propuesto para superficies metálicas en donde las distancias entre los átomos metálicos son las adecuadas según los requerimientos geométricos impuestos por la necesidad de una coordinación a dos centros al mismo tiempo (68). Este tipo de interacción puede ocurrir también en complejos bimetalicos con anillos de macrociclos con adecuadas separaciones entre centros metálicos. Los caminos para la electroreducción de O₂ usando estos diferentes modelos de interacción, de acuerdo con Yeager, son los descritos en la Fig. 8.

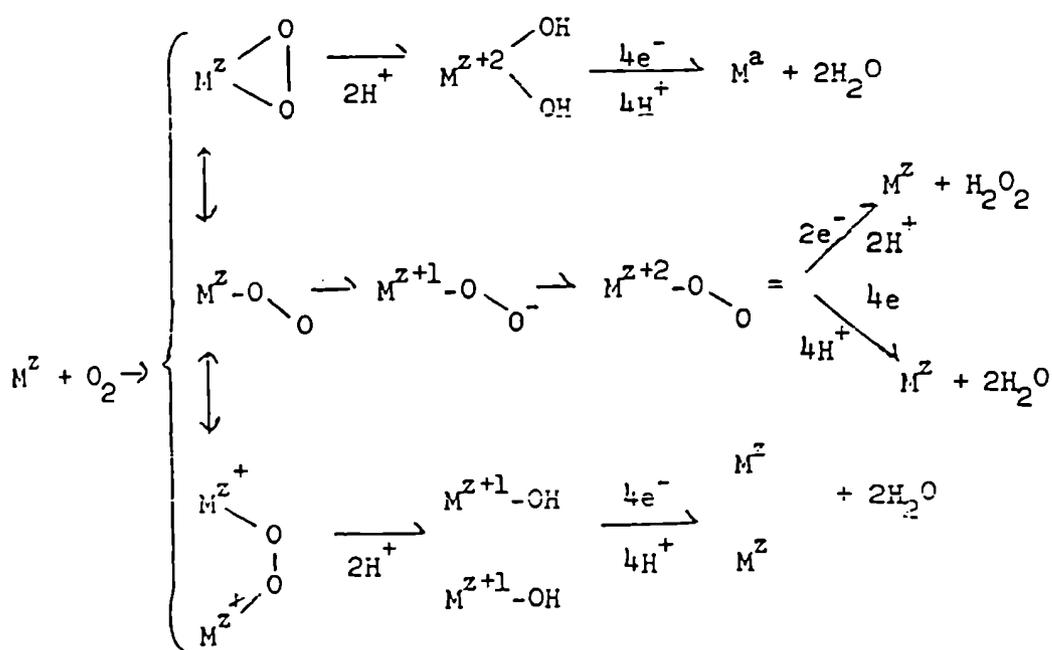
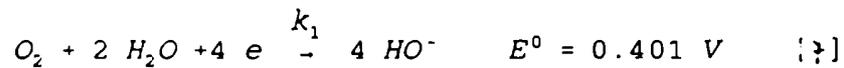


Figura 8. Caminos de reacción para la electroreducción de O₂ que emplean diferentes modelos para la interacción de O₂ con el sustrato.

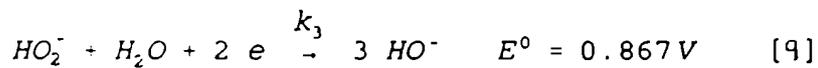
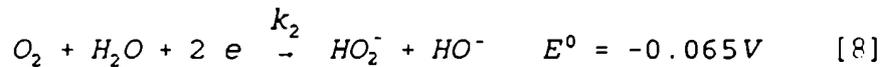
II.2.5 Esquema general de reacción.

La reducción catódica de O_2 y de H_2O_2 ha sido extensamente estudiada sobre metales nobles, carbón y varios óxidos eléctricamente conductores, usando diversas técnicas electroquímicas (96 - 98). En medio acuosos alcalino la reducción de O_2 sobre la superficie de un electrodo puede ocurrir a través de los dos caminos de reacción siguientes:

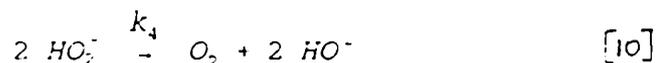
i) Directo, a través de la transferencia de 4 electrones:



ii) En serie, a través de dos pasos en los que se transfieren 2 electrones en cada uno, con la producción intermediaria de H_2O_2 :



Si ambos caminos de reacción son importantes la reacción ocurre a través de un mecanismo paralelo (secuencial y directo) (99). Debido a la irreversibilidad de las reacciones [7] - [9] las reacciones opuestas (cuyas constantes de velocidad son k_{-1} , k_{-2} y k_{-3}) pueden despreciarse en la mayoría de los estudios electroquímicos (100). Bajo ciertas condiciones puede tener lugar también la descomposición catalítica del peróxido sobre la superficie del electrodo (101, 102),



Srinivasan et al. (100) recopilaron un conjunto de mecanismos para la electroreducción de O_2 propuestos por diferentes autores. Además se incluyeron los tratamientos matemáticos que permiten obtener los valores de las constantes de velocidad a cada potencial a partir de resultados experimentales obtenidos con la técnica de electrodo rotatorio de disco - anillo. Es de particular importancia para el presente trabajo el mecanismo propuesto por Wroblowa et al. (103). Este mecanismo se presenta en la Fig. 9, y es posible determinar los valores de k_1 , k_2 , k_6 , k_3/k_5 y k_4/k_5 .

Las constantes de velocidad k_5 / k_6 se refieren a la desorción / adsorción de peróxido respectivamente sobre el electrodo. Los superíndices \underline{a} , \ast y \underline{b} denotan las especies (O_2 o HO_2^- adsorbidas sobre el electrodo, en el seno de la solución y cerca de la superficie del electrodo respectivamente).

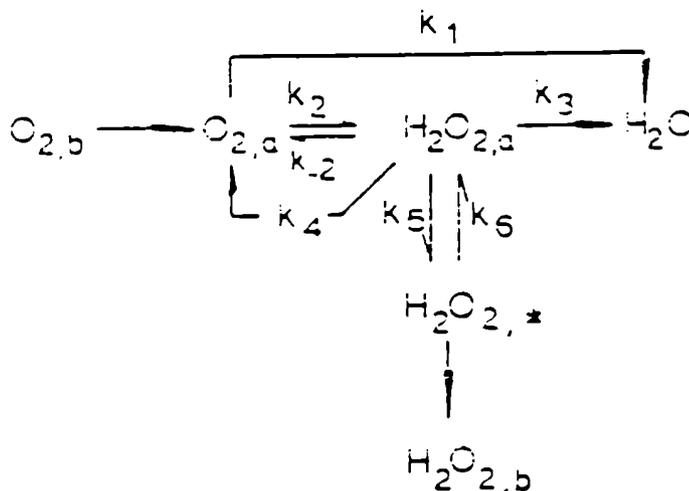


Figura 9. Mecanismo de Wroblowa (103) para la reducción de O_2 .

II.2.6 Reducción de oxígeno sobre óxidos metálicos.

Además de los constituyentes aniónicos normalmente presentes en la superficie de un óxido (HO^- y O^{2-}) los cuales son intermediarios naturales para la evolución y reducción de O_2 se han encontrado otras especies estables como O^- y O_2^- (104). Se ha sugerido que la no estequiometría en la superficie del óxido juega un papel importante en la evolución (105) y reducción de O_2 (106). Los óxidos metálicos son ampliamente usados como catalizadores en oxidaciones heterogéneas con O_2 molecular el cual interactúa con los cationes superficiales (104, 107). Los cationes de la superficie de los óxidos de metales de transición poseen orbitales d dirigidos hacia el electrolito. Sobre las superficies de ciertos óxidos ocurre la adsorción disociativa de O_2 con ruptura del enlace O-O; esta interacción evitaría la formación de peróxido en el electrodo óxido durante la reducción de O_2 .

Los óxidos metálicos pueden ser considerados cercanos al electrocatalizador de oxígeno ideal si las reacciones de evolución y reducción de O_2 ocurren con bajos sobrepotenciales, con mínima transformación redox superficial y buena estabilidad del óxido en el electrolito. Esto es muy importante en el desarrollo de electrodos bifuncionales de oxígeno. Cambios en la estequiometría de la superficie del óxido pueden hacer eficiente la catálisis de reducción y evolución de O_2 (98):



Los modelos de interacción de una molécula de O_2 con una superficie presentados anteriormente se aplican también a las superficies de los óxidos. El ajuste a alguno de esos modelos dependerá de la configuración electrónica de los cationes metálicos, factores geométricos (distancias entre cationes metálicos en la superficie), restricciones magnéticas, etc.

Presnov y Trunov (106, 108) propusieron un modelo detallado para la reacción de reducción de O_2 sobre electrodos de óxidos semiconductores basado en conceptos de química de coordinación e interacción local de los electrones d de cationes superficiales en el óxido con HO^- , H_2O y O_2 en solución, los cuales funcionan

como especiesceptoras. Se asume que la reacción de reducción de oxígeno tiene lugar en sitios activos asociados con cationes en la superficie del óxido en el estado de oxidación más alto. Estos cationes actúan como sitios de reducción donador - aceptor, con carácter aceptor con respecto al sólido por captura de electrones y propiedades electrónicas donoras con respecto a especies en solución. En la superficie se pierde la estructura de largo alcance presente en el seno del sólido, existiendo una coordinación de corto alcance por iones HO^- y moléculas de H_2O en tres posiciones octaédricas. Un HO^- puede compensar el exceso de carga sobre un catión M^{2+} con 2 moléculas de H_2O coordinadas; en los sitios M^{3+} , en cambio, luego de la coordinación de un HO^- aún permanece un exceso de $+1/2$ de carga. El campo cristalino asimétrico de la superficie produce estados electrónicos superficiales por efecto Jahn - Teller. Estos estados superficiales pueden capturar electrones del seno del óxido para formar estados catiónicos excitados $[\text{M}^{3+} + e]$, permitiendo la coordinación de moléculas de H_2O dada su afinidad electrónica. Simultáneamente, las vacancias de oxígeno superficiales proveen sitios para la adsorción de especies oxigenadas, como HO^- , H_2O y O_2 . La interacción de la molécula de O_2 con los cationes de la superficie del óxido puede visualizarse como una sustitución de moléculas de H_2O en la esfera de coordinación de cationes superficiales M^{3+} por O_2 . Esta molécula resulta polarizada por efecto del catión, y sufre transferencia electrónica a un orbital π^* . Según este modelo, el segundo electrón transferido a una molécula de oxígeno adsorbida forma ion HO_2^- , el cual puede seguir dos caminos:

i) Desorción, debido al exceso de carga negativa sobre el sitio catiónico, si está coordinado a un catión superficial a través de un átomo de O solamente. Este camino conduciría a peróxido en solución.

ii) Si el oxígeno está coordinado al catión de la superficie como un ligando bidentado con los 2 átomos de oxígeno sustituyendo a 2 moléculas de H_2O adyacentes, puede ocurrir la reducción por 4 electrones a HO^- con desorción posterior, y sin la generación de peróxido en solución.

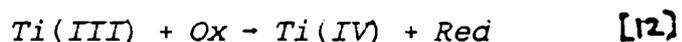
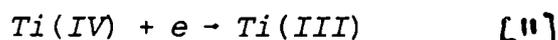
El modelo de Presnov y Trunov está basado en la teoría del

estado de transición y en ideas modernas de transferencia electrónica en electrodos, y permite un cálculo cuantitativo de la velocidad de reducción de O₂ a partir de:

- i) Propiedades electrofísicas y estructurales de la superficie del óxido.
- ii) Estructura eletrónica de los cationes metálicos de transición.
- iii) Química de coordinación de la superficie del óxido.
- iv) Interacciones ion - dipolo y dipolo - dipolo en la interfase óxido - electrolito.

Este modelo resultó exitoso en la predicción de la electrocatálisis de óxidos de Co y de óxidos con estructura espinela.

Pletcher et al. (109) estudiaron la reducción de O₂ y de hexacianoferrato (III) sobre TiO₂ en medio alcalino. La reducción de Fe(CN)₆³⁻ no ocurre hasta -0.6 V. A potenciales más negativos se alcanzan corrientes difusionales. La oxidación de Fe(CN)₆⁴⁻ está muy limitada y ocurre a potenciales mayores que 0.23 V. La reducción de O₂, H₂O₂ y Fe(CN)₆³⁻ (Ox) se esquematiza mediante las reacciones:



y el orden de reactividad es: Fe(CN)₆³⁻ >> H₂O₂ > O₂.

Razina (110) estudió la reducción de O₂ sobre Fe₃O₄ en KOH 0.1 M, encontrando que la cinética de la reacción depende de la extensión de la oxidación, con una densidad de corriente de intercambio mayor para superficies reducidas.

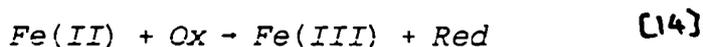
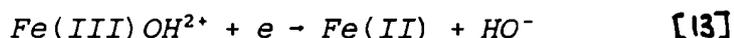
Danzfus y Stimming (111) estudiaron la reducción de O₂ sobre óxidos de Fe(III)-Ti(IV) (Fe_xTi_{1-x}O_{2-0.5x}). La reducción de O₂ solamente es apreciable para x ≤ 0.1, es decir, casi TiO₂ puro.

Kamalova y Razina (112) investigaron la reducción de O₂ sobre ferrita de níquel (Ni²⁺Fe_{2-2δ}³⁺Fe_{2δ}²⁺O_{4-δ}²⁻). Se observó que la presencia de NiO aumenta la conductividad, así como la velocidad de reducción de O₂, con una pendiente de Tafel de 140 mV /

década.

La reducción de O_2 sobre Fe pasivo fue estudiada por Bockris y Jovanicevic (113, 114), en medio neutro, y por Calvo y Schiffrin en medio alcalino. En medio neutro el óxido es soluble. Se observó que la reacción transcurre por 2 electrones, con la adsorción de O_2 como etapa limitante de la velocidad, y dos pendientes de Tafel. En medio alcalino se propuso la adsorción de una especie μ - peroxo bajo condiciones de Temkin que explica el orden $1/2$ en O_2 observado. Se observó un orden -1 respecto de HO^- y se interpretó en términos de las propiedades ácido - base del óxido. La forma de los gráficos de Tafel obtenidos por Calvo y Schiffrin es similar a la obtenida por Mc. Alpine y Fredlein para α - Fe_2O_3 dopada con TiO_2 (115) y se debería a la competencia de la disproporcionación de peróxido adsorbido con el mecanismo electroquímico de reducción de peróxido. La primera reacción fija una corriente límite de $18 \mu A/cm^2$ en NaOH 1 M.

Se puntualizó la importancia del Fe(II) en la reducción electroquímica de peróxido, así como de O_2 y IO_4^- , a través de los procesos:



donde Ox = O_2 , H_2O_2 , IO_4^- .

Stimming y Schultze (116) estudiaron también la reducción y la evolución de oxígeno para varios espesores de γ -FeOOH en soluciones donde el Fe^{2+} es soluble. La reducción de oxígeno se ve retardada por la presencia del γ -FeOOH respecto de su comportamiento sobre Au y comienza a aproximadamente 0 V, a pH 7.2, donde comienza la reducción del óxido. Los autores estudiaron esta reacción mediante un barrido de potencial a 50 mV/s, lo cual no permite que se alcance un estado estacionario a cada potencial, y la corriente resultante es la suma de $i_{O_2} + i_{red. \text{ óxido}}$. Además existe el inconveniente de que el espesor del óxido cambia sustancialmente a medida que se reduce dada la alta

solubilidad del Fe(II) al pH de 7,2 al cual se efectuó la reducción. Para películas muy delgadas (2.8 nm) ocurre disolución total durante el barrido de potencial y el proceso observado es la reducción de O₂ sobre Au. No obstante puede concluirse que la reducción de oxígeno se incrementa fuertemente con el incremento del sobrepotencial catódico (pendiente de Tafel = 60 - 300 mV) y con la disminución del espesor del óxido. La evolución de O₂ (que ocurre a potenciales mayores que 1.5 V, en cambio, también se incrementa con el sobrepotencial pero muestra poca dependencia con el espesor de la película. Esto indica que la evolución anódica de O₂ ocurre sobre la superficie interna del γ -FeOOH y no es influenciada por la barrera difusional (capa externa).

Las moléculas de O₂ son más chicas que los iones Fe(CN)₆⁴⁻ y pueden difundir a través de la capa externa. La reducción de oxígeno, sin embargo se ve inhibida por la capa de γ -FeOOH. Dado que la transferencia electrónica catódica en un film semiconductor de tipo - n debería acelerarse a potenciales más bajos, la inhibición de la reducción de oxígeno no puede entenderse sobre la base de un proceso electrónico. Los autores asumen que la adsorción de oxígeno u otro intermediario de la reducción de oxígeno es tan débil sobre γ -FeOOH que la reacción ocurre sólo con un aumento del sobrepotencial catódico. Sin embargo, debe notarse que la reducción de oxígeno comienza a sobrepotenciales donde se reduce el γ -FeOOH, lo cual sugiere la necesidad de la presencia de Fe(II) para catalizar la reducción de oxígeno, como fue encontrado en Fe pasivo por Calvo - Schiffrin (114).

II.3 Referencias.

1. Iron Oxides in the Laboratory, U. Schwertmann, R. M. Cornell.
2. T. Misawa, K. Hashimoto y S. Shimodaira, Corros. Sci, 14, 131 (1974).
3. A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 4th. edn., p. 456 - 528. Oxford (1975).
4. E. J. W. Verwey, Z. für Kristallographie 91, (1935) 65.
5. E. J. W. Verwey, P. W. Haayman y F. C. Romeijn, J. Chem. Phys., 1947, 15, 181.
6. D. Adler, Solid State Physics, 1968, 21, 4
7. J. R. Cullen y E. Callen, J. Appl. Phys., 1970, 41, 879.
8. K. Yosida y M. Tachiki, Prog. Theor. Phys., 1957, 17, 331.
9. T. C. Mason, H. K. Bowen, J. Amer. Ceramic Soc., 64, (1981), 237.
10. A. Gedikoğlu, Scripta metallurgica, Vol.17, pp. 45-48, 193, Pergamon Press Ltd.
11. W. Meisel, J. de Phisique C1, 63 (1980).
12. K. Wandelt, "Photoemision studies of adsorbed oxygen and oxide layers", Surface Science reports, Vol. 2, (1), (1982), p. 70.
13. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution, Pergamon Press. 1966.
14. P. J. Anderson, Activity, 111 (1957) 67.
15. S. A. Ahmed and D. Maksimov. Can. J. Chem., 46 (1968) 3481.
16. P. D. Allen, N. A. Hampson, J. F. Tyson and G. J. Bignold, Surface Technology, 9 (1979) 395 - 400.
17. P. D. Allen, N. A. Hampson, G. J. Bignold, J. Electroanal. Chem. 99 (1979) 299.
18. S. Haruyama and K. Masameva, Corros. Sci., 18 (1978) 263.
19. H. J. Engell, Z. Phys. Chem., 7, 158 (1956).
20. D. A. Vermilyea, J. Electrochem. Soc., 113 (1966) 1067.
21. Allen, Hampson, Bignold, J. Electroanal. Chem., 111 (1980) 223-233.
22. P. D. Allen, G. J. Bignold y N. A. Hampson, J.

- Electroanal. Chem., 112 (1980) 239.
23. A. M. Sukhotin, E. A. Gankin, and A. I. Khentov, *Zashchita Metallov*, Vol. 11, No. 2, pp. 165 - 169, March - April, 1975.
 24. M. Prazak and V. Prazak, in: *Czechoslovakian Chemical Studies (in Russian)*, Vol. 21, No. 1 (1956), p. 73.
 25. D. C. Mancey, J. Lipkowski, D. W. Shoesmith, 41ra. Reunión del ISE, Praga, Checoslovaquia, Proceedings I. MO - 131 (1990).
 26. J. H. Kennedy y K. W. Frese, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 125, No. 5 (1978), p. 723.
 27. R. A. Fredlein y A. J. Bard *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 126, No. 11, (1979), p. 1892.
 28. V. Markovac y M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 678 (1967).
 29. K. Hashimoto y M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 37 (1974).
 30. J. L. Leibenguth y M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 987 (1972).
 31. U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 136 (1982) 345.
 32. E. Posnjak y H. E. Merwin, *Am. J. Sci.*, 47, 311 (1919).
 33. M. Nagayama y S. Kawamura, *Electrochim. Acta*, 12 (1967) 1109.
 34. M. M. Lohrengel, P.K. Richter y J. W. Schultze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 83 (1979) 490.
 35. R. Babic y B. Lovrecek, *Elektrokhimiya*, 15 (1979) 16)
 36. A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods"; Wiley, 1980.
 37. J. W. Schultze, S. Mohr y M. M. Lohrengel, *J. Electroanal. Chem.* 154 (1983) 57.
 38. N. Sato, K. Kudo y T. Noda, *Corrosion Sci.*, 10,785 (1970).
 39. M. Stratmann, K. Bohnenkamp y H. J. Engell, *Corrosion Sci.*, Vol. 23, No. 9, pp. 969 - 985, (1983).
 40. U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 136 (1982) 345.
 41. J. W. Schultze y U. Stimming, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 98 (1975) 285.
 42. U. Stimming y J. W. Schultze, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 859.

43. A.M.T. Olmedo, R. Pereiro, D.J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 74, (1976), 19.
44. M. Stratmann, Tesis doctoral, Universidad de Dusseldorf, 1982.
45. U. R. Evans, *Trans. Inst. Metal Finish.* 37, 1 (1960).
46. U. R. Evans, *Nature, Lond.* 206, 980 (1965).
47. U. R. Evans y R. A. Taylor, *Corros. Sci.* 12, 227 (1972).
48. G. Haegg, *Z. Phys. Chem.* B29, 95 (1935).
49. M. Stratmann and K. Hoffmann, *Corrosion Science*, vol.29, No. 11/12, pp. 1329-1352, 1989.
50. M. Stratmann, J. Müller, a publicar.
51. M. R. Tarasevich, A. Sadkowsi y E. Yeager, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 7, Cap. 6, p. 301 - 398.
52. J. P. Hoare, en "The Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol. 2, A. J. Bard, ed. Marcel Dekker, New York (1974), p. 220.
53. T. Joyner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 77, 103 (1912).
54. J. O'M. Bockris y A. K. M. S. Huq, *Proc. R. Soc., London Ser. A* 237, 277 (1956).
55. N. Watanabe y M. A. V. Devanathan, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 615 (1964).
56. J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.* 110, 1019 (1963).
57. R. Kh. Burshtein, M. R. Tarasevich y V. A. Bogdsanovskaya, *Elektrokhimiya* 8, 1542 (1972).
58. J. P. Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen*, Interscience, New York (1968).
59. R. Lorenz y M. Hauser, *Z. Anorg. Allgem Chem.* 51, 81 (1906).
60. H. Wroblowa, M. L. B. Rao, A. Demjanovich y J. O'M Bockris, *J. Electroanal. Chem.* 15, 139 (1967).
61. D. A. J. Rand y R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, 35, 209 (1972).
62. P. Bindra, S. Clouser y E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 126, 1631 (1979).
63. E. I. Khrushcheva, V. S. Bagotskii y N. A. Shumilova, *Elektrokhimiya* 16, 743 (1980).
64. H. Angerstein Kozłowska, B. E. Conway y W. A. Sharp, *J. Electroanal. Chem.* 43, 9 (1973).

- 18, 19 (1973).
67. I. Morcos y E. Yeager, *Electrochim Acta*, 15, 953 (1970).
 68. E. Yeager, "Mechanisms of Electrochemical Reactions on Non-Metallic Surfaces", en *Electrocatalysis on Non-Metallic Surfaces*, NBS Special Publication 455, (1976), pp. 203-219.
 69. E. Yeager, "Recent Advances in the Understanding of Electrocatalysis and its Relation to the Surface Chemistry", en *Proc. Symp. on Electrode Materials and Processes for Energy Converting and Storage*, The Electrochemical Society, Princeton N. J. (1977) pp. 149-177.
 70. R. Sen, J. Zagal y E. Yeager, *Inorg. Chem.*, 16 3379 (1977).
 71. J. Zagal, R. Sen y E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, 16, 517 (1977).
 72. J. S. Griffiths, *Proc. Roy. Soc. (A)* 235, 73 (1956).
 73. J. J. Weiss, *Nature*, 202, 83 (1964).
 74. L. Pauling, *Nature*, 203, 182 (1964).
 75. N. W. Terry, E.L. Amma y L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 653 (1972).
 76. L. Vaska, L. C. Chen y W. V. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6671 (1971).
 77. J. A. McGinnety, N. C. Payne y J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6301 (1969).
 78. S. J. La Plaka y J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2581 (1965).
 79. J. A. McGinnety, R. J. Doedens y J. A. Ibers, *Science*, 155, 709 (1967).
 80. M. S. Weininger, I. F. Taylor, y E. L. Amma, *Chem. Comm.*, 1172 (1971).
 81. T. Kashtwagi, M. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takahashi y N. Hagihara, *Chem. Comm.*, 763 (1969).
 82. P. T. Cheng, C. D. Cook, S. C. Nyburg y K. Y. Wan, *Canad. J. Chem.*, 49, 3372 (1971).
 83. L. Vaska, *Science* 140, 809 (1963).
 84. J. McGinnety, R. Doedens y J. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3511 (1966).
 85. J. Collman, M. Kubola J. Hosking, *ibid.* 89, 4809 (1967).

86. J. D. Dunitz y L. Orgel, *J. Chem. Soc.*, 2594 (1953).
87. B. Hoffman, D. Diemente y F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 61 (1970).
88. D. M. Mingos, *Nature*, 230, 154 (1971).
89. G. Henrici-Olivé, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 13, 29 (1974).
90. E. I. Ochiai, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 3375 (1974).
91. J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang y W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1427 (1975).
92. A. V. Satvitskii y V. I. Nelyubin, *Russ. Chem. Rev.*, 44, 110 (1975).
93. F. Basolo, B. M. Hoffman y J. A. Ibers, *Accounts of Chem. Research*, 8, 384 (1975).
94. G. McLendon y A. E. Martell, *Coord. Chem. Reviews*, 19, 1 (1976).
95. L. Vaska, *Accounts of Chem. Research*, 9, 175, (1976).
96. J. O'M Bockris y S. Srinivasan, *Electrode Reactions of Oxygen*. Chapter 8 in *Fuel Cells: Their Electrochemistry* (McGraw - Hill, New York) 1969, 412 - 468.
97. E. Yeager, *Electrocatalysis for O₂ Reduction*. *Electrochimica Acta*, 29, (1984), 1527 - 1537.
98. E. J. M. O'Sullivan y E. J. Calvo, *Reactions at Metal Oxide Electrodes*. Chapter 3 in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 27, *Electrode Kinetics: Reactions*, ed. por R. G. Compton (Elsevier Science, Amsterdam) 1987, 1927 - 1930.
99. P. K. Adanuvor y R. E. White, *Simulation of the Polarization Curves for Oxygen Reduction at a Rotating Disk Electrode*. *Journal of the Electrochemical Society*, 134, (1987), 1093 - 1098.
100. K. L. Hsueh. D. T. Chin y S. Srinivasan, *Electrode Kinetics of Oxygen Reduction: A Theoretical and Experimental Analysis of the Rotating Ring-Disc Electrode Method*. *J. Electroanal. Chem.*, 153, (1983), 79-95.
101. R. R. Adzic, N. M. Markovic y V. B. Vesovic, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 165, (1984), 105 - 120.

102. R. R. Adzic, N. M. Markovic y V. B. Vesovic, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 165 (1984), 121-133.
103. H. S. Wroblowa, Y. C. Pan y G. Razumney, *J. Electroanal. Chem.*, 69 (1976) 195.
104. A. Bielanski y J. Haber, *Catal Rev.-Sci. Eng.*, 1979, p.1.
105. S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 125.
106. V. A. Presnov y M. Trunov, *Elektrokhimiya*, 1 (1975) 71.
107. A. Cimino y S. Carra, *Ref.3, Parte A*, p. 97.
108. V. A. Presnov y A. M. Trunov, *Elektrokhimiya*, 11 (1975) 77.
109. V. B. Baez, J. E. Graves y D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 340 (1992), 273 - 286.
110. N. F. Razina, *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser Khim.*, 1 (1980) 75 (*Chem. Abstr.*, 92:171439d).
111. B. Danzfus y U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* (1984), 89.
112. A. Kamalova y N. F. Razina, *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser Khim.* 28 (1978) 4, p. 30.
113. J. Bockris y V. Jovanicevic, *Electrochem. Soc.*, 133 (1986), 1797.
114. E. J. Calvo, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 243 (1988) 171-185.
115. N. S. Mc Alpine, R. A. Fredlein, *Aust. J. Chem.*, 36 (1983), 11.
116. Stimming, *Schultze, J. Electroanal. Chem.*, 136 (1982) 345, *J. Electroanal. Chem.*, 154 (1983) 57.

CAPITULO III
METODOS EXPERIMENTALES

III.1 Preparacion de los Electrodos

En este trabajo se empleó Fe_3O_4 de dos orígenes:

a) Fe_3O_4 sintética, preparada por oxidación controlada de Fe^{2+} ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) por KNO_3 en solución acuosa de $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ a 96°C durante 16 horas (1,2). Este producto fue caracterizado por difracción de Rayos - X, encontrándose que son cristales cúbicos y placas de un tamaño aproximado de $0.5 \mu\text{m}$. La muestra de Fe_3O_4 sintética fue facilitada por el Dr. A. Regazzoni.

b) Fe_3O_4 geológica (Argentina), provista por el Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias exactas y Naturales (U. B. A.).

Se utilizaron un electrodo rotatorio de disco de Fe_3O_4 geológica, 2 electrodos rotatorios de disco - anillo (uno de Fe_3O_4 geológica y el otro de Fe_3O_4 sintética) y un electrodo rotatorio de disco de Au.

Los electrodos rotatorios de disco se construyeron soldando un disco (de Ti para la construcción del electrodo de Fe_3O_4 geológica y de Au para el electrodo de este último material) de 5 mm de diámetro y 2 de espesor sobre la cara externa de un cuerpo cilíndrico de bronce, con rosca del lado interno. Para los electrodos de Fe_3O_4 se eligió Ti pues es un material poco activo para la reducción de oxígeno. Para el electrodo de Fe_3O_4 geológica se cortó un disco de unos 5 mm de diámetro y 3 mm de espesor y se pegó sobre la base de Ti con epoxi conductor. Luego se sumergió todo en resina epoxi (Araldite, Ciba Geigy) dejando libre la rosca y una vez seco, se modeló mecánicamente dándole forma de cilindro de unos 2 cm de alto por 1,5 cm de ancho de manera que la superficie de Fe_3O_4 (o Ti) quede a unos 2 mm de una de las caras y en el centro de la misma, y la otra perforada para dejar libre la rosca, también en el centro.

Los electrodos rotatorios de disco - anillo se construyeron de la manera siguiente: un anillo de Au de aproximadamente 3 mm

soldó sobre el borde de una pieza cilíndrica de bronce perforada en su centro. Todo fue sumergido en resina epoxi y una vez seco se modeló mecánicamente a forma cilíndrica de unos 3 cm de alto y 1,5 cm de diámetro. Se perforó en su centro, con un diámetro ligeramente mayor que el del disco, de manera que quede una pared muy delgada de epoxi junto a la cara interna del anillo. Luego se montó un disco de Ti sobre otra pieza cilíndrica de bronce, la cual se insertó en la primera, sellándola con resina epoxi. Ambas piezas de bronce proveen los contactos para el disco y el anillo respectivamente. Para Fe_3O_4 geológica, al igual que en el caso del electrodo de disco, se pegó un disco de Fe_3O_4 sobre la base de Ti antes de insertarlo en el montaje del anillo.

Para el electrodo de Fe_3O_4 sintética se procedió igual, salvo que en este caso se pulió la superficie hasta 0.5 mm antes de dejar libre el disco de Ti, y se hizo una cavidad central de 0.5 mm de manera de dejar la superficie del Ti descubierta pero 0.5 mm por debajo de la superficie del portaelectrodo. Dicha cavidad se llenó con una pasta de polvo de Fe_3O_4 mezclada con 5% de PVC de alto peso molecular (270000 g/mol) disuelto en THF. Una vez seco se plastificó con una gota de solución de PVC en CH_2Cl_2 5% para rellenar los poros.

Todos los electrodos se pulieron con papel esmeril No. 600 y luego con No. 1200 hasta llegar a la superficie (de Fe_3O_4 o de Au) y luego se continuó puliendo con alúmina 0.3 y 0.05 μm . Para asegurar que la superficie pulida sea perpendicular al cuerpo del cilindro se empleó un dispositivo de Teflon consistente en una base plana de unos 4 cm de diámetro y 2 cm de alto, con un agujero en su centro del diámetro igual al del portaelectrodo cilíndrico. Para facilitar la eliminación de las partículas de alúmina, luego de cada pulido se sometieron los electrodos a sonicación durante 5 min.

En la Tabla 1 se indican los valores de los radios de disco (r_1) y, para los electrodos de disco - anillo figuran además los valores de los radios interno (r_2) y externo (r_3) del anillo para los diferentes electrodos utilizados. En el caso de los electrodos de disco - anillo se tabularon además los valores de los parámetros N_0 y β calculados según la teoría de Alberly (3), que responden a las ecuaciones siguientes:

$$\alpha = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 - 1 \quad \beta = \left(\frac{r_3}{r_1}\right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3$$

$$N_0 = 1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \beta^{2/3} [1 - F(\alpha)] - (1 + \alpha + \beta)^{2/3} [1 - F\left(\frac{\alpha}{\beta} \cdot (1 + \alpha + \beta)\right)]$$

donde

$$F(\theta) = \frac{3^{1/2}}{4\pi} \ln\left(\frac{(1 + \theta^{1/3})^3}{1 + \theta}\right) + \frac{3}{2\pi} \cdot \arctan\left(\frac{2\theta^{1/3} - 1}{3^{1/2}}\right) + \frac{1}{4}$$

la función $F(\theta)$ ha sido calculada para distintos valores de θ . Una tabla de los valores de F se encuentra en la referencia (3).

Tabla 1

Electrodo	r_1 / cm	r_2 / cm	r_3 / cm	N_0	β
Disco Fe_3O_4 geol.	0.290				
Disco Au	0.251				
Disco Fe_3O_4 geol. Anillo Au	0.235	0.259	0.338	0.395	1.637
Disco Fe_3O_4 sintética Anillo Au	0.251	0.257	0.285	0.236	1.413

Se registró la voltametría del anillo de Au en solución de NaOH 1 M para descartar problemas de contaminación del electrodo de Au que pudieran haberse originado durante su preparación, observándose el voltagrama típico del Au en ese electrolito.

Los electrodos de $\gamma\text{-FeOOH}$ se construyeron sobre un sustrato inerte (Au) depositando el óxido formado por oxidación potenciostática a 0.7 V vs. ENH a partir de una solución de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ aproximadamente 20 mM a pH 8,4 (4). El crecimiento del óxido se hizo por carga controlada de 2 mC empleando una computadora para adquisición y procesamiento de los datos, la cual integra la carga que circula e indica el instante en el que se alcanza la carga deseada desconectando el circuito. El

programa de adquisición y procesamiento así como los otros indicados en este capítulo fueron diseñados en el laboratorio.

Para los electrodos de Fe_3O_4 sintética, es necesario que haya buen contacto y baja resistencia eléctrica. Se prefirió utilizar polvo de Fe_3O_4 de composición y morfología bien definidas, evitando el sinterizado a altas temperaturas, pues pueden producirse fenómenos de separación de fases (5).

En las Figs. 1a y 1b se observan los espectros Mößbauer de las muestras de Fe_3O_4 geológica y sintética respectivamente. El espectro Mößbauer de la Fe_3O_4 consiste en la superposición de dos subespectros consistentes cada uno de ellos en un sexteto. La relación de intensidades de ambos subespectros es $3/2$ para Fe_3O_4 pura. Esta relación es igual a la relación entre el número de iones Fe(III) en sitios tetraédricos y el número de iones Fe(III) y Fe(II) en sitios octaédricos. El apartamiento del valor $3/2$ hacia valores mayores para la relación de intensidades se debe al efecto de la oxidación, debido a que los iones Fe(II) octaédricos se transforman en Fe(III) octaédricos. El espectro Mößbauer de la muestra de Fe_3O_4 geológica muestra que en ésta existe un 32.8 % de sitios tetraédricos y un 67.2 % de sitios octaédricos, lo cual indica que se trata de Fe_3O_4 casi estequiométrica. Para la muestra sintética, en cambio, existe un 42.4 % de sitios tetraédricos y un 57.6 % de sitios octaédricos. De esto se concluye que la muestra sintética presenta un grado de oxidación superficial mayor que la geológica, es decir, la Fe_3O_4 sintética responde a la fórmula $\text{Fe}_{3.6}\text{O}_4$ (6) lo cual podría explicar la alta resistencia de contacto entre partículas de Fe_3O_4 sintética (ver más adelante).

El estudio Mößbauer in situ de cristales de Fe_3O_4 de gran área (cristales cúbicos con un tamaño promedio de $0.5 \mu\text{m}$) en contacto con soluciones alcalinas no mostró cambios apreciables en la relación de sitios tetraédricos a octaédricos para diferentes potenciales aplicados dentro de la sensibilidad del método; se ha estimado que los cambios en los sitios tetraédricos y octaédricos deben estar confinados a una capa superficial más delgada que aproximadamente 5 nm.

La espectroscopía Mößbauer de la muestra de Fe_3O_4 sintética reveló que la misma contiene un 4.7 % de $\gamma\text{-FeOOH}$ (Fig. 1b), la

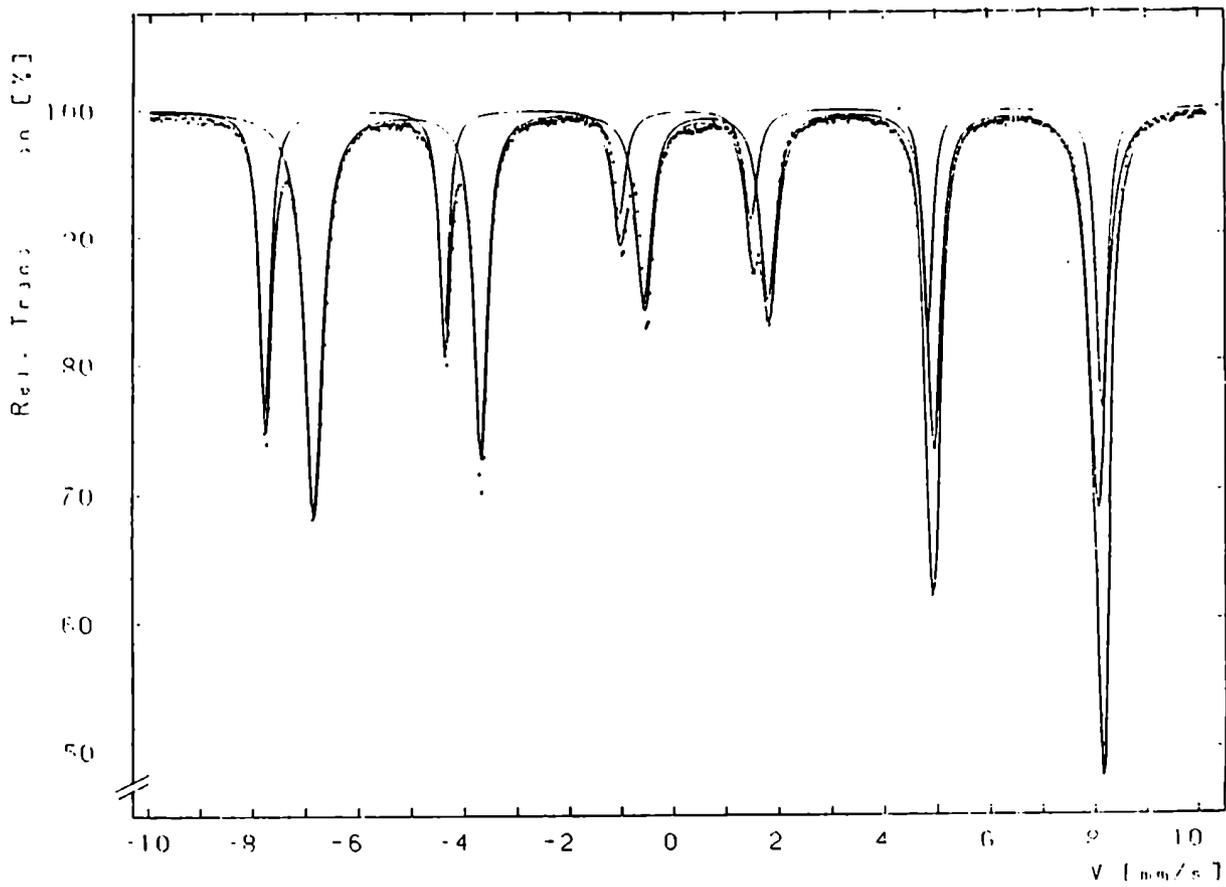


Figura 1a. Espectro Mößbauer de la muestra de Fe_3O_4 geológica.

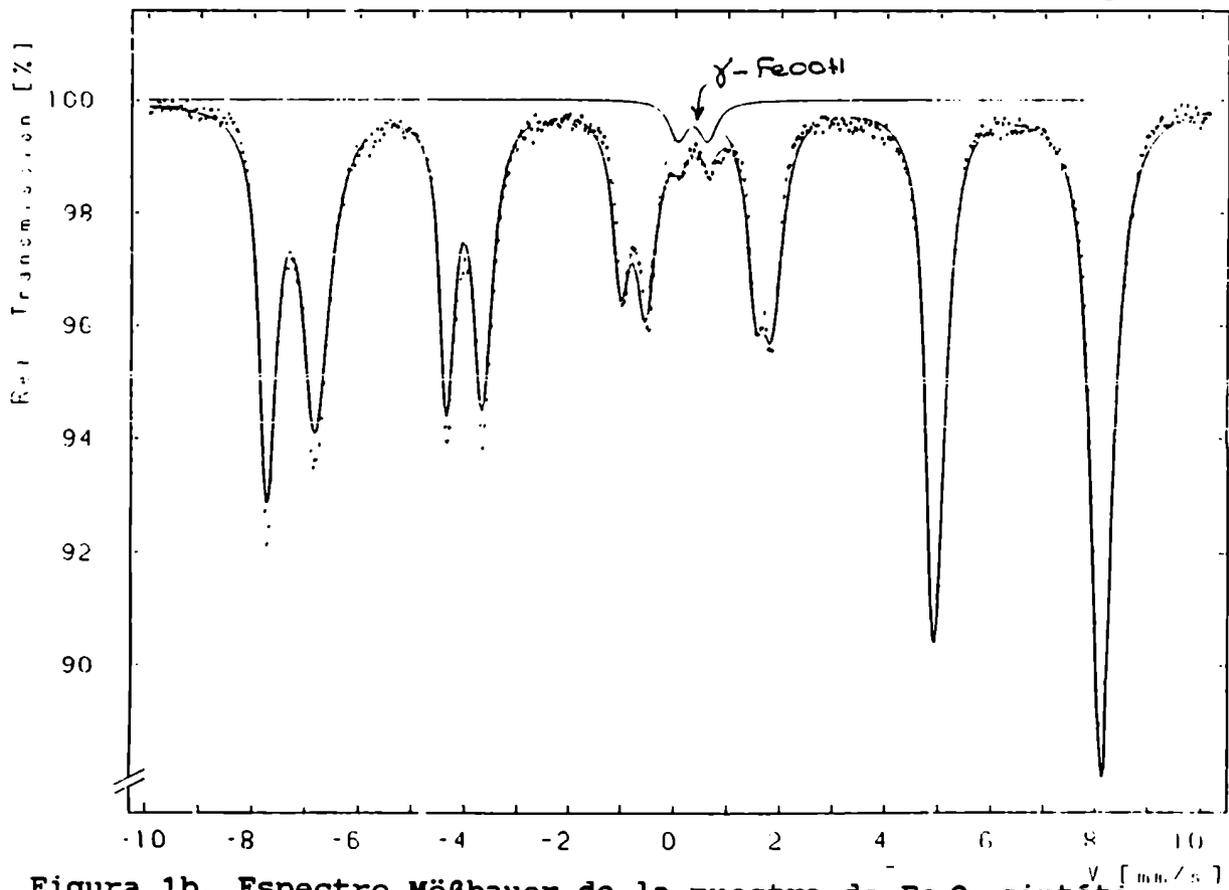


Figura 1b. Espectro Mößbauer de la muestra de Fe_3O_4 sintética.

cual solo puede provenir de coprecipitación durante la preparación de la muestra, pues la transformación $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-FeOOH}$ no ocurre, como se explicara en el Capítulo 2.

Una muestra de esa Fe_3O_4 se redujo en H_2 saturado con vapor de agua a una temperatura de aproximadamente $500\text{ }^\circ\text{C}$, y con la misma se construyó otro electrodo. La resistencia eléctrica de los electrodos fue medida por el método de interrupción de corriente a 3 kHz y se encontró un valor de $40 - 80\ \Omega$ para la Fe_3O_4 sintética. La misma, medida con una hoja de Au usando el método de corriente continua fue mucho mas alta ($1\text{ k}\Omega$). Esto se debe a que no se establece buen contacto entre los cristales de la superficie y la hoja de Au, habiendo una baja sección de contacto. Sin embargo, la Fe_3O_4 reducida mostró una muy baja resistencia de contacto.

La resistencia del electrodo de Fe_3O_4 geológica con el método de la lámina de Au fue solo de $7\ \Omega$.

El electrodo de Fe_3O_4 / PVC es similar al usado por Calvo et al. (7). Sin embargo se evitó el uso de carbón como Hampson (5) pues es sabido que el O_2 se reduce por 2 electrones sobre este material con formación de H_2O_2 (8), lo cual puede complicar el análisis cinético.

La capa de Fe_3O_4 sintética y la muestra geológica fueron analizados por microscopía electrónica, utilizando un microscopio Philips SEM 515 equipado para realizar análisis por rayos - X de dispersión de energías (EDAX). En las Figs. 2a y 2b se muestran microfotografías de las muestras de Fe_3O_4 geológica y sintética respectivamente.

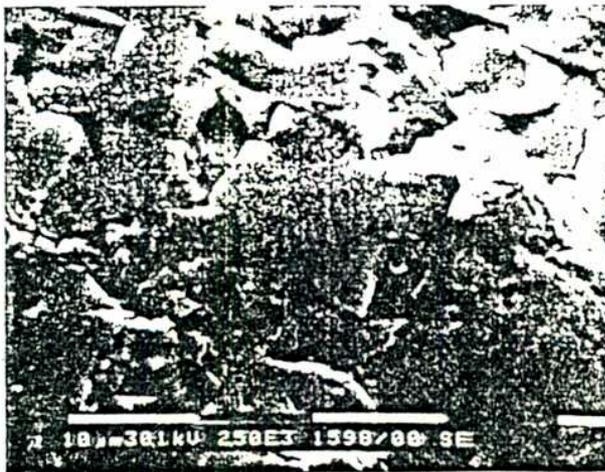


Figura 2a. Microfotografía de la muestra de Fe_3O_4 geológica. (1750X)

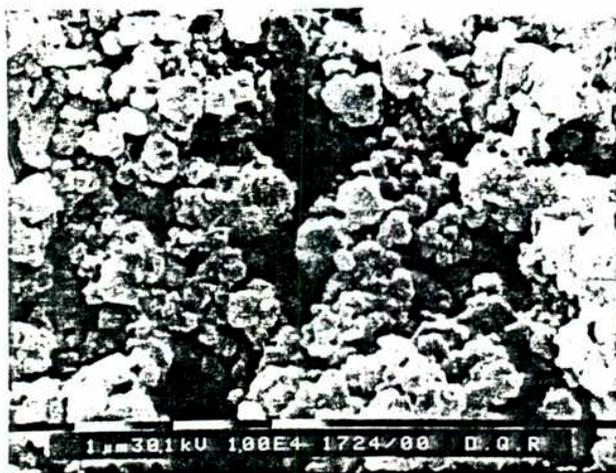


Figura 2b. Microfotografía de la muestra de Fe_3O_4 sintética. (7000X)

Los electrodos de Fe_3O_4 sintética mostraron inhomogeneidad, con zonas ricas en PVC y otras con cristales aglutinados. También se observan pequeños poros debidos a evaporación del solvente. En la Fig. 2b se puede observar una considerable microporosidad superficial. Debe hacerse notar que cuando el electrodo se sumerge en un electrolito, éste tiene acceso a las primeras filas de cristales hacia adentro de la superficie y debido a esta inevitable microporosidad, algo de H_2O_2 , intermediario de la reducción de O_2 , puede quedar atrapado y sufrir reacciones químicas como la descomposición catalítica.

El análisis por EDAX del electrodo de Fe_3O_4 - PVC luego de haber sido usado mostró contaminación con Al (4%) Si (1%) y Au (5%). Los dos primeros se deben al material de pulido, y el último a haberse desprendido del anillo durante el pulido y depositado sobre el disco. Se hicieron también experimentos con un electrodo de disco de Fe_3O_4 sintética sin anillo de Au, y no exhibieron diferencias cinéticas para la reducción de oxígeno, comparados con los realizados con el electrodo de anillo - disco, lo cual prueba que la contaminación por Au no fue un problema que revista seriedad.

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la Fe_3O_4 geológica mostró una superficie rugosa con inhomogeneidades (Fig. 2a). Pueden observarse cristales parcialmente

fusionados con tamaños que varían entre 2 y 20 μm , los cuales indican sinterizado de partículas cúbicas individuales. También se observan grandes cristales fusionados (50 μm) en forma de prismas triangulares correspondientes a los planos cristalográficos $\langle 111 \rangle$. El examen EDAX mostró las siguientes impurezas: Al (20%), Si (15%) y menores cantidades de S, K y Ca (menos de 1%). Sin embargo estas impurezas no afectan apreciablemente la catálisis de O_2 .

El análisis XPS de la superficie de Fe_3O_4 geológica reveló que prácticamente todo el Fe superficial se encuentra en estado Fe(III). Luego de un tratamiento con HCl (1:1) que disuelve los cationes superficiales Fe(II) y Fe(III) sólo se detectó un 5 % de Fe(II) superficial por XPS. Esto muestra que el O_2 atmosférico oxida rápidamente la superficie de Fe_3O_4 .

III.2 Preparación de Soluciones

Se trabajó en el intervalo de pH 8 a 14. Para los valores de pH 12, 13 y 14 se emplearon soluciones de fuerza iónica constante ($x \text{ NaOH} + y \text{ NaClO}_4$, $x + y = 1 \text{ M}$) preparadas a partir de una solución madre de NaOH siruposo (Merck). Para el intervalo de pH 8 a 10 se empleó bórax 0.1 M para ejercer efecto regulador y Na_2SO_4 como electrolito soporte (Mallinckrodt).

Las soluciones de H_2O_2 se prepararon por dilución a partir de una solución concentrada (Riedel - de Häen 35%) y fueron tituladas con KMnO_4 0.01 N en solución diluída de H_2SO_4 a temperatura ambiente antes y después de los experimentos de polarización (9). Dado que para los experimentos estacionarios fue necesario emplear tiempos largos (del orden de varias horas) como se explicará en el Capítulo de Resultados, la concentración de H_2O_2 varió considerablemente durante algunos experimentos (cerca del 20% del valor inicial). Para el tratamiento de resultados se empleó un valor promedio entre los determinados al inicio y al final de cada experimento.

Los gases empleados para desoxigenar las soluciones (N_2 y Ar) fueron purificados haciéndolos burbujear a través de una solución ácida de Cr(II) en contacto con Zn(Hg) y equilibrados con la correspondiente solución de trabajo en un recipiente separado.

En los experimentos en que fue necesario variar la presión parcial de O_2 sobre las soluciones se mezclaron O_2 y N_2 en una línea de gases a una presión total de 1 atm. Los flujos J de ambos gases fueron medidos con un 2 % de precisión mediante sendos caudalímetros, y las mezclas de gases fueron equilibradas con la solución de trabajo como se indicó anteriormente. El sistema fue calibrado registrando la corriente de reducción de O_2 de 2 electrones en el electrodo rotatorio de disco de Au en una solución de NaOH 0.01 M + $NaClO_4$ 0.99 M (pH = 12) saturada con la mezcla gaseosa, a un potencial de -0.37 V. Dado que no fue posible alcanzar condiciones difusionales se realizó un gráfico de Koutecky - Levich (i^{-1} vs. $W^{1/2}$) para cada mezcla gaseosa. De las pendientes (S) de estos gráficos se calcularon las presiones parciales de O_2 (pO_2) para cada mezcla ($pO_{2x} = S_x / S_{1_{atm}}$). Se verificó una relación lineal entre $1/P_{O_2}$ vs. J_{N_2}/J_{O_2} ($1/P_{O_2} = 1 + J_{N_2}/J_{O_2}$), representada en la Fig. 3, y la misma fue usada como curva de calibración. Puede apreciarse que se obtiene una línea recta de ordenada al origen igual a 1 y pendiente cercana a 1 en acuerdo con la relación enunciada anteriormente.

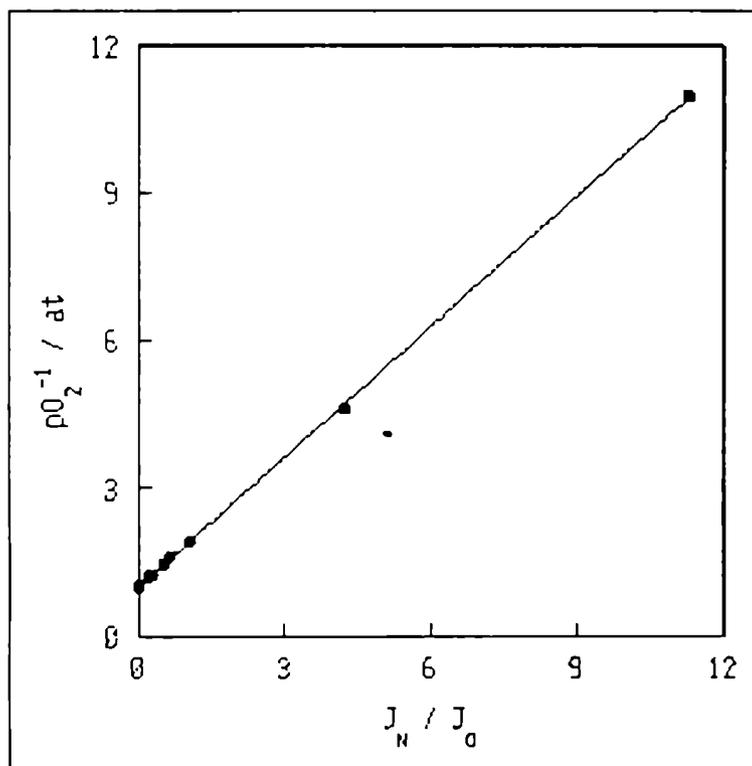


Figura 3. Curva de calibración de las pO_2 para cada relación de caudales de N_2 y O_2 .

III.3 Métodos Electroquímicos

En los experimentos de colección con electrodos de disco y anillo rotatorios el H_2O_2 se midió en el anillo de Au potencios-tatizando éste a 0.2 V para soluciones de NaOH en el intervalo 0.01 M - 1 M (10). Previamente se registró la voltametría cíclica del electrodo de anillo en la misma solución saturada con N_2 verificándose que al potencial mencionado no ocurre oxidación apreciable de la superficie. Dado que se encontró que la oxidación de H_2O_2 ocurre cerca del régimen convectivo - difusional pero exhibe cierta componente cinética al potencial indicado, se efectuó una corrección empírica a la $I_{R,L}$, como fue sugerido por Yeager, graficando I_R vs. $w^{1/2}$ (11).

En un experimento independiente en el que se estudió la oxidación de H_2O_2 sobre Au mediante un electrodo rotatorio de disco no fue posible obtener corrientes difusionales para ningún potencial del disco. Sin embargo a potenciales mayores que 0 V la oxidación de H_2O_2 resulta inhibida por la oxidación de la superficie del electrodo. En consecuencia se obtuvo la mayor eficiencia para la oxidación de H_2O_2 a 0 V.

Para conseguir mayor eficiencia de colección de H_2O_2 N. R. K. Vilambi y E. J. Taylor (12,13) propusieron una técnica denominada CPRM ("Cyclic Potential Ring Measurement") que consiste en variar cíclicamente el potencial del anillo, mientras en el disco ocurre la generación de H_2O_2 debido a la reducción de O_2 . El objetivo de la técnica es medir la corriente de oxidación de H_2O_2 sobre un electrodo de Au o Pt con el menor grado de oxidación superficial posible. Los límites de entre los cuales se cicla el potencial del anillo dependen de la composición del electrolito y se eligen de manera tal de que en el límite superior ocurra la oxidación de H_2O_2 en condiciones difusionales y en el límite inferior se reduzca el óxido de Au o Pt formado en el ciclo anódico. La velocidad de barrido empleada por estos autores fue de 0.1 a 0.5 V/s.

Con el objeto de probar la utilidad de esta técnica en el caso presente se realizaron experimentos empleando un electrodo

rotatorio de disco de carbono vítreo y anillo de Pt, en solución de NaOH 1M saturada de O₂. Dado que en ese medio el Au se oxida a potenciales mayores que el Pt se depositó Au electrolíticamente sobre la superficie del anillo. El potencial del anillo se cicló entre 0.75 V y -0.12 V a una velocidad de 0.5 V/s. El disco se potenciostató a -0.8 V, ocurriendo sobre él la reducción de O₂ a H₂O₂ en condiciones difusionales. Se obtuvo una respuesta voltamétrica estacionaria sobre el anillo; sin embargo, si se mantiene el potencial de éste en el límite inferior durante aproximadamente 1 min y luego se efectúa el barrido cíclico de potencial, en el primer ciclo se obtiene un máximo de corriente considerablemente mayor que el voltograma estacionario, mientras que con los sucesivos ciclos se alcanza finalmente el voltograma estacionario. Según puntualizara Taylor, se efectuó también la voltametría del anillo entre los mismos límites con el disco a circuito abierto con lo cual se anula el flujo de H₂O₂ que llega a la superficie del anillo. En esas condiciones la corriente de anillo observada corresponde enteramente al proceso de oxidación y reducción de la superficie de Au. El valor de la corriente de oxidación de H₂O₂ resulta entonces de la diferencia entre el máximo de la respuesta voltamétrica en presencia de H₂O₂ y la corriente al mismo potencial cuando se suspende el flujo de H₂O₂ hacia el anillo.

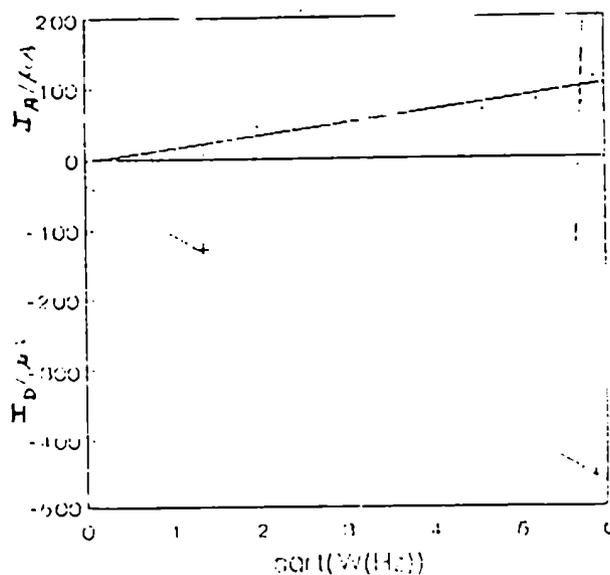


Figura 4a. Gráficos de Levich para disco y anillo (técnica CPRM) (ver texto), en NaOH 1 M, O₂ sat. Anillo prepolarizado a -0.12 V durante 1 min. previo a cada medida.

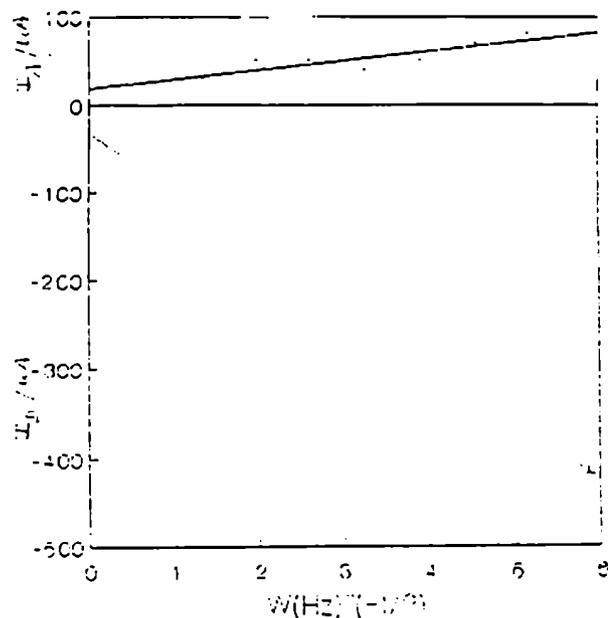


Figura 4b. Gráficos de Levich para disco y anillo (técnica CPRM) (ver texto), en NaOH 1 M, O₂ sat. Corrientes de anillo obtenidas a partir del voltograma estacionario.

Se registraron las corrientes de disco y de anillo para diferentes velocidades de rotación y se efectuaron los gráficos de Levich para ambos, obteniéndose del cociente de las pendientes de los 2 gráficos el valor del coeficiente de colección.

Las corrientes de anillo a cada velocidad de rotación se determinaron a partir del primer ciclo voltamétrico luego de prerreducir el electrodo de Au durante 1 min al potencial del límite inferior y a partir del voltograma estacionario. Las Figs. 4a y 4b muestran los gráficos de Levich de disco y anillo para las dos condiciones del anillo mencionadas. Los valores de N_0 obtenidos fueron 0.16 y 0.20 para las medidas a partir del voltograma estacionario y del primer ciclo respectivamente, los cuales son considerablemente diferentes del valor calculado geoméricamente (0.27). Es por esto que no se utilizó la técnica CPRM en las medidas de disco y anillo. Cabe destacar además que Vilambi y Taylor no reportan la observación de diferencias entre

los sucesivos ciclos si se parte de una superficie de Au prerreducida, como se explicó precedentemente.

Se empleó una celda de vidrio convencional de tres electrodos y otra de Teflon con una camisa termostaticadora. Los electrodos de referencia utilizados fueron: Hg/HgO/NaOH 1M (0.098 V vs. ENH) para las medidas efectuadas a pH 12, 13 y 14, y ECS (0.242 V vs. ENH) para las efectuadas para valores de pH entre 8 y 10. Todos los potenciales indicados se refieren al ENH.

Como contraelectrodo se empleó una hoja de Au de 10 cm².

Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente de 22 ± 1 °C.

III.4 Equipamiento experimental

Se empleó un potenciostato de respuesta rápida Jaisle IMP88 y un bipotenciostato convencional, equipado con un generador de onda triangular, junto con un registrador - plotter HP7090A con 3 canales con conversores AD de 12 bits. Para los experimentos de electrodo rotatorio se utilizó un equipo con un motor de bajo momento de inercia (0.040 g.cm.s) (Microswitch DC) y dos contactos de mercurio independientes (Oxford Electrodes, UK).

La mayoría de los experimentos fueron registrados bajo control computacional con un sistema semiautomático, para el cual se diseño software especial.

Para los experimentos con electrodo rotatorio de disco y disco - anillo el sistema controla los potenciales de estos electrodos y la frecuencia de rotación (1 - 50 Hz), y la computadora registra las corrientes hasta que se alcanza una corriente estacionaria a criterio impuesto por el operador; luego almacena los datos en diskette y repite las mediciones para cada potencial y velocidad de rotación. El programa utiliza como interfase un conversor AD / DA de 12 bits.

Para los experimentos de salto de potencial (registro de transitorios y crecimiento de las películas de γ -FeOOH) la computadora aplica el potencial deseado y registra la corriente en función del tiempo. Los programas fueron diseñados para que el sistema computacional decida el instante de finalización de la medición luego de haber transcurrido un tiempo prefijado (lo

cual se aplicó al registro de transitorios de reducción del óxido y de reducción simultánea del óxido y de O_2) o luego de haber circulado una cantidad de carga determinada previamente (aplicado al crecimiento de las películas de $\gamma\text{-FeOOH}$). Para esto el programa integra la carga a medida que transcurre la medición. Para optimizar la calidad de los datos se utilizó el registrador - plotter HP7090A conectado a una computadora a través de una interfase IEEE-488. Dado que en los experimentos de registro de transitorios la magnitud de la corriente es muy variable, el programa se diseñó de manera de cambiar el fondo de escala del registrador - plotter automáticamente con el objeto de mantener siempre un elevado grado de precisión.

Para los experimentos galvanostáticos se utilizó una modificación del programa descrito en el párrafo anterior. En este caso se hace circular una corriente constante obtenida aplicando un potencial dado a la entrada del galvanostato, a través del convertidor D/A. Transcurrido el tiempo requerido para la circulación de la carga deseada, según la magnitud de la corriente, se aplica un potencial de 0 V a la entrada del galvanostato (con lo que se suspende la circulación de corriente) y el programa registra el valor del potencial en función del tiempo a través del convertidor A / D.

Para el registro de las voltametrías se diseñó un programa que utiliza la interfase IEEE conectada al plotter HP7090A.

Para los experimentos de impedancia se utilizó el potencióstato de respuesta rápida mencionado anteriormente y un Analizador de Respuesta en Frecuencia (S-5720 de NF Electronic Instruments (Japón)), el cual está conectado a la computadora a través de la interfase IEEE. En este caso se varió la frecuencia entre límites prefijados y demás condiciones de adquisición impuestas previamente comenzando desde las frecuencias mayores y registrándose automáticamente los datos de frecuencia, módulo de impedancia y ángulo de fase. El programa cambia automáticamente el potencial aplicado luego de finalizar el barrido en frecuencias y espera un tiempo preestablecido para el ajuste de la composición superficial según se explica en el Capítulo de Resultados. Para optimizar la rápida respuesta del potencióstato a altas frecuencias debe utilizarse un valor bajo de ganancia. Sin embargo, dado que a frecuencias bajas el módulo

de la impedancia crece, es necesario aumentar la ganancia para conseguir mayor sensibilidad. Para esto el programa posibilita el cambio manual de la ganancia mediante una señal que avisa la misma debe ser cambiada, esperando a que ello se realice para continuar el barrido en frecuencias. A fin de evitar que la alta impedancia del electrodo de referencia limite el ancho de banda de la medición debido a la constante de tiempo RC se conectó un alambre de Pt en contacto con el electrolito al conector del electrodo de referencia. El alambre adopta el potencial del electrodo de referencia pero tiene baja impedancia.

III.5 Solubilidad y coeficiente de difusión de oxígeno.

Hay abundante información de solubilidad de O₂ en agua pura y en electrolitos usados en celdas de combustible (H₃PO₄ y KOH) pero la información en otros electrolitos es escasa y en algunos casos contradictoria.

Usualmente la solubilidad de gases disminuye desde sus valores en agua pura por efecto de "salting out". El coeficiente de actividad para el gas γ_1 frecuentemente obedece la ecuación de Setschenow (14):

$$\lim_{C_s \rightarrow 0} \log \gamma_1 = \log \left(\frac{x_1^0}{x_1} \right) = k_s C_s \quad [1]$$

donde C_s es la concentración del electrolito, k_s el coeficiente de "salting out" y x_1^0 y x_1 las solubilidades en agua pura y en el electrolito respectivamente. Si bien la ecuación anterior es estrictamente válida para $C_s \rightarrow 0$ mantiene su validez para concentraciones de electrolito mayores que 1 M. Se han informado valores para el coeficiente de "salting out" de O₂ publicados por Long y Mc Devit (1952), para LiCl (0.100) y para NaCl (0.141). De la magnitud de los mismos y de la ecuación 1 puede inferirse que la solubilidad de O₂ para concentraciones cercanas a 1 M en esos electrolitos varía aproximadamente entre el 25 y el 40 % respecto de su valor en agua pura.

A. M. Yatskovskii y A. Fedetov (15) determinaron el

coeficiente de difusión y la solubilidad de O₂ en soluciones de KOH y de H₃PO₄ a distintas temperaturas. En KOH se encontró que la solubilidad de O₂ disminuye al aumentar la concentración de KOH y al aumentar la temperatura. A una concentración de KOH de 1 M la solubilidad disminuye aproximadamente un 35 % entre 25°C y 60°C. El coeficiente de difusión de O₂ disminuye al aumentar la concentración de KOH y aumenta al aumentar la temperatura. A una concentración de KOH de 1 M el coeficiente de difusión se incrementa aproximadamente un 33 % entre 25°C y 45°C grados.

K. Klinedinst, J. A. S. Bett, J. McDonald y P. Stonehart (16), determinaron el coeficiente de difusión y la solubilidad de O₂ en soluciones concentradas de H₃PO₄ a altas temperaturas.

R. E. Davis, G. L. Horvath y C. W. Tobias (17) determinaron la concentración y la solubilidad de O₂ en soluciones de KOH en el intervalo de concentraciones 0 - 12 M a 25°C. A esa temperatura y pO₂ 1 atm. encontraron la siguiente relación para la solubilidad de O₂:

$$\log S = \log 1.26 \times 10^{-3} - 0.1746C \quad [2]$$

que es s de la misma forma que la ec. [1]. S y C se expresan en mol/l de KOH. El valor 0.1746 es el coeficiente de solubilidad. Entre 0 y 60 °C la solubilidad y el coeficiente de solubilidad disminuyen al aumentar la temperatura. El coeficiente de difusión disminuye al aumentar la concentración de KOH y aumenta al aumentar la temperatura.

En las Tablas 2 y 3 figuran valores del coeficiente de difusión y solubilidad de O₂ respectivamente reportados en la bibliografía.

Tabla 2

Solución	$D_{O_2} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Agua pura (25°C)	1.90×10^{-5} (18)
Agua pura (25°C)	1.90×10^{-5} (19)
Agua pura (25°C)	1.87×10^{-5} (20)
Agua pura (25°C)	2.12×10^{-5} (21)
Agua pura	$1.9 - 2.9 \times 10^{-5}$ (22)
Agua de mar	$2.7 - 2.8 \times 10^{-5}$ (22)
Buffer de borato 0.15 M	5×10^{-6} (22)
NaOH (pH 12.2 - 13)	2.0×10^{-5} (23)
NaOH 0.1 M (25°C)	1.90×10^{-5} (24)
NaOH 1M	1.65×10^{-5} (25)
NaOH 1M	1.42×10^{-5} (26)
NaOH 1M	1.95×10^{-5} (27)
NaOH 1M	1.65×10^{-5} (28)

Tabla 3

Solución	$C_{O_2} / \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
Buffer borato 0.15 M	4×10^{-6} (22)
Borato 0.1M+NaClO ₄ 0.5 M	$1.0 - 1.2 \times 10^{-6}$ (22)
NaOH 0.1 M	1.38×10^{-6} (24)
NaOH 1 M	8.4×10^{-7} (25)
NaOH 1 M	7.7×10^{-5} (26)
NaOH 1 M	8.4×10^{-7} (28)

En el presente trabajo se utilizaron los valores de coeficiente de difusión de O_2 dados en la Tabla 2 por las referencias 23, 24 y 27 para las soluciones de pH 12, 13 y 14 respectivamente, para las cuales la composición del electrolito se describió anteriormente. Para esos mismos electrolitos se emplearon los valores de solubilidad de O_2 dados en la Tabla 3 por la referencia 24 para pH 12 y 13 y la referencia 25 para pH 14. Para las soluciones de pH 8.4 y 10 se determinó experimentalmente el producto $D_{O_2}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_{O_2} = 1.672 \times 10^{-9} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1/2}$ mediante la técnica de electrodo rotatorio de disco utilizando un electrodo de Au en solución de bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10).

III.6 Coefficiente de difusión de peróxido de hidrógeno.

En soluciones de NaOH $0.01 \text{ M} \leq C \leq 1 \text{ M}$ los valores de D_p se hallan bien documentados (9) y sus valores se encuentran tabulados en la Tabla 4.

En soluciones alcalinas coexisten H_2O_2 y HO_2^- según el equilibrio:



con $pK = 11.65$ ($K = 4.44 \times 10^{-3}$ (29)). Los coeficientes de difusión para ambas especies son: $D_{HO_2^-} = 1.28 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y $D_{H_2O_2} = 1.71 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. El coeficiente de difusión efectivo depende de las concentraciones de ambas especies, las cuales, a su vez, dependen del pH de la solución, y está dado por (30):

$$D_{ef} = \frac{D_{H_2O_2} K + D_{HO_2^-} C_{HO^-}}{K + C_{HO^-}}$$

Tabla 4

Conc. NaOH / M	$10^5 \times D_{ef} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
0.001	1.6
0.01	1.4
0.1	1.3
1	1.3
6	1.3

Las soluciones de H_2O_2 en bórax contienen peróxido libre y el ion perborato en equilibrio (31). El coeficiente de difusión efectivo, $D_{p,ef}$ depende de la composición de la solución dado que la difusión de perborato es más lenta que la del peróxido libre debido a la carga y el mayor tamaño del primero. Por esta razón, $D_{p,ef}$ se determinó en un experimento separado empleando un electrodo rotatorio de Au. Para soluciones recientemente preparadas, los valores de $D_{p,ef}$ resultaron tener una lenta dependencia con el tiempo, y sus valores fueron más bajos que para soluciones que no contienen borato ($1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (30). Dentro del tiempo en el que se realizaron los experimentos electroquímicos para solución de bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M de pH 10, $D_{p,eff}$ resultó igual a $9.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, mientras la concentración analítica de H_2O_2 permaneció constante.

III.7 Referencias.

1. A. E. Regazzoni, Formación of Fe_3O_4 en Medios Acuosos y Propiedades de la Interfaz Fe_3O_4 - Solución, Tesis Doctoral, Universidad de Tucumán, Argentina, 1984
2. A. E. Regazzoni, G. A. Urrutia, M. A. Blesa and A. J. G. Maroto, J. Inorg. Nucl. Chem., 43 (1981) 1948.
3. W. J. Albery y H. L. Hitchman, "Ring - Disc Electrodes", Oxford University Press, Oxford, 1971.
4. U. Stimming, J. Electroanal. Chem., 136 (1982) 345.

5. P. D. Allen, N. A. Hampson, G. J. Bignold, *J. Electroanal. Chem.*, 99 (1979) 299.
6. J. M. Coey y H. Morrish, *Journal de Physique, Colloque C 1*, supplement au No. 2-3, Tomo 32, Febrero-Marzo 1971, C1-p. 271.
7. E. J. Calvo, J. Drennan, J. Kilner, B. C. H. Steele y W. J. Albery, en " *The Chemistry and Physics of Electrocatalysis*", The Electrochem. Soc. Inc. Pennington, N. J., (1984).
8. E. Yeager, J. A. Molla y S. Gupta, en S. Sarangapani, J. R. Akridge y B. Schumm (Eds.), *The Electrochemistry of Carbon*, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1984, p. 123.
9. E. J. Calvo, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 163 (1984) 257.
10. R. W. Zurilla, R. K. Sen y E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1988) 1103.
11. D. A. Scherson, R. Amadelli y E. B. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 2268.
12. N. R. K. Vilambi y E. J. Taylor, *J. Electroanal. Chem.* 270 (1989) 61-77.
13. N. R. K. Vilambi y E. J. Taylor, *Electrochimica Acta* Vol. 34 No. 10, (1989) 1449-1454
14. E. W. Toppel y K. E. Gubbins, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 12, No. 1, (1973)
15. A. M. Yatskovskii y A. Fedetov (*Élektrokimiya*, Vol. 5, No. 9, pp. 1052 - 1054, (1969))
16. K. Klinedinst, J. A. S. Bett, J. McDonald y P. Stonehart, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 57 (1974) 281 - 289.
17. R. E. Davis, G. L. Horvath y C. W. Tobias, *Electrochim. Acta* 12, 287 (1967).
18. K. E. Gubbins y R. D. Walker, Jr., *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 112, No. 5, p. 469 (196?).
19. F. Kreuzer, *Helv. Physiol. et Phamacol. Acta*, 8, 505 (1950)
20. G. Semerano, L. Riccoboni y A Foffani, *Gazz. Chim. Ital.*, 79, 395 (1949).
21. J. Jordan, E. Ackerman y R. L. Berger, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2979 (1956).
22. S. M. Kaska, S. Sarangapani y J. Giner, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No. 1, p.75 (1989).

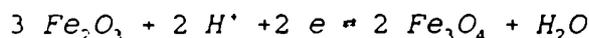
23. Y. O. Su, T. Kuwana y Shen-Ming Chen, *J. Electroanal. Chem.*, 288 (1990) 177-195.
24. J. Zagal, P. Bindra y E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 127, No. 7 (1980).
25. R. Jiang y S. Dong, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No. 11 (1989), p. 3325.
26. H. S. Wroblowa y S. B. Qaderi, *J. Electroanal. Chem.*, 279 (1990) 221-242.
27. E. J. Calvo, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 243 (1988) 171-185.
28. C. Paliteiro, A. Hamnett, J. Goodenough, *J. Electroanal. Chem.*, 233 (1987) 147 - 159.
29. M. G. Evans, N. Uri, *Trans. Faraday Soc.*, 45 (1949) 224.
30. D. M. H. Kern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4208.
31. D. M. H. Kern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5458.

CAPITULO IV
RESULTADOS DE Fe₃O₄ SINTETICA

IV.1 Potenciales de Reposo y Voltamperometría.

El comportamiento de un electrodo óxido no estequiométrico en equilibrio con un electrolito acuoso puede interpretarse en términos de un electrodo de O₂ o un electrodo ion - metal (1). Sin embargo, el potencial a circuito abierto de los electrodos de óxidos metálicos es un potencial mixto determinado por factores cinéticos.

El potencial de reposo de Fe₃O₄ en una solución de NaOH depende de las concentraciones de O₂, peróxido y HO⁻. Su valor para Fe₃O₄ previamente expuesta al aire en solución de NaOH 1M y bajo una presión de N₂ de 1 atm se encontró entre -0.1 y -0.46 V, corriéndose hacia potenciales mayores para concentraciones de HO⁻ menores, en acuerdo con lo observado por Allen et al. (2). La composición superficial de estos óxidos expuestos al O₂ atmosférico difiere de la de Fe₃O₄. El potencial para el equilibrio de fases:



en NaOH 1M es -0.60V (3), y se corre en la dirección observada con la concentración de HO⁻. Por lo tanto en la superficie de Fe₃O₄ expuesta al aire existe una mayor relación Fe(III) / Fe(II) que en el seno de dicha fase.

La presencia de O₂ o de H₂O₂ en el electrolito cambia el valor del potencial a circuito abierto hacia valores más positivos en una magnitud que depende de la concentración del oxidante. Para ambos oxidantes, la disminución de la concentración de HO⁻ en el intervalo 1 - 0.01 M produjo un corrimiento del potencial a circuito abierto en la dirección positiva.

La Fig. 1 muestra la curva de polarización potenciodinámica del electrodo de Fe₃O₄ sintética en solución de NaOH 1M bajo atmósfera de N₂. Puede observarse una respuesta voltamétrica similar a la reportada previamente por Allen et. al (2) para

electrodos de Fe_3O_4 + carbón, con reducción parcial de la superficie desde -0.2 V y un pico catódico a -1.0 V. En el

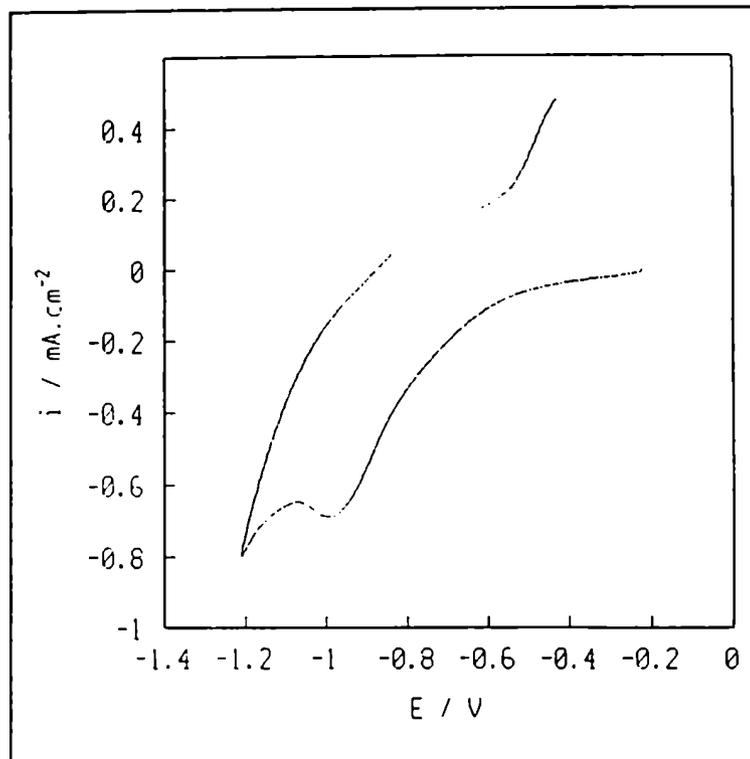


Figura 1. Voltametría cíclica de Fe_3O_4 sintética en NaOH 1M, N_2 sat. $v = 0.020$ V/s.

barrido positivo se observa un pico de reoxidación centrado en aproximadamente -0.4 V. La menor dependencia con el potencial observada en el barrido negativo comparada con la resultante para Fe_3O_4 geológica, puede atribuirse a caída óhmica IR en el electrolito que llena los poros de la superficie del electrodo o a resistencia de contacto partícula - partícula producida por el delgado film de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que recubre la superficie de los cristales.

IV.2 Cronoamperometría.

En la Fig. 2 se muestra un transitorio cronoamperométrico típico de i vs. t en solución de NaOH 1 M en saturada en O_2 para un salto de potencial desde el potencial de reposo (-0.22 V);

a -0.60 V. Se empleó un electrodo rotatorio de disco y se imprimió una velocidad de rotación de 16 Hz para asegurar un transporte estacionario de O_2 hacia la superficie del mismo. Si bien aparentemente la corriente alcanza un valor estacionario

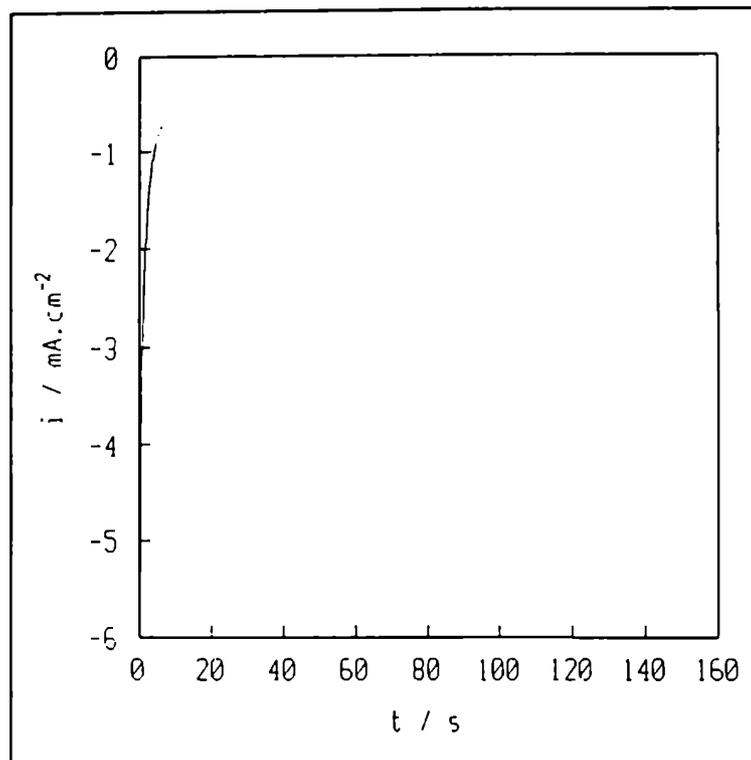


Figura 2. Respuesta transitoria de Fe_3O_4 sintética a salto de potencial desde E_{rep} a -0.60 V en NaOH 1 M, O_2 sat. $W = 16$ Hz.

luego de aproximadamente 10 s, se observó un decaimiento mayor luego de mayores tiempos de espera, por lo que los tiempos involucrados en las mediciones estacionarias de reducción de O_2 y de H_2O_2 fueron mayores. Aquí se aplican las mismas consideraciones sobre la reducción simultánea del reactivo y de la superficie del electrodo enunciadas en la parte correspondiente a Fe_3O_4 geológica (ver Capítulo V).

IV.3 Reducción de oxígeno.

La reducción de O_2 sobre electrodos de Fe_3O_4 sintética se estudió en soluciones de NaOH de concentraciones en el intervalo

1 - 0.01 M. En cada caso se agregó al electrolito la cantidad necesaria de NaClO_4 para mantener una fuerza iónica constante en 1 M como se expresara en el Capítulo 3. Las Figs. 3a - 3c muestran las curvas de polarización estacionarias para las concentraciones de NaOH 1M, 0.1M y 0.01 M respectivamente saturadas en O_2 a diferentes velocidades de rotación.

La reducción de O_2 ocurre con un elevado sobrepotencial, y por comparación con la Fig. 1 se observa que esta reacción es significativa solamente a potenciales donde se reduce la superficie del óxido. Se observa una dependencia con el potencial menos marcada que para el caso de la muestra geológica, y este comportamiento se correlaciona con las respuestas voltamétricas para ambas muestras de Fe_3O_4 . No se alcanzan corrientes límites, pero la reducción de O_2 se hace apreciable desde potenciales algo mayores que para la Fe_3O_4 geológica (Capítulo V). De estos resultados puede concluirse que la reducción de O_2 en estado estacionario ocurre a potenciales diferentes sobre superficies de diferente composición (relación $\text{Fe(II)} / \text{Fe(III)}$), y este efecto debe tenerse en cuenta en el análisis cinético.

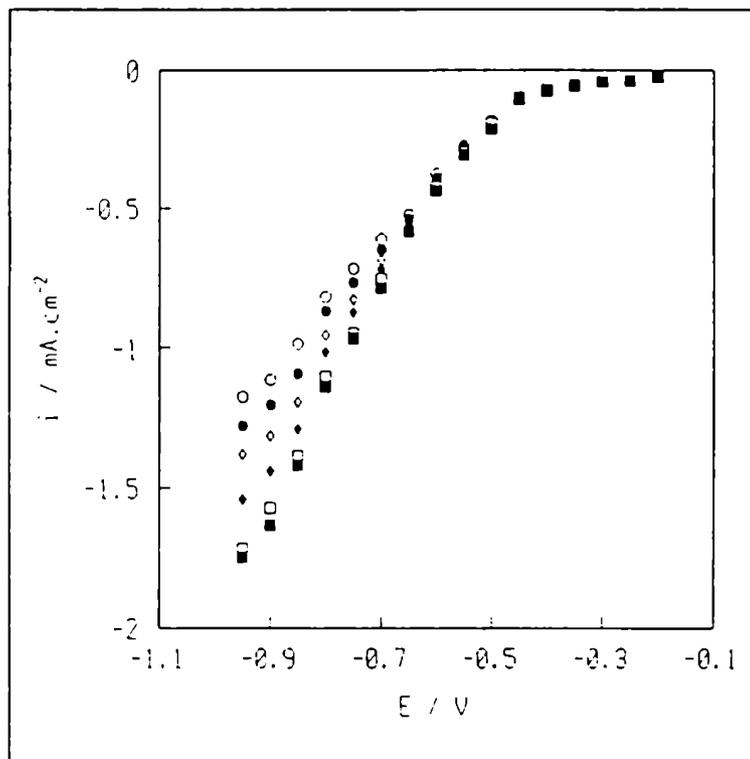


Figura 3a. Curvas de polarización estacionarias para la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 sintét. pH 12. (O) 1.8; (●) 3.9; (◊) 6.7; (◼) 10.5; (□) 20.6; (■) 33.8 Hz.

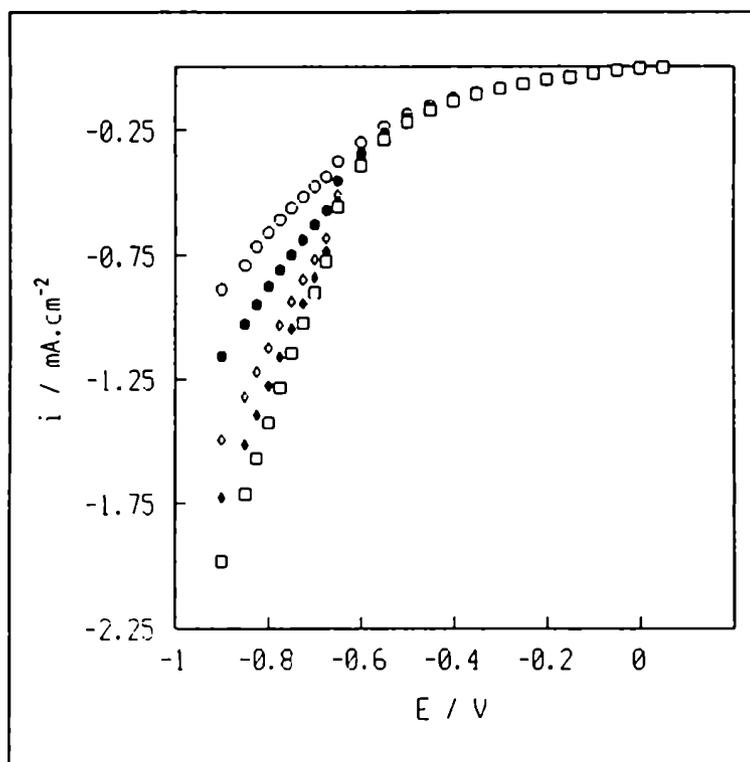


Figura 3b. Curvas de polarización estacionarias para reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 sintét. pH 13. (O) 1.0; (●) 4.0; (◊) 11.0; (◆) 18.0; (□) 25.0 Hz.

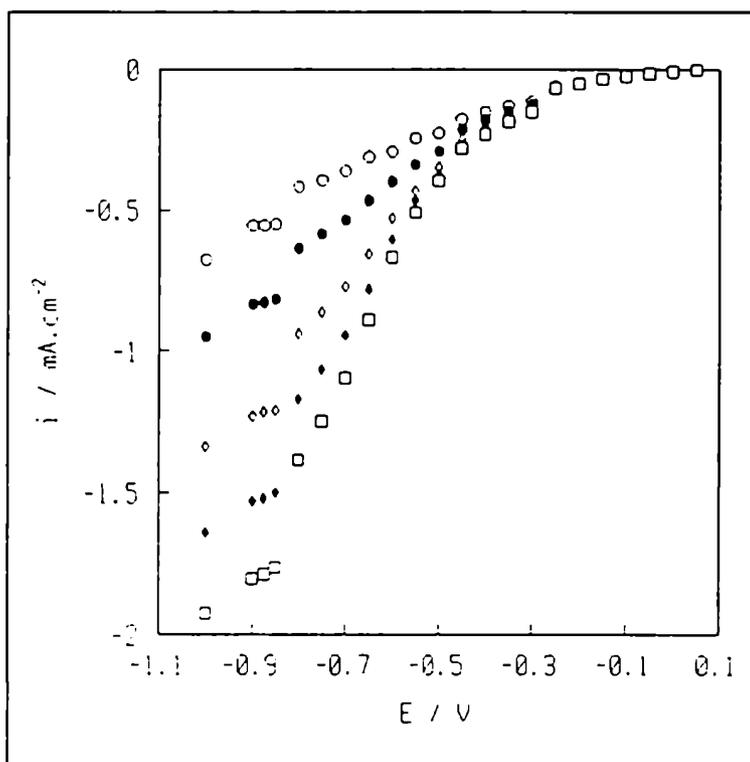


Figura 3c. Curvas de polarización estacionarias para reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 sintét. pH 14. (O) 1.0; (●) 4.0; (◊) 11.0; (◆) 18.0; (□) 25.0 Hz.

En las Figs. 4a - 4c se representan los gráficos de Koutecky - Levich (i^{-1} vs. $W^{-1/2}$) a distintos potenciales para las 3 soluciones estudiadas. Se observan marcadas desviaciones de la linealidad. Es improbable que las mismas se deban a razones hidrodinámicas, dado que mediciones realizadas con electrodos similares de $\text{LaNO}_3 + \text{PVC}$ como cátodos de oxígeno proporcionaron gráficos i^{-1} vs. $W^{-1/2}$ lineales (4).

La curvatura de los gráficos i^{-1} vs. $W^{-1/2}$ indica una variación del número promedio de electrones intercambiados por molécula de O_2 o del orden de reacción con la velocidad de rotación, y es evidencia de un mecanismo de reacción complejo para la reacción global de reducción de O_2 .

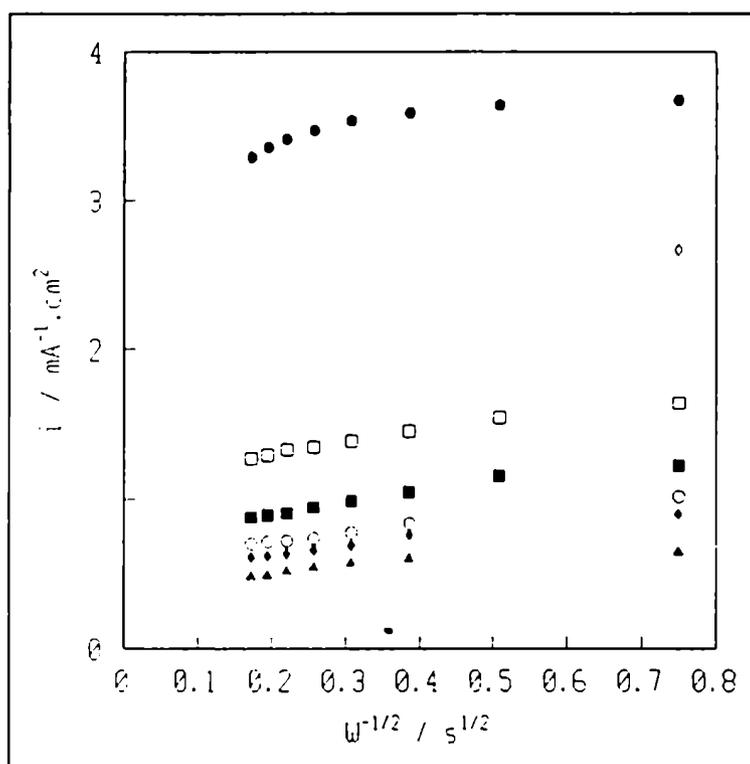


Figura 4a. Gráficos de Koutecky - Levich para reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 sintético. pH 12. (●) -0.55; (◊) -0.60; (□) -0.70; (■) -0.80; (○) -0.85; (◆) -0.90; (▲) -1.0 V.

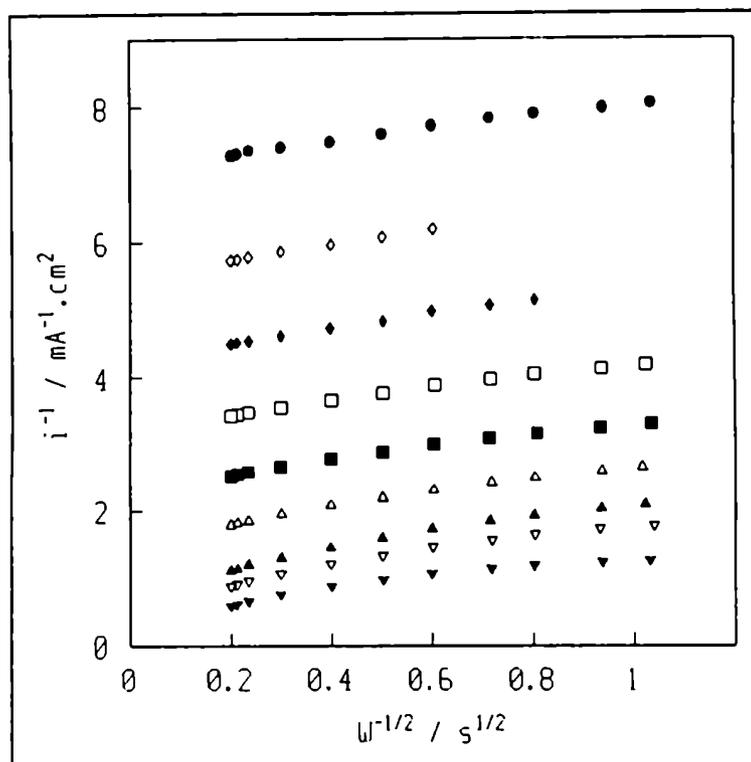


Figura 4b. Gráficos de Koutecky - Levich pH 13. (Ver texto). (●) -0.40; (◊)-0.45; (◆)-0.50; (◻) -0.55; (◆) -0.60; (○) -0.65; (▲)-0.70; (E)-0.75; (▼)-0.85 V.

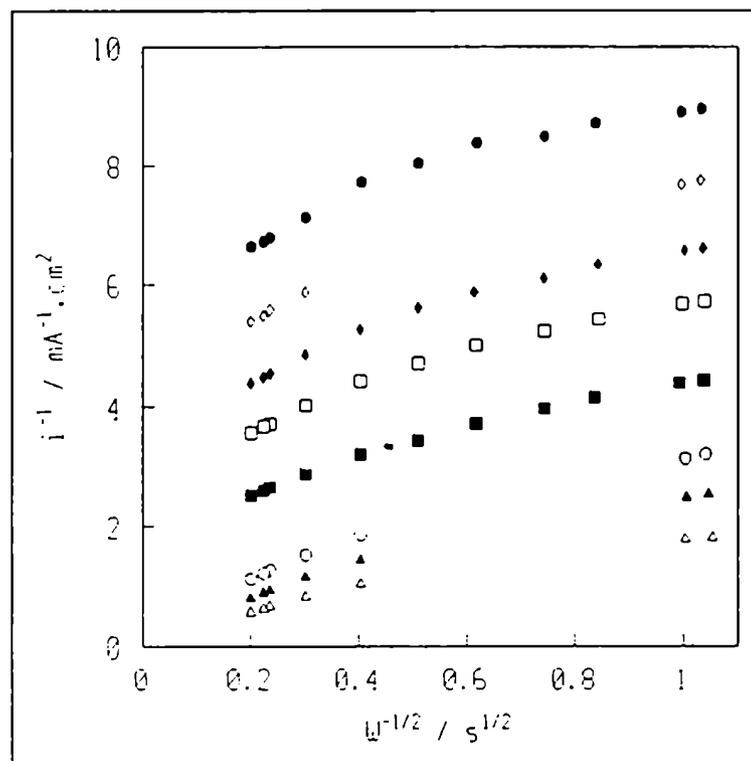


Figura 4c. Gráficos de Koutecky - Levich para reducción de O₂ sobre Fe₃O₄ sintét. pH 14. (●) -0.30; (◊)-0.35; (◆)-0.40; (◻) -0.45; (■)-0.50; (○)-0.65; (▲)-0.75; (◻) -0.85 V.

Los gráficos i^{-1} vs. $W^{1/2}$ constituyen un caso particular de la ecuación de Koutecky - Levich

$$(1/I)^{1/p} = (1/I_k)^{1/p} + I^{1-1/p} B^{-1} W^{-1/2}$$

para una cinética de orden p en el reactivo presente en el electrolito, en el cual $p = 1$. Como señalaran Wroblowa y Quaderi (5), la ecuación anterior es estrictamente válida para reacciones electroquímicas simples, sin ramificaciones en el camino de reacción o difusión de intermediarios desde la superficie del electrodo hacia la solución. Debe hacerse notar además que se graficaron los datos experimentales de I y W a distintos potenciales para valores de p diferentes de 1, en la forma en que la ecuación de Koutecky - Levich predice linealidad, sin obtener este comportamiento en todos los casos ensayados.

A potenciales muy negativos los gráficos i^{-1} vs. $W^{1/2}$ pueden ajustarse a líneas rectas para valores de $W^{1/2}$ grandes ($W \rightarrow 0$) en un amplio intervalo de frecuencias de rotación. La pendiente de dichas rectas corresponde a un número de electrones $n = 4$. A valores de W elevados se aprecia una curvatura hacia abajo. Para potenciales menos negativos se observa la tendencia opuesta, y el comportamiento lineal se hace evidente a W elevadas, con una pendiente correspondiente a $n = 2$.

A bajos sobrepotenciales catódicos, hasta un límite que varía entre -0.35 V para NaOH 1M y -0.25 V para NaOH 0.01 M, no se observa polarización por concentración de O_2 disuelto, sino una ligera disminución de la corriente de disco rotatorio con el incremento de la velocidad de rotación. Este comportamiento ya fue observado al estudiar la reducción de O_2 sobre Fe pasivo (6).

Con el objeto de investigar la posibilidad de formación de H_2O_2 como un intermediario soluble de la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 sintética se utilizó un electrodo rotatorio de disco de ese material y anillo de Au y se monitoreó la corriente de anillo convectivo - difusional en solución de NaOH 1 M. El anillo de Au se potencioestató a 0 V. En estos experimentos no se detectó H_2O_2 en el electrodo de anillo mientras se redujo O_2 en el disco de Fe_3O_4 . Las corrientes de anillo observadas fueron menores que

1 μA , las cuales son similares a las corrientes de base y menores que el 1 - 2 % de las corrientes de disco. Estos resultados fueron similares para todos los potenciales y velocidades de rotación para Fe_3O_4 sintética.

IV.4 Electrorreducción y descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno.

Dado que no se detectó H_2O_2 en solución se investigó la posibilidad de electroreducción directa sobre Fe_3O_4 en ausencia de O_2 . Para concentraciones de H_2O_2 similares a la de O_2 disuelto sólo se registraron corrientes muy bajas y valores erráticos. La concentración de H_2O_2 debió incrementarse más de un orden de magnitud que la correspondiente a la solubilidad de O_2 para obtener corrientes catódicas significativas en experimentos con soluciones de H_2O_2 deaireadas.

La Fig. 5 muestra las curvas de polarización en estado estacionario para la reducción de O_2 y de H_2O_2 sobre Fe_3O_4 sintética en NaOH 1M. Para fines comparativos, las corrientes

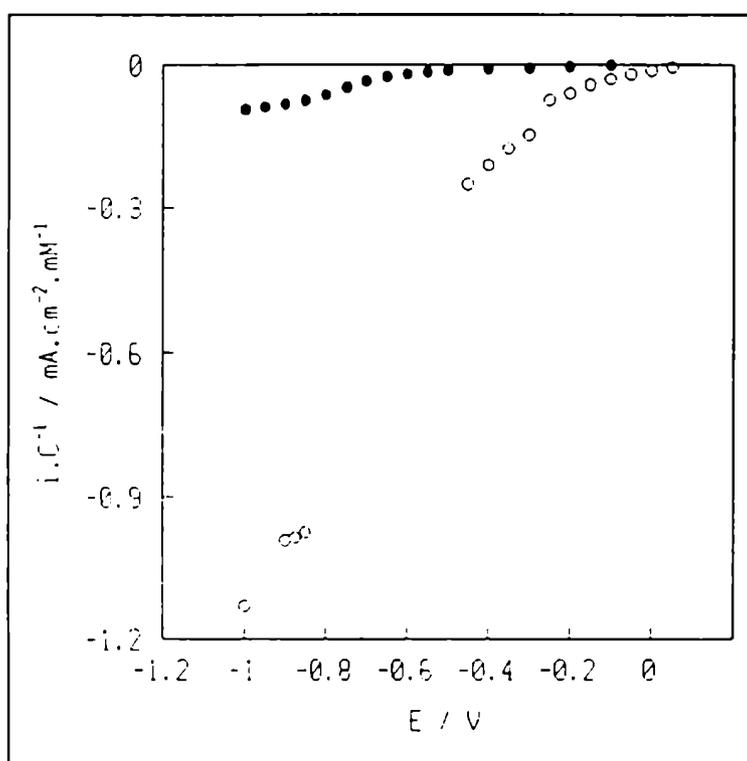


Figura 5. Curvas de polarización estacionarias la reducción de O_2 (1 atm.) (O) y de H_2O_2 16.7 mM (N_2 sat.) (●) en NaOH 1 M. $\omega = 3.8$ Hz. (Ver₈₄ texto).

de reducción han sido normalizadas por la concentración de las especies electroactivas respectivas.

Nótese que en ambas curvas de polarización se observan corrientes significativas en el mismo intervalo de potencial, y tienen una débil dependencia con el potencial, como se observa para la respuesta voltamétrica de Fe_3O_4 sintética en el mismo electrolito (Fig. 1). Sin embargo, para la misma concentración en solución de especie electroactiva las corrientes de reducción para H_2O_2 son considerablemente menores que las de reducción de O_2 .

Las Figs. 6a y 6b muestran las curvas de polarización en estado estacionario para la reducción de H_2O_2 en solución de NaOH 0.01 M + NaClO_4 y de NaOH 1 M, en ausencia de O_2 respectivamente a varias velocidades de rotación. Las concentraciones de H_2O_2 en cada caso fueron 19.5 y 16.7 mM respectivamente.

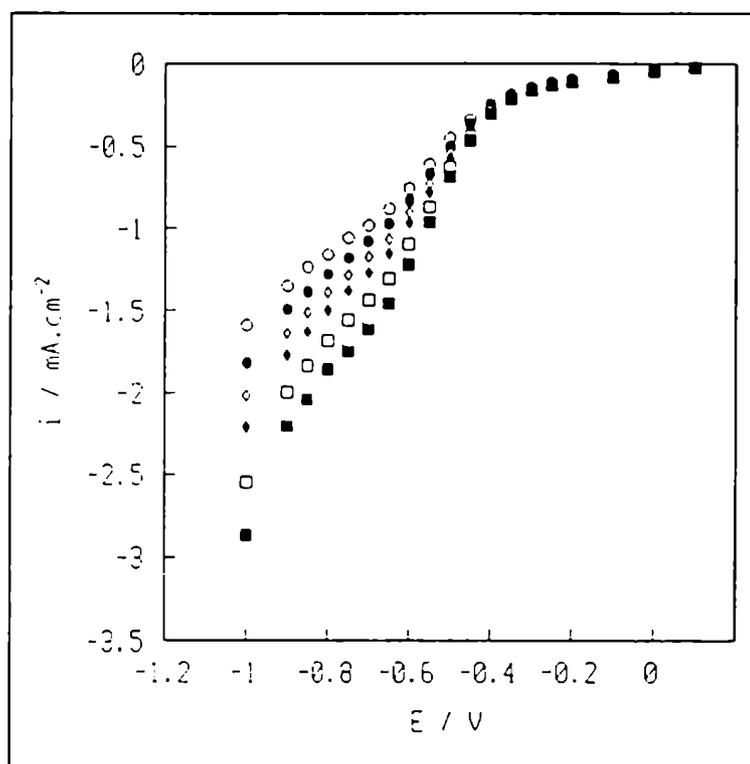


Figura 6a. Curvas de polarización estacionarias para reducción de H_2O_2 19.5 mM, N_2 sat. pH 12. (○) 1.8; (●) 3.8; (◊) 6.6; (◆) 10.4; (□) 20.4; (■) 33.3 Hz.

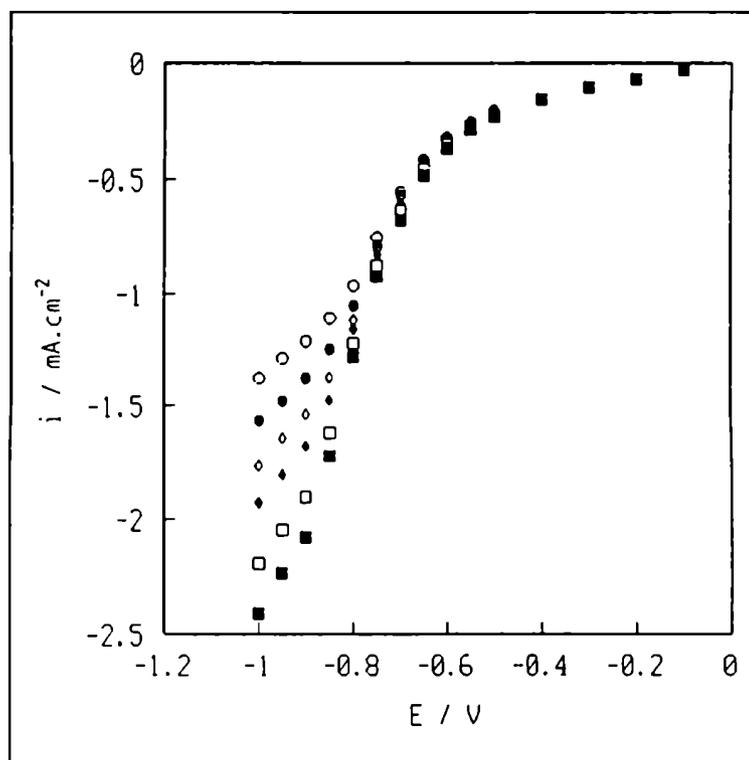


Figura 6b. Curvas de polarización estacionarias para reducción de H_2O_2 16.7 mM, N_2 sat. pH 14. (O) 1.8; (●) 3.9; (◊) 6.7; (◈) 10.5; (□) 20.5; (■) 33.7 Hz.

En las Figs. 7a y 7b se muestran los gráficos de Koutecky - Levich (i^{-1} vs. $W^{1/2}$) para la reducción de H_2O_2 sobre Fe_3O_4 sintética resultantes de los datos correspondientes a las Figs. 6a y 6b (pH 12 y pH 14 respectivamente). Se observa que los mismos son no lineales, y muy similares a los gráficos de i^{-1} vs. $W^{1/2}$ descritos previamente para la reducción de O_2 sobre el mismo material (Figs. 4a - 4c).

De las pendientes límites de los gráficos de Koutecky - Levich para $W^{1/2} \rightarrow 0$ (es decir, para altas velocidades de rotación) empleando la ecuación [2] con $p = 1$ se calculó el número de electrones promedio (n) intercambiado por molécula de H_2O_2 . Para este cálculo se utilizaron los valores de $D_{\text{H}_2\text{O}_2}$ reportados en la ref. 7. Se encontró que los valores de n sorprendentemente varían entre 0.1 y 0.3 en el intervalo de potencial -0.2 a -0.8 V. Debe observarse que el número aparente de electrones intercambiados por molécula de H_2O_2 en el electrodo de Fe_3O_4 sintética fue siempre menor que 2, que es el valor esperado para un mecanismo simple de reducción de H_2O_2 .

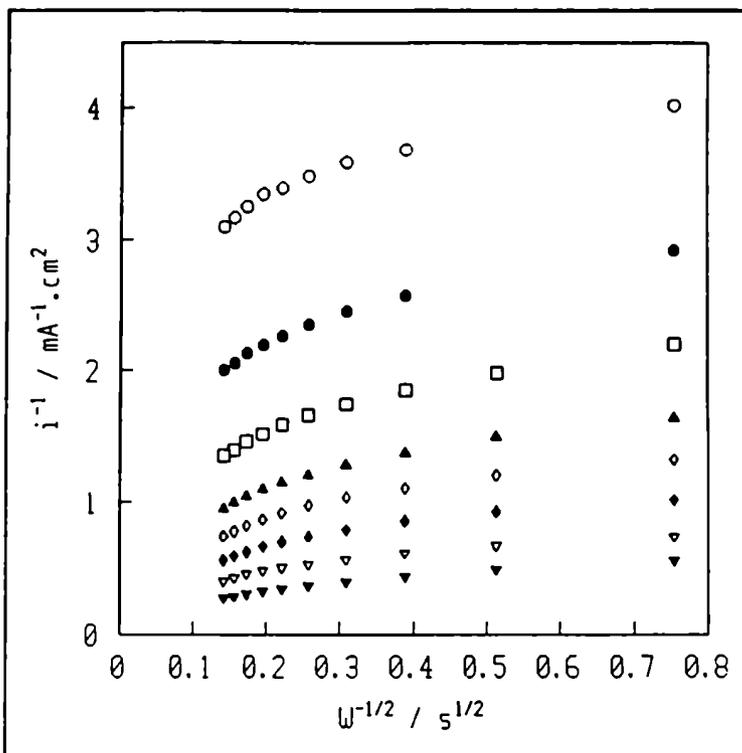


Figura 7a. Gráficos de Koutecky - Levich para reducción de H_2O_2 19.5 mM, N_2 sat. a pH 12. (O) -0.40; (●) -0.45; (□) -0.50; (▲) -0.55; (◇) -0.60; (◆) -0.70; (E) -0.90; (▼) -1.1 V.

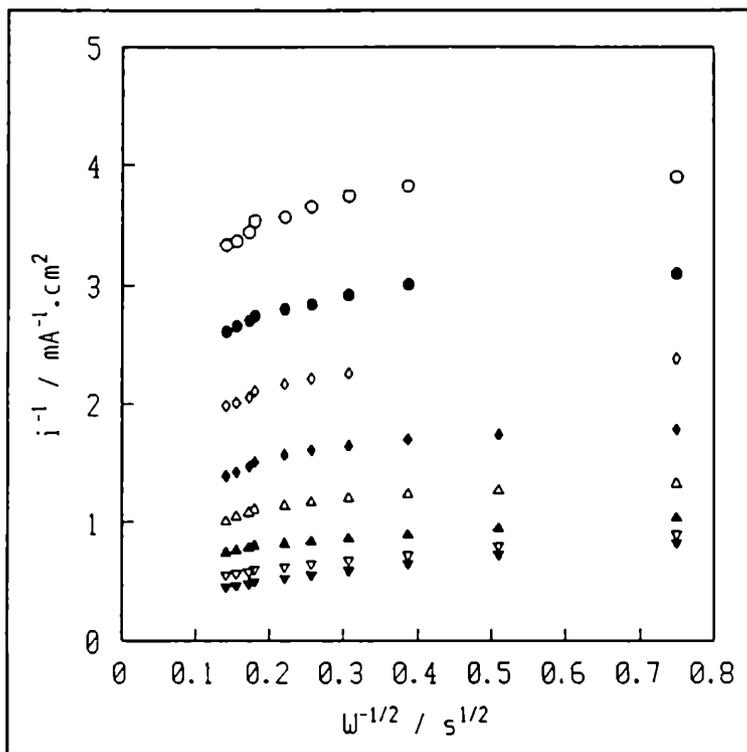


Figura 7b. Gráficos de Koutecky - Levich Reducción de H_2O_2 16.7 mM. Fe_3O_4 sintét. pH 14. (O) -0.55; (●) -0.60; (◇) -0.65; (◆) -0.70; (D) -0.75; (▲) -0.80; (E) -0.85; (▼) -0.90 V.

Durante estos experimentos, a concentración 19 mM de H_2O_2 , se observaron pequeñas burbujas en la superficie del electrodo. Esto sugiere que el H_2O_2 se descompone sobre la superficie del óxido generando O_2 , lo cual explica por qué parte del flujo de H_2O_2 que llega a la superficie de Fe_3O_4 no resulta en una corriente catódica de 2 electrones. El H_2O_2 podría descomponerse catalíticamente sobre la superficie de Fe_3O_4 y el O_2 producido en la reacción química heterogénea sería reciclado y nuevamente reducido a H_2O_2 .

Otros dos resultados confirmaron la hipótesis de la desproporción de H_2O_2 :

i) Experimentos de reducción de H_2O_2 con la técnica de electrodo rotatorio de disco - anillo. La oxidación de peróxido sobre un anillo de Au en condiciones convectivo - difusionales en soluciones de H_2O_2 0.1 y 15 mM deaireadas mostraron que el electrodo de anillo estaba completamente apantallado por el electrodo de disco de Fe_3O_4 - PVC a 0 V y -0.8 V respectivamente, y las corrientes de anillo resultantes tuvieron poca dependencia con la velocidad de rotación. Puede observarse en la Fig. 5 que a 0 V el H_2O_2 no se reduce sobre el disco de Fe_3O_4 , mientras que a -0.8 V la reducción es apreciable. Por lo tanto, el apantallamiento en el electrodo de anillo observado en ambos casos debería explicarse por la descomposición catalítica de peróxido sobre el disco de Fe_3O_4 con poca dependencia con el potencial.

ii) Se determinó la velocidad de descomposición catalítica de H_2O_2 sobre polvo de Fe_3O_4 sintética disperso en una solución de NaOH 1 M mediante el método descrito por Yeager et al. (8, 9), que consiste en medir el cambio en el tiempo de la corriente limitante para la oxidación de H_2O_2 sobre un electrodo de disco rotatorio de Au. De acuerdo con la ecuación de Levich (10), la corriente limitante es proporcional a la concentración de H_2O_2 en solución. Una cantidad conocida (20.69 mg) de polvo de Fe_3O_4 sintética reducida bajo H_2 de la manera indicada precedentemente se agregó a 50 ml de una solución de NaOH 1 M saturada en N_2 y se dispersó mediante la rotación del electrodo a 25 Hz. A continuación se agregó a la solución un volumen pequeño de solución de H_2O_2 concentrada valorada, para no producir variación

apreciable en volumen total, de manera que la concentración final de peróxido fue de 5.4 mM. Se registró la corriente limitante convectivo - difusional a intervalos regulares, a la velocidad de rotación de 25 Hz, aplicando al electrodo de Au un potencial de 0.30 V. Dado que a este potencial el Au se oxida y la superficie oxidada no permite oxidar peróxido de hidrógeno en condiciones difusionales, se mejoró la eficiencia de este proceso manteniendo el electrodo polarizado a 0 V, y aplicando el potencial indicado anteriormente sólo en el momento de efectuar la medición. Se registró el transitorio de I vs. t y se tomaron los valores de I a los 5 s, tiempo a partir del cual la corriente alcanzaba valores estacionarios.

Estas corrientes de oxidación de peróxido se graficaron en escala logarítmica en función del tiempo, y se representan en la Fig. 8. Puede observarse un comportamiento lineal, lo cual indica que la descomposición catalítica de peróxido sobre Fe_3O_4 procede a través de una reacción de orden 1 en peróxido.

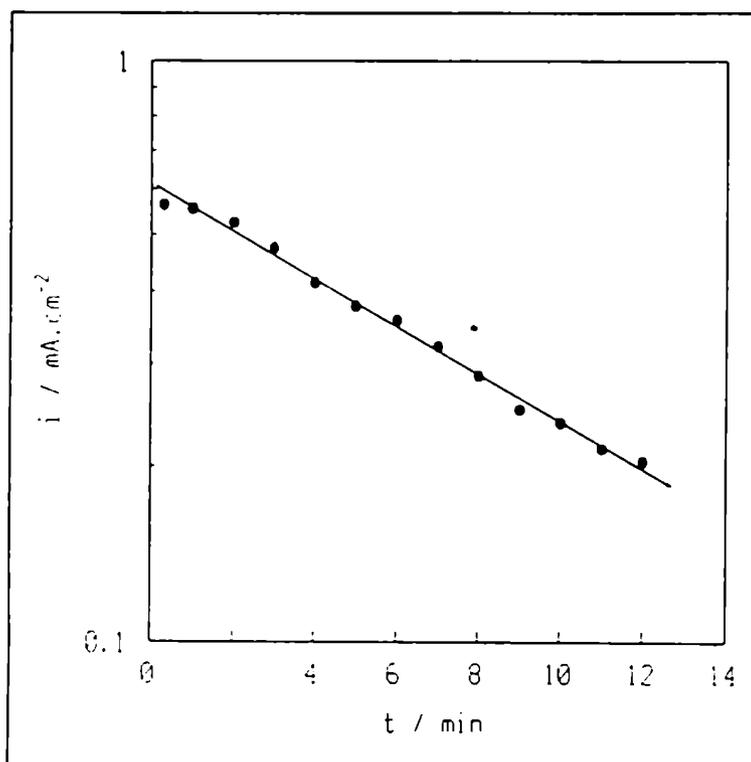


Figura 8. Gráfico de $\log(i)$ vs. t para el decaimiento en la concentración de H_2O_2 con 20.7 mg de Fe_3O_4 sintét. prerreducida en NaOH 1 M, N_2 sat. (Ver texto).

La pendiente de este gráfico es la constante de velocidad de descomposición catalítica de primer orden, y es igual a $6.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Teniendo en cuenta el área específica de la Fe_3O_4 empleada ($\approx 5 \text{ m}^2/\text{g}$) se obtiene para k_4 un valor de $3.35 \times 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Debe notarse que este experimento se realizó también con Fe_3O_4 que no hubo sido prerreducida, y que fue la empleada para la preparación de los electrodos. En este caso no se observó ningún decaimiento de la corriente de oxidación de peróxido con el tiempo.

Estos resultados indican que la descomposición catalítica de H_2O_2 sobre Fe_3O_4 ocurre sólo sobre superficies prerreducidas.

IV.5 Referencias.

1. K. E. Heusler, *Electrochim. Acta*, 28 (1983), 439.
2. P. D. Allen, N. A. Hampson, G. J. Bignold, *J. Electroanal. Chem.*, 99 (1979), 299.
3. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Oxford, 1966.
4. E. J. M. O'Sullivan y E. J. Calvo, en R. G. Compton (Ed.), *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 27, Electrode Kinetics: Reactions, Elsevier, Amsterdam, Cap. 3, p. 347.
5. H. S. Wroblowa y S. B. Quaderi, *J. Electroanal. Chem.*, 279 (1990) 231.
6. E. J. Calvo y D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 243 (1988) 171.
7. E. J. Calvo y D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 163 (1984) 257.
8. K. Matsuki, H. Takahashi y E. Yeager, en B. Schumm Jr., H. M. Joseph y A. Kozawa (Eds.), *Manganese Dioxide Symp.*, Vol. 2, Cleveland, OH, 1980, p. 74.
9. B. C. Wang y E. Yeager, *Abstr. A40, Proc. ISE Meeting*, Dubrovnik, 1981, p. 125.
10. V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.

CAPITULO IV
RESULTADOS DE Fe₃O₄ GEOLOGICA

V.1 Voltamperometría.

En las Figuras 1a y 1b se muestran las voltametrías cíclicas de Fe₃O₄ geológica en soluciones de bórax 0.1 M + Na₂SO₄ 0.1 M y NaOH 1 M respectivamente a 0.05 V/s en atmósfera de N₂. El límite inferior se fue disminuyendo progresivamente ciclo tras ciclo para observar el efecto de este límite de reducción sobre el comportamiento voltamétrico, pero se mantuvo siempre por encima de -0.95 V para evitar la formación de Fe metálico (1). La extensión de la reducción y la oxidación dependen marcadamente de los límites de potencial. Al invertir el sentido de barrido de potencial en el límite inferior la curva corriente - potencial es muy empinada, lo cual indica una muy baja resistencia de polarización R_p. Se observa un pico de reoxidación sólo si el límite inferior excede cierto valor umbral; a potenciales más positivos sólo se observan corrientes capacitivas. Una vez superado el umbral existe una gran histéresis entre los procesos catódico y anódico y los picos voltamétricos están separados por aproximadamente 0.35 V. El proceso de oxidación continúa a potenciales por encima del correspondiente pico voltamétrico, ya que la corriente anódica no se anula.

En la Tabla 1 se resumen las principales características de ambas voltametrías:

Tabla 1

pH	Pico anódico (V)	Pico catódico (V)	Umbral (V)
10	-0.25	-0.65	-0.6
14	-0.55	-0.875	-0.85

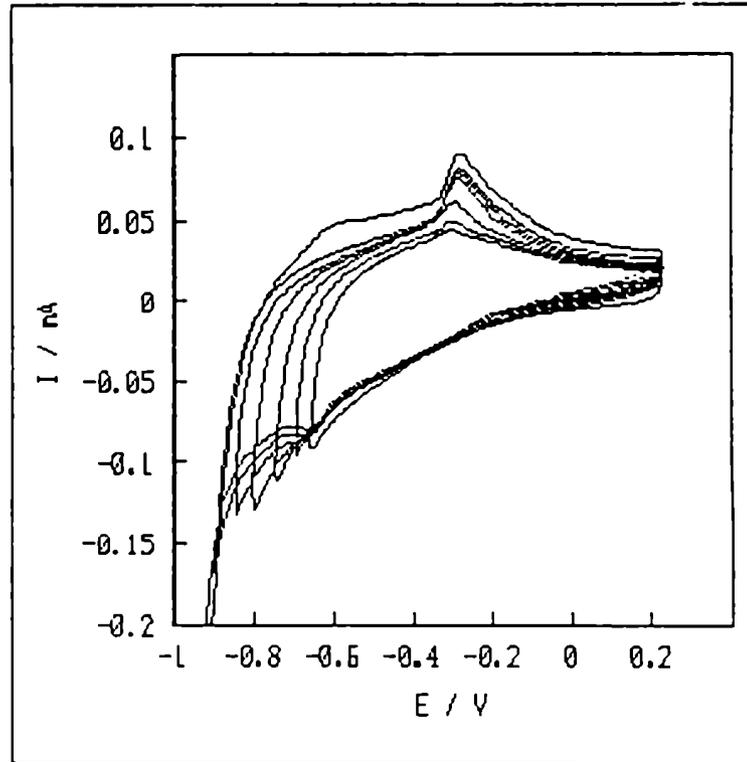


Figura 1a. Voltametría cíclica de Fe_3O_4 geol. en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10), N_2 sat. $V = 0.050$ V/s.

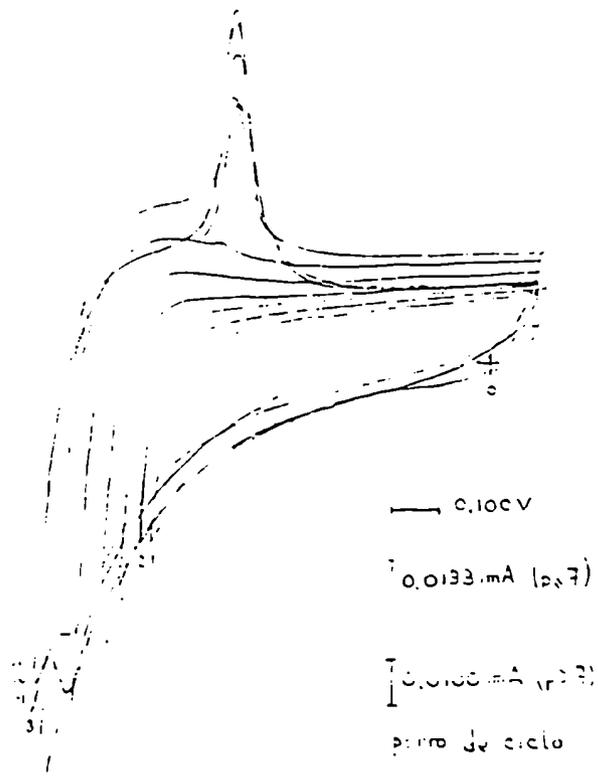


Figura 1b. Voltametría cíclica de Fe_3O_4 geol. en NaOH 1M N_2 sat. $V = 0.05$ V/s.

V.2 Cronoamperometría.

En las Fig. 2 y 3 se muestran transitorios cronoamperométricos típicos de i vs. t con y sin O_2 disuelto en el electrolito obtenidos mediante aplicación de escalones de potencial. Los transitorios catódicos se obtuvieron aplicando súbitamente un potencial de -0.7 V desde el potencial de reposo, el cual bajo 1 atm de O_2 fue de -0.032 V y en ausencia de O_2 de -0.105 V. Para el registro de los transitorios anódicos se polarizó previamente el electrodo a -0.6 V hasta que la corriente alcanzó un valor estacionario y luego se saltó al valor inicial del potencial de reposo. Cuando se trabajó en 1 atm. de O_2 se aplicó al electrodo una rotación de 16 Hz para asegurar un transporte estacionario del reactivo.

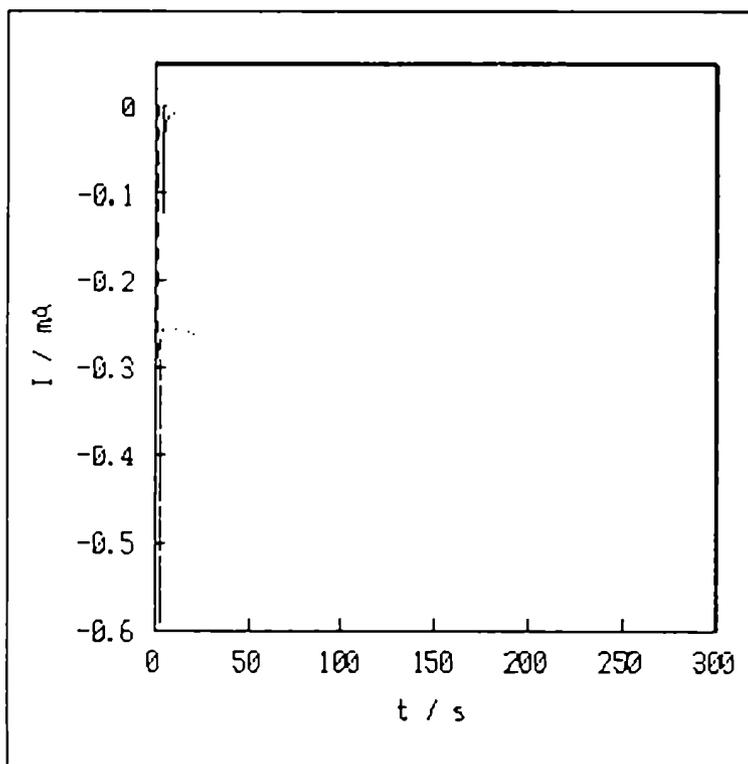


Figura 2. Respuesta transitoria a un salto de potencial desde E_{rep} a -0.70 V para Fe_3O_4 geol. en NaOH 1 M.

(—) N_2 sat.

(---) O_2 sat. $W = 16$ Hz.

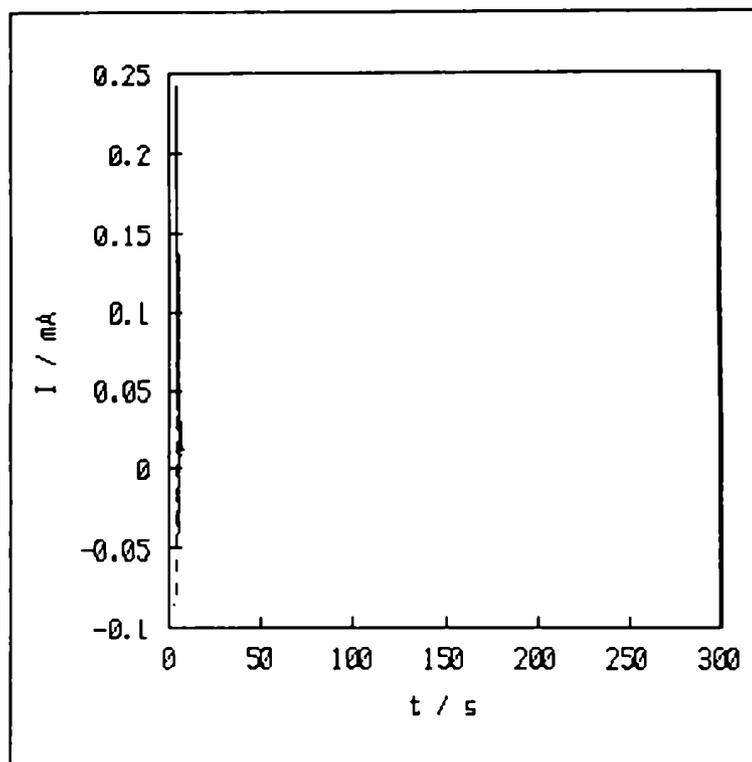


Figura 3. Respuesta transitoria a un salto de potencial desde -0.60 V a E_{rep} para Fe_3O_4 geol. en NaOH 1M.

(—) N_2 sat.

(---) O_2 sat $W = 16$ Hz.

En el caso de la reducción puede observarse que se alcanza una corriente estacionaria al cabo de aprox. 200 segundos, y para la oxidación este tiempo es algo menor. No obstante debe mencionarse que dicha constancia es sólo aparente, y se debe a una razón de escala, pues luego de varios minutos la corriente disminuye aún más, hasta alcanzar un valor realmente estacionario. Dado que la composición superficial del electrodo es función del potencial aplicado, al cambiar el potencial se produce un reajuste de la composición, el cual involucra un pasaje de corriente de reducción del óxido (si se aplica un potencial más negativo) o de oxidación (si el nuevo valor de potencial es más positivo). Como puede apreciarse en las Figs. 2 y 3 (trazo lleno), esta corriente disminuye con el tiempo a medida que la composición superficial se aproxima al valor de equilibrio correspondiente al potencial aplicado. Cuando en el electrolito existe una especie capaz de reaccionar sobre el electrodo (por ejemplo O_2 , H_2O_2 , etc), la corriente observada es

la suma de la componente debida al proceso electroquímico de dicha especie reaccionante y la componente debida al reajuste de composición superficial del electrodo. La corriente de estado estacionario se alcanza cuando la segunda componente es despreciable frente a la primera. Estas contribuciones a la corriente total no son independientes, pues los procesos electroquímicos que las producen están acoplados. A potenciales para los cuales la especie electroactiva reacciona lentamente el tiempo de espera para alcanzar estado estacionario es grande, pues a tiempos cortos ambas contribuciones son comparables. En el caso de la reducción de O_2 y de H_2O_2 estos tiempos fueron del orden de 30 min para los sobrepotenciales catódicos más bajos. Cuando el potencial aplicado es tal que la cinética del proceso electroquímico que involucra a la especie reaccionante está muy favorecida, la corriente debida a ese proceso es grande y por lo tanto los tiempos transcurridos para alcanzar estado estacionario son menores. Como puede observarse en la Fig. 2, la corriente de reducción en presencia de O_2 aumenta para tiempos largos, a pesar de que la componente debida a la reducción del óxido disminuye. Esto puede atribuirse a que el cambio de composición superficial favorece la reducción de O_2 .

La Figura 3 muestra que la respuesta de corriente frente a la aplicación de un escalón de potencial en sentido anódico hasta un valor al que no se reduce O_2 (ver más adelante) es independiente de la presencia de éste en solución, y la única corriente observada es debida a la reoxidación de la superficie.

V.3 Cronopotenciometría.

Conway (2) describió un método para analizar la evolución temporal del potencial de electrodo luego de la interrupción de un experimento galvanostático, y lo aplicó al electrodo de $NiOOH$. Una respuesta lineal de E vs. $\log t$ indica una dependencia exponencial de la capacidad con el potencial. En el presente trabajo se aplicaron pulsos galvanostáticos catódicos y anódicos con el objeto de registrar la relajación del potencial a circuito abierto para la misma cantidad de carga eléctrica (3). Partiendo de un electrodo de Fe_3O_4 geológica oxidado al aire se investigó

el efecto de la reducción gradual de su superficie sobre el potencial a circuito abierto, en solución de NaOH 1 M y en atmósfera de N_2 . Para ello se registró la evolución temporal del potencial a circuito abierto durante 30 s luego del pasaje de una carga de -1.89 mC.cm^{-2} lograda mediante un pulso galvanostático de $-75.8 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-2}$ durante 25 s. Se observó un aumento del potencial a circuito abierto, el cual no llegó a estabilizarse en los 30 s que duró la medida. Al cabo de ese tiempo se realizaron 2 pulsos galvanostáticos consecutivos: ambos involucraron la misma cantidad de carga que el anterior, pero el primero de ellos fue catódico y el segundo anódico, por lo que la carga neta que circuló es entonces igual a la del primer pulso catódico ($-1.89 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$). Luego del último pulso (anódico) se registró nuevamente el potencial a circuito abierto en función del tiempo durante otros 30 s. En este caso se observó que el mismo disminuye, pues el último pasaje de carga se realizó en sentido anódico. A continuación se repitió el anterior tratamiento galvanostático: un pulso catódico, registro del potencial a circuito abierto durante 30 s, otro pulso catódico seguido de uno anódico y nuevo registro del potencial a circuito abierto. En todos los casos los pulsos galvanostáticos fueron del mismo valor absoluto (1.89 mC.cm^{-2}). Los resultados se muestran en la Fig. 4. Como puede observarse, el tiempo al cual las extrapolaciones de las curvas de relajación catódicas y anódicas para una misma carga total confluyen a un punto común es tanto mayor cuanto mayor es la carga de reducción. A tiempos mayores que 1 s se observan desviaciones del comportamiento lineal, debidos a relajación iónica en la capa no estequiométrica superficial. Se observan curvas de relajación asimétrica en la rama catódica debidas a reducción espúrea de O_2 a tiempos prolongados. Nótese la simetría en dichas curvas para potenciales superiores a -0.1 V . La escala de tiempo para las curvas de relajación del potencial a circuito abierto para Fe_3O_4 son menores que los resultados reportados por Müller para $\gamma\text{-FeOOH}$, debido a la menor pseudocapacidad redox (ver Capítulo de Discusión de Resultados).

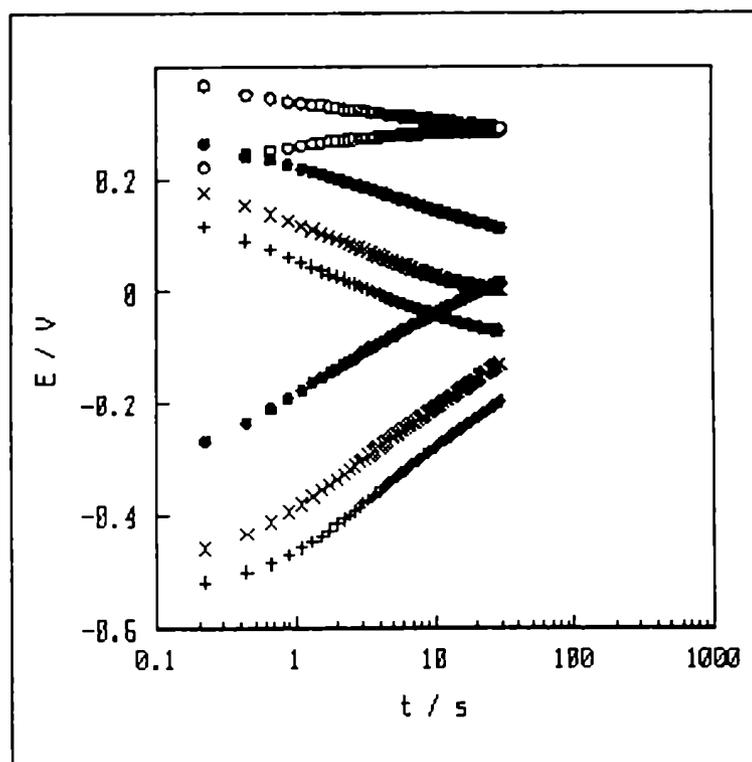


Figura 4. Respuesta transitoria del potencial a circuito abierto en NaOH 1M, N₂ sat. (ver texto). Cargas de reducción: (O) -1.89; (●) -9.47; (x) -18.9; (+) -28.4 mC.cm⁻².

V.4 Impedancia.

En las Figuras 5a - 5d se representan los gráficos de Bode para la impedancia de Fe₃O₄ geológica para las distintas soluciones estudiadas, en solución libre de O₂. El comportamiento es muy similar a la impedancia observada para hierro pasivo (4, 5) y para γ -FeOOH depositada sobre Au (6, 3).

A altas frecuencias (mayores de 1 kHz) se observa un comportamiento resistivo caracterizado por un ángulo de fase que se aproxima a $\phi = 0$. En esas condiciones $|Z| \approx R_n$ común a todos los potenciales es la resistencia no compensada de la solución, la cual depende de la composición del electrolito y de la configuración de la celda electroquímica. Su valor se encuentra entre 50 Ω (para pH 8.4) y 9 Ω (para pH 14).

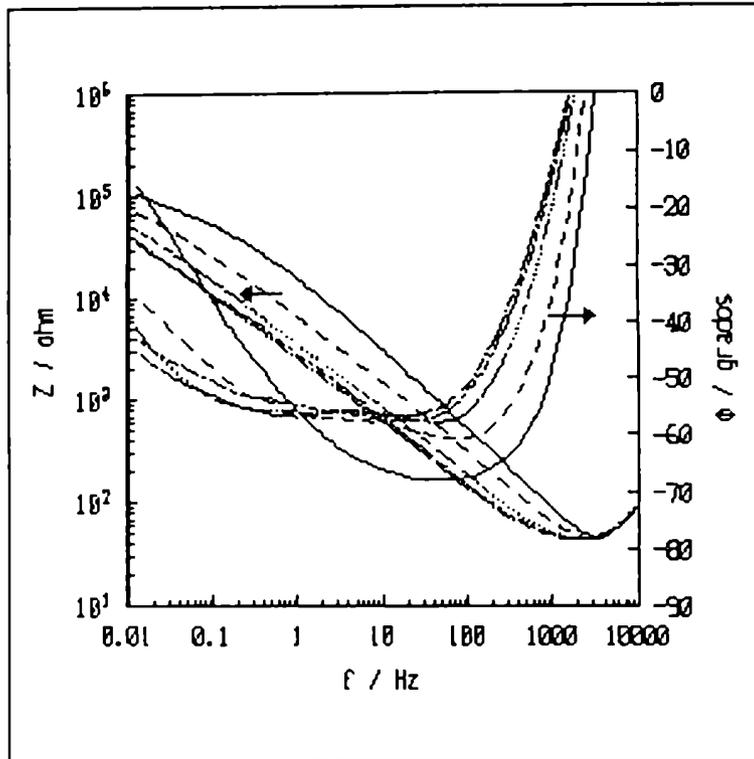


Figura 5a. Gráficos de Bode para Fe_3O_4 geol. pH 8.4. (—) 0.74; (- - -) -0.06; (···) -0.21; (-·-) -0.36; (—) -0.51V.

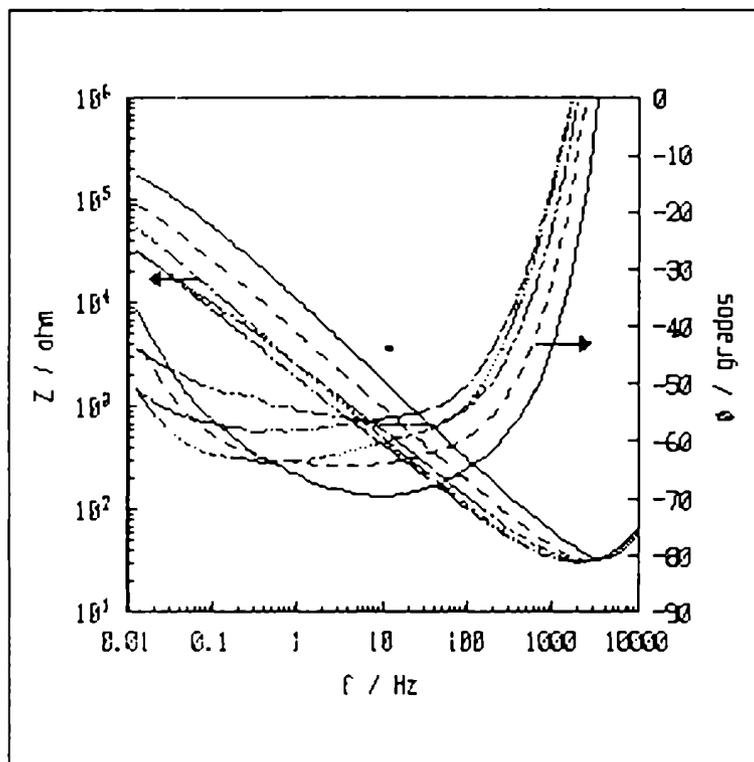


Figura 5b. Gráficos de Bode para Fe_3O_4 geol. pH 10. (—) 0.54; (- - -) -0.16; (···) -0.41; (-·-) -0.56; (—) -0.71 V.

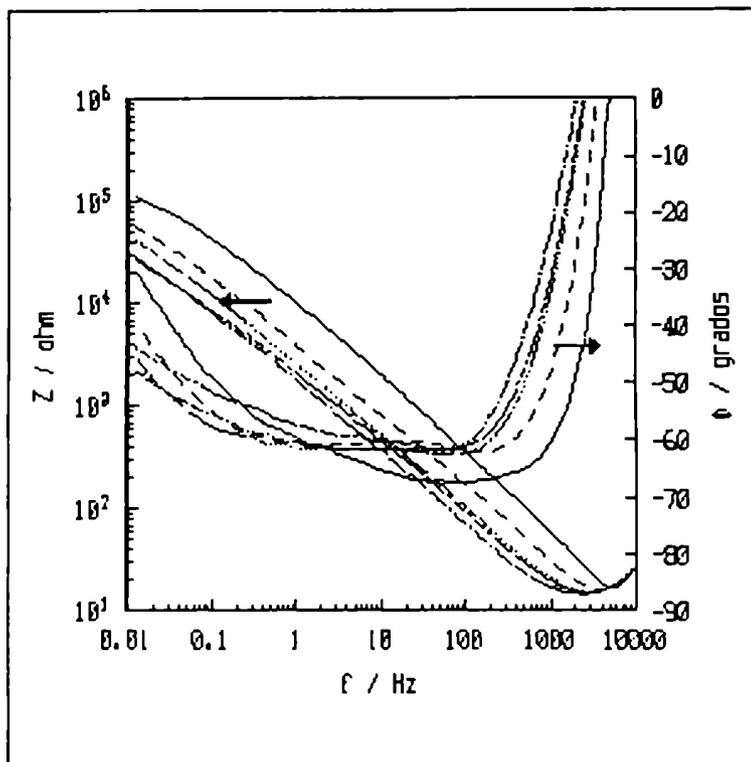


Figura 5c. Graficos de Bode para Fe_3O_4 geol. en NaOH 0.01 M + NaClO_4 0.99 M.
 (—) 0.30; (- - -) -0.40; (···) -0.50;
 (-·-) -0.65; (- - - -) -0.80 V.

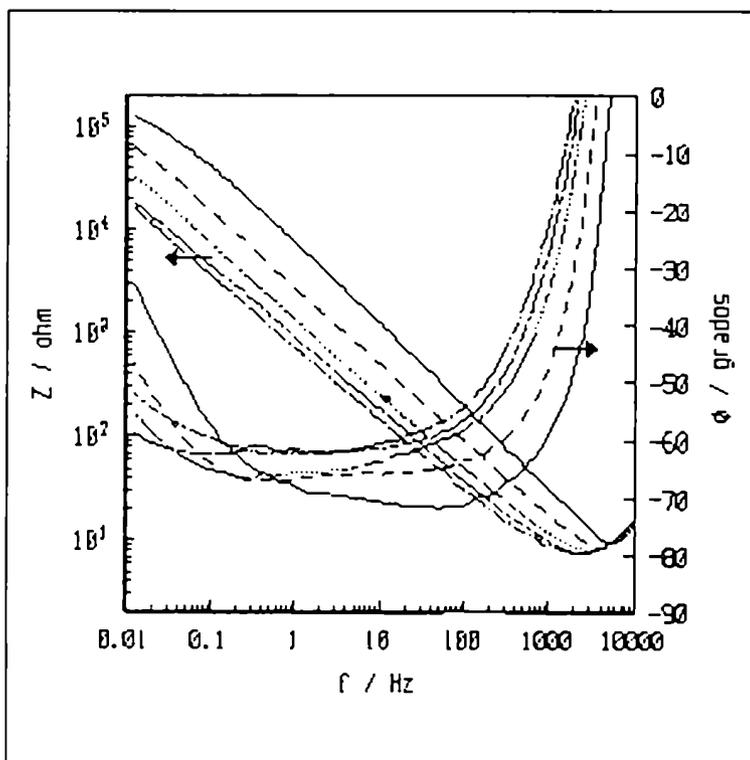


Figura 5d. Graficos de Bode para Fe_3O_4 geol. en NaOH 1M.
 (—) 0.30; (- - -) -0.50; (···) -0.65;
 (-·-) -0.80; (- - - -) -0.90 V.

A frecuencias más bajas se observa un comportamiento lineal entre $\log|Z|$ y $\log f$ que se extiende en un amplio intervalo de frecuencias (desde 1 kHz hasta 0.1 Hz o 0.01 Hz dependiendo del potencial). El ángulo de fase alcanza un valor mínimo que oscila entre los -55 y -70 grados según el potencial y el pH y que se mantiene en ese valor durante un intervalo prolongado de frecuencias. La linealidad de $\log(|Z|)$ vs. $\log f$ es indicativo de un comportamiento capacitivo. Sin embargo esto debe estar acompañado por una constancia en el ángulo de fase (cercano a -90 grados). No obstante, éste se mantiene en un valor mayor que -90 grados y la pendiente de $\log(|Z|)$ vs. $\log f$ es mayor que -1, como se esperaría para un capacitor perfecto. Cabe destacar que los cambios en el ángulo de fase son más sensibles que en $|Z|$ cuando se varía la frecuencia. A potenciales más anódicos puede verse un incremento de la impedancia capacitiva.

Göhr (7) describió la impedancia de un elemento de fase constante, es decir, cuyo ángulo de fase es independiente de la frecuencia, mediante la expresión:

$$Z_n = \frac{1}{C \omega_0 (j \frac{\omega}{\omega_0})^n} \quad (1)$$

donde $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$, $\omega_0 = 2 \cdot \pi \cdot 1 \text{ Hz}$, $j = \sqrt{-1}$ y f es la frecuencia en Hz, la cual se ajusta a la impedancia de una resistencia si $n = 0$, a un capacitor si $n = 1$ y a una inductancia si $n = -1$. Además contempla los casos correspondientes a valores intermedios de n y que, para $0 < n < 1$ se interpretan como una pseudocapacidad (capacitor con pérdidas). Un elemento de este tipo se caracteriza por un ángulo de fase independiente de la frecuencia ($\phi = -n\pi/2$) y una relación lineal entre $\log |Z|$ y $\log f$ con pendiente igual a $-n$ y ordenada al origen $-\log(C \cdot \omega_0)$.

En las figuras 6a - 6d se representan los graficos de Bode ($\log |Z|$ y ϕ vs. $\log f$) para el intervalo de frecuencias en que se observa el comportamiento pseudocapacitivo. Puede apreciarse que las pendientes de estos gráficos son distintas de -1 y diferentes entre sí. El ángulo de fase aumenta monótonamente entre -70 y -55 ° cuando se incrementa el sobrepotencial catódico, y consecuentemente disminuye n , la pendiente de los grá-

ficos de la impedancia capacitiva. Estos resultados se ajustaron con la ecuación (1), y se obtuvieron los correspondientes valores de n y C a cada potencial, los cuales figuran en las Tablas 2a - 2d para cada pH estudiado.

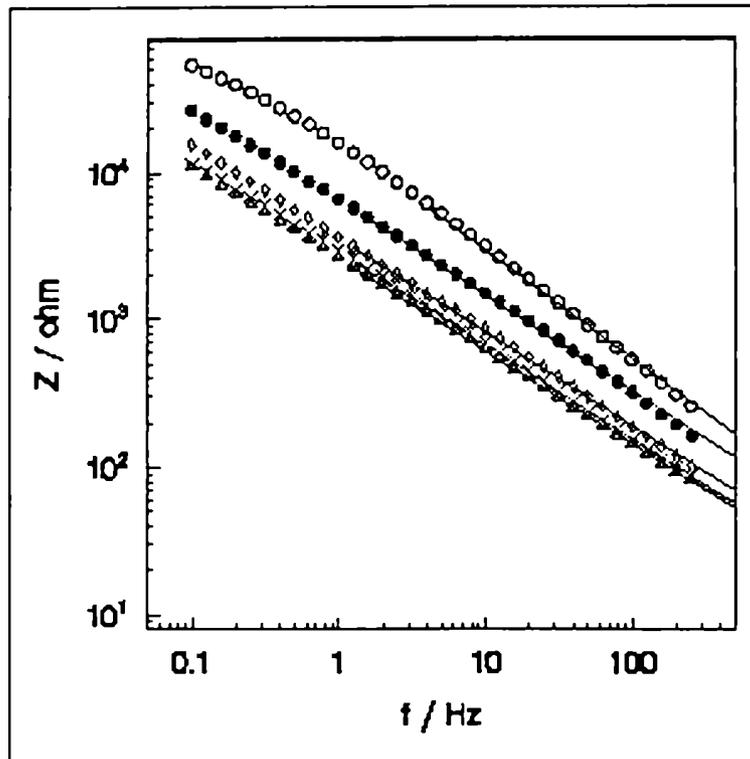


Figura 6a. $|Z|$ en función de la frecuencia para Fe_3O_4 geol. pH 8.4. (O) 0.74; (●) -0.06; (◊) -0.21; (□) -0.36; (x) -0.51 V.

Tabla 2a (pH=8.4)

E / V	C / $\mu F \cdot cm^2$	n
0.74	0.0554	0.742
- 0.06	0.142	0.647
- 0.21	0.253	0.638
- 0.36	0.352	0.630
- 0.51	0.320	0.632

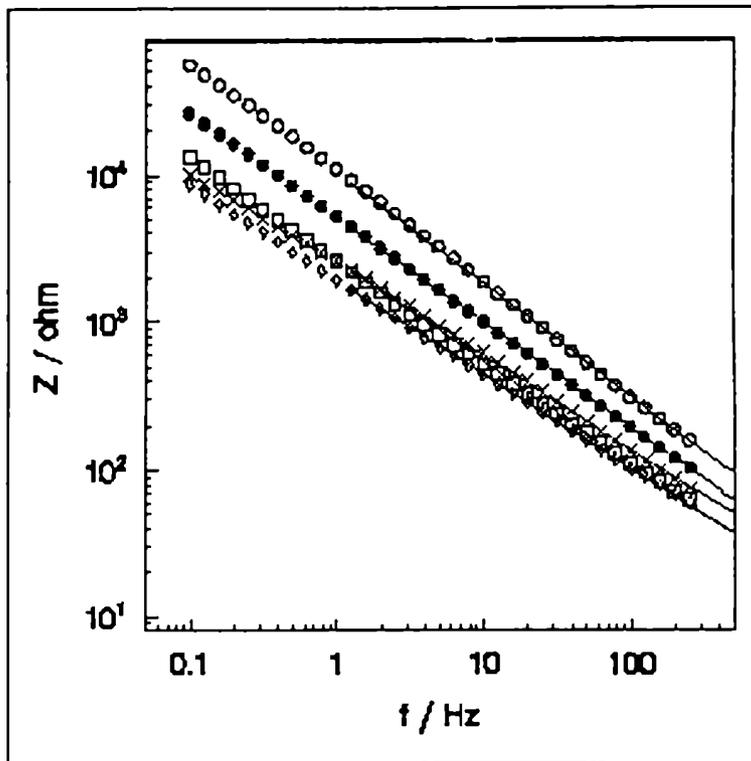


Figura 6b. $|Z|$ en función de la frecuencia para Fe_3O_4 geol. pH 10. (O) 0.54; (●) -0.16; (◊) -0.31; (▲) -0.56; (x) -0.71 V.

Tabla 2b (pH=10)

E / V	C / mF.cm ²	n
0.54	0.0885	0.758
- 0.16	0.181	0.711
- 0.31	0.359	0.686
- 0.56	0.484	0.635
- 0.71	0.369	0.628

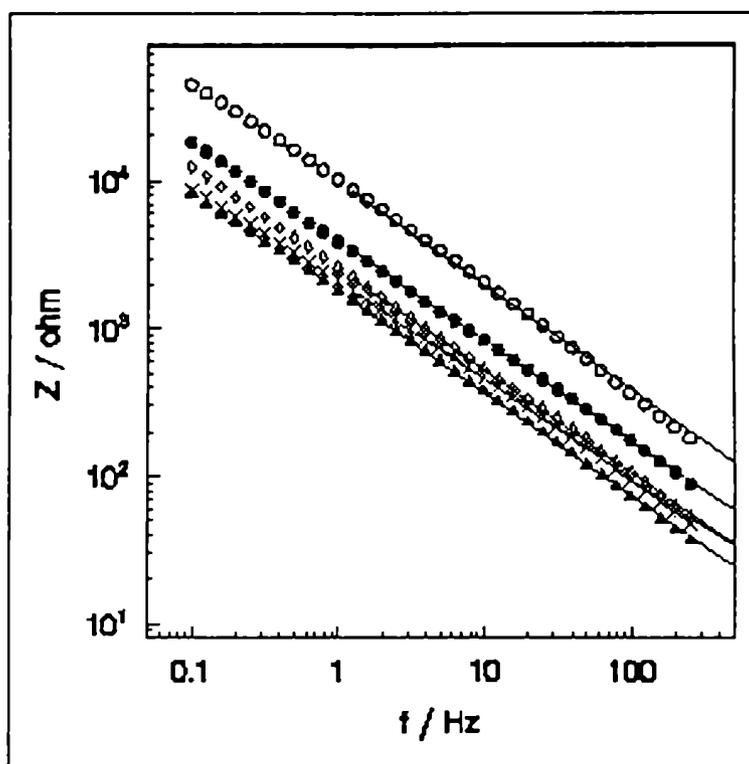


Figura 6c. $|Z|$ en función de la frecuencia para Fe_3O_4 geol. pH 12. (O) 0.30; (●) -0.40; (◊) -0.50; (▲) -0.65; (x) -0.80 V.

Tabla 2c (pH=12)

E / V	C / mF.cm ²	n
0.30	0.095	0.705
- 0.40	0.239	0.674
- 0.50	0.360	0.690
- 0.65	0.527	0.688
- 0.80	0.450	0.663

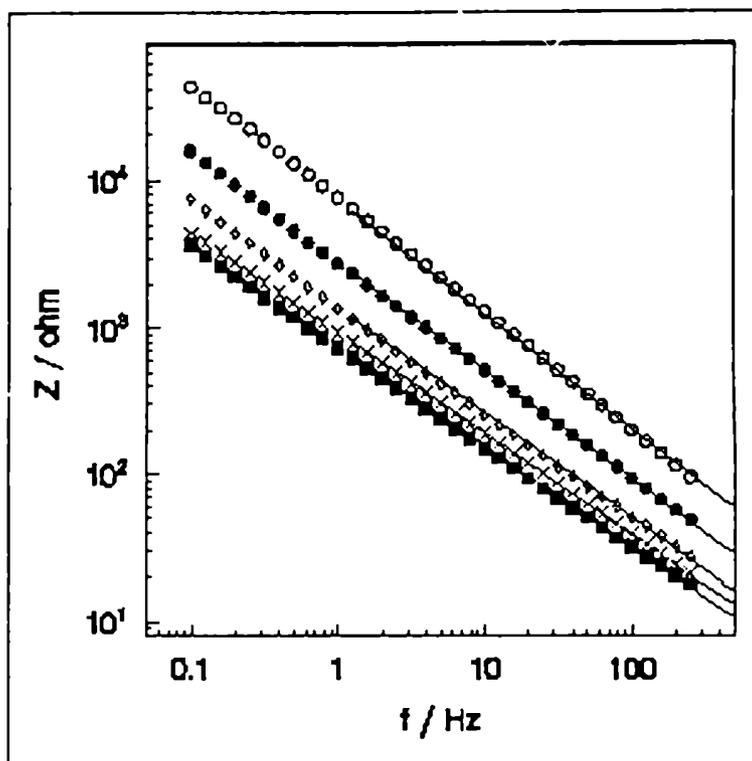


Figura 6d. $|Z|$ en función de la frecuencia para Fe_3O_4 geol. pH 14. (O) 0.30; (●) -0.50; (◊) -0.65; (■) -0.80; (x) -0.90 V.

Tabla 2d (pH=14)

E / V	C / mF.cm ²	n
0.30	0.125	0.780
- 0.50	0.335	0.737
- 0.65	0.682	0.716
- 0.80	1.267	0.682
- 0.90	1.006	0.686

En la Figura 7a se representa la pseudocapacidad C en función del potencial para los valores de pH estudiados. A potenciales anódicos la pseudocapacidad tiene un valor mínimo. A medida que el potencial se hace más catódico este valor se incrementa alcanzando un máximo cuyo valor depende del pH. Este resultado está en acuerdo con los datos de capacidad diferencial reportados por Hampson (8) para Fe_3O_4 en NaClO_4 1 M a 1 kHz en soluciones de pH 10 y 11. Este resultado fue relacionado con la interconversión entre Fe(II) y Fe(III). El valor del máximo de pseudocapacidad se incrementa con el pH. Esto es particularmente apreciable para NaOH 1M.

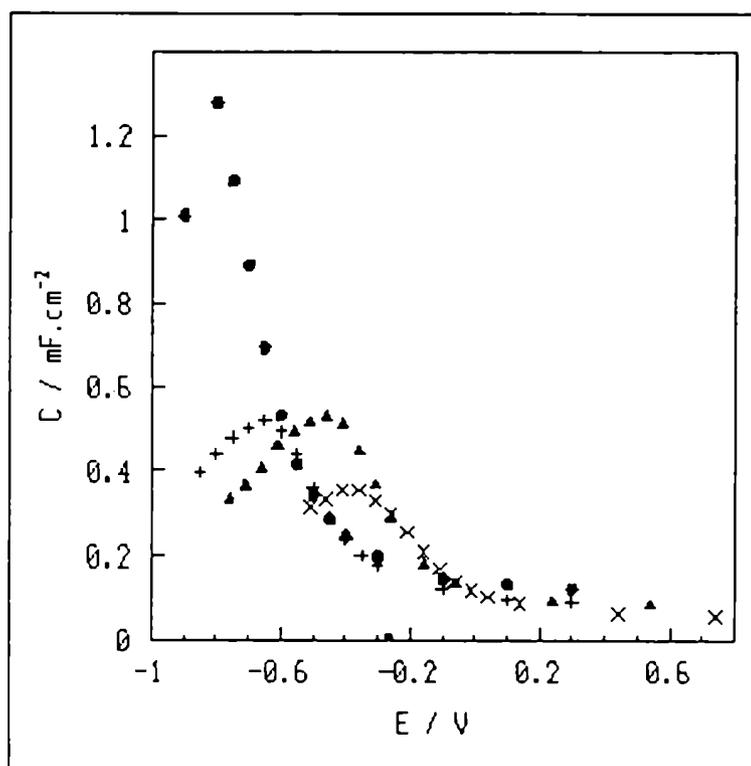


Figura 7a. Pseudocapacidad vs. E.
 (x) bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 8.4).
 (▲) bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10).
 (+) NaOH 0.01 M + NaClO_4 0.99 M.
 (o) NaOH 1M.

En la Figura 7b puede observarse que al incrementar nuevamente el potencial en sentido anódico no se reproduce el mismo comportamiento, y la pseudocapacidad disminuye monótonamente sin pasar por un máximo cuando se parte de electrodos pre-reducidos. Esto se observó en todas las soluciones estudiadas, pero no se representó en la Fig. 7a para no complicar la misma.

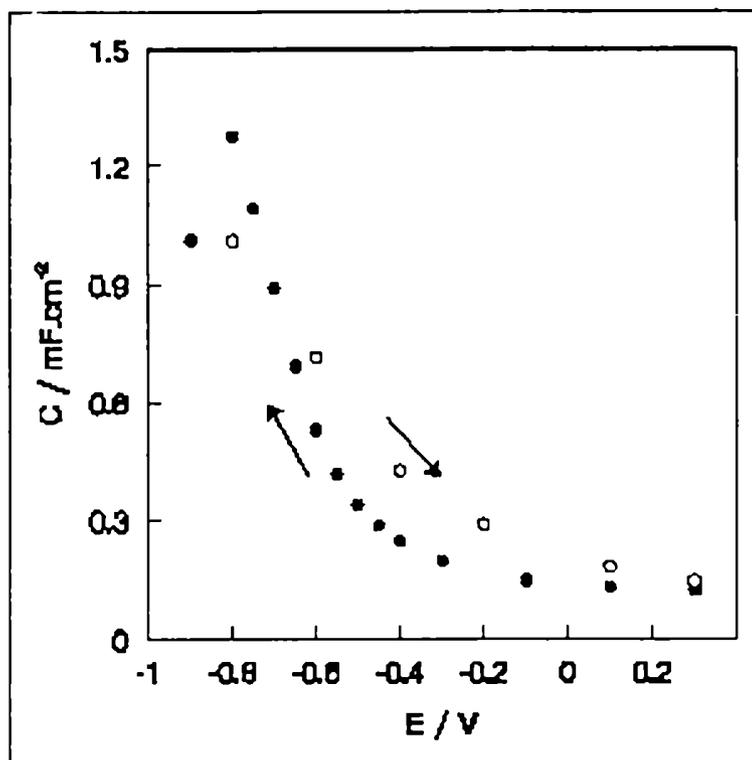


Figura 7b. Pseudocapacidad de Fe_3O_4 geol. en función del potencial en NaOH 1 M.

La observación de la Fig. 7b permite concluir que luego de la reducción el sistema cambia irreversiblemente.

La pseudocapacidad observada se asocia al proceso de interconversión entre Fe(II) y Fe(III) en la superficie del electrodo. La dependencia de la pseudocapacidad con el potencial se debe a que las concentraciones superficiales de Fe(II) y de Fe(III) son función del potencial. El potencial al cual se alcanza el máximo en la pseudocapacidad presenta un comportamiento aproximadamente nernstiano con el pH, con una pendiente de -77 mV/unidad de pH (Fig. 8). Esta dependencia con el pH indica la participación de H^+ u HO^- en el proceso redox superficial.

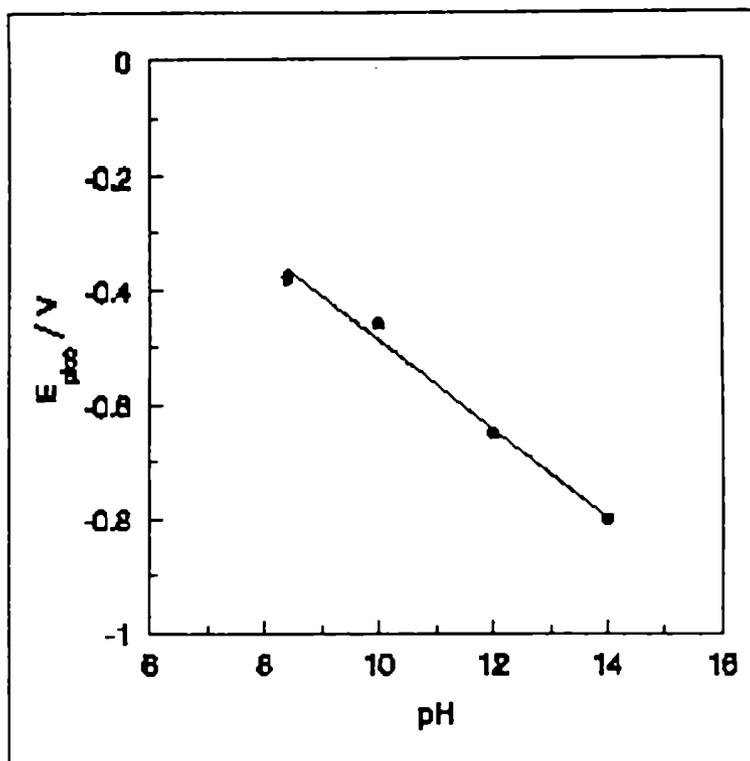


Figura 8. Dependencia del potencial de máxima pseudocapacidad con el pH para Fe_3O_4 geol.

En el límite de baja frecuencia (donde se observan los valores más altos de impedancia), la impedancia decrece a potenciales más catódicos, con la aparición de una resistencia de transferencia de carga R_t o una resistencia Warburg debida al transporte de masa para superficies reducidas. Esto puede verse a través del decrecimiento en el valor del ángulo de fase en las Figs. 5a - 5d.

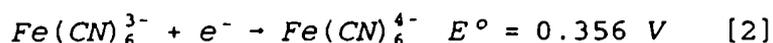
S. Haruyama y K. Masamura (9) estudiaron la impedancia de la Fe_3O_4 en soluciones de ácido perclórico (pH 3). Estos autores encontraron que a 0.170 V, donde ocurre disolución reductiva de Fe_3O_4 , el circuito equivalente que describe el comportamiento de impedancia consiste en 2 circuitos conectados en serie, cada uno de los cuales consta de una resistencia y un capacitor en paralelo. Sin embargo a potenciales más positivos (0.440 V) donde no ocurre disolución apreciable dado el alto grado de oxidación superficial, se observa un comportamiento capacitivo con un

ángulo de fase que alcanza -90° entre aproximadamente 1 y 10 Hz. A esos potenciales el circuito equivalente propuesto por los autores es más simple y consiste en una resistencia (que representa la resistencia de la solución y la del cristal de Fe_3O_4) en serie con un capacitor (que se atribuye a la formación faradaica de una capa no estequiométrica).

En el presente trabajo, sin embargo, y dado que no se alcanza un ángulo de fase de -90° , como surge del tratamiento de resultados precedente, el circuito equivalente es mejor representado por una resistencia (debida a la resistencia de la solución y la del cristal) en serie con un elemento de fase constante, el cual no tiene equivalente eléctrico en términos de circuitos conformados por resistencias, capacitores o inductancias.

V.5 Transferencia de carga a especies en solución.

Con el objeto de investigar las propiedades de transferencia electrónica en la interfaz óxido - solución en medio borato (pH 10) y en NaOH 1 M, se estudió una reacción de un electrón que procede por un mecanismo de esfera externa sobre Au. Se eligió la reducción de hexacianoferrato (III), que transcurre según



pues es la única cupla rápida de un electrón en los intervalos de potencial y pH de interés.

En la Fig. 9a se muestra la curva de polarización para la reducción de hexacianoferrato (III) 4.1 mM sobre Fe_3O_4 en solución de bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M a pH 10, utilizando un electrodo rotatorio de disco. Se partió de un potencial suficientemente positivo (0.64 V) donde el hexacianoferrato (III) no puede reducirse, y se disminuyó el potencial paso a paso esperando en cada uno hasta que se alcanzó una corriente estacionaria a ω constante (6.67 Hz).

Además se representó en la misma figura la respuesta potenciodinámica a 10 mV/s para la reducción de hexacianoferrato (III) 4.1 mM sobre Au para iguales condiciones de pH, composición del electrolito y velocidad de rotación.

Puede observarse que la reducción sobre Fe_3O_4 comienza sólo cuando se alcanza un potencial de -0.1 V. A partir de -0.4 V se obtiene una corriente límite. Sobre Au la corriente límite se alcanza a potenciales mucho más positivos (0.2 V).

Se puede apreciar además en la Fig. 9a que existe una marcada histéresis entre la etapa de disminución y la de aumento del potencial, y que en esta última la densidad de corriente a un dado potencial es mayor que en la primera, es decir, una superficie reducida es más activa para transferir electrones a especies en solución que una oxidada. Mientras en la etapa de ida la reducción de hexacianoferrato (III) se observa sólo a partir de -0.1 V, en la etapa de vuelta la reducción continúa hasta que se alcanza un potencial de aproximadamente 0.4 V. Este efecto

debe relacionarse con la histéresis para la oxidación superficial observada en las voltametrías (Figs. 1a y 1b) y en la pseudo-capacidad. El potencial de media onda para la superficie original (expuesta al aire) resultó -0.170 V, mientras que para la superficie prerreducida su valor fue de 0.075 V. Ambos valores son menores que el $E_{1/2}$ para la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sobre Au en el mismo electrolito cuyo valor es 0.410 V.

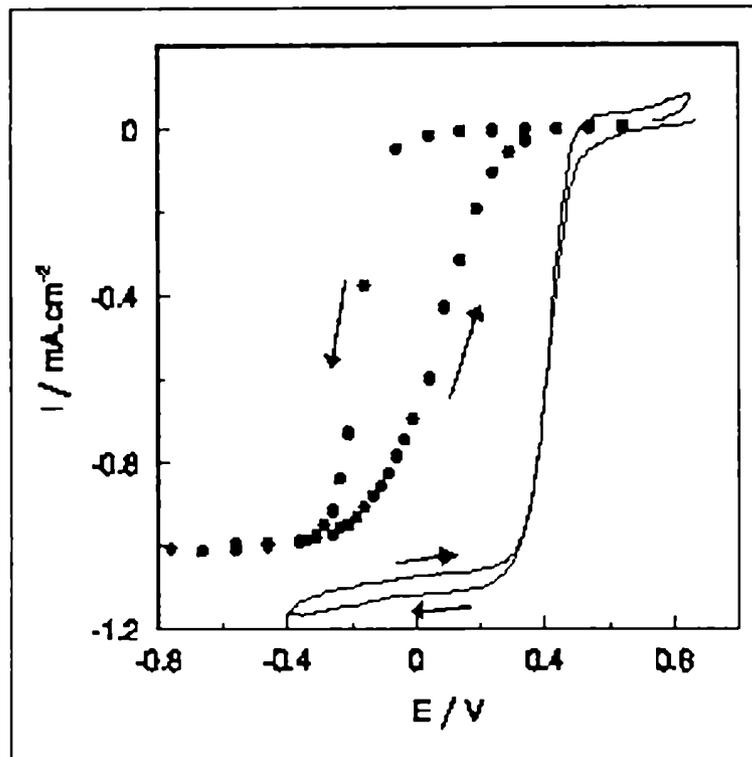


Figura 9a. (●) Curva de polarización estacionaria de reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 4.14 mM. (—) Voltametría de reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 4.09 mM sobre Au. $V = 0.010$ V/s. $W = 6.7$ Hz. pH 10.

Puede observarse que a potenciales mayores que -0.4 V, la reducción de hexacianoferrato (III) sobre Fe_3O_4 está inhibida, a pesar de que sobre Au ocurre en régimen convectivo - difusional. Esto indica que la superficie de Fe_3O_4 a esos potenciales no permite transferir electrones a especies en solución.

En la Fig. 9b se muestra la curva de polarización estacionaria para la reducción de hexacianoferrato (III) 10 mM sobre Fe_3O_4 geológica a pH 14 y $W = 9$ Hz. Se observa un

comportamiento similar al descrito a pH 10.

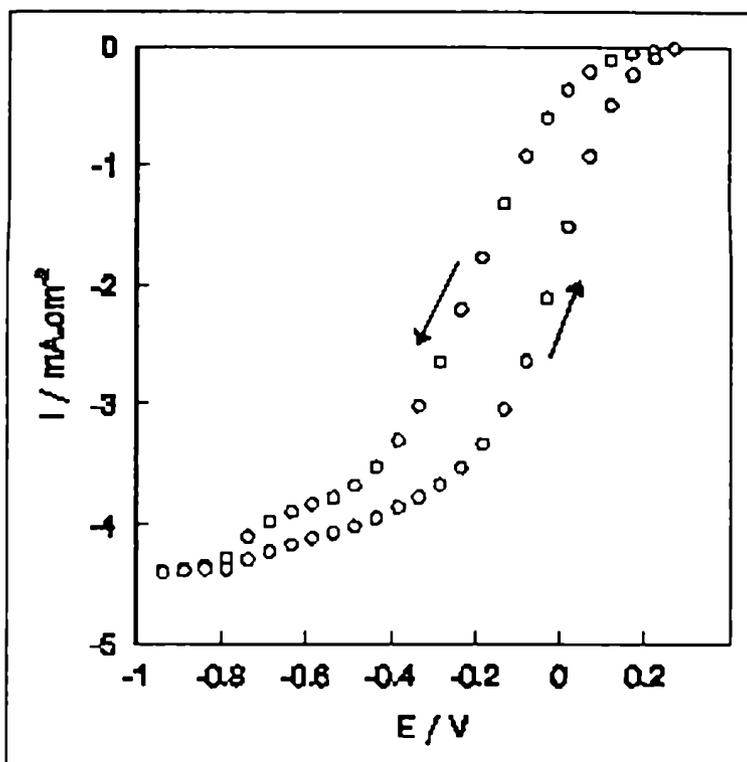


Figura 9b. Curva de polarización estacionaria de reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 10 mM sobre Fe_3O_4 geol. en NaOH 1M, N_2 sat. $W = 9$ Hz.

En la Tabla 3 se muestran los $E_{1/2}$ para los sentidos de polarización catódico y anódico, es decir, partiendo de una superficie oxidada o reducida respectivamente, para los 2 electrolitos estudiados.

Tabla 3

pH	$E_{1/2}/V$ (sup. oxidada)	$E_{1/2}/V$ (sup. reducida)
10	- 0.170	0.075
14	- 0.230	- 0.035

Los $E_{1/2}$ de las ondas estacionarias resultantes de polarizar en sentido catódico o anódico se corren hacia valores más negativos cuando se aumenta la concentración de HO^- de pH 10 a 14. Sin

embargo el corrimiento (60 ó 110 mV según se parta de una superficie oxidada o reducida respectivamente) es mucho menor que el observado en la pseudocapacidad (Fig. 7a), que es de 77 mV por unidad de pH; es decir, debería ser 300 mV aproximadamente en este intervalo de pH.

La corriente límite alcanzada a potenciales menores que -0.4 V en solución de bórax 0.1 M + NaClO₄ 0.1 M (pH 10) coincide, dentro del error experimental, con la obtenida sobre Au y con la que predice la ecuación de Levich (10)

$$i_L = 1,554 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} C^* W^{1/2} \quad [3]$$

donde i_L es la densidad de corriente límite, D es el coeficiente de difusión del hexacianoferrato (III), F (96500 C/mol) la constante de Faraday, ν la viscosidad cinemática, C^* la concentración de la especie reactiva en el seno de la solución y W la velocidad de rotación en Hz.

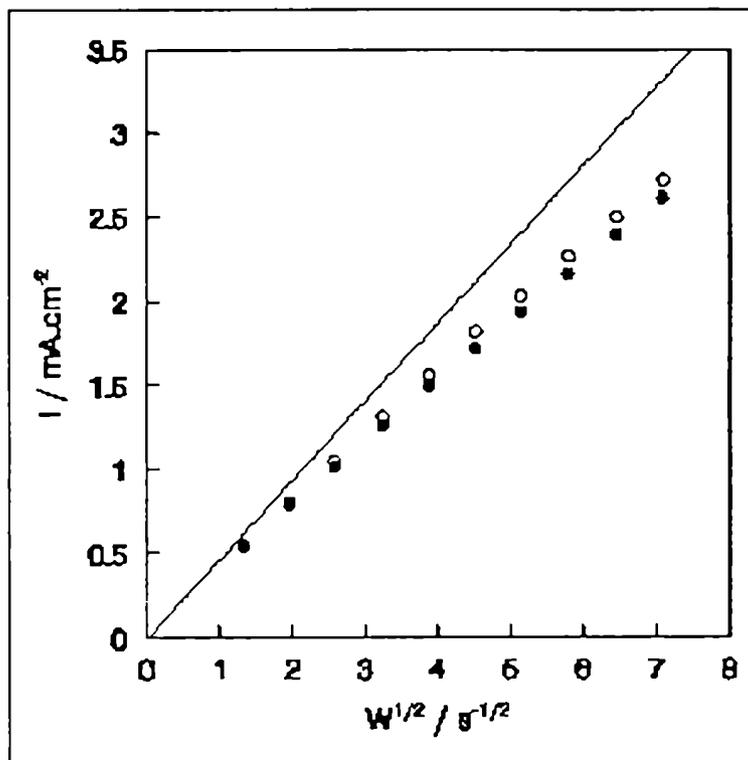


Figura 10. Gráficos de Levich para la reducción de $Fe(CN)_6^{3-}$ 4.14 mM sobre Au (○) y sobre Fe_3O_4 geol. (●) a pH 10. (—) Recta de Levich teórica calculada con D tomado de ref. (11).

En la Fig. 10 se muestra el gráfico de Levich (i_L vs. $W^{1/2}$) para la reducción de hexacianoferrato (III) sobre Fe_3O_4 a -0.71 V, a pH 10, y se compara con la reducción de la misma especie sobre Au a 0.040 V al mismo pH. Se concluye que la densidad de corriente límite observada en la Fig. 9a es efectivamente la densidad de corriente límite convectivo - difusional. En la Fig. 10 además se indica la recta calculada con la ec. (2) con $D = 6.54 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (11) y $\nu = 9.97 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$.

A pH 14 se investigó además el efecto de la concentración de hexacianoferrato (III) sobre la corriente de reducción a un potencial dado antes de alcanzar la corriente límite. En las Figs. 11a y 11b se muestran los gráficos de Koutecky-Levich (10) para la reducción de hexacianoferrato (III) sobre Fe_3O_4 geológica (pH=14) para diferentes concentraciones del reactivo. Los mismos son lineales, como predice la ecuación

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{1,554nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C} \frac{1}{W^{1/2}} \quad [4]$$

válida para un proceso irreversible de orden 1 bajo control mixto.

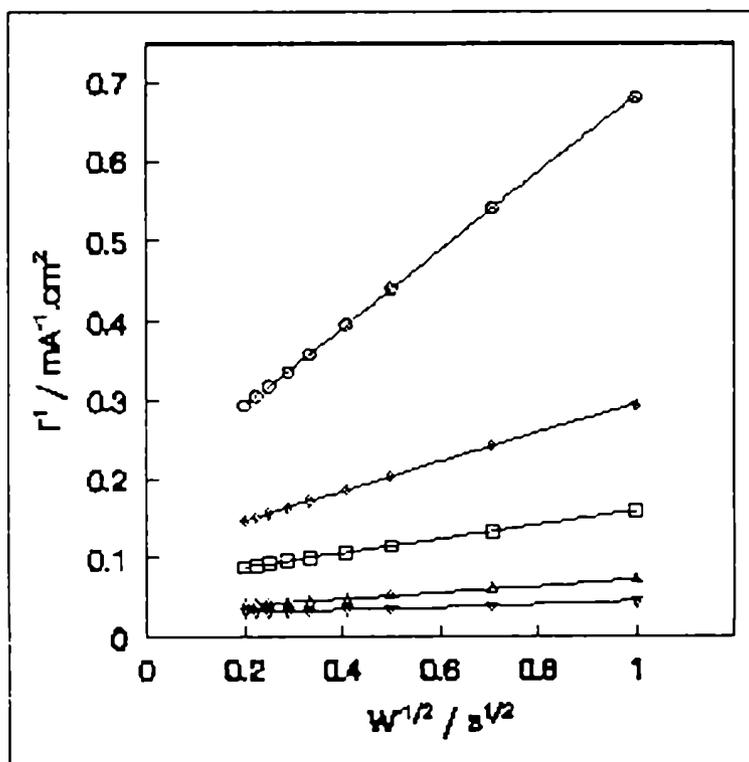


Figura 11a. Gráficos de Koutecky - Levich para la reducción de $Fe(CN)_6^{3-}$ sobre Fe_3O_4 geol. en NaOH 1M. Conc. de $Fe(CN)_6^{3-}$: (O) 0.803; (\diamond) 2.01; (\square) 5.02; (∇) 10.01 mM

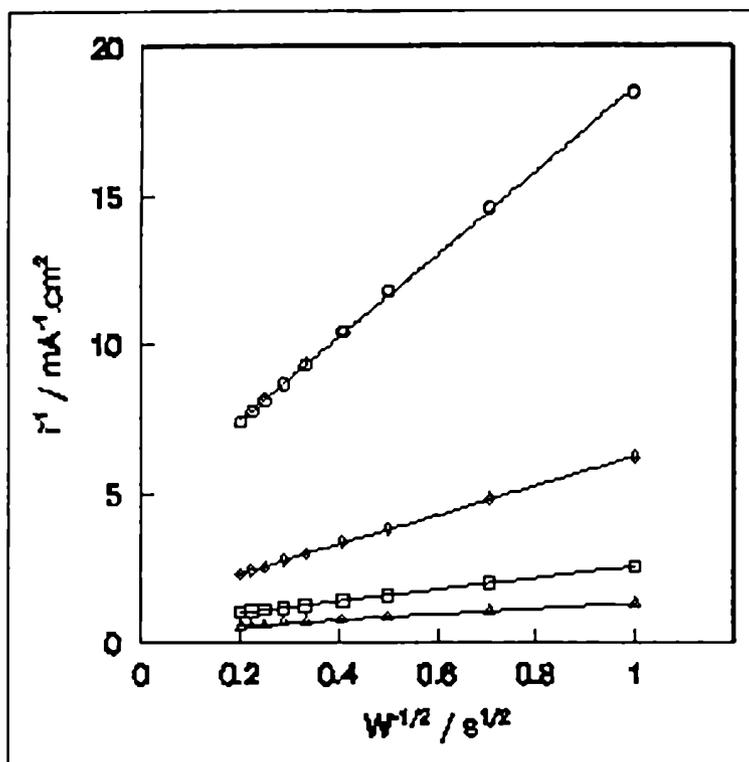


Figura 11b. Gráficos de Koutecky-Levich. Reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sobre Fe_3O_4 geol. NaOH 1M. Conc. de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: (O) 2.01×10^{-2} ; (◊) 5.02×10^{-2} ; (□) 0.100; (D) 0.251; (E) 0.502 M.

Las pendientes y ordenadas al origen tabuladas en la Tabla 4 dependen de la concentración analítica de hexacianoferrato (III). Se han incluido los valores teóricos de la pendiente para cada concentración, según la ecuación [4], con $D = 6.54 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (11) y $\nu = 9.97 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$. Las pendientes experimentales coinciden con las calculadas dentro de un error de 1 a 10 % según la concentración, excepto para las dos concentraciones de hexacianoferrato (III) más bajas, donde el error es mayor, dado que se midieron corrientes muy pequeñas. Las pendientes se representaron en la Fig. 12 en función de la inversa de C^* según la ecuación [4]. La linealidad observada permite concluir que el sistema se comporta de acuerdo con la teoría de electrodo rotatorio, y la pendiente de dicho gráfico ($11.10 \text{ mM} \cdot \text{mA}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$)

es cercana a la calculada teóricamente ($8.85 \text{ mM} \cdot \text{mA}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$) para el valor de D de hexacianoferrato (III) (11) con error del 22.5 %.

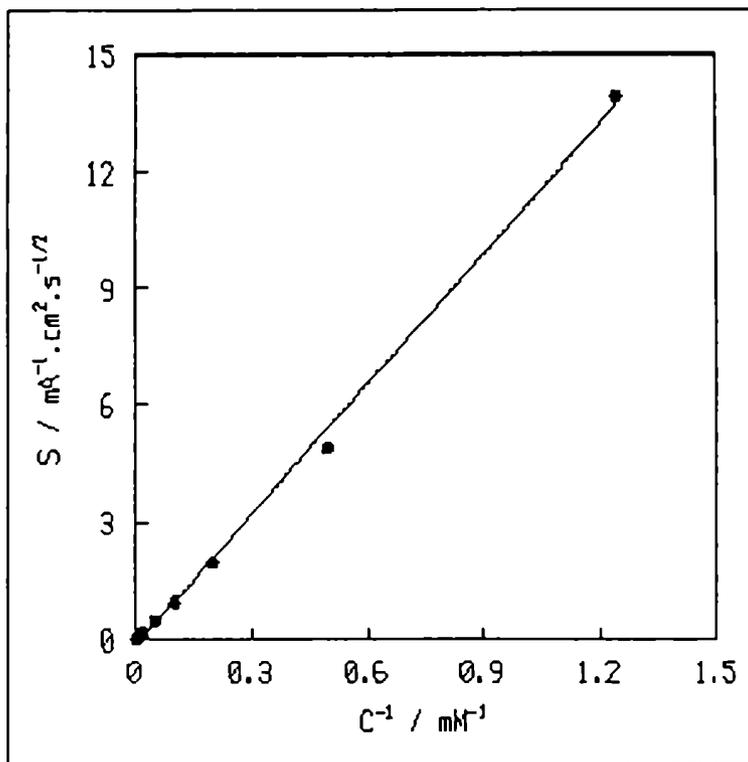


Figura 12. Pendientes de los gráficos de las Figs. 11a y b vs. C^{-1} .

Tabla 4

C/M	$S_{\text{exp}}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mA}^{-1}$	$S_t/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mA}^{-1}$	$i_k/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
8.03×10^{-4}	13.9	11.0	0.215
2.01×10^{-3}	4.88	4.40	0.736
5.02×10^{-3}	1.96	1.76	1.645
0.0100	0.972	0.885	2.833
0.0201	0.485	0.440	5.076
0.0502	0.185	0.176	9.091
0.100	8.75×10^{-2}	8.85×10^{-2}	14.01
0.251	3.90×10^{-2}	3.52×10^{-2}	30.49

C/M	$S_{exp}/cm^2 \cdot s^{1/2} \cdot mA^{-1}$	$S_t/cm^2 \cdot s^{1/2} \cdot mA^{-1}$	$i_k/mA \cdot cm^{-2}$
0.502	1.69×10^{-2}	1.76×10^{-2}	35.09

Las ordenadas al origen de los gráficos mostrados en las Figs. 11 a y b corresponden a las densidades de corriente corregidas por transporte de masa. Su dependencia con la concentración de hexacianoferrato (III) se muestra en la Fig. 13, con un marcado apartamiento de la linealidad, incluso a las más bajas concentraciones de hexacianoferrato (III) estudiadas.

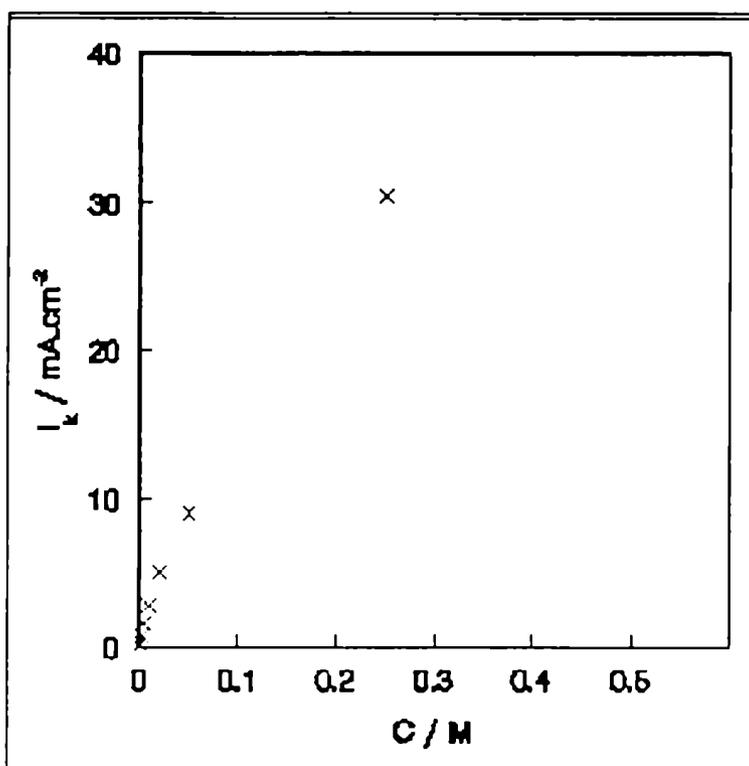


Figura 13. Corriente cinética corregida por transporte de masa vs. C^{*1} para la reducción de $Fe(CN)_6^{3-}$ sobre Fe_3O_4 geol. en solución de NaOH 1M. Datos de las Figs. 11 a y 11 b.

Nótese que mientras el flujo difusional de hexacianoferrato (III) hacia el electrodo aumenta linealmente con la concentración de la especie redox en solución, el flujo de electrones transferidos desde la superficie modificada de Fe_3O_4 a las especies redoxceptoras en solución no sigue una dependencia lineal. Esto

indicaría una limitación en el flujo de electrones en la película superficial sobre la Fe_3O_4 o adsorción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Si esta limitación fuese debida al flujo por salto de electrones entre $\text{Fe}(\text{II})$ y $\text{Fe}(\text{III})$ en sitios octaédricos de $\text{Fe}_3\text{-}\delta\text{O}_4$, siguiendo a Alberly et al. (12):

$$\frac{1}{i_k} = \frac{1}{i_{\text{oxido}}} + \frac{A}{C^*} \quad [5]$$

donde C^* es la concentración analítica de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, i_{oxido} es la contribución a la corriente total debida al salto de electrones entre sitios octaédricos y A es una constante relacionada con la constante cinética de velocidad para la transferencia electrónica interfacial. Por lo tanto, un gráfico de i_k vs. C^*^{-1} debe ser lineal. Esto se comprobó en la Fig. 14, donde puede apreciarse una buena linealidad, para todas las concentraciones analizadas, excepto la más baja (no mostrado en la Fig. 14 a los efectos de no comprimir la escala en la zona de interés) para la cual, como ya se dijo, el error experimental es considerable.

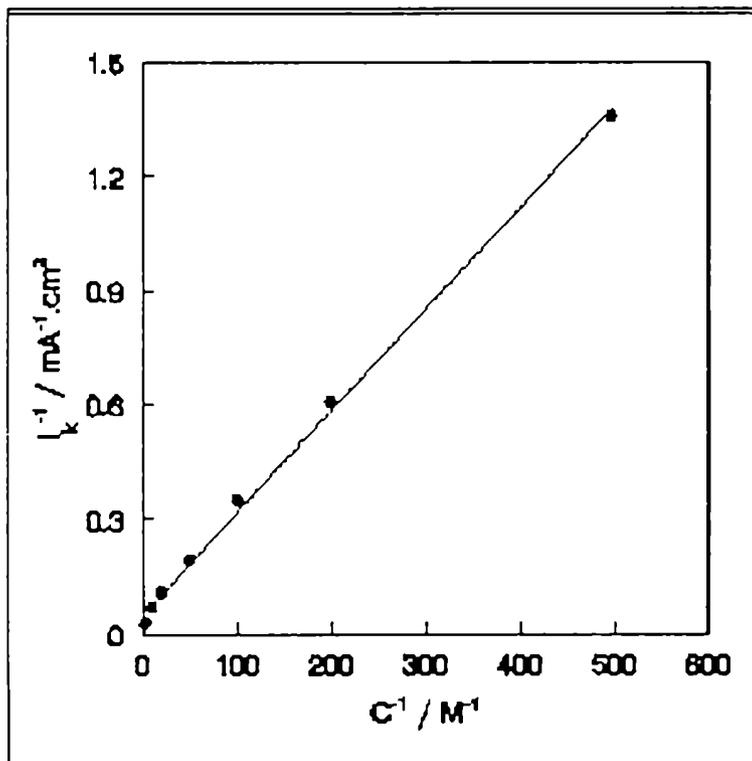


Figura 14. Gráfico de la inversa de la corriente cinética corregida por transporte de masa vs. inversa de la concentración de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Datos de las Figs. 11a y 11b.

V.6 Reducción de Oxígeno.

La reducción de O_2 se estudió mediante la técnica de electrodo rotatorio de disco y disco - anillo. La Fig. 15 a muestra la respuesta potenciodinámica de la Fe_3O_4 geológica en solución saturada de O_2 a $pH = 10$ para diferentes velocidades de barrido y velocidad de rotación igual a 4 Hz.

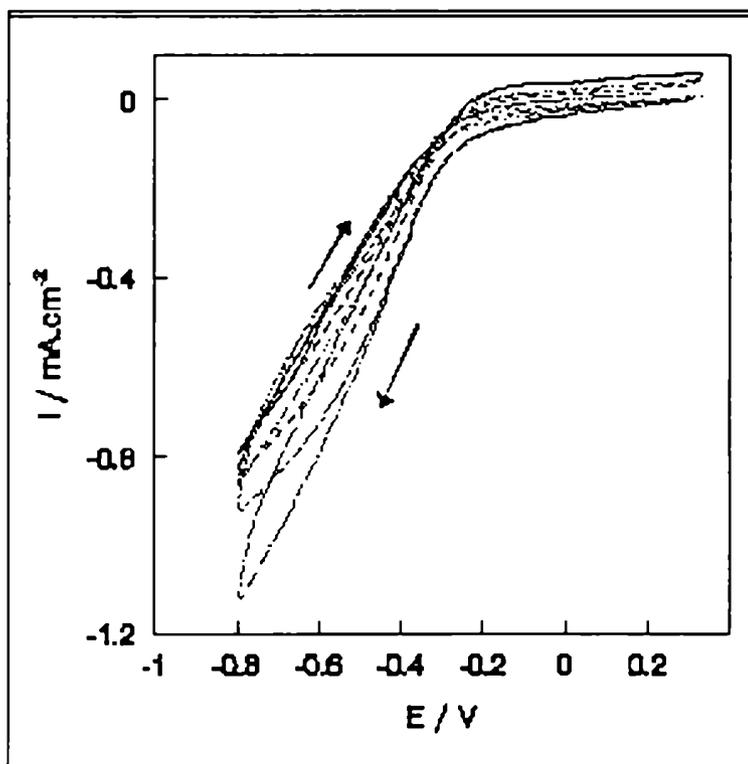


Figura 15a. Respuesta potenciodinámica de la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M ($pH = 10$).
(—) 0.002; (- -) 0.010; (··) 0.020; (- ·) 0.050; (--) 0.100 V/s.

A modo de comparación, en la Fig. 15 b se muestra la curva de polarización estacionaria al mismo pH y una velocidad de rotación de 1.8 Hz, obtenida luego de esperar que la corriente alcance un valor estacionario a cada potencial aplicado. En ambos casos se comenzó desde los potenciales más positivos.

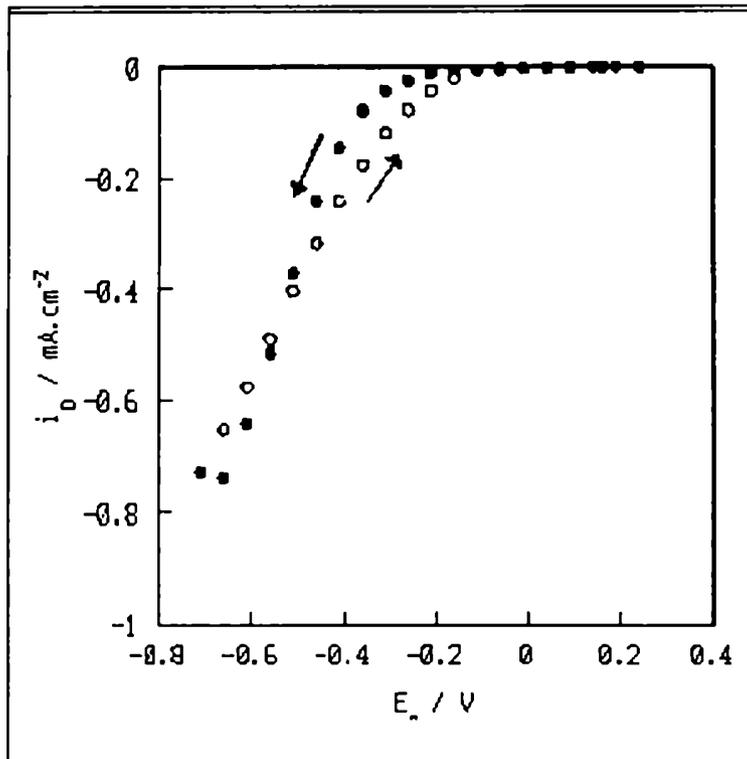


Figura 15b. Curva de polarización estacionaria para la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10). $W = 1.8$ Hz.

En la Fig. 15a puede verse que la corriente depende de la velocidad de barrido, siendo mayor a las velocidades más altas. De esto se concluye que la técnica de barrido potenciodinámico es inapropiada para el estudio de este sistema aún a las más bajas velocidades de barrido accesibles. Esto se debe a que la reducción del óxido (simultánea a la reducción de O_2) ocurre en una escala de tiempo mayor o del mismo orden de magnitud que la variación de potencial. En las condiciones de la Fig. 15b, en cambio, la corriente observada es enteramente debida a la reducción de O_2 . Por lo tanto, con el barrido potenciodinámico no se alcanza una composición estacionaria en la superficie del óxido a cada potencial. Es por esto que los resultados presentados a continuación fueron obtenidos con la técnica estacionaria.

Las Figs. 16a - 16e muestran las curvas de polarización

estacionarias para las diferentes soluciones estudiadas y a diferentes velocidades de rotación.

A pH 10 y 12 (Figs. 16 b y 16 c) se representaron también las corrientes de anillo en modo colección de H_2O_2 en función del potencial del disco.

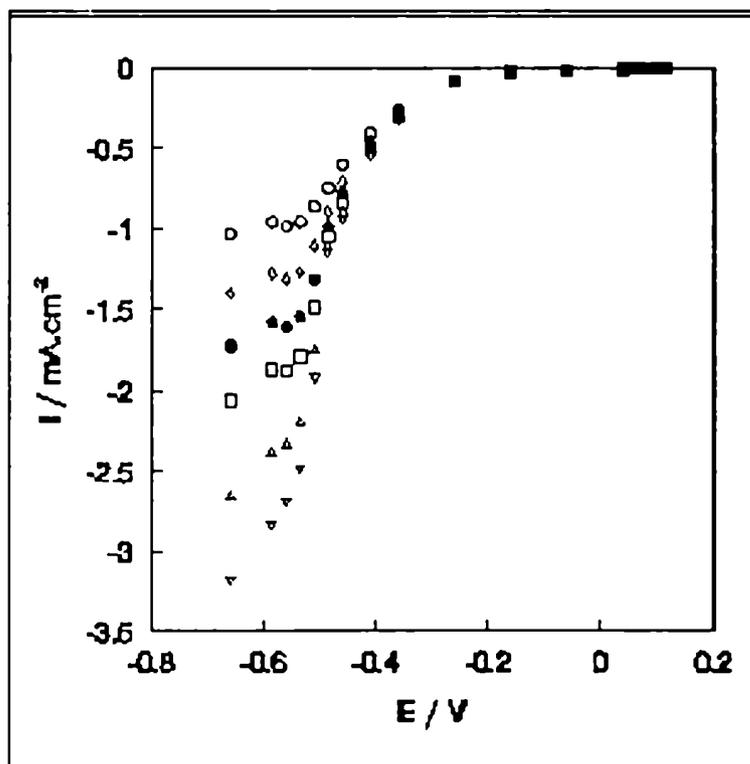


Figura 16a. Curvas de polarización estacionarias para la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. pH 8.4.
(O) 1.8; (\diamond) 3.9; (\bullet) 6.7; (\square) 10.5;
(D) 20.6; (E) 33.7 Hz.

Para pH 10 se restó a las corrientes de anillo una corriente de base de $1 \mu A$, y se graficó la diferencia entre la corriente medida y ese valor de base.

A pH 12, las corrientes de anillo alcanzan un valor máximo a $E_0 = -0.65$ V, mientras que a pH 10 suben en forma monótona a medida que se incrementa el sobrepotencial catódico. Además las corrientes de anillo a pH 12 son casi 20 veces mayores que las correspondientes a pH 10. A pH 12 se obtienen las máximas corrientes de oxidación de H_2O_2 en el anillo de Au.

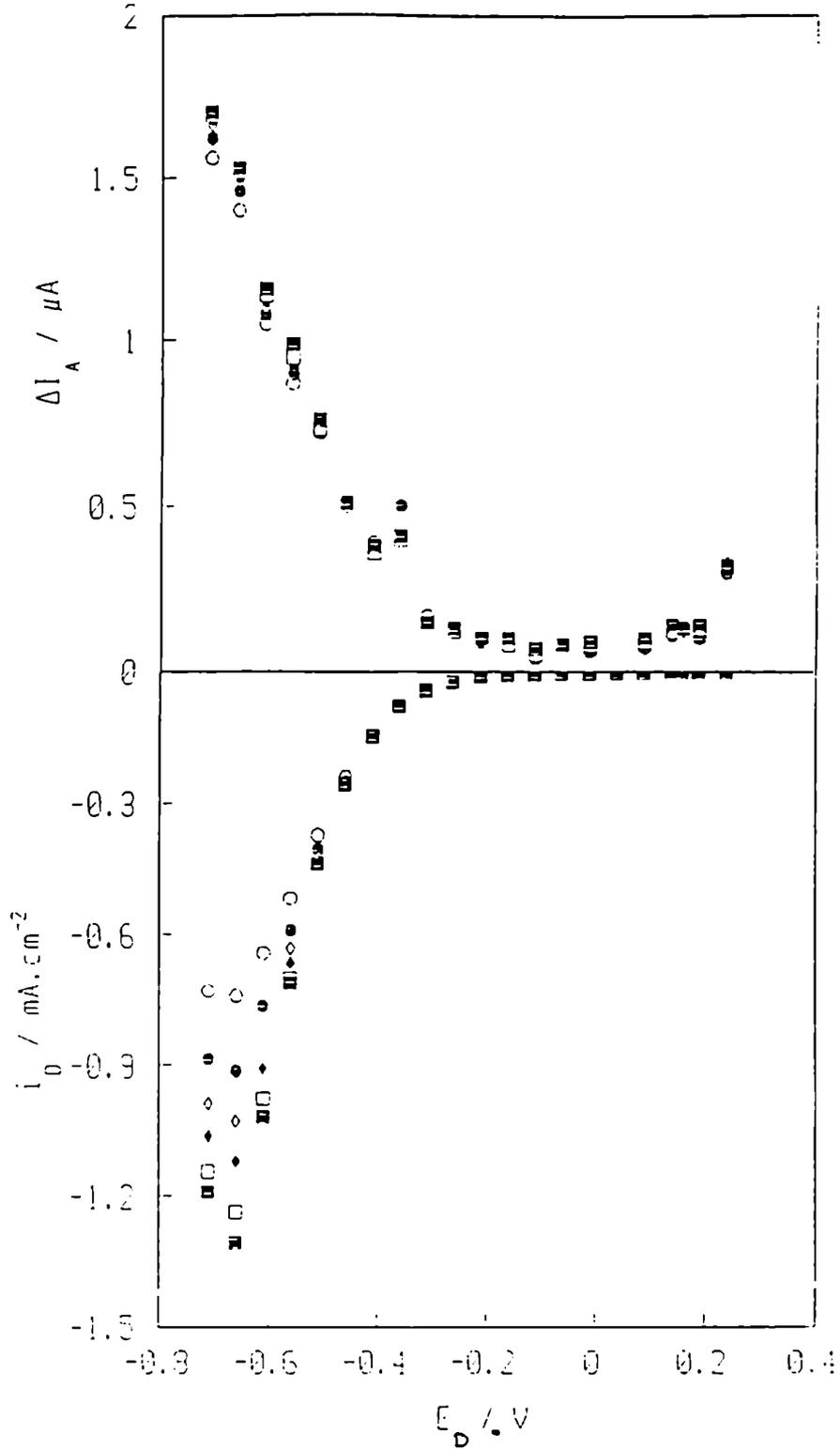


Figura 16b. Curvas de polarización de disco y anillo estacionarias para la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. pH 10. (O) 1.8; (●) 3.9; (◊) 6.7; (◆) 10; (□) 20.6; (■) 33.7 Hz.

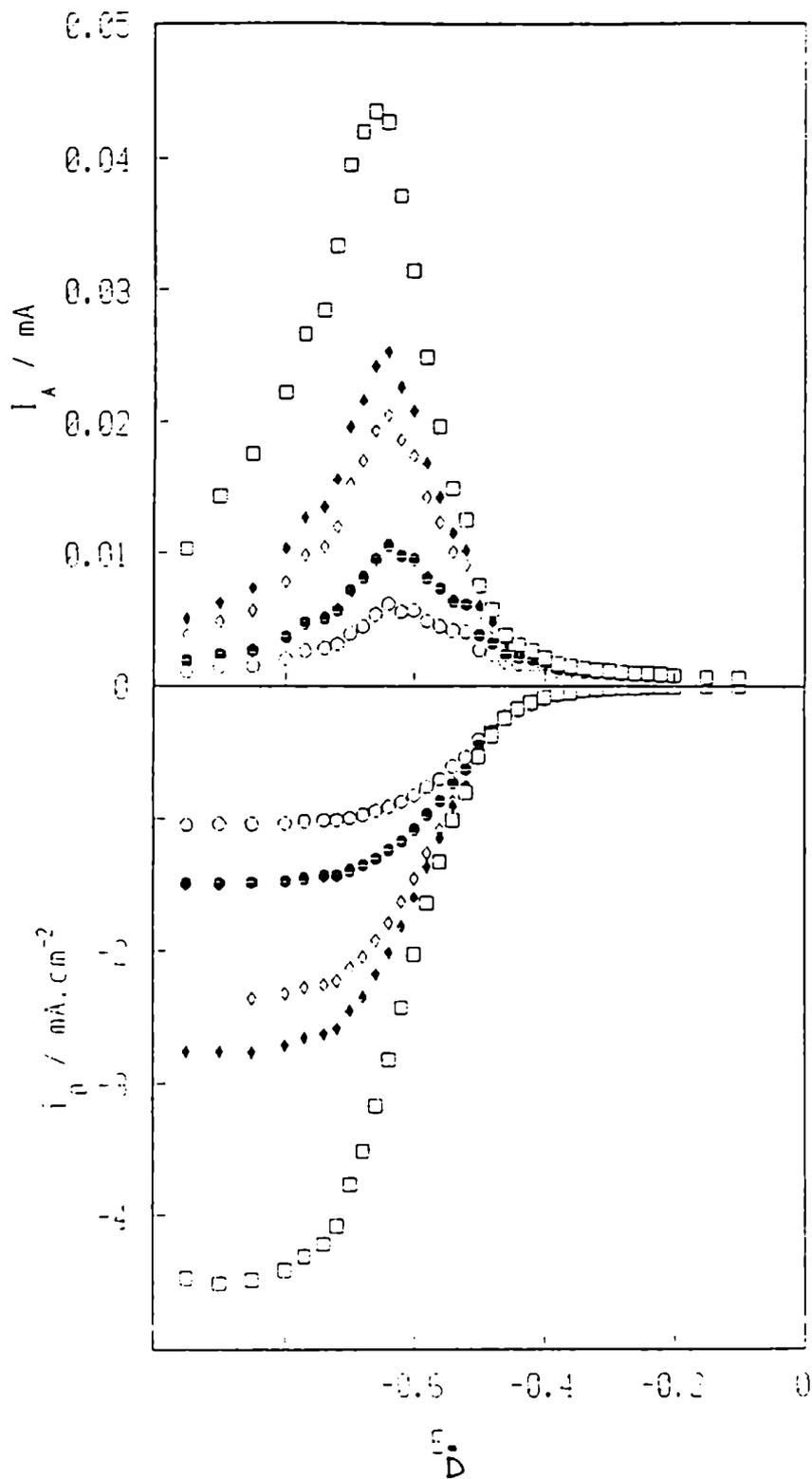


Figura 16c. Curvas de polarización de disco y anillo estacionarias para la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. pH 12. (O) 1.8; (●) 3.9; (◇) 10.6; (◆) 15.1; (□) 50.4 Hz.

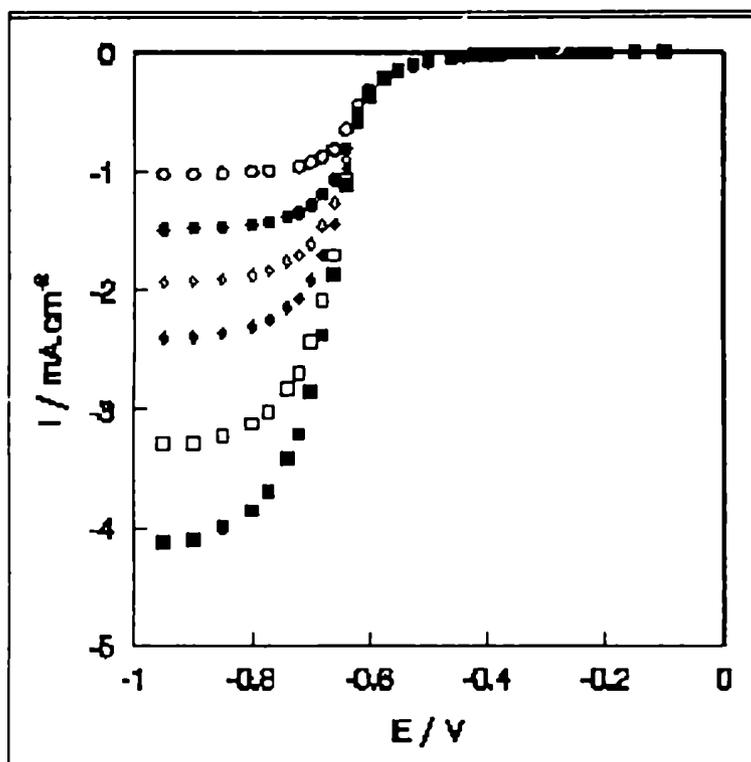


Figura 16d. Curvas de polarización estacionarias de reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. NaOH 0.1 M.
 (O) 1.8; (●) 3.9; (◊) 6.7; (◆) 10.5;
 (□) 20.6; (■) 33.7 Hz.

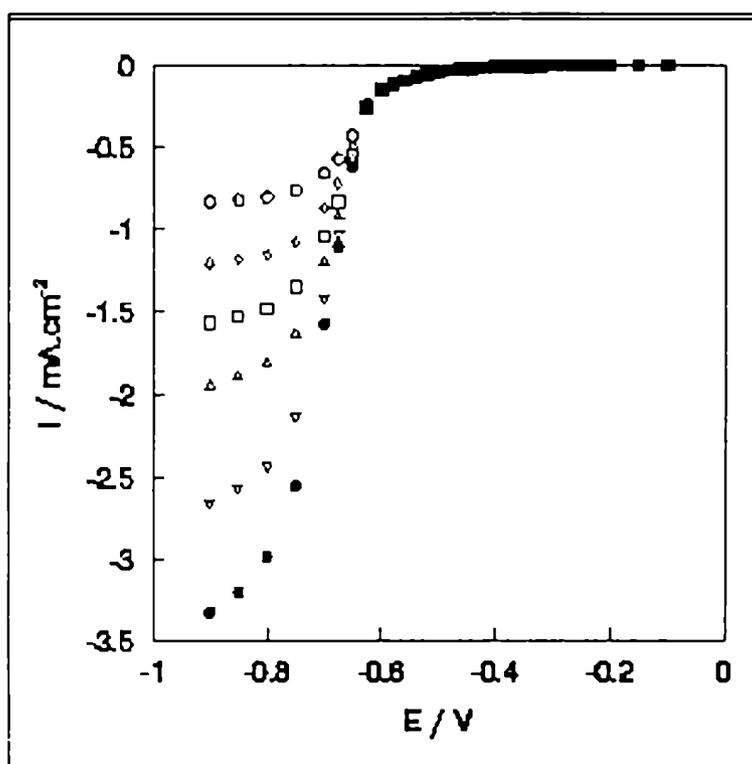


Figura 16e. Curvas de polarización estacionarias para la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. NaOH 1 M.
 (O) 1.8; (◊) 3.9; (□) 6.7; (D) 10.53;
 (E) 20.6; (●) 33.7 Hz.

En la Fig. 17 se muestra la curva de polarización estacionaria para la reducción de O_2 a pH 14 y ω 10.5 Hz en sentido catódico y anódico. Puede observarse una gran histéresis entre ambos sentidos de polarización. Partiendo de la superficie oxidada la reducción de O_2 comienza aproximadamente a -0.5 V, mientras que partiendo del electrodo prerreducido (-0.9 V) la reducción de O_2 prosigue hasta casi -0.1 V.

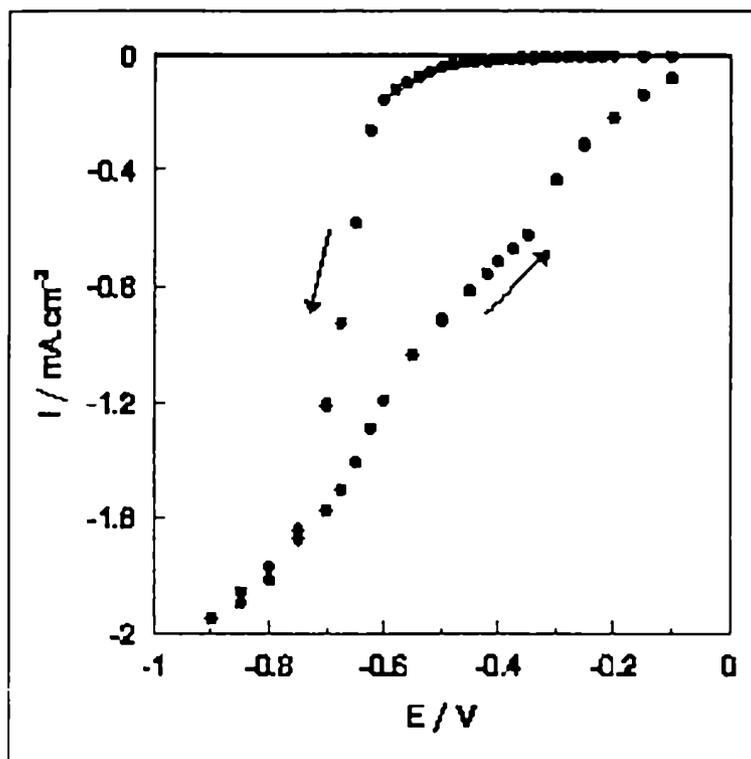


Figura 17. Curva de polarización estacionaria para la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. en NaOH 1 M. $\omega=10.5$ Hz.

A los potenciales a los cuales la corriente de reducción de O_2 es sensible a la velocidad de rotación se realizaron gráficos de Koutecky - Levich (i^{-1} vs. $\omega^{1/2}$), los cuales se hallan representados en las Figs. 18a - 18e.

De las pendientes de los gráficos de Koutecky - Levich se obtuvo el número de electrones promedio intercambiado por molécula de O_2 (n) a cada potencial. De las ordenadas al origen se obtuvieron las corrientes cinéticas (i_k) corregidas por transporte de masa. En las Tablas 5a - 5e se indican los valores

de n y de i_k obtenidos a cada potencial, para los valores de pH 8.4, 10, 12, 13 y 14 respectivamente.

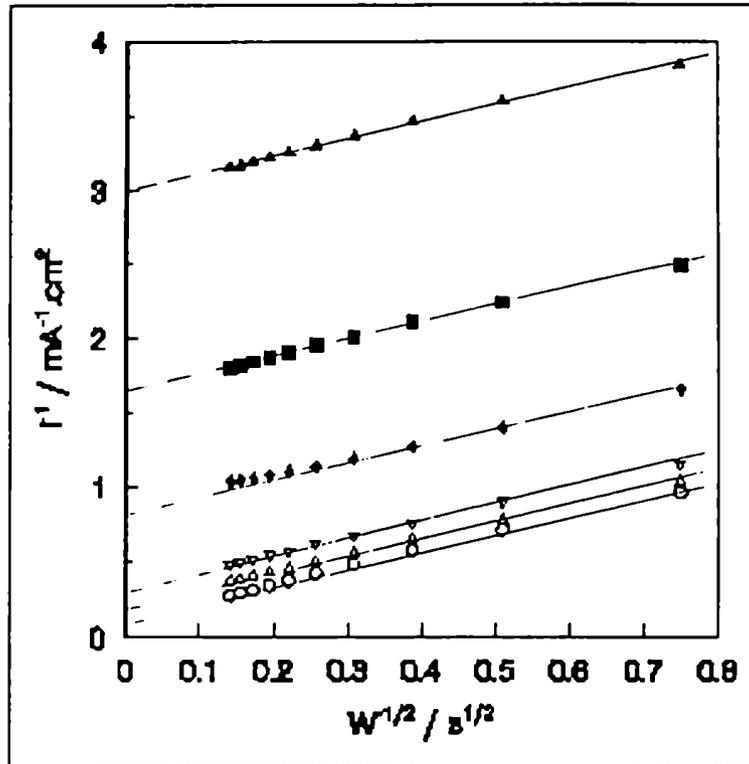


Figura 18a. Graficos de Koutecky - Levich para reducci3n de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. pH 8.4. (\blacktriangle) -0.36; (\blacksquare) -0.41; (\blacklozenge) -0.46; (\blacktriangledown) -0.51; (O) -0.535; (O) -0.66 V.

Tabla 5a (pH=8.4)

E / V	B / mA.s ^{1/2}	n	i_k / mA.cm ²
- 0.360	0.156	3.6	0.330
- 0.410	0.157	3.4	0.597
- 0.460	0.164	3.6	1.15
- 0.510	0.155	3.6	3.03
- 0.535	0.155	3.6	4.70
- 0.560	0.156	3.8	5.30
- 0.585	0.147	3.6	5.86
- 0.660	0.156	3.7	7.09

Para el cálculo de n se empleó el valor $1.672 \times 10^{-9} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1/2}$ para el producto $D_{\text{O}_2}^{2/3}\cdot\nu^{-1/6}\cdot C_{\text{O}_2}$, obtenido experimentalmente mediante un gráfico de Koutecky - Levich para la reducción de O_2 sobre Au a pH 10, a -0.160 V . El mismo valor se empleó a pH 10.

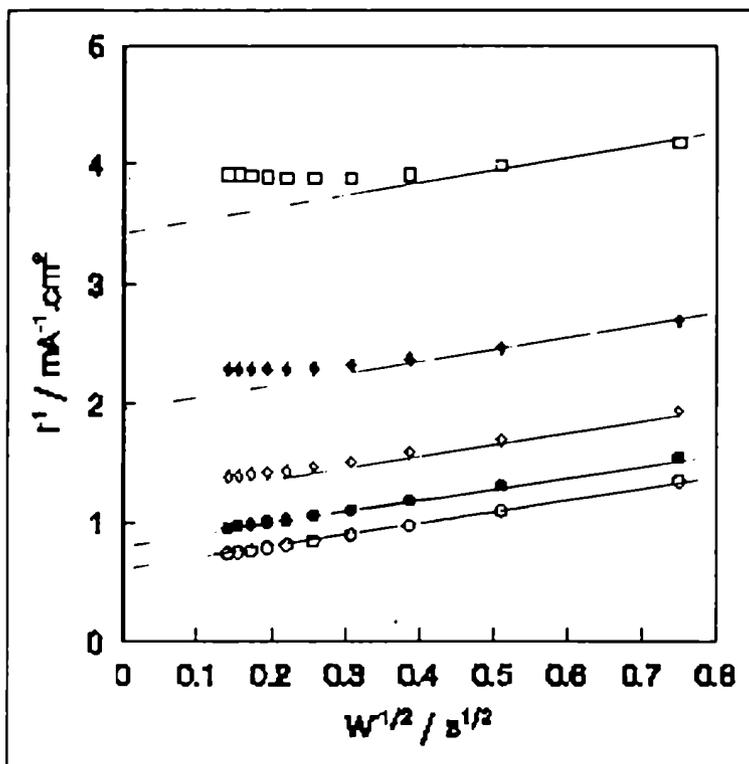


Figura 18b. Gráficos de Koutecky - Levich para la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. pH 10. (\square) -0.46 ; (\blacktriangle) -0.51 ; (\diamond) -0.56 ; (\bullet) -0.61 ; (\circ) -0.66 V .

Tabla 3b^a (pH=10)

E / V	B / mA.s ^{1/2}	n	i_k / mA.cm ²
- 0.560	0.180	4.1	0.823
- 0.610	0.170	3.9	1.26
- 0.660	0.169	3.9	1.73
- 0.710	0.173	4.0	1.61

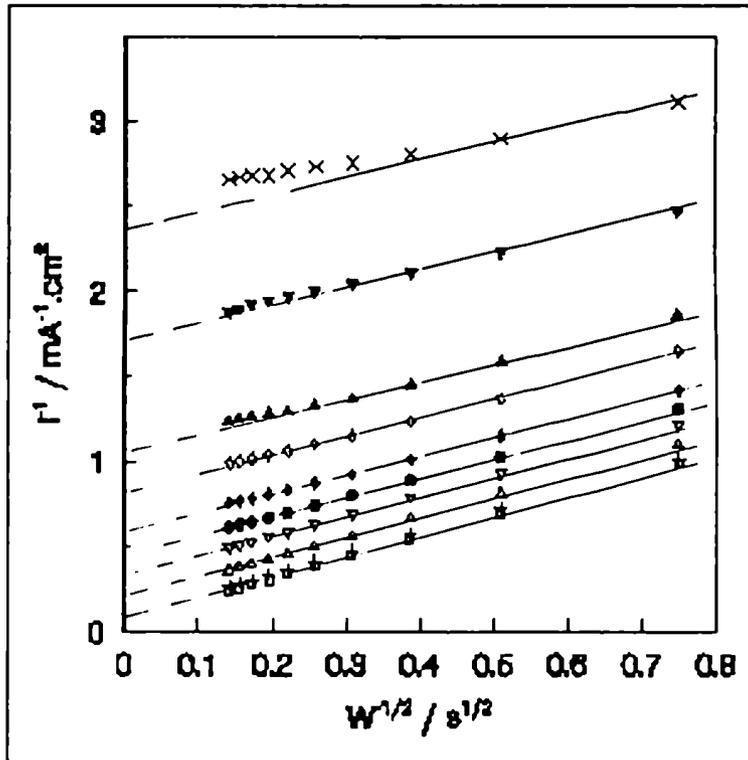


Figura 18c. Graficos de Koutecky - Levich para reducci3n de O₂ sobre Fe₃O₄ geol. pH 12. (x) -0.48; (▼) -0.50; (▲) -0.52; (◊) -0.54; (◆) -0.56; (●) -0.58; (E) -0.60; (D) -0.64; (O) -0.70; (■) -0.77 V.

Tabla 3c (pH=12)

E / V	B / mA.s ^{1/2}	n	i _k / mA.cm ⁻²
- 0.480	0.208	3.7	0.401
- 0.500	0.179	3.1	0.578
- 0.520	0.157	2.8	0.971
- 0.540	0.152	2.7	1.257
- 0.560	0.153	2.7	1.751
- 0.580	0.147	2.6	2.321
- 0.600	0.147	2.6	3.075
- 0.620	0.143	2.5	4.129

E / V	B / mA.s ^{1/2}	n	i _k / mA.cm ⁻²
- 0.640	0.142	2.5	5.453
- 0.660	0.141	2.5	6.923
- 0.680	0.141	2.5	8.934
- 0.700	0.142	2.5	10.57
- 0.720	0.141	2.5	13.63
- 0.740	0.140	2.5	15.84
- 0.770	0.140	2.5	16.85
- 0.800	0.142	2.5	17.84
- 0.850	0.142	2.5	19.80
- 0.900	0.142	2.5	19.93
- 0.950	0.143	2.5	18.53

Para el cálculo de n se empleó $D_{O_2} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (13),
 $C_{O_2} = 1.38 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$ (14) y $\nu = 9.97 \times 10^{-3} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (14)

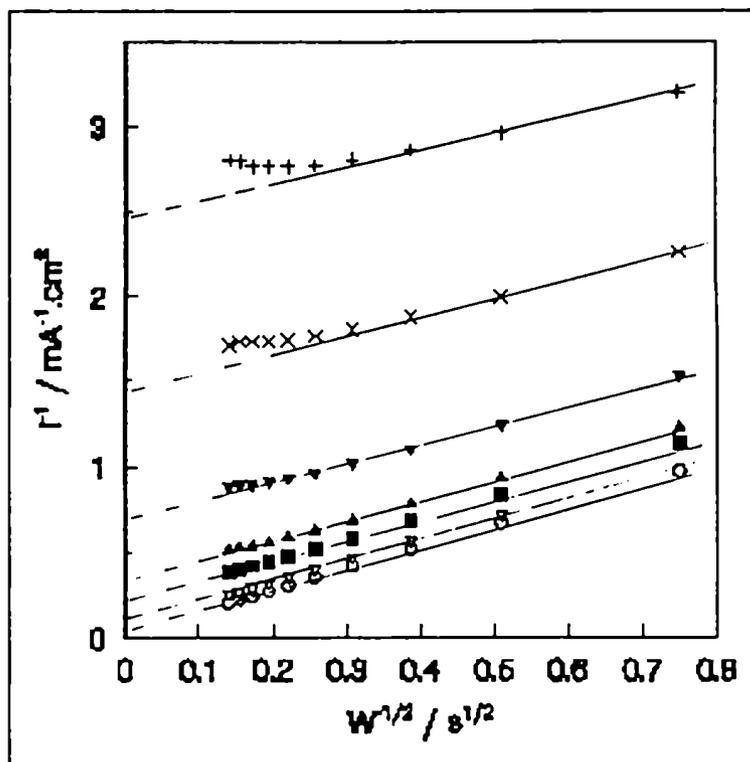


Figura 18d. Graficos de Koutecky - Levich para reduccion de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. en $NaOH$ 0.1 M + $NaClO_4$ 0.9 M.
 (+) -0.60; (x) -0.62; (∇) -0.64; (\blacktriangle) -0.66; (\blacksquare) -0.68; (E) -0.74; (o) -0.95 V.

Tabla 3d (pH=13)

E / V	B / mA.s ^{1/2}	n	i_k / mA.cm ⁻²
- 0.600	0.185	3.4	0.401
- 0.620	0.167	3.0	0.681
- 0.640	0.148	2.7	1.53
- 0.660	0.141	2.6	3.27
- 0.680	0.140	2.5	4.90
- 0.700	0.138	2.5	7.57

E / V	B / mA.s ^{1/2}	n	i _k / mA.cm ⁻²
- 0.720	0.138	2.5	10.41
- 0.740	0.137	2.5	13.23
- 0.770	0.137	2.5	18.64
- 0.800	0.136	2.5	24.49
- 0.850	0.137	2.5	30.11
- 0.900	0.137	2.5	37.29
- 0.950	0.137	2.5	39.32

Para el cálculo de n se empleó $D_{O_2} = 1.90 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $C_{O_2} = 1.38 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$ y $\nu = 9.97 \times 10^{-3} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. (14).

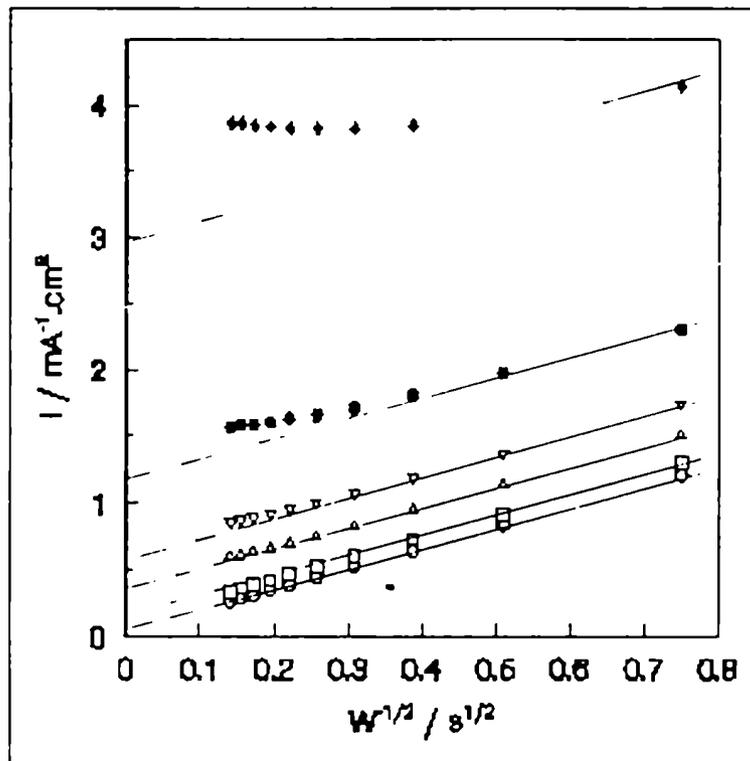


Figura 18e. Graficos de Koutecky - Levich para reduccion de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. en NaOH 1 M. (\blacklozenge) -0.625; (\bullet) -0.65; (\triangle) -0.675; (\square) -0.75; (\circ) -0.85 V.

Tabla 3e (pH=14)

E / V	B / mA.s ^{1/2}	n	i _k / mA.cm ⁻²
- 0.650	0.128	3.8	0.776
- 0.675	0.118	3.5	1.58
- 0.700	0.114	3.4	2.73
- 0.750	0.110	3.3	8.21
- 0.800	0.111	3.3	15.2
- 0.850	0.111	3.3	22.0
- 0.900	0.112	3.3	28.8

Para el cálculo de n se empleó $D_{O_2} = 1.95 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (15), $C_{O_2} = 8.4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ y $\nu = 1.0624 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (16).

En los gráficos de Koutecky - Levich puede apreciarse que hay dos comportamientos:

i) A bajos sobrepotenciales catódicos se observa una disminución de la corriente al aumentar al velocidad de rotación. Esto fue observado con anterioridad por Schiffrin y Calvo (15) al estudiar la reducción de O₂ sobre Fe pasivo en medio alcalino. Sin embargo, para pH 12 es posible reproducir el comportamiento normal de Koutecky - Levich representado $(I_d + I_a/N_0)^{-1}$ vs $W^{1/2}$, es decir, sumando a las corrientes de disco la cantidad de peróxido que difunde hacia la solución, como puede apreciarse en la Fig. 19, donde se representan los gráficos de Koutecky - Levich (en símbolos llenos) y estos gráficos con la corrección mencionada (en símbolos vacíos) para varios potenciales, normalizados por el área del electrodo de disco.

ii) A altos sobrepotenciales catódicos se observa el comportamiento normal de Koutecky - Levich, es decir graficos lineales; sin embargo la pendiente de los mismos es función del potencial. Esto sugiere una dependencia del número de electrones promedio intercambiado por molécula de O₂ con el potencial aplicado.

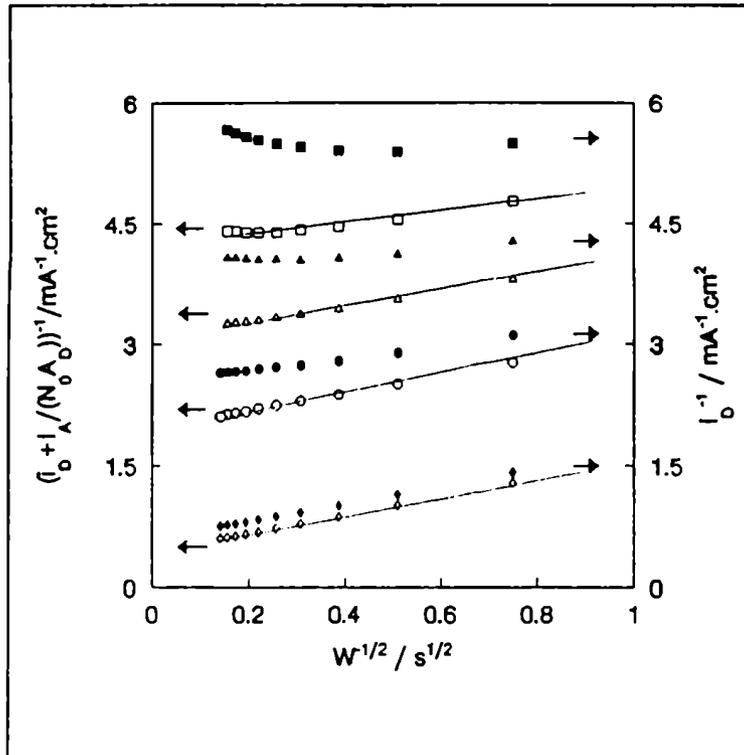


Figura 19. Gráficos de Koutecky - Levich corregidos para reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. pH 12. (\blacksquare, \square) -0.44; ($\blacktriangle, \triangle$) -0.46; (\bullet, \circ) -0.48; (\blacklozenge, \lozenge) -0.56 V. (Ver texto).

En la Fig. 20 se representa el número de electrones en función del potencial para las distintas soluciones estudiadas. Puede observarse que n depende del potencial, así como del pH, aumentando en general a potenciales mayores a pH constante. Sólo a pH 12 y 13 n cae debajo de 3, con un límite de 2.5. La dependencia con el pH es compleja, y globalmente puede apreciarse que n es mínimo a pH 12 y 13, acercándose a 2.5 en un amplio intervalo de potencial en la zona de sobrepotenciales catódicos más altos.

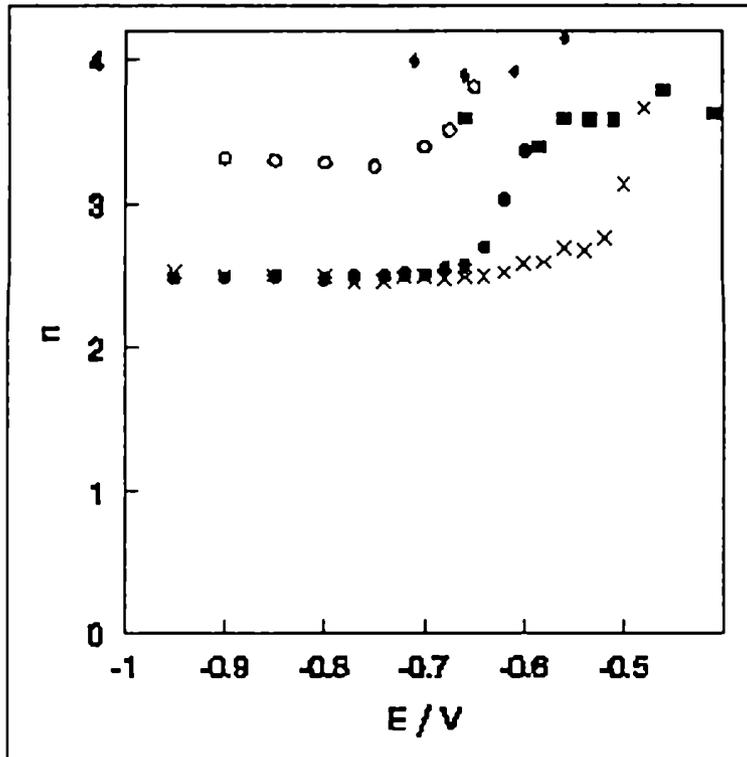


Figura 20. n vs. E .
 (■) borax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1M (pH 8.4);
 (◆) borax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1M (pH 10);
 (x) NaOH 0.01 M + NaClO_4 0.99 M;
 (●) NaOH 0.1 M + NaClO_4 0.9 M;
 (○) NaOH 1M.

Sin embargo, no resulta tan útil comparar los valores de n al mismo potencial y distintos valores de pH. Dado que la composición superficial es función del potencial y del pH, es conveniente comparar los valores de n a distintos valores de pH y a una misma composición superficial. Esto se realizó a la composición correspondiente al máximo de los gráficos de pseudocapacidad en función del potencial, (Fig. 21) calculándose el valor de n a cada pH al potencial respectivo. Dicha composición superficial consiste en Fe_3O_4 como se explicará en el capítulo de Discusión de Resultados. Se observa que a pH 12, n es mínimo.

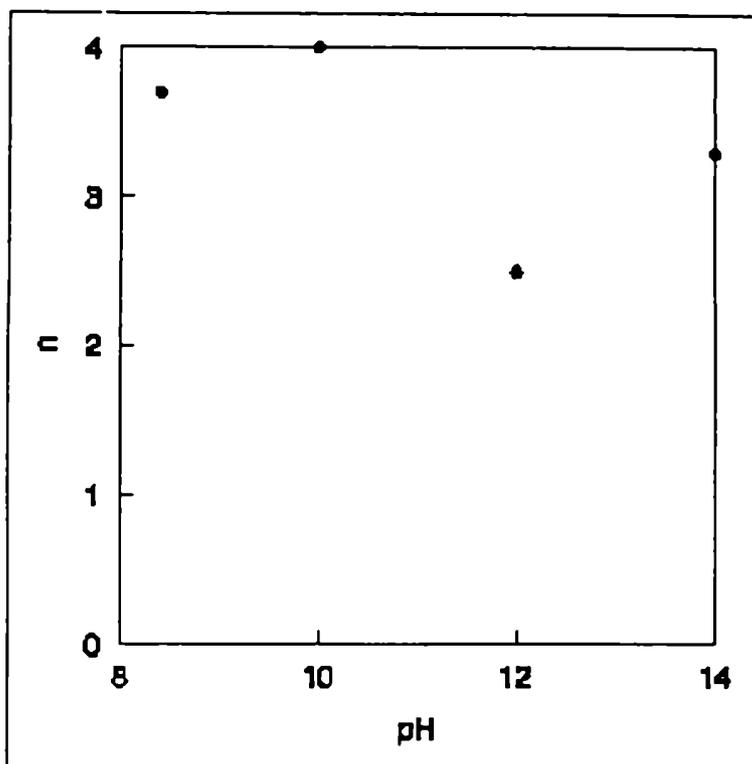


Figura 21. n vs. pH para reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. al potencial correspondiente al máximo de la pseudocapacidad.

En la Figura 22 se representan los gráficos de Levich (i_l vs. $w^{1/2}$) para las distintas soluciones estudiadas. Las diferencias en las pendientes de los mismos se deben principalmente al número de electrones promedio intercambiados por molécula de O_2 así como también a diferencias en los coeficientes de difusión de O_2 y solubilidades de O_2 , los cuales dependen del pH como puede comprobarse en las Tablas 5a - 5d. Puede observarse que, excepto para pH 10, $2 < n < 4$. Para pH 10 no se alcanzan condiciones difusionales a pesar de que las curvas de polarización estacionarias (Fig. 16b) muestren valores límites de densidad de corriente para sobrepotenciales catódicos elevados.

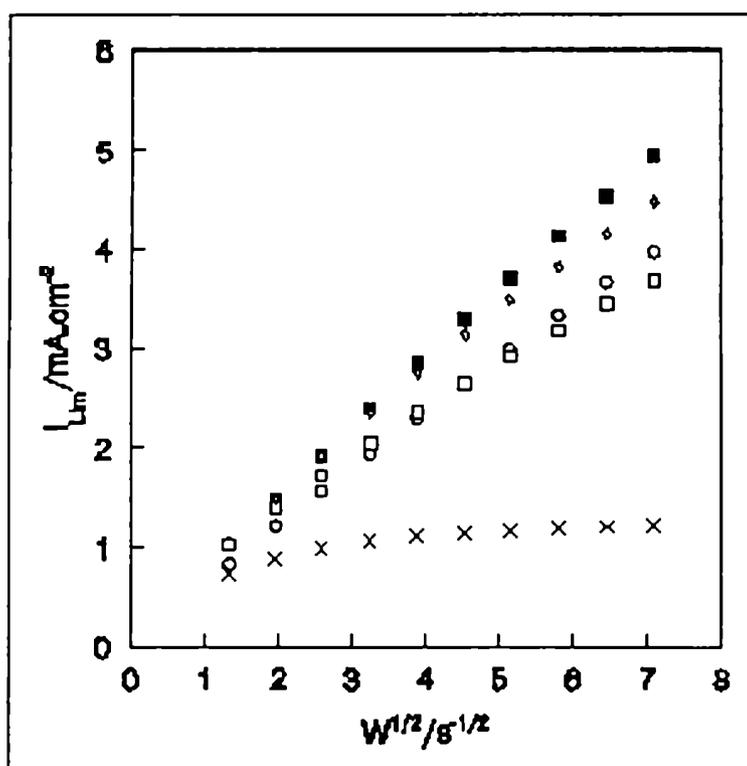


Figura 22. Graficos de Levich para reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol.
 (□) pH 8.4; (x) pH 10; (◇) pH 12;
 (■) pH 13; (○) pH 14.

En la Fig. 23 se representan los gráficos de Tafel para las distintas soluciones estudiadas. Se observan 2 pendientes a cada pH: una a bajos sobrepotenciales, poco definida debido a la escasa magnitud de las corrientes medidas ($< 0.1 \mu A$), y otra a sobrepotenciales mayores. Los gráficos adquieren por lo tanto una forma característica, la cual también ha sido observada por Calvo y Schiffrin al estudiar la reducción de O_2 sobre óxido de Fe pasivo en medio alcalino (15) y por Mc Alpine y Fredlein al estudiar la misma reacción sobre electrodos de $\alpha-Fe_2O_3$ dopados con Ti (17). En la Tabla 6 se indican los valores de dichas pendientes de Tafel (la correspondiente a bajos sobrepotenciales sólo pudo determinarse a pH 8.4 y 10).

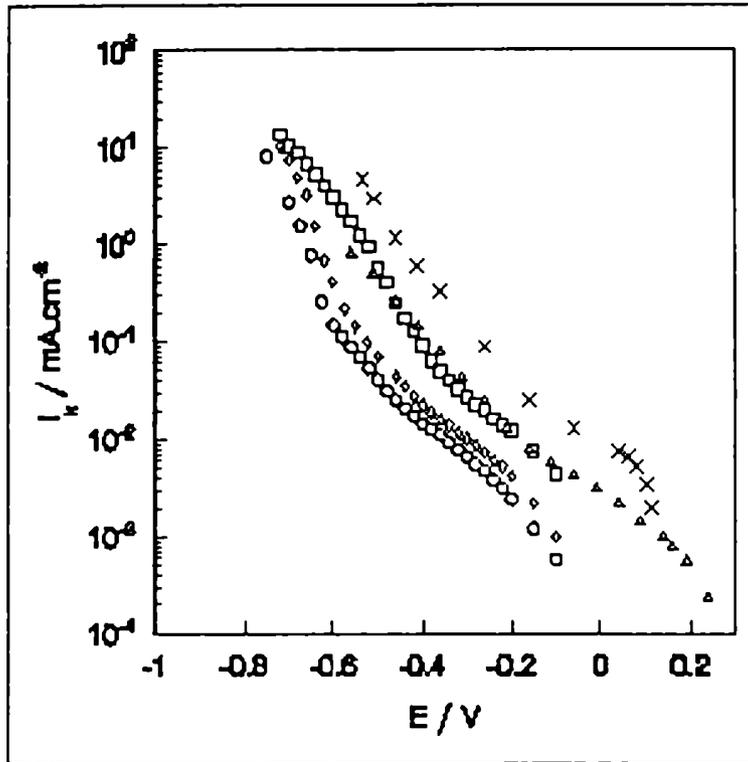


Figura 23. Graficos de Tafel para reducci3n de O₂ sobre Fe₃O₄ geol.
 (x) pH 8.4; (Δ) pH 10; (□) pH 12;
 (◊) pH 13; (○) pH 14.

Tabla 4

pH	b(bajos η) / mV.dec ⁻¹	b(alto s η) / mV.dec ⁻¹
8.4	40	116
10	—	140
12	—	90
13	—	60
14	—	60

V.7 Reducción de peróxido de hidrógeno.

La Figura 24 muestra las curvas de polarización estacionarias correspondientes a la reducción de H_2O_2 sobre Fe_3O_4 geológica bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 8.4) a distintas velocidades de rotación, para una concentración de H_2O_2 de 1.7 mM.

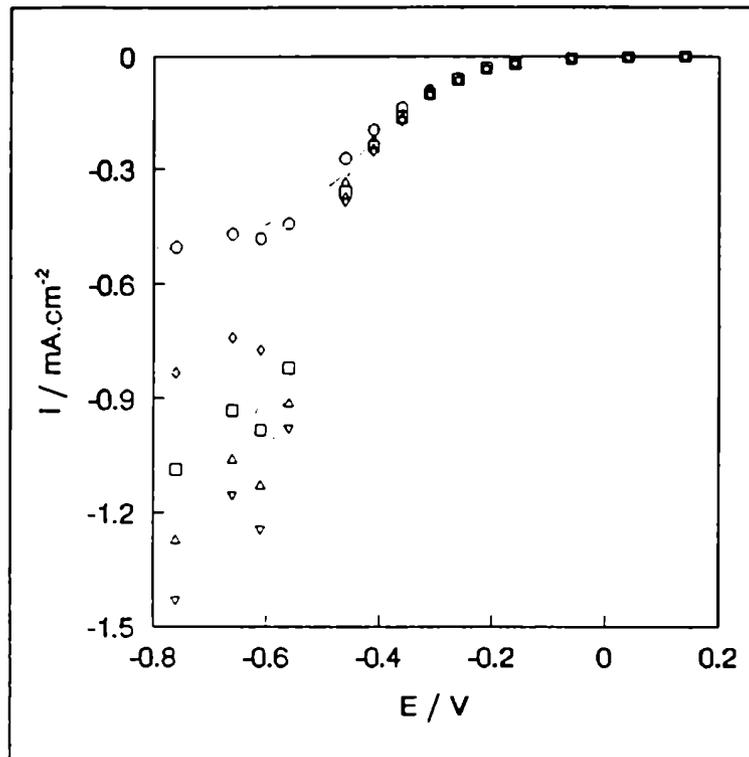


Figura 24. Curvas de polarización estacionarias para reducción de H_2O_2 1.7 mM sobre Fe_3O_4 geol. en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10).
(O) 1.8; (\diamond) 6.7; (\square) 15.1; (D) 26.5;
(E) 41.7 Hz.

Puede apreciarse que la reducción de H_2O_2 comienza aproximadamente a -0.2 V. En la Figura 25 se halla representada la curva de polarización a 1.78 Hz obtenida variando el potencial en sentido catódico y anódico. Se observa poca histéresis, con una corriente de reducción ligeramente mayor para electrodos prerreducidos a bajos sobrepotenciales.

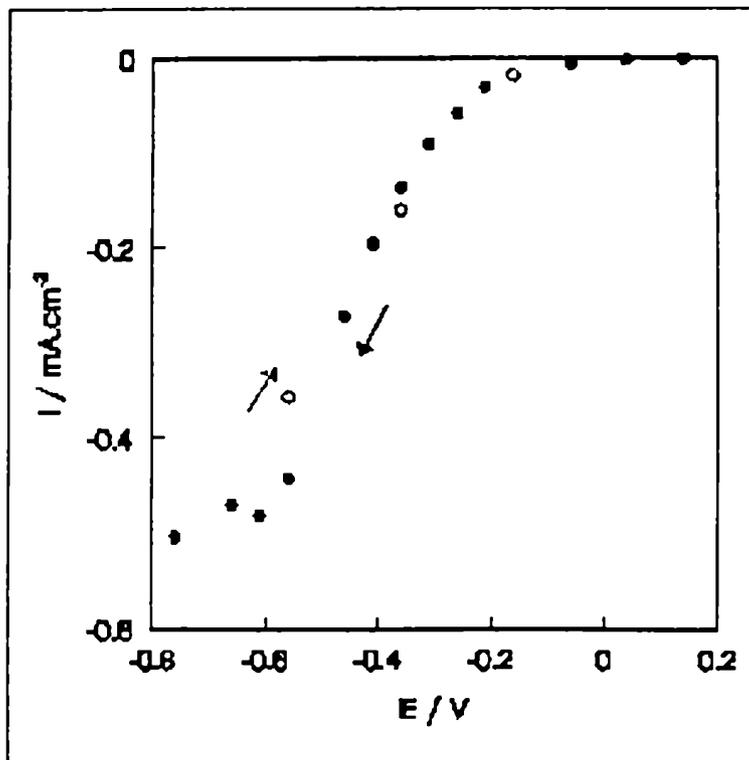


Figura 25. Curva de polarización estacionaria para reducción de H_2O_2 1.7 mM sobre Fe_3O_4 geol. en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 8.4). $W = 1.7$ Hz.

La Fig. 26 muestra los gráficos de Koutecky-Levich a distintos potenciales. A bajos sobrepotenciales catódicos los mismos presentan una leve curvatura hacia abajo a velocidades de rotación altas.

A partir de las pendientes de los gráficos de Koutecky - Levich calculadas a bajas velocidades de rotación, donde se manifiesta un comportamiento lineal, se determinó el número de electrones promedio intercambiado por molécula de H_2O_2 , n , y de la ordenada al origen de estos gráficos se obtuvo la densidad de corriente cinética corregida por transporte de masa, i_k .

Para el cálculo de n se empleó $D_{\text{H}_2\text{O}_2} = 9.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (obtenido experimentalmente mediante la técnica de electrodo rotatorio de disco, ver Capítulo 2) y $\nu = 9.97 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (14).

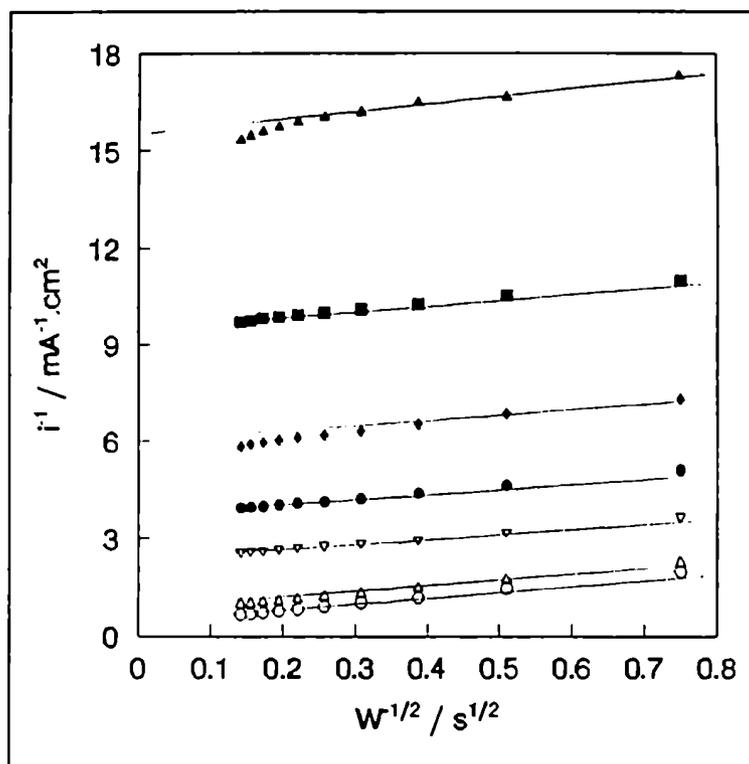


Figura 26. Graficos de Koutecky - Levich. $C_{H_2O_2}$ 1.7 mM sobre Fe_3O_4 geol. en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10). (▲) - 0.26; (■) -0.31; (◆) -0.36; (●) - 0.41; (E) -0.46; (D) -0.56; (○) -0.76 V.

Los valores de n y de i_k a cada potencial, así como las pendientes B experimentales de los gráficos de Koutecky - Levich a bajas velocidades de rotación se reunieron en la Tabla 5. En la Fig. 27 se representa el número de electrones intercambiados por molécula de H_2O_2 (n) para aquellos potenciales a los cuales la corriente es sensible a la velocidad de rotación, y en la Fig. 28 las densidades de corriente cinéticas (i_k) en función del potencial (gráfico de Tafel).

Tabla 5

E / V	B / mA.s ^{1/2}	n	i _k / mA.cm ⁻²
- 0.260	0.066	1.6	0.065
- 0.310	0.084	1.9	0.105
- 0.360	0.070	1.7	0.179
- 0.410	0.085	2.1	0.274
- 0.460	0.095	2.2	0.429
- 0.560	0.083	1.9	1.449
- 0.610	0.080	1.8	2.138
- 0.660	0.081	1.9	1.887
- 0.760	0.080	1.8	2.747

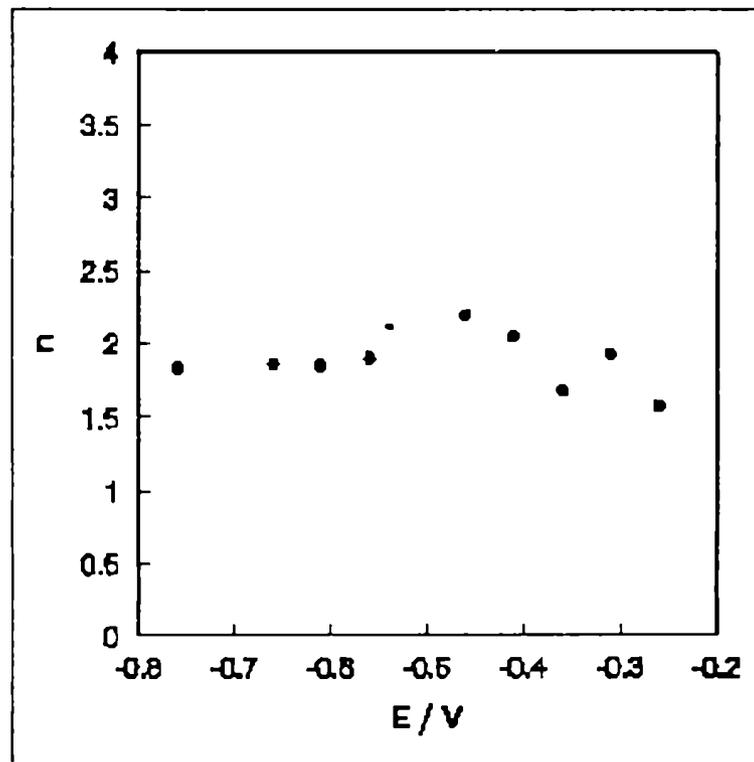


Figura 27. Grafico de n en funcion del potencial para la reduccion de H₂O₂ 1.7 mM sobre Fe₃O₄ geol. en bórax 0.1 M + Na₂SO₄ 0.1 M (pH 10), N₂ sat.

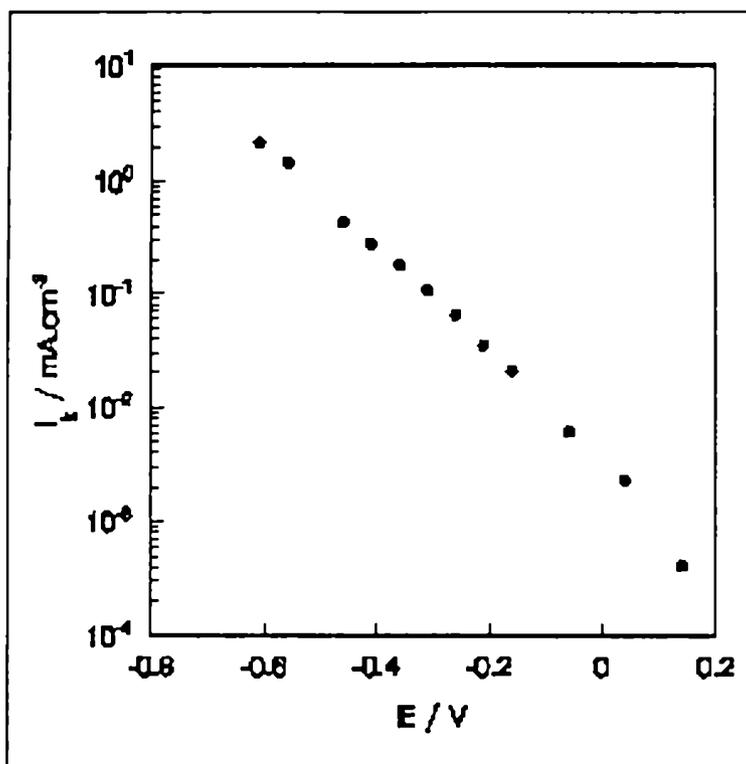


Figura 28. Grafico de Tafel para redccion de H_2O_2 1.7 mM sobre Fe_3O_4 geol. en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10), N_2 sat.

El número de electrones n es cercano a 2 en todo el rango de potencial estudiado. El gráfico de Tafel muestra que existe una lenta dependencia con el potencial para la reducción de H_2O_2 , con una pendiente de Tafel de 217 mV.dec^{-1} entre 0.050 V y -0.6 V.

En la Fig. 29 se muestra el gráfico de Levich a -0.66 V. La no linealidad del mismo indica que no se alcanzan las condiciones convectivo - difusionales límites.

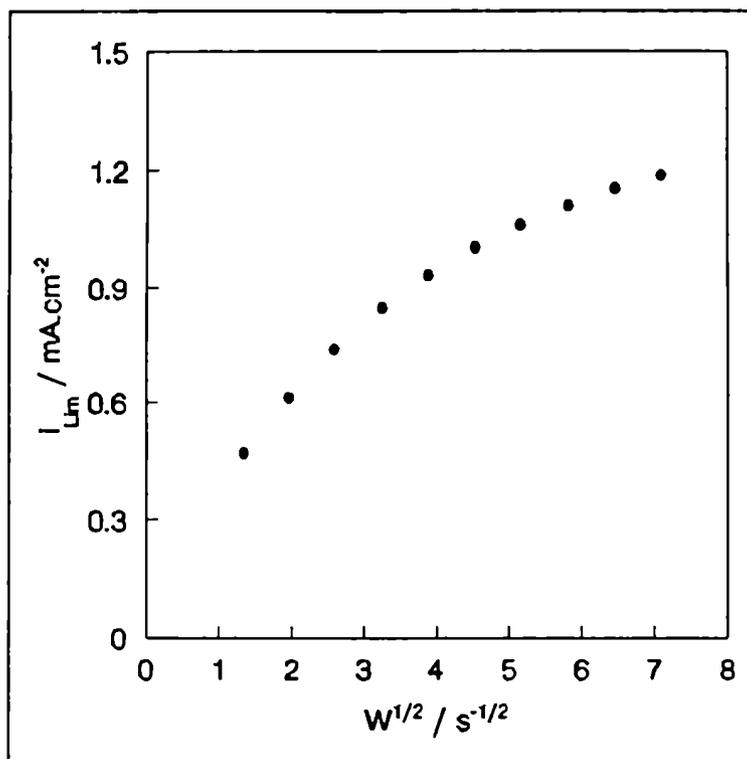


Figura 29. Grafico de Levich para la reduccion de H_2O_2 1.7 mM sobre Fe_3O_4 geol. en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10), N_2 sat. a -0.66 V.

La Fig. 30 muestra los resultados de un experimento de reduccion de H_2O_2 6.4 mM en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10) sobre Fe_3O_4 geológica con coleccion de O_2 , empleando la técnica de electrodo rotatorio de disco y anillo. El electrodo de anillo de Au se polarizó a -0.16 V; a este potencial el H_2O_2 no se reduce sobre Au, mientras que el O_2 se reduce difusionalmente intercambiando 2 electrones y produciendo H_2O_2 .

Se observa que a potenciales de disco mayores que -0.2 V no hay reduccion apreciable de H_2O_2 sobre Fe_3O_4 , pero fluye una corriente considerable en el anillo. Esta corriente se debe al O_2 generado en el disco por descomposicion catalítica del H_2O_2 que difunde hacia la solución y es detectado por el electrodo de anillo. A medida que se eleva el sobrepotencial catódico comienza a reducirse el H_2O_2 y el O_2 producido sobre el electrodo de disco, y una menor cantidad de O_2 fluye hacia la solución, disminuyendo consecuentemente la corriente de anillo.

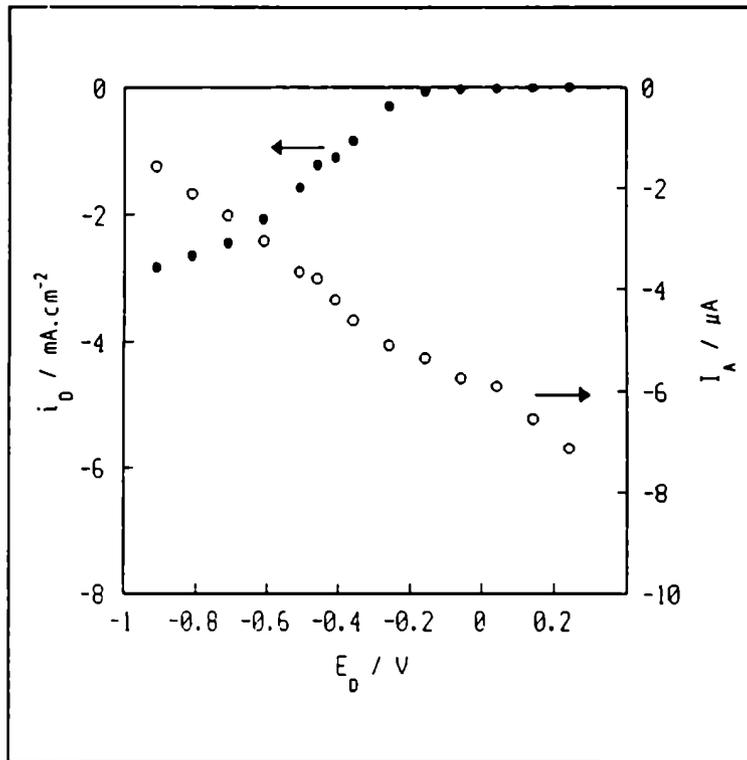


Figura 30. Reducción de H_2O_2 sobre Fe_3O_4 geol. (pH 10), con colección de O_2 en anillo de Au. $E_A = -0.160$ V. $W = 1.8$ Hz.

V.8 Determinación del orden de reacción para la reducción de oxígeno.

Con el objeto de determinar el orden de reacción para la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 se utilizó la ecuación:

$$\log(i) = \log(nFkC^p) + p \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad [6]$$

En las Figs. 31a - 31c se representa $\log(i)$ vs. $\log(1 - i/i_L)$ para los valores de pH 12, 13 y 14 respectivamente. La ecuación anterior supone que el número de electrones intercambiados (n) no depende del potencial; si ese fuera el caso podría utilizarse el valor de la densidad de corriente a potenciales suficientemente negativos donde se alcanzan condiciones convectivo - difusionales para i_L . Sin embargo, en el caso presente el número de electrones es función del potencial, como puede apreciarse en las Tablas 3c - 3e y la Fig. 20. Por esta razón no se empleó el valor de corriente límite resultante a altos

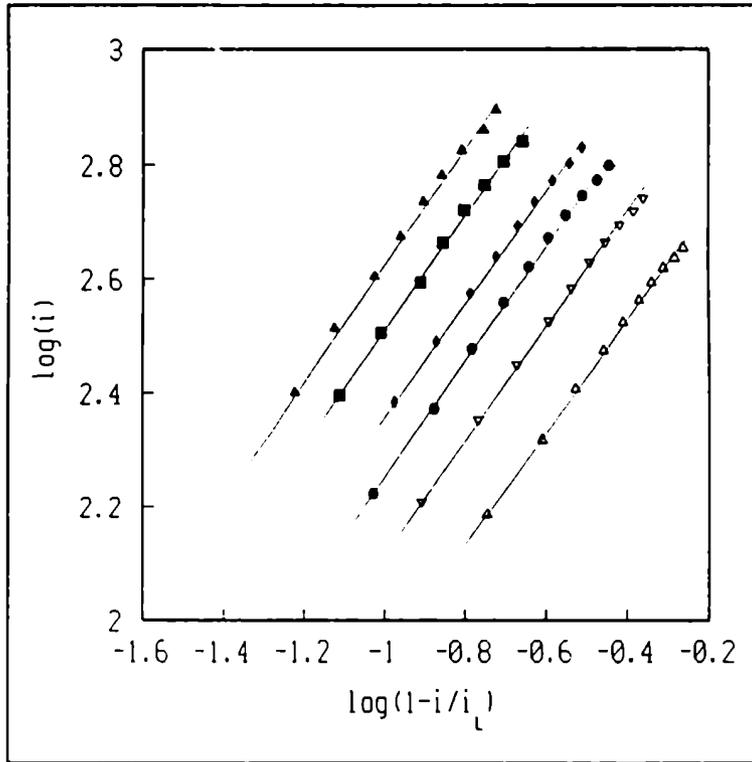


Figura 3a. $\log(i)$ vs. $\log(1-i/i_L)$ para reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. pH 13. (D) -0.68; (E) -0.70; (●) -0.72; (◆) -0.74; (■) -0.77; (▲) -0.80 V.

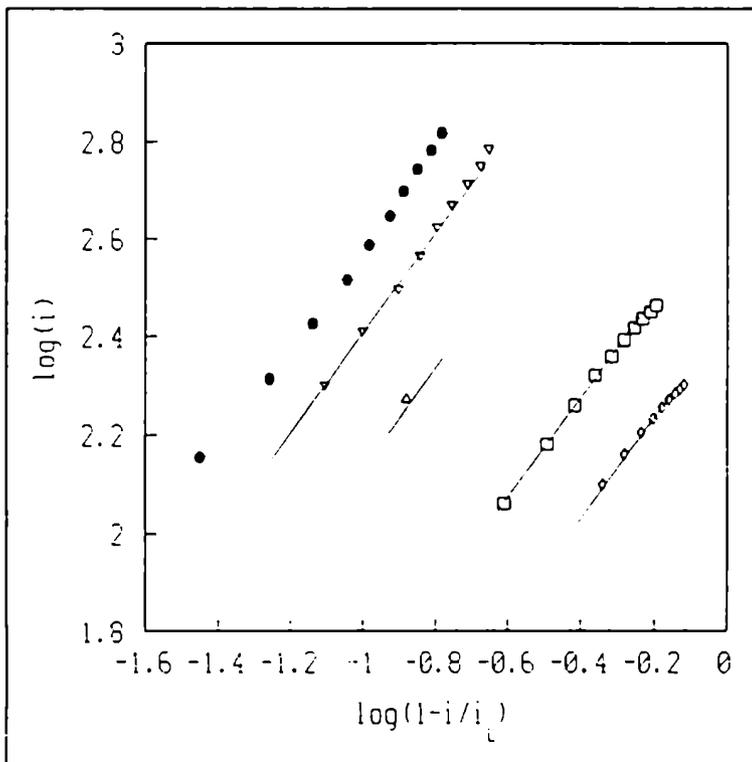


Figura 3b. $\log(i)$ vs. $\log(1-i/i_L)$ para reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. pH 14. (◇) -0.675; (□) -0.70; (D) -0.75; (E) -0.80; (●) -0.85 V.

sobrepotenciales catódicos, sino que la densidad de corriente límite se calculó a partir del número de electrones obtenido de la pendiente de los gráficos de Koutecky - Levich a cada potencial.

Como puede observarse, se obtienen líneas rectas de pendiente 1. Esto constituye una evidencia de que el orden de reacción global para la reacción en estudio es 1. Las ordenadas al origen aumentan con el potencial, en acuerdo con la ec. [6], pues la constante de velocidad observada k crece al disminuir el potencial.

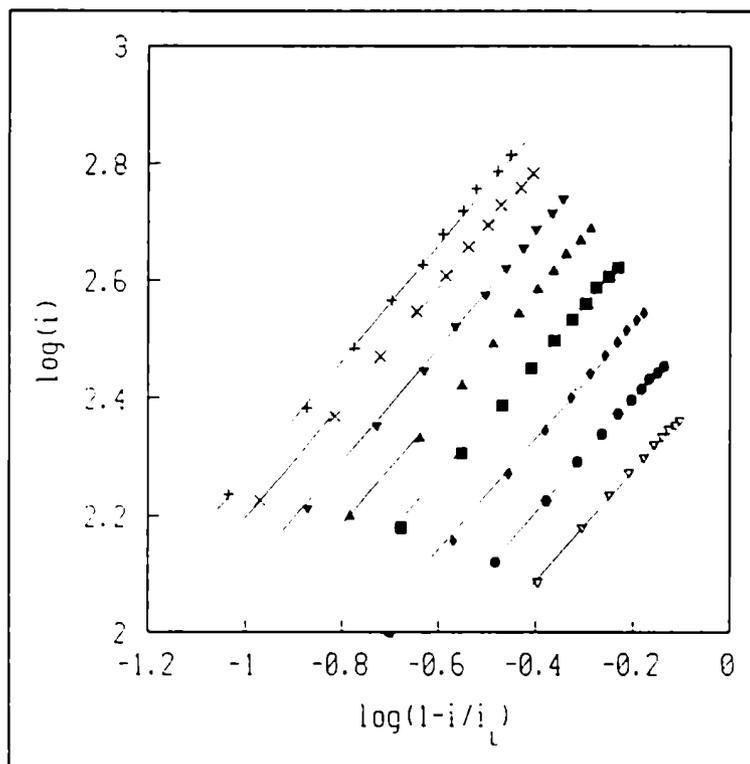


Figura 30. $\log(i)$ vs. $\log(1-i/i_L)$ para reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. pH 12. (E) -0.56; (●) -0.58; (♦) -0.60; (■) -0.62; (▲) -0.64; (▼) -0.66; (x) -0.68; (+) -0.70 V.

Se estudió la reducción de O_2 a diferentes presiones parciales de reactivo sobre Fe_3O_4 geológica en soluciones de NaOH 0.01 M y 1 M, a un potencial de -0.75 V.

En la Fig. 32 se representan los gráficos de Koutecky - Levich en NaOH 0.01M.

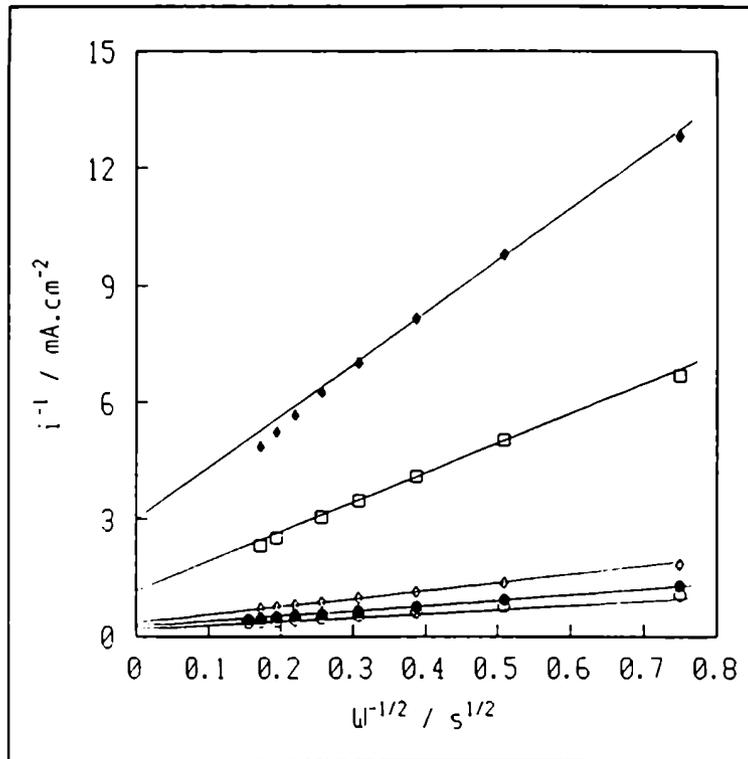


Figura 32. Gráficos de Koutecky - Levich para reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. pH 12. (O) 1.00; (●) 0.83; (◊) 0.63; (□) 0.16; (◆) 0.09 atm.

Se observa que estos gráficos son lineales, con una ligera curvatura hacia abajo solamente a la presión de O_2 más baja analizada (0.09 atm). Las pendientes de estos gráficos dependen de la presión parcial de O_2 , siendo mayores a menores presiones de O_2 pues corresponden a menores concentraciones de reactivo. Dichas pendientes, de acuerdo con la ecuación de Koutecky - Levich, deberían obedecer a la expresión:

$$S = (1.554nFD_0^{2/3}v^{-1/6}C_0^*)^{-1} \quad [7]$$

Dado que la concentración de O_2 a una cierta presión parcial

pO_2 es $C_0^*(pO_2) = C_0^*(pO_2 = 1 \text{ atm}) \cdot \frac{pO_2}{p^\theta}$. pO_2/p^θ la ecuación [7] puede escribirse

$$S = (1.554nFD_0^{2/3}\nu^{-1/6}C_{0(1atm)}^* \frac{pO_2}{p^\theta})^{-1}$$

donde $p^\theta = 1 \text{ atm}$.

En la Fig. 33 se representan las inversas de las pendientes de los gráficos de la Fig. 32 en función de la presión parcial de O_2 .

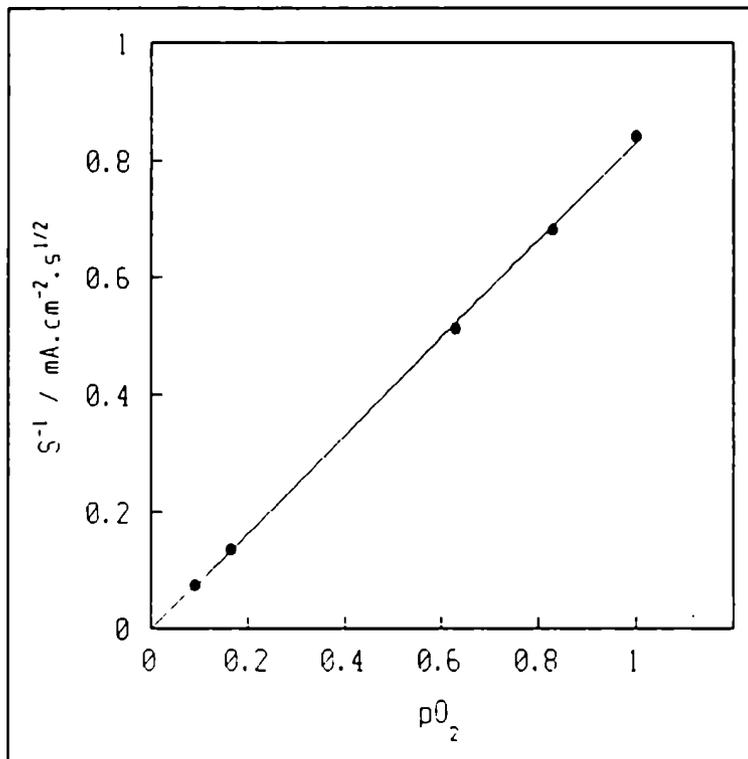


Figura 33. Inversa de las pendientes de los gráficos de la Fig. 32 en función de la presión parcial de O_2 .

Se observa que existe una relación lineal, como predice la ecuación de Koutecky - Levich. La pendiente de esta recta ($0.834 \text{ mA} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-2}$) debe ser igual al producto $1.554 \cdot n \cdot F \cdot D_0^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_{0(1 \text{ atm})}^*$. Puede comprobarse que se encuentra en excelente acuerdo con el valor predicho teóricamente ($0.832 \text{ mA} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-2}$) calculado empleando $C_{0(1 \text{ atm})}^* = 1.38 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $D_0^{2/3} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y $n = 2.5$, determinado experimentalmente a través del gráfico de Koutecky - Levich al potencial mencionado (Tabla 3c, Fig. 20).

De esto se concluye que el número de electrones promedio intercambiado por molécula de O_2 (n) a pH 12 no depende de la presión parcial de O_2 en el intervalo de pO_2 estudiado, y es igual al determinado para $pO_2 = 1$ atm, es decir 2.5.

Las ordenadas al origen del gráfico de la Fig. 32 son las inversas de las densidades de corriente cinética corregidas por transporte de masa (i_k). Estas densidades de corriente cinética se representaron en función de la presión parcial de O_2 en un gráfico de escala doble logarítmica (Fig. 34). Puede observarse que la pendiente del mismo es muy cercana a 1, lo cual constituye otra evidencia de que el orden de la reacción global es 1.

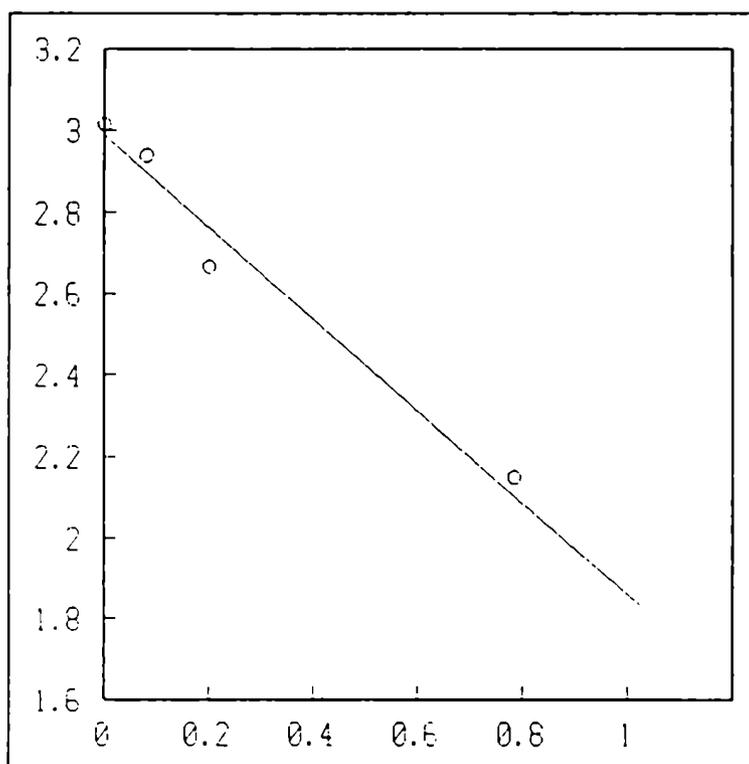


Figura 34. $\log(i_k)$ vs. $\log(pO_2)$. Datos de la Fig. 32.

La Fig. 35 muestra que los gráficos de Koutecky - Levich para Fe_3O_4 geológica en NaOH 1 M sólo son lineales para las presiones parciales de O_2 más altas, pero si se disminuye pO_2 se observa una marcada curvatura hacia abajo. Esto impide determinar el orden de reacción global para la reacción de reducción de O_2 en este electrolito por medio del tratamiento aplicado a pH 12.

Debe observarse además que al disminuir la presión parcial de O_2 el comportamiento de los gráficos de Koutecky - Levich se asemeja al observado para la muestra sintética (Capítulo IV).

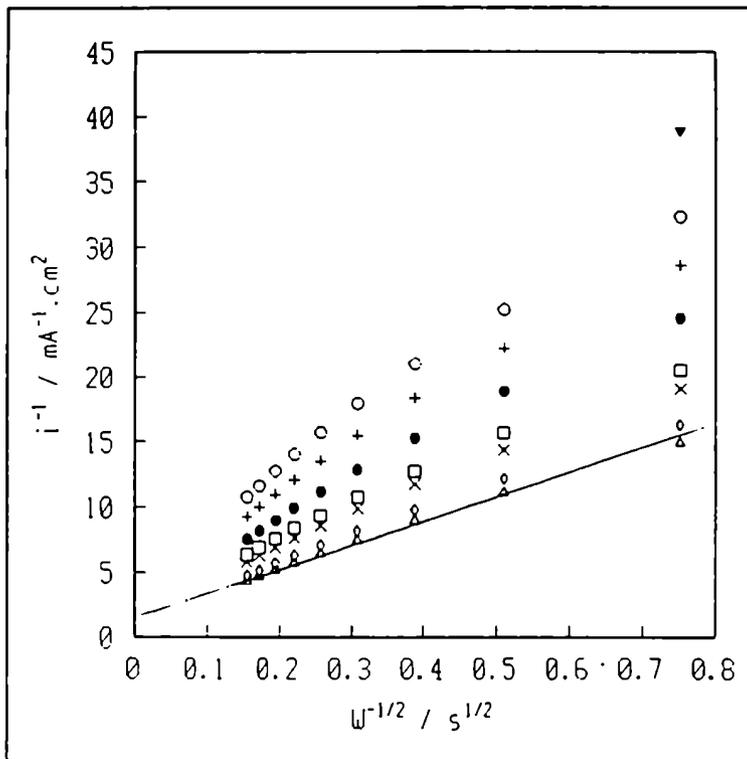


Figura 35. Gráficos de Koutecky - Levich para reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. pH 14. a diferentes pO_2 . (Δ) 1.00; (\diamond) 0.90; (x) 0.75; (\square) 0.66; (\bullet) 0.52; (+) 0.40; (\circ) 0.32; (\blacktriangledown) 0.12 atm.

V.9 Referencias.

1. P. D. Allen, N. A. Hampson, G. J. Bignold, J. Electroanal. Chem., 111, (1980), 223.
1. Conway, Trans, Faraday Soc., 58 (1962) 593.
3. J. Müller, M. Stratmann, "The site and kinetics of electron transfer reactions at rust layers and well defined iron oxide electrodes", no publicado.
4. B. D. Cahan, Chia - Tien Chen, J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 474.
5. S. Haruyama, T. Tsuru, in "Passivity of Metals", R. F. Frankental, J. Kruger (Eds.), The Electrochem. Soc., Princenton, N.J. (1978), 564.
6. J. Müller, Inaugural Dissertation, Universidad de Düsseldorf, 1989.
7. H. Göhr, Ber. Bunsenges, Phys. Chem. 85, 274-280 (1981).
8. P. D. Allen, N. A. Hampson, J. F. Tyson, G. J. Bignold, Surface Technol., 9 (1979) 395.
9. S. Haruyama, K. Masamura, Corrosion Science, 1978, Vol. 18, pp. 263 - 274. Pergamon Press.
10. Levich
11. D. T. Chin y C. H. Tsang, J. Electrochem. Soc., Vol. 125, No. 9 (1978), pp. 1461 - 1470.
12. Albery.
13. Y. O. Su, T. Kuwana y S. M. Chen, J. Electroanal. Chem., 288 (1990) 177-195.
14. Zagal, Bindra y Yeager, J. Electrochem. Soc., Vol. 127, No. 7 (1980), p. 1506.
15. Schiffrin y Calvo, J. Electroanal. Chem., 243 (1988) 171-185
16. C. Paliteiro, A. Hamnett y J. Goodenough, J. Electroanal. Chem. 233 (1987) 147-159. •
17. Mc Alpine y Fredlein, Aust. J. Chem. 1983, 36, 11-17.

CAPITULO VI

RESULTADOS DE γ -FeOOH SOBRE Au

V.1 Voltamperometría:

En la Fig. 1a se muestra el primer ciclo de la respuesta potenciodinámica de γ -FeOOH en bórax 0.1 M + Na₂SO₄ 0.1 M (pH=10) a 0.100 V/s en atmósfera de N₂, registrado partiendo del potencial de reposo (0.31 V). Se observa un pico catódico a -0.5 V, sin embargo la reducción comienza desde aproximadamente -0.2 V. Al invertir el sentido de barrido se registra un pico anódico a -0.18 V.

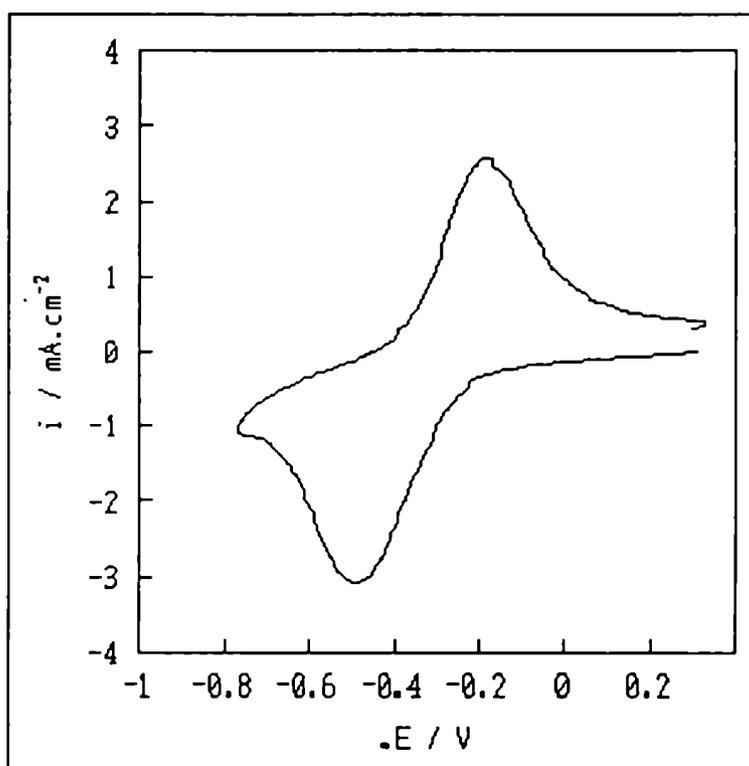


Figura 1a. Voltametría cíclica de γ -FeOOH en bórax 0.1 M + Na₂SO₄ 0.1 M (pH 10), N₂ sat. (primer ciclo). V = 0.100 V/s.

La cantidad de γ -FeOOH presente al comienzo de la reducción equivale a una carga de 10.2 mC.cm⁻², es decir, 12.5 nm (1). La carga catódica obtenida por integración de la voltametría es de -13.3 mC.cm⁻², mientras que la anódica es de 7.96 mC.cm⁻². El hecho

de que la carga catódica sea mayor que la empleada para crecer el film se justifica debido a la presencia de trazas de O_2 que reoxidan al Fe(II) de la superficie (formado durante el ciclo catódico) a Fe(III) el cual vuelve a reducirse. Sin embargo, la carga anódica es menor que la presente inicialmente, lo cual indica que en el ciclo catódico no se ha reducido toda la película, o bien que parte del producto de reducción no es reoxidado. Se descartan pérdidas por solubilidad pues el tiempo involucrado en el barrido es corto (20 seg.) y el pH del electrolito corresponde al de mínima solubilidad tanto para la γ -FeOOH como para el producto de reducción (2). La carga anódica por lo tanto impone una cota inferior a la cantidad de γ -FeOOH reducida en el ciclo catódico, y puede comprobarse que la misma es casi un 80 % de la cantidad de γ -FeOOH presente inicialmente. Dado que la γ -FeOOH se transforma irreversiblemente en γ -Fe $_2$ O $_3$ luego de un pasaje de carga de reducción superior al 2 - 4 % (3), sólo el primer ciclo de la respuesta voltamétrica es representativo de la respuesta del sistema.

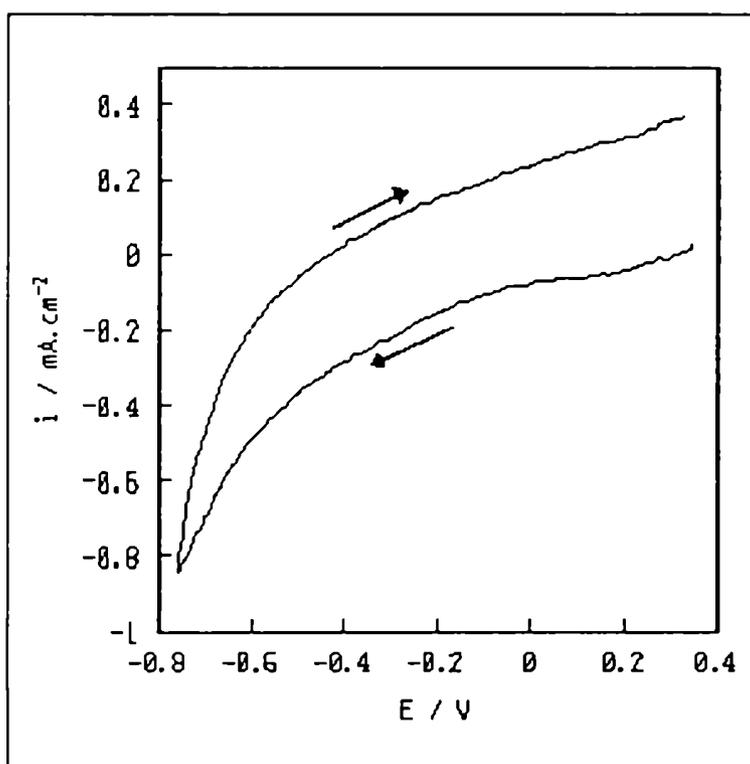


Figura 1b. Voltametría cíclica de γ -FeOOH prerreducido a -0.76 V (2 hs.) en bórax 0.1 M + Na $_2$ SO $_4$ 0.1 M (pH 10), N $_2$ sat. (primer ciclo). V = 0.100 V/s.

En la Fig. 1b se muestra la respuesta potenciodinámica de γ -FeOOH prerreducida a -0.76 V durante aproximadamente 2 horas en el mismo electrolito y a la misma velocidad de barrido que la Fig. 1a. Se observan grandes diferencias con la Fig. 1a. No se alcanza un máximo de corriente, las densidades de corriente son menores que las observadas en la Fig. 1a y al invertir el sentido de barrido se observa una baja resistencia de polarización, como en el caso de Fe_3O_4 .

VII.2 Transferencia de carga a especies en solución.

Se investigó la transferencia electrónica en la interfaz óxido - solución en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M ($\text{pH} = 10$) a través del estudio de la reducción de hexacianoferrato (III) en estado estacionario. La razón de emplear la cupla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ha sido explicada en el capítulo correspondiente a Fe_3O_4 geológica.

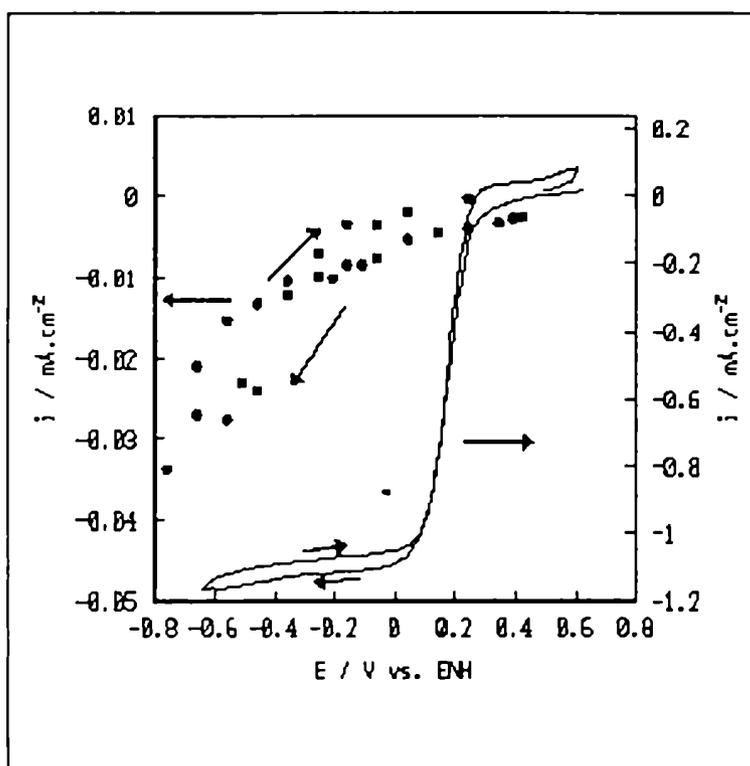


Figura 2. (●) Curva de polarización estacionaria para la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. (—) Voltametría cíclica de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sobre Au a 0.010 V/s. Conc. de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 4.1 mM, $W = 6.7$ Hz. $\text{pH} 10$.

En la Fig. 2 se muestra la curva de polarización estacionaria correspondiente a la reducción de hexaciano-ferrato (III) 4.1 mM sobre γ -FeOOH a una velocidad de rotación de 6.7 Hz. En la misma figura se ha representado la respuesta potenciodinámica del hexacianoferrato (III) 4.1 mM a 0.010 V/s sobre Au a la misma velocidad de rotación. Las densidades de corriente para la reducción de hexacianoferrato (III) sobre γ -FeOOH son mucho más bajas que las correspondientes sobre Au al mismo potencial. Además son insensibles a la velocidad de rotación del electrodo, y se observa una pequeña histéresis entre la respuesta de la superficie oxidada (original) y la superficie prerreducida, con corrientes mayores para la primera que para la segunda a cada potencial. Debe hacerse notar que, dado que las corrientes involucradas fueron inferiores a 10 μ A, están afectadas de un error considerable, especialmente en lo referente al alcance del estado estacionario. Si bien el tiempo de espera a cada potencial fue el suficiente como para no observar más cambios en la corriente, la contribución debida al proceso electroquímico en el óxido (reajuste de composición a cada potencial aplicado) nunca es estrictamente nula. Por lo tanto, la contribución a la corriente total debida al óxido es significativa.

VII.3 Impedancia.

En las Fig. 3a y 3b se representan los gráficos de Bode a dos potenciales extremos (0.240 V y -0.660 V respectivamente) para γ -FeOOH en bórax 0.1 M + Na₂SO₄ 0.1 M (pH 10). Se observa un comportamiento bastante diferente al de Fe₃O₄ (Capítulo 3). El ángulo de fase no se mantiene constante al variar la frecuencia. A frecuencias menores que aproximadamente 10 Hz. el ángulo de fase aumenta considerablemente hasta -30° o más, reflejando una componente resistiva que se acentúa a bajas frecuencias. Al disminuir el potencial se observa una disminución en |Z| como en el caso de Fe₃O₄.

En la Fig. 4 se representa la pseudocapacidad medida a 43.9

Hz, donde el ángulo de fase es mínimo en función del potencial. La pseudocapacidad C se calculó con la expresión

$$C = \frac{1}{2 \pi f |Z|} \quad [1]$$

Puede apreciarse que la misma aumenta al disminuir el potencial y a un mismo potencial es mayor para la superficie prerreducida que para la superficie oxidada original.

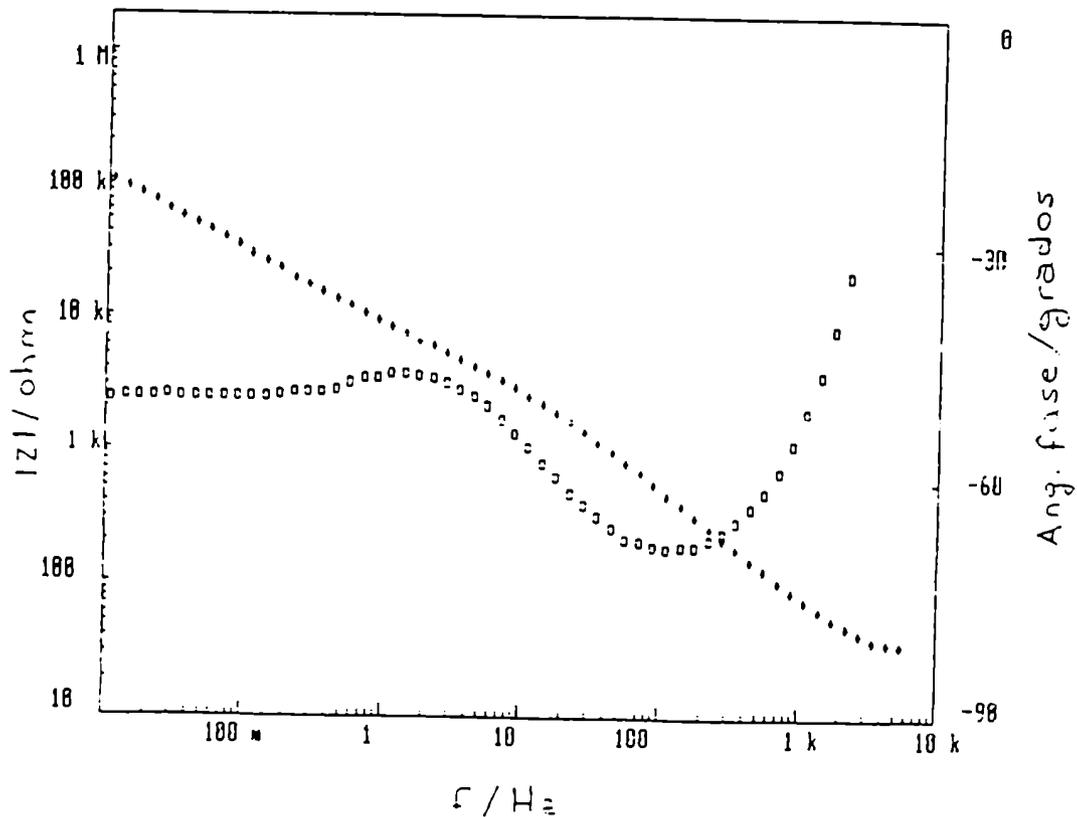


Figura 3a. Gráfico de Bode para γ -FeOOH en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10), N_2 sat. $E = 0.24 \text{ V}$

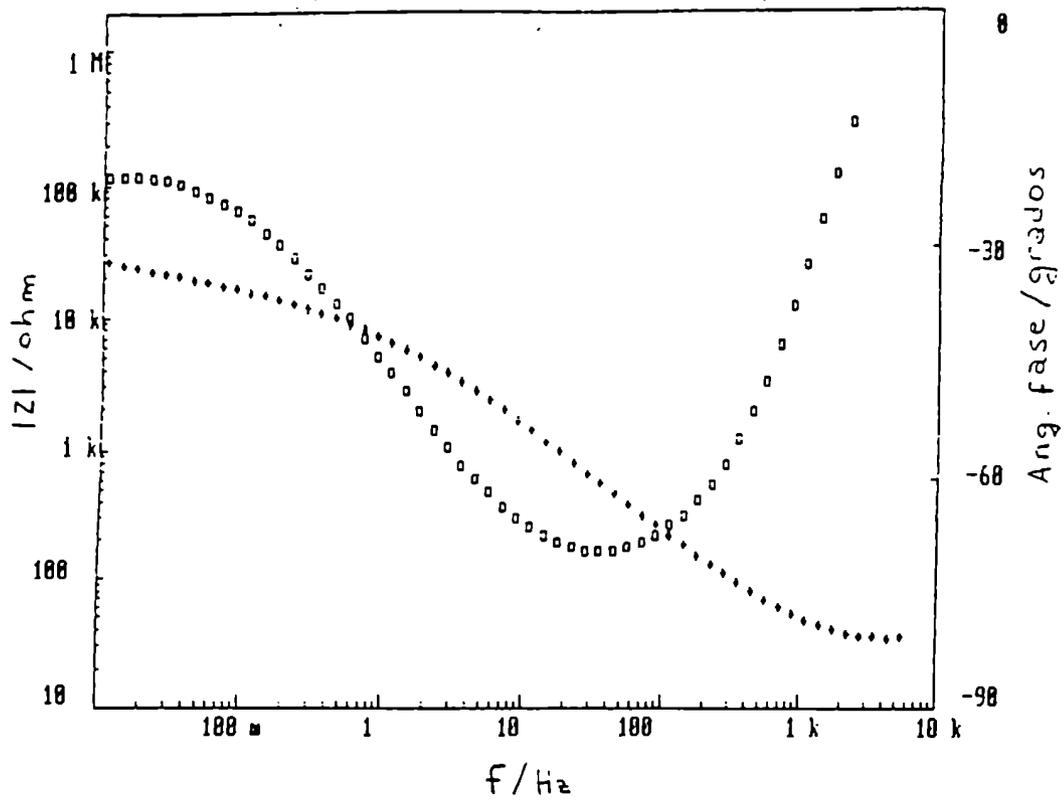


Figura 3b. Gráfico de Bode para γ -FeOOH en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10), N_2 sat. $E = -0.660$ V.

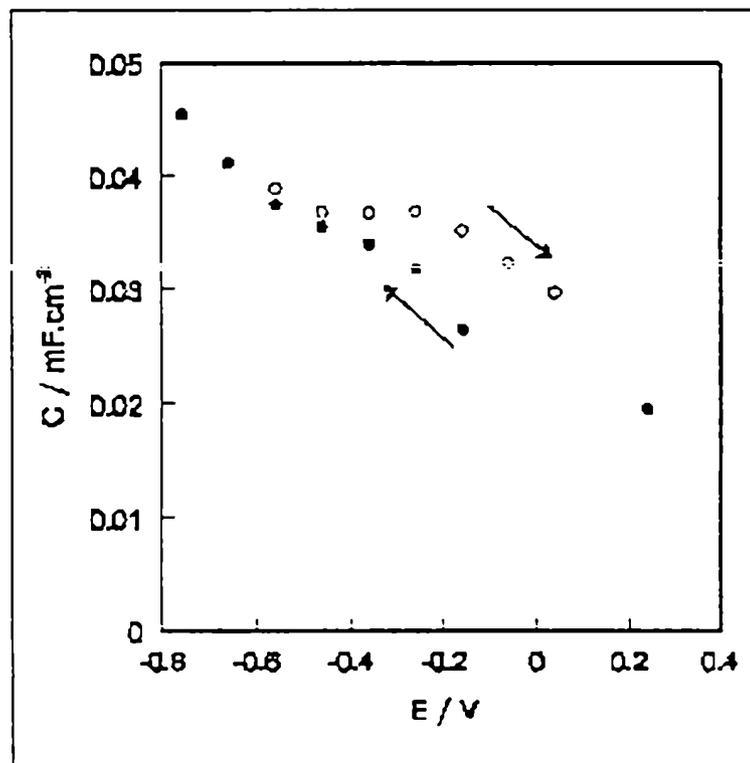


Figura 4. Dependencia de la pseudocapacidad de γ -FeOOH con el potencial en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10), N_2 sat.

V.4 Reducción de O_2 .

La reducción de O_2 se estudió mediante la técnica de electrodo rotatorio de disco. En la Fig. 5a se muestra la respuesta potenciodinámica en presencia de O_2 a una velocidad de barrido de 2 mV/s y en un electrolito de igual composición que para las Figs. 1a y b. Con el objeto de asegurar un transporte estacionario del reactivo desde el seno de la solución hacia el electrodo se imprimió a éste una velocidad de rotación de 4 Hz. A modo de comparación, en la Fig. 5b se representó la curva de polarización estacionaria de la reducción de O_2 sobre γ -FeOOH a una velocidad de rotación de 3.9 Hz.

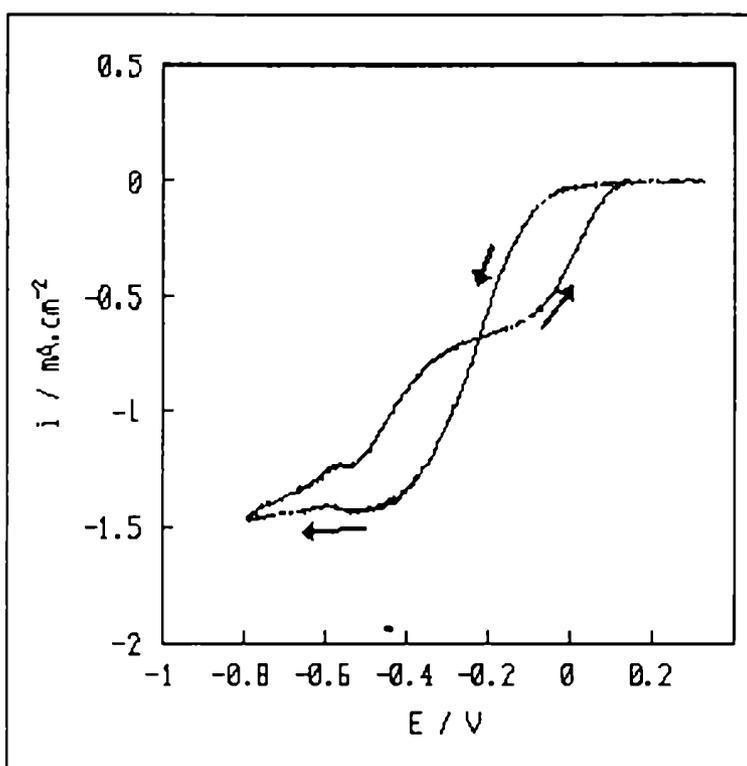


Figura 5a. Respuesta potencio-dinámica de γ -FeOOH en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10), O_2 sat. a 2 mV/s. $\omega = 4$ Hz.

En el barrido catódico potenciodinámico se observa una sola

onda con un $E_{1/2}$ de -0.26 V, mientras que al invertir el sentido de barrido se aprecian 2 ondas, una con un $E_{1/2}$ de -0.41 V y otra con $E_{1/2}$ en 0 V. Un comportamiento similar a este último se presenta para la curva de polarización estacionaria. Las densidades de corriente para el barrido potenciodinámico son mayores que para el caso estacionario, lo cual indica que existe una contribución apreciable a la corriente total debida a la reducción del óxido. La similitud entre la curva de polarización estacionaria y el barrido potenciodinámico en sentido positivo de potencial sugiere que la escala de tiempo correspondiente al barrido potenciodinámico es comparable a la de la reducción del óxido. Por lo tanto la técnica de barrido potenciodinámico es inapropiada para el estudio de la reducción de O_2 en estado estacionario, como en el caso de Fe_3O_4 .

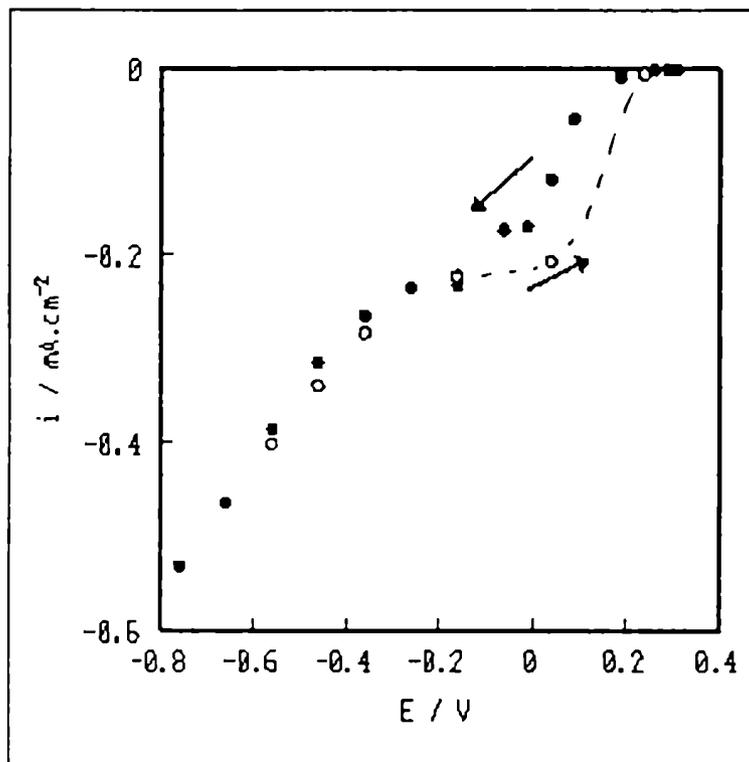


Figura 5b. Curva de polarización estacionaria para reducción de O_2 sobre γ - $FeOOH$ en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10). $W = 3.9$ Hz.

Como puede observarse en la Fig. 5b no existe demasiada histéresis entre ambos sentidos de polarización para potenciales más negativos que aproximadamente -0.18 V. Para valores de

potencial mayores se acentúa esta histéresis con densidades de corriente mayores para la superficie prerreducida que para la superficie original (oxidada) a cada potencial. Debe notarse además que el potencial de -0.18 V a partir del cual se observa mayor histéresis es cercano al valor del pico anódico en la respuesta potenciodinámica de la γ -FeOOH en atmósfera de N_2 (Fig. 1a).

Las Figs. 6a y 6b muestran las curvas de polarización estacionarias en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10) a diferentes velocidades de rotación. Como se indicó anteriormente para $W=3.9$ Hz, las curvas de polarización a las otras velocidades de rotación también peresentan 2 ondas si bien en la Fig. 6a no se aprecia una corriente limite para la segunda onda.

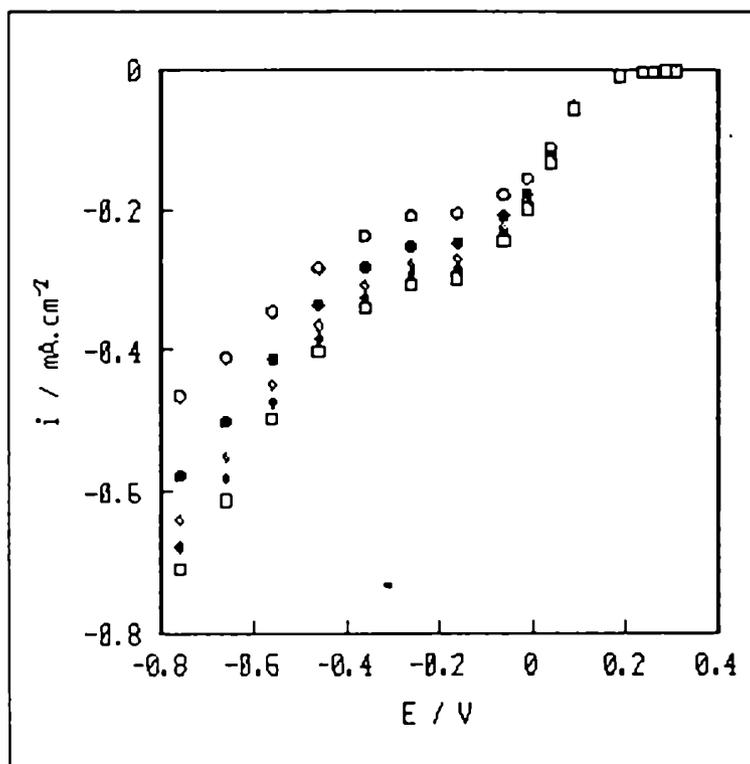


Figura 6a. Curvas de polarización estacionarias para reducción de O_2 sobre γ -FeOOH. pH 10. $W = 3.9$ Hz.
(O) 1.8; (●) 6.7; (◇) 15.1; (◆) 26.5;
(□) 41.7 Hz.

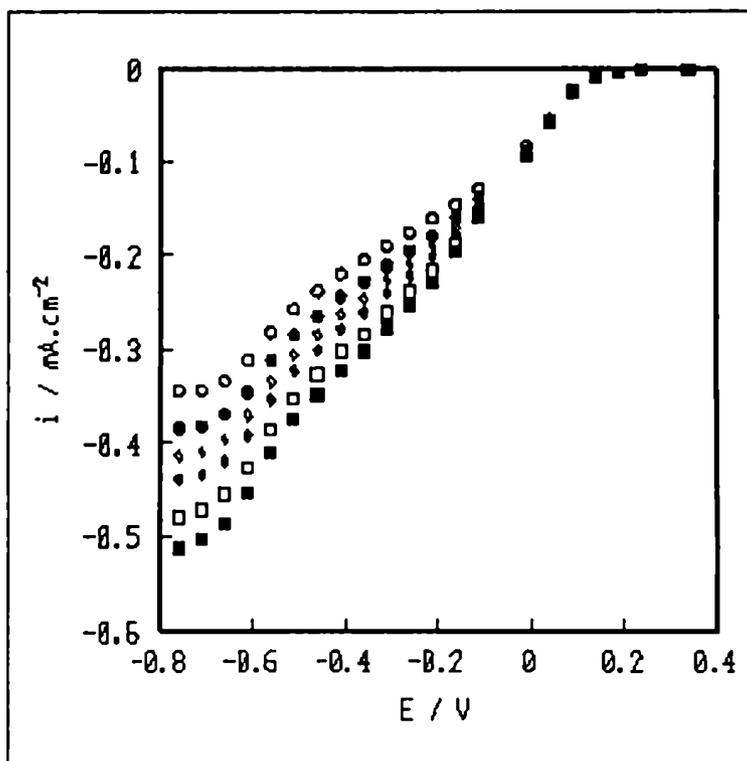


Figura 6b. Curvas de polarización estacionarias para reducción de O_2 sobre γ -FeOOH. pH 10. (O) 1.8; (●) 6.7; (□) 15.1; (▲) 33.7 Hz.

En las Figs. 7a y 7b se representan los gráficos de Koutecky - Levich (4) de acuerdo con la ecuación

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_r} + \frac{1}{1.554 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2}} \quad [1]$$

para los datos correspondientes a las Figs. 6a y 6b respectivamente, para aquellos potenciales a los que la corriente es sensible a la velocidad de rotación. Se trazaron además las rectas correspondientes a $n=2$ y $n=4$ calculadas con la ecuación (1) con el valor $0.1614 \text{ mA} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-2}$ para $(F D^{2/3} \nu^{-1/6} C)$, obtenido mediante un experimento de reducción de O_2 sobre Au para el mismo electrolito. En la Fig. 8 se representó a modo de ejemplo uno de estos gráficos (a -0.36 V) en escala ampliada, donde puede observarse una marcada curvatura, que se acentúa a velocidades de rotación mayores. A las ω más bajas, sin embargo, se aproximan a una línea recta, de cuya pendiente se obtiene el número de electrones (n) promedio intercambiado por molécula de O_2 .

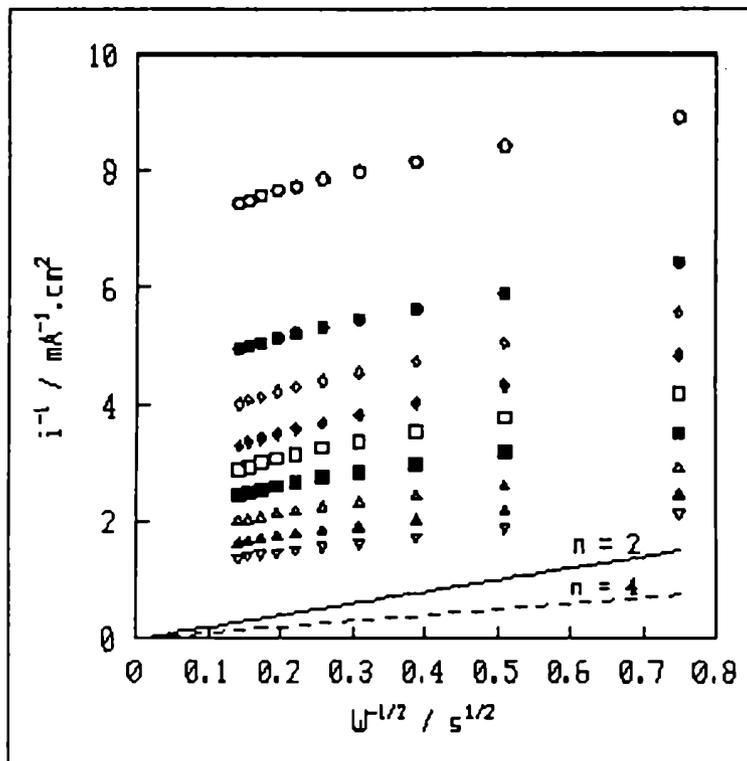


Figura 7a. Graficos de Koutecky - Levich para reducci3n de O_2 sobre $\gamma\text{-FeOOH}$. (O) 0.04; (●) -0.01; (◊) -0.06; (◈) -0.16; (◻) -0.36; (■) -0.46; (◊) -0.56; (▲) -0.66; (E) -0.76 V.

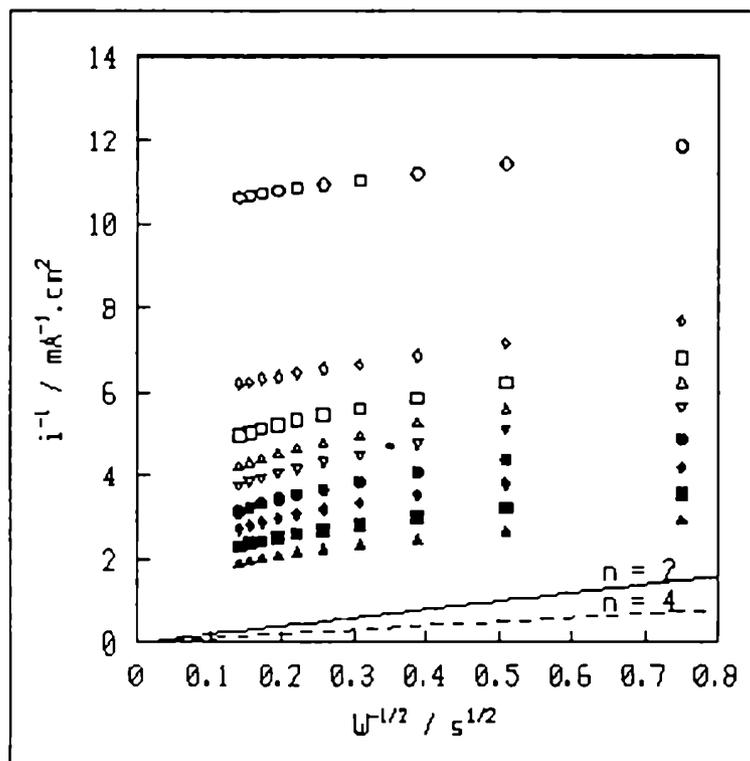


Figura 7b. Gráficos de Koutecky - Levich para reducci3n de O_2 sobre $\gamma\text{-FeOOH}$. (O) -0.01; (◊) -0.11; (◻) -0.16; (◊) -0.21; (E) -0.26; (●) -0.36; (◈) -0.46; (■) -0.56; (▲) -0.71 V.

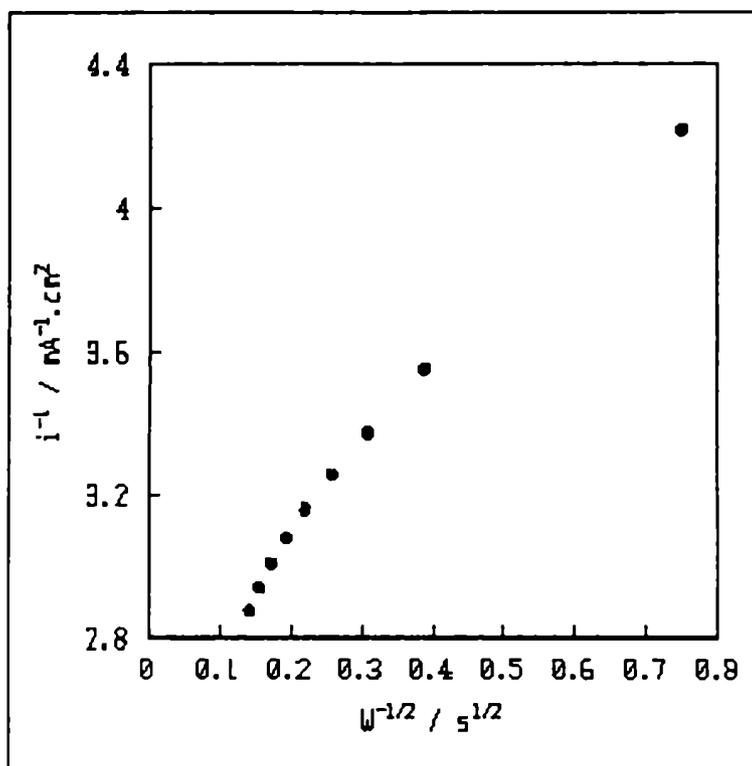


Figura 8. Gráfico de Koutecky - Levich para reducción de O_2 sobre γ -FeOOH. $E = -0.36$ V. Datos de la Fig. 6a.

El número de electrones promedio intercambiado por molécula de O_2 varía con el potencial, como se indica en las Tablas 1a y 1b y en las Figs. 9a y 9b para los datos correspondientes a las Figs. 4a y 4b respectivamente. En las Tablas 1a y 1b se muestran además los valores de las densidades de corriente cinética corregidos por transporte de masa según los gráficos de Koutecky - Levich, así como los valores de las pendientes experimentales (B) de estos graficos. n es aproximadamente 2 para potenciales mayores que -0.26 V, y aumenta a potenciales menores que -0.4 V. Debe observarse además que -0.26 V corresponde al potencial a partir del cual ocurre la segunda onda en la curva de polarización estacionaria (Figs. 4a y 4b).

Tabla 1a

E / V	B / mA.s ^{1/2}	n	i _k / mA.cm ⁻²
0.040	0.090	1.9	0.137
- 0.010	0.088	1.8	0.210
- 0.060	0.083	1.7	0.262
- 0.160	0.087	1.8	0.315
- 0.260	0.089	1.8	0.321
- 0.360	0.108	2.2	0.352
- 0.460	0.130	2.6	0.418
- 0.560	0.152	3.1	0.519
- 0.660	0.161	3.3	0.655
- 0.760	0.164	3.3	0.791

Tabla 1b

E / V	B / mA.s ^{1/2}	n	i _k / mA.cm ⁻²
0.090	0.137	2.8	0.025
0.040	0.097	2.0	0.059
- 0.010	0.105	2.1	0.096
- 0.110	0.085	1.7	0.167
- 0.160	0.076	1.6	0.204
- 0.210	0.077	1.6	0.233
- 0.260	0.079	1.6	0.262
- 0.310	0.088	1.8	0.277
- 0.360	0.096	2.0	0.299

E / V	B / mA.s ^{1/2}	n	i _k / mA.cm ⁻²
- 0.410	0.103	2.1	0.319
- 0.460	0.116	2.4	0.342
- 0.510	0.125	2.5	0.370
- 0.560	0.137	2.8	0.405
- 0.610	0.150	3.1	0.448
- 0.660	0.162	3.3	0.477
- 0.710	0.163	3.3	0.495
- 0.760	0.155	3.2	0.510

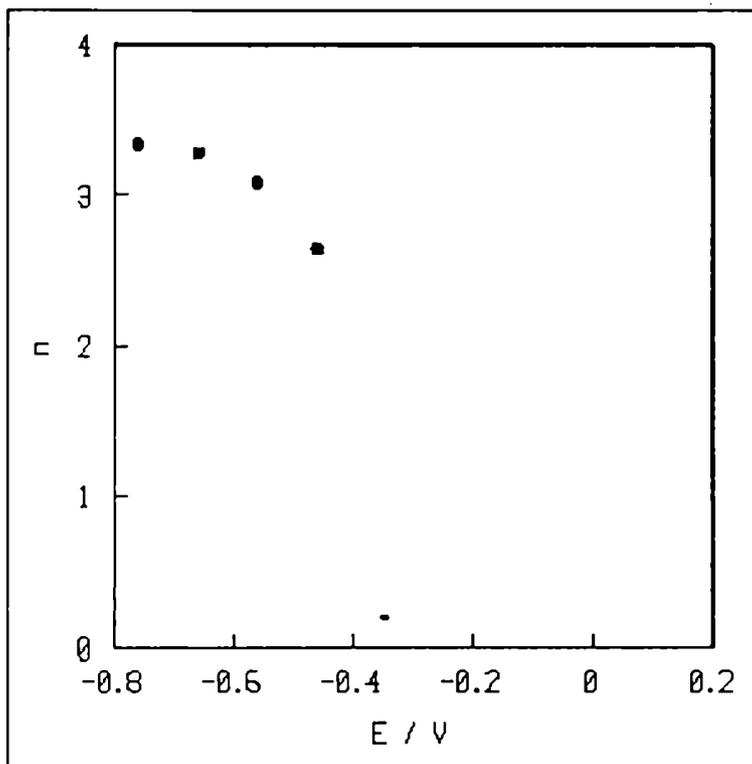


Figura 9a. n vs. E para reducción de O₂ sobre γ -FeOOH en bórax 0.1 M + Na₂SO₄ 0.1 M (pH 10). Datos de la Fig. 4a.

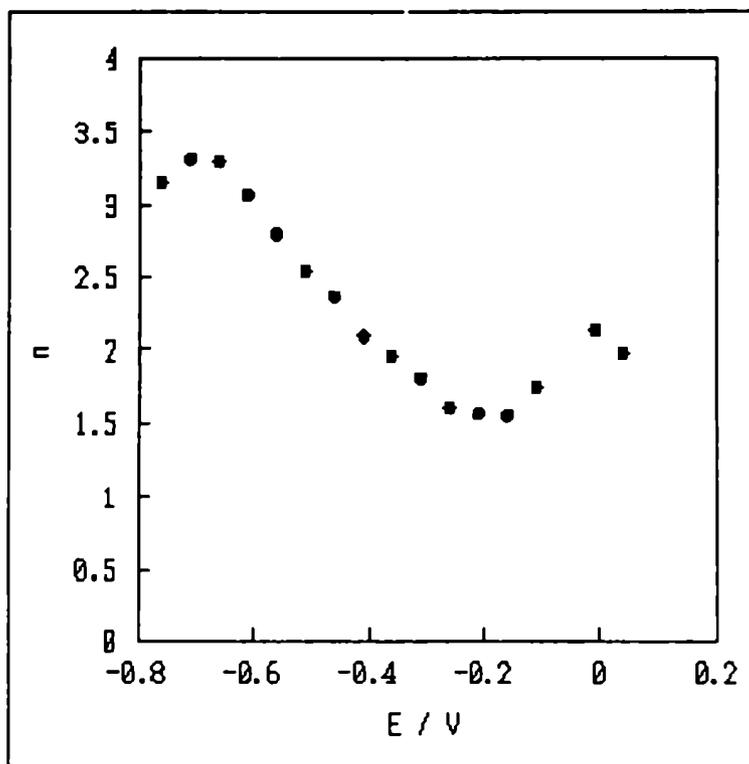


Figura 9b. n vs. E para reducción de O_2 sobre γ -FeOOH en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10). Datos de la Fig. 4b.

La ecuación de Koutecky - Levich presupone un orden de reacción 1 para la especie electroactiva. Se ha desarrollado una ecuación generalizada para un orden de reacción p , como reporta Adzic (5) Dicha ecuación es:

$$\left(\frac{1}{i}\right)^{1/p} = \left(\frac{1}{i_L}\right)^{1/p} + \frac{i^{1-1/p}}{nFAC_0W^{0.5}} \quad (2)$$

la cual se reduce a la ec. [1] para $p = 1$

Sin embargo se han representado los datos experimentales según esta ecuación para distintos valores de p , sin obtener linealidad en todos los casos. Por lo tanto, la variación de la pendiente de Koutecky - Levich con la velocidad de rotación sólo puede explicarse a través de una funcionalidad entre n y W , como se discutirá más adelante.

Las Figs. 10a y 10b muestran los gráficos de Tafel para los 2 conjuntos de datos analizados, obtenidos a partir de las

(0)

densidades de corriente corregidas por transporte de masa y calculadas de las ordenadas al origen de los gráficos de Koutecky - Levich respectivos.

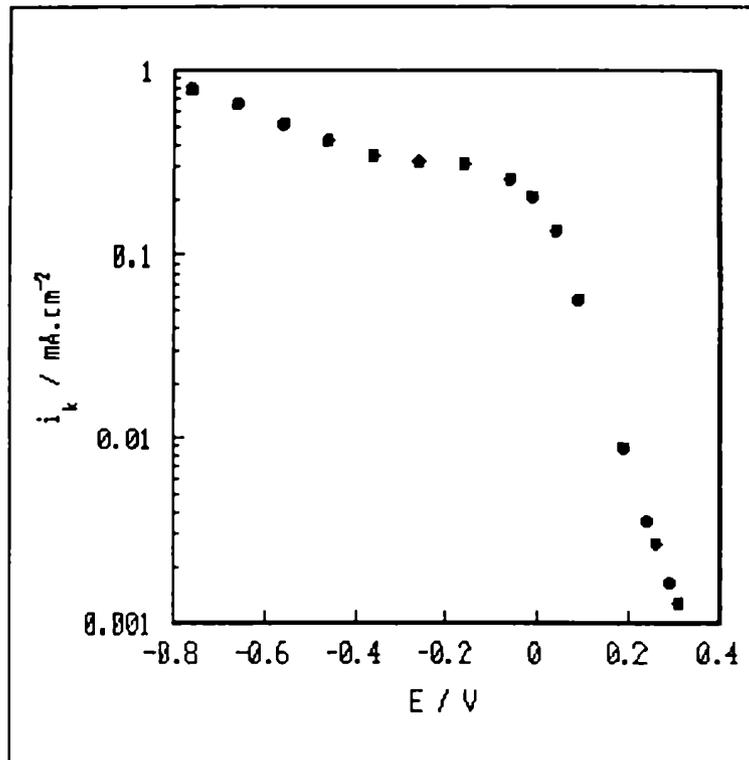


Figura 10a. Gráfico de Tafel para reducción de O_2 sobre γ -FeOOH en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10). Datos de la Fig. 4a.

Pueden apreciarse grandes variaciones en la pendiente de los mismos con el potencial. En ambos casos se observa una pendiente de 130 mV/década para un intervalo de potencial desde 0.35 V hasta -0.05 V y para potenciales menores la densidad de corriente corregida por transporte de masa (i_k) alcanza un valor casi constante con un muy leve dependencia con el potencial, resultando una pendiente de Tafel de aproximadamente 800 mV/década.

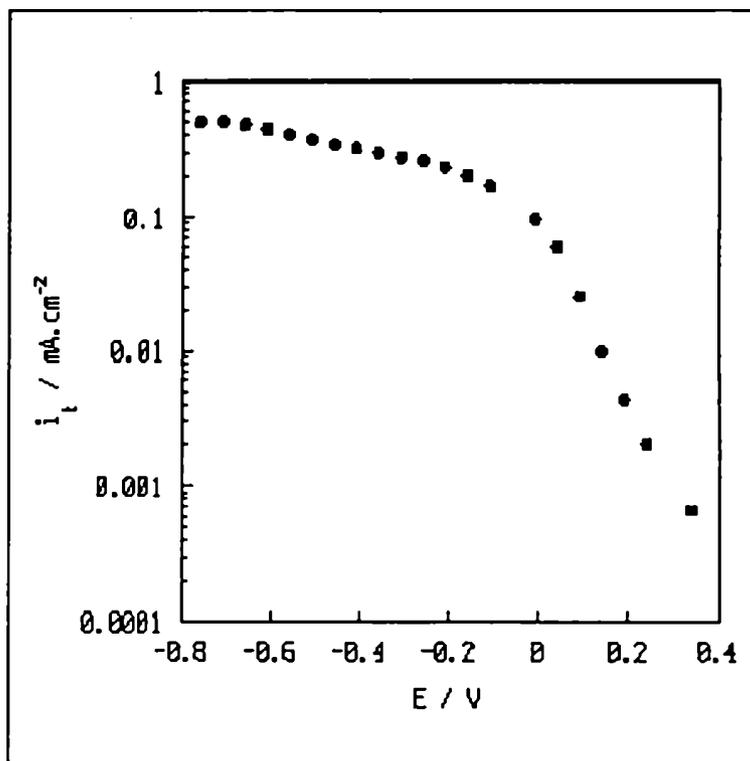


Figura 10b. Gráfico de Tafel para reducción de O_2 sobre γ -FeOOH en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10). Datos de la Fig. 4a.

VI.5 Reducción de H_2O_2 .

En la Fig. 11 se representan las curvas de polarización estacionarias a distintas velocidades de rotación para la reducción de H_2O_2 sobre γ -FeOOH en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH = 10) y una concentración de H_2O_2 de 1.6 mM.

La Fig. 12 muestra los gráficos de Koutecky - Levich (3) para distintos potenciales. Estos gráficos son lineales, y de la pendiente de los mismos se obtiene un valor de n que fluctúa entre 1.7 y 3, según el potencial, como se muestra en la Fig. 13. En la Fig. 14 se representó el gráfico de Tafel, con las densidades de corriente cinética corregida por transporte de masa (i_k) obtenidas de las ordenadas al origen de los gráficos de la Fig. 12.

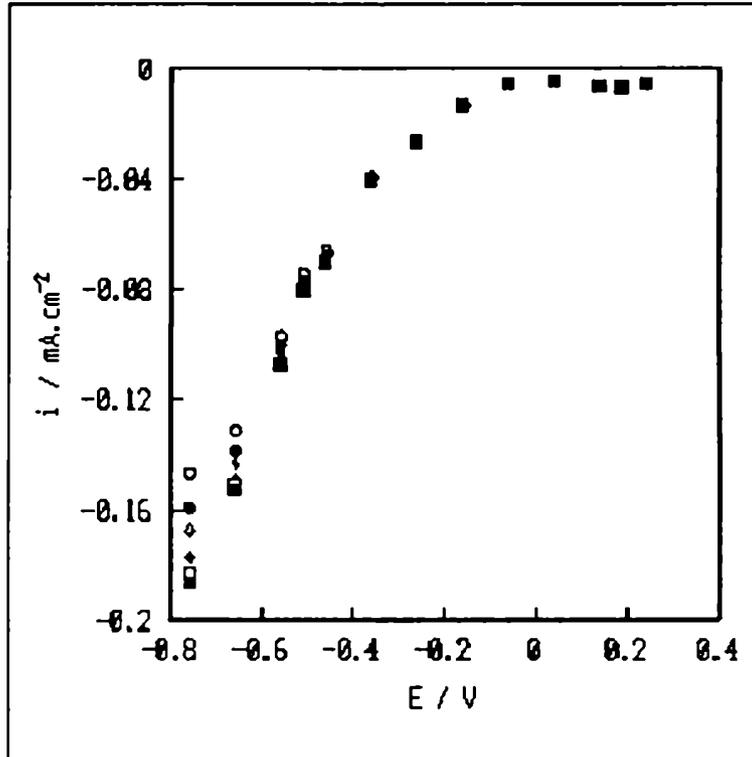


Figura 11. Curvas de polarización estacionarias para reducción de H_2O_2 1.6 mM sobre $\gamma\text{-FeOOH}$. (O) 1.8; (●) 3.9; (◇) 6.7; (◆) 15.1; (□) 26.5; (■) 41.7 Hz.

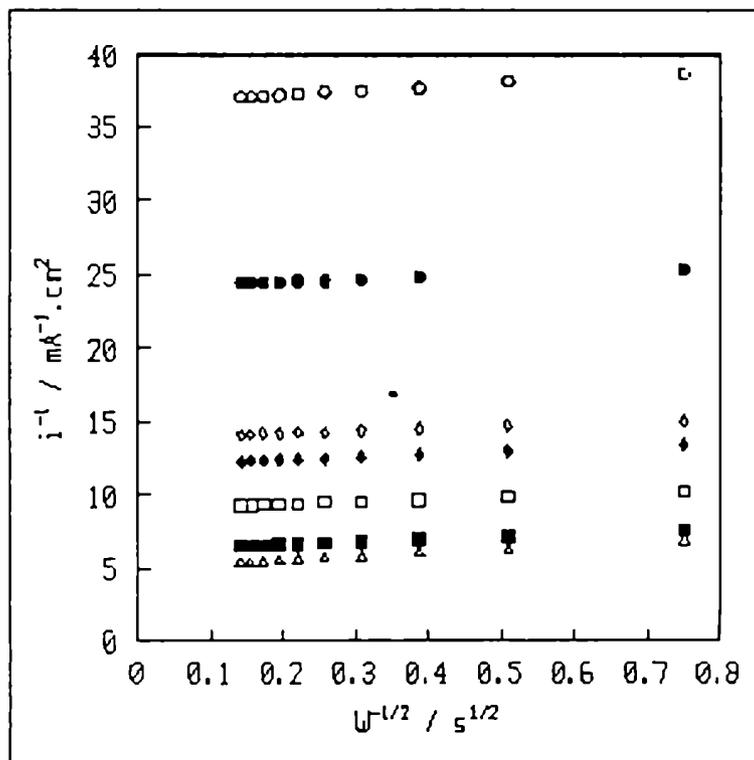


Figura 12. Gráficos de Koutecky - Levich para reducción de H_2O_2 1.6 mM sobre $\gamma\text{-FeOOH}$. pH 10. (O) -0.26; (●) -0.36; (◇) -0.46; (◆) -0.51; (□) -0.56; (■) -0.66; (D) -0.76 V.

En la Tabla 2 figuran los valores de n , i_k y B (pendiente de Koutecky - Levich) para los distintos potenciales.

Tabla 2

E / V	$B / \text{mA} \cdot \text{s}^{1/2}$	n	$i_k / \text{mA} \cdot \text{cm}^2$
- 0.260	0.072	1.6	0.027
- 0.360	0.141	3.1	0.041
- 0.460	0.127	2.8	0.072
- 0.610	0.101	2.2	0.084
- 0.660	0.116	2.5	0.111
- 0.760	0.109	2.4	0.159
- 0.860	0.079	1.7	0.200

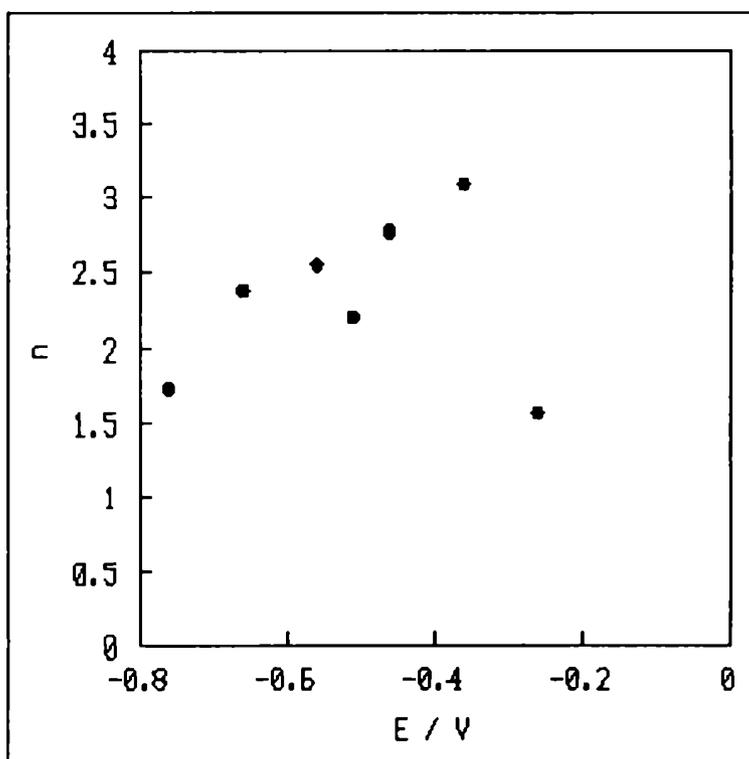


Figura 13. n vs. potencial para reducción de H_2O_2 1.6 mM sobre $\gamma\text{-FeOOH}$ en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10).

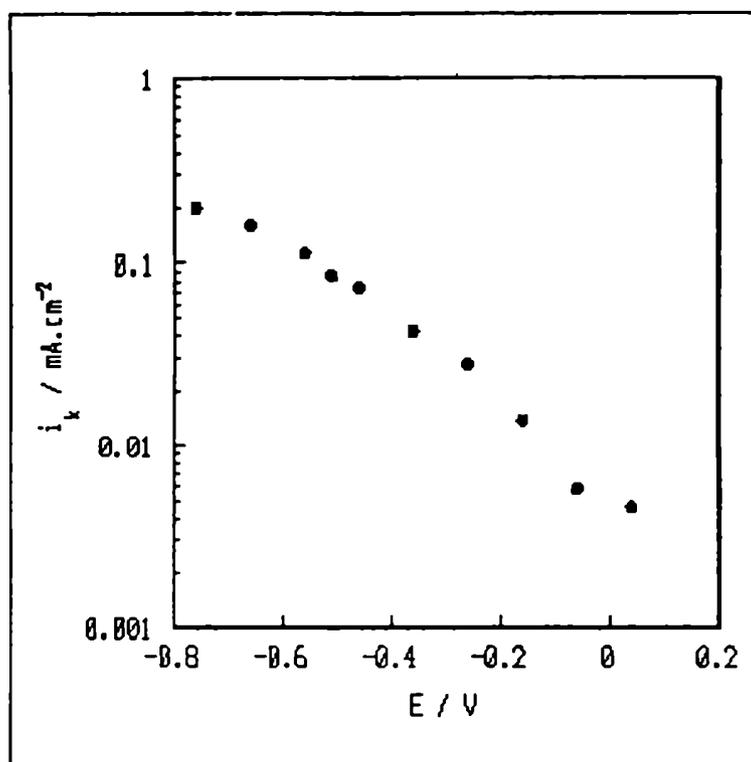


Figura 14. Gráfico de Tafel para reducción de H_2O_2 1.6 mM sobre γ -FeOOH en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10).

La reducción de H_2O_2 comienza aproximadamente a -0.1 V (Fig.11) y tiene poca dependencia con el potencial, con una pendiente de Tafel (Fig. 14) de 465 mV / década. A partir de -0.35 V aproximadamente la cinética de este proceso aumenta considerablemente. Obsérvese que este potencial corresponde al valor al cual comienza la segunda onda de la reducción de O_2 en el mismo electrolito (Fig. 6b).

Referencias.

1. U. Stimming, J. Electroanal. Chem., 136 (1982), p. 345.
2. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.
3. M. Stratmann, K. Hoffmann, Corrosion Science, Vol. 29, No. 11/12, pp. 1329 - 1352, 1989.
4. V.G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall 1962, p. 72.
5. V. Vesovic, N. Anastasijevic y R. R. Adzic, J. Electroanal. Chem., 218 (1987) 53-63.

CAPITULO VII

DISCUSION

En los Capítulos IV, V y VI se presentaron los resultados electroquímicos obtenidos para los tres sistemas estudiados (Fe_3O_4 sintética, Fe_3O_4 geológica y $\gamma\text{-FeOOH}$). En este capítulo se discutirán críticamente los mismos en relación a los siguientes aspectos:

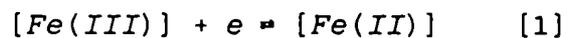
- i) Transformaciones de fase y formación de Fe(II).
- ii) Influencia del Fe(II) sobre la conducción eléctrica y catálisis de la electrorreducción de O_2 .
- iii) Efectos difusionales y caminos mecanísticos.
- iv) Papel que desempeña el peróxido de hidrógeno como intermediario de la reducción de O_2 . La posibilidad de su descomposición catalítica, electrorreducción y desorción.
- v) Comparación de la reacción estudiada sobre los distintos óxidos.

Las respuestas voltamétricas de la Fe_3O_4 geológica en función del valor del límite inferior de potencial permiten observar dos comportamientos marcadamente diferentes. Si el límite inferior es mayor que cierto valor umbral no se observa un pico de reoxidación, y la respuesta voltamétrica refleja únicamente una pseudocapacidad. Si el límite inferior es menor que dicho umbral se observan un pico de reducción y uno de oxidación; la magnitud de este último crece al disminuir el límite inferior. El comportamiento pseudocapacitivo es observado también en los estudios de impedancia. Los gráficos de Bode muestran linealidad en un amplio intervalo de frecuencias. La pendiente de esas rectas no es -1, como correspondería a un capacitor perfecto, sino mayor que este valor. El modelo de elemento de fase constante (1) se ajusta muy estrechamente a los resultados experimentales entre aproximadamente 0.1 y 300 Hz. Esto permite interpretar el comportamiento de la Fe_3O_4 en el estudio de impedancia como una pseudocapacidad, es decir, un condensador con pérdidas. El valor de C predicho por el modelo de elemento de fase constante y calculado a partir de los datos

experimentales es el valor de dicha pseudocapacidad, y la pendiente γ de los gráficos de $\log(|Z|)$ vs. $\log(f)$ representa las pérdidas debidas a reacciones faradaicas u otros procesos.

La pseudocapacidad también se observa en la respuesta transitoria en cronoamperometría, dado que ésta responde a la constante de tiempo $R_0.C$ y en los estudios de cronopotenciometría.

La pseudocapacidad observada en la Fe_3O_4 se atribuye al intercambio entre $Fe(II)$ y $Fe(III)$ en la superficie, según el proceso



Los iones $[Fe(II)]$ e $[Fe(III)]$ involucrados en el mismo son los ubicados en los sitios octaédricos, simbolizados por [], dado que entre éstos existe una rápida interconversión a temperatura ambiente como se describió en el Capítulo 2 y como surge de las altas frecuencias (del orden de 1 kHz) hasta las cuales se extiende el comportamiento pseudocapacitivo. A estas frecuencias ya no puede hablarse de fase constante pues comienza a prevalecer la resistencia de la solución, R_0 . Si bien en la estructura cristalina de la Fe_3O_4 existen iones $Fe(III)$ ocupando sitios octaédricos y tetraédricos, debe destacarse que en solución todos los iones de la superficie se suponen probablemente en una coordinación octaédrica, como puede verse en la Fig. 1, debido a que ésta es la coordinación habitual del hierro en solución acuosa.

La magnitud de la pseudocapacidad depende de las concentraciones superficiales relativas de $Fe(II)$ y de $Fe(III)$. Si una de éstas es mucho mayor que la otra la pseudocapacidad observada será pequeña, pues su valor dependerá de la facilidad de la interfase para almacenar carga. Por ejemplo, si la concentración superficial de $Fe(III)$ es mucho mayor que la de $Fe(II)$, durante un ciclo completo de modulación de potencial sólo se almacenará carga en el hemicycle catódico, pero no en el anódico ya que no hay suficiente $Fe(II)$ disponible en la

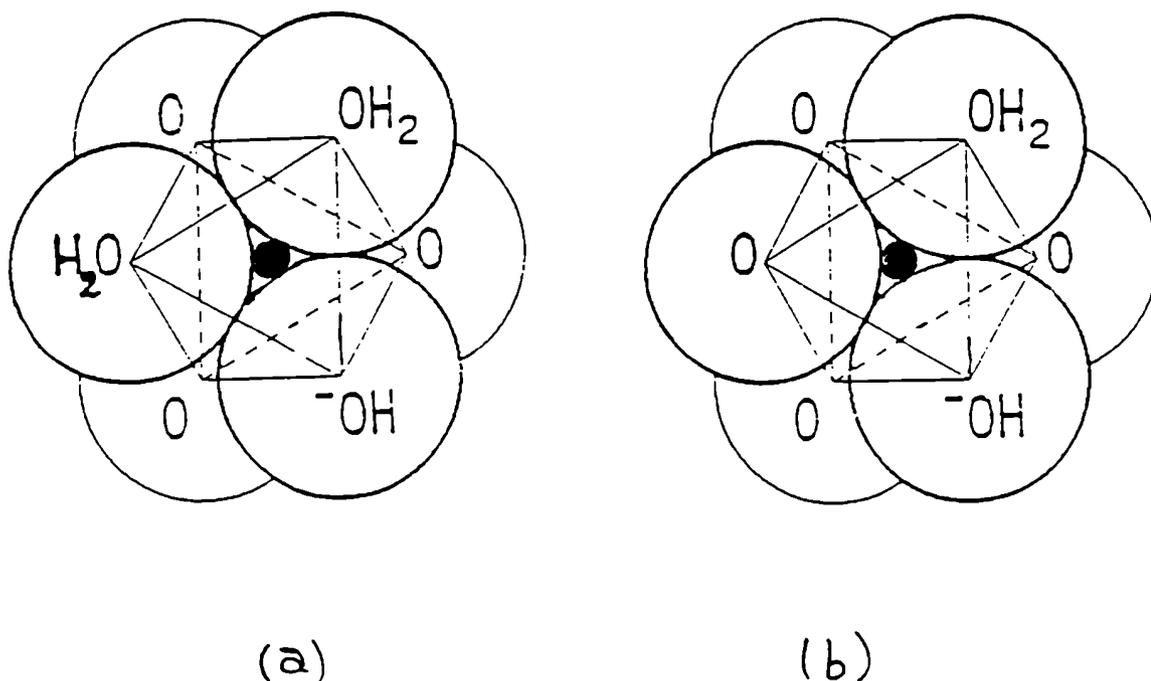


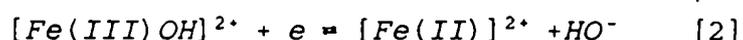
Figura 1. Coordinación de los iones Fe(II) y Fe(III) superficiales en un medio acuoso. Las moléculas de H₂O y los iones HO⁻ completan la esfera de coordinación haciendo que ésta sea octaédrica.

(a) tetraédrica, (b) octaédrica en el cristal.

superficie para ser oxidado. Lo contrario ocurre si la concentración superficial de Fe(II) es mucho mayor que la de Fe(III). En consecuencia se observará la capacidad máxima cuando ambas concentraciones superficiales sean iguales. Esa composición corresponde a Fe₃O₄ si consideramos que los [Fe(III)] en la superficie provenientes de tetraédricos en el cristal siguen siendo Fe(III) y no están conectados eléctricamente con el cristal; si esto no fuera así, la composición superficial debería ser algo más reducido que Fe₃O₄.

A potenciales suficientemente positivos la pseudocapacidad es pequeña, en todas las soluciones estudiadas. Esto indica que la composición superficial no es Fe₃O₄ sino que se asemeja mucho más a γ-Fe₂O₃. Este resultado está de acuerdo con las evidencias

de espectroscopía Mößbauer y análisis XPS comentados en el Capítulo 2, así como con evidencias electroquímicas encontradas por otros autores a pH más bajos (2). A medida que se disminuye el potencial, en estado estacionario, la pseudocapacidad aumenta porque la concentración superficial de Fe(II) crece. Como se dijo en el Capítulo 2 existe una fácil interconversión entre γ -Fe₂O₃ y Fe₃O₄ en todo una gama de composiciones caracterizadas por Fe_{3- δ} O₄ con estequiometrías límites en Fe₃O₄ con $\delta = 0$ y γ -Fe₂O₃ con $\delta = 0.33$. A cada pH estudiado la pseudocapacidad alcanza un valor máximo y el potencial correspondiente depende del pH con una pendiente de 77 mV por unidad de pH. Esto indica la participación de H⁺ u OH⁻ en la interconversión Fe(II) \rightleftharpoons Fe(III). Entonces la puede escribirse



la cual predice una dependencia de 60 mV por unidad de pH que es cercana a la observada. Esto ya fue encontrado por Calvo - Schiffrin para la reducción H₂O₂ y IO₄⁻ (3) y por Calvo y Pallota (4) para la reducción de CrO₄⁻ en Fe pasivo.

Debe observarse además que existe similitud entre los potenciales de los máximos de pseudocapacidad y los correspondientes a los picos catódicos voltamétricos. No puede esperarse sin embargo una coincidencia exacta pues en un caso (voltametría) se utilizó una técnica no estacionaria y en el otro (impedancia), una técnica estacionaria. Ya fue enfatizado en los capítulos referentes al tratamiento de resultados la importancia del estudio de estos sistemas óxidos con técnicas estacionarias debido al lento reajuste de la composición superficial frente a cambios de potencial (cronoamperometría) o incorporación de una determinada cantidad de carga (cronopotenciometría). No obstante, la existencia de los procesos electroquímicos observados en la respuesta voltamétrica a potenciales inferiores al valor umbral y su similitud con los potenciales correspondientes a los máximos de pseudocapacidad indican que un pasaje de carga adicional al correspondiente a la estequiometría Fe₃O₄ produce cambios químico-estructurales en la superficie del óxido. Estos cambios son irreversibles, como puede comprobarse por la marcada separación

de los picos voltamétricos de reducción y oxidación, y por el diferente comportamiento de la pseudocapacidad cuando se parte de una superficie prerreducida respecto de una oxidada al aire sin alcanzarse un máximo en el primero de los casos.

Estos cambios de composición son lentos debido a que se propagan hacia el interior del óxido mediante la entrada o salida de H^+ y grandes cambios estructurales.

El electrodo de Fe_3O_4 puede interpretarse como un electrodo modificado. La superficie presenta una composición variable, que depende del potencial y de la composición del electrolito.

La concentración total de hierro en la capa superficial puede ser expresada como la suma de la concentración de $Fe(II)$, c_2 y la concentración de $Fe(III)$, c_3 en la capa

$$C_T = C_2 + C_3 \quad [3]$$

Esta concentración total se relaciona con la carga máxima q_T asociada a la interconversión entre Fe_3O_4 y $\gamma-Fe_2O_3$ en una capa de cierto espesor, a través de la expresión $C_T = q_T / FA$.

El potencial redox de la cupla $Fe(III) / Fe(II)$ de estado sólido puede interpretarse a través de una ecuación de Nernst modificada que relaciona el potencial de electrodo con la carga de reducción q como fue encontrado por Conway para el sistema $Ni(II) - Ni(III)$ en óxido de níquel (5, 6):

$$E = E^{max} - \frac{RT}{\beta F} \ln\left(\frac{q}{q_T - q}\right) \quad [4]$$

E^{max} es potencial redox para concentraciones iguales de $[Fe(II)]$ y $[Fe(III)]$ octaédricos en la capa superficial y β tiene en cuenta el comportamiento no ideal (distribución de coeficientes de actividad o de potenciales redox para los diferentes sitios en la superficie) (7,8). Si $q \ll q_T$ (como se verá más adelante) el término logarítmico puede aproximarse por $\ln(q/q_T)$.

A partir de los gráficos de potencial a circuito abierto vs. $\log t$ obtenidos mediante la técnica cronopotenciométrica pueden determinarse los valores de potencial extrapolados para una determinada carga de reducción (q). En la Fig. 2 se representan estos potenciales en función de $\ln(q)$. Se observa una relación lineal para valores intermedios de q , con una pendiente

considerablemente menor que la predicha por la ecuación de Nernst (RT/F).

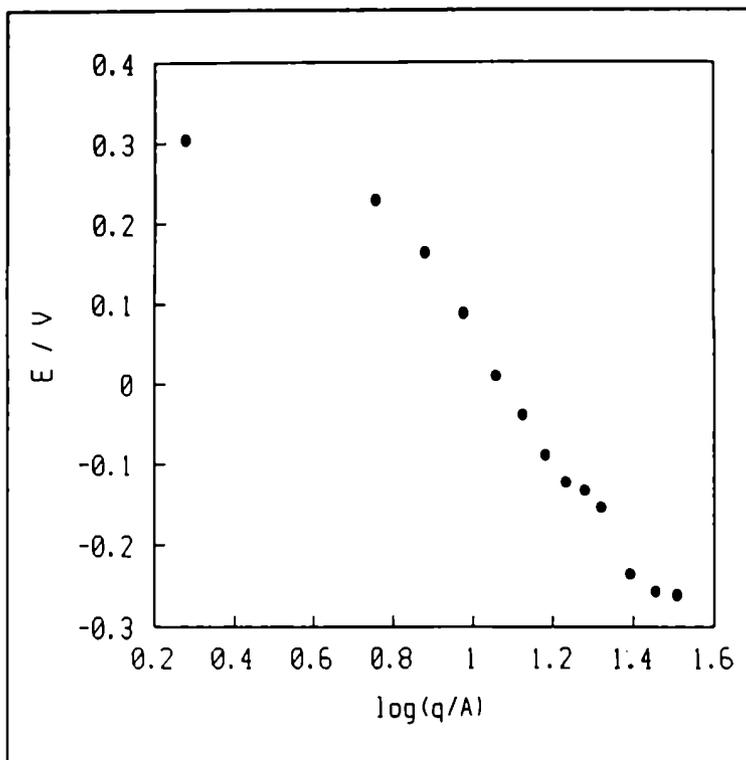


Figura 2. E extrapolado de los experimentos cronopotenciométricos en función de $\log(q)$, para Fe_3O_4 geol. en $NaOH$ 1 M, N_2 sat.

Estos experimentos cronopotenciométricos presentan dos limitaciones: i) las trazas de O_2 inevitables oxidan la superficie reducida luego del pasaje de carga catódica, elevando el potencial a circuito abierto. Por esta razón las extrapolaciones de las ramas catódicas de los experimentos cronopotenciométricos se efectuaron a tiempos cortos. ii) no es posible conocer el valor de q_T , pues se desconoce el espesor de la capa donde ocurren los cambios de composición. Por esta razón puede analizarse la relajación del potencial a circuito abierto solamente hasta una pequeña cantidad de carga q incorporada en el óxido ($q \ll q_T$ en ec. [4]).

Los grados de cubrimiento superficial de $Fe(II)$ y de $Fe(III)$, θ_2 y θ_3 respectivamente, se definen en términos de las concentraciones:

$$\theta_2 = \frac{C_2}{C_T} = \frac{q}{q_T} \quad \theta_3 = 1 - \theta_2 \quad [5]$$

La impedancia de una capa delgada de espesor l que contiene especies redox con difusión restringida de transportadores de carga (D_e) está dada por (9, 10):

$$Z = (1-j) \sigma \omega^{-1/2} \coth(j \frac{\omega}{D_e})^{1/2} l + R_{ct} \quad [6]$$

con $\sigma = RT / (\sqrt{2} F^2 D_e^{1/2} C_T)$. A frecuencias suficientemente bajas respecto de la difusión de electrones en la capa $(2D_e/\omega)^{1/2} \gg 1$:

$$Z = \frac{1}{j \omega C_{redox}} \quad [7]$$

donde C_{redox} está dada por la ecuación [8] (ver más adelante).

En los gráficos de Bode se observa solamente este caso límite, dado que a altas frecuencias comienza a prevalecer la resistencia de la solución.

La pseudocapacidad redox por unidad de área debida a la modulación de los estados de Fe(II) y de Fe(III) en la capa superficial puede expresarse, a partir de las ecs. [3] - [5]:

$$C = \frac{F^2 \beta l C_T \exp(-\beta \frac{F}{RT}) (E - E^{\max})}{RT [1 + \exp(-\beta \frac{F}{RT}) (E - E^{\max})]^2} \quad [8]$$

con un valor máximo en $E = E^{\max}$:

$$C_{\max} = \frac{F^2 \beta C_T l A}{4RT} \quad [9]$$

En la Fig. 3 se compara la pseudocapacidad determinada por las medidas de impedancia en función del potencial de electrodo con la curva calculada según la ecuación [8] para las distintas soluciones estudiadas, empleando los valores de β y E^{\max} que figuran en la Tabla 1. Debe notarse que debe sumarse al valor predicho por la ec. [8] una capacidad constante C_0 e independiente del potencial en paralelo con la capacidad redox

para ajustar los datos experimentales (Tabla 1). Esta capacidad C_0 correspondería a la capa superficial totalmente oxidada, con una estequiometría $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, los valores obtenidos resultan muy altos, ya que si se considera un condensador de placas planas paralelas, $C = \epsilon \epsilon_0 / l$. Con $\epsilon_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 10$ (11) los espesores de la capa oxidada sobre la Fe_3O_4 resultan del orden de 0.1 nm. Una capacidad tan alta podría resultar también de una superficie de óxido rugosa.

Tabla 1

pH	β	$E^{\text{max}} / \text{V}$	$C_0 / \text{mF.cm}^{-2}$
8.4	0.20	-0.38	0.062
10	0.18	-0.48	0.076
12	0.20	-0.67	0.094
14	0.28	-0.80	0.163

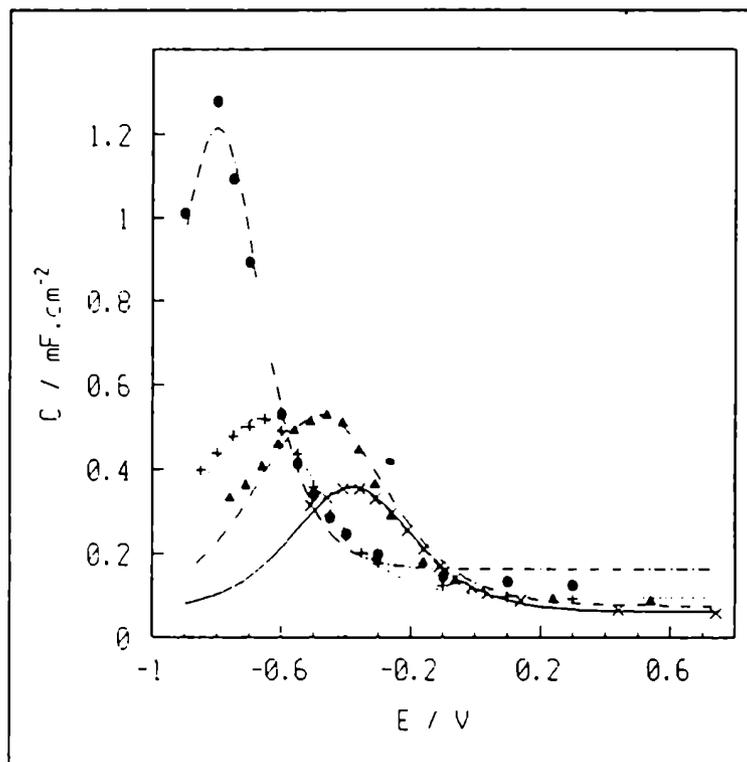


Figura 3. Pseudocapacidad en función del potencial para Fe_3O_4 geol. Ajuste de los datos con ec. [7]. (x) pH 8.4; (\blacktriangle) pH 10; (+) pH 12; (\bullet) pH 14.

Por integración de la ec. [8] se obtiene la dependencia de la carga catódica con el potencial, y esto permite la evaluación del grado de cubrimiento superficial, θ_2 :

$$\theta_2 = \frac{q}{q_T} = \frac{\exp\left[-\beta \frac{F}{RT} (E - E^{\max})\right]}{1 + \exp\left[-\beta \frac{F}{RT} (E - E^{\max})\right]} \quad [10]$$

Esto permite evaluar la composición superficial del óxido (θ_2) y relacionarla con la cinética de reducción de O_2 .

En la Fig. 4 se representa θ_2 en función del potencial calculado con la ecuación [10] para las distintas soluciones estudiadas.

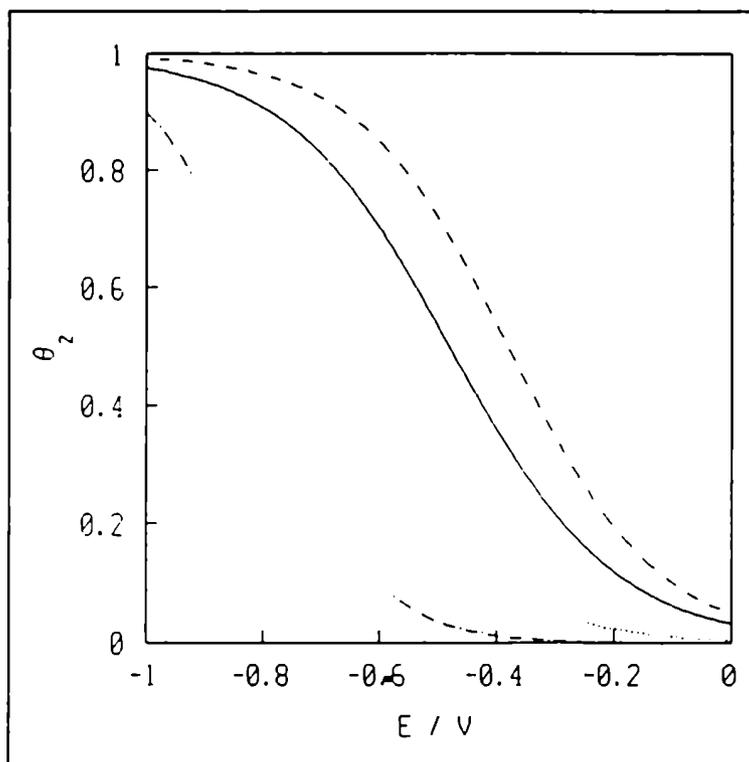


Figura 4. θ_2 vs. E para Fe_3O_4 geol. calculado con la ec. [8]. (---) pH 8.4; (—) pH 10; (...) pH 12; (-·-·) pH 14.

El $\gamma-Fe_2O_3$ es la estequiometría extrema oxidada de la superficie. Este óxido es un semiconductor tipo - n (12).

En la Fig. 5 se representan los gráficos de Mott - Schotky

para Fe_3O_4 geológica en las distintas soluciones estudiadas, que reflejan la variación del espesor de la región de carga espacial y la densidad de portadores en un semiconductor. Se

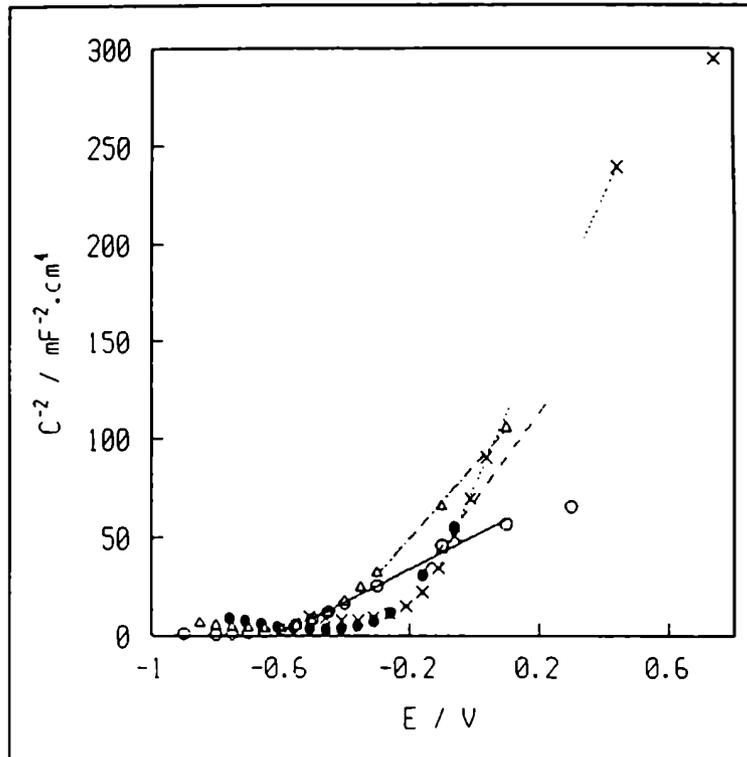


Figura 5. Gráficos de Mott - Schotky para Fe_3O_4 geol. (x, •••) pH 8.4; (●, - -) pH 10; (D, -•-•) pH 12; (O, —) pH 14.

observa que para los potenciales mayores (donde la composición superficial se acerca a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) existe una relación lineal entre C^{-2} y E , tal como se espera para un semiconductor,

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon N} (E - E_{FB} - f) \quad [11]$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del material, N la densidad de portadores y E_{FB} el potencial de banda plana.

De la pendiente de estos gráficos puede obtenerse N y de la abscisa al origen el potencial de banda plana. En la Tabla 2 figuran N y E_{FB} para los distintos valores de pH estudiados. Para el cálculo de N se empleó $\epsilon_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 10$ (11).

Tabla 2

pH	N / cm^{-3}	E_{FB} / V
8.4	3.7×10^{22}	-0.220
10	6.3×10^{22}	-0.320
12	7.7×10^{22}	-0.490
14	1.7×10^{23}	-0.620

Si bien los valores de E_{FB} se corresponden con los hallados por otros autores, se observa que la densidad de portadores crece al aumentar el pH y los valores son extremadamente altos como para considerarse pertenecientes a la región de carga espacial de un semiconductor, por lo que la representación de Mott - Schotky es cuestionable. Para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fueron reportados valores de $N \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (13, 14).

Como puede apreciarse en la Fig. 6, las curvas de reducción

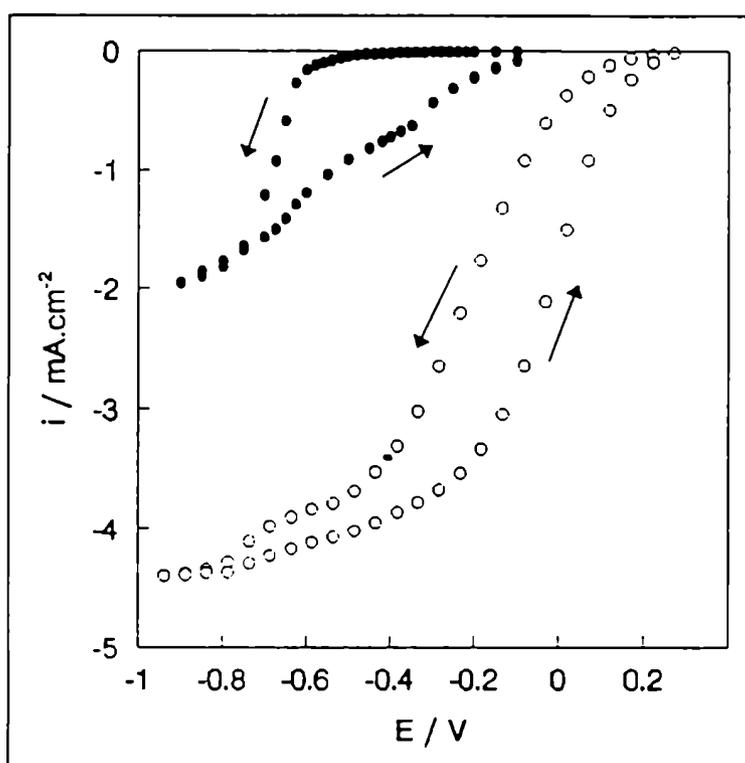


Figura 6. Curvas de polarización estacionarias para reducción de O_2 (●) y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (○) sobre Fe_3O_4 geol. en NaOH 1M.

estacionarias de O_2 y $Fe(CN)_6^{3-}$ sobre Fe_3O_4 presentan una marcada histéresis. Por comparación con la voltametría en el mismo electrolito (NaOH 1M) se concluye que la reducción de O_2 está favorecida mientras exista una cantidad apreciable de Fe(II) en la superficie, dado que partiendo de una superficie prerreducida la reducción de O_2 continúa hasta potenciales a los cuales la reoxidación de la superficie es significativa.

La comparación de las voltametrías, los gráficos de capacidad vs. potencial y las curvas de polarización estacionarias para la reducción de O_2 sobre los tres sistemas estudiados (Fe_3O_4 geológica, Fe_3O_4 sintética y γ -FeOOH) permite concluir que la reducción de O_2 comienza a potenciales a los cuales se empieza a formar Fe(II) en la superficie. En Fe_3O_4 geológica a pH 10 y 14 se alcanzan corrientes límites a potenciales menores que -0.65 V y -0.85 V respectivamente, que coinciden con los picos de reducción voltamétricos.

Stratmann (15) ha mostrado que la velocidad de reducción de O_2 sobre capas de herrumbre está determinada por la reducción del óxido, y se interpretó que el sitio de transferencia electrónica al O_2 sería un oxhidróxido de hierro con una conducción electrónica enriquecida por la presencia de Fe(II).

Estudios anteriores de la reducción de O_2 sobre Fe pasivo en soluciones alcalinas (16) también han sugerido que los sitios de Fe(II) son los centros catalíticos para esta reacción. Es sabido que el Fe(II) coordina al O_2 por un extremo ("end-on") (17 - 19), con formación de un enlace σ entre los orbitales dz^2 del hierro y un orbital π^* del O_2 con retrodonación de carga de O_2 al Fe (17).

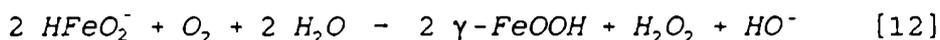
Además debe notarse que electrodos modificados con macrociclos de Fe tales como porfirinas y ftalocianinas (20) son muy buenos electrocatalizadores para la reducción de O_2 y que la misma comienza al potencial de la transición redox Fe(III)/Fe(II). Sin embargo este proceso redox ocurre a potenciales menos negativos que en los óxidos de hierro; por ejemplo, para ftalocianina tetrasulfonada de hierro adsorbida sobre grafito pirolítico la cupla redox Fe(III)/Fe(II) y la reducción de O_2 en NaOH 0.1 M ocurren a 0.1 V (21).

La necesidad de la presencia de Fe(II) puede deberse a que

produce un aumento de conductividad eléctrica, a que debe interactuar de manera específica con el O₂ (catálisis) o a ambos factores simultáneamente.

En el caso de Fe₃O₄ la comparación de la reducción de Fe(CN)₆³⁻ y la reducción de O₂ en condiciones estacionarias (Fig. 6) indica que es posible reducir Fe(CN)₆³⁻ a potenciales mucho más positivos que para la reducción de O₂. Por lo tanto, la reducción de O₂ es de naturaleza electrocatalítica. Sin embargo, la misma reacción de un electrón sobre Au comienza a potenciales aún más positivos, lo que sugiere que el transporte electrónico en el óxido está limitado, y que debe formarse Fe(II) para que lleguen electrones a especies en solución. Esto está de acuerdo con las propiedades semiconductoras de la γ -Fe₂O₃ (12). Sin embargo, como la reducción de la capa superficial de γ -Fe₂O₃ comienza desde adentro del óxido hacia la superficie la presencia de Fe(II) aumenta la conductividad aunque éste no se encuentre en cantidad apreciable en la interfaz óxido - solución pero provee a la capa superficial una conductividad suficiente como para reducir Fe(CN)₆³⁻. Por lo tanto se concluye que la presencia de Fe(II) es importante no sólo por aumentar la conductividad de la capa superficial sino también por su efecto electrocatalítico sobre la reducción de O₂.

El sistema Fe_{3- δ} O₄ con $0 \leq \delta \leq 0.33$ puede prepararse a baja temperatura como una única fase espinela con estequiometrías límites γ -Fe₂O₃ y Fe₃O₄ así como en la interfase óxido - electrolito la oxidación de Fe₃O₄ no produce γ -FeOOH sino la estructura espinela γ -Fe_{2- δ} O₃ (22). γ -FeOOH solamente puede formarse por disolución reductiva de la superficie de Fe₃O₄ y posterior precipitación por oxidación



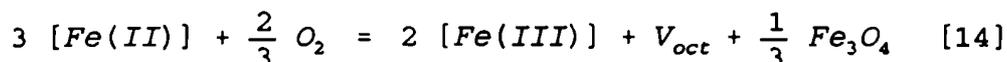
La oxidación a baja temperatura de partículas pequeñas de Fe₃O₄ por el O₂ una capa superficial de γ -Fe₂O₃ (23).

Mason y Bowen (24) reportaron que la conductividad eléctrica de Fe₃O₄ en función de la pO₂ a alta temperatura presenta un máximo que depende de la temperatura de equilibrio. Este comportamiento ha sido interpretado como un aval del modelo del pequeño polarón que predice una conductividad eléctrica

proporcional al producto de las concentraciones de [Fe(II)] y [Fe(III)] en la subred octaédrica:

$$\sigma = K [\text{Fe(III)}] [\text{Fe(II)}] \quad [13]$$

de acuerdo con la reacción



El potencial redox de un óxido MO_x en contacto con un electrolito acuoso puede escribirse (25)

$$E^0(x) = E^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{p\text{O}_2^{1/4}}{a_H}\right) \quad [15]$$

Por lo tanto, para la interfase óxido - electrolito la variable potencial eléctrico puede emplearse en lugar de $p\text{O}_2$ para caracterizar la misma composición superficial de óxido.

La conducción eléctrica en estructuras espinela para el sistema $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ a temperaturas mayores que la temperatura de Verwey (120 K) es descripta en términos del modelo del pequeño polarón con saltos activados entre sitios de Fe(II) y de Fe(III) pertenecientes a la subred octaédrica. La excitación térmica a sitios de Fe tetraédricos no contribuye a la concentración de los transportadores de carga (N). Si los electrones se encuentran localizados en sitios octaédricos con una distancia entre primeros vecinos $l = a_0 / (2\sqrt{2})$ (2.98 Å) la conductividad electrónica puede expresarse a través de la relación de Einstein:

$$u_e = \frac{e D_e}{k T} \quad [16]$$

donde

$$D_e = D_o \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right) \quad [17]$$

e es la carga del electrón y D_e el coeficiente de difusión de electrones. ΔS_m y ΔH_m son las variaciones de entropía y de entalpía de estabilización del pequeño polarón, análogo de la energía de reorganización de Marcus en soluciones (23).

La Fig. 7 muestra la dependencia con el pH del potencial correspondiente a $i_k = 0.1 \text{ mA.cm}^{-2}$ para la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geológica.

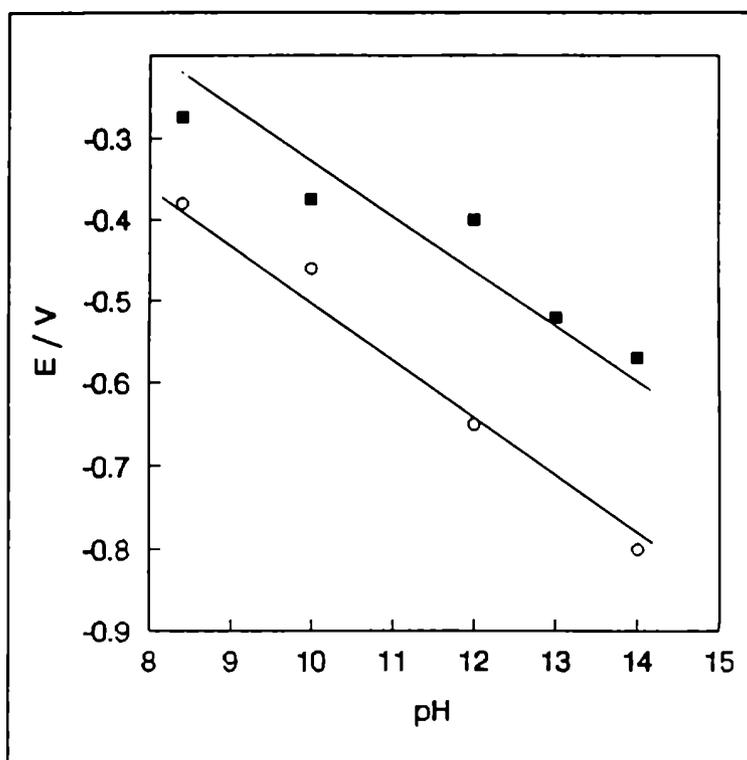


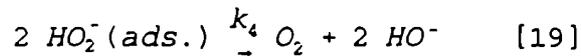
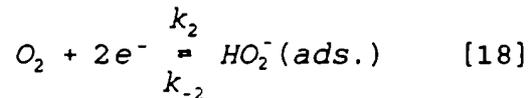
Figura 7. Potencial correspondiente a $i_k = 0.1 \text{ mA.cm}^{-2}$ (■) y Potencial de máxima pseudocapacidad (○) vs. pH para Fe_3O_4 geol.

Se observa un comportamiento lineal, con una pendiente de 52 mV. La similitud de esta respuesta con la observada para el potencial de máxima pseudocapacidad indica que el orden de la reducción con respecto a HO^- es -1 y viene determinado por las propiedades ácido - base de la interfaz Fe_3O_4 / electrolito (ec. [2]) como se mostró para la reducción de O_2 sobre Fe pasivo (16).

El análisis cinético de la reducción de O_2 se realizó sobre la base de los gráficos de Koutecky - Levich. Para Fe_3O_4 sintética y para $\gamma\text{-FeOOH}$ la característica fundamental de estos gráficos es su curvatura hacia abajo a altas velocidades de rotación. Esto sugiere un mecanismo complejo en el que el número de electrones promedio intercambiado por molécula de O_2 es función de la velocidad de rotación a un dado potencial y pH.

Mc Intyre (26 - 28) propuso un mecanismo general para los procesos catalíticos que tienen lugar sobre electrodos. Este mecanismo involucra la regeneración parcial de la especie electroactiva inicial sobre la superficie del electrodo a través de una reacción química acoplada, en la cual participan los productos de electrólisis. Este mecanismo explica las desviaciones observadas en los gráficos de Koutecky - Levich.

La aplicación del mecanismo de McIntyre a la reducción de oxígeno se escribe de la siguiente manera:



Para este esquema de reacción se pueden plantear las expresiones correspondientes a los flujos de O_2 (J_0) y de H_2O_2 (J_p) en la superficie del electrodo:

$$J_0(0, t) = -D_0 \left(\frac{\partial C_0^s}{\partial x} \right) = -k_2 C_0^s + k_{-2} C_p^s + k_4 C_p^s \quad [20]$$

$$J_p(0, t) = -D_p \left(\frac{\partial C_p^s}{\partial x} \right) = k_2 C_0^s - k_{-2} C_p^s - 2 k_4 C_p^s \quad [21]$$

donde los flujos se toman como positivos cuando el gradiente de concentración hace que la especie se aleje del electrodo y negativos cuando se acerca al mismo.

Sumando [20] y [21] se obtiene:

$$J_o(0, t) + J_p(0, t) = -k_4 C_p^s \quad [22]$$

La densidad de corriente catódica (tomada con signo positivo) está dada por:

$$\frac{i}{2F} = k_2 C_o^s - k_{-2} C_p^s \quad [23]$$

Reemplazando [20] ó [21] en [23] resulta:

$$\frac{i}{2F} = J_p(0, t) + 2 k_4 C_p^s = -J_o(0, t) + k_4 C_p^s \quad [24]$$

Se introduce a continuación la cantidad θ que representa la fracción del producto de electrólisis HO_2^- que es consumido en el ciclo de regeneración luego de cada vez que ocurre el paso electroquímico; θ es la fracción de regeneración, y es definida por:

$$\theta = \frac{\text{veloc. de desc. de } HO_2^- \text{ en el 2do. paso}}{\text{veloc. de form. de } HO_2^- \text{ en el 1er. paso}} \quad [25]$$

$$\theta = \frac{2 k_4 C_p^s}{i/2F} \quad [26]$$

y por [24]

$$\theta = \frac{2 k_4 C_p^s}{J_p(0, t) + 2 k_4 C_p^s} = \frac{2 k_4 C_p^s}{k_4 C_p^s - J_o(0, t)} \quad [27]$$

en este punto se asume que todo el O_2 formado en [19] es reciclado para participar nuevamente en [18].

De la primera igualdad en [27] resulta que:

$$\theta = \frac{2k_4}{Z_p W^{1/2} + 2 k_4} \quad [28]$$

de donde se deducen los siguientes límites para θ :

- Si $W \rightarrow 0 \Rightarrow \theta \rightarrow 1$

- Si $W \rightarrow \infty \Rightarrow \theta \rightarrow 0$

es decir, $0 \leq \theta \leq 1$.

Por lo tanto a bajas velocidades de rotación prácticamente todo el peróxido generado en [18] se va a la solución, mientras que a altas velocidades de rotación, el mismo es reciclado según el paso [19] de descomposición catalítica.

Si se utiliza la técnica de electrodo rotatorio de disco, el flujo de O_2 hacia el electrodo está dado por:

$$J_o(0, t) = - D_o \left(\frac{\partial C_o^s}{\partial x} \right) = - Z_o (C_o^* - C_o^s) W^{1/2} \quad [29]$$

donde Z_o es una constante igual a $1.554D_o^{2/3}\nu^{-1/6}$ proveniente de la teoría del electrodo rotatorio, y C_o^* y C_o^s son las concentraciones de O_2 en el seno de la solución y en la superficie del electrodo respectivamente.

Haciendo uso de esta expresión para J_o , la fracción de regeneración θ queda:

$$\theta = \frac{2 k_4 C_p^s}{Z_o (C_o^* - C_o^s) W^{1/2} + k_4 C_p^s} \quad [30]$$

Puede esquematizarse el curso de la reacción de electrodo para cada mol de O_2 suministrado al electrodo por transporte de masa o regeneración:

Seguendo el esquema anterior puede verse que por cada mol de O_2 que reacciona:

1) el número total de electrones intercambiados, n^* es:

$$n^* = 2 \left(1 + \frac{\theta}{2} + \left(\frac{\theta}{2}\right)^2 + \dots \right) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\theta}{2}\right)^n = \frac{4}{2-\theta} \quad [31]$$

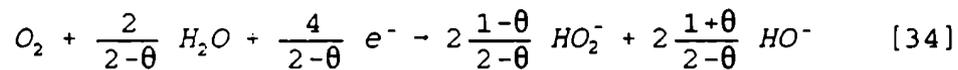
2) el número de moles de HO_2^- formados que se alejan del electrodo (y por lo tanto no participan en el paso [19]) es:

$$(1-\theta) + (1-\theta) \frac{\theta}{2} + (1-\theta) \left(\frac{\theta}{2}\right)^2 + \dots = 2(1-\theta) \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\theta}{2}\right)^n = 2 \frac{1-\theta}{2-\theta} \quad [32]$$

3) el número de moles de HO^- que se forman es:

$$2 \frac{\theta}{2} + 2 \left(\frac{\theta}{2}\right)^2 + 2 \left(\frac{\theta}{2}\right)^3 + \dots = 2 \left(\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\theta}{2}\right)^n - 2 \right) = \frac{2\theta}{2-\theta} \quad [33]$$

Por lo tanto, la reacción completa puede escribirse así:



Teniendo en cuenta los valores límites de θ resulta que:

$$2 \leq n^* \leq 4$$

De las ecuaciones [20] y [21] pueden calcularse las concentraciones superficiales de O_2 y de HO_2^- , C_o^s y C_p^s . Las mismas resultan:

$$C_p^s = \frac{Z_o(C_o^* - C_o) W^{1/2}}{k_4 + Z_p W^{1/2}} \quad [35]$$

$$C_o^s = \frac{C_o^*}{1 + \frac{k_2(k_4 + Z_p W^{1/2})}{(Z_p W^{1/2} + k_{-2} + 2k_4) Z_o W^{1/2}}} \quad [36]$$

para reacciones parciales de orden 1.

La densidad de corriente, por lo tanto está dada por:

$$i = 2FC_o^* \left[\left(k_2 + \frac{k_{-2} Z_o W^{1/2}}{k_4 + Z_p W^{1/2}} \right) \frac{1}{1 + \frac{k_2(k_4 + Z_p W^{1/2})}{(Z_p W^{1/2} + k_{-2} + 2k_4) Z_o W^{1/2}}} - \frac{k_{-2} Z_o W^{1/2}}{k_4 + Z_p W^{1/2}} \right] \quad [37]$$

Esto muestra una dependencia extremadamente compleja de la densidad de corriente con la velocidad de rotación y no predice gráficos de Koutecky - Levich lineales.

Determinados casos particulares de este mecanismo permiten explicar las características observadas en Fe_3O_4 y en γ -FeOOH.

a) Magnetita.

Para la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 se supone que el primer paso (electroquímico) es irreversible, y por lo tanto $k_{-2} \approx 0$ en el esquema presentado anteriormente (ecs. [18] y [19]). En esas condiciones la expresión para la densidad de corriente se reduce a:

$$i = 2Fk_2 C_o = \frac{2Fk_2 C_o^*}{1 + \frac{k_2(k_4 + Z_p W^{1/2})}{(Z_p W^{1/2} + 2k_4) Z_o W^{1/2}}} \quad [38]$$

Calculando la inversa de la densidad de corriente (gráfico de Koutecky - Levich), se obtiene:

$$\frac{1}{i} = \frac{k_2(k_4 + Z_p W^{1/2})}{(Z_p W^{1/2} + 2k_4) Z_o W^{1/2} 2Fk_2 C_o^*} + \frac{1}{2Fk_2 C_o^*} \quad [39]$$

la cual puede escribirse en función de n^* de la siguiente manera:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{2Fk_2C_o^*} + \frac{1}{n^*FZ_oC_o^*} W^{-1/2} \quad [40]$$

donde n^* está dado por

$$n^* = \frac{2(Z_p W^{1/2} + 2k_4)}{Z_p W^{1/2} + k_4} \quad [41]$$

Esta expresión para la inversa de la densidad de corriente adquiere dos formas diferentes para velocidades de rotación muy bajas o muy altas respectivamente según $Z_p \cdot W^{1/2} \ll k_4$ ó $Z_p \cdot W^{1/2} \gg k_4$. Estas expresiones son:

$$W \rightarrow 0 \quad \frac{1}{i} = \frac{1}{2Fk_2C_o^*} + \frac{1}{4FC_o^*Z_oW^{1/2}} \quad [42]$$

y

$$W \rightarrow \infty : \quad \frac{1}{i} = \frac{1}{2Fk_2C_o^*} + \frac{1}{2FC_o^*Z_oW^{1/2}} \quad [43]$$

Puede observarse entonces que este mecanismo predice una curvatura de los gráficos de Koutecky - Levich, con pendientes límites respectivamente de 4 y 2 electrones intercambiados por molécula de O_2 a velocidades de rotación muy bajas o muy altas. Esto coincide con lo observado en Fe_3O_4 sintética en NaOH 1 M.

Para la reacción [18] en ausencia de descomposición catalítica ($k_4 = 0$) y de reciclaje de O_2 la densidad de corriente límite estaría dada por:

$$i_L = 2 F Z_o C_o^* W^{1/2} = - 2 F J_{O,lim}(0, t) \quad [44]$$

Si por el contrario, la velocidad de descomposición catalítica fuese muy alta ($k_4 \rightarrow \infty$, es decir, $\Theta \rightarrow 1$), la densidad de corriente límite para la reacción de electrodo catalítica, $i_{L,c}$, puede obtenerse de:

$$\lim_{k_4 \rightarrow \infty} i_{L,c} = \lim_{\theta \rightarrow 1} \left[-\frac{2nF}{2-\theta} J_{O,lim}(0,t) \right] = -4FJ_{O,lim}(0,t) = 2 i_L \quad [45]$$

$$\lim_{k_4 \rightarrow \infty} i_{L,c} = 2 i_L \quad [46]$$

Por lo tanto puede apreciarse que la corriente límite para la reacción de electrodo catalítica $i_{L,c}$ es el doble de la corriente límite para la reacción sin descomposición catalítica del HO_2^- , i_L .

A potenciales suficientemente negativos: $k_2 \rightarrow \infty$ y $i \rightarrow i_{L,c}$, con lo cual puede deducirse la ecuación de Levich:

$$i_{L,c} = n \cdot FZ_o C_o^b W^{1/2} = 2 \left(\frac{2}{2-\theta} \right) FZ_o C_o^b W^{1/2} \quad [47]$$

y reemplazando θ de la ec. [28] resulta

$$i_{L,c} = 2 FZ_o C_o^b W^{1/2} \left[1 + \frac{1}{1 + \frac{Z_p W^{1/2}}{k_4}} \right] \quad [48]$$

Esto indica que en el intervalo de potencial donde se observa una corriente límite, el gráfico de $i_{L,c}$ vs. $W^{1/2}$ (de Levich) tampoco es lineal, como se verificó experimentalmente (Fig. 8). A bajas velocidades de rotación se tiene:

$$i_{L,c} = 4 FZ_o C_o^b W^{1/2} \quad [49]$$

es decir, una línea recta con ordenada al origen 0 y pendiente correspondiente a 4 electrones. Esto coincide con el hecho de que la pendiente del gráfico de Koutecky - Levich a bajas W también corresponde a 4 electrones y con que θ se acerca a 1. A altas velocidades de rotación se tiene:

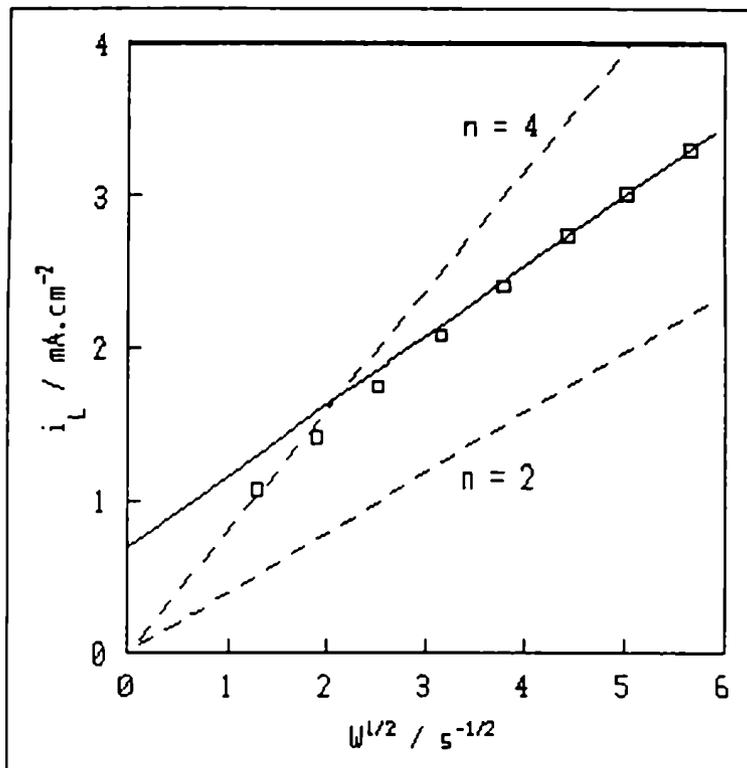


Figura 8. Gráfico de Levich para reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 geol. en NaOH 1M. $E = -0.9$ V.

$$i_{L,c} = 2 F Z_0 C_0^b \omega^{1/2} + 2 F k_4 \left(\frac{Z_0}{Z_p} \right) C_0^b \quad [50]$$

es decir, una línea recta con pendiente correspondiente a 2 electrones y ordenada al origen proporcional a la constante de velocidad del paso [19] de descomposición catalítica.

De la ordenada al origen del gráfico de la Fig. 8 se obtiene $k_4 = 6.4 \times 10^{-3} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

b) Lepidocrocita.

El comportamiento observado para $\gamma\text{-FeOOH}$ es diferente al encontrado con Fe_3O_4 . La curva de polarización estacionaria a pH 10 muestra 2 ondas. La primera se extiende hasta un potencial de aproximadamente -0.35 V. Hasta ese potencial no hay reducción

apreciable de H_2O_2 sobre $\gamma\text{-FeOOH}$. Los gráficos de Koutecky - Levich para la reducción de O_2 en este caso también se curvan de la manera indicada para Fe_3O_4 . En este caso, sin embargo, hasta -0.35 V la pendiente observada a bajas velocidades de rotación corresponde a 2 electrones, como es de esperar para la reducción de O_2 a H_2O_2 , el cual no puede reducirse. Pero a medida que se incrementa la velocidad de rotación, la pendiente del gráfico de Koutecky - Levich aumenta, correspondiendo a un valor sorprendente del número de electrones intercambiados, ya que éste sería inferior a 2.

La primera observación que se hizo para interpretar este mecanismo, siempre referido a potenciales mayores que -0.35 V en donde no hay reducción apreciable de H_2O_2 , fue las características del gráfico de Levich para potenciales entre -0.15 V y -0.35 V mostrados en la Fig. 9. Como puede apreciarse, a velocidades de

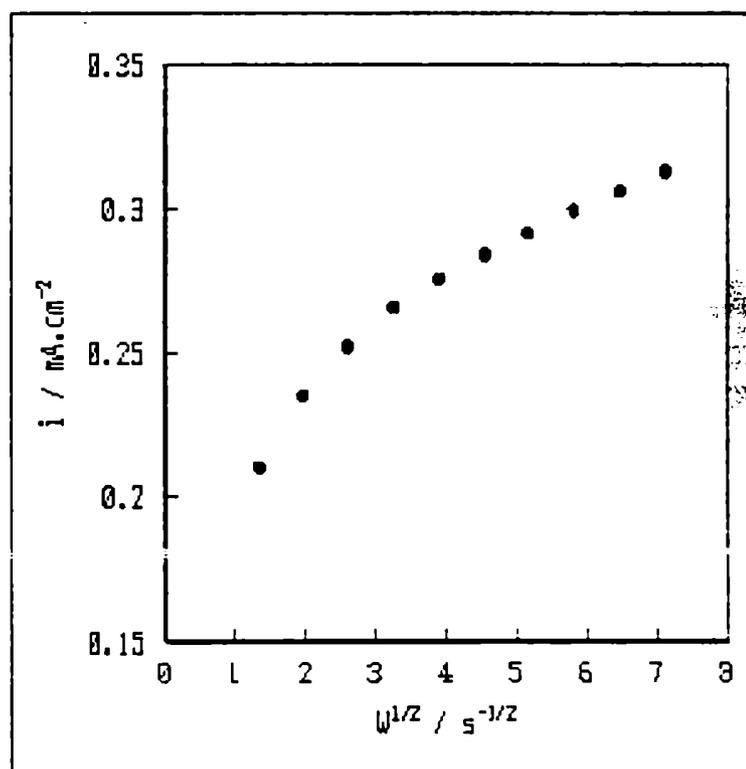


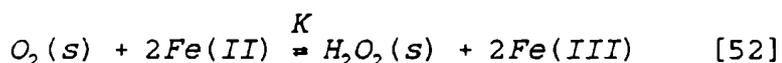
Figura 9. Gráfico de Koutecky - Levich para reducción de O_2 sobre $\gamma\text{-FeOOH}$ en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10). $E = -0.26$ V.

rotación altas los mismos son lineales. La pendiente depende del potencial, siendo mayor a potenciales más negativos, aunque es

considerablemente menor que la predicha por la ecuación de Levich para $n = 2$. Además la extrapolación a velocidad de rotación 0 da una ordenada al origen que depende del potencial, siendo mayor a potenciales mayores y distinta del valor nulo que predice la ecuación de Levich. A bajas velocidades de rotación estos gráficos se curvan hacia abajo. Si la corriente de reducción de O_2 se pudiese escribir como

$$i = 2FJ_0(0, t) \quad [51]$$

lo cual implicaría que el término $k_4 C_p^s$ de la ecuación [24] es despreciable frente a $J_0(0, t)$, y como $J_0(0, t) = Z_0 W^{1/2} (C_o^* - C_o)$, la linealidad observada a altas velocidades de rotación implicaría que la concentración superficial de O_2 permanece constante e independiente de W . Esto sugiere la existencia de un preequilibrio en el cual se hallan involucrados O_2 y H_2O_2 en la superficie:



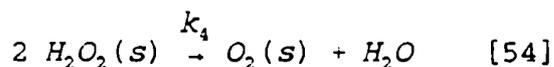
El pasaje de corriente se debe a la rápida reconversión posterior de $Fe(III)$ a $Fe(II)$, según:



Sin embargo la existencia exclusiva de estos dos pasos prediría gráficos de Levich lineales en todo el intervalo de W pues puede demostrarse que las C_o^s y C_p^s son independientes de W . El hecho de que la corriente a bajas W sea menor que la que correspondería al gráfico lineal a W altas extrapolado sugiere que C_o^s se acerca al valor de C_o^* a W bajas. Esto puede explicarse si se agrega a los 2 pasos anteriores uno correspondiente a la descomposición catalítica de H_2O_2 formada en el primer paso. Esto haría que a W bajas, una mayor fracción del H_2O_2 formado se descomponga catalíticamente, aumentando la concentración de O_2 superficial

correspondiente al preequilibrio, y disminuyendo así el gradiente de O_2 , con lo cual disminuye i del valor predicho por extrapolación desde W altas. Si se eleva W el paso de descomposición catalítica disminuye su importancia pues el H_2O_2 formado tendrá una mayor tendencia a difundir hacia el seno de la solución favorecido por una disminución del espesor de la capa límite hidrodinámica.

Por lo tanto, el mecanismo propuesto para la reducción de O_2 sobre γ -FeOOH a potenciales mayores que -0.35 V se compone de los 2 pasos anteriores y un tercero, consistente en



Para este mecanismo puede escribirse para el flujo de O_2 que llega a la superficie por difusión - convección:

$$J_o = J_p + k_4 C_p^s \quad [55]$$

$$Z_o W^{1/2} (C_o^* - C_o^s) = Z_p W^{1/2} C_p^s + k_4 C_p^s \quad [56]$$

de donde se deduce que la concentración de H_2O_2 superficial es

$$C_p^s = \frac{Z_o W^{1/2} (C_o^* - C_o^s)}{Z_p W^{1/2} + k_4} \quad [57]$$

Para el primer paso (preequilibrio) puede escribirse:

$$K = \frac{C_p^s (1 - \theta_2)^2}{C_o^s \theta_2^2} \quad [58]$$

donde θ_2 es la fracción de los sitios superficiales ocupados por Fe(II) y $1 - \theta_2$ la correspondiente a Fe(III).

De las 2 últimas ecuaciones pueden deducirse las expresiones para las concentraciones superficiales de O_2 y H_2O_2 en términos de las constantes difusionales y las provenientes del mecanismo planteado; dichas concentraciones superficiales son:

$$C_o^s = \frac{Z_o W^{1/2} / (Z_p W^{1/2} + k_4)}{K \left(\frac{\theta_2}{1-\theta_2} \right)^2 + \frac{Z_o W^{1/2}}{Z_p W^{1/2} + k_4}} C_o^* \quad [59]$$

$$C_p^s = \frac{K \left(\frac{\theta_2}{1-\theta_2} \right)^2 Z_o W^{1/2} / (Z_p W^{1/2} + k_4)}{K \left(\frac{\theta_2}{1-\theta_2} \right)^2 + \frac{Z_o W^{1/2}}{Z_p W^{1/2} + k_4}} C_o^* \quad [60]$$

La densidad de corriente se expresa, entonces de la siguiente manera:

$$i = 2FZ_o W^{1/2} (C_o^* - C_o^s) \quad [61]$$

$$i = 2FZ_o W^{1/2} \left(1 - \frac{Z_o W^{1/2} / (Z_p W^{1/2} + k_4)}{K \left(\frac{\theta_2}{1-\theta_2} \right)^2 + \frac{Z_o W^{1/2}}{Z_p W^{1/2} + k_4}} \right) C_o^* \quad [62]$$

Para los valores extremos de W, esta ecuación predice:

$$W \rightarrow 0 : \quad i = 2FZ_o W^{1/2} C_o^* \quad [63]$$

lo cual en la Fig. 9 puede ser apreciado como una tendencia, pues no fue posible trabajar a W menores que 1 Hz.

$$W \rightarrow \infty : \quad i = 2FZ_o W^{1/2} \left[\frac{K \left(\frac{\theta_2}{1-\theta_2} \right)^2}{K \left(\frac{\theta_2}{1-\theta_2} \right)^2 + \frac{Z_o}{Z_p}} \right] C_o^* \quad [64]$$

la cual predice una pendiente menor que la de Levich para $n = 2$ (pues el valor del factor entre corchets es menor que 1) pero creciente para potenciales más negativos debido al incremento de la fracción $\theta_2 / (1-\theta_2)$.

Finalmente, para la inversa de la densidad de corriente se obtiene:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{2FZ_0W^{1/2}C_0^*} \left(1 + \frac{Z_0W^{1/2}}{K \left(\frac{\theta_2}{1-\theta_2} \right)^2 (Z_pW^{1/2} + k_1)} \right) \quad [65]$$

Reordenando esta ecuación y reemplazando por la corriente límite convectivo-difusional para $n = 2$ electrones ($i_{L,(n=2)} = 2FZ_0W^{1/2}C_0^*$):

$$\frac{i}{i_{L,(n=2)} - i} = K \left(\frac{\theta_2}{(1-\theta_2)^2} \left(\frac{Z_0}{Z_p} + \frac{k_1}{Z_0W^{1/2}} \right) \right) \quad [66]$$

En la Fig. 10 se representan los valores de $i/(i_{L,(n=2)} - i)$ vs. $W^{-1/2}$ para los datos presentados en la Fig. 6b del Capítulo 6 para potenciales inferiores a -0.26 V. Se observa una muy buena linealidad, de acuerdo con la ecuación anterior. Esto confirmó el mecanismo propuesto.

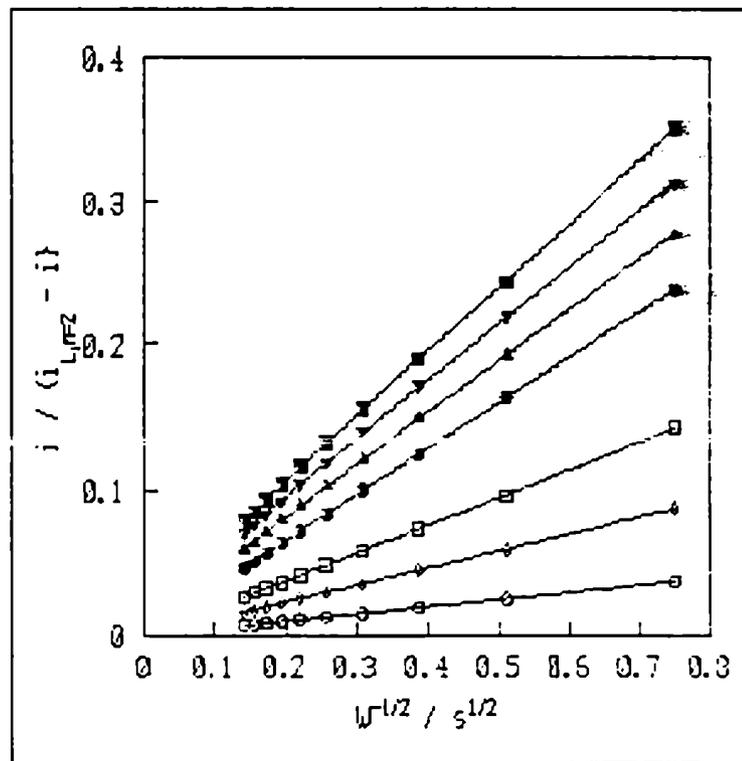


Figura 10. Gráficos $i/(i_{L,(n=2)} - i)$ vs. $W^{-1/2}$ para reducción de O_2 sobre γ -FeOOH en pH 10. (O) 0.09; (\diamond) 0.04; (\square) -0.01; (\bullet) -0.11; (\blacktriangle) -0.16; (\blacktriangledown) -0.21; (\blacksquare) -0.26 V.

La relación entre la pendiente y la ordenada al origen de los gráficos de la Fig. 10 es k_4 / Z_p . Esto permite obtener k_4 a cada potencial. Sin embargo dado que las ordenadas al origen son muy cercanas a 0 existe mucho error en la determinación de k_4 por este método.

Debe hacerse notar que este mecanismo es en realidad un caso particular del mecanismo de McIntyre, con el agregado de la participación de los sitios de Fe(II) y Fe(III), lo cual permitiría extraer conclusiones sobre la isoterma que relaciona el cubrimiento superficial de Fe(II) con el potencial.

La existencia de un preequilibrio en el primer paso del mecanismo de McIntyre (ec. [18]) implica que:

$$k_4 \ll k_{-2} \text{ y } Z_p \cdot W^{1/2} \ll k_{-2}$$

Esta simplificación lleva a la siguiente expresión para C_o :

$$C_o = \frac{C_o^*}{1 + \frac{k_2}{k_{-2}} \frac{k_4 + Z_p W^{1/2}}{Z_o W^{1/2}}} = \frac{C_o^*}{1 + K \frac{k_4 + Z_p W^{1/2}}{Z_o W^{1/2}}} \quad [67]$$

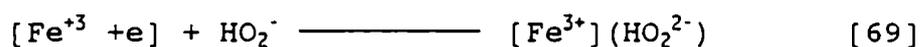
en donde se escribió al cociente k_2 / k_{-2} como la constante de equilibrio K para el primer paso. Esta última ecuación puede reordenarse como:

$$C_o = \frac{C_o^* Z_o W^{1/2} / (k_4 + Z_p W^{1/2})}{K + \frac{Z_o W^{1/2}}{k_4 + Z_p W^{1/2}}} \quad [68]$$

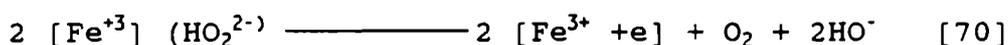
la cual es idéntica a la obtenida anteriormente (ec.[59]) con la única excepción del cociente $(\theta_2 / 1 - \theta_2)^2$ el cual no aparece por no haber sido tenido en cuenta en el mecanismo de McIntyre.

La causa de la curvatura de los gráficos de Koutecky-Levich en los sistemas estudiados es la descomposición catalítica de peróxido.

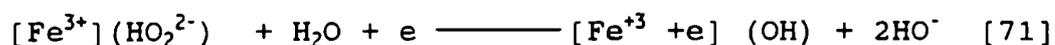
Tarasevich et al. (29, 30) investigaron la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno sobre un óxido espinela relacionado con la magnetita, (Co_3O_4), por medio de métodos electroquímicos y gasométricos. Los autores describieron la catálisis química y electroquímica de la descomposición de peróxido sobre la base de un modelo consistente con la composición superficial del óxido Co(II)/Co(III) y el orden 1 en peróxido observado para la reacción. Este modelo considera celdas locales en la superficie del óxido donde ocurren la oxidación y la reducción de peróxido catalizada por los iones cobalto. Una adaptación de este modelo para el caso de la Fe_3O_4 considera la formación de un complejo de peróxido superficial octaédrico:



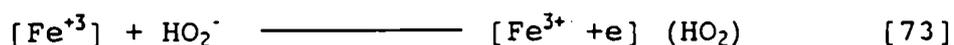
que puede preceder a un paso químico



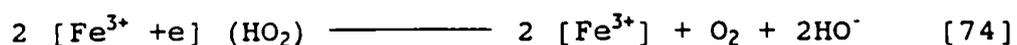
o reducción electroquímica bajo polarización catódica



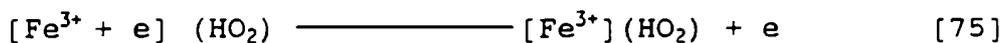
Bajo polarización anódica, la primera etapa sería



seguida de descomposición química del complejo superficial



u oxidación electroquímica



con las reacciones [69] y [73] determinantes de la velocidad de la conversión química, y las reacciones [71] y [75] determinantes de la conversión electroquímica.

Las celdas locales están asociadas a iones de hierro superficiales de coordinación octaédrica. Esta imagen es consistente con el modelo de Presnov y Trunov para la electrocatálisis de oxígeno en óxidos metálicos de transición comentado en el Capítulo II.

La reducción de oxígeno por lo tanto ocurriría en sitios superficiales de Fe(II) octaédricos al final de cualquier cadena de conducción del óxido según el modelo de conducción mencionado (pequeño polarón).

La descomposición catalítica de peróxido estaría favorecida en los sitios superficiales de Fe(III)/Fe(II) no necesariamente conectados a las cadenas de conducción. En la Fe_3O_4 sintética, las pequeñas dimensiones de los cristales y la pobre conexión eléctrica entre los mismos (ver microfotografía - Fig. 2b del Capítulo 3) favorecería una mayor velocidad de descomposición de peróxido, k_4 , que para la muestra geológica.

Como hemos visto, la Fig. 7 muestra que el orden de reacción respecto de HO⁻ a altas densidades de corriente (zona lineal de Tafel en la Fig. 23 del Capítulo V) es -1, es decir que la reducción de oxígeno sigue la misma dependencia con la concentración de HO⁻ que el potencial de máxima pseudocapacidad:

$$E^{\max} = E^{0'} - RT/F \ln a_{\text{HO}^-}$$

Nótese el paralelo entre el corrimiento de i_k (Fig. 23, Capítulo V) y θ_2 con el pH a un dado potencial en la Fig. 4, que muestra cómo la reducción de oxígeno y la reducción del óxido son procesos acoplados.

El orden de reacción respecto de O₂ es difícil de determinar en los casos en que se obtiene gráficos de Koutecky - Levich no lineales.

El orden de reacción p respecto de O₂ se determinó mediante la ecuación (31):

$$\log i = \log i_k + p \log\left(1 - \frac{i}{i_D}\right) \quad [77]$$

obteniéndose gráficos lineales en NaOH 0.01 y 0.1 M (Figs. 31a y b del Cap. V), pero con un leve apartamiento de la linealidad en NaOH 1 M (Fig. 31c del Cap. V). En todos los casos la pendiente resultante es cercana a 1, lo cual indica que éste es el orden de reacción.

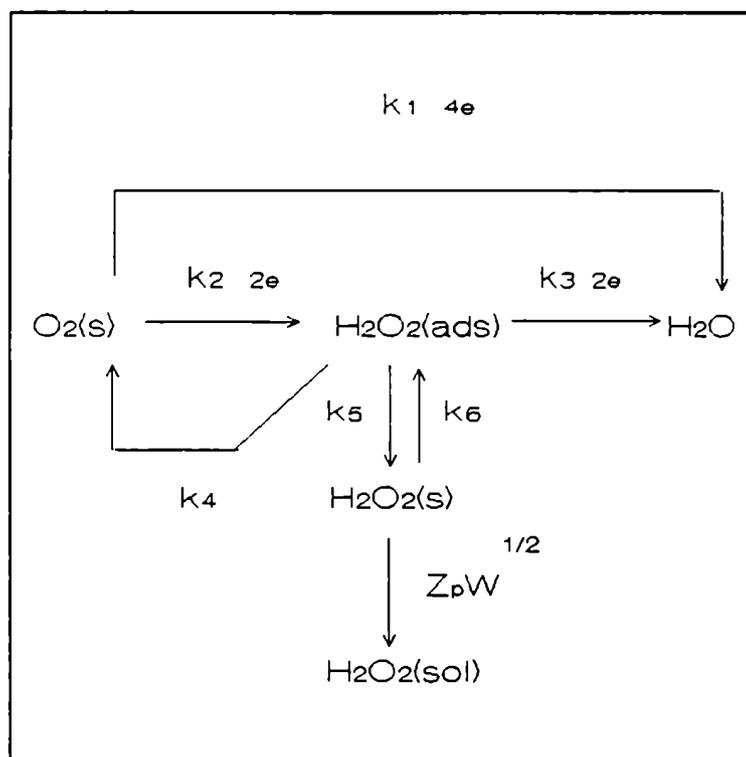
Adzic (32) ha cuestionado la validez diagnóstica de esta ecuación. Por esta razón se determinó el orden de reacción de O₂ por medición directa en NaOH 0.01 M variando la presión parcial de O₂ sobre la solución, lo cual confirmó el valor mencionado. A otros pH no fue posible la determinación del orden de reacción respecto de O₂ dado que los gráficos de Koutecky - Levich son no lineales.

Zecevic (33) encontró orden 1 para la reducción de O₂ sobre Fe pasivo a pH 9.8. Schiffrin y Calvo (34) encontraron orden de reacción 1/2 para reducción de O₂ sobre Fe pasivo en medio alcalino y lo atribuyeron a que el oxígeno adsorbido sigue una isoterma de Temkin. En el presente trabajo, por el contrario, el

orden 1 observado está de acuerdo con una adsorción de Langmuir para el oxígeno.

Srinivasan et al. (35) analizaron todos los modelos anteriores presentados para la reducción de O₂ y han propuesto para el esquema general de reducción de O₂ (Esquema 1):

ESQUEMA 1



la ecuación

$$\frac{I_{D,L}}{I_{D,L} - I_D} = \frac{k_1 + k_2 + Z_O W^{1/2}}{\frac{k_4 k_6 + k_4 Z_p W^{1/2}}{k_5 + k_3} + Z_O W^{1/2}} \quad [78]$$

donde las corrientes de disco a un dado potencial (I_D) y la corriente límite de disco ($I_{D,L}$) se relacionan con las constantes cinéticas y con la constante difusional. Esta ecuación predice una dependencia no lineal de $I_{D,L} / (I_{D,L} - I_D)$ con $W^{-1/2}$ en el caso general.

Sin embargo, para $k_4 \ll k_5$, la ecuación [78] se reduce a:

$$\frac{I_{DL}}{I_{DL}-I_D} = 1 + \frac{k_1+k_2}{Z_p} W^{-1/2} \quad [79]$$

que predice una relación lineal entre $I_{D,L} / (I_{D,L} - I_D)$ y $W^{-1/2}$ y una ordenada al origen igual a 1:

Este comportamiento fue confirmado en NaOH 0.01 M, como puede verse en la Fig. 11.

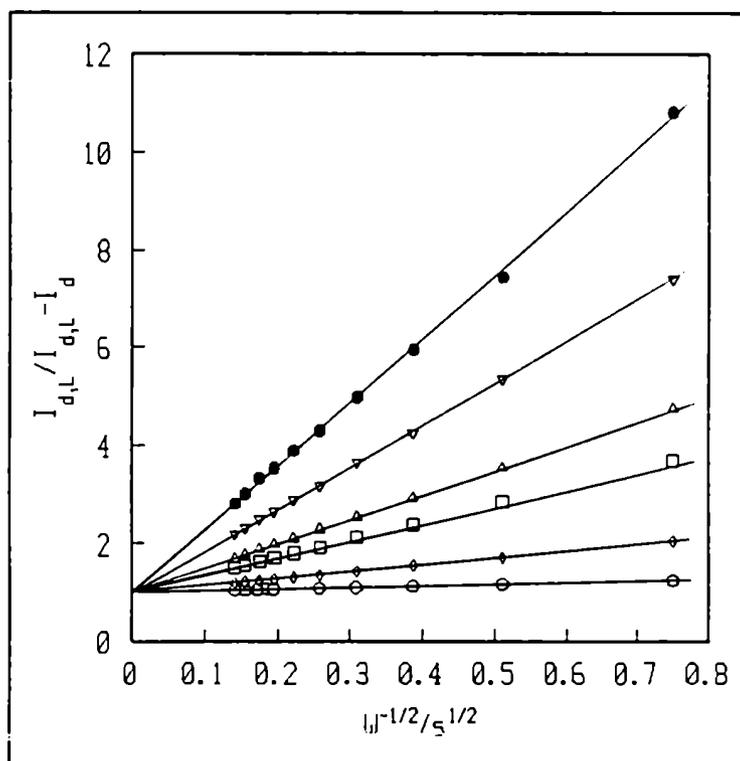


Figura 11. Gráficos $I_{D,L} / (I_{D,L} - I_D)$ vs. $W^{-1/2}$.
 (●) -0.70; (E) -0.66; (D) -0.62; (□) -0.60;
 (◇) -0.54; (O) -0.48 V.

Esto prueba que en NaOH 0.01 M $k_4/k_5 \ll 1$, es decir, la desorción de peróxido es mucho más rápida que la descomposición catalítica, y por eso en este electrolito se obtuvo la máxima detección de peróxido en el anillo. En las otras soluciones analizadas, en cambio esta detección disminuyó considerablemente, posiblemente porque el peróxido se encuentra fuertemente adsorbido.

Wroblowa (36) aplicando la condición de estado estacionario

para peróxido adsorbido, y para peróxido y O₂ en la superficie propuso la ecuación diagnóstica:

$$\frac{N_0 I_D}{I_R} = (1 + 2 \frac{k_1}{k_2} + \alpha) + \alpha \frac{k_6}{Z_p} W^{-1/2} \quad [80]$$

donde α está dado por:

$$\alpha = \frac{2k_1(k_3 + k_4)}{k_2 k_3} + \frac{2k_3 + k_4}{k_5}$$

y propuso un gráfico de $N_0 I_D / I_R$ vs. $W^{-1/2}$ para el análisis del mecanismo de reacción de O₂ en base a los datos de experimentos con electrodos de disco y anillo.

De acuerdo con los resultados de la Fig. 11 ($k_4 \ll k_5$) la ecuación anterior se reduce a:

$$\frac{I_D N_0}{I_R} = (1 + 2 \frac{k_1}{k_2})(1 + \frac{k_3}{k_5}) + \frac{k_3 k_6}{k_5 Z_p} (1 + 2 \frac{k_1}{k_2}) W^{-1/2} \quad [81]$$

es decir, predice una dependencia lineal de $I_D N_0 / I_R$ con $W^{-1/2}$, con pendientes y ordenadas al origen en función de coeficientes cinéticos (Esquema 1).

Este comportamiento fue confirmado en NaOH 0.01 M a partir de los datos de la Fig. 16c del Cap. V, como puede apreciarse en la Fig. 12 para distintos potenciales.

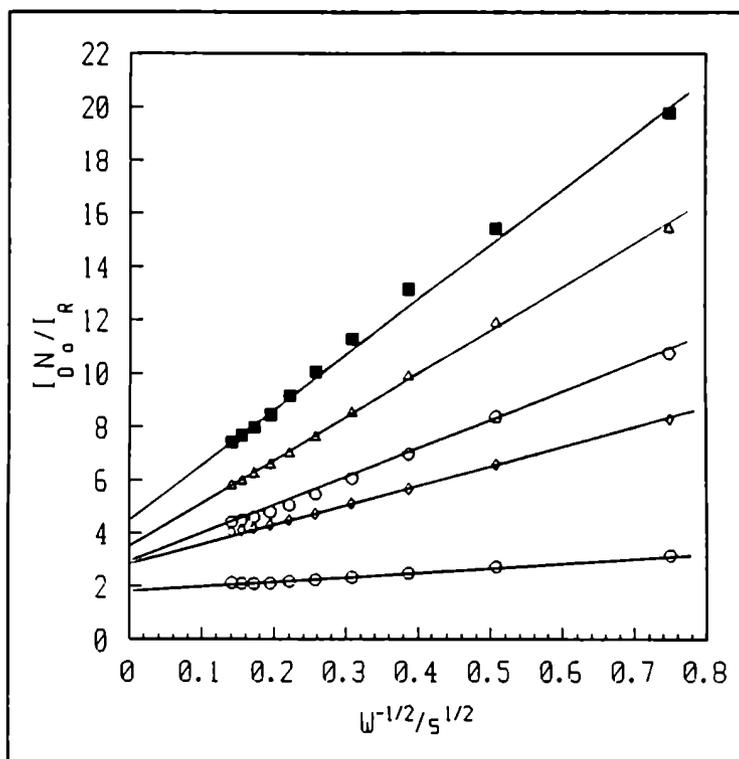


Figura 12. Gráficos de $N_0 I_{D/R}$ vs. $W^{-1/2}$ en NaOH 0.01 M. (O) -0.36; (\diamond) -0.48; (\blacktriangle) -0.66; (D) -0.70; (\blacksquare) -0.72 V.

La pendiente (S) y la ordenada al origen (J) de la Fig. 12 según la ecuación [81] se relacionan a través de (36):

$$J = \left(1 + 2 \frac{k_1}{k_2}\right) + \frac{Z_p}{k_6} S \quad [82]$$

a partir de la cual se pueden evaluar k_1/k_2 y k_6 .

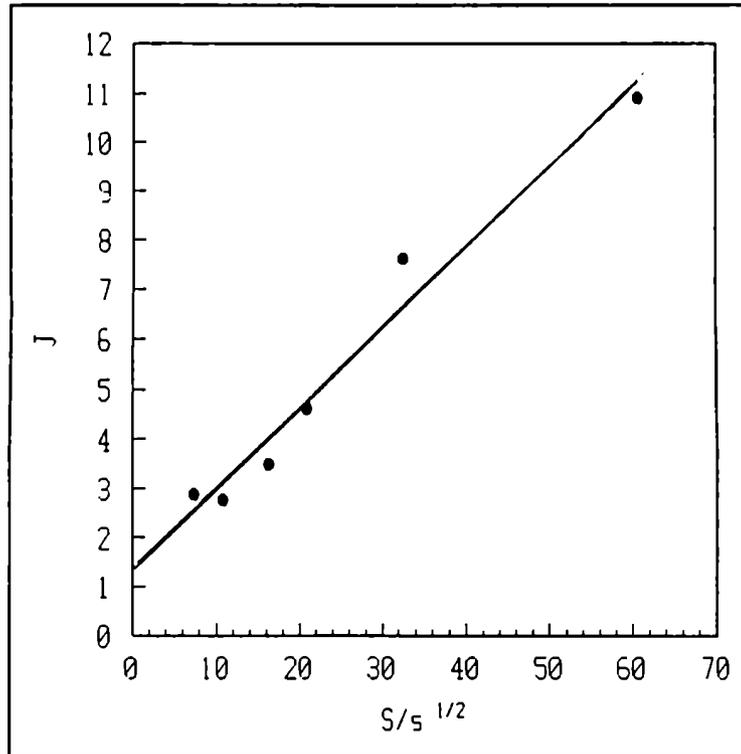


Figura 13. Gráfico de las ordenadas al origen vs. las pendientes obtenidas por regresión lineal de los gráficos de la Fig. 12.

En la Fig. 13 se observa el gráfico de J vs. S en NaOH 0.01 M . Si bien los datos están afectados de un error considerable dado que no surgen de una medida directa sino de un procesamiento que involucra el error en J y S de los gráficos de la Fig. 12, puede observarse linealidad ($r=0.995$) con ordenada al origen cercana a 1 ($J' = 1.31$) y pendiente $S' = 0.16 \text{ s}^{1/2}$. La linealidad del gráfico de J vs. S indica que k_1 y k_2 tienen la misma dependencia con el potencial o bien que $k_1 \approx 0$. Pero el valor aproximadamente unitario de la ordenada al origen indica además que $k_1 \ll k_2$ ($k_1 \approx 0$).

De la pendiente del gráfico de la Fig. 13 se obtiene $k_6 = 6.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para el proceso de adsorción de peróxido.

A partir de las ecs. [79], [81] y [82] es posible obtener los valores de $k_2 = 2 S_1 Z_0$ donde S_1 es la pendiente de los gráficos de la Fig. 11; $k_3/k_5 = S S'/J'$. En la Fig. 14 se representan los valores de k_2 y k_3/k_5 en función del potencial.

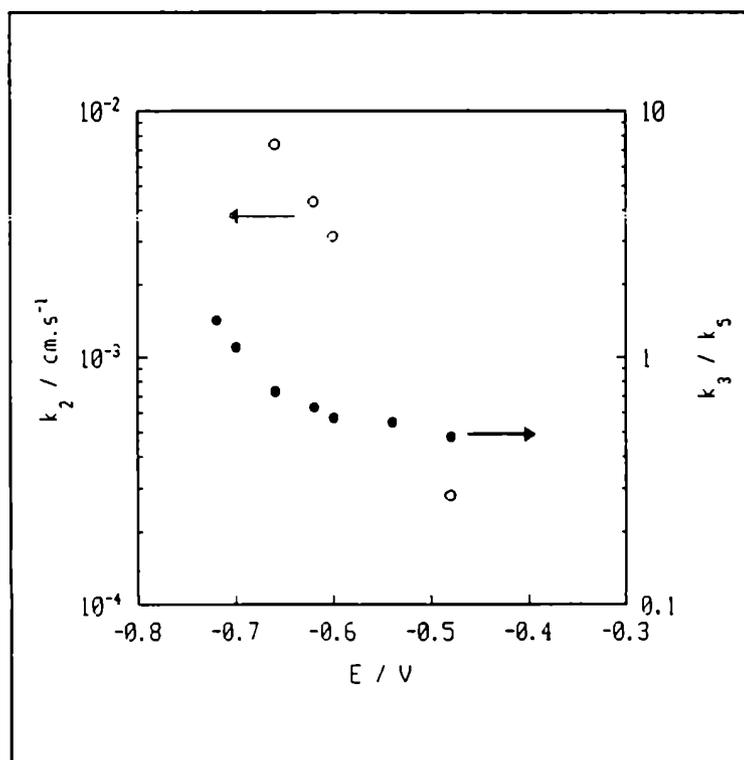


Figura 14. k_2 y k_3/k_5 vs. E .

Puede verse que la constante cinética para la reducción de O_2 a H_2O_2 en el Esquema 1 (k_2) crece exponencialmente con el potencial y que el cociente k_3/k_5 es independiente del potencial para $E > -0.6$ V pero a potenciales más negativos se incrementa pues la reducción de H_2O_2 (k_3) comienza a ser significativa.

Las corrientes de anillo (I_R) están determinadas por la competencia entre la desorción de peróxido (k_5) y su descomposición catalítica (k_4), reducción (k_3) o reoxidación de peróxido (k_2) según el esquema 1, y el número aparente de electrones intercambiados por molécula de O_2 (32) está dado por:

$$n = 4 - \frac{2k_2(2k_{-2} + k_4 + k_3)}{(k_1 + k_2)(k_{-2} + k_3 + k_4 + k_5)} \quad [83]$$

Para el presente caso $k_1 \approx k_4 \approx k_2 \approx 0$ la ecuación [83] se reduce a:

$$n = 4 - \frac{2}{1 + \frac{k_3}{k_5}} \quad [84]$$

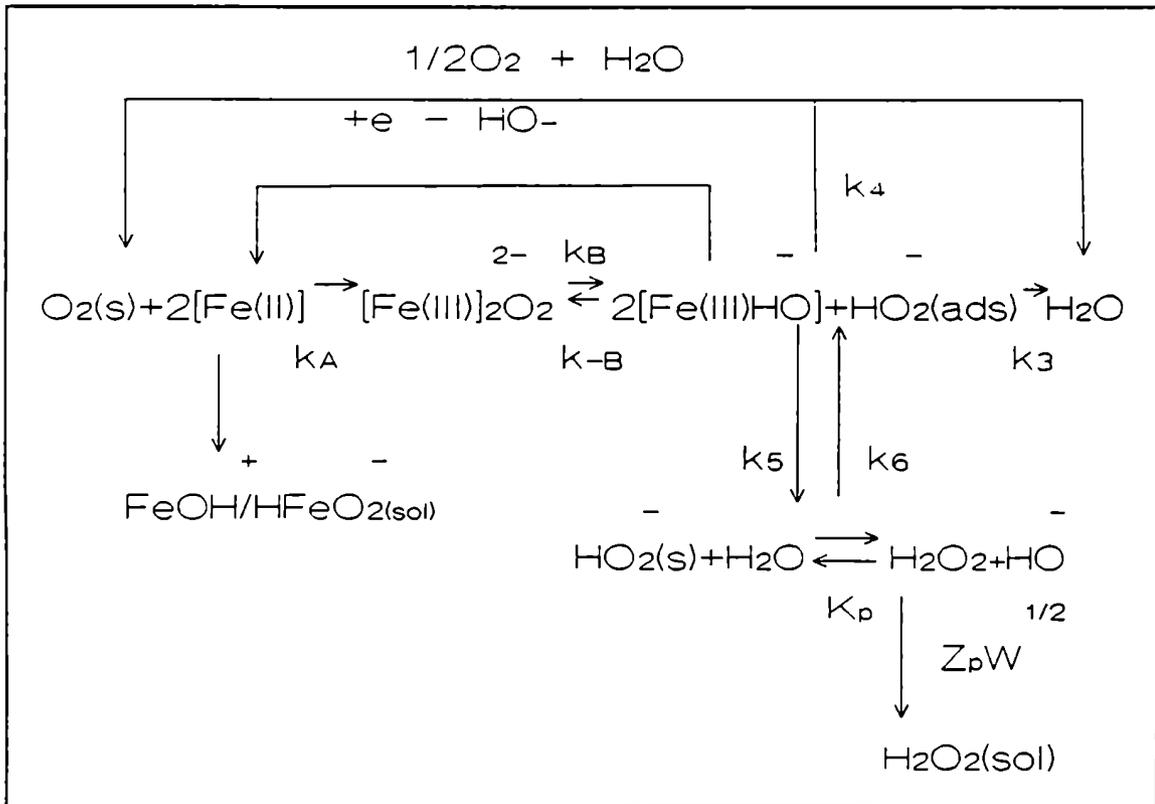
De la misma resulta que si $k_3/k_5 \gg 2$, $n \rightarrow 4$. Si por el contrario $k_3/k_5 \ll 1$, $n \rightarrow 2$ y debe detectarse peróxido en el electrodo de anillo. Esto explica las variaciones en el número aparente de electrones obtenidos de las pendientes de Koutecky - Levich difusionales (Fig. 20 del Cap. V).

La forma característica de los gráficos de Tafel observados en la Fig. 23 del Capítulo V se debe posiblemente a la competencia de la reducción de O_2 con una reacción química no dependiente del potencial (descomposición catalítica o desorción de peróxido) Esta explicación fue invocada por Calvo y Schiffrin (34) para explicar el mismo comportamiento observado sobre Fe pasivo. Esta forma de las curvas $\log i_x$ vs. E es una característica de la reducción de O_2 sobre óxidos de hierro.

Los resultados electroquímicos de reducción de oxígeno en relación a los cambios de composición superficial pueden explicarse a través del Esquema 2, propuesto por Schiffrin y Calvo

para la reducción de O₂ sobre Fe pasivo (34).

ESQUEMA 2



En este esquema se ha desdoblado el paso (k_2) del Esquema 1 en dos etapas, denominadas A y B.

La reducción de O₂ sobre Fe₃O₄ según este mecanismo transcurre por un camino secuencial, a través de la formación de un complejo superficial μ -peroxo, en el que el oxígeno se encuentra adsorbido a dos sitios de hierro adyacentes simultáneamente. La etapa A, de adsorción de O₂ a dos sitios superficiales de Fe(II) es irreversible, mientras que la etapa B consiste en un equilibrio entre el complejo μ -peroxo y la especie HO₂⁻ adsorbida a un sólo sitio de Fe(III).

En γ -FeOOH la etapa A también se encuentra en equilibrio lo cual lleva a que el O₂ y el HO₂⁻ adsorbidos se encuentran en preequilibrio como se propuso en la ec.[52]. Esto, como se vio anteriormente, conduce a resultados sustancialmente diferentes de los de Fe₃O₄ que fueron confirmados experimentalmente.

En la Fig. 15 se representaron los gráficos de Tafel para la reducción de oxígeno sobre Fe_3O_4 y $\gamma\text{-FeOOH}$ en bórax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 M (pH 10). Se observa que a $E > 0.15$ V la reducción de O_2 es similar sobre ambos óxidos, con la misma dependencia del potencial. A -0.30 V $< E < 0.10$ V la catálisis sobre $\gamma\text{-FeOOH}$ es mayor que sobre Fe_3O_4 . Sin embargo, sobre $\gamma\text{-FeOOH}$ la corriente alcanza un valor límite y prácticamente independiente del potencial, lo cual indicaría una limitación en la velocidad por una etapa química.

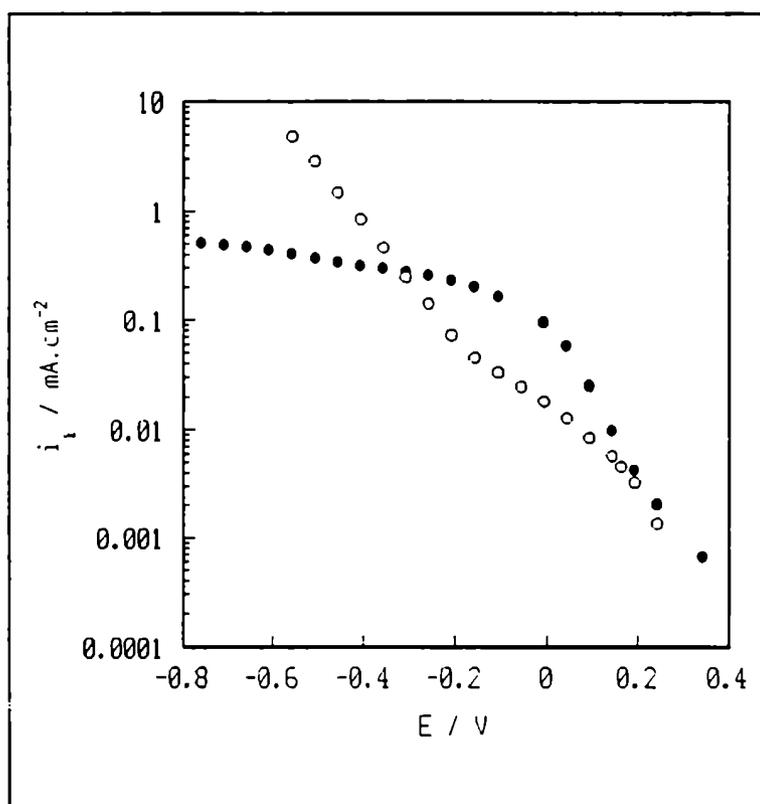


Figura 15. Gráficos de Tafel para reducción de O_2 sobre (O) Fe_3O_4 y (●) $\gamma\text{-FeOOH}$ en borax 0.1 M + Na_2SO_4 0.1 (pH 10).

Sobre Fe_3O_4 también se observa este tipo de limitación entre 0.10 y -0.20 V aproximadamente, pero a potenciales más negativos la corriente sube superando el límite alcanzado en $\gamma\text{-FeOOH}$ para $E < -0.30$ V.

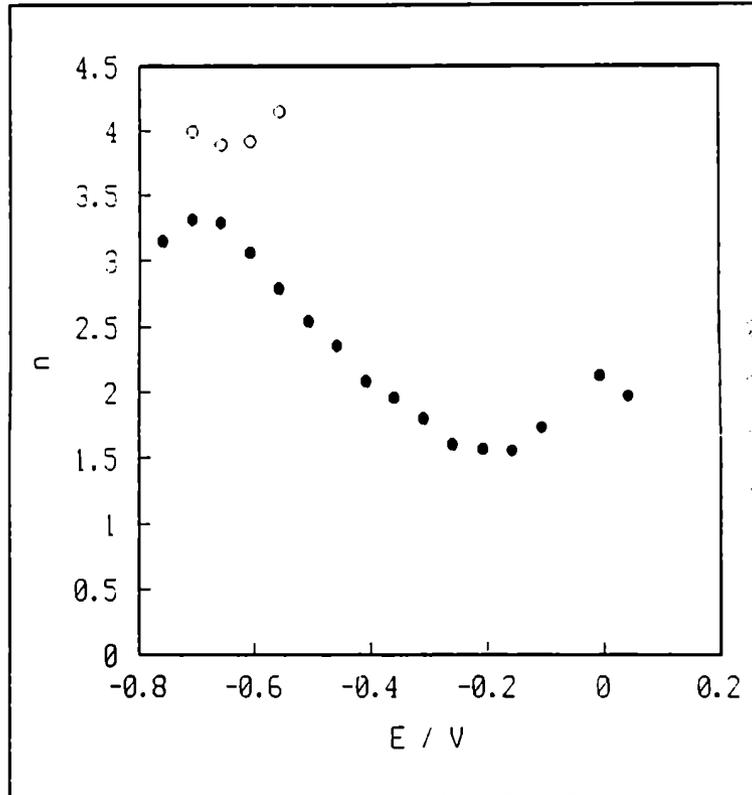


Figura 16. Gráficos de n vs. E para reducción de O₂ sobre (○) Fe₃O₄ y sobre (●) γ-FeOOH (pH 10).

En la Fig. 16 se muestran los valores del número aparente de electrones intercambiados por molécula de O₂ para Fe₃O₄ y γ-FeOOH en las mismas condiciones que la Fig. 15. En Fe₃O₄ n es cercano a 4 en el intervalo de potencial en que fue posible su determinación a partir de las pendientes difusionales de los gráficos de Koutecky - Levich. Esto indica que en este electrolito la descomposición catalítica y la reducción de peróxido prevalecen sobre su desorción, lo cual está en acuerdo con las pequeñas corrientes de anillo observadas (Cap. 5). En γ-FeOOH a pequeños sobrepotenciales catódicos n es cercano a 2, pero a medida que se incrementa el sobrepotencial n crece. De esto se concluye que para sobrepotenciales chicos la desorción de H₂O₂ predomina sobre la descomposición catalítica y la reducción de H₂O₂, disminuyendo su importancia relativa a potenciales más negativos.

En la Fig. 17 se representaron las corrientes i_k de la reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 en función de $(\theta_2/(1-\theta_2))^2$ para las distintas soluciones estudiadas. El empleo de la variable θ_2 permite la independencia del pH en lo referente a las propiedades superficiales del óxido. Sin embargo, se observa una dependencia residual con la composición del electrolito. La linealidad observada en todos los casos es consistente con el preequilibrio en la etapa B del mecanismo planteado en el Esquema 2. Las propiedades ácido-base del peróxido adsorbido parecen determinar la pendiente de los gráficos de la Fig. 17, ya que el pK_a del H_2O_2 es 11.6.

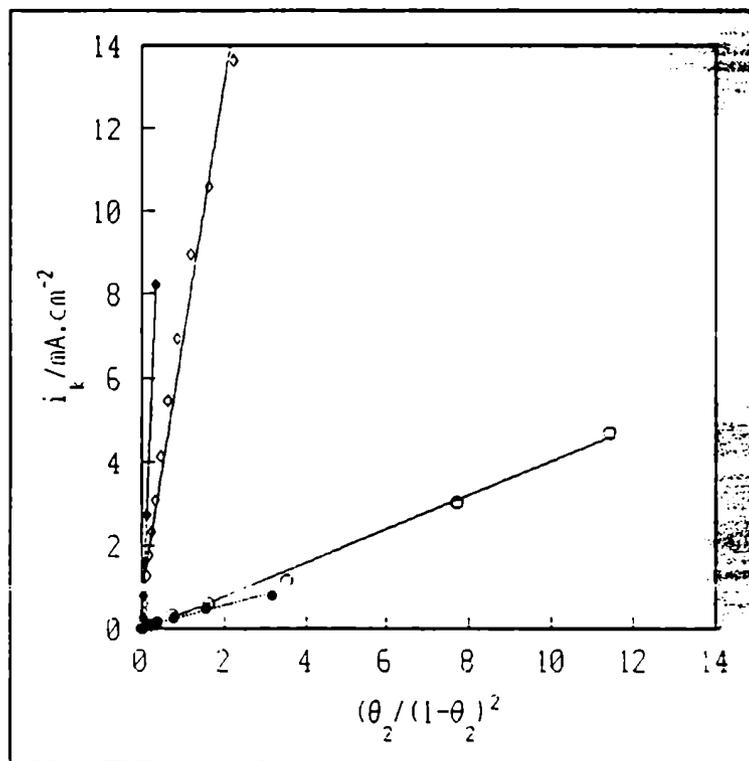


Figura 17. i_k vs. $(\theta_2/(1-\theta_2))^2$ para reducción de oxígeno. (○) pH 8.4; (●) pH 10; (◇) NaOH 0.01 M; (■) NaOH 1M

Referencias.

1. H. Göhr, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 85, (1981) 274 - 280.
2. S. Haruyama y K. Masamura, Corrosion Science, 1978, Vol. 18, pp.263-274.
3. E. J. Calvo, D. J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem., 163, (1984), 257.
4. C. D. Pallota, R. Gonnet, E. J. Calvo, J. Electroanal. Chem., 241, (1988), 171.
5. B.E. Conway, P.L Bourgault, Canad. J. Chem., 37, (1959), 292.
6. B.E. Conway, E. Gileadi, Canad. J. Chem., 40, (1962), 1933.
7. W.J. Albery, M.G. Boutelle, P.J. Colby, A.R. Hillman, J. Electroanal. Chem., 133, (1982), 135.
8. A. B. Brown, F. C. Anson, Anal. Chem., 49 (1977) 1589.
9. O. Contamin, E. Levart, G. Magner, R. Parsons, M. Savy, J. Electroanal. Chem, 179 (1984) 41.
10. R. D. Armstrong, J. Electroanal. Chem., 198 (1986) 177.
11. R.V. Moshtev, Electrochim. Acta, 16, (1971), 2039.
12. B.D. Cahan, C.T. Chen, J. Electrochem. Soc., 129, (1982), 474.
13. J. H. Kennedy y K. W. Frese, Jr., J. Electrochem. Soc., Vol. 125, No. 5, p. 723 (1978).
14. K. S. Yun, S. M. Wilhelm, S. Kapusta y N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., Vol. 127, No. 1 (1980).
15. J. Müller, M. Stratmann, personal communication; trabajo no publicado citado en J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 349.
16. E. J. Calvo, D. J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem., 243 (1988) 171.
17. G. McLendon y A. E. Martell, Coord. Chem. Rev., 39 (1981) 31.
18. L. Vaska, Acc. Chem. Res. 9 (1976) 175.
19. P. D. Smith, B. R. James, D. H. Dolphin, Coord. Chem. Rev., 39 (1981) 31.
20. M. R. Tarasevich, A. Sadkovski y E. Yeager, en B. E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Yeager, S. Khan y R. White (Eds.), Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 7 Plenum Press, New York, Cap. 6 p. 301.
21. J. Zagal, P. Bindra y E. Yeager, J. Electroanal. Chem., 127 (1980) 1506.
22. M. Stratmann y K. Hoffmann, Corros. Science, Vol. 29 No. 1 11/12, pp. 1329 - 1352 (1989).

23. C. Gleizer, J. B. Goodenough, "Mixed - Valence Iron Oxides".
24. T. C. Mason y H. K. Bowen, J. Amer. Ceramic Soc., 64 (1981), 237.
25. K. E. Heusler, Electrochim. Acta 28 (1983) 439.
26. J. D. E. McIntyre, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 71, (1967), p.1196.
27. J. D. E. McIntyre, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 73, (1969), p. 4102.
28. J. D. E. McIntyre, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 73, (1969), p. 4111.
29. M. R. Tarasevich, A Sadkowski y E. Yeager, en B. E. Conway, J. O.' M. Bockris, E. Yeager, S. Khan y R. White (Eds.), Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 7, Plenum Press, New Tor, Cap. 6, p. 301.
30. M. R. Tarasevich, A. M. Khutormoi, F. Z Sabirov, G. I. Zakharin, U. N. Storozhenko, Sov. Electrochem., 12 (1976) 265.
31. V. G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1962).
32. V. Vesovic, N. Anastasijevic y R. R. Adzic, J. Electroanal. Chem., 218 (1987) 53.
33. Ref. S. Zecevic, D. M Drazic, S. Gojkovic, J. Electroanal. Chem., 265 (1989) 179-193.
34. E. J. Calvo, D. J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem., 243 (1988), 171.
35. K. L. Hsueh, D. T. Chin, S. Srinivasan, J. Electroanal. Chem., 153 (1983) 79-95.
36. H. S. Wroblowa, Y. C. Pan y G. Razumney, J. Electroanal. Chem., 69 (1976) 195.

CAPITULO VIII

CONCLUSIONES.

1. La reacción de electroreducción de O_2 sobre óxidos de hierro transcurre sobre superficies cuya composición es función del potencial aplicado. Esto permite interpretar a los electrodos óxidos de hierro como electrodos modificados.

2. Esta reacción es electrocatalítica. Se demostró la necesidad de la presencia de Fe(II) en la superficie de los óxidos para que ocurra la reducción de O_2 .

3. Las diferencias observadas entre Fe_3O_4 y γ -FeOOH proviene de las diferencias estructurales de las superficies de los óxidos en contacto con la solución.

4. Los cambios de composición superficial en la Fe_3O_4 pueden describirse en términos de un modelo que relaciona la composición superficial (θ_2, θ_3) con el potencial a través de una ecuación de Nernst modificada. La capacidad redox resultante de dicho modelo se debe al rápido intercambio entre [Fe(II)] y [Fe(III)] en los sitios octaédricos de la red de O^{2-} , y este intercambio se ve influenciado por el pH según las propiedades ácido - base de la superficie.

5. La reducción de O_2 sobre Fe_3O_4 es de orden 1 respecto de O_2 y de orden -1 respecto de HO^- .

6. En los tres sistemas estudiados el O_2 se reduce por 2 electrones generando peróxido. La reducción directa sin formación de peróxido no es apreciable. Se demostró que el peróxido formado se descompone catalíticamente sobre la superficie de los óxidos. En Fe_3O_4 las propiedades ácido - base del peróxido de hidrógeno determinan la adsorción de HO_2^- . La descomposición catalítica (k_4) y la electroreducción (k_3) compiten con la desorción (k_5) y eliminación de H_2O_2 a la solución. La descomposición catalítica es considerable, debido a que el HO_2^- se encuentra fuertemente adsorbido; esto determina que el número de electrones promedio

intercambiado por molécula de O_2 sea una función compleja de la velocidad de rotación provocando una desviación negativa de los gráficos de Koutecky - Levich. Sólo a pH 12 la descomposición catalítica (k_4) es despreciable frente a la desorción de HO_2^- (k_5) que está determinada por la constante de ionización del peróxido ($pK = 11.6$).