

# Cinética del transporte de carga de un electrolito sólido del tipo $0,85\text{ZrO}_2\text{0,15CaO}$ .

E. Pérez Cappe, J.C.Llópiz Yurell, A.Gutiérrez Cajiao, G.Rodríguez Gatorno  
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de La Habana. B.Estévez Tamayo, Departamento de Química Inorgánica, Instituto Superior Pedagógico de Holguín.

## RESUMEN

---

Se estudió el comportamiento de la FEM de una celda galvánica con electrolito sólido  $0,85\text{ZrO}_2\text{0,15CaO}$  en un amplio intervalo de temperaturas y presiones parciales de oxígeno. Se estudió la cinética de oxigenación del electrolito obteniéndose una dependencia lineal del tipo:

$$\ln PO_2 = 0,13 t - 32.4$$

con  $R = 0,9976$

donde  $t$  es el tiempo en minutos.

Se calculó la energía de activación para los procesos de conducción iónica y por huecos, utilizando un programa de cómputo que relaciona este parámetro con la variación de la FEM con la temperatura en procesos no isotérmicos.

## ABSTRACT

---

The behavior of the EMF of a galvanic cell with a solid electrolyte  $0,85\text{ZrO}_2\text{0,15CaO}$  in a wide range of temperatures and partial oxygen pressures was studied. A lineal dependence of  $\ln PO_2$  vs time was obtained in the kinetic study of the electrolyte. The derived equation was.

$$\ln PO_2 = 0,09 t - 16,64$$

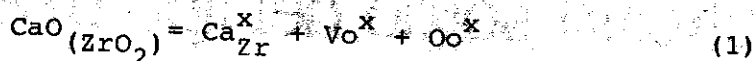
with  $R = 0,9919$

where  $t$  represents the time expressed in minutes.

It was also calculated the activation energy for the ionic and p types conductivities by using a computing program which relates this parameter with the variation of EMF with temperature in non isochermic processes.

## I N T R O D U C C I Ó N

En las últimas dos décadas el uso de los electrolitos sólidos conductores de iones de diversos tipos se ha incrementado grandemente dada la gran precisión con que pueden obtenerse, con su ayuda, parámetros termodinámicos de sólidos, tales como  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta S_f^\circ$ ,  $\Delta G_f^\circ$ . En la actualidad se conocen más de 100 electrólitos sólidos conductores de diferentes iones /1/. Cuando se incorpora CaO al  $ZrO_2$  se forma una estructura con una alta concentración de vacancias de oxígeno /2/. Este proceso puede ser representado según la ecuación cuasiqumica



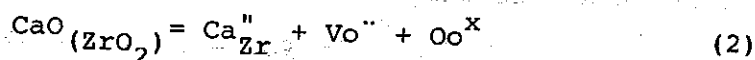
donde:

$Ca_{Zr}^x$  - representa el átomo de calcio que ocupa la posición del átomo de Zr en la red

$Vo^x$  - vacancia de oxígeno

$Oo^x$  - oxígeno en su posición normal en la red cristalina del  $ZrO_2$

Ya que los centros  $Ca_{Zr}^x$  son aceptores de electrones y las vacancias de oxígeno son donoras:



$Vo''$  - vacancia de oxígeno con dos cargas positivas sin compensar

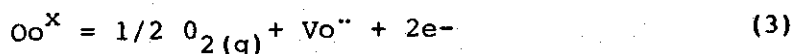
$Ca_{Zr}''$  - centro de calcio en la posición del Zr con dos cargas negativas sin compensar

Los parámetros de la red, la densidad, así como la intensidad de los picos de difracción /3-5/ indican que el Ca(II) sustituye directamente al Zr(IV) en la red cristalina lo que da lugar a una fracción notable de lugares vacantes de iones oxígeno. La independencia de la conductividad total respecto a la presión parcial de oxígeno, el valor del coeficiente de difusión propio del oxígeno /4/ y las excelentes correlaciones obtenidas para el cálculo de la energía de formación de sólidos a altas temperaturas representan una gran evidencia para suponer que la conducción eléctrica en este tipo de electrolitos se debe, fundamentalmente, a la migración de los aniones oxígeno.

El entorno de presiones parciales donde la conductividad es predominante iónica se extiende aproximadamente desde 100 kPa hasta un límite moderadamente bajo, el cual ha sido determinado por mediciones indirectas de otros parámetros físicos /6-9/.

Etsell y Flengas /10/ reportan que realizando mediciones de permeabilidad del oxígeno se encuentra que  $t_h$  (número de transporte de los huecos) es inferior a  $10^{-3}$  en el intervalo de temperaturas de 873 - 1473 K, lo que permite descartar la posibilidad de una componente apreciable de conductividad de este tipo a esas temperaturas, para presiones parciales de oxígeno sobre el ánodo de aproximadamente 100 kPa. Sin embargo, estos tipos de conductividad pueden hacerse significativas a temperaturas más elevadas ya que la energía de activación para la conducción de tipo p es de 183,25 kJ/Mol /10/, considerablemente mayor que la energía de activación necesaria para la conductividad aniónica cuyo valor se encuentra entre 104,6 kJ/Mol y 125,52 kJ/Mol en dependencia del contenido de CaO en la estructura del  $ZrO_2$ .

La conductividad tipo electrónica es apreciable cuando las presiones parciales de oxígeno son muy bajas y tiene lugar el proceso de disociación del electrólito



donde  $e^-$  representa los electrones producto de la disociación.

La expresión general de la FEM (sólo debido a conductividad iónica) a partir de la cual se pueden obtener las presiones parciales de  $O_2$  en procesos reversibles viene dada por:

$$E_t = \frac{RT}{4F} \ln \frac{PO_2''}{PO_2'} \quad (4)$$

donde R - constante de los gases (8,3115 J/K Mol)

F - constante de Faraday (96.508 J/mV Mol)

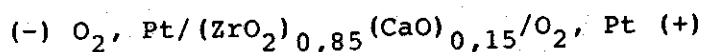
$PO_2'$  - presión parcial de oxígeno sobre el electrodo de referencia (cátodo)

$PO_2''$  - presión parcial de oxígeno de equilibrio sobre el ánodo

Cuando el número de transporte iónico es cercano a la unidad y las presiones parciales impuestas por los electrodos en estudio se encuentran en el intervalo de trabajo del electrólito y no existen caídas adicionales de voltaje, esta FEM es representativa de la presión parcial de oxígeno en el interior del electrólito en condiciones de equilibrio termodinámico.

#### MÉTODO DE TRABAJO Y DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN

La celda utilizada en este trabajo fue del tipo



diferentes flujos del gas noble, con el objetivo de determinar el valor óptimo de este parámetro, para garantizar la máxima interacción del mismo con el Titanio y, simultáneamente, el óptimo lavado por arrastre mecánico de la atmósfera en el interior del electrólito sólido. Con este procedimiento en la práctica se logra estudiar el funcionamiento de un tubo de electrólito "vacío". El flujo de 7 l/h resultó el adecuado para el trabajo. Posteriormente se comenzó a elevar la temperatura del electrólito a partir de los 673 K (figura 4a) a razón de 10. K/min para una temperatura fija donde se encontraba el Titanio de 873 K. Como se observa en el registro (a) de la figura 4, a la temperatura del electrólito de 808 K la FEM alcanza un valor máximo de 1860 mV a partir del cual disminuye continuamente hasta alcanzar un valor promedio de 868 mV, donde las variaciones son muy pequeñas independientemente del aumento de la temperatura del electrólito. Para explicar este comportamiento de la FEM con la temperatura se puede sugerir que en la pared del electrólito se encuentra una cantidad de oxígeno adicional ocluido el cual comienza a desorberse a una temperatura determinada. El oxígeno, en exceso ocluido en las vacancias presentes en la estructura del  $ZrO_2$ , migra hasta el ánodo, provocando una gran descarga en el mismo. Cuando el exceso de oxígeno se agota, la FEM medida viene dada por la presión parcial de oxígeno sobre el ánodo y se ajusta a la ecuación (4). Con el objetivo de comprobar esta hipótesis se procedió a realizar el cálculo de la energía de activación en esta primera parte del registro de la figura 4a, con la ayuda de un programa de cómputo que relaciona el grado de avance ( $\alpha$ ) de un proceso con la energía de activación, además de discernir los mecanismos más probables de reacción por los cuales se rige dicho proceso.

El algoritmo utilizado en este programa es una variante del método de Coats y Redfern /11/ para el cálculo de parámetros cinéticos en procesos no isotérmicos.

A partir de la ecuación:

$$Y = \log \frac{AR}{aQ} \frac{(1-RT)}{Q} - \frac{Q}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

donde:

$$Y = - \frac{\log[1-(1-\alpha)^{1-n}]}{T^2(1-n)} \quad (6)$$

$$a = \frac{dT}{dt} \text{ [K/seg]} \quad (7)$$

T- temperatura a que ocurre el proceso expresada en K.

t- tiempo expresado en seg.

n- orden de la reacción.

A- factor preexponencial de Arrhenius.

Q- energía de activación del proceso expresada en kJ/Mol.

R- constante de los gases expresada en J/K Mol.

$\alpha$ - grado de avance del proceso.

La recta  $Y(1/T)$  permite calcular Q, n y A.

En la tabla I se muestran los valores obtenidos para diferentes temperaturas.

El valor calculado de la energía de activación (Q) resultó ser de 126,95 kJ/Mol, el cual está en excelente correspondencia con el reportado en la literatura /10/ para la conducción aniónica en los electrólitos de  $(ZrO_2)_{0,85}CaO_{0,15}$ . Los mecanismos más probables resultaron los de difusión tridimensional de simetría esférica del oxígeno a través de la pared del electrólito, lo cual es un resultado esperado si se tiene en cuenta la distribución homogénea de las vacancias de oxígeno en la estructura del  $ZrO_2$ . Lamentablemente en el trabajo referido no se señala el método utilizado para evaluar la energía de activación.

Cuando la temperatura del electrólito alcanza los 1273 K la conductividad aniónica prácticamente no varía con la temperatura /5/. En el intervalo de 1153-1273 K fueron calculadas las presiones parciales de oxígeno para cada temperatura del sistema desoxigenante de Ti. En la Tabla II se muestran los valores de  $PO_2$  para cada temperatura del Titanio y del electrólito.

Con el objetivo de conocer la cinética de oxigenación del interior del tubo electrólito sólido se realizaron dos registros a diferentes temperaturas del Ti. El primer registro figura 4b, se realizó a una temperatura del sistema desoxigenante del Ti de 873 K. A la temperatura del electrólito de 1323 K se suprimió el flujo de Argón y se continuó aumentando la temperatura hasta 1413 K. Se observó un comportamiento lineal de la disminución de la FEM con el tiempo. La ecuación de la recta obtenida fue:

$$E = - 3,39 t + 894,10 \quad (8)$$

con  $R = 0,9936$

donde t representa el tiempo en minutos.

A la temperatura de 1413 se suprimió el calentamiento del electrólito y se cerraron las llaves de acceso al mismo con lo que la oxigenación se restringe sólo a su voluntad. Inmediatamente después de realizar esta operación, se observa una variación no lineal de la FEM con el tiempo al ir disminuyendo la temperatura de 1413 K hasta 993 K. Esta dependencia resultó ser matemáticamente hiperbólica, obteniéndose la ecuación:

$$E = \frac{1}{-0,03 + 2,17 \times 10^{-3} t - 2,29 \times 10^{-5} t^2} \quad (9)$$

con  $R = 0,9907$

donde t es el tiempo expresado en minutos.

Para estudiar los factores que explican este tipo de dependencia de la FEM con el tiempo cuando se disminuye la temperatura del electrólito, se realizó un experimento (figura 4c) a una temperatura del Titanio de 1073 K. A la temperatura del electrólito de 1263 K se suprimió el flujo de Argón y se cerraron las llaves de acceso al electrólito con el objetivo de poder calcular la variación de la presión parcial interna con el tiempo. Se observó una dependencia lineal de la disminución de la FEM con el tiempo en el intervalo de temperaturas de 1263 K a 1413 K. La ecuación de la recta para la variación de  $\ln PO_2$  en el tiempo resultó:

$$\ln PO_2 = 0,13 t - 32,4 \quad (10)$$

con  $R = 0,9976$

donde  $t$  representa el tiempo en minutos.

Esta ecuación es de suma importancia ya que nos permite conocer la capacidad de oxigenación que posee este tipo de electrólito por unidad de tiempo. Por tanto, los mismos pueden ser utilizados no sólo como medidores de la presión parcial de oxígeno, sino además como controladores de este parámetro.

Es fácil notar que la simple interrupción del circuito eléctrico en la celda impedirá el paso de los aniones  $O^{2-}$  al interior del electrólito, o lo que es lo mismo, quedará interrumpida la extracción de oxígeno de un recinto hermético donde se quiera llevar a cabo una investigación a determinada presión parcial de  $O_2$ .

Como en el registro de la figura 4b, se estudió la variación de la FEM con el tiempo en el intervalo de temperaturas de 1413 - 943 K. Al ir disminuyendo la temperatura del electrólito la FEM siguió un comportamiento matemáticamente hiperbólico, cuya ecuación resultó ser:

$$E = \frac{1}{0,0002 + 6,94 \times 10^{-4} t - 8,22 \times 10^{-6} t^2} \quad (11)$$

con  $R = 0,9902$ .

Al disminuir la temperatura del electrólito disminuye la conductividad total del sistema en el intervalo de temperaturas 1273 - 1073 K en un orden para este tipo de electrólitos ( $2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} - 2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) /5/.

Al disminuir la conductividad tan bruscamente, la posibilidad de que los aniones  $O^{2-}$  se quedan ocluidos en las vacancias aumenta considerablemente, teniendo preferencialmente lugar el proceso:



Por tanto la FEM medida representa la descarga de estos iones en el ánodo que cada vez es menor debido al proceso de oclusión anteriormente propuesto

lo que al parecer es la causa fundamental de la pérdida de la linealidad en la dependencia de la FEM con el tiempo al disminuir la temperatura.

Otro factor importante a analizar es la posible existencia de otro tipo de conductividad, preferiblemente de tipo p. Como se puede ver en la tabla III a la temperatura de 1408 K la presión parcial de oxígeno era de  $0,6 \times 10^{-4}$  Pa. Es conocido de la literatura /5/ que a estas temperaturas y a esta presión parcial de oxígeno, comienza a surgir una pequeña componente de conductividad por huecos lo cual se comprobó en el presente trabajo al realizar el cálculo de la energía de activación en esta zona valiéndonos del mismo programa de cómputo utilizado en el primer experimento (figura 4a). El valor de Q resultó ser de 181,72 kJ/Mol el cual prácticamente coincide con el valor de la energía de activación para la conducción por huecos en este tipo de electrólitos que es de 183,25 kJ/Mol según /10/. Como se señaló, esta componente puede ser despreciada pues es varios órdenes inferior a la componente de la conductividad aniónica, incluso para presiones parciales de oxígeno hasta 100 kPa en el intervalo de temperaturas de 873-1473 K. Además su posible influencia se ve aún más disminuida debido a que  $\sigma_p$  (conductividad por huecos) aumenta cuando el valor de la presión parcial de oxígeno sobre el ánodo se hace mayor, pero a su vez decrece con la disminución de la temperatura, fenómenos éstos que están ocurriendo en este experimento por lo que descartamos la influencia de este parámetro para la explicación de la dependencia de la FEM con el tiempo al disminuir la temperatura del electrólito en esas condiciones.

Este hecho demuestra que si bien en el intervalo de temperaturas de 1273-973 K y presiones parciales moderadamente elevadas (hasta 100 kPa) la conducción aniónica es prácticamente la componente fundamental de la conductividad, no es esta la zona de temperaturas óptimas de trabajo del electrólito ya que, como se puede constatar, el proceso de conducción de los aniones se ve frenado por el fenómeno de oclusión en las vacancias  $V_{O''}$  anteriormente discutido.

## CONCLUSIONES

1. Se comprobó que  $\ln PO_2$  en el tiempo tiene un comportamiento lineal cuando comienza a oxigenarse el electrólito producto de la suspensión del flujo de Aragón.
2. Experimentalmente se encontró un método que permite variar las  $PO_2$  de valores muy bajos a valores más altos.
3. Teniendo en cuenta cómo ocurre el proceso de oxigenación del electrólito, es posible utilizar este sistema como una bomba extractora de  $O_2$  y reguladora de presiones parciales del mismo, siendo de gran importancia para la realización de investigaciones que necesiten condiciones de  $PO_2$  muy bajas.
4. Se planteó un mecanismo de oclusión de oxígeno en las vacancias por dis-

minución de la conductividad aniónica que explica cualitativamente la dependencia no lineal de la FEM con el tiempo en el entorno de temperaturas de 1413-943 K.

5. Se propone un método rápido y de alta precisión para evaluar la energía de activación relacionada con los procesos de conductividad aniónica y por huecos.

TABLA I. Valores del grado de transformación ( $\alpha$ ) en dependencia de la temperatura (T K) del electrólito correspondientes a la figura 4a.

$\alpha_i$	Temperatura del electrólito (K)
0,0604	818
0,1209	834
0,1612	840
0,2620	845
0,4635	836
0,6046	866
0,7457	888
0,8061	898
0,8263	904
0,8464	920
0,8666	936
0,8868	947
0,9069	963
0,9271	979
0,9371	989
0,9472	1000
0,9472	1016
0,9472	1032
0,9472	1043
0,9573	1054
0,9573	1075
0,9674	1086
0,9674	1096
0,9875	1113



TABLA II. Valores de la presión parcial de oxígeno (Pa) en dependencia de la temperatura del Titanio (873-1173 K) en el entorno de temperaturas del electrólito de 1100-1300 K.

Temperatura del Titanio (K)	Temperatura del Electrólito (K)	$PO_2 \times 10^{17}$
873	1113	0,2
	1153	0,5
	1183	0,8
	1213	0,4
	1233	0,1
	1253	0,7
		$PO_2 \times 10^{15}$
973	1253	0,2
	1263	0,1
	1273	0,1
	1288	0,1
	1293	0,1
		$PO_2 \times 10^{13}$
1073	1253	0,1
	1263	0,1
	1273	0,1
	1273	0,2
		$PO_2 \times 10^{12}$
1173	1263	0,3
	1273	0,3
	1273	0,4

TABLA III. Valores de la presión parcial de oxígeno en el intervalo de temperaturas del electrólito de 1260-1420 K de la figura 4c.

Temperatura Electrólito (K)	PO <sub>2</sub> (Pa)
1263	0,5 x 10 <sup>-7</sup>
1283	0,1 x 10 <sup>-6</sup>
1293	0,2 x 10 <sup>-6</sup>
1313	0,2 x 10 <sup>-6</sup>
1323	0,1 x 10 <sup>-5</sup>
1343	0,1 x 10 <sup>-5</sup>
1353	0,3 x 10 <sup>-5</sup>
1358	0,4 x 10 <sup>-5</sup>
1373	0,1 x 10 <sup>-4</sup>
1383	0,1 x 10 <sup>-4</sup>
1403	0,3 x 10 <sup>-4</sup>
1408	0,6 x 10 <sup>-4</sup>

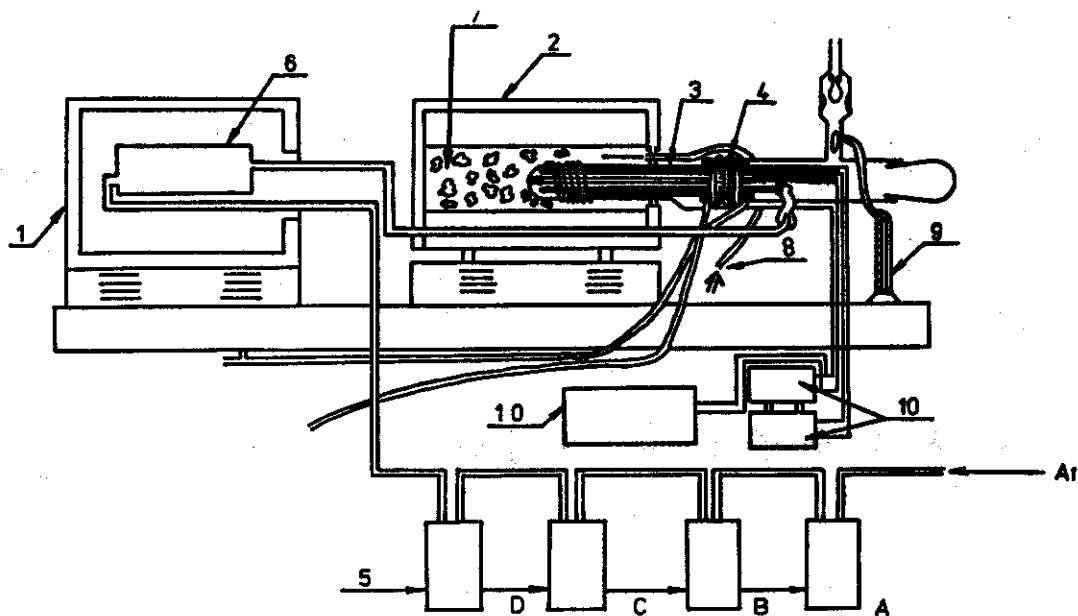


Figura 1.

(1) Mufla ( $\pm 10K$ ) (2) Horno tubular ( $\pm 3K$ ) (3) Electrólito sólido (4) Sistema de refrigeración (5) Sistema de trampas A) Silica gel cromatográfica B) Alúmina activada C) Zeolita tipo A-7 D) Pentóxido de fósforo (6) Trampa de titanio (7) Cerámicas (8) Aire insuflado (9) Medidor de flujo (10) Equipos de medición.

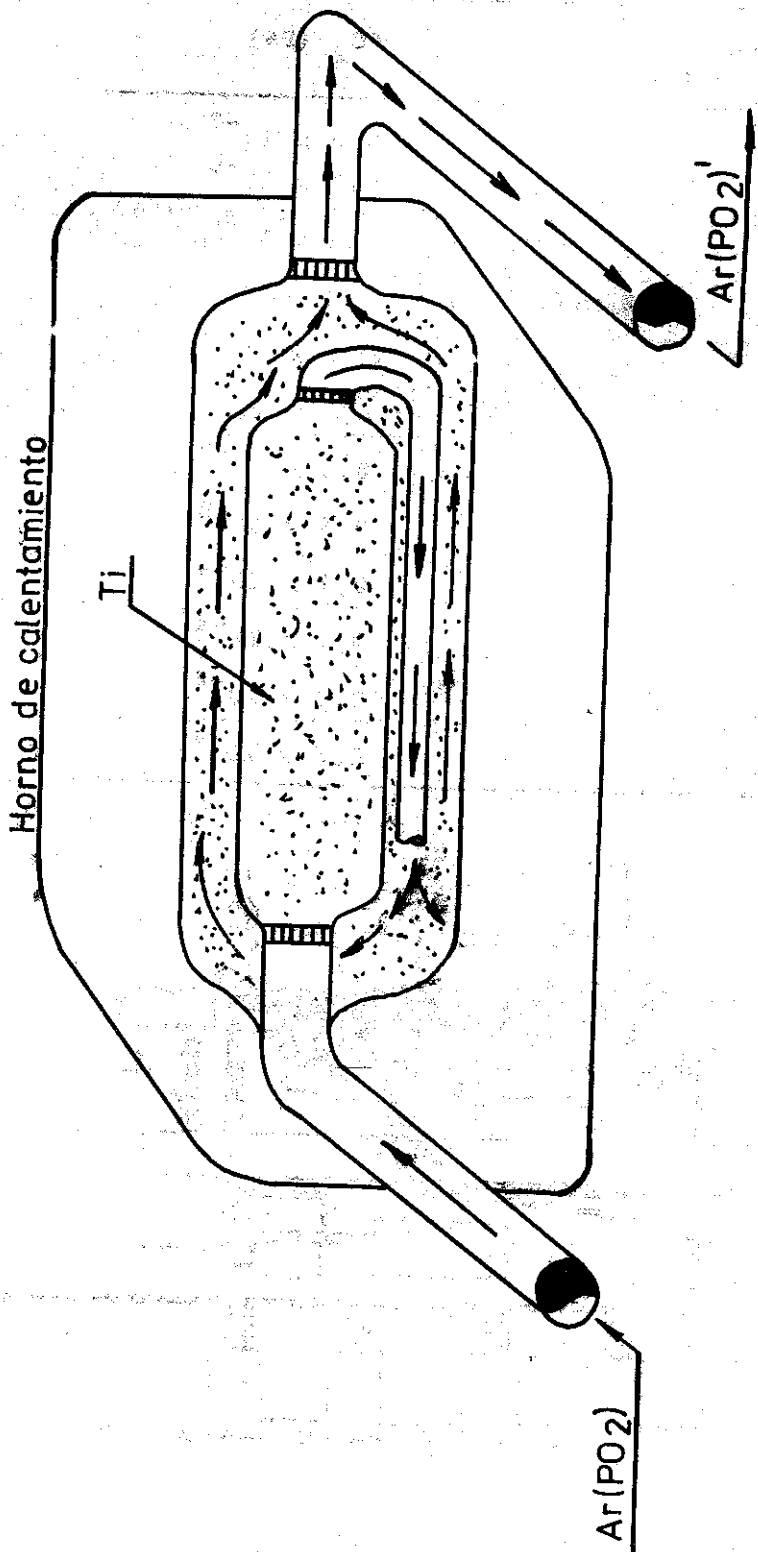


Figura 2. Trampa de cuarzo con titanio en polvo

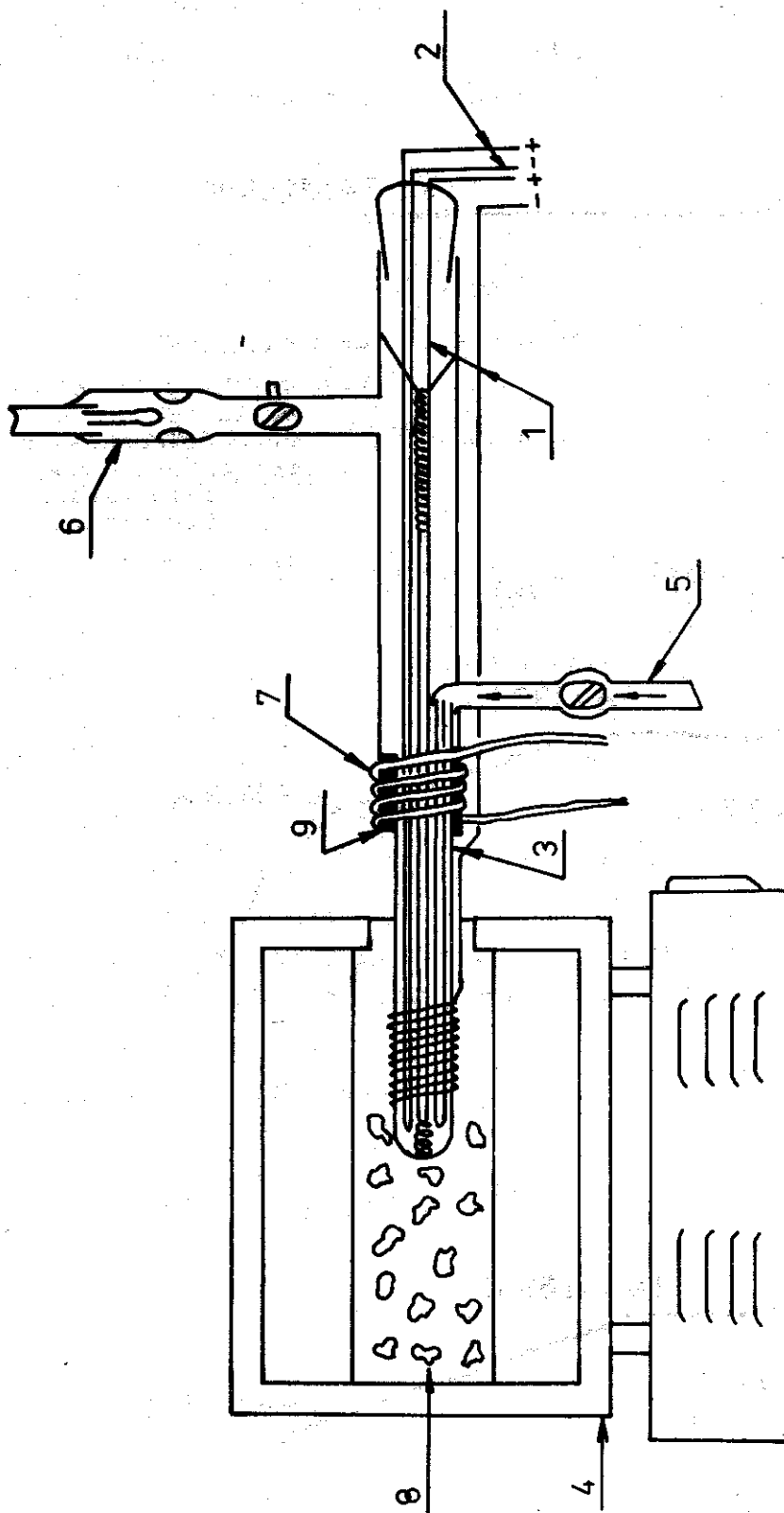


Figura 3.

- (1) Conductor interno y externo de platino (2) Termopar de Pt-Pt (Rh)13%
- (3) Electrólito sólido (4) Mufia de horno tubular (5) Entrada de argón
- (6) Válvula de faner (7) Refrigeración (8) Trozos de cerámica (9) Unión del tubo de vidrio y el electrolito sólido con resina epóxica.

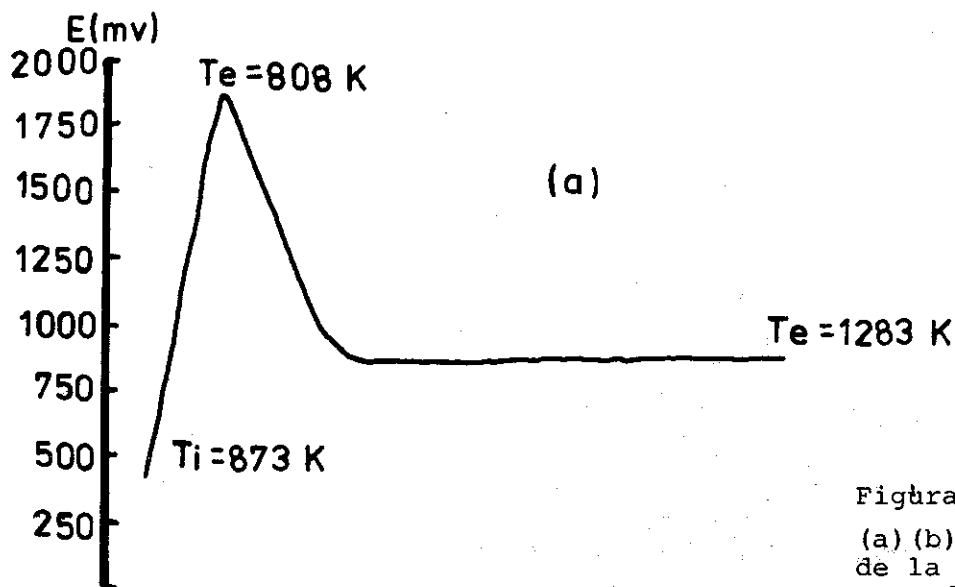
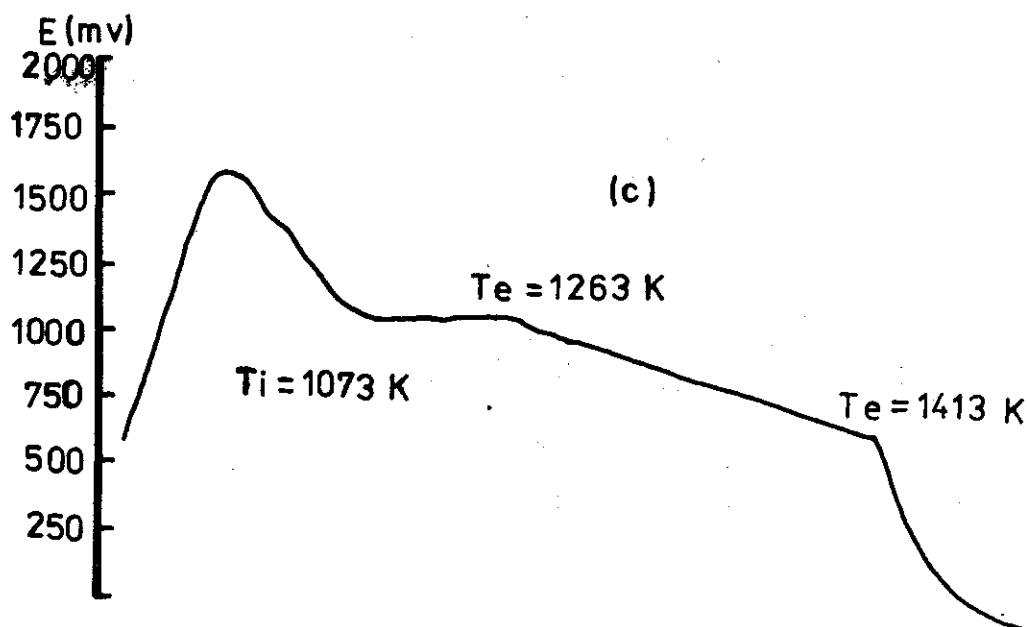
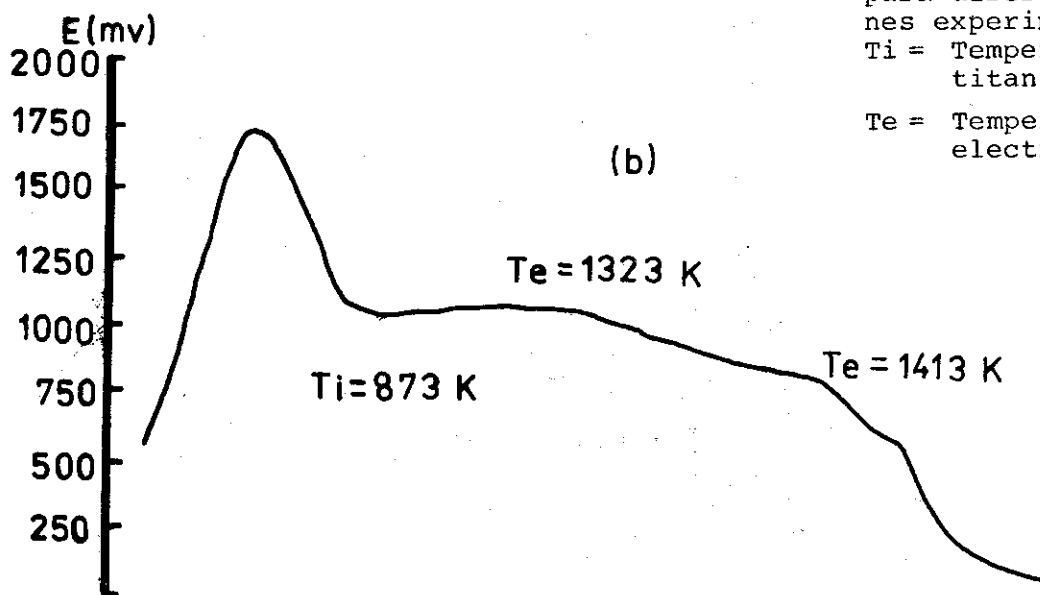


Figura 4.

(a) (b) y (c) Dependencia de la FEM con el tiempo para diferentes condiciones experimentales  
 $T_i$  = Temperatura del titanio.

$T_e$  = Temperatura del electrolito.



## BIBLIOGRAFÍA

---

1. Hladik, J.  
Fisika Elektrolitov IZD-VO MIR 1978 (341-352).
2. Tretyakov, Yu.D.  
Tvierdifaznie Reaktsii ED. "Khimiya" 1978, 12.
3. Hund, Z.  
Z.Phys.Chem., 199, 142 (1952)
4. Hoffman, A. and W.Fisher  
Z.Phys.Chem. (N.F.) 17, 30 (1958).
5. John, W., E.C.Patterson, Robert A.Brogen  
Rapp. Mixed Conduction in  $Zr_{0,85}CaO_{0,15}O_{1,85}$  and  $Th_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$   
solid electrolytes. J. Electrochem. Soc: Solid State Science Pág  
752-758. Julio (1967).
6. Schmalzried, H.  
Ber Besunges. Physik. Chem., 66, 572 (1962).
7. Schmalzried, Z.  
Phys. Chem. (Frankfurt), 38,87 (1963).
8. Steele. B. and C.Alcock  
Trans. Met. Soc. AIME. 233, 1359 (1965).
9. Tretyakov, J., H.Schmalzried  
Ber. Besunges. Physik. Chem., 69, 396 (1965).
10. Etsell, T.H., S.N.Flengas  
"N-Type conductivity in stabilized Zirconia Solid Electrolytes".  
Journal of Electrochemical Society, VM, (1972).
11. Coats, A.W., J.P.Rédfern  
Nature 4. Pág. 88 (1964).