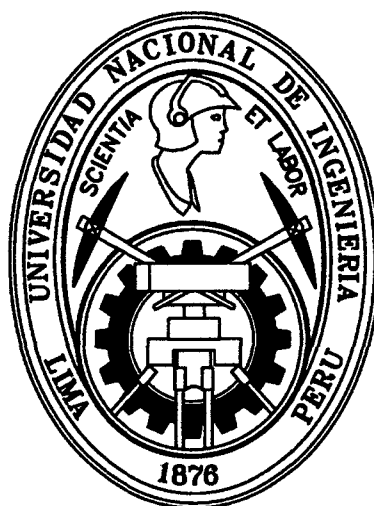


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**Tesis para optar el título profesional de:**  
**LICENCIADO EN QUÍMICA**

**Título:**

**SINTESIS DE ELECTRODOS DE ESPINELA DE COBALTO,  
MODIFICACIÓN DE SU ESTRUCTURA-COMPOSICIÓN QUÍMICA Y  
SU EVALUACION COMO ELECTROCATALIZADOR**

**Presentado por:**

**Bach. Eduardo Dante Medina Atencio**

**Profesor Asesor:**

**Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez**

**Lima- Perú**

**2013**

**Digitalizado por:**

**Consortio Digital del  
Conocimiento MebLatam,  
Hemisferio y Dalse**

*A mis padres*

*"de los cuales soy el verdadero responsable de sus canas"*

*A Nir y Ana*

*"mi mejor maestro fuera de las aulas"*

## AGRADECIMIENTOS

*"Di que no haces las cosas para que te las agradezcan, pero trata de hacerlas para gente agradecida. Cipriano"*

*Sería imposible no dedicar unas líneas de agradecimiento al apoyo extraordinario de muchas personas que contribuyeron de forma directa e indirecta a la culminación física de la presente tesis.*

*Mi profunda gratitud al Doctor Adolfo La rosa Toro que en su calidad y cualidad de asesor, no solo definió y guio el tema del presente trabajo sino que nos facilitó todo el apoyo material e intelectual a lo largo de su realización.*

*Extiendo igualmente y en la misma magnitud mi gratitud a la Srta. Margarita y al Magister Christian Jacinto por todo el apoyo brindado tanto intelectual como moral.*

*Usaré así mismo el presente trabajo de tesis como vía y excusa para agradecer a todos los profesores que a lo largo de la carrera me han brindado, en diversos grados pero siempre de forma generosa, sus conocimientos, sin los cuales nada de lo conseguido y por conseguir en mi desarrollo profesional sería posible. Gracias a Uds.:*

*Patricia López, Elena Cóndor, Gino Picasso, Rosa Sayán, Hugo Alarcón Caverro, Virginia Torpoco, Rosario López, Omar Rivero, Hugo Gontaruk, Adán Bustamante, José Flores, Elizabeth Deza, Tania Sánchez, Angélica Damián, Maribel Fernández, Ily Maza, Esther Ocola, Gonzalo Beretta, Golfer Muedas, Víctor Reyna, Otilia Acha.*

*Finalmente y no en menos medida quiero agradecer a Amed, Don manuel, Sofia y Zoila por su trato siempre amical y por las facilidades que me brindaron siempre.*

# TABLA DE CONTENIDOS

DEDICATORIA .....	2
AGRADECIMIENTOS.....	3
TABLA DE CONTENIDOS.....	4
OBJETIVOS.....	6
RESUMEN .....	7
PROEMIO .....	8
LISTA DE ABREVIATURAS .....	9
LISTA DE TABLAS .....	10
LISTA DE GRÁFICOS .....	12
<b>PARTE 1: MARCO CONCEPTUAL.....</b>	<b>15</b>
<i>CAPÍTULO I: OXIDOS Y ELECTROQUIMICA.....</i>	<i>16</i>
1.1 INTRODUCCIÓN .....	17
1.2 REVISIÓN DE LOS ÓXIDOS.....	18
1.3 SOLUBILIDAD DE LOS ÓXIDOS .....	28
1.4 CONDUCTIVIDAD DE LOS ÓXIDOS .....	29
<i>CAPÍTULO II: ELECTRODOS Y SU ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA.....</i>	<i>32</i>
2.1 ELECTROQUÍMICA Y LA INDUSTRIA .....	33
2.2 ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE LOS ELECTRODOS.....	35
2.3 MATERIALES PARA ELECTRODOS .....	41
2.4 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA ELECTRODO .....	43
2.5 ELECTRODOS BASADOS EN OXIDOS METALICOS.....	57
2.6 TIPOS DE ÓXIDO ELECTRODOS .....	59
2.7 ÓXIDOS ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS.....	69
2.8 ÁNODOS DIMENSIONALMENTE ESTABLES .....	73
2.9 SOPORTE DE TITANIO .....	76
<i>CAPÍTULO III: ESPINELA DE COBALTO Y OXIDO DE RUTENIO.....</i>	<i>81</i>
3.1 ESPINELA DE COBALTO .....	82
3.2 ÓXIDO DE RUTENIO .....	99
3.3 ESPINELA DE COBALTO Y OXIDO DE RUTENIO .....	102
<i>CAPÍTULO IV: TECNICAS DE CARACTERIZACION.....</i>	<i>105</i>
4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA .....	106
4.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y EVALUACION DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALITICA.....	112
<b>PARTE 2: TRABAJO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>147</b>
<i>CAPÍTULO V: SINTESIS DE ELECTRODOS.....</i>	<i>149</i>
5.1 ALCANCE GENERAL.....	150
5.2 INSTRUMENTAL Y CONDICIONES EXPERIMENTALES GENERALES .....	150
5.3 SINTESIS DEL ELECTRODO $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ POR VOLTAMÉTRIA CICLICA .....	156
5.4 SINTESIS DE LOS ELECTRODOS DE $\text{Ti}/\text{Pt}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ POR DTS .....	167
5.5 SINTESIS DEL ELECTRODO $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ POR EDC.....	173
5.6 SINTESIS DEL ELECTRODO $\text{Ti}/\text{RuO}_2$ POR EDC.....	178
5.7 SINTESIS DEL ELECTRODO $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$ POR EDC.....	182
<i>CAPÍTULO VI: CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA Y ACTIVIDAD ELECTROQUIMICA.....</i>	<i>187</i>
6.1 ALCANCE Y METODOLOGÍA GENERAL.....	188



6.2	INSTRUMENTAL Y MATERIALES GENERALES .....	188
6.3	CURVAS Y CARGAS VOLTAMETRICAS .....	190
6.4	PARAMETROS DE LA DOBLE CAPA.....	232
6.5	PARAMETROS DE TAFEL .....	280
6.6	ORDEN DE REACCION .....	299
6.7	ESTABILIDAD ELECTROQUIMICA .....	312
<b>CAPITULO VII: CARACTERIZACIÓN FÍSICA.....</b>		<b>318</b>
7.1	ALCANCE Y METODOLOGIA .....	319
7.2	INSTRUMENTAL.....	319
7.3	DIFRACCION DE RAYOS X.....	319
7.4	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO .....	321
<b>CAPÍTULO VII: DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS.....</b>		<b>327</b>
<b>PARTE 3: CONCLUSIONES .....</b>		<b>336</b>
<b>CAPÍTULO VIII: REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA .....</b>		<b>339</b>

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVOS GENERALES**

Preparar electrodos basados en espinela de cobalto, modificar su composición química y estructura para la obtención de electrodos electrocatalíticos y de alta estabilidad electroquímica para la reacción de generación de oxígeno.

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Preparar electrodos basados en espinela de cobalto, modificados con iones de cobre II.
- Preparar electrodos basados en espinela de cobalto, modificar su estructura empleando la técnica de electrodeposición para la obtención de superficies nanoestructuradas.
- Caracterizar los electrodos preparados por medio de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y voltametría cíclica.
- Preparar electrodos mixtos de espinela de cobalto y óxido de rutenio, modificar su estructura variando la temperatura de calcinación, así como empleando la técnica de electrodeposición para la obtención de superficies nanoestructuradas.
- Evaluar la actividad electrocatalítica de los electrodos en la reacción de generación de oxígeno mediante la determinación de los parámetros de Tafel, orden de reacción y parámetros de la doble capa.
- Evaluar la estabilidad electroquímica de los electrodos a través de pruebas aceleradas de tiempo de vida útil en solución de cloruro de sodio al 5%.

## RESUMEN

A través de los años, muchas investigaciones se han llevado a cabo para mejorar en la medida de lo posible la eficiencia de las espinelas de cobalto, buscando mejorar tanto la estabilidad del electrodo como su actividad electrocatalítica y dado que la evidencia experimental ha demostrado que la presencia de dopantes y el incremento del número de dislocaciones e imperfecciones en la estructura cristalina de la espinela, permiten que las transiciones electrónicas ocurran más fácilmente incrementando así su conductividad eléctrica. En el presente trabajo además de desarrollar una revisión bibliográfica exhaustiva sobre los óxidos metálicos electrocatalíticos en general se han adoptado cuatro estrategias para aumentar su eficiencia:

- Uso de diversos métodos de preparación
- Reducción del tamaño del óxido
- Formación de óxidos mixtos
- Formación Óxidos complejos <sup>[99], [72], [59]</sup>

El cambio en el método de preparación y la reducción del tamaño del oxido se exploró sintetizando la espinela de cobalto a través de dos técnicas muy disimiles entre si, la descomposición térmica de sales y la electrodeposición catódica. La estrategia por formación de óxidos mixtos, se ha llevado a cabo dopando con cobre a la espinela, mientras que la formación de óxidos complejos se ha estudiado mediante la agregación de una intercapa de oxido de rutenio. En total se prepararon diez electrodos y en todos ellos se utilizó el titanio como material de soporte.

La caracterización de los electrodos preparados fue tanto física como electroquímica. La difracción de rayos X y la microscopia electrónica de barrido se hallan entre los primeros mientras que la voltamétrica cíclica en lo segundo. Finalmente se llevo a cabo el estudio de la actividad electrocatalítica de los electrodos preparados determinando sus cargas voltamétricas, orden de reacción, parámetros de doble capa y de tafel además de su estabilidad electroquímica. Producto de esto se determinó que el electrodo de oxido mixto de espinela de cobalto y oxido de rutenio con doce horas de calcinación es el que presenta la mayor actividad electrocatalítica.

## PROEMIO

La presente tesis, para una mayor claridad, se ha dividido en tres partes las cuales a su vez se encuentran divididas en capítulos:

En la **parte I**, Marco conceptual, se ha realizado una extensa revisión bibliográfica que abarca desde el estudio de la química de los óxidos y su relación con la electroquímica como material de electrodos hasta su uso como electrocatalizadores principalmente como ánodos dimensionalmente estables. Dentro de la familia de los óxidos se ha enfatizado en los óxidos metálicos, repasando sus diversas formas de síntesis y preparación así como sus muy variados tipos que han sido preparados y reportados, tanto a escala normal como nanométrica. Por otro lado se dedica un capítulo entero a repasar las características físicas y químicas de la espinela de cobalto y el óxido de rutenio, además del titanio metálico dado su empleo como metal soporte. Finalmente se dedica otro capítulo a las diversas técnicas de caracterización físicas y electroquímicas empleadas en esta tesis, así como a las pruebas para determinar la estabilidad electroquímica y la actividad electrocatalítica de los electrodos: Determinación de los parámetros de tafel, orden de reacción y parámetros de la doble capa.

En la **parte II**, Trabajo experimental, se encuentra los detalles de la síntesis de los electrodos preparados, así como los de su caracterización física, electroquímica, evaluación de su actividad electroquímica y discusión general de los resultados. Para un mayor orden, cada capítulo se ha dividido en secciones que contiene un alcance general sobre la metodología empleada, el instrumental, los materiales usados, los resultados experimentales y finalmente la discusión de resultados del capítulo o sección.

Finalmente la **Parte III**, se expone las conclusiones generales del trabajo de investigación realizado además de la referencia bibliográfica respectiva.

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ADE: Ánodo dimensionalmente estable
- [Co-Ru]:  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$
- DTS: Descomposición térmica de sales
- EDC: Electrodeposición catódica
- Oxido electrodo: Electrodo basado en oxido metálico
- VC: Voltamétrie cíclica
- VCL: Voltamétrie cíclica lineal

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades y aplicaciones de los materiales óxidos <sup>1</sup> .....	19
Tabla 2: Efecto del dopantes sobre los óxidos no estequiométricos .....	27
Tabla 3: Precursores habituales en la fabricación de óxidos .....	53
Tabla 4: Variación del área superficial con la temperatura .....	55
Tabla 5: EECL para los átomos de Co (II) y Co(III) en ambientes octaédricos y tetraédricos .....	87
Tabla 6: EECL para la espinela de cobalto invertida. ....	87
Tabla 7: Distancias interatómicas de la espinela de cobalto .....	90
Tabla 8: Instrumentales y materiales para la síntesis electroquímica .....	150
Tabla 9: Configuración de la célula electroquímica para electrodeposición catódica.....	153
Tabla 10: Configuración de la célula electroquímica para voltametría cíclica .....	153
Tabla 11: Configuración de la celda electroquímica para la VCL del platino .....	154
Tabla 12: Condiciones experimentales en medio básico para la caracterización por VCL .....	155
Tabla 13: Condiciones experimentales en medio ácido para la caracterización por VCL.....	155
Tabla 14: Reactivos para la síntesis del electrodo de Co/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> vía VCL.....	156
Tabla 15: Condiciones experimentales para electrodeposición del Co/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> por VCL.....	157
Tabla 16: Potenciales (mv) de los picos en el voltograma de la síntesis del Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> vía VCL .....	158
Tabla 17: Coloración de algunas de las especies de Co <sup>II</sup> y Co <sup>III</sup> .....	160
Tabla 18: Potenciales y densidades de corriente de los picos B/H del electrodo Co/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	163
Tabla 19: Potencial y densidad de corriente de los picos C, F y G del electrodo Co/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	164
Tabla 20: Potenciales y densidades de corriente de los picos D/E del electrodo Co/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	166
Tabla 21: Materiales para la elaboración de los electrodos vía DTS .....	167
Tabla 22: Cantidades de reactivos para la formulación de los precursores vía DTS.....	169
Tabla 23: Masa de los óxidos depositados vía DTS.....	171
Tabla 24: Resumen de la ubicación de los picos del Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> vía DTS.....	172
Tabla 25: Reactivos químicos para la síntesis de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> vía electrodeposición catódica .....	173
Tabla 26: Masa del depósito del electrodo de Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> obtenido a través de EDC .....	176
Tabla 27: Reactivos químicos para la síntesis de óxido de rutenio vía EDC.....	178
Tabla 28: Resultados experimentales de la síntesis de óxido de rutenio vía EDC .....	180
Tabla 29: Reactivos químicos para la síntesis de óxido de rutenio vía VCL .....	182
Tabla 30: Resumen de pesos obtenidos en la síntesis del electrodo Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – RuO <sub>2</sub> .....	186
Tabla 31: Instrumentales y materiales para la caracterización electroquímica de los electrodos. ....	188
Tabla 32: Configuración de la célula electroquímica para la caracterización de los electrodos.....	189
Tabla 33: Condiciones experimentales de la VC para la caracterización de la serie Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	191
Tabla 34: Condiciones experimentales de la VC para la caracterización de la serie Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - EDC.....	191
Tabla 35: Condiciones experimentales de la VC para la caracterización del electrodo Ti/ RuO <sub>2</sub> .....	192
Tabla 36: Condiciones experimentales de la VC para la caracterización de la serie Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – RuO <sub>2</sub> .....	192
Tabla 37: Potenciales de los picos catódicos y distancia entre los picos en VCL para los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> ..	194
Tabla 38: Potenciales de inicio y longitud de los picos anódicos en el VC para la serie Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	194
Tabla 39: Carga voltamétrica de los electrodos Ti/Pt/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	194
Tabla 40: Resumen de la ubicación de los picos del electrodo de Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> preparado vía EDC .....	195
Tabla 41: Carga voltamétrica del electrodo de Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> preparado vía EDC .....	196
Tabla 42: Resumen de la ubicación de los picos del óxido de rutenio preparado vía EDC.....	196
Tabla 43: Resumen de la ubicación de los picos del electrodo Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – RuO <sub>2</sub> .....	198
Tabla 44: Resumen de la ubicación de los picos del electrodo Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – RuO <sub>2</sub> .....	198
Tabla 45: Resumen de la ubicación de los picos en los VC de los diez electrodos obtenidos.....	199
Tabla 46: Resumen de la ubicación de los picos B y H en los VC.....	200
Tabla 47: Potenciales y densidades de corriente de los picos B y H para los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	202
Tabla 48: Resumen de la ubicación de los picos C y G en los VC.....	208
Tabla 49: Parámetros de los picos C y G de los electrodos los electrodos Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – RuO <sub>2</sub> .....	211
Tabla 50: Resumen de la ubicación de los picos D y E en los VC .....	215
Tabla 51: Comparación del potencial de los picos de los electrodos Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -EDC y Co/ Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	217
Tabla 52: Potenciales y densidades de corriente de los picos III y IV para los electrodos Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	218
Tabla 53: Resumen del potencial de evolución del O <sub>2</sub> hallados experimentalmente .....	222

Tabla 54: Resumen de las cargas anódicas y catódicas halladas experimentalmente .....	224
Tabla 55: Carga voltamétrica anódica faradaica y no-faradaica de los electrodos.....	227
Tabla 56: Carga y Capacitancia anódica y faradaica de los picos del VCL para la serie $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	228
Tabla 57: Límites de los tres sectores escogidos para la medición de la Cdc para la serie $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	233
Tabla 58: Límites de los tres sectores escogidos para la medición de.....	233
Tabla 59: Límites de los tres sectores escogidos para la medición de.....	234
Tabla 60: Límites de los tres sectores escogidos para la medición de.....	234
Tabla 61: Capacitancia de la doble capa en cada sector para los electrodos de $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	247
Tabla 62: Capacitancia y factor de rugosidad para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	248
Tabla 63: Capacitancia específica de la doble capa en cada sector para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	248
Tabla 64: Densidad de Portadores de Carga y $E_{bp}$ para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	249
Tabla 65: Capacitancia de la doble capa en cada sector para el electrodo $Ti/Co_3O_4$ preparadas vía EDC.....	253
Tabla 66: Capacitancias y factor de rugosidad para el electrodo de $Ti/Co_3O_4$ preparadas vía EDC.....	253
Tabla 67: Densidad de portadores de carga y $E_{bp}$ para el electrodo de $Ti/Co_3O_4$ preparado vía EDC .....	254
Tabla 68: Capacitancia de la doble capa en cada sector para el electrodo de $Ti/RuO_2$ .....	257
Tabla 69: Capacitancias y Factor de Rugosidad para el electrodo $Ti/RuO_2$ preparado vía EDC.....	258
Tabla 70: Densidad de Portadores de Carga y Potencial de banda plana para el electrodo $RuO_2$ .....	259
Tabla 71: Capacitancia en cada sector para el electrodo $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ con 3 horas de calcinación.....	261
Tabla 72: Capacitancia y factor de rugosidad para el electrodo $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ con 3 horas de calcinación .....	261
Tabla 73: Densidad de Portadores de Carga y $E_{bp}$ para el electrodo $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ con 3 horas de calcinación .....	262
Tabla 74: Capacitancia en cada sector para el electrodo $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ con 12 horas de calcinación.....	265
Tabla 75: Capacitancia y Factor de Rugosidad para el electrodo $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ con 12 horas de calcinación.....	265
Tabla 76: Densidad de Portadores de Carga y $E_{bp}$ para el electrodo $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ con 12 horas de calcinación ..	266
Tabla 77: Resumen de las capacitancias y factores de rugosidad hallados experimentalmente .....	266
Tabla 78: Valores del factor de rugosidad para la espinela de cobalto reportados en la bibliografía .....	268
Tabla 79: Valores del factor de rugosidad para la espinela de cobalto reportados en la bibliografía .....	272
Tabla 80: Resumen de los valores del potencial de banda plana hallados experimentalmente .....	274
Tabla 81: Resumen de los valores de la densidad de portadores de carga .....	277
Tabla 82: Condiciones experimentales del barrido potencioestático en los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	281
Tabla 83: Condiciones experimentales del barrido potencioestático en los electrodos $Ti/Co_3O_4$ y $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ preparado vía EDC.....	281
Tabla 84: Parámetros cinéticos obtenidos para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	283
Tabla 85: Parámetros cinéticos obtenidos para los electrodos $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ .....	285
Tabla 86: Valores experimentales obtenidos de la pendiente de tafel .....	289
Tabla 87: Pendientes de tafel reportadas para la espinela de cobalto.....	290
Tabla 88: Valores experimentales obtenidos de los parámetros cinéticos para la evolución de $O_2$ .....	293
Tabla 89: Parámetros cinéticos de los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ cuando se minimizan los factores geométricos.....	297
Tabla 90: Condiciones experimentales para el barrido por pasos de los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ , $Ti/Co_3O_4$ -EDC....	300
Tabla 91: Molaridad de $KNO_3$ agregada para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	300
Tabla 92: Orden de reacción de los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	307
Tabla 93: Resumen de los órdenes de reacción obtenidos experimentalmente.....	309
Tabla 94: Órdenes de reacción reportadas para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ <sup>[116,119]</sup> .....	311
Tabla 95: Resumen del Tiempo de vida útil para todos los electrodos .....	315
Tabla 96: Pérdida de masa de los electrodos durante las pruebas rápidas del tiempo de vida útil.....	315
Tabla 97: Ángulos de difracción de $Co_3O_4$ .....	320
Tabla 98: Resumen de los resultados obtenidos .....	329

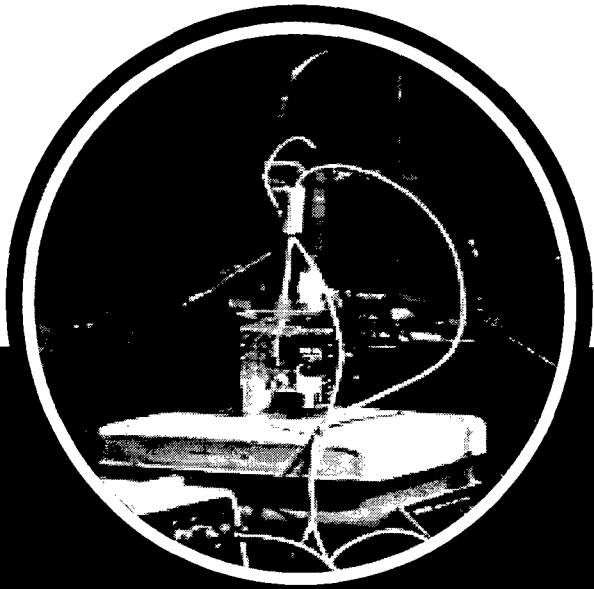
## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Esquema general del método de descomposición térmica de sales.....	52
Gráfico 2: Curva voltamétrica a 10 mv/s en 0.9M KOH.....	55
Gráfico 3: EECL para las configuraciones alto y bajo spin del $Mn_3O_4$ .....	66
Gráfico 4: Niveles de energía de un metal. ....	72
Gráfico 5: Crecimiento de la capa de pasivación de $TiO_2$ . ....	79
Gráfico 6: Celda unitaria del $Co_3O_4$ .....	89
Gráfico 7: Cubos interiores de la celda unitaria del $Co_3O_4$ .....	89
Gráfico 8: Esquema ideal del $Co_3O_4$ (1 1 0) con terminación de su estructura tipo A <sup>[51]</sup> .....	91
Gráfico 9: Facilidad de conversión entre las estructuras del $CoO$ y $Co_3O_4$ .....	94
Gráfico 10: Curva Voltamétrica a $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en solución $H_2SO_4$ 0.5 M de $RuO_2$ <sup>[10]</sup> .....	114
Gráfico 11: Ventana del Software Autolab 4.9. ....	115
Gráfico 12: Equipo mínimo necesario en una voltametría cíclica.....	116
Gráfico 13: Instrumental de vidrio usado en voltametría cíclica:.....	117
Gráfico 14: Clásica curva voltamétrica de un electrodo de platino policristalino en medio básico. ....	118
Gráfico 15: Evaluacion de la actividad electrocatalítica en función de $J_0$ . ....	120
Gráfico 16: Zonas del sobrepotencial para reacciones anódicas y catiónicas. ....	122
Gráfico 17: Portadores de carga mayoritarios para electrodos tipo n y p.....	123
Gráfico 18: Curvas de polarización en regiones de alta Polarización. ....	125
Gráfico 19: Determinación de la corriente de intercambio.....	128
Gráfico 20: Pasivación del sustrato de un ánodo de titanio .....	131
Gráfico 21: Ataque del sustrato.....	132
Gráfico 22: Consumo de la capa activa. a) Capa desgastada/atacada; b) Electrodo nuevo .....	132
Gráfico 23: Formación de depósitos sobre los electrodos .....	136
Gráfico 24: Potencial Vs Tiempo. ....	137
Gráfico 25: Voltagramas en la región de la doble capa a varias velocidades de barrido.....	140
Gráfico 26: Diagrama esquemático de los niveles de energía.....	142
Gráfico 27: Curvado de las bandas de energía para: .....	143
Gráfico 28: Soporte de titanio. ....	151
Gráfico 29: Voltagrama Cíclico obtenido del electrodo de Platino policristalino. ....	154
Gráfico 30: Desarrollo de la película de $Co_3O_4$ depositado sobre cobalto metálico vía VC.....	159
Gráfico 31: Electrodos de $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ obtenidos vía DTS.....	171
Gráfico 32: Perfil Voltamétrico de la espinela de cobalto preparada vía DTS. ....	172
Gráfico 33: Disposición del equipo usado en la preparación del electrodo $Ti/Co_3O_4$ por EDC.....	174
Gráfico 34: Voltagramas cíclicos en $NaOH$ 0.5M a $20\text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ del $Ti/Co_3O_4$ preparado EDC. ....	175
Gráfico 35: Electrodo de $Co_3O_4$ preparado vía EDC.....	177
Gráfico 36: Fotografía del electrodo de $RuO_2$ preparado vía EDC .....	180
Gráfico 37: Voltagrama cíclico en $H_2SO_4$ 0.5M a $20\text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ del electrodo $Ti/RuO_2$ preparado via EDC.....	181
Gráfico 38: Síntesis del electrodo $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ por EDC .....	184
Gráfico 39: Fotografías de los electrodos de $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ obtenidos por EDC .....	185
Gráfico 40: Voltagramas cíclicos en $NaOH$ 0.5M a $20\text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ del $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ preparados vía EDC .....	186
Gráfico 41: Voltagrama cíclico obtenido del electrodo de Platino policristalino .....	189
Gráfico 42: Voltagramas cíclicos en $NaOH$ 0.5M a $20\text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ del $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ preparados vía DTS.....	193
Gráfico 43: Voltagrama cíclico en $NaOH$ 0.5M a $20\text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ del $Ti/Co_3O_4$ preparado vía EDC.....	195
Gráfico 44: Voltagrama cíclicos en $H_2SO_4$ 0.5M a $20\text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ del $RuO_2$ preparado vía EDC.....	196
Gráfico 45: Voltagrama cíclico en $NaOH$ 0.5M a $20\text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$ del $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ preparados vía EDC .....	197
Gráfico 46: Variación del pico B de los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	204
Gráfico 47: Variación del área del pico B de los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	204
Gráfico 48: Variación del pico H de los electrodos $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ .....	204
Gráfico 49: Variación de la longitud del Pico B para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	205
Gráfico 50: Potencial de inicio del Pico B para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	206
Gráfico 51: Distancia entre el pico B y pico C para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	206
Gráfico 52: Variación de los pico C y G de los electrodos $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ a) Pico C, b) Pico G .....	211
Gráfico 53: Variación del pico C de los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	212



Gráfico 54: Variación del área del pico C de los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	213
Gráfico 55: Potencial de inicio del Pico C para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	213
Gráfico 56: Longitud del Pico C para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	214
Gráfico 57: Distancia en mv al pico D para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	214
Gráfico 58: Variación de las alturas del pico D de los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	219
Gráfico 59: Altura del Pico D para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	219
Gráfico 60: Variación de la longitud en el pico D los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	220
Gráfico 61: Potencial de inicio del Pico D para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	220
Gráfico 62: Variación del pico E en los electrodos de $Ti/Co_3O_4-RuO_2$ .....	221
Gráfico 63: Variación del potencial de inicio de la evolución de $O_2$ en los electrodos depositados por electrodeposición .....	222
Gráfico 64: Variación del potencial de inicio de la evolución de $O_2$ en los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	223
Gráfico 65: Potenciales de inicio de la evolución de $O_2$ para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	223
Gráfico 66: Carga Voltamétrica Total de los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	225
Gráfico 67: Carga Voltamétrica Total de los electrodos $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ .....	226
Gráfico 68: Capacitancias del pico B para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	229
Gráfico 69: Capacitancias del pico C para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	230
Gráfico 70: Capacitancias del pico D para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	231
Gráfico 71: VC en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/Co_3O_4$ a diferentes velocidades .....	235
Gráfico 72: VC en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/Cu_{0.2}Co_{2.8}O_4$ a diferentes velocidades.....	236
Gráfico 73: VC en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/Cu_{0.5}Co_{2.5}O_4$ a diferentes velocidades.....	237
Gráfico 74: VCL en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/Cu_{0.8}Co_{2.2}O_4$ a diferentes velocidades .....	238
Gráfico 75: VC en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/Cu_{1.0}Co_{2.0}O_4$ a diferentes velocidades.....	239
Gráfico 76: VC en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/Cu_{1.5}Co_{2.5}O_4$ a diferentes velocidades.....	240
Gráfico 77: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/Co_3O_4$ .....	241
Gráfico 78: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/Cu_{0.2}Co_{2.8}O_4$ .....	242
Gráfico 79: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/Cu_{0.5}Co_{2.5}O_4$ .....	243
Gráfico 80: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/Cu_{0.8}Co_{2.2}O_4$ .....	244
Gráfico 81: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/Cu_{1.0}Co_{2.0}O_4$ .....	245
Gráfico 82: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/Cu_{1.5}Co_{2.5}O_4$ .....	246
Gráfico 83: Gráficas de Mott-Schottky para los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ .....	250
Gráfico 84: VC en los sectores de ciclado para el electrodo de $Ti/Co_3O_4$ via EDC a diferentes velocidades .....	251
Gráfico 85: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo de $Ti/Co_3O_4$ vía EDC.....	252
Gráfico 86: Gráficas de Mott-Schottky para el electrodo de $Ti/Co_3O_4$ preparado vía EDC.....	254
Gráfico 87: VCL en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/RuO_2$ a diferentes velocidades .....	255
Gráfico 88: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo de $Ti/RuO_2$ .....	256
Gráfico 89: Zona de ciclado para la determinación de la capacitancia específica del óxido de rutenio.....	258
Gráfico 90: Gráficas de Mott-Schottky para el electrodo $Ti/RuO_2$ .....	258
Gráfico 91: VCL en los sectores de ciclado para el electrodo de $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$ con 3 horas de calcinación a diferentes velocidades. ....	259
Gráfico 92: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/C_3O_4 - RuO_2$ con 3 horas de calcinación.....	260
Gráfico 93: Gráficas de Mott-Schottky para el electrodo $Ti/C_3O_4 - RuO_2$ con 3 horas de calcinación.....	262
Gráfico 94: VCL en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/C_3O_4 - RuO_2$ con 12 horas de calcinación a diferentes velocidades.....	263
Gráfico 95: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo $Ti/C_3O_4 - RuO_2$ con 12 horas de calcinación.....	264

Gráfico 96: Gráficas de Mott-Schottky para el electrodo Ti/C <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – RuO <sub>2</sub> con 12 horas de calcinación.....	265
Gráfico 97: Factor de rugosidad normalizado en el electrodo Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	269
Gráfico 98: Potencial de banda plana para los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	275
Gráfico 99: Relación entre las variaciones del Fr y del Ebp para el electrodo Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	276
Gráfico 100: Densidad de portadores de carga el electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	278
Gráfico 101: Barrido potencioestático en la zona tafeliana de los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	281
Gráfico 102: Identificación de la zona de tafel de los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	282
Gráfico 103: Barrido potencioestático en la zona tafeliana del electrodo Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> preparado vía EDC.....	284
Gráfico 104: Identificación de la zona de tafel del electrodo Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> preparado vía EDC.....	284
Gráfico 105: Líneas de tafel para el electrodo Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> preparado vía EDC.....	284
Gráfico 106: Barrido potencioestático en la zona tafeliana de los electrodos Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – RuO <sub>2</sub> preparado vía EDC....	285
Gráfico 107: Identificación de la zona de tafel del electrodo Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> preparado vía EDC.....	286
Gráfico 108: Líneas de tafel individuales para los electrodos Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – RuO <sub>2</sub> .....	286
Gráfico 109: Líneas de tafel para los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	287
Gráfico 110: Líneas de tafel para los electrodos Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -RuO <sub>2</sub> .....	288
Gráfico 111: Pendientes de tafel para los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	291
Gráfico 112: Logaritmo de la densidad de corriente de intercambio para la serie Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	294
Gráfico 113: Variación de a <sub>c</sub> respecto al dopaje en los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	295
Gráfico 114: Variación de a <sub>c</sub> de los electrodos preparados vía EDC.....	296
Gráfico 115: Variación de a <sub>c</sub> minimizando los factores geométricos para la serie Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	298
Gráfico 116: Cronoamperograma para la determinación del orden de reacción en los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> para NaOH = 0.2M.....	301
Gráfico 117: Cronoamperograma para la determinación del orden de reacción en los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> para NaOH = 0.4M.....	302
Gráfico 118: Cronoamperograma para la determinación del orden de reacción en los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> para NaOH = 0.6M.....	303
Gráfico 119: Cronoamperograma para la determinación del orden de reacción en los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> para NaOH = 1.0M.....	304
Gráfico 120: Gráficas Log J Vs Log C para los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	306
Gráfico 121: Cronoamperograma del electrodo Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> preparado vía EDC.....	307
Gráfico 122: Gráficas Log J Vs Log C para el electrodo Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> preparado vía EDC.....	308
Gráfico 123: Orden de reacción de los electrodos Ti/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	309
Gráfico 124: Desarrollo de la prueba de estabilidad.....	312
Gráfico 125: Curvas de tiempo de vida para los electrodos Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> .....	313
Gráfico 126: Curvas de tiempo de vida para los electrodos preparados vía EDC.....	314
Gráfico 127: Curvas de vida representativas indicando la masa perdida.....	316
Gráfico 128: Difractograma del electrodo de Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> via DTS y patrones de difracción de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y de Ti.....	320
Gráfico 129: Difractograma del electrodo de Ti/CuXCo3-XO4 y patrones de difracción del Cu, Ti y Co3O4.....	321
Gráfico 130: Fotografía SEM del electrodo de Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	322
Gráfico 131: Fotografías SEM de los electrodos de Ti/Pt/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> preparados via EDC.....	322
Gráfico 132: Fotografías SEM de los electrodos de Ti/Pt/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> preparados via DTS con un aumento de x2000.....	323
Gráfico 133: Fotografías SEM del electrodo de Ti/RuO <sub>2</sub> preparados vía EDC.....	324
Gráfico 134: Fotografías SEM de los electrodos de Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - RuO <sub>2</sub> preparados vía EDC.....	326
Gráfico 135: Comportamiento de los electrodos de Ti/Pt/CuXCo3-XO4.....	330
Gráfico 136: Comportamiento de los electrodos preparados vía EDC.....	334



PARTE

01

ARCO CONCEPTUAL

## CAPÍTULO I

---

# ÓXIDOS Y ELECTROQUÍMICA

- 1.1 INTRODUCCIÓN 17**
- 1.2 BREVE REVISIÓN DE LOS ÓXIDOS 18**
  - 1.2.1 *Definición y panorama 18*
  - 1.2.2 *Clasificación de los óxidos 20*
    - 1.2.2.1 Por el número de elementos asociados 20**
    - 1.2.2.2 Por la naturaleza de los elementos asociados 20**
    - 1.2.2.3 Por la naturaleza del enlace 21**
    - 1.2.2.4 Por sus propiedades ácido-base 22**
    - 1.2.2.5 Por su estequiometría 22**
    - 1.2.2.6 Por el tipo de defecto cristalográfico 24**
- 1.3 SOLUBILIDAD DE LOS ÓXIDOS 28**
- 1.4 CONDUCTIVIDAD DE LOS ÓXIDOS 29**
  - 1.4.1 *Semiconductores intrínsecos o puros 30*
  - 1.4.2 *Semiconductores extrínsecos o dopados 31*
    - 1.4.2.1 Semiconductores tipo-p 31**
    - 1.4.2.2 Semiconductores tipo-n 31**

## 1.1 INTRODUCCIÓN

El empleo de los óxidos en la electroquímica se remonta a muchos años atrás. Fueron usados inicialmente debido a que resultaron ser materiales muy convenientes para ciertas aplicaciones. El más antiguo de ellos es muy probablemente el dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) que fue empleado como cátodo en la pila de Leclanche en 1866 <sup>[1]</sup>, a nivel industrial ya desde 1870 el óxido de hierro llamado magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) era usado como ánodo en algunos procesos industriales. Otro óxido usado habitualmente desde hace más de 50 años, es el dióxido de plomo,  $\text{PbO}_2$ , empleado como ánodo en procesos electrorrgánicos para la oxidación de moléculas orgánicas<sup>[2]</sup>. Sin embargo, ninguna de estas aplicaciones estimuló el estudio de sus propiedades superficiales ya que su desempeño no se relacionó nunca con su química superficial.

Fue en la década de los sesenta que los óxidos alcanzaron un papel central tanto en el ámbito de la electroquímica como en el científico e industrial. El descubrimiento del excepcional desempeño de los ánodos activados por óxidos de los metales del grupo del Pt, provocó que estos fueran usados ampliamente en la industria electroquímica<sup>[3]</sup>, primero en la industria del cloro –álcali <sup>[4]</sup>, <sup>[5]</sup> para luego diversificarse en muchas otras tecnologías electroquímicas <sup>[4]</sup>. En solo 50 años los óxidos pasaron de ser usados solo como un agregado para activar un electrodo a convertirse en el electrodo en sí mismo, recibiendo el nombre de Óxido Electrodo <sup>[3]</sup>. En la actualidad los óxidos son usados en un amplio rango de reacciones electrocatalíticas tales como evolución y reducción de gases, electrosíntesis orgánica, entre muchas otras aplicaciones.

## 1.2 REVISIÓN DE LOS ÓXIDOS

### 1.2.1 Definición y panorama

Los óxidos son los compuestos químicos más abundantes en la naturaleza, dado que su número y variedad no es comparable con ninguna otra familia química, ya que eventualmente todos los elementos de la tabla periódica, excepto algunos gases nobles, forman compuestos con el oxígeno en sus diversos estados de oxidación, dando origen a compuestos tales como peróxidos ( $O_2^{2-}$ ), superóxidos ( $O^{1-}$ ) y los óxidos ( $O^{2-}$ ) propiamente dichos.

Es tal su abundancia en la naturaleza que la mayor parte de la corteza terrestre está formada por agregados de óxidos, llamados óxidos minerales, esto ha llevado a considerar que los óxidos son para la mayoría de los elementos, su estado natural y la extracción de los metales que hacemos a partir de ellos son solo una transformación temporal, pues inexorablemente estos terminarán de regreso a su forma de óxidos.

Esta abundancia, se atribuye a dos factores, la elevada electronegatividad del oxígeno, que conlleva alta reactividad y al hecho de ser el oxígeno el elemento más abundante en la tierra. Nótese que el segundo factor por sí solo no garantizaría la abundancia de los óxidos, pues si no fuera por el primer factor, el oxígeno podría haberse quedado mayoritariamente en la atmósfera en forma de gas ( $O_2$ ), como el nitrógeno.

En su definición más simple, los óxidos son moléculas compuestas por oxígeno y uno o varios elementos asociados que pueden adoptar un amplio número de estructuras geométricas y configuraciones electrónicas. Y es la relación entre su estructura y las propiedades físicas y químicas con su desempeño en las aplicaciones, la que ha atraído la atención de un sinnúmero de investigadores a lo largo de varias décadas<sup>[6]</sup>.

Una gran variedad de óxidos juegan un importante rol en muchas áreas de la química, física, ciencia de los materiales y la industria. Entre sus aplicaciones tecnológicas más importantes se encuentran la fabricación de circuitos microelectrónicos, sensores, aparatos piezoeléctricos, pilas de combustibles, catalizadores, electrocatalizadores, cubrimiento para la pasivación de superficies frente a la corrosión, en cerámicos, en aparatos magnéticos y

ópticos, etc. [4]. Por ejemplo, los óxidos de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  son empleados en el almacenamiento y transmisión de datos, óxidos ferroeléctricos y dieléctricos como  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  con estructura de perovskita son extensamente usados en aparatos electrónicos [5]. En la Tabla 1 se listan algunos óxidos, sus propiedades y sus aplicaciones:

Tabla 1: Propiedades y aplicaciones de los materiales óxidos [5]

Óxidos	Propiedad	Aplicaciones
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Dureza	Abrasivo
$\text{TiO}_2$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Catalizador	Purificación de aire y agua
$\text{M}^\circ/\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{M}^\circ = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$ y $\text{Pd}$ ) $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}$ y $\text{Ru}$ )	Catalizador redox	Catalizador de tres vías para el escape de los automóviles
$\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ y $\text{W}$ )	Fotocatalíticos	Oxidación de materia Orgánica
$\text{TiO}_2$ , $\text{ZnO}$	Absorbente de luz UV-Visible	Fotocatalizador, protector solar y pintura
$\text{MTi}/\text{ZrO}_3$ ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ y $\text{Pb}$ ); $\text{PZT}$	Dieléctrico	Sensor, MEMS
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{MFe}_2\text{O}_4$	Superparamagnético	Detección y remediación de cáncer, sensores y equipos de almacenamiento
$\text{TiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{MAl}_2\text{O}_4$ , $\text{MCr}_2\text{O}_4$ ( $\text{M} =$ iones de metal de transición) $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ) $\text{M}/\text{ZrO}_2$	Colores	Pigmentos cerámicos
$\text{Eu}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3$ (rojo), $\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Tb}^{3+}/\text{Ba}$ -hexaluminato	Luminiscente	Fosforescente, Tubos para la imagen del TV a color
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , ZTA, mullita, cordierita, tialita	Refractario	Cerámicos templados
$\text{MgO}$ , $\text{CaO}$ y $\text{ZnO}$	Adsorbente	Defluorización y DQO de efluentes de las plantas de papel
$\text{YSZ} = \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ $\text{Ni}/\text{YSZ}$ , $\text{La}(\text{Sr})\text{MO}_3$ , $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}$	Electrolito, ánodo, Cátodo	Materiales para fuel cell de óxidos sólidos

## 1.2.2 Clasificación de los óxidos

Dada la abundante diversidad de los óxidos, estos se pueden clasificar de diversas formas:

### 1.2.2.1 Por el número de elementos asociados

Aunque teóricamente, el número de elementos asociados del oxígeno en una molécula de óxido podría ser ilimitado, en la práctica estos restringen como mucho a 2 y en menor cantidad a 3, y es así que la mayoría de los óxidos son binarios ( $\text{SmO}_2$ ) con un acompañante, ternarios ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) con dos y cuaternarios ( $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$ ) con tres.

Los óxidos ternarios o cuaternarios muchas veces son el resultado del dopaje o sustitución intencionado de óxidos binarios y ternarios respectivamente, aunque también se les encuentra de forma natural.

### 1.2.2.2 Por la naturaleza de los elementos asociados

Los elementos de la tabla periódica se clasifican en dos grandes grupos: Metálicos y No metálicos, por lo cual, la clasificación natural y ampliamente usada de los óxidos binarios suele ser el de Óxidos metálicos y Óxidos no metálico, esta división funciona bastante bien, excepto por la región de frontera que los divide. Estos elementos han sido llamados semimetales o metaloides, pero existe cierta ambigüedad respecto a los elementos que los constituyen y más aún si tal grupo realmente existe o debe considerarse, dado que en las recomendaciones para la nomenclatura de la química inorgánica de la IUPAC [7], no los menciona, además en la bibliografía no existen los términos Óxidos semimetálicos u Óxidos Metaloides. Consideramos que existen suficiente fundamento químico como físico para considerarlos como un tercer grupo y en esta tesis consideraremos como elementos semimetálicos al Boro (B), Silicio (Si), Germanio (Ge), Arsénico (As), Antimonio (Sb), Teluro (Te) y Polonio (Po).



### 1.2.2.3 Por la naturaleza del enlace

Los óxidos pueden clasificarse de acuerdo al tipo de enlace que forman y estos a su vez dependen (en el caso particular de los óxidos) de la electronegatividad del elemento acompañante al oxígeno. En general suelen clasificárseles como Óxidos esencialmente iónicos o simplemente óxidos iónicos, cuando se trata de elementos altamente electropositivos y aplicándose generalmente a los óxidos de los elementos alcalinos, alcalinos térreos y del aluminio. Óxidos covalente puros o completamente covalentes, en el caso de elementos altamente electronegativos, esta condición extrema es cierta para los óxidos de los no metales, donde la mayor parte de ellos existen como moléculas de óxido covalentes sencillas en estado gaseoso, y en estado sólido como moléculas discretas unidas por fuerzas intermoleculares, que reciben el nombre de cristales moleculares a excepción de los óxidos de yodo (I), selenio (Se) y fósforo (P), que además presentan formas poliméricas. Sin embargo existen numerosos óxidos con elementos de electronegatividad intermedia cuyo carácter iónico y covalente no puede ser pasada por alto. Se dividen en dos grupos:

- Elementos de transición: Los elementos del grupo 3 al 12.
- Elementos de post transición, aquellos elementos metálicos y semimetálicos situados entre los grupos 13 al 16. Y se aluden a ellos simplemente como óxidos metálicos, sin ninguna referencia a los términos covalente o iónico.

Algunas propiedades de los óxidos de los metales de transición se pueden explicar de manera más natural por el modelo iónico, además del tratamiento teórico de los defectos en la red cristalina, sin embargo para la mayoría de las propiedades se emplea la teoría de bandas que considera el carácter covalente del enlace.

El enlace de los óxidos de los elementos de post transición (con excepción del aluminio) a diferencia de los de transición, no suele aplicarse el modelo iónico para explicar la mayoría de sus propiedades, dado que una gran cantidad de evidencia física y química sugiere que su carácter iónico es considerablemente menor al de los alcalinos térreos<sup>[8]</sup>.

#### **1.2.2.4 Por sus propiedades ácido-base**

Cuando se les cataloga por sus propiedades ácido-base, los óxidos pueden ser Óxidos Ácidos, Básicos, Anfóteros y Neutros.

Todos los óxidos de los metales alcalinos y alcalinos térreos son básicos, a excepción del óxido de berilio que es anfótero, aumentando su carácter básico a medida que se baja en el grupo.

Los óxidos de los metales de transición varían su carácter ácido-base de acuerdo a sus estados de oxidación, dado que la basicidad de los cationes disminuye rápidamente con la carga. Los Óxidos de transición, de estados de oxidación I y II son todos básicos a excepción del ZnO, CdO y HgO que son anfóteros. Los de estados de oxidación III dependen del grupo a considerar, los de los grupos 4, 5 y 6 son básicos, anfóteros los de los grupos 7, 8 y 9 y ácidos los de los grupos 10, 11 y 12. Los óxidos de estado de oxidación IV se dividen en anfóteros y ácidos, los primeros para los elementos de los grupos 4 y 5 y los segundos para los grupos desde el 6 al 10, la única excepción la constituye el dióxido de manganeso que se clasifica como neutro. Finalmente la totalidad de los óxidos de estados de oxidación V, VI, VII y VIII son ácidos<sup>[9]</sup>.

Los óxidos de los semimetales y de post-transición son anfóteros a excepción del trióxido de talio y los óxidos de bismuto que son básicos. Los óxidos covalentes de los no metales son ácidos excepto el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno (II) y (IV) que son neutros. En general, su carácter ácido disminuye a medida que se desciende en el grupo.

#### **1.2.2.5 Por su estequiometría**

Esta clasificación solo es aplicable cuando los óxidos se hallan en estado sólido, particularmente en estado cristalino.

##### **1.2.2.5.1 Óxidos Estequiométricos**

Por estequiometría, se entiende que la fórmula química corresponde a un estado de oxidación formal bien definido. Es así que los óxidos estequiométricos, son aquellos óxidos que cumplen con la ley de proporciones definidas de Proust.

En este tipo de óxidos los elementos que los constituyen mantienen proporciones simples, enteras y constantes que coinciden con un múltiplo de su estado de oxidación formal.

Los óxidos de los No metales son todos estequiométricos, no así, los óxidos de los semimetales, metales de transición y de post transición. Esto se debe a que los óxidos de los no metales son completamente covalentes y la fuerza de enlace, producto del solapamiento de orbitales, es tan intensa que romperlos requiere tal energía, que bajo condiciones normales, no muestran rangos de composición.

#### **1.2.2.5.2 Óxidos No estequiométricos**

Son aquellos óxidos que violan la ley de proporciones definidas de Proust. De forma que estos óxidos pueden contener un exceso o un déficit en sus átomos respecto a su proporción estequiométrica ideal. Esta situación se origina por el hecho natural que en la práctica los sólidos cristalinos no son perfectamente cristalinos, en el sentido que la estructura ideal altamente ordenada que los define no puede ser siempre alcanzada, presentando defectos o imperfecciones en sus retículas, de hecho, esto en los óxidos metálicos es un fenómeno bastante común. Aquellas imperfecciones pueden presentarse de forma natural como consecuencia de sus procesos de síntesis o porque han sido manipuladas externamente para generar su no estequiometría. Es posible distinguir entre tres tipos de óxidos no estequiométricos:

##### *a. Óxidos no estequiométricos simples o puros*

Se dice de aquellos óxidos que contienen un solo metal y este se encuentra en un solo estado de oxidación de fórmula general,  $M_xO_y$  con  $a \leq x \leq b$  o  $c \leq y \leq d$ , donde a, b, c y d son números generalmente decimales que no se corresponden exactamente con un múltiplo entero de la valencia del metal y cuya magnitud varía con la temperatura.

Por ejemplo:  $UO_x$  con  $1.65 \leq x \leq 2.25$ ,  $TiO_x$  con  $0.65 \leq x \leq 1.25$ ,  $Co_xO$  con  $0.988 \leq x \leq 1$  y el teórico FeO que a 600 °C varía entre  $Fe_{0.93}O$  y  $Fe_{0.94}O$  y a 1000 °C varía entre  $Fe_{0.87}O$  y  $Fe_{0.96}$ .

b. *Óxidos no estequiométricos de valencia mixta:*

Este tipo de óxidos no estequiométricos contiene un mismo metal pero en diferentes estados de oxidación simultáneamente. Los ejemplos más representativos de este tipo de óxidos son la magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y la espinela de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

c. *Óxidos no estequiométricos complejos:*

Son aquellos óxidos cuya unidad estructural está formada por dos o más tipos de metales como por ejemplo:  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ , etc.

### 1.2.2.6 Por el tipo de defecto cristalográfico

Los defectos más simples que se puedan imaginar en un cristal son los llamados defectos puntuales cristalográficos, en los cuales, el defecto ocupa un sitio de dimensión similar al de un átomo simple. Y es en base a esta suposición, que se efectúa el tratamiento teórico de los defectos en los cristales, de forma que los defectos o imperfecciones más comunes en los óxidos son: Átomos vacantes, átomos intersticiales e impurezas. El primero, los átomos vacantes, produce deficiencia del metal o del oxígeno pues uno de ellos o ambos no están presentes en los lugares donde se supone debería estar, en condiciones estequiométricas, mientras que el segundo, los átomos intersticiales, llevan a un exceso del metal y/u oxígeno, pues estos átomos están presentes en lugares en el que normalmente no hay átomos. Las impurezas son átomos extraños al compuesto que ocupan ya sea los sitios donde deberían estar el metal u oxígeno en la estructura cristalina, por lo que normalmente son conocidos como defectos por sustitución o como átomos intersticiales dentro de la red cristalina. Se sabe además, que la cantidad de defectos aumenta con la temperatura, esto se debe, a que un aumento en la temperatura, produce un aumento en la entropía, ocasionando migraciones de los átomos desde sus posiciones ideales en la red cristalina<sup>[10]</sup>. En cualquiera de los casos, la electroneutralidad del sólido se alteraría si la carga originada no fuera compensada. Esta compensación de carga se consigue por la vacancia, sustitución, intersticio de átomos o por el cambio en el estado de oxidación del metal. Esta última opción es popular en los óxidos de los metales de transición, aunque en algunos otros átomos como el Estaño (Sn) o Bismuto (Bi) también es importante<sup>[11]</sup>.

Las impurezas son una forma de introducir defectos en los cristales. Se les conoce como intrínsecas si fueron introducidas naturalmente durante su proceso de síntesis y extrínsecas o dopaje si se les ha introducido deliberadamente. El control y manejo apropiado del dopado es la base de la tecnología del estado sólido, pues el dopaje a nivel estructural introduce o bien electrones conductores o una deficiencia de ellos, llamados "huecos". Esta posibilidad de introducción de electrones o huecos en la estructura cristalina de los óxidos es la base de la preparación de óxidos semiconductores.

Un hecho muy importante es que aunque los defectos tienen poca influencia en las propiedades químicas del óxido y en general de los compuestos, pueden afectar crucialmente sus propiedades superficiales y físicas, como las eléctricas, magnéticas, ópticas o mecánicas<sup>[10]</sup>.

Se distinguen dos tipos de óxidos:

#### **1.2.2.6.1 Óxidos tipo-n**

Son aquellos óxidos no estequiométricos con defectos cristalográficos del tipo  $M_{1+x}O$  y  $MO_{1-x}$ , es decir aquellos óxidos que presentan exceso metálico y deficiencia de oxígeno respectivamente. En ellos, cuando se agregan cationes ajenos, de valencia mayores a la de los cationes propios del óxido se produce una disminución ya sea en la concentración de oxígenos vacantes para los óxidos tipo  $MO_{1-x}$  o en la concentración de los iones metálicos intersticiales para el tipo  $M_{1+x}O$  que genera un decrecimiento en su conductividad y en términos catalíticos una menor velocidad de oxidación, e inversamente, cuando se le agregan cationes de menor valencia produce un aumento en la conductividad y la velocidad de oxidación debido al incremento de los correspondientes defectos.

Por otro lado, cuando se agregan aniones ajenos de mayor valencia respecto al oxígeno, este produce un incremento en la concentración ya sea de los oxígenos vacantes para los óxidos tipo  $MO_{1-x}$  o la de los iones metálicos intersticiales para el tipo  $M_{1+x}O$  que genera un incremento en su conductividad y velocidad de oxidación, e inversamente, la adición de aniones de menor valencia, produce una disminución de los defectos correspondientes, en la conductividad y velocidad de oxidación. La Tabla 2, resume lo anterior.

Por ejemplo: El óxido de zinc, ZnO, un semiconductor intrínseco que presenta exceso metálico, cuando es dopado con iones  $\text{Cr}^{3+}$ , cuya valencia es mayor a la del zinc (II), provoca una disminución del número de Zn intersticiales y disminución tanto de su conductividad como de su velocidad de oxidación. En cambio, si es dopado con iones  $\text{Li}^{1+}$ , su conductividad y velocidad de oxidación aumenta debido al aumento de Zn intersticiales.

Aunque en el ejemplo se considera un semiconductor, el principio es válido para todo tipo de óxidos tanto aislantes como conductores metálicos entre los que podemos mencionar los siguientes óxidos que presentan exceso metálico como defecto cristalográfico: BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, CeO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, UO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CdO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>.

#### **1.2.2.6.2 Óxidos tipo-p:**

Son aquellos óxidos no estequiométricos con defectos cristalográficos del tipo  $\text{M}_{1-x}\text{O}$  y  $\text{MO}_{1+x}$ , es decir aquellos óxidos que presentan deficiencia metálica y exceso de oxígeno respectivamente. Se caracterizan porque si se les adiciona cationes de mayor valencia incrementa la concentración de metales vacantes en los  $\text{M}_{1-x}\text{O}$ , o la concentración de oxígenos intersticiales en los  $\text{MO}_{1+x}$ , y su correspondiente aumento en su conductividad y velocidad de oxidación. E inversamente, la adición de cationes de menor valencia disminuye las concentraciones de los correspondientes defectos.

Cuando se le agrega aniones ajenos de mayor valencia respecto al oxígeno, produce una disminución en la concentración ya sea de los metales vacantes para los óxidos tipo  $\text{M}_{1-x}\text{O}$  o la de los oxígenos intersticiales para el tipo  $\text{MO}_{1+x}$  que genera una disminución en su conductividad y velocidad de oxidación, e inversamente, la adición de aniones de menor valencia, produce un aumento de los defectos correspondientes, en la conductividad y velocidad de oxidación. La Tabla 2, resume lo anterior.

Cuando se le agrega aniones ajenos de mayor valencia respecto al oxígeno, produce una disminución en la concentración ya sea de los metales vacantes para los óxidos tipo  $\text{M}_{1-x}\text{O}$  o la de los oxígenos intersticiales para el tipo  $\text{MO}_{1+x}$  que genera una disminución en su conductividad y velocidad de

oxidación; e inversamente, la adición de aniones de menor valencia, produce un aumento de los defectos correspondientes, en la conductividad y velocidad de oxidación. La Tabla 2, resume lo anterior.

Tabla 2: Efecto del dopantes sobre los óxidos no estequiométricos

Óxido	Especie Agregada	Valencia	Defecto	Efecto	Consecuencias	
					Conduc.	Vel. Oxid.
Tipo-n ( $MO_{1-x}$ , $M_{1+x}O$ )	Cación	Mayor al del metal del óxido	$MO_{1-x}$	Disminución de conc. de oxígenos vacantes	Disminuye	Disminuye
			$M_{1+x}O$	Disminución de conc. de los iones metálicos intersticiales	Disminuye	Disminuye
		Menor al del metal del óxido	$MO_{1-x}$	Aumento de conc. de oxígenos vacantes	Aumenta	Aumenta
			$M_{1+x}O$	Aumento de conc. de los iones metálicos intersticiales	Aumenta	Aumenta
	Anión	Mayor al del oxígeno	$MO_{1-x}$	Incremento de conc. de oxígenos vacantes	Aumenta	Aumenta
			$M_{1+x}O$	Incremento de conc. de los iones metálicos intersticiales	Aumenta	Aumenta
		Menor al del oxígeno	$MO_{1-x}$	Disminución de conc. de oxígenos vacantes	Disminuye	Disminuye
			$M_{1+x}O$	Disminución de conc. de los iones metálicos intersticiales	Disminuye	Disminuye
Tipo-p ( $M_{1-x}O$ , $MO_{1+x}$ )	Cación	Mayor al del metal del óxido	$M_{1-x}O$	Aumento de conc. de metales vacantes	Aumenta	Aumenta
			$MO_{1+x}$	Aumento de conc. de oxígenos intersticiales	Aumenta	Aumenta
		Menor al del metal del óxido	$M_{1-x}O$	Disminución de conc. de metales vacantes	Disminuye	Disminuye
			$MO_{1+x}$	Disminución de conc. de oxígenos intersticiales	Disminuye	Disminuye
	Anión	Mayor al del metal del óxido	$M_{1-x}O$	Disminución de conc. de metales vacantes	Disminuye	Disminuye
			$MO_{1+x}$	Disminución de conc. de oxígenos intersticiales	Disminuye	Disminuye
		Menor al del metal del óxido	$M_{1-x}O$	Aumento de conc. de metales vacantes	Aumenta	Aumenta
			$MO_{1+x}$	Aumento de conc. de oxígenos intersticiales	Aumenta	Aumenta

Por ejemplo: Para el óxido aislante FeO que presenta como defecto cristalográfico la vacancia de átomos de hierro, la adición de iones  $\text{Cr}^{3+}$ , de mayor valencia, causa un incremento en la concentración de vacancias de hierro y su correspondiente aumento en su conductividad y velocidad de oxidación.

Entre los óxidos tipo-p que presenta deficiencia metálica o exceso de oxígeno, se encuentran:  $\text{UO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{GeO}$ .

### 1.3 SOLUBILIDAD DE LOS ÓXIDOS

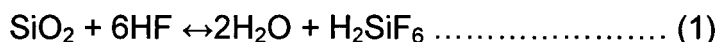
La solubilidad de los óxidos como cualquier otro compuesto, depende de muchos factores externos como la temperatura, el pH, el potencial electroquímico de la solución, etc. Sin embargo, la solubilidad intrínseca de un óxido está determinada por la naturaleza de los átomos que acompañan al oxígeno en la estructura de la molécula como una unidad.

**Óxidos no metálicos:** La mayoría de los óxidos no metálicos son parcialmente solubles en agua a condiciones normales. Sin embargo todos los elementos poseen al menos un óxido no soluble. Dado que los óxidos no metálicos son todos ácidos, el óxido será soluble si su producto de reacción con el agua es un ácido fuerte o muy fuerte, la razón de ello, es que estos óxidos estarían completamente ionizados en iones hidrógeno y oxoaniones que según la ley de chatellier contribuyen a desplazar el equilibrio hacia mayores solubilidades <sup>[12]</sup>. Si los oxácidos producidos son moderadamente ácidos, el óxido puede o no ser soluble, esto porque la cantidad producida de ácidos ionizados que enlaza hidrógeno del agua, puede o no ser suficiente para desplazar el equilibrio. Si el oxácido producido es débilmente ácido, el óxido es usualmente (pero no siempre) insoluble en agua.

**Óxidos Semimetálicos:** Todos son insolubles en agua excepto el trióxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) y el pentóxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) y dada la naturaleza anfotérica de todos los semimetales, estos se disuelven en ácidos y bases fuertes.



Un caso particular es el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), donde el único ácido capaz de disolverlo es el Ácido fluorhídrico, según la reacción:



**Óxidos Metálicos:** Los óxidos de los metales alcalinos excepto el de litio son completamente solubles en agua a tal grado que difícilmente se les puede encontrar como sólidos.

Los óxidos de los alcalinos térreos más el óxido de litio y el trióxido de talio y a excepción del óxido de berilio son parcialmente solubles en agua, por lo que es posible encontrarlos en estado sólido. Los óxidos de los metales de Post transición son todos insolubles en agua pero solubles tanto en ácido como en base, excepto el óxido de berilio soluble solamente en ácidos. La mayoría de los óxidos de transición son insolubles en agua.

#### 1.4 CONDUCTIVIDAD DE LOS ÓXIDOS

La conductividad en los óxidos es diversa, algunos son:

- Aislantes:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc.
- Conductores metálicos:  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PdO}_2$ , etc.
- Semiconductores:  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , etc. <sup>[13]</sup>.
- Superconductores:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.7}\text{Ln}_{0.3}\text{Cu}_2\text{O}_8$ , etc.

Muchos de los compuestos además exhiben transiciones entre estas categorías.

La conductividad eléctrica de los óxidos está relacionada intrínsecamente a su estructura electrónica y puede ser alterada por factores como la presión, temperatura, presencia de impurezas, cristalinidad, etc. <sup>[3]</sup>.

Los óxidos de los no metales, de los alcalinos, alcalinos térreos, trióxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) son todos aislantes. En el caso de los no metales, esto se debe a los enlaces covalentes direccionados y localizados sobre los átomos que impide el desplazamiento de la corriente eléctrica ya sea por medio del flujo de electrones o "huecos" a través del cristal.

La teoría de bandas explica que la naturaleza aislante de los óxidos de los metales alcalinos, alcalinos térreos, trióxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) bajo condiciones normales se debe a la gran diferencia entre su banda de valencia llena (proveniente principalmente de los orbitales 2p del oxígeno) y su banda de conducción vacía (derivadas principalmente de los orbitales superiores del metal) que en promedio alcanzan los 10 eV<sup>[14]</sup>.

La mayoría de los óxidos de los metales de post transición son pocos o nada conductores, sin embargo muchos de ellos pueden alcanzar conductividad metálica cuando son dopados.

Los óxidos de los metales de transición varían en su conductividad de forma tan amplia y los tipos de óxidos posibles de obtener son tan diversos que una clasificación completa resulta muy complicada, sin embargo se sabe que cuando el ion metálico posee una configuración electrónica  $d^0$ , los óxidos tienen bandas de valencia llenas (proveniente principalmente de los orbitales 2p del oxígeno) y bandas de conducción vacías (con orbitales d como contribuyente principal) con un band gap alrededor de 3 a 5 eV que producen óxidos semiconductores o aislantes cuando son puros, pero que adquieren conducción extrínseca del tipo n cuando son dopados o ligeramente reducidos<sup>[6]</sup>. Entre ellos se encuentran  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{HfO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ , etc. Generalmente cuando los orbitales d del ion metálico están parcialmente llenos, los óxidos formados son conductores metálicos como el  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\geq 1250$  °C),  $\text{NbO}$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{ReO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{RhO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{ReO}_3$ , etc.

Un Óxido semiconductor es un elemento material cuya conductividad eléctrica puede considerarse situada entre las de un aislante y la de un conductor, considerados en orden creciente<sup>[15]</sup> y pueden ser de dos tipos:

#### **1.4.1 Semiconductores intrínsecos o puros**

Son aquellos óxidos que no contienen átomos extraños o que poseen una cantidad insignificante de átomos dopantes, de forma que su conductividad intrínseca se deberá a los defectos cristalinos característicos del óxido en sí o a la excitación termal. Por ello, el número de portadores de carga es igual al número de electrones conductores o al número de agujeros, dado que ambos

son iguales  $n = p$  <sup>[15]</sup>. Entre los óxidos semiconductores intrínsecos de los metales de transición se tiene: CdO (tipo n), CuO y ZnO, UO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O (tipo p) <sup>[16]</sup>.

## **1.4.2 Semiconductores extrínsecos o dopados**

Son aquellos óxidos que adquieren o aumentan su conductividad cuando se inducen desviaciones en su composición estequiométrica por la introducción de impurezas, se dice que el óxido está Dopado <sup>[14]</sup>.

Dependiendo del tipo de impureza con el que se dope al semiconductor puro o intrínseco aparecen dos clases de semiconductores:

### **1.4.2.1 Semiconductores tipo-p**

La letra P hace referencia a la carga positiva de los portadores de carga. Son aquellos óxidos compatibles con ciertos tipos de átomos que por un proceso de dopaje aumentan el número de agujeros conductores de forma que terminan siendo los portadores de carga mayoritarios. Entre los miembros de esta familia se encuentran el Ag<sub>2</sub>O, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, CuO, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. Generalmente suelen poseer temperaturas de trabajo bajas, hasta los 473 °K y la humedad suele desactivarlos apreciablemente.

### **1.4.2.2 Semiconductores tipo-n**

Como antes, la letra n es por la carga negativa de los portadores de carga. Un óxido semiconductor tipo n es aquel óxido que producto del dopaje terminan con los electrones como portadores de carga mayoritarios, es decir la consecuencia del dopaje es la abundancia de electrones móviles. Entre los óxidos de este tipo se encuentran Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CdO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>. Por lo general estos óxidos poseen una temperatura de trabajo intermedia entre los 473 °K – 773 °K y son poco desactivados por la humedad

A pesar que los semiconductores de tipo n de los óxidos metálicos son menos activos que los semiconductores tipo p, su efecto es generalmente más grande. La razón no es clara, sin embargo, parece curioso que los metales nobles compatibles con semiconductores tipo p no han sido extensamente estudiados hasta ahora, a excepción de unos pocos casos.

## CAPÍTULO II

---

### ELECTRODOS Y SU ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA

- 2.1 ELECTROQUÍMICA Y LA INDUSTRIA 33**
- 2.2 ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE LOS ELECTRODOS 35**
  - 2.2.1 *Electrocatalisis 35*
  - 2.2.2 *Consideraciones cinéticas 37*
  - 2.2.3 *Propiedades Catalíticas de los electrodos 39*
  - 2.2.4 *Factores que afectan la actividad electrocatalítica 40*
- 2.3 MATERIALES PARA ELECTRODOS 41**
- 2.4 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA ELECTRODO 43**
  - 2.2.5 *Síntesis 43*
  - 2.2.6 *Preparación 56*
- 2.5 ELECTRODOS BASADOS EN OXIDOS METALICOS (ÓXIDO 57**
- 2.6 TIPOS DE ÓXIDO ELECTRODOS 59**
  - 2.2.7 *Óxidos Metálicos simples 59*
  - 2.2.8 *Óxido Mixtos o Depósitos Mixtos 60*
  - 2.2.9 *Óxidos Metálicos Complejos u Óxidos de Metal Mixto 62*
- 2.7 ÓXIDOS ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS 69**
  - 2.2.10 *Nanomateriales 69*
  - 2.2.11 *Óxido nanoestructurados 70*
  - 2.2.12 *Propiedades estructurales 71*
  - 2.2.13 *Propiedades electrónicas 71*
  - 2.2.14 *Propiedades superficiales 72*
- 2.8 ÁNODOS DIMENSIONALMENTE ESTABLES 73**
- 2.9 SOPORTE DE TITANIO 76**

## 2.1 ELECTROQUÍMICA Y LA INDUSTRIA

La Electroquímica tiene como objetivo principal la conversión de Energía Química en Energía Eléctrica o viceversa. Esta conversión se realiza por medio de reacciones interfaciales de transferencia de carga, cuyo mecanismo y velocidad son regidos de modo primario por la estructura de la región de frontera entre el conductor electrónico y el conductor iónico. La agrupación de estos dos componentes es lo que se conoce como un electrodo<sup>[17]</sup>.

En los últimos 10 años la tecnología electroquímica se ha desarrollado en gran parte como vía alternativa a procesos clásicos de la industria y aún más ha abierto vías completamente nuevas a la solución de viejos y nuevos problemas industriales, así como a la apertura de nuevas líneas de investigación. En la actualidad ofrece enfoques prometedores para la prevención de problemas de contaminación de diversas fuentes. La principal ventaja de esta tecnología es su compatibilidad con el medio ambiente, ya que su principal reactivo, el electrón, es un reactivo limpio. Otras ventajas están relacionadas con su versatilidad, alta eficiencia energética, disponibilidad a la automatización y seguridad, ya que opera en condiciones suaves<sup>[18]</sup>, lo que ha llevado a la electroquímica a ocupar un importante lugar en la moderna industria de procesos químicos de hoy. En la actualidad es el único método para preparar y recubrir una variedad de elementos puros, entre ellos se encuentran el aluminio, magnesio, cloro, flúor, metales alcalinos y alcalinos térreos. Además también ocupa un importante lugar en la hidrometalurgia para la electroobtención y electrorefinamiento de los metales del grupo 11 (Cu, Ag y Au), 12 (Zn, Cd) y 14 (Sn, Pb). Está presente en algunos procesos de alcance industrial en la síntesis orgánica, como los procesos Monsanto, Nalco y Phillips, aparte de los procesos electroquímicos para la preparación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Algunos procesos electrolíticos también son usados en varios campos: En hidrometalurgia extractiva (como el recubrimiento electrolítico del zinc), en electrorecubrimiento de zinc (por ejemplo electrogalvanizado de alta velocidad de chapas de acero), en electrodiálisis (entre ellas, la descomposición electroquímica de sal de sulfato de sodio en ácido sulfúrico e hidróxido de sodio a partir de los lodos residuales, la regeneración de las soluciones de lixiviación de minerales de uranio, la

regeneración electrolítica de soluciones de decapado gastadas) y finalmente como lo mencionamos al inicio en procesos para la limpieza medioambiental, donde la electroquímica es usada para conseguir la electroxidación de contaminantes orgánicos (por ejemplo la mineralización electrolítica o electroincineración) y la remoción de cationes metálicos dañinos de efluentes residuales líquidos <sup>[20]</sup>.

Una celda electroquímica puede ser un generador de energía eléctrica o un consumidor de ella. En la primera, la celda electroquímica es conocida como celda galvánica, batería, pila de combustible o fuel cell (siendo esta, un caso particular de las baterías), en donde la energía de gibbs asociada a la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo es negativa, por lo que se produce un flujo espontáneo de electrones (corriente eléctrica) del ánodo hacia el cátodo en cuanto el circuito es cerrado, a costa de la energía química contenida en la celda. La utilización de esta energía “espontánea” es conocida desde hace mucho y está ligada al nacimiento mismo de la electroquímica y con el paso de los años se ha desarrollado hasta alcanzar niveles impresionantes. En el segundo caso, la celda electroquímica es llamada celda electrolítica, la cual usa energía eléctrica proveniente de una fuente externa de poder para producir reacciones (donde el flujo de electrones van del cátodo al ánodo) que no serían posibles de manera espontánea. En una celda electroquímica cuando el electrodo actúa como un catalizador de las reacciones electrolíticas aportando sitios para la adsorción de intermediarios de forma que provee un camino energéticamente favorable para la reacción, se le clasifica como Electrocatalizador y a la eficiencia con la que realiza esta tarea se conoce como *Actividad Electrocatalítica*. Dado que la celda electrolítica requiere una fuente externa de poder, las investigaciones electroquímicas sobre electrodos en última instancia están orientadas a minimizar su consumo de energía por unidad de masa del producto. Esto se puede lograr principalmente a través de dos vías: Incrementando la eficiencia de la corriente y/o disminuyendo el voltaje de operación de la celda. Ambos factores están relacionados a la naturaleza y propiedades del material del electrodo, por lo cual la búsqueda de materiales con destacada actividad electrocatalítica es uno

de los objetivos centrales de la electroquímica y ha sido el origen de innumerables investigaciones <sup>[14]</sup>.

## **2.2 ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE LOS ELECTRODOS**

### **2.2.1 Electrocatalisis**

Cuando en una celda electroquímica, una determinada reacción electroquímica ocurre a diferentes velocidades dependiendo del material del electrodo, el cual no participa estequiométricamente en la reacción a un mismo sobrepotencial, se dice que se está dando el fenómeno de electrocatalisis y al material del electrodo que lo genera se le designa como electrocatalizador. Entonces básicamente la electrocatalisis es el aumento de la velocidad de las reacciones electroquímicas a causa del material de los electrodos que en términos globales no sufre cambio alguno.

Dentro del lenguaje que envuelve y da forma a la electroquímica, la electrocatalisis es una de esas palabras mágicas, donde, cualquier evento que aumente la velocidad de reacción del electrodo es reconocido como electrocatalisis; sin embargo, esto lleva a agrupar una serie de fenómenos que pueden tener poco en común, por lo que esta generalización puede evitarse mediante la distinción entre electrocatalisis homogénea y heterogénea. En armonía con el campo de la catálisis heterogénea, la electrocatalisis heterogénea se refiere a los efectos del material del electrodo sobre la velocidad y mecanismo de las reacciones en el electrodo. Siendo este el significado usualmente asociado al término "electrocatalisis", olvidando u omitiendo la electrocatalisis generada por la acción de las especies en el electrolito sobre la velocidad de las reacciones en el electrodo. La cual es calificada como Electrocatalisis Homogénea. En condiciones de campo, usualmente tanto la electrocatalisis homogénea como heterogénea se dan en simultáneo <sup>[19]</sup>.

El término electrocatalisis no existía antes de 1949, y en solo 60 años la gama de reacciones electródicas y el rango de materiales para los electrodos han aumentado dramáticamente, debido a que es el campo de la electroquímica que ha tenido y tiene un impacto más directo sobre las

aplicaciones industriales, se ha destinado a ella una gran cantidad de tiempo y dinero en su desarrollo, ya sea por investigadores o por empresarios. Esto ha llevado a que los temas se hayan extendido del estudio original de la evolución del hidrógeno a temas tan diversos como la bioelectrocatalisis y la fotoelectrocatalisis, y al aumento de materiales para electrodos como monocristales, polímeros conductores, macrociclos, aleaciones de metales, materiales amorfos, óxidos, y un largo etc.

En un proceso electrocatalítico, las reacciones en el electrodo ocurren a través de transferencia de carga, normalmente de electrones, entre el electrodo y las especies electroactivas contenidas en la celda. La velocidad de este proceso depende de la energía de los electrones transferidos y de la cantidad que se encuentra cerca de la superficie. Una de las principales ventajas (si no la mayor) de la electrocatalisis es que la energía de los electrones transferidos puede ser alterada externamente a través del potencial aplicado; lo que hace posible controlar directamente la posibilidad y extensión de las reacciones de oxidación y reducción. Diferentes materiales de electrodos pueden influir en la cinética de los electrodos al disminuir o aumentar la barrera de la energía de activación para la transferencia de electrones, que se manifiesta por un cambio en el potencial necesario para llevar a cabo una oxidación o una reducción <sup>[22]</sup>. Es así, que se ha distinguido que el efecto del material del electrodo puede ser real o sólo aparente. Esto depende de los factores que originan el efecto <sup>[10]</sup>. Si prevalecen los factores electrónicos, es decir, si el origen se encuentra en la estructura de la superficie y la composición química del material, se clasifica como electrocatalisis real, pues son afectados por la fuerza del enlace superficie - intermediario. Si el origen del efecto está relacionado con la extensión de la superficie del material del electrodo, este se define como electrocatalisis aparente, ya que la energía de activación de la reacción no es afectada.

Se considera entonces que la electrocatalisis moderna como disciplina de la Electroquímica tiene como uno de sus objetivos principales dilucidar el efecto del material del electrodo sobre la cinética de la reacción, es decir, establecer correlaciones estructura-actividad y no conformarse solamente con la correlación actividad-preparación que son prácticos pero no críticos, esto con



el propósito final de encontrar los caminos para acelerar el proceso y así minimizar las pérdidas de potencial resultantes de la polarización del electrodo [20]. La implementación de este objetivo se ha traducido principalmente en:

- La búsqueda de nuevos minerales y/o nuevas condiciones de funcionamiento.
- La mezcla de dos o más componentes en la búsqueda de efectos sinérgicos. Estos últimos son normalmente alcanzados cuando los componentes entran en contacto electrónico íntimo. Un buen ejemplo de sinergismo se encuentra en el óxido mixto  $\text{RuO}_2 + \text{IrO}_2$ .

Estrategias que se buscan:

- Mejorar la actividad del electrodo. Que depende de tres factores:
  - La formación de productos solubles en la superficie;
  - La resistencia mecánica
  - La conductividad electrónica.
- Aumentar la eficiencia y selectividad de los electrodos.
- Reducir la inversión y los gastos operacionales
- Aumentar la estabilidad o tiempo de vida del electrodo
- Evitar la contaminación.

Respecto a esto, los óxidos electrodos se prestan especialmente bien para dar pruebas de verdaderos fenómenos electrocatalíticos.

### 2.2.2 Consideraciones cinéticas

El voltaje de operación de una celda electroquímica ( $\Delta V$ ) es la resultante de varias contribuciones que (excepto  $\Delta V_\Omega$ , que es un problema de ingeniería) dependen de la naturaleza misma del material del electrodo:

$$\Delta V = \Delta E + \sum \eta + \sum \Delta V_\Omega + \Delta V_E \dots\dots\dots (2)$$

Dónde:

$\Delta E$ : Es el voltaje termodinámico de la celda o diferencia de potencial Nernstiano ( $E_{\text{ánodo}} - E_{\text{cátodo}}$ ) a condiciones normales.

$\sum \eta$ : Es la suma de todos los sobrepotenciales presentes en la interface electrodo/solución entre los que pueden estar, sobrepotencial por activación,

concentración, adsorción, etc. y es el término que más directamente está relacionado con la electrocatálisis.

$\sum \Delta V_{\Omega}$ : Es la suma de todas las caídas óhmicas en los electrodos, interelectrodos, electrolito, uniones etc.

$\Delta V_E$ : Es el llamado "Potencial de Estabilidad" ya que está relacionado a la inestabilidad de los electrodos y se incrementa con la degradación del material del electrodo en el tiempo a causa de la corrosión, desactivación y pasivación.

El sobrepotencial de activación o simplemente sobrepotencial,  $\eta$ , está definido como la diferencia entre la potencial aplicado o de operación y el voltaje termodinámico de la celda que a su vez representa la suma del sobrepotencial sobre la capa de Helmholtz ( $\eta_H$ ) y la del interior del electrodo ( $\eta_S$ ) [21]:

$$\eta = \Delta V - \Delta E = \eta_H + \eta_S \dots\dots\dots (3)$$

En el caso de un óxido con conductividad metálica el sobrepotencial en el interior del electrodo es despreciable, por lo que el sobrepotencial aplicado es esencialmente el que se haya concentrado sobre la capa de Helmholtz,  $\eta \cong \eta_H$ , sin embargo, cuando se trata de óxidos semiconductores esta aproximación no sería realista dado que una cantidad importante del sobrepotencial total reside en el interior del electrodo, debido a los defectos cristalinos en el interior del óxido.

El sobrepotencial influye y controla la velocidad (corriente) a las que ocurren las reacciones en el electrodo dentro de la celda, por lo cual la ecuación que las relaciona es de tal importancia que se le considera como la ecuación fundamental de la electroquímica llamada la Ecuación de Butler-Volmer.

$$j = j_o (e^{(\eta - \beta \eta_H)F/RT} - e^{[\eta - (1 - \beta)\eta_H]F/RT}) \dots\dots\dots (4)$$

Dónde:

- $j$  = Densidad de corriente, mA.cm<sup>-2</sup>
- $R$  = Constante universal de los gases, J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>
- $T$  = Temperatura absoluta, K
- $\beta$  = Factor de simetría, adimensional
- $F$  = Constante de Faraday, C.mol<sup>-1</sup>
- $j_o$  = Densidad de corriente de intercambio en el equilibrio

Aunque en la actualidad es por todos conocidos que el potencial del electrodo afecta fuertemente la cinética de las reacciones, esta racionalización del conocimiento es relativamente nueva. A principios del siglo XX, en el año de 1904, el Doctor en química suizo Julius Tafel, al estudiar el comportamiento del sobrepotencial para la reacción de evolución de hidrógeno en cátodos metálicos, observó experimentalmente que la densidad de corriente ( $i$ ) variaba exponencialmente con el sobrepotencial ( $\eta$ ) aplicado al electrodo para altos valores de  $\eta$  y reportó sus hallazgos:

$$j = a'e^{\eta/b} \xrightarrow{\text{reordenando}} \eta = a + b \log j \dots\dots(5)$$

Donde  $a$  y  $b$  son constantes para una reacción, electrodo y temperatura dada.

Se relacionó así por primera vez apenas hace poco más de 100 años un parámetro cinético como la densidad de corriente,  $j$  (proporcional a la velocidad de reacción) con un parámetro termodinámico,  $\eta$ . En su honor la ecuación del lado derecho es conocida como la *Ecuación de Tafel*. No fue hasta varios años después con los trabajos de Butler (1924) y Volmer-Erdey-Gruz (1930) que esta relación empírica pudo justificarse teóricamente con el establecimiento de la Ecuación de Butler-Volmer, de donde la Ecuación de Tafel representa sus casos límites anódicos y catódicos para procesos de transferencia de carga de un solo electrón, cuando el electrodo es sometido a altos sobrepotenciales (situación común durante una oxidación electroquímica), conocido también como aproximación de campos altos o Zona de Tafel [25][26].

$$j = j_0 e^{\frac{(\eta - \beta\eta_H)F}{RT}} \rightarrow \log j = \log j_0 + \frac{(\eta - \beta\eta_H)F}{2.303RT} \text{ reacción anódica } \dots\dots(6)$$

$$j = j_0 e^{\frac{[\eta - (1-\beta)\eta_H]F}{RT}} \rightarrow \log j = \ln j_0 - \frac{[\eta - (1-\beta)\eta_H]F}{2.303RT} \text{ reacción catódica } \dots(7)$$

### 2.2.3 Propiedades Catalíticas de los electrodos

La elección del electrocatalizador es un factor clave para la eficiencia del proceso electroquímico, es por ello que para que el material de un electrodo posea buenas propiedades catalíticas deberá reunir un conjunto específico de características. Entre las que se encuentran:

- Excelentes propiedades electrocatalíticas intrínsecas
- Alta área superficial
- Alta conductividad eléctrica
- Estabilidad mecánica
- Química y electroquímica a largo plazo
- Mayor selectividad
- Mínimo de los problemas causados por la liberación de gases
- Disponibilidad y a pequeños costos de fabricación
- No poseer efectos adversos sobre la salud y el medio ambiente

Todas estas cualidades son difíciles de encontrar en un mismo material y el desafío se encuentra en desarrollar materiales de electrodos que reduzcan la energía de activación de la etapa limitante en el mecanismo de reacción. En general, la elección del material será un compromiso entre la actividad electrocatalítica, la estabilidad y el costo <sup>[23]</sup>.

#### **2.2.4 Factores que afectan la actividad electrocatalítica**

La actividad electrocatalítica de los electrodos esta generalmente relacionada con sus propiedades electrónicas y geométricas, principalmente la estructura electrónica y la cristalinidad. Sin embargo, estas propiedades están muy influenciadas por las técnicas de preparación y deposición utilizadas durante la fabricación del electrodo. Por lo tanto, también la naturaleza del precursor, temperatura de calcinación, así como el espesor y conductividad del depósito son cada vez de mayor interés científico.

Entre los factores que afectan la actividad electrocatalítica de los electrodos se pueden mencionar:

- Su estructura electrónica
- Conductividad
- Propiedades redox del metal
- No estequiometría del óxido
- Cristalinidad y espesor del depósito
- Orientación cristalográfica y tamaño de la celda unitaria.
- Estructura, morfología y porosidad de la superficie

- Composición de la superficie, especialmente en el caso de aquellos óxidos mixtos donde solo uno de ellos es un componente activo.
- Área superficial <sup>[28][29], [14]</sup>
- Tamaño promedio de la partícula y Concentración de defectos

Pero además depende también de la habilidad del substrato para transportar el oxígeno de una manera controlada durante los procesos catalíticos <sup>[51]</sup>. Numerosas investigaciones coinciden que el área superficial del óxido, que depende del método de preparación y depósito durante la fabricación de los electrodos, influye seriamente en la actividad de los electrodos, especialmente cuando estos son óxidos, por ello, factores tales como la naturaleza del precursor y temperatura de calcinación, que pueden llevar a variaciones del factor de rugosidad de hasta 10 veces, son factores determinantes en el desempeño electrocatalítico <sup>[31][14]</sup>.

### **2.3 MATERIALES PARA ELECTRODOS**

De las secciones precedentes, se revela que el material del electrodo ocupa el papel central en un proceso electrocatalítico. De ahí, la importancia de la búsqueda de nuevos materiales de electrodos y/o la optimización de los mismos.

No todos los compuestos pueden ser usados como electrodos en celdas electroquímicas, el material del electrodo tanto para el cátodo como el ánodo deberán mostrar un alto potencial de electrodo estándar expresado en voltios. Específicamente un material para ánodo debe ser altamente electropositivo, es decir reductor, mientras que el material para el cátodo debe ser altamente electronegativo, es decir oxidante. Además deberán poseer alta conductividad eléctrica, inercia química, estabilidad bajo condiciones de polarización, de forma que sean insolubles en su rango de trabajo o en su defecto deberán presentar una baja velocidad de corrosión y si además se busca su posible aplicación industrial, deberá ser de fácil fabricación, bajo costo de producción y amable con el medio ambiente <sup>[20]</sup>.

Se han utilizado como material de electrodo compuestos tanto metálicos como no metálicos. Los primeros materiales de electrodo fueron los metales

nobles como oro, platino y también mercurio. En la actualidad estos incluyen muchos tipos diversos de materiales como carbón vítreo, diferentes tipos de grafito, óxidos semiconductores, etc. dependiendo del tipo de aplicación en la que será empleado. En las baterías, la mayoría de los materiales para el ánodo son metales o aleaciones, mientras que en los óxidos metálicos, hidróxidos, cloruros y sulfuros representan la mayoría de los materiales anódicos en las fuel cells o pila de combustible.

En las celdas electrocatalíticas, los electrodos metálicos son comúnmente usados como material catódico tanto en la industria como en el laboratorio, como material anódico su utilidad está limitada a aquellas aplicaciones en las que el rango de trabajo de la celda no someta al metal a la disolución ni a la oxidación, dado que a potenciales más positivos un electrodo metálico puede llegar a ser cubierto por una gruesa capa de óxido y comportarse esencialmente como un óxido electrodo. Los metales con mayor actividad electrocatalítica son aquellos que se encuentra entre los grupos 4 y 10 de la tabla periódica especialmente los del grupos del platino ( Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt), hierro, vanadio y molibdeno; la actividad catalítica de los metales de los grupos del 11 al 14 además de los metales "del tipo mercurio" como el cadmio, plomo y estaño es mucho menor, pero dado que se caracterizan por poseer alto sobrepotencial de hidrógeno (y por tanto una velocidad de desprendimiento de hidrógeno pequeña), son útiles como materiales para cátodo, proporcionando altos rendimientos en la electroreducción de sustancias orgánicas. Aleaciones metálicas, óxidos metálicos y compuestos no metálicos, principalmente de carbono, también son materiales frecuentes para la elaboración de electrodos <sup>[31]</sup>.

Los óxidos metálicos, a pesar que respecto a los metales su aplicación como electrocatalizadores es algo limitada, han atraído un especial interés electrocatalítico, entre otros factores, por su excepcional desempeño y estabilidad. La introducción de los electrodos basados en óxidos han tenido tal impacto que han revolucionado la tecnología electroquímica (particularmente electrolizadores y supercondensadores) y han sido calificados como "Uno de los mayores avances tecnológicos en la historia de la electroquímica del siglo

veinte<sup>[14]</sup>. Sin embargo, a pesar de ello, la comprensión de los factores que gobiernan su desempeño está lejos de estar completa <sup>[25]</sup>.

De la gran diversidad de los óxidos metálicos existentes, los óxidos de los metales de transición, OMT (MTO en inglés), son especialmente activos electroquímicamente, entre los que destacan los óxidos de manganeso, níquel, vanadio, wolframio, cromo, cobre, cobalto y molibdeno.

## **2.4 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA ELECTRODO**

### **2.4.1 Síntesis**

El método de síntesis utilizado para preparar los electrodos, tiene enormes efectos sobre la morfología y distribución de las diferentes fases en la estructura, influyendo así el mecanismo de la reacción catalítica.

A lo largo de los años, las técnicas de preparación de óxidos metálicos y en general de materiales sólidos han ido en aumento, en sincronía con sus mayores aplicaciones y la necesidad cada vez mayor de disponer de materiales específicos con propiedades predeterminadas, han provocado un extraordinario avance en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis que proporcionan mayores refinamientos o la potenciación de algunas de las propiedades del material, que representan pasos significativos hacia electrodos con mayores desempeños.

La electroquímica, interdisciplinaria en sí mismo, ha aprendido a preparar los materiales, cómo controlar sus propiedades y cómo comprobar su calidad, haciendo uso de los instrumentos de experimentación y de enfoques conceptuales, no intrínsecamente electroquímicos, entre los que destaca los provenientes de la ciencia de materiales. La preparación de electrodos es, sin duda, una de las áreas de la electroquímica que se ha desarrollado más, cualitativa y cuantitativamente, durante los últimos 20 años. El avance tecnológico también ha permitido nuevas y mejores técnicas, aunque dada la estrecha relación de los óxidos con la industria, el factor económico es uno de los factores de mayor peso a la hora de la elección del método de preparación, esto sin embargo no ha evitado que se hayan investigado métodos de

preparación relativamente caros, los cuales dado sus excelentes resultados se han ido imponiendo en la industria.

El método de preparación influye y determina muchas de las características físico químicas de los óxidos sintetizados como la porosidad <sup>[14]</sup>, composición del interior y la superficie, área superficial, tamaño de la partícula, cristalinidad <sup>[18]</sup>, orientación cristalográfica, tamaño de celda, defectos en el interior y superficie del electrodo, estructura <sup>[26]</sup>, etc.. Por lo que su importancia se hace evidente.

Los diferentes procedimientos de síntesis existentes se pueden clasificar de diversas formas, típicamente se les clasifica como métodos químicos y físicos. Otra clasificación basada en el estado físico de los reactivos, los cataloga en tres categorías:

- i. Reacciones sólido-sólido: En esta categoría se encuentran el método cerámico, método hidrotermal, método de descomposición de precursores mixtos, oxidación de aleaciones.
- ii. Reacciones líquido-sólido: Se encuentran métodos químicos como sol-gel, coprecipitación y acomplejamiento y métodos físicos como aerosoles, evaporación y liofilización.
- iii. Reacciones sólido-gas: Están la descomposición de haluros volátiles y de alcóxidos volátiles.

Entre las diversas técnicas, disponibles podemos mencionar:

#### **2.4.1.1 Reacción estado solido**

Los óxidos metálicos, se preparan a partir de sus correspondientes sales metálicas, descomponiéndolos termalmente sin la presencia de solvente alguno. Este método se prefiere cuando los cationes exhiben un alto grado de movilidad dentro del ordenamiento rígido del anión. Cuando esta condición se da, la preparación requiere relativamente periodos cortos y moderadas temperaturas de reacción. Si la movilidad de los iones es pobre, entonces partículas extremadamente finas, altas temperaturas, y largos tiempos de reacción se requieren para obtener productos uniformes.



Por ejemplo, se puede obtener una espinela de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) descomponiendo térmicamente diferentes sales de cobalto, entre ellas nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ), carbonato de cobalto ( $\text{CoCO}_3$ ) y oxalato de cobalto  $\text{CoC}_2\text{O}_4$ <sup>[34]</sup>.

#### **2.4.1.2 Coprecipitación**

Se prepara una solución de una o varias sales precursoras de forma que resulten en una mezcla de hidróxidos, la cual luego es coprecipitada con amoníaco. El precipitado resultante de hidróxidos metálicos es filtrado y sometido a tratamiento térmico, resultando en un polvo de óxido metálico de pequeñas áreas superficiales. Si se prepara correctamente las partículas pueden ser de tamaño menores a una micra.

Ejemplo: A partir de las sales de nitrato de lantano, estroncio y manganeso se preparó el óxido  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , sometiéndolos a tratamiento térmico de 1100 °C por espacio de tres días en promedio.

#### **2.4.1.3 Método sol gel**

Actualmente es una de las técnicas comúnmente más usada para la preparación de óxidos a nanoescala, sin embargo el desarrollo de las técnicas sol-gel viene desde muchos años atrás (1969) se usa en la preparación de óxidos metálicos ya sea simples o complejos. Este procedimiento químico consiste en transformar una solución que contiene un ion metálico en una gelatina o un precipitado, mediante reacciones químicas en condiciones sencillas (presión y temperatura ambiente). Involucrando tanto hidroxilación como condensación de las moléculas precursoras. Los precursores pueden ser ya sea soluciones acuosas de sales inorgánicas como compuestos organometálicos.

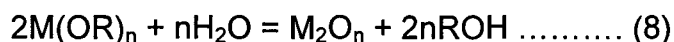
Entre las ventajas de los métodos sol-gel, se consideran las bajas temperaturas de síntesis, control del tamaño de las partículas, producen películas homogéneas, los métodos son muy reproducibles y dan productos de elevada pureza entre otros. Con respecto a las desventajas, se señalan, la difícil polimerización de algunos precursores, muchos de los precursores son a menudo caros y sensitivos a la humedad, el uso por algunas variantes de solventes no acuosos, encarece los costos de producción y del tratamiento de

desechos. Las técnicas sol gel, incluyen muchas variaciones, de las cuales mencionaremos algunas:

#### **2.4.1.3.1 Hidrólisis de compuestos organometálicos:**

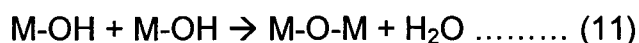
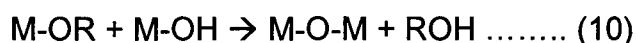
Este método de preparación se basa en la reacción de los alcóxidos metálicos ( $M(OR)_n$ , R = grupo alquil) con el agua.

Se parte preparando una solución que contenga todos los cationes del óxido a preparar como precursores alcóxidos en un solvente orgánico adecuado, usualmente una solución alcohólica. Luego, se le hace reaccionar con el agua para formar el óxido. El producto es una mezcla de óxidos e hidróxidos metálicos, pero bajo condiciones adecuadas solo el óxido puede ser obtenido, según la ecuación:



El coproducto ROH, es un alcohol alifático y es rápidamente removido por vaporización. El precipitado luego es sometido a tratamiento térmico para formar un polvo cristalino de óxido metálico.

La reacción es mucho más compleja que la simple hidrólisis mostrada en la ecuación anterior. Esta involucra primero la hidrólisis de los grupos alcóxidos metálicos a grupos hidróxidos metálicos y la subsecuente condensación de estos grupos con cada uno de los otros grupos alcóxidos no hidrolizados para dar productos que contienen enlaces M-O-M.



El producto puede contener uno o más átomos metálicos en la misma molécula, dependiendo del grado de hidrólisis y la velocidad de reacción de condensación de los componentes alcóxidos metálicos.

Ejemplo: Para la síntesis del óxido doble, titanato de bario  $BaTiO_3$ , se empleó como precursores de alcóxidos metálicos, el bis isopropóxido de bario,  $Ba(OC_3H_7)_2$  y el tetraquis butilóxido ternario de titanio,  $Ti(OC_5H_{11})_4$ . Estos precursores se disuelven en un solvente mutuo soluble o miscible con el agua

como alcohol isopropílico o benceno. La solución luego es sometida a reflujo con fuerte agitación para luego, muy lentamente, agregársele agua triplemente destilada. El titanato de bario precipita cuantitativamente por la descomposición simultánea hidrolítica de los alcóxidos metálicos.



Finalmente el óxido hidratado es secado a 50°C para producir un titanato de bario estequiométrico finamente dividido de 5 a 15 nm de tamaño de partícula.

#### **2.4.1.3.2 Pirolisis de precursores orgánicos amorfos:**

Es una generalización del método de citratos. Esta técnica se basa en la captura de los cationes del óxido deseado por ácidos orgánicos para luego descomponerlos a óxidos, térmicamente.

A una solución acuosa de sales precursoras se le agrega en exceso un ácido orgánico polifuncional como por ejemplo: Ácido cítrico, málico, tartárico, glicólico, láctico, etc., estos acomplejarán fuertemente los cationes metálicos aleatoriamente. El agua se remueve por calentamiento de la solución en el vacío, dejando tras de sí un vidrio transparente homogéneo o una espuma sólida con una distribución uniforme de cationes. Finalmente el vidrio o la espuma se descomponen por tratamiento térmico en el oxígeno del aire para producir el óxido metálico con tamaño de partícula entre 3 a 500 nm y con áreas superficiales alrededor de 100 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo: Las perovskitas de composición La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (x=0–0.6) fueron obtenidas con áreas superficiales de 11 a 17 m<sup>2</sup>/g por calentamiento del citrato amorfo a 650 °C por dos horas.

#### **2.4.1.3.3 Método de Pechini**

Este procedimiento utiliza como precursor, sales de nitrato del catión o cationes de los óxidos a preparar. Esta se disuelve bajo fuerte agitación a 80 °C en una solución 4:1 de etilenglicol con ácido cítrico previamente agitada por 30 minutos. Inmediatamente el ácido cítrico acompleja los cationes metálicos, para luego incrementarse la viscosidad del sol debido a la formación de oligómeros por esterificación de los grupos carboxílicos del ácido cítrico con los grupos alcohólicos del etilenglicol. Al aumentar la temperatura de calentamiento

a 180 – 200 °C aumenta la polimerización y el agua es eliminada obteniéndose un gel viscoso, que debe ser secado a vacío a 180 °C para eliminar el exceso de etilenglicol liberado en las etapas de polimerización y oligomerización. Finalmente es sometido a descomposición térmica a 600°C a 800°C para obtener el óxido en estado de polvo.

#### **2.4.1.4 Liofilización**

En general es un proceso que elimina el agua mediante desecación al vacío a bajas temperaturas. Cuando se aplica a la preparación de óxidos metálicos, una solución acuosa de sales precursoras convenientemente solubles es rociada, dentro de una cámara capaz de hacer vacío, en forma de niebla fina a través de un medio (benceno frío, nitrógeno líquido, etc.) en el cual las gotas pequeñas se congelen rápidamente. Se busca la congelación instantánea de las gotas para reducir al mínimo la posible segregación de las sales disueltas, que podría derivarse de las diferencias en sus productos de solubilidad. Se genera vacío dentro de la cámara y el agua es removida por sublimación. El producto luego es calentado en la misma cámara de vacío esto con el fin de descomponer la mezcla homogénea de sales. Finalmente, se le somete a un tratamiento térmico adicional en aire. La mayor desventaja de este método, es el tiempo prolongado que se requiere para producir el producto final, aproximadamente 48 horas.

Ejemplo: La síntesis del compuesto  $\text{Co}_2\text{NiO}_4$  por liofilización, puede realizarse con nitrato de níquel y cobalto como sales precursoras. Sus pequeñas gotas congeladas fueron sublimadas en el vacío a aproximadamente a 13.33 pascales, seguido por descomposición en el vacío a 250 – 300 °C, para finalmente ser calentado en aire a 300 °C por 24 horas. El producto es un óxido metálico en polvo con una elevada área superficial de 86 m<sup>2</sup>/g.

**Liofilización líquida:** Es una variante de la liofilización, en la que el agua es removida no por sublimación sino por cambio de solvente. En este proceso la solución acuosa de las sales precursoras son rociadas como pequeñas gotas en el vórtice del remolino de un baño de líquido higroscópico como la acetona. La avidez por el agua del líquido higroscópico, deshidrata casi instantáneamente las sales disueltas en la solución acuosa para producir un

coprecipitado el cual es descompuesto por tratamiento térmico para formar un óxido metálico homogéneo. El factor crítico es encontrar un líquido higroscópico que posea alto grado de solubilidad en agua pero no en las sales metálicas.

#### **2.4.1.5 Spray pirolisis**

También llamado spray-roasting (Ruthner, 1983<sup>[150]</sup>), descomposición por evaporación (Gardner et al., 1984<sup>[151]</sup>), descomposición por niebla (Imai and Takami, 1985<sup>[152]</sup>), descomposición por aerosol (Kodas, 1989<sup>[153]</sup>), spray calcinación (Vollath, 1990<sup>[154]</sup>), termólisis líquida por aerosol (Jayanthi, 1993<sup>[155]</sup>), y otros nombres. Es similar a la liofilización, por lo que se puede considerar como un proceso alterno, se diferencia de ella porque remueve el agua y descompone las sales metálicas en un mismo paso, de ahí que el tiempo global del proceso sea menor.

El proceso involucra la generación de gotas de aerosol por nebulización o atomización de la solución precursora, sol o suspensión coloidal de las sales apropiadas, el cual es rociado junto con aire caliente a 350 – 400 °C sobre un sustrato (metal, vidrio conductor, etc.) que se encuentra sobre una platina calefactora a la que se le puede graduar la temperatura, todo dentro de una cámara aislante. En el caso más simple, el líquido de las gotas generadas se evapora y los precursores se condensan dentro de la misma gota hasta que están totalmente secas, luego las partículas depositadas son sometidas a termólisis a altas temperaturas, descomponiéndolas para producir partículas microporosas y luego de la sinterización, partículas esféricas del óxido metálico en polvo.

Las soluciones acuosas son usualmente usadas a causa de su bajo costo, seguridad y la disponibilidad de un amplio rango de sales solubles en agua, sin embargo, en algunas situaciones los precursores tienen baja o nula solubilidad, por lo que se hace necesario el uso de solventes no acuosos.

El Spray pirolisis ofrece varias ventajas sobre otras rutas convencionales para la síntesis de óxidos. Las principales ventajas son la alta pureza y el estado no aglomerado del producto en polvo, dado que cada gota forma una partícula de producto, además, las partículas son a menudo más uniformes en tamaño y

composición que los polvos producidos por otras rutas. Entre sus desventajas se incluyen la gran cantidad necesaria de solvente, la dificultad para generar gotas de calidad y principalmente la dificultad para su producción a gran escala.

Los óxidos sintetizados son fuertemente dependientes de los parámetros de operación, entre los que destacan: Concentración de la solución, temperatura de descomposición, flujo del aire caliente agregado, posición del pulverizador con respecto al sustrato, volumen pulverizado, etc. <sup>[35][36][37]</sup>

#### **2.4.1.6 Técnicas de Intercalación**

Este procedimiento trata de la inserción de especies huéspedes en un anfitrión sólido. En las reacciones de intercalación la reactividad queda controlada por la estructura cristalina existiendo una relación de orientación entre el sustrato y producto obtenido. A este tipo de reacciones se les conoce como reacciones topoquímicas.

Se ha preparado vía este método:  $\text{CuFeO}_2$  de  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiCrO}_2$  de  $\text{NaCrO}_2$ ,  $\text{HNbO}_2$  de  $\text{LiNbO}_2$

#### **2.4.1.7 Técnicas electroquímicas**

Los procesos electroquímicos vienen siendo usados ampliamente y desde algún tiempo atrás como procedimiento de síntesis y obtención de materiales<sup>[37]</sup>. Son varias las técnicas reportadas y entre ellas tenemos:

##### **2.4.1.7.1 Electrocrystalización de óxidos a partir de sales fundidas o electroreducción**

La técnica se basa en la electrólisis de un fundido conteniendo un óxido metálico y una mezcla de punto de fusión bajo conteniendo un borato (fosfato, carbonato, etc.) y un haluroalcalino. La cuba electrolítica y los electrodos deben ser inertes a la reacción. Entre los ejemplos de fases obtenidas por este métodos se encuentran:  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaCuO}_2$ <sup>[38][39]</sup>.

##### **2.4.1.7.2 Intercalación/desintercalación electroquímica de oxígeno**

Esta técnica se basa en el control electroquímico del contenido de oxígeno para intercalar/desintercalar en la estructura del óxido. Mediante dicha técnica, el dopaje de óxidos metálicos por oxidación electroquímica a

temperatura ambiente ha dado lugar a nuevas fases con propiedades a las de los precursores. El caso más popular es el del Óxido de lantano y cobre  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , ya que se convierte en superconductor al ser oxidado a  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ .

#### **2.4.1.7.3 Técnicas de electrodeposición**

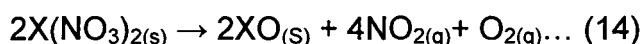
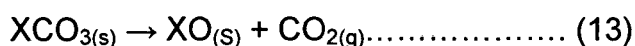
Las técnicas electroquímicas de síntesis de materiales son consideradas como técnicas eficaces y catalogadas dentro de las técnicas de química suave, ya que se realizan a bajas temperaturas. Entre las técnicas se encuentran:

- Por deposición catódica
- Por deposición anódica
- Por deposición por voltametría cíclica

#### **2.4.1.8 Descomposición térmica de sales**

Es uno de los métodos más aplicados en la síntesis de óxidos metálicos, específicamente en la de ánodos dimensionalmente estables, pues el óxido metálico se obtiene ya adherido o depositado sobre un sustrato o soporte. La descomposición térmica es una técnica original de la industria cerámica que pronta y exitosamente fue adoptada por la electroquímica.

Esta técnica se basa en la descomposición que sufren las sales al ser sometidas a tratamiento térmico. Por ejemplo, las sales de carbonato y nitrato de algunos metales a altas temperaturas se descomponen según las ecuaciones:



Formando óxidos estequiométricos, sin embargo, el empleo de bajas temperaturas favorece la formación de óxidos no-estequiométricos y poco cristalinos que presentan mayores propiedades electrocatalíticas.

En esta técnica la composición química, cristalinidad, tamaño del cristal, morfología de la superficie, conductividad eléctrica, desempeño electroquímico y la estabilidad del electrodo están determinadas por la composición del precursor, el solvente, el soporte, su pretratamiento, la forma de impregnación sobre él, y los parámetros de la descomposición termal, especialmente la

temperatura y duración del proceso de calcinación. Sin embargo se considera que la temperatura de calcinación y la naturaleza del precursor son los factores primarios que condicionan las propiedades del óxido resultante, pues incluso dos óxidos preparados a una misma temperatura de calcinación a partir de diferentes precursores, poseen diferentes microcomposiciones y tamaños de partículas.

Sin embargo este método se trae consigo un cierto número de parámetros incontrolables, como el espesor y porosidad del electrodo, interfaz con el soporte de titanio (capa aislante de  $\text{TiO}_2$ ), los cuales pueden oscurecer la comparación entre los resultados de diferentes electrodos. Por esto el conocimiento del área real del electrodo y el número de sitios activos es necesario para evaluar la actividad electrocatalítica de un electrodo.

La síntesis de la espinela de cobalto y en general cualquier otro óxido vía la técnica de descomposición térmica de sales consiste de cinco etapas, las cuales se esquematizan en el Gráfico 1 siguiente y se desarrollan a continuación.

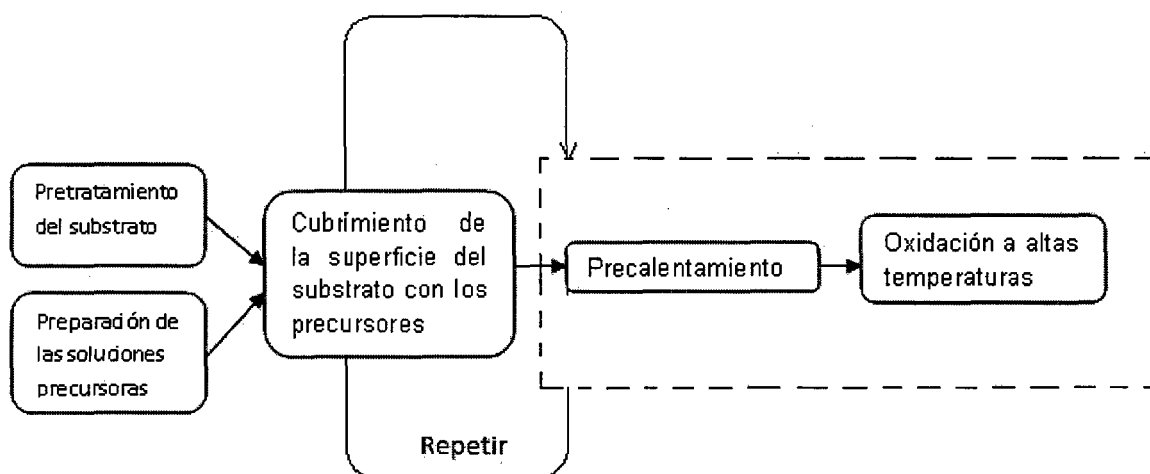


Gráfico 1: Esquema general del método de descomposición térmica de sales

**a. Acondicionamiento del sustrato o soporte**

El pre-tratamiento del soporte, usualmente de titanio, carbón vítreo, níquel, Zr, Ta, BDD, hierro, platino etc. <sup>[92]</sup> busca mejorar la adherencia del óxido metálico producido sobre el sustrato. Generalmente esta etapa consta de tres partes.

- Limpieza general por lijado suave y minucioso de la superficie del soporte.



- Remoción de las grasas y aceites del sustrato por disolventes orgánicos y/o agentes desengrasantes.
- Decapado del soporte en solución de ácido caliente durante 30 min a 1h. La solución ácida suele ser mayormente ácido clorhídrico concentrado o ácido oxálico al 10% y con menor frecuencia una solución al 33.2% de ácido nítrico y 1.6 % de ácido fluorhídrico. El decapado busca aumentar la rugosidad de la superficie del sustrato, reducir y/o eliminar el óxido superficial.

**b. Preparación de las soluciones precursoras**

La elección de los precursores apropiados sobre todo en la fabricación de óxidos de uso industrial debe garantizar en la mayoría de los casos las mejores características al menor costo posible, algunos de los más usados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Precursores habituales en la fabricación de óxidos

Óxidos	Precursores
RuO <sub>2</sub>	RuCl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O, Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
IrO <sub>2</sub>	IrCl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O
MnO <sub>2</sub>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, CoCO <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O
NiO	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .x6H <sub>2</sub> O
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub> , Ti(OR) <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, SnCl <sub>4</sub>
PdO <sub>x</sub>	PdCl <sub>2</sub>
PtO <sub>x</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .xH <sub>2</sub> O
RhO <sub>x</sub>	RhCl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O
ZrO <sub>2</sub>	ZrCl <sub>4</sub> , ZrOCl <sub>2</sub> , ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

**c. Aplicación de las soluciones precursoras sobre la superficie del sustrato**

El recubrimiento de la superficie del sustrato con los precursores puede hacerse de varias formas, por pincelado (painting o brushing), inmersión (dip coating o dipping), por spray <sup>[108]</sup>. El rociado por spray produce óxidos más uniformes que los dos anteriores, sin embargo consume mucha solución precursora. La inmersión es preferida en electrodos de dimensiones importantes, el pincelado es el más simple y menos costoso en electrodos pequeños

#### d. Pre calentamiento

El pre calentamiento elimina por evaporación total o parcial la solución que contiene los cationes disueltos en las proporciones adecuadas del producto final.

#### e. Oxidación a altas temperaturas

El paso final es la termólisis, la capa resultante del paso anterior es sometida a descomposición térmica por calcinado en aire a temperaturas entre 300 y 600 °C durante un tiempo apropiadamente seleccionado para descomponer los precursores en los óxidos correspondientes. El cubrimiento de soporte y posterior termólisis se repite las veces necesarias, hasta obtener el grosor del óxido deseado a través de la acumulación de capas <sup>[30]</sup>. Luego de terminada la síntesis, adicionalmente se suele someter a los electrodos a una activación final a través de un tratamiento térmico, generalmente de una hora.

### 2.4.1.8.1 Cambios estructurales durante el proceso anódico

Durante un proceso de polarización anódica, como la reacción de evolución de oxígeno, se considera que la fase sólida del óxido sufre transformaciones dando origen a diferentes variedades de especies o variedades alotrópicas del óxido de cobalto que influyen en la actividad electrocatalítica. En general durante una polarización anódica, las especies de Co (II) se convierten en diferentes especies de Co (III) como  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoHO}_2$  y diferentes formas cristalográficas de  $\text{CoOOH}$ .

### 2.4.1.8.2 Temperatura calcinación

En la síntesis de la espinela de cobalto la elección de la temperatura de calcinación es un factor muy importante, pues entre otras cosas la concentración de las impurezas residuales procedentes de los precursores es dependiente de la temperatura de descomposición, pero principalmente porque a bajas temperaturas se obtienen óxidos no-estequiométricos amorfos o microcristalinos, mientras que a altas temperaturas, la cristalinidad y el tamaño de las partículas aumentan con la temperatura. En voltametría cíclica este hecho se refleja en perfiles voltamétricos más estrechos a medida que aumenta la temperatura de calcinación, como se muestra en el Gráfico 2 siguiente.

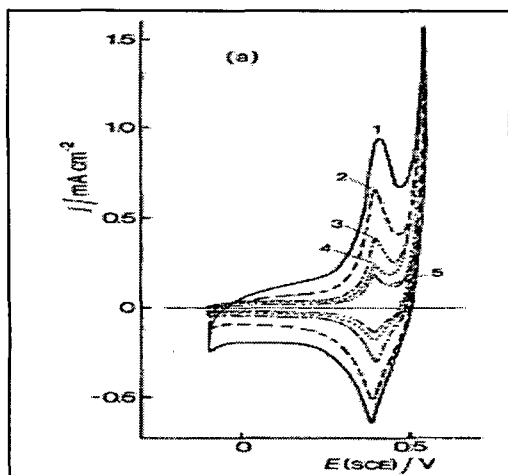


Gráfico 2: Curva voltamétrica a 10 mv/s en 0.9M KOH. Electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con intercapa de RuO<sub>2</sub>. 1) 230, 2) 260, 3) 300, 4) 400, 5) 500 °C

El área superficial específica (S) es otro factor que depende de la temperatura (de forma inversa) pero además del tiempo de calcinación, tal como se muestra en la Tabla 4, por ejemplo Longhi y colaboradores reportaron un descenso de  $\sim 7$  a  $\sim 2$  m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para cuando la temperatura asciende desde 190 °C a 500 °C [26].

Tabla 4: Variación del área superficial con la temperatura

T (°C)	S (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	
	t = 26 h*	t = 1 h
190	6.7	-
200	-	35
260	5.2	-
350	4.1	-
400	3.4	11
500	2.2	-

\*Los resultados fueron medidos sobre espinelas en polvo para evitar efectos por las interacciones con el soporte metálico.

#### 2.4.1.9 Otros métodos de síntesis

Entre otras técnicas existentes para preparar óxidos metálicos, se pueden mencionar, técnicas de nebulización plasma, pulverización catódica, técnica cerámica, técnicas sono-químicas, técnicas de micro emulsión, deposición química de vapor, método de oxidación hidrotermal, nebulización reactiva, condensación gas/vapor, síntesis por plantilla, método, métodos de flama, plasma sputtering [26] y un largo etcétera.

## 2.4.2 Preparación

Muchos de los métodos de síntesis, dan productos en estado de polvo, y dado que el estudio de sus propiedades físicas, químicas, electrocatalíticas, electroquímicas, rendimiento en sistemas industriales, etc. requiere que actúen como electrodos, estos deberán ser unidos a una base o sustrato que en el caso de los óxido electrodos por lo general suelen ser placas o hilos de titanio, carbón vítreo o níquel. En la literatura se han adoptado diversas soluciones, entre las que se pueden mencionar: Impregnación en plásticos grafitados, aglomeración mediante aditivos, formación de pastillas mezcladas con grafito, depósitos sobre grafito pirolítico, etc. Sin embargo estas técnicas presentan tres desventajas adicionales a las inherentes al método de síntesis elegido:

- Mal contacto eléctrico entre los granos del propio material, con los aditivos de conductividad y el soporte metálico o sustrato, lo que lleva a que cada caso requiera un estudio particular para estimar la magnitud y conveniencia de la disminución de la conductividad.
- Además del aumento en el costo de producción; y
- en algunos casos a una disminución en la resistencia mecánica de los electrodos.

Particularmente, los métodos electroquímicos y de descomposición térmica, escapan a esta desventaja dado que el óxido metálico se obtiene directamente sobre una base metálica o sustrato a través de la acumulación de capas.

## 2.5 ELECTRODOS BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS

Llamados también Oxido electrodos, son electrodos elaborados en base a óxidos metálicos ya sea como óxido simple, mezcla de óxidos o sistemas de óxidos complejos que pueden incluir cationes de diferentes metales o del mismo metal en diferentes estados de valencia. Algunos de los cuales son electrocatalíticamente activos o inertes mientras que otros son los aditivos destinados a mejorar la selectividad y la estabilidad por acción sinérgica. Los Óxidos activos pertenecen a varias clases (dióxidos, espinelas, perovskitas, pirocloros), pero la mayoría de los trabajos de investigación se ha concentrado en prototipos tales como  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Los óxidos inertes son usualmente los del grupo de metales válvula ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) aunque algunos otros han sido usados con varios propósitos (ej.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ). Por otro lado, los óxido electrodos exhiben un amplio rango de propiedades electrónicas que dependen de la apropiada elección de la composición y procedimiento de preparación, los hay desde materiales esencialmente aislantes ( $\text{SiO}_2$ ), típicos semiconductores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$  y  $\text{SnO}_2$ ) cuya conductividad puede ser alterada por la adición de varios electrones aceptores o donadores, a esencialmente metálico ( $\text{PbO}_2$  y  $\text{RuO}_2$ ) [39].

La principal área de uso de los óxido electrodos son las soluciones neutras y alcalinas dado que en soluciones ácidas, muchos óxidos metálicos básicos son inestables y se disuelven prontamente perdiendo su actividad electrocatalítica, además, como algunas reacciones catódicas pueden inducir una completa o parcial reducción del óxido, la mayoría de los óxidos electrodos (no todos) se usan en procesos electrocatalíticos de reacciones anódicas y no catódicas [31].

El “descubrimiento” de los óxidos electrodos fue hasta cierto grado accidental. Se buscaba un sustituto para los electrodos de carbón en la producción electrolítica de cloro (celdas cloro-álcali), debido a que se consumían rápidamente durante su uso, lo que ocasionaba enormes gastos operativos para su remplazo. La investigación, en los laboratorios de las propias industrias, se enfocaron en aprovechar las propiedades activas de los metales preciosos y los del grupo del platino, sin embargo al ser estos

materiales muy caros como para ser usado en grandes cantidades, se ideó recubrir un electrodo de titanio con una delgada capa de estos metales (incluso aleaciones de ellos) con el fin de reducir así los costos. Esto, introdujo dos innovaciones desconocidas para aquella época y hoy usados ampliamente.

- El uso de Ti como electrodo al que se le puede dar formas complejas y de mayor utilidad.
- El concepto de activación de un electrodo por otro material con el agregado de pequeñas cantidades.

Estos electrodos de titanio recubiertos con metales preciosos se encontraron muy activos pero insatisfactoriamente inestables en las condiciones de las celdas cloro-álcali. Es así que el siguiente paso fue buscar diferentes y mejores métodos para la obtención de tales electrodos pero con un recubrimiento de mayor calidad, fue en este punto que Beer <sup>[3]</sup> irrumpió con electrodos preparados por descomposición térmica de precursores adecuados, los cuales resultaron no estar compuestos de metales, sino de sus óxidos. Rápidamente los óxidos electrodos mostraron sus enormes ventajas frente a sus electrodos predecesores en la industria del Cloro - Álcali.

El óxido electrodo desarrollado por Henry Beer en 1964 fue un ánodo basado en óxido de rutenio, comúnmente conocido como Ánodo de titanio rutenizado, compuesto por una mezcla de óxidos metálicos  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  recubriendo un soporte de metal de titanio, por lo que se puede considerar a este como el óxido electrodo original. Un año después, Beer patentaría su invención.

## 2.6 TIPOS DE ÓXIDO ELECTRODOS

### 2.6.1 Óxidos Metálicos simples

Fueron los primeros en ser empleados y su desarrollo y aplicación no ha cesado desde entonces. Entre los principales podemos mencionar los ánodos de Óxido de Níquel, NiO, usados ampliamente en la oxidación de sustancias orgánicas como alcoholes, aminas, etc. en soluciones alcalinas a bajos potenciales anódicos cerca de 0.6 V RHE.

Electrodos de óxido de Plomo, PbO<sub>2</sub>, cuya principal virtud es su mayor estabilidad en ácido sulfúrico respecto a muchos óxidos metálicos simples. Se le emplea principalmente como ánodo en la electrosíntesis de compuestos orgánicos en medio ácido, también se ha estudiado su aplicación en la decoloración de soluciones por oxidación electroquímica de colorantes azo.

Óxidos de Estaño, SnO<sub>2</sub>, es un semiconductor tipo n cuya conductividad es baja pero rápidamente incrementada por acción de la luz (fotosensible) o por dopaje, por esta última razón algunas veces es considerado dentro de la categoría de óxidos complejos, sin embargo en mayoría de los casos el dopaje suele ser tan pequeño en relación a la cantidad de estaño que se le suele incluir en esta categoría. Entre los dopantes mayormente empleados están el antimonio, flúor, etc. Actualmente está sujeto a un gran interés científico por su naturaleza fotosensible <sup>[31]</sup>.

Óxidos del grupo de Platino, se conoce con este nombre al conjunto de óxidos de los metales preciosos Rutenio (RuO<sub>2</sub>), Rodio (RhO<sub>2</sub>), Paladio (PdO<sub>2</sub>), Osmio (OsO<sub>2</sub>), Iridio (IrO<sub>2</sub>) y Platino (PtO<sub>2</sub>). Todos ellos poseen una elevada actividad electrocatalítica y resistencia a la corrosión. Sin embargo a pesar de sus excelentes condiciones, en algunas aplicaciones no siempre pueden ser usadas, una de ellas es por ejemplo la reacción de evolución de oxígeno, que requiere elevados potenciales positivos en un medio ácido. En este ambiente el óxido de rutenio se descarta pues es rápidamente oxidado a 1.39 V/SHE produciendo el volátil tetraóxido de rutenio (RuO<sub>4</sub>), el Osmio se excluye debido a la formación del volátil y venenoso tetraóxido de Osmio (OsO<sub>4</sub>), los óxidos de

Rodio, Paladio y Platino se descartan por su elevado potencial estándar de electrodo. El único aplicable en tales circunstancias es el óxido de iridio.

Se han reportado además óxidos de metales como el antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ), bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), cerio ( $\text{CeO}_2$ ), manganeso ( $\text{MnO}_2$ ), circonio ( $\text{ZrO}_2$ ), etc. [31].

Muchos de los óxidos de metales de transición con fórmula  $\text{AO}_2$ , poseen estructuras tipo rutilo. Esta estructura tiene una simetría tetragonal y la celda unitaria contiene dos unidades moleculares,  $\text{A}_2\text{O}_4$ . Los cationes están coordinados a seis átomos de oxígeno,  $\text{MO}_6$ , formando octaedros conectados por los bordes y compartiendo una esquina. La estructura puede considerarse como un arreglo hcp deforme de átomos de oxígeno, en los que la mitad de los huecos octaédricos están ocupados por átomos de del metal [27]. Entre los compuestos que poseen esta estructura y son usados en sistemas electroquímicos podemos mencionar  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ . Con una conductividad eléctrica que va desde el esencialmente metálico ( $\text{RuO}_2$ ,  $2\text{-}3 \times 10^4 \Omega^{-1}/\text{cm}$  a temperatura ambiente) al aislante ( $\text{TiO}_2$ ,  $1 \times 10^{-13} \Omega^{-1}/\text{cm}$  a temperatura ambiente) [34].

### 2.6.2 Óxido Mixtos o Depósitos Mixtos

Se conoce así a la mezcla de dos o más óxidos,  $\text{MO}_x\text{-M}'\text{O}_y$ . El uso de óxidos mixtos de dos o más componentes, abre la posibilidad de usar a favor del investigador el efecto combinado, mayor que el solo aditivo, de los óxidos presentes, originados por el Efecto Sinérgico y Efecto de Límite, para mejorar las propiedades del óxido electrodo. El efecto sinérgico tienen su origen en la interacción a nivel electrónico de los sitios activos superficiales entre los metales de los componentes del óxido mixto, mientras que el efecto de límite (efecto geométrico) es la influencia de la morfología del óxido, modificada por la introducción de uno o más componentes, sobre la distribución del campo eléctrico superficial causando modificaciones en la naturaleza de los sitios activos [28]. Sin embargo la manifestación de estos efectos depende de la naturaleza de la reacción involucrada, por ejemplo, los electrodos más activos para la evolución de cloro suelen ser los menos activos para la evolución de oxígeno.



Entre los óxidos mixtos más empleados se encuentra, la mezcla sólida con óxidos del grupo de platino entre los que se encuentran  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-IrO}_2$ ,  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$  <sup>[14]</sup> que han demostrado rangos de estabilidad elevados por su alta estabilidad química, buena resistencia a ambientes ácidos, inmunes a la generación de cloro y bajos consumos de energía (medido en miligramos por amperios por año) por lo cual han encontrado gran aplicación en muchas áreas tales como la producción de cloro y soda cáustica, en la industria del electrogalvanizado, producción de hilos de cobre, impresión de circuitos, diferentes procesos para el tratamiento de agua, protección catódica contra la corrosión para estructuras de hierro en suelo, concreto, agua de mar, etc.

Entre los otros óxidos mixtos reportados se encuentran:  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  <sup>[23]</sup>,  $\text{NiO-CO}_3\text{O}_4$  <sup>[29]</sup>,  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$  <sup>[30]</sup>. También se han reportado mezclas sólidas de más de dos componentes como óxidos de  $\text{Ru-Pb-Sn}$ ,  $\text{Ti-Ta-Pt-Ir}$ ,  $\text{Ti-Ru-Sn-Sb}$ ,  $\text{Ta-Ir}$ , etc. <sup>[44]</sup>

El grado en el que se mezclan los óxidos varía de acuerdo a las necesidades de modelación del efecto sinérgico que se desee obtener, entre las variantes aplicadas se encuentran:

- Aleaciones
- Compósitos
- Dispersión de un óxido o metal sobre la superficie de otro óxido.
- Depósito de finas capas de un óxido sobre otro <sup>[31]</sup>

En las dos últimas variantes, el óxido se puede considerar como material soporte de otro óxido o metal, generalmente los del grupo de platino y metales nobles, en donde los óxidos metálicos semiconductores son más eficientes que los óxidos aislantes.

Para la síntesis de cada una de estas variantes, se han empleado la mayoría de los métodos de preparación señalados en el ítem 2.4, de ellas, las técnicas de sol-gel es de las técnicas mayormente usadas para preparar los óxidos mixtos, ya que proveen un excelente control de la mezcla, debido a la posibilidad de ajustar la reactividad relativa de los precursores <sup>[32]</sup>.

Muy a menudo se les suele confundir con los óxidos de metal mixto (OMM) e incluso, comercialmente se les ofrece como Óxidos de Metal Mixto cuando están depositados sobre una base metálica de titanio.

### 2.6.3 Óxidos Metálicos Complejos u Óxidos de Metal Mixto

Los sistemas de óxidos complejos son habitualmente óxidos no estequiométricos (con exceso o deficiencia de oxígeno) a los cuales se les han insertado distintos cationes metálicos. Se les suele clasificar por la estructura de red cristalina que adoptan, entre ellos tenemos:

#### 2.6.3.1 Óxidos tipo Pirocloros

Son óxidos ternarios de fórmula  $A_2B_2O_7$ , su estructura es la de fluorita, cúbica centrada en las caras, en las cuales  $1/8$  de los aniones son removidos quedando una coordinación casi octaédrica alrededor del ion B, mientras que los cationes A retienen la coordinación cúbica de la fluorita. Los aniones tienen dos tipos de coordinación: seis aniones tienen coordinación tetraédrica ( $2A + 2B$ ) mientras que el séptimo anión tiene vecinos tetraédricos ( $A + 3B$ ). Entre ellos tenemos  $La_2B_2O_7$ ,  $Cd_2Nb_2O_7$ ,  $Pb_2B_2O_{7-x}$ ,  $Tl_2Mn_2O_7$ ,  $Tb_2Mo_2O_7$ ,  $Bi_2Ir_2O_7$  etc.

También se han reportado óxidos del tipo pirocloros con fórmulas estequiométricas distintas, tales como,  $TiNbO_3$ ,  $TiTaO_3$ ,  $A_{2-x}A'_xB_{2-y}B'_yO_{7-z}$ :  $A = Pb, Bi$ ,  $A' = Pb, Bi, Sn, Sm, In$ ,  $B = Ru, Ir$ ,  $B' = Pb, Ru, Ir, Cu$ , etc. <sup>[47]</sup>.

Los óxidos tipo pirocloro son de particular interés por su alta actividad en electrocatálisis de oxígeno tanto para su evolución como reducción, su alta estabilidad química en condiciones ácidas tales como en un electrolito polimérico sólido ácido.

#### 2.6.3.2 Óxidos tipo Perovskita

Son óxidos de fórmula general  $ABO_3$  con estructura basada en el mineral  $CaTiO_3$ , en los cuales el ion A puede ser una tierra rara, alcalino, alcalino térreo y cualquier otro ion grande como el  $Pb^{2+}$  y el  $Bi^{3+}$ , en coordinación dodecaédrica (12) de aniones  $O^{2-}$  alrededor del ion A, los iones B

son iones de tamaño medio preferentemente de los metales de transición 3d, 4d y 5d, ocupando sitios coordinados octaédricamente por aniones  $O^{2-}$ . Su estructura está basada en un conjunto de empaquetamientos fcc de tres aniones  $O^{2-}$  y un catión A. Esta estructura es usualmente ilustrada como una estructura cúbica idealizada, pero a menudo se presentan estructuras tetraédricas u ortorrómbicas debido a las distorsiones producidas por el efecto de Jahn-Teller. También existe una segunda configuración de las perovskitas, llamada configuración B, en ella los cationes B se encuentran en el centro de un cubo con los cationes A en los vértices y los aniones  $O^{2-}$  en el centro de las caras. Entre los muchos compuestos conocidos están  $LaNiO_3$ ,  $KTaO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,  $BiAlO_3$ ,  $BiFeO_3$ ,  $LaAlO_3$ ,  $PbSnO_3$ , etc.

A causa de sus variadas estructuras y composiciones los óxidos de perovskitas han atraído considerable interés en muchas áreas tanto aplicadas como fundamentales, lo que se refleja en la abundante de literatura, llegando incluso a editarse libros enteros tratando sus aplicaciones, siendo las referencias <sup>[48]</sup> y <sup>[49]</sup> solo dos muestras de ello.

Una de las propiedades que han atraído mayor interés electrocatalítico es su dependencia de la actividad catalítica respecto a la temperatura, se tiene por ejemplo que la actividad de reducción catódica del oxígeno es baja a temperatura normal, pero aumenta drásticamente con el aumento de la temperatura, particularmente alrededor de los  $150^\circ C$  para el óxido  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$  <sup>[31]</sup>.

### 2.6.3.3 Óxidos tipo Espinelas

Se descubrió que algunos óxidos de metales de transición (Fe, Co, Ni, etc.) con estructura tipo mineral espinela ( $Mg^{II}Al^{III}_2O_4$ ) eran conductores eléctricos con actividad electrocatalítica y que esta aumentaba cuando eran dopadas con algunos metales tales como Li, Ni, Co, Cu, etc., además de ser suficientemente estables en electrolitos corrosivos.

La estructura del mineral espinela usualmente ocurre cuando dos elementos diferentes o el mismo pero en diferentes estados de oxidación están presentes y uno de ellos prefiere una coordinación tetraédrica de radio entre 80 a 110

ppm y el otro una octaédrica de radio entre 75 y 90 ppm, además de los óxidos también se presenta en sulfuros, seleniuros, haluros y pseudohaluros <sup>[39]</sup>.

Los óxidos tipo espinelas poseen como fórmula general  $[A_{1-x}B_x]_T[A_xB_{2-x}]_O O_4$ , y en adelante por simplicidad asumiremos una estructura puramente iónica. Donde A representa a los cationes usualmente (pero no exclusivamente) divalentes tales como  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $La^{2+}$ , etc. y B representa en la mayoría de los casos a cationes trivalentes  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$  y  $Co^{3+}$ , etc. pero pueden aceptar átomos con estados de oxidación desde II a IV <sup>[33]</sup>. Un caso especial pero común resulta cuando A y B son el mismo átomo pero en diferentes estados de oxidación. La estructura de una espinela ideal se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos cuya celda unitaria de cara centrada, *fcc*, caracterizada por el grupo espacial *Fd3m* contiene 32 aniones ( $O^{2-}$ ), 32 huecos octaédricos y 64 tetraédricos como todo empaquetamiento compacto, sin embargo en la espinela solo la mitad de los octaédricos y 1/8 de los tetraédricos estarán ocupados por átomos. De acuerdo al valor que tome X en la fórmula general, se pueden distinguir tres clases de espinelas <sup>[34]</sup>.

Cuando  $X = 0$ , la fórmula general se reduce a  $[A]_T[B_2]_O O_4$ . Son conocidas como espinelas normales, en ellas cada tipo de hueco es exclusivo de cada tipo de átomo. Los átomos B en los huecos octaédricos y los átomos A en los tetraédricos de modo que la celda unitaria tiene la fórmula  $A_8B_{16}O_{32}$ . Dicho de otro modo, en una espinela normal, los átomos de oxígeno están empaquetados en un arreglo cúbico compacto con 8 huecos tetraédricos ocupados por los cationes A y 16 huecos octaédricos por cationes B. De modo que la fórmula puede escribirse  $[A]_T[B_2]_O O_4$ .

Entre los muchos compuestos podemos mencionar a los compuestos donde B es Al, Cr y Fe, Mn y Co y A es Mg, Mn, Co, Ni, Cu y Zn y también cuando A es Ti y Sn y B es Zn y Co.

Cuando  $X=1$ , la fórmula general se reduce a  $[B]_T[AB]_O O_4$  y se les conoce como espinelas inversas. El nombre es apropiado pues las ubicaciones de los átomos A y B son de alguna forma el inverso de las espinelas normales. En este tipo de espinela los huecos octaédricos dejan de ser exclusivos de un tipo de átomo siendo ahora ocupados tanto por A como por B, de forma que la

mitad de los iones B ocupan huecos tetraédricos y la otra mitad junto con los iones A los huecos octaédricos <sup>[52]</sup>, es decir, en una espinela inversa, 8 huecos tetraédricos están ocupados por los cationes B y 16 huecos octaédricos por cationes A y B (8 y 8), resultando en una celda unitaria de formula B<sub>8</sub>[A<sub>8</sub>B<sub>8</sub>]O<sub>32</sub>. Esta importante variación de las espinelas normales se origina porque los huecos tetraédricos son más pequeños que los octaédricos y por ende los iones A deberían ser más pequeños y no tener una mayor preferencia por la coordinación octaédrica que los iones B, pero esta condición no siempre se cumple en muchas espinelas.

Por lo que se sabe todos los compuestos de formula A<sup>4+</sup>B<sup>2+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub> y aún muchos de los compuestos de formula A<sup>2+</sup>B<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub> son espinelas inversas, entre las más resaltantes se encuentran Fe<sup>3+</sup>(MgFe<sup>3+</sup>)O<sub>4</sub>, Fe<sup>3+</sup>(Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>)O<sub>4</sub>, Fe<sup>3+</sup>(Cu<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>)(Cu<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>)O<sub>4</sub> y Zn<sup>2+</sup>(Zn<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup>)O<sub>4</sub> <sup>[53]</sup>.

Cuando 0 < X < 1, la espinela se encuentra en un estado intermedio entre la espinela normal e inversa con las posiciones A y B en completo desorden. El grado de desorden puede ser caracterizado por el parámetro λ, llamado grado o factor de inversión:

λ = 0: Espinela normal

λ = 0.5: Espinela inversa

El ordenamiento de los iones y con él, el valor de λ, aumenta con la temperatura según la siguiente ecuación:

$$\frac{(1-\lambda)(1-2\lambda)}{2\lambda^2} = e^{-E/RT} \dots\dots\dots (15)$$

La explicación de la ocurrencia de espinelas inversas y la comprensión de la distribución de los cationes dentro de ella, a través de un enfoque puramente iónico, funciona bastante bien para las espinelas de elementos del grupo principal, pero para los de metales de transición esta suposición resulta deficiente pues las espinelas realmente no son compuestos puramente iónicos y su ordenamiento no puede ser explicado únicamente en función de sus radios iónicos, por ello es necesario considerar además de las contribuciones electrostáticas a la energía de red cristalina representado por la constante de Madelung, las consideraciones de la teoría del campo de ligantes como la

energía de estabilización del campo ligante que a última instancia determina si una espinela es normal o inversa.

La energía de estabilización del campo ligante (EECL) es la energía adicional al desdoblamiento de los orbitales que gana el sistema por la presencia de los electrones en los orbitales. Por ejemplo, si se quiere determinar si la manganita de manganeso,  $Mn_3O_4$ , un óxido de alto spin, se presentará como una espinela normal  $Mn^{II}_T[Mn^{III}_2]_O O_4$  o inversa  $Mn^{III}_T[Mn^{III}Mn^{II}]_O O_4$ , donde "T" representa un ambiente tetraédrico y "O" uno octaédrico, se deberá calcular qué ordenamiento del óxido presenta una mayor energía de estabilización del campo ligante. Las EECL de las especies de manganeso, presentes en el óxido  $Mn_3O_4$  para ambientes tetraédricos y octaédricos se presenta en el Gráfico 3 :

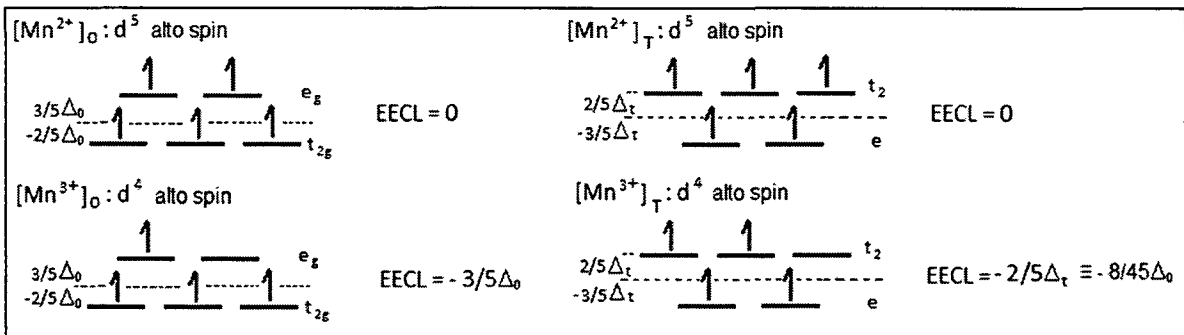


Gráfico 3: EECL para las configuraciones alto y bajo spin del  $Mn_3O_4$

Y a partir de estos valores se calcula la EECL de los óxidos en los diferentes tipos de espinelas.

	Normal $Mn^{II}_T[Mn^{III}_2]_O O_4$	Inversa $Mn^{III}_T[Mn^{III}Mn^{II}]_O O_4$
$Mn^{II}$	0	0
$Mn^{III}_O$	$2 \times -3/5 = -1.2$	-3/5
$Mn^{III}_T$	0	-8/45
	<u>-1.2 <math>\Delta_o</math></u>	<u>-0.78 <math>\Delta_o</math></u>

De donde se observa que la espinela normal, posee una mayor EECL por lo que esta estructura se prefiere a la inversa. Caso contrario es la espinela de alto spin, ferrita de hierro,  $Fe_3O_4$ , que prefiere la estructura de espinela inversa, dado que la EECL de la estructura como espinela normal es menor (0.27  $\Delta_o$ ) que la inversa (0.40  $\Delta_o$ ).

A menudo, las espinelas también son nombradas como pertenecientes a la familia de un elemento metálico en particular o por el nombre de la espinela más conocida dentro de la familia. Sus miembros pueden ser tanto espinelas normales como inversas, entre las familias conocidas podemos mencionar:

#### **2.6.3.3.1 Espinelas Ferritas o espinelas de hierro**

De fórmula general  $AFe_2O_4$ , donde A puede ser: Fe, Mn, Ni, Ti, Zn, Mg, Al, Cr, Cu, etc. En esta familia se encuentra la espinela más conocida y estudiada de este grupo y quizás de las espinelas en general, la Magnetita  $Fe_3O_4$ . Muchas de las ferritas se caracterizan por la dependencia de su conductividad eléctrica con la temperatura, además la conductividad de algunas ferritas se puede cambiar con composiciones no estequiométricas o dopaje con otros elementos. Por ejemplo, se ha reportado que la conductividad de la ferrita de cobalto,  $CoFe_2O_4$  se puede incrementar si se induce excesos de hierro o cobalto <sup>[55]</sup>.

#### **2.6.3.3.2 Espinelas Manganitas o espinelas de manganeso**

De fórmula general  $AMn_2O_4$ , con A = Fe, Mn y Zn, Cu, Ni, etc. Su conductividad eléctrica al igual que las ferritas dependen de la temperatura, también se ha reportado manganitas no estequiométricas del tipo  $M_xCu_{1-x}Mn_2O_4$  con M = Cd, Co y Mg para  $0 \leq X \leq 1$  <sup>[55][57]</sup>.

#### **2.6.3.3.3 Espinelas Cromitas o espinelas de cromo,**

De fórmula general  $ACr_2O_4$ , donde A = Fe, Mg, Ni, Mn, Co, etc., también se ha reportado cromitas no estequiométricas del tipo  $M_{0.9}Ni_{0.1}Cr_2O_4$  con M = Mn, Zn, CO, Ni y Cu <sup>[56]</sup>. Su nombre deriva del principal mineral de cromo la cromita  $FeCr_2O_4$ .

#### **2.6.3.3.4 Espinelas Cobaltitas**

De fórmula general  $MO.Co_2O_3$  o  $MCo_2O_4$ , donde M representa un metal tal como: Mn, Fe, Ni, Zn, Li, Cd, Mg etc., divalente o trivalente. Su nombre a diferencia de las otras familias no deriva del mineral de nombre homólogo, pues este no es un óxido sino un sulfuro,  $CoAsS$ . Las espinelas cobaltitas suelen tener mayor actividad catalítica que las perovskitas a temperatura ambiente. También se han reportado cobaltitas de la forma  $NiCo_{2-x}Rh_xO_4$  ( $0.0 \leq$

$X \leq 0.5$ ),  $\text{NiCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  ( $0.0 \leq X \leq 0.30$ ) y de la forma  $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{Co}_2\text{O}_4$  con M y M' = Ni, Cu, Zn, Sr, La, Co, etc. por ejemplo  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $0.0 \leq X \leq 0.75$ ) <sup>[58][59]</sup>.

#### **2.6.3.3.5 Espinelas aluminatos o espinelas de aluminio,**

De fórmula general  $\text{XAl}_2\text{O}_4$ , donde A = Mg, Zn, Fe, Mn, Mg, etc. Dentro de esta familia se encuentra el óxido mineral que da nombre al tema entero, la espinela,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Es necesario mencionar que estas familias no son exclusivas de las espinelas, es decir, también se encuentran por ejemplo pervoskitas cobaltitas o pirocloros cromitas. Además de los óxidos tipo espinelas, perovskitas y pirocloros existen otros tipos tales como óxidos tipo Ilmenita, tipo bronce ( $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ ), estructura cúbica simple (FeO, MgO, NiO, etc.), tipo corondón ( $\text{M}_2\text{O}_3$ , por ejemplo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , etc.) que también han sido investigados aunque en menor proporción que los anteriores.

Finalmente las espinelas han sido extensamente empleadas en una gran variedad de usos entre los que también se puede mencionar su empleo como catalizador homogéneo en reacciones tales como: La oxidación de monóxido de carbono, hidrocarburos, óxidos nitrosos y dióxido de azufre, reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. Entre sus aplicaciones no catalíticas, se encuentran su empleo como electrodos en baterías de ion litio y como medio de almacenamiento magnético <sup>[36]</sup>.



## 2.7 ÓXIDOS ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS

### 2.7.1 Nanomateriales

Los nanomateriales o materiales con dimensiones entre 1 a 100 nm (entre cien mil y mil veces más delgado que el espesor de un cabello humano) han sido el foco de numerosas e intensivas investigaciones en muchos laboratorios del mundo por sus potenciales aplicaciones tecnológicas y sus excepcionales propiedades entre las que destaca su mayor reactividad, lo que tiene importantes aplicaciones en el diseño de catalizadores. Es bien sabido que la estructura electrónica de un objeto material depende de su tamaño y estructura cristalina y dado que los átomos superficiales son generalmente más reactivos, también dependerá de la topología superficial y puesto que la reactividad química depende crucialmente de la estructura electrónica, se espera que la reactividad de una nanopartícula pueda ser sustancialmente muy diferentes al de sus pares más grandes. En general, cuando las partículas de los compuestos alcanzan esta escala tan pequeña, se espera que tres propiedades sean afectadas:

- Las propiedades electrónicas como la conductividad, sección 2.7.4
- Las propiedades superficiales, sección 2.7.5
- Las propiedades estructurales, sección 2.7.3

En conjunto la variación de estos tres grupos de propiedades puede producir en los óxidos:

- Mayor actividad catalítica
- Mayor conductividad eléctrica
- Mayor actividad fotocatalítica
- Mayor luminiscencia en los semiconductores
- Mayor giro hacia el azul del espectro óptico de los quantum dots
- Comportamiento superparamagnético de los óxidos magnéticos

Los compuestos nanoestructurados poseen diversas morfologías que incluyen estructuras cero dimensionales (0-D) como los quantum dots; monodimensionales (1-D) como las nanocuerdas; bidimensionales (2-D) como

capas de estructura con un alto grado de simetría; tridimensionales (3-D) como nanocubos, nanopolvos, etc.<sup>[37]</sup>; que han sido aplicados en plásticos, cerámicos, catalizadores de remediación ambiental, sensores, fuel cells, computadoras, televisores, biosensores, y un largo etc., a tal punto que la inversión en nanotecnología ya en el 2005 alcanzaba los 8 mil millones de dólares a nivel mundial <sup>[11]</sup>.

Se espera que la nanociencia en los años siguientes siga teniendo gran impacto en los siguientes campos:

- Métodos escalables para dividir el agua con la luz solar para la producción de hidrógeno.
- Fabricación de catalizadores altamente selectivos para la producción limpia y altamente eficientes de energía.
- La recolección de energía solar con una eficiencia energética del 20% y a 100 veces menor costo.
- Iluminación en estado sólido a un 50% de la potencia del consumo actual.
- Materiales súper fuertes y ligeros para mejorar la eficiencia de los automóviles, aviones, etc.
- Materiales de almacenamiento reversible de hidrógeno, operando a temperatura ambiente.
- Líneas de transmisión capaces de transmitir hasta 1 gigavatio de energía.
- Fuel-cells, baterías y supercondensadores de bajo coste construidas con materiales nanoestructurados.
- Síntesis de materiales y obtención de energía basada en el aprovechamiento eficiente y selectivo de mecanismos biológicos <sup>[11]</sup>.

### **2.7.2 Óxido nanoestructurados**

De entre los muchos nanomateriales, los óxidos nanoestructurados especialmente los de los óxidos de metales de transición, son compuestos particularmente importantes debido al amplio rango de investigaciones que han generado gracias a sus múltiples aplicaciones en cerámicos, catalizadores, electrocatalizadores, sensores, etc. originados principalmente por sus ricos estados de valencia, extensas áreas superficiales y variada estructura electrónica y magnética. Muchos de ellos presentan propiedades fotocromáticas,

electrocrómicas, superconductoras, ferroeléctricas, piezoeléctricos y/o propiedades ópticas no lineales que han atraído interés por mucho tiempo.

Los óxidos nanoestructurados pueden ser preparados por muchos de los métodos indicados en la sección 2.4.1, entre los que destacan el método de condensación de gas, los métodos termoquímicos como el método de flama, los métodos de spray pirolisis, sol gel y electroquímicos.

### **2.7.3 Propiedades estructurales**

Cambios en la estabilidad termodinámica asociadas con el tamaño, el incremento del número de átomos superficiales y la creación de tensiones entre los átomos generados por agentes externos, como interacciones con el soporte o el método de síntesis, pueden inducir modificaciones en los parámetros de celda y/o transformaciones estructurales como cambios en la simetría de la red cristalina, esto se ha observado en nanoestructuras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , etc. Además, la estabilidad estructural se alcanza cuando la energía libre superficial es pequeña, esto trae como consecuencia que algunas fases que son inestables en materiales normales, sean muy estables como nanoestructuras. Esto es cierto entre otros para los óxidos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MoO}_x$ . Por ejemplo el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  normalmente e incluso hasta muestras del tamaño del orden de los micrómetros es estable como fase alfa, mientras que para los materiales nanoestructurados, la fase gamma es la estable <sup>[3]</sup>.

### **2.7.4 Propiedades electrónicas**

Uno de los efectos más interesantes que se dan lugar a escala nanométrica, es la separación de los estados continuos de densidad de energía de la banda en niveles discretos de energía, tal como se esquematiza en el Gráfico 4, provocando cambios en la magnitud del band gap con fuerte influencia en la reactividad química. Es por ello que la reactividad depende del tamaño de las partículas porque esta afecta su estructura electrónica.

Cuando se disminuye el tamaño de las partículas al punto que la superficie de las partículas se encuentran separadas por distancias del orden de las longitudes de onda de los electrones, como sucede en las películas de espesor nanométrico o partículas de tamaño de 10 nm, los electrones se hallan confinados en una pequeña región del espacio y dan origen a los efectos de

confinamiento o efecto de tamaño cuántico, en la que es posible modelar correctamente sus niveles de energía mediante el tratamiento mecánico cuántico de una partícula en una caja.

En los semiconductores este efecto se produce a partir de partículas de mayor tamaño respecto a los conductores metálicos, debido a la mayor longitud de onda de los electrones y huecos de conducción, ya que poseen una mayor masa efectiva. En un semiconductor, la longitud de onda puede aproximarse a un micrómetro, 1  $\mu\text{m}$ , mientras que en un metal es del orden de los 0.5 nm <sup>[62][3]</sup>. Otro factor importante a considerar cuando se habla de propiedades electrónicas es el hecho de que el grado de ionicidad o covalencia en el enlace metal-oxígeno del óxido, puede ser fuertemente dependiente del tamaño en óxidos sin predominio mayoritario del carácter iónico o covalente.

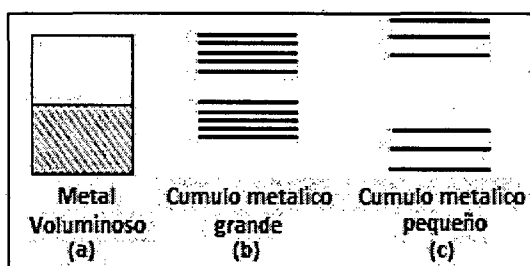


Gráfico 4: Niveles de energía de un metal.

Se ha propuesto que el carácter iónico de los enlaces M-O aumentan con la disminución del tamaño de las partículas del óxido.

### 2.7.5 Propiedades superficiales

En general las partículas nano tienen una mayor superficie que las partículas de mayor tamaño dado que la proporción área superficial/volumen es mucho mayor. Esto produce una mayor probabilidad de sitios o centros activos en la superficie que a su vez depende del tipo de planos cristalográficos <sup>[40]</sup> expuestos. Los sitios activos pueden poseer características ácido base de sorción no esperadas, o poseer átomos no coordinados en las irregularidades de la superficie, dislocaciones, aristas y grietas a lo largo de la frontera de grano que pueden producir arreglos geométricos específicos así como estados electrónicos ocupados por encima de la banda de valencia que mejoran la actividad química del sistema.

## 2.8 ÁNODOS DIMENSIONALMENTE ESTABLES

Ánodo dimensionalmente estable (ADE, DSA en inglés) es el nombre por el que mundialmente es conocido un óxido electrodo cuando actúa como parte del ánodo en una celda electrolítica, el término “dimensionalmente estable” se debe a su aplicación original, las celdas cloro álcali. En ellas los ánodos estaban formados por grafito, quienes se consumían durante su uso, requiriendo continuos ajustes “dimensionales” para mantener su eficiencia. Cuando fueron sustituidos por los electrodos ADE, su naturaleza insoluble mantuvo constante su tamaño o dimensión (en término de ingeniería) durante un periodo de tiempo considerablemente mayor respecto al grafito. Esta característica hizo que se acuñara el término dimensionalmente estable para referirse en adelante a estos nuevos electrodos, principalmente en el ámbito comercial.

Todo ánodo dimensionalmente estable se compone de tres partes.

- Metal base o sustrato: Es la base sobre la cual se depositará el electrocatalizador, capaz de actuar como válvula de electrones o colector de corriente, tales como los metales refractarios: Ti, Au, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W o sus aleaciones (por ejemplo Ti-0.2Pd, Ti-Ru), semiconductores como el sílice,  $\text{SiO}_2$ , o no metales como el Grafito. Aunque también es posible encontrar en las solicitudes de patentes, algunos materiales base inusuales, tales como Al, Aleaciones Si-Fe, Bi, C,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  
Generalmente los sustratos son escogidos por su buena estabilidad química y mecánica y frecuentemente son pretratados por procedimientos mecánicos, químicos o electroquímicos, que preparan la superficie para mejorar la posterior adherencia de la capa activa.
- Capa de protección pasivante: Es una capa impermeable y delgada (de unos pocos micrómetros de espesor) del óxido del metal válvula que evita la pasivación del sustrato por contacto con el agua.
- Capa activa o Electrocatalizador: Algún óxido electrodo con actividad electrocatalítica. Estos óxidos incrementan la conductividad eléctrica de la capa pasivante.

Numerosas investigaciones <sup>[24] [26] [155] [34] [132]</sup> se han orientado a la comprensión y mejora de una de las características más importantes de los ADE que los han impulsado al sitio que hoy ocupan, su estabilidad, es así que se ha determinado que tres son los factores a ser considerados (a) la formación de productos solubles en la superficie, (b) la resistencia mecánica y (c) la conductividad electrónica. De ellas, la solubilidad del compuesto formado en la superficie es un serio limitante para muchos óxidos con buen desempeño catalítico, pues la formación de compuestos solubles lleva a que la capa de óxido se descomponga o consuma y por ende la superficie del electrodo se corroe. Este es el caso de RuO<sub>2</sub>, que hasta un cierto potencial, su superficie es totalmente insoluble; pero cuando los rutenatos o perrutenatos se forman sobre los sitios superficiales, el óxido se disuelve y el electrodo pierde utilidad.

Desde su introducción en los años sesenta por Henry Beer <sup>[14]</sup>, los ADE se han “esparcido” en todas las demás áreas de la electroquímica originando un *boom* en la investigación científica que lleva ya 30 años sin señales de disminuir. Se han sintetizado y estudiado una variedad importante de compuestos con diferentes propiedades físicas, fisicoquímicas e interfaciales de interés en electrocatálisis, ya sea como ánodos o cátodos en celdas electroquímicas para la obtención de cloro-soda, electrólisis del agua, oxidaciones orgánicas (oxidación de alcoholes y olefinas), electrosíntesis inorgánica (cromatos, bromatos, persulfatos, boratos, hidrógeno, ozono), reducción de CO<sub>2</sub>, baterías (metal-aire), inserción de litio, como electrodos de aire, además como sensores de pH, en el tratamiento de contaminantes, electrodeposición metálica, protección catódica, detectores, sensores, resistores, capacitores, en electrónica, etc.<sup>[13]</sup>

Los ADE han sido usados para la mineralización de varias moléculas orgánicas contaminantes del agua; como se ha señalado en muchas publicaciones, una oxidación electroquímica indirecta puede hacerse a través de mediadores producidos en la superficie de los electrodos óxido metálico durante la polarización anódica. Tratamientos de aguas residuales de colorantes y/o textiles, degradación de la demanda química de oxígeno (DQO), etc. se han reportado usando electrodos del tipo DSA <sup>[Error! No se encuentra el origen de la referencia. [156]</sup>

También se han estudiado sistemas de desinfección electroquímicos, su poder de desinfección puede llegar a ser similar al ozono y mucho mayor que el cloro, se ha propuesto que la mayor acción desinfectante se debe a intermediarios de corta duración y alta energía, como radicales libres.

Sólidos suspendidos, metales pesados, y compuestos orgánicos, especialmente aceites y grasas, pueden ser removidos de aguas residuales con técnicas de electroflotación usando electrodos del tipo DSA para la evolución de gases, que posee ciertas ventajas respecto a la flotación por aire, debido al tamaño y la distribución de las burbujas producidas.

Entre las principales ventajas que exhiben los DSA podemos mencionar

- La alta conductividad de la capa activa.
- Permite el uso de un material soporte que posibilita construirla en forma de redes, mayas y cualquier otra forma deseada, que entre otras ventajas permite que los productos gaseosos puedan escapar hacia arriba, sin bloquear la superficie del electrodo. Por lo tanto, la distancia entre electrodos puede reducirse, además la solución entre los electrodos se encontraría libre de gas sobresaturado con una deseada disminución de la caída óhmica <sup>[14]</sup>.
- Un alto grado de versatilidad para actuar en diversas situaciones además de poder encontrarlos tanto como ánodo o como cátodo en celdas electroquímicas.
- La posibilidad de la producción de ánodos de forma variada y complicada, ha llevado a su uso en protección catódica en concreto de puentes y otras estructuras.
- Aunque la adsorción sobre iones metálicos es por regla general mucho más débil que sobre metales, la adsorción es completamente independiente del potencial.
- La superficie de los óxidos es sensitiva al pH de la solución, que revela equilibrios ácido – base.
- Permiten “modular” las propiedades del electrodo debido a efectos sinérgicos, consecuencia de la interacción íntima entre los diferentes metales que los constituyen <sup>[13]</sup>.

- Elevada estabilidad química, que incrementa el tiempo de vida de los electrodos, reduce el potencial interelectrodo y reduce los costos de operación al requerir menor mantenimiento.
- Buena estabilidad electroquímica a bajo y altos potenciales positivos.

## 2.9 SOPORTE DE TITANIO

El titanio, Ti, es un metal de transición interna de configuración electrónica  $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ , duro y ligero (escala de Mohs: 6 y  $4.506 \text{ g/cm}^3$ ) de color gris plateado con altos puntos de fusión y ebullición ( $1668^\circ\text{C}$  y  $3287^\circ\text{C}$  respectivamente) por lo que es considerado un metal refractario. Posee baja conductividad electrónica ( $2.4 \text{ MS/m}$   $20^\circ\text{C}$ ) respecto a los demás elementos de transición (conductividad promedio de  $\sim 5 \text{ MS/m}$ ) pero comparable al del óxido de rutenio ( $2.5 \text{ MS/m}$ ). Abundante en la corteza terrestre ( $0.62\%$ ) capaz de ser reciclado y de excelentes propiedades mecánicas <sup>[41]</sup>.

- Permite el fresado químico.
- Maleable, permite la producción de láminas muy delgadas.
- Dúctil, permite la elaboración de alambres delgados.
- Permite la soldadura de sus piezas.
- Permite la elaboración de tiras por arranque de viruta similar al acero inoxidable.
- Permite la fabricación de piezas por fundición o moldeo.
- Mantiene su forma por largos periodos de tiempo.

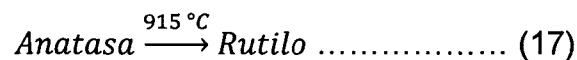
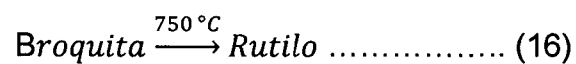
Posee además una amplia disponibilidad comercial, con cuatro grados CP (comercialmente puros) de titanio comercialmente disponible en el mercado de acuerdo al estándar ASTM B265. Estas presentaciones poseen composiciones químicas ligeramente diferentes con porcentajes de oxígeno que van en aumento desde el grado 1 al 4.

El titanio metálico a pesar de ser termodinámicamente inestable y muy susceptible a la oxidación por el oxígeno ambiental ( $E^\circ [\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}] = -1.63 \text{ v}$ ) es considerado como un metal altamente resistente a la corrosión, debido a la estabilidad química y resistencia mecánica que le provee la capa compacta de



óxido de titanio amorfo o cristalino del tipo anatasa (ambos termodinámicamente estables en presencia de oxígeno) que recubre espontáneamente su superficie en cuanto entra en contacto con el aire<sup>[66][67]</sup> haciéndola resistente a ambientes altamente corrosivos, como las de agua de mar y a medios oxidantes como el ácido nítrico y clorhídrico. Por todo lo anterior ha sido aplicado en muchos campos como la industria aeroespacial, química, electroquímica, biomédica, etc.

El óxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, es un óxido anfótero que puede existir en tres formas cristalinas estequiométricas distintas, Rutilo, Anatasa y Broquita, en todas ellas el titanio está hexacoordinado con átomos de oxígeno, además las dos últimas formas se convierten en la forma de Rutilo a altas temperaturas:



Todas poseen un bandgap mayor a los 3 eV<sup>[68][67]</sup> por lo que son considerados como aislantes, hecho que restringe el uso del titanio metálico simple como ánodo. Además este factor y su tendencia a formar hidruros cuando el hidrógeno evoluciona sobre el titanio actuando como cátodo, hacen inviable el empleo directo del titanio comercial como material de electrodo.

Además de las formas cristalinas, el óxido de titanio presenta formas no estequiométricas que a diferencia de las anteriores sí poseen conductividad, lo que indica que son los defectos y las impurezas las que determinan la conductividad de los óxidos de titanio, entre estos destacan:

Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (4 ≤ n ≤ 10): Conocido como óxidos de titanio del tipo magneli, producidos a altas temperaturas en atmósfera de hidrógeno, son buenos conductores eléctricos resistentes a la corrosión en medio ácido, disponibles comercialmente como fibras, polvos, etc.

TiO<sub>x</sub> o TiO<sub>2-x</sub>: Son óxidos amorfos semiconductores del tipo-n generalmente formados cuando el titanio es sometido a tratamiento térmico y muchas veces la causa del inicio de la desactivación del electrodo cuando el titanio actúa como soporte, como se verá más adelante. Pero cuando son convenientemente preparados pueden llegar a presentar elevada actividad electrocatalítica y/o fotocatalítica<sup>[43]</sup> y han sido empleados entre otras cosas en la degradación de compuestos orgánicos halogenados, se obtienen

generalmente por polarización anódica y por oxidación térmica del titanio en aire entre 300 y 600°C, este último ha sido sujeto de múltiples investigaciones [42]

A pesar de la baja conductividad electrónica del titanio y de la inevitable presencia del óxido de titanio sobre su superficie, dada sus destacadas propiedades mecánicas, amplia disponibilidad comercial, costos relativamente bajos y fácil manipulación que permite darle formas complejas y de mayor utilidad, su aplicación como substrato o soporte para producir electrodos recubiertos por óxidos activos ha sido generalizada desde el nacimiento mismo de los óxido electrodos hasta la actualidad <sup>[14]</sup>, aún a pesar de haberse desarrollado una nueva generación de soportes con mayores y mejores propiedades, como los electrodos de diamante dopados con boro (BDD).

Sin embargo se ha señalado que su empleo como el de cualquier otro soporte metálico presenta tres potenciales inconvenientes:

- La poca adherencia que presenta el titanio para depositar sobre él una capa activa.
- La posibilidad de una indeseable segregación de átomos o moléculas del soporte metálico sobre la superficie del óxido activo, de forma que su comportamiento electroquímico pueda verse afectado a favor o en contra. Conocida como pasivación no verdadera.
- La posible poca conductividad global del electrodo debido a la excesiva formación del óxido de titanio no estequiométrico,  $TiO_{2-x}$ , en la interface  $Ti/(\text{óxido activo})$  como resultado del tratamiento térmico del método de síntesis. La razón de ello radica en el hecho, que aunque el óxido es un semiconductor tipo-n su conductividad siempre será menor a la de la capa activa y actuará como un limitante de la corriente. Por lo que si no se tiene cuidado la disminución de la conductividad del electrodo será importante <sup>[69][67]</sup> y más aún si se tiene en cuenta que el  $TiO_2$  tipo rutilo se forma apenas entre los dos a diez minutos después que el titanio se calienta, en aire, a temperaturas entre los 600 y 800 °C <sup>[44]</sup>.
- La posibilidad de pasivación del electrodo por la formación y/o desarrollo de una delgada capa superficial aislante de  $TiO_2$  entre la base de titanio metálico y la capa activa durante el proceso electroquímico ya sea por la oxidación parcial del soporte de titanio o la transformación electroquímica

del semiconductor  $\text{TiO}_{2-x}$  ya presente. La formación del  $\text{TiO}_2$ , puede ocurrir con la disminución de la capa de óxido activo o sin ella y dependerá del tipo de iones que puedan migrar. Si solo es posible la migración desde el electrolito de iones oxígeno,  $\text{O}^{2-}$ , el grosor de la capa activa no se modificará, pues estos iones completan la deficiencia de oxígeno del óxido  $\text{TiO}_{2-x}$  convirtiéndolos en  $\text{TiO}_2$ , sin participación de los átomos de oxígeno de la capa activa; en cambio si además es posible la migración de iones de titanio,  $\text{Ti}^{4+}$ , desde el soporte metálico, la cantidad de átomos de oxígeno que migran desde la solución será insuficiente y se tomarán átomos de oxígeno de la capa activa, por lo que su grosor ira modificándose con el tiempo, por formación primero de núcleos de  $\text{TiO}_2$  en lugares específicos, con un incremento local de la densidad de corriente alrededor de estos puntos para luego provocar una posterior propagación progresiva de la pasivación alrededor de los núcleos de  $\text{TiO}_2$ , tal como se muestra en el Gráfico 5 <sup>[70]</sup> <sup>[67]</sup>.

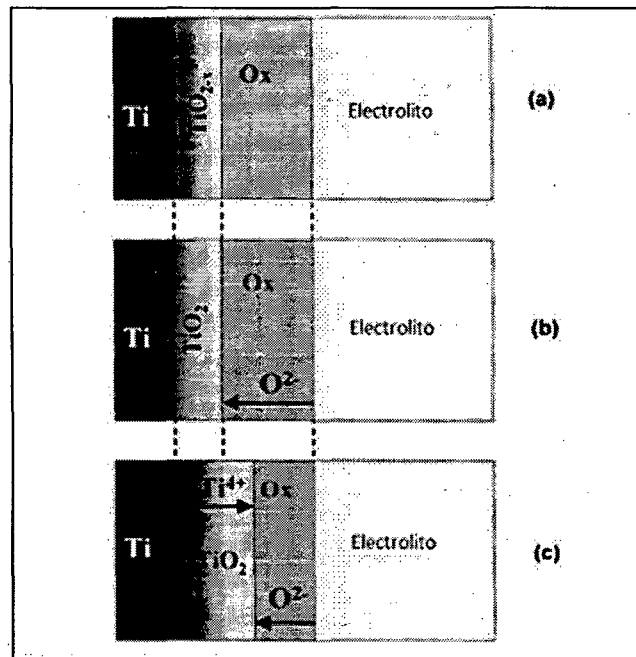


Gráfico 5: Crecimiento de la capa de pasivación de  $\text{TiO}_2$ .

- a) Situación inicial; b) Transporte iónico por aniones  $\text{O}^{2-}$   
 c) Transporte iónico por aniones  $\text{O}^{2-}$  y cationes  $\text{Ti}^{4+}$ .

En el caso del electrodo  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ , la primera de las observaciones tiene una mínima posibilidad de ocurrencia dada la poca afinidad de la espinela de cobalto por el  $\text{TiO}_x$  <sup>[Error! No se encuentra el origen de la referencia.]</sup>. Sin embargo esto si

sería posible con otros soportes metálicos como el níquel, Ni/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, donde algún grado de formación de un óxido mixto con la espinela es altamente probable <sup>[46]</sup>, o el Hierro, Fe/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> donde un interesante caso de dopaje por el substrato con incremento de la actividad catalítica se ha reportado <sup>[47]</sup>.

La posible formación de la capa aislante en la interface Ti/ puede ser *prevenida* mediante dos estrategias que además promueven la adhesión sobre el soporte. La primera no es aplicable a todos los métodos de síntesis y consiste en cubrir el soporte de titano con una capa intermediaria altamente conductora como el Pt, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> <sup>[72],[71], [82]</sup>. La segunda es someter el soporte de titanio a un cuidadoso y exhaustivo acondicionamiento, el cual además de mejorar la adhesión elimina, reduce o altera la estequiometria de la película de TiO<sub>2</sub> aislante que siempre recubre el electrodo de titanio expuesto a la atmósfera.

El acondicionamiento del electrodo soporte de titanio consta de tres etapas:

- Limpieza mecánica. Por lijado suave y minucioso de la superficie.
- Limpieza química. Este paso busca la remoción de las grasas y aceites adherida superficialmente al substrato a través de un desangrado químico con acetona.
- Aumento de la rugosidad de la superficie y remoción de la capa de óxido superficial de titanio. Por medio del decapado del soporte mediante el ataque químico del substrato por una disolución caliente de un agente reductor, generalmente ácido oxálico. El empleo del ácido oxálico tiene la ventaja de no introducir iones cloruros, que corroen la superficie del óxido activo y son difíciles de eliminar, además, de ser muy bueno en la eliminación del hierro de la superficie de titanio.

## **CAPÍTULO III**

---

# **QUIMICA DE LA ESPINELA DE COBALTO Y ÓXIDO DE RUTENIO**

### **3.1 ESPINELA DE COBALTO 82**

- 3.1.1 Introducción al cobalto metálico y sus óxidos 82*
- 3.1.2 Propiedades físicas y químicas 83*
- 3.1.3 Estabilidad química 85*
- 3.1.4 Estabilidad electroquímica 85*
- 3.1.5 Estructura y cristalografía 86*
- 3.1.6 Aplicaciones 91*
- 3.1.7 Desempeño electrocatalítico 93*
- 3.1.8 Estrategias para aumentar la eficiencia electrocatalíticas del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  95*

### **3.2 ÓXIDO DE RUTENIO 99**

### **3.3 ESPINELA DE COBALTO Y OXIDO DE RUTENIO 102**

- 3.3.1 Propiedades 102*
- 3.3.2 Síntesis electroquímica 103*

## 3.1 ESPINELA DE COBALTO

### 3.1.1 Introducción al cobalto metálico y sus óxidos

Históricamente el cobalto es conocido como el primer elemento descubierto que no conocieron los antiguos griegos. Es un metal duro de color azul plateado o blanco azulado y puede existir en más de una forma cristalina. De configuración electrónica  $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$  presenta propiedades ferromagnéticas, con una temperatura de Curie de  $1121\text{ }^\circ\text{C}$ , posee puntos de fusión y ebullición bastante altos,  $1493\text{ }^\circ\text{C}$  y  $3100\text{ }^\circ\text{C}$ . Químicamente es similar al hierro pero bastante menos reactivo y con menor afinidad por el oxígeno <sup>[48]</sup>, se disuelve lentamente en ácidos diluidos. Su estado de oxidación más estable es el estado (II), seguido por el relativamente inestable en compuestos simples, pero numeroso, en compuestos de coordinación, estado (III), y por el escaso, en compuestos estables, estado (IV) <sup>[49]</sup>.

Los compuestos de cobalto han sido empleados desde hace miles de años aunque sin conocerlos, en forma de pigmentos (silicato doble cobalto y potasio), que coloreaba los vidrios y porcelanas con tonalidades azules muy llamativas. En la actualidad siguen usándose como pigmentos pero además su empleo se ha diversificado notablemente en diversas áreas, sobre todo como materiales catalíticos. El cobalto apenas se encuentra en el comercio en estado nativo, su forma comercial más abundante es el óxido.

Se han reportado cinco especies de óxido de cobalto:  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}(\text{OH})$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoO}$ . Sin embargo a temperatura y presión normal, el dióxido de cobalto,  $\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_2$  y en menor medida el óxido de cobalto (III),  $\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ , son inestables, este último se obtiene por calentamiento de compuestos de cobalto a bajas temperaturas y en presencia de un exceso de aire; algunos reportes indican que existe solo en forma hidratada. El oxihidróxido de cobalto,  $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$ , es una estructura hexagonal en la cual el  $\text{Co}^{3+}$  está coordinado por seis oxígenos hidroxilos, ha encontrado aplicación en las redes conductores de pilas alcalinas no recargables, como material electrocrómico, como posible supercapacitador electroquímico, etc. El monóxido de cobalto,  $\text{CoO}$ , es difícil de obtener dado que rápidamente toma el oxígeno del medio ambiente para formar un óxido mayor, es un material antiferromagnético ampliamente

estudiado como sensor de gases <sup>[75],[76],[77],[73]</sup>. El  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , es el óxido de cobalto termodinámicamente más estable a condiciones normales y junto con el monóxido de cobalto,  $\text{CoO}$ , son los óxidos más importantes del cobalto <sup>[51]</sup>.

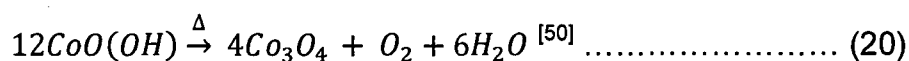
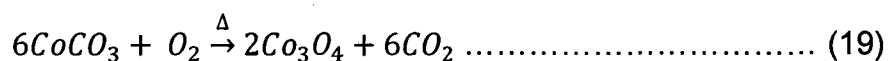
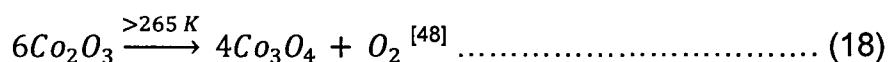
Finalmente Chih-Wei Tang observó que la descomposición termal de óxidos de cobalto de alta valencia,  $\text{CoO}_x$ , produce una desorción secuencial de oxígeno a diferentes temperaturas produciéndose una interconversión de las especies de óxidos de cobalto <sup>[50]</sup>.

### 3.1.2 Propiedades físicas y químicas

Conocido también como cobaltita de cobalto, tetróxido de tricobalto, óxido cobáltico cobaltoso o según la nomenclatura IUPAC Óxido de cobalto (II) dióxido de cobalto (III), Es el óxido (y sus derivados) mejor estudiado por la electroquímica con fines electrocatalíticos seguido de los óxidos  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y sus derivados <sup>[13]</sup>. Sin embargo de un tiempo a esta parte el óxido  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ha aumentado su interés electroquímico debido a su aplicación en microbacterias y como cátodo en baterías de litio.

Químicamente, es un óxido metálico de bajo spin, de valencia mixta,  $\text{Co(II)}$  y  $\text{Co(III)}$ , no estequiométrico, con un ligero exceso de oxígeno respecto a su composición estequiométrica. Presenta la fórmula  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  o  $\text{CoO}\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$ , con un peso molecular de  $240.80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y como la mayoría de los óxidos metálicos es insoluble en agua.

Por síntesis química directa es posible obtener la espinela de cobalto partiendo del óxido de cobalto (III), carbonato de cobalto u oxihidróxido de cobalto  $\text{CoO(OH)}$  <sup>[75]</sup>.



Calentando monóxido de cobalto en presencia de aire a temperaturas cercanas a los  $265 \text{ }^\circ\text{C}$ , se obtiene el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en un corto periodo de tiempo, sin embargo datos experimentales revelan que la espinela se forma espontáneamente sobre

la superficie de CoO bajo condiciones ambientales suaves en largos periodos de tiempo <sup>[78],[75]</sup>.



Físicamente, en condiciones normales es un sólido negro estable de cristales cúbicos bastante denso, 6.11 g/cm<sup>3</sup> y de mediano punto de fusión, 895 °C. Es un óxido electrocrómico <sup>[52]</sup> y antiferromagnético con cada átomo de Co<sup>II</sup> rodeado por cuatro vecinos más cercanos de spin opuesto, sin embargo al ser el Co<sup>III</sup>- d<sup>6</sup> diamagnético y existir un débil acoplamiento magnético con el Co<sup>II</sup> tetraédrico, el óxido presenta una pequeña temperatura de Néel de aproximadamente 40 K <sup>[78][81]</sup>.

La no estequiometria por exceso de oxígeno del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hace de él un semiconductor intrínseco del tipo-p con un band gap de alrededor de <sup>[81],[75]</sup> 1.4 - 2.2 eV. Es por ello que cualquier variación en el exceso de oxígeno o en la deficiencia de cobalto en la espinela producirá un aumento o disminución neto en la conductividad de la espinela. Debido a esto su conductividad eléctrica varía ampliamente según las condiciones de preparación, reportándose valores de entre 0.01 y 100 S/m <sup>[46]</sup>, por ejemplo, cuando es preparada por el método de descomposición térmica de sales la conductividad tiende a disminuir cuando la temperatura de calcinación se incrementa. En general, se considera que la espinela de cobalto es poco conductor y se le menciona como uno de sus principales inconvenientes además de una baja área superficial específica <sup>[35]</sup>.

Por otro lado, el óxido presenta los siguientes valores para sus propiedades termodinámicas:

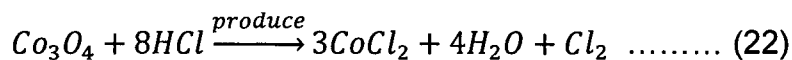
Entalpia estándar de formación ΔH° <sub>f</sub> :	-212.95 kcal/mol
Energía libre de gibbs estándar de formación ΔG° <sub>f</sub> :	-184.99 kcal/mol
Entropía estándar S°:	24.5 cal/mol.grado
Capacidad calorífica C <sub>p</sub> :	29.5 cal/mol.grado



### 3.1.3 Estabilidad química

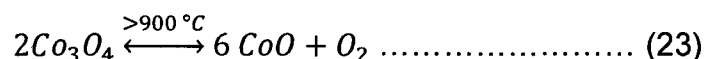
La espinela de cobalto es un óxido anfótero fácilmente soluble en soluciones ácidas y solo ligeramente en soluciones fuertemente básicas.

En soluciones ácidas, la espinela se reduce para formar especies de cobalto (II), como es el caso del ácido clorhídrico [38]

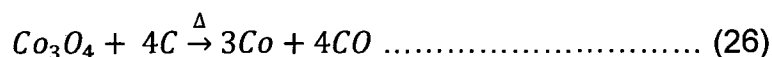
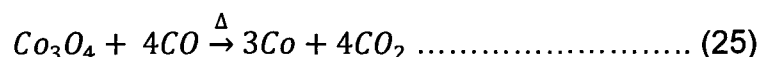
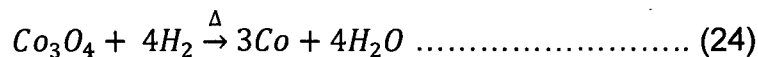


En soluciones básicas, se produce la oxidación del cobalto (II) de la espinela a especies que contienen cobalto (III) [26].

Se descompone por calentamiento alrededor de los 900 °C por pérdida de oxígeno, aunque ya desde los 800 °C se aprecian cambios, formando el óxido de cobalto (II), fácilmente reconocible por la tonalidad que adquiere el sólido que va desde el verde olivo al marrón (dependiendo del tamaño de la partícula) característico del CoO en formación, donde la reacción es reversible [50]



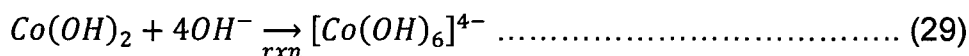
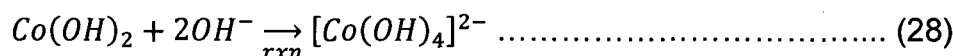
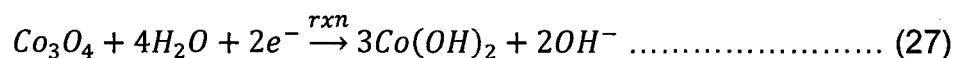
Por otro lado, el óxido se reduce a metal por presencia de hidrogeno, carbón o monóxido de carbono.



### 3.1.4 Estabilidad electroquímica

La ventana electroquímica de la espinela de cobalto está restringida por la del solvente, es decir por la evolución del oxígeno e hidrógeno a potenciales positivos y negativos respectivamente, siempre en medio medianamente básico, ya que como se mencionó en el ítem anterior la espinela es inestable en medio ácido, por lo cual su utilidad está limitada a soluciones de trabajo cercanas o mayores a pH 7 [54]. Sin embargo a medida que se disminuye el potencial en dirección al potencial de evolución del hidrógeno, la espinela, al reducirse se disuelve lentamente por la formación del hidróxido  $\text{Co}(\text{OH})_2$  soluble para todas las concentraciones de KOH (0.2 – 8.0 M), dado que acepta

iones hidróxido adicionales produciendo especies de  $\text{Co}^{2+}$  en solución [60] tiñendo la solución de azul oscuro.



Por lo cual se recomienda emplear la espinela de cobalto desde potenciales cercanos al de su potencial de circuito abierto en adelante. El mismo fenómeno también lo hace inadecuado como material catódico en soluciones básicas.

### 3.1.5 Estructura y cristalografía

La estructura de la espinela de cobalto comúnmente aceptada en la literatura es la de una espinela normal  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{T}}[\text{Co}^{\text{III}}_2]_{\text{O}}\text{O}_4$  de bajo spin, la cual es el resultado de una multitud de factores geométricos, termodinámicos y electrónicos. Sin embargo, entre todos estos factores destacan la fuerte preferencia del  $\text{Co}^{\text{III}}$  por la coordinación octaédrica y la del  $\text{Co}^{\text{II}}$  por la tetraédrica [39] que determinan la preferencia por la estructura normal sobre la invertida y aunque estas coordinaciones del cobalto se deban mas a razones estéricas debidos al tamaño de sus radios iónicos, la energía de estabilización del campo ligante (EECL) juega también un papel determinante que además condiciona el estado de spin del cobalto.

Es así que es posible dar una explicación de la estructura de la espinela de cobalto en términos de la EECL, calculando los valores de la energía de estabilización de la espinela normal e invertida tanto en bajo como en alto spin y así hallar la estructura energéticamente más favorecida. Las Tabla 5 resume las EECL para para el  $\text{Co}(\text{II})$  y  $\text{Co}(\text{III})$  en ambientes tetraédricos y octaédricos en configuraciones tanto de alto como de bajo spin en base a lo desarrollado en la sección 2.6.3.3.

Tabla 5: EECL para los átomos de Co (II) y Co(III) en ambientes octaédricos y tetraédricos

Coordinación	Co <sup>II</sup> ( $\Delta_o$ )		Co <sup>III</sup> ( $\Delta_o$ )	
	Bajo spin	Alto spin	Bajo spin	Alto spin
Octaédrica	-1.8	-0.8	-2.4	-0.4
Tetraédrica	-0.53	-0.53	-12.8	-0.27

De los datos de la Tabla 5, destaca el hecho que la EECL del Co<sup>II</sup> ( $d^7$ ) es el mismo en alto y bajo spin para un ambiente tetraédrico, por lo cual la EECL de la espinela normal,  $Co^{II}_T[Co^{III}_2]_O_4$ , dependerá únicamente del valor del EECL del Co<sup>III</sup> en ambientes octaédricos. Efectuando el cálculo se obtiene:

$$\begin{array}{ccc}
 & \text{Co}^{II}_T[Co^{III}_2]_O_4 & \\
 \text{Co}^{III} \text{ bajo spin} & & \text{Co}^{III} \text{ alto spin} \\
 \begin{array}{l} Co^{II}_T \\ Co^{III}_O \end{array} & \begin{array}{r} -0.53 \\ 2x (-2.4) = -4.8 \\ \hline -5.3 \Delta_o \end{array} & \begin{array}{r} -0.53 \\ (2x -0.4) = -0.8 \\ \hline -1.33 \Delta_o \end{array} \\
 & > & 
 \end{array}$$

Los resultados indican que la EECL resultante será mayor para la configuración de bajo spin, por lo cual la espinela de cobalto normal adoptara esta configuración al ser energéticamente más estable.

Operando del mismo modo para una espinela invertida,  $Co^{III}_T[Co^{III}Co^{II}]_O_4$ , para todas las combinaciones posibles de alto y bajo spin se obtienen las EECL de la Tabla 6.

Tabla 6: EECL para la espinela de cobalto invertida.

Co <sup>II</sup>	Co <sup>III</sup> ( $\Delta_o$ )	
	Bajo spin	Alto spin
[T] Bajo spin + [O] Bajo spin	-17	-16
[T] Bajo spin + [O] Alto spin	-15	-14
[T] Alto spin + [O] Bajo spin	-4.5	-3.5
[T] Alto spin + [O] Alto spin	-2.5	-1.5

Los cálculos indican que se obtienen las mayores EECL en las combinaciones en las que alguno o ambos de los átomos de Co<sup>III</sup> y Co<sup>II</sup> se

hallan en estado de bajo spin por lo cual se supondría que la espinela invertida adoptaría una de estas configuraciones, la cual produciría algunos valores de EECL que incluso superarían al de sus pares de la espinela normal, sin embargo hasta ahora no se ha demostrado la existencia de compuesto de  $\text{Co}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{III}}$  en estado de bajo spin <sup>[48]</sup> tanto en ambientes octaédricos como tetraédricos debido a que la energía de apareamiento del spin en ambos átomos supera a la energía de separación del campo ligante, lo cual produce únicamente configuraciones de spin alto, este hecho que nos deja con una sola opción que además posee el EECL mas bajo ( $-1.5 \Delta_o$ ) de todas las posibles configuraciones. Finalmente la comparación de los valores absolutos de la EECL de la espinela normal e invertida:

Espinela normal	>	Espinela Invertida
$5.3 \Delta_o$		$1.5 \Delta_o$

Indica que la energía del campo ligante favorecerá la adopción de una estructura normal ya que produce una configuración energéticamente muy estable y sea poco probable esperar la inversión de la espinela de cobalto pura, aunque como veremos mas adelante esta se produce con el ingreso de dopantes que alteran la distribución de los átomos de  $\text{Co}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{III}}$ .

A continuación se resumen sus principales propiedades estructurales y cristalográficas.

- Estructura:  $[\text{Co}^{\text{II}}_{\text{T}}]_8[\text{Co}^{\text{III}}_{\text{O}}]_{16}\text{O}_{32}$ . El doble de átomos en coordinación octaédrica,  $\text{Co}^{\text{III}}$ , que en coordinación tetraédrica,  $\text{Co}^{\text{II}}$ .
- Grupo espacial:  $Fd\bar{3}m$
- Símbolo de pearson; cF56
- Numero de átomos: 56
- Empaquetamiento: Cúbico compacto centrado en las caras por los átomos de oxígeno.
- Huecos octaédricos: En total 32, 16 ocupados por átomos de  $\text{Co}^{\text{III}}$
- Huecos tetraédricos: En total 64, 8 ocupados por átomos de  $\text{Co}^{\text{II}}$
- En promedio la celda tiene una longitud de 0.8084 nm a lo largo de la dirección (0 0 1) y de 0.5713 nm a lo largo de la dirección  $(\bar{1} 1 0)$  <sup>[53]</sup>.

La celda unitaria de la espinela de cobalto posee un arreglo tal que los átomos de  $\text{Co(II)}$  se ubican en una distribución cúbica centrada en las caras *fcc* dentro del cual se encuentran ocho cubos más pequeños (Gráfico 6), cuatro de ellos constan de tetraedros  $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$  y los otros cuatro cubos con átomos  $\text{Co}^{\text{III}}$  y  $\text{O}^{2-}$  en los vértices, formando unidades  $\text{Co}^{\text{III}}_4\text{O}_4$  (Gráfico 7), ambas distribuidas en las celdas de manera simétrica.

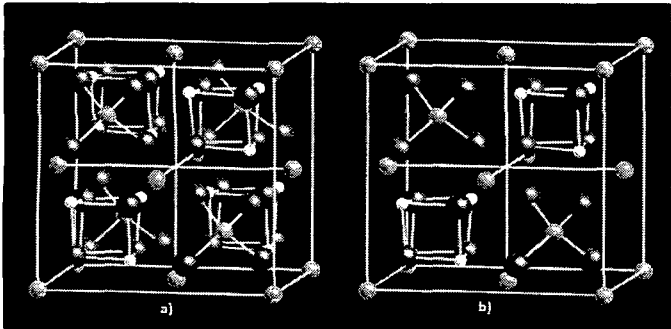


Gráfico 6: Celda unitaria del  $\text{Co}_3\text{O}_4$

- a) Muestra los 8 cubos interiores.
- b) Muestra solo la mitad de los cubos para mayor claridad. Rojo = Oxígeno; Amarillo =  $\text{Co(II)}$ ; Blanco =  $\text{Co(III)}$

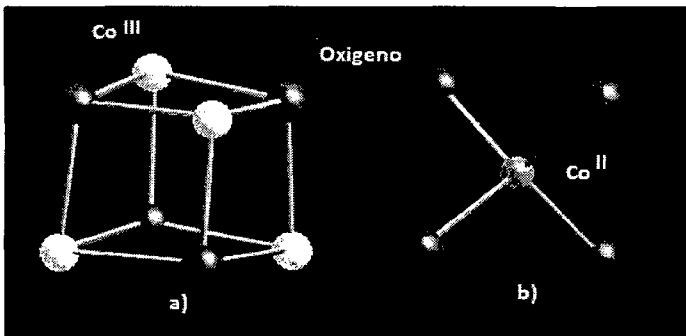


Gráfico 7: Cubos interiores de la celda unitaria del  $\text{Co}_3\text{O}_4$

- a) Tetraedro del  $\text{Co(II)}$
- b) Cubo del  $\text{Co(III)}$

La estructura no ideal, se obtiene por la traslación de los oxígenos desde su posición ideal en la dirección  $\{1,1,1\}$  hacia el átomo  $\text{Co}^{\text{III}}$  más próximo. Se define entonces el parámetro “*u*” llamado parámetro de posición del oxígeno como parámetro para cuantificar la desviación de la linealidad, donde el valor de “*u*” para la posición ideal es  $u = 0.25$  ó  $0.375$  (dependiendo del centro de coordenadas). Además, las distancias interatómicas entre los átomos de la espinela de cobalto, dependen de la coordenada de la celda unitaria “*a*” y de “*u*”, según se lista en la Tabla 7 siguiente:

Tabla 7: Distancias interatómicas de la espinela de cobalto

Átomos	Distancia
Co <sup>III</sup> - Co <sup>II</sup>	$a\sqrt{11/8}$
Co <sup>III</sup> - Co <sup>III</sup>	$a\sqrt{2/4}$
Co <sup>II</sup> - O	$a\sqrt{3(u - 0.125)}$
Co <sup>III</sup> - O	$a\sqrt{3u^2 - 2u + 0.375}$

El reparto entre los sitios cristalográficos de los átomos de cobalto II y III en la formación de la estructura de la espinela depende en gran medida de las condiciones de preparación (temperatura, tiempo y temperatura de calcinación, presión atmosférica de los alrededores, etc.) que conducen a estructuras termodinámicamente no equilibradas y no perfectamente reproducibles en los que la entropía puede no ser mínima <sup>[55]</sup>.

Las estructuras cristalográficas de las superficies de las partículas, y por lo tanto los planos del cristal expuestos desempeñan un papel esencial en muchas propiedades como las de actividad catalítica. La evidencia experimental y simulaciones computarizadas indican que en los sistemas cúbicos centrados en la cara como la espinela, la densidad de átomos superficiales en las superficies de los planos de bajo índice {1 1 1}, {1 0 0} y {1 1 0} son diferentes, Gráfico 8, y por lo tanto también sus estructuras electrónicas y posibilidad de reacción química <sup>[56]</sup>.

Se han obtenido cristales simples de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cuya morfología naturales la de un octaedro truncado compuesto de dos caras cristalinas en las direcciones {1 1 0} y {1 1 1}. La evidencia experimental sugiere que la terminación superficial de la orientación {1 1 0} posee simetría rectangular y es ondulada con átomos de Co<sup>II</sup> tetraédricos situados por encima del plano formado por la red Co<sup>III</sup> - O del cristal <sup>[78],[81]</sup>. El plano {1 1 1} es el más estable y de menor actividad catalítica inherente, debido a que es relativamente plano, provocando una menor densidad de grietas y salientes que generalmente sirven como sitios activos para romper los enlaces químicos <sup>[56]</sup>.

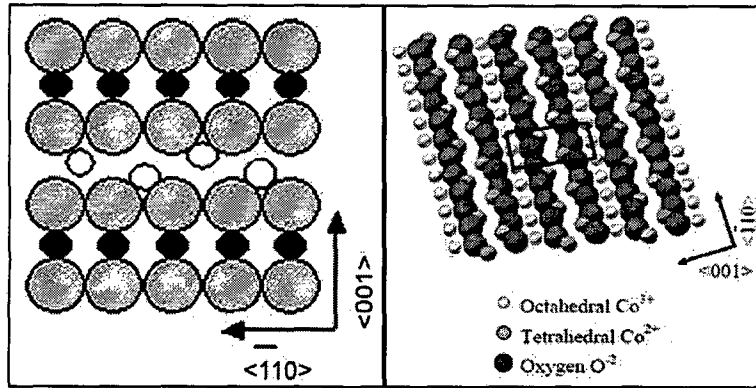


Gráfico 8: Esquema ideal del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (1 1 0) con terminación de su estructura tipo A <sup>[51]</sup>

Durante los procesos anódicos en los que la espinela de cobalto actúa como DSA, el óxido puede sufrir transformaciones en su fase sólida, lo que puede dar lugar a diferentes especies de óxido de cobalto y/o fases alotrópicas que pueden ser relevantes en los procesos electroquímicos en los que participa, tales como  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , y diferentes formas cristalográficas del  $\text{CoOOH}$  <sup>[86],[87]</sup>.

### 3.1.6 Aplicaciones

Hay un creciente interés en el desarrollo de materiales basados en la espinela de cobalto y sus variantes de óxidos mixtos y de metal mixto debido a sus potenciales aplicaciones en muchos campos de la tecnología. A nivel comercial, la espinela de cobalto es el componente minoritario del producto químico óxido de cobalto, constituido principalmente por la mezcla de óxidos de cobalto (II) y (III) y es usado como pigmento en cerámicas y esmaltes.

A nivel industrial y de investigación, han atraído la atención durante muchos años como material de electrodo por sus aplicaciones en semiconductores magnéticos, en sensores de gases de estado sólido especialmente para el monóxido de carbono, en la fabricación de cerámicos sensitivos a la presión, en dispositivos para el monitoreo de gas hidrógeno, aparatos electrocrómicos, absorbente solar selectivo y a sus amplias aplicaciones en catálisis, que incluyen: oxidación parcial, convertidor catalítico a bajas temperaturas en motores fuel-efficient, recubrimiento en fuel cells, descomposición de peróxido de hidrógeno, oxidación de monóxido de carbono, hidrogenación de eteno a temperatura ambiente, oxidación de compuestos orgánicos en soluciones alcalinas, reducción de oxígeno, en el proceso de

hidrocraqueo de combustibles crudo, como material de ánodo para las baterías de ión litio, como alternativa a los óxidos de los metales preciosos en las celdas cloro-álcali, en la reacción de evolución de cloro (REC, CLER en inglés) donde su sobrepotencial es del mismo orden que el más caro  $\text{RuO}_2$ ,<sup>[52],[88],[89],[90],[91],[73],[60]</sup>, y aunque su ciclo de reversibilidad no es bueno, actualmente es considerado, como un prometedor candidato potencial, como material supercapacitador debido a que es un materiales amigable con el medio ambiente, por su bajo costo y por sus favorables características pseudocapacitativas<sup>[100]</sup>.

Otra aplicación importante la encuentra en la electrocatálisis de evolución de oxígeno (REO, OER en inglés), donde la espinela de cobalto y especialmente alguno de sus derivados por dopaje,  $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , son eficientes catalizadores de esta reacción en medio básico por disminución del sobrepotencial de formación de oxígeno, gracias a su buena conductividad, elevada superficie de área activa, eficiencia y excelente desempeño electrocatalítico<sup>[93],[92]</sup>.

Esta reacción electroquímica es una de las más importantes y ampliamente investigadas y ha sido tema de gran interés debido a que el desprendimiento de oxígeno es una reacción colateral inevitable en muchos procesos anódicos produciendo sustanciales pérdidas de energía, además, es la reacción anódica más común en la mayoría de procesos catódicos que ocurren en soluciones acuosas, tales como electrolizadores de agua, electrodeposición metálica, procesos de oxidación-reducción electroorgánica, etc.<sup>[92],[94]</sup>

Las espinelas de cobalto exclusivamente actúan como ánodos en las celdas galvánicas o electrolíticas, ya que no son estables como cátodos. Esto debido a que durante la evolución del gas  $\text{H}_2$  el campo eléctrico penetra debajo de la superficie del óxido causando la reducción del cristal por difusión de partículas de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  con la consiguiente formación de hidróxido de cobalto,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  que solubiliza en solución alcalina, de forma que el electrodo se consume y desactiva<sup>[14]</sup>.



### 3.1.7 Desempeño electrocatalítico

En la búsqueda de materiales catalíticos que mejoren la eficiencia de los procesos catalíticos a pequeña y gran escala, los óxidos metálicos complejos como las perovskitas, pirocloros, espinelas y los mencionados en la sección 2.6.3 han encontrado un sin número de aplicaciones en diversos procesos catalíticos. Sin embargo, de estos, la espinela de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , y sus derivados destacan y continúan atrayendo un considerable interés, debido a su buena estabilidad química en soluciones alcalinas, bajo costo, amplia disponibilidad, buena conductividad y la exhibición de muchas e interesantes propiedades catalíticas, entre las que destaca su buen desempeño en la evolución de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_2$  y reducción de  $\text{O}_2$ .

#### 3.1.7.1 Par Redox

La mayor actividad electrocatalítica de la espinela de cobalto respecto a los otros óxidos de metales de transición ha sido atribuida a la presencia y estabilidad termodinámica de los pares redox  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  y  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ , con configuraciones  $d^7-d^8$  y  $d^7-d^6$  respectivamente. El primer par se crea en ambientes oxidantes donde las especies que contienen  $\text{Co(IV)}$  actúan como sitios catalíticos en los procesos oxidativos como la OER<sup>[57]</sup>. Mientras que una fracción de los iones del segundo par se interconvierten de acuerdo al ambiente reductor u oxidante en la matriz del óxido. Los resultados indican que la transición  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  es más lenta que la  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  por lo que es el paso determinante de la velocidad en los procesos oxidativos y la razón se puede atribuir a la menor difusión de los iones  $\text{OH}^-$  en este proceso<sup>[96],[97],[78],[86]</sup>. Una de las especies de  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  de gran facilidad de interconversión en la superficie del óxido son el  $\text{CoO}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  respectivamente, con el óxido fluctuando entre las dos formas estequiométricas extremas. La facilidad de conversión entre ambas es de naturaleza estructural, ya que en ambas los oxígenos ocupan posiciones cúbicas centradas en la cara, diferenciándose solo en la posición de los átomos de cobalto. En el  $\text{CoO}$  todos los sitios octaédricos están ocupados y los tetraédricos están vacíos, de modo que para obtener la espinela se requiere solamente del traslado de los cationes de los sitios

octaédricos a los tetraédricos como se ve en el **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** [51]

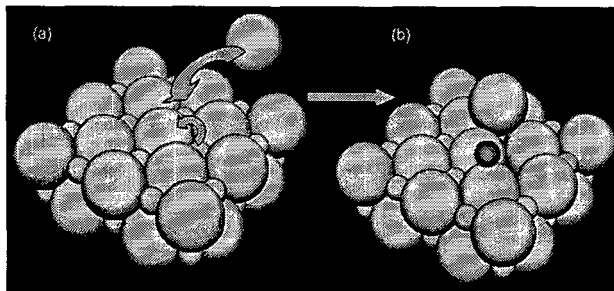


Gráfico 9: Facilidad de conversión entre las estructuras del CoO y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Finalmente los experimentos han demostrado que la actividad y la eficiencia electrocatalítica aumenta con el incremento de átomos Co(III) en la superficie y esta a su vez es directamente dependiente de la cantidad disponible de centros catalíticos de Co(IV), los cuales se forman antes de la evolución de oxígeno por oxidación del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a través de una reacción que implica la formación del par redox Co (IV)/Co (III). El origen del efecto se debe a que las especies de Co(III) promueven el retiro del par de electrones de las moléculas de oxígeno adsorbidos, haciendo así más reactivo al óxido [26],[59].

### 3.1.7.2 Oxígeno no estequiométrico

Como se mencionó anteriormente existe una correlación entre la actividad y la concentración de defectos en el óxido. La espinela de cobalto por lo general contiene exceso de oxígeno, y se ha encontrado que a mayor contenido de oxígeno no estequiométrico mayor velocidad de reacción. Tal parece que el exceso de oxígeno refuerza los defectos en la estructura de espinela generando un gran número de sitios activos, esto explica porque las fuertes polarizaciones anódicas producen una disminución en la actividad catalítica, dado que durante este proceso se genera un ordenamiento de la estructura provocando una disminución en el contenido de oxígeno no estequiométrico [22].

El contenido de oxígeno no estequiométrico, Co<sub>3</sub>O<sub>4+x</sub>, es dependiente de la temperatura y decrece con el incremento de la temperatura, de hecho la proporción estequiométrica O/Co = 1.33, es considerada como un límite a altas temperaturas [26]. El valor reportado más a menudo en la literatura es O/Co = 1.28 ± 0.15 [53]. Por lo tanto, la espinela posee un mejor desempeño a

temperaturas normales, pues un incremento en la temperatura de trabajo, disminuye su contenido de oxígeno no estequiométrico y con él su actividad catalítica.

Cuando por diversos medios se incrementa el exceso de oxígeno en la espinela, para mantener la electroneutralidad del óxido la carga extra resultante debe ser compensada con un ajuste en la valencia del cobalto. Existen dos métodos propuestos de ajuste de carga, el primer modelo, comúnmente más aceptado, se deriva del tratamiento de los defectos en el estado sólido, en el cual el exceso de oxígeno es compensado por la promoción de átomos de  $\text{Co}^{\text{III}}$  octaédricos a un estado de mayor estado de oxidación,  $\text{Co}^{\text{IV}}$  "formando cadenas de electroconductividad" por generación de huecos positivos.



En donde los átomos de  $\text{Co}^{\text{II}}$  tetraédricos se asumen inertes. En contra de esta teoría se halla la discusión de la real existencia de átomos  $\text{Co}^{\text{IV}}$  en el óxido en condiciones electroquímicas diferentes a la polarización anódica [61].

El segundo modelo, actualmente menos popular, fue originalmente propuesto por De Boer, considera que la carga del exceso de oxígeno se compensa por un intercambio electrónico del  $\text{Co}^{\text{II}}$  al  $\text{Co}^{\text{III}}$  en las posiciones tetraédricas y es acorde con algunos resultados experimentales como los presentados por Mariangela Longhi [26].

### **3.1.8 Estrategias para aumentar la eficiencia electrocatalíticas del $\text{Co}_3\text{O}_4$**

#### **3.1.8.1 Formación de espinelas de cobalto de metal mixto y óxidos mixtos**

El dopaje de la espinelas de cobalto con otros metales pueden tener un efecto sustancial sobre las propiedades físicas, magnéticas y eléctricas además de la manifestación de efectos sinérgicos [100],[72] que a su vez estas pueden acrecentar o disminuir sustancialmente la estabilidad estructural [53], el desempeño catalítico, estabilidad y especificidad química, el área superficial, tiempo de vida y/o la resistencia mecánica de recubrimiento, lo que ha generado una gran variedad de espinelas de cobalto de metal mixto. Cuando se agrega un solo dopante a la espinela, esta adquiere la fórmula general  $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) y son conocidas también como espinelas mixtas de

cobalto. Entre los metales dopantes se han reportado  $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Li}, \text{Zn}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Rh}$  <sup>[81],[99],[72]</sup>. Nikolov et al. han reportado que el efecto benéfico de su inclusión en la espinela, para tres de ellos sigue el orden:  $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{Li}$  <sup>[99],[101]</sup>. El mejor desempeño por la inserción de iones  $\text{Li}^+$  se explica tanto por el aumento de la conductividad como por la mayor presencia de iones  $\text{Co}^{3+}$ , promovidos por la inserción de los átomos de litio en los sitios tetraédricos.

También se han reportado sistemas de espinelas con más de un dopante entre los que podemos mencionar  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  ( $x \leq 0.75$ ),  $\text{NiCo}_{2-y}\text{Cu}_y\text{O}_4$  ( $y \leq 0.3$ ),  $\text{NiCo}_{2-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ).

Por otro lado también se han reportado óxidos mixtos de cobalto, en sus diferentes formas tales como dispersión, depósito y compósitos. En el caso de la dispersión se puede mencionar el óxido reportado por Hrusanova et al. en el cual pequeñas cantidades de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  son electrodepositadas sobre la superficie de un ánodo de plomo obteniendo el óxido mixto  $\text{Pb-Co}_3\text{O}_4$  <sup>[64]</sup>. Entre los compósitos podemos mencionar los de  $\text{NiO}+\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Co}_3\text{O}_4$  <sup>[64]</sup>,  $\text{PbO}_2+\text{Co}_3\text{O}_4$  <sup>[104],[105]</sup>,  $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{CuO}+\text{MnO}_2$  <sup>[66]</sup>

Los átomos dopantes pueden afectar la estabilidad de la estructura de la espinela, ya sea alterando la distribución espacial de los átomos de cobalto en los diferentes estados de oxidación (II y III), creando una espinela inversa o parcialmente invertida, o provocando una separación de fases con la formación de una estructura cristalina totalmente diferente en una de ellas. Los dopantes segregados ubicados en la superficie del óxido incluso a bajas concentraciones pueden tener un profundo efecto sobre las propiedades electrónicas de la espinela <sup>[53]</sup>.

Los átomos dopantes de metales de transición y/o el cambio en la distribución de cationes del óxido (sensitivo al método y temperatura de preparación) pueden jugar un importante rol en la adsorción de especies intermediarias y en especial, pueden modificar el comportamiento de absorción de las especies intermediarias oxigenadas, que participan en el paso determinante de la velocidad del mecanismo de reacción de una reacción dada como la REO, influyendo así en su comportamiento catalítico. Esto se debe a que los átomos dopantes producen una mayor cantidad de orbitales

antienlazantes ocupados, debilitando la fuerza de enlace del M-OH (donde M es un metal de transición como el cobre, Cu<sup>II</sup>) lo que provoca un aumento en la velocidad límite del proceso de desorción <sup>[58]</sup>.

Los estudios de equilibrio de fases por medidas de fuerza electromotriz (EMF) muestran que el sistema Cu-Co-O puede formar dos tipos de óxidos mixtos termodinámicamente estables: El Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O sobre el rango de los 1200 – 1350 K y el Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> ambas con relevantes propiedades electrocatalíticas. Si el cobre es insertado en la espinela de cobalto, se generan óxidos del segundo tipo Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, con 0 ≤ X ≤ 1 y con una solubilidad que alcanza el 33%, hecho que provoca una expansión de la celda unitaria, cuya estructura varía de acuerdo a la cantidad de cobre agregado. Por otro lado, estudios sobre sus propiedades superficiales determinaron que en el óxido existen iones Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup> siendo predominantes las especies Cu<sup>2+</sup> y Co<sup>3+</sup> en los sitios octaédricos de la estructura de la espinela. Sin embargo en la reacción de evolución de oxígeno los iones Cu<sup>2+</sup> se disuelven durante la oxidación anódica quedando como únicos responsables de la electrocatálisis el par redox Co<sup>4+</sup>/Co<sup>3+</sup> pues antes del desprendimiento de O<sub>2</sub> el Co<sup>3+</sup> se oxida formando Co<sup>4+</sup>. Finalmente la espinela de cobalto y cobre, Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, es menos susceptible al envenenamiento catalítico por el dióxido de azufre, SO<sub>2</sub>, que el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> <sup>[34]</sup>.

### **3.1.8.2 Reducción del tamaño del óxido: Síntesis de nanoestructuras de espinelas de cobalto**

Las propiedades de espinela de cobalto están fuertemente relacionadas al tamaño de las partículas, es así, que cuando se alcanza la escala nanométrica (1 – 100 nm) la potenciación de sus propiedades intrínsecas por los efectos generados con la disminución del tamaño <sup>[67]</sup> da lugar a aplicaciones aún más atractivas. Entre otras se espera una mayor:

- Actividad catalítica,
- Fotocatalítica
- Conductividad eléctrica

La espinela de cobalto prácticamente se ha sintetizado en forma de todos los nanomateriales posibles, a saber:

- Cero dimensionales (0-D): Nano partículas <sup>[107],[108],[109],[110],[111]</sup>
- Monodimensionales (1-D): Nanowires<sup>[112],[113],[114]</sup>, nanorods<sup>[115],[116]</sup>, nanotubos <sup>[117],[118]</sup>, nanofibras <sup>[36]</sup>, nanobelts <sup>[66]</sup>.
- Bidimensionales (2-D): Nanopelículas, nanocapas, nanorecubrimientos (nanocoating) <sup>[119],[120]</sup>, nanowalls <sup>[71]</sup>.
- Tridimensionales (3-D): Incluyen arquitecturas tipo erizos (urchinlike), tipo flores o nanoflores (nanoflowers)<sup>[115],[118]</sup>, estructuras nano porosa<sup>[68]</sup>, nanocubos <sup>[61],[123]</sup>, nanocristales <sup>[122],[118]</sup>.

Las estructuras tridimensionales son de particular interés debido a sus potenciales aplicaciones como electrocatalizadores, como consecuencia de su buen desempeño, alta porosidad y numerosas zonas superficiales con actividad electrocatalítica <sup>[115],[124]</sup>.

### 3.1.8.3 Métodos de preparación

Muchos de los métodos, si no todos, de los mostrados en la sección 2.4.1 han sido empleados en la síntesis de espinelas de cobalto a escala nanométrica como no nanométrica, entre los que destacan: El método de descomposición térmica, los métodos sol-gel, el método hidrotérmal, el de descomposición solvotérmal, deposición química de vapor, liofilización y spray pirolisis. Para la obtención de nanocristales, los métodos incluyen además, deposición por pulso de láser, rutas de oxidación-reducción, precipitación homogénea, etc. <sup>[67]</sup>

Se han dispuesto un número diverso de precursores, sin embargo los más empleados son las sales hidratadas de nitrato de cobalto,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , cloruro de cobalto,  $\text{CoCl}_2$  y carbonato de cobalto,  $\text{CoCO}_3$ .

Es bien sabido que el comportamiento de los nanomateriales depende especialmente de la forma y tamaño de las partículas, que son un factor determinante en su máximo rendimiento y aplicaciones; y estas a su vez dependen fuertemente del método de preparación, lo que lleva a que diferentes procesos de preparación conduzcan a menudo a materiales que presentan muy

diferentes comportamientos electrocatalíticos. Debido a esto, muchos investigadores se han dedicado al estudio de la influencia del método de preparación de electrodos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre su actividad <sup>[69]</sup>.

En los últimos años, las técnicas de sol-gel para la preparación de espinelas de cobalto han sido consideradas mucho más ventajosas que los métodos tradicionales, debido a que producen óxidos de polvo altamente poroso, menos cristalinos y de mayor superficie a bajas temperaturas que los obtenidos por otros métodos, como el cerámico, descomposición térmica o spray pirolisis; sin embargo, investigadores como Chartier y Trasatti han encontrado que a pesar de estas ventajas la actividad catalítica real del óxido no mejora mucho aunque si su actividad aparente <sup>[89],[125]</sup>.

### 3.2 ÓXIDO DE RUTENIO

El Dióxido de rutenio u Óxido de rutenio (IV) o simplemente Óxido de Rutenio es después del tetraóxido de rutenio,  $\text{RuO}_4$ , el compuesto binario más importante del rutenio <sup>[27]</sup> y se distingue de los otros óxidos de mayor estado de oxidación como  $\text{RuO}_3$  y  $\text{RuO}_4$  por ser estos más volátiles y tóxicos <sup>[73]</sup>.

A temperatura ambiente es un sólido azul oscuro casi negro con brillo metálico. Con interesantes propiedades químicas, físicas y catalíticas:

- Densidad:  $6.97 \text{ g/cm}^3$
- Punto de fusión:  $25.5 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Volumen molar:  $19 \text{ cm}^3$ .
- Es un óxido ácido muy estable en soluciones acidas <sup>[22]</sup>.
- Fuerte resistencia contra la corrosión química, incluso en condiciones altamente oxidables como soluciones concentradas, calientes, de cloruro <sup>[75]</sup>
- Insoluble en agua, pero en solución su superficie es fácilmente hidratable.
- Elevada capacitancia específica en el orden de los  $150 \text{ a } 250 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$  <sup>[127],[32]</sup>.
- Alta estabilidad térmica y termodinámica <sup>[31]</sup>.
- Excelente barrera para la difusión química <sup>[76]</sup>.
- Presenta actividad fotoquímica
- Baja resistividad <sup>[31]</sup>.

- Suele ser defectuosa en oxígeno <sup>[20]</sup>.
- Estabilidad química limitada, se disuelve anódicamente a potenciales de 1.5 a 1.55 V (RHE) con apreciable velocidad, especialmente en soluciones neutras y alcalinas.
- Alta actividad electrocatalítica especialmente para la evolución de cloro, oxígeno e hidrogeno <sup>[77]</sup>

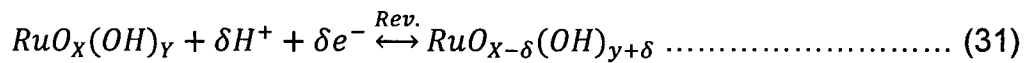
El óxido de rutenio presenta una estructura cristalina tipo Rutilo no distorsionada de simetría tetragonal con distancias Ru-Ru iguales (0.311 nm <sup>[78]</sup>) en la que si bien es cierto, los átomos de rutenio no presentan interacciones directas metal-metal, sino a través de los átomos de oxígeno que actúan como puentes, se sabe que no es esta la única interacción entre los átomos metálicos, sino que dada su elevada conductividad eléctrica se considera la existencia de alguna deslocalización de los electrones vía un solapamiento de los orbitales del rutenio y el oxígeno <sup>[78]</sup>.

La estructura de rutilo hace del RuO<sub>2</sub> un óxido permeable a los protones dentro de una delgada capa superficial cuya naturaleza depende del método de preparación, precursores y temperatura de calcinación. Cuando el óxido anhidro entra en contacto con una solución acuosa, la porosidad le confiere la capacidad de crear una acumulación de carga sobre su superficie, llamada doble capa porosa, que cubre la superficie del óxido con una capa de moléculas de agua quimisorbidas con muchas de ellas penetrando e integrándose a la estructura más externa del óxido y disociándose en grupos OH, debido a sus propiedades ácido-base, provocando la alteración del pH de la solución, dando lugar a la formación de una delgada capa superficial de óxido hidrato sobre el óxido anhidro de rutenio <sup>[20],[132]</sup>. Por otro lado, también es posible obtener por síntesis especialmente vía sol-gel o por procesos electroquímicos, un óxido hidratado no solo superficialmente sino en su estructura global llamado Óxido hidrato de rutenio, RuO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O <sup>[80]</sup>. Siendo estos óxidos anhidros (principalmente preparado por descomposición termal) e hidratados, formas límites del óxido de rutenio.

El óxido de rutenio es uno de los pocos óxidos con conductividad tipo metálica <sup>[22]</sup>, pues su conductividad eléctrica (2.5 MS/m) <sup>[35],[134]</sup> es aproximadamente solo 6 veces más pequeña que el del rutenio metálico



(14.1MS/m 0°C) <sup>[30]</sup> y 2 500 000 veces más grande que el semiconductor espinela de cobalto(1 S/m) <sup>[81]</sup>. Además, es uno de los mejores óxidos conductores electrónicos cuando se halla en forma cristalina anhidra, en forma hidratada es un conductor mixto que en solución ácida conduce tanto por protones (iónico) como por electrones (electrónico) de acuerdo a la ecuación propuesta por Trasatti <sup>[82]</sup>:



El RuO<sub>2</sub>, posee propiedades electroquímicas únicas y han sido intensamente investigados en los últimos 35 años, principalmente usando el óxido de rutenio cristalino preparado por descomposición térmica. Es un buen catalizador tanto para la reducción como la oxidación de especies gaseosas. El comportamiento anódico de RuO<sub>2</sub> comparado con los otros óxidos del grupo del platino se caracteriza por su menor sobrepotencial para la evolución de O<sub>2</sub> que permite la posibilidad de emplearlo en la evolución de oxígeno en medio ácido <sup>[80]</sup>. Sin embargo su empleo en soluciones básicas o neutras no es posible por su marcada tendencia a la corrosión <sup>[75]</sup> cuyos productos finales son especies solubles de RuO<sub>4</sub>. Otro hecho que limita su empleo es la solubilización de su superficie a ciertos potenciales por la formación de rutenatos y perrutanatos <sup>[128],[132]</sup> de forma tal que la velocidad de disolución de la capa de RuO<sub>2</sub> está afectada por la densidad de corriente, el pH de la solución y la composición de la capa <sup>[75]</sup>. Esta última forma de corrosión puede ser minimizada elevando el límite del potencial de oxidación de la superficie, mezclando el RuO<sub>2</sub> con otros óxidos, por ejemplo el IrO<sub>2</sub>. Electrodo DSA de titanio recubierto con RuO<sub>2</sub> han sido ampliamente estudiados, sin embargo el alto costo de los materiales precursores restringe su uso generalizado en la forma de óxido electrodo. Por lo que se ha buscado nuevas formas de presentación del óxido de rutenio, que utilice menos cantidad de rutenio y así disminuir el costo para aprovechar sus ventajosas propiedades, numerosas propuestas se han aplicado a este respecto:

- La dispersión del óxido de rutenio en otras matrices de óxidos menos caras
- Aleación del óxido de rutenio con otros óxidos.

- La fabricación de capas delgadas de óxido de rutenio sobre óxidos que actúan como soporte <sup>[31]</sup>.
- Compósitos de RuO<sub>2</sub> con diversos materiales tales como nanoestructuras de carbón o el depósito de finas capas sobre óxidos electrodos <sup>[83]</sup>.

El dióxido de rutenio ha encontrado aplicaciones en diversos procesos, y en años recientes, especialmente como capacitador electroquímico<sup>[83]</sup>, supercapacitador <sup>[80]</sup> y en sensores electroquímico, pero además, también se le ha empleado en sensores de gases, como semiconductor en componentes electrónicos, como catalizador para la oxidación de CO y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> <sup>[76]</sup>, evolución de cloro, oxígeno e hidrógeno, reducción de CO<sub>2</sub> en fotocatalisis, en aparatos microelectrónicos basados en películas ferroeléctricas y superconductor de alta temperatura<sup>[46],[130]</sup>, etc.

### **3.3 ESPINELA DE COBALTO Y OXIDO DE RUTENIO**

#### **3.3.1 Propiedades**

La espinela de cobalto y el dióxido de rutenio son óxidos catalíticamente activos, sin embargo, de características muy diferentes, incluso casi opuestas. El RuO<sub>2</sub>, es estable como cátodo (el campo eléctrico no penetra al interior durante la evolución de H<sub>2</sub>), mientras que el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no lo es. El RuO<sub>2</sub> es un conductor metálico, el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es un semiconductor. El RuO<sub>2</sub> es deficiente en oxígeno (usualmente), el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> contiene exceso de oxígeno. El RuO<sub>2</sub> en solución se hidrata fácilmente absorbiendo moléculas de agua sobre su superficie, el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> está mucho menos hidratado, absorbe pocas moléculas de agua. Sin embargo los resultados experimentales muestran que la introducción de pequeñas cantidades de RuO<sub>2</sub> en la espinela de cobalto optimiza su desempeño.

El grado de cristalinidad y morfología del óxido mixto resultante es función de la interacción entre las estructuras de la espinela de cobalto y el óxido de rutenio (espinela- rutilo) el cual varía con las proporciones de ambos en la composición del óxido mixto.

En general los datos experimentales muestran que en el rango de concentración 0 – 7.5 % mol  $\text{RuO}_2$ , es donde se producen los mayores cambios en las propiedades superficiales de la espinela de cobalto, produciendo un significativo enriquecimiento de la superficie con  $\text{RuO}_2$ , aumentando su conductividad y por ende la actividad electrocatalítica del electrodo. Por ejemplo Shalaginov et al., encontraron que la densidad de corriente de la  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es diez veces menor que la mezcla  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  (2.5% mol) en la reacción de evolución de cloro <sup>[29]</sup>.

El rango es variable pues depende del método de síntesis, así, Kristajicet al encontraron que hasta un recubrimiento del 5 % mol de  $\text{RuO}_2$  de muestra preparada por descomposición térmica, del óxido mixto, presentaba una morfología similar a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  <sup>[29]</sup>.

Para concentraciones mayores de  $\text{RuO}_2$ , la morfología se parece más estrechamente al  $\text{RuO}_2$  puro <sup>[29]</sup> de forma que ya para un contenido del 10 %mol  $\text{RuO}_2$ , el contenido es suficiente como para alcanzar la misma respuesta superficial que del dióxido de rutenio puro <sup>[71],[20]</sup> y para mayores contenidos ( $[\text{RuO}_2] > 20\%$  mol) la actividad electrocatalítica verdadera y aparente para la REO ya no aumenta más, incrementándose solo el área superficial, alcanzando un máximo para  $50\% \text{ mol} < [\text{RuO}_2] \leq 70\% \text{ mol}$ .

Para composiciones de  $\text{RuO}_2 \geq 60$  se observa un incremento en la cristalinidad y reducción de la rugosidad resultando en un óxido de superficie intrínsecamente menos reactiva para la evolución de oxígeno <sup>[85]</sup>.

Por otro lado el cobalto y el rutenio además de las mezclas mixtas de sus respectivos óxidos, se han reportado que también pueden formar un óxido de metal mixto,  $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_y$ , con "X" entre 0.4 y 1.0, donde los átomos de rutenio ocupan los sitios octaédricos de la espinela, con un estado de oxidación nominal de III. Preparados a partir de polvos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{RuO}_2$  por reacción en estado sólido.

### 3.3.2 Síntesis electroquímica

El óxido de rutenio se ha sintetizado por medio de muchas de las técnicas mencionadas en el ítem 2.4.1, que incluyen técnicas de sol-gel, descomposición térmica <sup>[31]</sup>, spray pirolisis, deposición química de vapor,

etc.<sup>[31]</sup>, sin embargo diversos trabajos demostraron que las técnicas de electrodeposición son candidatos ideales para depositar, ya sea delgadas capas de RuO<sub>2</sub> o una dispersión de estos sobre ciertos sustratos <sup>[83]</sup> con un rígido control del espesor de la película, uniformidad y velocidad de deposición.

Los métodos de electrodeposición para la preparación de óxido de rutenio, incluyen deposiciones catódica <sup>[46],[139]</sup>, anódica y por voltametría cíclica (CV) <sup>[46],[139]</sup>, y ofrecen una serie de ventajas comparativas respecto a otras técnicas. Entre las que se encuentran:

- El procedimiento de preparación es relativamente simple.
- El crecimiento y uniformidad de la película (o dispersión) puede ser fácilmente controlada, variando los parámetros experimentales, tales como el potencial aplicado, la composición del electrolito y el tiempo de depósito <sup>[86]</sup>.
- La velocidad de deposición es controlada a través del potencial aplicado.
- Los equipos y materiales de partida son de bajo costo.
- Es capaz de formar películas delgadas sin el requisito del control de la atmósfera.
- El proceso se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas y por lo tanto en general, se obtienen material de forma amorfa e incluso nanocristalina. En general la forma amorfa o nanocristalina del óxido de rutenio tiene mayor área superficial que su forma cristalina.
- Debido al uso de un campo eléctrico, la electrodeposición es especialmente adecuada para la formación de películas uniformes, sobre sustratos de formas complicadas, impregnación de sustratos porosos y deposición de áreas seleccionadas del sustrato <sup>[139],[127]</sup>.

La sal precursora habitual en los métodos de electrodeposición y en general de muchos de los otros métodos, para la síntesis del RuO<sub>2</sub>, es el cloruro de rutenio anhidro, RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O y con menor frecuencia las sales de nitrato Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ru(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O; sin embargo se ha demostrado que el empleo del RuCl<sub>3</sub> deja en el óxido sintetizado, trazas de cloro residual, que solo a temperaturas de calcinación mayores a 650 °C son completamente removidas del óxido <sup>[20],[15]</sup>.

## CAPITULO IV

---

# TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y ELECTROQUÍMICA

### 4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA 106

#### 4.1.1 *Microscopía electrónica* 106

##### 4.1.1.1 **Fundamento**<sup>[140],[141]</sup> 106

##### 4.1.1.2 **Instrumental**<sup>[142]</sup> 106

##### 4.1.1.3 **Tipos** 107

#### 4.1.2 *Difracción de rayos X* 109

##### 4.1.2.1 **Fundamento e instrumental** 109

##### 4.1.2.2 **Aplicaciones** 112

### 4.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA 112

#### 4.2.1 *Voltamétrica Cíclica* 112

##### 4.2.1.1 **Fundamento** 112

##### 4.2.1.2 **Instrumental** 116

##### 4.2.1.3 **Control del estado de la célula electroquímica** 117

#### 4.2.2 *Parámetros de Tafel* 120

##### 4.2.2.1 **Ecuación y líneas de Tafel** 121

##### 4.2.2.2 **Densidad de corriente de intercambio** 127

#### 4.2.3 *Estabilidad electroquímica* 129

#### 4.2.4 *Orden de reacción* 137

#### 4.2.5 *Parámetros de la doble capa* 138

##### 4.2.5.1 **Capacitancia de la doble capa**<sup>[38]</sup> 138

##### 4.2.5.2 **Factor de rugosidad y área real superficial**<sup>[65]</sup> 140

##### 4.2.5.3 **Densidad de portadores de carga y potencial de banda plana** 141

## 4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

### 4.1.1 Microscopía electrónica

#### 4.1.1.1 Fundamento <sup>[140],[141]</sup>

Técnica similar a la microscopía óptica, pero emplea radiaciones en forma de haces de electrones de alta energía en vez de luz visible, y utiliza lentes electrónicos, cuya función es análoga a las lentes del microscopio óptico para visualizar objetos pequeños. Los haces de electrones se producen a través de una fuente de potencial de entre 50000 a 100000 voltios y dado que la longitud de onda de los electrones se reduce con la velocidad, esto permite obtener longitudes de onda de hasta 0.01nm, lo cual provoca el aumento del límite de resolución de hasta 5 a 6 Armstrong con un aumento de 1: 50000. Esta técnica se ha desarrollado a pasos agigantados desde su descubrimiento en 1941 y ha encontrado usos en muchos y diversos campos entre los que destaca la medicina humana, la ciencia de materiales, la geología y la química.

Tres de los principales campos de utilización de la microscopía electrónica son:

- Estudio de la estructura de partículas de tamaño muy pequeño
- Estudios de algunos procesos, como por ejemplo la fijación de los fosfatos
- Estudios superficiales de materiales como los óxidos.

#### 4.1.1.2 Instrumental <sup>[142]</sup>

En la columna óptica de un microscopio electrónico típico se halla un cañón de electrones, una lente condensadora que regula la iluminación de la muestra, la cámara de la muestra, la lente objetivo y una lente proyectora; hallándose todo el conjunto, sometido a un vacío elevado. La imagen se hace visible fotográficamente o mediante fluorescente.

El cañón de electrones consta de un cátodo caliente y un ánodo, entre los que se aplica una diferencia de potencial (V), la cual proporciona a la corriente de electrones una velocidad  $v$  definida por la ecuación:

$$v = \sqrt{2Ve/m} \dots\dots\dots (32)$$

En la que “m” es la masa del electrón y “e” su carga. Esta corriente de electrones lleva asociado un movimiento ondulatorio de una longitud de onda efectiva ( $\lambda$ ) que se puede calcular a partir de la ecuación de De Broglie,  $\lambda = h/mv$  donde “h” es la constante de plank. Cambiando ambas ecuaciones y sustituyendo las constantes por sus valores numéricos, se obtiene:

$$\lambda = 12.3/\sqrt{V} \dots\dots\dots (33)$$

En los microscopios electrónicos, la tensión de aceleración es del orden de los kilovoltios, por lo que la longitud de onda efectiva del haz de electrones, es inferior a un Armstrong, mucho más corta que la longitud de onda de la luz visible. Este haz se puede enfocar mediante un campo magnético distribuido simétricamente a lo largo del eje que recorren los electrones. En estos sistemas de lentes magnéticas, el campo se origina mediante un imán permanente o electroimán; también se puede enfocar el haz con lentes electrostáticas.

Para obtener una imagen clara de la muestra es necesario un cierto grado de contraste. En el microscopio electrónico el factor principal de contraste de la imagen es la dispersión diferencial de los electrones, producida por las distintas partes de la muestra. Así, para que las muestras sean observables es necesario que éstas sean lo suficientemente delgadas, para transmitir una fracción apreciable del haz electrónico incidente, que sean estables cuando sean sometidas a alto vacío, que resistan el bombardeo electrónico y que presenten un cierto grado de dispersión diferencial de los electrones. Generalmente, las muestras se disponen sobre una película delgada de alrededor de 100 Armstrong de carbón o de un material plástico, tal como el colodión.

#### **4.1.1.3 Tipos**

Se distinguen tres tipos de microscopios electrónicos:

##### **Microscopía electrónica de transmisión**

Por sus siglas en inglés, esta microscopía, es llamada también TEM: transmission electron microscopy. Esta microscopía explora las

microestructuras con haces de electrones y registra la intensidad de los electrones transmitidos por la muestra, determinada a partir de los fenómenos de dispersión de los electrones en el interior de la misma. Esta técnica da una imagen de alta resolución de las microestructuras estudiadas.

### **Microscopía electrónica de barrido**

Conocido ampliamente como SEM por sus siglas en inglés: Scanning electron microscopy. Este tipo de microscopía explora microestructuras con un haz de electrones que barre la superficie de la muestra, consiguiéndose una alta resolución y una alta profundidad de campo. Permite estudiar la morfología superficial.

### **Microscopía electrónica de transmisión con barrido**

Microscopía electrónica de transmisión que emplea un haz muy fino, que explora la muestra y se observa el haz transmitido retrodispersado. Proporciona una imagen de la estructura y la superficie de una muestra delgada y permite la caracterización química y estructural.

### **Microscopía electrónica de barrido de efecto túnel o microscopía túnel de barrido**

Técnica en donde una aguja unida a un cilindro de cerámica piezoeléctrica, barre la superficie de la muestra, que se expande o contrae en respuesta a un campo eléctrico. La punta de la aguja se aproxima a la superficie a estudiar y los electrones pasan la distancia entre el punto y la superficie por efecto túnel, modificando el potencial. La altura del material piezoelectrónico está ajustada para que el potencial sea constante y las variaciones de corriente necesarias para mantener esta condición se registran y se interpretan como imagen de la superficie. Esta técnica permite estudiar las superficies y las especies en ellas absorbidas.



## 4.1.2 Difracción de rayos X

### 4.1.2.1 Fundamento e instrumental

Cuando la radiación de rayos X alcanza la materia muchas cosas pueden pasar, los rayos X incidentes pueden ser refractados, dispersados, pueden generar fluorescencia o absorción, reflexión, etc. Sin embargo la difracción de los rayos X es el fenómeno que depende más directamente, de entre todos los mencionados, de la ordenación de los átomos en el cristal, dado que como los cristales contienen un número de átomos ordenados, que pueden dispersar la luz, actúan como redes de difracción tridimensionales. La difracción se origina por la interferencia constructiva de la radiación dispersada por los diversos átomos y es una consecuencia del ordenamiento espacial regular. Como la interacción entre los rayos X y los átomos es muy débil, las únicas direcciones en las cuales la energía dispersada será apreciable, son aquellas en las cuales cooperan billones de átomos, que son las direcciones de interferencia constructiva cuyas direcciones de difracción están regidas por la así llamada Condición de Bragg o Ecuación de Bragg.

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots (34)$$

Existen varios métodos para estudiar la difracción de rayos x, los cuales se pueden dividir en dos grandes grupos, estos son: los de Cámara de Difracción y el Difractómetro de Rayos X.

#### 4.1.2.1.1 Métodos de difracción por cámaras

##### a. **Método de Laue o de cristal simple estacionario:**

Fue el primer método de difracción de Rayos X desarrollado, en él se hace incidir un rayo de radiación blanca (intensidad variable) sobre el monocristal o una lámina muy delgada del material a analizar, y los rayos difractados por el cristal, son aquellos que cumplen las condiciones de ángulo y espaciamiento especificadas por la ley de Bragg, para este método se tienen dos variantes, que son: el utilizar cámaras de transmisión o cámaras de reflexión.

**b. Método de Weissenberg o de cristal rotatorio:**

Este tipo de análisis se realiza utilizando un rayo con intensidad fija, para obtener por medio de un rayo monocromático, diferentes rayos difractados que se recogen sobre una película colocada en el contorno de una cámara cilíndrica, cuyo eje de giro coincide con el eje de rotación del cristal, por lo cual se forman líneas imaginarias que corresponden a diferentes conos de rayos de difracción que cumplen la ley de Bragg y que contienen los puntos de los rayos difractados; este ensayo se utiliza para la determinación de estructuras de cristales desconocidos, por comparación con patrones de difracción.

**c. Método de difracción por polvos (estático)**

Este método tienen como principal característica que la muestra del material a analizar es pulverizada antes de ser analizada y se utiliza una intensidad fija lo que permite simular la condición de intensidad variable (rayo policromático), por esto se obtienen conos de difracción cuando se utiliza este método, pero difiriendo de los casos anteriores, los conos obtenidos son uniformes y de líneas continuas y no puntos. El eje del cono corresponde a la dirección del rayo incidente y el ángulo que se forma entre la superficie del cono y el eje del mismo corresponde al ángulo  $2\theta$  del plano que cumple la ley de Bragg, en este método, al igual que en el método de Laue se presentan básicamente dos técnicas, a saber, la de reflexión y la transmisión; pero se presentan también diferentes técnicas, de acuerdo a la cámara utilizada para realizar el análisis, entre las que se encuentran la cámara de Debye Scherer, cámaras de enfoque, cámaras de alfiler (pinhole). En todos estos métodos el espectro se obtiene en papel fotográfico.

**4.1.2.1.2 Método del Difractómetro de Rayos X o de polvo**

Este método es similar al método de difracción por polvos estáticos en el sentido que la muestra a analizar es previamente pulverizada y se utiliza una radiación monocromática para simular la condición de intensidad variable, sin embargo a diferencia de la anterior, las señales que se producen en los distintos detectores electrónicos se obtiene en un registro gráfico llamado difractograma. En esta técnica la medida de la intensidad es más precisa que

su par estático ya que no presenta el inconveniente del ennegrecimiento de la película cuanto mayor sea la intensidad.

Esta técnica se basa en la desorientación de los distintos cristales que forman parte de la mezcla, obteniéndose un espectro que refleja las distintas fases cristalinas que la componen y su orientación preferente.

Las muestras deben ser preparadas cuidadosamente con el fin de obtener los valores más representativos tanto de las intensidades como de sus posiciones angulares. Esto se consigue cuando se alcanza la situación ideal en la cual la dirección de los cristales es totalmente al azar, sin embargo, cuando se trabaja con un difractómetro, existen aspectos que promueven la existencia de orientaciones preferenciales de los cristales que forman la muestra en la zona superficial como:

- La casi inmovilidad de la muestra sobre su eje de giro.
- Los tiempos pequeños de registro, originados por las reflexiones que se producen por los elementos más superficiales.
- El alisamiento superficial a la cual generalmente es sometida la muestra para evitar irregularidades que impidan las condiciones de focalización.

La única solución posible para atenuar estos factores es reducir el tamaño de los cristales lo máximo posible, incluso más pequeño que las usadas en la cámara de polvo. Teóricamente esta debe ser inferior a 5  $\mu\text{m}$ . Sin embargo en ausencia de acusados efectos que generen orientaciones preferenciales puede obtenerse resultados correctos con cristales de tamaño inferior a 20  $\mu\text{m}$ . Como estos tamaños son difíciles de conseguir, se pueden utilizar diversas técnicas para mejorar los resultados:

- El uso de procesos de sedimentación, cuando se trabaja con una única fase cristalina.
- Pulverizado de la muestra con un aglutinante viscoso, con la desventaja que la muestra se vuelve más transparente a los rayos X.

En cuanto a la instrumentación, un difractómetro de rayos X, consiste típicamente de los siguientes instrumentos:

- Tubo generador de rayos X
- Fuente generadora de corriente, preferentemente de potencial constante o de corriente rectificada de onda completa, que debe estar en capacidad de entregar la corriente a una frecuencia de 60 MHz y a un voltaje que debe estar entre 20 y 60KV
- El difractor que es dispositivo principal;
- Sistema de detección y conteo.

#### **4.1.2.2 Aplicaciones**

La difracción de rayos x, es un método no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales. Siendo la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina, su aplicación fundamental, sin embargo en la actualidad también se le ha aplicado al análisis de metales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas, semiconductores e incluso fluidos.

Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red.

## **4.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y EVALUACION DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALITICA**

### **4.2.1 Voltamétrica Cíclica**

#### **4.2.1.1 Fundamento**

La voltamétrica cíclica (VC) es una versátil técnica electroquímica usada ampliamente en la adquisición de información sobre sistemas electroquímicos, particularmente en el estudio de los electrodos sólidos que participan en él y de las especies electroactivas presentes, tanto en el electrodo como en la solución. La popularidad de la VC se debe a que es una poderosa técnica de caracterización *in situ* de relativamente poca complejidad y bajo coste que provee información en tiempo real sobre la termodinámica de los procesos

redox, sobre la cinética de las reacciones de transferencia en la interface entre el electrodo y la solución, sobre los procesos de adsorción en la superficie del electrodo y en la detección de reacciones químicas que preceden o siguen a la reacción electroquímica en estudio. Su habilidad para obtener resultados reproducibles, luego de unos cuantos ciclos, es inestimable en el estudio de electrodos con superficies relativamente poco definidas.

Los resultados de la VC son presentados en forma de un "voltagrama" que permite, entre otras cosas, sin la necesidad de realizar cálculo alguno:

- Observar simultáneamente la formación de los picos de oxidación y reducción, que resulta de mucha utilidad en la investigación de los procesos del electrodo.
- Una rápida interpretación cualitativa de la presencia de especies electroactivas en solución o sobre la superficie del electrodo.
- Localización directa del potencial redox de las especies electroactivas.
- Evaluación en línea del efecto del medio sobre el proceso redox de interés.
- Información sobre el estado de las especies absorbidas sobre la superficie del electrodo <sup>[144], [145],[146], [126]</sup>

La voltametría cíclica fue reportado por primera vez en 1938 y descrita teóricamente en 1948 por Randles y Sevcik; es muy utilizada además de los electroquímicos por los químicos inorgánicos, fisicoquímicos y bioquímicos <sup>[144],[57]</sup>. Dado que se trata de una técnica donde se analiza la variación de la corriente a medida que se modifica el potencial, el nombre correcto es "voltamperometría", sin embargo por comodidad se la conoce con el nombre más corto.

Esta técnica electroquímica consiste en la perturbación de la condición inicial de corriente cero ( $i = 0$ ) de una celda electroquímica, por la aplicación de un potencial triangular que varía linealmente con el tiempo, formando así un ciclo de potencial sobre el electrodo de trabajo bajo condiciones estacionarias (es decir, en solución no agitada que asegura un transporte de masa solo por difusión) y registrando la corriente generada (como corriente o densidad de corriente) respecto al potencial aplicado en un gráfico llamado voltagrama cíclico o simplemente voltagrama (Gráfico 10), donde en el eje "X" se ubica el

potencial y en el eje "Y" la corriente. Producto de esta perturbación, la energía de la superficie del electrodo cambia, observándose picos de corriente que son interpretados en términos de fenómenos redox o de adsorción-desorción [13].

El Gráfico 10 muestra una voltagrama típico en el que se asume que inicialmente el potencial varía primero desde un potencial inicial  $E_i$  hasta un valor final  $E_f$  a una velocidad de barrido " $v$ " constante (el sentido inverso  $E_f \rightarrow E_i$  es perfectamente posible) generando una respuesta de electrodo en forma de corriente generando la curva superior "A", llamado barrido directo.

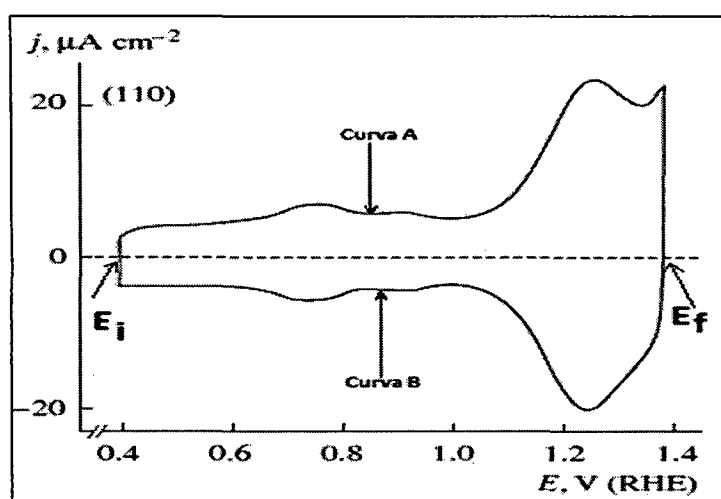


Gráfico 10: Curva Voltamétrica a  $20 \text{ mV.S}^{-1}$  en solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M de  $\text{RuO}_2$  [10]

En el punto  $E_f$ , el sentido de barrido se invierte manteniendo la misma velocidad de barrido hasta que el potencial regresa al valor  $E_i$  correspondiéndole la curva inferior "B" llamado barrido inverso, punto en el cual el sentido del barrido se vuelve a invertir y dependiendo de la información que se requiera se pueden efectuar uno o múltiples ciclos. Los puntos  $E_i$  y  $E_f$  son llamados potenciales de inversión, así el potencial esta dado en cualquier tiempo por:

$$(0 < t \leq \lambda) \quad E = E_i - vt \dots\dots\dots (35)$$

$$(t > \lambda) \quad E = E_i - 2v\lambda + vt \dots\dots\dots (36)$$

Donde  $\lambda$  es el tiempo en el que el potencial cambia por primera vez ( $E_f$ ) [25], [147], [145].

Prácticamente todas las variables que gobiernan una voltamétrica cíclica pueden ser definidas para el primer barrido por el investigador de acuerdo a sus requerimientos [88] :

- Los potenciales de inversión  $E_i$  y  $E_f$
- La dirección del barrido inicial. La dirección elegida dependerá de la composición de la muestra <sup>[87]</sup>.
- La velocidad de barrido  $v$ : Aunque teóricamente es posible que la velocidad de barrido directa e inversa sean diferentes, en la gran mayoría de los casos, están son iguales. Usualmente sus valores varían entre 25 – 1000  $\text{mVs}^{-1}$ .
- El número de ciclos de barrido: La VC involucra el estudio de curvas obtenidas después de un gran número de ciclos, cuando el voltagrama se ha estabilizado y esto en algunas ocasiones puede resultar en una desventaja, pues los hechos que ocurren a un potencial dado, dependen de lo que haya ocurrido en los ciclos anteriores <sup>[89]</sup>.
- El potencial inicial de barrido: No hay razón para que el barrido empiece exactamente en el potencial de inversión  $E_i$ , pues la elección del potencial inicial determinará la forma en la que se mostrarán las concentraciones iniciales de los reactantes, intermediarios y productos. A menos que exista una razón específica, se deberá elegir un potencial en la que la corriente sea cero <sup>[88]</sup>.

En la actualidad los modernos equipos que se ofrecen en el mercado permiten la rápida y fácil manipulación de estos y otros parámetros antes (e incluso algunos parámetros después) de iniciar el análisis voltamétrico, tal como se observa en el Gráfico 11 siguiente.

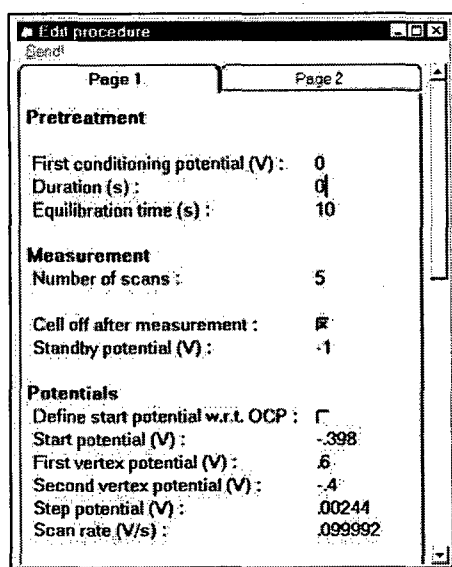


Gráfico 11: Ventana del Software Autolab 4.9. Permite la elección de diversos parámetros en la realización de un voltagrama.

#### 4.2.1.2 Instrumental

La voltametría cíclica requiere de un mínimo equipo necesario para llevarse a cabo, consiste de una celda electroquímica, un potenciostato y de manera opcional una computadora que registre y muestre los resultados.

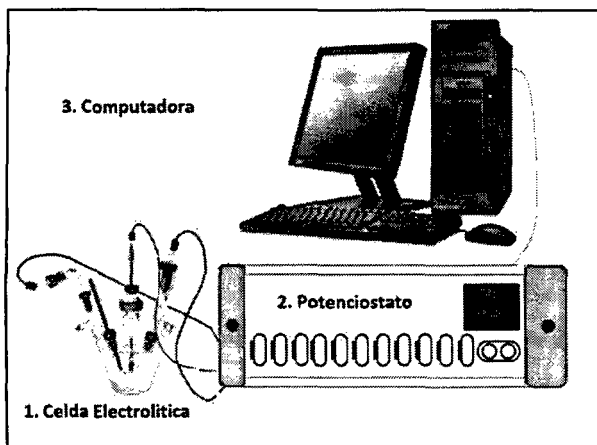


Gráfico 12: Equipo mínimo necesario en una voltametría cíclica

La celda electrolítica usada en voltametría cíclica es la llamada Celda de tres electrodos, similar al esquema que se muestra en el Gráfico 13. Usualmente es una celda de vidrio de 5 a 200 mL de volumen que posee cavidades para contener sumergidos en la solución de la muestra los tres electrodos que le dan nombre y se mencionan a continuación:

**Electrodo auxiliar o contraelectrodo (c.e.):** Es un electrodo no polarizable, cuya finalidad es cerrar el circuito entre el electrodo de trabajo y el potenciostato. Para tal fin, debe ser de un material conductor inerte, tal como un alambre de platino o una barra de grafito. Usualmente es una espiral de alambre de platino de 1 a 3 mm de diámetro.

**Electrodo de trabajo (e.t.):** Es el electrodo sobre el cual la reacción de interés ocurre, específicamente es la posición que ocupan los óxidos electrodos. Suelen ser pequeños con el fin de facilitar su tendencia a ser polarizado.

**Electrodo de referencia (e.r.):** Provee un estable y reproducible potencial independiente de la composición de la muestra en la que está sumergido, respecto al cual el potencial del electrodo de trabajo es comparado. Los electrodos de referencia más comunes son el Electrodo estándar de Hidrógeno,  $H_2/H^+$  (ESH), el Electrodo de plata cloruro de plata,  $Ag/AgCl$  (EPCP), y el Electrodo de calomelanos saturados,  $Hg/Hg_2Cl_2$  (ECS). Para minimizar la



contaminación de la solución de la celda, a menudo los electrodos de referencia son aislados de ella y colocados dentro de un capilar de Luggin lleno de la solución de la celda y conectados de forma que la punta del capilar quede muy cerca del electrodo de trabajo, para minimizar la resistencia entre ambos tal como se muestra en el Gráfico 13 <sup>[145],[147]</sup>.

El Potenciostato es un dispositivo electrónico que permite controlar de manera precisa la diferencia de potencial en la celda de tres electrodos, para llevar a cabo la voltametría cíclica y en general la mayoría de las técnicas voltamperométricas y culombimétricas

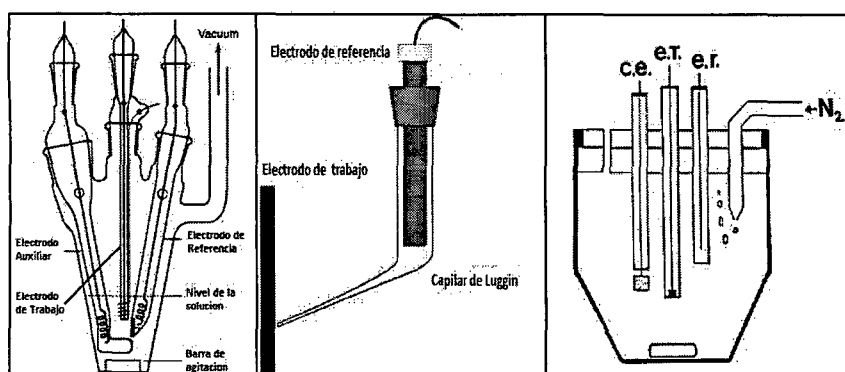


Gráfico 13: Instrumental de vidrio usado en voltametría cíclica: Celda de tres electrodos y Capilar de Luggin. Disposición de los electrodos.

La VC requiere del control potencioestático de la celda, es decir, el Potenciostato deberá suministrar una corriente controlada a través del circuito polarizante (su potencial varía con el paso de corriente) que forman el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, lo que lleva a producir alteraciones controladas del potencial sobre el electrodo de trabajo; para poder cuantificar estos cambios de potencial, el potenciostato a través de un circuito interno de elevada resistencia de entrada, mide la diferencia de potencial del electrodo de trabajo respecto al electrodo no polarizable de referencia <sup>[147],[25]</sup>.

#### 4.2.1.3 Test de control de la célula electroquímica

Antes de llevar a cabo un experimento de VC, es extremadamente importante comprobar que la celda y la solución que contiene, están libres de compuestos extraños, dado que esta técnica es altamente sensible a pequeñas

cantidades de especies oxidantes o reductoras, su presencia alteraría la respuesta del sistema <sup>[90]</sup>. En VC esta tarea normalmente se realiza registrando la curva voltamétrica de un sistema conocido, por lo general el voltagrama de platino policristalino cuya superficie es muy estable y produce voltagramas altamente reproducibles tanto en medio ácido como básico.

La solución estará libre de impurezas orgánicas o inorgánicas cuando el voltagrama del platino policristalino obtenido muestre únicamente sus picos característicos, además deberán estar bien definidos y en las posiciones correctas, cualquier desplazamiento de los picos o la presencia de otro pico indicaría impurezas o el mal montaje del sistema por lo cual las prueba no podrían realizarse. En estas circunstancias han de revisarse las conexiones y el armado del equipo. Si la anomalía persistiera se deberá cambiar de solución e incluso volver a limpiar la celda de vidrio según lo indicado en la sección 5.2.3 hasta que el voltagrama obtenido sea el correcto.

El platino policristalino en medio básico puede ser estudiado convenientemente en el intervalo de -900 a 580 mv (vs Ag/AgCl). En este intervalo su superficie es idealmente polarizable y no sufre ningún tipo de disolución. A potenciales más negativos se produce la evolución catódica de hidrógeno, mientras que a potenciales más positivos empieza la evolución anódica del oxígeno <sup>[22]</sup>. Ver Gráfico 14.

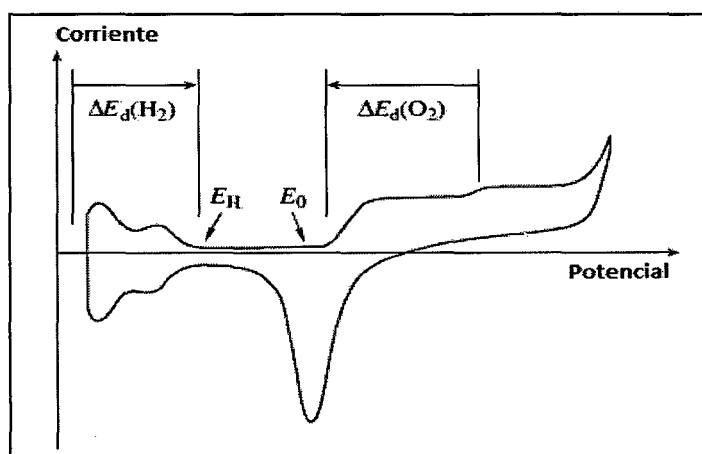


Gráfico 14: Clásica curva voltamétrica de un electrodo de platino policristalino en medio básico.

Eo y EH marcan el potencial de la adsorción incipiente de oxígeno e hidrógeno <sup>[1]</sup>

El voltagrama cíclico del platino policristalino en medio básico muestra tres regiones principales:

- Región del hidrógeno: Indicado en el Gráfico 14 como  $\Delta E_d(H_2)$ , consta de dos picos tanto en el barrido anódico como catódico. En este último, el primer pico en aparecer a menor potencial es el asociado a la adsorción de una monocapa de átomos de Hidrógeno. El segundo pico, está asociado además de la adsorción de átomos de hidrógeno ala desorción simultánea de iones  $\text{OH}^-$ . En el barrido anódico, el fenómeno es el inverso, el primero en aparecer será el pico asociado a la liberación (desorción) de átomos de hidrógeno seguido del pico asociado a la adsorción simultánea<sup>[99]</sup> de iones  $\text{OH}^-$ .
- Región de la doble capa: Es la pequeña región entre la región del hidrogeno y oxígeno, en el cual no ocurre ningún proceso en el electrodo salvo el incremento de la carga de la doble capa, que actúa entonces como un capacitador<sup>[99]</sup>.
- Región del oxígeno: Indicado en el Gráfico 14 como  $\Delta E_d(O_2)$ , es la región más grande de las tres y en ella durante el barrido anódico el oxígeno se adsorbe sobre el platino formando una capa de óxido anhidro compacto identificado como óxido  $-\alpha$  (para diferenciarlo del óxido  $-\beta$  formado a potenciales mayores a los 1.8 V ERH) cuya estequiometria se sospecha como  $\text{PtO}$  o  $\text{PtO}_2$ . Este proceso es reversible y durante el barrido catódico de la región, la capa de óxido es reducida formando el pico C1. Este proceso posee una cierta energía de activación, por ello se ubica a potenciales más negativos que el de la formación del óxido  $-\alpha$ <sup>[89], [99]</sup>.

En general la forma, el número y tamaño de los picos del hidrógeno adsorbido dependerá de las caras expuestas del cristal de platino, del pre-tratamiento de los electrodos, y como se mencionó antes, de las impurezas en la solución.

#### 4.2.2 Parámetros de Tafel

La pendiente de Tafel ( $b$ ) y la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) son conocidos como los Parámetros de Tafel y son en conjunto, características de una reacción cuando se produce con un material de electrodo y solución específica

Los Parámetros de Tafel habitualmente son utilizados para juzgar si un material en particular posee mayor actividad electrocatalítica que otro, dado que un buen electrocatalizador se caracteriza por tener altos valores de  $j_0$  y bajas pendientes de Tafel <sup>[91]</sup>. La comparación requiere necesariamente de ambos parámetros además del rango de sobrepotencial en el que se trabaja, comparar solo uno podría llevar a falsas conclusiones, por ejemplo: Es posible que una misma reacción electroquímica tenga pequeños valores para  $j_0$  y  $b$  para un electrodo I y altos valores de  $j_0$  y  $b$  para otro material de electrodo II. Como se ilustra en el Gráfico 15, de considerarse solo  $j_0$  en esta situación, se afirmaría erróneamente que a altos sobrepotenciales el material II tiene mayor actividad electrocatalítica que el material I, cuando lo correcto es precisamente lo inverso. El material II será mejor electrocatalizador solo a bajos potenciales donde  $\eta$  y  $j$  varían linealmente y la pendiente de Tafel no tiene lugar. A causa de esta variabilidad, la sola comparación directa de la densidad de corriente de intercambio como medida de la actividad electrocatalítica, no es una práctica recomendable.

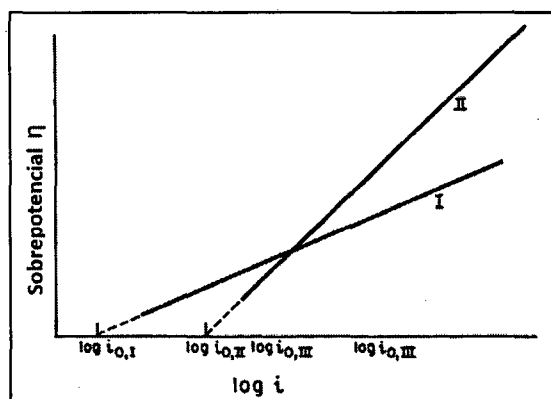


Gráfico 15: Evaluación de la actividad electrocatalítica en función de  $J_0$ . Se muestra el mejor electrocatalizador para un proceso (I) con un pequeño valor de la pendiente de Tafel ( $b$ ) en relación a otro proceso (II) con un mayor valor  $\log i_0$  pero también con un mayor valor de  $b$

Otra comparación significativa de la actividad electrocatalítica de los electrodos es la medida del sobrepotencial a la que ocurre la evolución de oxígeno o hidrógeno, si el material actúa como ánodo o cátodo respectivamente, pues esto indicará que la misma reacción bajo las mismas circunstancias se produce más rápidamente en uno u otro electrodo. O expresado de otro modo, un electrodo es más electrocatalítico que otro cuando a un mismo potencial aplicado la reacción se produce a una densidad de corriente más elevada, tomándose el potencial de evolución de oxígeno o hidrógeno (según sea el caso) como el de comparación.

Los parámetros de Tafel no pueden ser calculados si antes no se determina las ecuaciones y líneas de Tafel.

#### 4.2.2.1 Ecuación y líneas de Tafel

Las Líneas de Tafel, son la representación geométrica de las Ecuaciones de Tafel, dicho de otro modo es el gráfico del potencial aplicado al electrodo versus el logaritmo de la densidad de corriente,  $\log j$  Vs  $\eta$ , y está regida por la pendiente de Tafel ( $b$ ) y la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ).

El valor de potencial a partir del cual se inicia la zona de Tafel luego de iniciada la reacción en estudio, no es un valor definido con exactitud, su magnitud varía de acuerdo al autor en consulta. Bagotsky considera su valor en 80 mv para reacciones de un solo paso ( $n = 1$ ) y de 40 mv para  $n = 2$  <sup>[22]</sup>, Vayenas considera que se inicia a los 100 mv, para Bard & Faulkner se inicia a partir de 118 mv <sup>[21]</sup>, para Gellings a los 200 mv y Bockris en la primera edición de su libro considera su valor en 120 mv <sup>[92]</sup>, mientras que en la segunda el valor desciende hasta los 50 mv <sup>[93]</sup>.

En la zona de Tafel, cuando la desviación del potencial de equilibrio es positiva ( $+\eta$ ) se dice que el proceso es anódico, es decir, se considera que se producen únicamente reacciones de oxidación en la interface electrodo/medio electrolítico. Del mismo modo, si la desviación es negativa ( $-\eta$ ), el potencial aplicado toma valores más negativos que el de equilibrio y el proceso es catódico, originándose así únicamente reacciones de reducción en la interface electrodo/medio electrolítico, tal como se muestra en el Gráfico 16.

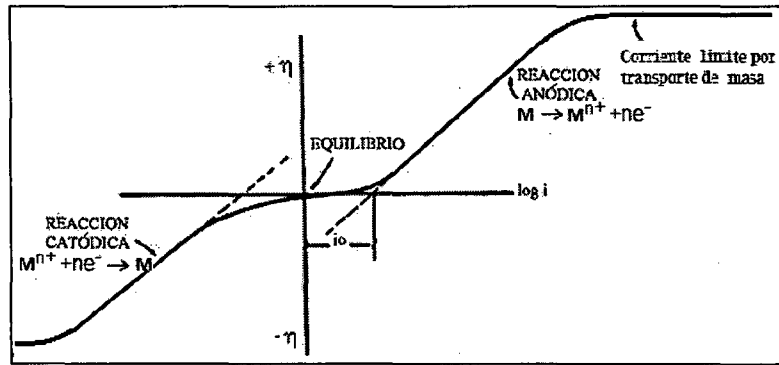


Gráfico 16: Zonas del sobrepotencial para reacciones anódicas y catiónicas.

Experimentalmente se obtendrá buenas Zonas de Tafel, y por ende buenas Pendientes de Tafel, cuando la cinética de reacción esté gobernada principalmente por la polarización de transferencia de carga o de activación y no se observe polarización por concentración en la interface del electrodo, además deberá poseer una cinética moderadamente lenta, pues si su cinética fuese demasiado rápida, el sistema rápidamente tendría problemas con el suministro de iones desde la solución hasta la interface y alcanzaría la densidad de corriente límite por transporte de masa (Gráfico 16) momentos después de aplicado el sobrepotencial, originándose una contribución a la densidad de corriente por el sobrepotencial de concentración, perturbando el sistema de forma tal que las Líneas de Tafel no podrían ser observadas. Es por ello que se considera que la Zona de Tafel es un indicador de cinéticas totalmente irreversible donde la velocidad de transferencia de electrón en la interface es menor a la velocidad de transporte de masa, dado que estos sistemas se caracterizan por no permitir flujos significativos de corriente excepto a altos sobrepotenciales donde el proceso farádico es completamente unidireccional y además químicamente irreversible <sup>[25]</sup>.

Cuando se trata de interfaces semiconductor/solución, la densidad de corriente límite por transporte de masa a menudo no se observa en soluciones dentro del rango de concentración  $10^{-3} \text{ M} - 1 \text{ M}$ , pues otra corriente límite usualmente la precede, la relacionada con el transporte de portadores de carga por difusión dentro del semiconductor que suelen ser de menor orden de magnitud. Es por ello que muchos semiconductores no presentan zonas de Tafel sino solo corrientes límites. Este fenómeno además influye en el comportamiento de los electrodos; cuando se trata de un semiconductor del

tipo-p, el portador de carga mayoritario serán huecos y el minoritario los electrones, de forma que durante un proceso anódico, la abundancia de huecos para recibir electrones desde los iones redox en solución serán suficientes y la corriente será transportada principalmente por huecos y así la corriente se incrementará exponencialmente con el incremento del sobrepotencial según lo predicho por Tafel. Pero durante un proceso catódico se requieren de electrones, de forma que los portadores de carga mayoritarios no toman parte de la reacción en el electrodo y esta será conducida solo por los transportadores de carga minoritarios los cuales son varios órdenes de magnitud menores que los transportadores mayoritarios lo que lleva a mostrar una corriente final pequeña y casi lineal de corriente límite. Lo inverso es verdad para los electrodos tipo-n tal cual se observa en el .

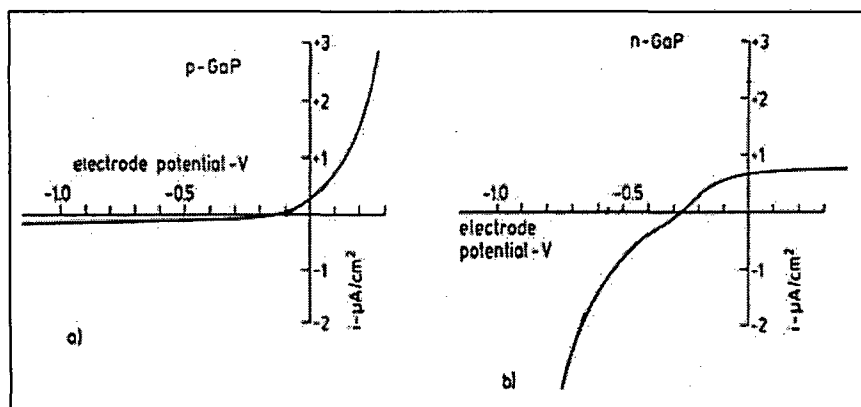


Gráfico 17: Portadores de carga mayoritarios para electrodos tipo n y p

Es por ello que excepto a potenciales cercanos al equilibrio, una interface semiconductor/solución pasa corriente predominantemente en una dirección constituyendo un sistema irreversible y los semiconductores tipo-p y tipo-n actúan preferentemente como ánodos y cátodos respectivamente. Sin embargo este comportamiento puede ser menos pronunciado por la penetración de átomos de hidrógeno dentro del semiconductor que provee centros de recombinación.

## Pendiente de Tafel <sup>[57], [58]</sup>

La Pendiente de Tafel (b) matemáticamente se define como el cambio de velocidad del sobrepotencial aplicado respecto a la corriente ( $\frac{\partial \eta}{\partial \log j}$ ). Fenomenológicamente la pendiente es una propiedad característica del material del electrodo pero que no depende de su área superficial, es decir es una propiedad intensiva que depende de los factores electrónicos del electrodo como la estructura superficial, cristalinidad y composición química del material. Puede ponderarse como un indicador (o dependiente) de la actividad catalítica del electrodo capaz de proveer información acerca del mecanismo <sup>[148]</sup> de reacción. Existe un fuerte incentivo para desarrollar electrocatalizadores que produzcan menores pendientes de Tafel para reacciones electroquímicas de interés, pues esto es sinónimo de mayor actividad electrocatalítica de los electrodos, dado que a un mismo voltaje de sobrepotencial se producen mayores densidades de corriente y por ende mayor velocidad de reacción <sup>[95]</sup>.

En muchos casos los electrodos en la región de alta polarización no solo muestran una única línea de Tafel recta sino una serie de tramos claramente definidos a partir de ciertos potenciales como la mostrada en el Gráfico 18, donde cada sección posee sus propios parámetros de Tafel característicos. Estas complicaciones en la pendiente de Tafel se deben a muchos factores, sin embargo entre los principales tenemos <sup>[25]</sup>.

- Diferentes mecanismos de reacción
- Cambios en la capa activa del electrodo, cristalinidad, estados de oxidación, etc.
- Cambio del paso determinante de la velocidad
- Cambios en la fuerza de quimisorción, en la concentración o el grado de cubrimiento del electrodo por los intermediarios.



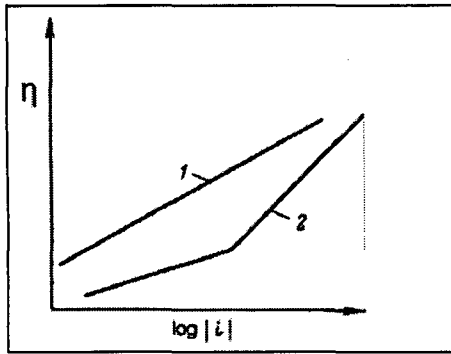
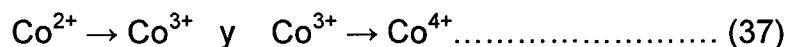


Gráfico 18: Curvas de polarización en regiones de alta Polarización.

Por ejemplo, en la evolución de oxígeno sobre el electrodo de platino en una solución de 1 M KOH, la pendiente de tafel cambia de 55 a 110 mV/década a partir del  $\log j = -5$  debido a que la concentración de intermediarios se incrementa al aumentar el sobrevoltaje. Del mismo modo para el NiO, la existencia de dos pendientes de tafel para la evolución de oxígeno es atribuido a cambios en el estado de oxidación del níquel que pasa de  $Ni^{2+}$  a  $Ni^{3+}$ .

Las curvas de polarización de la mayoría de electrodos de espinela de cobalto dopados con litio muestran dos regiones tafel, uno a bajos sobrepotenciales y el otro a altos sobrepotenciales. Dependiendo del método de preparación y condiciones experimentales El valor de los primeros se halla en el rango de  $\sim 50 - \sim 70 \text{ mV década}^{-1}$  y el segundo entre  $\sim 100 - 140 \text{ mV década}^{-1}$  por encima del potencial de evolución del oxígeno. Las dos pendientes de tafel se asocian a las dos transiciones electrónicas en la espinela:



Las curvas sin dopaje solo muestran una zona de Tafel, esto puede deberse a que incluso a bajos sobrepotenciales un amplio porcentaje de la superficie está cubierto por iones hidroxilos  $OH^-$ .

Experimentalmente la Pendiente de Tafel se calcula a partir de la pendiente de las Líneas de Tafel, de la forma:

$$Pendiente \ de \ Tafel = b = \frac{\partial \eta}{\partial \log j} \dots\dots\dots (38)$$

De modo que la expresión formal para el caso anódico y catódico, se halla derivando la ecuación de Butler-Volmer definida en la sección 2.2.2 para el caso anódico y catódico, de donde se obtiene <sup>[93] [94]</sup>

$$j = j_o(e^{(\eta - \beta\eta_H)F/RT} - e^{[\eta - (1-\beta)\eta_H]F/RT}) \dots\dots\dots (39)$$

$$b_{anodico} = \frac{2.303RT}{F[1-\beta(\partial\eta_H/\partial\eta)]} b_{catodico} = \frac{2.303RT}{F[1-(1-\beta)\partial\eta_H/\partial\eta]} \dots\dots (40)$$

Así, la pendiente de Tafel para una interface electrodo/solución depende del valor de  $\partial\eta_H/\partial\eta$ , que representa la cantidad del sobrepotencial aplicado que se halla concentrado sobre la capa de Helmholtz.

Cuando se trata de electrodos de conductividad metálica, el sobrepotencial aplicado se halla únicamente sobre la capa de Helmholtz,  $\eta = \eta_H$  y  $\partial\eta_H/\partial\eta = 1$  por lo que la Ecuación y la Pendiente de Tafel toman la forma:

$$\eta = -\frac{2.303RT}{(1-\beta)F} \log j_o + \frac{2.303RT}{(1-\beta)F} \log j \quad b_{anódico} = \frac{\partial\eta}{\partial \log j} = \frac{2.303RT}{(1-\beta)F} \quad rxn \text{ anódica} \dots\dots (41)$$

$$\eta = \frac{2.303RT}{\beta F} \log i_o - \frac{2.303RT}{\beta F} \log i \quad b_{catódico} = \frac{\partial\eta}{\partial \log j} = \frac{2.303RT}{\beta F} \quad rxn \text{ catódica} \dots\dots\dots (42)$$

Los valores de  $\beta$  obtenidos experimentalmente para reacciones de transferencia simple de un solo electrón en metales, oscilan alrededor de  $\beta = 0.5$ , así, a temperatura ambiente ( $T = 298 \text{ K}$ ), la pendiente de Tafel para los electrodos metálicos estará alrededor de  $120 \text{ mV}^{[51][93]}$ .

Cuando se trata de electrodos semiconductores, la expresión de la pendiente de Tafel dependerá de la concentración de estados superficiales del electrodo. Para una interface semiconductor/solución con una baja concentración de estados superficiales ( $< 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ), la caída de sobrepotencial en la capa de Helmholtz es despreciable comparada con la que se halla dentro del semiconductor,  $\eta_H \approx 0$  y  $\partial\eta_H/\partial\eta \approx 0$ , de forma que la Ecuación y la Pendiente de Tafel toman la forma:

$$\eta = -\frac{2.303RT}{F} \log j_o + \frac{2.303RT}{F} \log j \quad b_{anódico} = \frac{\partial\eta}{\partial \log j} = \frac{2.303RT}{F} \quad rxn \text{ anódica} \dots\dots\dots (43)$$

$$\eta = \frac{2.303RT}{F} \log i_o - \frac{2.303RT}{F} \log i \quad b_{catódico} = \frac{\partial\eta}{\partial \log j} = -\frac{2.303RT}{F} \quad rxn \text{ catódica} \dots\dots (44)$$

En este tipo de interface la pendiente de Tafel no depende del factor de simetría, por lo que su valor será aproximadamente el mismo a una temperatura dada para cualquier tipo de reacción y dependerá solo de la actividad electrocatalítica del electrodo.

$$b_{anódico} = |b_{catódico}| = \frac{2.303RT}{F} \xrightarrow{25^{\circ}C} b \approx 60 \text{ mV} \dots\dots\dots (45)$$

Para una interface semiconductor/solución con alta concentración de estados superficiales, el sobrepotencial aplicado se localiza mayoritariamente sobre la capa de Helmholtz,  $\partial\eta_H/\partial\eta \approx 1$ , de forma que la que se encuentra dentro del semiconductor se hace despreciable, de esta forma que la ecuación y la Pendiente de Tafel son las misma que para el caso de electrodos metálicos.

$$b_{anódico} = \frac{2.303RT}{F(1-\beta)} b_{catódico} = -\frac{2.303RT}{\beta F} \dots\dots\dots (46)$$

De esta forma la medida de la Pendiente de Tafel puede dar alguna indicación sobre de la densidad de estados superficiales en la interface semiconductor/solución.

Dado que la espinela de cobalto presenta dos líneas de tafel con pendientes de 60 y 120 mV/dec dependiendo de si transfiere dos (bajos potenciales) o un (altos potenciales) electrón respectivamente, se deduce que este es un óxido con altas concentraciones de estados superficiales.

#### 4.2.2.2 Densidad de corriente de intercambio <sup>[93], [94]</sup>

La densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ), desde el punto de vista termodinámico puede ser considerada como una medida inversamente proporcional de la energía de activación necesaria que ha de alcanzarse para la transferencia de un electrón entre un electrodo y un oxidante o reductor en la solución en ausencia de un flujo de corriente neto. En el sentido que, cuanto más pequeña sea la energía de activación, tanto mayor es la corriente de intercambio, es decir, representa la velocidad intrínseca de transferencia de un electrón en la interface electrodo/solución. Además, debido a que la magnitud del sobrepotencial depende crucialmente de  $j_0$  (es un factor multiplicativo en la ecuación 39) cuanto mayor sea la corriente de intercambio será más fácil para

la reacción continuar cuando un sobrevoltaje sea aplicado al electrodo. Es por ello que se considera que la corriente de intercambio refleja las propiedades cinéticas de las interfaces electrodo/solución y es un indicador de su actividad electrocatalítica, su valor varía de una reacción a otra y de un material a otro en varios órdenes de magnitud, por ejemplo, para la reacción de evolución de oxígeno sobre platino  $j_o = 10^{-9} \text{ A.cm}^{-2}$ , mientras que para la reacción de disolución de plata  $j_o \approx 1 \text{ A.cm}^{-2}$  [25, 26, 163, 164]. En general la densidad de corriente depende de la composición del electrodo, las condiciones superficiales del electrodo como la rugosidad de su superficie y de la cantidad y naturaleza de las especies adsorbidas sobre ella, también depende de la composición e impurezas de la solución, de la temperatura y de la concentración de especies electroactivas en la solución [96].

El procedimiento usual para medir la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio,  $j_o$ , es medir la densidad de corriente generada como función del sobrepotencial aplicado, para ello se realiza un barrido lineal sobre el electrodo, empleando el mismo instrumental usado en la voltametría cíclica con el Potenciostato y la celda de tres electrodos (sección 4.2.1.2), se identifica la región de Tafel y se traza el gráfico  $\log j$  Vs  $\eta$ .

La densidad de corriente de intercambio se obtiene de la extrapolación de las líneas de Tafel para  $\eta = 0$ , como se muestra en el Gráfico 19. Para corroborar este valor se calcula también  $j_o$  haciendo uso de la aproximación de Campo Bajo de la ecuación de Butler-Volmer la cual es válida para  $|\eta| < 10 \text{ mV}$ , rango en el que se cumple:

$$j \approx j_o \frac{F\eta}{RT} \dots\dots\dots (47)$$

Conocida la pendiente del gráfico  $\eta$  Vs  $j$  se calcula  $j_o$  y se compara con el valor obtenido anteriormente.

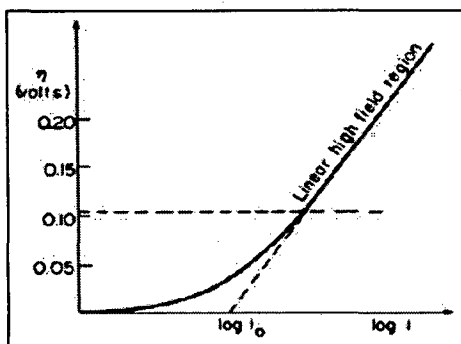


Gráfico 19: Determinación de la corriente de intercambio

### 4.2.3 Estabilidad electroquímica

La estabilidad electroquímica es el grado de resistencia de un óxido electrodo a la degradación de su capa activa durante todo el proceso electroquímico a lo largo del tiempo. Entendiéndose como degradación de la capa activa a la pérdida de sus propiedades electrocatalíticas mas allá de un límite establecido, es por ello que la estabilidad electroquímica se interpreta a menudo como el tiempo de vida útil de operación de un electrodo. Se manifiesta a través de la estabilidad del potencial de la celda durante todo el proceso, de forma que si se registrara un incremento sostenido o brusco del potencial anódico o catódico (según el tipo de electrodo) después de largos periodos de operación este debería considerarse como resultado de la degradación del electrodo, se dice entonces que el electrodo esta desactivado y debe ser remplazado a pesar que en teoría podría seguir usándose siempre y cuando no importara el enorme descenso de su eficiencia y alto consumo de energía; si esto fuera así pasado un periodo de tiempo ocurriría la desactivación completa del electrodo que ocurre cuando la degradación del electrodo es tal que ya no es capaz de mantener el circuito interrumpiéndose el paso de corriente a través del dispositivo. En efecto, el potencial global de la celda (ecuación 2 de la sección 2.2.2) depende entre otras cosas de dos términos que se incrementan con la degradación del electrodo:

- La sumatoria de las caídas óhmicas  $\sum \Delta V_{\Omega} = \Delta\Phi_1 + \Delta\Phi_2 + \Delta\Phi_3$
- Contiene el término  $\Delta\Phi_3$  asociado a la barrera óhmica que se origina en la interface substrato/capa activa durante la pasivación del electrodo. Donde  $\Delta\Phi_1$  es la caída óhmica no compensada entre el capilar de Luiggin y la superficie del electrodo y  $\Delta\Phi_2$  es la suma de las caídas óhmicas, en los electrodos, interelectrodos, uniones y conexiones.
- El potencial de estabilidad de los electrodos  $\Delta V_E$ , relacionado con la corrosión y desactivación del electrodo <sup>[14][100]</sup>.

La estabilidad es sin lugar a dudas una de las principales cualidades que se busca en los materiales de electrodo con posible aplicación a nivel industrial, pues su continuo remplazo a causa de la degradación del material eleva los costos de mantenimiento y operación, por ello es deseable obtener electrodos

con altos periodos de tiempo en los cuales  $\Delta V_E \approx 0$ , y en este aspecto sin duda se destacan los óxido electrodos respecto a otras alternativas pues por lo general alcanzan las 2000 horas de uso a densidades de corriente de operación <sup>[79]</sup>, un ejemplo de ello es el tiempo de vida de los ánodos industriales basados en óxidos de rutenio en soluciones de cloruros, con valores típicos de 1.5 años en celdas de amalgama y 4 años en celdas de diafragma.

#### **4.2.3.1 Mecanismos de degradación del electrodo**

La degradación de los electrodos puede producirse a través de siete mecanismos que habitualmente no actúan de manera aislada sino simultáneamente e incluso reforzándose unos a otros en condiciones de electrólisis real.

- Pasivación del soporte
- Decapado del depósito o ataque del sustrato
- Pérdida de fuerza mecánica
- Daño mecánico
- Ataque químico de la superficie
- Corrosión electroquímica
- Por conductividad

Un adecuado balance entre ellos en función de las condiciones de electrólisis es un importante criterio a la hora de seleccionar la naturaleza y cantidad de masa de la capa activa que ha de depositarse sobre el soporte y las condiciones de operación de modo que garanticen una larga vida útil del electrodo con un mínimo de consumo de energía eléctrica <sup>[95], [100]</sup>.

Estos mecanismos pueden clasificarse en:

- Corrosión de la interface sustrato/óxido
- Corrosión de la interface óxido/solución

#### 4.2.3.1.1 Corrosión de la interface sustrato/óxido

##### a. Pasivación del soporte

Este mecanismo es característico de los soportes metálicos, se define como el nacimiento y/o crecimiento de una barrera de óxido aislante entre el óxido activo y el soporte, provocando un notable incremento de la resistencia óhmica de la interface soporte/óxido con la consecuente pérdida de conductividad en el electrodo, además de un rápido aumento de voltaje global de la celda a través del termino  $\Delta\Phi_3$ , como se aprecia en el Gráfico 20. Generalmente es posible mantener los altos niveles de actividad electrocatalítica pero a costa de operar a mayores potenciales.

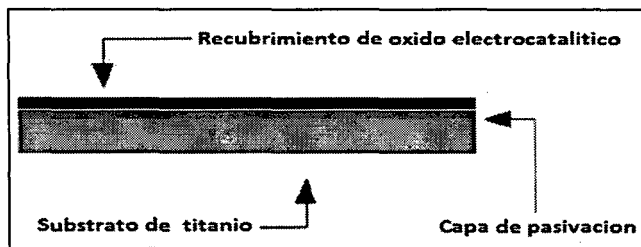


Gráfico 20: Pasivación del sustrato de un ánodo de titanio

Es el mecanismo de desactivación más frecuente en electrodos que operan a elevadas densidades de corriente y el principal en ánodos diseñados para aplicaciones que usen la evolución de oxígeno: Este mecanismo es irreversible, su remoción requiere la remoción mecánica y química a través de ácidos del óxido aislante y una posterior regeneración de la capa activa, que básicamente es la reelaboración de óxido, por lo que en la práctica no es viable y debe evitarse <sup>[100]</sup>. Para evitar o retrasar este tipo de pasivación, es importante el control del grosor, composición y porosidad de la capa del óxido activo así como el modo de preparación del sustrato metálico, además es habitual el dopaje del sustrato con metales u óxidos metálicos que eviten la formación de la capa aislante o aumenten su conductividad <sup>[95]</sup>.

##### b. Decapado del depósito o ataque del sustrato

Se produce cuando la solución en la que está sumergido el electrolito alcanza el soporte metálico debido a la porosidad del óxido activo, provocando una reacción indeseada que consume el titanio con la posterior pérdida de la capa activa (Gráfico 21). La porosidad mide la fracción de superficie que es

menos accesible a las partículas reaccionantes y es una característica típica del electrodo relacionada al procedimiento específico de preparación. El ejemplo por antonomasia es el ataque del ion fluoruro en disoluciones ácidas al titanio de la interface sustrato/óxido, cuando se trata de óxidos lo suficientemente porosos para permitir a los iones fluoruros penetrar la película hasta alcanzar el soporte de titanio, con el que reacciona para formar complejos como el  $H_2[TiF_6]$ , un compuesto altamente corrosivo que además desestabiliza la superficie de titanio, el efecto final es la pérdida de adhesión y desprendimiento del óxido del sustrato llegando incluso a poder observarse directamente las áreas de remoción del óxido. Se ha encontrado que 10 ppm de  $F^-$  libre pueden reducir el tiempo de vida hasta un 64% en un electrodo DSA comercial llamado EC100 <sup>[95]</sup> <sup>[97]</sup>

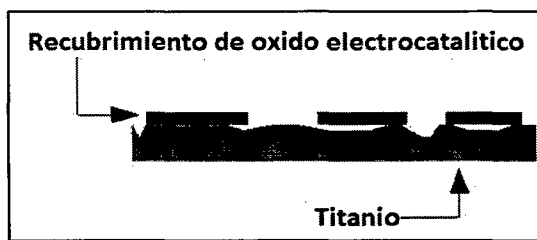


Gráfico 21: Ataque del sustrato

#### 4.2.3.1.2 Corrosión de la interface óxido /solución

##### a. Consumo o desgaste de la capa activa

Como su nombre lo indica, ocurre cuando la capa activa del electrodo se pierde dejando al soporte o parte de él expuesto a la oxidación por la solución, con la consecuente desactivación del electrodo. Este es el mecanismo de degradación más probable cuando se trabaja a densidades de corriente bajas o moderadas. El Gráfico 22 esquematiza este mecanismo.

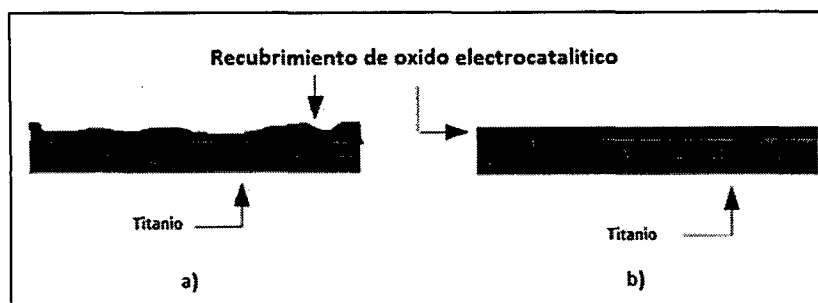


Gráfico 22: Consumo de la capa activa. a) Capa desgastada/atacada; b) Electrodo nuevo



Existen tres diferentes formas en los que el grosor de la capa activa puede reducirse:

### 1. Por erosión

Se produce cuando el grosor disminuye por el desprendimiento de partículas de óxido de la capa activa y puede ocurrir por:

- Pérdida de fuerza mecánica, cuando el electrodo es sometido a constante estrés (fuerza aplicada por unidad de área) de modo que a lo largo del tiempo terminan desprendiéndose las partículas a causa de las continuas fuerzas aplicadas. Los electrodos demasiado porosos son principalmente vulnerables. Por ejemplo, la evolución de gases sobre los poros de la capa del óxido genera fuerzas internas que terminan debilitando el electrodo, separando las partículas y desprendiéndolas <sup>[41]</sup>.
- Daño mecánico, cuando el electrodo es sometido a manipulamiento poco cuidadoso se produce el desprendimiento de partículas mal adheridas a la superficie, generalmente este tipo de erosión es señal de un deficiente proceso de síntesis <sup>[41]</sup>.

### 2. Formación de productos solubles en la superficie

Este tipo de corrosión puede ocurrir por:

- Ataque químico de la superficie: Es el tipo de corrosión asociado a las partículas no inertes de la solución electrolítica capaces de formar productos solubles con la capa activa por reacción química <sup>[41]</sup>, tratándose muchas veces de impurezas de la solución electrolítica. Pueden dividirse en dos grupos: Los que atacan directamente al óxido activo cuando están presentes en la solución y aquellos que tienen un rol secundario por interacción con otra parte del sistema, causando efectos indirectos sobre el óxido activo. Las especies de ataque directo son generalmente aquellas de naturaleza ligante capaces formar complejos como el  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ , oxalatos, etilendiamina, etc. Generalmente los de rol secundario atacan al cátodo produciendo especies que se difunden a través de la solución hasta llegar al ánodo, donde reaccionan con la capa activa disolviéndola. Entre los elementos y compuestos más comunes de este tipo se hallan: el calcio, magnesio,

aluminio, sílice ( $\text{SiO}_2$ ), óxidos de titanio, hidruros de titanio, sólidos suspendidos y metales pesados. El ataque químico del óxido generalmente se caracteriza por largos periodos de funcionamiento del electrodo antes de su desactivación <sup>[97]</sup>.

- Corrosión electroquímica: Este tipo de mecanismo de corrosión de la superficie del electrodo se origina cuando el electrodo sometido a ciertos potenciales, forma productos solubles sobre su superficie que consumen la capa activa con la posterior desactivación del electrodo. Este es el caso del  $\text{RuO}_2$  que hasta cierto potencial límite su superficie es totalmente insoluble, pero cuando los rutenatos o perrutenatos se forman sobre su superficie, esta se disuelve; así la aplicación de potenciales menores al límite evitaría este tipo de desactivación con el aumento del tiempo de vida del electrodo.

Sin embargo muchas veces la reacción catalítica de interés de los electrodos se encuentra en o por encima del límite de potencial sobre el cual se disuelven los óxidos activos, por lo que este tipo de corrosión usualmente se halla presente e incluso hace inviable el empleo del electrodo en estos sistemas. Por ejemplo, normalmente en los ánodos con actividad catalítica la evolución de  $\text{O}_2$  se desarrolla con la formación de especies solubles debido a que el potencial del electrodo se eleva más allá del límite, como es el caso del  $\text{RuO}_2$ .

Es por ello que una de las estrategias en la búsqueda o mejora de materiales de electrodo con mayores tiempos de vida, es la reducción del potencial de la reacción redox de interés. Un claro ejemplo de ello, es el enorme esfuerzo que se ha orientado a la reducción del potencial de evolución de gases ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ , etc.) de forma que este quede por debajo del potencial límite de disolución de ciertos óxidos activos con excelentes propiedades catalíticas. Una de las estrategias más empleadas es la formación de óxidos mixtos, en el caso del  $\text{RuO}_2$ , cuando se agrega  $\text{IrO}_2$  al óxido, el sistema  $\text{RuO}_2 + \text{IrO}_2$  es menos corrosible debido a que la mezcla íntima de estos dos óxidos disminuye el potencial límite de la evolución de  $\text{O}_2$  <sup>[79]</sup>.

### 3. Por conductividad

La conductividad es un factor que pareciera en primera instancia no estar relacionado a la estabilidad, sin embargo lo está, debido a que la ubicación o no de un campo eléctrico dentro de un electrodo depende del tipo de conductividad que posea. En un conductor metálico la acumulación de cargas de la doble capa están localizadas sobre su superficie, esto hace que el campo eléctrico dentro de él sea despreciable impidiendo cualquier difusión de partículas desde la solución hacia el interior, durante una polarización anódica o catódica de forma que la estructura cristalina no se ve afectada y se preserva. Cuando el electrodo es un semiconductor y la concentración de estados superficiales no son los suficientes para evitar la presencia de un campo eléctrico en el interior del electrodo, durante la polarización anódica o catódica, la difusión de partículas hacia el interior se hace posible y con ella la posible reducción u oxidación del cristal, y si esto resulta en la formación de productos solubles en el medio, se provoca la destrucción de la estructura cristalina. Un ejemplo ya mencionado con anterioridad es el caso del óxido metálico  $\text{RuO}_2$  y el semiconductor  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ambos comparativamente activos como cátodos, sin embargo la espinela de cobalto se disuelve por formación del hidróxido  $\text{Co}(\text{OH})_2$  durante la polarización catódica<sup>[79]</sup>.

#### **b. Depósitos sobre electrodo**

En condiciones de operación reales, uno de los mecanismos más frecuentes es la formación de depósitos de impurezas sobre los electrodos que llegan a bloquear el acceso de la solución a su superficie provocando alteraciones en la distribución de corriente dentro de la celda, ocasionando altas densidades de corriente localizadas en las regiones no bloqueadas que elevan el potencial de operación de la celda. De no eliminarse estos depósitos pueden llegar a acelerar la pasivación del electrodo. Como se esquematiza en el Gráfico 23.

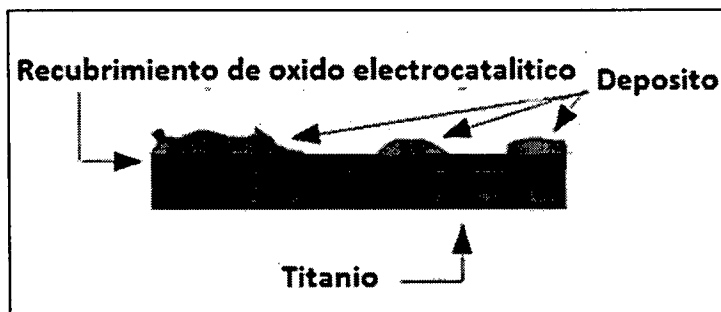


Gráfico 23: Formación de depósitos sobre los electrodos

Estos depósitos pueden ser orgánicos como inorgánicos y se forman tanto por procesos electroquímicos como electroforéticos o como el resultado de precipitaciones químicas cuando el límite del producto de solubilidad se ha excedido <sup>[97]</sup>. Entre las especies químicas se encuentran: El sulfato de bario, el estaño, hierro, silicio, grasas, cadenas alifáticas <sup>[97]</sup>.

#### 4.2.3.2 Medida de la estabilidad electroquímica

La medida de la estabilidad del electrodo idealmente debería hacerse a través del seguimiento y evaluación del desempeño del electrodo después de largos periodos de uso. Sin embargo, esto no suele realizarse a nivel laboratorio por razones económicas y de tiempo. Lo habitual es el empleo de ensayos acelerados conocidos como Estudios de tiempo de vida o Ensayos acelerados de vida, que si bien no reproducen todas las condiciones reales en las que operará la celda, si permiten evaluar la estabilidad del electrodo respecto a la pasivación del soporte, al consumo de la capa activa ya sea por erosión, por formación de productos solubles, por corrosión electroquímica y/o por conductividad.

La prueba consiste en someter al electrodo a electrólisis anódica o catódica, dependiendo del tipo de electrodo, a altas densidades de corriente y/o temperatura, registrando el potencial de la celda cada cierto tiempo hasta que se registre un salto en el voltaje. Se confecciona la curva Potencial registrado vs tiempo como la del Gráfico 24.

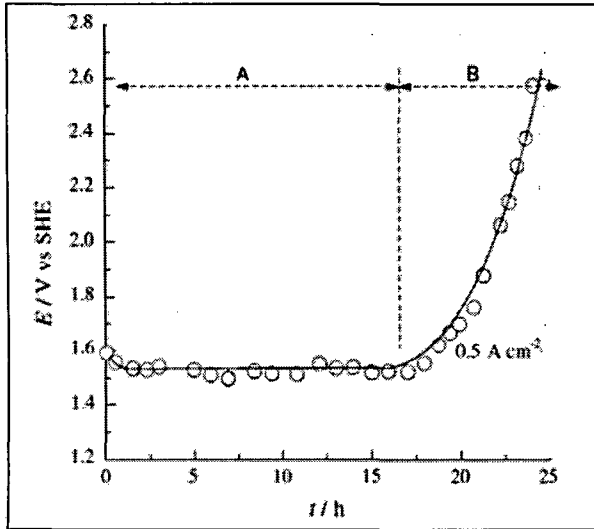


Gráfico 24: Potencial Vs Tiempo.  
Registro de la vida útil del electrodo

La curva se divide en dos regiones: La región A, donde el potencial se mantiene casi sin cambios durante un tiempo determinado y la región B, donde el potencial se incrementa rápidamente. El tiempo de vida del electrodo se define como el tiempo de operación antes que el potencial se incremente significativamente, entre 1 a 5 V respecto al potencial inicial [75].

#### 4.2.4 Orden de reacción

La cinética de una reacción química indica que la velocidad de la especie A en una reacción general, depende de las otras especies según la reacción siguiente, donde los exponentes a, b,...n. son los llamados órdenes de reacción respecto de la especie particular.

$$V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b \dots C_N^n \dots \dots \dots (48)$$

Matemáticamente los órdenes de reacción individuales se representan como la derivada parcial del logaritmo de la velocidad respecto al logaritmo de la concentración de una determinada especie, cuando permanecen constantes las concentraciones de todas las especies.

$$\left(\frac{\partial \log V}{\partial \log C_A}\right)_{C_B \dots C_N} = a \dots \dots \dots (49)$$

En una reacción electroquímica del tipo:



Se cumple que el numero de moles electrolizados (N) es igual a la carga que atraviesa el electrodo entre la carga producida por los electrones transferidos

$$N_{Electrolizados} = \frac{Q}{nF} \dots\dots\dots (51)$$

La variación estos moles en el tiempo durante el proceso electrolítico, no entrega la velocidad de reacción, la cual puede quedar expresada en función de la corriente eléctrica, si se hace uso de su definición como corriente instantánea.

$$V \left( \frac{\text{moles}}{\text{segundos}} \right) = \frac{dN}{dt} = \frac{d(Q/nF)}{dt} = \frac{1}{nF} \cdot \frac{dQ}{dt} = \frac{i}{nF} \dots\dots (52)$$

$$V_{(\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2})} = \frac{j}{nF} \dots\dots\dots (53)$$

Igualando las reacciones 47 y 52 para el caso específico de una sola especie en la reacción, introduciendo el factor del área en la constante k y derivando la igualdad, se tiene

$$\frac{j}{nF} = kC_A^a \overset{rxn}{\implies} \text{Log } j = \log(nFk) + a \log C_A \dots\dots\dots (54)$$

De donde se concluye que deberá existir una relación lineal entre el logaritmo de la densidad de corriente a potencial constante y el logaritmo de la concentración de la especie reaccionante, siendo la pendiente de esta relación el orden de reacción.

#### 4.2.5 Parámetros de la doble capa

Los parámetros de la doble capa cuantifican parte de las características de las propiedades de la interface óxido/solución. Entre ellas se encuentran El factor de rugosidad, la densidad de portadores de carga y el potencial de banda plana.

##### 4.2.5.1 Capacitancia de la doble capa <sup>[38]</sup>

La capacitancia ( $C_{dc}$ ) de la doble capa en un semiconductor se define como la cantidad de energía eléctrica almacenada para un potencial dado en la interface semiconductor/solución.

Matemáticamente se define como la variación de la carga por unidad de potencial a través de la superficie del electrodo. Sin embargo en electroquímica es más conveniente expresar las propiedades de la materia en términos de la intensidad de corriente, por lo cual haciendo uso de la regla de la cadena se obtiene una relación lineal entre la corriente y la velocidad de barrido.

$$C_{dc} = \frac{dQ}{dE} \dots\dots\dots (55)$$

$$I_C = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dE} \times \frac{dE}{dt} \dots\dots\dots (56)$$

$$I_C = C_{dc} \times V \dots\dots\dots (57)$$

Esta corriente de origen capacitivo no implica ninguna reacción química (transferencia de carga) solo causa acumulación (o remoción) de cargas eléctricas en la doble capa, producida por la introducción continua de carga sobre la superficie del electrodo, por lo cual es conocida como corriente "capacitiva", "no faradaica" o "Corriente de la doble capa" ya que la acumulación de cargas superficiales debe ser compensada por cargas de signo opuesto procedentes de la disolución y el electrolito soporte. En general siempre hay alguna corriente capacitiva fluyendo cuando se cambia el potencial del electrodo y usualmente es cero cuando el potencial es constante.

Respecto a la capacitancia ( $C_{dc}$ ) de la doble capa, esta depende tanto del área del electrodo como del material electródico, por lo cual esta puede ser desdoblada en función de una capacitancia específica del material y el área geométrica del electrodo.

$$C_{dc} = C_e \times A_g \dots\dots\dots (58)$$

Experimentalmente la capacitancia se determina a través de la voltamétrica cíclica. Se realizan una serie de ciclados voltamétricos a diferentes velocidades de barrido en una zona de potenciales donde no se produzcan reacciones de transferencia de carga faradaica como los del Gráfico 25 que muestra un típico voltograma en la región de la doble capa.

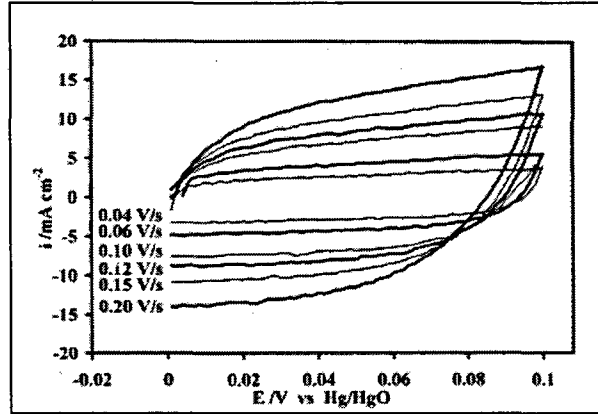


Gráfico 25: Voltagramas en la región de la doble capa a varias velocidades de barrido

#### 4.2.5.2 Factor de rugosidad y área real superficial [65]

El área real superficial es una magnitud extensiva, que considera a diferencia del área geométrica o aparente el relieve propio de la superficie, tomando en cuenta las rugosidades y asperezas que normalmente están presentes y cuyas alturas pueden ser de varios órdenes de magnitud mayor que el tamaño atómico o molecular, pero menores a la resolución visible, por lo cual siempre su valor será mayor a la geométrica.

Existen una gran cantidad de métodos para determinar el área real tales como los métodos *in situ* de Adsorción de hidrógeno, Adsorción de oxígeno, transferencia de masa, Peso o volumen de gota, Gráficos Parson-Zobel, etc. Además de los métodos *ex situ* como Difracción de rayos x, Porosimetría, Microscopía, etc. Sin embargo uno de los métodos más sencillos es en base a la capacitancia de la doble capa ( $C_{dc}$ ). El área real será igual al cociente de este, respecto a algún valor referencial de la capacitancia específica ( $C_e$ )

$$A_R = \frac{C_{dc}}{C_e} \dots\dots\dots (59)$$

Sin embargo se debe ser muy cuidadoso al considerar este valor, pues como Trasatti advierte: El método no tiene aplicación universal, ya que  $C_e$  tiene sólo una validez empírica. No son posibles comparaciones cuantitativas entre diferentes óxidos ya que el significado físico de la carga puede variar en los diferentes casos. Sin embargo, el método es útil para comparaciones internas de óxidos de la misma familia y preparados por el mismo método [65].



El factor de rugosidad superficial es una magnitud adimensional que relaciona el área real de una superficie o interface con su área geométrica. Este es un factor geométrico que influye en la capacidad de la doble capa y por ende en la resistencia de transferencia de carga, ya que las reacciones que ocurren en la superficie del electrodo dependen fuertemente de éste. Se define como el cociente del área ( $A_R$ ) real sobre el área geométrica ( $A_G$ ).

$$F_R = \frac{A_R}{A_G} \dots\dots\dots (60)$$

En la literatura se encuentran varias formas de medir dicho factor <sup>[101]</sup> así como también diferentes valores específicos para cada material. Sin embargo, la forma más directa es usar la fórmula anterior, haciendo uso del Área real superficial.

$$F_R = \frac{A_R}{A_G} = \frac{(C_{dc}/C_e)}{A_G} = \frac{C_{dc}}{A_G C_e} \dots\dots\dots (61)$$

#### 4.2.5.3 Densidad de portadores de carga y potencial de banda plana

En un semiconductor la transferencia de carga no puede adjudicarse exclusivamente a los electrones ya que deben considerarse además a los huecos conductores, es por ello que se prefiere el término de Portadores de Carga para referirse de manera general a las especies que transportan carga en los semiconductores. De ahí que la definición de Densidad de portadores de carga varíe de acuerdo al tipo de semiconductor a tratar, para un semiconductor del tipo-p se define como la concentración de aceptores de huecos mientras que para uno del tipo-n esta se define como la concentración de donadores de electrones <sup>[102]</sup>.

En un semiconductor intrínseco la densidad de portadores de carga depende tanto de la iluminación del electrodo (fotocatálisis) como de su temperatura: A 0 K la densidad de portadores en Banda de Valencia y en Banda de Conducción es nula y el material es un aislante. Al aumentar la temperatura algunos electrones son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción produciéndose simultáneamente un aumento de la concentración de electrones en Banda de Conducción y de huecos en la de Valencia <sup>[103]</sup>. Mientras que para

un semiconductor por dopaje este depende principalmente de la cantidad del dopante.

El concepto de potencial de banda plana, esta estrechamente relacionado a la estructura electrónica de los semiconductores y particularmente al Nivel de Fermi, el cual se define como el nivel de energía en la que la probabilidad de ocupación por parte de un electrones de  $\frac{1}{2}$ ; en un semiconductor intrínseco este se halla en el punto medio del bandgap, mientras que para un semiconductor extrínseco tipo n y p, se encuentra justo debajo de la banda de conducción y justo por encima de la banda de valencia respectivamente, como se muestra en el Gráfico 26 <sup>[102]</sup>.

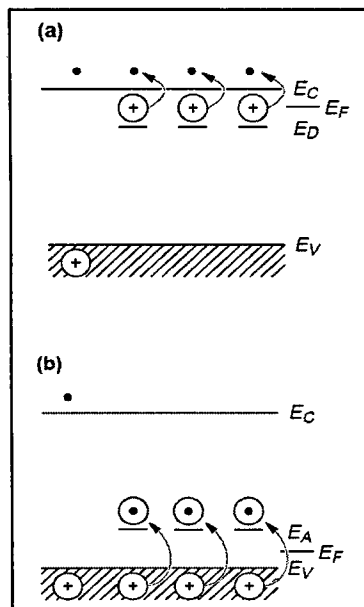


Gráfico 26: Diagrama esquemático de los niveles de energía.

- a) Semiconductor tipo-n
- b) Semiconductor tipo-p

Cuando el semiconductor se pone en contacto con una solución acuosa, ambas fases buscan alcanzar el equilibrio en ausencia de perturbaciones externas, y equilibrio en termodinámica se traduce como fases con un mismo potencial electroquímico. El potencial electroquímico de la solución está regido por el potencial redox de la solución electrolítica y por el nivel de Fermi en los semiconductores. Generalmente estos potenciales no coinciden, por lo cual se generará una transferencia de carga a través de la interfaz con el fin de igualarlos y equilibrar las dos fases, esto genera cargas netas en la solución y en el semiconductor que se extiende dentro del electrodo a distancias significativas de alrededor de 100 a 10000 Å conocida como Región de carga

espacial, donde las cargas libres en el sólido son electrones o huecos y en solución son iones.

En un electrodo semiconductor tipo-n en circuito abierto, el nivel de Fermi es normalmente mayor que el potencial redox del electrolito, entonces ocurre que los electrones se transfieren desde el electrodo hacia la solución produciendo un déficit de electrones en las cercanías de la superficie, llamada *Región de agotamiento*, Este movimiento de cargas provoca que el Nivel de Fermi del interior del electrodo baje hasta igualarse con el de la solución, sin embargo el nivel de Fermi de la superficie permanece constante ya que depende sólo de la composición de la solución (en los óxidos metálicos semiconductores en medios acuosos, esta suele estar fijada por un equilibrio ácido-base); este doble comportamiento provoca que los bordes de las bandas de valencia y de conducción se curven hacia arriba o de modo cóncavo. Tal como se indica en el Gráfico 27a.

Esta diferencia en el comportamiento del Nivel de Fermi, del interior y la superficie del electrodo, produce que en un semiconductor tipo-p los bordes de las bandas de valencia y de conducción se curven hacia abajo o de modo convexo, pues el Nivel de Fermi en ellos es generalmente menor que el potencial redox de la solución, y por lo tanto, los electrones deben de transferirse de la solución a los electrodos para alcanzar el equilibrio. Esto genera una carga negativa en el interior del electrodo y dado que los agujeros (los portadores de carga) en la zona de carga espacial son extraídos por este proceso, esta región es de nuevo una capa de *Región de agotamiento*. Esto se indica en el Gráfico 27b.

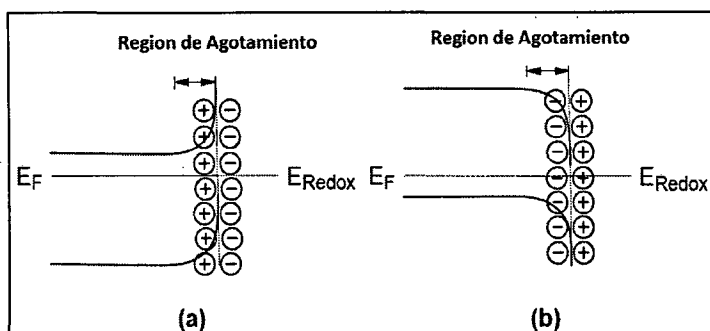


Gráfico 27: Curvado de las bandas de energía para:

- a) Un semiconductor tipo-n
  - b) Un semiconductor tipo-p
- En equilibrio con electrolito

Cuando un potencial es aplicado a un semiconductor este produce cambios en el Nivel de Fermi del interior del electrodo: Se eleva a potenciales más negativos y disminuye a potenciales más positivos. Sin embargo la energía de los bordes de las bandas en la interface no se afecta por cambios en el potencial aplicado y es por ello que la magnitud y dirección del doblamiento o curvatura de las bandas varían con el potencial aplicado respecto a la posición de equilibrio. Para un semiconductor tipo p, cuando el potencial aplicado es tal que no hay diferencia de potencial entre el seno del material y la superficie, las bandas son "planas" (Gráfico 27). Esta condición corresponde a un único potencial para cada sistema, llamado *Potencial de banda plana*, para el cual se verifica  $U_{fb} = -V_{s,eq}$  conocido también como Punto de Carga Cero (p.c.z.). A medida que el potencial aplicado,  $U$ , es más positivo que  $U_{fb}$  la concentración superficial de electrones decrece (la superficie tiene una menor carga negativa) formando una *Región de acumulación* de los portadores mayoritarios (huecos conductores) en la superficie aumentando así la curvatura de las bandas (mayores energías). En cambio, si el potencial es más negativo que  $U_{fb}$ , la concentración superficial de electrones aumenta formando una *Región de agotamiento* de los portadores de carga mayoritarios respecto al seno del material (Gráfico 27), curvando las bandas hacia energías más negativas. Dado que para un determinado semiconductor  $V_{s,eq}$  depende sólo del nivel de Fermi de la solución, el valor del potencial de banda plana,  $U_{bp}$ , será solo función de la composición del electrolito y en particular para los óxidos, del pH de la solución y su química superficial <sup>[102]</sup>, ya que esta es una propiedad intensiva. Además  $E_{fb}$  es muy sensible a cambios en la estructura de los semiconductores, mostrando grandes variaciones cuando el material es dopado <sup>[21]</sup> o, es una mezcla de diferentes compuestos <sup>[104]</sup>. Por ejemplo, se produce variación de  $V_{bp}$  cuando varían la concentración o la naturaleza de las especies adsorbidas del electrolito, ello hace que en la mayoría de los óxidos semiconductores se observe una variación de -59 mv por cada unidad de pH, debido al aumento de la concentración de especies OH<sup>-</sup> en la interface.

El potencial de banda plana y la densidad de portadores se determinan experimentalmente, entre otros métodos, a través de medidas de la capacidad de la doble capa y aplicándolos al modelo de Mott-Schottky ( $1/C^2$  vs  $E$ ). Según

esta relación el recíproco de la capacidad específica y el potencial aplicado en un punto están relacionados linealmente.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e^- \epsilon \epsilon_0 N} E - \frac{2}{e^- \epsilon \epsilon_0 N} \left( E_{bp} + \frac{kT}{e^-} \right) \dots\dots\dots (62)$$

Donde

C = Capacitancia específica de la región cargada (F.cm<sup>-2</sup>)

E = Potencial aplicado (v)

E<sub>bp</sub> = Potencial de banda plana

e<sup>-</sup> = Carga del electrón = 1.602x10<sup>-19</sup> C. (+) para electrones, (-) para huecos

ε = Constante dieléctrica. 10 para un óxido [41]

ε<sub>0</sub> = Permitividad del vacío = 8.854x10<sup>-14</sup> F/cm

N = Densidad de portadores de carga (e/ cm<sup>3</sup>)

K = 1.38x10<sup>-23</sup> J/K

Donde el número de portadores de carga y el potencial de banda plana se calculan comparando esta ecuación con la de una ecuación lineal entre la inversa de la capacitancia y el potencial aplicado cuya expresión es:

$$\frac{1}{C^2} = mE + b$$

Donde m y b son la pendiente  $\left( \frac{d(1/C^2)}{dE} \right)$  y el intercepto con el eje de las abcisas

$\left( \frac{1}{C^2} = 0 \right)$ , por lo cual se deduce que:

$$N = \frac{2}{e^- \epsilon \epsilon_0 m} = - \frac{1.085 \times 10^{31}}{m} \text{ e.cm}^{-3} \dots\dots\dots (63)$$

$$E_{bp} = - \frac{b}{m} - \frac{kT}{e^-} = - \frac{b}{m} + 256.83 \times 10^{-4} \text{ voltios} \dots\dots (64)$$

Este modelo se basa en la asunción de la existencia de dos capacitancias en el lado del electrodo en la interface semiconductor-electrolito: La región de carga espacial (ce) y la de la doble capa (dc), dado que estas capacitancias están en serie, la capacitancia total es la suma de sus recíprocos.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ce}} + \frac{1}{C_{dc}} \dots\dots\dots (65)$$

Sin embargo, como la capacitancia de carga espacial es mucho menor que la capacitancia de doble capa (2-3 órdenes de magnitud), la contribución de esta última a la capacidad total es insignificante. Por lo tanto, el valor de la capacidad calculada a partir de este modelo se supone igual a la capacidad de carga espacial.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ce}} \dots\dots\dots (66)$$

El cálculo de la expresión para la capacitancia de la carga espacial parte suponiendo que en condiciones de agotamiento la densidad de la carga en la región de carga espacial es constante, por lo cual la ecuación de Poisson se puede escribir como:

$$\frac{d^2E}{dx^2} = \frac{qN_{CE}}{k\epsilon_0}$$

Integrando dos veces y asumiendo que el campo eléctrico ( $dE/dx$ ) es cero a una distancia muy lejos de la superficie y que además E es cero en el centro del semiconductor, se obtiene la llamada relación de Schottky. Donde  $\Delta E_{CE}$  es el potencial de caída de la región de carga espacial y w es el ancho de la región de carga espacial.  $\Delta E_{CE} = \frac{eN_{CE}}{2\epsilon\epsilon_0} w^2$

La capacitancia específica en la región de carga espacial está dado por la expresión siguiente, donde A es el área superficial del electrodo:  $C_{CS} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{w}$

Elevando al cuadrado y remplazando la expresión de w en la última ecuación se obtiene:

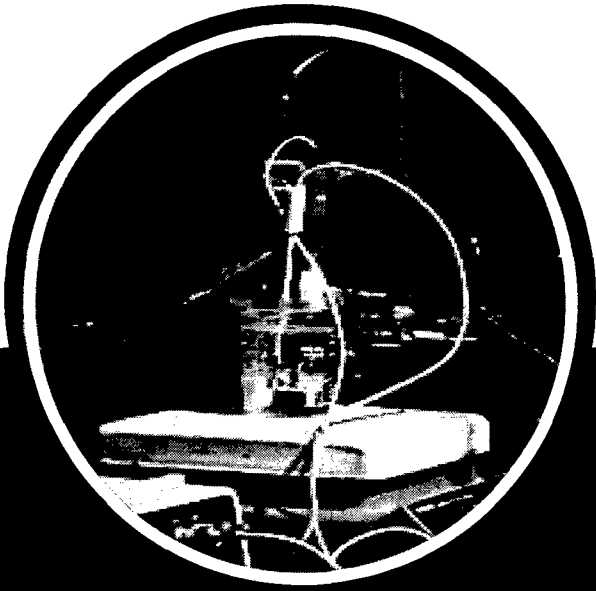
$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e^{-\epsilon\epsilon_0 N}} \Delta E_{CE} \dots\dots\dots (67)$$

Finalmente el potencial de caída de la región de carga espacial expresada en función del potencial de banda plana esta dado por la expresión:

$$\Delta E_{CE} = E - E_{bp} - \frac{kT}{e^-} \dots\dots\dots (68)$$

Donde al remplazar en la ecuación anterior se obtiene la ecuación de Mott-Schottky

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e^{-\epsilon\epsilon_0 N}} \left( E - E_{bp} - \frac{kT}{e^-} \right) \dots\dots\dots (69)$$



PARTE

02

**TRABAJO EXPERIMENTAL**

Esta segunda parte del presente trabajo se divide en cuatro capítulos.

- Capítulo V: Síntesis de electrodos
- Capítulo VI: Caracterización electroquímica y actividad electrocatalítica
- Capítulo VII: Caracterización física
- Capítulo VIII: Discusión general de los resultados

En el capítulo V, se exponen los detalles de la síntesis de los siguientes electrodos:

- Síntesis del electrodo Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por voltametría cíclica
- Síntesis de los electrodos de Ti/Pt/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> por descomposición térmica de sales
- Síntesis del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por Electrodeposición catódica
- Síntesis del electrodo Ti/RuO<sub>2</sub> por Electrodeposición catódica
- Síntesis del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - RuO<sub>2</sub> por Electrodeposición catódica

En el Capítulo VI, se detalla la caracterización electroquímica de los electrodos preparados via Voltametría cíclica; además de la evaluación de su actividad electroquímica determinando sus cargas voltamétricas, orden de reacción, parámetros de doble capa, parámetros de Tafel y estabilidad electroquímica a través de pruebas aceleradas de tiempo de vida útil.

En el Capítulo VII, se detalla la caracterización via difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.



## **CAPÍTULO V**

---

### **SINTESIS DE LOS ELECTRODOS DE LAS SERIES: $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , $\text{RuO}_2$ , $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$**

## 5.1 ALCANCE GENERAL

Se han preparado cinco diferentes tipos de óxidos relacionados con el Cobalto, Cobre y Rutenio a través de tres diferentes métodos de síntesis:

1. Descomposición térmica de sales:
  - Seis electrodos de espinela de cobalto de la serie  $Ti/Pt/Cu_xCo_{3-x}O_4$
2. Electrodeposición catódica
  - Un electrodos de  $Ti/Co_3O_4$
  - Un electrodos de  $Ti/RuO_2$
  - Un electrodo de la serie  $Ti/Co_3O_4-RuO_2$
3. Electrodeposición por voltamétrica cíclica:
  - Un electrodo de  $Co/Co_3O_4$  a partir del Co metálico

## 5.2 INSTRUMENTAL Y CONDICIONES EXPERIMENTALES GENERALES

En la Tabla 8 se detallan las características del material e instrumental empleado en todos métodos de síntesis electroquímicos.

El agua ultra pura se obtuvo de un equipo MilliporeQplus, con calidad de agua de  $0.055 \mu S/cm$  a  $25^\circ C$  de conductividad ó  $18.2 M\Omega$  a  $25^\circ C$  de resistividad.

Tabla 8: Instrumentales y materiales para la síntesis electroquímica

Nombre	Fórmula	Grado	Marca/Dimensiones/Preparación
Agua	$H_2O$	Ultrapura	-
Balanza analítica	-	0.1 mg	Denver Instrument
Celda de vidrio	-	-	Pyrex de 5 picos y 200 mL de capacidad
Electrodo de Referencia	$Ag/AgCl$	-	12.5 x 155 mm (A x L)
Hilo de Platino	Pt	99.95%	Goodfellow, 0.1 x 50 mm (D x L)
Plancha de titanio metálico	Ti	99.6%	Goodfellow, 0.5 mm de grosor
Potenciostato/ Galvanostato	-	-	Autolab PGSTAT 12
Software			GPES 4.9 Eco Chimie BV

### 5.2.1 Limpieza, preparación y acondicionamiento de la placa de titanio

En la mayoría de los métodos de síntesis se utilizó titanio metálico como electrodo soporte. Se eligió el titanio debido a las ventajas expuestas en la sección 2.9 siendo su preparación el siguiente: A partir de una plancha de titanio metálico se prepararon pequeñas placas con un área interna de  $1 \text{ cm}^2$  por cara, en dos presentaciones usadas indistintamente:

- $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 0.5 \text{ mm}$
- $2 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ mm}$

A cada placa se le soldó un hilo también de titanio, de  $0.5 \text{ mm}$  diámetro, de la misma pureza y marca, que servirá para sujetar el electrodo en la celda electroquímica, tal como se muestra a continuación en la Gráfico 28.

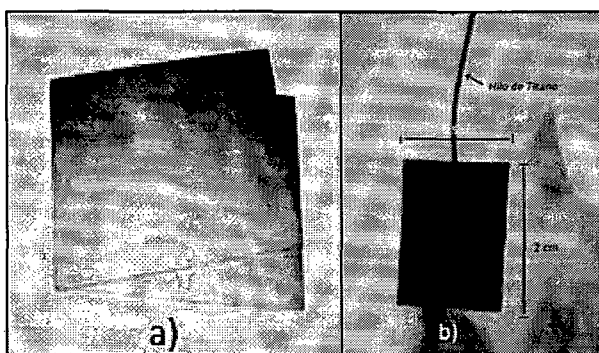


Gráfico 28: Soporte de titanio.

- a) Plancha metálica de la cual se prepararon las placas.  
b) Placa de Ti recubierta con  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , indicando sus dimensiones y el hilo de Ti soldado a él

El acondicionamiento del electrodo soporte de titanio fue el siguiente:

- Limpieza mecánica por lijado suave y minucioso de la superficie con papel de lija esmerilado negro con número de grano de T-1200.
- Limpieza química por desangrado químico con acetona, mojando el soporte por espacio de unos segundos.
- Decapado del soporte por inmersión en una disolución caliente de ácido oxálico al 10% en peso durante una hora a ebullición constante, seguido de un enjuague rápido con abundante agua desionizada (para retirar las impregnaciones de óxido sobre el soporte) y secado en estufa a  $60^\circ \text{C}$  para retirar el agua inmovilizada en la superficie.

### **5.2.2 Limpieza del alambre de platino**

El platino metálico se emplea en las celdas galvánicas tanto como ánodo como contraelectrodo.

Previo a cada uso este fue acondicionado por:

- Limpieza mecánica del soporte. Por pulido suave y minucioso de la superficie con papel de lija con número de grano de T-1200.
- Lavado con agua destilada y secado con flujo de aire caliente.

### **5.2.3 Limpieza de la celda de vidrio**

La limpieza de la celda electrolítica de vidrio se debe empezar un día antes a la síntesis de la espinela. Se inicia sometiéndola a un proceso de limpieza exhaustivo de forma que no quede ninguna partícula/mancha o presencia extraña en su interior, para luego dejarla remojar en solución de permanganato de potasio al 0.1% durante toda la noche. Al día siguiente la celda es lavada repetidamente con agua destilada para luego ser calentada con solución de lavado de ácido sulfúrico, en su interior, hasta la generación de humos blancos, luego de ello se enfría la celda y nuevamente es lavada repetidas veces con agua destilada, bidestilada y finalmente agua ultrapura progresivamente. Entonces la celda está lista para la síntesis.

### **5.2.4 Diseño de la célula electroquímica**

La célula electroquímica puede ser de dos tipos dependiendo del método electroquímico a usar. El electrolito es siempre una solución fresca recién preparada y en todas las pruebas el electrodo de trabajo se coloca siempre justo antes de iniciar la síntesis, para evitar su temprana oxidación, además debe tenerse cuidado de no tocar con los dedos el área que irá expuesta a la solución y sobre la cual se depositará el óxido ya que la grasa corporal disminuye la adherencia de soporte, finalmente el alambre de platino previamente ha sido limpiado según lo indicado en la sección 5.2.2.

- Célula para electrodeposición catódica

La célula electroquímica es una celda de dos electrodos conectada a través de cables al Galvanostato cuya configuración fue la mostrada en la Tabla 9.

Tabla 9: Configuración de la célula electroquímica para electrodeposición catódica

Parámetro	Detalle
Electrodo de trabajo	De acuerdo al método de síntesis o prueba a realizar
Ánodo	Hilo de Platino metálico
Electrolito	De acuerdo al método de síntesis. Siempre es no agitado
Volumen del electrolito	~ 150 ml
Atmósfera	Nitrógeno gaseoso, N <sub>2</sub>

- Célula para voltamétrica cíclica

La célula electroquímica es una celda de tres electrodos conectada a través de cables al Potenciostato y configurada según la Tabla 10.

Tabla 10: Configuración de la célula electroquímica para voltamétrica cíclica

Parámetro	Detalle
Electrodo de trabajo	De acuerdo al método de síntesis o prueba a realizar
Electrodo de referencia	Electrodo de plata/cloruro de plata, Ag/AgCl, KCl 3.5M
Contraelectrodo	Hilo de Platino metálico
Electrolito	De acuerdo al método de síntesis. Siempre es no agitado
Volumen del electrolito	~ 150 ml
Atmósfera	Nitrógeno gaseoso, N <sub>2</sub>

### 5.2.5 Test de control de la célula electroquímica

Con el fin de asegurar que la célula electroquímica esté correctamente montada y que celda de vidrio este libre de toda impureza que pudiera alterar o modificar el comportamiento deseado de la célula electroquímica, según lo expuesto en la sección 4.2.1.3 se deberá correr la voltamétrica cíclica de un hilo de Platino policristalino con la configuración señalada en la Tabla 11. El Gráfico 29 es uno de los múltiples voltagramas obtenidos antes de cada una de las pruebas y

en ella se distinguen las tres regiones características de un electrodo de platino policristalino.

Tabla 11: Configuración de la celda electroquímica para la VCL del platino

Parámetros	Magnitud
Electrodo de trabajo	Pt-Policristalino
Electrodo de referencia	Electrodo Ag/AgCl
Contraelectrodo	Hilo de Pt
Electrolito	NaOH 0.5M,
Volumen del electrolito	~ 150 ml no agitado
Atmósfera	Nitrógeno gaseoso
Potencial de inicio	580 mV
Primer vértice de potencial (límite catódico)	- 900 mV
Segundo vértice de potencial (límite anódico)	580 mV
Paso de potencial	6 mV
Velocidad de barrido	100 mV/s

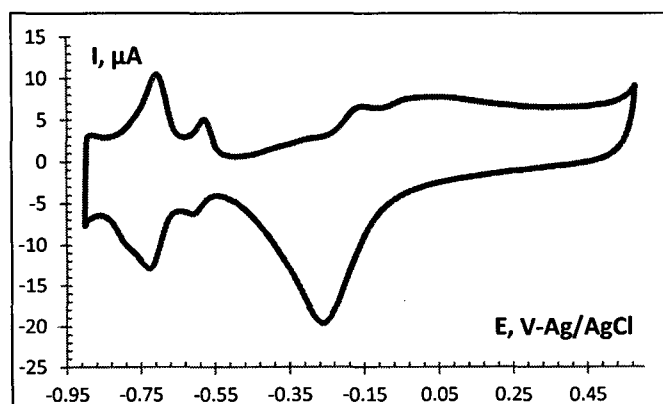


Gráfico 29: Voltograma Cíclico obtenido del electrodo de Platino policristalino.

### 5.2.6 Caracterización por Voltamétrica cíclica

La formación de los cinco diferentes tipos de óxidos sobre el electrodo soporte sintetizado se puede comprobar en primera instancia mediante la obtención de su voltagrama cíclico. Según el tipo de óxido, este deberá hacerse en un medio cuasi-estacionario y en un medio ácido o básico, según las condiciones establecidas en la Tabla 12 y Tabla 13 respectivamente. Previo a cada

voltamétrica cíclica, y a modo de pre-tratamiento se realiza un barrido de 60 ciclos a 100 mv/s con las mismas condiciones establecidas.

**Tabla 12: Condiciones experimentales en medio básico para la caracterización por VCL**

<b>Parámetros</b>	<b>Magnitud</b>
Potencial de inicio	0.0 V
Primer vértice de potencial (límite catódico)	-0.4 V
Segundo vértice de potencial (límite anódico)	0.6 V
Paso de potencial	0.8mV
Velocidad de barrido	20 mV/s
Electrolito	NaOH 0.1M
Presentación del voltagrama	mA.cm <sup>-2</sup> vs V

**Tabla 13: Condiciones experimentales en medio ácido para la caracterización por VCL**

<b>Parámetros</b>	<b>Magnitud</b>
Potencial de inicio	0.5 V
Primer vértice de potencial (límite catódico)	0.0 V
Segundo vértice de potencial (límite anódico)	1.0 V
Paso de potencial	2mV
Velocidad de barrido	20 mV/s
Electrolito	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M
Presentación del voltagrama	mA.cm <sup>-2</sup> vs V

## 5.3 SINTESIS DEL ELECTRODO Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> POR VOLTAMÉTRIA CICLICA

### 5.3.1 Alcance

Se obtuvo la espinela de cobalto a partir del cobalto metálico por electrodeposición vía voltamétrica cíclica lineal.

### 5.3.2 Metodología

Este método de síntesis consiste en la oxidación lenta en medio alcalino del Cobalto metálico en una célula electroquímica por medio de una perturbación cíclica del potencial de la celda, que estimula el crecimiento de la espinela de cobalto, sobre su superficie.

### 5.3.3 Materiales y condiciones experimentales

La síntesis se realizó en una celda de tres electrodos según lo indicado en la sección 5.2.4 con un hilo de Cobalto metálico como electrodo de trabajo e hidróxido de sodio, NaOH 0.5M como electrolito. La Tabla 14 muestra las especificaciones de los materiales empleados.

Tabla 14: Reactivos para la síntesis del electrodo de Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vía VCL

Nombre	Fórmula	Grado	Marca/Dimensiones
Hilo de Cobalto	Co	99.99%	Goodfellow, 0.5 mm x 2 cm (D x L)
Hidróxido de sodio	NaOH	<i>pro analysis</i>	MERCK

**Preparación del hilo de Cobalto:** Previo a la síntesis el hilo de cobalto fue pulido cuidadosamente usando papel de lija de grano T-1200, luego se lavó con agua destilada y secado con flujo de aire caliente.

#### Preparación de soluciones

NaOH 0.5M: En un matraz volumétrico de 200 mL se disuelve 4 g de NaOH y se lleva a aforo con agua ultrapura.



### 5.3.4 Síntesis

- Se limpió la celda de vidrio según lo indicado en la sección 5.2.3.
- Se realizó el test de control la célula de acuerdo a la sección 5.2.5.
- Se armó la célula electroquímica según la sección anterior y la 5.2.4.
- Se llenó la célula con solución de hidróxido de sodio 0.5M.
- Se burbujeó nitrógeno gaseoso por alrededor de media hora para desairear la solución, manteniendo luego una corriente de atmósfera inerte de nitrógeno sobre el electrolito hasta terminada la síntesis.
- Se ajustó el Potenciostato/Galvanostato en el modo de Voltametría cíclica lineal configurándolo según la Tabla 15.
- Se colocó el hilo de cobalto.
- Se da comienzo al ciclado del electrodo dando así inicio a la electrodeposición de espinela de cobalto por VCL.

Tabla 15: Condiciones experimentales para electrodeposición del Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por VCL

Parámetros	Magnitud
Potencial de inicio	- 0.4 V
Primer vértice de potencial (límite catódico)	-1.0 V
Segundo vértice de potencial (límite anódico)	0.65 V
Paso de potencial	0.009 V
Velocidad de barrido	200 mV/s
Área del electrodo de trabajo	0.002 cm <sup>2</sup>
Presentación del voltograma	j vs mV

### 5.3.5 Resultados Experimentales

Bajo las condiciones indicadas en la sección anterior, se aplicó la perturbación cíclica sobre la célula electrolítica. Inmediatamente se produjeron pequeños cambios tanto en la superficie del electrodo como en el voltograma, la superficie del electrodo de trabajo empezó a cubrirse lentamente de una capa opaca con tonalidades azules al inicio. A medida que se producían los ciclados alcanzaron un color cada vez más oscuro, mientras que la solución se mantuvo prácticamente clara durante todo el proceso, con solo una ligera coloración azul tenue. Entretanto en el voltograma ocurría la aparición de picos tanto anódicos como catódicos que crecían y se desplazaban a medida que aumentaban los

barridos hasta establecerse y alcanzar sus posiciones finales al cabo de unos 150 barridos, donde el voltograma se estabiliza y la producción de espinela de cobalto parece detenerse, debido posiblemente a su conocido carácter pasivante, sobre la superficie del electrodo que dificulta su posterior formación, la Tabla 16 muestra un resumen de ello. Los picos anódicos son los que se desarrollan con mayor intensidad alcanzando enormes valores de densidad corriente que indica la continua formación de una delgada capa de espinela sobre el cobalto metálico, mientras que en el barrido catódico a excepción de un pico todos los demás alcanzan pequeños valores de densidad de corriente hecho que indica que la velocidad de reducción de las especies de óxido e hidróxido de cobalto es mucho menor que la oxidación del cobalto metálico. El Gráfico 30 muestra los VCL obtenidos en cuatro estados de síntesis, en conjunto muestran un total de ocho picos, cuatro anódicos y cuatro catódicos, mientras que el estabilizado solo siete. En la Tabla 16 también se muestra el potencial a la que inicia la evolución del oxígeno.

Tabla 16: Potenciales (mv) de los picos en el voltograma de la síntesis del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  vía VCL

Pico	Número de barridos			
	1	10	75	150
Potenciales de los Picos de oxidación (mv)				
A	-398.53	-	-	-
B	34.91	27.86	-29.43	-17.68
C	-	~ 195.7	204.3	270.3
D	-	~ 502.92	518.8	549.0
Potenciales de los Picos de reducción (mv)				
E	501.4	501.4	486.8	473.4
F	214.0	215.0	235.1	347.4
G	-118.5	-120.5	-133.5	203.4
H	-700.8	-709.8	-750.4	-57.5
O <sub>2</sub>	516.9	517.0	554.5	629.9

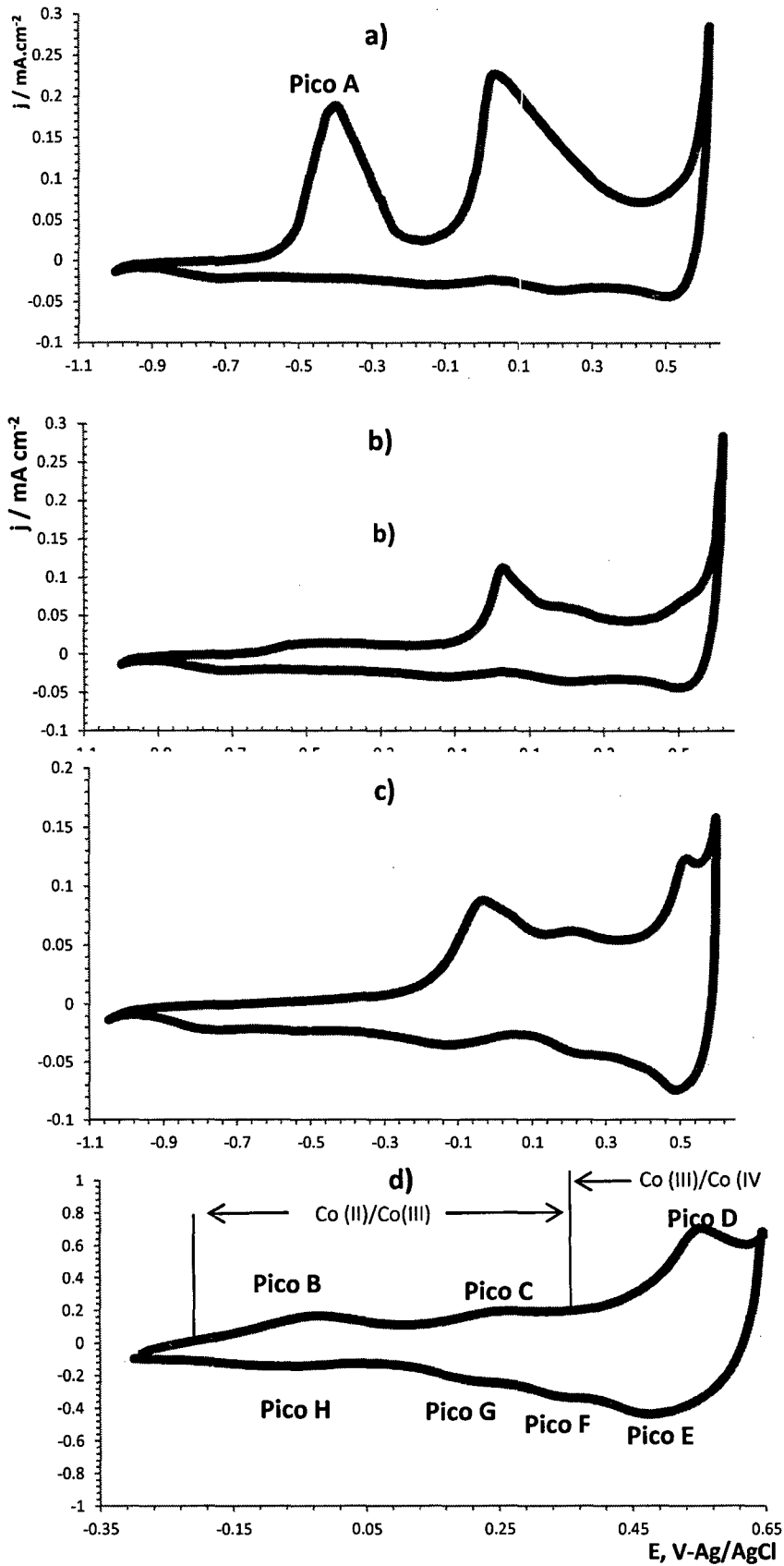


Gráfico 30: Desarrollo de la película de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositado sobre cobalto metálico vía VC. En medio básico de  $\text{NaOH}$  0.5M y a  $200 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$

a) Primer barrido, b) 10 barridos, c) 75 barridos, c) 150 barridos

### 5.3.6 Discusión

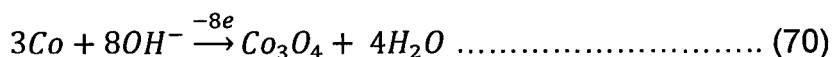
El cambio en el color mostrado en el electrodo se debe a la formación de óxidos, oxohidróxidos e hidróxidos de cobalto los cuales suelen poseer tonalidades oscuras como las indicadas en la Tabla 17.

Tabla 17: Coloración de algunas de las especies de Co<sup>II</sup> y Co<sup>III</sup>

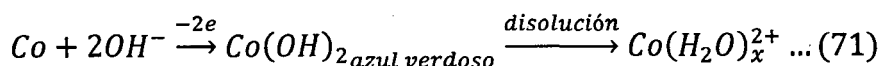
Especie	Color
$Co(OH)_2$	<i>Azul verdoso</i>
$CoO$	<i>Gris – negro</i>
$CoO(OH)$	<i>Marron – Azul</i>
$Co_3O_4$	<i>Negro</i>

El hecho que la solución se haya mantenido prácticamente clara durante todo el proceso es consistente con lo mencionado por Belh et. al. [105], quienes indican que todas las reacciones de las especies de cobalto se realizan en la superficie del electrodo sin ninguna participación de especie de  $Co^{2+}$  en solución. La ligera tonalidad azul probablemente se deba a pequeñas cantidades de hidróxido cobaltoso que pasan a solución según la ecuación 71. Dado que se sabe que este hidróxido es ligeramente soluble en soluciones de NaOH y KOH.

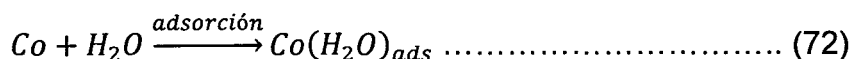
En el primer barrido, y solo en este, el voltagrama (Gráfico 30a) presenta el enorme pico A a los -398.53 mv el cual está asociado al crecimiento y engrosamiento de una capa de óxido e hidróxido de cobalto debido a la oxidación del cobalto metálico al estado Co(II) principalmente en forma de las especies  $Co(OH)_2$  y  $CoO$  [105] según las reacciones mostradas líneas abajo, aunque también es posible la oxidación directa del cobalto a la espinela [106].



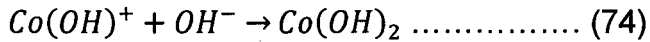
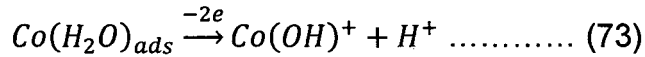
#### Especie $Co(OH)_2$



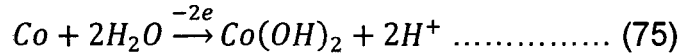
Según Badawy et. al. [185] el proceso se inicia con la adsorción de moléculas de agua sobre el cobalto metálico



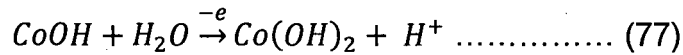
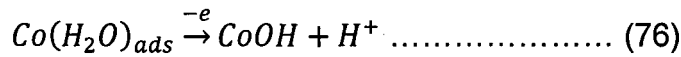
Seguido por la oxidación del cobalto metálico y la acción del medio básico sobre el electrodo, obteniéndose así la reacción siguiente.



Sin embargo también se puede obtener el hidróxido cobaltoso por acción pura de agua sobre el electrodo:

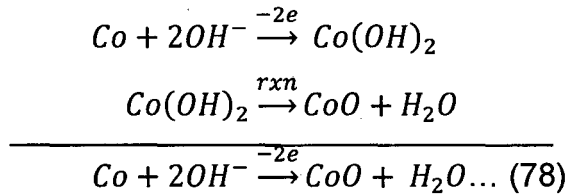


Razón por la cual esta ruta también debe ser considerada. Se diferencia de la anterior, por la existencia de una especie intermediaria de Co(I)

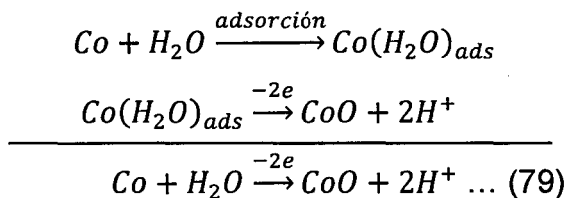


**Especie CoO**

El óxido cobaltoso al igual que la especie anterior se puede obtener por acción del medio básico a través de la deshidratación del hidróxido cobaltoso [106].

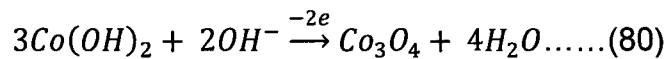


O por acción del solvente

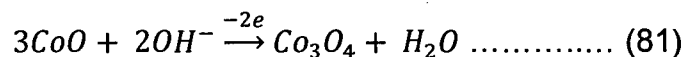


Llegado al barrido 10, este pico ya no se distingue y en su lugar se aprecia un aumento notable en la corriente capacitiva, la cual se puede asociar al aumento en la concentración de electrones, debido a que a este estado de cosas debió haberse formado ya una delgada capa de óxido e hidróxido de cobalto que cubre completamente el cobalto metálico, pasivándolo de forma que evita que este siga oxidándose.

Los dos picos anódicos siguientes en formarse son los asociados al par redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ . El primero rotulado como Pico B y su par catódico el pico H cuyo valor experimental de su potencial formal (media aritmética del pico de ambos) es de -51 mv. Este par generalmente es pequeño y en muchas ocasiones no se reporta ya que desaparece cuando el límite inferior del voltograma es muy negativo. Siempre se haya a potenciales cercanos a cero o negativos, Innocenzo et. al. reporto para él, un potencial formal de 43 mv <sup>[12]</sup>. El pico anódico es el mayor de todos, el cual luego al transcurrir los ciclados irá disminuyendo en intensidad y sufriendo un corrimiento hacia potenciales más negativos; inicialmente se encuentra centrado a los 35 mv para finalmente terminar alrededor de los -27 mv (Tabla 16), su par catódico también sufre un corrimiento hacia la izquierda pero uno mucho más fuerte pasando de -701 a -76 mv. El pico B está asociado a la reacción de formación de una nueva capa de óxido, la espinela de cobalto, gracias a la capacidad de los iones  $\text{OH}^-$  fuertemente adsorbidos sobre la primera capa de transportarse a través de él y oxidar el hidróxido cobaltoso formado durante el barrido negativo, mientras que el pico H esta asociado a la destrucción del ordenamiento reticular del óxido formando especies de hidróxido cobaltoso el cual se sabe forma especies solubles de  $\text{HCoO}_2^-$  en medio alcalino <sup>[65]</sup>



Tampoco se puede descartar la oxidación del monóxido de cobalto:



Debido principalmente a que ambas especies son estructuralmente de fácil interconversión aun a pesar que la celda unitaria del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es en promedio el doble del  $\text{CoO}$ . Dado que ambas comparten el mismo empaquetamiento cúbico centrado en las caras con una diferencia en la distancia  $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$  de la celda de aproximadamente solo 5% a favor del monóxido, solo se requiere el movimiento de iones de  $\text{Co}^{2+}$  de los totalmente ocupados sitios octaédricos del  $\text{CoO}$  a sus desocupados sitios tetraédricos para obtener el ordenamiento de la espinela <sup>[51]</sup>.

La Tabla 18 siguiente resume la distancia entre sus picos anódico y catódico, la densidad de corriente de sus picos y el cociente entre ellos, magnitudes usadas para analizar la reversibilidad del par redox. La reversibilidad

es una magnitud importante ya que indica que la reacción se comporta como un proceso confinado en la superficie del material <sup>[107]</sup> y no se producen pérdidas hacia la solución

La distancia en mv entre sus picos es cercana al valor teórico para la transferencia de dos electrones en un proceso reversible que está de acuerdo a la reacción 81 asociadas para este pico.

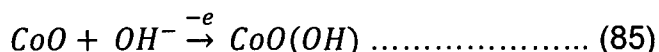
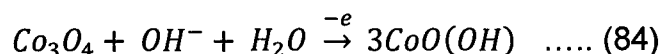
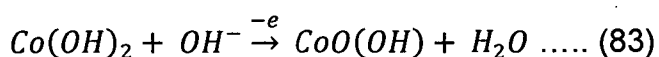
$$\Delta E = |E_{CP} - E_{AP}| = 2.030 \frac{RT}{nF} = \frac{59.17}{2} \frac{e}{V} \rightarrow \sim 29.57 \text{ mv} \dots\dots\dots (82)$$

Mientras que el cociente de sus densidades también está cerca de la unidad, de valor teórico para un proceso completamente reversible por lo que se puede considerar a este pico como uno cuasi-reversible. Un hallazgo similar fue realizado por Innocenzo et. al. <sup>[12]</sup> quien determinó que este es un proceso cuasi-reversible controlado por la difusión de los iones hidróxido.

Tabla 18: Potenciales y densidades de corriente de los picos B/H del electrodo Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Distancia entre los picos	D <sub>A-C</sub>	49	mv
Densidad corriente anódica	J <sub>anod</sub>	0.17	mA.cm <sup>-2</sup>
Densidad corriente catódica	J <sub>cat</sub>	-0.14	mA.cm <sup>-2</sup>
Cociente de las densidades	J <sub>cat</sub> /J <sub>anod</sub>	0.82	-

El segundo par redox consta de tres picos C, F y G, asignados a la formación/disolución del oxihidróxido de cobalto, principalmente a través de cualquiera de las siguientes reacciones <sup>[65]</sup>.



La formación del hidróxido cobáltico, se excluye como una de las especies de Co (III) debido a que los trabajos de Benson et. al., <sup>[6]</sup> demostraron que esta especie no llega a formarse.

El hecho que se presentaran tres y no cuatro picos puede deberse a dos posibilidades:

- Los pares redox de oxidación de los picos F y G se hallan acoplados formando el pico C
- El pico F o G representa una reacción completamente irreversible, de forma que la reacción solo se da en un sentido.

Para ver la factibilidad de la primera opción analizaremos el potencial formal y la reversibilidad de los supuestos pares C/F y C/G. La Tabla 19 indica que los potenciales formales de ambos pares son 313 y 241 mv estando el segundo mucho más cerca del potencial redox termodinámico correspondiente al par  $Co_3O_4/CoO(OH)$  cuyo valor se reporta igual a  $E^{\circ} = 261 \text{ mV vs Ag/AgCl}^{[107]}$ , es decir solo a 20 mv, además el cociente de las densidades de sus picos también indica que el par C/G esta mucho más cercano a una reacción reversible que el par redox C/F pues su valor es muy cercano a la unidad, mientras que la diferencia del potencial de los picos C y G es prácticamente idéntico al teórico (60 mv) para la transferencia de un electrón lo cual es consistente con las reacciones 82-84. Por lo cual toda la evidencia parece indicar que el pico G representa una reacción completamente irreversible que no posee su correspondiente par anódico.

Tabla 19: Potencial y densidad de corriente de los picos C, F y G del electrodo  $Co/Co_3O_4$ .

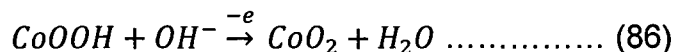
Par redox	Potencial formal mv	Distancia picos mv	$j_{anod}$ $mA \cdot cm^{-2}$	$j_{cat}$ $mA \cdot cm^{-2}$	$J_{cat}/J_{anod}$
C/F	313	86	-0.195	-0.337	1.7
C/G	241	58	-0.195	-0.233	1.2

Durante la síntesis el pico anódico C inicialmente se aprecia como un “hombro” a la derecha del Pico B pero a medida que aumentan los barridos este se desarrolla y va acentuando su perfil hasta alcanzar una forma e intensidad similar a la del Pico B. Además sufre un corrimiento pequeño de 74 mv hacia potenciales más positivos, desde los 196 mv hasta los 270 mv (Tabla 16). El pico F en tanto sufre un moderado corrimiento hacia potenciales mas positivos de aproximadamente 142 mv sin variar en demasiado su tamaño mientras que el pico G en cambio sufre un enorme corrimiento de 331 mv también hacia potenciales mas positivos y sin variar apreciablemente su tamaño.

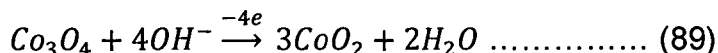
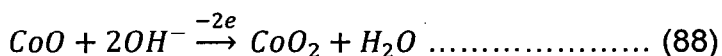
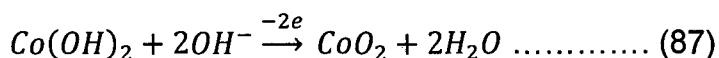


Finalmente se mencionan dos factores que favorecen la reacción (82) sobre la (80), que explican el continuo crecimiento del pico C y la disminución del pico B. La primera es la enorme velocidad de reacción de par  $Co(OH)_2/CoO(OH)$ , hallado experimentalmente <sup>[105]</sup> <sup>[104]</sup>. La segunda es el carácter más pasivo de la espinela, que provoca que su presencia sobre la superficie del electrodo haga aún más difícil su posterior formación; este factor además hace poco probable que la oxidación del disponible  $Co_3O_4$  a  $CoOOH$  (reacción 83) consuma tantos coulombs como se observa experimentalmente bajo el pico C, dejando las reacciones 82 y 84 como las principales responsables del pico C, se ha señalado que es muy difícil distinguir entre las ambas pero se cree que una delgada capa de monóxido de cobalto se mantiene intacta sobre el cobalto metálico y solo el hidróxido cobaltoso se oxida a oxihidróxido de cobalto ya que este sería inestable en contacto con el cobalto metálico:

Los voltagramas presentan un cuarto par redox, D/E, con un potencial formal de 511 mv, estos picos están asociados invariablemente al par redox  $Co^{3+}/Co^{4+}$  y está asociada usualmente a la reacción:



Aunque no puede descartarse pequeñas contribuciones provenientes de las siguientes reacciones:



El pico D es fácil de reconocer ya que siempre se halla justo antes que la corriente se eleve debido a la evolución del oxígeno, al principio de la síntesis este pico se insinúa ligeramente alrededor de los 503 mv para continuar creciendo constantemente hasta llegar a ser el pico más grande del voltagrama al final del proceso, sufriendo en el trayecto un ligero corrimiento hacia la derecha hasta ubicarse aproximadamente a los 549 mv, tal como se muestra en la Tabla 16. Entretanto el pico E es el que sufre el menor corrimiento de entre todos los picos durante la síntesis, de apenas 28 mv. Este corrimiento es hacia potenciales

menos positivos a la par que la intensidad de su pico aumenta en 10 veces aproximadamente al final de la síntesis.

El análisis de la reversibilidad del par redox (Tabla 20) indica que este no es un par reversible ya que el cociente de las densidades de corriente de sus picos esta muy alejado de la unidad siendo por el contrario casi la mitad de ella, mientras que la diferencia de los potenciales de sus picos es cercano al valor para la transferencia de un electrón, hecho que está de acuerdo a la reacción 85 descartando las demás.

Tabla 20: Potenciales y densidades de corriente de los picos D/E del electrodo Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Distancia entre los picos	$D_{D-E}$	76	mv
Densidad corriente anódica	$J_{anod}$	0.702	$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
Densidad corriente catódica	$J_{cat}$	-0.438	$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
Cociente de las densidades	$J_{cat}/J_{anod}$	0.62	-

Finalmente, los datos experimentales reportados por diversos investigadores indican que aunque las reacciones 80, 81 y 82 son rápidas y reversibles, la reducción de los óxidos ocurre significativamente solo en medios fuertemente alcalinos <sup>[65]</sup> por lo cual sus correspondientes picos catódicos no son tan pronunciados como sus pares anódicos. Este hecho es el que hace posible la electrodeposición por voltametría cíclica, pues de ser comparables ambas velocidades todo lo producido en el barrido anódico se consumiría en el barrido catódico. Por lo tanto la voltametría cíclica demuestra que la oxidación del cobalto en sus óxidos es un proceso irreversible, donde la carga usada en la oxidación de cobalto, no es completamente recuperada y el electrodo siempre estará cubierto con una capa marrón azul de CoO(OH) o una capa azul de Co(OH)<sub>2</sub> dependiendo de las condiciones experimentales del potencial <sup>[65]</sup>.

## 5.4 SINTESIS DE LOS ELECTRODOS DE Ti/Pt/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> POR DTS

### 5.4.1 Alcance

Se prepararon sobre soportes de titanio metálico con una intercapa de platino vía Descomposición Térmica de Sales (DTS) a 350°C:

- Un electrodo de Espinela de cobalto: Ti/Pt/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
- Cinco electrodos de óxidos mixtos de espinela de cobalto y cobre: Ti/Pt/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> con x= 0.2; 0.5; 0.8; 1.0; 1.5

Todas recubiertas por impregnación mediante pincelado (brushing) tomando al nitrato de cobalto y cobre como sales precursoras.

### 5.4.2 Metodología

Una mezcla líquida de soluciones precursoras de cobalto y cobre se pinta sobre el soporte de titanio el cual inmediatamente se somete a calcinación por un corto periodo de tiempo, esto produce la descomposición de los precursores en sus óxidos correspondientes y debido a la baja temperatura de calcinación estos llegan a formar una pequeña capa de óxidos no estequiométricos de cobalto y cobre sobre la superficie del soporte metálico. Se repite el procedimiento varias veces hasta alcanzar un grosor de depósito considerable. Finalmente se procede a la activación final del electrodo sometiéndolo a un tratamiento térmico.

### 5.4.3 Materiales y condiciones experimentales

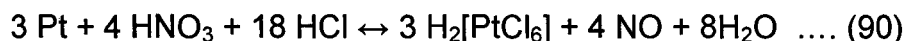
La síntesis se realizó de acuerdo a los cinco pasos indicados en la sección 2.4.1.8. En la Tabla 21 se detallan los materiales y sus características usados en la elaboración de los electrodos y a continuación se indica la preparación de las soluciones precursoras.

Tabla 21: Materiales para la elaboración de los electrodos vía DTS

Nombre	Fórmula	Grado	Marca
Ácido Clorhídrico	HCl	35%	MERCK
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	68%	MERCK
Nitrato de Cobre (II) trihidratado	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	<i>pro analysis</i>	MERCK
Nitrato de Cobalto (II) hexahidratado	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	A.C.S	ALDRICH
Plancha de titanio metálico	Ti – 0.5 mm	99.6%	Goodfellow

#### 5.4.3.1 Solución precursora de Platino

Consistió de una solución de ácido cloroplatínico  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  al 0.051 M en medio etanólico. Para ello se disolvió en caliente 1 g de platino metálico en agua regia hasta formar una solución naranja amarillenta según la reacción 90. Una vez disuelto completamente se trasvasa a fiola de 100 mL de capacidad y se lleva a volumen con etanol.



Se aplicó escasamente cuatro capas de platino ya que esta debe ser muy delgada pues las películas de platino no poseen buena adhesión a las películas de óxidos depositadas sobre ella.

#### 5.4.3.2 Soluciones precursoras de los óxidos $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

Esta técnica requiere la preparación de soluciones precursoras cuyas proporciones de cobre o cobalto sean las mismas que la relación estequiométrica del óxido a preparar. Por ello se requiere sales de cobre y cobalto completamente soluble en medio etanólico además del medio acuoso, pues se busca favorecer la rápida evaporación del solvente y de preferencia del mismo anión, de forma que se evite la introducción de mayores especies en las soluciones precursoras, dado que una de las desventajas del método de descomposición térmica de sales es el riesgo que corre el óxido resultante a contener impurezas residuales provenientes de los precursores. Como se mencionó en la anterior generalmente suele emplearse sales hidratadas de nitrato de cobalto,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , cloruro de cobalto,  $\text{CoCl}_2$  y carbonato de cobalto,  $\text{CoCO}_3$ , sin embargo este último queda descartado dada su insolubilidad en etanol. A menudo se prefiere las sales nitrato a las de cloruro por varias razones. La primera, se descompone a menor temperatura que su par cloruro <sup>[18]</sup>. Segundo, el contenido de cloro remanente del cloruro de cobalto en el óxido sintetizado depende de la temperatura de calcinación <sup>[18]</sup>. Tercero la presencia de cloro remanente en la estructura, debilita el óxido acortando su tiempo de vida útil.

**Nitrato de Cobre 1M:** Se disuelve 12.08 g de Nitrato de cobre trihidratado  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en medio etanólico, se trasvasa a una fiola de 50 mL, se agrega 1 ml de ácido nítrico concentrado y se lleva a volumen con etanol.

**Nitrato de cobalto 1M:** Se disuelve 29.103 g de Nitrato de cobalto hexahidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en medio etanólico, se trasvasa a una fiola de 100 mL, se agrega 2 mL de ácido nítrico concentrado y se lleva a volumen con etanol.

#### 5.4.3.3 Preparación de las soluciones Precursoras de los óxidos

En cada una de seis fiolas de 100 mL se mezclan las cantidades de las soluciones de nitrato de cobalto y cobre señalados en las columnas 3 y 4 de la Tabla 22, con lo cual se obtienen las proporciones atómicas de cobre/cobalto mostradas en la columna 2, que son las mismas de las fórmulas moleculares de las espinelas a obtener que se muestran en la columna 1. Seguidamente, a cada fiola se le agrega un (1) mililitro de ácido nítrico 15M y 4.05 mL de etanol a excepción de la última, a quien se agrega 3.225 mL para un volumen final de 10 mL en cada fiola. Finalmente se lleva a volumen con agua ultra pura y se agita vigorosamente.

Tabla 22: Cantidades de reactivos para la formulación de los precursores vía DTS

Electrodo Ti /Pt/ $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	Cu/Co nominal	Formulación del precursor			
		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1M (mL)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1M (mL)	$\text{HNO}_3$ (mL)	Etanol (mL)
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0	4.95	0	1	4.05
$\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$	0.07	4.62	0.33	1	4.05
$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$	0.20	4.125	0.825	1	4.05
$\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$	0.36	3.63	1.32	1	4.05
$\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_4$	0.50	3.30	1.65	1	4.05
$\text{Cu}_{0.5}\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_4$	0.75	3.30	2.475	1	3.225

#### 5.4.4 Síntesis

La síntesis de los electrodos  $\text{Ti/Pt/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  se realizó de acuerdo a lo señalado en la sección 2.4.1.8.

- Se acondiciono las placas de titanio según lo establecido en la sección 5.2.1.
- Se Pesó y registró el peso inicial de cada uno de los electrodos soporte de titanio con una precisión de 0.1 mg.
- Se aplicó de forma repetitiva las soluciones precursoras según lo indicado en la sección siguiente 5.4.4.1
- Se precalentamiento los electrodos.
- Se realizo la termólisis y el tratamiento térmico final según lo indicado en la sección 5.4.4.2.

#### **5.4.4.1 Aplicación de las soluciones precursoras y pre calentamiento**

Las soluciones precursoras se aplicaron sobre el sustrato metálico mediante un pincelado suave sobre ambas caras de la placa de titanio pre tratado. Previamente el pincel ha sido exhaustivamente lavado con etanol hasta despojarlo completamente de algún posible contenido de goma.

Debe tenerse especial cuidado al momento de la impregnación con el pincel, esta debe realizarse de forma que la solución precursora se distribuya lo más uniformemente posible sobre la totalidad del soporte, para así evitar la formación de aglomerados líquidos del precursor sobre el sustrato. Este modo de aplicación de las soluciones precursoras tiene como principal ventaja su simpleza y una buena cristalización final aun cuando las partículas depositadas sean gruesas debido al uso del pincel.

Seguidamente el soporte es llevado a una estufa con temperatura entre los 70 a 80 °C durante 5 minutos para evaporar el solvente y disminuir las posibles interferencias que este pueda producir en la posterior formación de los óxidos.

#### **5.4.4.2 Termólisis y Tratamiento Térmico**

Los electrodos secos del paso anterior rápidamente son llevados al interior de una mufla y sometidos a termólisis durante 10 min a 350°C, para luego dejarlos enfriar por espacio de dos minutos.

Se repiten los pasos 3 y 4 de la sección anterior veinticuatro (24) veces. Las cuatro primeras con la solución precursora de platino para generar una intercapa de platino y las 20 siguientes con la solución precursora de cobre y cobalto. La masa del recubrimiento mínimo esperado es de 0.2 mg. Si luego de aplicado las 24 capas no se alcanzara esta cantidad, se deberá agregar más capas hasta alcanzarla.

Finalmente sometemos los electrodos a tratamiento térmico a 600°C durante una hora. Se debe obtener una capa bien oxidada de Cobalto y evitar la formación de cualquier otra especie diferente a ella, como puede ser un sub-óxido o un hidrato de cobalto.

### 5.4.5 Resultados experimentales

Bajo el procedimiento indicado en la sección anterior, se elaboraron seis electrodos de espinela de cobalto con diferentes grados de dopaje de cobre. En la Tabla 23 se muestran las masas obtenidas luego de 24 capas de depósito y en el Gráfico 31 las fotografías de los electrodos obtenidos.

Tabla 23: Masa de los óxidos depositados vía DTS

Electrodo Ti/Pt/Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>	Depósito (mg)	Densidad de peso (mg/cm <sup>2</sup> )
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6.5	3.25
Cu <sub>0.2</sub> Co <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub>	5.5	2.25
Cu <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	4.3	2.15
Cu <sub>0.8</sub> Co <sub>2.2</sub> O <sub>4</sub>	4.2	2.10
Cu <sub>1.0</sub> Co <sub>2.0</sub> O <sub>4</sub>	5.1	2.55
Cu <sub>0.5</sub> Cu <sub>1.0</sub> Co <sub>2.0</sub> O <sub>4</sub>	6.0	3.00

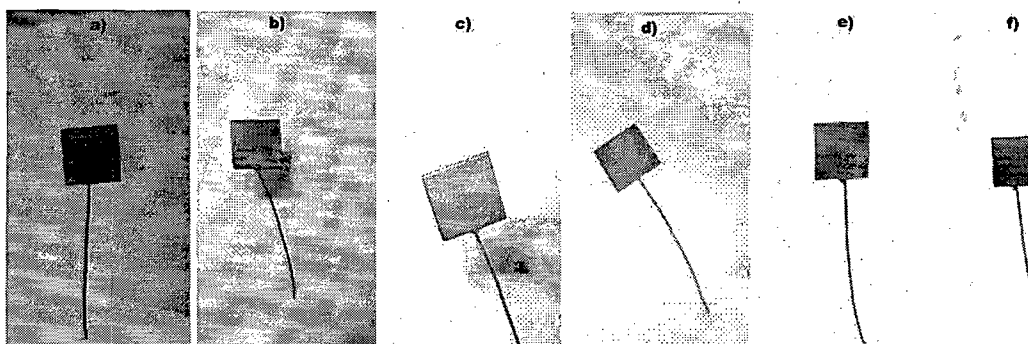


Gráfico 31: Electrodos de Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> obtenidos via DTS

La aplicación de una intercapa de platino se lleva a cabo para reducir al mínimo la probabilidad de formación de una capa aislante en la interface Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tal como se mencionó en la sección 2.9. El platino además de formar una intercapa altamente conductora se ha comprobado que durante el tratamiento térmico los átomos de titanio se difunden sobre el Pt<sup>[98]</sup> y viceversa y dado que la conductividad del óxido de titanio depende de los defectos e impurezas, la difusión de átomos de platino en su estructura provocará el aumento de su conductividad, aun cuando está al alcance su forma cristalina de TiO<sub>2</sub>, un ejemplo extremo son los cristales tipo anatasa de TiO<sub>2</sub> dopados con Niobidio al 0.08 %w que alcanzan conductividades entre 10 y 100 MS/m en un rango de temperatura entre 4 y 300K. Se cree que los átomos de platino pueden remplazar a los de titanio en la estructura, pues los valores de sus radio iónicos son muy semejantes (Pt<sup>4+</sup>: 62.5 pm, Ti<sup>4+</sup> 60.5 pm) y dado que el platino tiene electrones de valencia adicionales

(5d<sup>9</sup>) respecto al titano (3d<sup>2</sup>) se cree que estos pueden crear estados electrónicos localizados en el bandgap del óxido, que son usados como estados intermediarios en mecanismos de efecto túnel por resonancia electrónica.

De los resultados de la Tabla 23 se aprecia que a medida que aumenta el contenido de cobre en la espinela, la masa depositada disminuye hasta llegar al dopaje  $x = 0.8$ , para volver a aumentar en la saturación y en la sobresaturación. El voltagrama cíclico de estos electrodos se analizará con detalle en la sección 6.3.4.1, en el Gráfico 32 se muestra solo el de la espinela de cobalto pura obtenida.

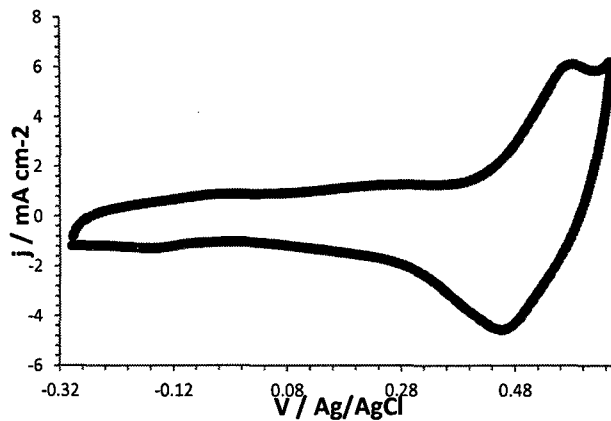


Gráfico 32: Perfil Voltamétrico de la espinela de cobalto preparada vía DTS. En medio básico de NaOH 0.5M a 20 mv.s<sup>-1</sup>

El perfil voltamétrico es similar al de la sección 5.4 y a los reportados en múltiples trabajos [14] [Error! No se encuentra el origen de la referencia. [53] [37] presenta los tres picos característicos en la zona anódica asociados a las transformaciones:  $Co^{II} \xrightarrow{-e} Co^{III}$  y  $Co^{III} \xrightarrow{-e} Co^{IV}$  y los dos catódicos asociados a sus respectivas reducciones. La Tabla 24 resume la ubicación de los picos.

Tabla 24: Resumen de la ubicación de los picos del  $Co_3O_4$  vía DTS

Pico	Ubicación (mV)
I	-47.5
II	252.1
III	581.4
IV	455.0
V	-134.3

En el capítulo VI se les realizará a estos seis electrodos un estudio completo de sus propiedades electrocatalíticas.



## 5.5 SINTESIS DEL ELECTRODO Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> POR EDC

### 5.5.1 Alcance y metodología

Se exploró la electrodeposición de cobalto vía electrodeposición catódica. Siguiendo lo indicado por Shu-Lei Chou et. al. [72] para la síntesis de espinelas de cobalto, una solución de Co<sup>II</sup> es sometido a un flujo de corriente constante que induce la formación de un depósito de espinela de cobalto sobre el electrodo soporte, el cual luego es sometido a tratamiento térmico.

### 5.5.2 Materiales y condiciones experimentales

En la Tabla 25 se detallan los reactivos empleados junto a sus respectivas características. La configuración de la célula es la siguiente:

- Se empleó una celda galvánica de dos electrodos.
- El electrolito es una solución acuosa de nitrato de cobalto 25 mM.
- Como electrodo de trabajo se empleó titanio metálico en forma de plancha, todas con un área de trabajo de 2 cm<sup>2</sup>
- La Temperatura del electrolito fue de 25°C

Tabla 25: Reactivos químicos para la síntesis de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vía electrodeposición catódica

Nombre	Fórmula	Grado	Marca/
Hilo de Níquel	Ni – 0.025 mm	99.98 %	Goodfellow
Hilo de Platino	Pt	99.95%	Goodfellow, 0.1 x 50 mm (D x L)
Nitrato de cobalto (II)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ACS/G.R.	Fermont
Plancha de Titanio	Ti – 0.5 mm	99.6%	Goodfellow

**Preparación de soluciones Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 25 mM:** Se disuelven 0.7276 g de Nitrato de cobalto hexahidratado y se lleva a volumen en fiola de 100 mL.

### 5.5.3 Síntesis

- Se acondiciona la plancha de titanio según lo indicado en la sección 5.2.1
- Se limpia la celda de vidrio según lo indicado en la sección 5.2.3.
- Se realizó el test de control la célula de acuerdo a la sección 5.2.5.
- Se armó la célula electroquímica según la sección anterior y la 5.2.4.

- Se llena la célula con solución de nitrato de cobalto 25 mM preparado según la sección anterior.
- Se coloca el electrodo de trabajo
- Se aplica a la célula una densidad de corriente constante por un espacio de tiempo determinado según lo indicado en la sección 5.5.4.
- Se retira rápidamente el electrodo de la célula electroquímica y se lleva a un tratamiento térmico a 350°C por tres horas, con lo cual se da por finalizado la síntesis.

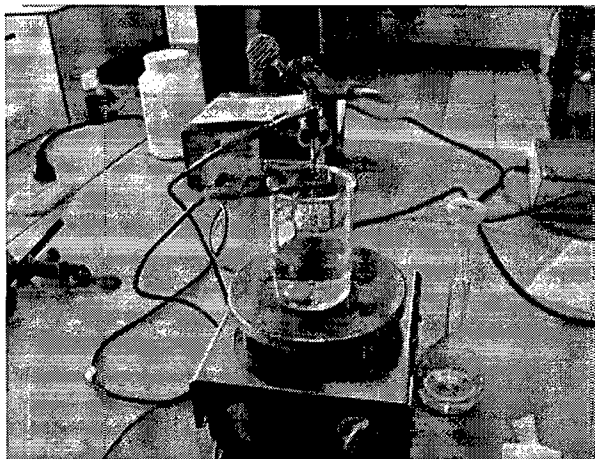


Gráfico 33: Disposición del equipo usado en la preparación del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por EDC

#### 5.5.4 Resultados Experimentales y discusión de resultados

Bajo las condiciones indicadas en la sección anterior, se llevó a cabo la electrodeposición galvanostática, sobre soporte de titanio, la bibliografía referente al tema, reporta únicamente la electrodeposición catódica sobre hilos de Níquel, sin embargo nosotros buscamos electrodepositarlo sobre soporte de titanio. Se inicia la búsqueda en las mismas condiciones que las obtenida sobre níquel, es decir con una intensidad de corriente de  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y 10 y 30 minutos de tiempo de depósito. Acto seguido se caracterizaron los electrodos obtenidos vía VCL según las condiciones establecidas en la sección 5.2.6. El Gráfico 34 a y b muestra los voltogramas cíclicos obtenidos, en donde se aprecia un perfil voltamétrico muy similar a los obtenidos en las secciones 5.3 y 5.4 el cual se ha identificado invariablemente como el de la espinela de cobalto. Los pesos obtenidos de los depósitos se muestran en la Tabla 26.

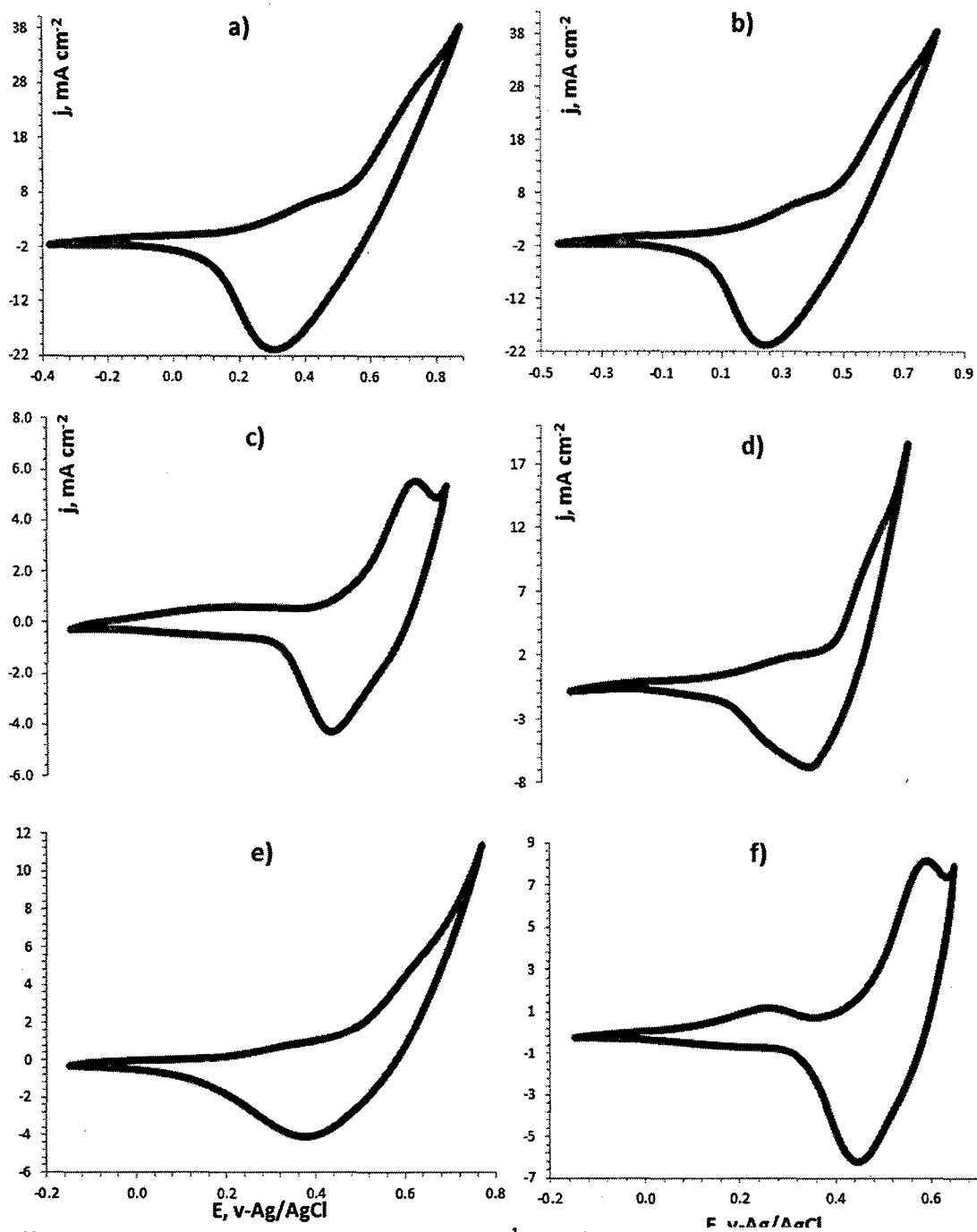


Gráfico 34: Voltagramas cíclicos en NaOH 0.5M a  $20 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$  del  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  preparado EDC.

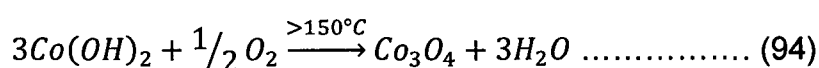
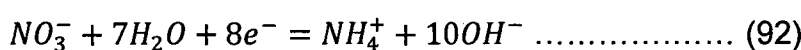
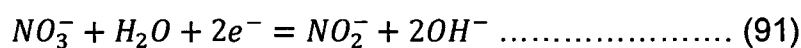
- a) Corriente:  $2.5 \text{ mAcm}^{-2}$ ; Tiempo de electrólisis: 10 minutos; Tiempo de calcinado: 3 horas a  $300^\circ\text{C}$
- b) Corriente:  $2.0 \text{ mAcm}^{-2}$ ; Tiempo de electrólisis: 10 minutos; Tiempo de calcinado: 3 horas a  $300^\circ\text{C}$
- c) Corriente:  $1 \text{ mAcm}^{-2}$ ; Tiempo de electrólisis: 10 minutos; Tiempo de calcinado: 3 horas a  $300^\circ\text{C}$
- d) Corriente:  $1 \text{ mAcm}^{-2}$ ; Tiempo de electrólisis: 30 minutos; Tiempo de calcinado: 3 horas a  $300^\circ\text{C}$
- e) Corriente:  $0.5 \text{ mAcm}^{-2}$ ; Tiempo de electrólisis: 2 horas; Tiempo de calcinado: 3 horas a  $350^\circ\text{C}$
- f) Corriente:  $0.25 \text{ mAcm}^{-2}$ ; Tiempo de electrólisis: 4 horas; Tiempo de calcinado: 3 horas a  $350^\circ\text{C}$

Una vez obtenido la espinelas de cobalto sobre el soporte de titanio, se buscó maximizar la síntesis variando en primera instancia la intensidad de corriente, por ello se llevó a cabo el depósito a 0.25, 0.5, 2 y 2.5 mA.cm<sup>-2</sup> obteniéndose las masas de depósito indicadas en la Tabla 26. Sin embargo las dos intensidades mayores a 1mA.cm<sup>-2</sup> se descartan debido a que la masa del depósito no aumenta apreciablemente con el aumento de la corriente, lo cual representaría en la práctica un mayor consumo eléctrico y por otro lado la superficie obtenida es inconvenientemente más lisa a medida que aumenta la densidad de corriente, por lo cual se decidió que la densidad de corriente de trabajo mas conveniente es  $I = 0.25 \text{ mA.cm}^{-2}$ , aunque esto lleve a necesitar tiempo de depósitos mas largos para obtener el mismo grosor de depósito que el que se obtendría con una mayor densidad de corriente.

Tabla 26: Masa del depósito del electrodo de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtenido a través de EDC

Densidad de corriente mA.cm <sup>-2</sup>	Masa de depósito mg	Tiempo de depósito min
0.25	1.3	240
0.5	0.6	30
0.5	1.0	60
0.5	1.2	120
0.5	2.0	180
0.5	2.0	240
1.0	0.4	10
1.0	2.48	30
2.0	2.5	30
2.5	2.6	30

La bibliografía <sup>[109]</sup> ha reportado las posibles reacciones que suceden en el cátodo durante la deposición galvanostática, tanto de los aniones nitratos como del catión de cobalto (II):



Una vez obtenida la densidad de corriente mas adecuada se busca aumentar el grosor de la capa, por lo cual se aumenta el tiempo de depósito en una, dos, tres y cuatro horas, obteniéndose las masas de depósito listadas en la Tabla 26, en ella se aprecia que, hasta un tiempo de depósito igual a 180 minutos, el aumento del grosor de la capa es directamente proporcional y aumenta casi en la misma media, sin embargo la tabla revela que a mayores tiempos de depósitos ya no producen aumentos en el grosor de la capa. El Gráfico 34 c y d muestra los voltogramas cíclicos para  $t = 2$  y  $3$  horas respectivamente, obtenidos bajo las condiciones indicadas en la sección 5.5.2 las formas de los voltogramas obtenidos son característicos de una espinela de cobalto tal como han sido reportados en múltiples publicaciones <sup>[14]</sup> ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. <sup>[53]</sup> y por otro lado son similares a los voltogramas obtenidos en las secciones 5.3 y 5.4. Estos electrodos aunque tienen una menor masa de depósito que los obtenidos a mayor intensidad de corriente y menor tiempo de depósito, se presentan bajo una simple inspección visual mucho más porosos que los primeros, por lo cual se decidió emplear este método en la síntesis electroquímica del oxido  $Ti/Co_3O_4-RuO_2$  en la sección 5.7 bajo las siguientes condiciones experimentales:

- Intensidad de corriente:  $0.25 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,
- Tiempo de depósito: 4 h
- Tiempo de calcinación: 3 h

El Gráfico 35 muestra la fotografía de este electrodo. Además, a este electrodo de espinela de cobalto obtenido se le realizará un estudio electroquímico de sus propiedades electrocatalíticas en los capítulos posteriores en donde además se profundiza en el estudio de su voltagrama cíclico.

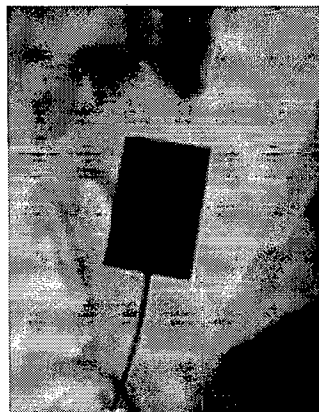


Gráfico 35: Electrodo de  $Co_3O_4$  preparado vía EDC

## 5.6 SINTESIS DEL ELECTRODO Ti/RuO<sub>2</sub> POR EDC

### 5.6.1 Alcance y metodología

Se exploró la electrodeposición catódica de óxido de rutenio a partir de una solución acuosa de rutenio (III). Siguiendo lo indicado por Bong-Ok Park et al. [31] para la síntesis de óxido de rutenio, una solución de Ru<sup>III</sup> es sometido a un flujo de corriente constante que provoca la formación de un depósito de óxido de rutenio sobre el electrodo soporte.

### 5.6.2 Materiales y condiciones experimentales

En la Tabla 27 se detallan los reactivos empleados junto a sus respectivas características. La configuración de la célula es la siguiente:

- Se empleó una celda galvánica de dos electrodos.
- El electrolito es una solución acuosa de cloruro de rutenio 0.04M.
- El electrodo de trabajo es titanio metálico con área de trabajo de 2 cm<sup>2</sup>.
- La Temperatura del electrolito fue de 50°C.

Tabla 27: Reactivos químicos para la síntesis de óxido de rutenio vía EDC

Nombre	Fórmula	Grado	Marca/
Cloruro de Rutenio (III) trihidratado	RuCl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	ACS/G.R.	Fermont
Hilo de Platino	Pt	99.95%	Goodfellow, 0.1 x 50 mm (D x L)
Plancha de Titanio	Ti	99.6%	Goodfellow, 0.5 mm Ø

### Preparación de soluciones

RuCl<sub>3</sub> 0.04 M: Se pesa 0.523 gr de Cloruro de rutenio (III) trihidratado, se disuelve en caliente y se lleva a volumen en fiola de 50 mL.

### 5.6.3 Síntesis

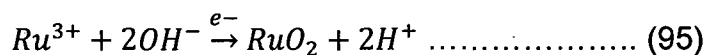
- Se acondiciona la plancha de titanio según lo indicado en la sección 5.2.1
- Se limpia la celda de vidrio según lo indicado en la sección 5.2.3
- Se realizó el test de control la célula de acuerdo a la sección 5.2.5.
- Se armó la célula electroquímica según la sección anterior y la 5.2.4.

- Se llena la célula con solución de cloruro de rutenio 0.04 M preparado según la sección anterior llevándola a 50 °C y manteniéndola ahí durante toda la síntesis.
- Se coloca el titanio como electrodo de trabajo
- Se aplica a la célula una densidad de corriente constante e igual a 5 mA.cm<sup>-2</sup> con tiempos de depósito de 15, 30 y 60 minutos.
- Se retira rápidamente el electrodo de la célula electroquímica y se le lleva a secado en mufla a 75°C, con lo cual se da por finalizado la síntesis.

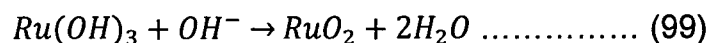
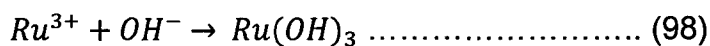
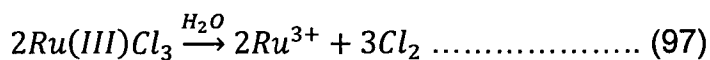
#### 5.6.4 Resultados experimentales y discusión de resultados

Bajo las condiciones indicadas en la sección anterior, se llevó a cabo la electrodeposición galvanostática sobre el soporte de Titanio a 15, 30 y 60 min., el pH de la solución de electrodeposición fue de 2.1 y se mantiene a 50°C, para asegurar un electrodepósito homogéneo. El voltaje desarrollado durante todo el tiempo de depósito fue constante e igual a 1.42, 1.53 y 1.86 voltios respectivamente, los depósitos obtenidos se muestran en la Tabla 28 y son semejantes a los obtenidos por Bong-OK Park et. Al [31] [74].

El mecanismo por el cual se lleva a cabo la conversión del cloruro de rutenio hidratado en óxido de rutenio no esta claro aunque se ha establecido que se desarrolla vía la ruta del hidróxido [46] [127], por lo cual esquemáticamente se puede representar como:



O alternativamente como [110]:



Sin embargo el cloruro de rutenio hidratado usado como precursor es un óxido iónico complejo debido a que en él, el rutenio posee un estado de oxidación

entre 3 y 4. Asumiendo un óxido de rutenio anhidro y el Rutenio (III) como precursor, la eficiencia del método fluctúa entre el 3 y 5% de la masa teórica según las leyes de Faraday, sin embargo si consideramos la hidratación del óxido este porcentaje será menor.

Tabla 28: Resultados experimentales de la síntesis de óxido de rutenio vía EDC

Tiempo depósito min	Densidad de peso mg.cm <sup>-2</sup>	Eficiencia %	Bong-OK Park et <sup>[31]</sup> <sup>[74]</sup> mg.cm <sup>-2</sup>
15	0.50	14	-
30	0.75	6	1.4
60	2.4	10	2.3

Se considero que el electrodo con 15 minutos de depósito es lo suficientemente denso para nuestros objetivos, el Gráfico 36 muestra una fotografía del electrodo obtenido.

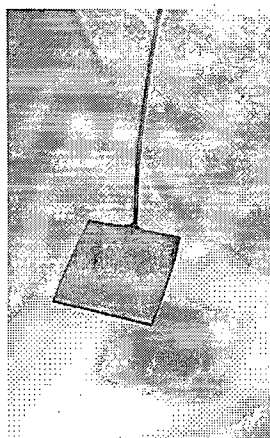


Gráfico 36: Fotografía del electrodo de RuO<sub>2</sub> preparado vía EDC

La caracterización electroquímica se llevó a cabo bajo las condiciones establecidas en la sección 5.2.6, el voltagrama obtenido en medio ácido se muestra en el Gráfico 37, el cual posee un perfil voltamétrico similar a los reportados en múltiples trabajos <sup>[111]</sup> e identificado como RuO<sub>x</sub>.

La eficiencia y rugosidad del depósito varía dramáticamente con la corriente de electrodeposición <sup>[46]</sup> <sup>[127]</sup> por lo cual asumimos la misma densidad de corriente usada por Bong-OK Park et. Al <sup>[31]</sup>, ya que la señala como muy eficiente. Este método muestra ser una técnica sencilla además de eficiente y con la gran ventaja de poder controlar el grosor de los depósitos con solo aumentar o reducir el tiempo de depósito, por lo cual se eligió esta técnica para la síntesis de los



electrodos  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$ . Debido a ello el óxido de rutenio sintetizado vía esta técnica será sometido a un completo estudio de sus propiedades electrocatalíticas en las secciones siguientes para poder contrastarlo con la de los electrodos  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$ .

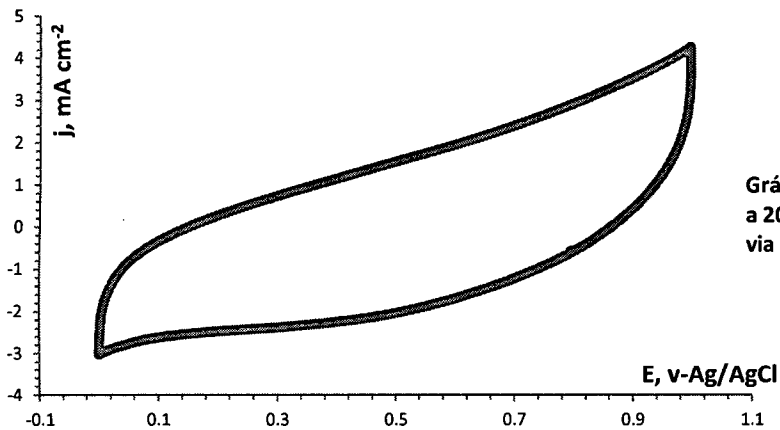


Gráfico 37: Voltograma cíclico en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M a  $20 \text{ mv.s}^{-1}$  del electrodo  $\text{Ti/RuO}_2$  preparado via EDC

## 5.7 SINTESIS DEL ELECTRODO Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - RuO<sub>2</sub> POR EDC

### 5.7.1 Alcance

Se obtuvo el óxido mixto de Ti/RuO<sub>2</sub> + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por métodos de deposición electroquímica.

### 5.7.2 Metodología

Sobre un soporte de titanio se deposita una capa de óxido de rutenio (III) por electrodeposición catódica, bajo el mismo método desarrollado en la sección 5.5 y sobre esta capa, un segundo depósito de espinela de cobalto también por electrodeposición catódica según lo desarrollado en la sección 5.65.6, de tal forma que algunas moléculas de óxido de rutenio se difundan a través de la capa de espinela hasta su superficie enriqueciéndola e impulsando sus propiedades electrocatalíticas.

### 5.7.3 Materiales

En la Tabla 29 se detallan los reactivos empleados junto a sus respectivas características.

Tabla 29: Reactivos químicos para la síntesis de óxido de rutenio vía VCL

Nombre	Fórmula	Grado	Marca/
Cloruro de Rutenio (III) hidratado	RuCl <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O	ACS/G.R.	Fermont
Hilo de Platino	Pt	99.95%	Goodfellow, 0.1 x 50 mm (D x L)
Nitrato de cobalto (II)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ACS/G.R.	Fermont
Plancha de titanio	Ti	99.6%	Goodfellow, 0.5 mm Ø

### Preparación de soluciones

Cloruro de rutenio 0.04 M: Se pesa 0.523 gr de cloruro de rutenio (III) trihidratado, se disuelve en caliente y se lleva a volumen en fiola de 50 mL.

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 25 mM: Se disuelven 0.7276 g de Nitrato de cobalto hexahidratado y se lleva a volumen en fiola de 100 mL.

#### 5.7.4 Condiciones experimentales y síntesis

El depósito de óxido de rutenio se llevó a cabo por electrodeposición catódica bajo las siguientes condiciones:

- Se empleó una celda galvánica de dos electrodos.
- El baño electrolito es una solución acuosa de cloruro de rutenio 0.04M.
- El electrodo de trabajo es titanio metálico.
- La Temperatura del electrolito fue de 50°C.

La síntesis sigue la misma secuencia indicada en la sección 5.6.4.

- Se acondiciona la plancha de titanio según lo indicado en la sección 5.2.1
- Se limpia la celda de vidrio según lo indicado en la sección 5.2.3.
- Se realizó el test de control la célula de acuerdo a la sección 5.2.5.
- Se armó la célula electroquímica según la sección anterior y la 5.2.4.
- Se llena la célula con solución de cloruro de rutenio 0.04 M preparado según la sección anterior llevándola a 50 °C y manteniéndola ahí durante toda la síntesis.
- Se coloca el titanio como electrodo de trabajo
- Se aplica a la célula una densidad de corriente constante e igual a 5 mA.cm<sup>-2</sup> durante 15 minutos.
- Se retira rápidamente el electrodo de la célula electroquímica y se le lleva a secado en mufla a 75°C, con lo cual se da por finalizado la síntesis obteniéndose el depósito de Ti/RuO<sub>2</sub>.
- Rápidamente se sumerge el electrodo obtenido en el baño electrolítico para la electrodeposición de la espinela de cobalto, según lo indicado a continuación.

Sobre el electrodo de titanio recubierto ahora con óxido de rutenio se deposita la espinela de cobalto por electrodeposición catódica bajo las siguientes condiciones.

- Se empleó una celda galvánica de dos electrodos.
- El Baño electrolito es una solución acuosa de nitrato de cobalto 25 mM.
- Como electrodo de trabajo se emplearon el electrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>
- La Temperatura del electrolito fue de 25°C.

La síntesis sigue básicamente la misma secuencia indicada en la sección 5.5.3 sin embargo se descubrió que el grosor del depósito aumentó considerablemente por la presencia del óxido de rutenio sobre el soporte de titanio, por lo cual se aumentó el tiempo de depósito de tal forma que el peso de la espinela depositada sea similar al del óxido de rutenio previamente depositado. Entonces la secuencia y condiciones de síntesis es la siguiente:

- Se limpia la celda de vidrio según lo indicado en la sección 5.2.3.
- Se realizó el test de control la célula de acuerdo a la sección 5.2.5.
- Se armó la célula electroquímica según la sección anterior y la 5.2.4.
- Se llena la célula con solución de nitrato de cobalto 25 mM preparado según la sección anterior.
- Se burbujea nitrógeno gaseoso por alrededor de media hora para desairear la solución, manteniendo luego una corriente de atmósfera inerte de nitrógeno sobre el electrolito hasta terminada la síntesis.
- Se coloca el electrodo de trabajo: Ti/RuO<sub>x</sub>
- Se aplica a la célula una densidad de corriente constante e igual a 0.25 mA.cm<sup>-2</sup> por espacio de cuatro horas.
- Se retira rápidamente el electrodo de la célula electroquímica y se le lleva a un tratamiento térmico de 350°C por tres y doce horas, con lo cual se da por finalizado la síntesis.

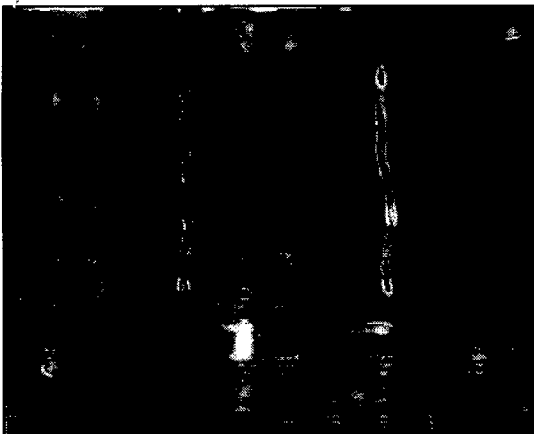


Gráfico 38: Síntesis del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – RuO<sub>2</sub> por EDC

### 5.7.5 Resultados Experimentales

Bajo las condiciones indicadas en la sección anterior, se llevó a cabo la electrodeposición galvanostática de los óxidos de rutenio y cobalto sobre soporte de titanio,  $Ti/RuO_2/Co_3O_4$ . El Gráfico 39 muestra una fotografía del electrodo obtenido.

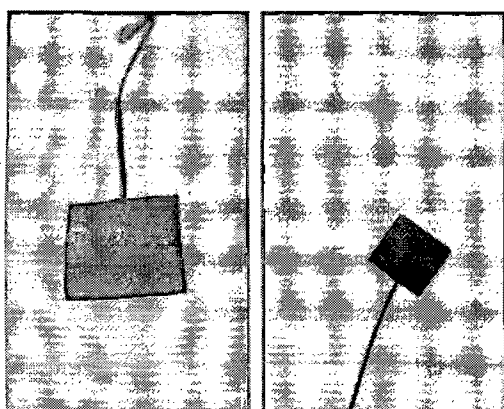
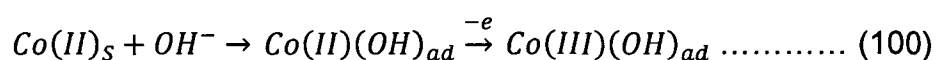


Gráfico 39: Fotografías de los electrodos de  $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$  obtenidos por EDC

La caracterización del electrodo se llevó a cabo por VCL en medio básico según lo indicado en la sección 5.2.6, obteniéndose los perfiles voltamétricos del Gráfico 40. Estos perfiles se asemejan bastante a los perfiles voltamétricos de la espinela de cobalto pura obtenidas en las secciones 5.3, 5.4, 5.5 de lo cual se deduce que en las condiciones de síntesis es la espinela de cobalto la que predomina, sin embargo en ambos, en la zona anódica solo aparece bien definido un pico, el asociado a la conversión de  $Co^{II}/Co^{III}$ .



Mientras que en lado catódico se observa la aparición de un pico adicional a los usualmente mostrados por la espinela de cobalto y asociados a las transiciones:  $Co^{IV}/Co^{III}$  y  $Co^{III}/Co^{II}$ . Este pico se halla alrededor de los 140 mv y es debido a la presencia del rutenio sobre su superficie.

En la Tabla 30 se resumen los pesos obtenidos de cada una de las capas y el peso total. En el capítulo siguientes se les realizará a estos dos electrodos un estudio completo de sus propiedades electrocatalíticas y se les comparará tanto con la espinela de cobalto pura como con la dopada con cobre, para evaluar si el ingreso de rutenio en su superficie aumenta o disminuye su desempeño electrocatalítico.

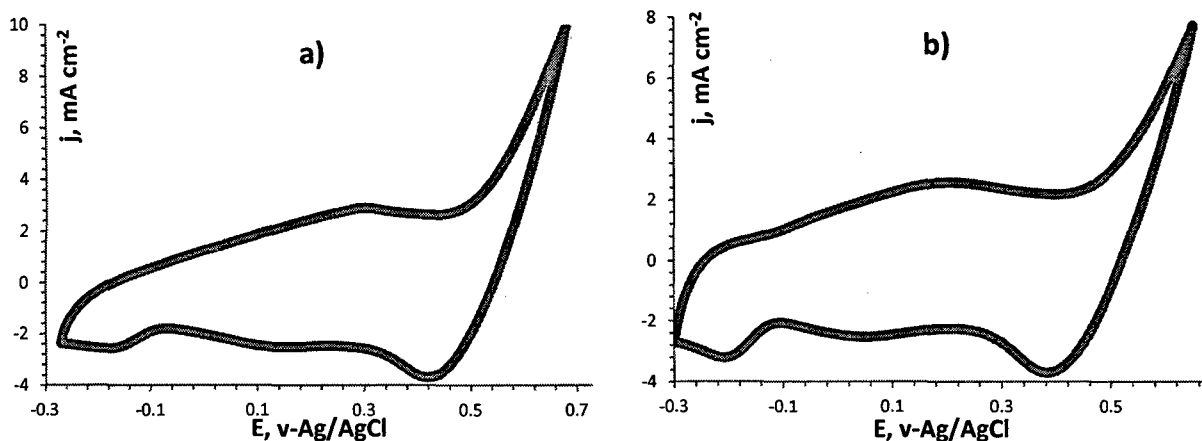


Gráfico 40: Voltagramas cíclicos en NaOH 0.5M a  $20 \text{ mv.s}^{-1}$  del  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  preparados vía EDC

- a) Después de 3 horas de calcinación
- b) Después de 12 horas de calcinación

Tabla 30: Resumen de pesos obtenidos en la síntesis del electrodo  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$

Nombre	$T_{\text{calcinación}} = 3 \text{ h}$		$T_{\text{calcinación}} = 12 \text{ h}$	
	Peso gr	Densidad de peso $\text{mg.cm}^{-2}$	Peso gr	Densidad de peso $\text{mg.cm}^{-2}$
Óxido de rutenio	1.1	0.55	1.3	0.65
Espinela de Cobalto	1.3	0.65	1.4	0.7
Ti/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{RuO}_2$	2.4	1.2	2.7	1.35
Co:Ru	1.18	0.59	1.08	0.54

## **CAPÍTULO VI**

---

**CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA Y ACTIVIDAD  
ELECTROCATALITICA DE LOS ELECTRODOS DE LAS SERIES:  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  
 $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$**

## 6.1 ALCANCE Y METODOLOGÍA GENERAL

Se realizó la caracterización electroquímica de los electrodos de:

- Espinela de cobalto dopados con cobre preparados por el método de descomposición térmica de sales de la sección 5.4.
- Espinela de cobalto preparado por la técnica de electrodeposición catódica de una solución acuosa de cobalto (II), sección 5.5.
- Óxido de rutenio preparado vía electrodeposición catódica de una solución acuosa de rutenio (III), sección 5.6.
- El óxido mixto de  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{RuO}_2$  preparado por electrodeposición catódica primero de una solución de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  seguida de otra de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , sección 5.7

Se midieron las propiedades electrocatalíticas para cada uno de los electrodos cuando era aplicable en busca identificar el sistema de espinela con mayor actividad electrocatalítica. Las pruebas realizadas fueron:

- Curva y carga voltamétrica.
- Parámetros de la doble capa
- Orden de reacción
- Parámetros cinéticos para la evolución de  $\text{O}_2$ .

## 6.2 INSTRUMENTAL Y MATERIALES GENERALES

Todo el instrumental y material detallado en esta sección es común a todas pruebas de caracterización electroquímica y en la Tabla 31 se detallan las características del instrumental y los materiales empleados en las pruebas.

Tabla 31: Instrumentales y materiales para la caracterización electroquímica de los electrodos.

Nombre	Fórmula	Grado	Marca/Dimensiones/Preparación
Agua	$\text{H}_2\text{O}$	Ultrapura	-
Hidróxido de sodio	$\text{NaOH}$	<i>pro analysis</i>	MERCK
Hilo de Platino	Pt	99.95%	Goodfellow, 0.1 x 50 mm (D x L)
Electrodo de Referencia	$\text{Ag}/\text{AgCl}$	-	12.5 x 155 mm (A x L)
Celda de vidrio	-	-	Pyrex de 5 picos y 200 mL de capacidad
Potenciostato/ Galvanostato	-	-	Autolab PGSTAT 12
Software			GPES 4.9 Eco Chimie BV



### 6.2.1 Limpieza, diseño y test de control de la célula electroquímica

La celda electrolítica de vidrio se limpia según lo indicado en la sección 5.2.3. Se empleó una celda de 3 electrodos, en medio alcalino no agitado de atmósfera inerte, conectada al Potenciostato/Galvanostato, cuya configuración es la indicada en la Tabla 32.

Tabla 32: Configuración de la célula electroquímica para la caracterización de los electrodos

Parámetro	Detalle
Electrodo de trabajo	De acuerdo al método de síntesis o prueba a realizar
Electrodo de referencia	Electrodo de plata/cloruro de plata, Ag/AgCl, KCl 3.5 M
Contraelectrodo	Hilo de Platino metálico
Electrolito	De acuerdo al método de síntesis. Siempre es no agitado
Volumen del electrolito	~ 150 ml
Atmósfera	Nitrógeno gaseoso, N <sub>2</sub>

Antes de cada prueba se realizó el test de control de estado de la célula según lo indicado en la sección 5.2.5. El voltagrama del Gráfico 41, es representativo de los voltagramas del platino policristalino obtenidos antes de cada prueba y en todas ellas el voltagrama del platino policristalino presentó únicamente y en las posiciones correctas sus tres regiones características cumpliendo con lo requerido.

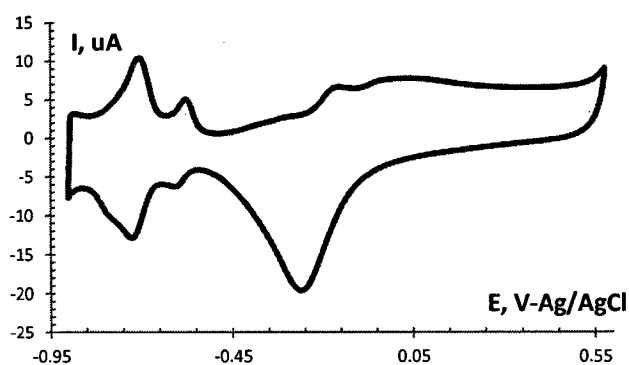


Gráfico 41: Voltagrama cíclico obtenido del electrodo de Platino policristalino

### 6.2.2 Pre-acondicionamiento de los electrodos

El primer paso en todas las pruebas de caracterización electroquímica es el pre-acondicionamiento de cada electrodo con el fin de obtener una superficie uniformemente oxidada para evitar modificaciones durante los barridos potencioestáticos. Cada electrodo antes de cada prueba se sometió a

electrólisis durante 5 minutos a 50 mA respecto a un cátodo de acero. Por otro lado debe tenerse mucho cuidado de no tocar con los dedos el área del electrodo que contiene el depósito de óxido ya que la grasa corporal que pudiera adherirse al electrodo, pueden afectar las pruebas de caracterización.

### **6.2.3 Desarrollo de las pruebas**

Una vez limpia la celda de vidrio (previo a cada día de trabajo) se arma y se realiza el test de control de la célula electroquímica según 0, se someten los electrodos al pre-acondicionamiento según 6.2.2, se ajusta el Potenciostato / Galvanostato en el modo correspondiente a la técnica a realizar, se coloca el electrolito correspondiente asegurándose de que sea siempre una solución fresca recién preparada y se da inicio a las pruebas de caracterización dejando la colocación del electrodo de trabajo hasta el final para evitar su temprana oxidación.

## **6.3 CURVAS Y CARGAS VOLTAMETRICAS**

*“Si el potencial de un óxido electrodo se varía periódicamente dentro de los límites de estabilidad del disolvente, la superficie responde de un modo que es típico de la naturaleza del óxido <sup>[17]</sup>”.*

### **6.3.1 Alcance**

- Se obtienen los voltagramas cíclicos lineales (VCL) estabilizados para cada uno de los electrodos, se analizan y comparan cualitativamente con el obtenido en otras secciones y en la bibliografía.
- Se examina el efecto sobre el perfil del voltagrama y el potencial de evolución de oxígeno debido a la inserción de dopantes en la espinela de cobalto y por la reducción del tamaño de su partícula.
- Se determina la carga Voltamétrica total de cada electrodo.

### **6.3.2 Metodología**

Los voltagramas cíclicos de cada electrodo se obtienen sometiéndolos a un barrido voltamétrico cíclico en condiciones cuasi-estacionarias hasta que no se observen cambios en el perfil del voltagrama.

La Carga Voltamétrica o superficial,  $q^*$ , se obtiene a partir del área encerrada por el contorno del voltagrama. El área se halla a través del método del trapecio sumando por separado la parte anódica y catódica de la curva, siendo la suma en valor absoluto de ambas partes la Carga superficial. Finalmente cuando se divide el valor de  $q^*$  por el del área geométrica ( $2 \text{ cm}^2$ ) se obtiene la Carga voltamétrica total  $q_T^*$ .

### 6.3.3 Condiciones Experimentales

Cada electrodo es sometido a un barrido voltamétrico cíclico en condiciones cuasi-estacionarias, las condiciones se establecen de acuerdo al tipo de electrodo y se muestran desde la Tabla 33 a la Tabla 36. Previo a cada voltametría cíclica, y a modo de pre-tratamiento se realizó un barrido de 60 ciclos a  $100 \text{ mV/s}$  dentro de los límites establecidos en la misma tabla. Los voltagramas se presentan en densidad de corriente ( $j$ ) versus voltios (V), en donde las densidades de corriente están referidas al área geométrica de  $2 \text{ cm}^2$  del electrodo de trabajo.

Tabla 33: Condiciones experimentales de la VC para la caracterización de la serie  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

Parámetros	Magnitud
Potencial de inicio	0 V
Primer vértice de potencial (límite catódico)	- 300 mV
Segundo vértice de potencial (límite anódico)	600 mV
Paso de potencial	5 mV
Velocidad de barrido	20 mV/s
Electrolito	NaOH 0.5 M

Tabla 34: Condiciones experimentales de la VC para la caracterización de la serie  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$  - EDC

Parámetros	Magnitud
Potencial de inicio	0 V
Primer vértice de potencial (límite catódico)	- 700mV
Segundo vértice de potencial (límite anódico)	650 mV
Paso de potencial	2 mV
Velocidad de barrido	20 mV/s
Electrolito	NaOH 0.5 M

Tabla 35: Condiciones experimentales de la VC para la caracterización del electrodo Ti/ RuO<sub>2</sub>

Parámetros	Magnitud
Potencial de inicio	0 V
Primer vértice de potencial (limite catódico)	- 300 V
Segundo vértice de potencial (limite anódico)	650 V
Paso de potencial	1 mV
Velocidad de barrido	20 mV/s
Electrolito	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M

Tabla 36: Condiciones experimentales de la VC para la caracterización de la serie Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – RuO<sub>2</sub>

Parámetros	Magnitud
Potencial de inicio	0 V
Primer vértice de potencial (limite catódico)	- 1000mV
Segundo vértice de potencial (limite anódico)	650 mV
Paso de potencial	2mV
Velocidad de barrido	20 mV/s
Electrolito	NaOH 0.5 M

### 6.3.4 Resultados experimentales y tratamiento de datos

#### 6.3.4.1 ELECTRODOS Ti/Pt/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>

En cada caso el voltagrama fue desarrollándose de modo que los picos tanto anódicos como catódicos aumentaron gradualmente en intensidad hasta mantenerse constantes al cabo de 60 ciclos. Durante todo el proceso la solución alcalina se mantuvo incolora mientras que los electrodos se oscurecieron ligeramente. El Gráfico 42 muestra los voltagramas estabilizados obtenidos para los electrodos de Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> con x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1 y 1.5 respectivamente. Para la identificación de sus picos se ha considerado el voltagrama del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de la sección 5.3 sintetizado a partir de cobalto metálico y el cual será argumentado en la sección 6.3.5 de discusión de resultados.

Se examinó cada voltograma y se encontró los potenciales de los picos tanto del barrido anódico como catódico, la Tabla 37 resume estos valores mientras que en la Tabla 38 se listan los potenciales de inicio y final de cada uno de los picos del barrido anódico para cada electrodo, además a partir ellos se calcula su longitud.

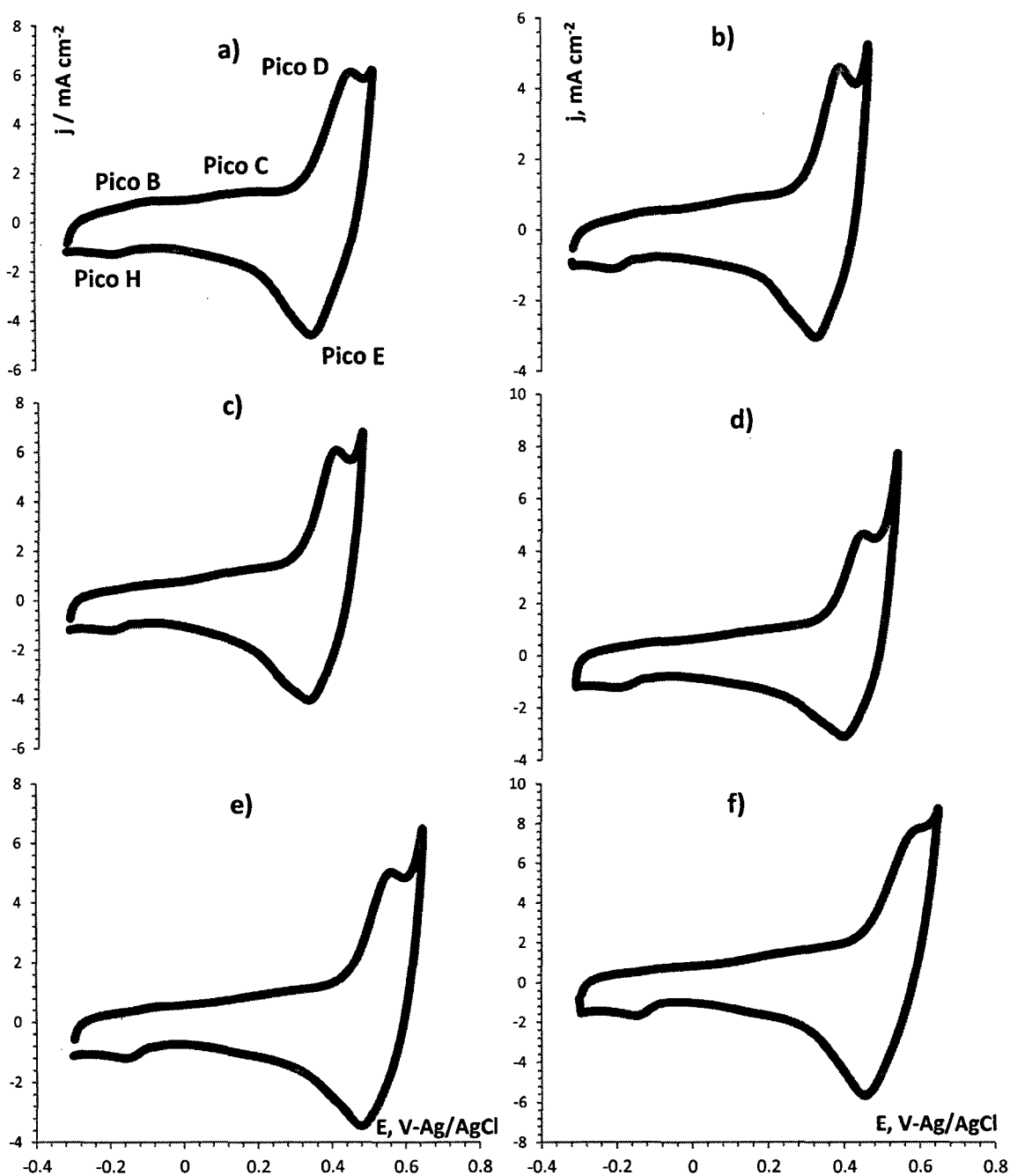


Gráfico 42: Voltagramas cíclicos en NaOH 0.5M a  $20 \text{ mv}\cdot\text{s}^{-1}$  del  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  preparados vía DTS

- |  |   |   |
|--|---|---|
| a) $X = 0: \text{Co}_3\text{O}_4$                      | $X = 0.2: \text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$ | $X = 0.5: \text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$ |
| b) $X = 0.8: \text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$ | $X = 1.0: \text{Cu}_{1.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_4$ | $X = 1.5: \text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ |

**Tabla 37: Potenciales de los picos catódicos y distancia entre los picos en VCL para los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>**

Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>	Potenciales de los picos en mv					Pico B – C	Pico C – D
	Pico B	Pico C	Pico D	Pico E	Pico H	mV	mV
0	-48	252	581	455	-154	25.0	0
0.2	-66	229	558	479	-176	55.0	0
0.5	-73	232	566	475	-164	79.9	0
0.8	-70	205	544	487	-177	134.9	95
1.0	-72	212	562	479	-155	50.0	15
1.5	-63	212	591	456	-149	74.9	0

**Tabla 38: Potenciales de inicio y longitud de los picos anódicos en el VC para la serie Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>**

X*	Pico B (mv ± 10 mv)			Pico C (mv ± 10 mv)			Pico D (± 10 mv)		
	mv. Inf.	mv. Sup.	ΔV	mv. Inf.	mv. Sup.	ΔV	mv. Inf.	mv. Sup.	ΔV
0	-142	77.40	219.4	102	352	250	352	622	270
0.2	-140	58.80	198.8	114	339	225	333	608	275
0.5	-143	37.24	180.2	117	357	240	352	606	254
0.8	-140	25.10	165.1	160	240	80	335	579	244
1.0	-147	48.00	195.0	98	343	245	358	597	239
1.5	-123	41.85	164.9	117	367	250	366	621	255

La Tabla 39 resume los resultados obtenidos del cálculo de la Carga voltamétrica total q<sub>T</sub>\* hallados según lo indicado en la sección 6.3.2.

**Tabla 39: Carga voltamétrica de los electrodos Ti/Pt/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>**

Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>	Carga Anódica C.cm <sup>-2</sup>	Carga catódica C.cm <sup>-2</sup>	Carga total q <sub>T</sub> * C.cm <sup>-2</sup>
0	1604	-1620	3224
0.2	1137	-1185	2322
0.5	1502	-1571	3073
0.8	1226	-1247	2473
1.0	1253	-1285	2538
1.5	1752	-1891	3643

### 6.3.4.2 ELECTRODO Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> POR EDC

De forma similar a la espinela preparada por DTS, durante los barridos voltamétricos, tanto los picos anódicos y catódicos fueron incrementando de tamaño a medida que estos se sucedían, hasta alcanzar un perfil estable al cabo de 40 ciclos. Una vez más la solución alcalina se mantuvo incolora a lo largo de todo el ciclado, lo cual indica que no hubo una disolución efectiva del cobalto.

El Gráfico 43 muestra el voltagrama obtenido y la identificación de sus picos de acuerdo al voltagrama del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Co de la sección 5.4 el cual será argumentado en la sección 6.3.5.1, de discusión de resultados. Además en la Tabla 40 se resumen los potenciales aproximados de cada uno de los picos presentes en él. Finalmente la Tabla 41 resume los resultados obtenidos de la Carga voltamétrica total  $q_T^*$  calculada según lo establecido en la sección 6.3.2

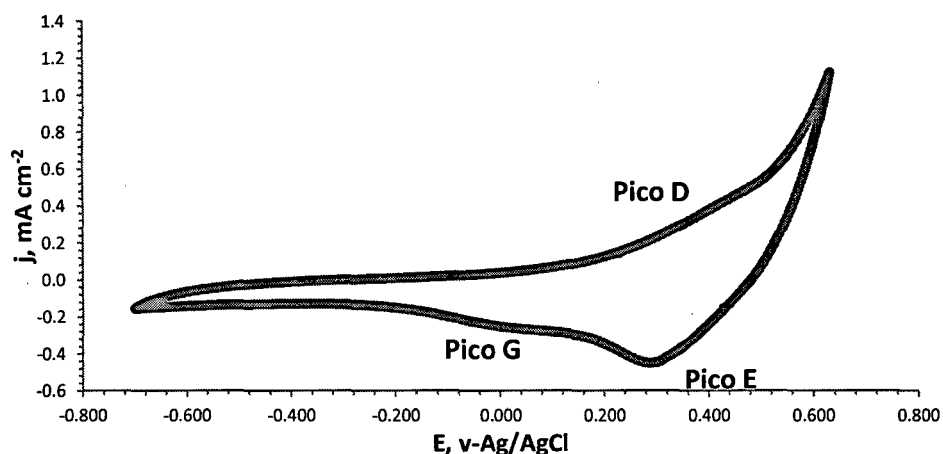


Gráfico 43: Voltagrama cíclico en NaOH 0.5M a 20 mv.s<sup>-1</sup> del Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparado vía EDC

Tabla 40: Resumen de la ubicación de los picos del electrodo de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparado vía EDC

Pico	Ubicación (mv)	Densidad de corriente (mA.cm <sup>2</sup> )
D	352	0.306
E	290	0.448
G	24	0.260
O <sub>2</sub>	470	0.487

Tabla 41: Carga voltamétrica del electrodo de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparado vía EDC

Tipo de Carga	mC.cm <sup>-2</sup>
Carga Anódica,	2886.53
Carga catódica	-2867.33
Carga total q <sub>T</sub>	575385

### 6.3.4.3 ELECTRODO Ti/RuO<sub>2</sub> POR EDC

El desarrollo de los picos en el voltagrama fue similar a los electrodos anteriores, los picos anódicos y catódicos aumentan progresivamente en intensidad con el transcurso de los ciclos, hasta alcanzar una silueta constante al cabo de 38 ciclos, además, durante todo el proceso la solución ácida se mantuvo incolora, señal que el electrodo no ha sufrido ningún tipo de disolución superficial del rutenio por acción de la variación del potencial. El Gráfico 44 muestra el voltagrama obtenido, mientras que en la Tabla 42 se resume los potenciales aproximados de cada uno de los picos presentes en el voltagrama.

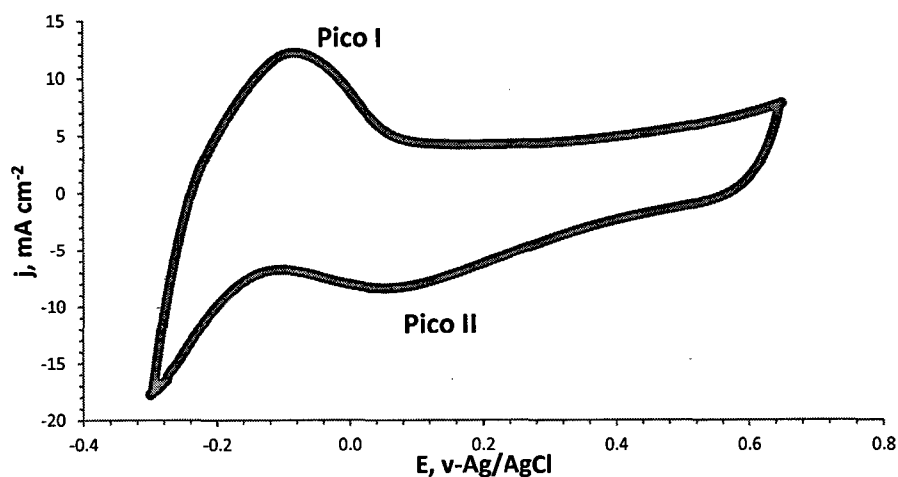


Gráfico 44: Voltagrama cíclicos en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M a 20 mv.s<sup>-1</sup> del RuO<sub>2</sub> preparado vía EDC

Tabla 42: Resumen de la ubicación de los picos del óxido de rutenio preparado vía EDC

Pico	Ubicación (mv)
I	-82
II	54



#### 6.3.4.4 ELECTRODO Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - RuO<sub>2</sub> POR EDC

El Gráfico 45 muestra los dos voltagramas obtenidos del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> quienes se diferencian en el tiempo de calcinado post electrodeposición catódica. Para la identificación de sus picos como en los casos anteriores, se ha considerado el voltagrama del electrodo Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de la sección 5.3 y será argumentado en la sección 6.3.5.1 de discusión de resultados.

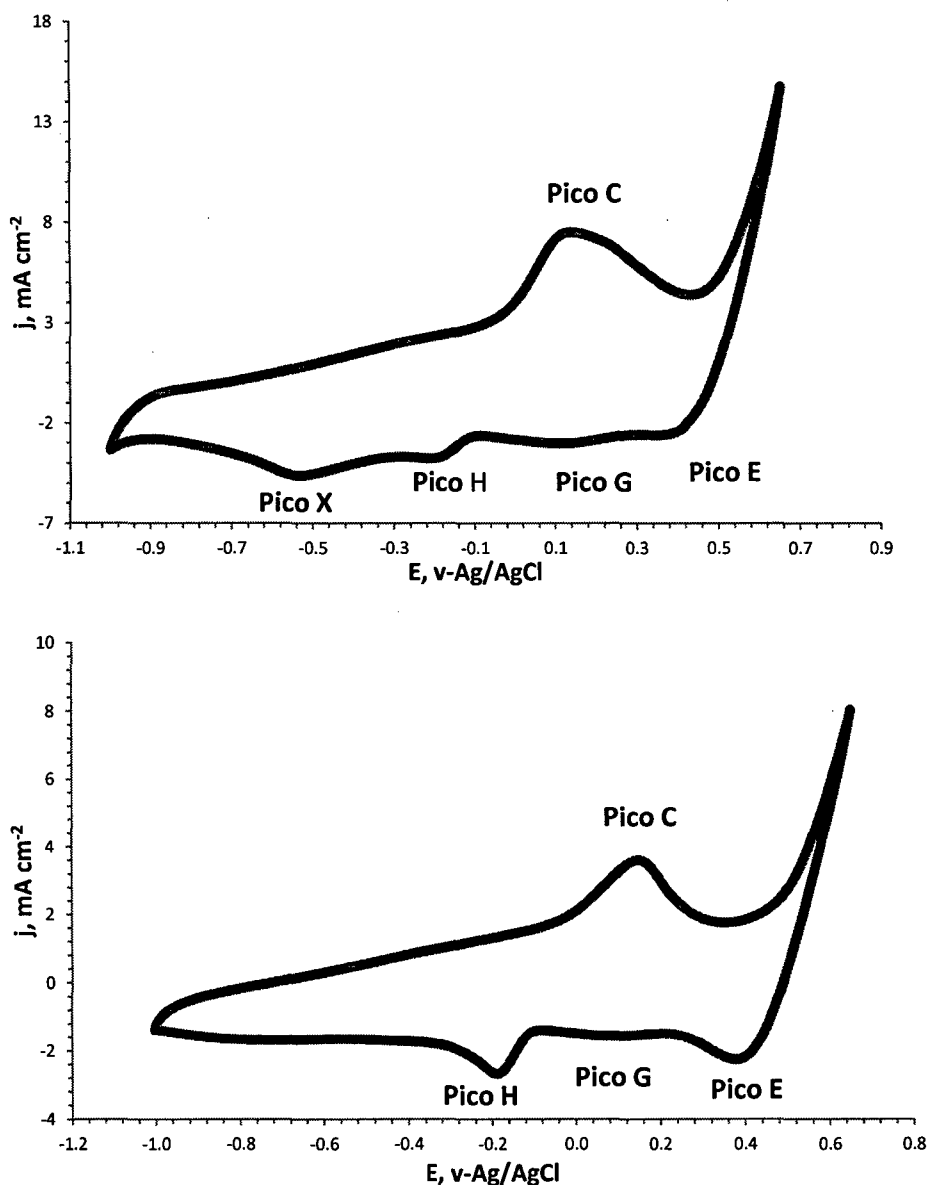


Gráfico 45: Voltagrama cíclico en NaOH 0.5M a 20 mv.s<sup>-1</sup> del Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> preparados vía EDC

- Con 3 horas de calcinación post electrodeposición catódica
- Con 12 horas de calcinación post electrodeposición catódica

El desarrollo de la prueba se caracteriza por:

- Un desarrollo gradual y continuo de los picos anódicos y catódicos hasta alcanzar un perfil constante al cabo de 35 ciclos.
- La solución básica se mantuvo incolora durante todo el proceso, señal que el electrodo no ha sufrido ningún tipo de disolución superficial de rutenio o cobalto por acción de la variación del potencial.

La Tabla 43 y la Tabla 44 resumen los potenciales aproximados de cada uno de los picos presentes en los voltagrama.

Tabla 43: Resumen de la ubicación de los picos del electrodo  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$

Pico	[Co-Ru]-3 horas		[Co-Ru]-12 horas	
	Ubicación (mv)	J, $\text{mAcm}^{-2}$	Ubicación (mv)	J, $\text{mAcm}^{-2}$
C	133	7.52	151	3.61
E	368	-2.58	380	-2.25
G	117	-3.02	86	-1.56
H	-190	-3.72	-188	-2.67
X	-536	-4.62	-	-
$\text{O}_2$	430	4.42	358	1.76

Tabla 44: Resumen de la ubicación de los picos del electrodo  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$

Tipo de Carga	$\text{mC.cm}^{-2}$	
	[Co-Ru]-3 horas	[Co-Ru]-12 horas
Carga Anódica	4480.08	5586.82
Carga Catódica	-4481.46	-5598.72
Carga total $q_T$	8951.54	11185.54

### 6.3.5 Discusión de resultados

#### 6.3.5.1 Curvas voltamétricas

Los voltagramas de la espinela de cobalto preparados vía DTS, EDC y los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  y  $Ti/Co_3O_4-RuO_2$  son muy similares a los voltagramas cíclicos correspondientes al óxido  $Co_3O_4$ , depositados sobre diferentes sustratos y preparados por diversas técnicas [194, 14, 45] especialmente por descomposición térmica de sales [53] y métodos electroquímicos [37].

Empleando la nomenclatura de los picos usada en el Gráfico 30 de la sección 5.3.5, la Tabla 45 siguiente resume la ubicación de los picos de todos los electrodos estudiados.

Tabla 45: Resumen de la ubicación de los picos en los VC de los diez electrodos obtenidos

Electrodo	Técnica	Picos (mv)							O <sub>2</sub>
		B	C	D	E	F	G	H	
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	VC	-18	270	549	473	347	203	-58	630
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	DTS	-48	252	581	455			-154	622
Cu <sub>0.2</sub> Co <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub>	DTS	-66	229	558	479			-176	608
Cu <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	-73	232	566	475			-164	606
Cu <sub>0.8</sub> Co <sub>2.2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	-70	205	544	487			-177	579
Cu <sub>1.0</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	-72	212	562	479			-155	597
Cu <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	-63	212	591	456			-149	621
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	EDC			352	290		24		470
[Co-Ru] – 3 h	EDC		133		368		117	-190	430
[Co-Ru] – 12 h	EDC		151		380		86	-188	358

Un análisis global de los electrodos que contienen a la espinela de cobalto muestra que con el ingreso del cobre a la espinela preparada vía DTS el número de sus picos no varía, es decir la presencia del cobre no produce ni elimina ningún pico en el perfil del  $Co_3O_4$ . En cambio, cuando el óxido de rutenio ingresa a la espinela preparada vía EDC, el número de picos en el

recorrido catódico depende del tiempo de calcinación, pasando de dos a cuatro picos cuando el tratamiento térmico aumenta de tres a doce horas. Por otro lado, el cambio de técnica de preparación, produce un marcado suavizamiento del recorrido anódico de la espinela, al punto que dos de sus tres picos desaparecen, mientras que en el recorrido catódico, de los dos picos que aparecen en ambos voltagramas solo uno es común a ambos. Es decir, el cambio de técnica altera la naturaleza electrónica y/o superficial de la espinela, de forma que esto se ve reflejado en su perfil voltamétrico.

Para el análisis e identificación de los picos de los nueve electrodos que contienen a la espinela de cobalto, emplearemos como referencia los picos del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  preparados a partir de cobalto metálico en la sección 5.3, ya que estos son propios del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y no se deben a ningún dopante.

#### 6.3.5.1.1. Picos B/H

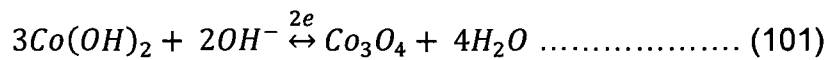
De la identificación visual de los nueve electrodos preparados que contienen a la espinela de cobalto y resumido en la Tabla 46, se observa que este supuesto par redox se presenta completo solo en los electrodos preparados vía DTS, mientras que el pico H se presenta en solitario solo en el voltagrama de los electrodos  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$ .

Tabla 46: Resumen de la ubicación de los picos B y H en los VC

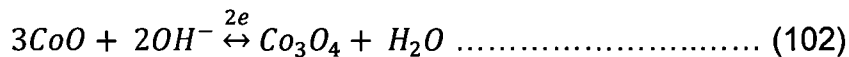
Electrodo	Técnica	Pico (mv)	
		B	H
$\text{Co}_3\text{O}_4$	VC	-18	-58
$\text{Co}_3\text{O}_4$	DTS	-48	-154
$\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$	DTS	-66	-176
$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$	DTS	-73	-164
$\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$	DTS	-70	-177
$\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_2\text{O}_4$	DTS	-72	-155
$\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$	DTS	-63	-149
$\text{Co}_3\text{O}_4$	EDC		
[Co-Ru] – 3 h	EDC		-190
[Co-Ru] – 12 h	EDC		-188

Este par redox tal como se mencionó en la sección 5.3.6, está asociado a la oxidación/reducción de especies de Co(II) a especies que contienen Co(III). La especie de Co(III) suele ser el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [78][86] mientras que las especies de Co (II) más importantes, considerando el medio alcalino, se consideran:

- i. El hidróxido cobaltoso [104][125]



- ii. El monóxido de cobalto superficial, debido a la fácil interconversión entre esta y la espinela de cobalto (sección 5.3.6). Aunque se considera que su contribución es mínima [51]



El monóxido de cobalto también puede participar indirectamente en la formación de la espinela ya que se hidroliza a  $\text{Co}(\text{OH})_2$  en medio alcalino .



**a. Identificación e Irreversibilidad de los picos**

En el caso de la espinela de cobalto preparada vía DTS, el par redox que aparenta identificarse con el par B/H se haya a un potencial formal de -101 mv, algo de 50 mv más negativo que el par B/H plenamente identificado del electrodo  $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$  en la sección 5.3 que presenta un valor de -51.5 mv. Si sumamos al hecho de que esta es una distancia poco considerable, la circunstancia de que este par solo se presenta cuando el límite inferior del barrido es negativo y siempre va acompañado de una ligera coloración azul-verdoso de la solución, propio de las especies solubles del hidróxido de cobalto, la identificación con el par B/H del electrodo  $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$  se considera segura. Específicamente, si entre ambas técnicas de síntesis se comparan los potenciales de los picos B y H listados en la Tabla 46, se observa que el pico B sufre un corrimiento negativo de 21 mv mientras que el pico H uno de 78 mv, es decir, el cambio de técnica retrasa o dificulta la reducción de las especies activas en este pico; y dado que el pico catódico sufre un mayor corrimiento que su par anódico, la distancia entre sus picos aumentó desde los 40 mv en el electrodo  $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$  hasta los 106 mv tal como como se muestra en la Tabla 47.

Este hecho sumado al elevado valor del cociente de las densidades de corriente de sus picos produce un decrecimiento de su carácter reversible pasando de ser un par redox cuasi-reversible en el electrodo  $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$  a uno irreversible.

Tabla 47: Potenciales y densidades de corriente de los picos B y H para los electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

$\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	Pico B		Pico H		$\frac{j_{CP}}{j_{AP}}$	$E_{AP} - E_{CP}$ mV
	$E_{AP}$ mV	$j_{AP}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$E_{CP}$ mV	$j_{CP}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$		
0	-48	0.88	-154	-1.28	-1.5	106
0.2	-66	0.51	-176	-1.10	-2.2	110
0.5	-73	0.61	-164	-1.20	-2.0	91
0.8	-70	0.52	-177	-1.23	-2.4	107
1.0	-72	0.52	-155	-1.19	-2.3	83
1.5	-63	0.75	-149	-1.68	-2.2	86

$E_{AP}$ : Potencial anódico;  $j_{AP}$ : Densidad de corriente anódica

$E_{CP}$ : Potencial catódico;  $j_{CP}$ : Densidad de corriente catódica

Siguiendo este mismo razonamiento para los demás electrodos de la Tabla 47, se concluye que el ingreso del cobre a la espinela no hace más que acentuar el carácter irreversible del par redox B/H dado que la corriente catódica para todos los electrodos es más del doble que la anódica. En cuanto al corrimiento de los picos, se observa que el pico B se desplaza hacia potenciales aún más negativos, para ubicarse entre -66 y -73 mv, mientras que en el pico H el corrimiento hacia la izquierda es sutil, ubicándose entre -155 y -177 mv; todo ello lleva a que la distancia en mv de sus picos se mantenga en promedio en más del triple de su valor teórico de 30 mv para la transferencia de dos electrones. Este comportamiento también fue registrado por Berenguer et al. <sup>[112]</sup> para los mismos electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  preparados vía DTS sobre soporte de titanio y fue asociado por ellos a una mayor caída óhmica producto de la estructura defectuosa de la capa intermedia de  $\text{TiO}_2$  que se desarrolla entre el óxido y el soporte de titanio durante el tratamiento térmico.

El pico H que aparece en solitario en los electrodos  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  se halla esencialmente en la misma posición en ambos electrodos según lo mostrado en la Tabla 43. En cuanto a su identidad este pico se halla bastante

desplazado hacia el vértice negativo del voltagrama, cerca de 114 mv, respecto al pico H del electrodo  $\text{Co/Co}_3\text{O}_4$ , mientras que por el contrario se halla bastante cerca del respectivo pico H en los electrodos  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  alrededor de 30 mv en promedio, por lo cual es razonable creer que se trata del mismo pico, hecho que se confirma con la aparición de un precipitado azul verdoso en la solución cuando se llega a estos potenciales tan negativos originados posiblemente por la aparición del hidróxido de cobalto acuoso. Por otro lado en el voltagrama no hay evidencia de su par catódico y dado que el pico más cercano está muy alejado de este es poco probable que su hipotético pico B esté acoplado al pico C, por lo cual creemos que este pico representa una reacción completamente irreversible de un solo sentido, es decir el  $\text{RuO}_2$  de alguna forma bloquea el acercamiento del hidróxido de cobalto a la superficie y su posterior oxidación.

#### **b. Forma y altura**

En todos los electrodos  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  el pico B en general es poco pronunciado y en todos los casos mantiene la misma forma de una loma ancha ligeramente aplanada e inclinada hacia la izquierda (menores potenciales) sin un máximo bien definido tal como se muestra en el Gráfico 46, además en ella también se aprecia que con el ingreso del cobre el pico sufre un aplanamiento y un corrimiento hacia la izquierda de su máximo mal definido. Sin embargo, la comparación visual de este achatamiento puede ser engañosa, la forma más eficaz de cuantificarlo es en base al área que encierra cada pico (calculada para hallar la carga voltamétrica total, sección 6.3.5.2) la cual se muestra en el Gráfico 47 y revela que en términos globales el ingreso de cobre disminuye el área del pico B, siguiendo este descenso un comportamiento polinómico de grado alcanzando su máximo efecto en  $X = 0.8$  y recuperándose muy ligeramente en el electrodo saturado.

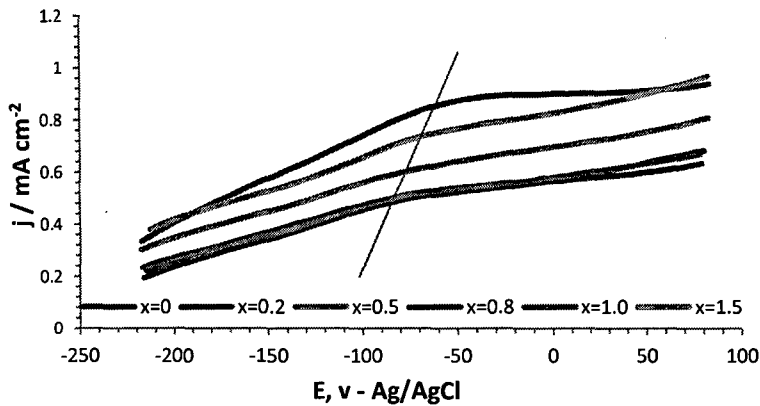
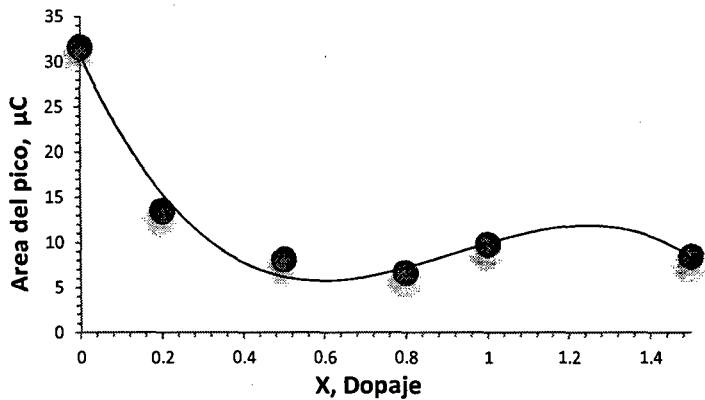


Gráfico 46: Variación del pico B de los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$



Dopaje x	Área del pico μC
0.0	32
0.2	13
0.5	8
0.8	7
1.0	10
1.5	8

Gráfico 47: Variación del área del pico B de los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

En los electrodos  $Ti/Co_3O_4-RuO_2$  el pico H cambia de forma al aumentar las horas de calcinación, pasando de una loma medianamente pronunciada pero con un máximo de intensidad bien definido a un pico completamente formado con una menor densidad de corriente, tal como se muestra en la Gráfico 48. La cual además muestra que el aumento en el tiempo de calcinación aumenta notablemente, cerca de cinco veces, el área del pico lo cual parecen indicar que la fase estructural del electrodo de cobalto y rutenio varia al aumentar la temperatura probablemente con un aumento de la cristalinidad hecho ya reportado en otros trabajos sobre otros electrodos <sup>[113]</sup>

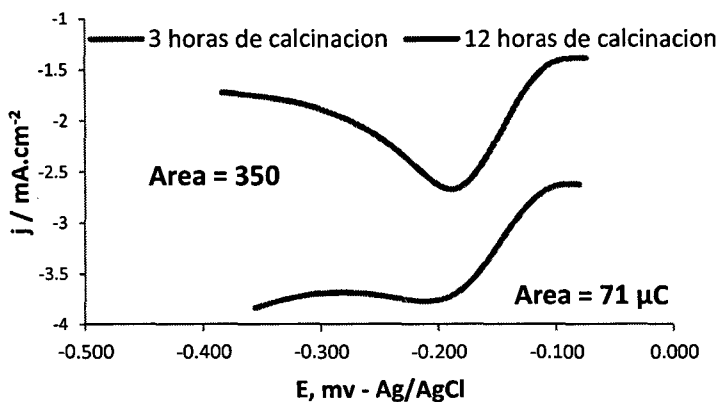


Gráfico 48: Variación del pico H de los electrodos  $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$



Los cambios en la forma de los picos producen estiramientos y encogimiento en la longitud de los picos lo cual se ve reflejado en el corrimiento del potencial de inicio y la distancia en mv que los separa del pico más próximo. Parámetros que no indican la forma como se ha modificado el pico.

En los electrodos de  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , evaluaremos solo el pico B ya que este es el que tiene más relación con el comportamiento electrocatalítico del electrodo. Entonces, la variación de la longitud del pico se muestra en el Gráfico 49, y fue construida a partir de la Tabla 38 de la sección 6.3.4.1, en ella se aprecia que este se contrae casi linealmente a medida que aumenta la cantidad de cobre hasta alcanzar el máximo en  $x = 0.8$  y  $1.5$ . El electrodo saturado de cobre muestra un comportamiento distinto ya que aunque se contrae igual que el resto, lo hace en menor magnitud a la tendencia mostrada y por el contrario exhibe un valor similar al del dopaje  $x = 0.2$ .

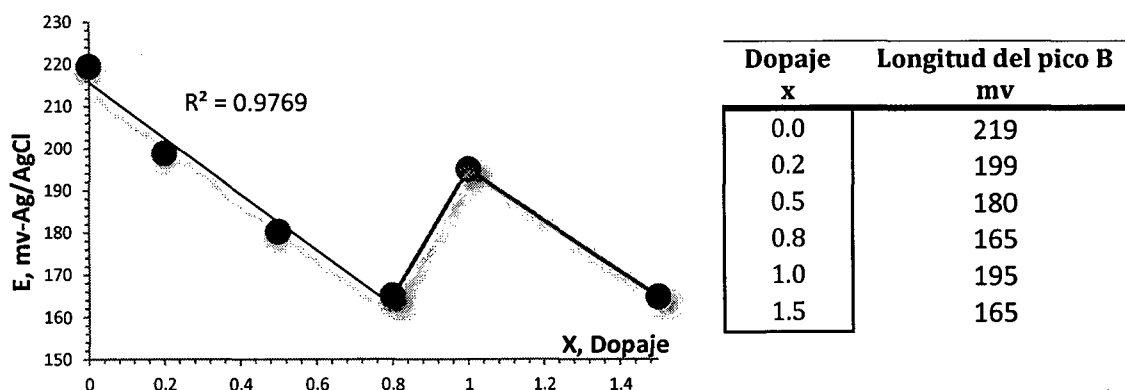
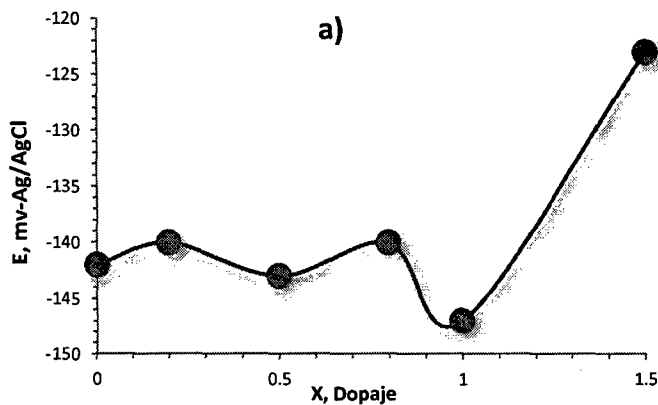


Gráfico 49: Variación de la longitud del Pico B para los electrodos  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

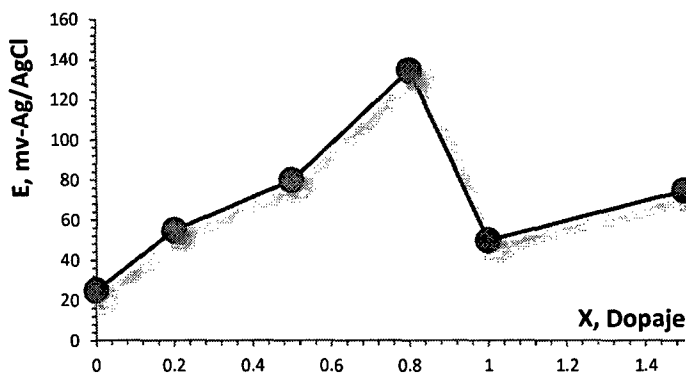
Por otro lado, considerando una variación de  $\pm 2$  mv, los datos de la Tabla 38 mostrados en el Gráfico 50 revela que para todos los dopajes menores a la saturación el inicio del pico B no sufre desplazamientos apreciables. El electrodo saturado sufre un ligero corrimiento hacia potenciales más negativos (hacia la izquierda) mientras que el sobresaturado sigue un comportamiento opuesto, mostrando un corrimiento a potenciales menos negativos de 19 mv.

Finalmente, la separación respecto al pico C, mostrado en el **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, indica que esta aumenta gradualmente hasta alcanzar un máximo para  $x = 0.8$  con una separación de 135 mv, reduciéndose drásticamente para  $x = 1.0$  con un valor semejante a  $x = 0.2$  para luego volver a aumentar ligeramente para  $x = 1.5$ .



Dopaje x	Potencial de Inicio del Pico B mv
0.0	-142
0.2	-140
0.5	-143
0.8	-140
1.0	-147
1.5	-123

Gráfico 50: Potencial de inicio del Pico B para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$



Dopaje x	Distancia entre el pico I y pico II mv
0.0	25
0.2	55
0.5	80
0.8	135
1.0	50
1.5	75

Gráfico 51: Distancia entre el pico B y pico C para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

Los resultados indican que a medida que va aumentando el contenido de cobre en la espinela el pico B va disminuyendo su área, su longitud y se va alejando del pico C originando una zona capacitiva entre ambos pero todo ellos sin sufrir ningún tipo de corrimiento de su pico, es decir, el pico se mantiene en su mismo lugar pero va allanándose y encogiéndose gradualmente hasta alcanzar su máximo efecto en el dopaje  $X = 0.8$ . Por otro lado los datos muestran claramente que al llegar a la espinela saturada y sobresaturada la tendencia se rompe totalmente presentando ellas un comportamiento totalmente diferente al resto. Entre ambas el comportamiento es opuesto, mientras que en la espinela saturada el pico se ensancha y crece ligeramente acercándose al pico C pero con un ligero corrimiento hacia la izquierda, el pico de la espinela sobresaturada se corre hacia la derecha mientras vuelve a encogerse y alejarse del pico C. El comportamiento de la espinela saturada se asemeja más al electrodo de dopaje  $x = 0.2$  ya que posee casi los mismos valores que

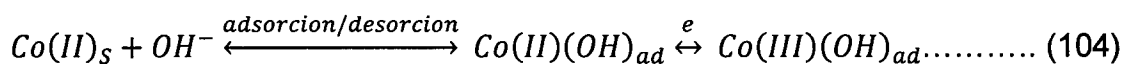
esta. En la sección siguiente se relacionaran estos efectos con la concentración superficial de sitios electroquímicamente activos en la superficie.

Para el caso del pico H en los electrodos de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – RuO<sub>2</sub>, los resultados indican que cuando aumenta el tiempo de calcinación la longitud de su pico pasa de 232 a 290 mv, su potencial de inicio cambia de -327 a -370 mv y la distancia al pico G varía de 307 a 274 mv. Esto quiere decir que la mayor calcinación hace que el pico aparezca un poco antes produciendo un ligero alargamiento del pico y reduciendo la zona capacitativa entre los picos H y G.

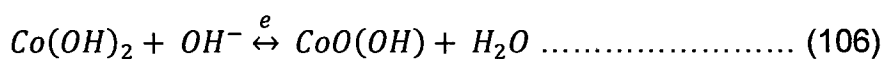
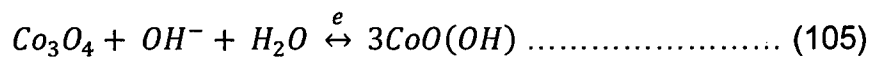
En resumen el ingreso del cobre a la espinela torna menos reversible aun el par redox B/H, provocando un alisamiento del pico B, sin alterar su potencial de inicio y alejándolo del pico C, alcanzando el máximo efecto para x = 0.8. Entretanto el ingreso del óxido de rutenio a la espinela de cobalto desplaza fuertemente el pico H y desaparece el pico B tornando al par redox en uno completamente irreversible mientras que el aumento en el tiempo de calcinación en el óxido mixto de espinela de cobalto y rutenio, no altera apreciablemente la ubicación del pico pero si la forma, estirándola ligeramente y reduciendo considerablemente su área.

#### 6.3.5.1.2. Pico C/G

Este par redox esta atribuido también a la oxidación/reducción de especies de cobalto divalentes, sin embargo a diferencia del primer par en esta la especie trivalente es el oxihidróxido de cobalto. Esquemáticamente la oxidación pueden representarse como:



Y en la literatura la han asociado a las reacciones <sup>[104]</sup>:



Dada la naturaleza del electrodo, es seguro pensar que la primera es la reacción predominante aunque no debe descartarse las posibles contribuciones

de las otras dos aunque presumiblemente en mucha menor proporción. La aparición de este par en los electrodos sintetizados ha sido diversa y se resumen en la Tabla 48, se presenta completa en los electrodos mixtos de  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  mientras que el pico C se halla en solitario en los voltagrama de los electrodos preparados vía DTS, y en la espinela preparada vía EDC solo aparece el pico G.

Tabla 48: Resumen de la ubicación de los picos C y G en los VC

Electrodo	Técnica	Pico (mv)	
		C	G
$\text{Co}_3\text{O}_4$	VC	270	203
$\text{Co}_3\text{O}_4$	DTS	252	-
$\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$	DTS	229	-
$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$	DTS	232	-
$\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$	DTS	205	-
$\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_2\text{O}_4$	DTS	212	-
$\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$	DTS	212	-
$\text{Co}_3\text{O}_4$	EDC		24
[Co-Ru] – 3 h	EDC	133	117
[Co-Ru] – 12 h	EDC	151	86

La no presencia del pico G en los electrodos preparados vía DTS puede deberse principalmente a tres razones:

- El pico se halla acoplado al pico H formando un solo pico.
- El pico es tan pequeño y el pico E es tan grande que este de alguna manera lo apantalla de forma que no se aprecia.
- El pico C representa en estos electrodos a una reacción completamente irreversible, de forma que no se produzca la reducción del  $\text{CoOOH}$  del mismo modo que el pico H en los electrodos  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$ .

La primera de las opciones es poco probable ya que el pico H en general se halla tan lejos que difícilmente podría considerarse un corrimiento tan fuerte.

La exploración de las curvas en la región catódica debajo del pico C en busca de algún indicio del pico G resulto infructuosa y dado que siempre que este pico aparece lo hace en una posición cercana a él o ligeramente corrida hacia la izquierda<sup>[71]</sup> <sup>[119]</sup> descarta la segunda opción por lo cual todo lleva a asumir que en los electrodos preparados vía DTS el pico C es completamente irreversible donde no se produce la reducción de la especie CoOOH formada en el barrido anódico a especies de cobalto divalente, es decir con cada ciclo en lo que respecta a este par redox se produce un acumulamiento de oxihidróxido de cobalto.

Del mismo modo la no presencia del pico C en el electrodo de espinela de cobalto preparada vía EDC puede deberse a una de las tres razones mencionadas líneas arriba:

- El pico se halla acoplado al pico D formando un solo pico.
- El pico es tan pequeño y el pico D es tan grande que este de alguna manera lo apantalla de forma que no se aprecia.
- El pico G representa en estos electrodos a una reacción completamente irreversible, de forma que no se produzca la reducción del CoOOH del mismo modo que el pico H en los electrodos  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$ .

La segunda opción es poco probable ya que el pico debería ser muy muy pequeño para no poder distinguirlo en la zona por debajo del pico D que resulta ser muy plana, además, el pico D no es lo suficientemente grande como para considerarse que podría apantallarlo. El pico D al cual podría considerarse acoplado se halla tan lejos que no parece plausible considerarlo, por lo cual en estos electrodo, es el pico G el que posee una carácter completamente irreversible donde no se oxida la espinela formada a partir de las especies de CoOOH durante el barrido catódico o dicho en otros términos, en este par redox se produce la acumulación de una mayor cantidad de espinela con cada ciclado, hecho que lleva a sugerir que la no presencia del pico C esta ligada a algún tipo de impedimento de origen geométrico o electrónicos que evita el contacto entre las especies  $\text{OH}^-$  y los átomos de  $\text{Co}^{\text{II}}$  de la espinela. A la luz de los resultados de las secciones siguiente se vera cual de las dos contribuciones es la responsable de este comportamiento.

### a. Identificación e Irreversibilidad de los picos

En los electrodos  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  el supuesto par C/G se haya a un potencial formal de 129 y 119 mv para tres y doce horas de calcinación respectivamente, en promedio 116 mv menos positivo que el par C/G del electrodo  $\text{Co/Co}_3\text{O}_4$  de la sección 5.3 que reporto un valor de 241 mv y a 137 mv del potencial redox termodinámico del par  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO(OH)}$   $E^\circ = 261 \text{ mV}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$  ambas son una distancia considerable que siembra dudas a la hora de asignar estos picos mas si se tiene en cuenta que se halla a 177 mv más positivo que el otro par con el cual se le puede identificar, el par B/H, cuyo valor fue de -52 mv, sin embargo, el tamaño de los picos anódicos y el hecho que estos terminen a potenciales mayores a los 300 mv abarcando toda la zona del potencial redox termodinámico permite identificar razonablemente estos picos con par redox C/G.

En el caso de la espinela preparada vía DTS, como se mencionó anteriormente solo se presenta el equivalente al pico C y este se halla a los 252 mv apenas 18 mv antes del respectivo pico C del electrodo  $\text{Co/Co}_3\text{O}_4$  de la sección 5.3 que reportó un valor de 270 mv y a 63 mv por encima del potencial redox termodinámico del par  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO(OH)}$ , por lo cual la identificación con este pico se hace inequívoca. Con el ingreso del cobre se produce un corrimiento hacia menores potenciales alrededor de 20 mv para  $X = 0.2, 0.5$  y en promedio 45 mV para  $X = 0.8, 1.0$  y 1.5, ubicándose en general entre los 205 y 232 mv vs  $\text{Ag/AgCl}$  (Tabla 45) alcanzando el máximo corrimiento para el dopaje  $x=0.8$ .

La espinela de cobalto preparada vía EDC como ya se menciona antes, solo presenta el pico G centrado alrededor de los 24 mv, pero esta tan alejado de los potenciales de pico de los otros electrodos que también presentan este pico (Tabla 48) que resulta poco probable que se trate del mismo pico y dada su ubicación en el voltagrama justo después del pico E, es mas probable que sea el resultado del acoplamiento con el pico F.

## b. Forma y altura

Como se acaba de mencionar el pico C en los electrodos  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  es enorme, la sola comparación de ellos en el Gráfico 52 y los datos de la Tabla 49 muestran que al aumentar el tiempo de calcinación el pico se empequeñece fuertemente tanto en área como en longitud de forma que se torna mas simétrico pero manteniendo el mismo potencial de inicio, es decir no sufre corrimiento.

Tabla 49: Parámetros de los picos C y G de los electrodos los electrodos  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$

Parámetro	[Co-Ru]-3 horas	[Co-Ru]-12 horas
Potencial formal (mv)	129	119
Límite inferior (mv)	-127	-130
Límite superior (mv)	430	358
Longitud del pico (mv)	557	488
Distancia entre picos (mv)	23	65
$J_{CP}/J_{AP}$	0.40	0.43

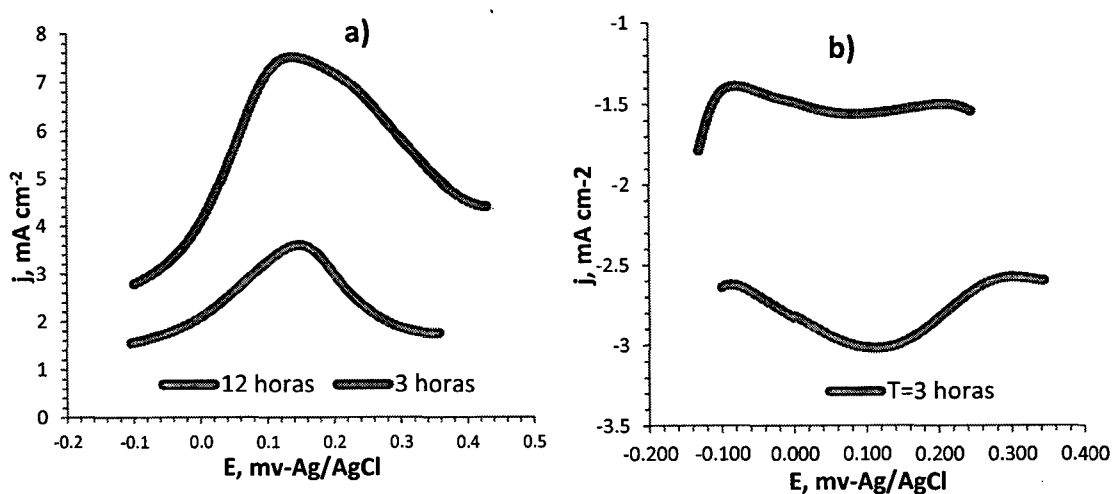
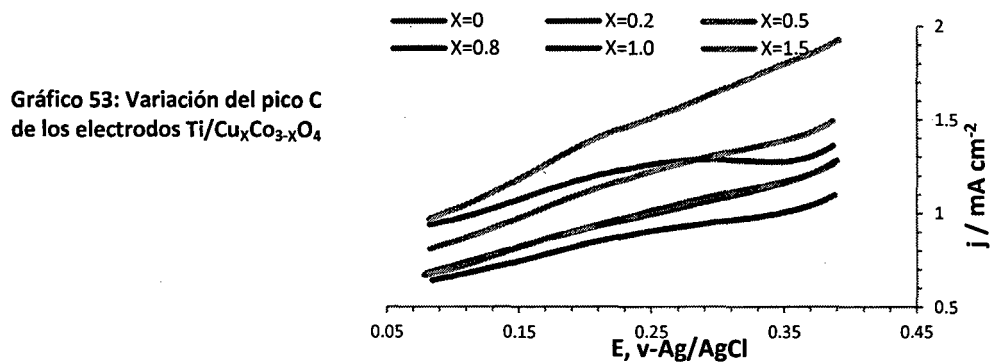


Gráfico 52: Variación de los picos C y G de los electrodos  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$  a) Pico C, b) Pico G

Un efecto similar sufre el pico G pero con un marcado corrimiento del potencial de su pico el cual pasa de 117 a 86 mv llevando la distancia entre los picos de 20 a 65 mv, es decir de un valor anormalmente bajo a uno cercano a la transferencia de un electrón acorde a las ecuaciones 106, 107 y 110. En

cuanto a la reversibilidad, los datos de la Tabla 49 revelan que ambos electrodos son irreversibles a diferencia del electrodo  $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$  cuyo par era cuasi-reversible, pues poseen valores del cociente de las densidades de los picos tan lejos de la unidad que la cantidad de  $\text{CoOOH}$  producido durante el pico C es mas del doble que el consumido durante el pico G.

El pico C en los electrodos de  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  al igual que el anteriormente estudiado pico B posee la forma de una loma ancha bastante mas aplanada sin un máximo definido tal como se aprecia en el Gráfico 53, y en general es más larga que el pico B. Para  $x=0, 0.2$  y  $0.5$  esta se halla ligeramente inclinada hacia la derecha (potenciales mas positivos), simétrica para  $X = 0.8$  y  $1.0$  y ligeramente inclinada hacia la izquierda para  $X = 1.5$ .



Considerando el área de los picos cuya tendencia se muestra en el Gráfico 54 resalta el hecho que en el caso de la espinela pura el área del pico C es prácticamente la misma que el de su pico B, incluso la tendencia que sigue con el ingreso del cobre es similar, una disminución del área de los picos con el aumento del contenido del cobre hasta alcanzar un máximo en  $x = 0.8$  con la practica desaparición del pico para luego volver a aumentar ligeramente en los electrodos saturados y sobresaturado, la gran diferencia la constituye el electrodo de dopaje  $x=0.2$  cuya área es cerca de la mitad que la que debería tener para ajustarse a la misma tendencia.



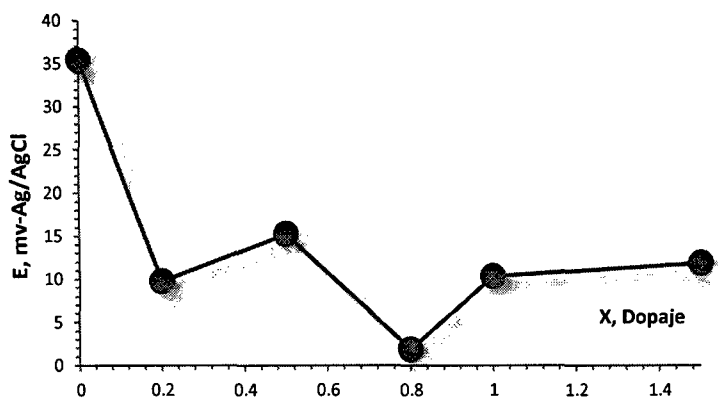


Gráfico 54: Variación del área del pico C de los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

Para evaluar el estiramiento del pico C primero analizaremos la tendencia del potencial de inicio registrada en el Gráfico 55, construido a partir de los de la Tabla 38 de la sección 6.3.4.1. En ella se observa que la aparición de este pico se retrasa ligeramente a medida para bajos contenidos de cobre para luego dar un enorme salto desplazándose a potenciales más positivos en el dopaje  $x = 0.8$  en donde su aparición se retrasa hasta en 58 mv. El pico de la espinela saturada rompiendo la tendencia prácticamente retoma el mismo potencial de inicio de la espinela pura para luego la espinela sobresaturada mostrar una vez más un ligero corrimiento hacia potenciales más positivos similar al de la espinela semisaturada ( $x=0.5$ ).

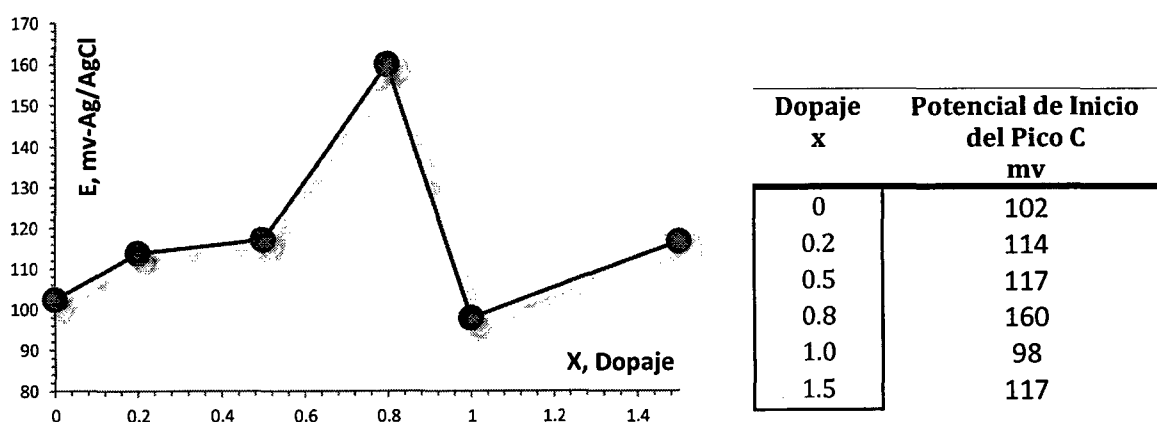
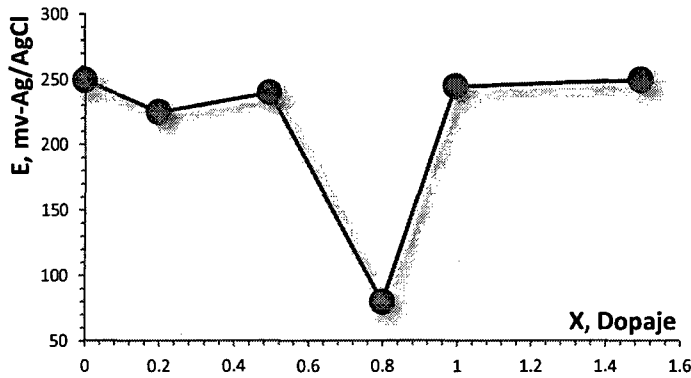


Gráfico 55: Potencial de inicio del Pico C para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

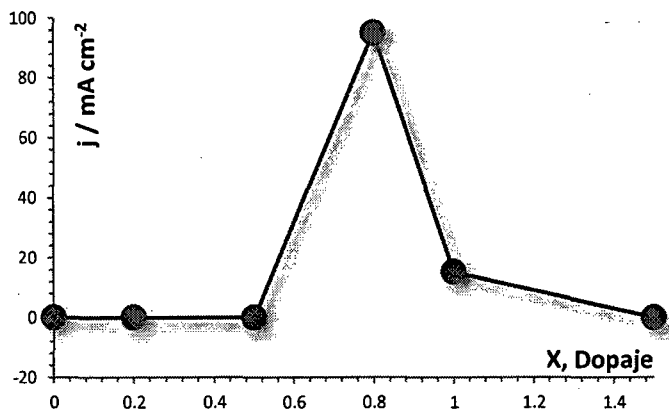
Cuando consideramos la longitud del pico y la distancia al pico D a partir de los datos registrados en la Tabla 37 y Tabla 38 y mostrados en los Gráfico 56 y Gráfico 57, se aprecia que la longitud es en promedio cerca de 27 mv mayor al del pico B. Dentro del grupo el pico se reduce ligeramente para  $x = 0.2$ , alrededor de 25 mv y en gran magnitud para  $x = 0.8$  con un enorme descenso de 170 mv, es decir el pico se reduce a cerca de un tercio de su tamaño

original produciendo una región no-faradaica de 95 mv antes de iniciarse el pico D. Para el resto de dopajes la longitud en promedio se mantiene constante y no presentan regiones no-faradaicas antes del pico D.



Dopaje x	Longitud del pico C mv	% variación
0.0	250	-
0.2	225	9
0.5	240	4
0.8	80	68
1.0	245	2
1.5	250	0

Gráfico 56: Longitud del Pico C para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$



Dopaje x	Distancia entre el pico C y pico D mv
0.0	0
0.2	0
0.5	0
0.8	95
1.0	15
1.5	0

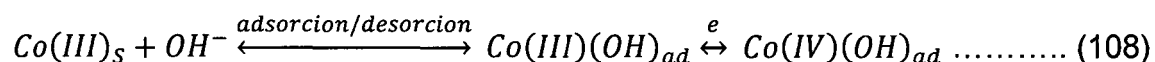
Gráfico 57: Distancia en mv al pico D para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

Los resultados muestran que para contenidos menores a la saturación el cobre retrasa la aparición del pico C y lo aplana pero manteniendo la misma longitud sin generar una zona capacitiva entre el y el pico D, excepto para  $x = 0.8$  donde el pico no solo se aplana sino que se encoge hasta casi desaparecer produciendo una amplia región capacitiva. A diferencia del pico B el electrodo con mayor efecto después del  $x = 0.8$  no es el semisaturado sino el de dopaje  $X=0.2$ . Los electrodos saturado y sobresaturado al igual que como ocurrió con el pico C exhiben un comportamiento totalmente distinto a la tendencia de sus predecesores, de hecho el electrodo saturado de cobre posee casi la misma longitud de pico y distancia al pico D que la espinela pura diferenciándose solo en el área de su pico el cual es similar una vez más al dopaje  $X = 0.2$ .

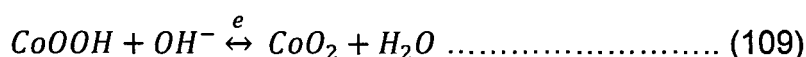
### 6.3.5.1.3. Pico D/E

El pico E suele ser siempre el de mayor tamaño en los voltogramas de la espinela de cobalto mientras que el pico D está ubicado invariablemente justo antes que la corriente se eleve debido a la evolución de oxígeno, es así que se puede identificar este par redox en los electrodos preparados vía DTS y en la espinela de cobalto preparada vía EDC.

Ambos picos están atribuidos al par redox Co(III)/Co(IV), representado esquemáticamente como:



Y como se menciona en la sección 5.3.6 generalmente está atribuido a la reacción:



La Tabla 50 resume la ubicación de este par y se observa se halla presente en ocho de los diez electrodos preparados, solamente en los electrodos de óxido mixto de espinela y óxido de rutenio se halla el pico E en solitario.

Tabla 50: Resumen de la ubicación de los picos D y E en los VC

Electrodo	Técnica	Pico (mv)	
		D	E
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	VC	549	473
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	DTS	581	455
Cu <sub>0.2</sub> Co <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub>	DTS	558	479
Cu <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	566	475
Cu <sub>0.8</sub> Co <sub>2.2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	544	487
Cu <sub>1.0</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	562	479
Cu <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	591	456
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	EDC	352	290
[Co-Ru] – 3 h	EDC		368
[Co-Ru] – 12 h	EDC		380

### a. Identificación e Irreversibilidad de los picos

En la espinela de cobalto preparados vía DTS este supuesto par D/E se halla a un potencial formal de 518 mv valor cercano al valor teórico reportado para el par  $CoOOH/CoO_2$  de  $E^\circ = 601$  mv vs Ag/AgCl<sup>[103]</sup> y prácticamente el mismo que el par C/G del electrodo  $Co/Co_3O_4$  de la sección 5.3 que reporto un valor de 511 mv con lo cual se confirma la identidad del pico. Sin embargo aunque el potencial formal resulte idéntico el comportamiento individual de los picos es opuesto, ya que el pico D aparece 32 mv después mientras que el pico E aparece 18 mv antes, de donde se concluye que el cambio de técnica retrasa la formación del dióxido de cobalto pero adelanta su reducción.

Cuando el cobre ingresa a la espinela de cobalto el potencial formal prácticamente no varía pero sí las posiciones individuales de sus picos. El pico D según se muestra en la Tabla 37 de la sección 6.3.4.1 se ubica entre los 544 y 591 mv alcanzando el máximo corrimiento para el dopaje  $X = 0.8$ , donde el pico se adelanta y aparece 37 mv antes mientras que el mínimo corrimiento se da para la espinela sobresaturada quien es el único electrodo en el cual el pico retrasa su aparición alcanzando los 10mv. Por su lado el pico E se ubica entre los 456 y 487 mv, donde el máximo y mínimo corrimiento se dan para los mismos dopajes siendo de 32 y 1 mv respectivamente.

En el caso de la espinela preparada vía EDC la identificación de su respectivo par redox con el par D/E del electrodo  $Co/Co_3O_4$  y del par redox termodinámico no resulta tan sencillo ya que los valores de sus potenciales mostrados en la Tabla 50 son drásticamente muy inferiores, cerca de un 30% menos que ambos valores. El pico D de este electrodo, 352 mv, es tan bajo que podría pensarse en identificarlo con el pico C del electrodo  $Co/Co_3O_4$ , 270 mv, pues se halla a apenas a 82 mv, pero su ubicación justo antes de la evolución de  $O_2$ , la cercanía a su respectivo pico de reducción el cual por su forma tan característica se identifica inevitablemente con el pico E del electrodo  $Co/Co_3O_4$  al cual lo separa 62 mv que coincide exactamente con el valor para la transferencia de un electrón y el hecho que sus tres picos (D, E y G) estén desplazados en promedio en la misma cantidad respecto a los picos del

electrodo  $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$  como se observa en la Tabla 51, hace que podamos identificar a este pico y junto a el a todo el par redox con el D/E.

Tabla 51: Comparación del potencial de los picos de los electrodos  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -EDC y  $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$

Pico	Electrodo		Diferencia
	$\text{Co}_3\text{O}_4$ vía EDC	$\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$	
D	352	549	197
E	290	473	183
G	24	212	188

La identificación del pico E en los electrodos de  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{RuO}_2$  resulta inconfundible dado su forma y ubicación aun a pesar que sus potenciales se hallan bastante por debajo del valor registrado en el electrodo  $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$  en promedio cerca de 100 mv. Esencialmente los picos se hallan en la misma posición pero el mayor tiempo de calcinación produce un ligero desplazamiento hacia mayores potenciales pasando el pico de 368 a 380 mv.

Finalmente el análisis de la irreversibilidad del par redox tanto para la espinela de cobalto preparada vía EDC como para los electrodos  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  a partir de los datos resumidos en la Tabla 52 muestra que el valor del cociente de las densidades de corriente del pico catódico y anódico para todos los electrodos es prácticamente constante e igual en promedio a 1.5, de lo cual se infiere que el par redox para todo ellos puede ser considerado como un proceso cuasi-reversible, tal cual se ha reportado con anterioridad donde se señala que es un proceso limitado por la difusión<sup>[107]</sup>. Analizando la separación de los potenciales de picos, se distingue que el valor de la espinela por DTS es cerca del doble del valor teórico de 60 mV para la transferencia de un electrón en un proceso reversible, el cual se incrementa aun mas para  $X = 1.5$ , pero disminuyendo para el resto de dopajes estando alrededor de los 73 mv en promedio para  $X = 0.2, 0.5$  y  $1.0$ , este alejamiento del valor teórico ha sido atribuido al igual que el pico B/H a la mayor resistencia óhmica producida por la capa intermedia de  $\text{TiO}_2$ . El dopaje  $X = 0.8$  constituye una excepción ya que su valor al igual que el de la espinela vía EDC posee un valor prácticamente idéntico al teórico para un proceso de transferencia de un electrón.

Tabla 52: Potenciales y densidades de corriente de los picos III y IV para los electrodos  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

X	Pico D		Pico E		$\frac{j_{CP}}{j_{AP}}$	$E_{AP} - E_{CP}$ mV
	$E_{AP}$ mV	$j_{AP}$ $\text{mA.cm}^{-2}$	$E_{CP}$ mV	$j_{CP}$ $\text{mA.cm}^{-2}$		
$\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ vía DTS						
0	581	6.14	455	-4.55	1.3	126
0.2	558	4.61	479	-3.03	1.5	79
0.5	566	6.09	475	-4.03	1.5	91
0.8	544	4.66	487	-3.09	1.5	57
1.0	562	5.03	479	-3.45	1.5	83
1.5	591	7.68	456	-5.65	1.4	135
$\text{Co}_3\text{O}_4$ vía EDC						
	352	0.306	290	0.448	1.5	62

$E_{AP}$  = Potencial anódico del pico D,  $j_{AP}$  = Densidad de corriente anódica del pico D  
 $E_{CP}$  = Potencial catódico del pico D,  $j_{CP}$  = Densidad de corriente catódica del pico D

## b. Forma y altura

Para los electrodos de  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  el pico D es el más grande del barrido anódico y tiene la forma de una colina vertical cuyo descenso es interrumpido por la evolución del oxígeno sus alturas varían ampliamente de acuerdo al grado de dopaje tal cual se observa en el Gráfico 58, mientras que en el Gráfico 59 se cuantifican estos valores, en ella se observa que a excepción de la espinela sobresaturada la cual tiene un comportamiento totalmente distinto al resto de los demás electrodos pues su pico está por encima del de la espinela pura en aproximadamente  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  y al electrodo semisaturado donde básicamente la altura no cambia, el ingreso del cobre a la espinela disminuye apreciablemente las alturas de los picos llevándolos a un valor de  $3.66 \text{ mA.cm}^{-2}$  en promedio, más adelante en la sección 6.3.5.2 se relacionarán estas alturas con las capacitancias pseudocapacitativas.

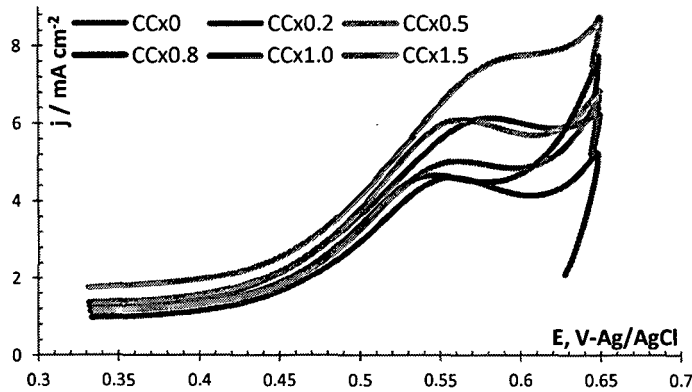


Gráfico 58: Variación de las alturas del pico D de los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

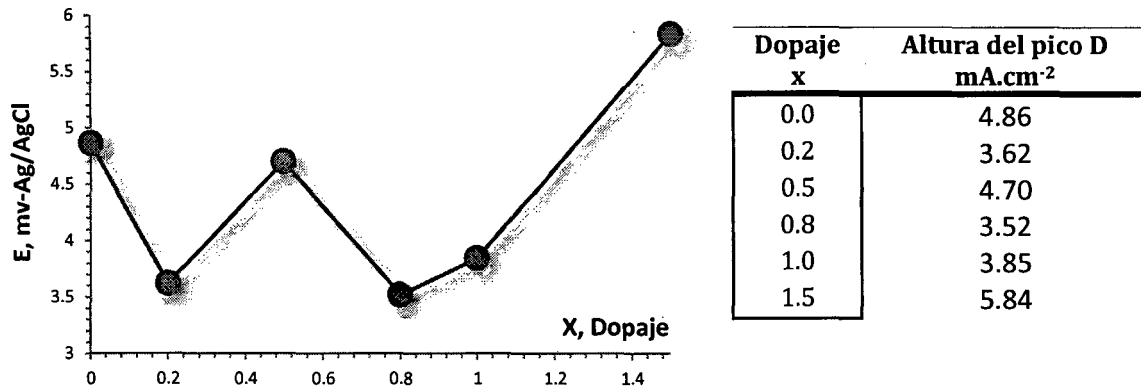


Gráfico 59: Altura del Pico D para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

Por otro lado, en promedio la longitud del pico D es ligeramente mayor al pico C y por ende el mayor de toda la zona anódica. En términos globales la longitud de todos los electrodos están muy cercanos uno del otro habiendo solo 30 mv de diferencia entre el mayor y el menor, es decir, no se repite lo ocurrido con el pico C donde el electrodo  $X = 0.8$  es desmedidamente menor al resto. En cuanto a su comportamiento respecto a la cantidad de cobre, el Gráfico 60 muestra que para contenidos mayores de  $x = 0.2$ , la longitud del pico disminuye progresivamente hasta alcanzar su máximo en la espinela saturada de cobre con alrededor de 30 mv de diferencia, con una mediana recuperación en el electrodo sobresaturado donde el pico se vuelve a expandir alcanzando los 16 mv de diferencia, poseyendo una vez más este electrodo un comportamiento distinto al resto.

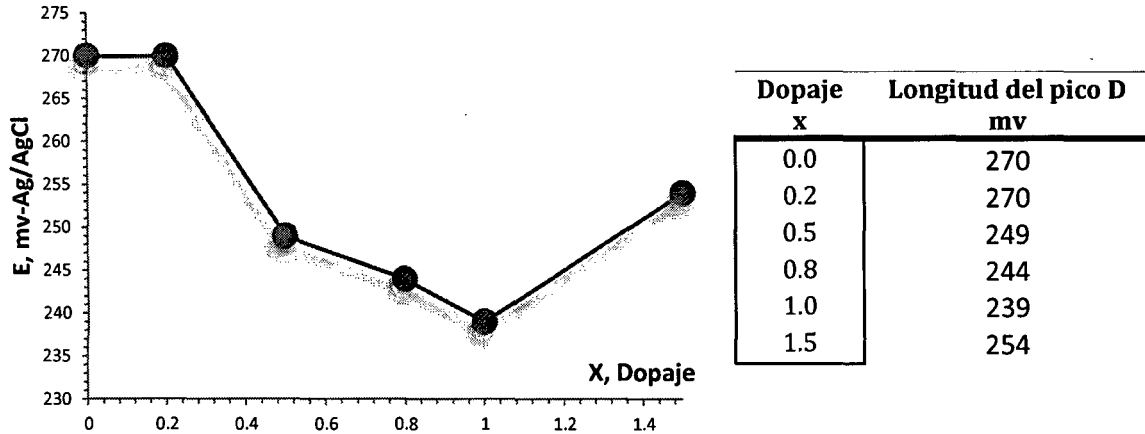


Gráfico 60: Variación de la longitud en el pico D los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

En relación al desplazamiento que sufre este pico con la inclusión de cobre el Gráfico 61 preparado a partir de la Tabla 38 de la sección 6.3.4.1 muestra un comportamiento variable. El potencial de inicio se adelanta ligeramente para  $X = 0.2$  y  $0.8$  con desplazamientos de alrededor de 15 mv, no varía en los electrodos semi y saturado y se retrasa también ligeramente en el electrodo sobresaturado con una elevación 17 mv, por lo que en términos generales se puede afirmar que en este pico no se produce un desplazamiento apreciable.

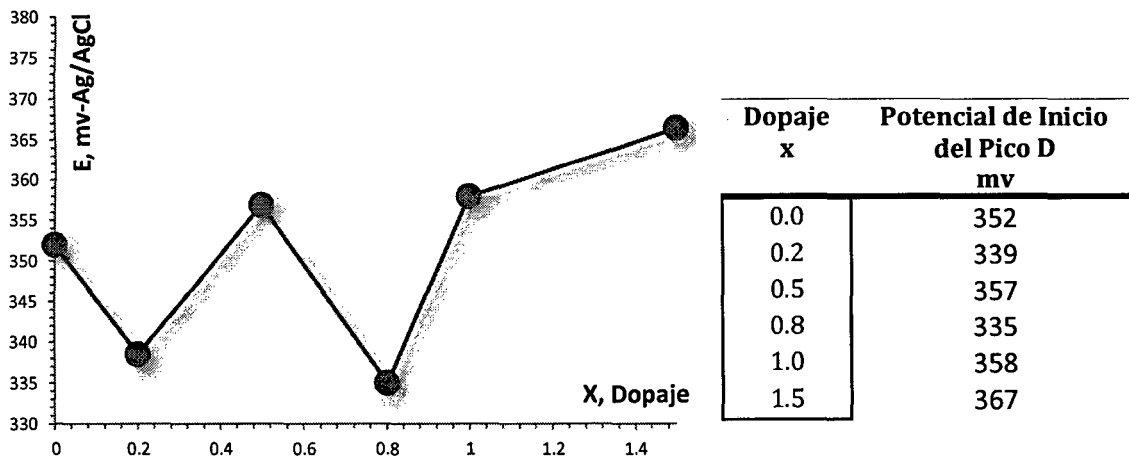


Gráfico 61: Potencial de inicio del Pico D para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

En resumen, el mayor efecto sobre el pico D se da para el dopaje de cobre con  $X = 0.8$  y  $1.0$ , sus picos respecto a la espinela sin cobre se empequeñece contrayéndose y encogiéndose de forma apreciable pero sin sufrir corrimiento.



En los electrodos de  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  el pico E cambia de forma al aumentar el tiempo de calcinación, tal como se muestra en el Gráfico 62: Variación del pico E en los electrodos de  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$ , pasando de una loma poco definida a un pico simétrico bastante definido con una menor densidad de corriente, comportamiento muy similar a lo registrado en el Gráfico 48 para el pico H. Por lo cual una vez más el mayor tiempo de calcinación produce una mejor definición de los picos lo cual ya hemos asociado a una mayor cristalinidad del electrodo.

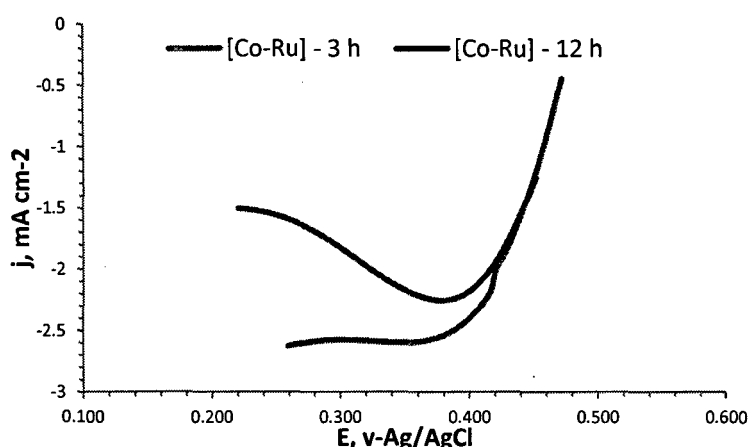


Gráfico 62: Variación del pico E en los electrodos de  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$

#### 6.3.5.1.4. Potencial de evolución de oxígeno

El potencial de inicio de la evolución de oxígeno se da justo hacia el final del pico D y los valores experimentales obtenidos en los nueve electrodos se resumen en la Tabla 53, en ella se aprecia que se obtienen menores potenciales cuando se preparan los electrodos vía electrodeposición catódica, específicamente, la espinela de cobalto disminuye en aproximadamente 200 mv su potencial de evolución cuando la técnica de preparación pasa de la descomposición térmica a la electrodeposición.

Por otro lado, los datos experimentales revelan que cuando los electrodos se electrodepositan, el solo ingreso del óxido de rutenio a la espinela produce una moderada disminución del potencial de inicio, 40 mv, pero que este puede triplicarse si se aumenta el tiempo del tratamiento térmico llevando el potencial de inicio hasta alrededor de los 350 mv tal cual se muestra en la Gráfico 63

Tabla 53: Resumen del potencial de evolución del O<sub>2</sub> hallados experimentalmente

Electrodo	Técnica de preparación	O <sub>2</sub> (mv)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	DTS	622
Cu <sub>0.2</sub> Co <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub>	DTS	608
Cu <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	606
Cu <sub>0.8</sub> Co <sub>2.2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	579
Cu <sub>1.0</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	597
Cu <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	621
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	EDC	470
[Co-Ru] – 3 horas	EDC	430
[Co-Ru] – 12 horas	EDC	~ 358

Este último valor es solo referencial ya que para el electrodo de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> con 12 horas de calcinación el punto de inicio de la evolución de oxígeno no es completamente claro, por lo cual consideramos que este se halla en algún punto entre el final del pico C y los 580 mv a cuyo potencial la densidad de corriente es lo suficientemente elevada como para considerar que la evolución de O<sub>2</sub> ya empezó. Sin embargo sin importar donde exactamente empiece la evolución en este electrodo, el potencial de inicio dada su magnitud será el menor de todos.

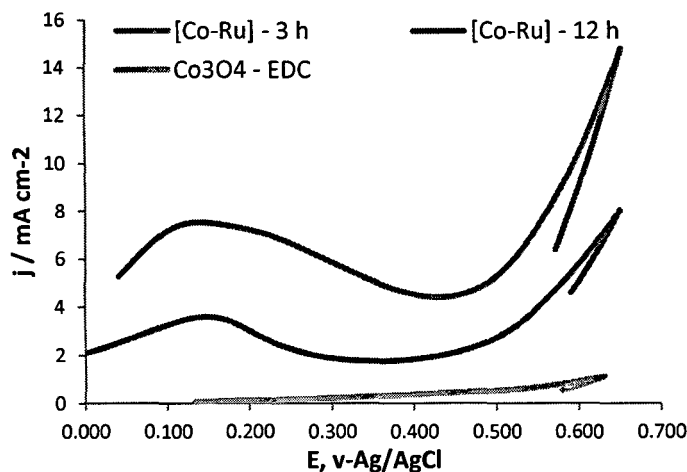


Gráfico 63: Variación del potencial de inicio de la evolución de O<sub>2</sub> en los electrodos depositados por electrodeposición

El Gráfico 64 muestra que en los electrodos  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  el potencial de inicio de la evolución de  $\text{O}_2$  sufre desplazamientos variados con el ingreso del cobre, cuantitativamente el Gráfico 65 muestra que partiendo del electrodo de espinela pura la inserción de cobre adelanta el potencial de inicio alcanzando su máximo un punto antes de la saturación; a partir de este punto las posteriores inserciones de cobre solo contribuyen a desmejorar el sistema. Específicamente, el dopaje  $x = 0.8$  produce una disminución del potencial de 43 mv, seguido de  $x = 1.0$  con 25 mv de reducción.

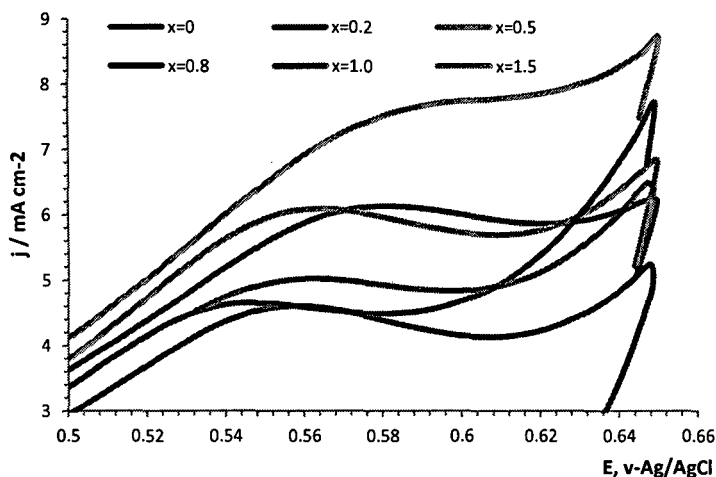
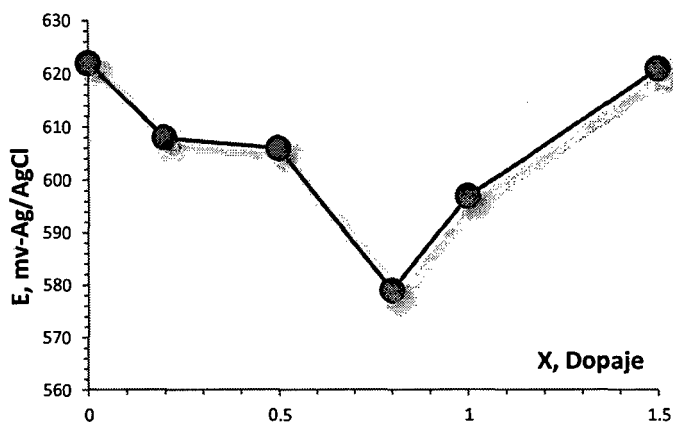


Gráfico 64: Variación del potencial de inicio de la evolución de  $\text{O}_2$  en los electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$



Dopaje x	Potencial inicio $\text{O}_2$ mv
0.0	622
0.2	608
0.5	606
0.8	579
1.0	597
1.5	621

Gráfico 65: Potenciales de inicio de la evolución de  $\text{O}_2$  para los electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

Para los otros dos dopajes menores  $X= 0.2$  y  $0.5$  el potencial es similar, en promedio 607 mv; finalmente otra vez el electrodo sobresaturado de cobre rompe la tendencia y posee un valor distintos al resto mostrando esta vez una nula variación del potencial.

### 6.3.5.2 Cargas voltamétricas

Las cargas voltamétricas anódicas y catódicas halladas para todos los electrodos que contienen a la espinela de cobalto y resumidas en las Tabla 54, muestran una gran concordancia entre sus valores, esto indica que toda la carga gastada en el proceso anódico es recuperada en el proceso catódico, por lo cual experimentalmente se ha comprobado y corroborado la naturaleza altamente reversible de las transiciones redox global en la espinela.

Tabla 54: Resumen de las cargas anódicas y catódicas halladas experimentalmente

Electrodo	Técnica	Carga (C.cm <sup>-2</sup> )		
		Anódica	Catódica	Total
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	DTS	1604	-1620	3224
Cu <sub>0.2</sub> Co <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub>	DTS	1137	-1185	2322
Cu <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	1502	-1571	3073
Cu <sub>0.8</sub> Co <sub>2.2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	1226	-1247	2473
Cu <sub>1.0</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	1253	-1285	2538
Cu <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	1752	-1891	3643
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	EDC	2.886	-2.867	575.385
[Co-Ru] – 3 h	EDC	4.480	-4.481	8.951
[Co-Ru] – 12 h	EDC	5.586	-5.599	11.186

Se considera que  $q_T^*$  es proporcional a la concentración superficial de sitios electroquímicamente activos en la superficie que actúan sobre el metal y por lo tanto proporcional al área del electrodo en la que se está produciendo la transferencia efectiva de carga o área superficial electroquímicamente activa <sup>[20]</sup> <sup>[11]</sup>, cuya magnitud es consecuencia de diferentes factores que incluyen la movilidad del ion electrolito soporte, la tasa de barrido de potencial, así como el método de preparación, etc. <sup>[114]</sup>.

El Gráfico 66 muestra la tendencia gráfica de la Tabla 39 para los electrodos Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, en la cual los resultados indican que la carga voltamétrica aumenta en el electrodo sobresaturado disminuye ligeramente para el dopaje X=0.5 y disminuye moderadamente para los demás dopajes.

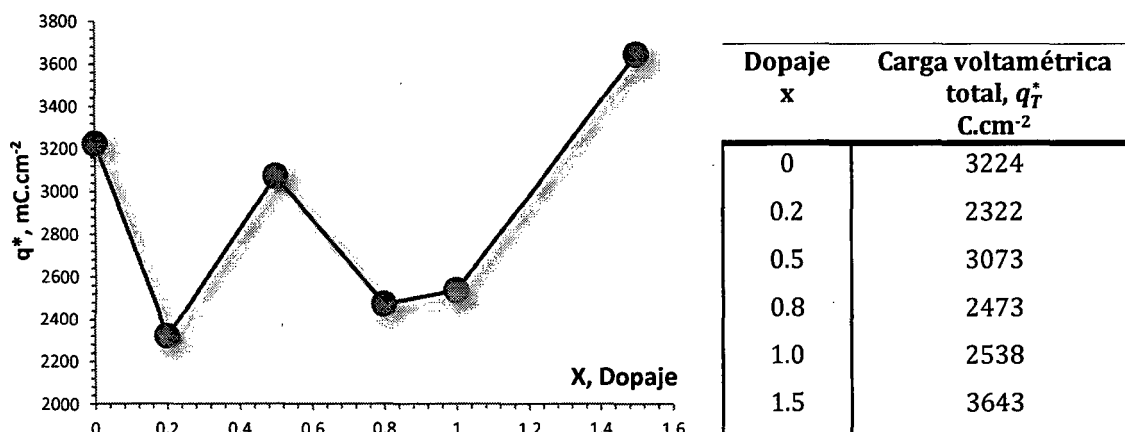


Gráfico 66: Carga Voltamétrica Total de los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

En referencia a los valores de  $q_T^*$ , estos no pueden ser comparados con los de otros óxidos reportados en la literatura, es decir,  $q_T^*$  no tiene validez general ya que como la naturaleza de los sitios superficiales redox pueden ser diferentes en distintos electrodos la comparación carecería de sentido <sup>[10]</sup>.

En el caso de una familia de óxidos, como es el caso de los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ , la comparación tiene solo una significancia cualitativa más no cuantitativa, es así que en términos generales los resultados indican que el ingreso del cobre a la espinela de cobalto para dopajes menores a la saturación disminuye la concentración superficial de sitios activos excepto para la espinela semisaturada.

El enorme incremento  $q_T^*$  en la sobresaturación puede atribuirse a la segregación de fase espinela/óxido cúprico que sufre el electrodo como ha sido reportado por múltiples trabajos <sup>[107]</sup> anteriormente. El caso de  $X = 0.5$  cuyo valor es prácticamente el mismo que el de la espinela pura es más complejo, ya que el valor de  $q_T^*$  es afectado tanto por la electroactividad específica de los sitios activos, los cuales dependen de la composición química del óxido, como de cambios morfológicos de la superficie <sup>[115]</sup>. Para separar ambas contribuciones compararemos las tendencias de  $q_T^*$  con las del factor de rugosidad (que depende directamente de la naturaleza superficial), con la pendiente de Tafel y potencial de banda plana (dependientes de la naturaleza química) en la sección 6.4.5.1. En cuanto al ingreso del rutenio a la espinela preparada vía EDC el Gráfico 67 muestra un fuerte aumento de su área voltamétrica, que en magnitud es mucho más fuerte que el descenso provocado por el cobre, hasta llegar a duplicarse y más. Por otro lado, la

comparación de los valores del área de la espinela preparada por las dos diferentes técnicas pero considerando lo dicho anteriormente sobre las comparaciones, indica que el método de EDC produce electrodos con mayor área voltamétrica que el de DTS. En términos de sitios activos, se puede resumir anterior diciendo que tanto el ingreso de rutenio, las horas de calcinación post electrodeposición, como la técnica de EDC producen electrodos con una mayor concentración de sitios superficiales.

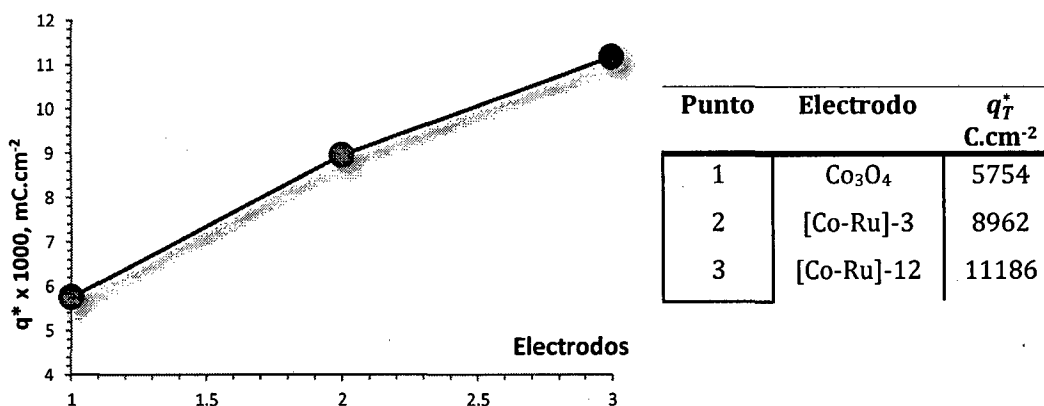


Gráfico 67: Carga Voltamétrica Total de los electrodos Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - RuO<sub>2</sub>

La carga voltamétrica total incluye tanto las contribuciones faradaicas como las no faradaicas que cargan la superficie de la espinela, por lo cual  $q_T^*$  no refleja el porcentaje de sus contribuciones a la carga total, con el fin de dilucidar este hecho vamos a separar ambas contribuciones pero solo en el caso de la corriente anódica que es donde se producen los procesos de oxidación en el que estamos interesados.

Se calculo las áreas normalizadas de cada uno de los picos anódicos entre los límites respectivos señalados para cada electrodo en sus respectivas secciones siendo la carga anódica farádica la suma del área de cada uno de ellas excepto para los electrodos Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> donde dado que existe un solo pico este automáticamente la carga anódica farádica total. La carga anódica no-faradaica,  $q_{Anf}$ , estará dada por la diferencia de la carga anódica total,  $q_{AT}^*$ , y la carga anódica faradaica  $q_{Af}$ . En la Tabla 55 se listan los resultados obtenidos para cada electrodo excepto el de la espinela preparada vía EDC cuyo valor es tan pequeño que no se considero.

Tabla 55: Carga voltamétrica anódica faradaica y no-faradaica de los electrodos

Electrodo	Técnica de prep.	Carga Anódica C.cm <sup>-2</sup>	Carga Farádica q <sub>Af</sub>		Carga No Faradaica q <sub>Anf</sub>	
			C.cm <sup>-2</sup>	% q <sub>Af</sub>	C.cm <sup>-2</sup>	% q <sub>Af</sub>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	DTS	1604	677	42	927	58
Cu <sub>0.2</sub> Co <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub>	DTS	1137	464	41	673	59
Cu <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	1503	582	39	921	61
Cu <sub>0.8</sub> Co <sub>2.2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	1226	385	31	841	69
Cu <sub>1.0</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	1253	454	36	799	64
Cu <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	1752	722	41	1030	59
[Co-Ru]-3h	EDC	4480	1055	24	3426	76
[Co-Ru]-12h	EDC	5587	949	17	4638	83

La tabla muestra que es la carga no-faradaica es la que contribuye en mayor medida a la carga total con un aporte que va desde el de 58% para el menor aporte en la espinela preparada vía DTS hasta un 83% para el sistema de cobalto y rutenio con 12 horas de calcinación, mientras que la carga faradaica contribuye máximo con un 42%. Por lo que se puede afirmar que previo a la evolución de oxígeno el sistema es esencialmente no-faradaico y este aspecto se acentúa aun mas con el ingreso de los dopantes de cobre o rutenio, especialmente este ultimo, razón por la cual la espinela ha sido considerado como un prometedor material para supercapacitadores <sup>[116]</sup>.

Respecto a la carga faradaica los datos calculados muestran que dada la forma de los voltagramas en los electrodos los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> es el pico D el que aporta la mayor cantidad de carga mientras que en los electrodos Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> es el pico C. Sin embargo, la correcta comparación de las cargas en cada pico debe hacerse en base a sus capacitancias pseudocapacitativas, por lo cual estas se calcularon para cada uno de los electrodos.

La capacitancia pseudocapacitativa tiene por tanto un origen faradaico e involucra el paso de carga a través de la doble capa, es decir implica cambios químicos de estado en las especies reactantes como resultado de la transferencia del electrón y a diferencia de la capacitancia de la doble capa que

se determinará en la sección 6.4.5 esta no se basa en la sola acumulación de carga electrostática en la interface de la doble capa. Su magnitud es proporcional a la extensión de la conversión de una especie oxidada a una especie reducida en un óxido por la cantidad de sitios activos presentes.

La capacitancia pseudocapacitativa promedio está dada por la expresión:

$$\bar{C}_{Af} (F) = \frac{\Delta q (C)}{\Delta E (V)} \dots\dots\dots (110)$$

Donde  $\Delta q$  es la carga del pico y  $\Delta E$  es la longitud del potencial. En la Tabla 56 se muestran los valores obtenidos experimentalmente para cada electrodo.

Tabla 56: Carga y Capacitancia anódica y faradaica de los picos del VCL para la serie Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>

Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>	Método de preparación	Pico B		Pico C		Pico D	
		q <sub>Af</sub> C.cm <sup>-2</sup>	C <sub>Af</sub> mF.cm <sup>-2</sup>	q <sub>Af</sub> C.cm <sup>-2</sup>	C <sub>Af</sub> mF.cm <sup>-2</sup>	q <sub>Af</sub> C.cm <sup>-2</sup>	C <sub>Af</sub> mF.cm <sup>-2</sup>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	DTS	20.92	95.35	22.99	91.94	633	2344.91
Cu <sub>0.2</sub> Co <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub>	DTS	9.88	49.67	9.33	41.46	445	1654.70
Cu <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	7.71	42.79	14.07	58.62	560	2249.31
Cu <sub>0.8</sub> Co <sub>2.2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	6.44	39.02	5.07	63.38	374	1531.06
Cu <sub>1.0</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	7.98	40.93	10.54	43.03	436	1823.66
Cu <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	8.60	52.18	14.27	57.09	699	2751.08
[Co-Ru]-3h	EDC	-	-	1055	1893	-	-
[Co-Ru]-12h	EDC	-	-	949	1945	-	-

q<sub>Af</sub>: carga voltamétrica faradaica

C<sub>Af</sub>: Capacitancia Faradaica

En los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> el comportamiento del pico B se muestra en el Gráfico 68 señala que el ingreso del cobre provoca una fuerte disminución de la capacitancia, hecho que se refleja en el voltagrama con una notoria disminución de la definición del pico. Ordenando los electrodo en orden descendente a su capacidad se tiene: x = 0 >> 0.2 > 1.5 = 1.0 > 0.5 > 0.8 y haciendo uso de las discusiones de la forma, posición y la reversibilidad del pico de las secciones anteriores podemos describir el efecto que tiene cada dopaje de cobre en el pico B de la espinela.



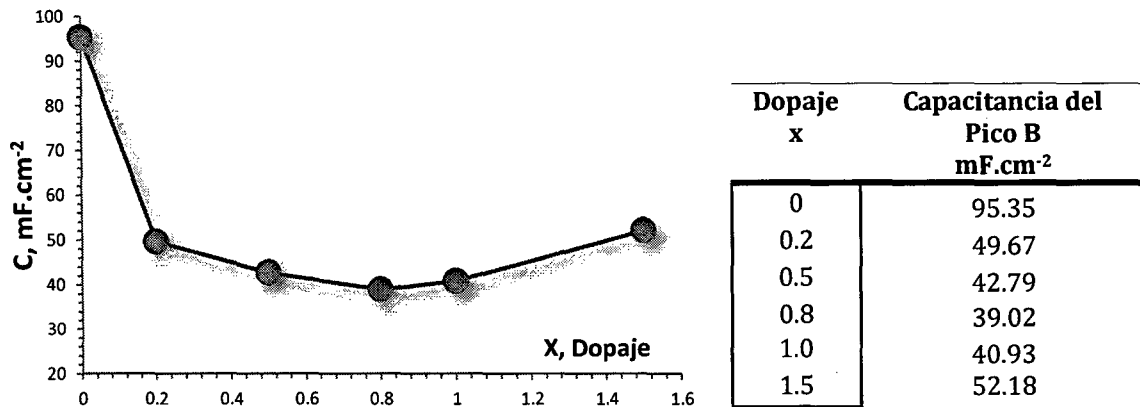


Gráfico 68: Capacitancias del pico B para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

El ingreso de cobre en la espinela provoca una fuerte disminución en el área de los picos y por ende en la cantidad de sitios activos en la producción de especies trivalentes de cobalto a partir de especies distintas de la espinela como el hidróxido cobaltoso o el monóxido de cobalto provocando el descenso progresivo de los sitios activos del pico B alcanzando un máximo para  $X = 0.8$  aunque en general todos los dopajes poseen valores muy cercanos entre si pero respecto a la espinela pura el descenso es mas de la mitad de su valor, pero siempre manteniendo el mismo potencial de inicio, todo ello sin alterar el carácter reversible de la reacción excepto para  $x = 0.5$  el cual desciende solo ligeramente. A partir de ahí, el ingreso de mayor cantidad cobre provoca que las reacciones adquieran un carácter menos reversible, expresado en un aumento de la distancia entre los picos de oxidación y reducción pero manteniendo constante el cociente de sus densidades de corriente, esto conlleva a una ligera recuperación para  $x = 1.0$  y  $x = 1.5$  en la producción de cobalto (III) ligeramente superior al del dopaje  $X = 0.2$ , en el voltograma el efecto se traduce en picos de igual área pero ligeramente mayores al de  $x = 0.5$ , aunque distribuidos de forma diferente, el electrodo saturado se contrae casi tanto como  $x = 0.2$  pero con una área menor mientras que  $x = 1.5$  se ensancha tanto como  $x = 0.8$  pero con mayor área y adelantando ligeramente su potencial de inicio en 20 mv. En términos generales puede decirse que el ingreso de cobre reduce a la mitad la concentración de sitios activos del pico B y por ende provocando un menor producción de especies trivalentes de cobalto.

Para el pico C, el Gráfico 69 muestra que al igual que en el pico B el ingreso del cobre provoca una fuerte disminución de la capacitancia. Ordenando los electrodos en orden descendente a su capacidad se tiene:

$$x = 0 > 0.5 > 1.5 > 0.2 = 1.0 > 0.8.$$

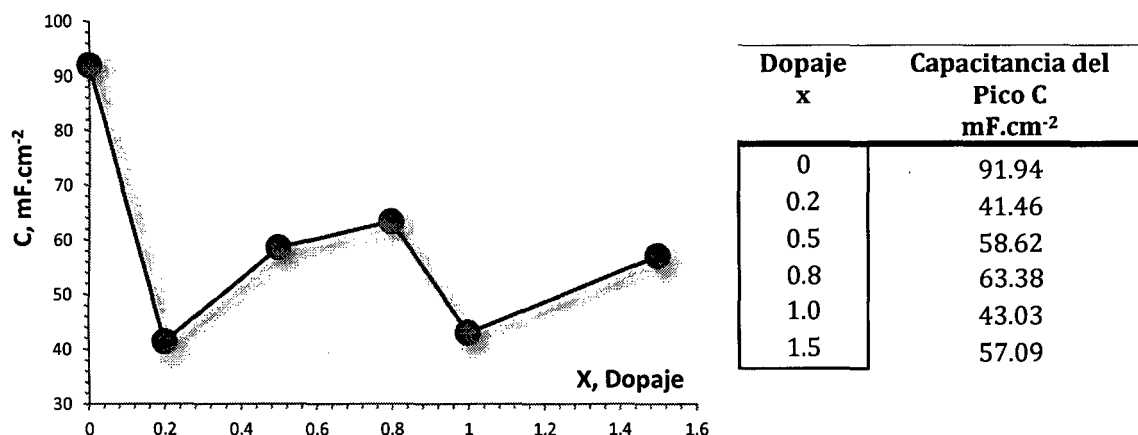
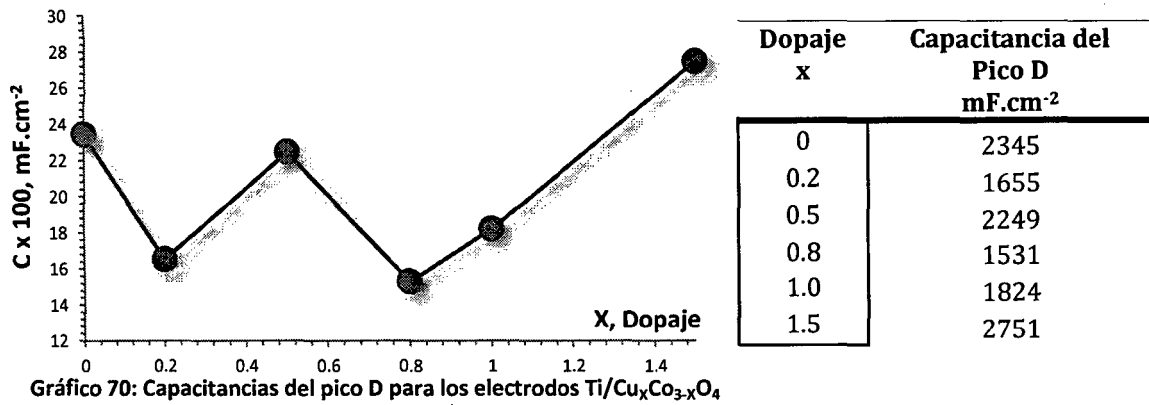


Gráfico 69: Capacitancias del pico C para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

La disminución de la cantidad de sitios activos en la producción de especies trivalentes de cobalto a partir de la propia espinela sigue casi la misma tendencia que la mostrada por el área del pico del Gráfico 54 en la sección 6.3.5.1 b. Un descenso para los dopajes  $x = 0.2$  y  $1.0$  con magnitudes similares y una ligera recuperación para  $x = 0.5$ , sin embargo la gran diferencia radica en el dopaje  $x = 0.8$ , la cual a diferencia de esta, muestra la mayor capacitancia y por ende la mayor cantidad de sitios activos después de la espinela pura. En otras palabras el ingreso de cobre a la espinela provoca un descenso general en la producción del  $CoOOH$  a partir de la espinela siendo la de dopaje  $X = 0.8$  la que muestra el menor descenso seguida muy de cerca por el electrodo semisaturado.

El Gráfico 70 evidencia que la tendencia en las capacitancias del pico D es idéntico al comportamiento de sus alturas mostrado en el Gráfico 59 de la sección 6.3.5.1 c, el gráfico muestra que el ingreso de cobre produce una fuerte disminución de los sitios activos para contenidos de cobre menores a la espinela saturada excepto para el electrodo semisaturado cuyo valor es prácticamente idéntico al de la espinela pura, por ellos se puede afirmar que los sitios activos para la producción de dióxido de cobalto no varía en este electrodo pero disminuye para los demás dopajes menores a la saturación.



Mientras que el electrodo semisaturado es el único que logra superar el valor original rompiendo completamente la tendencia previa, una vez más. En resumen el comportamiento general de los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  respecto a sus sitios activos se puede dividir en tres grupos: Los electrodos que presentan menor capacidad en sus tres picos son los de dopaje  $X = 0.2$  y  $1.0$ . Los electrodos que presentan una capacidad intermedia dependiendo del pico son los de dopaje  $X = 0.5$  y  $0.8$  mientras que el tercer grupo lo constituye la espinela sobresaturada quien presenta un comportamiento distinto al resto pues es el único que posee mayor cantidad de sitios activos en el pico D que la espinela de cobalto pura pero además también posee las reacciones con menor grado de reversibilidad de entre todos los electrodos del sistema

Finalmente respecto a los electrodos  $Ti/Co_3O_4-RuO_2$  los datos de sus capacitancias obtenidas muestran que el aumento del tiempo de calcinación post electrodeposición aumenta la concentración de los sitios activos para el único pico que presentan en el barrido anódico esto a pesar que el área del pico disminuye tal como se menciono anterior.

## 6.4 PARAMETROS DE LA DOBLE CAPA

*“La configuración de la doble capa en la interface electrodo/solución es el reflejo de las propiedades electrónicas y geométricas propios para cada electrodo que determinan su actividad electrocatalítica”.*

### 6.4.1 Alcance

A través de medidas voltamétricas se determinó los parámetros de la doble capa en medio básico bajo condiciones de agotamiento.

- Capacitancia
- Factor de rugosidad
- Potencial de banda plana
- Densidad de portadores de carga

### 6.4.2 Metodología

La determinación del factor de rugosidad, potencial de banda plana y la densidad de portadores de carga dependen directa y casi exclusivamente del valor de la capacitancia de la doble capa  $C_{dc}$ , tal como se indicó en la sección 4.2.5.1.

La determinación de  $C_{dc}$  debe estar referida a un punto de potencial determinado, sin embargo dado que una voltametría cíclica se realiza sobre un intervalo de potencial y no sobre un valor específico, se opta por elegir un intervalo de potencial (llamado en adelante sector) lo suficientemente pequeño como para poder considerar que el potencial del punto medio es el punto sobre el cual se determina  $C_{dc}$ . Se empieza por elegir tres sectores dentro del voltagrama donde no se produzcan reacciones de transferencia de carga del tipo pseudocapacitativo, luego sobre cada sector, el electrodo es ciclado voltaméricamente hasta alcanzar la estabilización a cinco velocidades de barrido diferente. En cada voltagrama se toma la densidad de corriente en el punto medio tanto superior como inferior y se considerarán a estos, las densidades de corriente del sector en el punto medio del potencial. Finalmente se representan las densidades de corriente en función de la velocidad de barrido, las pendientes de las dos rectas obtenidas en valor absoluto son los valores de la capacidad específica, la media aritmética de ambas se considera

como el valor de la capacidad específica en  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  para el punto de potencial sobre la cual se mide la capacidad.

### 6.4.3 Condiciones experimentales

Cada barrido voltamétrico se realiza en condiciones cuasi-estacionarias bajo las condiciones siguientes:

- Los vértices de potencial inicial y final se listan desde la Tabla 57 hasta la Tabla 60 siguientes de acuerdo a cada electrodo.
- El paso de potencial es el mismo en todos los casos e igual a 0.4 mv
- Las velocidades de barrido serán de 3, 5, 10, 15 y 20 mv/s.

Previo a cada voltametría cíclica, y a modo de pre-tratamiento se realizó un barrido de 60 ciclos a 100 mv/s dentro de los límites establecidos. Los datos experimentales se presentan bajo la forma de un voltagrama de densidad de corriente en  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  versus voltaje en mv en donde las densidades de corriente están referidas al área geométrica de  $2\text{ cm}^2$  del electrodo de trabajo.

Tabla 57: Límites de los tres sectores escogidos para la medición de la  $C_{dc}$  para la serie  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

Sector	$\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ (mV)					
	X = 0	X = 0.2	X = 0.5	X = 0.8	X = 1.0	X = 1.5
A	0 / 40	80 / 120	80 / 120	80 / 120	80 / 120	80 / 120
B	-120 / -160	0 / 40	0 / 40	0 / 40	0 / 40	0 / 40
C	-180 / -220	-120 / -160	-120 / -160	-120 / -160	-120 / -160	-120 / -160

Tabla 58: Límites de los tres sectores escogidos para la medición de la  $C_{dc}$  para el electrodo  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  preparado vía EDC

Sector	Potencial Inicial	Potencial final
	mv	mv
A	-170	-130
B	-420	-380
C	-520	-480

Tabla 59: Límites de los tres sectores escogidos para la medición de la  $C_{dc}$  para el electrodo Ti/RuO<sub>2</sub>

Sector	Potencial Inicial mv	Potencial final mv
A	280	320
B	230	270
C	180	220

Tabla 60: Límites de los tres sectores escogidos para la medición de la  $C_{dc}$  para los electrodos Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – RuO<sub>2</sub>

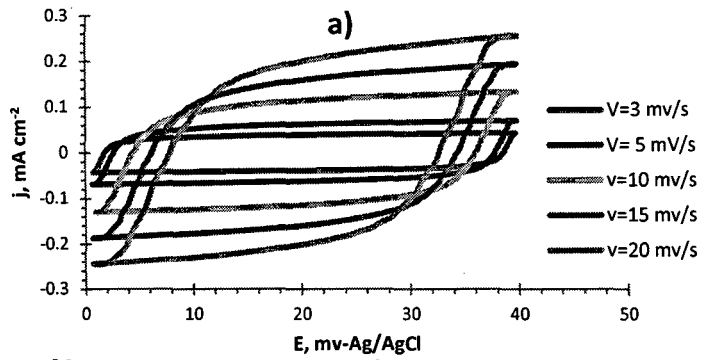
Sector	Potencial Inicial mv	Potencial final mv
A	-620	-580
B	-720	-680
C	-820	-780

#### 6.4.4 Resultados experimentales y tratamiento de datos

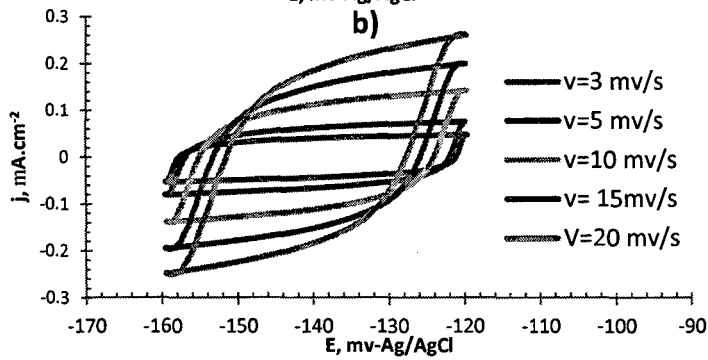
##### 6.4.4.1 ELECTRODOS Ti/Pt/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>

Se muestran a continuación las VCL para cada uno de los electrodos Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> hallados experimentalmente. Junto a cada voltagrama se presenta además las densidades de corriente superior e inferior y promedio en el punto medio de potencial de ciclado.

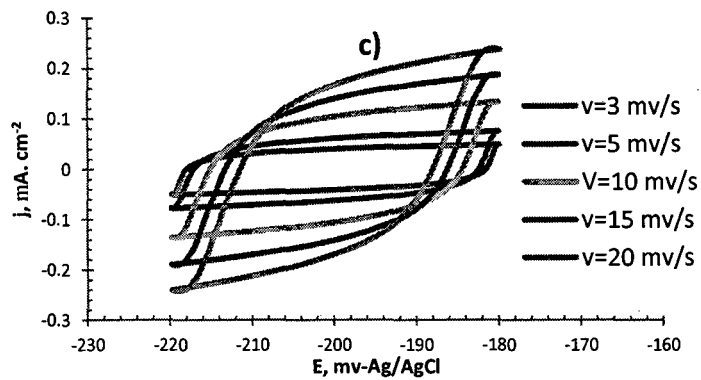
$\text{Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4 / x=0$



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.201	-0.201
15	0.159	-0.159
10	0.115	-0.115
5	0.063	-0.063
3	0.040	-0.039



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.184	-0.183
15	0.151	-0.152
10	0.112	-0.112
5	0.065	-0.064
3	0.042	-0.042

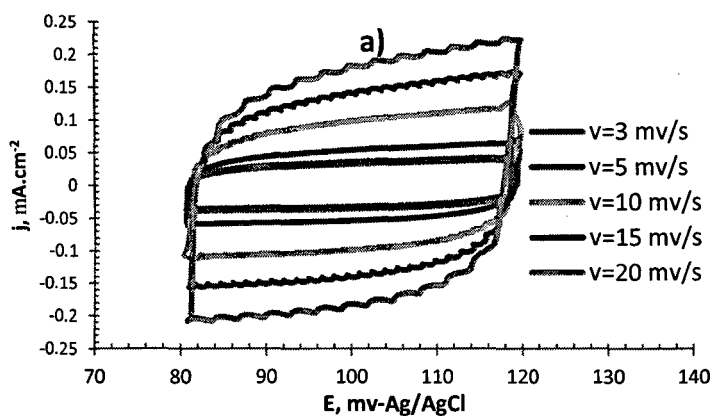


Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.168	-0.169
15	0.141	-0.141
10	0.105	-0.106
5	0.062	-0.062
3	0.041	-0.041

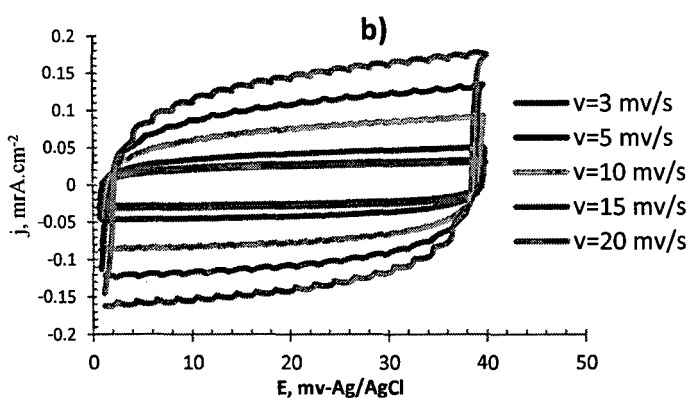
Gráfico 71: VC en los sectores de ciclado para el electrodo  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  a diferentes velocidades

- a) Sector A: 0 a 40 / Punto de medida: 20 mv;
- b) Sector B: -120 a -160 / Punto de medida: -140 mv;
- c) Sector C: -180 a -220 / Punto de medida: -200 mv

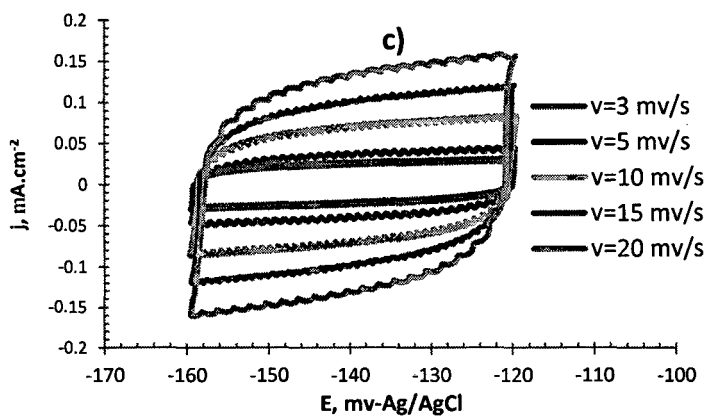
$\text{Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4 / x=0.2$



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.183	-0.182
15	0.141	-0.141
10	0.099	-0.099
5	0.054	-0.054
3	0.035	-0.034



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.142	-0.143
15	0.107	-0.107
10	0.077	-0.076
5	0.042	-0.042
3	0.027	-0.027



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.131	-0.132
15	0.099	-0.100
10	0.072	-0.073
5	0.038	-0.038
3	0.025	-0.025

Gráfico 72: VC en los sectores de ciclado para el electrodo  $\text{Ti}/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$  a diferentes velocidades

- a) Sector A: 80 a 120/ Punto de medida: 100 mv
- b) Sector B: 0 a 40 / Punto de medida: 20 mv
- c) Sector C: -120 a -160 / Punto de medida: -140 mv



$\text{Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4 / x=0.5$

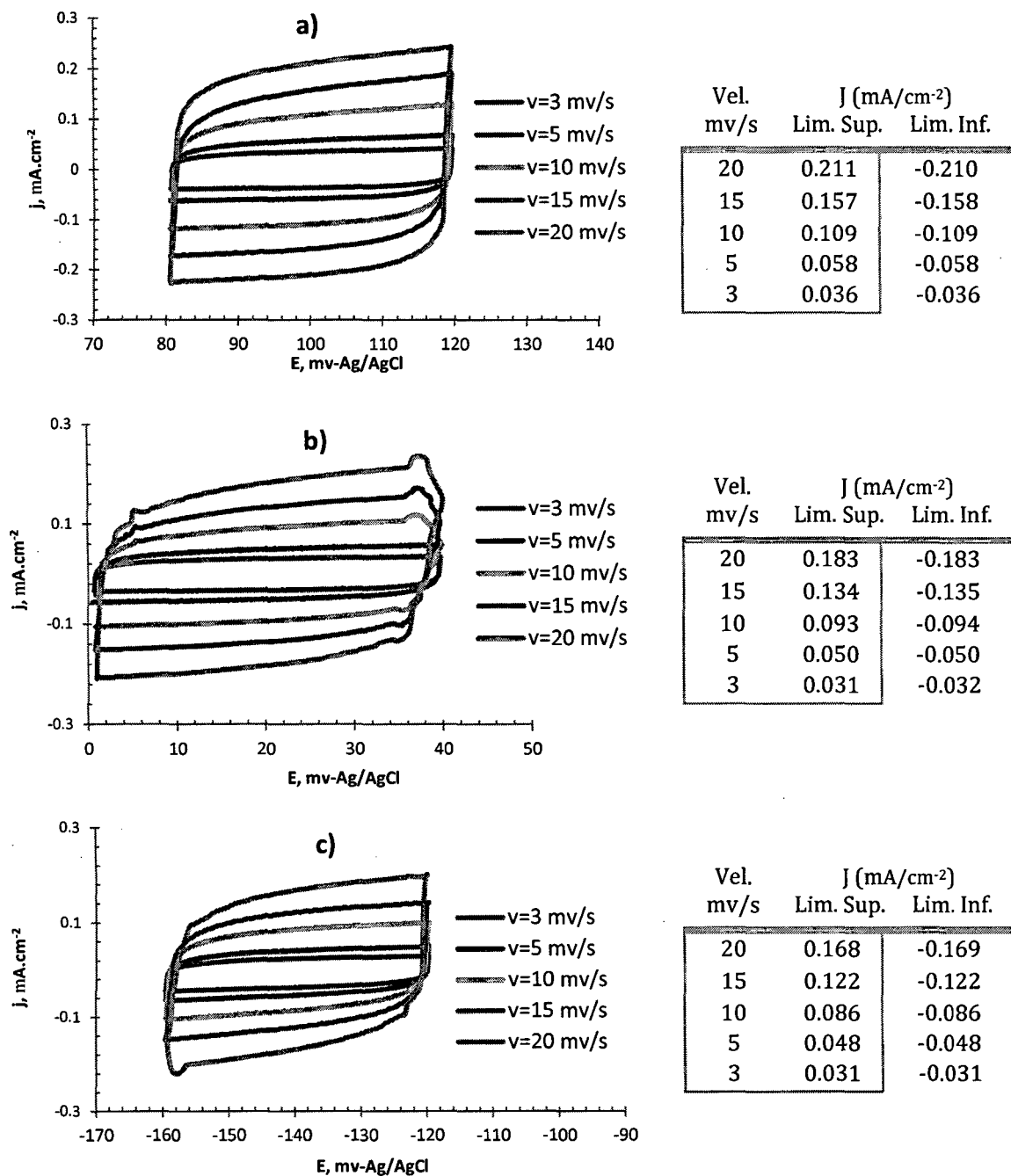


Gráfico 73: VC en los sectores de ciclado para el electrodo  $\text{Ti}/\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$  a diferentes velocidades

- a) Sector A: 80 a 120/ Punto de medida: 100 mv
- b) Sector B: 0 a 40 / Punto de medida: 20 mv
- c) Sector C: -120 a -160 / Punto de medida: -140 mv

$\text{Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4 / x=0.8$

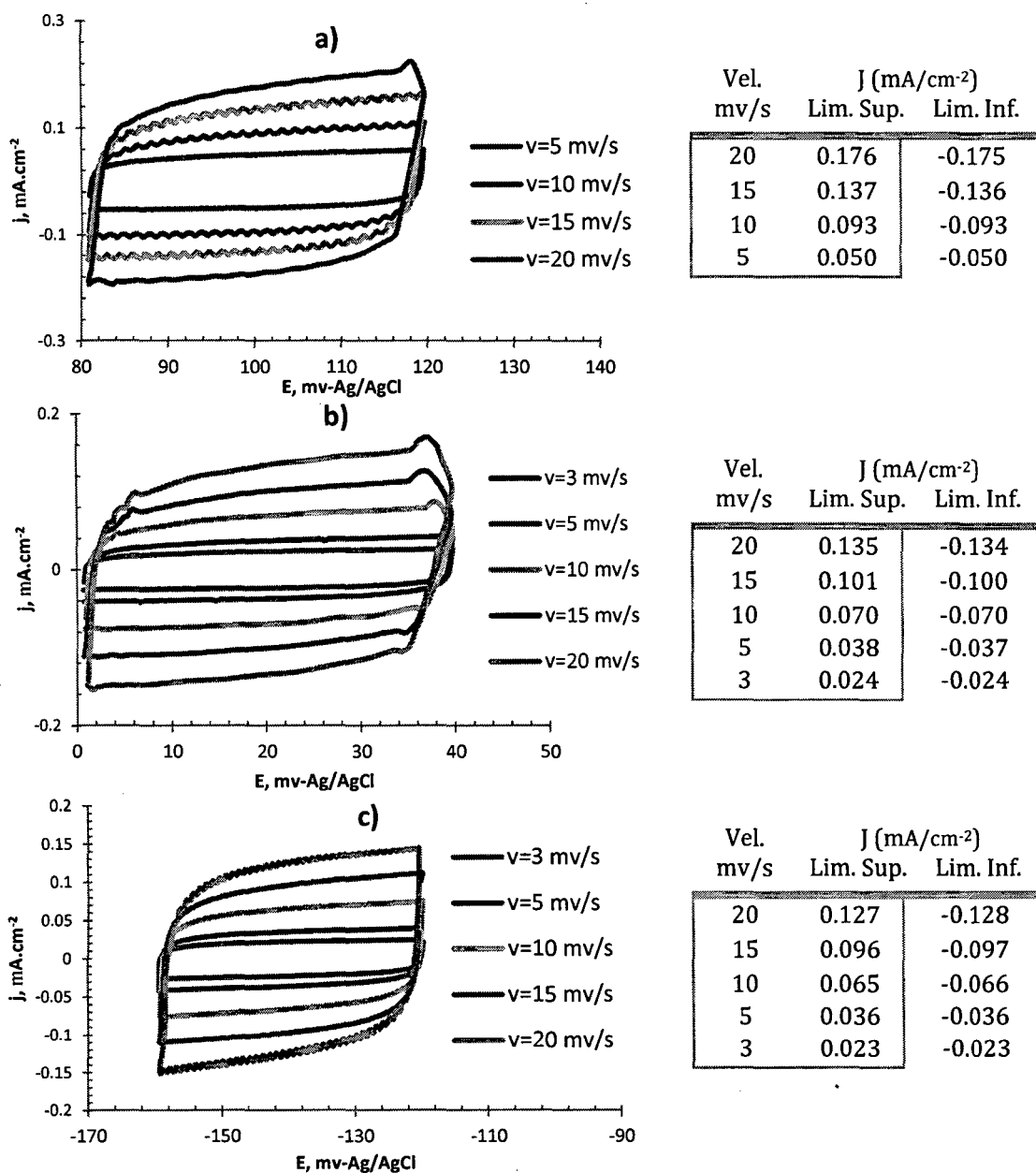


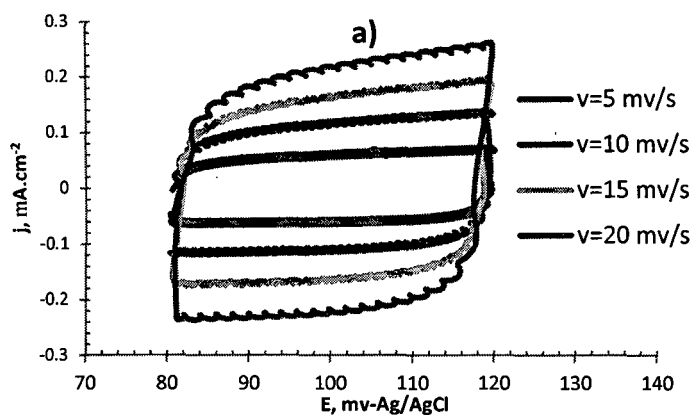
Gráfico 74: VCL en los sectores de ciclado para el electrodo  $\text{Ti/Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$  a diferentes velocidades

a) Sector A: 80 a 120/ Punto de medida: 100 mv

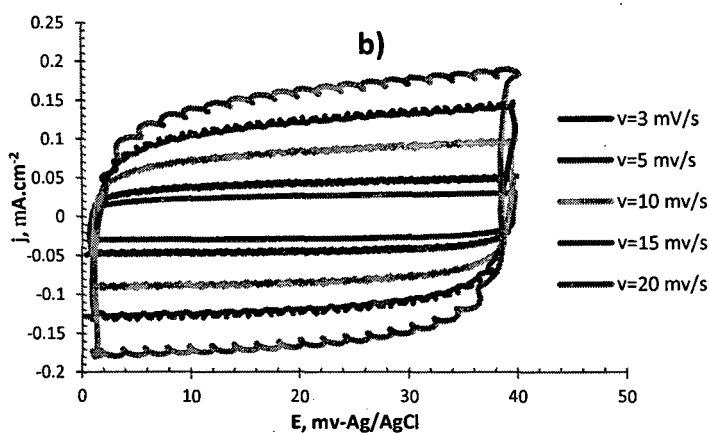
b) Sector B: 0 a 40 / Punto de medida: 20 mv

c) Sector C: -120 a -160 / Punto de medida: -140 mv

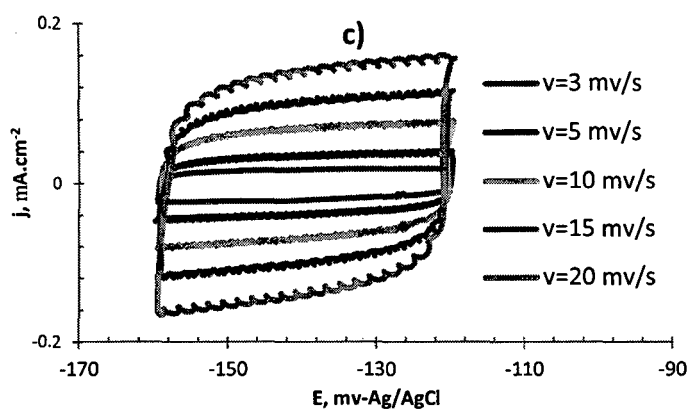
$\text{Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4 / x= 1.0$



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.220	-0.221
15	0.168	-0.167
10	0.114	-0.115
5	0.061	-0.061



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.164	-0.164
15	0.123	-0.123
10	0.086	-0.087
5	0.043	-0.044
3	0.027	-0.028



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.141	-0.142
15	0.100	-0.099
10	0.071	-0.072
5	0.037	-0.038
3	0.019	-0.020

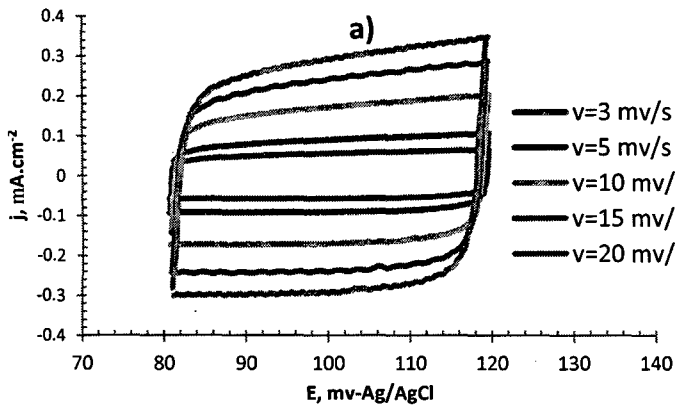
Gráfico 75: VC en los sectores de ciclado para el electrodo  $\text{Ti}/\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_4$  a diferentes velocidades

a) Sector A: 80 a 120/ Punto de medida: 100 mv

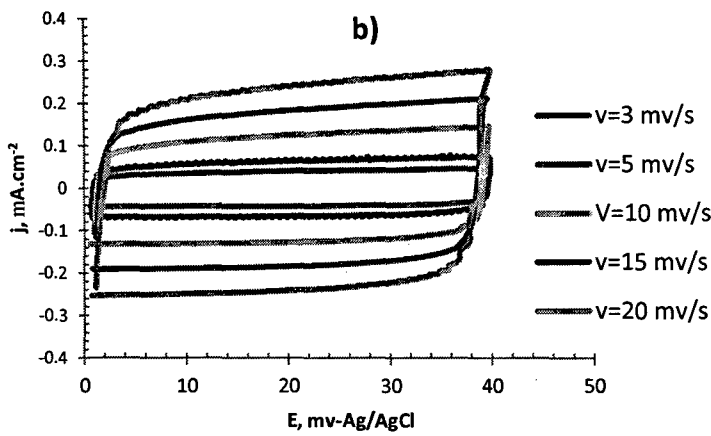
b) Sector B: 0 a 40 / Punto de medida: 20 mv

c) Sector C: -120 a -160 / Punto de medida: -140 mv

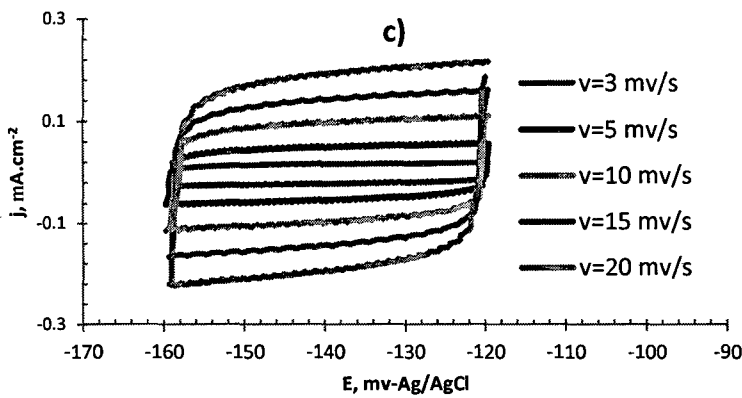
$\text{Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4 / x= 1.5$



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.294	-0.294
15	0.240	-0.241
10	0.171	-0.170
5	0.090	-0.091
3	0.056	-0.057



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.241	-0.240
15	0.184	-0.184
10	0.126	-0.125
5	0.067	-0.066
3	0.042	-0.042



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.194	-0.193
15	0.143	-0.142
10	0.097	-0.098
5	0.052	-0.053
3	0.019	-0.020

Gráfico 76: VC en los sectores de ciclado para el electrodo  $\text{Ti}/\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$  a diferentes velocidades

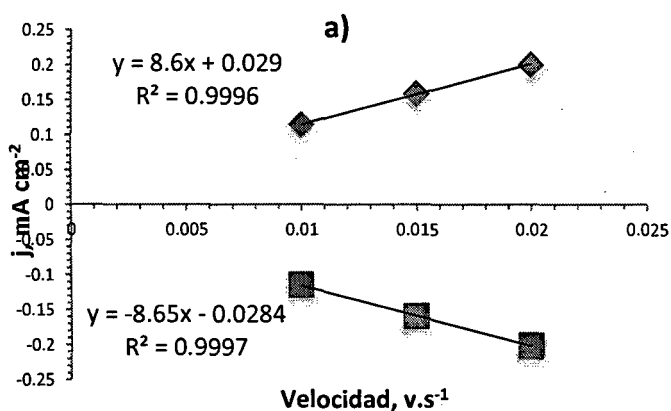
a) Sector A: 80 a 120/ Punto de medida: 100 mv

b) Sector B: 0 a 40 / Punto de medida: 20 mv

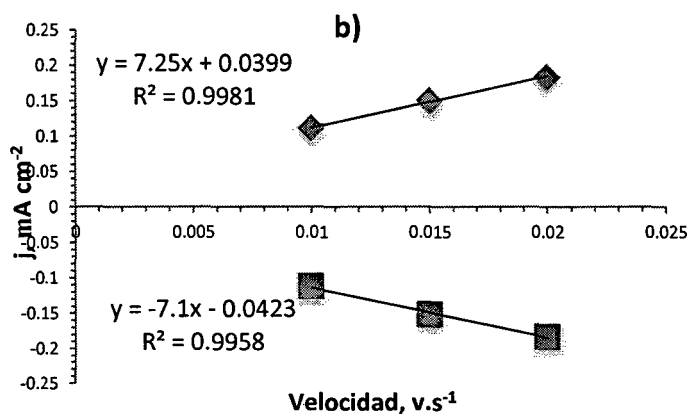
c) Sector C: -120 a -160 / Punto de medida: -140 mv

Los gráficos muestran que los perfiles son simétricos hasta una velocidad de barrido de  $10 \text{ mv.s}^{-1}$ , esto es característico de un proceso de carga-descarga indicador de un comportamiento pseudocapacitivo, por lo cual no se consideraron velocidades menores a  $10 \text{ mv.s}^{-1}$  para construir las respectivas gráficas de la densidad de corriente respecto a la velocidad de barrido  $j \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)} vs v \text{ (v.s}^{-1}\text{)}$ , las cuales se muestran en el Gráfico 77.

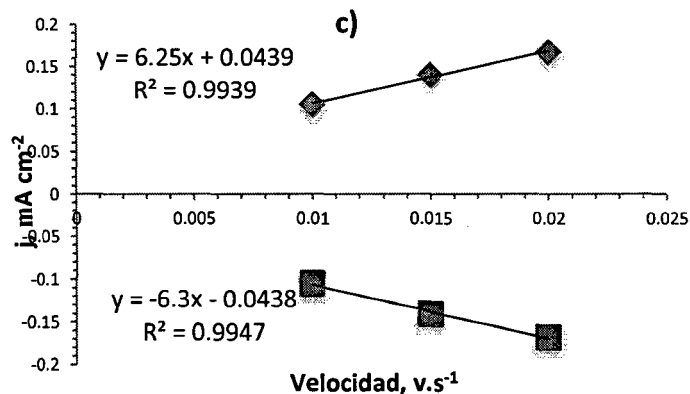
### $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4 / x=0$



Velocidad $\text{v.s}^{-1}$	$J \text{ sup}$ $\text{mA.cm}^{-2}$	$J \text{ inf}$ $\text{mA.cm}^{-2}$
0.020	0.201	-0.201
0.015	0.159	-0.159
0.010	0.115	-0.115



Velocidad $\text{v.s}^{-1}$	$J \text{ sup}$ $\text{mA.cm}^{-2}$	$J \text{ inf}$ $\text{mA.cm}^{-2}$
0.020	0.184	-0.183
0.015	0.151	-0.152
0.010	0.112	-0.112

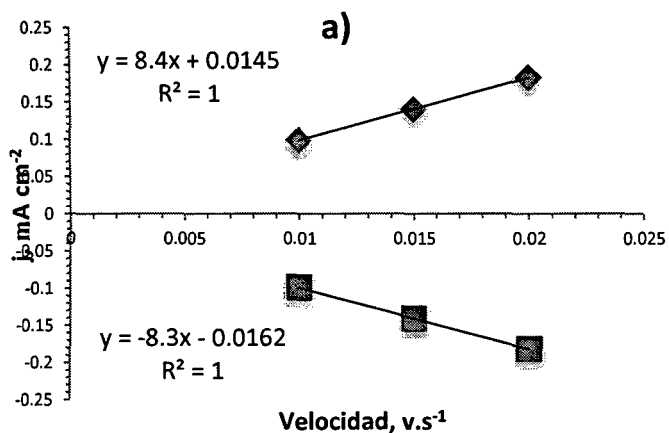


Velocidad $\text{v.s}^{-1}$	$J \text{ sup}$ $\text{mA.cm}^{-2}$	$J \text{ inf}$ $\text{mA.cm}^{-2}$
0.020	0.168	-0.169
0.015	0.141	-0.141
0.010	0.105	-0.106

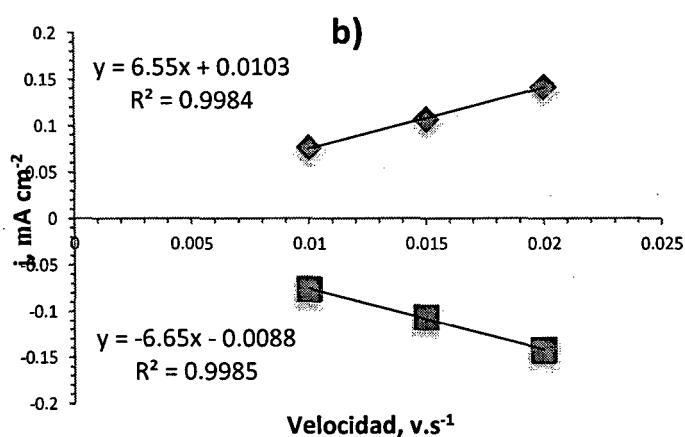
Gráfico 77: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$

- a) Sector A: 0 a 40 / Punto de medida: 20 mv
- b) Sector B: -120 a -160 / Punto de medida: -140 mv
- c) Sector C: -180 a -220 / Punto de medida: -200 mv

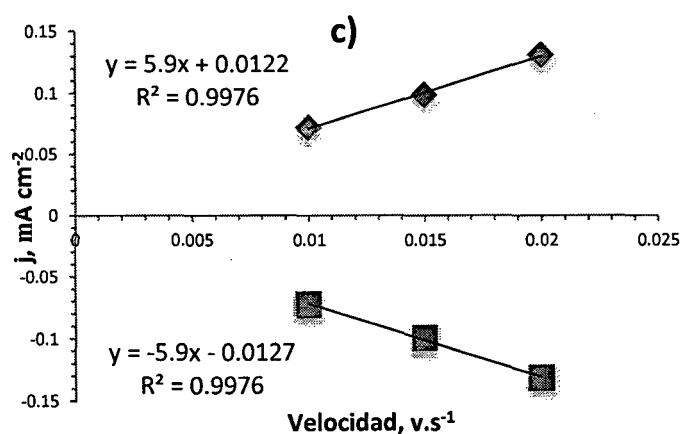
$\text{Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4 / x=0.2$



Velocidad v.s <sup>-1</sup>	J sup mA.cm <sup>-2</sup>	J inf mA.cm <sup>-2</sup>
0.020	0.183	-0.182
0.015	0.141	-0.141
0.010	0.099	-0.099



Velocidad v.s <sup>-1</sup>	J sup mA.cm <sup>-2</sup>	J inf mA.cm <sup>-2</sup>
0.020	0.142	-0.143
0.015	0.107	-0.107
0.010	0.077	-0.076

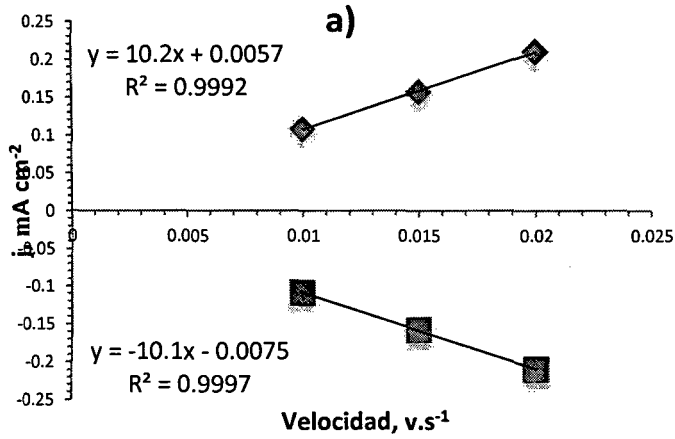


Velocidad v.s <sup>-1</sup>	J sup mA.cm <sup>-2</sup>	J inf mA.cm <sup>-2</sup>
0.020	0.131	-0.132
0.015	0.099	-0.100
0.010	0.072	-0.073

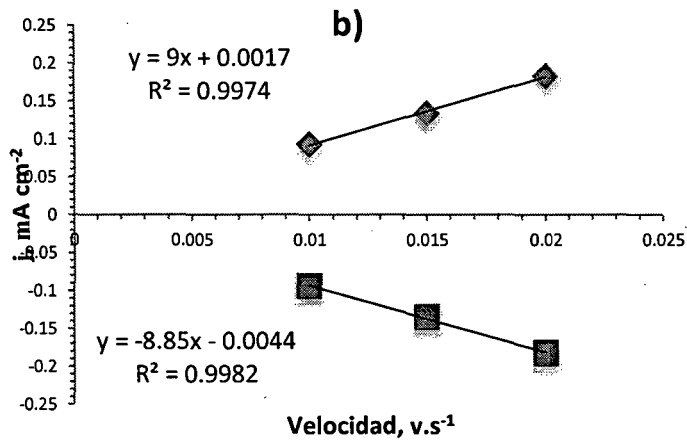
Gráfico 78: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo  $\text{Ti}/\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$

- a) Sector A: 80 a 120 / Punto de medida: 100 mv  
 b) Sector B: 0 a 40 / Punto de medida: 20 mv  
 c) Sector C: -120 a -160 / Punto de medida: -140 mv

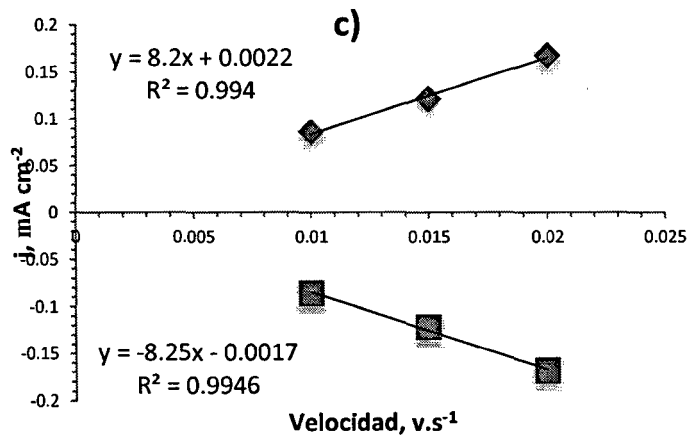
$\text{Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4 / x=0.5$



Velocidad $v.s^{-1}$	J sup $\text{mA.cm}^{-2}$	J inf $\text{mA.cm}^{-2}$
0.020	0.211	-0.210
0.015	0.157	-0.158
0.010	0.109	-0.109



Velocidad $v.s^{-1}$	J sup $\text{mA.cm}^{-2}$	J inf $\text{mA.cm}^{-2}$
0.020	0.183	-0.183
0.015	0.134	-0.135
0.010	0.093	-0.094



Velocidad $v.s^{-1}$	J sup $\text{mA.cm}^{-2}$	J inf $\text{mA.cm}^{-2}$
0.020	0.168	-0.169
0.015	0.122	-0.122
0.010	0.086	-0.086

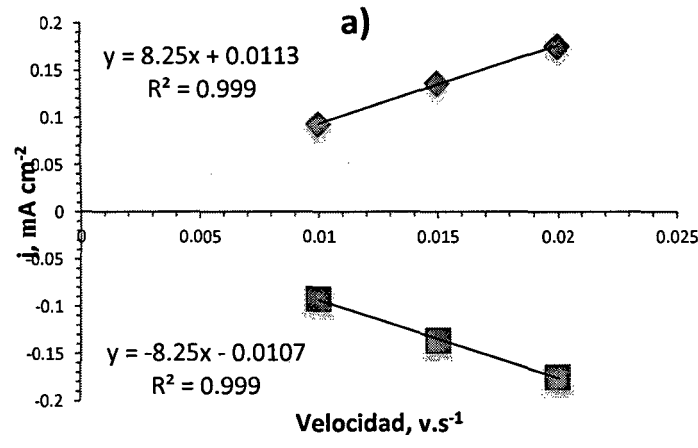
Gráfico 79: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo  $\text{Ti/Cu}_{0.5}\text{CO}_{2.5}\text{O}_4$

a) Sector A: 80 a 120 / Punto de medida: 100 mv

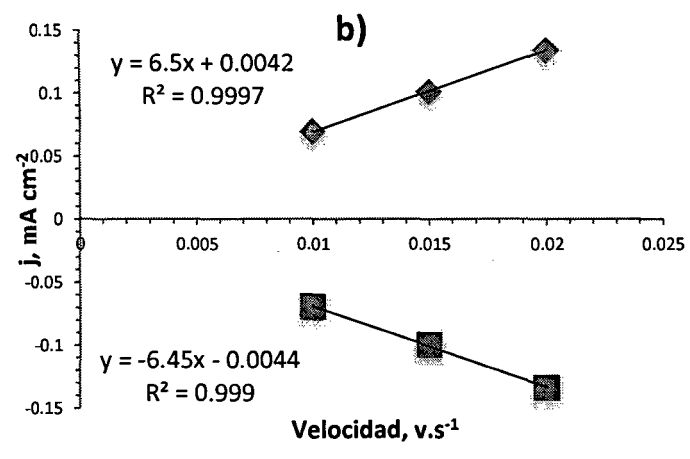
b) Sector B: 0 a 40 / Punto de medida: 20 mv

c) Sector C: -120 a -160 / Punto de medida: -140 mv

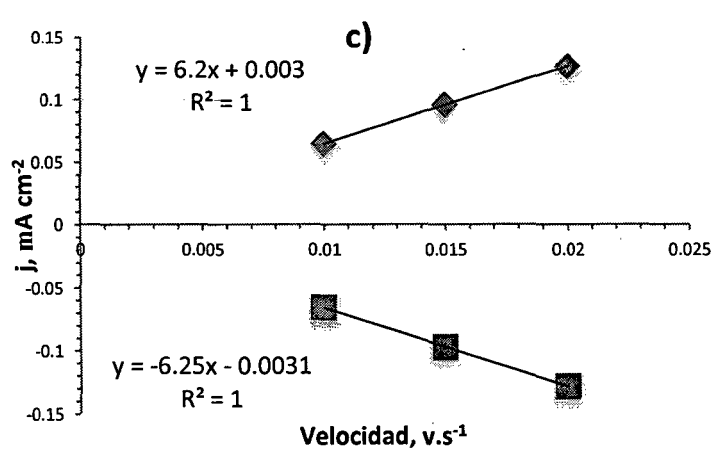
**Cu<sub>x</sub>CO<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> / x= 0.8**



Velocidad v.s-1	J sup mA.cm <sup>-2</sup>	J inf mA.cm <sup>-2</sup>
0.020	0.176	-0.175
0.015	0.137	-0.136
0.010	0.093	-0.093



Velocidad v.s-1	J sup mA.cm <sup>-2</sup>	J inf mA.cm <sup>-2</sup>
0.020	0.135	-0.134
0.015	0.101	-0.100
0.010	0.070	-0.070



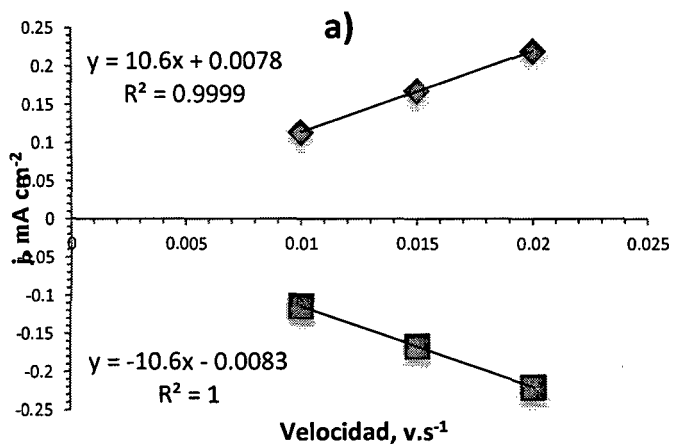
Velocidad v.s-1	J sup mA.cm <sup>-2</sup>	J inf mA.cm <sup>-2</sup>
0.020	0.127	-0.128
0.015	0.096	-0.097
0.010	0.065	-0.066

**Gráfico 80: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo Ti/Cu<sub>0.8</sub>Co<sub>2.2</sub>O<sub>4</sub>**

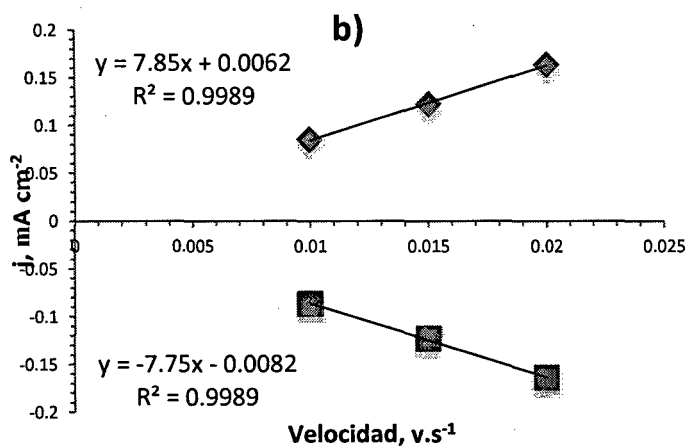
- a) Sector A: 80 a 120 / Punto de medida: 100 mv
- b) Sector B: 0 a 40 / Punto de medida: 20 mv
- c) Sector C: -120 a -160 / Punto de medida: -140 mv



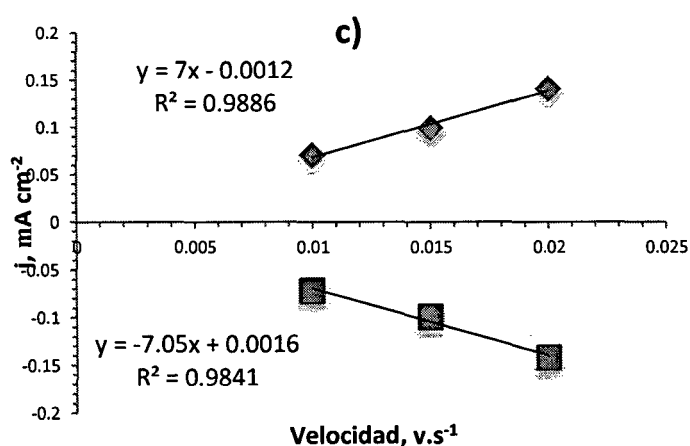
$\text{Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4 / x=1.0$



Velocidad $v.s^{-1}$	$J_{sup}$ $mA.cm^{-2}$	$J_{inf}$ $mA.cm^{-2}$
0.020	0.220	-0.221
0.015	0.168	-0.167
0.010	0.114	-0.115



Velocidad $v.s^{-1}$	$J_{sup}$ $mA.cm^{-2}$	$J_{inf}$ $mA.cm^{-2}$
0.020	0.164	-0.164
0.015	0.123	-0.123
0.010	0.086	-0.087



Velocidad $v.s^{-1}$	$J_{sup}$ $mA.cm^{-2}$	$J_{inf}$ $mA.cm^{-2}$
0.020	0.141	-0.142
0.015	0.100	-0.099
0.010	0.071	-0.072

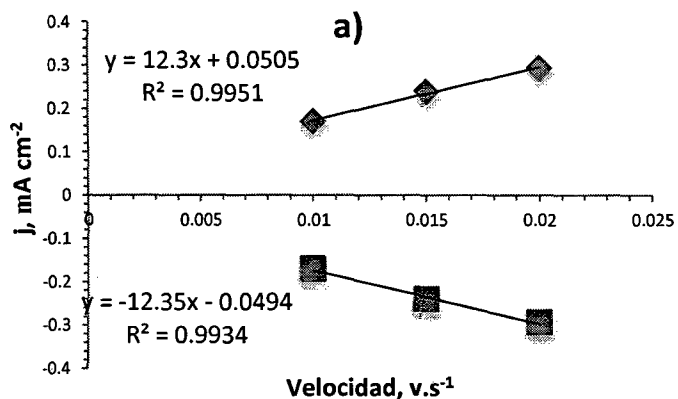
Gráfico 81: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo  $\text{Ti}/\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_4$

a) Sector A: 80 a 120 / Punto de medida: 100 mv

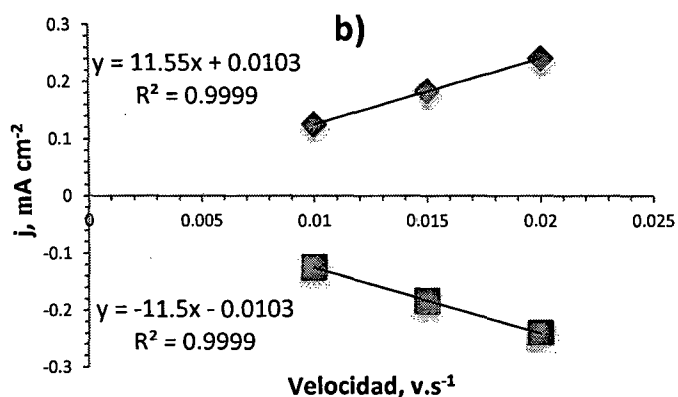
b) Sector B: 0 a 40 / Punto de medida: 20 mv

c) Sector C: -120 a -160 / Punto de medida: -140 mv

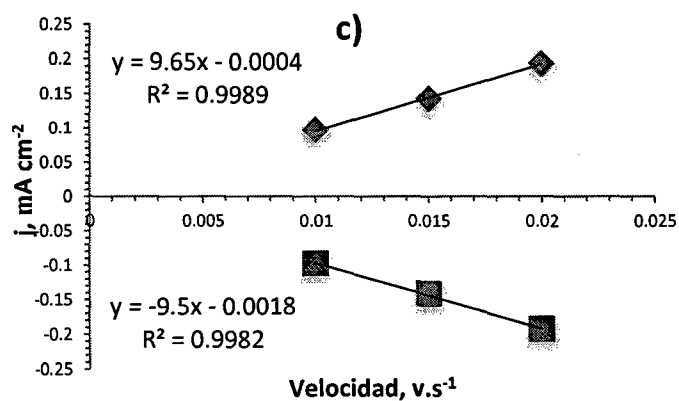
$\text{Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4 / x= 1.5$



Velocidad v.s-1	J sup mA.cm <sup>-2</sup>	J inf mA.cm <sup>-2</sup>
0.020	0.294	-0.294
0.015	0.240	-0.241
0.010	0.171	-0.170



Velocidad v.s-1	J sup mA.cm <sup>-2</sup>	J inf mA.cm <sup>-2</sup>
0.020	0.241	-0.240
0.015	0.184	-0.184
0.010	0.126	-0.125



Velocidad v.s-1	J sup mA.cm <sup>-2</sup>	J inf mA.cm <sup>-2</sup>
0.020	0.194	-0.193
0.015	0.143	-0.142
0.010	0.097	-0.098

Gráfico 82: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo  $\text{Ti}/\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$

a) Sector A: 80 a 120/ Punto de medida: 100 mv

b) Sector B: 0 a 40 / Punto de medida: 20 mv

c) Sector C: -120 a -160 / Punto de medida: -140 mv

Las pendientes tanto superiores como inferiores de cada una de las rectas nos dan las Capacitancias específicas superiores e inferiores de cada uno de los electrodos en el potencial medido. La tabla siguiente resume estas Capacitancias específicas, además se muestra la media aritmética de ambas.

Tabla 61: Capacitancia de la doble capa en cada sector para los electrodos de Ti/  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

$\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	Sector	Potencial (mV)	Capacidad Especifica ( $C_e$ ) mF/cm <sup>2</sup>		
			Superior	Inferior	Promedio
X = 0	A	20	8.6	8.65	8.625
	B	-140	7.25	7.1	7.175
	C	-200	6.25	6.3	6.275
X = 0.2	A	100	8.4	8.3	8.35
	B	20	6.55	6.65	6.6
	C	-140	5.9	5.9	5.9
X = 0.5	A	100	10.2	10.1	10.15
	B	20	9	8.85	8.925
	C	-140	8.2	8.25	8.225
X = 0.8	A	100	8.25	8.25	8.25
	B	20	6.5	6.45	6.475
	C	-140	6.2	6.25	6.225
X = 1.0	A	100	10.6	10.6	10.6
	B	20	7.85	7.75	7.8
	C	-140	7	7.05	7.025
X = 1.5	A	100	12.3	12.35	12.325
	B	20	11.55	11.5	11.525
	C	-140	9.65	9.5	9.575

A partir del valor de la capacidad más alto medido e indicado en la Tabla 61 y de la fórmula 60 de la sección 4.2.5.2 se determinó el factor de rugosidad, asumiendo un valor de  $60 \mu\text{Fcm}^{-2}$  para la capacidad específica  $C_e$  del óxido que se asume posee una superficie idealmente lisa e independiente del grado de dopaje de cobre <sup>[72] [125]</sup>. Además se calcula el cociente del factor de rugosidad y la masa del óxido depositado a partir de los pesos obtenidos de

cada electrodo indicado en la Tabla 23 de la sección 5.4.5. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 62.

Tabla 62: Capacitancia y factor de rugosidad para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

X	Pto de medida mv	Capacidad Especifica ( $C_e$ ) mF/cm <sup>2</sup>	Factor de Rugosidad $F_r$	Fr / masa óxido mg <sup>-1</sup>
0	20	8.625	144	22
0.2	100	8.35	139	25
0.5	100	10.15	169	39
0.8	100	8.25	138	33
1.0	100	10.6	177	35
1.5	100	12.325	205	34

A partir de los valores de la capacitancia específica de la doble capa resumidos en la Tabla 62 se calculan los valores de la inversa de su cuadrado en  $F^{-2}.cm^4$  (Tabla 63) y se grafican respecto al potencial de medida en voltios obteniéndose así las gráficas de Mott-Schottky,  $1/C^2$  vs E, para cada electrodo las cuales se muestran en el Gráfico 83 además de la ecuación lineal que las relaciona.

Tabla 63: Capacitancia específica de la doble capa en cada sector para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

$Cu_xCo_{3-x}O_4$	Sector	Potencial (mV)	$1/C^2$ $F^{-2}.cm^4$
X = 0	A	20	13442.55
	B	-140	19424.78
	C	-200	25396.42
X = 0.2	A	100	14342.57
	B	20	22956.84
	C	-140	28727.38
X = 0.5	A	100	9706.62
	B	20	12554.04
	C	-140	14781.83

$\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	Sector	Potencial (mV)	$1/C^2$ $\text{F}^{-2} \cdot \text{cm}^4$
X = 0.8	A	100	14692.38
	B	20	23851.76
	C	-140	25806.04
X = 1.0	A	100	8899.96
	B	20	16436.55
	C	-140	20263.17
X = 1.5	A	100	6583.03
	B	20	7528.67
	C	-140	10907.43

A partir de las ecuaciones de recta de los gráficos de Mott-Schottky se calculan el potencial de banda plana y la densidad de portadores de carga para cada electrodo usando la ecuación 62 de la sección 4.2.5.3. La Tabla 64 resumen los valores obtenidos.

Tabla 64: Densidad de Portadores de Carga y  $E_{bp}$  para los electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

$\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	Densidad de portadores de carga (N) $e / \text{cm}^3$	Potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ) $\text{mV} - \text{Ag}/\text{AgCl}$
0	$2.78 \times 10^{20}$	301
0.2	$2.50 \times 10^{20}$	408
0.5	$7.02 \times 10^{20}$	633
0.8	$3.41 \times 10^{20}$	537
1.0	$3.21 \times 10^{20}$	364
1.5	$7.65 \times 10^{20}$	471

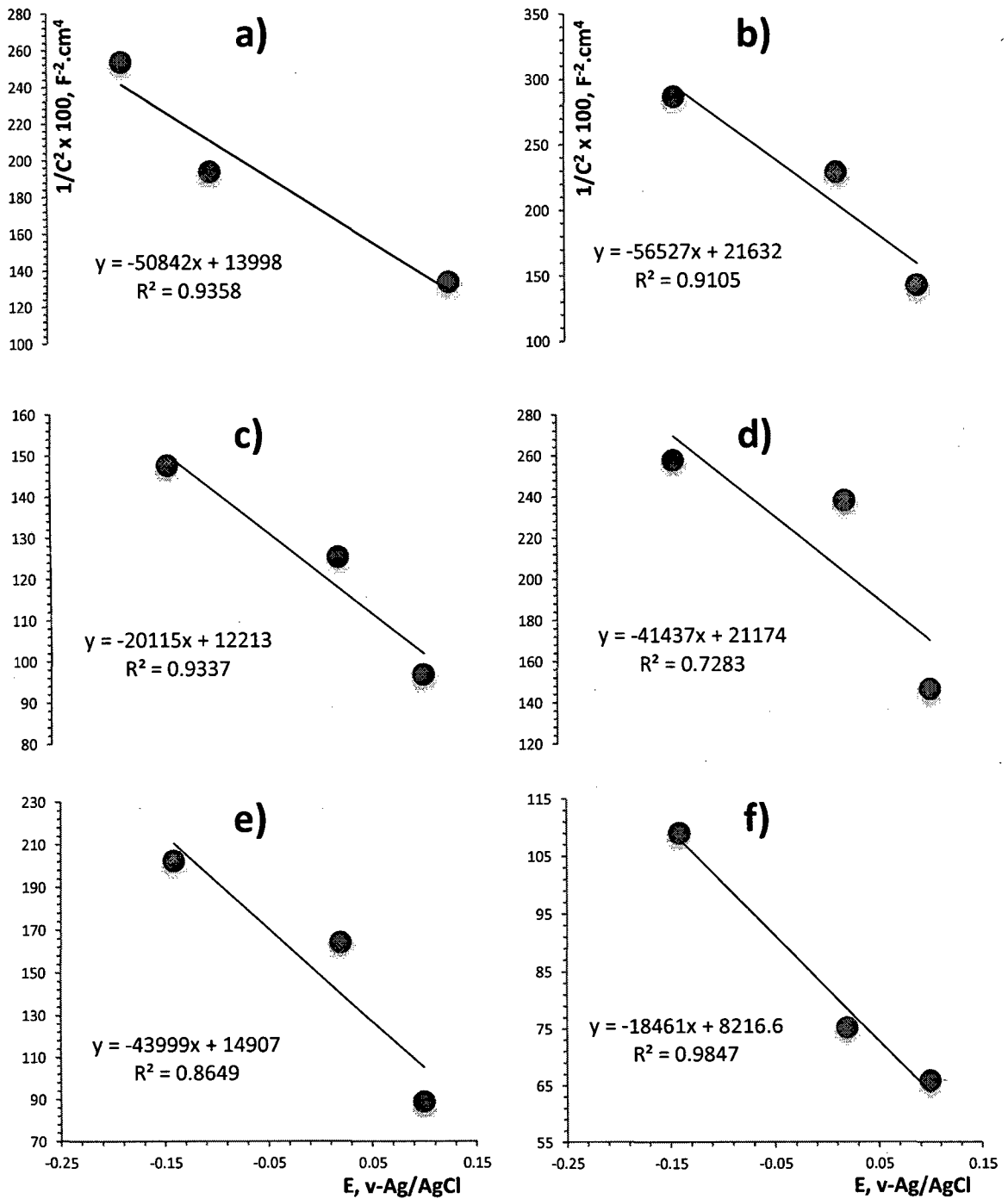
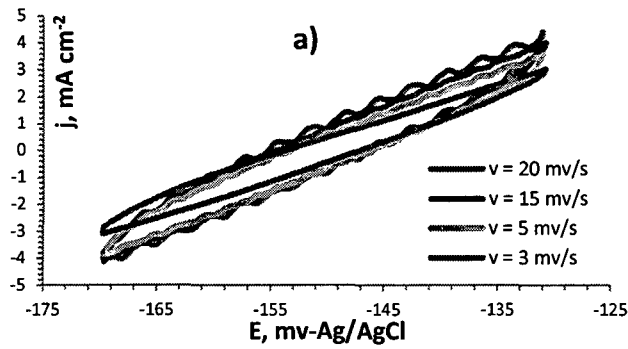


Gráfico 83: Gráficas de Mott-Schottky para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

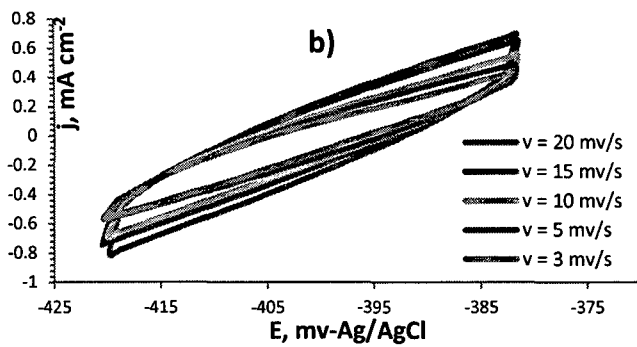
- a)  $X = 0: Co_3O_4$
- b)  $X = 0.2: Cu_{0.2}Co_{2.8}O_4$
- c)  $X = 0.5: Cu_{0.5}Co_{2.5}O_4$
- d)  $X = 0.8: Cu_{0.8}Co_{2.2}O_4$
- e)  $X = 1.0: Cu_{1.0}Co_{2.0}O_4$
- f)  $X = 1.5: Cu_{1.5}Co_{1.5}O_4$

### 6.4.4.2 ELECTRODO Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> POR EDC

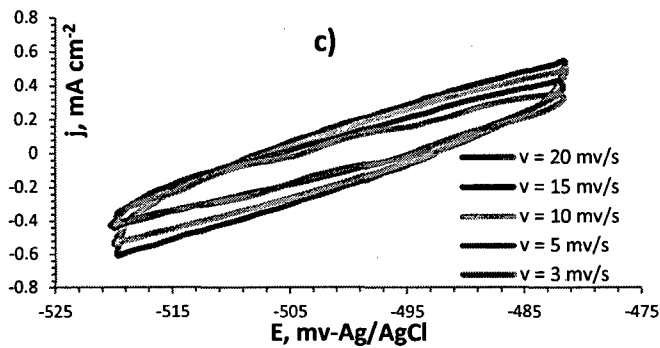
A continuación se muestran los voltogramas cíclicos obtenidos en cada sector de ciclado.



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.842	-0.827
15	0.770	-0.768
5	0.623	-0.624
3	0.457	-0.459



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.243	-0.242
15	0.199	-0.199
10	0.160	-0.160
5	0.135	-0.135
3	0.099	-0.098

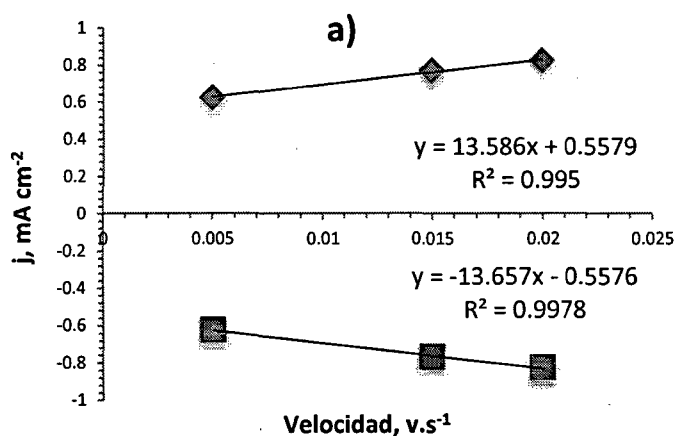


Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.210	-0.210
15	0.182	-0.181
10	0.158	-0.159
5	0.105	-0.105
3	0.084	-0.085

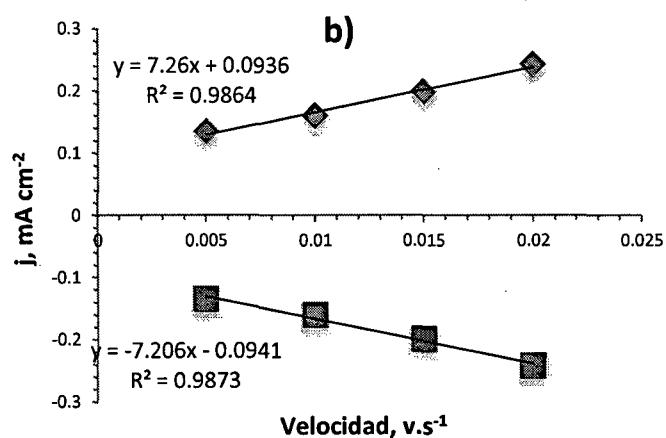
Gráfico 84: VC en los sectores de ciclado para el electrodo de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> via EDC a diferentes velocidades

- a) Sector A: -170 a -130 mv / Punto de medida: -150 mv  
 b) Sector B: -420 a -380 mv / Punto de medida: -400 mv  
 c) Sector C: -520 a -480 mv / Punto de medida: -500 mv

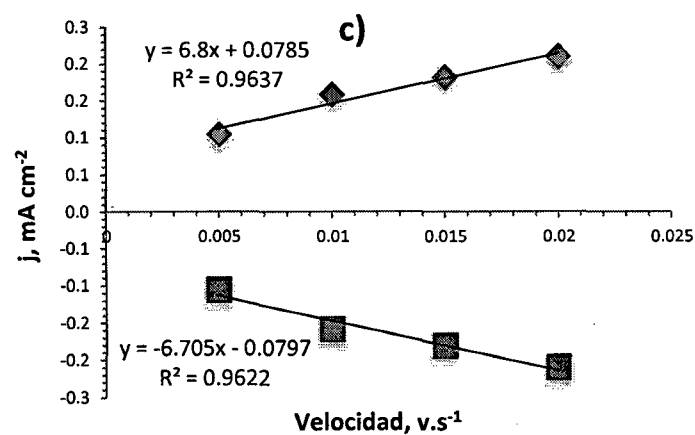
Los gráficos muestran que los perfiles son simétricos solo para la velocidad de barrido de 3  $\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$ , característico de un comportamiento pseudocapacitivo, por lo cual no se considera en la gráfica de la densidad de corriente respecto a la velocidad de barrido " $j$  ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) vs  $V$  ( $\text{v}\cdot\text{s}^{-1}$ )" la cual se muestra a continuación.



Velocidad $\text{v}\cdot\text{s}^{-1}$	$J_{\text{sup}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$J_{\text{inf}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.020	0.842	-0.827
0.015	0.770	-0.768
0.005	0.623	-0.624



Velocidad $\text{v}\cdot\text{s}^{-1}$	$J_{\text{sup}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$J_{\text{inf}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.020	0.243	-0.242
0.015	0.199	-0.199
0.010	0.160	-0.160
0.005	0.135	-0.135



Velocidad $\text{v}\cdot\text{s}^{-1}$	$J_{\text{sup}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$J_{\text{inf}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.020	0.210	-0.210
0.015	0.182	-0.181
0.010	0.158	-0.159
0.005	0.105	-0.105

Gráfico 85: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo de  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  vía EDC

- a) Sector A: -150 mv
- b) Sector B: -400 mv
- c) Sector C: -500 mv



La pendiente de ambas rectas se identifican como las capacitancias específicas superiores e inferiores del electrodo en el punto de potencial medido. La tabla siguiente resume los resultados obtenidos, además se muestra en ella la media aritmética de ambas y la capacitancia másica hallada a partir del valor de la capacitancia específica promedio, considerando la densidad en peso igual a  $0.65 \text{ mg.cm}^{-2}$  calculada a partir de la masa del electrodo reportada en la Tabla 26 de la sección 5.5.4 para un área superficial de  $2 \text{ cm}^2$ .

Tabla 65: Capacitancia de la doble capa en cada sector para el electrodo  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$  preparadas vía EDC

Potencial (mv)	Capacidad Específica ( $C_e$ ) $\text{mF/cm}^2$			Capacitancia másica $\text{F.g}^{-1}$
	Superior	Inferior	Promedio	
-150	13.6	-13.7	13.65	21
-400	7.26	-7.206	7.233	11
-500	6.8	-6.705	6.7525	10

A partir del mayor valor de la capacitancia se determina la superficie real del electrodo en contacto con la solución y su correspondiente factor de rugosidad a través de la fórmula 59 de la sección 4.2.5.2 asumiendo el valor de  $60 \mu\text{Fcm}^{-2}$  para la capacidad específica  $C_e$  del óxido con una superficie idealmente lisa según <sup>[72][125]</sup>. La Tabla 66 resume los valores obtenidos.

Tabla 66: Capacitancias y factor de rugosidad para el electrodo de  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$  preparadas vía EDC

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Punto de medida	-	-150	mv
Capacitancia específica	$C_{dc}$	13.65	$\text{mF.cm}^{-2}$
Capacitancia másica	$C_{mas}$	21	$\text{F.g}^{-1}$
Factor de Rugosidad	$F_r$	228	-

A partir del promedio las capacitancias específicas se construye la gráfica de Mott-Schottky para ello se calculan los valores de sus inversas elevadas al

cuadrado en  $F^{-2} \cdot \text{cm}^4$  y se grafican respecto al potencial de medida en voltios, las cuales se resumen y muestran en el Gráfico 86.

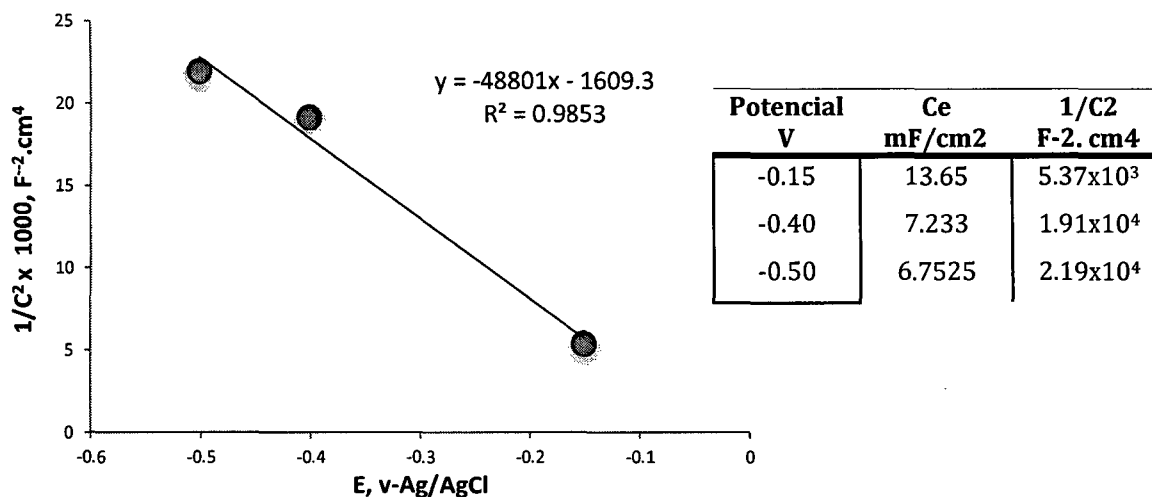


Gráfico 86: Gráficas de Mott-Schottky para el electrodo de  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  preparado vía EDC

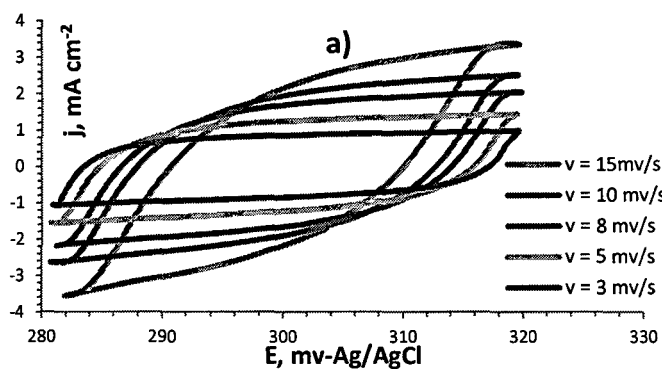
A partir de las ecuaciones de recta del gráfico de Mott-Schottky se calculan el potencial de banda plana y la densidad de portadores de carga reemplazando los valores obtenidos en ecuación 62 de la sección 4.2.5.3. La Tabla 67 resumen los valores resultantes.

Tabla 67: Densidad de portadores de carga y  $E_{bp}$  para el electrodo de  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  preparado vía EDC

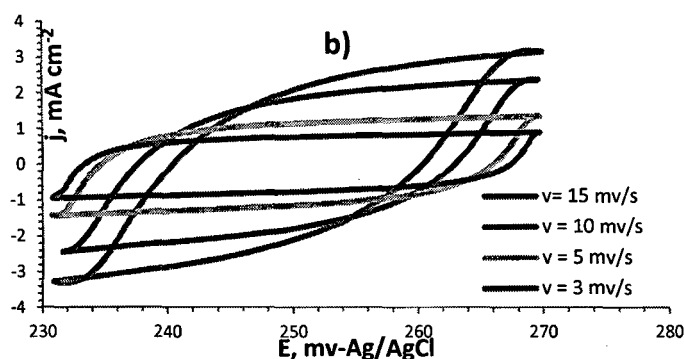
Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Densidad de portadores de carga	N	$2.89 \times 10^{20}$	$e / \text{cm}^3$
Potencial de banda plana	$E_{bp}$	-7	mV

### 6.4.4.3 ELECTRODO Ti/RuO<sub>2</sub> POR EDC

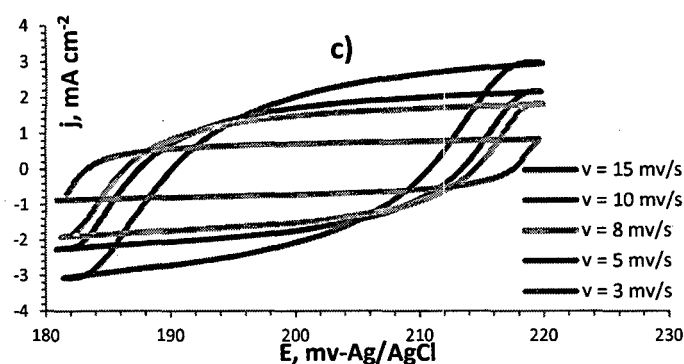
A continuación se muestran los voltagramas cíclicos obtenidos en cada sector de ciclado.



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
15	2.128	-2.128
10	1.930	-1.930
8	1.656	-1.656
5	1.234	-1.234
3	0.850	-0.850



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
15	2.080	-2.080
10	1.814	-1.814
5	1.142	-1.142
3	0.766	-0.766



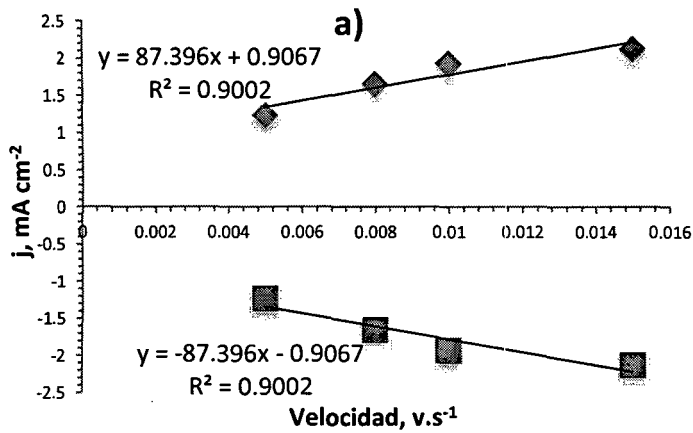
Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
15	2.056	-2.056
10	1.718	-1.718
8	1.502	-1.502
5	1.062	-1.062
3	0.712	-0.712

Gráfico 87: VCL en los sectores de ciclado para el electrodo Ti/RuO<sub>2</sub> a diferentes velocidades

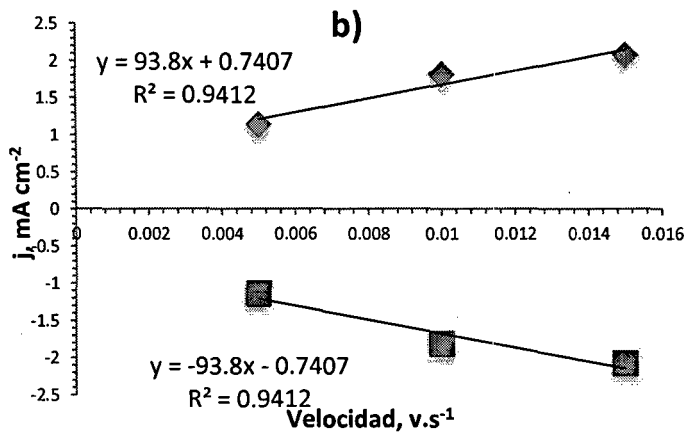
- a) Sector A: 180 a 220 mv / Punto de medida: 300 mv  
 b) Sector B: 230 a 270 mv / Punto de medida: 250 mv  
 c) Sector C: 280 a 320 mv / Punto de medida: 200 mv

El perfil voltamétrico de los gráficos muestran que al igual que en el caso de la espinela de cobalto vía EDC de la sección anterior la velocidad de barrido de 3 mv.s<sup>-1</sup> presenta un perfil simétricos característico de un comportamiento pseudocapacitivo, por lo cual no se considera en la gráfica de la densidad de

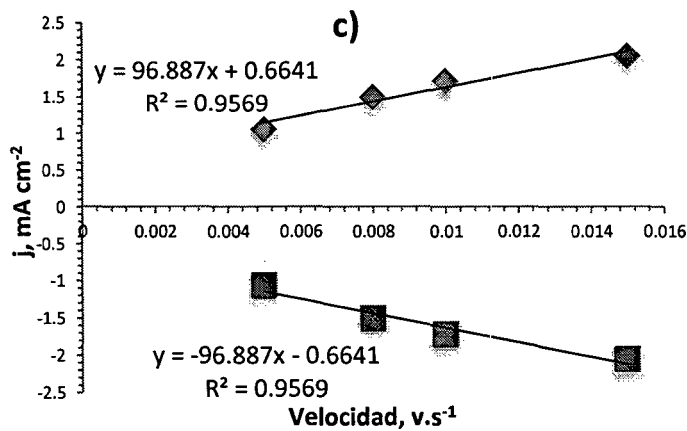
corriente respecto a la velocidad de barrido  $j$  ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) vs  $v$  ( $\text{v}\cdot\text{s}^{-1}$ ), la cual se muestra a continuación.



Velocidad $\text{v}\cdot\text{s}^{-1}$	$J_{\text{sup}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$J_{\text{inf}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.015	2.128	-2.128
0.010	1.930	-1.930
0.008	1.656	-1.656
0.005	1.234	-1.234



Velocidad $\text{v}\cdot\text{s}^{-1}$	$J_{\text{sup}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$J_{\text{inf}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.015	2.080	-2.080
0.010	1.814	-1.814
0.005	1.142	-1.142



Velocidad $\text{v}\cdot\text{s}^{-1}$	$J_{\text{sup}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$J_{\text{inf}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.015	2.056	-2.056
0.010	1.718	-1.718
0.008	1.502	-1.502
0.005	1.062	-1.062

Gráfico 88: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo de  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$

a) Sector A: 300 mv

b) Sector B: 250 mv

c) Sector C: 200 mv

La Tabla 68 resume los resultados de las pendientes obtenidas tanto inferior como superior así como su valor promedio, los valores de las pendientes se identifican como las capacitancias específicas en el punto de potencial medido. Estas al ser divididas por la densidad de peso del electrodo ( $0.5 \text{ mg.cm}^{-2}$ , sección 5.6) se obtienen la Capacitancia másica la cual también se muestran en la tabla.

Tabla 68: Capacitancia de la doble capa en cada sector para el electrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>

Potencial (mV)	Capacidad Específica (C <sub>e</sub> ) mF/cm <sup>2</sup>			Capacidad másica F.g <sup>-1</sup>
	Superior	Inferior	Promedio	
300	87.396	-87.396	87.396	175
250	93.800	-93.800	93.800	188
200	96.886	-96.886	96.886	194

Se toma el mayor valor de la capacitancia y a partir de ella se determina el factor de rugosidad a través de la fórmula 59 de la sección 4.2.5.2 considerando el valor teórico de  $80 \mu\text{Fcm}^{-2}$  para la capacidad específica C<sub>e</sub> del RuO<sub>2</sub> con estructura de rutilo para una superficie idealmente lisa<sup>[130]</sup>. Además a partir del valor del promedio de la densidad de corriente de la zona de ciclado la cual se muestra en el Gráfico 89: Zona de ciclado para la determinación de la capacitancia específica del óxido de rutenio es posible determinar la capacidad másica promedio del electrodo a través de la fórmula<sup>[94]</sup>.

$$C_{dc} = \frac{j}{vx\rho} \dots\dots (111)$$

Donde j, v y ρ representan la densidad de corriente, la velocidad de barrido y la densidad en peso del electrodo respectivamente.

Para una densidad de corriente promedio obtenida es de  $5.75 \text{ mA.cm}^{-2}$  medido a una velocidad de  $20 \text{ mv.s}^{-1}$  para una densidad en peso de  $0.5 \text{ mg.cm}^{-2}$  (Tabla 28, sección 5.6.4) se obtiene una capacitancia másica de  $575 \text{ F.g}^{-1}$  o  $287.5 \text{ mF.cm}^{-2}$ . La Tabla 69 resume todos los valores obtenidos.

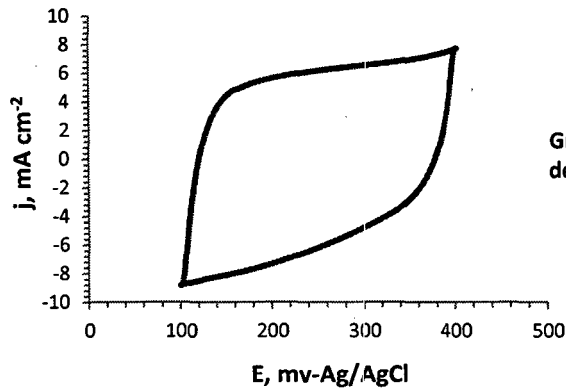
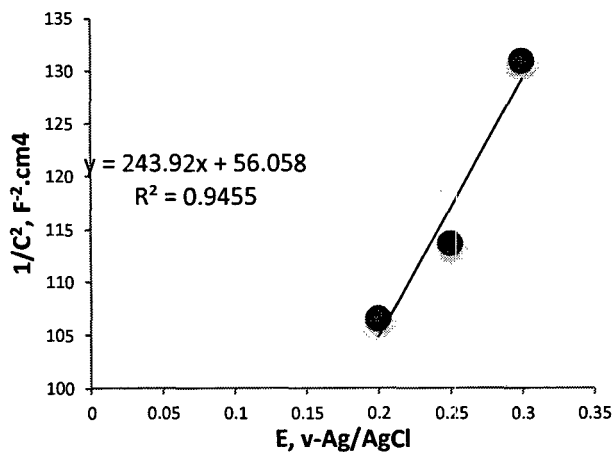


Gráfico 89: Zona de ciclado para la determinación de la capacitancia específica del óxido de rutenio

Tabla 69: Capacitancias y Factor de Rugosidad para el electrodo Ti/RuO<sub>2</sub> preparado vía EDC

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Punto de medida	-	200	mv
Capacitancia específica	$C_{dc}$	96.886	mF.cm <sup>-2</sup>
Factor de Rugosidad	$F_r$	1211	-
Capacitancia específica promedio	$\bar{C}_{dc}$	287.5	mF.cm <sup>-2</sup>
Capacitancia másica promedio	$C_{mas}$	575	F.g <sup>-1</sup>

Por otro lado, a partir del promedio las capacitancias específicas se calculan la densidad de portadores de carga y el potencial de banda plana a través de la gráfica de Mott-Schottky. Para ello se calcula la inversa cuadrada de la capacitancia específica (F<sup>-2</sup>.cm<sup>4</sup>) y se la relaciona con el potencial a la cual se midió la capacitancia. Los resultados se muestran en el Gráfico 90



Potencial V	$C_e$ mF/cm <sup>2</sup>	$1/C^2$ F <sup>-2</sup> .cm <sup>4</sup>
0.2	87.396	131.9
0.25	93.800	113.7
0.3	96.886	106.5

Gráfico 90: Gráficas de Mott-Schottky para el electrodo Ti/RuO<sub>2</sub>

Luego se remplazan los valores de la ecuación de recta obtenida en las la ecuación 62 de la sección 4.2.5.3. La Tabla 70 resume los valores obtenidos

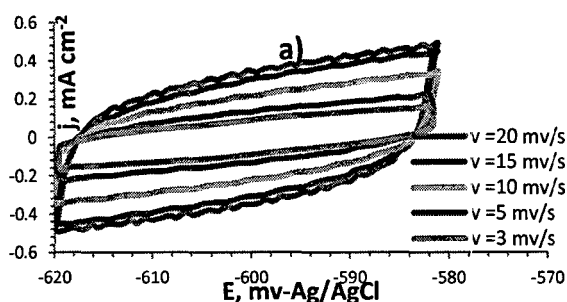
Tabla 70: Densidad de Portadores de Carga y Potencial de banda plana para el electrodo RuO<sub>2</sub>

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Densidad de portadores de carga	N	5.79x10 <sup>22</sup>	e / cm <sup>3</sup>
Potencial de banda plana	E <sub>bp</sub>	-256	mV

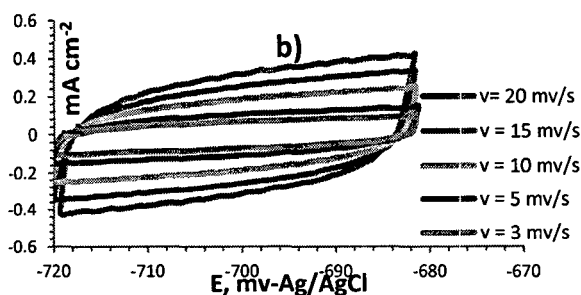
#### 6.4.4.4 ELECTRODO Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - RuO<sub>2</sub> POR EDC

A continuación se muestran los voltagramas cíclicos obtenidos en cada sector de ciclado.

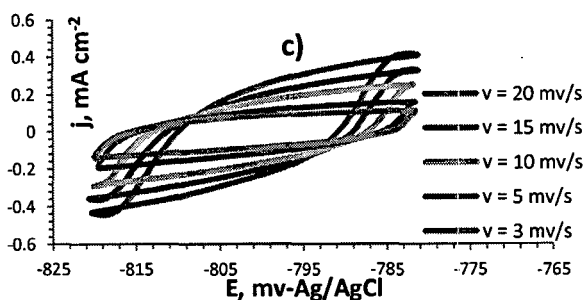
##### 6.4.4.4.1 Con 3 horas de calcinación post-electrodeposición



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.350	-0.350
15	0.306	-0.306
10	0.216	-0.216
5	0.131	-0.131
3	0.090	-0.090



Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.255	-0.255
15	0.188	-0.188
10	0.106	-0.106
5	0.071	-0.071

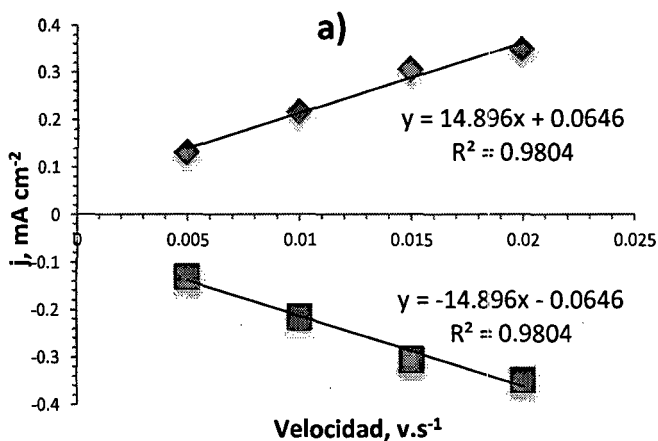


Vel. mv/s	J (mA/cm <sup>2</sup> )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.240	-0.240
15	0.194	-0.194
10	0.167	-0.167
5	0.116	-0.116
3	0.086	-0.086

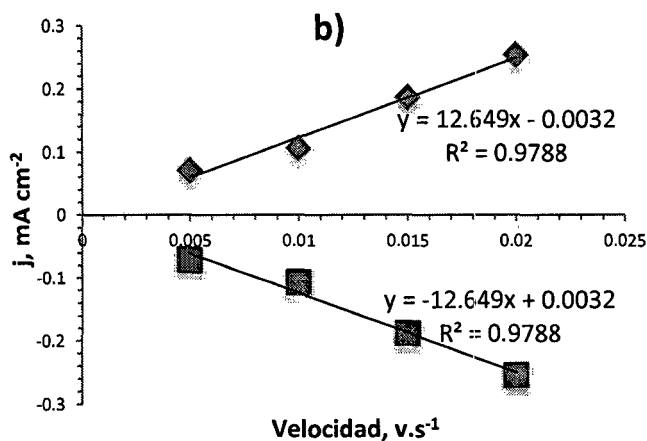
Gráfico 91: VCL en los sectores de ciclado para el electrodo de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - RuO<sub>2</sub> con 3 horas de calcinación a diferentes velocidades.

- a) Sector A: -620 a -580 mv / Punto de medida: -600 mv  
 b) Sector B: -720 a -680 mv / Punto de medida: -700 mv  
 c) Sector C: -820 a -780 mv / Punto de medida: -800 mv

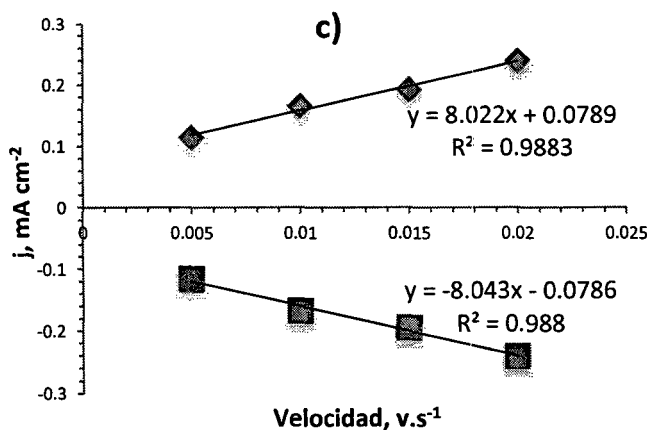
Los gráficos indican que los electrodos  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  también presenta un perfil voltamétrico simétrico para la velocidad de barrido de  $3\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$ , por lo cual no se considera en la gráfica de la densidad de corriente respecto a la velocidad de barrido  $j$  ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) vs  $v$  ( $\text{v}\cdot\text{s}^{-1}$ ), la cual se muestra a continuación.



Velocidad $\text{v}\cdot\text{s}^{-1}$	$J_{\text{sup}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$J_{\text{inf}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.020	0.350	-0.350
0.015	0.306	-0.306
0.010	0.216	-0.216
0.005	0.131	-0.131



Velocidad $\text{v}\cdot\text{s}^{-1}$	$J_{\text{sup}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$J_{\text{inf}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.020	0.255	-0.255
0.015	0.188	-0.188
0.010	0.106	-0.106
0.005	0.071	-0.071



Velocidad $\text{v}\cdot\text{s}^{-1}$	$J_{\text{sup}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$J_{\text{inf}}$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.020	0.240	-0.240
0.015	0.194	-0.194
0.010	0.167	-0.167
0.005	0.116	-0.116

Gráfico 92: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo  $\text{Ti/C}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  con 3 horas de calcinación.

- a) Sector A: Punto de medida: -600 mv
- b) Sector B: Punto de medida: -700 mv
- c) Sector C: Punto de medida: -800 mv



La Tabla 71 resume las pendientes de las rectas del , además de su promedio. El valor de la pendiente se interpreta como la Capacitancia específicas del electrodo en el punto de potencial medido. Además en la tabla se muestra la capacitancia másica calculada a partir de la división de la capacitancia específica por la densidad en peso del electrodo determinada en la sección 5.7.5e igual a  $1.2 \text{ mg.cm}^{-2}$ .

Tabla 71: Capacitancia en cada sector para el electrodo  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$  con 3 horas de calcinación

Potencial (mV)	Capacidad Especifica ( $C_e$ ) mF/cm <sup>2</sup>			Capacitancia másica F.g <sup>-1</sup>
	Superior	Inferior	Promedio	
-600	14.896	-14.896	14.896	12
-700	12.649	-12.649	12.649	11
-800	8.022	-8.043	8.0325	7

Por otro lado a partir de la capacitancia específica se calcula la superficie real del electrodo en contacto con la solución y el factor de rugosidad a partir de la formula 59 de la sección 4.2.5.2 considerando el valor de  $60 \mu\text{Fcm}^{-2}$  para la capacidad específica  $C_e$  del óxido. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 72.

Tabla 72: Capacitancia y factor de rugosidad para el electrodo  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$  con 3 horas de calcinación

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Punto de medida	-	-600	mv
Capacitancia específica	$C_{dc}$	14.896	mF.cm <sup>-2</sup>
Factor de Rugosidad	$F_r$	248	cm <sup>2</sup>
Fr/masa del deposito	-	103	mg <sup>-1</sup>

Además, a partir de sus inversas elevadas al cuadrado en  $\text{F}^{-2}.\text{cm}^4$  se construye la gráfica de Mott-Schottky respecto al potencial de medida (en voltios). Los resultados se presentan en el Gráfico 93. A partir de la ecuación de recta del Gráfico 93 y usando la ecuación 62 de la sección 4.2.5.3 se calculan el potencial de banda plana y la densidad de portadores de carga. La Tabla 73 resume los valores obtenidos.

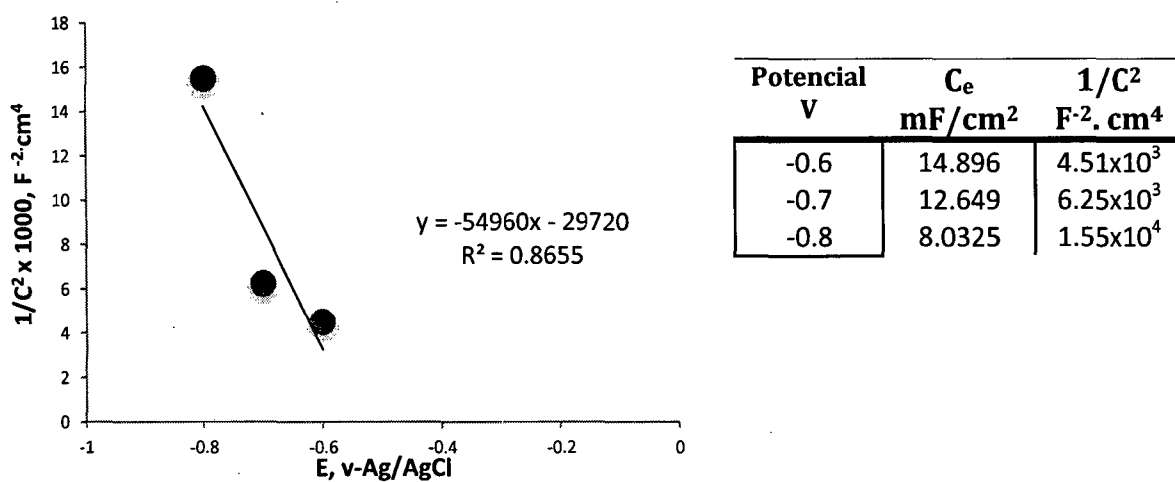
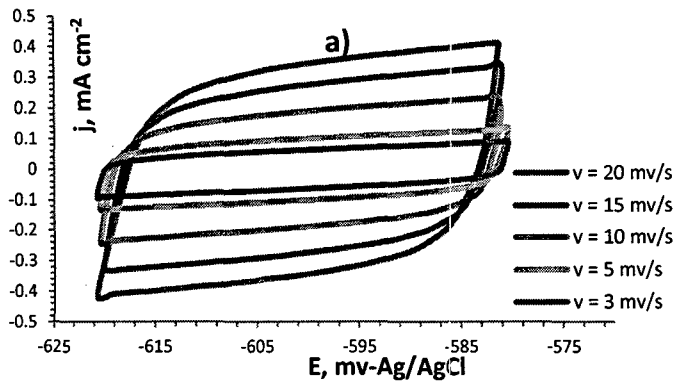


Gráfico 93: Gráficas de Mott-Schottky para el electrodo Ti/C<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> con 3 horas de calcinación

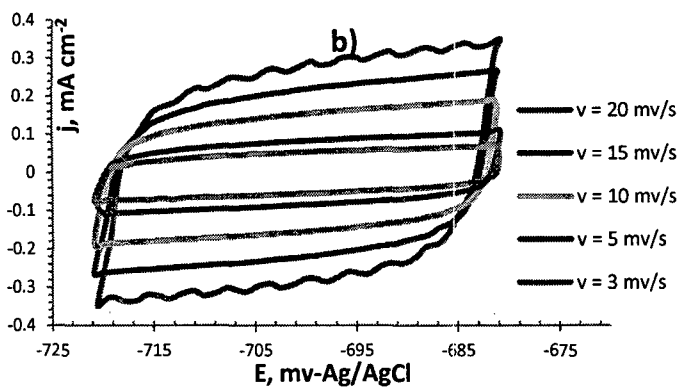
Tabla 73: Densidad de Portadores de Carga y E<sub>bp</sub> para el electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> con 3 horas de calcinación

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Densidad de portadores de carga	N	2.57x10 <sup>20</sup>	e / cm <sup>3</sup>
Potencial de banda plana	E <sub>bp</sub>	-515	mV

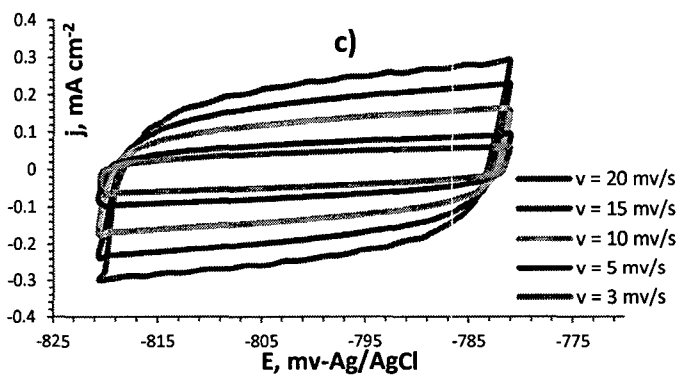
### 6.4.4.4.2 Con 12 horas de calcinación post-electrodeposición



Vel. mv/s	J ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.345	-0.345
15	0.277	-0.277
10	0.190	-0.190
5	0.101	-0.101
3	0.0634	-0.0634



Vel. mv/s	J ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.278	-0.278
15	0.220	-0.220
10	0.154	-0.154
5	0.084	-0.084
3	0.054	-0.054

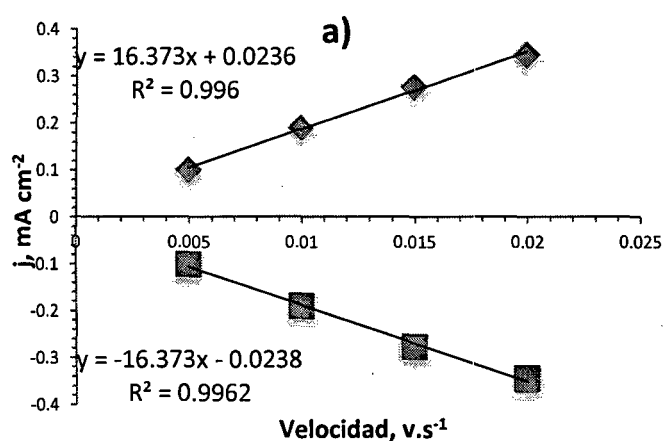


Vel. mv/s	J ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	
	Lim. Sup.	Lim. Inf.
20	0.236	-0.236
15	0.184	-0.184
10	0.131	-0.131
5	0.072	-0.072
3	0.046	-0.046

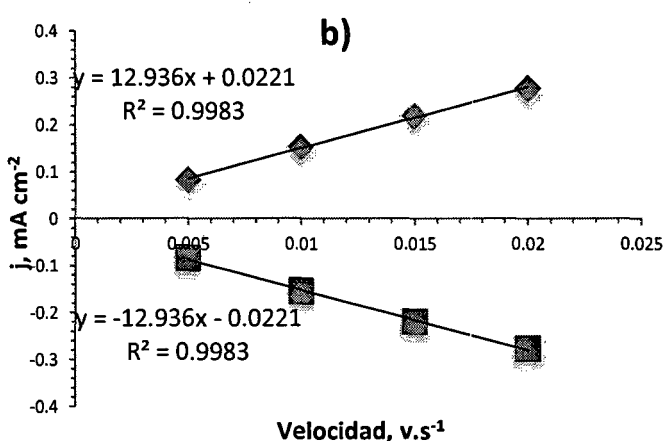
Gráfico 94: VCL en los sectores de ciclado para el electrodo  $\text{Ti}/\text{C}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$  con 12 horas de calcinación a diferentes velocidades.

- a) Sector A: -620 a -580 mv / Punto de medida: -600 mv  
 b) Sector B: -720 a -680 mv / Punto de medida: -700 mv  
 c) Sector C: -820 a -780 mv / Punto de medida: -800 mv

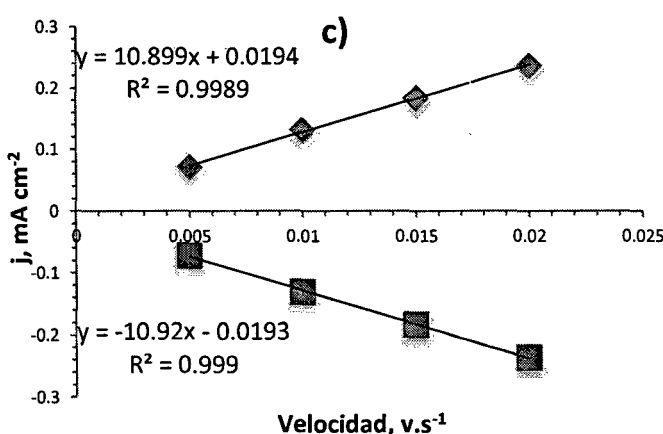
Al igual que en el caso del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> con tres horas de calcinación, el electrodo con 12 horas también presenta un perfil voltamétrico simétrico para la velocidad de barrido de 3mv.s<sup>-1</sup>, por lo cual no se considera en la gráfica de la densidad de corriente respecto a la velocidad de barrido j (mA.cm<sup>-2</sup>) vs v (v.s<sup>-1</sup>), la cual se muestra a continuación.



Velocidad v.s-1	J sup $\mu\text{A.cm}^{-2}$	J inf $\mu\text{A.cm}^{-2}$
0.020	0.345	-0.345
0.015	0.277	-0.277
0.010	0.190	-0.190
0.005	0.101	-0.101



Velocidad v.s-1	J sup $\mu\text{A.cm}^{-2}$	J inf $\mu\text{A.cm}^{-2}$
0.020	0.278	-0.278
0.015	0.220	-0.220
0.010	0.154	-0.154
0.005	0.084	-0.084



Velocidad v.s-1	J sup $\mu\text{A.cm}^{-2}$	J inf $\mu\text{A.cm}^{-2}$
0.020	0.236	-0.236
0.015	0.184	-0.184
0.010	0.131	-0.131
0.005	0.072	-0.072

Gráfico 95: Variación de la densidad de corriente con la velocidad de barrido en los sectores de ciclado para el electrodo Ti/C<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> con 12 horas de calcinación

- a) Sector A: Punto de medida: -600 mv
- b) Sector B: Punto de medida: -700 mv
- c) Sector C: Punto de medida: -800 mv

Del mismo modo que para el electrodo con 3 horas de calcinación, la Tabla 74 y Tabla 75 resumen los resultados de la capacitancia específica, la capacitancia másica para una densidad de peso de 1.35 mg.cm<sup>-2</sup> (sección 5.7.5), la superficie real en contacto con la solución y el factor de rugosidad.

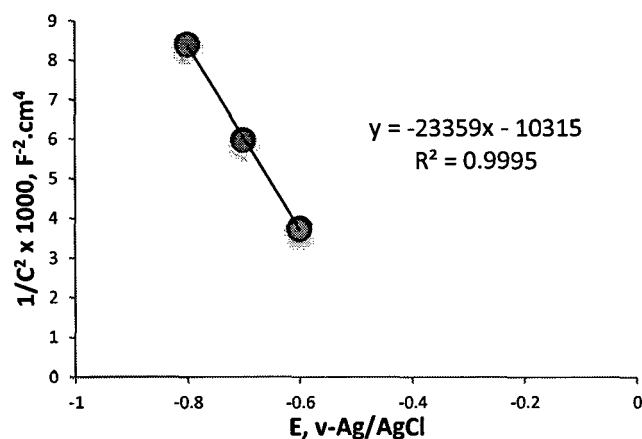
Tabla 74: Capacitancia en cada sector para el electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – RuO<sub>2</sub> con 12 horas de calcinación

Potencial (mV)	Capacidad Específica ( C <sub>e</sub> ) mF/cm <sup>2</sup>			Capacitancia másica F.g <sup>-1</sup>
	Superior	Inferior	Promedio	
-600	16.373	-16.373	16.373	12
-700	12.936	-12.936	12.936	10
-800	10.899	-10.899	10.899	8

Tabla 75: Capacitancia y Factor de Rugosidad para el electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – RuO<sub>2</sub> con 12 horas de calcinación

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Punto de medida	-	-600	mv
Capacitancia específica	C <sub>dc</sub>	16.373	mF.cm <sup>-2</sup>
Factor de Rugosidad	F <sub>r</sub>	273	-
Fr/masa del deposito	-	101.05	-

En el Gráfico 96 se presenta la gráfica de Mott-Schottky en F<sup>-2</sup>.cm<sup>4</sup> vs V.



Potencial V	C <sub>e</sub> mF/cm <sup>2</sup>	1/C <sup>2</sup> F <sup>-2</sup> .cm <sup>4</sup>
-0.6	16.373	3.73x10 <sup>3</sup>
-0.7	12.936	5.98x10 <sup>3</sup>
-0.8	10.899	8.40x10 <sup>3</sup>

Gráfico 96: Gráficas de Mott-Schottky para el electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – RuO<sub>2</sub> con 12 horas de calcinación

La Tabla 76 se resume los valores obtenidos del potencial de banda plana y la densidad de portadores de carga calculados a partir de la ecuación de recta del Gráfico 96

Tabla 76: Densidad de Portadores de Carga y  $E_{bp}$  para el electrodo  $Ti/Co_3O_4 - RuO_2$  con 12 horas de calcinación

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Densidad de portadores de carga	N	$6.04 \times 10^{20}$	$e / cm^3$
Potencial de banda plana	$E_{bp}$	-416	mV

## 6.4.5 Discusión de resultados

### 6.4.5.1 Factor de Rugosidad

La Tabla 77 resume todos los valores de las capacitancias ( $C_{dc}$ ) y factores de rugosidad ( $F_r$ ) hallados experimentalmente.

Tabla 77: Resumen de las capacitancias y factores de rugosidad hallados experimentalmente

Electrodo	Técnica de preparación	$F_r$	Otros
$Co_3O_4$	DTS	144	$22 \text{ mg}^{-1}$
$Cu_{0.2}Co_{2.8}O_4$	DTS	139	$25 \text{ mg}^{-1}$
$Cu_{0.5}Co_{2.5}O_4$	DTS	169	$39 \text{ mg}^{-1}$
$Cu_{0.8}Co_{2.2}O_4$	DTS	138	$33 \text{ mg}^{-1}$
$Cu_{1.0}Co_2O_4$	DTS	177	$35 \text{ mg}^{-1}$
$Cu_{1.5}Co_{1.5}O_4$	DTS	205	$34 \text{ mg}^{-1}$
$Co_3O_4$	EDC	228	$21 \text{ F.g}^{-1}$
$RuO_2$	EDC	1211	$97 \text{ F.g}^{-1}$
[Co-Ru] – 3 horas	EDC	248	$103 \text{ mg}^{-1}$
[Co-Ru] – 12 horas	EDC	273	$101 \text{ mg}^{-1}$

Los valores experimentales indican en primera instancia que a través del método de electrodeposición catódica se consiguen electrodos de espinela de cobalto con mayor factor de rugosidad, alrededor de una vez y media mas rugoso, sin embargo como se mencionó en la sección 4.2.5.2 se debe tomar

con cuidado la magnitud de estos valores y solo compararlos cualitativamente ya que el método solo tiene una validez empírica cuando se comparan electrodos preparados por métodos diferentes como es nuestro caso. Por lo cual solo podemos afirmar que el método de EDC produce superficies de espinela de cobalto más irregulares y con mayores pliegues que su par por descomposición térmica de sales, el cual será corroborado en la sección 7.4 a través de la microscopia electrónica.

La bibliografía reporta una variedad de valores para el factor de rugosidad que van desde los muy pequeños como el reportado por Singh et. al. <sup>[117]</sup>  $F_r = 55$  hasta los muy grandes como el reportado por Svegl et. al. <sup>[35]</sup>  $F_r = 690$  tal como se observa en la Tabla 78, estos y otros datos reportados por diversos investigadores muestran que la magnitud del  $F_r$  depende de muchos factores entre los que destacan el método de preparación como ya mencionamos antes, el soporte sobre el cual se deposita el óxido, el tipo de sales precursoras a usarse y pequeños cambios en la técnica de preparación. La influencia del soporte se observa claramente cuando se comparan los valores obtenidos por Laouini <sup>[118]</sup>  $F_r = 217$  y Pereira <sup>[119]</sup>  $F_r = 1376$  donde el único cambio en las condiciones de preparación fue el soporte, titanio para el primero y níquel para el segundo. Un caso que grafica la influencia del tipo de sales precursoras usadas durante la síntesis lo reporto Singh et. al. <sup>[120]</sup> donde el  $F_r$  de las espinelas de cobalto dopadas con litio disminuían a la mitad al pasar de sulfato de cobalto a nitrato de cobalto y este a su vez también disminuía a la mitad al pasar a cloruro de cobalto como sal precursora bajo las mismas condiciones de síntesis. Finalmente la influencia de los pequeños cambios en el método de preparación se observa en los electrodos reportados por Singh <sup>[120]</sup> y Svegl <sup>[35]</sup> donde en el primero de los casos el solo pulverizar de modo rotacional o estacionario produce enormes cambios en el  $F_r$ , mientras que en el segundo el aumento de la temperatura de calcinación produce electrodos menos rugosos.

Tabla 78: Valores del factor de rugosidad para la espinela de cobalto reportados en la bibliografía

$F_r$	Método de preparación	Soporte	Ref.
55 - 302	Spray pirolisis rotacional	Níquel	221
125 - 483	Spray pirolisis estacionario	Níquel	221
64 - 310	Revestimiento secuencial de la sol.	Níquel	221
65	Spray pirolisis	Cristal	232
70	DTS	Acero	233
77	Spray pirolisis	Cristal	234
79	DTS	Acero	235
114	Coprecip. de Hidróxido	Níquel	223
150	Sol-gel (500 °C)	ITO	59
170	Sol-gel (500 °C)	Platino	59
217	DTS	Titanio	218
390	Coprecip. de NaOH-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Níquel	224
650	Sol-gel (300 °C)	Platino	59
690	Sol-gel (300 °C)	ITO	59
1376	DTS	Níquel	219

En cuanto a la magnitud de los valores del  $F_r$  obtenidos experimentalmente respecto a los encontrados en la bibliografía, Nunes et al.<sup>[118]</sup> reporta un factor de rugosidad de 217 para la espinela de cobalto preparada vía DTS sobre soporte de titanio pero con una temperatura de calcinación y post-calcinación de 400 ° C temperatura ligeramente menor a nuestras condiciones, lo que de algún modo podría suponer la razón de la diferencia con nuestro valor experimental ya que este puede ser atribuido a la naturaleza anhidra de la espinela debido a la mayor temperatura de calcinación usada. Por otro lado para evaluar el valor obtenido de la espinela vía EDC debemos compararla respecto al trabajo de Shu-Lei sobre el cual se basó el proceso de síntesis, en ella no reportan el factor de rugosidad ni la capacitancia específica sino la capacitancia máscica  $C_{mas} = 13.73 \text{ F.g}^{-1}$ , valor cercano al obtenido experimentalmente e igual a  $21 \text{ F.g}^{-1}$  y dado la enorme dependencia del  $F_r$  a las condiciones experimentales se puede considerar idéntico a él, lo que corrobora la validez de nuestros datos. Por otro lado si lo comparamos respecto a otros valores de espinela con tamaños en el orden nanométrico, se



observa que los valores del  $F_r$  reportados son diversos Singh <sup>[122]</sup> y Bai Cu i <sup>[123]</sup> reportan valores de 390 y 114 respectivamente estando el valor obtenido cerca del promedio de ambos, aunque debido a que tanto el método como el soporte son diferentes no se puede afirmar nada específico.

En conclusión podemos afirmar que los valores obtenidos del factor de rugosidad de la espinela de cobalto por ambos métodos se hallan dentro del orden de magnitud reportado por diversos autores.

Dentro de los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  los valores de la Tabla 77 indican que en todos los casos el área real del electrodo es aproximadamente 140 veces más grande que su área geométrica de  $2\text{ cm}^2$  magnitud que de por si revela la gran cantidad de pliegues y rugosidades presentes en la superficie del electrodo. Para analizar la variación de la rugosidad dentro de los electrodos  $Cu_xCo_{3-x}O_4$  no se debe comparar directamente los valores del  $F_r$  ya que el factor de rugosidad es una propiedad extrínseca, sino su valor normalizado respecto a la cantidad de óxido depositado sobre el sustrato. El Gráfico 97 muestra su tendencia gráficamente, a partir de ella se concluye que el ingreso del cobre a la estructura de la espinela produce un aumento marcadamente cuadrático de la rugosidad a medida que se incrementa el contenido de cobre en la espinela, a excepción del electrodo con dopaje de semisaturación que presenta el mayor aumento de todos rompiendo la tendencia cuadrática.

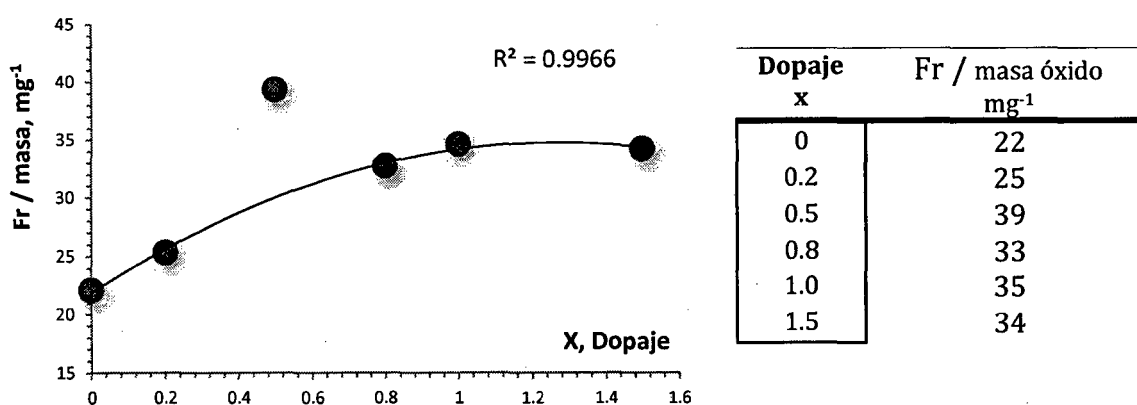


Gráfico 97: Factor de rugosidad normalizado en el electrodo  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

Cuando apenas se introduce el cobre,  $x = 0.2$ , la superficie sufre un ligero aumento de la rugosidad con un modesto aumento de 3 unidades, por el contrario el aumento es enorme para  $x = 0.5$  con una elevación de 17

unidades, mientras que para los tres últimos dopajes el aumento de la rugosidad es prácticamente el mismo, alrededor de 12 unidades. El hecho de que la rugosidad no aumente en el electrodo sobresaturado se puede atribuir al depósito de una capa de óxido cúprico sobre la superficie de la espinela hecho que se destacó en la sección 6.3.5.2. La naturaleza del depósito de cobre sobre la superficie es el mismo indistintamente de la composición interna de la espinela presente bajo la capa depositada, es decir el cambio en la estructura interna de la espinela no es el factor determinante en este electrodo, en cambio sí en los de menor dopaje por lo cual la rugosidad deja de aumentar. Además el pequeñísimo aumento de dos unidades al pasar del dopaje  $x = 0.8$  a  $X = 1.0$  parece indicar que el depósito de óxido cúprico está presente ya en el electrodo saturado pero en menor magnitud.

Un comportamiento similar fue reportado por Singh et. al. en donde la rugosidad aumenta en sincronía con el remplazo de cobalto por cobre. Al pasar de la espinela pura a la saturada la rugosidad aumenta en aproximadamente al doble (2.37 veces) aumento muy similar al nuestro (1.55 veces) aunque las magnitudes de sus valores de  $F_r$  sean bastante más altas <sup>[124]</sup>. Mientras que Lat. et al. reportaron que el cobre no produjo ninguna influencia significativa sobre la rugosidad de los óxidos reportados cuando estos fueron preparados por el método de coprecipitación de hidróxido-carbonato <sup>[125]</sup>.

Estas asimetrías en el comportamiento del cobre en la espinela se explican una vez más por el concepto generalmente aceptado que las fluctuaciones de la rugosidad son fuertemente dependientes del método de preparación <sup>[107]</sup>.

Antes de continuar con el análisis de los demás electrodos es conveniente reparar en la validez de la asunción de  $60 \mu\text{Fcm}^{-2}$  para la capacidad específica  $C_e$  del óxido con una superficie idealmente lisa <sup>[72] [99]</sup> que supusimos para el cálculo del factor de rugosidad. En primer lugar este valor no está demostrado experimentalmente, es un valor asumido como correcto por la mayoría de investigadores, sin embargo la dependencia de la capacitancia con el potencial en los óxidos es desconocida además debido a los procesos redox superficiales el valor de capacitancia puede variar en las diferentes regiones de

potencial y dado que el estado de la carga superficial dependen fuertemente del pH <sup>[65]</sup> el error respecto al valor verdadero puede ser muy grande. Sin embargo su simplicidad ha extendido su uso y ha demostrado su utilidad siempre y cuando se tenga en claro sus limitaciones.

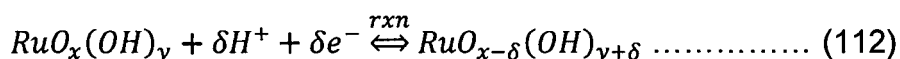
El óxido de rutenio es el electrodo que presenta el mayor factor de rugosidad de entre todos los sintetizados  $R_f = 1211$ . Es un valor bastante mas alto si lo comparamos a los reportados por Berenguer <sup>[115]</sup> y Da Silva et al. <sup>[126]</sup>  $R_f = 92$  y  $444$  respectivamente ambos preparados vía DTS sobre Titano, pero bastante menor a los reportados por Miousse et. al. <sup>[127]</sup> de  $R_f = 6950$  y  $6625$ . En general este elevado valor del mismo modo que en la espinela se debe a la naturaleza amorfa y porosa del material que resulta cuando este es electrodepositado. Este valor del factor de rugosidad se origina de la capacitancia de  $96.886 \text{ mF.cm}^{-2}$  hallada a partir de la pendiente del gráfico de  $\frac{\partial J}{\partial v}$ , sin embargo en la bibliografía se acostumbra reportar la capacitancia másica hallada a partir del cociente de la densidad de corriente promedio y la velocidad. El valor experimental obtenido fue de  $C_{dc} = 287.5 \text{ mF.cm}^{-2}$  ó  $C_{mas} = 719 \text{ F.g}^{-1}$  el cual se halla en el mismo orden de magnitud que el reportado por Patake et. al. sobre acero inoxidable  $C_{mas} = 650 \text{ F.g}^{-1}$  <sup>[128]</sup> y por Park et. a. y por Bonk-Ok Park sobre titanio  $C_{mas} = 788 \text{ F.g}^{-1}$  <sup>[96]</sup> ambos preparados vía electrodeposición catódica o el reportado por Wataru sigimoto et. Al. <sup>[77]</sup> preparado vía sol-gel sobre soporte de carbón vítreo  $C_{mas} = 760 \text{ F.g}^{-1}$ . Y aunque usualmente la mayoría de electrodos de óxido de rutenio posean una capacitancia másica de entre  $600$  a  $1000 \text{ F.g}^{-1}$  <sup>[77]</sup> y Raistick et. al. <sup>[129]</sup> hayan establecido el valor de  $380 \text{ F.g}^{-1}$  para óxido de rutenio cristalino es posible encontrar reportes de valores por debajo de la media, alguno de los cuales se muestran en la Tabla 79, de ellos solo Patake <sup>[110]</sup> ha considerado que el valor tan pequeño se deba a la alta resistencia del de ITO como soporte. En general el valor de la capacitancia para el  $\text{RuO}_2$  además de depender del tipo de soporte y el método de preparación como la espinela de cobalto depende también de velocidad de ciclado, Gujar et. al. <sup>[130]</sup> reporto que la capacitancia disminuye de  $498$  a  $277 \text{ F.g}^{-1}$  cuando la velocidad de barrido se incrementa desde  $5$  a  $125 \text{ mv/s}$  debido a que parte de la superficie del electrodo se vuelve inaccesible cuando la velocidad aumenta ya que dado que el proceso esta

gobernado por el intercambio de protones y este es un proceso lento se produce el agotamiento de ellos en el interior del electrodo lo que lleva al aumento de la resistividad iónica provocando la disminución de la capacitancia.

Tabla 79: Valores del factor de rugosidad para la espinela de cobalto reportados en la bibliografía

$C_{mas} F.g^{-1}$	Método de preparación	Soporte	Ref.
7.36	DTS	Titano	1022
25	Depósito de baño químico	ITO	Num2
109	Voltamétrica Cíclica	Titano	158
534	Voltamétrica Cíclica	Nano-TiO <sub>2</sub>	158

La capacitancia depende fuertemente del nivel de hidratación del óxido de rutenio [77] se cree que esto es debido a que la rigidez de las celdas cristalinas dificultan su expansión para que los iones se inserten dentro de ella durante la reacción redox<sup>[130]</sup> y es que el mecanismo de almacenamiento de carga del óxido de rutenio es esencialmente un proceso de protonación y como tal la capacitancia es limitada por la conductividad del protón, según la ecuación siguiente<sup>[83]</sup>.



En cuanto a los electrodos Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> sus valores de rugosidad indican que sus superficies son ligeramente más rugosas que la espinela, pero dada la cercanía del valor del electrodo con tres horas de calcinación al de la espinela, es preferible considerarlos como semejantes, es decir, el ingreso del óxido de rutenio en la espinela provoca solo un ligero aumento de los pliegues de su superficie y varía muy poco cuando es sometida a 12 horas de tratamiento térmico. Este fenómeno resulta en cierto modo similar a los resultados dados por Da. Silva et. al.<sup>[126]</sup> y Yang Liu<sup>[116]</sup> en el cual la rugosidad y la capacitancia másica se incrementan a la par del aumento de rutenio respectivamente más no por el aumento del tiempo en el tratamiento térmico. Esta diferencia en el comportamiento global se puede entender por la forma en la que se mezclan los óxidos, en ambos casos, la mezcla se realizó en solución acuosa para luego someterlos a diferentes procesos que finalmente dieron el óxido final, en cambio, en nuestro caso la mezcla se realizó en estado sólido,

por medio de la difusión del óxido de rutenio a través de la espinela de cobalto durante el tratamiento térmico y la post-calcinación. Precisamente para indagar si la post-calcinación tiene implicancia en la rugosidad de la superficie se calcularon y se muestran en la Tabla 77 sus respectivos valores normalizados respecto a la masa del depósito. Los resultados indican que ambos valores son prácticamente idénticos, hecho que sugiere que la rugosidad de la superficie del electrodo esta ya definida a las tres horas de post-calcinación.

#### **6.4.5.2 Potencial de banda plana y Densidad de portadores de carga**

Los gráficos de Mott-Schottky,  $1/C^2$  vs E, halladas experimentalmente están relativamente alejadas de la linealidad, esto puede tener dos posibles razones: La primera es que probablemente se deba a la presencia de alguna transferencia residual de carga de origen faradaico dentro de las zonas de ciclado ya que para que el modelo de Mott-Schottky prediga un comportamiento lineal se requiere que la capacitancia del espacio cargado sea menor a la de la doble capa del interfaz electrodo/electrolito de forma tal que su recíproco sea despreciable. La segunda opción es la posibilidad de la presencia de un segundo nivel aceptor de portadores de carga parcialmente lleno que este contribuyendo a la carga espacial y a la capacidad del electrodo de forma que la gráfica de Mott-Schottky refleja este hecho con la presencia de dos pendientes en vez de solo una <sup>[131]</sup>.

En los electrodos de espinela pura de cobalto la pendiente negativa de la gráfica de Mott-Schottky confirma su naturaleza de semiconductor intrínseco del tipo - p, propio de tales semiconductores, además, las gráficas para los demás electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  y  $Ti/Co_3O_4-RuO_2$  permite afirmar que el ingreso de cobre y Rutenio a la estructura de la espinela no altera su naturaleza de semiconductor tipo p. Mientras que la pendiente positiva de la gráfica de Mott-Schottky para el electrodo de óxido de rutenio confirma a su vez la naturaleza de conductor intrínseco del tipo - n.

### 6.4.5.2.1 Potencial de banda Plana

La Tabla 80 resume los valores del potencial de banda plana hallados experimentalmente, en ella se aprecia que para los electrodos tipo p, todos los valores de potencial a los cuales se midieron las conductancias siempre han sido menos positivos que sus respectivos potenciales de banda plana, mientras que para el electrodo tipo n estos siempre han sido mayores que el potencial de banda plana resultante por cuanto se comprueba que tal cual lo exigía el modelo de Mott-Schottky las pruebas siempre se han realizado en condiciones de agotamiento.

Tabla 80: Resumen de los valores del potencial de banda plana hallados experimentalmente

$\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	Técnica de preparación	Potencial de medida (mv)	Potencial de banda plana ( $E_{bp}$ ) mV - Ag/AgCl
$\text{Co}_3\text{O}_4$	DTS	-200, -140, 20	301
$\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$	DTS	-140, 20, 100	408
$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$	DTS	-140, 20, 100	633
$\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$	DTS	-140, 20, 100	537
$\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_2\text{O}_4$	DTS	-140, 20, 100	364
$\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$	DTS	-140, 20, 100	471
$\text{Co}_3\text{O}_4$	EDC	-500,-400,-150	-7
$\text{RuO}_2$	EDC	200, 250, 300	-256
[Co-Ru] – 3 horas	EDC	-800, -700, -600	-515
[Co-Ru] – 12 horas	EDC	-800, -700, -600	-416

La variación de los cambios del potencial de banda plana dentro de los electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  se muestran en el Gráfico 98. Gráfico 98: Potencial de banda plana para los electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , en ella se aprecia que para todos los dopajes de cobre los valores del potencial de banda plana son mayores al de la espinela pura por lo cual en ellas, la región de acumulación empezará después. Esto significa que en general se requerirá aplicar un mayor potencial para iniciar la transferencia de electrones del electrodo hacia la solución y producir la región de acumulación.

Los menores aumentos del  $E_{bp}$  se dan para los dopajes  $X = 0.2$  y  $1$  aunque siempre mayores al de la espinela pura, por lo cual en ellas la Región de acumulación empezará antes que el resto de los electrodos, caso contrario ocurre para los casos  $X = 0.5, 0.8$  y  $1.5$  donde recíprocamente la región de acumulación empezará después, es por ello que en estos electrodos se requerirá aplicar un mayor potencial para iniciar la transferencia de electrones del electrodo hacia la solución y producir la región de acumulación.

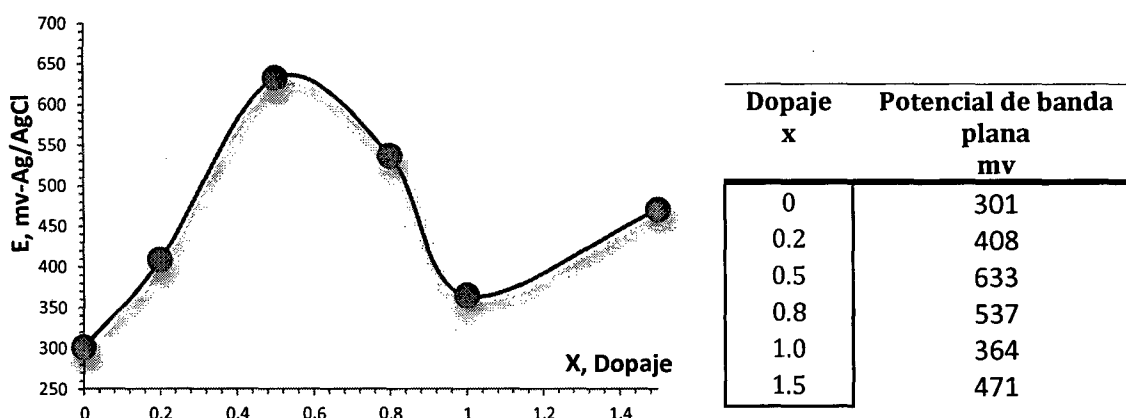


Gráfico 98: Potencial de banda plana para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

El Gráfico 98Gráfico 98: Potencial de banda plana para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  puede revelar la naturaleza de la mezcla entre el cobre y la espinela de cobalto. La relación entre el potencial de banda plana y el contenido de cobre en la espinela es del tipo campana (recuerda al modelo gaussiano) alcanzando un máximo en  $x = 0.5$ , este tipo de relación no lineal del  $E_{bp}$  es característico de una mezcla química ya que a diferencia de las mezclas físicas las propiedades de los componentes no son aditivas <sup>[10]</sup>. Esta conclusión se ve reforzada por el Gráfico 99 construida a partir de las Tabla 77 y Tabla 80, que relaciona el  $E_{bp}$  con la variación respecto al electrodo de cobalto puro del factor de rugosidad normalizado,  $F_r/m$ , que muestra que entre ambas magnitudes no existe ningún tipo de relación, hecho totalmente contrario al de una mezcla física en donde el potencial de banda plana está estrechamente relacionado a las variaciones del área superficial (expresado en función del  $F_r$ ) con el ingreso del dopante.

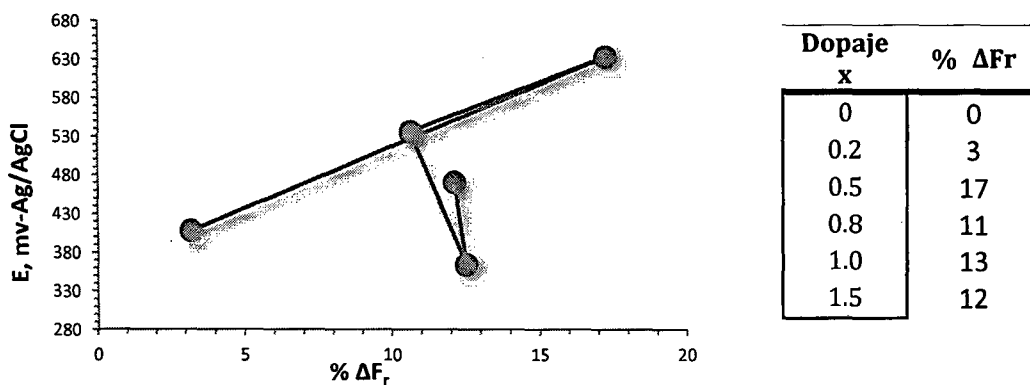


Gráfico 99: Relación entre las variaciones del Fr y del Ebp para el electrodo  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

El potencial de banda plana es una propiedad intrínseca de un óxido y se mantiene en una mezcla química, es decir que cambios en la extensión de la superficie del óxido no deberían afectar su valor, por lo cual a partir de la variación mostrada en Gráfico 99 debido al ingreso del cobre en la espinela es posible concluir que el cobre en los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  produce electrocatalisis verdadera, es decir los cambios en sus actividades electrocatalíticas se deben netamente a factores electrónicos y no a geométricos. Del mismo modo el enorme cambio del potencial de banda plana en la espinela de cobalto al cambiar de técnica de preparación (301 mv para el DTS a -7 mv para el EDC) indica que el depósito del óxido vía electrodeposición cambia no solamente la porosidad del material obtenido como se vio en la sección anterior, si no que además esta afecta también los factores electrónicos de forma que producirá un cambio en su actividad electrocatalítica verdadera tal como como se aprecia en la sección 6.5.5.2. La introducción del óxido de rutenio y el tiempo de calcinado desplazan el potencial a valores mas negativos aún, lo que parece sugerir que ambos efectos afectan aun mas los factores electrónicos, esto debido a que el valor del  $E_{bp}$  está relacionada con la química superficial de óxidos los cuales están regidos por la fuerza de la interacción entre los iones metálicos en la superficie del óxido y el oxígeno de los grupos  $OH^-$  superficiales unido a él. Por ende a la luz de los cambios en el  $E_{bp}$  podemos concluir que la presencia del rutenio produce una variación en la superficie química y esta producirá como una consecuencia natural una variación de en las propiedades electrocatalíticas.



#### 6.4.5.2.2 Densidad de portadores de carga

La Tabla 81 resumen los valores experimentales hallados para la densidad de portadores de carga.

Tabla 81: Resumen de los valores de la densidad de portadores de carga

$Cu_xCo_{3-x}O_4$	Técnica de preparación	Potencial de medida (mv)	Densidad de portadores de carga (N) $e / cm^3$
$Co_3O_4$	DTS	-200, -140, 20	$2.78 \times 10^{20}$
$Cu_{0.2}Co_{2.8}O_4$	DTS	-140, 20, 100	$2.50 \times 10^{20}$
$Cu_{0.5}Co_{2.5}O_4$	DTS	-140, 20, 100	$7.02 \times 10^{20}$
$Cu_{0.8}Co_{2.2}O_4$	DTS	-140, 20, 100	$3.41 \times 10^{20}$
$Cu_{1.0}Co_2O_4$	DTS	-140, 20, 100	$3.21 \times 10^{20}$
$Cu_{1.5}Co_{1.5}O_4$	DTS	-140, 20, 100	$7.65 \times 10^{20}$
$Co_3O_4$	EDC	-150,-400,-500	$2.89 \times 10^{20}$
$RuO_2$	EDC	200, 250, 300	$5.79 \times 10^{22}$
[Co-Ru] – 3 horas	EDC	-600, -700, -800	$2.57 \times 10^{20}$
[Co-Ru] – 12 horas	EDC	-600, -700, -800	$6.04 \times 10^{20}$

Los valores experimentales hallados de la densidad de portadores de carga para la espinela de cobalto preparadas tanto por descomposición térmica de sales como por electrodeposición catódica se hallan ligeramente fuera de las concentraciones típicas para un semiconductor las cuales se consideran entre  $10^{15}$  y  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  como los reportados para los nano-electrodos de cobalto preparados vía sol-gel por Vikas patil et. al.<sup>[132]</sup> con valores en el rango de  $N = 2.4 - 4.5 \times 10^{19}$ , pero dentro de los ordenes de magnitud reportados por otros investigadores como Ponthina et. al.<sup>[133]</sup> y Reem et. al. <sup>[134]</sup> quienes reportaron valores entre  $1.34 \times 10^{19}$  -  $6.13 \times 10^{20}$  y  $4.32 \times 10^{21}$  para espinelas preparadas vía deposición voltamétrica a partir de cobalto metálico y por técnicas hidrotermales respectivamente. Debido a que estos valores fueron determinados a partir de las capacitancias específicas y estas tienen solo una validez empírica cuando se trata de comparaciones entre distintos óxidos o preparadas por técnicas diferentes ya que la fracción de los sitios superficiales que se oxidan o reducen en un rango de potencial dado puede variar para

diferentes sistemas<sup>[65]</sup> no es práctico distinguir entre si la técnica de EDC produce una mayor o menor densidad de portadores de carga, siendo mas importante solo la concordancia entre sus elevados órdenes de magnitud.

En cuanto a los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  la tabla muestra que el ingreso del cobre en la espinela la afecta de modo distinto de acuerdo al grado de dopaje ya sea aumentándola o disminuyéndola, sin embargo el solo hecho de modificarla confirma que el dopaje cambia la distribución electrónica en el interior de la espinela de cobalto de forma tal que altera el nivel de fermi, el Gráfico 100 Gráfico 100: Densidad de portadores de carga el electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  muestra este comportamiento. Los resultados indican que los átomos de cobre dopantes aumenta el numero de huecos portadores de carga en todos los casos excepto para el caso  $x = 0.2$  que presenta una ligera disminución del orden del 10% respecto a la espinela sin dopaje. El aumento de la densidad de los huecos portadores de carga en los demás dopajes puede atribuirse a la introducción de niveles de energía vacantes dentro del bandgap muy cerca de la banda de valencia generadas por la adición de iones de  $Cu^{2+}$ , hecho que facilita la promoción de electrones hacia esta banda con la consiguiente formación de mayores cantidades de huecos conductores en la banda de valencia.

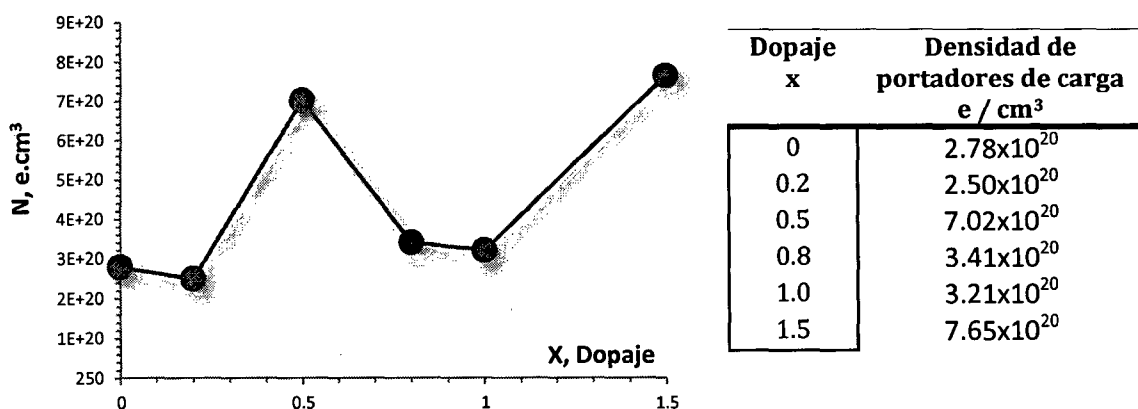


Gráfico 100: Densidad de portadores de carga el electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

El aumento de la densidad de los portadores de carga es sin embargo moderado para  $x = 0.8$  y  $1.0$  con aumentos del 23 y 15%, y desmesurado para  $X = 0.5$  y  $1.5$  con elevaciones del orden del 157%. Hecho que refuerza la conclusión hallada en la sección 6.3.5.2 que indica que la mezcla del cobre con

la espinela es de naturaleza química mas no física, ya que una mayor cantidad de cobre en la espinela no necesariamente producirá un mayor aumento en la cantidad de portadores de carga. El elevado valor del electrodo sobresaturado una vez más parece indicar la presencia, como ya se mencionó anteriormente, de un depósito de óxido cúprico sobre la superficie que justificaría el enorme aumento registrado para este electrodo. En cambio, el aumento para el dopaje semisaturado ( $x = 0.5$ ) deberá deberse a cambios en la distribución electrónica en la banda de valencia ocasionados por el ingreso del cobre en la estructura de la espinela de cobalto, cambio dramáticamente muy por encima del resto de los dopajes ya que para este mismo dopaje el electrodo presenta el mayor aumento del factor electrónico (potencial de banda plana).

Por otro lado el electrodo de oxido de rutenio es el que presenta la mayor densidad de portadores de carga con un valor muy por encima del resto, cerca de 2 órdenes de magnitud. Su valor esta dentro del orden de magnitud de los óxidos conductores que en general se hallan en el orden de  $10^{20-22}$ , hecho que corrobora la naturaleza de conductor tipo metálico del electrodo obtenido. Mientras que los datos experimentales calculados muestran que cuando el oxido de ruteno ingresa a la espinela de cobalto con tres horas de calcinación provoca en ella una disminución en la densidad superficial de los huecos portadores reduciéndola, lo cual parece razonable si se tiene en cuenta que el  $\text{RuO}_2$  es rico en electrones conductores que al entrar en contacto con la espinela se combinan con sus huecos conductores reduciendo así la densidad global de sus portadores de carga, sin embargo se observa que el mayor tiempo de calcinación favorece la aparición de mayores portadores de carga ya que su densidad se duplica. Este fenómeno tiene una naturaleza puramente electrónica ya que como se vio anteriormente la rugosidad en su superficie no se modifica, lo que indica que el mayor tiempo de tratamiento térmico produce que el óxido de rutenio y la espinela se mezclen mas íntimamente alterando los niveles de energía de este ultimo con mayor intensidad.

## **6.5 PARAMETROS DE TAFEL**

### **6.5.1 Alcance**

Se evaluaron los parámetros de Tafel para la reacción de evolución de oxígeno en medio básico para bajos potenciales con densidades de corrientes medianas de tal forma que el proceso solo sea controlado por activación. Se evaluaron los siguientes parámetros:

- Ecuación y líneas de tafel
- Pendiente de tafel
- Densidad de corriente de intercambio

### **6.5.2 Metodología**

Se realiza un barrido potencioestático lineal (no cíclico) muy lento sobre el electrodo a potenciales cercanos a la evolución de oxígeno; en el voltagrama obtenido se ubica la zona de tafel y en ella se selecciona convenientemente la línea de tafel hallándose su ecuación lineal, a partir de la cual se calcula la pendiente de tafel y la densidad de corriente de intercambio.

### **6.5.3 Condiciones experimentales**

Las condiciones de barrido potencioestático a las cuales son sometidos cada electrodo se indican en la Tabla 82 y Tabla 83 para cada tipo de electrodo. A modo de pre-tratamiento se mantuvo al electrodo en el potencial de inicio por espacio de 5 minutos para obtener una superficie completamente oxidada y no se modifique durante el barrido. Los voltagramas se presentan como Logaritmo de la densidad de corriente ( $\text{Log } j$ ) versus potencial ( $E$ ), en donde las densidades de corriente están referidas al área geométrica de  $2 \text{ cm}^2$  del electrodo de trabajo.

La prueba no fue desarrollada para el electrodo de óxido de rutenio, ya que este no soporta las condiciones básicas que requiere la prueba para su realización.

Tabla 82: Condiciones experimentales del barrido potenciostático en los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>

Parámetros	Magnitud
Potencial de inicio	450 mv
Primer vértice de potencial (límite catódico)	450 mv
Segundo vértice de potencial (límite anódico)	800 mv
Paso de potencial	2mv
Velocidad de barrido	0.4 mv/s
Electrolito	NaOH 0.1M

Tabla 83: Condiciones experimentales del barrido potenciostático en los electrodos Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - RuO<sub>2</sub> preparado vía EDC

Parámetros	Magnitud
Potencial de inicio	300 mv
Primer vértice de potencial (límite catódico)	300 mv
Segundo vértice de potencial (límite anódico)	700 mv
Paso de potencial	2mv
Velocidad de barrido	0.4 mv/s
Electrolito	NaOH 0.1M

## 6.5.4 Resultados experimentales y tratamiento de datos

### 6.5.4.1 ELECTRODOS Ti/Pt/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>

Se obtuvo los seis voltagramas mostrados en el Gráfico 101, en ellos solo se muestra la densidad de corriente hasta el potencial de 598.8 mV con el fin de resaltar la zona tafeliana.

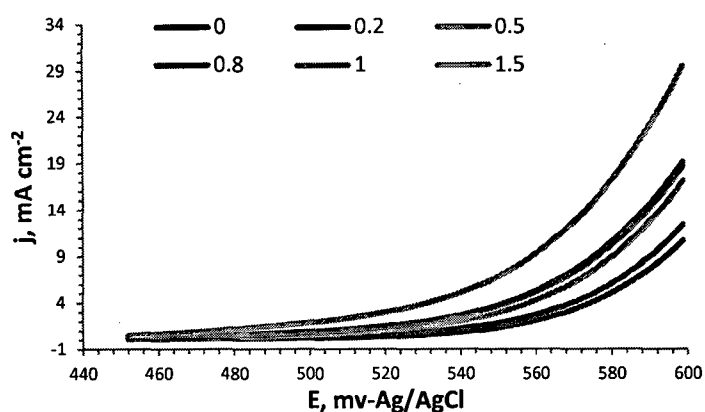


Gráfico 101: Barrido potenciostático en la zona tafeliana de los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>

Se calcula el logaritmo de la densidad de corriente y se grafica respecto al potencial para identificar las Zonas de tafel para cada electrodo, los cuales se muestran en el Gráfico 102.

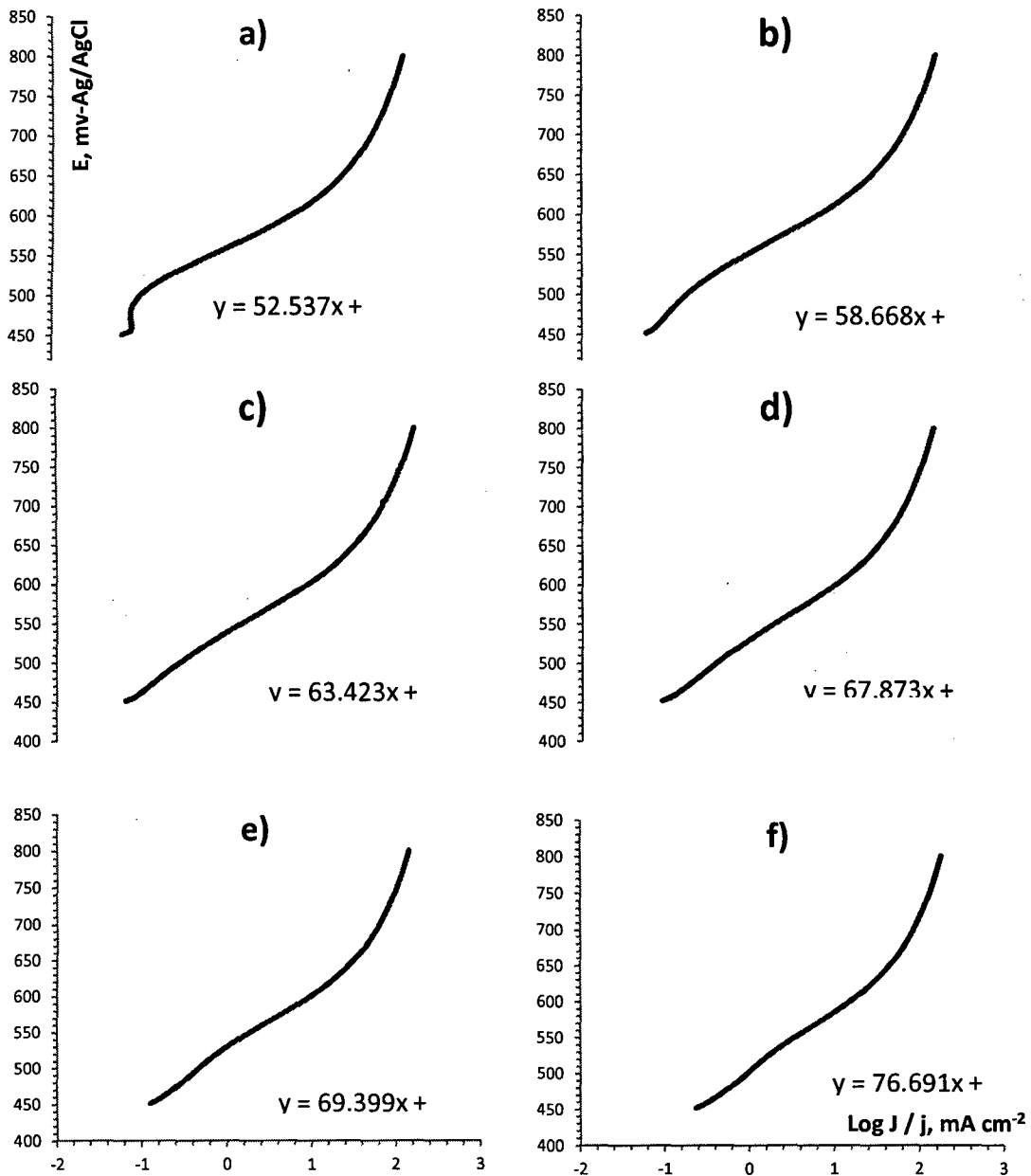


Gráfico 102: Identificación de la zona de tafel de los electrodos  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

- a)  $X = 0$ :  $\text{Co}_3\text{O}_4$
- b)  $X = 0.2$ :  $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$
- c)  $X = 0.5$ :  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$
- d)  $X = 0.8$ :  $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$
- e)  $X = 1.0$ :  $\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_4$
- f)  $X = 1.5$ :  $\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$

Las líneas de tafel (líneas rojas) del Gráfico 102 se determinaron considerando el mismo rango de potenciales entre 529.3 – 598.8 mv en las zonas tafelianas de cada electrodo, se optó por este intervalo ya en ella la linealidad es máxima para todos los electrodos, además para cada electrodo se muestra la ecuación de su recta correspondiente. De estas ecuaciones de recta se calculan los valores de la pendiente de Tafel, del logaritmo de la densidad de corriente de equilibrio ( $j_0$ ) y el potencial de intercepción de las rectas con el eje Y ( $a_c$ ). En la Tabla 84 se resume los valores obtenidos.

Tabla 84: Parámetros cinéticos obtenidos para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

Dopaje (x)	Pendiente de Tafel b, mv $déc^{-1}$	$a_c$ mv	Log ( $j_0$ ) dec	Variación de b respecto al electrodo anterior
0	52.54	559.36	-10.65	-
0.2	58.67	552.12	-9.41	6.13
0.5	63.42	539.19	-8.50	4.76
0.8	67.87	531.49	-7.83	4.45
1.0	69.40	531.27	-7.66	1.53
1.5	76.69	508.74	-6.63	7.29

#### 6.5.4.2 ELECTRODO $Ti/Co_3O_4$ POR EDC

A partir del electrodo de nanoespínela de cobalto se obtuvo el voltagrama mostrado en el Gráfico 103, en el cual sin embargo solo se muestra la parte que incluye la zona tafeliana ya que el ciclado se extiende hasta los 700 mv. A partir de las densidades de corriente obtenidas, se calcula su logaritmo y se le grafica respecto al potencial en milivoltios para finalmente en el gráfico resultante identificar la Zonas de tafel tal como se muestra en el Gráfico 104

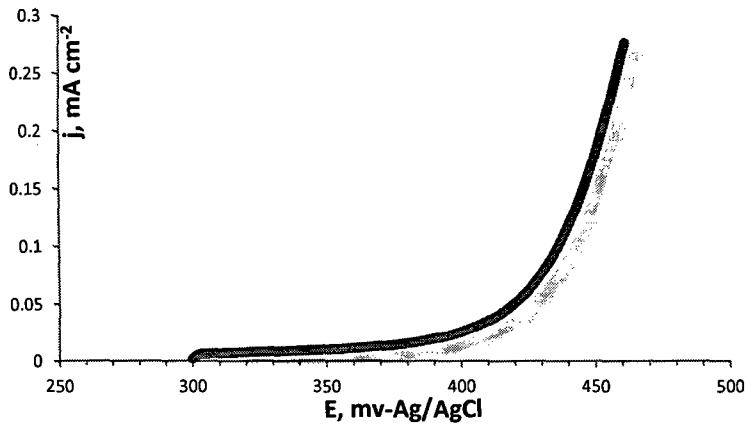


Gráfico 103: Barrido potenciostático en la zona tafeliana del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparado vía EDC

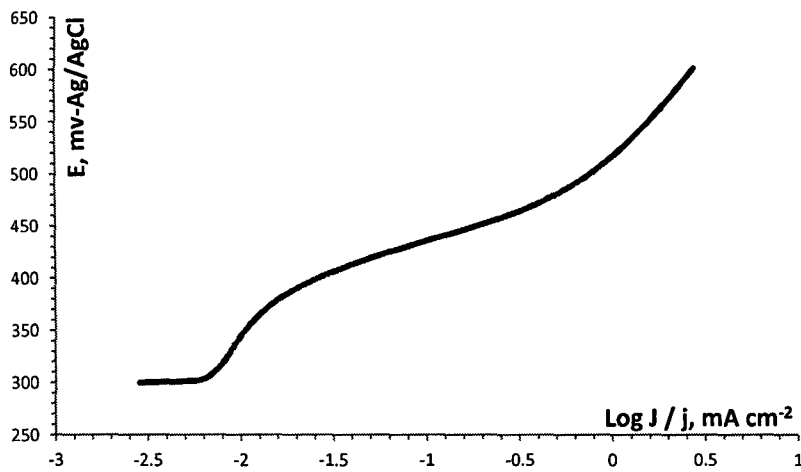


Gráfico 104: Identificación de la zona de Tafel del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparado vía EDC

El Gráfico 105 muestra la línea de Tafel obtenida junto a la relación entre sus magnitudes, de ella se calcula los valores de la pendiente de Tafel (b) y el logaritmo de la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio ( $j_0$ ).

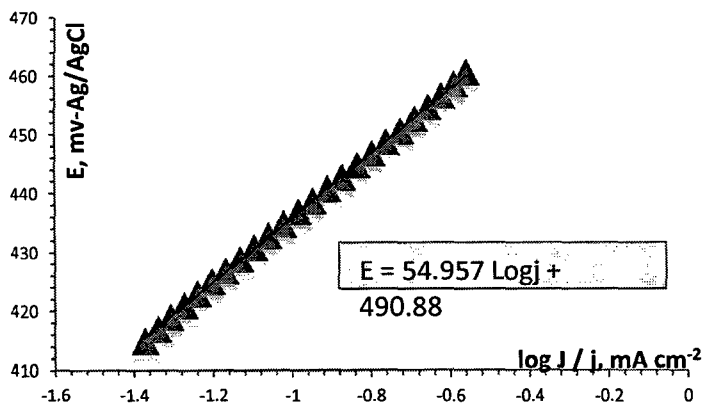


Gráfico 105: Líneas de Tafel para el electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparado vía EDC

Pendiente de Tafel (b) : 54.96 mv.dec<sup>-1</sup>

Logaritmo de la Densidad de corriente de equilibrio:

$$\text{Log } J_0 = -\frac{490.88}{54.957} = -8.93 \text{ dec} \dots\dots\dots (113)$$



### 6.5.4.3 ELECTRODO Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - RuO<sub>2</sub> POR EDC

El Gráfico 106 muestra los voltagramas obtenidos para los electrodos de cobalto y rutenio, pero como en el caso anterior solamente se exhibe la región que incluye la zona de tafel.

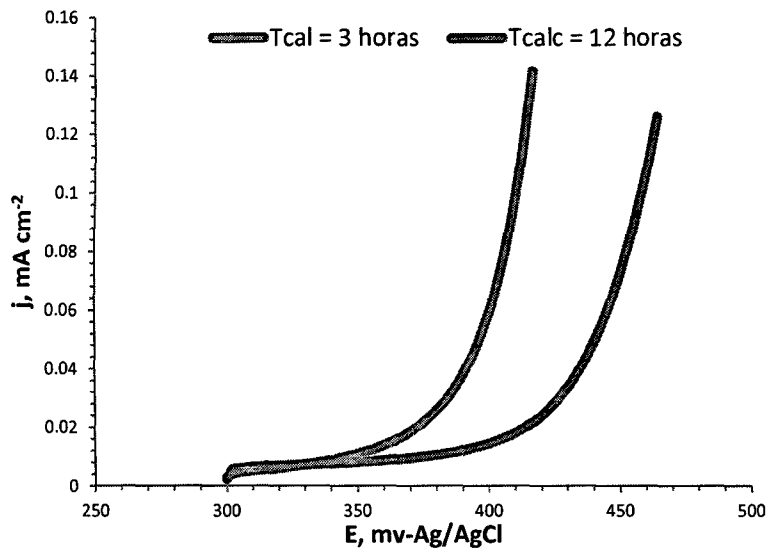


Gráfico 106: Barrido potenciostático en la zona tafeliana de los electrodos Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - RuO<sub>2</sub> preparado vía EDC

La identificación precisa de la zona de tafel, se realiza una vez más calculando el logaritmo de la densidad de corriente y graficándolo respecto al potencial y en ella reconocer la zona lineal. Los resultados se muestran en el Gráfico 107. En el Gráfico 108 se muestran las líneas de Tafel obtenidas para ambos electrodos junto a la relación entre sus magnitudes, de ella se calcula los valores de la pendiente de tafel (b) y del logaritmo de la densidad de corriente de equilibrio (j<sub>0</sub>), resumidas en la Tabla 85.

Tabla 85: Parámetros cinéticos obtenidos para los electrodos Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - RuO<sub>2</sub>

Horas de post-calcinación	Pendiente de Tafel b, mv déc <sup>-1</sup>	a <sub>c</sub> dec	Log (j <sub>0</sub> ) dec
3	48.29	458.75	-9.50
12	59.97	518.33	-8.64

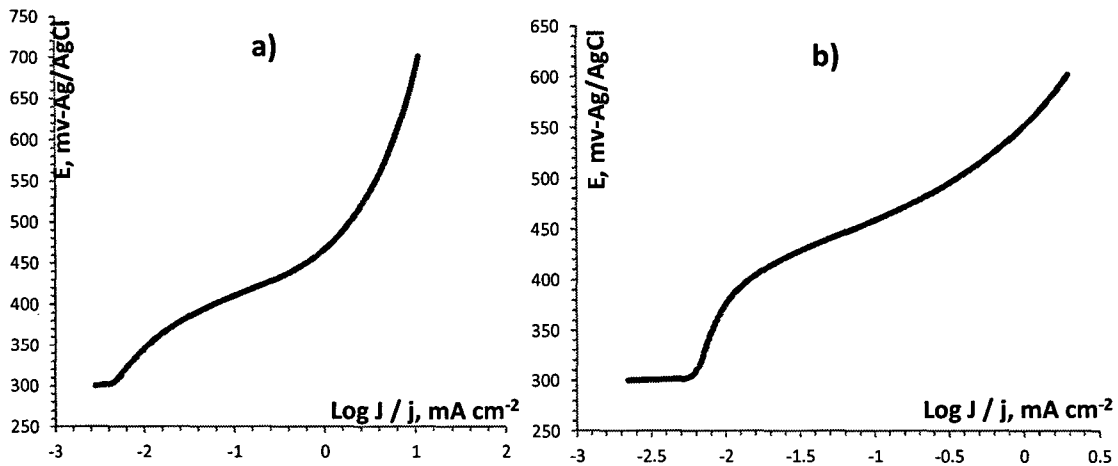


Gráfico 107: Identificación de la zona de tafel del electrodo  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  preparado vía EDC

- a) Electrodo con 3 horas de calcinación post-electrodeposición
- b) Electrodo con 12 horas de calcinación post-electrodeposición

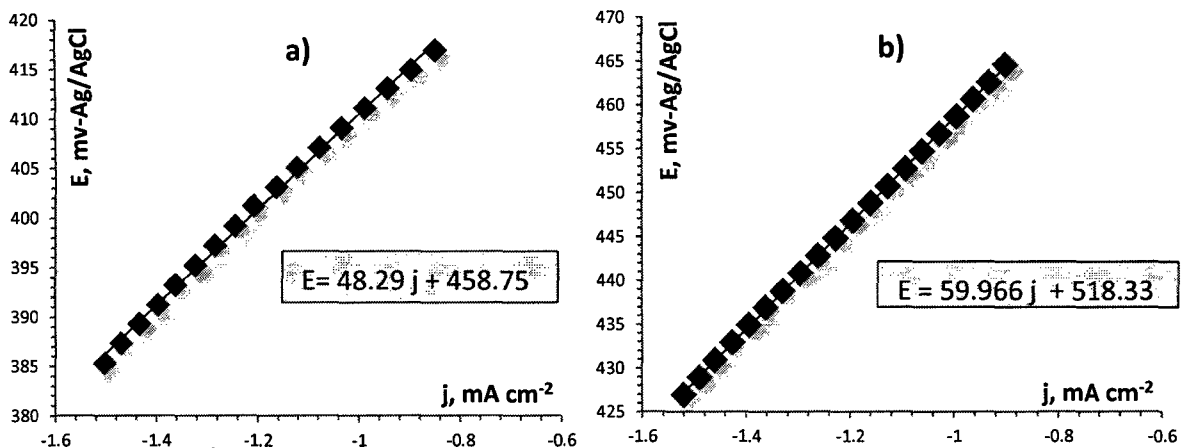


Gráfico 108: Líneas de tafel individuales para los electrodos  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$

- a) Electrodo con 3 horas de calcinación post-electrodeposición.
- b) Electrodo con 12 horas de calcinación post-electrodeposición

## 6.5.5 Discusión de resultados

### 6.5.5.1 Pendiente de Tafel

En todos los casos la forma del voltagrama experimental obtenido ( $\log j$  Vs  $E$ ) se asemeja a una especie de “S” estirada. En el centro se ubica el pequeño intervalo central lineal conocido como zona de Tafel, el cual se interrumpe bruscamente por la aparición de una súbita elevación de la densidad de corriente probablemente debida a la manifestación de algún sobrepotencial que pasa a dominar el proceso, el cual creemos no es un sobrepotencial por transferencia de masa ya que como se mencionó en la

sección 4.2.2.1 a concentraciones de NaOH 0.5 M no se observa a menudo densidad de corriente límite por transporte de masa, está, en todo caso deberá estar relacionada con el transporte de portadores de carga por difusión dentro de los propios electrodos semiconductores.

El Gráfico 109 resume las líneas de tafel para los seis electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ . Este gráfico permite observar que en promedio a medida que aumentamos el dopaje de cobre en la espinela de cobalto a un mismo sobrepotencial la reacción se produce a una densidad de corriente más elevada o dicho de otro modo, que para alcanzar la misma densidad de corriente en la reacción, se requiere alcanzar un menor sobrepotencial a medida que aumentamos el dopaje. Este hecho experimental, se identifica con una producción más abundante de oxígeno según se aumenta el dopaje de cobre.

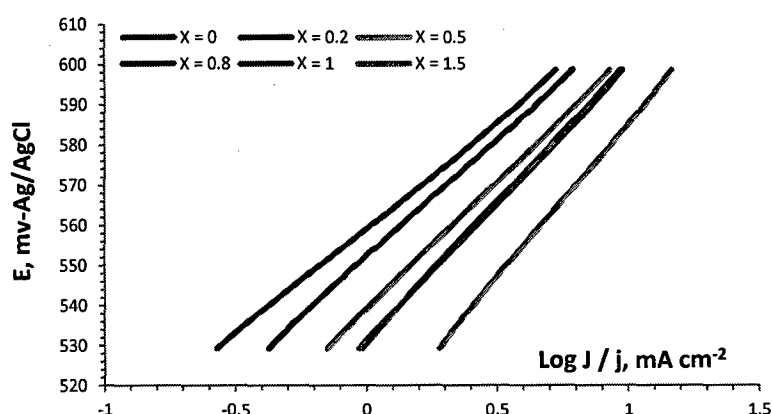


Gráfico 109: Líneas de tafel para los electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

Por otro lado el Gráfico 110 resume los resultados obtenidos en los electrodos preparados vía electrodeposición catódica. En ella se observa que la comparación entre las gráficas de Tafel no es tan simple como para el caso de los electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ya que dada la naturaleza de las tres líneas de Tafel no es posible elegir un mismo sobrepotencial para comparar cual de los tres electrodos produce una mayor densidad de corriente, sin embargo, si tomamos una misma densidad de corriente para examinar cual requiere alcanzar un menor potencial para llegar a esta densidad de corriente el gráfico se inclina por el electrodo  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  con tres horas de calcinación como

el de mayor producción de oxígeno y deja a su similar con 12 horas de calcinación como el menos favorecido.

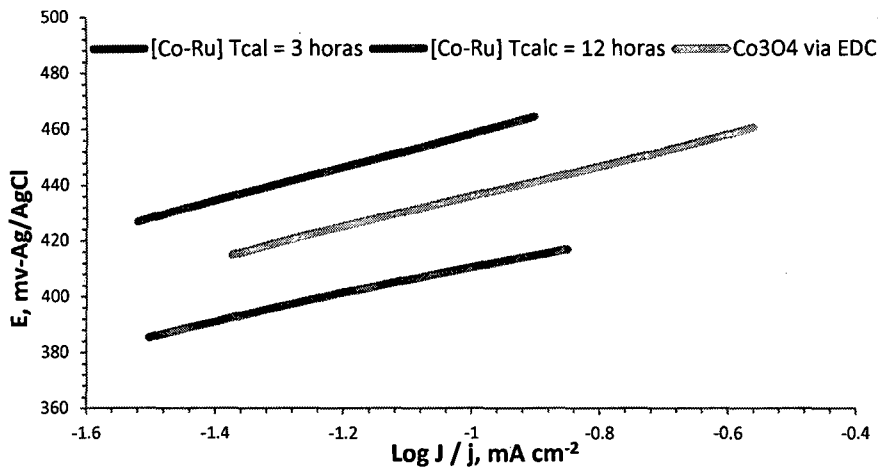


Gráfico 110: Líneas de Tafel para los electrodos  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$

Por otro lado las magnitudes de sus densidad de corriente son bastante menores a las de los electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , lo cual en principio podría interpretarse del modo que estos últimos poseen una mayor producción de  $\text{O}_2$ , sin embargo, este tipo de comparaciones no puede hacerse tan directamente, ya que debe tenerse en cuenta que el sobrepotencial en el cual se hallan estas líneas de Tafel es bastante menor, cerca de 150 mV, respecto a los primeros lo cual hace incierta la comparación entre ambos grupos de electrodos basados solamente en las líneas de Tafel.

Todos estos inconvenientes hicieron que el común de los investigadores no suelen usar o no se consideren suficientes las líneas de Tafel para comparar correctamente la actividad electrocatalítica entre distintos electrodos. Esta debe hacerse comparando la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio ( $J_0$ ), pero esta comparación solo es válida cuando el paso determinante de la velocidad en el mecanismo de reacción es el mismo, por lo cual en primer lugar debe analizarse la pendiente de Tafel (b).

Un análisis detallado de los valores de "b" registrados en la Tabla 86 que resume los valores de la pendiente de Tafel hallados experimentalmente, muestra un característica en común, todos los electrodos excepto la espinela sobresaturada de cobre ( $x = 1.5$ ) se encuentran en el rango de  $60 \pm 12$  mV/dec intervalo razonablemente cercano a 60 mV/dec el valor teórico de la pendiente

de Tafel para la transferencia de un electrón durante la evolución de oxígeno [107]

Tabla 86: Valores experimentales obtenidos de la pendiente de tafel

Electrodo	Técnica de preparación	b mv déc <sup>-1</sup>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	DTS	52.54
Cu <sub>0.2</sub> Co <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub>	DTS	58.67
Cu <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	63.42
Cu <sub>0.8</sub> Co <sub>2.2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	67.87
Cu <sub>1.0</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	69.40
Cu <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	76.69
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	EDC	54.96
[Co-Ru]-3 horas	EDC	48.29
[Co-Ru]-12 horas	EDC	59.97

Los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> muestran una tendencia importante, la pendiente de tafel aumentan continuamente con el contenido del cobre dopante sufriendo el mayor aumento cuando apenas se dopa la espinela (x = 0.2); esta continua variación indica que a medida que se introduce una mayor cantidad de cobre en la espinela este produce un cambio continuo en la actividad electrocatalítica y dado que se trata de la pendiente de tafel, este cambio se asocia a un incremento de los sitios activos con mayores coeficientes de transferencia de carga. Pero dado que sus valores no se alejan demasiado del valor teórico de 60 mv/dec con la excepción de la espinela sobresaturada se concluye que la incorporación del cobre en la espinela a dopajes menores a la sobresaturación no modifica el paso determinante del mecanismo de reacción electroquímica para la evolución de oxígeno.

La espinela preparada vía electrodeposición muestra un valor ligeramente por encima que su similar vía DTS pero es tan pequeña la diferencia que puede considerarse idéntico al el, hecho que señala que el cambio en la técnica de preparación no altera el paso determinante de la reacción, esta aseveración puede extenderse a los electrodos Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> a la hora de la comparación de las densidades de corriente en el equilibrio ya

que el electrodos Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> con 12 horas posee una pendiente idéntica al valor teórico. Y aunque la pendiente del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> con 3 horas este un tanto mas lejos, no lo esta tanto como para considerar que el mecanismo en él es distinto.

Respecto a los valores experimental de la pendiente de tafel del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hallados,  $b = 52.54$  y  $54.96 \text{ mv.dec}^{-1}$ , estas magnitudes están en concordancia con los valores generalmente reportados en la literatura de las espinelas preparadas por diversos métodos y sobre distintos sustratos en medio alcalino y a altos potenciales, tal como se muestra en la Tabla 87. La diferencia con su valor teórico se entiende por el hecho que el valor de  $60 \text{ mv.dec}^{-1}$  solo es posible cuando la superficie del electrodo es completamente plana y libre de efectos de adsorción ya que las modificaciones en la superficie pueden producir transiciones redox superficiales que afectar su valor especialmente a menores sobrepotenciales<sup>[57]</sup>.

Tabla 87: Pendientes de tafel reportadas para la espinela de cobalto

Referencias	Subs.	Método de preparación	Electrolito	b ( $\text{mV.dec}^{-1}$ )
Singh et al. <sup>[136]</sup>	Ni	Recubrimiento secuencial	KOH 1M a 25°C	53/55
Rasiyah y Tseung <sup>[137]</sup>	-	Liofilización	Medio KOH a 25°C	60
Svegl et al. <sup>[138]</sup>	Pt	Sol-gel	KOH 1 M a 23°C	55/60
Nunes et al.	Ti	Descomposición termal	KOH 5 M a 25°C	51
Singh et al. <sup>[62]</sup>	Ni	Sol - gel	KOH 1 M a 25°C	57
Spataru <sup>[65]</sup>	BDD	Deposición química de vapor	NaOH 1 M a25°C	67

Particularmente respecto a los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> y a diferencia de los resultados mostrados en la Tabla 86, Nikolov et. al.<sup>[63]</sup> reportaron pendientes de tafel que disminuyen con el aumento del contenido de cobre pasando de  $b = 50 \text{ mv.dec}^{-1}$  para  $x = 0$  a  $b = 40 \text{ mv.dec}^{-1}$  para  $x = 0.9$ . Por el contrario para Sing et. al.<sup>[62]</sup> la pendiente se eleva de  $57 \text{ mv.dec}^{-1}$  para  $x = 0.2$  a  $65 \text{ mv.dec}^{-1}$  para  $x = 1.0$  preparados vía Sol-gel. En cambio cuando Sing et. al.<sup>[124]</sup> realiza la síntesis vía coprecipitación de hidróxido-carbonato la pendiente no sigue una secuencia, aumenta muy ligeramente al pasar de  $x = 0$  ( $b = 54 \text{ mv.dec}^{-1}$ ) a 0.3

( $b = 55 \text{ mv.dec}^{-1}$ ) para disminuir al llegar a la saturación  $X = 1.0$  ( $b = 50 \text{ mv.dec}^{-1}$ ).

Los electrodos de Nikolov fueron preparados por descomposición térmica de sus respectivas sales de nitrato a  $350^\circ\text{C}$ , sin embargo divergen de nuestros electrodos en la forma del tratamiento térmico ya que el depósito de la espinela no se hace capa por capa sino en un solo paso durante 5 horas continuas y dado que la actividad de estos óxidos es dramáticamente dependiente del procedimiento de preparación, este hecho bien puede haber marcado la diferencia en el comportamiento de los electrodos.

Por otro lado, la variación experimental hallada de “b” no muestra una tendencia lineal con el grado de dopaje de cobre en la espinela, propio de mezclas físicas en cambio si muestra una clara tendencia cuadrática, la cual se resalta en el Gráfico 111, esta ausencia de aumento aditivo es un claro indicador que el cobre y la espinela forman una mezcla química a nivel atómico.

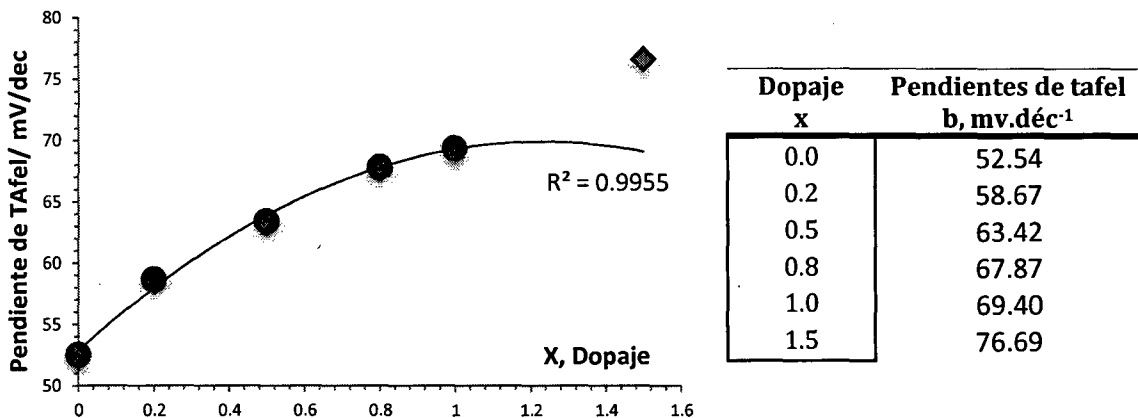


Gráfico 111: Pendientes de Tafel para los electrodos  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

La tendencia cuadrática se rompe cuando la proporción de cobre en la espinela llega a la sobresaturación  $x = 1.5$ , llegado a este punto el electrodo presenta un comportamiento completamente diferentes a sus antecesores con un valor anormalmente más alto, este hecho puede deberse a muchos factores pero principalmente a dos, un cambio en el orden o en el paso determinante de reacción o a la elevación de la resistividad de la superficie del óxido. De acuerdo a lo dicho líneas arriba se descarta un cambio en el orden de reacción, por lo cual este comportamiento anómalo se puede atribuir como en las secciones anteriores a la presencia del óxido cuproso que se deposita sobre la

superficie de la espinela el cual eleva la resistividad del electrodo y/o cambia el paso determinante de la reacción.

En cuanto a los valores de la pendiente de Tafel registrados por mezclas de espinelas de cobalto y rutenio, estos usualmente se hallan alrededor de entre 30 y 60  $\text{mv.dec}^{-1}$  y dependen de la técnica de preparación, el grado de dopaje, y el modo en el que la espinela de cobalto y el óxido de rutenio se mezclan para obtener el electrodo final, ya que incluso bajo la misma técnica de síntesis los resultados obtenidos han sido muy diversos, cuando los electrodos fueron preparados por descomposición térmica de la mezcla en solución de sus respectivas sales en las proporciones adecuadas Gonzales molina et. al.<sup>[140]</sup> reporta el valor de 63  $\text{mv.dec}^{-1}$  para una mezcla al 25% mol de rutenio mientras que Trasati et. al.<sup>[46]</sup> reporta  $b = 38 \text{ mv.dec}^{-1}$  para un contenido de Rutenio del 10%, 42  $\text{mv.dec}^{-1}$  para contenidos de entre 2 y 5% y  $b = 31$  y 27  $\text{mv.dec}^{-1}$  para contenidos de 15 y 20%, entretanto Da silva et. al.<sup>[54]</sup> encontraron que para contenidos de  $\text{RuO}_2$  de 10,20 y 90% la pendiente registrada es de 40  $\text{mv.dec}^{-1}$  mientras que para contenidos de 30 y 80% la pendiente se reduce a 30  $\text{mv.dec}^{-1}$ . A la luz de ello no es sorprendente que el valor encontrado experimentalmente sea bastante diferente ya que tanto la técnica como la forma en la que se mezclan el óxido de rutenio con la espinela sean completamente diferentes. Ambos electrodos de cobalto-rutenio están bastante cerca al valor de la espinela obtenida bajo la misma técnica y están todos ellos próximos al valor usualmente considerado para la espinela de cobalto de 60  $\text{dec}^{-1}$  como se mencionó líneas arriba, por lo cual se puede concluir que la inclusión del óxido de rutenio a la espinela de cobalto independientemente del tiempo de calcinación no tienen efecto sobre su pendiente de Tafel o dicho en términos electrónicos el  $\text{RuO}_2$  no dificulta ni facilita la transferencia de carga del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a la solución.

#### **6.5.5.2 Densidad de corriente de Intercambio**

En la Tabla 88 se muestran los logaritmos de las densidades de corriente de canje en el Equilibrio ( $J_0$ ) determinados experimentalmente.



Tabla 88: Valores experimentales obtenidos de los parámetros cinéticos para la evolución de O<sub>2</sub>

Electrodo	Técnica de preparación	a <sub>c</sub> (mv)	Log (j <sub>o</sub> ) dec	Diferencia entre Log (j <sub>o</sub> )
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	DTS	559	-10.65	-
Cu <sub>0.2</sub> Co <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub>	DTS	552	-9.41	1.24
Cu <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	539	-8.50	0.91
Cu <sub>0.8</sub> Co <sub>2.2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	531	-7.83	0.67
Cu <sub>1.0</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	531	-7.66	0.17
Cu <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	509	-6.63	1.03
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	EDC	491	-8.93	-
[Co-Ru]-3 horas	EDC	459	-9.50	0.86
[Co-Ru]-12 horas	EDC	518	-8.64	-

Sus magnitudes revelan un comportamiento muy similar al mostrado por la pendiente de Tafel. Para los electrodos preparados vía DTS J<sub>o</sub> aumenta su valor cuando se incrementa el contenido de cobre en la espinela, es decir, el ingreso de cobre a la espinela provoca un aumento en la velocidad de evolución de oxígeno. Por otro lado las densidades de corriente de canje en el Equilibrio disminuyen cuando se emplea la técnica de electrodeposición catódica, es decir, los tres electrodos preparados vía EDC se ven menos favorecidos que los preparados vía DTS. Específicamente, se aprecia que con el ingreso del óxido de rutenio con tres horas de postcalcificación la espinela se ve menos favorecida, para luego mejorar cuando el tratamiento térmico se eleva a 12 horas al punto de alcanzar prácticamente el mismo valor del logaritmo que la espinela pura.

En los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> el aumento del log J<sub>o</sub> al igual que la pendiente de Tafel sigue una tendencia cuadrática hasta la saturación seguido de un enorme salto para la sobresaturación, tal como se muestra en el Gráfico 112, este comportamiento singular de x= 1.5 una vez más puede ser atribuido al depósito de óxido cúprico sobre la superficie de la espinela ya que las especies de Cu<sup>2+</sup> son considerados sitios activos para adsorción de los átomos O<sub>2</sub> <sup>[141]</sup> lo cual explicaría el enorme valor de J<sub>o</sub> que presenta y motiva que lo descartamos de las consideraciones posteriores pues se trata de otra especie distinta de la espinela de cobalto.

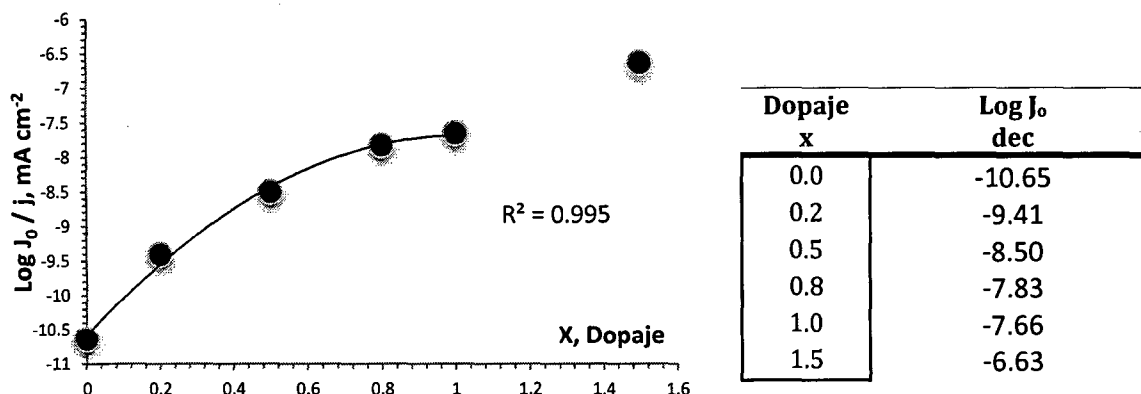


Gráfico 112: Logaritmo de la densidad de corriente de intercambio para la serie  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

La tendencia cuadrática de los dopajes restantes alcanza su máximo valor para  $x = 1$ , sin embargo la magnitud del aumento de  $\log J_0$  al pasar de  $x = 0.8$  a  $1.0$  es de apenas  $0.17$  unidades, un quinto de la magnitud del aumento al pasar de  $x = 0.2$  a  $0.5$  o un cuarto de la magnitud al pasar de  $x = 0.5$  a  $0.8$ , lo que lleva a considerar a ambos los electrodos como idénticos y en donde el dopaje de cobre alcanza su máximo valor de  $J_0$  y por ende la reacción de evolución de oxígeno tiene lugar a la más alta velocidad.

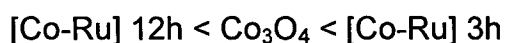
Entonces ordenando los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  de menor a mayor de  $\log J_0$  se tienen:

$$x = 0 < 0.2 < 0.5 < 0.8 \approx 1.0 < 1.5.$$

Este orden discrepa ligeramente del orden mostrado por las curvas de polarización  $J_0$  del Gráfico 109 en la zona de Tafel:

$$x = 0 < 0.2 < 0.5 \approx 0.8 = 1.0 \ll 1.5$$

donde  $x = 0.5, 0.8$  y  $1.0$  se hallan muy cerca uno de otro, lo que nos llevaría a considerar de forma equivocada si nos basáramos solo en estos datos que estos tres electrodos poseen la misma capacidad para la evolución de  $O_2$ . Este hecho revela la importancia de comparar las densidades de corriente de intercambio en el equilibrio y no las curvas de polarización cuando se trata de evaluar el desempeño electrocatalítico. Esto cobra aun mayor importancia en los electrodos preparados vía EDC ya que ambas magnitudes muestran comportamientos opuestos. Las curvas de polarización en la zona de Tafel de los tres electrodos (Gráfico 110) muestra el siguiente orden:

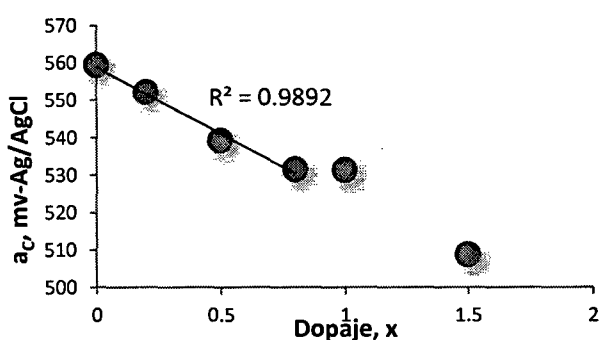


Mientras que el orden indicado por los valores del Log  $J_0$  de la Tabla 88 muestran que:

$$[\text{Co-Ru}] 3\text{h} < \text{Co}_3\text{O}_4 \approx [\text{Co-Ru}] 12\text{h}$$

Esta discrepancia se debe a que la correcta evaluación de la actividad electrocatalítica debe considerar exclusivamente los factores electrónicos, razón por la cual se emplea la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio,  $J_0$ , ya que esta es una magnitud intensiva y no la sola densidad de corriente porque esta es una magnitud extensiva que dependen de los factores geométricos.

Si bien la comparación de la actividad electrocatalítica se suele hacer en base a la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio, se suele utilizar los valores de la intersección de las líneas de Tafel con el eje Y ( $a_c$ ) para corroborar estos resultados ya que se considera que este parámetro combina correctamente los valores de la pendiente de Tafel y  $J_0$ , considerándose que entre más pequeño es el potencial obtenido mayor es la actividad electrocatalítica que posee el electrodo respecto a otro. Estos valores fueron calculados en la sección anterior y están listados en la Tabla 88. El Gráfico 113 muestra la variación de  $a_c$  dentro de los electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , en ella se muestra de manera más evidente la conclusión a la que llegamos cuando comparamos la densidad de corriente de intercambio, que los dopaje de  $x = 0.8$  y  $1.0$  son los que producen electrodos con mejor desempeño electrocatalítico. Por otro lado el descenso de  $a_c$  es prácticamente lineal con el aumento del dopaje de cobre hasta alcanzar la saturación debido probablemente a la presencia del depósito de óxido de cobre del que ya hemos hablado anteriormente que modifica la superficie considerablemente.



Dopaje x	$a_c$ mv
0.0	559
0.2	552
0.5	539
0.8	531.49
1.0	531.27
1.5	509

Gráfico 113: Variación de  $a_c$  respecto al dopaje en los electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

En el caso de los electrodos preparados vía EDC el comportamiento de  $a_c$  se muestra en el Gráfico 114. En ella se aprecia un comportamiento totalmente contrario al mostrado por el  $\log J_0$ , pues de sus valores se concluye que es el electrodo  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  con 3 horas de postcalcificación el de mejor desempeño electrocatalítico seguido por la espinela vía EDC dejando a su par con 12 horas de calcificación como el menos favorecido, es decir el mismo orden que el mostrado por sus densidades de corriente en las líneas de Tafel.

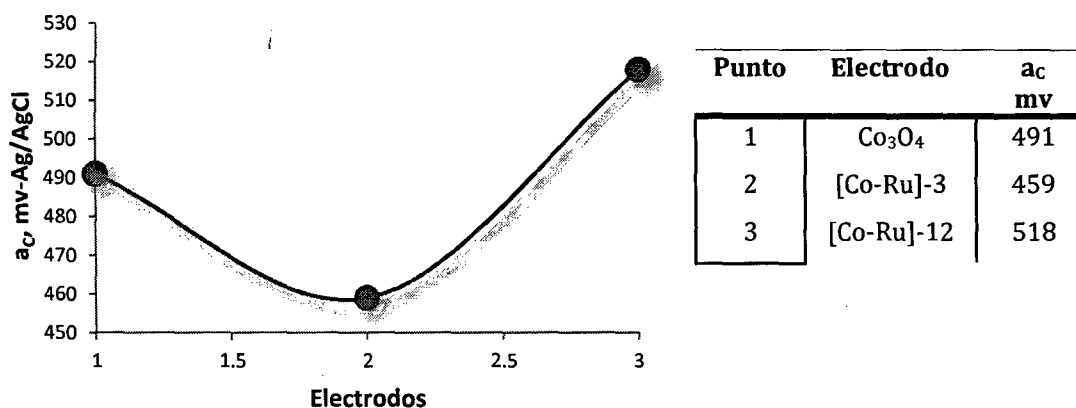


Gráfico 114: Variación de  $a_c$  de los electrodos preparados vía EDC

Esta discrepancia entre ambas magnitudes ha sido encontrada antes por lo que algunos autores <sup>[95]</sup> consideran que la correcta comparación de la actividad electrocatalítica debe hacerse en base a los valores normalizados de la densidad de corriente respecto al área electroquímicamente activa del electrodo, de forma que así se minimicen la influencia de los factores geométricos en las magnitudes de la densidad de corriente; con tal fin dividimos los valores de la densidad de corriente obtenidas entre la carga voltamétrica total ( $q_T^*$ ) hallada en la sección 6.3.5.2. Los valores resultantes de sus pendientes de Tafel, densidades de corriente de intercambio y los valores de la intersección de sus respectivas líneas de Tafel con el eje Y ( $a_c$ ) se muestran en la Tabla 89.

Se observa que los valores de la pendiente de Tafel para todos los electrodos no han cambiado respecto a los calculados con las densidades de corriente no corregidos, hecho que confirma que el área electroquímica del electrodo no la afecta ni tiene influencia sobre ella; esto era de esperarse dado su carácter de propiedad intensiva.

Tabla 89: Parámetros cinéticos de los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> cuando se minimizan los factores geométricos

Dopaje x	b mv déc <sup>-1</sup>	a <sub>c</sub> dec	Log (j <sub>o</sub> ) dec	Diferencia entre Log (j <sub>o</sub> )
0	52.54	901	-17.16	
0.2	58.67	926	-15.78	1.38
0.5	63.42	951	-14.99	0.79
0.8	67.87	965	-14.22	0.77
1.0	69.40	976	-14.06	0.16
1.5	76.69	1012	-13.19	0.87
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	54.96	862	-15.69	
[Co-Ru] – 3 horas	48.29	794	-16.45	
[Co-Ru] – 12 horas	59.97	941	-15.69	

Respecto a los electrodos Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> la tendencia en los valores del log J<sub>o</sub> se mantiene ratificando que el electrodo con 3 horas de calcinación es el menos favorecido mientras que los dos restantes poseen la misma actividad. Por otro lado a diferencia de los valores no normalizados cuando se comparan los valores de a<sub>c</sub> normalizados se considera que entre mas grande es el potencial obtenido mayor es la actividad electrocatalítica que posee el electrodo respecto a otro, teniendo en cuenta esto, la tendencia en los resultados obtenidos para a<sub>c</sub> esta vez coinciden con los del log J<sub>o</sub> en el hecho que es el electrodo con 3 horas de calcinación el menos favorecido pero que a diferencia de este el de 12 horas de calcinación es el de mayor actividad electrocatalítica superando a la espinela de cobalto vía EDC. Por lo tanto los resultados indican que la incorporación del óxido de rutenio a la espinela disminuye su actividad electrocatalica cuando esta es sometida a solo 3 horas de calcinación pero el aumento en el tiempo del tratamiento termino produce un fuerte incremento de su actividad electrocatalítica llevándola a superar la actividad de la espinela pura ubicándola como el electrodo de cobalto-rutenio en el cual la reacción de evolución de oxigeno tiene lugar a la mas alta velocidad.

En cuanto a los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> los valores del log J<sub>o</sub> han cambiado solo ligeramente y aunque el orden global no se ha alterado la distancia entre uno y otro ha variado levemente de forma distinta para cada

electrodo pero con la notoria excepción de la distancia entre  $X = 0.8$  y  $1.0$  que se ha mantenido idéntica e igual a  $0.17$  unidades. Finalmente, los valores de  $a_c$  son los que sufren las variaciones mas pronunciadas tal como se muestran en el Gráfico 115, en ella el aspecto mas resaltante respecto a los valores no normalizados es la perdida de la linealidad para los dopajes menores a la saturación adquiriendo mas bien una tendencia cuadrática y colocando a la espinela saturada como la de mayor desempeño electrocatalíticos de los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  colocándolo ligeramente por encima del de dopaje  $X=0.8$  de donde se deduce que en este electrodo los factores geométricos producen una pequeña ventaja que lleva a igualar la actividad de la espinela saturada.

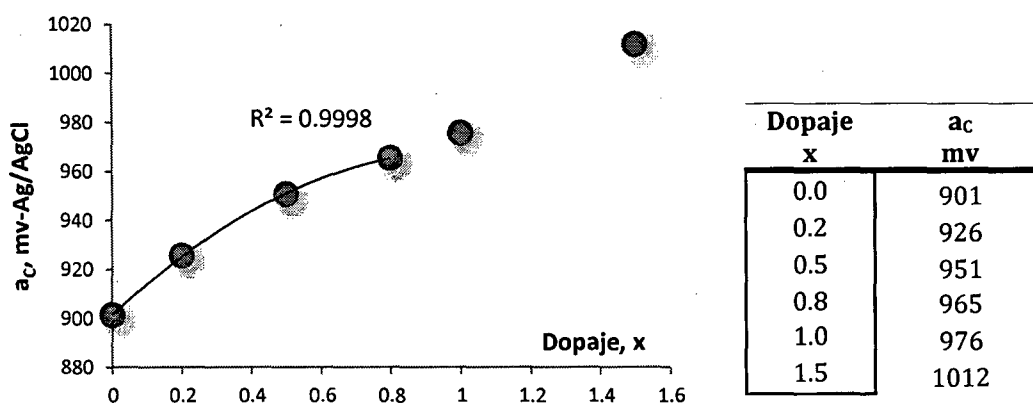


Gráfico 115: Variación de  $a_c$  minimizando los factores geométricos para la serie  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$

En resumen, los valores obtenidos experimentalmente de  $b$  y  $J_0$  indican que en la región de altos sobrepotenciales de densidad de corriente el paso determinante de la velocidad para la evolución de oxígeno sobre el óxido con dopaje de cobre es un proceso controlado por activación que implica la transferencia de un electrón<sup>[139]</sup> donde los electrodos con mayor actividad electrocatalítica para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  se da para la espinela saturada seguida muy de cerca por la de dopaje  $x = 0.8$ , mientras que para los electrodos  $Ti/Co_3O_4-RuO_2$  se da para el electrodo con 12 horas de calcinación.

## 6.6 ORDEN DE REACCION

### 6.6.1 Alcance

Se determinó el orden de reacción a través de la interface óxido/NaOH respecto a la concentración de iones  $OH^-$  en disoluciones de fuerza iónica constante.

### 6.6.2 Metodología

Se registra la variación de la densidad de corriente del electrodo a potencial constante durante un determinado intervalo de tiempo (cronoamperometría) para diferentes concentraciones de  $OH^-$  pero a la misma fuerza iónica. De la pendiente de la recta obtenida se obtiene el orden de reacción de los iones  $OH^-$ . El método electroquímico usado es el barrido por pasos ya que a modo de pre tratamiento se debe estabilizar el electrodo aplicándole un mayor potencial constante durante un intervalo de tiempo para luego cambiar directamente al potencial de medida.

### 6.6.3 Condiciones experimentales

A cada electrodo se le aplica un barrido de dos pasos, el primero a modo de pretratamiento busca que todas las mediciones partan de aproximadamente la misma corriente, es decir, este paso estabiliza al electrodo a un potencial constante de 700 mv por espacio de entre 150 a 200 s, según el tipo de electrodo. El segundo paso, registra la variación de la densidad de corriente en condiciones cuasi-estacionarias a un potencial constante de 600 mv, por espacio de 1000 a 1500 segundos, tal como se indica en la Tabla 90.

La prueba fue desarrollada solo para los electrodos  $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$  y la espinela de cobalto preparado vía electrodeposición catódica, ya que tanto el electrodo de óxido de rutenio como los electrodos  $Ti/Co_3O_4-RuO_2$  no soportaron las fuertes condiciones básicas que requiere la prueba para su realización.

Tabla 90: Condiciones experimentales para el barrido por pasos de los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-EDC

Parámetro	Electrodo	
	Sistema [Co-Cu]	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -EDC
Primer paso		
Potencial	700 mv	700 mv
Paso de potencial	0.2 s	0.2 s
Tiempo 0.8	200 s	150 s
Según paso		
Potencial	600 mv	600 mv
Paso de potencial	0.2	0.2
Tiempo 0.8	1000 s	1500 s

Cada electrodo es sometido a cinco barridos por pasos donde en cada una de ellas la concentraciones del hidróxido de sodio es diferentes pero manteniendo la misma fuerza iónica de la solución igual a  $\mu = 1.5$ . Esto a través del agregado de nitrato de potasio como electrolito soporte según las cantidades mostradas en Tabla 91.

Los voltagramas se presentan como Logaritmo de la densidad de corriente (Log j) versus el tiempo en segundos (s). Las densidades de corriente están referidas al área geométrica de 2 cm<sup>2</sup> del electrodo de trabajo.

Tabla 91: Molaridad de KNO<sub>3</sub> agregada para los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>

NaOH (M)	KNO <sub>3</sub> (M)
0.2	1.3
0.4	1.1
0.6	0.9
0.8	0.7
1.0	0.5



## 6.6.4 Resultados experimentales y tratamiento de datos

### 6.6.4.1 ELECTRODOS Ti/Pt/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>

A partir del Gráfico 116 al Gráfico 119 se muestran las variaciones de la densidad de corriente en el tiempo..

CONCENTRACIÓN NaOH: 0.2 M

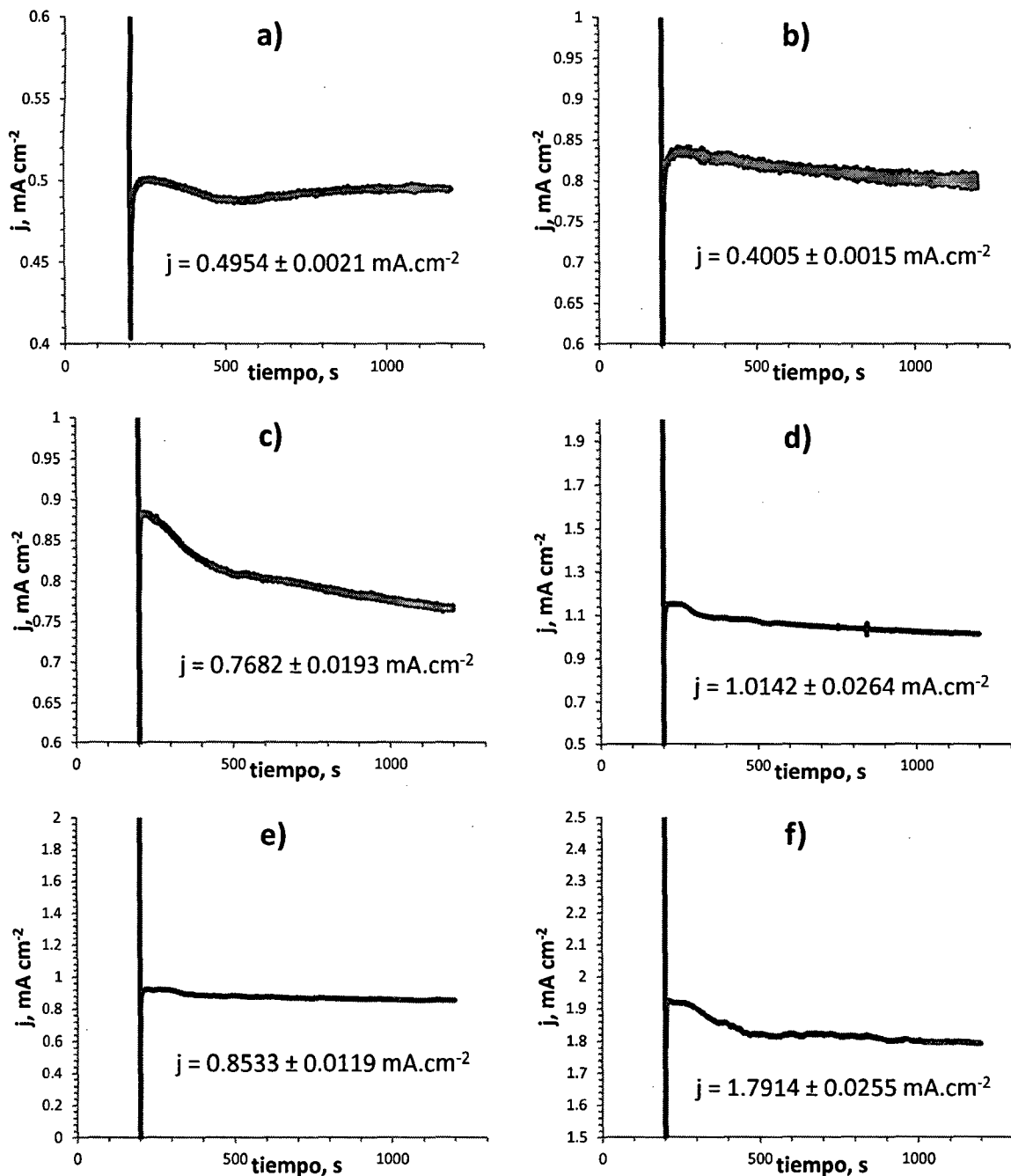
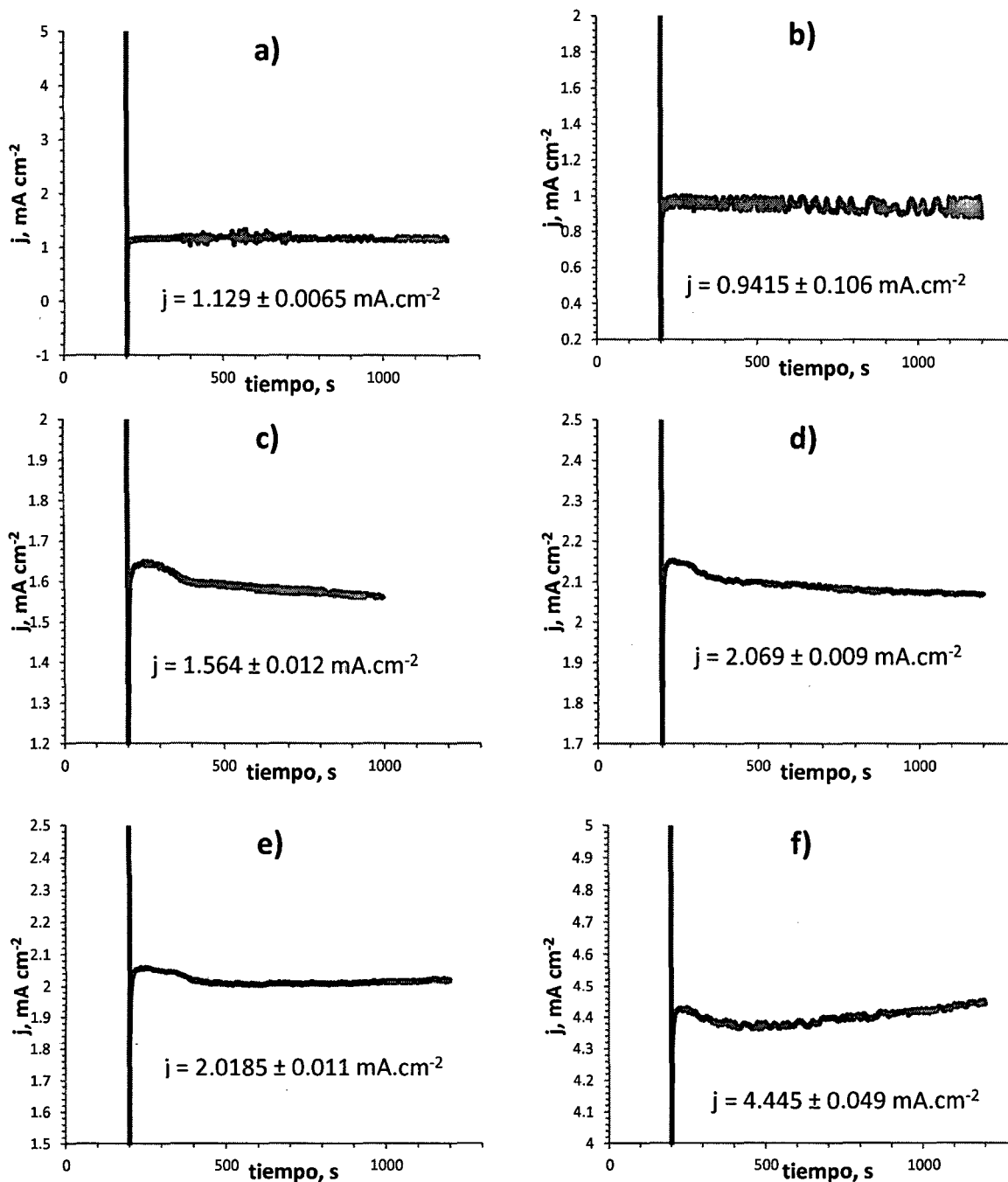


Gráfico 116: Cronoamperograma para la determinación del orden de reacción en los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> para NaOH = 0.2M

- a)  $X = 0$ :  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; b)  $X = 0.2$ :  $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$ ; c)  $X = 0.5$ :  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$ ; d)  $X = 0.8$ :  $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$   
e)  $X = 1.0$ :  $\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_4$ ; f)  $X = 1.5$ :  $\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$

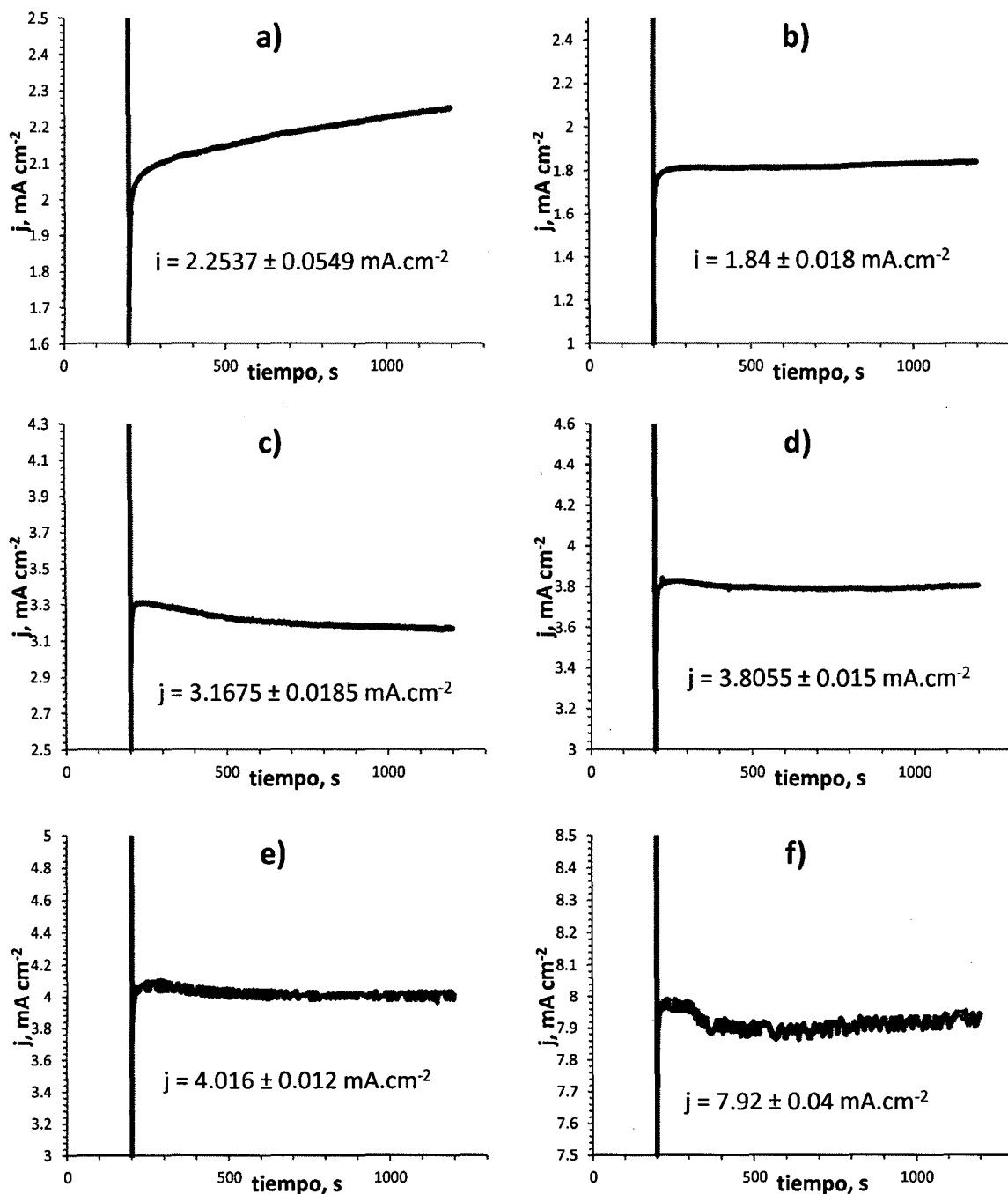
**CONCENTRACIÓN NaOH: 0.4 M**



**Gráfico 117: Cronoamperograma para la determinación del orden de reacción en los electrodos  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  para  $\text{NaOH} = 0.4\text{M}$**

- a)  $X = 0: \text{Co}_3\text{O}_4$
- b)  $X = 0.2: \text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$
- c)  $X = 0.5: \text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$
- d)  $X = 0.8: \text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$
- e)  $X = 1.0: \text{Cu}_{1.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_4$
- f)  $X = 1.5: \text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$

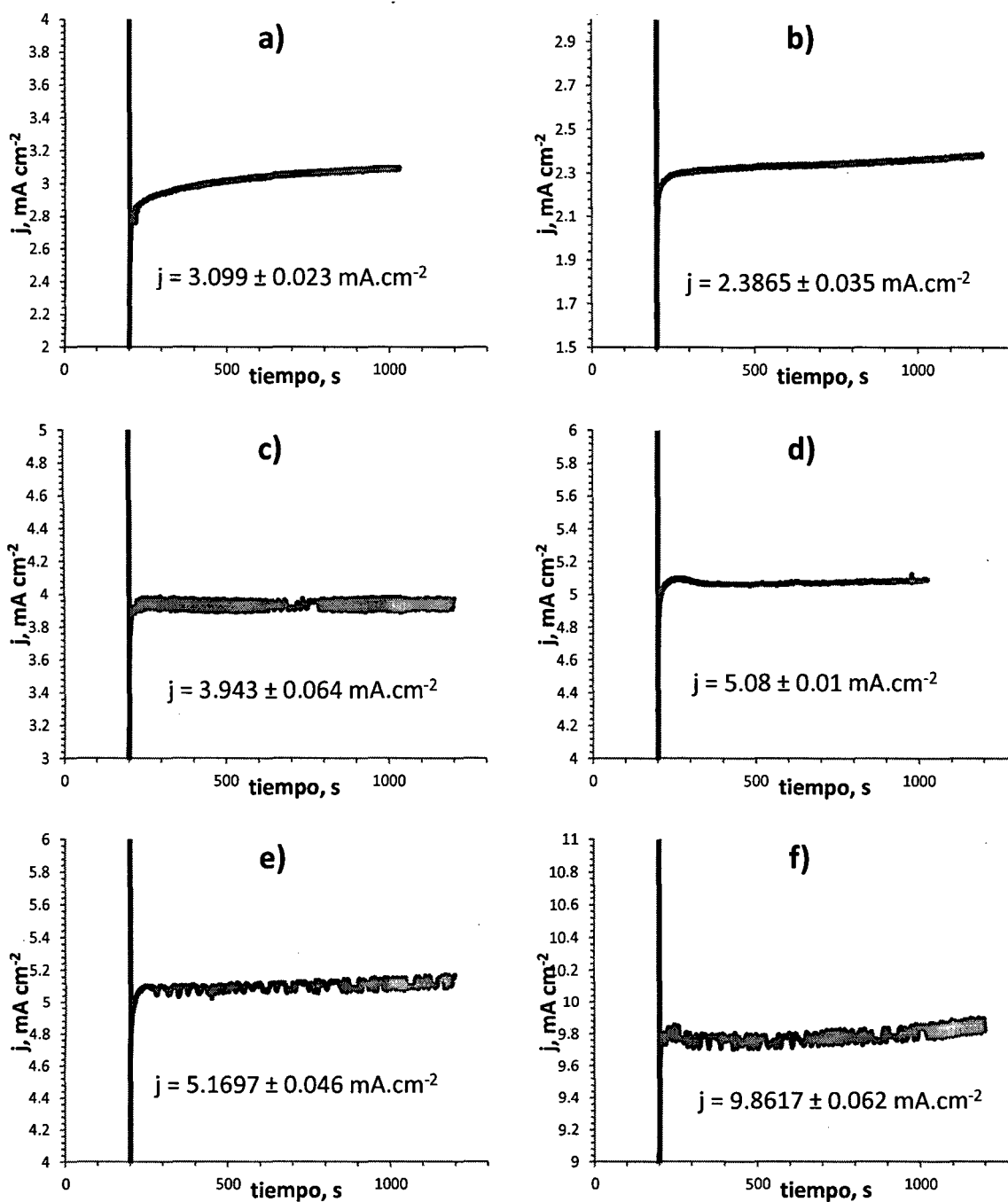
**CONCENTRACIÓN NaOH: 0.6 M**



**Gráfico 118: Cronoamperograma para la determinación del orden de reacción en los electrodos  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  para NaOH = 0.6M**

- a)  $X = 0$ :  $\text{Co}_3\text{O}_4$
- b)  $X = 0.2$ :  $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$
- c)  $X = 0.5$ :  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$
- d)  $X = 0.8$ :  $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$
- e)  $X = 1.0$ :  $\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_4$
- f)  $X = 1.5$ :  $\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$

**CONCENTRACIÓN NaOH: 1.0 M**



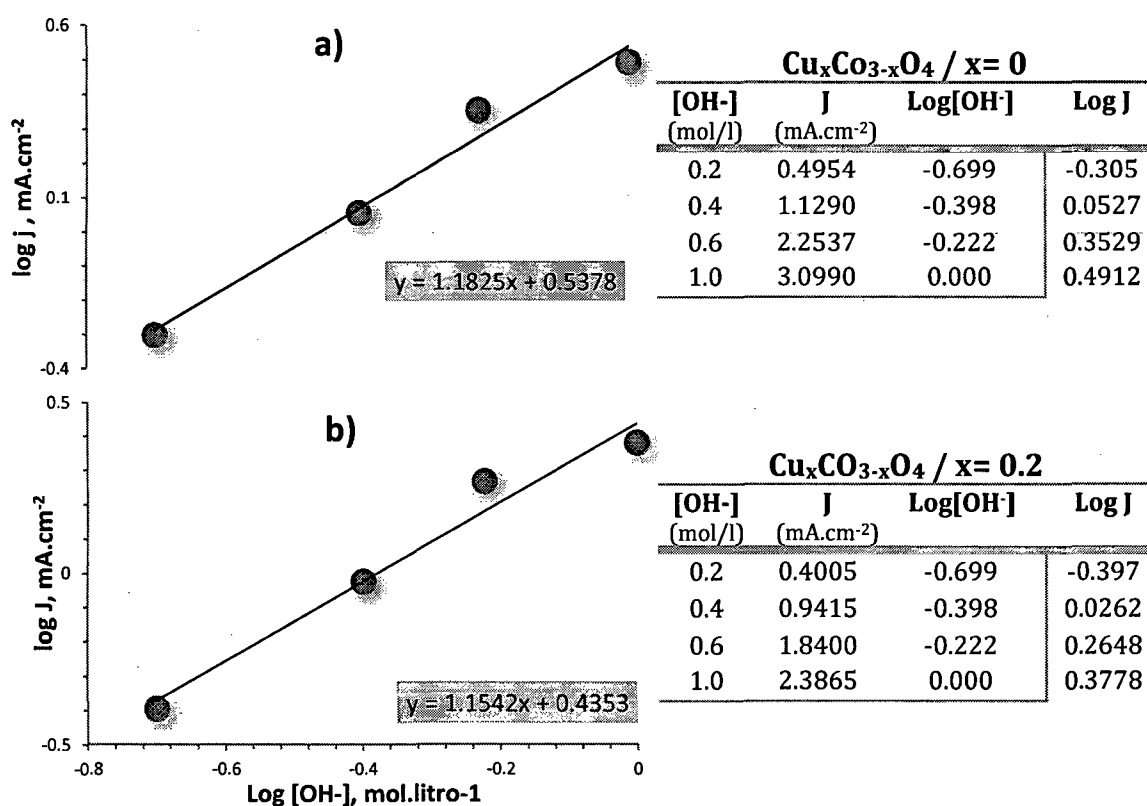
**Gráfico 119: Cronoamperograma para la determinación del orden de reacción en los electrodos  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  para  $\text{NaOH} = 1.0\text{M}$**

- a)  $X = 0: \text{Co}_3\text{O}_4$
- b)  $X = 0.2: \text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$
- c)  $X = 0.5: \text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$
- d)  $X = 0.8: \text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$
- e)  $X = 1.0: \text{Cu}_{1.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_4$
- f)  $X = 1.5: \text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$

En todas las graficas anteriores la variación se inicia con un súbito descenso producto del pre-tratamiento, seguido de una fluctuación permanente de su magnitud sin alcanzar un valor constante al cabo de los 1200 segundos, sin embargo esta fluctuación es mínima en los 200 últimos segundos. Para cuantificar estos cambios se calcula la variación en J, restando el valor de la densidad de corriente en  $t = 1000$  s. del alcanzado en  $t = 1200$  s, registrando este valor en cada gráfico

En cada una de los gráficos, la variación de la densidad de corriente en los 200 últimos segundos están en el orden de magnitud de los decimos y centésimos y cuando se les aplique el logaritmo estas pasaran al orden de los milésimos. Es por esta razón que se puede inferir que la pequeña variación de la densidad de corriente no afectará ni la tendencia ni la magnitud del orden de reacción. Por ello consideraremos el valor a  $t = 1200$  s como un valor representativo de la densidad de corriente.

Las tablas que acompañan al Gráfico 120 resumen las densidades de corriente para cada electrodo en las diferentes concentraciones de OH<sup>-</sup>; y es a partir de ellas que se construyen las gráficas del Log j vs. Log C de su izquierda.



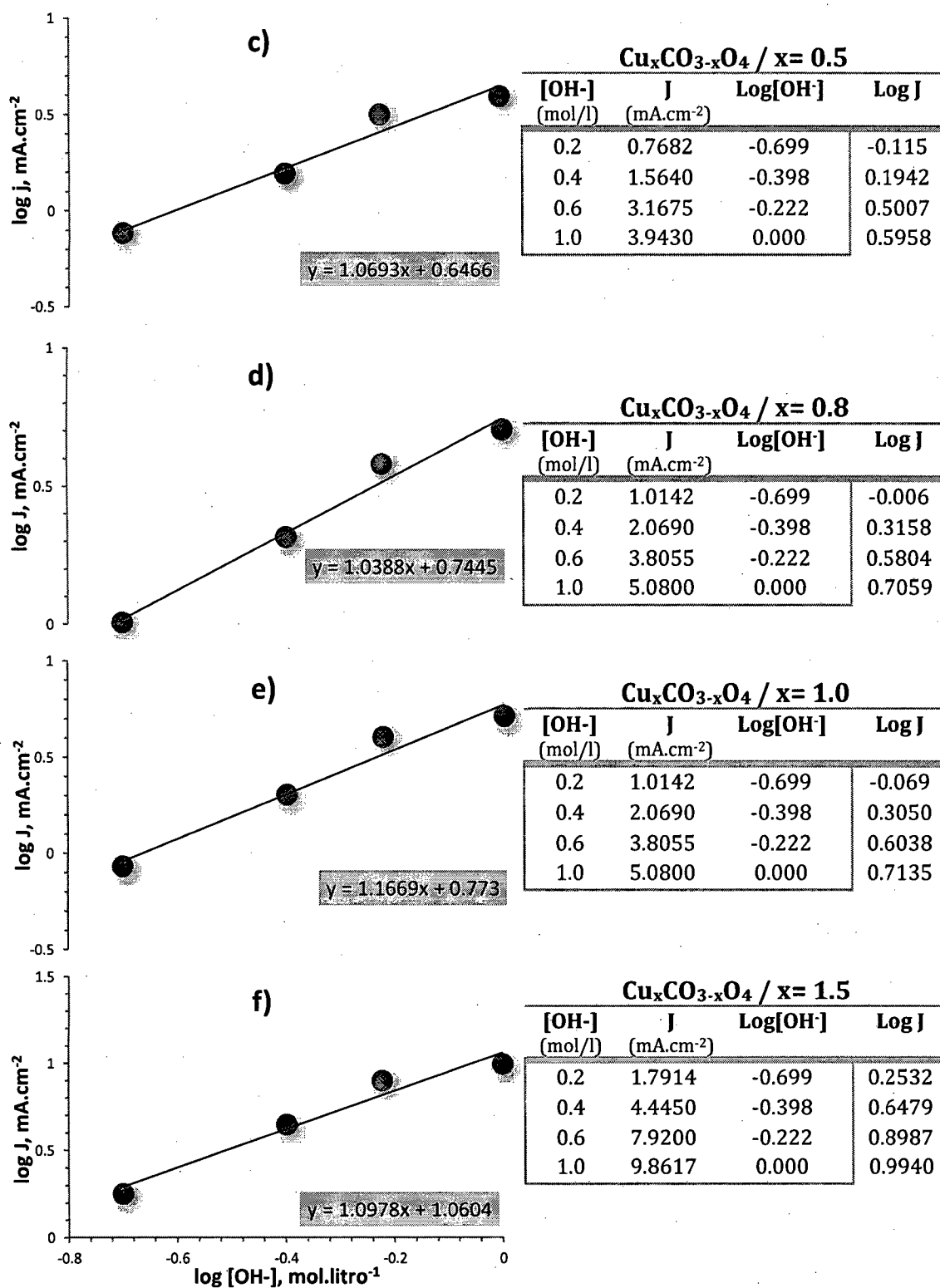


Gráfico 120: Gráficas Log J Vs Log C para los electrodos Ti/ $\text{Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4$

a) X=0; b) X=0.2; c) X=0.5; d) X=0.8; e) X=1.0; f) X=1.5

La pendiente de la recta de cada una de las gráficas se identifica como el orden de reacción para cada dopaje de cobre en la espinela de cobalto. La Tabla 92 muestra el resumen de los órdenes de reacción obtenidos.

Tabla 92: Orden de reacción de los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>

Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>	
X	p
0	1.183
0.2	1.154
0.5	1.069
0.8	1.039
1.0	1.167
1.5	1.098

#### 6.6.4.2 ELECTRODO Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> POR EDC

En el Gráfico 121 se muestra la variación de la densidad de corriente en el tiempo, el voltagrama tiene la forma característica de un barridos de dos -pasos iniciándose con un súbito descenso producto del pre-tratamiento.

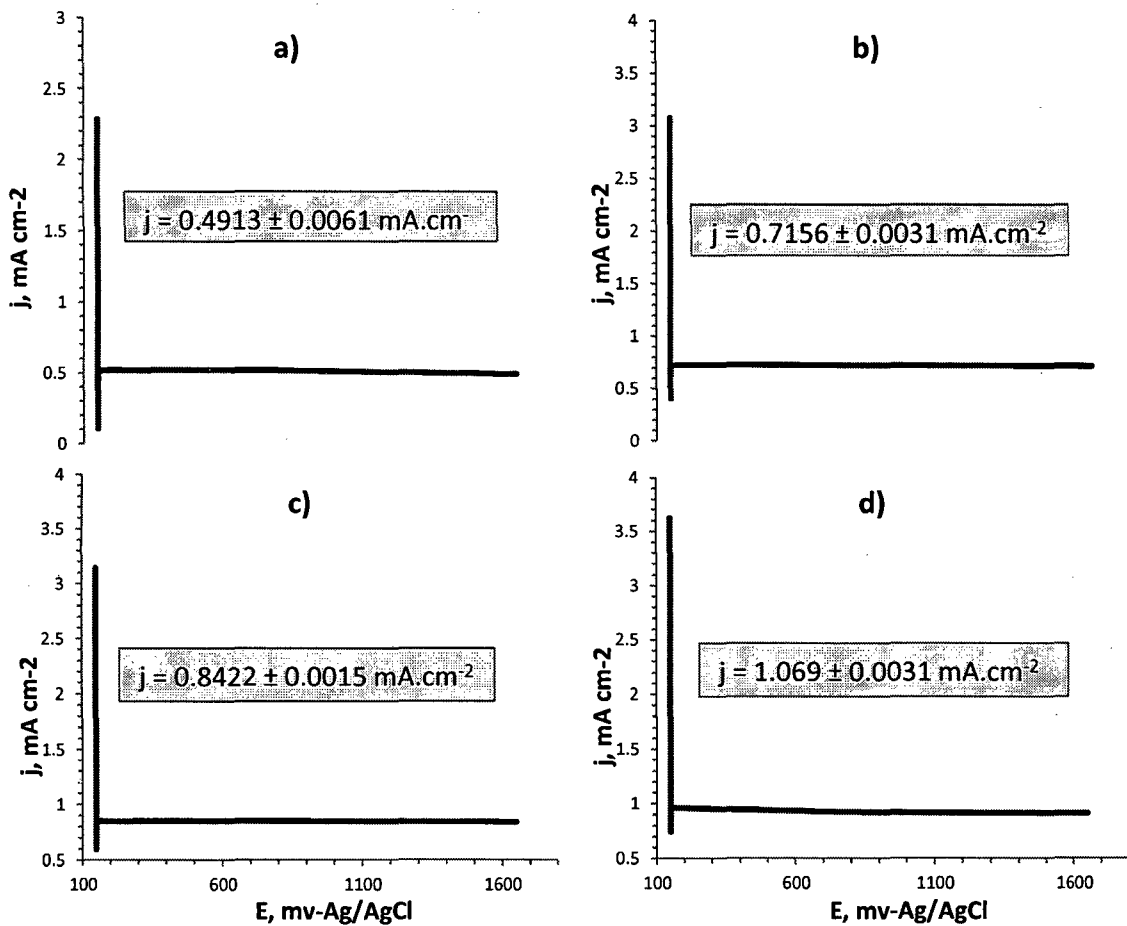


Gráfico 121: Cronoamperograma del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparado vía EDC

a) NaOH = 0.2; b) NaOH = 0.4; c) NaOH = 0.6; d) NaOH = 1.0

El potencial no alcanza un valor fijo durante los 1650 segundos que dura la aplicación de la densidad de corriente de  $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , sin embargo esta variación es mínima en los 200 últimos segundos ya que como se aprecia en cada uno de los gráficos, la diferencia en la densidad de corriente entre  $t = 1450 \text{ s.}$  y  $t = 1600 \text{ s.}$  se halla en el orden de magnitud de los milésimos. Es por ello que para este electrodo esta variación de la densidad de corriente tampoco afecta ni la tendencia ni la magnitud del orden de reacción.

El Gráfico 122 muestra la relación lineal que existe entre las densidades de corriente hallada y las concentraciones de  $\text{OH}^-$  en forma de logaritmo, cuyos valores se muestran en la tabla adjunta al gráfico. Se calcula la regresión lineal entre ambas magnitudes y se identifica la pendiente de la recta como el orden de reacción del electrodo de nano espinela de cobalto.

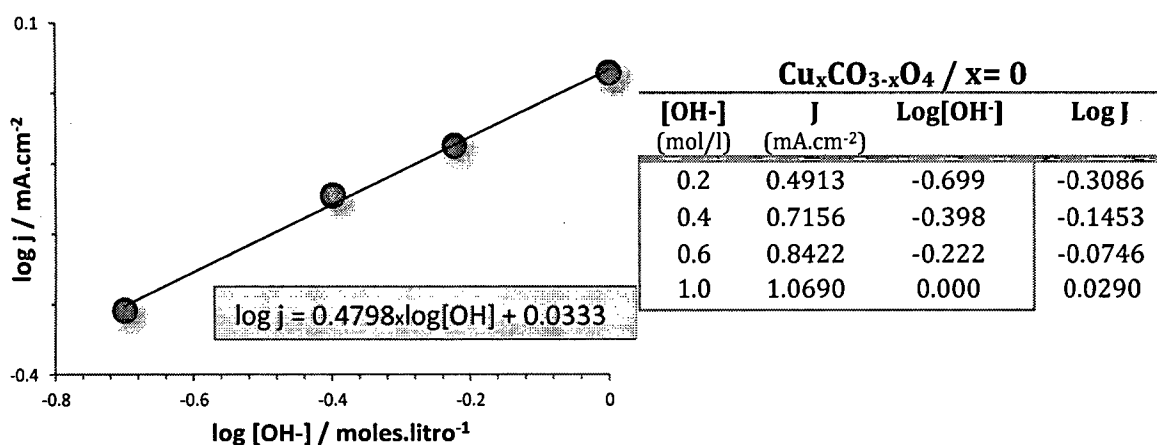


Gráfico 122: Gráficas Log J Vs Log C para el electrodo  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  preparado vía EDC

La pendiente de la ecuación de la recta del Gráfico 122, indica que el orden de reacción de la espinela de cobalto preparada vía electrodeposición catódica es de  $p = 0.4798$  o  $\frac{1}{2}$ , si redondeamos la cifra a un solo dígito.



### 6.6.5 Discusión de resultados

La tabla siguiente resume los órdenes de reacción obtenidos experimentalmente.

Tabla 93: Resumen de los órdenes de reacción obtenidos experimentalmente

Electrodo	Técnica de preparación	Orden de reacción
$\text{Co}_3\text{O}_4$	DTS	1.183
$\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$	DTS	1.154
$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$	DTS	1.069
$\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$	DTS	1.039
$\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_2\text{O}_4$	DTS	1.167
$\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$	DTS	1.098
$\text{Co}_3\text{O}_4$	EDC	0.480

Si analizamos la tendencia en los valores de los electrodos  $\text{Ti//Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , la cual se muestra en el Gráfico 123, se puede apreciar que partiendo desde la espinela no dopada con cobre se aprecia un descenso casi lineal a medida que aumentamos la inserción de cobre, hasta llegar a un dopaje justo antes de la saturación ( $x=0.8$ ); cuando se llega a la saturación el valor de  $p$  se dispara hasta casi alcanzar el valor original ( $x=0$ ) para finalmente descender también bruscamente en la sobresaturación ( $x=1.5$ ). Este comportamiento fuera de la tendencia para  $x = 1.0$  y  $1.5$  es un indicio mas que el óxido cúprico depositado sobre la espinela se haya presente en estos dos electrodos tal como lo mencionamos en las secciones anteriores.

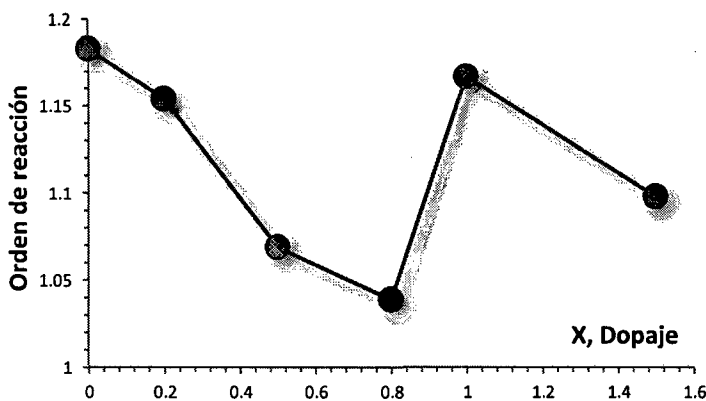


Gráfico 123: Orden de reacción de los electrodos  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$

Sin embargo la característica más resaltante en esta serie de electrodos es el hecho que los valores del orden de reacción difieran solamente en la magnitud de los centésimos. Es así que el menor valor se da para el dopaje  $x=0.8$  con  $p=1.039$  y el mayor para  $x=0$  con  $p=1.183$  con apenas una diferencia de  $0.144$  que representa alrededor del  $14\%$  respecto al primero. Por todo ello se puede inferir que el mecanismo de reacción no varía con el ingreso del cobre en la estructura de la espinela incluso para el dopaje  $X=1.5$ , el cual presenta un valor muy por encima de la pendiente de Tafel (sección 6.5.5.1). Mientras que por otro lado el valor completamente diferente de la espinela de cobalto preparada vía EDC, indica que en ella el mecanismo de oxidación del  $\text{OH}^-$  es completamente diferente a los electrodos  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  a pesar de poseer un valor similar de la pendiente de Tafel.

El valor del orden de reacción ( $P$ ) hallado para la espinela de cobalto preparada vía DTS e igual a  $1.183$  es similar a los valores de  $P$  encontrados para depósitos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre soportes de Ni, Au, Ti, Co y Ta, etc. preparados por diferentes métodos <sup>[59]</sup> alguno de los cuales se muestran en la Tabla 94. Sin embargo un valor de  $P$  igual a  $0.5$  como el obtenido en la espinela de cobalto preparada vía EDC no es común ya que la mayoría de trabajos han reportado aproximadamente una cinética de primer orden y solo algunos <sup>[89, 99, 94]</sup> de segundo orden por lo que podemos afirmar que la síntesis vía EDC cambia considerablemente la configuración superficial de la espinela.

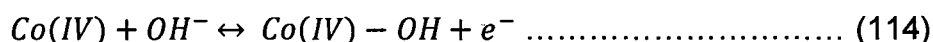
Respecto a las espinelas dopadas con cobre los valores obtenidos son similares a los reportados para los mismos electrocatalizadores preparados por otros métodos. Por ejemplo Singh et. al. reporto para el  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  con  $0 \leq x \leq 1$ , con valores de pendientes de Tafel de  $53-55 \text{ mv.decade}^{-1}$  un orden de reacción en el intervalo de  $p=1.0-1.2$  sobre níquel vía Coprecipitación de hidróxido, valores de  $b=53-55 \text{ mv.decade}^{-1}$  y  $p=1.2-1.3$  cuando son obtenidos por Coprecipitación carbonato-hidróxido y valores de  $b \approx 60 \text{ mv.decade}^{-1}$   $p \approx 1.0$  vía sol-gel <sup>[62]</sup>.

Tabla 94: Órdenes de reacción reportadas para los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> [116,119]

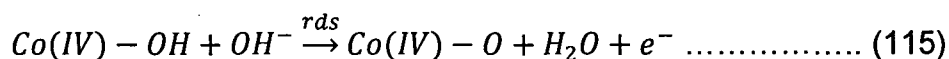
Especie	Método de preparación	Precursor	Soporte	P	Ref.
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel	CoSO <sub>4</sub>	Ni	1.1 -1.5	89
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel	CoSO <sub>4</sub>	Pt	1.15	89
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel	CoSO <sub>4</sub>	ITO	1.20	89
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel	CoSO <sub>4</sub>	Ni	1.1 – 1.5	89
Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>	Coprecipitación hidróxido	-	Ni	1.0 – 1.2	99
Cu <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>	Coprecipitación carbonato -hidróxido	-	Ni	1.2 – 1.3	99
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Spray pirolisis	-	CdO, Pt, ITO	1	94
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Spray pirolisis	-	Ni	1.2 – 1.8	121
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / CoSO <sub>4</sub>	Ni	1.1 – 1.5	120

El valor del orden de reacción  $P = 1$  y el de las pendientes de Tafel determinadas  $b = 52 - 73 \text{ mv déc}^{-1}$  están de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto por Bockris-Otawa y Kretajic-Trasatti, llamado comúnmente vía electroquímica de Bockris [89] [92]. Este mecanismo consta de 3 pasos esquemáticos:

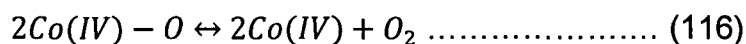
Se inicia con un primer paso de descarga electroquímica



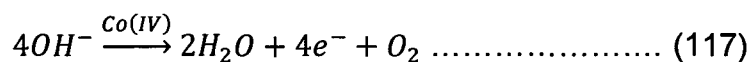
Seguido por un paso químico lento que determina la cinética de la reacción



Y finalmente un paso superficial para liberar y evolucionar el oxígeno.



Dando una reacción global



Donde el valor teórico del orden de reacción y la pendiente de Tafel son  $\approx 1.5$  y  $\approx 60 \text{ mV.decade}^{-1}$  respectivamente, cuando se considera que los intermediarios adsorbidos siguen la isoterma de Temkin con un recubrimiento parcial de la superficie ( $0.2 \leq \theta_T \leq 0.8$ ) [62].

## 6.7 ESTABILIDAD ELECTROQUIMICA

### 6.7.1 Alcance

Se realizaron pruebas aceleradas de tiempo de vida útil para los electrodos  $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  y  $\text{Ti/Cu}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  en condiciones extremas de polarización anódica constante a altas densidades de corriente para evaluar su estabilidad electroquímica por medio de la reacción de formación de cloro.

### 6.7.2 Metodología

Se llevo a cabo un seguimiento de la perdida de masa de los electrodos y el cambio en el potencial cuando estos son sometidos a electrolisis continua a densidad de corriente constante en una solución de cloruro de sodio a pH 5.5. La prueba se da por concluida cuando se registra una brusca subida del potencial.

### 6.7.3 Condiciones experimentales

Las pruebas se llevaron a cabo en un recipiente de vidrio de 1 litros de capacidad dentro del cual se instala un sistema de tres electrodos, con una placa de titanio como contraelectrodo y el sistema plata cloruro de plata como electrodo de referencia. Se llena el recipiente con 8 litros de una solución de NaCl 5% fresca y recién preparada y se inicia la electrolisis a una intensidad de corriente de 1 A. La variación del potencial del electrodo se registrada en la computadora por medio de un multímetro digital asociado al software MAS-VIEW. Los resultados se presentan en forma de un gráfico que relacionan la variación del potencial y la pérdida de masa frente al tiempo de electrolisis.

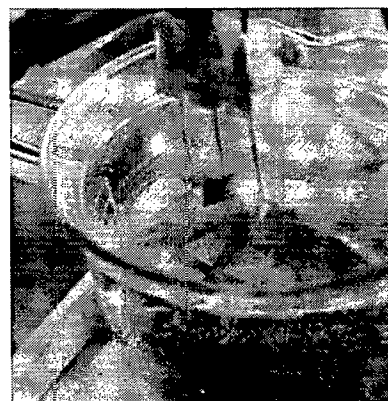


Gráfico 124: Desarrollo de la prueba de estabilidad.

#### 6.7.4 Resultados experimentales y tratamiento de datos

Sobre cada uno de los electrodos que contienen a la espinela de cobalto se efectuó el análisis del tiempo de vida útil bajo las condiciones establecidas en la sección anterior, como resultado de ello se obtuvieron los gráficos mostrados a continuación.

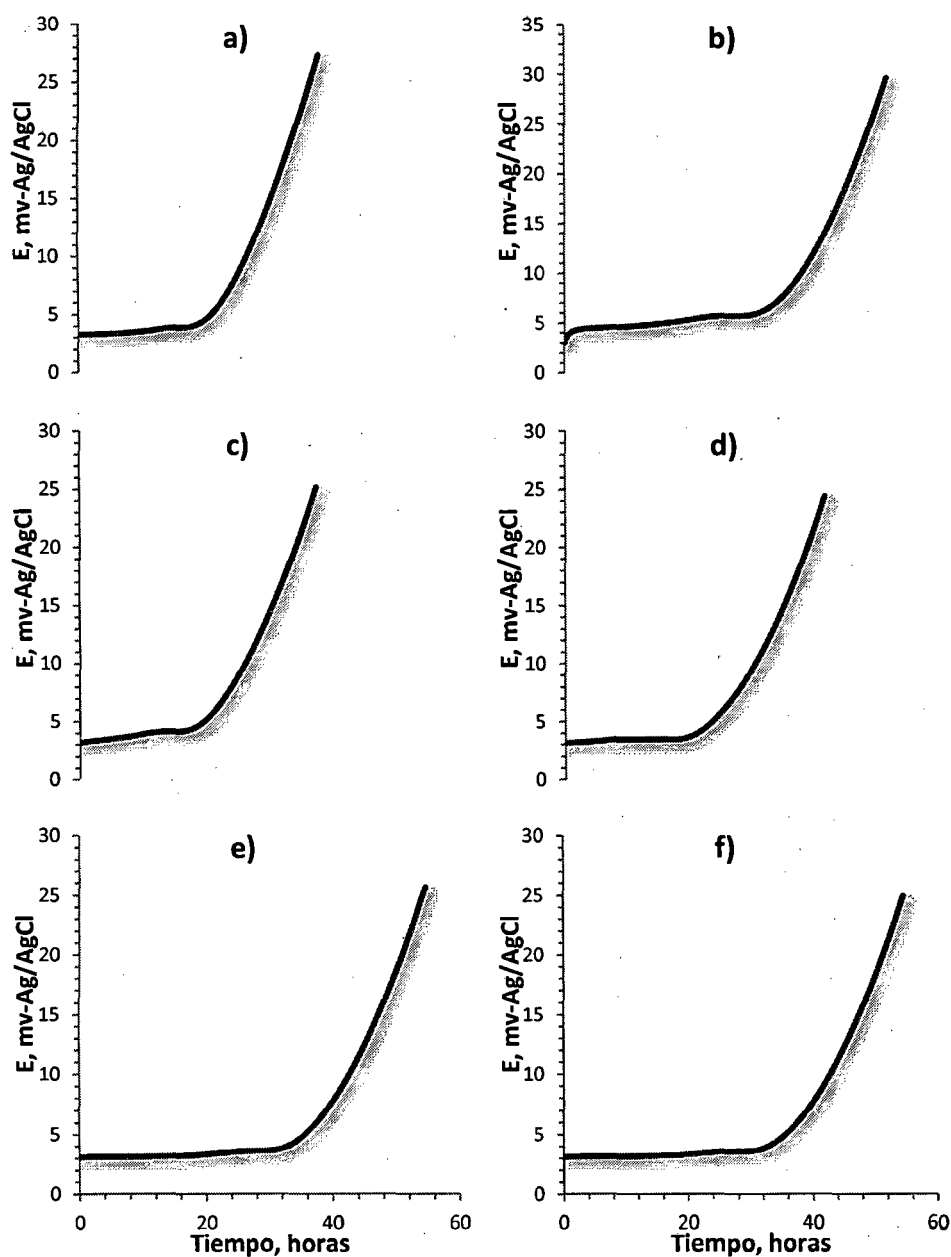


Gráfico 125: Curvas de tiempo de vida para los electrodos  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  en solución NaCl 5%

a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$

b)  $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$

c)  $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$

d)  $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$

e)  $\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_4$

f)  $\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$

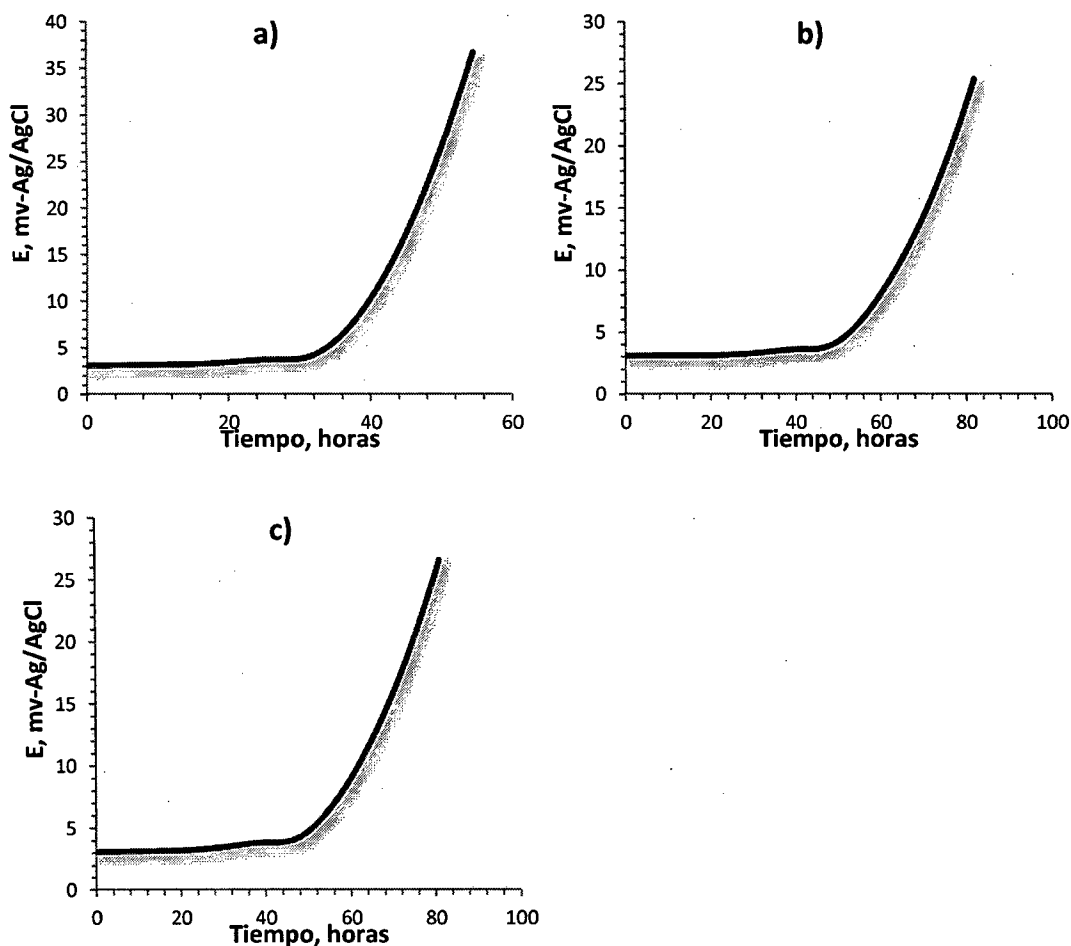


Gráfico 126: Curvas de tiempo de vida para los electrodos preparados vía EDC en solución de NaCl 5%

- a) Espinela de cobalto
- b)  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$  3 horas
- c)  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$  12 horas

La Tabla 95 resume el tiempo en horas en el cual el potencial empieza elevarse, asumiéndolo como el tiempo de vida útil del electrodo. Por otro lado en la Tabla 96 se muestra el porcentaje de perdida de masa de los electrodos a lo largo de toda la electrolisis. Para hallar la masa perdida al cabo de las horas indicadas se detuvo la electrolisis, se seco el electrodo luego se espero a que este estabilizara su temperatura para finalmente pesarlo y continuar con la electrolisis, todo ello en aproximadamente 10 min.

Tabla 95: Resumen del Tiempo de vida útil para todos los electrodos

Electrodo	Técnica de preparación	Tiempo de vida (horas)
$\text{Co}_3\text{O}_4$	DTS	28.30
$\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$	DTS	28.75
$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$	DTS	27
$\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$	DTS	28.25
$\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_2\text{O}_4$	DTS	28.83
$\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$	DTS	29.3
$\text{Co}_3\text{O}_4$	EDC	28.5
[Co-Ru] – 3 horas	EDC	42.5
[Co-Ru] – 12 horas	EDC	42.25

Tabla 96: Perdida de masa de los electrodos durante las pruebas rápidas del tiempo de vida útil

Electrodo	Técnica de preparación	% masa perdida			
		10 H	20 H	25 H	40 H
$\text{Co}_3\text{O}_4$	DTS	2.2	17.6	51.4	-
$\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{2.8}\text{O}_4$	DTS	2.2	17.2	51.5	-
$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$	DTS	2.3	17.4	52.6	-
$\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$	DTS	2.4	17.4	52.2	-
$\text{Cu}_{1.0}\text{Co}_2\text{O}_4$	DTS	2.2	17.8	51.8	-
$\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$	DTS	2.5	17.3	52.6	-
$\text{Co}_3\text{O}_4$	EDC	2.3	18	53	-
[Co-Ru] – 3 horas	EDC	10	33	33	50.6
[Co-Ru] – 12 horas	EDC	12	32	33	50.4

### 6.7.5 Discusión de resultados

Los gráficos del tiempo de vida para todos los electrodos presentados en el Gráfico 125 y Gráfico 126 tienen esencialmente la misma forma y puede considerarse el Gráfico 127 como representativa de ambas, en ellas se observa que el comportamiento de los electrodos puede ser dividido en dos regiones. La región A es aquella en las que el potencial no sufre cambios apreciables a lo largo del tiempo mientras que en la región B el potencial se incrementa rápidamente. En las 10 primeras horas de la región A la espinela y los electrodos de Cobalto y cobre prácticamente no pierden masa mientras que la pérdida en los electrodos de Cobalto y rutenio es de apenas un 11% tal cual se registra en la Tabla 96 y se indica en el Gráfico 127. A medida que transcurren las horas la pérdida de masa va volviéndose mas importante alcanzando primero una pérdida del 17 y 33% para las 20 horas y del 50% para las 25 y 40 horas respectivamente. Estos resultados indican que el único proceso de corrosión presente en la región A es la disolución anódica de la capa de los óxidos depositados sobre el soporte de titanio, fenómeno que no produce una disminución efectiva de la actividad de los electrodos ya que el potencial se mantiene constante.

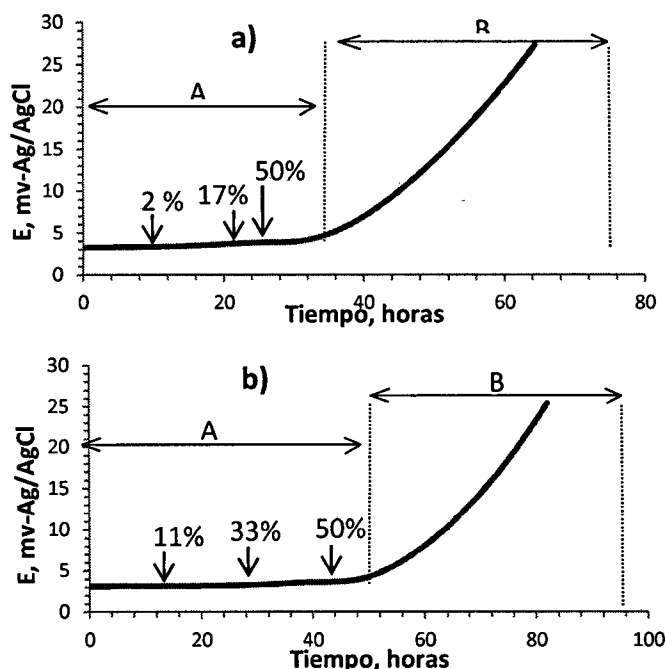


Gráfico 127: Curvas de vida representativas indicando la masa perdida

- a) Electrodos  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  y la espinela preparada vía EDC
- b) Electrodos  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$



Durante la región B se produce la progresiva pasivación del soporte de titanio que elevan el potencial de la celda, debido a que este queda expuesto a la solución por la pérdida del recubrimiento del óxido.

La Tabla 95 indica que la espinela de cobalto preparada tanto por DTS y EDC reporta un tiempo de vida de en promedio 28 horas, valor prácticamente idéntico al de 30 horas reportado anteriormente para una espinela de cobalto preparada bajo las mismas condiciones y con la medida del tiempo de vida en condiciones similares <sup>17</sup>. Los datos además revelan que el ingreso de cobre no produce ningún cambio en el tiempo de vida mientras que el óxido de rutenio eleva el tiempo de vida de la espinela en cerca de 14 horas, sin embargo, los datos también señalan que los electrodos de cobalto y rutenio pierden mayor cantidad de masa en las primeras 25 horas que la espinela sola y los electrodos de cobalto y cobre. Este mayor tiempo de vida puede ser atribuido a la intercapa de  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  <sup>[84]</sup> formada sobre el soporte de titanio que provee una mayor protección al titanio metálico evitando así su pasivación y extendiendo el tiempo de actividad electroquímica de los electrodos y la incapacidad de la espinela de cobalto de formar igualmente una solución sólida con el dióxido de titanio <sup>[84]</sup>

## **CAPÍTULO VII**

---

### **CARACTERIZACION FISICA**

## 7.1 ALCANCE Y METODOLOGIA

Se realizo la caracterización física de algunos de los electrodos de acuerdo a la disponibilidad de los equipos.

- Difracción de rayos X: Espinela de cobalto preparada vía DTS.
- Microscopia electrónica de barrido:
  - Espinela de cobalto preparada vía EDC
  - Espinela de cobalto preparada vía DTS
  - Oxido de rutenio
  - Oxido mixto de cobalto y rutenio  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{RuO}_2$ .

## 7.2 INSTRUMENTAL

La difracción de rayos X se realizo con un equipo marca Bruker AXS Serie D8 Advance con espejo Göebel, con cámara de alta temperatura (hasta  $900^\circ\text{C}$ ), con un generador de rayos-x KRISTALLOFLEX K 760-80F (Potencia: 3000W, Tensión: 20-60KV y Corriente: 5-80mA).

La microscopia electrónica de barrido se realizo se llevo a cabo con un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi modelo S3000N. Este microscopio cuenta con un detector de rayos X marca Bruker modelo XFlash 3001 para microanálisis (EDS) y mapping.

Ambas técnicas se desarrollaron en el laboratorio del área de instrumentación científica de los servicios técnicos de investigación (SSTTI) de la universidad de Alicante – España

## 7.3 DIFRACCION DE RAYOS X

El difractograma obtenido del electrodo de  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  preparado vía DTS se presenta en el Gráfico 128. En él, se observa que los patrones de difracción obtenidos experimentalmente al ser comparados con los patrones del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [146, 147] cuyos ángulos de difracción teóricos se resumen en la Tabla 97 se corresponden bastante bien, por lo que podemos afirmar que se trata del mismo oxido, por otro lado, se observan también picos adicionales que pertenecen al soporte de titanio ya que se corresponden con su respectivo patrones de difracción.

Tabla 97: Ángulos de difracción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$

(hkl)	$2\theta$
(220)	31,25
(311)	44,82
(400)	36,97
(511)	59,19
(440)	65,20

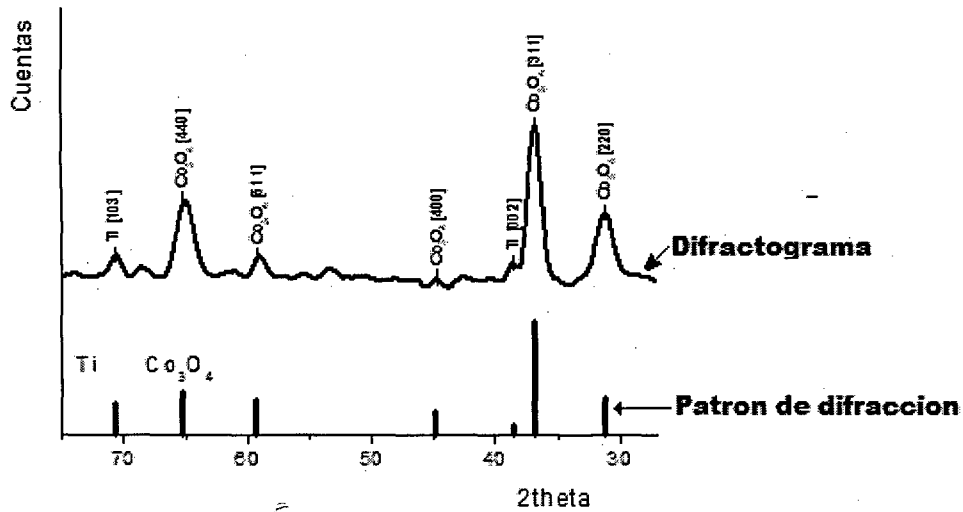


Gráfico 128: Diffractograma del electrodo de  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  via DTS y patrones de difracción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y de  $\text{Ti}$

El Grafico 129 muestra los difractogramas de los electrodos de espinela de cobalto dopadas con cobre y están colocados de forma tal que permiten la comparación con el electrodo de espinela de cobalto sin dopaje de cobre. En ella se aprecia que para todos los casos, realizando un análisis similar al anterior los picos de los difractogramas de los electrodos coinciden con los de la espinela pura y con los dos picos provenientes del soporte de titanio. Un hecho destacable en los difractogramas que contienen cobre es que en ninguno de ellos se aprecia ningún pico proveniente del cobre metálico, esto indica que el cobre se encuentra dentro y no fuera de la estructura del cobalto o dicho en otras palabras, el ingreso del cobre a la espinela de cobalto lo lleva formar parte de la estructura reticular de la espinela. Pero además, en la serie de difractogramas se aprecia que el pico de la espinela se va anchando a medida que aumenta el contenido de cobre; y la ubicación de este ensanchamiento coincide con la ubicación del pico  $^{[111]}$  del cobre, este fenómeno ha sido relacionado con la disminución del tamaño de las partículas,

por tanto se concluye que a medida que ingresa el cobre a la espinela el tamaño de las partículas disminuyen. De todo lo anterior se concluye entonces que los electrodos preparados por descomposición térmica de sales y dopadas con cobre siguen siendo espinelas de cobalto con el cobre dentro de su estructura.

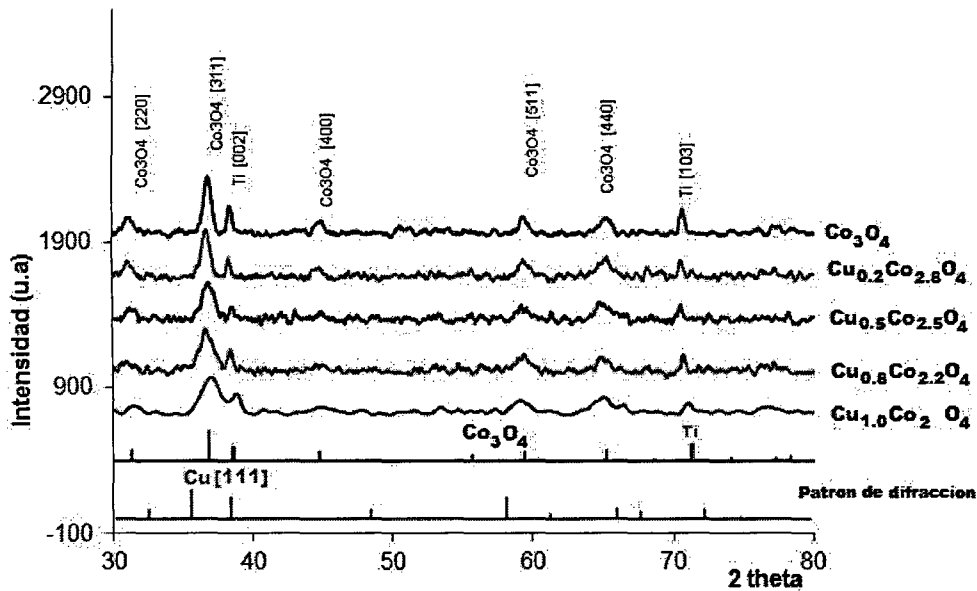


Grafico 129: Difractograma del electrodo de Ti/CuXCo3-XO4 y patrones de difracción del Cu, Ti y Co3O4

#### 7.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

El Gráfico 130 muestra las fotografías SEM del electrodo de espinela de cobalto preparado vía DTS y EDC. La fotografía para la espinela preparada vía DTS, Gráfico 130 a) y c) revela que la superficie del electrodo posee una estructura compacta pero desordenada y rugosa llena de pliegues gruesos con zonas parcialmente planas. Resalta el hecho que no se observen agrietamientos, los cuales son típicos en los óxidos metálicos cuando son preparados vía descomposición térmica <sup>[148]</sup>, la razón de ello puede deberse al poco grosor de la capa depositada la cual no es suficiente como para provocar el agrietamiento. Por otro lado, la superficie de la espinela preparada vía EDC, Gráfico 130 b) y d), revela que el cambio en la técnica de preparación produce una estructura mucho más rugosa con pliegues muy muy finos.

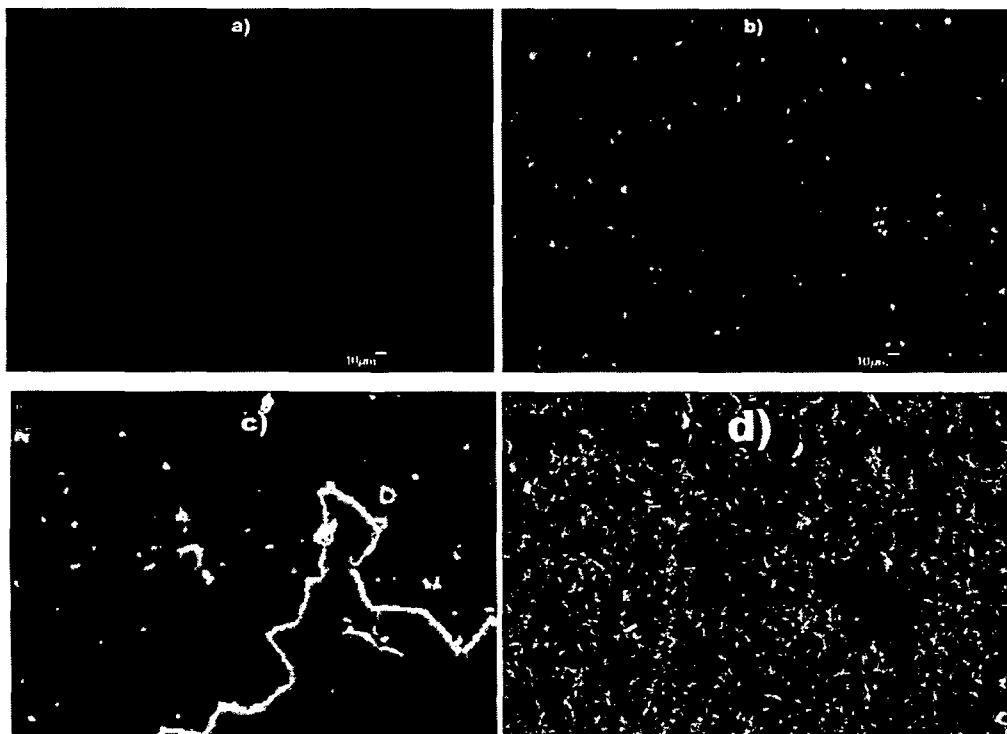


Gráfico 130: Fotografía SEM del electrodo de  $Ti/Co_3O_4$

- a) Preparado por DTS x300
- b) Preparado por EDC x300
- c) Preparado por DTS x2000
- d) Preparado por EDC x 2000

Estos llamados “pliegues” se exploraron con mayor detalle, obteniéndose fotografías con aumentos de 4000 y 7500, las cuales se muestran en el Gráfico 131. y revelan que los llamados pliegues son en realidad estructuras con forma de hojuelas que se encuentran distribuidos por toda la superficie del electrodo derivando en la ausencia de algún espacio plano o parcialmente plano como en el caso de la espinela preparada vía descomposición térmica

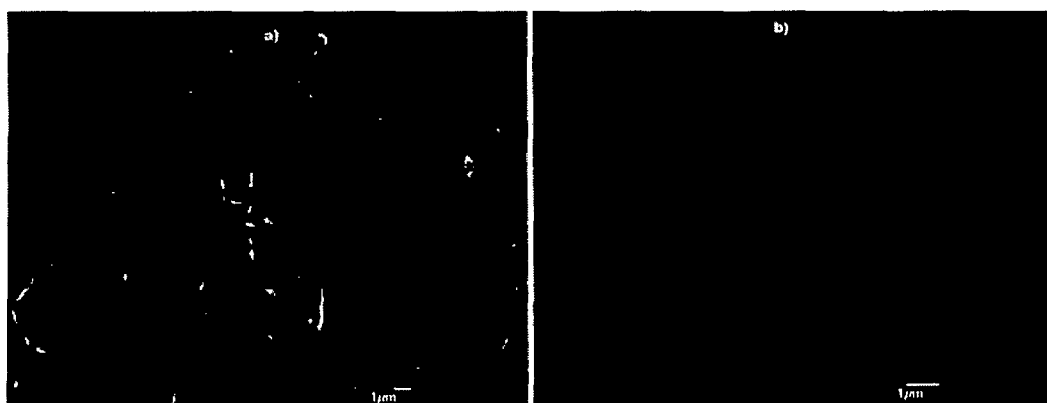


Gráfico 131: Fotografías SEM de los electrodos de  $Ti/Pt/Co_3O_4$  preparados vía EDC

- a) x 4000; b) x 7500

De esta forma a través de dos técnicas distintas, la microscopia electrónica y la capacitancia (sección 6.4.5.1) se llega a la misma conclusión: La espinela de cobalto preparada vía EDC es mucho más rugoso que la preparada vía DTS.

La Grafico 132 muestra las fotografías SEM de la serie de electrodos  $Ti/Pt/Cu_xCo_{3-x}O_4$  con  $X= 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$  y  $1.5$  preparados vía descomposición térmica de sales.

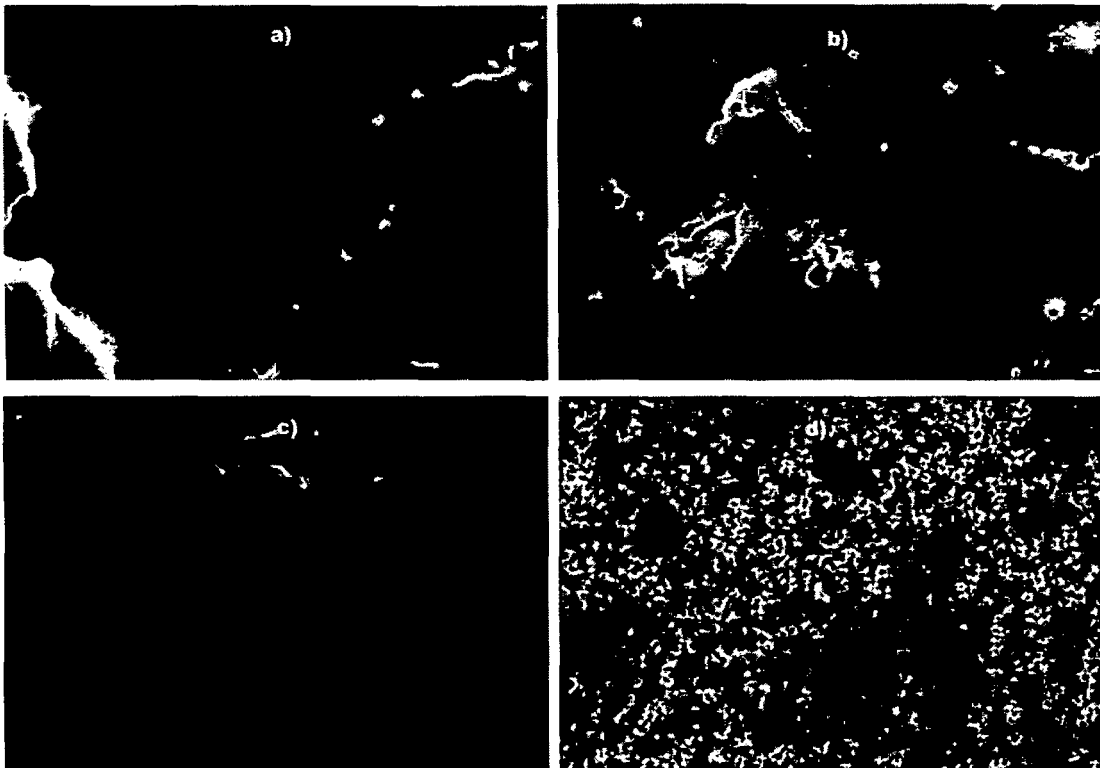


Grafico 132: Fotografías SEM de los electrodos de  $Ti/Pt/Cu_xCo_{3-x}O_4$  preparados via DTS con un aumento de  $\times 2000$   
a)  $X=0.2$ ; b)  $X=0.5$ ; c)  $X=0.8$ ; d)  $X=1.0$

El grafico revela que a medida que aumenta el dopaje de cobre, la superficie de la espinela va sufriendo importantes cambios tornándose cada vez mas liso al pasar de  $X = 0.2$  a  $0.8$ ; para cuando el dopaje alcanza la saturación,  $X = 1.0$ , la superficie ha cambiado completamente volviéndose muy poroso y plano. Si comparamos la superficie de estos electrodos con el de la espinela pura preparada bajo la misma técnica, se observa que incluso el ingreso de pequeñas cantidades de cobre,  $x=0.2$ , altera significativamente superficie, por lo cual se concluye que el ingreso dentro del cobre en la celda reticular de la espinela tiene efectos sobre la superficie de la misma.

El Gráfico 133 muestra las fotografías SEM del electrodo de Oxido de rutenio preparado vía EDC. La Microscopia revela en el Gráfico 133 a) una estructura superficial compacta y desordenada con pliegues gruesos pero dispuestos de modo tal que forman cráteres con algunas zonas relativamente planas. Dado que sobre esta superficie se depositara el oxido de cobalto para formar el oxido mixto  $Ti/Co_3O_4-RuO_2$  se las exploró con mas detalle. El Gráfico 133 b) es un aumento de uno de los fondos de cráter, evidenciando una superficie irregular llena de nódulos alargados o esféricos, estas se aprecian con mayor detalle en el Gráfico 133 c), la fotografía nos muestra que muy poca parte de la superficie no esta cubierta por estos nódulos, haciendo de ella una estructura altamente porosa. Estos nódulos a nivel micro se asemejan bastante a los reportados por Bong-Ok Park et. al. <sup>[31]</sup>, sin embargo, existe una gran diferencia a nivel macro ya que la superficie obtenida por Bong-Ok con 30 min de electrodeposición es laminar y agrietada, muy distinta de la obtenida por nosotros con solo 15 min de electrodeposito, por lo cual, se corrobora lo afirmado por él, en lo referente a que se obtienen diferentes morfologías para diferentes tiempos de electrodeposición.

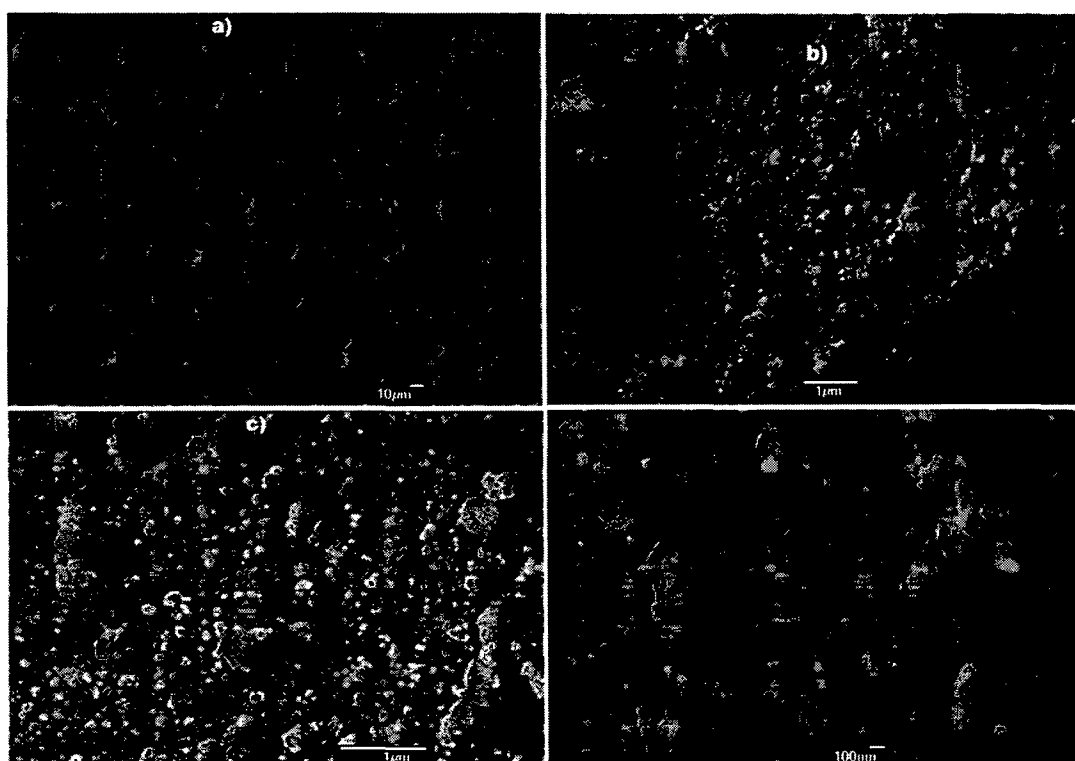


Gráfico 133: Fotografías SEM del electrodo de  $Ti/RuO_2$  preparados vía EDC

a) x 300; b) x 12000; c) x 19000; d) x 33000



El Gráfico 133 d) nos revela que el tamaño de los nódulos se halla dentro del ámbito nanométrico, es decir, la electrodeposición catódica sobre titanio forma un óxido de rutenio en forma de nódulos de dimensiones nanométricas y es de suponer que estos nódulos nanométricos son los responsables del elevado factor de rugosidad que presenta este electrodo calculado en la sección 6.4.5.1.

Finalmente el Gráfico 134 muestra las fotografías SEM para el óxido mixto de  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  con doce horas de calcinación post electrodeposición donde tanto la espinela como el óxido de rutenio han sido depositados por electrodeposición catódica. Tal como se esperaba, la superficie del electrodo del Gráfico 134 a) al ser un óxido de espinela de cobalto se parece bastante a la del Gráfico 130 b) y d), es decir una superficie muy rugosa con muchos pliegues muy muy finos, sin embargo a diferencia de ellos, la superficie presenta algunas acumulaciones o nódulos salpicadas a lo largo de toda la superficie de formas planas y relativamente esféricas tal como se muestra en el Gráfico 134 b) y dado que el análisis composicional indica la presencia de rutenio en la superficie y se ha indicado líneas arriba que el óxido de rutenio forma nódulos cuando es electrodepositado, entonces, es posible idéntica estos nódulos con el óxido de rutenio el cual se habría difundido a través de la capa de óxido de cobalto, hasta alcanzar la superficie. La medida de las dimensiones de las hojuelas de espinela de cobalto, Gráfico 134 c), indican que se hallan en el orden de la escala nanométrica. Estas hojuelas le confieren al electrodo una elevada rugosidad debido a la forma tan peculiar del depósito como se observa en el Gráfico 134 d) y corroborado por el cálculo de su factor de rugosidad en la sección 6.4.5.1. Por lo cual se concluye que la técnica de electrodeposición catódica produce electrodos nanoestructurados de óxidos de cobalto y rutenio mucho más rugosos que una espinela de cobalto preparada vía DTS.

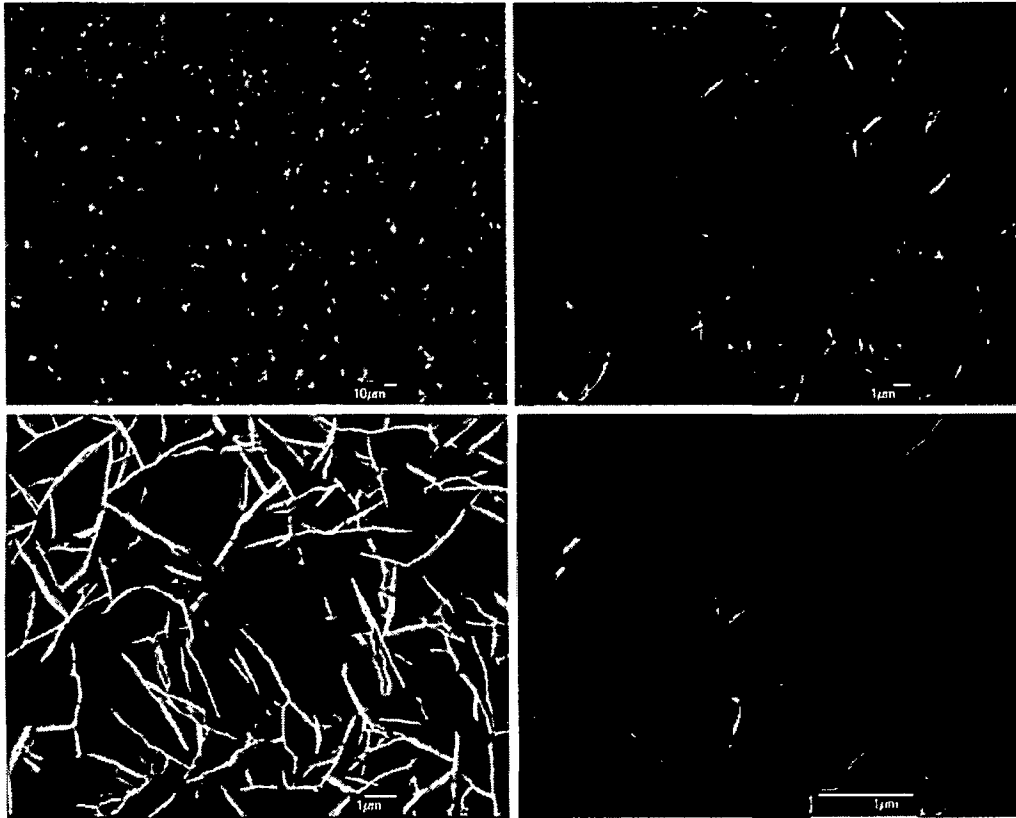


Gráfico 134: Fotografías SEM de los electrodos de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - RuO<sub>2</sub> preparados vía EDC.

a) x 300; b) x 4000; c) x 7500; d) x 22000

## **CAPÍTULO VII**

---

### **DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS**

Las técnicas utilizadas de voltamétrica cíclica y de difracción de rayos X permiten caracterizar el electrodo de espinela de cobalto, Ti/Pt/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, obtenido mediante descomposición térmica de sales. La correspondencia entre los voltogramas cíclicos de Ti/Pt/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y los obtenidos utilizando electrodos de espinela de cobalto, Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, obtenido mediante electrodeposición catódica (nanoestructurados) y los electrodos mixtos de espinela de cobalto y óxido de rutenio, Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub>, permite caracterizar cada uno de estos electrodos. Las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido aportan en la capacidad de diferenciar la morfología del óxido, debido a que la técnica de electrodeposición catódica permite obtener superficies nanoestructuradas. La obtención de superficies nanoestructuradas ha permitido aumentar el área de la superficie real, contribuyendo al aumento de la densidad de corriente límite en el comportamiento electrocatalítico. Del mismo modo las técnicas de voltamétrica cíclica y de difracción de rayos X permiten caracterizar los electrodos basados en espinela de cobalto, modificada con iones de cobre II, Ti/Pt/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, obtenida por descomposición térmica de sales. Además, los patrones de difracción de rayos X permiten deducir que el añadido de cobre a las sales precursoras de cobalto y posterior calcinación de la misma conduce a la obtención de una solución sólida de Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> con  $x < 1.0$

La medida del potencial de evolución de oxígeno permitió identificar el electrodo con mayor actividad electrocatalítica, Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> con 12 horas de calcinación. La determinación de la densidad de corriente de intercambio, el número de portadores de carga y el factor de rugosidad permitieron evaluar el origen de las variaciones en la actividad electrocatalítica de los electrodos. Los factores electrónicos se exploraron a través de la densidad de corriente de intercambio y el número de portadores de carga aunque este último está influenciado además por factores estructurales. La influencia geométrica y superficial se exploró a través del factor de rugosidad y el orden de reacción. La tabla 98 resume los resultados obtenidos.

Tabla 98: Cuadro resumen de los resultados obtenidos

Electrodo	T.P.	Q	Fr	N e/cm <sup>3</sup>	Log (j <sub>o</sub> ) dec	P	O <sub>2</sub> mv
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	DTS	3224	144	2.78x10 <sup>20</sup>	-17.16	1.183	622
Cu <sub>0.2</sub> Co <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub>	DTS	2322	139	2.50x10 <sup>20</sup>	-15.78	1.154	608
Cu <sub>0.5</sub> Co <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	3073	169	7.02x10 <sup>20</sup>	-14.99	1.069	606
Cu <sub>0.8</sub> Co <sub>2.2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	2473	138	3.41x10 <sup>20</sup>	-14.22	1.039	579
Cu <sub>1.0</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	DTS	2538	177	3.21x10 <sup>20</sup>	-14.06	1.167	597
Cu <sub>1.5</sub> Co <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	DTS	3643	205	7.65x10 <sup>20</sup>	-13.19	1.098	621
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	EDC	5.753	228	2.89x10 <sup>20</sup>	-15.69	0.480	470
[Co-Ru]-3 horas	EDC	8.951	248	2.57x10 <sup>20</sup>	-16.45	-	430
[Co-Ru]-12 horas	EDC	11.186	273	6.04x10 <sup>20</sup>	-15.69	-	358

T.P.: Técnicas de preparación

Q: Carga voltamétrica total

Fr: Factor de rugosidad

N: Densidad de portadores de carga

Jo: Densidad de corriente de intercambio

P: Orden de reacción

O<sub>2</sub>: Potencial de inicio de la evolución de oxígeno

Los resultados del potencial de evolución de oxígeno y orden de reacción muestran que las espinelas de cobalto modificadas con iones de cobre II, en general, presentan un mejor comportamiento que la espinela de cobalto de la cual provienen, todas preparadas mediante DTS. Se puede afirmar entonces que debido a la incorporación de cobre en la espinela de cobalto aumenta significativamente su desempeño electrocatalítico pero sin modificar el orden de reacción de evolución del O<sub>2</sub>. Del mismo modo, los resultados mostrados en la tabla xx, indican que la espinela de cobalto preparada empleando la técnica de electrodeposición catódica produce electrodos con mayor actividad electrocatalítica pero con un notable cambio en el orden de reacción. Por otro lado, el agregado del óxido de rutenio a la espinela produce electrodos con aun mayor actividad electrocatalítica, alcanzado el máximo efecto cuando el tratamiento térmico es de doce horas.

En los electrodos Ti/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> los resultados del potencial de inicio de la evolución de oxígeno, Grafico 135 a), indican que el dopaje X = 0.2 es el

menos beneficiado en el aumento de su actividad electrocatalítica, este comportamiento se observa en el bajo desempeño del electrodo reflejado en varios de los parámetros medidos: Presenta el menor valor para la carga voltamétrica total, la capacitancia de su pico D para la producción de especies de  $\text{Co}^{\text{IV}}$  es la segunda menor a todas, aunque al igual que los demás electrodos el grado de reversibilidad de su par redox  $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{IV})$ , la rugosidad y su potencial de banda plana sean ligeramente superior al de la espinela.

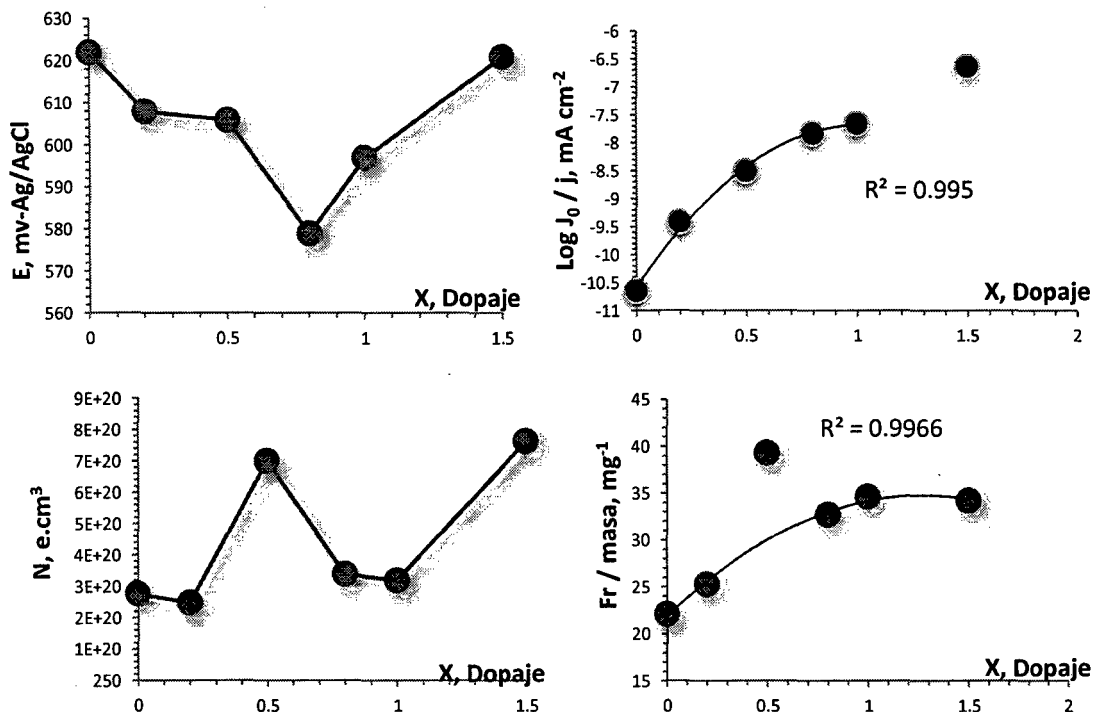
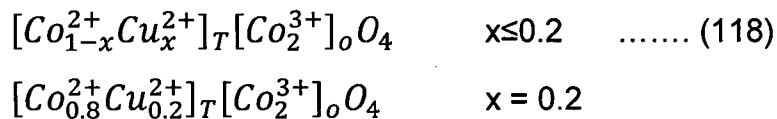


Gráfico 135: Comportamiento de los electrodos de  $\text{Ti/Pt/CuXCo}_3\text{-XO}_4$

- a) Potencial de evolución del Oxígeno
- b) Logaritmo de la densidad de corriente
- c) Portadores de carga
- d) Factor de rugosidad

A partir del gráfico 135 b) de la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio se establece que este pobre desempeño del electrodo de espinela de cobalto con dopaje de cobre de  $X = 0.2$  no puede tener un origen netamente electrónico ya que la densidad de corriente de intercambio,  $j_0$  aumenta respecto a la espinela de cobalto pura, en cambio se observa que este es el único electrodo cuya densidad de portadores de carga, gráfico 135 c), disminuye respecto al de la espinela de cobalto, por lo cual se entiende que

este fenómeno debe tener un origen estructural y debe considerarse la forma como se acomoda el cobre en la espinela, ya que se ha determinado que para dopajes  $X \leq 0.2$ , el cobre se aloja exclusivamente en sitios tetraédricos sin alterar la estructura cristalina del oxido debido a la similitud de los radios iónicos entre el  $\text{Co}^{2+} = 58$  y el  $\text{Cu}^{2+} = 57^{[70]}$ , por lo cual se concluye que el cobre tetraédrico no aumenta significativamente las propiedades electrocatalítica de la espinela.



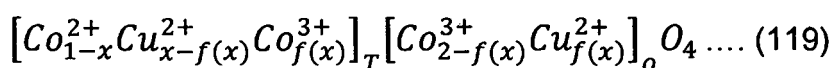
Por otro lado, el Grafico 135 d), muestra un aumento de la rugosidad de la superficie del electrodo, el cual es acorde a las imágenes SEM obtenidas para este electrodo que lo muestra con una superficie ya distinta al de la espinela pura.

Los valores de la carga voltamétrica de la Tabla 98 muestran que el electrodo con dopaje de cobre de  $x = 0.5$  posee la mayor cantidad de sitios activos dentro de la serie de espinelas de cobalto dopadas con cobre además es el dopaje que produce el electrodo con mayor cantidad de huecos portadores de carga, grafico 1c, también es él segundo con mayor rugosidad, es decir dopar la espinela con 50% de cobre produce ventajas tanto electrónicas como superficiales sin embargo su potencial de evolución de oxigeno es similar al electrodo con dopaje de cobre  $X=0.2$  lo que implica que estas ventajas no se traducen de manera efectiva en su actividad electrocatalítica, la razón de ello por un lado se debe a la pobre reversibilidad que presenta para el par  $\text{Co}^{\text{III}}-\text{Co}^{\text{IV}}$  pero principalmente se debe según los resultados de su banda plana y densidad de corriente en el equilibrio a que en este electrodo la facilidad de transferencia de carga en la doble capa no es tan buena como en la de los electrodos con dopaje  $X = 0.8$  y  $1.0$ , de hecho en este electrodo la región de acumulamiento empieza mucho después que en los demás.

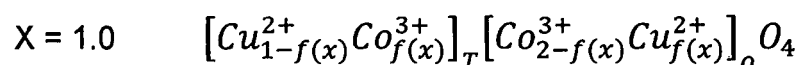
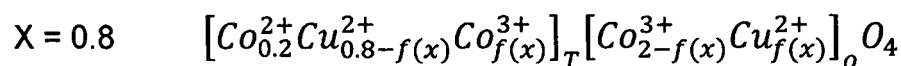
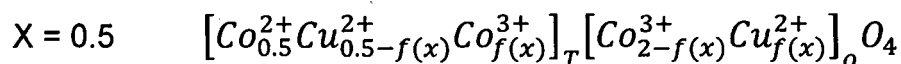
Los electrodos con dopaje de cobre de  $X=0.8$  y  $1.0$  presentan en general un comportamiento similar tanto de sus propiedades electrónicas como

geométricas pues la rugosidad de su superficie como la concentración de huecos conductores son comparables en ambos electrodos. Por otro lado la espinela con dopaje  $X = 1.0$  presenta una ligera mayor facilidad para la transferencia de cargas en la doble capa además de una también ligera mayor concentración de sitios activos para el par redox  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{IV}}$  que su par dopado al 80% de cobre, sin embargo este último electrodo es el único que presenta un comportamiento completamente reversible del par  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{IV}}$  lo cual lleva a reacciones más rápidas que finalmente produce un menor potencial para la evolución de oxígeno que su par saturado, dejando a este como el de segundo mejor desempeño.

Estructuralmente el mayor ingreso de cobre entre los dopajes de  $0.2 < x \leq 1.0$  produce que el cobre ingresado no se aloje ahora exclusivamente en ambientes tetraédricos como en el caso  $x = 0.2$  sino que se distribuyen estadísticamente entre los sitios tetraédricos y octaédricos de la espinela "forzando" a los átomos de Co (III) a ubicarse en ambientes octaédricos, es decir se produce la inversión de la espinela a medida que aumenta el dopaje; fenómeno que ha sido verificados por múltiples técnicas como la difracciones de neutrones, difracción de rayos X, espectroscopia FTIR, medidas magnéticas y conductimétricas<sup>[63]</sup> por lo que la espinela adquiere la fórmula:



$f(x) > 0$ : Grado de inversión de la espinela,  $0.2 < x \leq 1.0$



Y dado que los resultados experimentales de los Grafico 135 b) y 135 d) indican que la densidad de corriente se eleva considerablemente a medida que el número de átomos de Co(III) aumenta en los sitios tetraédricos mientras que en los octaédricos disminuyen y que la rugosidad de la superficie no varía en exceso, podemos suponer que en este caso existen al menos dos tipos de sitio



activo en la superficie de la espinela: los octaédricos más activos y los tetraédricos menos activos, este fenómeno se ha relacionado a la mayor capacidad de absorción de átomos de oxígeno por parte de los iones  $\text{Co}^{3+}$  en los ambientes tetraédricos que se hallan más cerca a la superficie.

La elevada actividad electrocatalítica de  $X = 1.0$  se interpreta en base al hecho generalmente aceptado y observado experimentalmente en la imagen SEM del Gráfico 132. que llegado a este grado de dopaje se produce una separación de fases con la formación de óxido cúprico,  $\text{CuO}$ , sobre la superficie de la espinela en forma de  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$  parcialmente invertida con átomos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ocupando tanto sitios octaédricos como tetraédricos [101, 81]. Aunque este hecho ha sido reportado por múltiples trabajos [81, 255, 256 y 257] ahí cierta discrepancia en el inicio del dopaje para este comportamiento, Pettito et. al. [53], señala que este se inicia a concentraciones de dopaje tan tempranas como  $x = 0.9$ . Entonces es probable que en la espinela saturada este ya presente, aunque incipiente aun, una capa de óxido cúprico sobre la superficie y dado que para la espinela sobresaturada la capa de óxido ya debería estar completamente desarrollada, se justifica la duda de si la actividad que presenta se debe a la espinela sola o además a la participación del óxido de cobre sobre el.

En general se concluye que en la serie de electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  son los factores electrónicos y estructurales los que determinan la mayor actividad electrocatalítica de los electrodos.

Respecto a los electrodos preparados vía electrodeposición catódica, el potencial de inicio de la evolución de oxígeno, Gráfico 136 a), indica que el ingreso del óxido de rutenio a la espinela de cobalto incrementa su actividad electrocatalítica y esta aumenta aun más cuando se incrementa el tiempo de calcinación del electrodo.

Las Gráficos 136 b) y c) muestran que el aumento en la actividad del electrodo mixto de espinela de cobalto y óxido de rutenio con 3 horas de calcinación no se deben a efectos electrónicos, ya que tanto el número de portadores de carga como la densidad de corriente de intercambio disminuyen para este electrodo. El aumento se debe a efectos superficiales por

modificación en la naturaleza de los sitios activos debido al cambio en la morfología del electrodo y del aumento de área superficial con los efectos que esto conlleva <sup>[132, 138]</sup>, ya que tanto la carga voltamétrica total, Tabla 98, como el factor de rugosidad, grafico 136 d, aumentan para este electrodo.

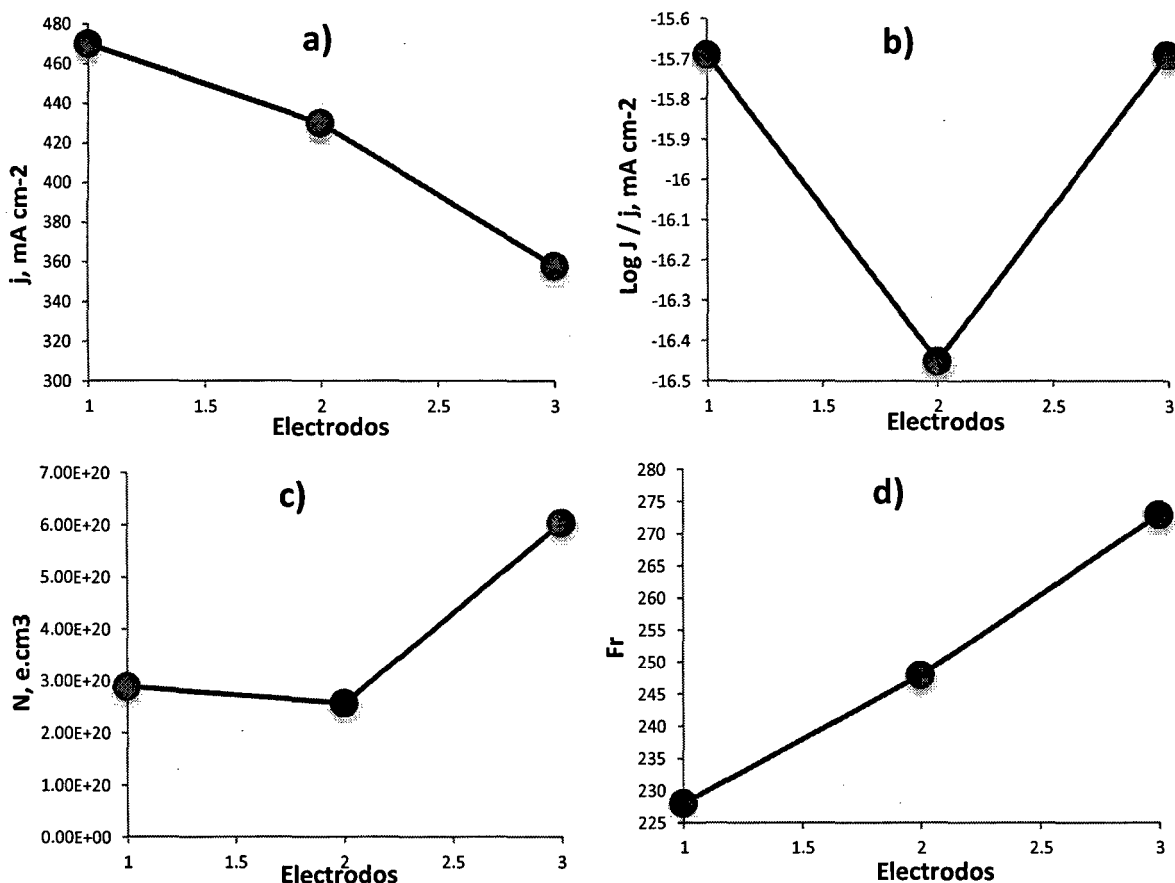


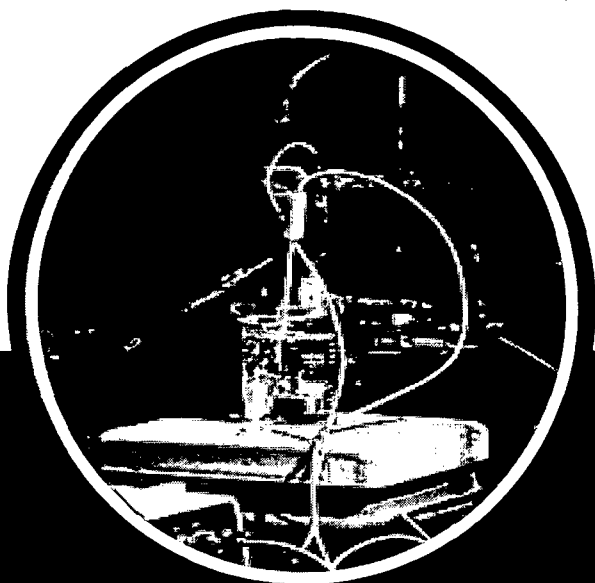
Gráfico 136: Comportamiento de los electrodos preparados vía EDC.

Los valores numéricos del eje X representan 1: Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2: Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> 3 horas de calcinación. 3: Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> 12 horas de calcinación

- a) Potencial de evolución del Oxígeno
- b) Logaritmo de la densidad de corriente
- c) Portadores de carga
- d) Factor de rugosidad

Cuando el tiempo de calcinación durante la preparación del electrodo aumenta hasta las 12 horas, los resultados indican que se obtiene un electrodo que no solo está favorecido por los efectos superficiales y de aumento de área anteriores sino además por efectos electrónicos ya que como se observa en el Gráfico 136 c), en este electrodo se produce un enorme aumento de la densidad

de portadores de carga y a la par aumenta la facilidad de transferencia de carga en su doble capa (sección 6.4.5.2.1). Este hecho se explica en términos del efecto sinérgico entre los componentes del óxido ya que el óxido de rutenio y en general los óxidos de los metales nobles tienen mayor afinidad por el oxígeno que los óxidos, como la espinela de cobalto (de fuerzas de enlace metal-oxígeno menores), siempre prevalecerán si se les mezclan. Y dado que la diferencia en actividad entre ambos óxidos es enorme solo se requieren cantidades relativamente pequeñas del  $\text{RuO}_2$  <sup>[79]</sup>.

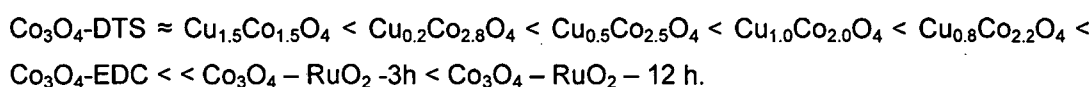


# CONCLUSIONES

PARTE

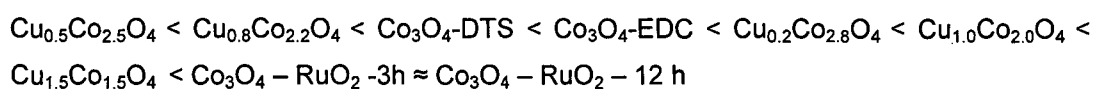
03

- Se han preparado electrodos basados en espinela de cobalto, se ha modificado su composición química y estructura obteniéndose electrodos electrocatalíticos de alta estabilidad electroquímica.
- Se han preparado mediante descomposición térmica de sales electrodos basados en espinela de cobalto, modificados con iones de cobre II soportados en titanio con intercapa de platino (Ti/Pt/Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> con X= 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0 y 1.5). Fueron caracterizados por voltametría cíclica, difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.
- Se han preparado mediante electrodeposición catódica soportado en titanio un electrodo basado en espinela de cobalto, Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, con superficie nanoestructuradas. Fueron caracterizados por voltametría cíclica, difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.
- Se han preparado mediante electrodeposición catódica soportado en titanio el electrodo de oxido de rutenio, Ti/RuO<sub>2</sub>. Fue caracterizado por voltametría cíclica y microscopia electrónica de barrido
- Se han preparado mediante electrodeposición catódica soportado en titanio los electrodos mixtos de espinela de cobalto y óxido de rutenio, Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub>, con 3 y 12 horas de calcinación:
- La actividad electrocatalítica encontrada de los electrodos en la reacción de evolución de oxígeno, hallada a partir de la determinación de las cargas voltamétricas, orden de reacción, parámetros de doble capa y de tafel discutidos al detalle en el capítulo VIII y resumidos en la tabla 98 sigue el orden mostrado a continuación debido al incremento gradual de los efectos superficiales, electrónicos y de aumento de área a medida que se asciende en la serie:



Siendo el electrodo de oxido mixto de espinela de cobalto y oxido de rutenio con doce horas de calcinación el que presenta la mayor actividad electrocatalítica de entre todos los electrodos. Dentro de la serie electrodos de espinela de cobalto dopadas con cobre, la espinela dopada al 80% con cobre es la de mayor actividad electrocatalítica.

- La espinela de cobalto preparada vía electrodeposición catódica presenta mayor actividad electrocatalítica que su par preparado vía descomposición térmica.
- La estabilidad electroquímica en solución de cloruro de sodio a pH 5.5 encontrada en los electrodos, sigue el siguiente orden:



Siendo los electrodos mixtos de espinela de cobalto y oxido de rutenio el que presenta un mayor tiempo de vida útil con un aumento neto de aproximadamente 13 horas.

- El electrodo  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$  con doce horas de calcinación presenta tanto una mayor estabilidad como actividad electrocatalítica pues posee el mejor desempeño en los parámetros de la doble capa y de tafel además de las cargas voltamétricas, orden de reacción y estabilidad electroquímica.

**CAPÍTULO VIII**

---

**REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA**

- [1] A. Tvarusko, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) pp. 125.
- [2] M. Baizer, *Organic Electrochemistry*, Ed, Marcel Dekker, New York, 1973, pp. 821-838.
- [3] H.B. Beer, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) pp. 303C.
- [4] A. Nidola in S. Trasatti (Eds.), *Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part B*, Elsevier, Amsterdam, 1981, pp. 627.
- [5] K.C. Patil, M.S. Hegde, Tanu Rattan, S.T. Aruna; *Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications*, Ed, World Scientific, 2008, pp. 2
- [6] P. Benson, G.W.D. Briggs, W.F.K. Wynne-jones, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, pp. 275-280
- [7] School of Biological and Chemical Sciences, Queen Mary University of London. International Union Of Pure And Applied Chemistry [en línea]. Actualizada: 13 de mayo 2013. Disponible en: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/>
- [8] V.E. Henrich & P.A. Cox; *The surface science of metal oxides*, Ed, Cambridge University Press, 1996, pp. 108
- [9] Grettel Valle Bourrouet, *Química Descriptiva de Los Elementos de Transición: Una Revisión de Los Compuestos Binarios*, Ed, Universidad de Costa Rica, pp. 18.
- [10] E. Guerrini and S. Trasatti; *Recent Developments in Understanding Factors of Electrocatalysis*; *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006, Vol. 42, No. 10, pp. 1017–1025
- [11] S. Trasatti; *Electrochemistry and Environment: The Role of Electrocatalysis*; Hr. J. Hydrogen Energy, Vol. 20, No. 10, 1995, pp. 835-844
- [12] Innocenzo G, Casella, Maria Gatta, *Journal of electrochemical education*, 534 (2002) pp. 31-38
- [13] Nicolás Alonso Vante, *Electroquímica y Electrocatalisis, Materiales: Aspectos Fundamentales y Aplicaciones*, Vol. 1ª, Buenos Aires, 2003, pp. 142-149
- [14] S. Trasatti; *Electrocatalysis: understanding the success of DSA*; *Electrochimica Acta* 45 (2000) pp. 2377–2385
- [15] Ponce V., Miguel. 2008. *Preparación y caracterización de electrodos de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y de Ti/PbO<sub>2</sub>, y su evaluación en la oxidación electroquímica de colorantes azo*. Tesis Lic. , Universidad Nacional de Ingeniería, Fac. Ciencias pp. 53.
- [16] Joseph Wang; *Analytical Electrochemistry, Second Edition*, Wiley - VCH, 2000, p. 117
- [17] S. Trasatti; *Surface science and electrochemistry: concepts and problems*; *Surface Science* 335 (1995) pp. 1-9
- [18] Carlos A. Martínez-Huitle, Enric Brillas; *Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review*; *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, pp. 1-41.
- [19] S. Trasatti. *Electrocatalysis by oxides — Attempt at a unifying approach*. *J. Electroanal Chem.* 111 (1) 1980, pp. 125-131
- [20] Facultad de ingeniería Montevideo, Uruguay. Instituto de Ingeniería Química, *Electrocatalisis* [en línea]. Disponible en:  
<http://www.fing.edu.uy/iq/cursos/ipeq/teórico/2007/Electrocatalisis.pdf>
- [21] Bard & Faulkner; *Electrochemical methods Fundamentals and Applications*; 2ed; 2001, pp. 106
- [22] V.S. Bagotsky; *Fundamentals of electrochemistry*; 2ed; 2006, pp. 521 - 524



- [23] Simon-Claude Poirier, Nouveaux Matériaux D'électrodes Abase De  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$  Pour L'électrolyse De L'eau Et Les Accumulateurs Métal-Air; Université Du Québec À Montréal Service des bibliothèques; AVRIL 2008, pp. 17
- [24] M.Hamdani, R.N.Singh, P. Chartier.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and Co-Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) pp. 556 - 577
- [25] L. M. Doubova, A. De Battisti, S. Daolio, C. Pagura, S. Barison, R. Gerbasi, G. Battiston, P. Guerriero, and S. Trasatti; Effect of Surface Structure on Behavior of  $\text{RuO}_2$  Electrodes in Sulfuric Acid Aqueous Solution; *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 40, No. 11, 2004, pp. 1115–1122. From *Electrochemical*, Vol. 40, No. 11, 2004, pp. 1301–1308.
- [26] Mariangela Longhi, Leonardo Formaro; An old workhorse of oxide investigations: new features of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 464 (1999), pp. 149–157
- [27] Saito, Tairo. *Chemistry of Nonmetallic Elements*. En: *Inorganic Chemistry*. 1ra Ed. Japon. Iwanami, 1996. Pp. 54-95
- [28] Leonardo M. da Silva, Julien F. C. Boodts and Luiz A. de Faria; Chlorine Evolution Reaction at  $\text{Ti}/(\text{RuO}_2+\text{Co}_3\text{O}_4)$  Electrodes; *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 14, No. 3, 2003, pp. 388-395.
- [29] L.M. Da Silva, J.F.C. Boodts, L.A. DeFaria; 'In situ' and 'ex situ' characterization of the surface properties of the  $\text{RuO}_2(x)\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $1 \leq x$ ) system; *Electrochimica Acta* 45 (2000), pp. 2719–2727
- [30] J. L. Fernandez, M. R. Gennero de chialvo, A. C. Chialvo; Ruthenium dioxide films on titanium wire electrodes by spray pyrolysis: preparation and electrochemical characterization; *Journal Of Applied Electrochemistry* 27 (1997), pp. 1323-1327
- [31] Bong-Ok Park, C.D. Lokhande, Hyung-Sang Park, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo; Cathodic electrodeposition of  $\text{RuO}_2$  thin films from  $\text{Ru(III)Cl}_3$  solution; *Materials Chemistry and Physics* 87 (2004), pp. 59–66
- [32] John Robert Regalbuto; *Catalyst Preparation: Science and Engineering*; Ed, CRC Press/Taylor & Francis; 2007
- [33] A. Restovic, E. Ríos, S. Barbato, J. Ortiz, J.L. Gautier; Oxygen reduction in alkaline medium at thin  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ) spinel films prepared by spray pyrolysis. Effect of oxide cation composition on the reaction kinetics; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 522 (2002), pp. 141–151
- [34] S. C. Petitto and M. A. Langell; Surface composition and structure of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (110)... and the effect of impurity segregation; *J. Vac. Sci. Technol. A* 22(4), Jul/Aug 2004, pp. 1-8
- [35] F. Svegl, B. Orel, I. Grabec-Svegl, V. Kaucic; Characterization of spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and Li-doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin film electrocatalysts prepared by the sol-gel route; *Electrochimica Acta* 45 (2000), pp. 4359–4371
- [36] Yuanxiang Gu, Fangfang Jian, Xian Wang; Synthesis and characterization of nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fibers used as anode materials for lithium ion batteries; *Thin Solid Films* 517 (2008), pp. 652–655
- [37] Ji Feng and Hua Chun Zeng; Size-Controlled Growth of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanocubes; *Chem. Mater.* 2003, pp. 15, 2829-2835
- [38] Charles P. Poole, Frank J. Owens; *Introducción a la nanotecnología*, Ed. Reverté, 2007, pp. 25-29
- [39] Ulrich Muller; *Inorganic structural chemistry*; Second Edition, Wiley Series of Advanced Textbooks, 1992, pp. 73-84

- [40] Bing Zhou, Sophie Hermans, Gabor A. Somorjai; *Nanotechnology in catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004, Volumen 3
- [41] Gerd Lütjering, James Case Williams; *Titanium*, Springer, 2007, pp. 15
- [42] Magdalena Nuñez; *Trends in Electrochemistry Research*, Nova Publishers, 2007, pp.4- 5
- [43] Kaoru Ohno, Masatoshi Tanaka, Jun Takeda; *Nano - And Micromaterials*, Springer 2008, pp. 121-122
- [44] Matthew J. Donachie; *Titanium: A Technical Guide*, Ed. ASM Internacional, 2000, pp. 125-126
- [45] Marcel Dekker, *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces*. Edited by Andrzej Wieckowski, Elena R Savinova and Constantinos G Vayenas. New York, 2003. ISBN-0-8247-0879-2.
- [46] N., Krstajic; S., Trasatti. Cathodic behaviour of RuO<sub>2</sub>-doped Ni/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrodes in alkaline solutions: hydrogen evolution. *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (12) 1998, pp. 1291-1297
- [47] F. Nunes, M.H. Mendonca, M.I. da Silva Pereira, F.M. Costa; Preparation and characterization of spinel type cobalt and rhodium oxide coatings on titanium, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 2003, pp. 660-675
- [48] V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande. Supercapacitive cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) thin films by spray pyrolysis *Applied Surface Science* 252 (2006), pp. 7487–7492
- [49] Frank Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson; *Química inorgánica avanzada*, Ed. Interscience Publisher, 1972, pp. 874-877
- [50] Chih-Wei Tang, Chen-Bin Wang, Shu-Hua Chien; Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochimica Acta*, pp. 1-6
- [51] Sarah C. Petitto, Erin M. Marsh, Gregory A. Carson, Marjorie A. Langell; Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(100), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(110) and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) with oxygen and water, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2008), 281 (1-2), pp. 49-58
- [52] Hee-Sang Shim, Vaishali R. Shinde, Hae Jin Kim, Yung-Eun Sung, Won Bae Kim; Porous cobalt oxide thin films from low temperature solution phase synthesis for electrochromic electrode, *Thin Solid Films* 516 (2008), pp. 8573–8578
- [53] S. C. Petitto Marjorie Langell; Cu<sub>2</sub>O (110) formation on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (110) induced by copper impurity segregation, *Surface Science* (2005), 599, pp. 27-40
- [54] L.M. Da Silva, J.F.C. Boodts, L.A. De Faria. Oxygen evolution at RuO<sub>2</sub>(x)+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(1-x) electrodes from acid solution. *Electrochimica Acta* 46 (2001), pp. 1369–1375
- [55] E. Rios, J.-L. Gautier, G. Poillerat, P. Chartier. Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the Mn<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> system. *Electrochimica Acta* 44 (1998), pp. 1491-1497
- [56] Xingfu Tang, Junhua Li, Jiming Hao; Synthesis and characterization of spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> octahedra enclosed by the {111} facets, *Materials Research Bulletin* (November 2008), 43 (11), pp. 2912-2918
- [57] S. Palmas, F. Ferrara, A. Vacca, M. Mascia, A.M. Polcaro; Behavior of cobalt oxide electrodes during oxidative processes in alkaline medium, *Electrochimica Acta* (2007), 53 (2), pp. 400-406
- [58] Nicholas Fradette, Dominique L, Piron and Beno, Marsan; EQCM Investigation of Cu and Li-doped Hydrous CoOOH Anodic Electrodeposition, pp. 1

- [59] N.K. Singh, J.P. Singh, R.N. Singh; Sol-gel-derived spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films and oxygen evolution: Part II. Optimization of preparation conditions and influence of the nature of the metal salt precursor, *International Journal of Hydrogen Energy* (September 2002), 27 (9), pp. 895-903
- [60] Allen J. Bard, Roger Parsons, Joseph Jordan; *Standard Potentials in Aqueous Solution, Volumen 6 de Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry*, Ed. M. Dekker, 1985
- [61] Adolfo La Rosa Toro Gómez. Fabricación y caracterización de electrodos de óxidos metálicos para la oxidación de cianuro en medio. Doctorado em ciencias materiales. Universidad de Alicante. 2003. pp. 15-48
- [62] R.N. Singh, J.P. Pandey, N.K. Singh, B. Lal, P. Chartier, J.-F. Koenig. Sol-gel derived spinel  $\text{MxCo}_{3-x}\text{O}_4$  (M=Ni, Cu;  $0 \leq x \leq 1$ ) films and oxygen evolution. *Electrochimica Acta* 45 (2000), pp. 1911–1919
- [63] I. Nikolov, R. Darkaoui, E. Zhecheva, R. Stoyanova, N. Dimitrov, T. Vitanov. Electrocatalytic activity of spinel related cobaltites  $\text{MxCo}_{3-x}\text{O}_4$  (M = Li, Ni, Cu) in the oxygen evolution reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 429 (1997), pp. 157-168
- [64] Marta Maria Natile and Antonella Glisenti; New  $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanocomposite Catalysts: Synthesis and Characterization, *Chem. Mater.*, 2003, 15 (13), pp. 2502–2510
- [65] N. Spataru, C. Terashima, K. Tokuhira, I. Sutanto, D. A. Tryk, S.-M. Park, and A. Fujishima. Electrochemical Behavior of Cobalt Oxide Films Deposited at Conductive Diamond Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (5) pp. E337-E341 2003.
- [66] Muzafar A. Kanjwal, Nasser A. M. Barakat, Faheem A. Sheikh, Myung Seob Khil, Hak Yong Kim; Physicochemical characterizations of nanobelts consisting of three mixed oxides ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , CuO, and  $\text{MnO}_2$ ) prepared by electrospinning technique, *Journal of Materials Science* August 2008, Volume 43, Issue 16, pp. 5489-5494
- [67] Huaming Yang, Yuehua Hu, Xiangchao Zhang, Guanzhou Qiu; Mechanochemical synthesis of cobalt oxide nanoparticles, *Materials Letters*, Volume 58, Number 3, January 2004 , pp. 387-389(3)
- [68] Yuanguang Zhang, Youcun Chen, Tao Wang, Juhong Zhou, Yinguo Zhao; Synthesis and magnetic properties of nanoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflowers, *Microporous and Mesoporous Materials* (impact factor: 3.29). 114, pp. 257-261.
- [69] R. Berenguer, T. Valdés-Solís, A. B. Fuertes, C. Quijada, and E. Morallón; Cyanide and Phenol Oxidation on Nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Electrodes Prepared by Different Methods, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (7), pp. 1-7
- [70] Nianyi Chen; *Support Vector Machine in Chemistry*, World Scientific, 2004
- [71] Wenzhao Jia, Min Guo, Zhe Zheng, Ting Yu, Edgar G. Rodriguez, Ying Wang, Yu. Lei; Electrocatalytic oxidation and reduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on vertically aligned  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanowalls electrode: Toward  $\text{H}_2\text{O}_2$  detection, *Journal of Electroanalytical Chemistry* Volume 625, Issue 1, 1 January 2009, pp. 27–32
- [72] Shu-Lei Chou, Jia-Zhao Wang, Hua-Kun Liu, Shi-Xue Dou; Electrochemical deposition of porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructured thin film for lithium-ion battery, *Journal of Power Sources* Volume 182, Issue 1, 15 July 2008, pp. 359–364

- [73] Anette Salomonsson, Rodrigo M. Petoral Jr., Kajsa Uvdal, Christian Aulin, Per-Olov Kall, Lars Ojamae, Michael Strand, Mehri Sanati and Anita Lloyd Spetz; Nanocrystalline ruthenium oxide and ruthenium in sensing applications – an experimental and theoretical study, *Journal of Nanoparticle Research*, Volume 8, Number 6, December 2006, pp. 899-910(12)
- [74] BONG-OK PARK; Electrodeposited ruthenium oxide (RuO<sub>2</sub>) films for electrochemical supercapacitors; *Journal of Materials Science* 39 (2004), pp. 4313 – 4317
- [75] Lj.M. Gajic-Krstaji, T.Lj. Tri sovi, N.V. Krstaji; Spectrophotometric study of the anodic corrosion of Ti/RuO<sub>2</sub> electrode in acid sulfate solution; *Corrosion Science* 46 (2004), pp. 65–74
- [76] Pawel Nowakowski, Jean-Pierre Dallas, Sylvie Villain, Agnieszka Kopia, Jean-Raymond Gavarri; Structure, microstructure, and size dependent catalytic properties of nanostructured ruthenium dioxide; *Journal of Solid State Chemistry* Volume 181, Issue 5, May 2008, pp. 1005–1016
- [77] Wataru Sugimoto, Katsunori Yokoshima, Yasushi Murakami, Yoshio Takasu; Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides, *Electrochimica Acta* 2006-12-01, 52 ( 4 ) , pp.1742 – 1748.
- [78] A.F. Wells; *Química inorgánica estructural*, Reverte, 1978, pp. 112
- [79] M.P. Tosi and A.A. Kornyshev; Eds.; *Condensed Matter Physics Aspects of Electrochemistry*. World Scientific, Singapore, 1991
- [80] Chi-Chang Hu, Hong-Ru Chiang, Chen-Ching Wang; Electrochemical and structural investigations of oxide films anodically formed on ruthenium-plated titanium electrodes in sulfuric acid, *Journal of Solid State Electrochemistry* August 2003, Volume 7, Issue 8, pp. 477-484
- [81] L.M. Da Silva a, L.A. De Faria b, J.F.C. Boodts; Determination of the morphology factor of oxide layers; *Electrochimica Acta* 47 (2001), pp. 395–403
- [82] J. Juodkazyte, R. Vilkauskaitė, G. Stalnionis, B. Sebek, K. Juodkazis; EQCM Study of Ru and RuO<sub>2</sub> Surface Electrochemistry, *Electroanalysis* Volume 19, Issue 10, May 2007, pp. 1093–1099
- [83] Young Rack Ahn, Mi Yeon Song, SeongMu Jo, Chong Rae Park and Dong Young Kim; Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates, *Nanotechnology* 17 (2006), pp. 2865–2869
- [84] L.M. Da Silva, L.A. De Faria, J.F.C. Boodts; Electrochemical impedance spectroscopic (EIS) investigation of the deactivation mechanism, surface and electrocatalytic properties of Ti/RuO<sub>2</sub>(x)+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(1-x) electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 532 (2002), pp. 141-150
- [85] Leonardo M. da Silva, Julien F. C. Boodts and Luiz A. de Faria; Chlorine Evolution Reaction at Ti/(RuO<sub>2</sub>+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Electrodes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*; volume 14, number 3, May 2003, pp. 388-395.
- [86] Jiin-Jiang Jow, Hung-Jie Lee, Ho-Rei Chen, Mao-Sung Wu, Tsong-Yang Wei; Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous RuCl<sub>3</sub> solutions, *Electrochimica Acta* Volume 52, Issue 7, 1 February 2007, pp. 2625–2633.
- [87] Skoog, West, Holler; *Fundamentos de química analítica*, 5 ed.España: McGraw-Hill, 2005
- [88] Derek Pletcher; *First Course in Electrode Processes*, Royal Society of Chemistry, 2010, pp. 187-192

- [89] Koryta, Dvorak & Kavan ; Principles of electrochemistry 2ed 1993, John Wiley & Sons, Inc., (1993), pp. 220-256
- [90] Brett & Brett; Electrochemistry principles, methods and applications 1993, Oxford University Press Inc., New York, pp. 136-142
- [91] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester; the CRC handbook of solid state electrochemistry, by CRC Press, Inc. (1997), pp. 460-517
- [92] J.O'M. Bockris, Ralph E. White, and B.E. Conway; Modern Aspects of electrochemistry n° 31, Ed. Kluwer Academic Publishers, New York, pp. 266
- [93] Bockris, Reddy & Gamboa-Ald; Modern electrochemistry 2ed 2002 Vol 2a Fundamentals of electrochemistry, pp. 349
- [94] John O' M. Bockris, Shahed U. M. Khan; Surface electrochemistry: a molecular level approach, Springer, 1993, pp. 226
- [95] Francisco Montilla Jiménez; "Fabricación y Caracterización de Nuevos Materiales Electrónicos para la Transformación-Eliminación de Compuestos Aromáticos en Disolución Acuosa", Universidad de Alicante, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Física (2003), pp. 193
- [96] Carl H. Hamann, Andrew Hamnett, Wolf Vielstich, "Electrochemistry", 2nd edition: 2, Wiley-VCH, 2007, pp. 169.
- [97] Richard A. Kus ; Effects of Electrolyte Impurities in Chlorate Cells, 16th Annual Chlorine/Chlorate Seminar Renaissance Cleveland Hotel, Cleveland, Ohio, pp. 9-22
- [98] W. J. Van Ooij; First International Congress on Adhesion Science and Technology, VSP, 1998, pp. 791-801
- [99] S.J. Xia, V.I. Birss; In situ mass and ellipsometric study of hydrous oxide film growth on Pt in alkaline solutions, *Electrochimica Acta* 45 (2000), pp. 3659–3673
- [100] V. I. Eberil, E. A. Novikov, and A. F. Mazanko; Reasons for the DSA Passivation during Chlorate Electrolysis and the Means for Extending the Anode Service Life, *Russian Journal of Electrochemistry* October 2001, Volume 37, Issue 10, pp. 1054-1058
- [101] Allen J. Bard, Israel Rubinstein; *Electroanalytical Chemistry*, Volume 22, Marcel Dekker, 2003
- [102] Adrian W. Bott, Ph.D, *Electrochemistry of Semiconductors*, Bioanalytical Systems, Inc. pp. 1-5
- [103] Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa; *Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica*, pp. 1-23
- [104] Próspero Acevedo-Peña<sup>1</sup>, Gerardo Vázquez, Dionisio Laverde, Julio E. Pedraza-Rosas, Ignacio González; Propiedades Semiconductoras De Películas Anódicas De Ti: Influencia De Las Transformaciones Estructurales, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2010, 30(2). pp. 201-209
- [105] I.D. Belova; Y.E. Roginskaya, V.V. Shalaginov, D.M. Shub, *Zh. Fiz. Khim.* 54 (1980), pp. 1789.
- [106] W.A. Badawy, F.M. Al-Kharafi And J.R. Al-Ajmi; Electrochemical Behavior Of Cobalt In aqueous solutions of different pH, *Journal of Applied Electrochemistry*, June 2000, Volume 30, Issue 6, pp. 693-704
- [107] M. Hamdani, R.N. Singh, P. Chartier; Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co- Based Spinel Oxides Bifunctional Oxygen Electrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010), pp. 556 - 577

- [108] G. Fóti, C. Mousty, V. Reid, Ch. Comninellis. Characterization of DSA type electrodes prepared by rapid thermal decomposition of the metal precursor. *Electrochimica acta* 44 (1998), pp. 813-818
- [109] G.H.A. Therese, P.V. Kamath. Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides *Chem. Mater*, 12 (2000), pp. 1195–1204.
- [110] V.D. Patake, C.D. Lokhande; Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO<sub>2</sub>) thin films for supercapacitor application; *Applied Surface Science* 254 (2008), pp. 2820–2824
- [111] Chi-Chang Hu, Yao-Huang Huang. Effects of preparation variables on the deposition rate and physicochemical properties of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 46 (2001), pp. 3431–3444
- [112] R. Berenguer, A. La Rosa-Toro, C. Quijada, and E. Morallón; Origin of the Deactivation of Spinel Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>/Ti Anodes Prepared by Thermal Decomposition, 2008, vol. 112, n° 43, pp. 16945-16952
- [113] Hee-Sang Shim, Vaishali R. Shinde, Hae Jin Kim, Yung-Eun Sung, Won Bae Kim. Porous cobalt oxide thin films from low temperature solution phase synthesis for electrochromic electrode. *Thin Solid Films* 516 (2008), pp. 8573–8578
- [114] Geoffroy R. P. Malpass and Artur J. Motheo; Screening Process for Activity Determination of Conductive Oxide Electrodes for Organic Oxidation, *J. Braz. Chem. Soc.* vol. 19 n° 4 São Paulo 2008
- [115] R. Berenguer, C. Quijada, E. Morallon; Electrochemical characterization of SnO<sub>2</sub> electrodes doped with Ru and Pt, *Electrochimica Acta*. Vol. 54, Issue 22 (1 Sept. 2009). ISSN 0013-4686, pp. 5230-5238
- [116] Yang Liu, Weiwei Zhao, Xiaogang Zhang. Soft template synthesis of mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O composites for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 53 (2008), pp. 3296–3304
- [117] El Baydi M, Poillerat G, Rehspringer JL, Gautier JL, Koenig JF, Chartier P. *J Solid State Chem* 1994; pp. 109-281.
- [118] F. Nunes, M.H. Mendonca, M.I. da Silva Pereira, F.M. Costa; Preparation and characterization of spinel type cobalt and rhodium oxide coatings on titanium, 2005, vol. 92; n° 2-3, pp. 526-533
- [119] I. Pereira, F. Nunes, H. Mendonca, F. Costa, in: C. Comninellis, M. Doyle, J. Winnic (Eds.), *Energy and Electrochemical Processes for a Cleaner Environment, Proc.*, vol. 2001-23, The Electrochemical Society, New York, 2001, pp. 414
- [120] N.K. Singh, J.P. Singh, R.N. Singh. Sol-gel-derived spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films and oxygen evolution: Part II. Optimization of preparation conditions and influence of the nature of the metal salt precursor. *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002), pp. 895 – 903
- [121] Barbara Grzybowska- Świerkosz. Thirty years in selective oxidation on oxides: what have we learned? *Topics in Catalysis* 11/12 (2000) pp. 23–42.
- [122] R. N. Singh, T. Sharma, A. Singh, Anindita, D. Mishra. Electrocatalytic Activities of Nano-Sized Spinel-Type Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) for Methanol Oxidation in Alkaline Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007), pp. 762 - 777

- [123] Bai Cui, Hong Lin, Jian-Bao Li, Xin Li, Jun Yang, and Jie Tao; Core–Ring Structured NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoplatelets: Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Applications, 18 (9) 2008, pp. 1440–1447
- [124] R. N. Singh, T. Sharma, A. Singh, Anindita, D. Mishra; Electrocatalytic Activities of Nano-Sized Spinel-Type Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) for Methanol Oxidation in Alkaline Solutions, 2(10) 2007, pp. 762
- [125] B. Lal, N. K. Singh, S. Samuel and R. N. Singh, J. New Mater. Electrochem. Systems, 2 (1999), pp. 59.
- [126] L.M Da Silva, J.F.C Boodts, L.A DeFaria. 'In situ' and 'ex situ' characterization of the surface properties of the RuO<sub>2</sub> (x)+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1-x) system. *Electrochimica Acta* 45 (2000), pp. 2719–2727
- [127] D. Miousse and A. Lasia; Hydrogen evolution reaction on RuO<sub>2</sub> electrodes in alkaline solutions, *Journal of New Materials for Electrochemical System* 2, (1999), pp. 71-78
- [128] V.D. Patake, C.D. Lokhande, Oh Shim Joo; Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: Effect of surface treatments, *Applied Surface Science*, 255 (7) 2009, pp. 4192–4196
- [129] I. D. Raistick, in: J. McHardy, F. Ludwig (Eds.), *The Electrochemistry of Semiconductors and Electronics-Processes and Devices*, Noyes, NJ, USA, 1992, pp. 297.
- [130] T. P. Gujar, Woo-Young Kim, Indra Puspitasari, Kwang-Deog Jung and Oh-Shim Joo; Electrochemically Deposited Nanograin Ruthenium Oxide as a Pseudocapacitive Electrode; *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007), pp. 666 - 673
- [131] Peter Stallinga; *Electrical Characterization of Organic\_Electronic Materials and Devices*; ed. Wiley, 2009, Hardcover
- [132] Vikas Patil, Pradeep Joshi, Manik Chougule, Shashwati Sen; Synthesis and Characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Film, *Soft Nanoscience Letters*, 2012, 2, pp. 1-7
- [133] M. Pontinha, S. Faty, M.G. Walls, M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha Belo; Electronic structure of anodic oxide films formed on cobalt by cyclic voltammetry, *Corrosion Science*, 48 (10) 2006, pp. 2971–2986
- [134] Reem M. Al-Tuwirqi, A. A. Al-Ghamdi, Faten Al-Hazmi, Fowzia Alnowaiser, Attieh A. Al-Ghamdi, Nadia A. Aal, Farid El-Tantawy; Synthesis and Physical Properties of Mixed Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO Nanorods by Microwave Hydrothermal Technique, *Superlattices and Microstructures*, 50 (5) 2011, pp. 437–448
- [135] G. Spinolo, S. Ardizzone, S. Trasatti. Surface characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrodes prepared by the sol-gel method. *J. Electroanal. Chem.* 423 (1997) pp. 49.
- [136] P. Rasiyah, A.C.C. Tseung, J. Electrochem. Soc. A Mechanistic Study of Oxygen Evolution on Li-Doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> *Electrochemical Science and Technology - Technical Papers*. 130 (1983) pp. 365.
- [137] F. Svegli, B. Orel, I. Grabec-Svegli, V. Kaucic. Characterization of spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Li-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin film electrocatalysts prepared by the sol-gel route. *Electrochim. Acta* 45 (25-36) 2000, pp. 4359 - 4371.
- [138] R. N. Singh, M. Hamdani, J. F. Koenig and P. Chartier, Thin films for Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained by the spray pyrolysis technique for electrocatalysis III. The electrocatalysis of oxygen evolution. *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) pp. 442.
- [139] De La Campa García., Alfredo; *Electrodos De Óxidos Para El Desprendimiento De Oxígeno En Medio Ácido*, Universidad de la Habana, pp. 1-7

- [140] Simon-Claude Poirier; Nouveaux Matériaux D'électrodes Abase De  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$  Pour L'électrolyse De L'eau Et Les Accumulateurs Métal-Air. Maitrise en Chimie. Canada.Universite Du Quebec A Montreal. Avril 2008.
- [141] A. La Rosa, F. Montilla, E. Morallón, J. Vázquez. Preparación y caracterización de electrodos de espinela de cobalto dopados de cobre ( $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ). *REVCUNI* (2004), pp. 97- 109.
- [142] D. Grier, G. McCarthy, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991).
- [143] L Lipp, D Pletcher. Extended area electrodes based on stacked expanded titanium meshes . *Electrochim. Acta* 42 (7) 1997, pp. 1091 – 1099.
- [144] Ch Comminellis, GP Verseci, Problems in DSA coating deposition by thermal decomposition. *J App. Electrochem.* 21 (1991) 335 – 345.
- [145] DT Shieh, BJ Hwang, Morphology and electrochemical activity of  $\text{RuTiSn}$  ternary-oxide electrodes in 1 M NaCl solution. *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 2239 – 2246
- [146] F Beck, H Schulz, *J Appl. Cr-TrSb Oxide Composite Anodes: Electro organic Oxidation.* *Electrochem.* 17 (1987) pp. 914 – 924.
- [147] YE Roginskaya, OV Mozorova, GI Kaplan, RR Shifrina, MSmirnov, S Trasatti, *Electrochim. Acta* 38 (1993) pp. 2435 – 2441.
- [148] S. Trasatti. *Physical Electrochemistry of Ceramic Oxides.* *Electrochim Acta* 36 (1991), pp. 225-241.
- [149] M. Ruthner, Ed. *Industrial production of multicomponent ceramic powders by means of spray roasting techniques*, Elsevier, Amsterdam, Netherland 1983
- [150] Gardner, T.J., D.W. Sproson & G.L. Messing, 1984. Precursor chemistry effects on development of particulate morphology during evaporative decomposition of solutions. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 32, pp. 227–232
- [151] H. Imai, K. Takami, and M. Naito, Preparation of  $\text{CoLaO}_3$  catalyst fine particles by mist decomposition method II effect of additives for the increase of surface area. *Mat. Res. Bull.*, 19 (10) 1984, pp. 1293-1300
- [152] Kodas, T. T. 1989. Generation of complex metal oxides by aerosol processes: superconducting ceramic particles and films. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 28, pp. 794-807
- [153] Vollath, D. 1990. Pyrolytic preparations of ceramic powders by a spray calcination technique. *Journal of materials science* 25 (1990) pp. 2227-2232.
- [154] Jayanthi, G.V., S.C. Zhang, and G.L. Messing (1993). Modeling of solid particle formation during solution aerosol thermolysis - the evaporation stage. *Aerosol Science and Technology*, 19(4), pp. 478-490
- [155] Marjorie Langell, M.D. Anderson, G.A. Carson, L. Peng, S. Smith. Valence-band electronic structure of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  epitaxy on  $\text{CoO}(100)$ . *Physical review B*, 59 (7) 1999, pp. 4791-4798
- [156] Barbara Grzybowska- Swierkosz. Thirty years in selective oxidation on oxides: what have we learned? *Topics in Catalysis* 11/12 (2000) pp. 23–42