

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE  
ELECTRODOS DE ESPINELA DE COBALTO DOPADOS CON  
COBRE,  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $0 \leq x \leq 1.5$**

**PREPARATION AND SUPERFICIAL CHARACTERIZATION OF  
DRUGGED COBALT SPINEL ELECTRODES WITH COPPER,  
 $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $0 \leq x \leq 1.5$**

A. La Rosa Toro<sup>1</sup>, R. Berenguer<sup>2</sup>, C. Quijada<sup>3</sup>, F. Montilla<sup>4</sup>, E. Morallón<sup>5</sup>, L. Vázquez<sup>6</sup>

**RESUMEN**

*Se han preparado películas de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) y óxido del cobalto dopados con cobre de fórmula  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  soportados sobre titanio empleando el método de descomposición térmica. Los electrodos fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de barrido (SEM), Voltametría cíclica (VC) y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), determinando que los óxidos de espinela Cu-Co tienen estructura monofásica cuando  $x \ll 1.0$ , sin embargo, cuando el contenido de cobre excede la relación estequiométrica de la cobaltita de cobre,  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ , se forma una nueva especie identificada como CuO el cual aparece segregado en la superficie. La distribución de los cationes de cobre en la espinela, indica que el Cu(II) se ubica preferencialmente en los sitios octaédricos de mayor actividad electroquímica.*

*Palabras clave.- Espinela de cobalto, Electrodo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Caracterización superficial.*

**ABSTRAT**

*Cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) and copper-doped cobalt oxide ( $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ) films supported on titanium have been prepared by the thermal decomposition method. The electrodes have been characterized by different techniques like scanning Electron Microscopy (SEM), cyclic voltammetry (CV), and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS spectra correspond to a characteristic monophasic Cu-Co spinel oxides when  $x$  is below 1. However, when the copper content exceeds that for the stoichiometric  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  spinel, a new CuO phase segregates at the surface. The analysis of the surface cation distribution in spinel structure indicates that Cu(II) cation are preferently located in octahedral sites of higher electrochemical activity.*

*Keywords.-Cobalt spinel,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  electrode, XPS surface characterization.*

**INTRODUCCION**

Los electrodos basados en óxidos de metales nobles dimensionalmente estables (DSA), tienen hoy en

día una amplia aplicación en procesos de producción de oxígeno y cloro así como en la oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos biorrefractarios [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8].

---

<sup>1</sup>Doctor e investigador de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, <sup>2</sup>Doctor del Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante, <sup>3</sup>Doctor del Departamento de Ingeniería textil y Papelera de la Universidad Politécnica de Valencia, <sup>4</sup>Doctor del Instituto de Biología Molecular y Celular de la Universidad Miguel Hernández, <sup>5</sup>Doctora del Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante, <sup>6</sup>Doctor del Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales de la Universidad de Alicante de la Universidad de Alicante.

sin embargo, su alto costo ha impulsado la investigación en óxidos metálicos basados en espinelas de cobalto representando una alternativa de bajo costo respecto a los electrodos DSA.

Las espinelas de cobalto han demostrado tener una excelente estabilidad electroquímica, alta conductividad y buena actividad electrocatalítica en las reacciones de desprendimiento de oxígeno y de cloro [1, 9, 10, 11, 12, 13 y 14], oxidación de compuestos orgánicos [15, 16 y 17] y compuestos cianurados [18]. Además, estos materiales encuentran un potencial uso como sensores de gases, materiales magnéticos, dispositivos electrocrómicos, electrodos para baterías ion-Li, celdas de combustible, absorbentes solares y catalizadores heterogéneos [19, 20, 21 y 22].

El reemplazo de iones de cobalto por iones de otros metales divalentes puede producir importantes cambios en la estructura de la espinela mejorando la actividad catalítica y reforzando su estabilidad.

La estructura y morfología superficial tiene una gran importancia en la electrocatalisis, por eso la correlación de la composición, estructura y propiedades de las espinelas binarias del tipo  $M_xCo_{3-x}O_4$  (con  $M=Ni, Cu, Mn...$ ) [13, 16, 20] y espinelas ternarias que involucran Ni-Cu-Co [12, 23 y 24] han sido objetos de estudios en los últimos años. Se ha confirmado que los óxidos mixtos de Cu-Co tienden a formar una sola fase con una estructura parcialmente invertida [25, 26 y 27] y la segregación de nuevas fases de óxido de cobre o cobalto depende de la proporción de Cu/Co presente en la solución precursora, así como de la temperatura de calcinación. Sin embargo, el estado de oxidación, la morfología de la superficie y otras propiedades fisicoquímicas que determinan la actividad catalítica de los electrodos están condicionados al método de preparación, entre ellos la co-precipitación química [28 y 29], descomposición térmica [12, 23 y 25], rociado pirolítico [26 y 30] o técnicas sol-gel [13].

El objetivo de este trabajo está orientado a caracterizar la estructura y morfología superficial de los electrodos de espinela del tipo  $Cu_xCo_{3-x}O_4$  y analizar el efecto del dopante, en la que  $x$  varía sistemáticamente entre 0 y 1.5. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), la voltametría cíclica

(VC) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) han sido las técnicas utilizadas para cumplir dicho fin.

## EXPERIMENTAL

### Preparación de los electrodos de óxido de cobalto

Los electrodos, de composición nominal  $Cu_xCo_{3-x}O_4$ , con valores de  $x$  entre 0.0 - 1.5 fueron preparados en forma de películas delgadas por descomposición térmica de disoluciones precursoras de sales de nitrato impregnadas sobre soporte de Ti. Las soluciones precursoras fueron preparadas a partir de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (A.C.S Aldrich p.a) y  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (MERCK p.a.) disueltos en etanol absoluto (.T Baker). Las composiciones de las soluciones fueron preparadas en cantidades estequiométricas, según la composición nominal deseada. La concentración total de los cationes metálicos en las diferentes disoluciones fue de 0.5 M.

Como paso previo a la impregnación y calcinación, las láminas de Ti ( $1 \times 1 \times 0.05$  centímetros, Goodfellow 99.6%) fueron desengrasadas en acetona, luego mordentados a ebullición en una solución de 10% ácido oxálico durante 1 h y finalmente lavado en agua destilada. La solución precursora fue impregnada sobre la superficie de Ti, con la ayuda de un pincel, secado a 70 °C y posteriormente calcinado a 350 °C durante 10 min, condiciones en las que se logra la descomposición térmica de la sal y formación de los óxidos. Esta secuencia fue repetida 25 veces después del cual los electrodos se calcinan a 350 °C durante 1 hora.

El resultado del análisis XPS de los óxidos formados muestra cantidades despreciables de nitrógeno asegurando la descomposición total de la sal precursora. Se ha determinado que la carga de óxido sobre el Ti se encuentra en el rango de 3.00 a 3.50  $mg/cm^2$ . Los espectros XPS fueron obtenidos en un espectrómetro VG-Microtech Multilab, utilizando una radiación no monocromática  $Mg K_{\alpha}$  (1253.6 eV) emitida a 300 W. Los fotoelectrones fueron acumulados en un analizador hemisférico que trabaja a un modo constante de 50 eV. La presión en la cámara de análisis fue mantenida a  $5 \times 10^{-10}$  mbar. La energía de ligadura (BE) es referida a la línea principal

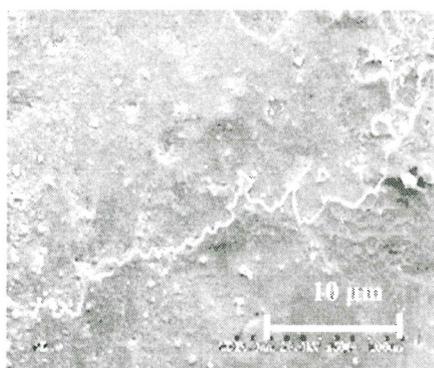
del Cls presente como impureza y ubicada a 284.6 eV. Las curvas de XPS fueron ajustadas mediante una combinación de funciones Gaussiana (70%) – Lorentziana (30%). La conductividad de las muestras analizadas fue suficiente para prevenir efectos de carga superficial

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

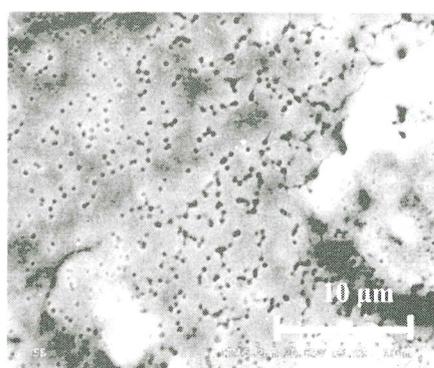
### Análisis SEM y EDX

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), permite observar la morfología de la superficie de la muestra gracias a la sensibilidad de los electrones secundarios y a la orientación del detector incrementando el efecto 3D. La Fig. 1a, muestra la micrografía SEM de un electrodo de  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  en la que se puede observar un depósito uniforme continuo

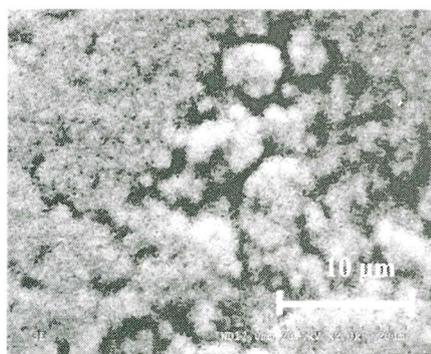
y compacto, sobre todo si es comparado con los obtenidos por otros autores sobre sustratos de Ti o Ni [13, 31]. La Fig. 1b, muestra la morfología del electrodo de  $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ , observándose que retiene parte de la estructura del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sin embargo, con el incremento de Cu la superficie cambia progresivamente a una más porosa y rugosa. En el electrodo con  $x=1.5$  (espinela dopada con exceso de cobre), la superficie presenta un notable cambio observándose un aspecto granular y muy poroso (Fig. 1c) y con similar apariencia a los presentados por los electrodos de  $\text{Ti}/\text{CuO}$  (Fig. 1d). Estos resultados sugieren, como hipótesis, la posible segregación del Cu en la superficie del electrodo y ocurre en aquellos electrodos a las cuales se incorpora cobre sobre el valor estequiométrico, es decir cuando  $x > 1.0$ . La composición química de los óxidos se determinó mediante análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX).



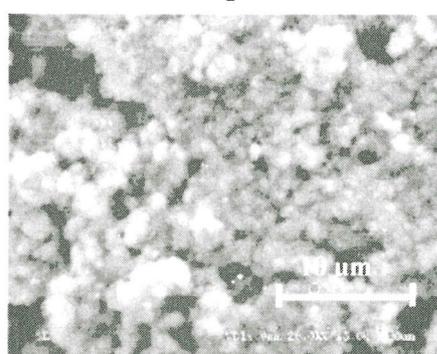
**Fig. 1a**



**Fig. 1b**



**Fig. 1c**



**Fig. 1d**

**Fig. 1** SEM del electrodo de los electrodos  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  a 2000X.

- a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $x=0$ )
- b)  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  ( $x=1$ ) saturado
- c)  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  sobre saturado ( $x=1.5$ )
- d)  $\text{CuO}$

La tabla 1 presenta la proporción Cu/Co nominal y experimental determinado por EDX, en la cual se observa una buena correlación entre ambos para los electrodos con  $x=0.5$ ,  $0.8$  y  $1.0$ . En el caso de la espinela con  $x=1.5$ , la proporción de Cu/Co determinada por EDX sólo es ligeramente más alta que la estequiométrica. Estos resultados aparentemente contradicen la hipótesis de la segregación del Cu, sin embargo, es de tomar en cuenta que la técnica EDX tiene un rango de penetración de por lo menos  $1 \mu\text{m}$  al interior de la

muestra y el Cu segregado puede encontrarse formando una capa delgada de pocas micras en la superficie. Los datos de XPS, en este caso es fundamental para confirmar dicha hipótesis.

### Análisis por voltametría cíclica

Mediante voltametría cíclica (VC) es posible obtener una representación gráfica de la respuesta (corriente) de un electrodo frente a un barrido de potencial previamente programado, la información

**Tabla 1** Análisis EDX y XPS de los electrodos  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  presentados como relación Cu/Co.

x	Radio Atómico				
	Nominal Cu/Co	(Cu/Co) <sub>ED</sub> x	(Cu/Co) <sub>XPS</sub>	(O/M) <sub>EDX</sub>	(O/M) <sub>XPS</sub>
0.0	-	-	-	1.47	1.64
0.2	0.07	0.04	0.11	2.80	1.42
0.5	0.20	0.19	0.35	1.67	1.38
0.8	0.36	0.37	0.78	2.00	1.51
1.0	0.50	0.51	0.78	1.25	1.38
1.5	1.00	0.56	6.12	1.36	1.37

que se obtiene es de mucho valor para caracterizar la propiedad superficial de los electrodos, especialmente si en el rango de potenciales ocurre procesos redox característicos del material conformante.

Los estudios de voltametría cíclica se realizaron utilizando como electrolito soporte una disolución  $0.1 \text{ M}$  de NaOH y velocidad de barrido de  $20 \text{ mV/s}$  en el rango entre  $0.9$  a  $1.67 \text{ V}$  (RHE). En la Fig. 2a, se puede distinguir el voltograma del electrodo  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en el cual se observa un perfil característico de los electrodos de espinela de cobalto, en el barrido en sentido anódico se puede ver dos picos de oxidación, el primero a potencial de  $1.22 \text{ V}$  (Aa) y el segundo a  $1.55 \text{ V}$  (Ba). En el barrido en sentido catódico aparecen dos picos de reducción, el primero a  $1.4 \text{ V}$  (Bc) y el segundo a  $1.18 \text{ V}$  (Ac) respectivamente. Los referidos

picos pueden ser relacionados a dos procesos redox atribuida al cambio del estado de oxidación de los óxidos. El primer pico se relaciona con la oxidación de Co(II) a Co(III), y el segundo con la transición de Co(III) a Co(IV). La alta intensidad de corriente del segundo pico asociada al par redox Co(III)/Co(IV) lo identifica como el de mayor actividad relacionándose con los cationes ubicados preferencialmente en sitios octaédricos de la estructura de la espinela.

En el voltograma del electrodo de espinela de  $x=1.5$  mostrada en la Fig. 2b no se observa los picos redox característicos mostrados en la Figura anterior además de presentar un fuerte incremento de la histéresis debido a la presencia de una capa superficial de muy baja conductividad, posiblemente óxido de cobre segregado, tal como se revela en los estudios de XPS.

Preparación y caracterización superficial de electrodos de espinela de cobalto dopados con cobre,  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $0 \leq x \leq 1.5$

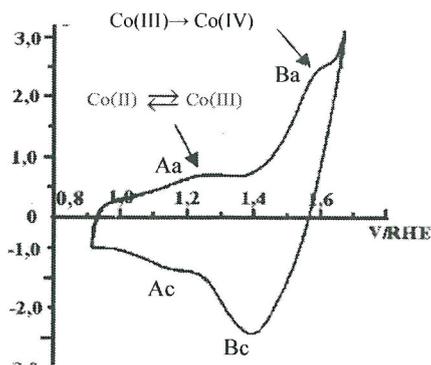


Fig.2a

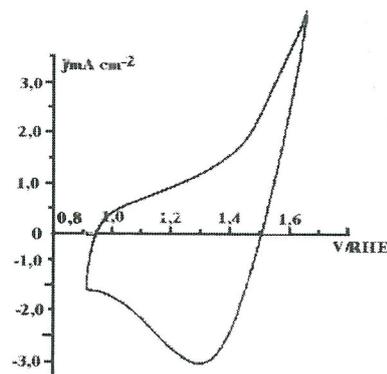


Fig.2b

Fig. 2 Voltametría cíclica de cobaltita de cobre.

- $\text{Co}_3\text{O}_4$
- $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  sobre saturado ( $x=1.5$ )

### Análisis superficial XPS

La Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de alta sensibilidad para mediciones superficiales sobre materiales sólidos que puede proporcionarnos valiosa información sobre la composición de la superficie y permite distinguir el ambiente atómico (valencia y coordinación) de un determinado elemento. Puesto que la transferencia de carga electroquímica es un fenómeno esencialmente interfacial, el empleo de la técnica XPS tiene un valor relevante en el análisis de la superficie de los electrodos el cual ayudará significativamente a entender el papel del dopante en las propiedades físicas y electroquímicas de los electrodos  $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ .

### Análisis cualitativo XPS

El espectro XPS de la serie de electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  en la cual  $0 < x < 1.5$ , presenta las líneas de fotoemisión características de los elementos Co, Cu, O y C, este último presente como contaminación, no observándose evidencia de la presencia de Ti, el cual es coherente con los análisis EDX de este tipo de electrodos realizados en un trabajo anterior [38] y es debido al suficiente espesor del óxido ( $3\text{-}5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ) con el cual se evita el posible contacto del electrolito con el soporte.

Los espectros XPS de las líneas espectrales  $\text{Co}2p$  y  $\text{Cu}2p$  se muestran en la Fig. 3 y 4.

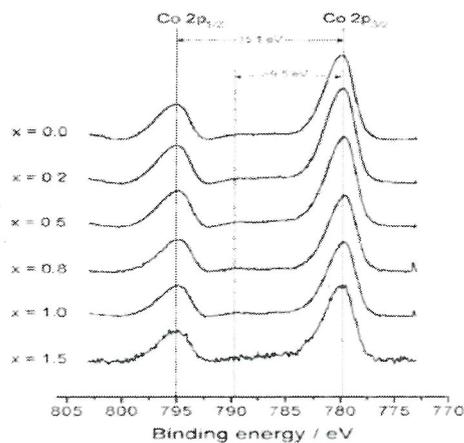


Fig. 3 Líneas espectrales XPS correspondiente al orbital  $\text{Co}2p$ .

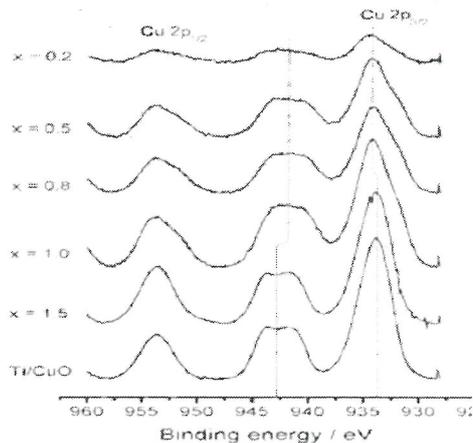


Fig. 4 Líneas espectrales XPS correspondiente al orbital  $\text{Cu}2p$ .

a valores de  $x \geq 1$  resultando en la formación de dos óxidos distintos, por un lado, la espinela de cobaltita de cobre con fórmula  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  y el óxido de cobre,  $\text{CuO}$  formado por el exceso de cobre segregándose preferencialmente a la superficie del electrodo donde es detectado.

En trabajos publicados por otros autores [20, 23 y 30] fueron reportadas características similares para electrodos de espinelas dopadas de cobre y níquel, preparadas mediante descomposición térmica. La coexistencia de dos diferentes fases cristalinas, explica la significativa variación del espectro fotoelectrónico correspondiente a  $\text{Cu}2p$ , mientras que el espectro asignado a  $\text{Co}2p$  permanece sin variación. En la tabla 1 se presenta también la relación atómica O/M obtenidas por las técnicas EDX y XPS; los resultados muestran que los valores son relativamente altas respecto a la relación estequiométrica,  $\text{O}/\text{M} = 1.33$ . Una explicación al exceso de oxígeno puede ser atribuida a la sobreestimación en la medida del pico  $\text{O}1s$  debido al solapamiento con el pico correspondiente a la transición Auger  $\text{Co}L_3M_{23}M_{45}$  resultante del uso de radiación  $\text{Mg K}\alpha$  en el equipo XPS sin embargo muchos investigadores atribuyen el exceso de oxígeno a la propia característica de la familia de la espinela, el cual le confiere alta conductividad y propiedades electrocatalíticas [35 y 36].

### Distribución de cationes en la superficie

Las cobaltitas adoptan la estructura de espinela normal con empaquetamiento tipo cúbico centrado en las caras respecto a los aniones de oxígeno, con  $\text{Co(III)}$  llenando la mitad de los sitios octaédricos y  $\text{Co(II)}$  un octavo de los sitios tetraédricos. La sustitución de iones  $\text{Co}$  por cationes metálicos divalentes promueve la distribución heterogénea de cationes produciendo la inversión parcial de la espinela. En el caso de la espinela dopada de cobre la distribución puede ser formalmente escrita como  $\text{Cu}_{x-\lambda}^{+2}\text{Co}_{1-x}^{+2}\text{Co}_{\lambda}^{+3}[\text{Cu}_{\lambda}^{+2}\text{Co}_{2-2\lambda}^{+3}]_4\text{O}_4$ , [36],  $0 < x \leq 1$ , donde  $\lambda$  representa el grado de inversión de la espinela, los cationes fuera de los corchetes ocupan los sitios tetraédricos y los que se encuentran dentro de los corchetes ocupan sitios octaédricos. La relación cuantitativa de la distribución de los cationes de

cobre en los sitios tetraédricos y octaédricos de la espinela se encuentra relacionada a su actividad electrocatalítica por lo que su cuantificación es de suma importancia para su caracterización. La alta sensibilidad de la técnica XPS permite dilucidar el estado de valencia de los cationes y su distribución preferencial mediante la evaluación de las energías de ligadura.

El análisis de la distribución en los sitios tetraédricos y octaédricos y el estado de valencia de los cationes de cobre fue realizado empleando, como referencia, la línea espectral  $\text{Cu}2p_{3/2}$ . (Fig. 6). Las líneas espectrales  $\text{Cu}2p_{3/2}$  de las espinelas de cobre con  $x \leq 1$  fueron previamente deconvolucionadas en tres componentes, a  $932.0$ ,  $934.2$  y  $936.0 \pm 0.2$  eV (tabla 2) los cuales fueron asignados al  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  en sitios octaédricos y  $\text{Cu(II)}$  en sitios tetraédricos respectivamente [12,30 y 23].

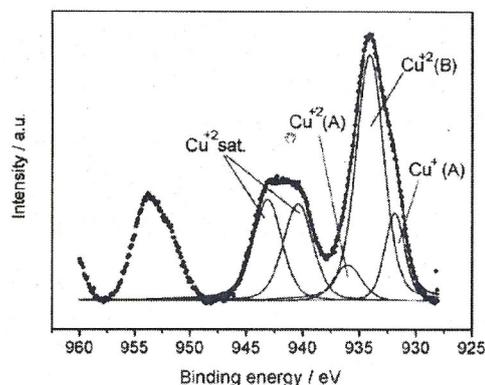


Fig. 6 Línea espectral  $\text{Cu}2p_{3/2}$ .

La presencia de iones cuprosos en los óxidos binarios preparados por descomposición térmica ha sido reportado anteriormente por varios autores, en particular estudios de XPS de espinelas de ferrita [37] en el cual se asigna una EB de  $932,0$  eV a la especie  $\text{Cu(I)}$  ubicada en sitios tetraédricos. Sin embargo la existencia de los iones  $\text{Cu}^+$  pueden ser atribuidas al efecto reductor de la energía de los rayos X y a la presencia de carbón como contaminante en la superficie del electrodo. En los cálculos se asume que las especies  $\text{Cu(I)}$  son generados de la reducción de  $\text{Cu(II)}$  de los sitios tetraédricos y se calculan para obtener ocupación relativa de los sitios tetraédricos y octaédricos. En todos los casos el pico a  $934.2$  eV es el más significativo (tabla 3), interpretándose en el sentido de que la especie  $\text{Cu(II)}$  se distribuye preferencialmente sobre los sitios con coordinación

octaedral. Los valores experimentales de la relación atómica  $\text{Cu}^{12}(\text{A})/\text{Cu}^{12}(\text{B})$  (tabla 3), donde  $\text{Cu}^{2+}$  (A) es asignado a los sitios tetraédricos, muestra que los cationes  $\text{Cu}(\text{II})$  tienen preferencia por los sitios octaédricos y la mantiene aún cuando la coordinación tetraédrica se incrementa levemente con el incremento de  $x$ . También se ha confirmado que la espinela de óxido mixto  $\text{Cu-Co}$  con  $x=0.8-1.0$  posee similar composición superficial y distribución catiónica, estos resultados pueden ser bien explicados por el efecto Jahn-Teller, mediante el cual se establece que la degeneración del orbital  $eg$  correspondiente a los cationes  $\text{Cu}(\text{II})$  en sitios octaédricos es removida, descendiendo la energía del orbital  $d_{z^2}$  por debajo del orbital  $d_{x^2-y^2}$ ; el par electrónico de valencia estabiliza el orbital favoreciendo energéticamente a la geometría más estable. Por otro lado, la energía de los sitios preferenciales, definida como la diferencia entre la energía de estabilización del campo cristalino para coordinación octaedral y tetraedral para  $\text{Cu}(\text{II})$  es cercana al de  $\text{Cu}(\text{III})$  el cual tiende a llenar los sitios octaédricos [28]. Esta preferencia puede explicar la actividad electrocatalítica de los electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  mejorando la actividad a medida que se incrementa  $x$ . Se ha encontrado, para numerosos substitutos de los cationes de espinela, que la actividad de los cationes en sitios octaédricos excede sustancialmente en actividad a los iones divalente de los sitios tetraédricos.

### CONCLUSIONES

Electrodos de espinelas de cobalto dopadas con cantidades controladas de cobre, soportados sobre láminas de titanio, fueron preparados mediante descomposición térmica utilizando precursores de nitrato. Estos electrodos fueron caracterizados empleando las técnicas SEM, EDX, XPS y VC.

El análisis mediante SEM muestra una superficie muy compacta y continua para el electrodo de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , con la gradual incorporación de  $\text{Cu}$ , hasta valores de  $x \leq 1,0$  la morfología se torna cada vez más porosa; cuando  $x=1.5$  la morfología superficial sufre un fuerte cambio asemejándose a la presentada por el electrodo  $\text{Ti}/\text{CuO}$ , atribuyéndose a la presencia de cobre en la superficie del material producido por la segregación del exceso de cobre en la formación de la espinela,  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ .

El análisis EDX revela una buena correlación de resultados entre la composición nominal y los resultados del análisis para la relación  $\text{Cu}/\text{Co}$ , destacando la buena aplicación de la técnica de preparación.

El análisis XPS, muestra que el  $\text{Cu}(\text{II})$  utilizado como dopante es gradualmente incorporado a la estructura de la espinela formando una solución sólida, el cual es deducido de los espectros  $\text{Cu}2p$  y  $\text{Co}2p$ , este comportamiento se conserva hasta un máximo de  $x = 1.0$ ; cuando  $x=1.5$  la estructura y la posición de la señal fotoemitida del espectro  $\text{Cu}2p$  cambia de cobaltita de cobre a  $\text{CuO}$ , no obstante la señal del  $\text{Co}2p$  permanece sin cambio, confirmando la formación de una nueva fase segregada a la superficie identificada como  $\text{CuO}$ .

El análisis de los voltagramas también permite confirmar la presencia de una capa de óxido diferente a la cobaltita para el electrodo con  $x=1.5$ ; en el barrido de potenciales en sentido anódico no se observa los picos redox propios de la espinela evidenciando un importante cambio superficial, por otro lado el perfil del voltograma muestra un importante aumento de histéresis atribuido a la pérdida de conductividad, característica física del  $\text{CuO}$ .

**Tabla 3.** Energías de enlace y cantidad relativa superficial de las especies cationes de  $\text{Cu}$  en los electrodos  $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $0.0 < x \leq 1.0$ .

$x$	$\text{Cu}^+$		$\text{Cu}^{2+} (B)$		$\text{Cu}^{2+} (A)$		$\text{Cu}^{12} (A)/\text{Cu}^{12} (B)/$
	BE/eV	relative %	BE/eV	relative %	BE/eV	relative %	
0.2	932.1	14.6	934.4	81.0	936.0	4.4	0.23
0.5	931.9	15.3	934.2	74.7	936.0	10.0	0.34
0.8	931.9	18.4	934.1	71.1	936.0	10.5	0.41
1.0	931.8	16.9	934.1	69.8	936.0	13.3	0.42

## REFERENCIAS

1. **S. Trasatti**, "Editor, Studies in Physical and Theoretical Chemistry". Vol. 11. Electrodes of Conductive Metallic Oxides. Part. A-B; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, The Netherlands, 1980/1981.
2. **S. Trasatti**, "Electrochim Acta", 45 (2000) 2377.
3. **Morallón, E., Quijada, C., Vázquez, J. L., Aldaz, A., Cases, F.** "J. Appl. Electrochem", 28 (1998) 607.
4. **Montilla, F., Morallón, E., De Battisti, A., Vázquez, J. L.**, "J. Phys. Chem", part. B, 108 (2004) 5036.
5. **Montilla, F., Morallón, E., De Battisti, A., Benedetti, A., Yamashita, H., Vázquez, J. L.**, "J. Phys. Chem" B, 104 (2004) 5044.
6. **Montilla, F., Morallón, E., Vázquez, J. L.**, "Electrochem, Soc.", 152 (2005) B421.
7. **Rodgers, J. D., Jedral, W., Bunce, N. J.**, "Environ. Sci. Technol.", 33 (1999) 1453.
8. **Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C. Kaul, S. N.**, "Wat. Res.", 35 (2001) 2129.
9. **Tejuca, L.G., Fierro, J. L. F., Tascon, J. M.**, "Advances in Catalysis." vol. 36, Academic, New York, 1989.
10. **Burke, L. D., McCarthy, M. M.**, "Electrochem. Soc.", 135 (1988) 1175.
11. **Castro, E. B., Gervasi, C. A.**, "J. Hydrog. Energy", 25 (2000) 1163.
12. **Tavares, A. C., Cartaxo, M. A. M., Pereira, M. I. D., Costa, F. M.**, "Electroanal. Chem", 464 (1999) 187.
13. **Singh, R. N., Pandey, J. P., Singh, N. K., Lal, B., Chartier, P., Koenig, J. F.**, "Electrochim. Acta", 45 (2000) 1911.
14. **Boggio, R., Carugati, A., Lodi, G., Trasatti, S., Appl.**, "J. Electrochem.", 15 (1985) 335.
15. **Cox, P., Pletcher, D.**, "J. Appl. Electrochem.", 21 (1991) 11.
16. **Ríos, E., Nguyen-Cong, N., Marco, J. F., Gancedo, J. R., Chartier, P., Gautier, J. L.**, "Electrochim. Acta.", 45 (2000) 4431.
17. **Casella, I. G., Guascito, M. R.**, "Electrochim. Acta", 45 (1999) 1113.
18. **Stavart, A. Van Lierde**, "J. Appl. Electrochem.", 31 (2001) 469.
19. **M. Ando, T. Kobayashi, S. Ijima, M. Haruta**, "J. Mater. Chem.", 7 (1997) 1779.
20. **Marco, J. F., Gancedo, J.R., Gracia, M., Gautier, J. L., E.I. Ríos, Palmer, H. M., Greaves, C., Berry, F. J., Mater, J.**, "Chem.", 11 (2001) 3087.
21. **Svegl, F., Orel, B., Hutchins, M. G., Kalcher, K.**, "J. Electrochem. Soc.", 143 (1996) 1532.
22. **Poizot, P., Laurelle, S., Grugeon, S., Dupont, L., Tarascon, J. M.**, "Nature", 407 (2000) 496.
23. **Tavares, A. C., Da Silva Pereira, M. I., Mendonça, M. H., Nunes, M. R., Costa, F. M., Sá, C. M.**, "J. Electroanal. Chem.", 449 (1998) 91.
24. **Wen, T. C., Kang, H. M.**, "Electrochim. Acta", 43 (1998) 1729.
25. **Stefanov, P., Avramova, I., Stoichev, D., Radic, N., Grbic, B., Marinova, Ts.**, "Appl. Surf. Sci.", 245 (2005) 65.
26. **Gautier, J. L., Trollund, E., Ríos, Nkeng, E. P., Poillerat, G.**, "J. Electroanal. Chem.", 428 (1997) 47.
27. **T.C. Wen, H.M. Kang**, "Electrochim. Acta" 43 (1998) 1729.
28. **Li, G. H., Dai, L. Z., Lu, D. S., Peng, S. Y.**, "J. Solid State. Chem", 89 (1990) 167.
29. **Fierro, G., Lo Jacono, M., Inversi, M., Dragone, R., Porta, P.**, "Topics in Catálisis", 10 (2000) 39-48.
30. **Fradette, N., Marsan, B.**, "J. Electrochem. Soc.", 145 (1998) 2320.
31. **Wen, T. C., Kang, H. M.**, "Electrochim. Acta", 43 (1998) 1729.
32. **Galtayres, J. Grimbolt**, "J. Electrón Spectr. Rel. Phenom.", 98-99 (1999) 267.
33. **D. Briggs, M.P. Seah** (Eds.). "Practical surface analysis: by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy." Wiley & Sons. 1996.
34. **Galtayres, J. Grimbolt**, "J. Electrón Spectr. Rel. Phenom.", 98-99 (1999) 267.
35. **Angelov, S., Tyuliev, G., Marinova, Ts.**, "Appl. Surf. Sci." 27 (1987) 381.
36. **Li, G. H., Dai, L. Z., Lu, D. S., Peng, S. Y.**, "J. Solid State. Chem.", 89 (1990) 167.
37. **Gillot, B., Buguet, S., Kester, E., Baubet, C. Ph., Tailhades**, "Thin Solid Films", 357 (1999) 223.
38. **La Rosa Toro, Montilla, F., Morallón, E., Vázquez, J.**, "REVCUNI" V8, 2 (2004) 97.

Correspondencia: toro@uni.edu.pe

Recepcion de originales: julio 2006

Aceptacion de originales noviembre 2006