

Preparación y Caracterización de Electrodos de Espinela de Cobalto Dopados con Níquel

Adolfo La Rosa Toro Gómez, Alfredo Quispe Vela, Iván León Avendaño
Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería
E-mail: adolfo.larosa@ua.es

Recibido el 10 de noviembre del 2005; aceptado el 14 de noviembre del 2005

Los electrodos de espinela de cobalto son materiales de bajo costo y alta estabilidad electroquímica en disolución alcalina, debido a ello estos electrodos atraen mucho interés para posibles usos en procesos electroquímicos. Si bien este electrodo muestra actividad electrocatalítica, esta propiedad puede ser mejorada mediante el dopado con otros metales de transición, como el cobre y níquel. En el presente trabajo, se ha preparado electrodos de espinelas de cobalto dopados con níquel, de la forma $Ni_xCo_{3-x}O_4/Ti$ mediante tratamiento térmico a 350 °C, se ha caracterizado mediante técnicas de voltametría cíclica y difracción de Rayos X y se ha evaluado su comportamiento electrocatalítico mediante los datos de la pendiente de Tafel y el coeficiente de transferencia de masa, k_m en la reacción de electrólisis de una disolución alcalina 1 M NaOH.

Palabras claves: Electrocatalisis, espinela de cobalto, pendientes de Tafel.

The cobalt spinel electrodes are well know materials of low cost and high electrochemical stability in alkaline dissolution. Because of this electrodes attract the interest for possible applications in electrochemical processes though this electrode shows electrocatalytic activity, this property can be improved by doping with other metals like copper and nickel. In this work we have prepared cobalt spinels electrodes with nickel in the form of $Ni_xCo_{3-x}O_4/Ti$ following a thermal treatment at 350 °C, it has been characterized by cyclic voltametric and XRD techniques and its electrocatalytic property has been evaluated from Tafel slope data and mass transfer coefficient k_m in the electrolysis of 1 M alkaline solution 1 M NaOH.

Keywords: Electrocatalysis, cobalt spinel, Tafel slopes.

1. Introducción

En las últimas décadas, los electrodos basados en óxidos metálicos han pasado a constituir una alternativa de bajo costo, que ha aportado soluciones técnicas a procesos complicados como es el caso de la industria cloro-alcalina. La sustitución de los electrodos de grafito por electrodo de dióxido de rutenio soportado en titanio, RuO_2/Ti permitió pasar de utilizar electrodos consumibles a electrodos "permanentes" con una estabilidad promedio de 3 años de vida media, ahorrando los costos implicados en mantenimiento y reposición [1]. Procesos electroquímicos aplicados a descontaminación ambiental exigen el uso de electrodos económicos y de alta estabilidad, con el fin de evitar costos de mantenimiento y mano de obra especializada. La investigación aplicada a mejorar las propiedades electrocatalíticas propias de la espinela de cobalto, mediante el dopado con átomos de metales de transición, se circunscribe en este objetivo [2-7]. La modificación de la morfología de los óxidos y su reordenamiento electrónico permitiría mejorar la actividad catalítica de los electrodos con la finalidad de aplicarlos en la destrucción de contaminantes orgánicos y otros compuestos factibles de oxidarlos mediante electrólisis.

2. Experimental

A. Preparación de los electrodos

La preparación de los electrodos se ha realizado en dos pasos:

- Preparación del soporte
- Preparación y aplicación de la disolución precursora

Preparación de soporte

El soporte fue preparado a partir de láminas de titanio 99,99% cortados en cuadrados de 1,0 cm de lado al cual fue soldado un alambre de 5 cm de largo del mismo material. El soporte así elaborado fue desengrasado con acetona y posteriormente atacado químicamente en una disolución de ácido oxálico al 10% a ebullición durante una hora. El tratamiento produce una superficie rugosa y libre de óxidos, apropiada para el anclaje de los óxidos.

Preparación y aplicación de la disolución precursora

La disolución precursora fue preparada a partir de la combinación de disoluciones de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 1,0 M y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0,5 M de Aldrich. En la tabla 1 se presenta las proporciones utilizadas

Tabla 1. Combinación de las disoluciones de sales de cobalto y níquel para la preparación de las disoluciones precursoras

Especificación	1 M Co^{2+} (mL)	0,5 M Ni^{2+} (mL)
Co_3O_4	5,00	---
$Ni_{0,2}Co_{0,8}Co_2O_4$	4,37	0,62
$Ni_{0,5}Co_{0,5}Co_2O_4$	3,57	1,42
$Ni_{0,8}Co_{0,2}Co_2O_4$	2,89	2,10
$Ni_{1,0}Co_2O_4$	2,50	2,50
$Ni_{1,0}Co_2O_4 + NiO_x$	1,66	3,34

La aplicación de la disolución precursora se realizó utilizando una brocha suave humedeciendo la superficie del soporte. Las etapas seguidas fueron las siguientes:

- i. Impregnación de la solución.
- ii. Secado en estufa a 80 °C por 5 minutos.
- iii. Tratamiento térmico a 350 °C por 10 minutos.
- iv. Enfriado y repetición del proceso a partir del paso i.

Culminado la aplicación de 23 capas, según los pasos descritos anteriormente, se realizó un tratamiento térmico final a 350 °C con la finalidad de lograr la sinterización homogénea de los óxidos.

B. Caracterización de los electrodos

La caracterización de los electrodos se realizó empleando las técnicas de voltametría cíclica (VC) y difracción de rayos X (DRX).

Caracterización mediante Voltametría Cíclica

Las mediciones voltamétricas se realizaron utilizando un equipo AUTOLAB 20 equipado con SCAN GEN. Se obtuvieron los voltagramas correspondientes a los electrodos de la serie $Ni_xCo_{3-x}O_4$, para los cuales se ha utilizado una celda de tres electrodos, utilizando un alambre de platino como contraelectrodo y electrodo de referencia de hidrógeno (ERH) en una disolución 0,5 M de NaOH y atmósfera inerte. Todos los voltagramas corresponden al décimo ciclo y fueron obtenidos a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Los electrodos de trabajo fueron precondicionados mediante electrólisis en una disolución 1,0 M de NaOH a una densidad de corriente anódica de 25 mA/cm² durante 20 minutos. En la figura 1, se muestra el voltagrama del electrodo Co_3O_4/Ti en el cual, sobre el barrido anódico, se puede observar dos picos significativos los cuales representan dos transiciones redox. La primera transición ocurre a un potencial de 1,1 V asignándose a la reacción $Co(II) \rightarrow Co(III)$; aproximadamente a 1,55 V se localiza la segunda transición redox, el cual de acuerdo al diagrama de Pourbaix [8] corresponde al redox $Co(III) \rightarrow Co(IV)$, a potenciales más positivos se produce la liberación de oxígeno. En el barrido en sentido catódico se produce las correspondientes transiciones descritas anteriormente en sentido inverso.

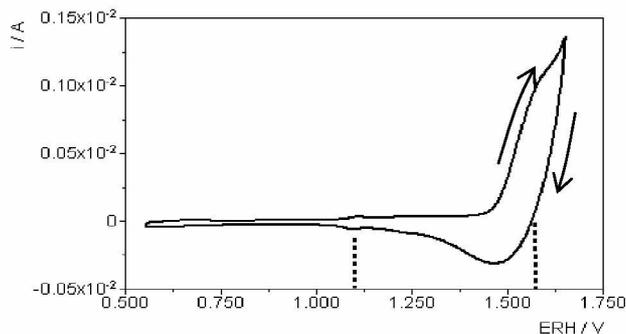


Figura 1. Voltagrama del electrodo Co_3O_4/Ti en disolución 0,5M de NaOH y a una velocidad de barrido 20 mV/s.

En la Figura 2 se muestra los voltagramas correspondientes a los electrodos de la serie $Ni_xCo_{3-x}O_4$ preparados de acuerdo a la tabla 1. Las medidas voltamétricas fueron realizadas a las mismas condiciones descritas anteriormente para el electrodo de Co_3O_4/Ti . En la referida figura se puede destacar que, a medida que se aumenta el valor de x en la espinela, la transición $Co(III) \rightarrow Co(IV)$ ocurre a un menor potencial de oxidación, adelantándose igualmente el potencial de formación de oxígeno. Por otro lado, no se observa modificación significativa en la transición $Co(II) \rightarrow Co(III)$

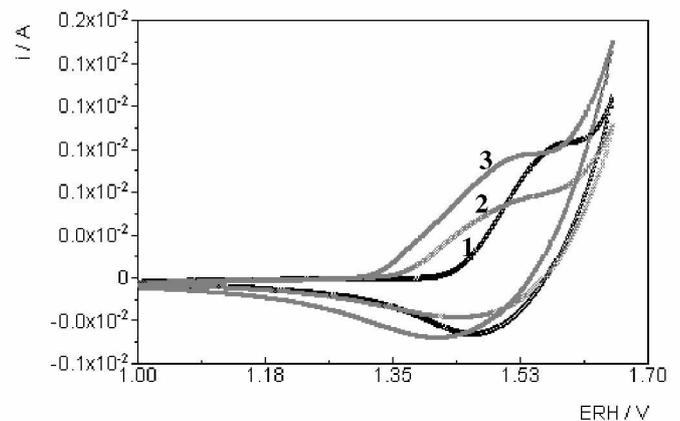


Figura 2. Voltagramas de los electrodos $Ni_xCo_{3-x}O_4/Ti$ en disolución 0,5M de NaOH y a una velocidad de barrido 20 mV/s 1) Co_3O_4/Ti , 2) $Ni_{0,5}Co_{2,5}O_4/Ti$, 3) $Ni_{1,0}Co_{2,0}O_4/Ti$.

Caracterización por difracción de rayos X

Los electrodos fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X, para el cual se utilizó un equipo marca Bruker AXS Serie D8 Advance con Fuente de radiación Cu Ka y $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$.

Los difractogramas se presentan en la Figura 3

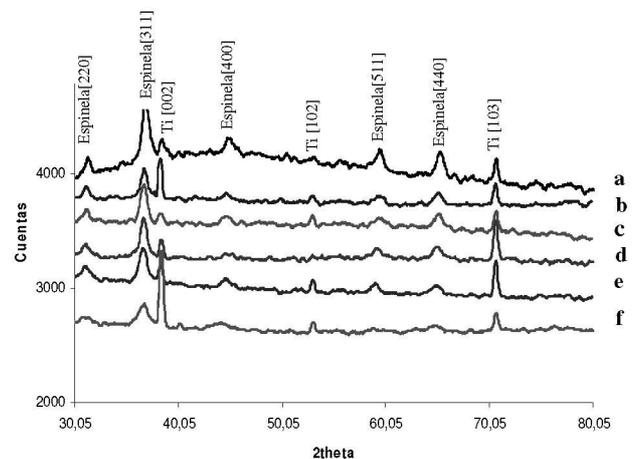


Figura 3. Difractograma de los electrodos de la serie $Ni_xCo_{3-x}O_4/Ti$, a) Co_3O_4 , b) $Ni_{0,2}Co_{2,8}O_4$, c) $Ni_{0,5}Co_{2,5}O_4$, d) $Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$, e) $Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$, f) $Ni_{1,0}Co_{2,0}O_4$.

Del análisis de los difractogramas, se puede deducir que la incorporación de níquel en la espinela de cobalto produce un tenue corrimiento de los picos que caracterizan la espinela manteniendo su estructura básica, es decir la incorporación de níquel no cambia la estructura de la espinela, formando una disolución sólida con el cobalto, guardando una relación estequiométrica de acuerdo a la fórmula global $Ni_xCo_{2-x}O_4$.

Por otro lado, en la figura 3 se observa que a medida que se incrementa níquel en la estructura, los picos de difracción incrementan su anchura a mitad de altura (observar pico *espinela* [440]), el cual es un indicador del cambio en el tamaño de la cristalita disminuyendo su valor en relación al incremento de níquel, en un posterior análisis se podría obtener los datos cuantitativos de esta característica [9].

En la tabla 2 se presentan los ángulos (2θ) de difracción para las espinela $CoCo_2O_4$ y $NiCo_2O_4$ y los índices hkl para los picos de difracción. Es de observar que los ángulos de difracción correspondiente a la espinela $NiCo_2O_4$ son ligeramente menores a los correspondientes de la espinela $CoCo_2O_4$ el cual se puede observar en los difractogramas como un ligero desplazamiento en la posición de los picos. El exceso de níquel sobre el valor de saturación de la espinela no se hace evidente en el difractograma pudiendo deberse a la escasa cristalinidad del óxido de níquel y/o al pequeño tamaño de partícula de los óxidos conformantes.

Tabla 2. Ángulos (2θ) de difracción para especies de espinela de cobalto y cobalto níquel respectivamente.

Especie	h k l	2theta
$CoCo_2O_4$	220	31,25
	311	44,82
	400	36,97
	511	59,19
	440	65,20
$NiCo_2O_4$	220	31,16
	311	36,71
	400	44,64
	511	59,13
	440	64,98

C. Evaluación de la propiedad Electrocatalítica

La propiedad electrocatalítica de los electrodos de espinela de cobalto dopados de níquel fueron evaluados mediante la técnica de pendientes de Tafel (Figura 4) utilizando como referente la siguiente reacción de evolución de oxígeno:



desarrollada a partir de la electrólisis de una disolución alcalina de NaOH 1M. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

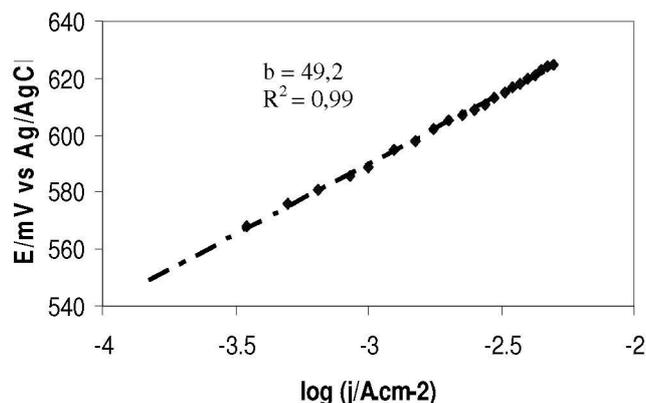


Figura 4. Pendiente de Tafel para el electrodo $NiCo_2O_4/Ti$ en desolución 1M NaOH.

Tabla 3. Valores de las pendientes de Tafel y potencial a $\log j=0$ para los diferentes electrodos de espinela de cobalto dopados de níquel en disoluciones de 1 M NaOH.

ESPECIE	Disolución NaOH 1M	
	Táfel $b/mVdec^{-1}$	E, $\log j=0$ a/V mV
Co_3O_4	116,9	946,1
$Ni_{0,2}Co_{0,8}Co_2O_4$	76,3	823,2
$Ni_{0,5}Co_{0,5}Co_2O_4$	56,5	759,3
$Ni_{0,8}Co_{0,2}Co_2O_4$	56,3	762,6
$Ni_{1,0}Co_2O_4$	49,2	737,9
$Ni_{1,0}Co_2O_{4+x}NiO_x$	65,9	761,7

Los valores de las pendientes de Tafel de los electrodos de $Ni_xCo_2O_4$, nos indica que a medida que más átomos de níquel son incorporados a la estructura de la espinela el mecanismo electroquímico para la producción de oxígeno se modifica, cambiando desde $\sim 120 mV.dec^{-1}$ hasta $\sim 60 mV.dec^{-1}$. Un valor menor en la pendiente de Tafel representa un mecanismo de transferencia electrónica más directa, por lo tanto más catalítica.

Krasil'shchikov [10] propuso un mecanismo para la reacción electroquímica de evolución de oxígeno sobre óxidos metálicos constituido por cuatro pasos:

- (i) $S+OH^- \rightarrow S-OH+e^-$ $120mV.dec^{-1}$
- (ii) $S-OH+OH^- \rightarrow S-O^- + H_2O$ $60mV.dec^{-1}$
- (iii) $S-O^- \rightarrow S-O+e^-$ $40mV.dec^{-1}$
- (iv) $2S-O \rightarrow 2S+O_2$ $30mV.dec^{-1}$

Es posible considerar que de acuerdo a la cantidad de dopante, en nuestro experimento el paso determinante para la reacción se desplaza del paso (i) al paso (ii) debido a una mayor rapidez a la adsorción de especies OH en la superficie del electrodo promovido por la presencia de níquel en la espinela, los valores intermedios se interpreta físicamente

como la ocurrencia simultanea de ambos mecanismos en sitios diferentes de la superficie del electrodo y los valores Táfel obtenidos constituyen el promedio de los valores entre 120 y 60.

El valor de potencial a $\log j = 0$ es interpretado como un indicador de la cinética de una determinada reacción, para un valor fijo de corriente, el electrodo más activo tendrá un menor valor de potencial a las mismas condiciones.

En forma general, se observa que los electrodos que presentan un mayor contenido de níquel en la espinela tienen un mejor comportamiento, con la excepción del electrodo $Ni_{1,0}Co_2O_{4+NiO_x}$, el cual contiene níquel sobre el valor de saturación de la espinela, el exceso de níquel puede encontrarse en estado oxidado conformando fases mixtas afectando la actividad del electrodo,

D. Cálculo del coeficiente de transferencia de masa

En un proceso de electrólisis, el electrodo es polarizado estableciéndose como dominante la polarización por concentración sobre la polarización por activación, si bien la ecuación de Butler-Volmer prevé un aumento de la corriente con el aumento del potencial en relación exponencial

$$i_{net} = i_a - i_c = i_0 \left[e^{\frac{cnF\eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \right]$$

donde α es el coeficiente de simetría, i_0 corresponde a la corriente de intercambio en el equilibrio y η es el sobrepotencial asociado al proceso de electrólisis dinámica.

A potenciales altos la corriente alcanza un valor límite conocido como corriente límite (i_L) el cual está relacionado a la siguiente ecuación

$$i_L = \frac{DnFC^o}{\delta}$$

donde δ es el espesor de la capa de Nerst, D corresponde al coeficiente de difusión y C^o es la concentración de la especie electroactiva.

En una disolución de Fe^{2+}/Fe^{3+} la densidad de corriente límite se relaciona de acuerdo a la ecuación:

$$i_L = nFAk_m[Fe^{2+}]$$

donde: $k_m = \frac{D}{\delta}$ es el coeficiente de transferencia de masa y es posible obtenerlo a partir de la pendiente del gráfico i_L vs. $[Fe^{2+}]$ considerando la concentración de Fe^{2+} y Fe^{3+} como equimolar.

Utilizando la pendiente del gráfico el valor de k_m es deducible por medio de la ecuación:

$$k_m = \frac{I_{lim}}{[Fe^{2+}] nFA}$$

donde, I_{lim} es la densidad de corriente límite (A), F corresponde a la constante de Faraday (C/mol), A es el área

del electrodo (m^2), $[Fe^{2+}]$ corresponde a la concentración (mol/m^3) y k_m es el coeficiente de transferencia de masa (ms^{-1}).

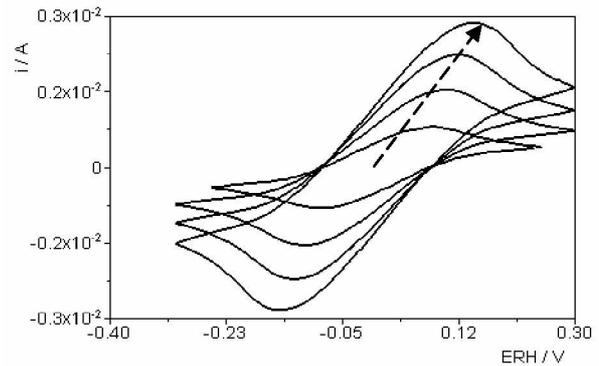


Figura 5. Voltametría del electrodo Co_3O_4/Ti en disolución de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 $mol.m^{-3}$ de Fe^{2+}/Fe^{3+}

Para una misma disolución y a las mismas condiciones experimentales, el valor de k_m puede relacionarse al comportamiento del electrodo y a su facilidad para transferir electrones en la interfase.

En la figura 5 se muestra los voltagramas del electrodo Co_3O_4/Ti obtenido a diferentes concentraciones de una disolución equimolar de $[Fe^{2+}/Fe^{3+}]$, las densidades de corriente límite se obtienen del pico del voltagrama a máxima altura mostrada en la Figura 6 a partir de cuya pendiente se obtiene el valor de k_m .

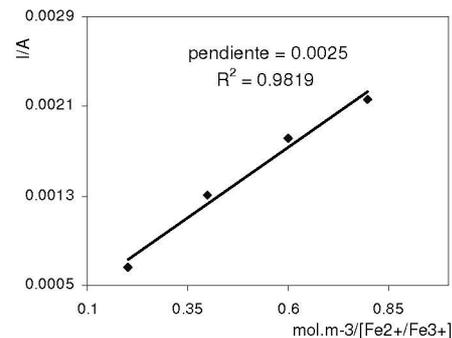


Figura 6. Determinación de k_m para el electrodo Co_3O_4/Ti en disolución de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 $mol.m^{-3}$ de $[Fe^{2+}/Fe^{3+}]$.

Tabla 4. Valores de k_m determinados para los electrodos tipo $Ni_xCo_{3-x}O_4$.

Electrodo	k_m
Co_3O_4	$1,1 \times 10^{-3}$
$Ni_{0,5}Co_{2,5}O_4$	$1,3 \times 10^{-3}$
$Ni_{0,8}Co_{2,2}O_4$	$1,34 \times 10^{-3}$

En la tabla 5 se muestra los valores de k_m para los tres electrodos representativos de la serie $Ni_xCo_{3-x}O_4$ del cual se puede deducir que, en todos los casos, los electrodos presentan una alta velocidad de transferencia electrónica en la interfase y esta aumenta ligeramente con la incorporación de níquel a la espinela.

3. Conclusiones

Se ha preparado y caracterizado los electrodos de espinela de cobalto sin dopar y dopados de níquel mediante DRX determinándose que el níquel se incorpora a la estructura de la espinela formando una solución sólida con el cobalto conservándose la estructura básica de la espinela.

Los resultados de las mediciones voltamétricas nos indican que la presencia de níquel en la estructura de la espinela determina que el potencial para la evolución de oxígeno disminuya, asimismo la transición $Co(III) \rightarrow Co(IV)$ se desarrolla a un menor potencial pudiendo favorecer reacciones de intercambio electrónico con sustancias químicas presentes en el electrolito. Las mediciones de las pendientes de Tafel corroboran este resultado, obteniéndose mayor actividad en los electrodos con mayor contenido de níquel, el cual está relacionado a los valores más bajos de la

pendiente en relación directa al dopado. El electrodo de composición $Ni_{1,0}Co_2O_4 + NiO_x$ presenta un exceso de níquel sobre el valor de saturación de la espinela, en este caso es posible que el exceso de níquel se haya segregado a la superficie el cual se pone de manifiesto en el inusual alto valor de la pendiente de Tafel para este electrodo, deduciéndose que sobre el valor de saturación el níquel en exceso forma especies oxidadas independiente de la estructura de la espinela los cuales muestran una menor actividad para la evolución de oxígeno.

Los valores obtenidos de k_m son altos y similares para todos los electrodos indicándonos que los electrodos tienen una buena capacidad de transferencia electrónica en la interfase.

Agradecimientos

El autor agradece al Grupo de Electrocatálisis y Electroquímica de Polímeros de la Universidad de Alicante-España por su apoyo con los espectros DRX para la culminación del presente trabajo.

1. Derek Pletcher "Un primer Curso de Procesos electródicos" The Electrochemical consultancy. (1991)
2. I. Nikolov, R.Darkaoui, E. Zhecheva, R.Stoyanova, N. Dimitrov, T. Vitanov. J. Electroanal. Chem. 429 (1997) 157-168
3. Ten-Chin Wen and Hong-Ming Kang. Electrochimica Acta. 43 1729-1745 (1998)
4. A.C. Távares, M.A.M Cartaxo, M.I. da Silva Pereira, F. M. Costa J. Solid State Electrochem (2001) 5: 57-67
5. A.C. Távares, M.A.M Cartaxo, M.I. da Silva Pereira, F. M. Costa. J. Electroanal. Chem. 464 (1999) 187-197
6. R.N. Singh, J.F.Koenig, G. Poillerat and P. Chartier. J. Electroanal. Chem. 314 (1991)241-257
7. R.N. Singh, M. Madani, J.F.Koenig, G. Poillerat, J.L. Gautier And P. Chartier. J. Appl. Electrochem. 20 (1990)442-446
8. M. Pourbaix, Atlas D'Equilibres Electrochimiques. Paris (1963)
9. R.N. Singh, J.P. Pandey, N.K. Singh, B. Lal, P. Chartier, J.F. oenig. Electrochimica Acta 45 (2000) 1911-1919
10. Sergio Trasatti "Electrodes of Conductive Metallic Oxides" Part B Elsevier Scientific Publishing Company, Ámsterdam 1981 p.531