

Electroquímica del Co. IV. Oxidación anódica del Co en KOH, en dependencia del pretratamiento catódico

M. PÉREZ, E. PELÁEZ Y H. BARTELT

*Dptos. de Química-Física, Universidad de la Habana, Cuba
y Universidad de Humboldt, Berlín, RDA*

Recibido: 27 de septiembre de 1978

Recibido: 16 de junio de 1979

ABSTRACT. The electrochemical oxidation of cobalt has been studied recently by Behl and Toni, and Cowling and Riddiford. The following forms are generally considered possible: CoO , Co(OH)_2 , Co_3O_4 , CoOOH and CoO_2 . The present investigation reports our results on the electro-oxidation of cobalt metal in KOH, depending to the previously imposed cathodic potential. The electrode reactions were studied by the technique of cyclic voltammetry at rotating disc electrode. The experimental results permitted the postulation of several degrees of reduction depending to the cathodic potential and the formation of different oxides depending to the anodic potential.

RESUMEN. La oxidación electroquímica del Co ha sido estudiada recientemente por Behl y Toni, y Cowling y Riddiford. En general se han encontrado los óxidos siguientes: CoO , Co(OH)_2 , Co_3O_4 , CoOOH y CoO_2 . Se reportan nuestros resultados en la disolución electroquímica del Co en KOH, dependiendo del pretratamiento catódico. El proceso fue estudiado por volumetría cíclica con un electrodo de disco rotatorio. Con los resultados obtenidos se postula diferentes grados de reducción del electrodo en dependencia del potencial catódico impuesto y la formación de distintos óxidos en dependencia del potencial anódico.

INTRODUCCION

La formación anódica de óxidos en el electrodo de Co fue estudiada primeramente por Grube y Feucht¹, después por Besson² y por El Wakad y Hickling³. Más recientemente Cowling y Riddiford⁴ plantearon que la oxidación ocurre en dos pasos; primero se forma el Co(OH)_2 y después el CoOOH , ya que los trabajos de Benson⁵ en Rayos X evidencian

la no existencia del Co(OH)_3 . Behl y Toni⁶ encontraron que se forma el Co(OH)_2 y a potenciales más positivos se forma el Co_3O_4 y después el CoOOH . Plantearon que la capa pasiva es debido a la formación del CoO próxima a la superficie metálica. Jayaraman y cols.⁷⁻⁸ encontraron tres picos en las curvas i - E , que corresponden a la formación del Co(OH)_2 , Co_3O_4 y CoOOH y consideraron que la capa pasiva es el CoO que se forma por la pérdida de un protón de la especie CoOH^+ .

No hemos encontrado en la literatura trabajos sobre la adsorción de especies intermediarias de una reacción en la superficie del electrodo de Co. Varios autores⁹ han estudiado los procesos de adsorción y absorción del H y O en distintos metales. Franklin¹⁰ y Smialowski¹¹ estudiaron la absorción del H en el Ni y encontraron que sólo ocurre después de un largo tiempo de desprendimiento de H_2 sobre el electrodo, y que bajo ciertas condiciones ésta es proporcional al grado de cubrimiento del H. Shumilova y Bagotzky¹² estudiaron la adsorción del O en Ni y observaron que a potenciales de más de 100 mv (vs EH al mismo pH), el enlace se hace más fuerte formándose probablemente el Ni(OH)_2 .

En este trabajo se presentan nuestros resultados en la disolución anódica del Co en solución de KOH. Se estudió el proceso por volumetría cíclica, con un electrodo de disco rotatorio (EDR). Con los resultados obtenidos se postulan diferentes grados de reducción del electrodo al ser sometidos a diferentes potenciales catódicos (E_c) y la formación de distintos óxidos en dependencia del potencial anódico (E_a).

MATERIALES Y METODOS

Se trabajó con un EDR de Co de 0.5 cm^2 de área a 15 rps y un contraelectrodo de Pt, separados por vidrio poroso. Se usó un electrodo de calomel saturado como referencia. Se prepararon soluciones 0.2 N en KOH a partir de reactivos AnalaR y se preelectrolizaron con una corriente de 100 mA durante 24 horas. Para eliminar el O_2 , se burbujeó H_2 en la celda 30 minutos antes de introducir el electrodo y durante todo el experimento. El electrodo de Co se pulió mecánicamente con papel de lija No. 700 antes de cada experimento y después se introdujo inmediatamente en la celda, imponiendo el E_c deseado. Al sacar e introducir el electrodo en la celda, entraba una cierta cantidad de aire en ésta, por lo que siempre se mantuvo tapada y burbujeando H_2 .

El H_2 se obtuvo electrolíticamente a partir de una celda con electrodos de Ni y una solución de KOH al 15%.

Se mantuvo el electrodo a un E_c de -50 , -100 , -200 , -300 y -400 mv (todos los potenciales están referidos al electrodo de H_2 al mismo pH de la solución), durante 5, 10, 15, 30, 45 y 60 minutos. Se barrió el potencial a una velocidad de 100 mv/minutos. Se trazaron las curvas inversas para calcular la carga consumida en el pico. Se reporta el promedio de ésta para varias mediciones. Para trazar las curvas i - E se utilizó un potenciostato-galvanostato EQ-40 CENIC cubano y el registrador del polarógrafo Radelkis OH-102 húngaro. Las cargas de los picos se calcularon gráficamente con un planímetro Allbrit inglés.

RESULTADOS

La Fig. 1 muestra las curvas obtenidas inmediatamente después de introducir el electrodo en la solución (curva I) y después de pretratar el electrodo a -300 mv durante 15 minutos (curva II). La diferencia en ambas es la aparición de un pico (P_1) aproximadamente en 250 mv.

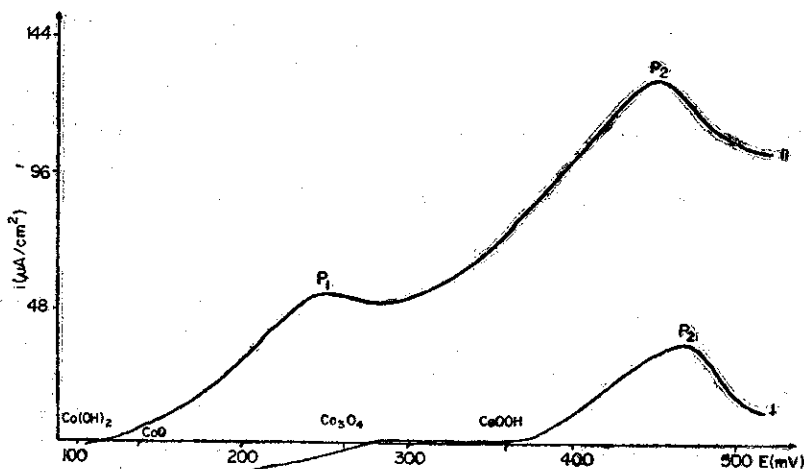


Fig. 1. Curvas i - E para un electrodo de Co en KOH 0.2 N a una vel. de barrido de 100 mV/minutos, sin (I) y con pretratamiento catódico de -300 mV (II) durante 15 minutos.

La Fig. 2 muestra este pico P_1 para pretratamientos catódicos de -50 (I), -100 (II), -200 (III), -300 (IV) y -400 (V) mv durante 15 minutos. Aquí se observa que el pico aumenta en intensidad y que se desplaza a potenciales menos anódicos al aumentar el E_c . A -100 mv se observan dos picos muy próximos, por lo que no se definen muy bien.

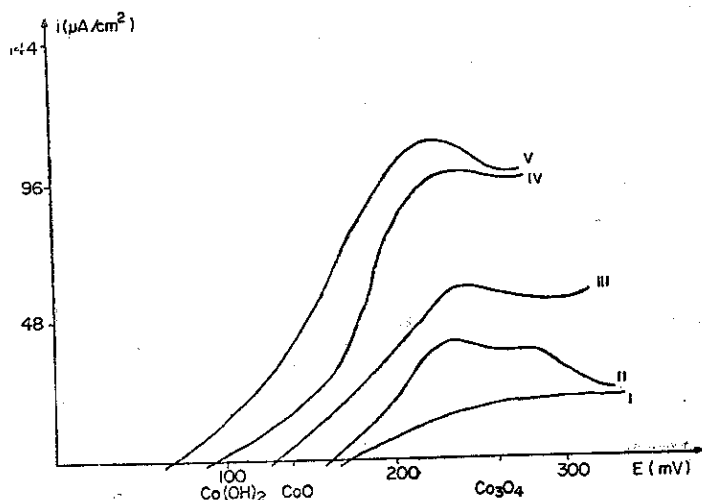


Fig. 2. Curvas i - E para un electrodo de Co en KOH 0.2 N a una vel. de barrido de 100 mV/minutos, con pretratamientos catódicos de -50 (I), -100 (II), -200 (III), -300 (IV) y -400 (V) mV durante 15 minutos.

Las Figs. 3, 4 y 5 muestran las curvas trazadas con un pretratamiento de -50 , -100 y -200 mv, respectivamente, para distintos tiempos. Las curvas punteadas representan las curvas esquemáticas inversas. Para -50 mv esta curva presentó un potencial de reposo inverso (E_r inv.) de 260 mv. En la Fig. 4 se observan dos picos, uno aproximadamente a 220 mv y otro a 275 mv. En la Fig. 6 se observa que el pico se desplaza a potenciales menos anódicos al aumentar el tiempo de pretratamiento. Las curvas obtenidas a -300 y -400 mv tienen el mismo comportamiento que las obtenidas para un E_c de -200 mv.

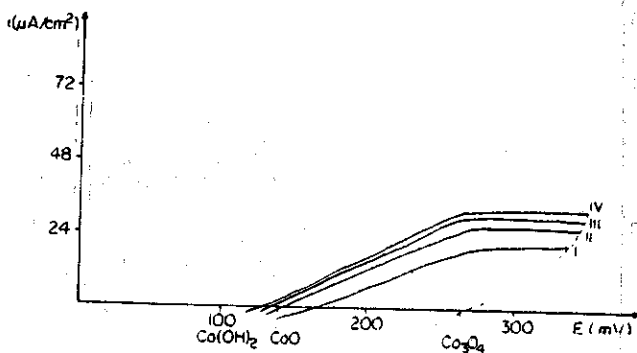


Fig. 3. Curvas i - E para un electrodo de Co en KOH 0.2 N a una vel. de barrido de 100 mV/minutos con un pretratamiento catódico de -50 mV durante 15(I), 30(II), 45(III), 60(IV) minutos.

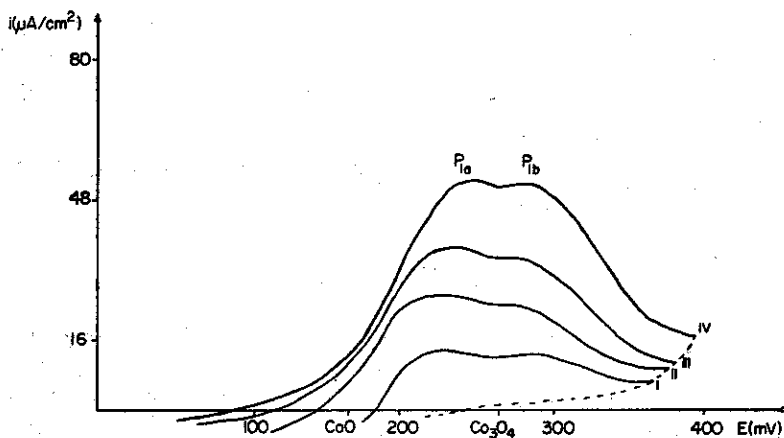


Fig. 4. Curvas i - E para un electrodo de Co en KOH 0.2 N a una vel. de barrido de 100 mV/minutos, con un pretratamiento catódico de -100 mV durante 10(I), 15(II), 30(III) y 60(IV) minutos.

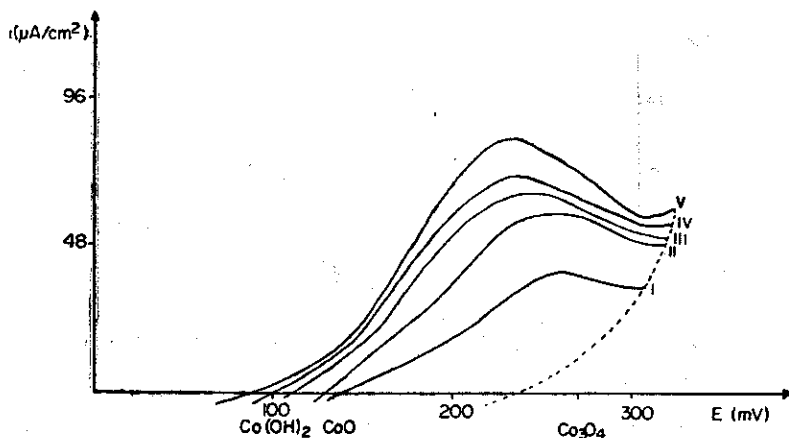


Fig. 5. Curvas i - E para un electrodo de Co en KOH 0.2 N a una vel. de barrido de 100 mV/minutos, con un pretratamiento catódico de -200 mV durante 10 (I), 15 (II), 30 (III), 45 (IV) y 60 (V) minutos.

En la Tabla I se resumen los valores obtenidos para el potencial de reposo directo (E_r dir.), el potencial de reposo inverso, el potencial del pico (E_p) y la densidad de corriente del pico (i_p) para los distintos E_c y tiempos de pretratamiento.

En la Tabla II se presentan las cargas del pico (Q_p) para los distintos E_c y tiempos de pretratamiento.

DISCUSION

La curva trazada sin pretratamiento catódico (Fig. 1) presenta un E_r dir. de 270 mV y después aproximadamente a 470 mV un pico (P_2). Este E_r dir. coincide con el potencial de equilibrio del Co_3O_4 , según reporta Behl y Toni⁶ (Tabla III), de esta forma el electrodo después de pulido mecánicamente al aire contiene en su superficie el óxido Co_3O_4 . Cuando el electrodo se somete a un E_c durante un cierto tiempo (curva 2) aparece un pico (P_1) que por el comportamiento que presenta, es decir, por el desplazamiento del E_p de 260 a 220 mV, a medida que el E_c es más negativo; por la aparición de dos picos con igual intensidad y muy próximos (Fig. 4), etc., podemos considerar que existen varios procesos que dependerán del E_c utilizado como pretratamiento, por lo que discu-

tiremos las características del pico P_1 según el E_c y el tiempo a que fue sometido el electrodo.

TABLA I

Valores de los E_r directo e inverso, E_p e i_p para diferentes tiempos y pretratamientos catódicos

E_c (mV)	t minutos	E_r dir. (mV)	E_r inv. (mV)	E_p (mV)	i_p (NA/cm ²)
— 50	15	160	260	280	18
	30	130	260	260	24
	45	120	260	260	25
	60	120	260	260	26
— 100	10	180			
	15	150	260	220 y 275	20
	30	120	240	220 y 275	34
	45	120	240	230 y 275	35
	60	100	230	230 y 275	41
— 200	10	140	260	240	48
	15	130	240	240	59
	30	120	240	220	70
	45	100	230	220	74
	60	80	240	220	89
— 300	5	170	220	240	60
	10	150	220	240	68
	15	100	210	220	77
	30	85	170	220	90
	45	85	170	220	96
	60	70	160	220	125
— 400	5	170	220	240	62
	10	80	170	230	77
	15	70	160	230	83
	30	60	165	230	92
	45	40	170	220	106
	60	40	160	220	132

TABLA II

Valores de Q_p para diferentes tiempos y pretratamientos catódicos

t min.	E_c (mV)	- 50 (mV)	- 100 (mV)	- 200 (mV)	- 300 (mV)	- 400 (mV)
5	—	—	—	—	2.6	2.9
10	—	—	—	2.3	3.2	3.6
15	0.8	0.8	0.9	3.2	3.5	4.8
30	1.6	1.6	1.7	4.7	5.0	6.3
45	1.7	1.7	1.8	4.8	6.1	7.5
60	1.9	1.9	1.9	4.9	6.4	7.6

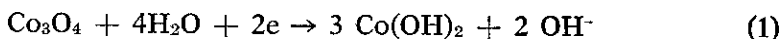
TABLA III

Potenciales de electrodo para distintos pares redox en el sistema Co/KOH

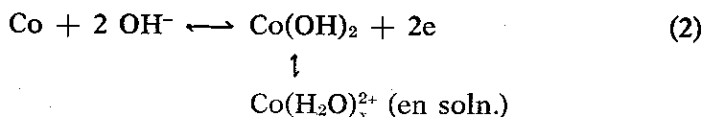
Par redox	E (mV)	Media reacción
Co/Co(OH) ₂	106	$\text{Co} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_2 + 2e$
Co/CoO	132	$\text{Co} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CoO} + \text{H}_2\text{O} + 2e$
Co/Co ₃ O ₄	263	$3\text{Co} + 8 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 8e$
Co/CoOOH	361	$2\text{Co} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CoOOH} + \text{H}_2\text{O} + 3e$
Co/CoO ₂	642	$\text{Co} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CoO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4e$
CoO/Co ₃ O ₄	555	$3\text{CoO} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2e$

Para un E_c de -50 mv (Fig. 3) se obtiene un E_r dir. que toma valores desde 160 a 120 mv (Tabla I), a medida que aumenta el tiempo de pretratamiento. Estos valores de E_r dir. están entre los valores del potencial de equilibrio del Co(OH)₂ y el Co₃O₄, lo que permite considerar que después del pretratamiento existe también el Co(OH)₂ en mayor o menor

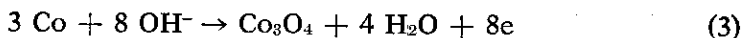
grado, debido a la reducción del Co_3O_4 . Es difícil diferenciar entre la formación del CoO y Co(OH)_2 , pero como es conocido que el Co(OH)_2 es algo soluble en KOH y NaOH^{18} , es más probable que se forme este óxido que el CoO . Así la reacción que ocurre será:



Como el Co(OH)_2 presente en la superficie se disuelve químicamente, ocurre la disolución electroquímica del electrodo a potenciales mayores que el potencial de equilibrio según la ecuación:



Alcanzado un potencial anódico de 260 mv se observa una meseta. Este potencial en que comienza la meseta coincide muy bien con el potencial de equilibrio del Co_3O_4 . Además, al trazar la curva inversa se obtiene un E_r inv. de 260 mv (Tabla I) que coincide con el potencial de equilibrio de este óxido. Podemos concluir que llegando a un E_a de 260 mv ocurre la oxidación del Co según:

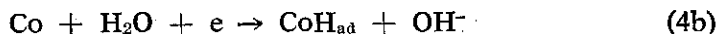
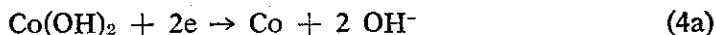


También podemos considerar que la reducción de este óxido con un pretratamiento de -50 mv sólo ocurre en una pequeña parte de la superficie, ya que se obtienen i anódicas muy pequeñas y el E_r inv. coincide perfectamente con el del óxido Co_3O_4 , por lo que sólo se forma una pequeña cantidad de Co(OH)_2 , que se disuelve químicamente.

Para un E_c de -100 mv (Fig. 4) se observan dos picos muy próximos, lo que dificulta que ambos puedan definirse perfectamente. Uno aparece a 220 mv (P_{1a}) y el otro a 260 mv (P_{1b}). El E_r dir. toma valores entre el potencial de equilibrio del Co(OH)_2 y el Co_3O_4 (Tabla I), e incluso algo menores que el potencial de equilibrio del Co(OH)_2 a medida que el tiempo de pretratamiento aumenta. Esto indica que la reducción del Co_3O_4 es mayor, es decir, se reducirá una mayor área del electrodo con más tiempo de pretratamiento. El pico P_{1a} se origina debido a que en la ecuación (2) predomina el proceso de formación del óxido sobre la

disolución química de éste, formándose así una cierta capa de óxido sobre la superficie. El pico P_{1b} se origina debido a la formación del Co_3O_4 según la ecuación (3). El E_r inv. es menor que el potencial de equilibrio del Co_3O_4 , lo que sugiere que en la superficie existe todavía sin disolver una cierta cantidad de $\text{Co}(\text{OH})_2$.

A un E_c de -200 mv (Fig. 5) se observa un pico ancho, debido a que los picos P_{1a} y P_{1b} están muy próximos y no se pueden separar. Este pico se desplaza a potenciales menos negativos a medida que aumenta el tiempo de pretratamiento, y es originado debido a la formación del $\text{Co}(\text{OH})_2$, según la ecuación (2). A medida que el tiempo de pretratamiento es mayor ocurrirá una reducción mayor del Co_3O_4 , por lo que las i anódicas serán mayores, y a un potencial menos anódico predominará la formación del óxido sobre la disolución química, desplazándose catódicamente el E_p . El pico P_{1b} , debido a la formación del Co_3O_4 no aparece ya que está encubierto por la formación del $\text{Co}(\text{OH})_2$. Como se observa, el pico obtenido es ancho y presenta una ligera onda a un potencial aproximadamente igual al potencial de equilibrio del Co_3O_4 , pero como este óxido es menos soluble que el $\text{Co}(\text{OH})_2$, la carga consumida para su formación será muy pequeña en comparación con la del $\text{Co}(\text{OH})_2$. La Tabla II muestra una gran diferencia entre la Q_p para -50 y -100 mv y los demás E_c . Esto indica que a un potencial menos catódico que -200 mv el grado de reducción del Co_3O_4 es muy pequeño; en cambio, a un E_c de -200 mv o más negativo, la carga aumenta debido a que la reducción es mayor pudiendo estar el electrodo completamente cubierto de $\text{Co}(\text{OH})_2$, por lo que las i anódicas serán mayores obteniéndose así una carga mayor para el pico. Es posible que a potenciales tan catódicos ocurra la reducción del $\text{Co}(\text{OH})_2$ a Co metálico, pudiendo ocurrir seguidamente la adsorción de H, según las ecuaciones:



Este hecho no se encontró experimentalmente ya que la reacción de oxidación del H adsorbido produciría un pico a un potencial menos anódico, pero no desechamos esta posibilidad ya que con las condiciones experimentales utilizadas es muy difícil separar estos picos y sólo se obtuvieron picos anchos. Por otro lado, para tiempos de pretratamiento grandes, el E_r dir. es más catódico que el potencial de equilibrio del

Co(OH)_2 , lo que sugiere que puede influir el sistema $\text{H}_2/\text{H(I)}$ en el E_r dir., obteniéndose una pequeña cantidad de Co-H_{ad} en la superficie debido a la reducción del Co(OH)_2 , según la ecuación (4). A un E_c más negativo, este hecho se observa para tiempos de pretratamientos menores. A un E_c de -300 mV y para 30 minutos, el E_r es 85 mv y para un E_c de -400 mv y a 10 minutos se obtiene un E_r de 80 mv, que son más catódicos que el potencial de equilibrio del Co(OH)_2 , por lo que en el E_r debe influir el sistema $\text{H}_2/\text{H(I)}$, o sea, que existe en la superficie el Co-H_{ad} . El E_r inv. para un E_c de -200 mV es algo menos anódico que el potencial de equilibrio del Co_3O_4 , lo que sugiere que aún queda cierta cantidad de Co(OH)_2 que no se ha disuelto, por lo que influye en el E_r . Para un E_c de -300 y -400 mV, se observa que el E_r inv. puede llegar hasta 160 mv, lo que indica que casi todo el electrodo está cubierto de Co(OH)_2 , o sea, que todavía queda sin disolver y casi cubre toda la superficie del electrodo.

Por otro lado, se observa que para un E_c de -300 y -400 mV, después del pico se obtienen i anódicas grandes en comparación con las de anteriores pretratamientos. Esto debe ser debido a que el Co(OH)_2 que está en el electrodo puede oxidarse, originando una i anódica mayor, lo que confirma la presencia de este óxido en la superficie del electrodo.

CONCLUSIONES

El electrodo de Co pulido mecánicamente al aire, contiene el óxido Co_3O_4 . Este puede reducirse en mayor grado según el pretratamiento catódico impuesto. Para un E_c de -50 mv, la reducción ocurre sólo en una pequeña parte de la superficie, obteniéndose el Co(OH)_2 que se disuelve químicamente, lo que permite la disolución electroquímica del electrodo formándose primero el Co(OH)_2 según la ecuación (2), y después de un potencial de 260 mv se forma de nuevo el Co_3O_4 , según la ecuación (3).

Para un E_c de -100 mv, el grado de reducción es algo mayor, lo que permite observar dos picos anódicos; uno debido a la formación del Co(OH)_2 y otro a la formación del Co_3O_4 .

Para un E_c de -200 mv o más negativo, la formación a Co(OH)_2 es casi completa, pudiendo llegar a Co metálico, lo que originaría inmediatamente la adsorción de H, hecho no plenamente confirmado con nuestro experimento.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen al C. Dr. Carlos Núñez la servicial ayuda en la discusión de los resultados.

REFERENCIAS

1. GRUBE G. Y FEUCHT O. Z. *Elektrochem.* 28, 568, 1922.
2. BESSON J. *C.r. hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris*, 223, 28, 1946.
3. EL WAKKAD S.E.S. AND HICKLING A. *Trans. Faraday Soc.* 46, 820, 1950.
4. COWLING R. P. AND RIDDIFORD A. C. *Electrochim. Acta* 14, 981, 1969.
5. BENSON P., BRIGGS G. W. D. AND WYNNE-JONES W. F. K. *Electrochim Acta* 9, 281, 1964.
6. BEHL W. K. AND TONI J. E. J. *Electroanal. Chem.* 31, 63, 1971.
7. JAYARAMAN T. R., VENKATESAN V. K. AND UDUPA H. V. K. Proc. 14th Seminar on Electrochemistry held in Nov. 1973, at Karaikudi 3 India.
8. JAYARAMAN T. R., VENKATESAN V. K. AND UDUPA H. V. K. *Electrochimica Acta* 20, 209, 1975.
9. WILL F. G. AND KNORR C. A. Z. *Electrochem.* 64, 258, 1960. LEACH J. S. LL. AND SAUNDERS S. R. J. *J. Electrochem. Soc.* 113, 681, 1966. MATSUDA F. AND FRANKLIN T. C. J. *Electrochem. Soc.* 112, 767, 1965. SCHULDINER S. AND WARNER T. B. J. *Electrochem. Soc.* 112, 212, 1965.
10. FRANKLIN T. C. AND HUDSON P. E. J. *Electrochem. Soc.* 114, 568, 1967.
11. SZKLARSK-SMIALOWSKA Z. AND SMIALOWSKI M. J. *Electrochem. Soc.* 110, 444, 1963.
12. SHUMILOVA N. A. AND BAGOTZKY V. S. *Electrochimica Acta* 13, 285, 1968.
13. GAYER K. H. AND GARRET A. B. J. *Amer. Chem. Soc.* 72, 3921, 1950. GORDON S. AND SCHEREYER J. M. *Chemist-Analyst* 44, 95, 1955.