

ELECTROQUIMICA DEL COBALTO. IX. DESPRENDIMIENTO DE OXIGENO SOBRE OXIDOS DE COBALTO EN SOLUCIONES CARBONATO-AMONIACALES

E. Peláez* y H. Bartelt

*Departamento de Química-Física, Facultad de Química, Universidad de La Habana, Cuba
e Instituto de Química-Física y Teórica, Universidad de Humboldt, Berlín, RDA*

Recibido: 25 de marzo de 1986

ABSTRACT. The oxygen reaction (OER), anodic reaction in aqueous solution, plays an important role in the electrolytic process because with usual materials as anodes, it has a high overpotential that increases the energy consumption of the process. In the study of the properties of the Co oxides it was found that the transformation $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CoO}_2$ occurs at the same time as the OER, and that the spinel Co_3O_4 is one of the most active catalysts for the oxidation reactions which offers good perspectives for the use of these oxides as anode materials for OER. In the present work the spinel Co_3O_4 , employed as anode material for the OER, was studied in carbonate-ammoniacal solution. Galvanostatic anodic i-E curves were made and it was concluded that the spinel Co_3O_4 with the oxide RuO_2 forms a good material for these anodes.

RESUMEN. La reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO), que ocurre como reacción anódica en las soluciones acuosas, tiene gran importancia dentro del proceso de electrólisis, ya que con los materiales tradicionales se obtienen valores muy altos para el sobrepotencial del oxígeno, aumentando considerablemente el gasto de energía del proceso. En el estudio de las propiedades de los óxidos de Co se ha encontrado que la transformación $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CoO}_2$ ocurre simultáneamente con la RDO, y que la espinela Co_3O_4 es uno de los catalizadores más activos para las reacciones de oxidación, por lo que ofrece muy buenas perspectivas el empleo de estos óxidos como materiales para los ánodos donde ocurre la RDO. En el presente trabajo se estudia el comportamiento de la espinela Co_3O_4 en solución carbonato-amoniaca frente a la RDO. Se trazaron curvas i-E anódicas galvanostáticas, donde el componente fundamental de la capa activa del ánodo fue la espinela Co_3O_4 . Se concluye que la mezcla $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{RuO}_2$ constituye un buen material para estos ánodos.

INTRODUCCION

El estudio de la reacción de desprendimiento de oxígeno (RDO) tiene gran importancia, ya que en la electrólisis de soluciones acuosas el sobrepotencial del oxígeno representa una parte significativa del voltaje total e influye decisivamente en el gasto de energía eléctrica en el proceso.

En la electrólisis de soluciones alcalinas, la fuente de oxígeno es el OH^- que se oxida según la reacción $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$.

En la región de densidades de corriente (i) medias, el sobrepotencial del oxígeno en solución alcalina crece según la serie



donde el Co es uno de los materiales que presenta un sobrepotencial del oxígeno menor.

En el estudio de las propiedades del Co se ha encontrado que éste presenta varios tipos de óxidos, donde la transformación $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CoO}_2$ ocurre simultáneamente con el desprendimiento de oxígeno.^{1,2}

Como los problemas científico-técnicos actuales no se pueden resolver con los electrodos tradicionales (Pt, Pb y otros), es necesario encontrar nuevos materiales para estos procesos. El Co se encuentra entre los metales no nobles que ofrecen buena perspectiva como ánodos para la RDO. La espinela Co_3O_4 , al ser uno de los catalizadores más activos para las reacciones de oxidación en fase gaseosa,³ es uno de los óxidos más prometedores para preparar estos ánodos. Este óxido presenta algunos inconvenientes como, la poca estabilidad química al medio en comparación con otros tipos de óxidos³ y una resistencia eléctrica apreciable⁴ para capas gruesas de óxido, lo que hace aumentar el valor del sobrepotencial del oxígeno.

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de la espinela Co_3O_4 en solución carbonato-amoniaca frente a la RDO. Para ello se trazaron curvas i-E galvanostáticas con diferentes ánodos que están formados por electrodos de óxido, conocidos como electrodos DSA, donde el componente fundamental de la capa activa siempre fue la espinela Co_3O_4 .

*Este trabajo es parte de la Tesis presentada para obtener el grado de Candidato a Doctor en Ciencias Químicas

MATERIALES Y METODOS

Se trabajó con una celda abierta de 50 cm^3 , con un electrodo de disco rotatorio (EDR) de área geométrica de $0,5 \text{ cm}^2$ a $12,5 \text{ r/s}$ a 25°C . Se utilizó un cátodo de Pt y como referencia un electrodo de calomel saturado (ECS). Los potenciales están referidos al electrodo normal de hidrógeno (mV_H) o al ECS (mV_C). Se prepararon soluciones de composición general

2 mol/L de $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 + 0,5 \text{ mol/L}$ de $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$

a partir de reactivos químicamente puros y agua bidestilada.

El electrodo de estudio consistió en un soporte de Co o Ti sobre el cual se preparó la capa activa formada por diferentes óxidos. Para el soporte de Co, los óxidos de Co se obtuvieron por el método térmico o electroquímico; en cambio, la capa de óxido sobre el Ti siempre se obtuvo por el método térmico.

El método electroquímico⁵ consistió en mantener el electrodo de Co durante 1 h a $1\,000 \text{ mV}_\text{H}$ para formar la espinela Co_3O_4 . El método térmico consistió, de manera general, en aplicar con un pincel una capa fina de una solución de sales de los metales que se desean estudiar, sobre la superficie del material soporte, que ha sido previamente tratada para eliminar los óxidos superficiales. El electrodo con la solución aplicada se somete a una temperatura inferior a 100°C y después a la temperatura de formación del óxido (350°C). De nuevo se aplica la solución sobre la superficie del soporte y se repite el proceso el número de veces necesario (nunca menos de 10) para que la capa formada tenga como promedio 1 mmol de óxido por cm^2 de área. Al final se somete el electrodo a una temperatura de 400°C durante 1 h. Se pueden encontrar más detalles del método en un trabajo anterior.⁶

Para formar la capa activa de óxido se utilizaron soluciones que contenían Ru(III) y Co(III) en forma de complejos, SnCl_2 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en distintas relaciones molares. El pretratamiento de la superficie del soporte consistió en un pulido mecánico con lija # 800, desengrase con Cl_4C y después un tratamiento en solución de ácido oxálico al 10 % durante 2 h a 90°C y en solución concentrada de EDTA a temperatura ambiente.

Los electrodos estudiados se simbolizan según el esquema siguiente: soporte-pretratamiento (en el orden en que se realizan)-solución aplicada.

Los símbolos utilizados fueron: Co-cobalto, Ti-titanio; Ox-solución de ácido oxálico al 10 %; EDTA-solución saturada de EDTA; A-solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; B-solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ saturada en EDTA; C-solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ (95 % en mol) y $\text{Ru}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ en mol; D-solución de Co(III) acomplexado con etilendiamina (95 % en mol y $\text{Ru}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ (5 % en mol); E-solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (63 % en mol), SnCl_2 (32 % en mol) y $\text{Ru}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ (5 % en mol).

Se trazaron curvas i-E potenciales con un potenciómetro PS 2.3 de la RDA. Antes de trazar cada curva se dejó el electrodo al mayor potencial durante 1 h y después se tomaron los valores de i disminuyendo el valor del potencial en 20 mV hasta obtener valores de i próximos a $0,01 \text{ mA/cm}^2$. Se trabajó al menos con 5 electrodos idénticos, a los que se les trazaron varias curvas i-E sucesivas (4 ó 5) como se indicó anteriormente, las que presentaron un rango de variación de 20 mV .

RESULTADOS Y DISCUSION

Método de preparación de la capa de óxido

La figura 1 muestra las curvas i-E para los dos métodos empleados en la preparación de la capa activa de óxido sobre la superficie del Co. También se trazó la curva obtenida sobre el Pt, después de ser sometido al pretratamiento electroquímico. Las curvas obtenidas con este pretratamiento tienen valores de la pendiente de Tafel de $105 \text{ mV} \pm 5 \text{ mV}$, pero aparecen a potenciales más anódicos que las curvas con un pretratamiento térmico. Para estas últimas se obtuvo un valor de la pendiente de Tafel muy alto (210 mV), lo que puede ser debido a la formación de una capa de óxido poco conductora.⁶ En general, con el pretratamiento térmico se obtiene un desplazamiento de las curvas hacia potenciales menos anódicos, por lo que se disminuye el sobrepotencial de la RDO.

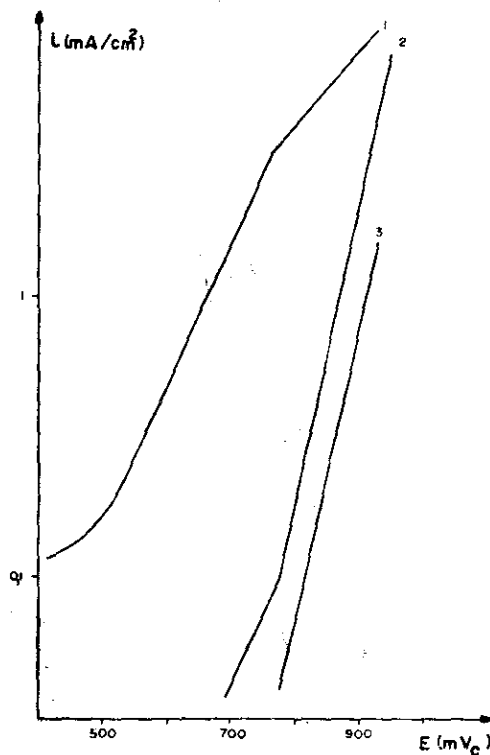


Fig. 1. Curvas i-E semilogarítmicas potencioestáticas para el electrodo de Co con pretratamiento térmico (1) y electroquímico (2) y el electrodo de Pt (3)

Pretratamiento de la superficie soporte

En la literatura se plantea que el sobrepotencial del O_2 puede tomar valores altos en dependencia del metal utilizado como soporte,⁷ por lo que se ha generalizado el empleo del Ti como soporte para los electrodos DSA, debido a las características que éste posee.^{6,8,9} En lo sucesivo, se sustituirá la base de Co por Ti, ya que con el primero se obtuvieron valores demasiado altos para la pendiente de Tafel (curva 1, Fig. 1).

La figura 2 muestra las curvas i-E para distintos pretratamientos de la superficie del Ti y para el Pt sometido a un pretratamiento electroquímico (curva 4). Se observa que el mejor electrodo es el Ti-Ox-EDTA-B (curva 1), con un valor para la pendiente de Tafel de $140 \text{ mV} \pm \text{mV}$, lo que indica que es beneficioso utilizar el ácido oxálico y el EDTA en el pretratamiento de la superficie del soporte. En cambio, se comprobó que el electrodo Ti-A (pretratamiento sin EDTA, curva 2) es mejor que el electrodo Ti-EDTA-B (pretratamiento con EDTA, curva 3). Estos resultados permiten plantear que sólo el ácido oxálico mejora las características electroquímicas de los electrodos, ya que el empleo del EDTA no mejora estas características. Estos hechos pueden explicarse considerando que en el pretratamiento ácido se pueden eliminar parte de los óxidos superficiales del Ti, lo que mejora la adherencia y la conductividad eléctrica. En cambio, el tratamiento con EDTA pudiera eliminar los óxidos superficiales del Ti por su acción acomplexante, pero también pudiera formar complejos con el Co(II), lo que facilitaría su oxidación al aire pasando a Co(III), obteniéndose como producto de la oxidación térmica una mezcla de la espinela Co_3O_4 y el óxido de Co(III), disminuyendo las características electrocatalíticas del electrodo.

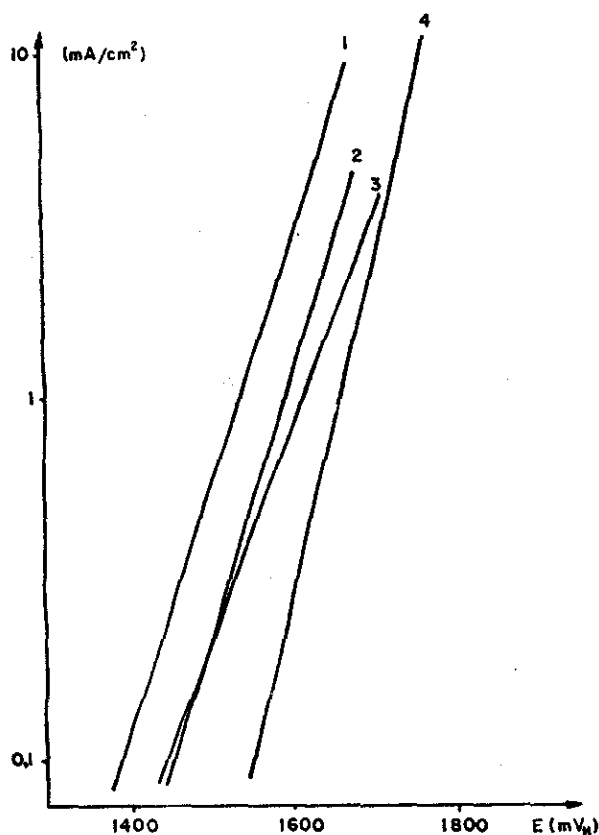


Fig. 2. Curvas i-E semilogarítmicas potencioestáticas para distintos electrodos DSA: Ti-Ox-EDTA-B (1), Ti-A (2), Ti-EDTA-B (3) y el electrodo de Pt (4)

Composición de la solución para formar la capa activa de óxido

En el desarrollo de los electrodos DSA se ha utilizado el RuO₂ como componente fundamental, porque es el óxido que posee mejores propiedades electrocatalíticas para la RDO,¹⁰ además de tener una conductividad eléctrica semejante a los metales.¹¹ También este óxido, al igual que la espinela Co₃O₄, presenta una resistencia química al medio no muy alta. Por estas razones es que la capa activa de los electrodos DSA está formada por una mezcla de óxidos con vistas a mejorar las propiedades electrocatalíticas y la resistencia química al medio.

La figura 3 muestra las curvas i-E para electrodos DSA con distinta composición de la capa activa y para el Pt sometido al pretratamiento electroquímico. En ellas se observa que el mejor electrodo es el Ti-C, que está compuesto por una mezcla Co-Ru, lo que confirma que esta mezcla posee buenas propiedades electrocatalíticas para la RDO.⁹

Al comparar las curvas 1 y 3, se observa que la sustitución de la espinela Co₃O₄ por el óxido de Co(III) no mejora las propiedades electrocatalíticas, lo que coincide con lo descrito por Zakharkin y col.¹² quienes consideran que la estructura de espinela de los óxidos es la que presenta las propiedades electrocatalíticas y no los óxidos simples como tales.

Por último, comparando la curva 5 con el resto, se observa que la adición de Sn a la capa activa no mejora las propiedades electrocatalíticas, por lo que para mejorar la resistencia al medio se deben buscar otros elementos que puedan formar mezclas ternarias de óxidos.

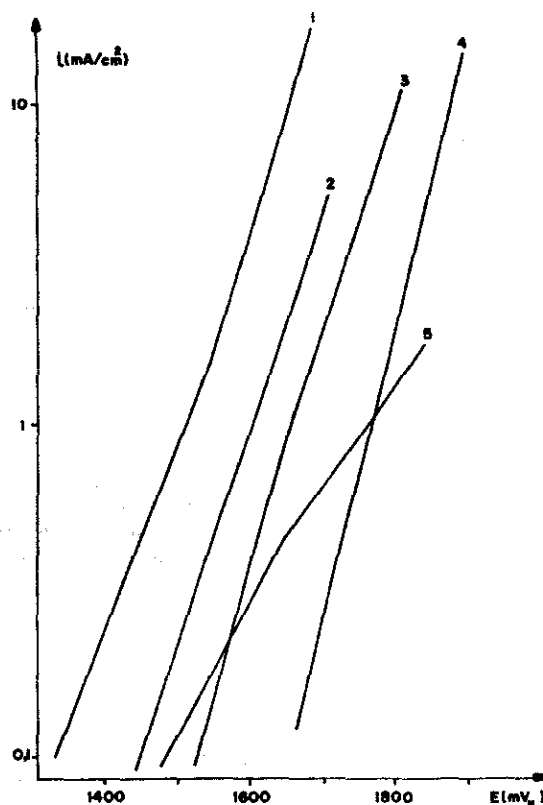


Fig. 3. Curvas i-E semilogarítmicas potencioestáticas para distintos electrodos DSA: Ti-C (1), Ti-A (2), Ti-D (3), Ti-E (5) y el electrodo de Pt (4)

CONCLUSIONES

De los pretratamientos empleados para la superficie soporte, se encontró que el pretratamiento con ácido oxálico es el más adecuado.

Todos los electrodos DSA estudiados presentan mejores propiedades electrocatalíticas que el Pt para la RDO en soluciones carbonato-amoniacaes, lo que permite continuar su estudio con vistas a su posible aplicación industrial.

Entre los electrodos DSA estudiados se destaca la mezcla binaria de óxidos de Ru y Co por sus buenas propiedades electrocatalíticas, aunque es necesario mejorar su resistencia química al medio adicionando un tercer componente. Se hizo una prueba adicionando Sn y no se obtuvieron buenos resultados.

RECONOCIMIENTOS

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

BIBLIOGRAFIA

1. Tir'yan Yu.I. i Gershkovich I.A. Zh. Prikl. Khim. 29, 600, 1956; 34, 2 654, 1960.
2. Krasil'shchikov A.I. Zh. Fiz. Khim. 37, 531, 1963.
3. Boroskov G.K. Kinetika i Kataliz 14, 87, 1973.
4. Konovalov M.B., Bystrov V.I. i Kubasov V.L. Elektrokhim. 17, 1672, 1981.