# PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS DE Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub>

A. La Rosa Toro Gómez<sup>\*</sup>, Miguel Ponce Vargas<sup>\*\*</sup>, Eduardo Medina<sup>1</sup>

#### RESUMEN

El electrodepósito es una técnica que permite la obtención de óxidos metálicos nanoestructurados de  $Co_3O_4y RuO_2$  en intercapas sobre soportes de titanio. Estos composites soportados sobre titanio presentan propiedades electrocatalíticas superiores a las de materiales obtenidos por otras técnicas clásicas como sol- gel o impregnación seguida de descomposición térmica. La actividad electrocatalítica para la generación de oxígeno es determinada mediante voltametría cíclica y el aumento de la conductividad a potenciales más anódicos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Las técnicas Raman, DRX, SEM y EDX son utilizadas para la caracterización estructural de los óxidos.

**Palabras clave:** Electrodos nanoestructurados, electrocatálisis, espinela de cobalto, óxido de rutenio.

# PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NOVEL Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> ELECTRODES

### ABSTRACT

The electrodeposit is a technique that allows the production of nanostructured metal oxides of  $RuO_2$  and  $Co_3O_4$  in interlayers on titanium supports. That titanium supported composite electrodes have better electrocatalytic properties than materials obtained by other classic techniques such sol- gel or impregnation followed by thermal decomposition. The electrocatalytic activity for oxygen evolution is determined by cyclic voltammetry and the conductivity increased to more anodic potentials by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Raman, XRD, SEM and EDX techniques are used for structural characterization of the oxides.

Key words: Nanoestructured electrodes, electrocatalysis, cobalt spinel, ruthenium oxide.

#### **INTRODUCCIÓN**

Los óxidos tipo espinela basados en cobalto son una buena alternativa para procesos electrolíticos en medio alcalino, debido a que poseen un amplio periodo de estabilidad bajo condiciones anódicas, buena conductividad eléctrica y una gran actividad catalítica para diversas reacciones<sup>-</sup>.

La nanotecnología es una ciencia que estudia la manipulación de la estructura de la materia a escala nanométrica (5-100 nm), generando así materiales estructurados con características físico-químicas diferentes a las de materiales macroparticulados. Las características

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Laboratorio de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Túpac Amaru 210, Rímac.

toro@uni.edu.pe

miguelpv@uni.edu.pe

superficiales de los materiales nanoestructurados dominan la propiedades fisicoquímicas de los óxidos, entre ellas la actividad catalítica y la adsorción superficial; dos propiedades clave para la configuración de un buen electrocatalizador. Además, el alto grado de cristalinidad y las formas estructurales atómicas, hacen de las nanopartículas sistemas ideales para el desarrollo de una nueva generación de sensores de gas, reduciendo la inestabilidad relacionada con las propiedades eléctricas.

Existen varias técnicas utilizadas para la síntesis de nanopartículas (sol-gel, precipitación, descomposición térmica, electrodepósito). Todas ellas persiguen la obtención de nanopartículas con tamaño predefinido, estructura estable, morfología adecuada, sensibilidad eléctrica y propiedades superficiales que permitan la adsorción. La técnica de electrodepósito permite obtener depósitos nanoestructurados de metales y de sus óxidos, los cuales deben ser convenientemente evaluados para su potencial aplicación tecnológica. La estabilidad electroquímica de los electrodos fue evaluada mediante pérdida de masa, la cual está relacionada a la coalescencia de las partículas.

### PARTE EXPERIMENTAL

**Acondicionamiento del soporte** Se utilizaron láminas de titanio de 2 x 0,5 cm

Se utilizaron láminas de titanio de 2 x 0,5 cm de área. El soporte es previamente atacado con ácido oxálico a ebullición durante una hora. En la figura 1 se observa la imagen de la superficie del titanio, posterior al ataque. La rugosidad con macrocráteres de 50 a 100  $\mu$ m y microcráteres de 1 a 10  $\mu$ m de diámetro favorece el anclaje de las partículas de óxidos metálicos.





# Preparación de los electrodos nanoestructurados de espinela de cobalto (Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y de espinela de cobalto dopado con óxido de rutenio (Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- RuO<sub>2</sub>)

La técnica empleada para la formación de los óxidos nanoestructurados es la de electrodepósito (ED), realizada a partir de soluciones precursoras. En el caso del electrodo de  $Ti/Co_3O_4$ - RuO<sub>2</sub>, éste se prepara electrodepositando en forma alternada capas de cada tipo de óxido y sometiéndolo, finalmente, a un tratamiento térmico de 300 °C.

Se utilizan dos soluciones precursoras:

- Solución A, formulación acuosa de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O; 0,025M.

- Solución B, formulación acuosa de RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O; KCl 0,1M y HCl 0,010M (pH=2).

# Procedimiento para el electrodepósito de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> utilizando la solución A

- 1. Electrodepósito con una densidad de corriente de 1mA/cm<sup>2</sup>, durante 10 minutos sobre la lámina pretratada de titanio
- 2. Secado con aire caliente por 2 minutos
- 3. Secado en estufa a 100 °C por 5 minutos.
- 4. Tratamiento térmico a 300 °C por 10 minutos.
- 5. Enfriado.

#### Procedimiento para el electro depósito de las intercapas de ${\rm Co_3O_4}$ y ${\rm RuO_2}$ utilizando la solución B

- 1. Electrodepósito con una densidad de corriente de  $2mA/cm^2$  durante 5 minutos sobre la capa previamente electrodepositada de  $Co_3O_4$
- 2. Secado con aire caliente por 2 minutos
- 3. Secado en estufa a 100 °C por 5 minutos
- 4. Enfriado

La homogenización del material depositado en las diferentes intercapas se favorece realizando un tratamiento térmico final de 12 horas a 300 °C mediante el cual se promueve la difusión del material. El promedio de masa depositada fue de  $2 \text{ mg/cm}^2$ .

# Preparación de electrodo de espinela mediante descomposición térmica

Con fines comparativos se prepararon electrodos de espinela de cobalto empleando la técnica de impregnación y descomposición térmica (DT). La solución precursora contiene 1,455 g de  $Co(NO_3)_2.6H_2O$  en 10 mL de etanol. La aplicación de la disolución precursora se llevó a cabo utilizando una brocha, humedeciendo la superficie del soporte. Las etapas seguidas fueron las siguientes:

- Impregnación de la solución
- Secado a 80 °C por 2 minutos
- Tratamiento térmico a 350 °C por 10 minutos
- Enfriado a temperatura ambiente

Repetición del proceso a partir del primer paso hasta aplicar 20 capas de la disolución precursora. Se realizó un tratamiento térmico final a 350 °C por 1hora. En la tabla 1 se presentan las masas depositadas.

Técnica	Soporte	Masa inicial/ g	Masa final/ g	Masa de óxido depositado/ mg
Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ti	0,2048	0,2068	2,0
Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ti	0,2132	0,2114	1,8
Ti/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .RuO <sub>2</sub>	Ti	0,2101	0,2082	1,9

Tabla 1	1. Masa	de óxido	depositado	sobre sopor	te de Ti,	con 20	capas de	depósito
---------	---------	----------	------------	-------------	-----------	--------	----------	----------

# Caracterización de los electrodos

# Voltametrías cíclicas de los electrodos

Se utilizó un potenciostato Autolab 12, equipado con Scan Gen; agua ultrapura de resistividad de 18,2 M $\Omega$  obtenida de un equipo Millipore Simplicity; un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de platino. Las voltametrías se realizaron empleando como electrolito NaOH 0,1M.

En la figura 2 se muestra los voltagramas de los electrodos de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparados empleando las técnicas de electrodepósito (ED) (2a) (línea sólida) y descomposición térmica (DT) (2b) (línea punteada). En el gráfico se observa un pico característico correspondiente a la transición Co (III)  $\rightarrow$  Co (IV). A potenciales más positivos el incremento de corriente se encuentra asociado a la generación de oxígeno, de acuerdo a la siguiente reacción:

$$2OH^{\circ} \rightarrow 1/2O_2 + H_2O + 2e^{-1}$$

El electrodo de espinela ED desarrolla la reacción a 0,4 V y 0,75 mA/cm<sup>2</sup>, en tanto que el electrodo DT presenta la misma reacción a 0,55 V y 0,25 mA/cm<sup>2</sup> revelando una mayor actividad electrocatalítica de la espinela nanoestructurada.

# Voltametrías de caracterización del electrodo nanoestructurado de óxido de rutenio $Ti/RuO_2$

En la figura 3 se presenta el voltagrama correspondiente al Ti/RuO<sub>2</sub> nanoestructurado obtenido mediante electrodepósito. En el gráfico se observa los potenciales de los procesos rédox Ru(II)  $\rightarrow$  Ru(III) y Ru(III)  $\rightarrow$  Ru(IV) a 0,06 V y 0,44 V, respectivamente. El perfil voltamétrico del electrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> es similar al obtenido por otros investigadores<sup>-</sup>. En la figura 4 se muestra el voltagrama correspondiente al electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–RuO<sub>2</sub> preparado empleando la técnica de electrodepósito de ambos óxidos en multicapas. En el gráfico se observa los perfiles voltamétricos de ambos óxidos, con predominio del correspondiente a la espinela de cobalto, identificándose un potencial intermedio para la liberación de oxígeno a 0,8 V.









**Figura 4.** Voltagrama del electrodo de  $Ti/Co_3O_4$ -Ru $O_2$  obtenido mediante electrodepósito (ED) de capas superpuestas de los óxidos, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M y 20 mV/s.

#### SEM y EDX de los electrodos de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub>

Las espectroscopías se realizaron con un equipo JEOLLV-SEMJSM5900LV y un analizador de energía dispersiva EDX Shimadzu, EDX-1300. En la figura 5 se presenta las imágenes de microscopía electrónica (SEM) y el correspondiente análisis de espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX) del electrodo  $Ti/Co_3O_4$  preparado mediante electrodepósito. En las imágenes se observa la estructura tipo fibras entrecruzadas del material electrodepositado, morfológicamente muy diferente a la estructura de la espinela de cobalto obtenida mediante impregnación seguida de descomposición térmica.



Figura 5. SEM del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ED) a1) 300X; a2) 4000X;b) Análisis EDX

Las imágenes SEM y el análisis EDX de los electrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> presentadas en la figura 6, muestran una morfología tipo nanoesferas, las cuales se agrupan en clusters de 100 nm de diámetro promedio. El análisis EDX se muestra en la figura 6b.



Figura 6. SEM del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ED) a1) 300X; a2) 4000X; b) Análisis EDX

En la figura 7 se muestra las imágenes SEM y análisis EDX del electrodo  $Ti/Co_3O_4$ -Ru $O_2$  obtenido mediante electrodepósito en intercapas. En la figura se observa una superficie rugosa y homogénea (figura 7a). La formación de las fibras entrecruzadas de  $Co_3O_4$  se encuentra influenciada epitaxialmente por las características propias de las nanopartículas de Ru $O_2$  de la subcapa, tal como se observa en la figura 7b, en la cual se han resaltado con círculos punteados las zonas de mayor influencia en el crecimiento cristalino.

Fueron preparados electrodos de  $Ti/Co_3O_4$ -Ru $O_2$  con composiciones de rutenio de 2, 4 y 6, en porcentaje atómico. El análisis de la composición química de los electrodos fue realizado mediante espectroscopía EDX. Los resultados se presentan en la tabla 2.



**Tabla 2.** Análisis EDX del electrodo nanoestructurado Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -RuO<sub>2</sub> obtenido por electrodepósito.

% Atómico				
Co	Ru	0	Ti	
23	4	71	2	

Figura 7.SEM del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> obtenido por electrodepósito a) 300X y b) 4000X

### DRX del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub>

El difractograma del electrodo  $Ti/Co_3O_4$ -RuO<sub>2</sub> mostrado en la figura 8 presenta picos espectrales característicos de los óxidos de rutenio y de cobalto, ambos identificados con sus índices de Miller. La técnica DRX permite caracterizar la estructura cristalina del composite  $Ti/Co_3O_4$ -RuO<sub>2</sub>. Se observa un pico correspondiente al titanio utilizado como soporte.



Figura 8. Análisis DRX del electrodo nanoestructurado de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -RuO<sub>2</sub>

# Espectroscopía Raman de caracterización estructural de los electrodos Ti/Co $_3O_4$ y Ti/Co $_3O_4$ -RuO $_2$

El espectro Raman obtenido en un equipo Renishaw Raman imaging microscope (system 3000) equipado con un microscopio metalúrgico Olympus y detector CCD, presentado en la figura 9 muestra los picos característicos de la espinela de cobalto<sup>-</sup>. En el espectro se observan dos picos débiles en las posiciones 510 y 610 cm<sup>-1</sup> y dos de señal intensa en las posiciones 470 y 670 cm<sup>-1</sup>. El análisis fue realizado enfocando la óptica sobre la superficie del electrodo en 3 puntos, tomando para el gráfico el que se considera más representativo. No se observan picos propios del RuO<sub>2</sub>. Esto puede ser atribuido a la poca penetración del láser utilizado, que no logra ir más allá de la capa superficial de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



# Impedancia electroquímica del electrodo nanoestructurado Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

El estudio se realizó utilizando un equipo Autolab PGSTAT30 (EcoChemie) equipado con FRA2. La impedancia electroquímica nos permite estudiar la variación de la conductividad de la espinela de cobalto como material semiconductor tipo-p, en función al potencial anódico. En la figura 10 se observa los resultados representados en el diagrama de Nyquist.



**Figura 10.** El diagrama Nyquis del electrodo Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtenido por electrodepósito en solución de NaOH 0,1 M a diferentes potenciales fijos 0,35 V (\*); 0,40 V (•); 0.45 (◊); 0,50 (•)

La variación de la resistencia del material (Rp) en función de la variación del potencial se muestra en la tabla 3

E/V	Rs/Ω	Rp/ Ω	CPE/µF
0,5	1,10	0,96	9,7
0,45	1,12	1,01	10,8
0,40	1,28	1,11	19,9

**Tabla 3.** Valores del gráfico de Nyquist del electrodo nanoestructurado de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a diferentes potenciales

#### Ensayos de estabilidad de los electrodos en condiciones agresivas

En la tabla 4 se presenta los resultados de la prueba de estabilidad de los electrodos de espinela de cobalto sin dopar, y dopado con porcentajes variados de óxido de rutenio. El ensayo se realizó en condiciones agresivas. Los resultados fueron medidos como pérdida de masa en función al tiempo. La densidad de corriente utilizada fue de 500 mA/cm<sup>2</sup> en solución de NaCl 6% en masa. El volumen de electrolito utilizado fue de 1 litro, suficiente como para considerar despreciable la variación de la concentración durante el tiempo de electrólisis.

**Tabla 4.** Pérdida de masa frente al tiempo para un electrodo de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub> en NaCl 6% durante 24 horas a 0,5 A/cm<sup>2</sup>

	Pérdida	Porcentaje
Electrodo	de	de pérdida
	masa/mg	de masa/ %
$Co_3O_4$	0,1155	56,2
$Co_3O_4$ - $RuO_2(2\%)$	0,0500	17,7
$Co_3O_4$ - $RuO_2(4\%)$	0,0081	2,9
$Co_3O_4$ - $RuO_2(6\%)$	0,0008	0,3

La menor pérdida de masa del electrodo para las mismas condiciones de electrólisis se encuentra relacionada a una mayor cantidad de óxido de rutenio en su estructura.

#### CONCLUSIONES

Se ha obtenido y caracterizado electrodos nanoestructurados de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-RuO<sub>2</sub>, empleando la técnica de electrodepósito. Los voltagramas de caracterización han permitido deducir que la mayor actividad catalítica de los electrodos preparados mediante electrodepósito está relacionada a su morfología nanaoestructurada. Las técnicas, Raman, DRX, SEM y EDX han permitido caracterizar la estructura y composición de 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>, definiendo su forma cristalina, además de mostrar que los óxidos forman fases segregadas.

De acuerdo a los resultados de impedancia electroquímica, el electrodo de Ti/ $Co_3O_4$  mejora su conductividad eléctrica al funcionar como ánodo, resultado importante en electrodos que trabajan en celdas de electro-oxidación. La mayor estabilidad de los electrodos está relacionada al RuO<sub>2</sub>incorporado como material dopante.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONCYTEC por el financiamiento otorgado a través del PROYECTO PROCYT. A la Dra. Susana Córdoba de Torresi del Laboratorio de Materiales Electroactivos del Instituto de Química de la Universidad de Sao Paulo-Brasil por la estancia concedida para efectuar los análisis de Microscopías Raman e Impedancia Electroquímica.

# BIBLIOGRAFÍA

- L. G. Tejuca, J. L. F. Fierro and J. M. Tascon, Advances in Catalysis, Vol. 36, Academic Press, New York (1989)
- 2. S. Trasatti, Editor, Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 11, Elsevier Science, Amsterdam (1980/1981)
- 3. E. B. Castro and C. A. Gervasi, Int. J. Hydrogen Energy, 25, 1163 (2000)
- 4. R. Boggro, A. Carugati, G. Lodi, and S. Trasatti, J. Appl. Electrochem. (1985), 15, 335
- 5. P. Cox and D. Pletcher, J. Appl. Electrochem. (1990), 20, 549
- 6. P. Cox and D. Pletcher, J. Appl. Electrochem. (1991), 21, 11
- 7. A. Stavart and A. Van Lierde, J. Appl. Electrochem. (2001), 31, 469
- 8. Ailton J. Terezo, Ernesto C. Pereira, Materials Letters (2002), 53, 339-345
- 9. Adriane V. Rosario, Luis O.S. Bulhoes, Ernesto C. Pereira, *Journal of Power Sources* (2006), 158, 795–800
- 10. Vladimir Panic, Aleksandar Dekanski, Slobodan Milonjic and Branislav Nikolic, *J. Serb. Chem. Soc.* (2006), *71*, 1173–1186
- 11. A. La Rosa-Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E. Morallón, and J. L. Vázquez. *J. Phys. Chem. B* (2006), *110*, 24021-24029
- 12. Suraj Kumar Tripathy, Maria Christy, Nam-Hee Park, Eun-Kyung Suh, ShashiAnand, Yeon-Tae Yu. *Materials Letters* (2008), 62, 1006–1009
- 13. A. La Rosa Toro Gómez, Miguel Ponce Vargas. REVCIUNI (2007), 11, 16-10.