

Electrochemical growth of hydrous iridium (III) and (IV) oxide on platinum substrate

María Eliana Méndez G.¹, Jairo Márquez² y Richard Briceño³

¹Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. ²Departamento de Química, Facultad de Ciencias. ³Escuela de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería. Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela. mendezme@ula.ve 0274-2401111 ext. 2141

Abstract

It is proposed a novel procedure for the electrochemical growth of iridium (III) and (IV) oxides on platinum substrate from iridium chloride saturated solution at pH 1. Iridium oxides (green and colorless) were obtained with this new technique by cyclic voltammetry in the saturated solution of iridium previously electrodeposited on platinum at constant potential. Unlike other techniques here, the coating fraction ($\mu\text{m}^2_{\text{oxide}} / \mu\text{m}^2_{\text{surface}}$) is measure using a metallic microscope coupled with an image analyzer. The evolution of experimental coating fraction values with time suggested the existence of a progressive nucleation mechanism. Iridium oxides are slowly deposited in a layer by layer mode. The time and coating fraction were correlated to estimate the optimal time for metallic iridium deposition as well as the optimal time for iridium oxidation. This values were 5000 s and 50 cycles (40 mV/s between -250 mV and 1450 mV), respectively. The electrocatalytic activity on the oxygen reduction was observed during the iridium oxidation process. Future studies must be focused on proving this property.

Key words: Iridium electrodeposits on platinum, hydrated iridium oxides, electrochemical growth of iridium.

Crecimiento electroquímico de óxidos hidratados de iridio (III) y (IV) sobre platino

Resumen

Se electrodepositaron óxidos de iridio hidratados sobre platino usando un procedimiento novedoso. Para obtener el electrocrecimiento se empleó una solución saturada de cloruro de iridio a pH 1. Los óxidos de iridio (de color verde y transparentes) se obtuvieron luego de la electrooxidación por polarización cíclica en la solución saturada del iridio metálico predeposicionado potencioestáticamente. La cantidad de material depositado se determinó en términos de fracción de cobertura ($\mu\text{m}^2_{\text{de óxido}} / \mu\text{m}^2_{\text{superficie}}$) utilizando un analizador de imágenes acoplado a un microscopio metalográfico, hallándose que el crecimiento del iridio metálico sobre platino ocurre mediante un mecanismo de nucleación progresiva a muy baja velocidad y se caracteriza por la formación de capas sobre capas. Se plantearon además correlaciones para estimar tanto el tiempo óptimo de deposición de iridio metálico como el de oxidación, resultando 5000 s y 50 ciclos (entre -250 mV y 1450 mV) respectivamente. A partir del mismo proceso de electrooxidación del iridio, se comprobó el poder electrocatalítico de los óxidos de iridio (III) y (IV) en la reducción del oxígeno. A futuro se propone el uso de otras técnicas para la evaluación de esta propiedad.

Palabras clave: Óxidos de iridio hidratados, electrodeposición sobre platino.

Introducción

La electrodeposición de iridio metálico sobre distintos sustratos como níquel, acero de bajo carbono, carbón vítreo, oro, platino, entre otros; ha sido históricamente un procedimiento difícil de realizar debido principalmente a la gran estabilidad de los iones complejos que forma el iridio en solución y a que estos iones son descargados a menor velocidad que el hidrógeno presente, sobre todo si las condiciones son ácidas [1], aunque los resultados mejoran considerablemente si la temperatura de la solución electrolítica se incrementa hasta aproximadamente 60°C [2] Aunado a lo anteriormente citado está la limitada solubilidad en agua que caracteriza a algunas sales de iridio [3-4].

La finalidad de esta investigación es obtener el iridio en estado oxidado sobre platino y de acuerdo a los antecedentes esto sólo puede lograrse si el iridio metálico es ciclado repetitivamente entre potenciales muy cercanos a los de la electrólisis del agua [2-8] o por electrodeposición potenciodinámica a partir de una solución de óxido de iridio sobre un sustrato diferente al iridio metálico, siendo este último un método atractivo desde el punto de vista práctico y económico [5]. La preparación de electrodos modificados es relevante debido a la sinergia entre los componentes del nuevo material sobre todo en el campo de la catálisis química. Lo novedoso del procedimiento seleccionado para la preparación del óxido es que incluye una primera etapa de electrodeposición potencioestática del iridio metálico sobre el sustrato, seguida de un proceso oxidativo por voltametría cíclica del iridio predeposicionado a la formación de óxidos adicionales a partir del iridio presente en la solución. La presencia del iridio disuelto en la segunda etapa, previene la disolución del iridio metálico depositado inicialmente.

Parte Experimental

Se preparó una solución saturada de tricloruro de iridio (Sigma Chemical Co.), 0,2 mmol/L cloruro de potasio (Baker Analyzed) y 0,1 mol/L ácido clorhídrico (36,5-38% p/p, p.e. 1,191 J.T. Baker Analyzed). Se emplearon electrodos de platino en forma de placa (0,5 cm×0,5 cm) soldados a alambres de platino de 3 cm de longitud. Los

electrodos se ajustaron a un soporte de alambre de cobre mediante una unión de tornillos y fueron recubiertos por un lado y en el alambre con teflón líquido (Tangit-Henkel). La finalidad de este procedimiento fue dejar expuesta una superficie de 0,25 cm² de área geométrica con un área real determinada experimentalmente de 4 cm². Como electrodo auxiliar se usó una placa de platino. El electrodo de referencia empleado fue Ag/AgCl no comercial. Una celda de tres compartimientos con recubrimiento aislante, se utilizó para los experimentos electroquímicos. Los ensayos fueron realizados usando un potenciostato-galvanostato EG&G modelo 273. Los electrodos de trabajo fueron pulidos con alúmina de 5µm y 0,05µm usando una máquina para pulir. Posteriormente fueron enjuagados con agua desionizada. Para obtener una deposición óptima de óxidos de iridio sobre el electrodo de platino el procedimiento se realizó en dos etapas. En una primera parte, la solución saturada de IrCl₃ (mantenida en estufa a 40°C) se utilizó para deposiciones potencioestáticas a -250 mV (vs. Ag/AgCl) de iridio metálico durante diferentes tiempos, con la finalidad de estudiar el efecto del tiempo de deposición sobre la cobertura del sustrato. Las primeras etapas de electrocrecimiento del iridio metálico fueron modeladas matemáticamente usando algunas ecuaciones teóricas adaptadas para este caso particular y los datos fueron manipulados usando un programa conocido como Matlab 6.5[®]. Finalmente, el electrodo modificado se sometió a ciclos consecutivos (entre -250 mV y 1425 mV/ vs. Ag/AgCl) en la solución saturada con iridio con la finalidad de conseguir depósitos adicionales y para evitar la disolución de los existentes. Se evaluó la influencia del número de ciclos sobre la fracción promedio de cobertura. Un método alternativo, rápido, económico y confiable para el análisis de la cobertura del electrodo aplica un microscopio metalográfico (Axiotech-Zeiss) y un analizador de imágenes (IA3001-Leco).

Resultados y Discusión

Deposición de iridio metálico sobre platino

Debido a la dificultad de los compuestos de iridio para depositarse, la solución saturada fue

precalentada (mantenida en estufa a 40°C) para aumentar la cantidad de iridio disuelto. Posteriormente se procedió a la deposición potencios-tática de iridio metálico y el resultado fueron pequeñas islas de color negro intenso y gris sobre la superficie de platino (Figura 5.a). En la Figura 1 se muestra la cronoamperometría del proceso. Las fluctuaciones cíclicas observadas en la corriente evidencian la alteración superficial que experimenta el platino por el crecimiento de los depósitos de iridio metálico. Durante esta etapa, ocurre la reducción del iridio disuelto a iridio metálico acompañado por la descarga del hidrógeno presente en la solución según las reacciones:



La respuesta de corriente obtenida representa la contribución de ambas reacciones (1) y (2) la disminución gradual de la misma corresponde con la descarga del electrodo y supresión de la evolución del hidrogeno por alteración del equilibrio debido a la acumulación gaseosa. En muchos casos se ha encontrado una dependencia lineal de la corriente con el tiempo elevado a una potencia de 3/2 para los tiempos iniciales de un proceso de nucleación progresiva, tal como se muestra en la Figura 2, a partir de la pendiente de recta, puede estimarse la velocidad de nucleación. De esta manera, se puede inferir que el proceso de cristalización del iridio metálico ocurre aparentemente bajo nucleación progresiva a baja velocidad en comparación con otros metales electrodepositados, y que paulatinamente se van

construyendo nuevas capas sobre las preexistentes. La formación de la primera monocapa de iridio metálico sobre la superficie de platino puede ser simulada a partir del modelo teórico para electrocrecimiento de un material sobre un sustrato de la misma naturaleza [9]. Dicho modelo teórico expresa que:

$$i(t) = q_{\text{mon}} \frac{dS(t)}{dt}, \quad (3)$$

donde: $i(t)$: Densidad de corriente en función del tiempo (mA/cm²).

q_{mon} : Carga transportada para depositar una monocapa de átomos (mC/cm²).

$S(t)$: Superficie ocupada por la monocapa depositada (cm²).

t : tiempo (s).

Si se tiene en cuenta la interferencia entre las islas que conforman la monocapa la superficie del sustrato ocupada por los depósitos $S(t)$, puede expresarse de la siguiente manera:

$$S(t) = 1 - e^{-S_{\text{ex}}(t)}, \quad (4)$$

$S_{\text{ex}}(t)$: Superficie ocupada por la monocapa depositada considerando que no existen interferencias entre las islas individuales que conforman una monocapa (cm²).

En este caso la superficie extendida puede definirse como:

$$S_{\text{ex}}(t) = \frac{J \times bv^2 \times t^3}{3}, \quad (5)$$

en donde:

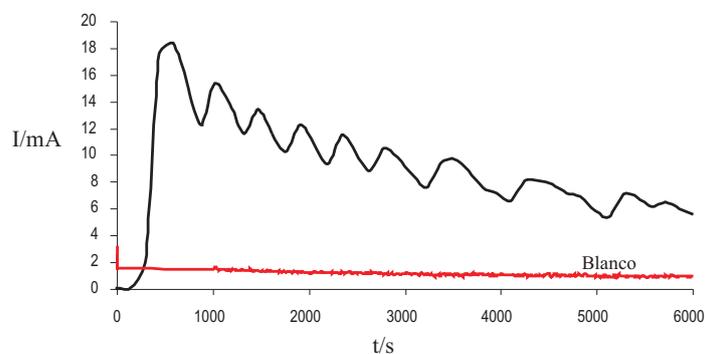


Figura 1. Cronoamperometría del electrodo de platino en una solución 0,2mmol/L KCl + 0,1 mmol/L HCl saturada con IrCl₃ a -250 mV por 1h y 40 min (6000 s).

- b: Factor geométrico dependiente de la forma del agregado bidimensional.
 v: Velocidad de propagación de la monocapa sobre la superficie (cm/s).

Por combinación de las expresiones anteriores se obtiene una ecuación teórica para la corriente puesta en juego cuando se deposita una monocapa de iridio sobre platino:

$$i(t) = q_{\text{mon}} \times bv^2 \times J \times t^2 \times e^{\left(\frac{-J \times bv^2}{3} \times t^3\right)}, \quad (6)$$

donde:

- J: Velocidad de nucleación y crecimiento lineal de la monocapa, depende de la afinidad entre el material depositado y el sustrato (L/s).

A partir de los datos experimentales y usando un programa conocido como Matlab 6.5® se obtiene la solución de la ecuación (6), siendo esta:

$$q_{\text{mon}} = 2586 \text{ (mC/cm}^2\text{)}$$

$$J \times b \times v^2 = 9,2 \times 10^{-9} \text{ (1/s}^3\text{)},$$

con una suma de errores al cuadrado de 0,966.

Un modelo teórico adicional [10], relaciona el valor de la carga transportada para depositar la monocapa con el espesor del depósito:

$$q_{\text{mon}} = \frac{h \times \rho \times n \times F}{M}, \quad (7)$$

donde:

- h : es la altura del disco (cm)
 ρ y M: son la densidad y el peso molecular del material depositado (g/cm³) y (gmol/g)
 n : número de electrones intercambiados.
 F : constante de Faraday.

A partir de q_{mon} y las propiedades del iridio metálico, se determina el espesor de la monocapa resultando éste igual a 0,76 μ. Todos los datos teóricos obtenidos están en el orden de los valores aceptados para los modelos correspondientes [9, 10].

En la Figura 3 se muestra la representación gráfica de los datos experimentales y los teóricos, evidenciándose la concordancia entre los datos experimentales y los teóricos.

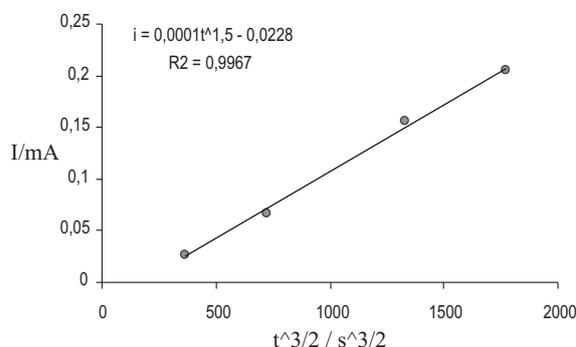


Figura 2. Etapa inicial del transitorio de corriente expresado como i vs. $t^{3/2}$ electrodo de platino en una solución 0,2mmol/L KCl + 0,1 mmol/L HCl saturada con IrCl₃ a -250 mV por 1h y 40 min (6000 s).

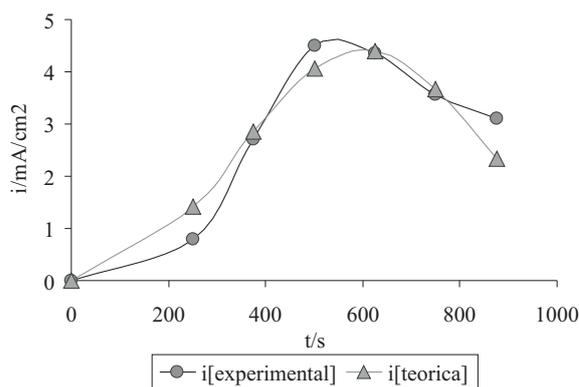


Figura 3. Transitorios experimental y teórico para el crecimiento de una monocapa de iridio metálico sobre platino.

En la Figura 4 se aprecia el efecto del tiempo sobre la fracción de cobertura ($F_c = \frac{\mu\text{m}^2_{\text{deposito}}}{\mu\text{m}^2_{\text{superficie}}}$) de iridio metálico sobre platino, de esta representación gráfica se puede determinar que la velocidad de deposición disminuye con el tiempo puesto que durante los primeros 2000s la velocidad media de aumento en la fracción de cobertura de los depósitos es de $5,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ en comparación con los $2,2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ correspondientes a los últimos 25000 s. La razón aparente es el agotamiento del iridio disuelto y la disminución de la temperatura en la solución electrolítica, de manera que los mejores rendimientos se obtienen cuando los tiempos de deposición no exceden a los 5000s. Las características intrínsecas

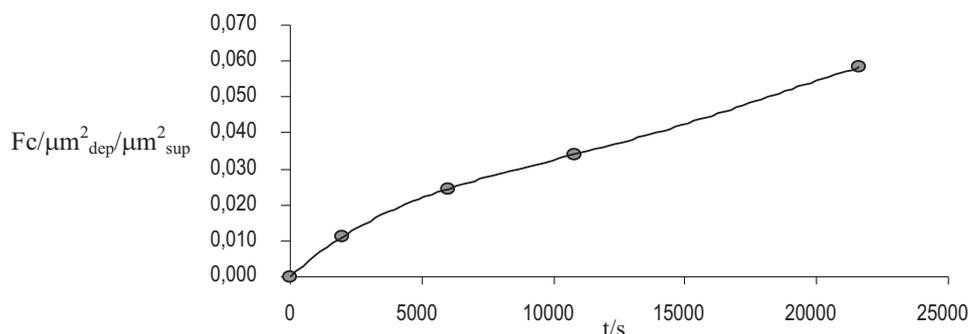


Figura 4. Efecto del tiempo de deposición potencioestática sobre la fracción de cobertura (Fc) de iridio metálico sobre platino.

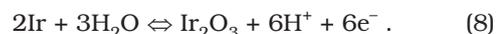
del sistema, motivan a que una determinación electroquímica de cantidad de materia depositada o de fracción del electrodo afectada sea difícil, debido a que el platino en un electrolito exento de iones iridio posee su propia respuesta de corriente. Las señales de corriente típicas en este caso provienen de la electrolisis del agua y la oxidación-reducción de los cloruros, además es ampliamente conocido que la intensidad de las mismas se ve seriamente afectada por variaciones superficiales en el sustrato, de manera que la contribución de corriente obtenida en principio cuando los iones iridio no están presentes, no son necesariamente coincidentes con el aporte real del medio cuando la electrodeposición está ocurriendo.

Electrooxidación de Ir a IrO₂ – Ir₂O₃ hidratados

El posterior tratamiento cíclico del electrodo va transformando el iridio depositado en óxido de iridio. Se obtienen también depósitos adicionales a partir del iridio presente en la solución. Los cambios superficiales se muestran en la secuencia de la Figura 5. Es importante destacar que el material depositado que no es apreciado con el microscopio y el de menor tamaño rápidamente se transforma en óxido de iridio de apariencia translúcida y a medida que aumenta el número de ciclos la fracción de cobertura aumenta y la cantidad de óxidos verdes se incrementa, este fenómeno se aprecia claramente en la Figura 5. El analizador de imágenes empleado contabiliza los depósitos oscuros y traslúcidos, aportando información de los cambios superficiales que tienen lugar en el electrodo en el orden de μm.

Con la finalidad de realizar un análisis más exhaustivo, la escala de corriente de la Figura 6 (oxidación del iridio depositado) fue manipulada y de allí se obtuvo la Figura 7. Las transformaciones electrónicas que ocurren durante la segunda etapa del proceso, cuando el electrodo con iridio metálico depositado es sometido a una serie de ciclos entre 1425 mV y –250 mV (representado por el ciclo N° 5 en la Figura 7) en la misma solución de la primera etapa, pueden ser descritas de la siguiente manera:

1. Reducción del iridio en solución a iridio metálico según la ecuación (1). A potenciales menores a –100 mV (vs Ag/AgCl) esta reacción compite con la adsorción y evolución del hidrógeno, siendo esta última la predominante, una señal distintiva para este intercambio electrónico no es apreciada (región R1).
2. Oxidación del iridio metálico a trióxido de iridio (Ir₂O₃), ecuación (8).



A potenciales entre –100 y 100 mV (vs Ag/AgCl), de igual manera, los cambios en las zonas correspondientes al hidrógeno se solapan con las señales originadas por las transformaciones del iridio, aunque en este caso se aprecia un aumento en la señal de corriente, respecto a la zona de la doble capa (región O1).

3. A potenciales cercanos a 600 mV (vs Ag/AgCl), tiene lugar la oxidación del trióxido de iridio a dióxido de iridio (IrO₂), región O2, ecuación (9).

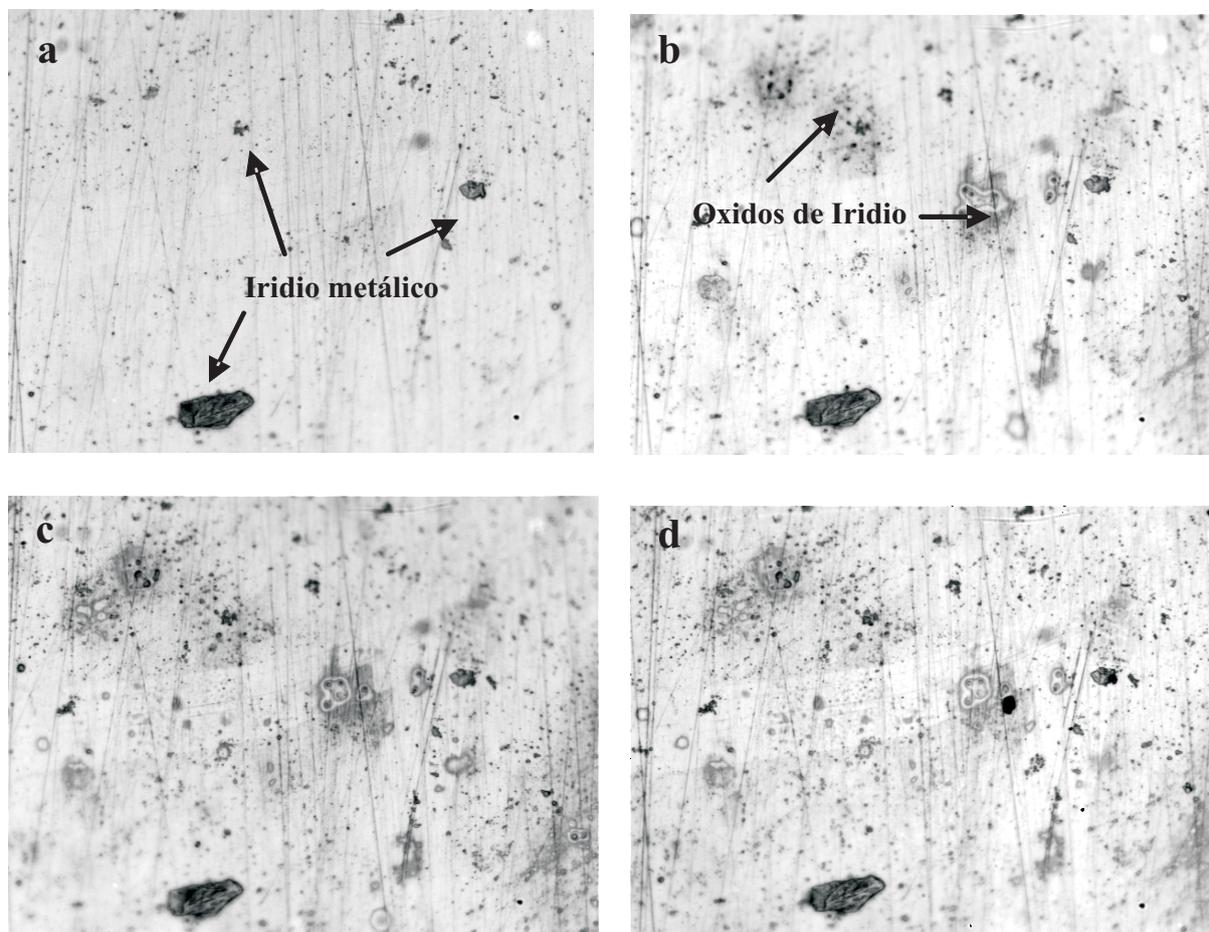
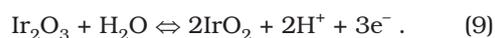


Figura 5. Seguimiento microscópico de la transformación superficial del electrodo de platino. a. Iridio metálico depositado (observados gris oscuro y negro). b. c. y d. Óxidos de iridio después de 12, 24, y 72 ciclos a 40 mV/s respectivamente (observados verdes y transparentes). Imágenes a 200X.



4. Las transformaciones del oxígeno acompañadas de las de los cloruros se presentan a partir de 1000 mV, región O3 y R3.
5. La reducción del IrO_2 a Ir_2O_3 sucede cerca de los 300 mV (R2).

Esta última reacción es la responsable del crecimiento de los depósitos. Se piensa que gran parte del iridio depositado inicialmente se transforma de manera irreversible en sus óxidos [6]. Tal aseveración se basa en que de prevalecer el iridio metálico, la reacción de la adsorción-desorción del hidrógeno no se vería mayormente opacada [3]. Por otro lado, la señal correspondiente al ciclo N° 50 en el voltamperograma parece de-

mostrar el poder electrocatalítico para la reacción del oxígeno [11-13], debido a que la señal correspondiente a la reducción del oxígeno se ve incrementada y por otro lado las corrientes de oxidación adjudicadas a la transformación de óxidos de iridio (III) a óxidos de iridio (IV) se ven notoriamente disminuidas, es más, como el material no ha sufrido reducción, se reduce a medida que el electrodo es polarizado positivamente (Figura 7) Experiencias anteriores demuestran que el comportamiento del iridio en medio ácido es similar al del platino [3]. En la Figura 8 se muestra la fracción promedio de cobertura del óxido en función del número de ciclos. Independientemente de la cantidad inicial de iridio depositada, el número óptimo de ciclos para el proceso es 45.

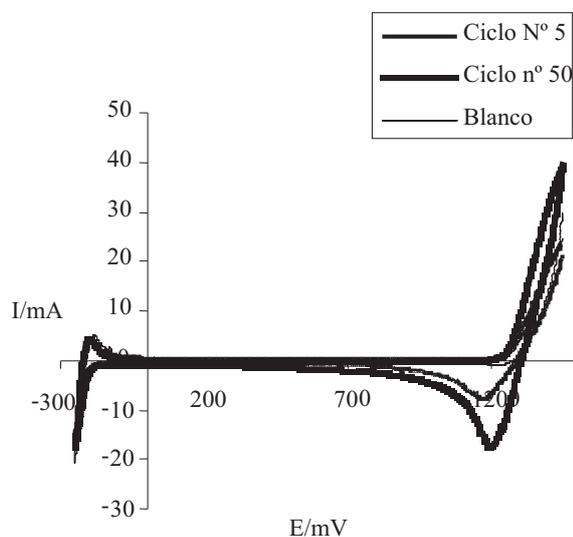


Figura 6. Voltametría cíclica del electrodo modificado de platino con iridio metálico en una solución 0,2mmol/L KCl + 0,1 mmol/L HCl saturada con IrCl₃. $v = 40$ mV/s.

Número de ciclos: 50.

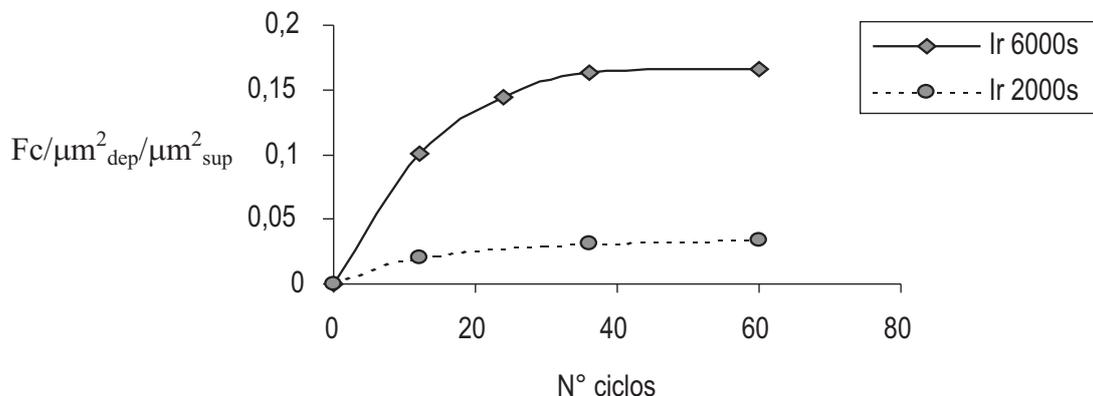


Figura 8. Fracción de cobertura de óxidos de iridio sobre una placa de platino como función del número de ciclos aplicados y de la cantidad inicial de iridio depositado.

Conclusiones

Una nueva forma de modificar la superficie de platino con pequeñas cantidades de óxido de iridio se consigue satisfactoriamente y de manera controlada usando un procedimiento de dos etapas: una primera en la cual el iridio metálico es depositado y una segunda consistente en la oxidación de los depósitos mediante polarizaciones cíclicas. Durante esta segunda etapa, se consiguen depósitos adicionales de óxidos de iridio a partir del iridio disuelto en el electrolito.

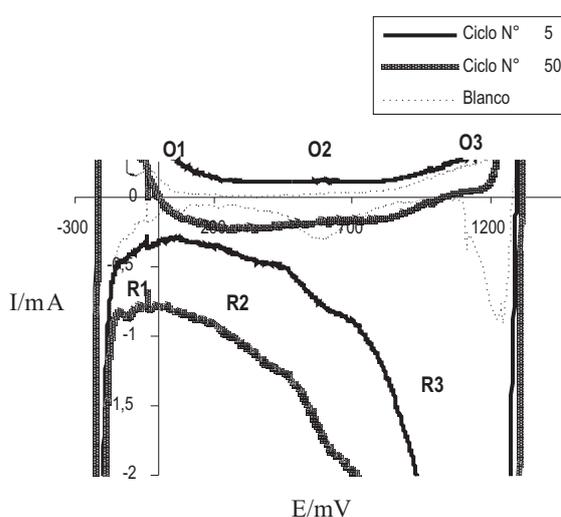


Figura 7. Cambio en la escala de corriente que permite apreciar las regiones de oxidación y reducción presentes durante el crecimiento de los óxidos de iridio. Fuente: Figura 6.

Experimentalmente se determinó que la deposición de iridio metálico realizada potenciostáticamente aumenta gradualmente con el tiempo de deposición, la velocidad de crecimiento del iridio sobre el electrodo comienza a disminuir a partir de los 5000 s.

De un ensayo cronoamperométrico se tiene que el crecimiento del iridio sobre la superficie de platino obedece a un mecanismo de nucleación progresiva y se caracteriza por la formación de capas sobre capas. Por otro lado, se consigue plantear un conjunto de ecuaciones teóricas que permiten modelar matemáticamente de manera

exitosa el crecimiento de la primera monocapa de iridio metálico.

La electroxidación del iridio depositado fue monitoreada considerando la variación de la fracción de cobertura en el orden de los μm (Fc) con el número de ciclos aplicados al electrodo, de esta experiencia se encontró que independientemente de la cantidad de iridio presente inicialmente, la máxima cobertura se alcanza cuando el número de ciclos aplicados es aproximadamente 45.

El resultado del electrocrecimiento sobre el platino consiste en una mezcla de óxidos de iridio (III) y (IV) en estado hidratado y durante el proceso de polarización cíclica se aprecia el poder electrocatalítico para la transformación del oxígeno liberado de la electrólisis del agua.

Con los datos experimentales obtenidos y para el rango de estudio, pueden prepararse electrodos de platino modificados con distintas cantidades de óxidos de iridio.

Agradecimiento

- Al CDCHT-ULA, por el apoyo para la investigación (proyecto I-723-01-08-C).
- Al Laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencias de la ULA.
- Al Departamento de Química Industrial y Aplicada de Escuela de Ingeniería Química de la ULA.
- Al Laboratorio de Metalografía de la Escuela de Ingeniería Mecánica de la ULA.

Referencias Bibliográficas

1. Mac Namara, E. L.: "The Electrodeposition of Iridium". J. Electrochem. Soc, Vol. 106, N° 1 (1962) 61-63.
2. Aliua L. y Podlovchenco B.I.: "Élektrokhimiya". Vol. 9 N° 8 (1973) 1215-1219.
3. Ćukman Dunja y Vuković Marijan.: "J. Electroanalytical Chem": 279 (1990) 283-290.
4. Pickup Peter G. y Birss V.I.: "J. Electroanalytical Chem." 220 (1987) 83-100.
5. Baur John E. y Spaine Thomas W.: "J. Electroanalytical Chem." 443 (1998) 208-216.
6. Burke L.D. y Whelan D.P.: "J. Electroanalytical Chem." 162 (1984) 121-161.
7. Silva T.M., Simões A.M.P., Ferreira M.G.S., Walls M. y Da Cunha Belo M. "J. Electroanalytical Chem." 441(1998) 5-12.
8. Cox James A., Gadd Steven E. y Das Basudev K.: "J. Electroanalytical Chem." 256 (1988) 199-205.
9. Budevsky E., Staikov G. y W. J. Lornz. "Electrochemical Phase Foramtion and Growth". VCH, Federal Republic of Germany, 1996. p.p. 227-233.
10. McDonald D.: "Transient Techniques in Electrochemistry" Plenum press, 1977. p.p. 277-280.
11. Chang Chia-Chin y When Ten-Chin: "J. Electrochem. Soc." Vol. 143, N° 5 (1996) 1485-1491.
12. Li Y. J., Chang C. C. y Wen T. C.: "J. Appl. Electrochem." (1997) 227-234.
13. Ioroi Tsutomu, Kitazawa Naohisa, Yamamoto Yoshifumi y Takenaka Hiroyasu.: "J. Electrochem. Soc." Vol.147, N° 6, (2000) 2018-2022.

Recibido el 30 de enero de 2006

En forma revisada el 14 de Enero de 2008