

## ESTUDIO DE ELECTRODOS SOBRE ARREGLO DE CELDA PARA EL DEPÓSITO DE IRIDIO

S.S. Serrano López<sup>a</sup>, V. E. Reyes Cruz<sup>a</sup>, J. A. Cobos Murcia<sup>b</sup>, M. A. Veloz Rodríguez<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184 Pachuca, Hidalgo, México

reyescruz16@yahoo.com;ssaelserrano@gmail.com

<sup>b</sup>Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Departamento de Cátedras. Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Delegación Benito Juárez, México D. F. C.P. 03840 México

### RESUMEN

El iridio lixiviado proveniente de los materiales postconsumidos utilizados en la industria cerámica presenta alto valor económico y tecnológico. Es necesario para su fácil disponibilidad recuperarlo en forma metálica. La electrodeposición es un método que se ha mostrado como una alternativa viable para obtener de manera selectiva iridio sobre superficies utilizadas como cátodos. El presente trabajo muestra un estudio preliminar para el depósito de iridio en medio ácido sobre distintos sustratos, con la finalidad de establecer las condiciones energéticas óptimas para su fácil disposición. La estrategia consiste en utilizar un electrolito estándar de iridio y armar una celda electroquímica, utilizando como electrodo de trabajo acero inoxidable (A316) y (A304), Titanio (Ti) y carbón vítreo (CV). Como contraelectrodos grafito (Gr) y titanio con óxido de rutenio (Ti-RuO<sub>2</sub>). Los resultados voltamperométricos para el electrólito sin iridio cuando se utilizan los tres electrodos de trabajo con los dos contraelectrodos presentan un comportamiento similar. Sin embargo, al incorporar iridio en el electrólito, los arreglos de celda con el contraelectrodo de (Ti-RuO<sub>2</sub>) no muestran una tendencia proporcional al tiempo de electrodeposición en la respuesta voltamperométrica cuando se fija el potencial catódico de inversión en el electrodo de trabajo. Por otra parte, los arreglos de celda con A316 y ambos contraelectrodos presentan un proceso de disolución correspondiente al acero en las respuestas voltamperométricas. Estos resultados indican que los electrodos de Ti, A304 y CV son sustratos viables en la recuperación de iridio en forma metálica.

**Palabras Clave:** Recuperación de iridio, electrodeósitos, voltamperometría de inversión catódica.

### ABSTRACT

Iridium leachate from postconsumed materials used in the ceramics industry has a high economic and technological value. To have Iridium easily available it is necessary recover it in its metallic form. Electrodeposition is a method that has been shown as a viable alternative to obtain iridium in a selective way on surfaces used as cathodes. This work shows a preliminary study to the iridium deposit in acidic medium on different substrates in order to establish the optimum energetic conditions to its easy recovery. The strategy consists in the use of a standard iridium electrolyte in

electrochemical cell with A316 and A304 stainless steel, titanium (Ti) and vitreous carbon (CV) as working electrodes. As counter electrodes Graphite (Gr) and Titanium with ruthenium oxide (Ti-RuO<sub>2</sub>) were used. Voltammetric results using the three substrates with the two counter electrodes showed similar behavior. However, when iridium is added to the electrolyte, cell arrangement with Ti-RuO<sub>2</sub> does not show voltammetric responses proportional to the electrodeposition time and when inversion cathodic potential is fixed on the working electrode. On the other hand, arrangements with A316 and the two counter electrodes used, show a dissolution process corresponding to the steel in the voltammograms obtained. These results indicate that Ti, A304 and CV electrodes are substrates viable for iridium recovery in its metallic form.

**Keywords:** Iridium recovery, electrodeposits, cathodic inversion voltammetry.

## 1. INTRODUCCIÓN

La electrodeposición de metales de interés económico y tecnológico es una técnica que permite controlar de manera selectiva el comportamiento de los iones. Sin embargo, algunos aspectos de diseño a tener en cuenta relacionados con la celda son los electrodos, los materiales de éste, la geometría y la disposición de los electrodos [1,2]. Éstos son fundamentales para que la electrodeposición tenga resultados óptimos; ejemplo de ello, es el electrodo utilizado como cátodo el cual debe presentar una tendencia grande a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras (debidas a las reacciones químicas en su superficie) y debe tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno [3]. Por otra parte, el contraelectrodo o electrodo utilizado como ánodo debe poseer las siguientes propiedades:

- A) Baja degradación
- B) Densidad de corriente erogada elevada
- C) Grandes dimensiones
- D) Baja resistividad
- E) Buena resistencia mecánica
- F) Elevado potencial de ruptura.

En este trabajo se evalúan los cátodos de acero inoxidable A316, y A304, Titanio (Ti) y Carbón Vítreo (CV) y los ánodos de Grafito (Gr) y de Titanio-óxido de rutenio (Ti-RuO<sub>2</sub>) para el electrodeposición de iridio en medio ácido.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se configuró la celda electrolítica de tres electrodos utilizando Acero inoxidable (316) y (304) Titanio (Ti), Carbón Vítreo (CV), como electrodos de trabajo y Titanio-óxido de rutenio (Ti-RuO<sub>2</sub>), y Grafito (Gr) como contraelectrodos y un Electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS) para realizar estudios voltamperométrico cíclicos simples y manteniendo el potencial catódico.

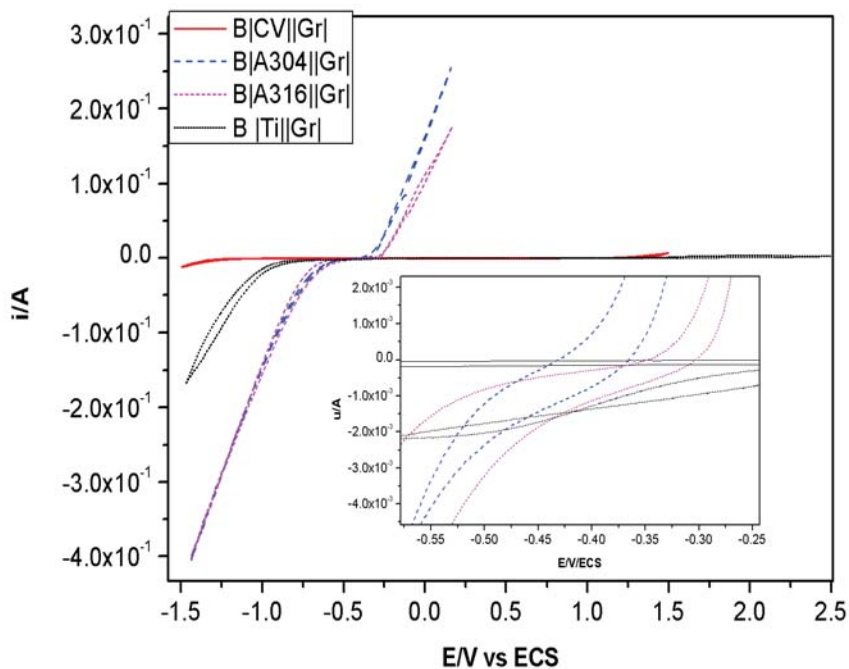
Los estudios voltamperométricos cíclicos en dirección catódica se realizaron en un rango de potencial de -1.0 a 1.5 V vs SCE a una velocidad de barrido de 25 mV •seg<sup>-1</sup>, para todas las configuraciones de celda del medio electrolítico sin iridio. Las voltamperometrías cíclicas

manteniendo el potencial catódico en una solución con iridio se realizaron manteniendo el potencial a  $-0.6$  v vs ECS durante 0, 300, 600 y 900 segundos de electrólisis.

Se preparó una solución de ácido clorhídrico a concentración de 3.1 M, con la finalidad de servir como electrolito soporte de iridio. Se prepararon soluciones de 100 ppm a partir del estándar de iridio sobre el electrolito soporte de iridio con agua desionizada de alta pureza con  $14.8 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  de resistividad, ácido clorhídrico grado analítico con 37% de pureza y un estándar de iridio de 1000 ppm en una matriz de HCl. La celda se instaló en el equipo potenciostato/galvanostato Modelo 263A de la marca Princeton Applied Research, con una interfaz de usuario PowerSuite 2.56.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los voltamperogramas de los electrodos de trabajo (CV), (A304), (A316) y (Ti) con grafito (Gr) como contraelectrodo en ácido clorhídrico 3.1 M.

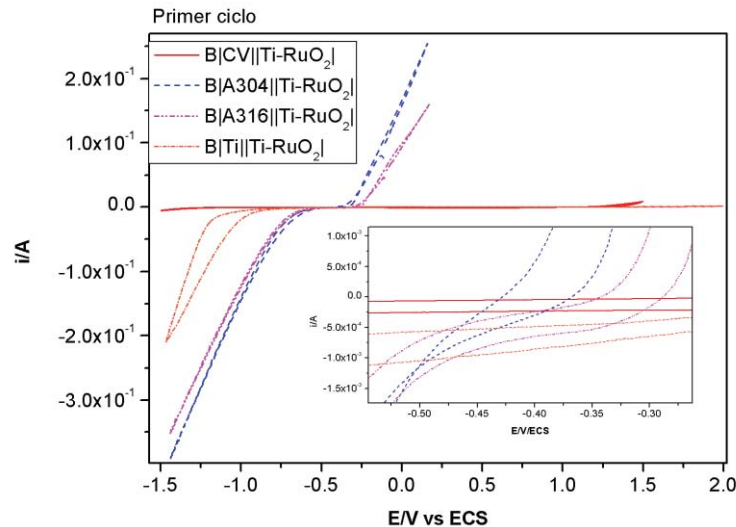


**Figura 1.** Voltamperograma en arreglo de celda |ET-||Gr| en ácido clorhídrico 3.1 M a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mVs}^{-1}$

En la figura 1 se puede observar que el electrodo de trabajo de Carbón Vítreo (CV) utilizando grafito como contraelectrodo no presenta evolución de hidrógeno y oxígeno en el potencial de estudio. El electrodo de titanio (Ti) presenta el proceso de evolución de hidrógeno a partir de  $-0.7 \text{ V}$  vs ECS y no presenta evolución de oxígeno. Los electrodos de acero inoxidable (A304) y (A316) presentan evolución de hidrógeno a partir de  $-0.45 \text{ V}$  vs ECS y la evolución de oxígeno a partir de  $-0.3 \text{ V}$  vs ECS.

Los resultados indican que los electrodos de (CV) y (Ti) se presentan como candidatos para ser utilizados como sustratos en el electrodeposición de iridio ya que el (CV) no presenta evolución de hidrógeno y el electrodo de (Ti) tiene un valor de potencial para la evolución de hidrógeno más catódico ( $-0.7\text{ V vs ECS}$ ) respecto los electrodos de acero inoxidable (A304) y (A316) ( $-0.45\text{ V vs ECS}$ ).

La figura 2 muestra los voltamperogramas de los electrodos de trabajo de (CV), (A304), (A316) y (Ti) utilizando el contraelectrodo Titanio-óxido de rutenio ( $\text{Ti-RuO}_2$ ) en ácido clorhídrico  $3.1\text{ M}$ .



**Figura 2.** Voltamperograma en arreglo de celda  $|\text{ET}||\text{Ti-RuO}_2|$  en ácido clorhídrico  $3.1\text{ M}$  a una velocidad de barrido de  $25\text{ mVs}^{-1}$

En la figura 2 se puede observar que el electrodo de trabajo de carbón vítreo (CV) cuando se utiliza el contraelectrodo de ( $\text{Ti-RuO}_2$ ), no presenta procesos de evolución de hidrógeno y oxígeno en la ventana de potencial de estudio. El electrodo de (Ti) presenta el proceso de evolución de hidrógeno a partir de  $-0.8\text{ V vs ECS}$ , además de un aumento en la corriente capacitiva en comparación con el sistema  $|\text{Ti}||\text{Gr}|$  (Figura 1). Por otra parte el electrodo de (Ti) no presenta evolución de oxígeno. Los electrodos de acero inoxidable presentan la evolución de hidrógeno a  $-0.45\text{ V vs ECS}$  y evolución de oxígeno a partir de  $-0.3$  y  $-0.4\text{ V vs ECS}$  para (A304) y (A316) respectivamente.

Estos resultados indican y confirman que los electrodos de (CV) y (Ti) pueden ser utilizados como sustratos en el electrodeposición de iridio ya que el (CV) no presenta evolución de hidrógeno y el electrodo de (Ti) la presenta a un valor de potencial más catódico respecto a los electrodos de (A304) y (A316).

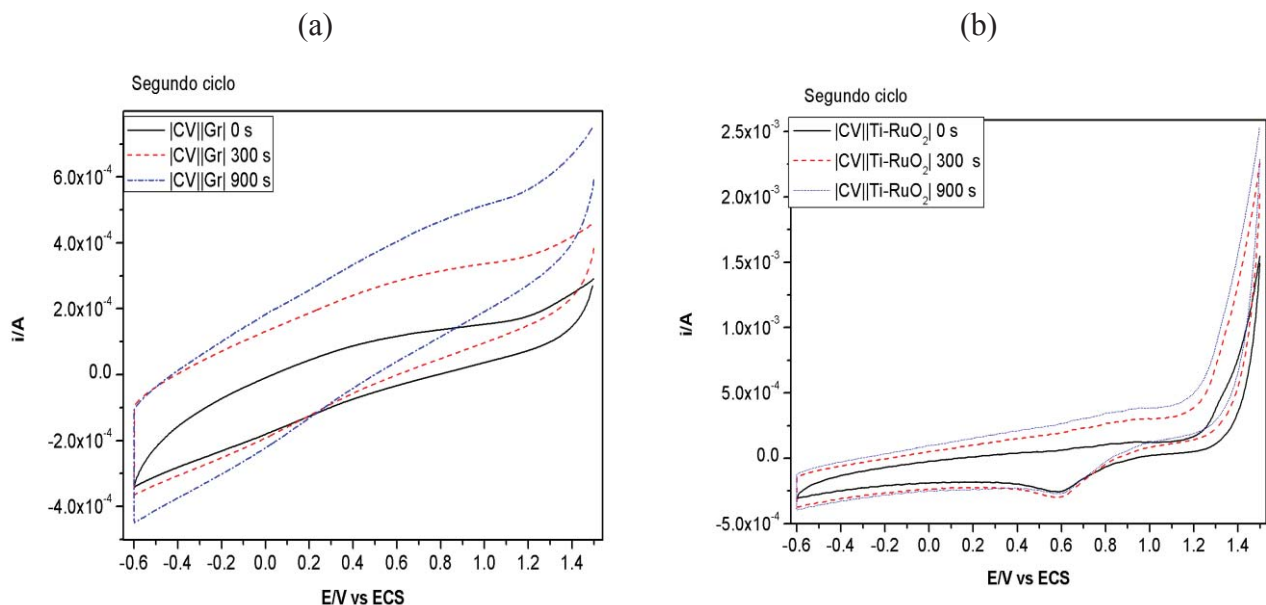
Por otra parte se observa que el electrodo de (Ti) cuando se utiliza como contraelectrodo (Gr) tiene una baja corriente capacitiva en los voltamperogramas de estudio (Figura 1). Mientras que el sistema  $|\text{Ti}||\text{Ti-RuO}_2|$  presenta una ventana de potencial catódico previo a la evolución de hidrógeno de  $-0.8\text{ V vs ECS}$  mayor a la del sistema  $|\text{Ti}||\text{Gr}|$  de  $-0.7\text{ V vs ECS}$  (Figura 1 y 2). Además los

electrodos (A304) y (A316) tienen una baja corriente capacitiva cuando se utiliza el contraelectrodo de (Ti-RuO<sub>2</sub>) (Figura 2).

Los arreglos de celda utilizando (CV), (A304) y (A316) como electrodos de trabajo y (Gr) y (Ti-RuO<sub>2</sub>) como contraelectrodos presentan la misma ventana de potencial previa a la evolución de hidrógeno y oxígeno (Figura 1 y 2).

Las voltamperometrías de la figura 3 se muestran como segundo ciclo después de mantener el potencial catódico (-0.6 V vs ECS) a tiempos de 0, 300, 600 y 900 segundos; el cual es el límite de potencial catódico previo a la evolución de hidrógeno.

La figura 3 muestra los sistemas a) |CV||Gr| y b) |CV||Ti-RuO<sub>2</sub>| en una solución de iridio de 100 ppm manteniendo el potencial catódico -0.6 V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 segundos.



**Figura 3.** Segundo ciclo de voltamperograma en arreglo de celda a) |CV-||Gr| y b) |CV-||Ti-RuO<sub>2</sub>| en ácido clorhídrico con iridio después de mantener el potencial a -0.6 V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a u /velocidad de barrido de 25 mVs-1

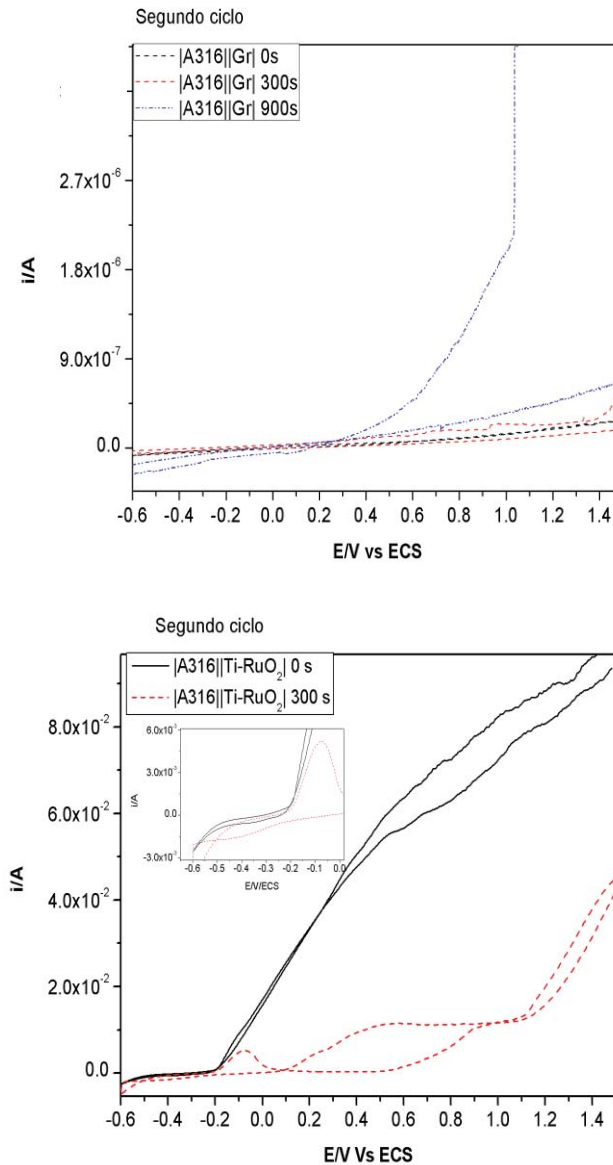
En la figura 3a del sistema |CV||Gr| se aprecia una tendencia de aumento en la corriente en el barrido anódico al incrementar el tiempo en que se fija el potencial catódico de -0.6 V vs ECS. En la figura 3b del sistema |CV||Ti-RuO<sub>2</sub>| se observa nuevamente un aumento en la corriente anódica después de mantener el potencial catódico constante en -0.6 V vs ECS. Este aumento en la corriente anódica en ambos arreglos es atribuido a la oxidación de iridio depositado en el barrido directo.

Por otra parte, se muestra un pico catódico en un potencial de 0.6 V vs ECS en el arreglo de celda |CV||Ti-RuO<sub>2</sub>|; atribuido al proceso de reducción de iridio.

Al comparar los arreglos de celda |CV||Gr| y |CV||Ti-RuO<sub>2</sub>| se puede apreciar que al utilizar grafito como contraelectrodo se tiene un rango de potencial de 0.1 a -0.6 V vs ECS (figura 1) en el proceso

de depósito de iridio sobre carbón vítreo lo que permite reducir el iridio a valores menos energéticos en comparación al arreglo |CV||Ti-RuO<sub>2</sub>| (figura 2).

La figura 4 muestra el segundo ciclo de los voltamperogramas del sistema a) |A316||Gr| y b) |A316||Ti-RuO<sub>2</sub>| en una solución de iridio de 100 ppm manteniendo el potencial catódico -0.6 V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 segundos.



**Figura 4.** Segundo ciclo de voltamperograma en arreglo de celda a) |A316||Gr| y b) |A316||Ti-RuO<sub>2</sub>| en ácido clorhídrico con iridio después de mantener el potencial a -0.6 V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mVs}^{-1}$

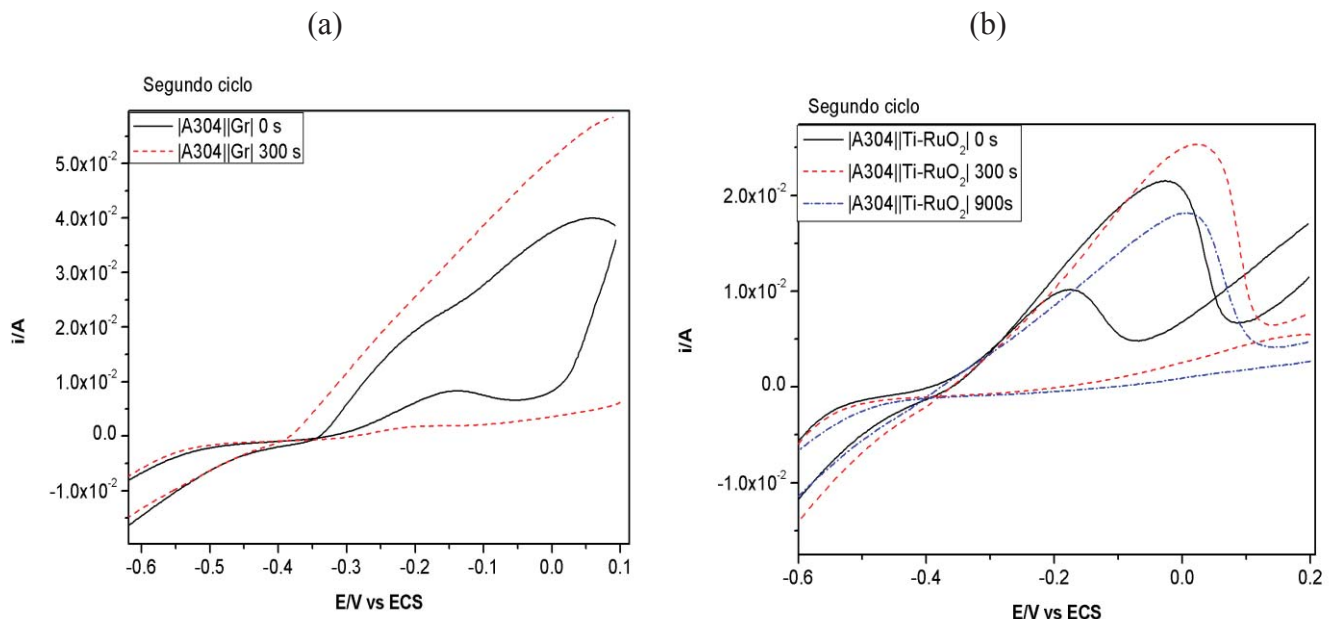


En la figura 4a se observa en el arreglo de celda  $|A316||Gr|$  un aumento en la corriente en el barrido anódico a partir de 0.2 V vs ECS al mantener el potencial catódico hasta 900 segundos, sin embargo se observa la disolución del electrodo en el barrido anódico después de mantener el potencial catódico a -0.6V vs ECS durante 900 segundos. Además se puede observar que el proceso de reducción del medio y el iridio inician a -0.2 V vs ECS. La figura 4b del arreglo de celda  $|A316||Ti-RuO_2|$  muestra que al mantener el potencial de -0.6V vs ECS hasta 300 segundos en el proceso de disolución del electrodo inicia a potencial de -0.2V vs ECS y el proceso de reducción a -0.5V vs ECS atribuido a la reducción de iridio acoplada a la evolución de hidrógeno.

Por otra parte, al mantener el potencial catódico a -0.6V vs ECS durante 900 segundos el electrodo de (A316) se disolvía en el medio ácido usado como electrolito.

Al comparar los arreglos de celda para el electrodo de trabajo (A316) se puede observar que el sistema  $|A316||Gr|$  presenta el potencial más anódico para la disolución del electrodo en comparación con el arreglo de celda  $|A316||Ti-RuO_2|$ . Sin embargo; ambos arreglos de celda presentan la disolución del electrodo ocasionada por el medio.

La figura 5 muestra el segundo ciclo de los voltamperogramas del sistema a)  $|A304||Gr|$  y b)  $|A304||Ti-RuO_2|$  en una solución de iridio de 100 ppm manteniendo el potencial catódico -0.6 V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 segundos.



**Figura 5.** Segundo ciclo de voltamperogramas en arreglo de celda a)  $|A304||Gr|$  y b)  $|A304||Ti-RuO_2|$  en ácido clorhídrico con iridio después de mantener el potencial a -0.6 V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s. a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mVs}^{-1}$

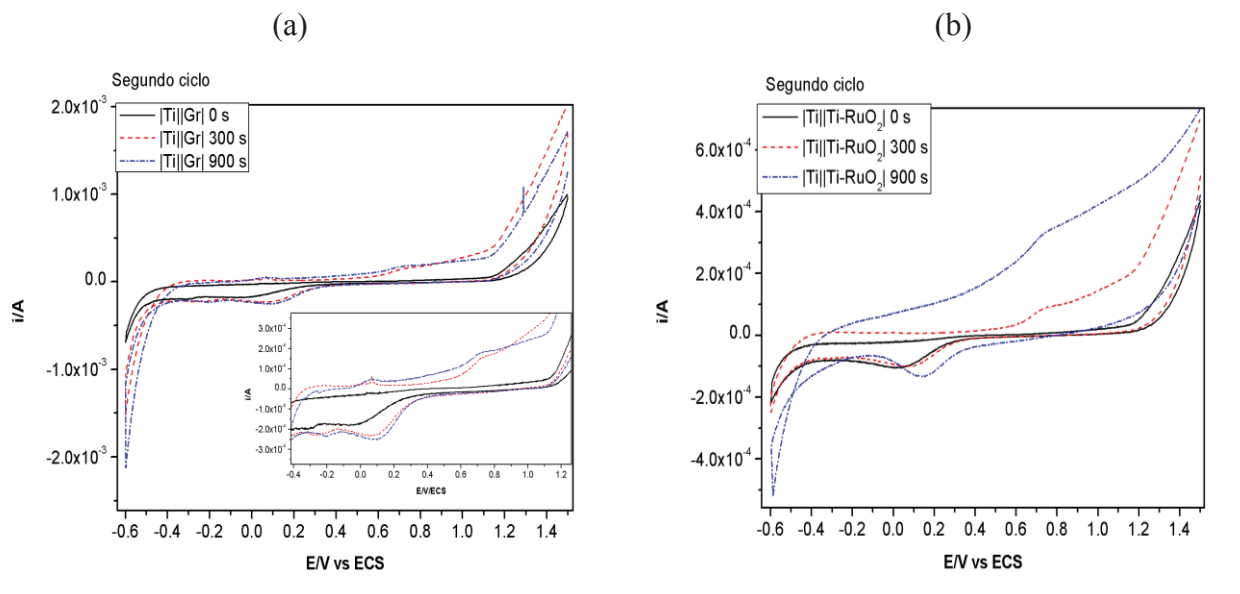
En la figura 5a se observa que existe un incremento en la corriente anódica a partir del potencial de -0.4 V vs ECS del sistema  $|A304||Gr|$  al prolongar el tiempo del potencial catódico constante el cual es atribuido a la oxidación de iridio y la disolución del electrodo de (A304). El proceso de reducción del arreglo de celda  $|A304||Gr|$  inicia a -0.4V vs ECS atribuido a la reducción de iridio.

El voltamperograma del sistema  $|A304||Gr|$  manteniendo constante el potencial a 900 segundos no se muestra debido a que el electrodo se disolvió sobre el medio electrolítico.

En la figura 5b se observan que el sistema  $|A304||Ti-RuO_2|$  el cual muestra un procesos de oxidación en el rango de  $-0.3$  a  $0.1$  V vs ECS, atribuido a la disolución del electrodo.

Por otro lado, el proceso de reducción del sistema  $|A304||Ti-RuO_2|$  inicia a partir de  $-0.4$  V vs ECS, mismo potencial que el sistema  $|A304||Gr|$  ambos atribuido al depósito de iridio y la evolución de hidrógeno. Al comparar el comportamiento de los arreglos de celda se puede observar que ambos sistemas disuelven el electrodo de (A304) sin embargo; el orden de la corriente es mayor ( $1 \times 10^{-2}$  A) en comparación con el electrodo (A316) al usar (Gr) y (Ti-Ru) como contraelectrodos ( $1 \times 10^{-6}$  A) esto permite que el iridio pueda depositarse y disolverse más rápido sobre el electrodo (A304).

La figura 6 a) muestra el segundo ciclo de los voltamperogramas del sistema  $|Ti||Gr|$  y b)  $|Ti||Ti-RuO_2|$  en una solución de iridio a 100 ppm catódico  $-0.6$  V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 segundos.



**Figura 6.** Voltamperograma de los electrodos de trabajo en arreglo de celda a)  $|Ti||Gr|$  y b)  $|Ti||RuO_2|$  en ácido clorhídrico con iridio manteniendo el potencial a  $-0.6$  V vs ECS a tiempos de 0, 300 y 900 s a una velocidad de barrido de  $25$  mVs $^{-1}$

En la figura 6a del sistema  $|Ti||Gr|$  se aprecia una tendencia de aumento de la corriente en los barridos anódicos al aumentar el tiempo en que el potencial catódico se mantiene constante. Se aprecian dos picos de oxidación antes de la evolución de oxígeno, a valores de  $0.1$  y  $0.6$  V vs ECS característicos de la oxidación de iridio (III) y (IV). Además se observa un pico de reducción definido a potencial de  $0.1$  V vs ECS, atribuido a la reducción de iridio.

En la figura 6b del sistema  $|Ti||Ti-RuO_2|$  se aprecia una tendencia de aumento de la corriente en los barridos anódicos al aumentar el tiempo en que el potencial catódico se mantiene fijo, además se observa un hombro a  $0.6$  V vs ECS en el barrido anódico, el cual es atribuido al proceso de



oxidación de iridio y se prolonga hasta la evolución de oxígeno. También se aprecia un proceso de reducción en el rango de 0.3 a 0.1 V vs ECS en el barrido catódico, atribuido a la reducción de iridio.

Al comparar ambos arreglos de celda se puede observar que el sistema |Ti||Gr| presenta un potencial más anódico (6.0 V vs ECS) para llevar a cabo la oxidación de iridio, en comparación con |Ti||Ti-RuO<sub>2</sub>| (-0.3 V vs ECS), esto permite que se pueda disponer del iridio sobre el sustrato de (Ti) a valores de potencial más anódicos y en consecuencia mayor depósito sobre el arreglo de celda |Ti||Gr|.

#### 4. CONCLUSIONES

Los electrodos de (CV) y (Ti), pueden ser utilizados como sustratos para el depósito de iridio, ya que la ventana de potencial previa a la evolución de hidrógeno es mayor en comparación con los electrodos de acero inoxidable (A316) y (A304) cuando no está presente el Ir mayor de -1.5 V vs ECS para el (CV) -0.7 V vs ECS para el (Ti) y de -0.4 V vs ECS de los electrodos de (A304) y (316). El electrodo de acero inoxidable (A316) en ambos arreglos de celda con (Ti-RuO<sub>2</sub>) y (Gr) como contraelectrodos es muy sensible al medio electrolítico y al barrido anódico, ya que se disuelve a partir de potencial de -0.2 V vs ECS y el proceso de evolución de hidrógeno inicia a -0.4 V vs ECS, por lo que no puede ser utilizado como sustrato en el depósito de iridio. El electrodo de acero inoxidable (A304) no es resistente al medio electrolítico en ambos arreglos de celda, sin embargo el orden de corriente permite el depósito masivo de iridio al mantener constante el potencial catódico (-0.6 V vs ECS) hasta 300 segundos. Por otro lado, su potencial previo a la disolución del mismo es de -0.4 V vs ECS, lo cual define la ventana de potencial para realizar el depósito de iridio preferentemente en el arreglo de celda |A304||Gr|. El arreglo de celda, utilizando (CV) y (Ti) como electrodos de trabajo y (Gr) como contraelectrodo se muestra como la mejor alternativa; ya que muestra una tendencia al aumento de corriente en el barrido anódico al mantener el potencial catódico a -0.6V vs ECS y es posible obtener la reducción de iridio en un rango de potencial menor al que se tiene en los arreglos de celda utilizando (Ti-RuO<sub>2</sub>) como contraelectrodo.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de CONACYT a través del programa de Cátedras para Jóvenes Investigadores.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. SENTHAMARAI R. and RAJENDRAN L. A. Comparison of diffusion-limited currents at microelectrodes of various geometries for EC' reactions. *Electrochimica Acta* (2008) no. 53. P. 3566–3578
2. CAÑIZARES P, MARTÍNEZ F, SÁEZ C, RODRIGO M.A, La electrocoagulación, una alternativa al proceso convencional de coagulación de aguas residuales, *AFINIDAD LXVI*, (2009) no. 539. P. 27-37.
3. ÁVILA J. y GENESCÁ J., *Más Allá de la Herrumbre II La lucha contra la corrosión*. Fondo de Cultura Económica 3ra. Ed. 2003, P. 72-77.