

Estudio electroquímico de electrodos de óxido de titanio en solución ácida

Verónica L. Díaz De Rosa⁽¹⁾, Ana S. Fuentes⁽²⁾, Lucía B. Avalle⁽³⁾, Eliseo N. Díaz⁽⁴⁾, Francisco A. Filippin⁽⁴⁾

(1) Departamento de Física-Instituto de Ciencias Exactas y Naturales- Universidad Nacional de Catamarca.
veritoliz03@gmail.com

(2) Departamento de Química-Instituto de Ciencias Exactas y Naturales- Universidad Nacional de Catamarca.
anasilfuentes@gmail.com

(3) FaMaF- Universidad Nacional de Córdoba.
luciaavalle@yahoo.com

(4) Departamento de Física-Instituto de Ciencias Exactas y Naturales- Universidad Nacional de Catamarca.
endiaz60@gmail.com

(5) Departamento de Física-Instituto de Ciencias Exactas y Naturales- Universidad Nacional de Catamarca.
filippin18@hotmail.com

Fecha de recepción del trabajo: 28/11/2018

Fecha de aceptación del trabajo: 03/01/2019

RESUMEN: El titanio (Ti) es un metal válvula capaz de resistir la corrosión, debido a la presencia de una película de óxido pasiva sobre su superficie formada espontáneamente. Dicha película está compuesta principalmente de dióxido de titanio (TiO₂) que formada potenciales dinámicamente tiene las características de un semiconductor y es un compuesto útil en electrocatalisis, considerando que se usa como un soporte electrocatalizador en las celdas de combustibles. En este trabajo se realizó la caracterización electroquímica de los electrodos vidrio/Ti/TiO₂ y lámina Ti/TiO₂ en una solución de 0,01M HClO₄ a 25°C en presencia y ausencia de oxígeno. Además, se realizó un estudio electroquímico de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en ambos electrodos a diferentes velocidades de barrido y en presencia de oxígeno. Los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica revelan que la actividad electrocatalítica del electrodo vidrio/Ti/TiO₂ para la RRO fue mayor en comparación con el electrodo lámina/Ti/TiO₂.

PALABRAS CLAVES: titanio, anódico, reacción de reducción de oxígeno

ELECTROCHEMICAL STUDY OF TITANIUM OXIDE ELECTRODES IN ACID SOLUTION

ABSTRACT: The spontaneously formed titanium oxide, results in a thin passive film that confers corrosion protection to the underlying metal. When the oxide film is potentiodynamically formed, the main properties observed correspond to a semiconductor behaviour. These electrochemically formed oxides are being intensively studied for their application in electrocatalysis. Currently, they are being used as support material in fuel cells. In this work, two different electrodes have been electrochemically characterized: a thin film of titanium deposited on glass and a titanium sheet. The electrolyte used was 0.01 M HClO₄ at 25 C in presence and in absence of saturated oxygen in the electrochemical cell. Additionally, an electrochemical study of the oxygen reduction reaction (RRO) was performed on both electrodes at different scan rates. Results by cyclic voltammetry revealed that the electrocatalytic activity of the Ti/TiO₂glass electrode for the RRO was higher compared to the Ti/TiO₂ foil electrode.

KEYWORDS: titanium, anodic, oxygen reduction reaction

1 INTRODUCCION

Los aspirantes más promisorios a reemplazar parcialmente la tecnología basada en la quema de combustibles fósiles son las llamadas fuentes electroquímicas de energía, como las celdas de combustible y las baterías.

De acuerdo a investigaciones realizadas, una de las tecnologías más prometedoras, son las celdas de combustible de intercambio protónico PEMFC (por sus siglas en inglés, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) (Rodríguez, 2010).

Hay dos tipos de reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de los electrodos de las

PEMFCs, la oxidación de hidrógeno en el ánodo y la reducción de oxígeno en el cátodo. El mejor electrocatalizador para las reacciones electroquímicas es el platino (Pt). La reacción de oxidación de hidrógeno tiene un sobrepotencial de oxidación bajo y una cinética alta, mientras que, la reacción de reducción de oxígeno (RRO) presenta una reacción electroquímica muy lenta y conduce a un sobrepotencial más alto en la condición del rendimiento de una PEMFC (Rodríguez, 2010).

El obstáculo, particularmente en medios ácidos a temperatura ambiente, es en realidad el desarrollo de materiales para la electrocatalisis de la RRO. Debido a esto, se utilizan electrocatalizadores nanoestructurados

para reducir el oxígeno a mayor velocidad. Sin embargo, la aplicación de estos electrocatalizadores bajo las condiciones de la RRO se enfrenta a desafíos relacionados con la actividad, estabilidad y abundancia de los materiales utilizados.

Debido a esto la tecnología de las celdas de combustibles se ha orientado en el desarrollo de nuevos materiales electrocatalizadores de soporte para el Pt como el Carbón y los óxidos metálicos (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , etc). El uso de estos electrocatalizadores como cátodos en las PEMFCs disminuye los costos que representa el uso del Pt (Galicia, 1989)

El titanio (Ti) es un metal de transición intrínsecamente activo, debido a que en su superficie se forman espontáneamente películas de óxido; este resiste a la corrosión, y por ello es llamado metal válvula. (Diamanti, 2018) El óxido formado espontáneamente, es amorfo a temperatura ambiente y tiene un espesor de 1 a 6 nm (Mantzila, 2006). La película de óxido pasiva está compuesta de dióxido de titanio (TiO_2) que puede ser formada por oxidación térmica o por anodización, estas presentan características de un semiconductor Durante la oxidación anódica diferentes tipos de óxidos de Ti (TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 y Ti_3O_5) se forman sobre la superficie del Ti, donde el TiO_2 es la película de óxido más estable y se encuentra con mayor frecuencia. Las propiedades del óxido dependen del método de preparación y de la técnica que se utilizara para formar películas de óxido en metales válvula (Neupane et. al., 2009).

Las técnicas que se utilizan con más frecuencia para los estudios de la RRO son la voltamperometría cíclica y el electrodo de disco rotatorio (RDE, del inglés *Rotating Disk Electrode*) (Song, 2008).

La voltamperometría cíclica es la técnica más usada en electroquímica y puede proporcionar rápidamente información cualitativa sobre los catalizadores y las reacciones electroquímicas. El potencial de inicio (E_{onset}) de la RRO y la corriente máxima demuestran la actividad catalítica de un catalizador (Song, 2008).

Los datos en literatura muestran que los estudios de electrodos de óxido de titanio en solución ácida y alcalina presentan actividad catalítica hacia la RRO y son dependientes del pretratamiento de la superficie sobre la cual se crece el óxido anódico (Jim-Hwan Kim et al, 2006; Takasu et al, 2010; Tammeveski et al. 1999; Clechet et al, 1979; Baez et al, 1992; Trasatti, 1999).

El dióxido de titanio se conoce como un pigmento blanco, propiedad que se ha utilizado en gran medida para aplicaciones industriales desde pinturas a materiales de construcción y cosméticos. Otro interés por el dióxido de titanio obtenido por anodización es debido al aumento en la biocompatibilidad del titanio en los implantes biomédicos o en el campo del diseño y la moda, donde se aprecia la joyería de titanio gracias a

su ligereza y los hermosos colores que se pueden crear en su superficie (Diamanti, 2018).

En este trabajo se realizó un estudio electroquímico de dos electrodos de óxido de titanio en una solución ácida diluida bajo las mismas condiciones experimentales. Asimismo, se encontró un parámetro experimental que caracteriza la actividad catalítica en estas condiciones de trabajo.

2 MATERIALES Y METODOLOGÍA

Las soluciones de trabajo fueron preparadas con reactivos MERCK, pro - análisis, usando agua ultra-pura (resistividad = 18 $\text{M}\Omega\text{cm}$) que fue obtenida de un sistema Elix de la compañía Milli-Q. Las soluciones son las siguientes:

- 0,01M HClO_4 (blancos y activación del sistema Ti/TiO_2)
- Solución sulfonítrica ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$)

En todos los casos, las soluciones se desoxigenaron mediante burbujeo continuo de nitrógeno gaseoso de alta pureza (99,999%, AGA) y, para el estudio electroquímico del oxígeno, las mismas se saturaron con oxígeno de pureza (99,98%, AGA).

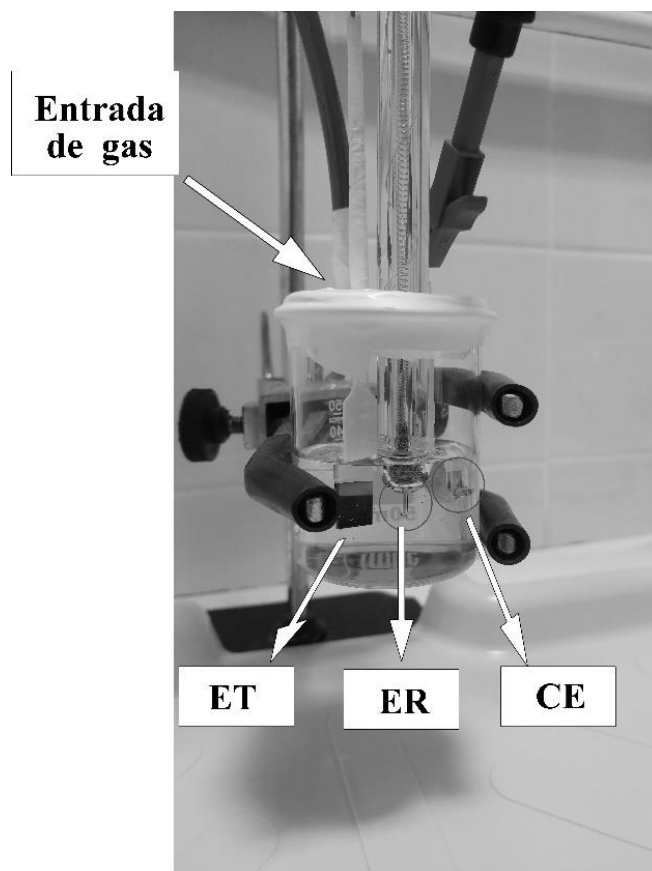


Figura 1: Celda electroquímica de tres electrodos. ET, electrodo de trabajo; ER, electrodo de referencia; CE, contra electrodo.

En el experimento, se utilizó una celda de vidrio de borosilicato del tipo convencional, con tres entradas para los electrodos correspondientes, electrodo de trabajo (ET), electrodo de referencia (ER), contra electrodo (CE) y una entrada adicional para el paso del gas a través de la solución. En la figura 1 se muestra la celda utilizada.

Antes de cada experimento la celda electroquímica fue introducida en solución sulfonítrica durante 24 horas. En esta etapa se eliminaron restos de materia orgánica que pudieran estar presentes. Posteriormente, la celda fue enjuagada repetidas veces con agua ultra-pura. En todos los casos, la celda electroquímica fue colocada en agua a punto de ebullición y lavada cuidadosamente con agua ultra pura previamente a cada medición.

En los experimentos, dependiendo del sistema de estudio, se utilizaron dos electrodos de trabajo, suministrados por la compañía Mateck, con el fin de realizar una comparación de los parámetros electroquímicos obtenidos de ambos: un rectángulo de vidrio recubierto con una película delgada de Ti de $2\mu\text{m}$ de espesor con una pureza de 99,8%, cuya dimensiones son $10 \times 30 \times 1$ mm (*electrodo 1*) y una lámina de Ti de $10 \times 11 \times 1$ mm de espesor con una pureza de 99,8% (*electrodo 2*). En la figura 2 se muestra una imagen de los electrodos antes mencionados.

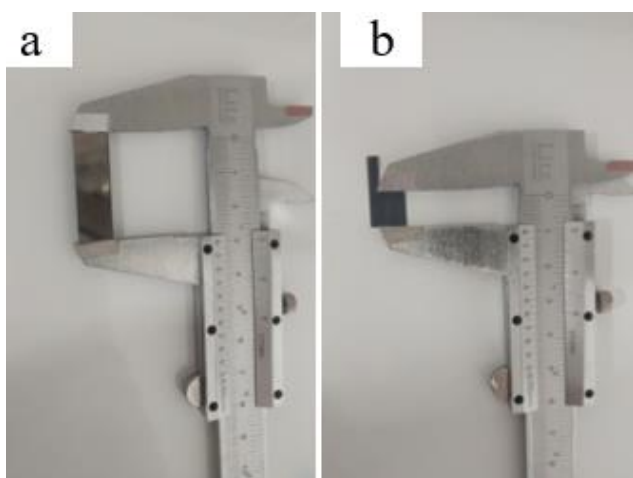


Figura 2: a) Electrodo de vidrio recubierto con una película delgada de Ti de $2\mu\text{m}$ de espesor. b) Lámina de Ti

Con el fin de conseguir una superficie limpia y reproducible, el *electrodo 1* de trabajo ha sido lavado con abundante agua mili-Q y acetona-etanol a temperatura ambiente. La superficie del *electrodo 2* fue pulida con papel de lija de diferentes grados (1200 y 2500) y completada con alúmina de $1\mu\text{m}$. Para continuar con la limpieza se lavó con alcohol en un vaso de precipitado de 50 ml repetidas veces. Posteriormente se realizó el mismo procedimiento utilizando acetona, y por último se colocó en el ultrasonido durante 5 minutos. Ambos electrodos de trabajo fueron recubiertos con un soporte de teflón

dejando expuesto solo el área de trabajo. (Filippin et al., 2014; Tammeveski et al. 1999)

El contra electrodo utilizado fue un espiral de Pt de 3 mm de diámetro y 2 mm de longitud. Se ha realizado un tratamiento a la llama para conseguir superficies limpias y reproducibles. (Clavilier et al., 1986)

En las mediciones electroquímicas el electrodo de referencia utilizado fue el Ag/AgCl saturado en KCl ($E_{\text{Ag/AgCl}} = +0,229$ V vs ENH).

Una de las técnicas empleadas en este trabajo es la voltamperometría cíclica (Bard, 2001; Douglas et al. 2001), principalmente se utiliza como herramienta para determinar los parámetros electroquímicos. Esta técnica se caracteriza por la aplicación de una perturbación de potencial (E) en forma de variación lineal con el tiempo, tal como se muestra en la figura 3. El potencial varía linealmente desde el límite de potencial inicial (E_i) hasta el límite de potencial final (E_f), cuando se ha alcanzado este valor, el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_i . Este ciclo de perturbación puede ser repetido tantas veces como lo requiera el experimento, y dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva.

El registro de la respuesta a la perturbación es un voltamograma cíclico (VC) de densidad de corriente versus potencial aplicado (J-E), donde J es la intensidad de la corriente por unidad de área, pudiéndose modificar tanto la velocidad de barrido como el límite final y/o inicial del mismo.

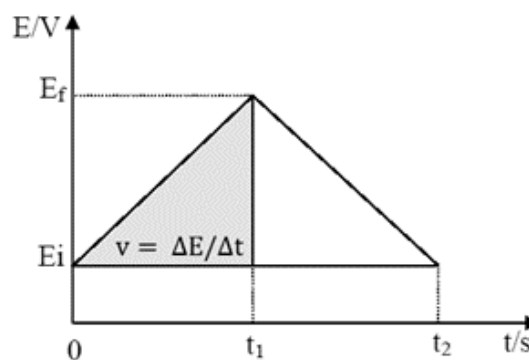


Figura 3: Señal de perturbación en una voltamperometría cíclica.

Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron con un Potenciostato – Galvanostato Metrohm- Autolab, modelo PGSTAT302/302N controlado por computadora y equipado con el módulo Staircase y SCAN-GEN (User Manual, 2001). Todos los experimentos se ejecutaron a temperatura ambiente y las curvas de los VC fueron registradas a diferentes velocidades de barrido (50 mV/s y 10 mV/s), utilizando estos valores para poder estudiar las reacciones del sistema. La figura 4 muestra la celda electroquímica conectada al potenciostato.

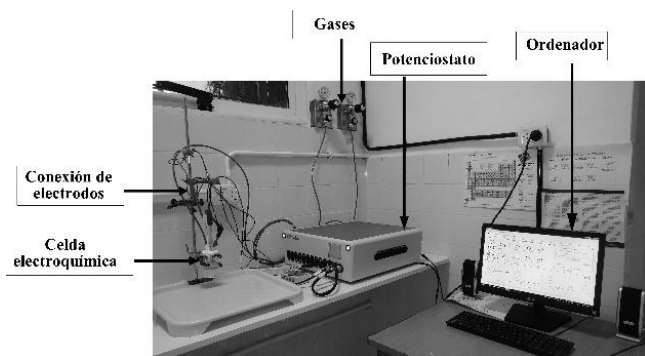


Figura 4: Montaje del sistema e instrumental.

Los potenciales dados en este trabajo son referidos al electrodo normal de hidrogeno (ENH).

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización electroquímica de los sustratos vidrio/Ti/TiO₂ y lámina Ti/TiO₂ en presencia de nitrógeno.

Los sustratos vidrio/Ti/TiO₂ y lámina Ti/TiO₂ fueron crecidos anódicamente en 0,01M HClO₄, bajo condiciones potenciodinámicas y a temperatura ambiente. Los VC se realizaron entre los potenciales -0,65 V y 1,85 V vs ENH, empleando una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s. La figura 5 muestra el VC obtenido con el electrodo vidrio/Ti/TiO₂.

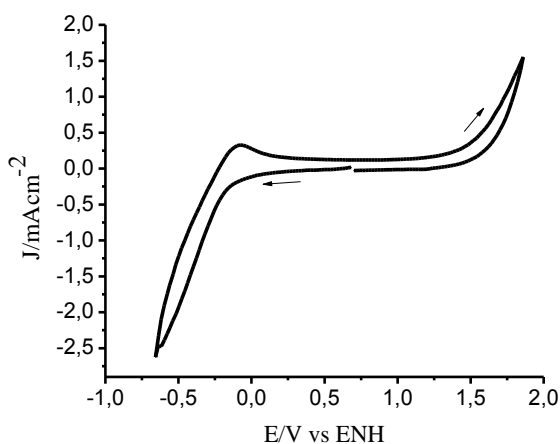


Figura 5: VC del electrodo vidrio/Ti/TiO₂ bajo atmósfera de N₂ en 0,01M HClO₄; $v = 50$ mV/s. Área geométrica del electrodo 1 cm². Crecimiento del óxido anódico potenciodinámicamente

La medición del VC se inició a partir de 0,66 V vs ENH en dirección de barrido hacia potenciales decrecientes, donde la densidad de corriente (J) (corriente por unidad de área) disminuye rápidamente hasta alcanzar el límite inferior catódico en -0,65 V vs ENH. Luego, invierte el sentido de barrido hacia los valores crecientes de E. En el intervalo de 0,34 V hasta 1,17 V la J es baja y se mantiene constante, allí se observa la región de la doble

capa donde tienen lugar los procesos capacitivos. A continuación, J asciende abruptamente donde tiene lugar el crecimiento del óxido anódico. Cuando alcanza el límite superior anódico en 1,85 V vs ENH, la dirección de barrido se invierte. En el barrido inverso J disminuye con un comportamiento que es típico de los metales válvula (Dignam, 1981; LinarezPerez et al. 2008). El óxido se forma irreversiblemente donde, en una primera instancia, hay una rápida disminución de J seguida de un descenso lento hasta llegar a un valor cercano a cero.

La figura 6 muestra el VC obtenido con el electrodo lámina Ti/TiO₂.

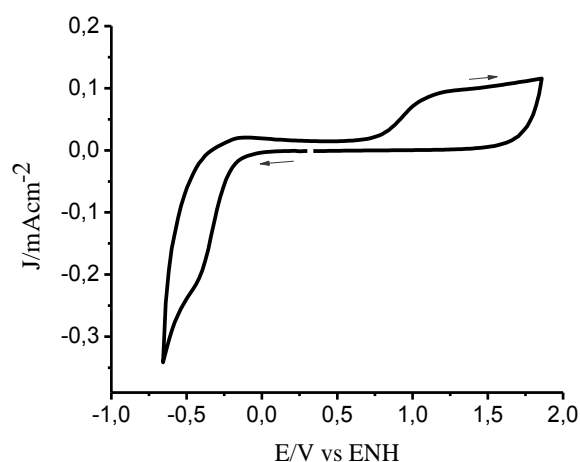


Figura 6: VC del electrodo lámina Ti/TiO₂ bajo atmósfera de N₂ en 0,01M HClO₄; $v = 50$ mV/s. Área geométrica del electrodo 1 cm². Crecimiento del óxido anódico potenciodinámicamente.

La medición del VC se inició a partir de 0,3 V vs ENH en dirección de barrido hacia potenciales decrecientes, donde J se mantiene constante en el intervalo 0,3 V y 0 V vs ENH y luego disminuye rápidamente hasta alcanzar el límite inferior catódico en -0,65 V vs ENH. Inmediatamente, se invierte el sentido de barrido hacia los valores crecientes de E. En el intervalo de 0,12 V hasta 0,63 V la J es baja y se mantiene constante, allí se observa la región de la doble capa donde tienen lugar los procesos capacitivos, es decir no hay transferencia de carga. A continuación, J asciende lentamente donde se produce el crecimiento del óxido anódico. Cuando alcanza el límite superior anódico en 1,85 V vs ENH, la dirección de barrido se invierte. En el barrido inverso J disminuye con un comportamiento similar al mostrado en la figura 5. Las flechas de las figuras 5 y 6 indican la dirección del barrido de potencial.

La figura 7 muestra el perfil J vs t, desde el inicio del crecimiento del óxido anódico hasta el momento en que se completa el mismo, para ambos sustratos.

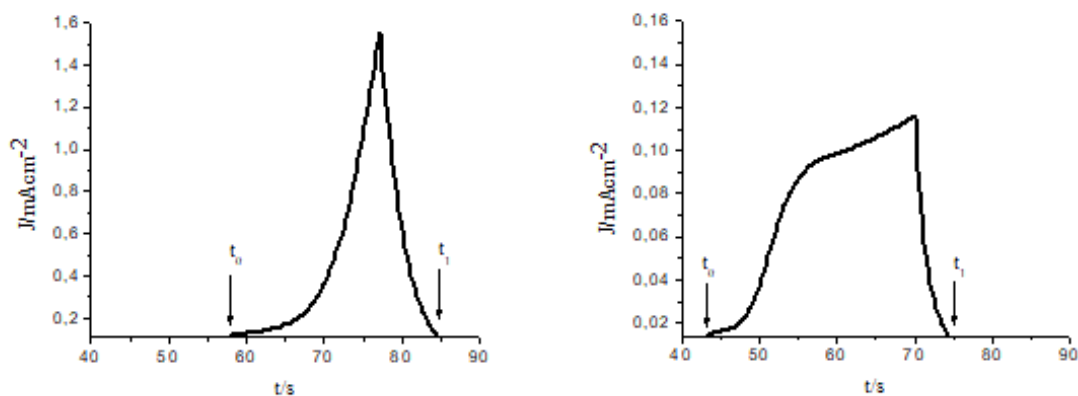


Figura 7: Perfil J vs t para el electrodo vidrio/Ti/TiO₂ (izquierda) y lámina Ti/TiO₂ (derecha), bajo atmósfera de N₂ en 0,01M HClO₄; $v = 50$ mV/s. Área geométrica del electrodo 1 cm².

Se supone la formación del óxido anódico con una eficiencia en la corriente del 100%. Se puede estimar el valor del espesor del óxido anódico $\Delta d_{\text{óxido}}$ desde las figuras 5 y 6 por las siguientes ecuaciones (Schneider et. al., 2009; Schroth et. al., 2008; Torresi et. al., 1987).

$$Q_{\text{óxido}} = \int_{t_0}^{t_1} J dt \quad (1)$$

$$\Delta d_{\text{óxido}} = \frac{M_{\text{óxido}} Q_{\text{óxido}}}{z F \rho_{\text{óxido}}} \quad (2)$$

Donde $Q_{\text{óxido}}$ es la densidad de carga eléctrica (Ccm⁻²), J es la densidad de corriente (Acm⁻²), t es el tiempo (s), $M_{\text{óxido}}$ es la masa molar del óxido (79,87 gmol⁻¹), z es el número de electrones (4), F es la constante de Faraday (96485 Cmol⁻¹) y $\rho_{\text{óxido}}$ es la densidad del óxido (3,44 gcm⁻³) (Filippin et. al., 2014).

El valor de $Q_{\text{óxido}}$ fue calculado por la integración de J vs t , como lo muestra la figura 7, desde el inicio del crecimiento del óxido anódico en t_0 hasta que se completa el crecimiento en t_1 . Además, la carga asociada a los procesos capacitivos de la doble capa fue sustraída del valor de $Q_{\text{óxido}}$ y la carga debido al desprendimiento del oxígeno es despreciable (Filippin et. al., 2014). Por último, el espesor fue calculado suponiendo una perfecta estequiometría y 4 electrones (Schneider et. al., 2009).

La tabla 1 muestra los valores de los parámetros electroquímicos como ser; E_{onset} (potencial en que empieza a crecer la película de óxido), $Q_{\text{óxido}}$ (carga del óxido anódico) y $\Delta d_{\text{óxido}}$ (espesor de la película de óxido anódico).

Como se puede observar, bajo las condiciones del tratamiento experimental en este trabajo, el electrodo vidrio/Ti/TiO₂ presenta el mayor valor de carga consumida durante el crecimiento del óxido anódico potenciodinámicamente. Por otro lado, se observa una importante diferencia entre los valores E_{onset} de los electrodos utilizados en este trabajo, indicando que el

electrodo vidrio/Ti/TiO₂ presentó un espesor de la película de óxido mayor con respecto al electrodo lámina Ti/TiO₂.

Tabla 1: Parámetros electroquímicos de las interfaces vidrio/Ti/TiO₂ y lámina de Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄. Carga del óxido $Q_{\text{óxido}}$ y espesor de la película de óxido $\Delta d_{\text{óxido}}$.

Electrodo	E_{onset} (mV)	$Q_{\text{óxido}}$ (mCcm ⁻²)	$\Delta d_{\text{óxido}}$ (nm)
Vidrio/Ti/TiO ₂	1170	12	7
Lámina Ti/TiO ₂	630	3	2

El espesor de la película de óxido puede variar desde unos pocos nanómetros a más de un micrómetro, esto es, de películas formadas espontáneamente sobre sustratos de Ti a películas formadas galvanostáticamente con valores altos de E_f (Panet. al., 1996).

El valor $\Delta d_{\text{óxido}}$ informado en la tabla 1 es menor si se compara con los valores reportados en la literatura. Por ejemplo; J. Pouilleau et. al. (Pouilleau et. al., 1997) estudiaron la estructura y composición de películas de TiO₂ crecidas en el modo galvanostático, de un disco de Ti pulido mecánicamente en una solución de 0,5M H₂SO₄. Ellos encontraron espesores de entre 23 y 62 nm, conforme aumenta el potencial E_f de 5 a 20 V aplicado al electrodo.

Se encontró en la literatura (Young-Taeg et. al., 2001; Schmidt et. al., 2006) que la formación electroquímica de películas de TiO₂ en soluciones acuosas, ocurre principalmente en electrolitos altamente concentrados. Los estudios en este trabajo están orientados hacia la formación y caracterización de película delgada y lámina de Ti/TiO₂ en una solución de HClO₄ de baja concentración, lo cual apunta al desarrollo de óxidos

altamente hidratados y formados en soluciones con baja concentración de impurezas.

3.2 Caracterización electroquímica de los sustratos vidrio/Ti/TiO₂ y lámina Ti/TiO₂ en presencia de oxígeno.

Las figuras 8 y 9 muestran los VC para los electrodos vidrio/Ti/TiO₂ y lámina Ti/TiO₂ respectivamente del óxido crecido potenciodinámicamente en una solución de 0,01M de HClO₄ bajo atmósfera de N₂ (línea discontinua) y bajo atmósfera de O₂ (línea continua). El barrido de potencial se realizó entre E_i = -0,65 V y E_f = 1,85 V vs ENH a una velocidad de 50 mV/s y posterior a la estabilización de los electrodos a potencial constante (E_f) durante 15 minutos. El VC propio de la línea discontinua (bajo atmósfera de N₂) se realizó para tener un estado de referencia. Como se puede observar, el óxido anódico no presenta procesos faradaicos en ausencia de O₂.

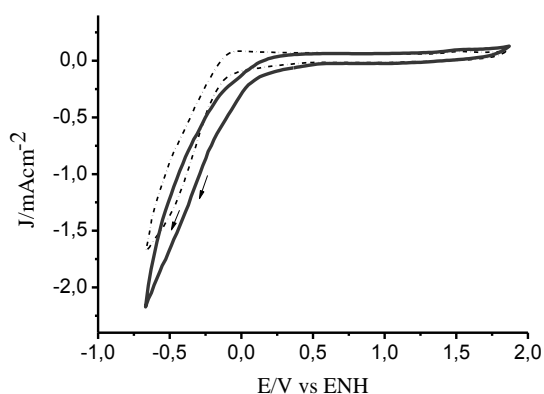


Figura 8: VC del electrodo de vidrio/Ti/TiO₂, bajo atmósfera de N₂ (línea discontinua) y bajo atmósfera de O₂ (Línea continua) en 0,01M HClO₄; $\nu = 50$ mV/s. Área geométrica del electrodo 1 cm². El óxido de Ti fue previamente crecido potenciodinámicamente

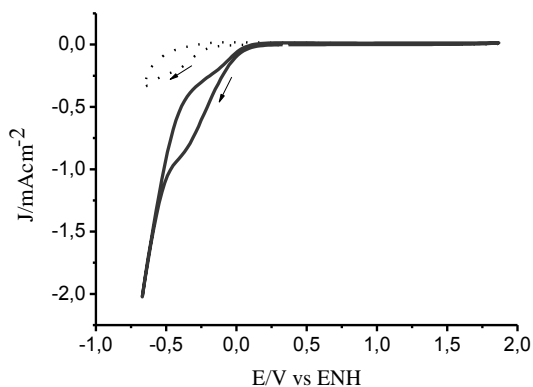


Figura 9: VC del electrodo lámina Ti/TiO₂, bajo atmósfera de N₂ (línea discontinua) y bajo atmósfera O₂ (Línea continua) en 0,01M HClO₄; $\nu = 50$ mV/s. Área geométrica del electrodo 1 cm². El óxido de Ti fue previamente crecido potenciodinámicamente.

En comparación con los resultados obtenidos en la solución bajo atmósfera de N₂ (línea discontinua), un aumento en la corriente catódica se observa a E < 0,5 V vs ENH en una solución bajo atmósfera de O₂ (línea continua). La densidad de corriente catódica observada se asigna a la RRO.

El valor del potencial de inicio de la reacción de reducción de oxígeno (E_{RRO}) se determinó tomando el criterio del potencial en que separa la curva de la corriente catódica bajo atmósfera de O₂ con la curva de corriente catódica bajo atmósfera de N₂, con el fin de eliminar la densidad de carga de la doble capa eléctrica. El E_{RRO} del electrodo lámina Ti/TiO₂ fue a menor potencial que en el electrodo vidrio/Ti/TiO₂. La afirmación respecto de la estabilidad del óxido de Ti para ambos electrodos, se debe a que los VC antes y después del estudio electroquímico de la RRO son idénticos. Por lo que, no se observa disolución, indicando que el espesor del óxido de Ti permanece constante durante la transferencia de carga a través de la interfase (Leiva et. al., 1988).

3.3 Estudio electrocatalítico de la RRO de los electrodos vidrio/Ti/TiO₂ y lámina Ti/TiO₂.

Como se mencionó anteriormente, la RRO es un proceso lento y requiere un sobrepotencial considerable. La actividad electrocatalítica para la RRO se evaluó a partir de los VC de barrido lento ($\nu = 10$ mV/s). La figura 10 muestra la densidad de corriente catódica vs potencial, correspondiente a los electrodos lámina Ti/TiO₂ y vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄ bajo atmósfera de O₂ en el intervalo de potencial desde 0,7 V hasta 0 V vs ENH, con el fin de eliminar la contribución de otros procesos.

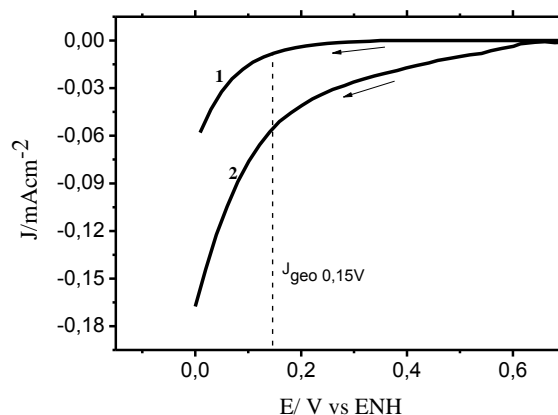


Figura 10: Curva catódica J vs E de los electrodos (1) lámina Ti/TiO₂ y (2) vidrio/Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄; $\nu = 10$ mV/s a 25°C. Área geométrica del electrodo 1 cm². La línea vertical a rayas (J_{geo,0,15V}) representa la densidad de corriente a un potencial de 0,15 V vs ENH, respecto al área de superficie geométrica.

Un parámetro experimental para caracterizar la actividad catalítica en estas condiciones de trabajo, es la densidad de corriente a un potencial específico. Por ejemplo, $J_{geo, 0,15V}$ se corresponde con la densidad de corriente a un potencial (con respecto al área de superficie geométrica) de 0,15 V vs ENH. Los valores de este parámetro para los electrodos en estudio, se muestran en la tabla 2. La densidad de corriente catódica de la RRO del electrodo lamina Ti/TiO₂ fue menor que la del electrodo vidrio/Ti/TiO₂. Considerando que ambos electrodos son estables, bajo las condiciones dadas en este trabajo, las diferencias observadas para estos electrodos, puede ser explicada como una consecuencia del pulido mecánico realizado en el sustrato lámina Ti/TiO₂, comparado con el tratamiento realizado en el sustrato vidrio/Ti/TiO₂. La tabla 2 muestra los valores de los parámetros electroquímicos de los electrodos tratados bajo atmósfera de O₂, esto es: a) potencial inicial de la reacción de reducción de oxígeno, E_{RRO} y b) Densidad de corriente para la RRO a 0,15 V vs ENH por área de superficie geométrica.

Tabla 2: Estudio electroquímico de la RRO sobre los electrodos vidrio/Ti/TiO₂ y lámina Ti/TiO₂ en 0,01 M HClO₄. Bajo atmósfera de O₂; $v = 50$ mV/s y $v = 10$ mV/s.

Electrodo	E_{RRO} (mV)	$J_{geo, 0,15V}$ (mAcm ⁻²)
Vidrio/Ti/TiO ₂	470	0,05
Lámina Ti/TiO ₂	200	0,008

Estos resultados indican que la actividad electrocatalítica de la RRO para el electrodo vidrio/Ti/TiO₂ fue mayor en comparación con la del electrodo lámina Ti/TiO₂. Estos electrodos tienen una actividad electrocatalítica hacia la RRO, aunque no son suficientemente buenos catalizadores cuando se comparan con el electrodo de Pt (Baezet. Al. 1992). Los resultados obtenidos en la tabla 2 son comparables de acuerdo a los valores informados en la literatura. Por ejemplo, S. V. Mentus (Mentus, 2005), investigó la RRO sobre el óxido de Ti formado anódicamente en soluciones ácidas a temperatura ambiente. Mediante el uso de la técnica de voltamperometría cíclica él observó que la RRO se lleva a cabo a sobrepotenciales altos. Además, se puede observar en la literatura que diferentes autores (Baezet. al., 1992; Clechet et. Al. 1979; Reinhardt et. al., 2006) estudiaron la RRO en diferentes soluciones y con diferentes técnicas. Estos autores observaron que la reducción de O₂ depende del pH de la solución y que la RRO se produce a sobrepotenciales muy altos comparados con el Pt. Si bien el mecanismo de la RRO no ha sido determinado en este trabajo, se puede afirmar lo

siguiente: a) el espesor del óxido anódico en los electrodos lámina Ti/TiO₂ y vidrio/Ti/TiO₂ permanece constante durante la RRO. Esto indica que la carga transferida a través de la interfase es utilizada principalmente en la RRO, no existiendo reacciones secundarias asociadas a procesos de disolución-precipitación y b) las diferencias observadas en los parámetros medidos en los sustratos estudiados pueden ser atribuidas predominantemente a la naturaleza diferente de los mismos.

4 CONCLUSIONES

A partir de los resultados presentados se puede decir que:

- El electrodo vidrio/Ti/TiO₂ mostró el mayor valor de carga consumida durante el crecimiento del óxido anódico y un espesor menor, comparado con las condiciones de trabajo informados en la literatura.
- Bajo las condiciones del tratamiento experimental en este trabajo, el electrodo vidrio/Ti/TiO₂ presentó un valor de RRO y $J_{geo, 0,15V}$ mayor que el electrodo lámina Ti/TiO₂, indicando una mejor actividad electrocatalítica de la RRO. Estos electrodos tienen una actividad electrocatalítica hacia la RRO y son estables en medio ácido, aunque no lo suficientemente buenos catalizadores cuando se compara con el electrodo de Pt.

5 REFERENCIAS

- Baez V. B., Graves J. E., Pletcher D., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 340, 273-286, 1992.
- Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2nd Ed. Wiley, New York, 2001.
- Clavilier J., Sun S. G., Armand D., Petit M. J., *Electroanal. Chem.* 205- 276, 1986.
- Clechet P., Martelet C., Martin J. R., Olier R., *Electrochimica. Acta*, 24, 457-461, 1979.
- Diamanti M. V., Pedferri M. P., *The Anodic Oxidation of Titanium and Its Alloys*, Elsevier Inc, Milan, Italia, 41-43, 2018.
- Dignam M., Bockris J.O.M., Conway B.E., Yeager E., White R.E., *Comprehensive Treatise of electrochemistry*, vol. 4, plenum Press, New York, 1981.
- Douglas A. J., Skoog F., Holler J., Nieman T.A., *Principios de análisis instrumental*. Quinta Edición. McGRAW-HILL/Interamericana de España, S.A.U., 2001.
- Filippin F. A., Linarez Pérez O.E., López Teijelo M., Bonetto RD., Trincavelli J., Avalue L.B., *electrochimica Acta* 129, 266-275, 2014
- Galicia L., *Estudio electroquímico y electrocatalítico de complejos de fe(II)/fe(III)*, 13, 1989.
- Jin-Hwan Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, Ken-Ichiro Ota, *Electrochimica Acta* 52, 2492-2497, 2007.

- Leiva E, Meyer P., Schmickler W., *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 135 n°8, 1993-1995, 1988.
- LinarezPerez O.E., Fuertes V.C., Pérez M.A., López Teijelo M., *ScienceDirect. ElectrochemistryCommunications*, 10, 433-437, 2008.
- Mantzila G., Prodromidis M. I., *Electrochimica Acta*, 51, 3537-3542, 2006.
- Mentus S. V., *Electrochimica, Acta*, 50, 3609- 3615, 2005.
- Neupane M. P., Park Il S., Lee S. J., Kim K. A, Ho Lee M., Bae T. S., *International Journal of Electrochemical Science*, 4, 197 – 207, 2009.
- Pan J., Thierry D., Leygraf C., *Electrochimica Acta*, 41, 1142, 2001.
- Pouilleau J., Devilliers D., Garrido F., Durand- Vidal S., Mahé E., *Materials Science and engineering B47*, 235-243, 1997.
- Reinhardt D., Kriek S, Meyer S, *Electrochimica Acta*, 52, 825-830, 2006.
- Rodríguez Varela F. J, Solorza Feria O., Hernández Pacheco E., *Celdas de Combustibles*, 2, 47, 2010.
- Schmidt A.M., Azambuja D.S., Martini E.M.A., *Corrosion Science*, 48, 2901-2912, 2006.
- Schneider M., Schroth S., Schilm J., Michaelis A., *Electrochimica. Acta*, 54, 2663-2671, 2009.
- Schroth S., Schneider M., Mayer – Uhma T., Michaelis A., Klemm V., *Surface and interface Analysis*, 40, 850-852, 2008.
- Song C., Zhang J., *Electrocatalysts Oxygen Reduction Reaction, PEM fuel cell electrocatalytic and catalyst layers. Fundamentals and applications*, Springer, Verlag London,1, 89-134, 2008.
- Takasu Y., M. Suzuki, H. Yang, T. Ohashi, W. Sugimoto, *ElectrochimicaActa* 55, 8220-8229, 2010.
- Tammeveski K., Tenno T., Rosental A., Talonen P., Johansson L.-S., Niinistö L., *Journal of Electrochemical*, 146, 669 – 676, 1999.
- Torresi R. M., Cámara O.R., De Pauli C. P., *Electrochimica Acta*, 32, 1291- 1201, 1987.
- Trasatti S. Wieckowski A. (Ed.), *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiment and Applications*, Marcel Dekker Inc.,769, New York, 1999.
- User Manual for electrochemical methods for windows version 4.9*. Eco chemie B.V.P.O. Box 85163. 3508 AD Utrecht. The Netherlands. 2001.
- Young-TaegSul, Johansson C.B., Jeong Y., Albrektsson T., *Medical engineering and physics*, 23, 329-346, 2001.