

ELECTRODEPÓSITO DE IRIDIO SOBRE DISTINTOS SUBSTRATOS

S.S. Serrano Lopez¹, V. E. Reyes Cruz^{1*}, M. A. Veloz Rodríguez¹, J. A. Cobos Murcia², J. Hernandez Avila¹

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184 Pachuca, Hidalgo, México. ² 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.

*E-mail Responsable de la investigación: reyescruz16@yahoo.com

RESUMEN

El iridio es considerado un material valioso debido a sus propiedades físicas, químicas y electrocatalíticas[1,2,3]. Dado que las fuentes naturales para su obtención son limitadas y la demanda de iridio en la industria seguirá creciendo, es necesaria su recuperación a partir de materiales industriales postconsumidos y de los efluentes industriales [4,5]. En este trabajo se presenta el estudio del depósito de iridio sobre substratos de Titanio (Ti), Carbón Vítreo (CV) y Acero Inoxidable (A304) utilizando técnicas electroquímicas. Los resultados de voltamperometría cíclica muestran respuesta de reducción de iridio en soluciones estándares de 50 a 3 ppm para los 3 electrodos de trabajo. Los resultados del análisis químico por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) confirman el depósito de iridio mayoritariamente en acero inoxidable A304.

Palabras Clave: Voltamperometría Cíclica, Cronoamperometría, Iridio, Substratos.

1. INTRODUCCIÓN

El iridio es considerado un material valioso debido a sus propiedades físicas, químicas y electrocatalíticas aunado a esto la extracción de este metal en el mundo es limitada ocupando el lugar 77 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre [1,2,3]. Para la recuperación de iridio se utilizan las técnicas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas; sin embargo, estas técnicas incluyen el uso de resinas iónicas, extracción con solventes y la recuperación por agentes reductores. Lo que implica gran cantidad de solventes y un limitado porcentaje de recuperación dada la baja selectividad del metal [4,5]. Las técnicas electroquímicas se muestran como una alternativa en la recuperación del grupo del platino [6,7,8]; sin embargo, actualmente la recuperación de iridio por vía electroquímica no ha sido ampliamente explorada [9,10]. Serrano y colaboradores (2014), han mostrado la viabilidad de electrolixiviación de iridio en forma de complejos en ácido clorhídrico a partir de los materiales postconsumidos de la industria, obteniendo una concentración de 3 ppm. En este trabajo aborda la recuperación de iridio en forma metálica a partir de soluciones estándar sobre distintos substratos que permitan su mayor disponibilidad con el menor gasto energético de recuperación dada su importancia comercial y tecnológica.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Estudio termodinámico

Se realizaron los diagramas de Pourbaix para el sistema 2M de HCl y 1.56×10^{-7} M de iridio utilizando $\log K = 0.35$ y $\log K = 15.01$ para las especies complejas de Ir (IV) y (III).

2.2. Caracterización Electroquímica

2.2.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, se utilizó como electrodos de trabajo titanio (Ti), carbón vítreo (CV) y acero inoxidable (A304); grafito como contraelectrodo y con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS). Se prepararon soluciones a concentración de 50, 25, 12.5 y 3 ppm 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. Los estudios voltamperométricos se realizaron a una velocidad de barrido de $25 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$ y las cronoamperometrías se realizaron a 7200 segundos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra las condiciones termodinámicas del sistema Iridio (Ir) en ácido clorhídrico (HCl).

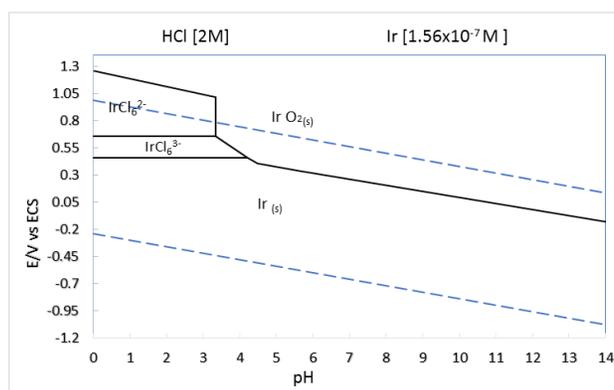


Figura 1. Diagrama de Pourbaix del sistema Ir- HCl a concentración de $1.56 \times 10^{-7} \text{ M}$ y 2M respectivamente.

En la figura 1 se aprecia que la especie compleja de iridio (III) se deposita en el intervalo de pH de 0 a 4 y a potenciales menores de 0.456 V vs ECS. Además de que el proceso de evolución de hidrógeno no interfiere en el depósito de iridio.

La figura 2 muestra los voltamperogramas de los distintos electrodos de trabajo: Ti, CV y A304. En la figura 2 se observa que el electrodo de A304, el proceso de evolución de hidrógeno inicia a partir del potencial de -0.7 V vs ECS y presenta un proceso de oxidación en el intervalo de -0.3 a -0.01 V vs ECS, el cual es atribuido a la disolución del electrodo. El sistema con el electrodo de Ti la evolución de hidrógeno se lleva a cabo a partir de -0.7 V vs ECS y no presenta procesos de oxidación. Mientras que en el electrodo de CV no presenta procesos de evolución de hidrógeno y oxígeno en la ventana de potencial de estudio.

Es importante destacar que el electrodo de A304 presenta mayor corriente catódica en comparación con el electrodo de Ti

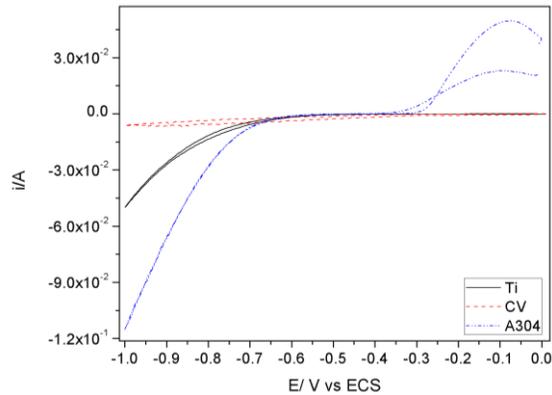


Figura 2. Voltamperogramas de los electrodos de Ti, CV y A304 en HCl 2M de -0.01 a -1.0 V vs ECS a una velocidad de barrido de 25 mVs^{-1}

La figura 3 se muestra los voltamperogramas de los electrodos de trabajo (Ti, CV y A304) a distintas concentraciones de iridio de 50 a 3 ppm.

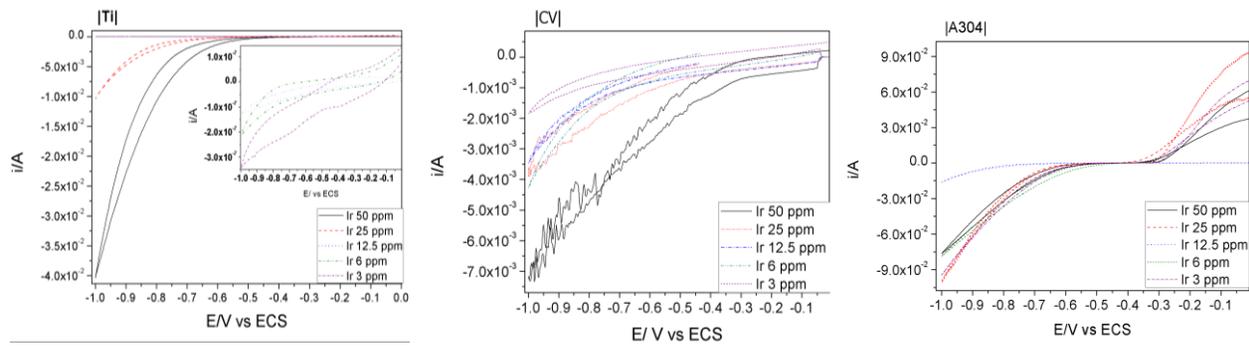


Figura 3. Voltamperogramas de -0.01 a -1.0 V vs ECS en dirección catódica de los electrodos de trabajo Ti, CV, A304, a concentraciones de iridio de 50 a 3 ppm en una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1}

En la figura 3 se observar un aumento en la corriente catódica del proceso de reducción en los electrodos de Ti y CV al incrementar la concentración de iridio. Mientras que el electrodo de A304 no presenta esta tendencia. La presencia de iridio en la solución desplaza el potencial de reducción del electrolito a valores menos catódicos de -0.7 a -0.5 V vs ECS para Ti, de -0.7 a -0.6 V vs ECS para A304 en comparación con el electrolito sin iridio. Además la presencia de Ir en la solución modifica la corriente catódica de reducción del medio. Este comportamiento en la corriente catódica puede ser atribuido al depósito de iridio sobre los diferentes electrodos de trabajo en estudio.

Con la finalidad de acotar los intervalos de potencial y/o corriente catódica donde se lleva a cabo el depósito de iridio se realizan estudios cronoamperométricos y se elaboran las curvas i vs E en un rango de potencial de -0.3 a -1.0 V vs ECS de los electrodos de trabajo Ti, CV y A304.

La figura 4 muestra las gráficas i vs E del electrólito de ácido clorhídrico sin iridio y con iridio a 3 y 6 ppm realizada a los distintos electrodos Ti, CV y A304.

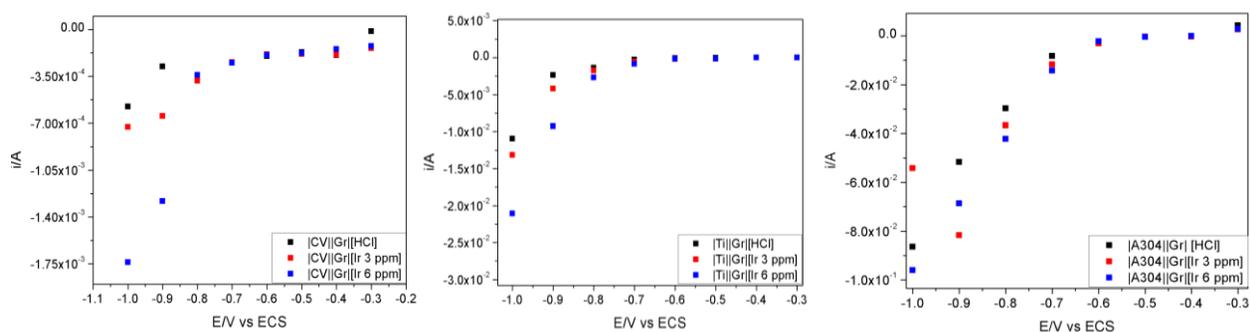


Figura 4. Gráfica i vs E de los distintos electrodos de trabajo (Ti, CV, A304) a partir de potencial de -0.3 a 1.0 V vs ECS

En la figura 4 se observa que al incrementar la concentración de iridio aumenta la corriente catódica del depósito iridio en los electrodos de Ti y A304 a partir de un potencial de -0.7 V vs ECS. Mientras que para el electrodo de CV el incremento en la corriente catódica del depósito de iridio inicia a partir del potencial -0.8 V vs ECS. Las curvas i vs E indican que el proceso de depósito de Ir está controlado por el transporte de masa en el intervalo de potencial de -0.3 a -0.7 V vs ECS para el Ti; de -0.3 a -0.6 V vs ECS para el electrodo de A304 y de -0.4 a -0.7 V vs ECS para el electrodo de CV.

Con el fin de verificar el depósito masivo sobre los substratos de estudio se realizan cronoamperometrías en una solución 3 ppm durante 7200 segundos; imponiendo una potencial constante de -0.7 V vs ECS para el electrodo de A304 y de -0.8 V vs ECS para los electrodos de Ti y CV y finalmente se realiza la caracterización semicuantitativa por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X a los electrodos de Ti, A304 y CV.

El análisis químico por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) muestra la presencia de iridio en porcentajes de 1 % (p/p) en acero inoxidable (A304) cuando se realiza la cronoamperometría a potencial de -0.7 V vs ECS durante 7200 segundos en una solución de 3 ppm de iridio. La ausencia del depósito de iridio en los electrodos de CV y Ti (cuando se impone un potencial de -0.8 V vs ECS) se debe al corto tiempo de electrólisis ya que la corriente catódica de estos electrodos está en el orden de magnitud de 10^{-4} A y la del acero inoxidable A304 de 10^{-2} A.

4. CONCLUSIONES

Los estudios termodinámicos indican que es posible el depósito de iridio sin la interferencia de la evolución de hidrógeno. Mientras que los estudios voltamperométricos del electrólito soporte indican que la evolución de hidrógeno se lleva a cabo a partir de -0.7 V vs ECS para los electrodos de Ti y A304 y que el electrodo de CV no presenta este proceso. Por otra parte, se observa que se está llevando a cabo el depósito de iridio en las diferentes concentraciones de estudio, debido a los desplazamientos de potencial a valores menos negativos y cambios de corriente catódica cuando hay presencia de iridio en la solución. Las curvas i vs E indican que el depósito masivo de iridio se lleva a cabo a partir de -0.7 V vs ECS para el electrodo A304 y a -0.8 V vs ECS para los electrodos de Ti y CV. El análisis químico por EDS del electrodo A304 después de la cronoamperometría a potencial -0.7 V vs ECS durante 7200 segundos presenta un porcentaje de 1 % (p/p) de iridio depositado.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al PROFOCIE por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Michael, W.G. *Platinum-Group Metals*. U.S. Geological Survey (2007).
- [2] Hunt, L.B. *Platinum Metals Rev*, **4** 126-138 (1969).
- [3] Z.B. Bao, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai *Corrosion Science* **53** 1224–p 1229 (2011)
- [4] Lei Zhang, Na Li, Ping Fan, Xiaojun Chu, Shuai An, jing Zhang, Xin Wang, *Hydrometallurgy journal*; 8-15 (2012)
- [5] LinHua Zou., Jing Chen, Yong Huang *Hydrometallurgy journal*; **72** 31–37 (2004).
- [6] Grajales, T. M., Palacios, M. F., López G. J. E. *El hombre y la maquina*; **28** 46-53 (2007).
- [7] M.Knothe, k. Schwarz y H. Förster, *Journal of the Less-Common Metals*; **168** 249-255 (1991).
- [8] K. Ju' ttner, U. Galla, H. Schmieder, *Electrochimica Acta*; **45** 2575–2594 (2000)
- [9] Patrick Steegstra, Elisabet Ahlberg. *Electrochimica Acta*; **68** 206– 213 (2012)
- [10] M. Jayakumar, K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, *Electrochimica Acta*; **54** 1083–1088 (2009)
- [11] Serrano L.S.S., Reyes C. V.E., Veloz R. M.A., Domínguez S. J.M. *Memorias en extenso del International Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE 2014)* p 210-211, Acapulco, México, (2014)