

764
2es



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

ELECTRODOS MODIFICADOS

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

CUAUHTEMOC MOYAO LOPEZ



México, D. F.

1991

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE.

Página.

I. INTRODUCCION	1
II. CONCEPTOS GENERALES EN ELECTROQUIMICA	7
2.1. Potencial eléctrico	8
2.2. Potencial químico de especies cargadas	10
2.3. Estados estándar	14
2.4. Celdas electroquímicas	16
2.5. Componentes de una celda	16
2.6. Conducción en una celda electroquímica	18
2.7. Electrodo	19
2.8. Anodo y cátodo	19
2.9. Clasificación de los electrodos	20
2.9.1. Electrodos de metal-ión metálico	20
2.9.2. Electrodos de amalgama	20
2.9.3. Electrodos de gas-ión	21
2.9.4. Electrodos de metal-sal insoluble	22
2.9.5. Electrodos de oxido-reducción	24
2.10. La celda electroquímica; representación convencional y fuerza electromotriz	25
2.11. Celdas de concentración	27
2.12. Potenciales electródicos; el electrodo estándar de hidrógeno	28
2.13. Electrodos estándar de referencia secundarios	31
2.14. Procesos de electrodo	32

2.15. Velocidad de reacción, polarización y sobretensión	35
2.16. Interfase electricada	38
2.17. Diferencia de potencial en la interfase	38
2.18. Doble capa electroquímica	39
2.19. Modelo de Helmholtz de la doble capa	40
2.20. Modelo de Gouy-Chapman de la doble capa	41
2.21. Modelo de Stern de la doble capa	43
2.22. Modelo de Grahame de la doble capa	44
2.23. Modelo de Bockris, Devanathan y Muller de la doble capa	45
III. CONCEPTOS GENERALES DE ADSORCION	47
3.1. Superficie y estado de división	48
3.2. Adsorción	49
3.3. Isotherma de Langmuir	52
3.4. Isotherma de Küster (isotherma de Freundlich).....	54
3.5. Adsorción en multicapas	56
3.6. Adsorción de soluciones por sólidos	59
3.7. Adsorción positiva	59
3.8. Factores que influyen en la adsorción	60
3.9. Influencia del peso molecular. Regla de Traube .	61
3.10. Constitución	63
3.11. Adsorción de electrolitos fuertes	64

3.12. Adsorción con intercambio iónico	64
IV. EFECTOS DE LA ADSORCIÓN DE ESPECIES EN LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA, ESPECIALMENTE EN LA VOLTAMETRÍA CÍCLICA	65
4.1. Efecto de la adsorción de especies electroactivas en la respuesta electroquímica ...	66
4.2. Efectos en determinación de voltametría cíclica	69
4.3. Especies electroactivas adsorbidas y en solución	74
4.4. Adsorción de especies no electroactivas	78
V. TIPOS DE MODIFICACIONES DE ELECTRODOS	80
5.1. Electroodos modificados con arcillas	81
5.1.1. Tratamiento de la arcilla	81
5.1.2. Estructura de la película de arcilla	82
5.1.3. Electroquímica de iones incorporados en las películas de arcilla	85
5.1.4. Mecanismo del transporte de carga en la película de arcilla	89
5.1.5. Observaciones sobre las películas de arcilla	90
5.2. Electroodos modificados con películas de polímeros	91
5.2.1. Aplicación de la película de polímero sobre la superficie del electrodo	91

5.2.2. Incorporación de micropartículas de metales en películas de polímeros	92
5.2.3. Películas biconductivas de polímeros	93
5.2.4. Transferencia de masa y de carga en las películas de polímeros	97
5.2.5. Efecto del solvente en las películas de polímeros	98
5.2.6. Consideraciones generales de electrodos de polímeros	98
5.3. Funcionalización de superficies de electrodos por organosilanos	99
5.4. Funcionalización de superficies de electrodos por cloruro cianúrico	101
5.5. Sitios oxidados en superficies de electrodos de carbón	102
5.6. Electrodos modificados por quimisorción	103
5.7. Modificadores de superficie para la promoción de la electroquímica directa del citocromo c	104
5.8. Electrodos modificados con zeolitas	105
5.9. Modificación de electrodos con películas metálicas	105
5.10. Electrodos modificados con películas de complejos	106
5.11. Electrodos modificados con colorantes	108

	Página.
VI. CARACTERIZACION DE ELECTRODOS MODIFICADOS	109
6.1. Métodos electroquímicos	110
6.2. Métodos ópticos	111
6.3 Métodos de impedancia	112
6.4. Otros métodos	112
VII. CONCLUSIONES	113
VIII. BIBLIOGRAFIA	118
LIBROS Y TESIS	119
ARTICULOS	119
A. Generalidades de electrodos modificados	119
B. Electrodos modificados con arcillas	120
C. Electrodos modificados con polímeros	122
D. Electrodos modificados con organosilanos	125
E. Electrodos modificados con cloruro cianúrico	126
F. Electrodos de carbón modificados mediante sitios oxidados en su superficie	126
G. Electrodos modificados para la promoción de la electroquímica directa del citocromo c	126
H. Electrodos modificados con zeolitas	127
I. Electrodos modificados con películas metálicas	127
J. Electrodos modificados con complejos	128
K. Electrodos modificados con colorantes	128

CAPITULO I

"INTRODUCCION"

1. INTRODUCCION.

Los electrodos desempeñan un papel primordial en la electroquímica, ya que en su superficie se llevan a cabo las reacciones de transferencia de carga, así como los posibles procesos de adsorción, depositación, etc., por lo que son determinantes en la cinética de las reacciones.

Cuando un electrodo es sumergido en una solución, su superficie se recubre de una película de moléculas de agua. Si existen en la solución otras especies químicas, ya sea como impurezas o agregadas deliberadamente, también es factible que se adsorban en la superficie del electrodo, modificando su estructura de diferentes maneras.

Esta adsorción puede ocasionar que la intensidad de corriente observada para un determinado proceso electroquímico sea mucho menor, debido a que las moléculas adsorbidas en la superficie del electrodo bloquean el acceso de otras especies hacia la interfase electrodo-electrolito.

Por lo tanto, una sustancia adsorbida química o físicamente en la superficie del electrodo, puede afectar el comportamiento electroquímico del mismo, acelerando las reacciones en su superficie, favoreciendo los procesos de transferencia de carga.

Cuando en un electrodo se adsorben sustancias en su superficie y estas alteran su comportamiento electroquímico, se dice que el electrodo ha sufrido una modificación y se le conoce como un electrodo modificado.

Es importante distinguir entre adsorción química y física;

una adsorción química, es aquella que se realiza, cuando la sustancia se adsorbe en la superficie del electrodo por medio de fuerzas de atracción coulombicas de iones opuestos o formación de enlaces coordinados o covalentes. Una adsorción física es cuando la sustancia se encuentra unida al electrodo por fuerzas de atracción del tipo de van der Waals.

La adsorción de especies sobre una superficie, ha sido estudiada extensamente con base en modelos de isoterms de adsorción.

Cuando un proceso se lleva a cabo en solución, es común que la adsorción de especies en la superficie del electrodo se presente en forma accidental, por otra parte, en los últimos años se ha desarrollado un campo de investigación que se basa en la adsorción deliberada de especies químicas, con la finalidad de alterar el comportamiento del electrodo de manera más o menos permanente. Esta modificación controlada puede producir electrodos con nuevas propiedades, que pueden ser utilizados en diversos sistemas electroquímicos.

Con estos electrodos modificados se pretende poder controlar la velocidad de las reacciones, y también que se efectúen reacciones específicas en sus superficies.

Los electrodos modificados han servido para lograr un mayor conocimiento acerca de los procesos de transferencia de carga en películas delgadas y en los procesos de transporte en la interfase electrodo-electrolito.

Algunas de las sustancias más utilizadas en la modificación

de electrodos son; arcillas, polímeros, organosilanos, metales y colorantes.

Con las sustancias que se utilizan para la modificación de electrodos, se forman películas sobre la superficie del electrodo que se pretende modificar, y en esta película se lleva a cabo la transferencia de electrones.

Las películas de arcilla y polímeros son muy utilizadas ya que presentan una alta estabilidad química y física; en ocasiones las películas son utilizadas como soportes, en los cuales se agregan otras sustancias como complejos, para ver su efecto en la transferencia de los electrones.

Hay diferentes técnicas utilizadas en la modificación de electrodos, algunas de las más conocidas son:

- a) electrodos modificados con arcillas,
- b) electrodos modificados con polímeros,
- c) electrodos modificados con organosilanos,
- d) electrodos modificados con cloruro cianúrico,
- e) electrodos modificados por quimisorción,
- f) electrodos de carbón modificados con sitios oxidados en su superficie,
- g) electrodos modificados con sustancias que promueven la electroquímica directa del citocromo c,
- h) electrodos modificados con zeolitas,
- i) electrodos modificados con películas metálicas,
- j) electrodos modificados con complejos,

k) electrodos modificados con colorantes.

En torno a esta clasificación se presenta este trabajo bibliográfico sobre electrodos modificados. Para la elaboración de este trabajo, se recopilaron artículos sobre la modificación de electrodos de diferentes revistas que tratan estos temas, y se abarcó un periodo de 1977 a 1991. Estos artículos se agruparon según la clasificación y con base en ellos se describe en que consisten las técnicas de modificación. En la bibliografía se clasifican los artículos según el tema a que corresponden, y de esta forma se realizó un banco de información sobre cada modificación.

Consideramos importante la formación de un banco de datos sobre cada tipo de modificación, ya que si alguien quiere desarrollar alguna de las modificaciones en forma experimental o bibliográfica, la información que se encuentra recopilada en este trabajo servirá como base en el desarrollo de tales trabajos.

Se ha dividido este trabajo bibliográfico en los siguientes capítulos; capítulo I, introducción, capítulo II, conceptos generales en electroquímica, ya que al realizarse la modificación de un electrodo se ve afectada la electroquímica del electrodo.

En el capítulo III, se explican los conceptos generales de adsorción, debido a que la modificación de electrodos se lleva a cabo mediante la adsorción de sustancias, en este capítulo también se explican las isotermas de adsorción.

En el capítulo IV, se habla sobre los efectos de la adsorción de especies en la respuesta electroquímica,

especialmente en la voltametría cíclica, ya que es la técnica más usada en la caracterización de electrodos modificados, y es importante conocerla ya que todos los trabajos publicados sobre electrodos modificados, hacen referencias de ella.

En el capítulo V, se explican en que consisten los tipos de modificaciones de electrodos.

En el capítulo VI, se menciona con qué técnicas y aparatos es caracterizado un electrodo modificado.

El capítulo VII, contiene las conclusiones obtenidas después de haber desarrollado este trabajo bibliográfico sobre electrodos modificados. En el capítulo VIII se cita toda la bibliografía utilizada.

Con este esquema, se espera cumplir con el propósito que este trabajo bibliográfico sea útil como fuente de información, para el desarrollo futuro de proyectos en las técnicas de modificación de electrodos.

CAPITULO II

"CONCEPTOS GENERALES EN ELECTROQUIMICA"

2. CONCEPTOS GENERALES EN ELECTROQUIMICA.

2.1. POTENCIAL ELECTRICO.

El potencial eléctrico de un punto en el espacio se define como el trabajo realizado al traer una unidad de carga positiva desde el infinito, donde el potencial eléctrico es cero, hasta el punto en cuestión dentro de un campo eléctrico. Por tanto, si ϕ es el potencial eléctrico en el punto y W_{el} es el trabajo realizado para traer una carga Q desde el infinito al punto, entonces

$$\phi = W_{el}/Q . \quad (1)$$

Análogamente, si ϕ_1 y ϕ_2 son los potenciales eléctricos de dos puntos en el espacio, W_1 y W_2 son las cantidades de trabajo correspondientes necesarias para traer la carga Q a estos puntos, tendremos

$$W_1 + W_{12} = W_2, \quad (2)$$

donde W_{12} es el trabajo para llevar a Q del punto 1 al 2. Esta relación es válida por que se necesita la misma cantidad de trabajo para llevar la carga Q hasta el punto 2 si la llevamos directamente, W_2 , o si la llevamos primero al punto 1 y luego al punto 2, $W_1 + W_{12}$. De aquí que $W_{12} = W_2 - W_1$ y, según la ecuación (1),

$$\phi_2 - \phi_1 = W_{12}/Q. \quad (3)$$

La diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos es el trabajo realizado al llevar una carga positiva unitaria del punto 1 al 2.

La definición de la diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos se basa en la electrostática clásica, que considera que la carga eléctrica como una cosa en sí misma. Pero en una situación real, la carga eléctrica está asociada con cuerpos materiales, electrones o iones de cualquier tipo. Se halla fuera del alcance de este análisis lo relacionado con la aplicación de la ecuación (3) a una situación real. Se puede demostrar que la definición de la diferencia de potencial en la ecuación (3) tiene un significado físico en una situación real si los dos puntos 1 y 2 están localizados en regiones con la misma composición química. En la pila seca las dos terminales metálicas tienen la misma composición química, la diferencia de potencial medida entre ellas tiene el significado dado por la ecuación (3).

Aplicando la ecuación (3) a la transferencia de una carga infinitesimal, obtenemos el elemento de trabajo realizado:

$$dW_{el} = \epsilon_0 dQ, \quad (4)$$

donde ϵ_0 expresa la diferencia de potencial ($\epsilon_2 - \epsilon_1$) u.

2.2. POTENCIAL QUIMICO DE ESPECIES CARGADAS.

La tendencia de escape de una partícula cargada, un ión o un electrón en una fase, depende del potencial eléctrico de la fase. Evidentemente, si imprimimos a una pieza metálica un alto potencial eléctrico negativo, aumentará la tendencia de escape de las partículas negativas. Para encontrar la relación entre el potencial eléctrico, la tendencia de escape y el potencial químico, consideremos un sistema de dos esferas M y M' del mismo metal con potenciales eléctricos ϵ y ϵ' . Si transferimos un cierto número de electrones con carga, dQ , de M a M', el trabajo realizado estará dado por la ecuación (4) : $dW_{el} = (\epsilon' - \epsilon)dQ$. El trabajo producido es $-dW_{el}$. Si la transferencia se hace en forma reversible, entonces, según la ecuación :

$$-dG \geq dU, \quad (5)$$

el trabajo producido es igual a la disminución de energía libre del sistema; $-dW_{el} = -dG$, de modo que

$$dG = (\epsilon' - \epsilon) dQ.$$

Pero en términos del potencial químico de los electrones, $\bar{\mu}_e$, si se transfiriesen dn moles de electrones, tendríamos

$$dG = \bar{\mu}'_e dn - \bar{\mu}_e dn.$$

Los dn moles de electrones llevan una carga negativa $dQ = -Fdn$,

donde la carga por equivalente $F = 96\,490$ coulombios/equivalente.
 Las dos ecuaciones dan, una vez divididas por dn ,

$$\bar{\mu}'_{e^-} - \bar{\mu}_{e^-} = -F(\epsilon' - \epsilon),$$

que puede reordenarse así:

$$\bar{\mu}_{e^-} = \bar{\mu}'_{e^-} + F\epsilon' - F\epsilon.$$

Sea $\bar{\mu}_{e^-}$ el potencial químico de los electrones en M cuando ϵ es cero; así, $\mu_{e^-} = \bar{\mu}_{e^-} + F\epsilon'$. Sustrayendo esta ecuación de la precedente, obtenemos

$$\bar{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - F\epsilon. \quad (6)$$

La ecuación (6) es la relación entre la tendencia de escape de los electrones $\bar{\mu}_{e^-}$, en una fase y el potencial eléctrico de la fase ϵ . La tendencia de escape es una función lineal de ϵ . Obsérvese que la ecuación (6) establece que si ϵ es negativo, $\bar{\mu}_{e^-}$ es mayor que cuando ϵ es positivo.

Mediante un argumento análogo se puede demostrar que para cualquier tipo de especie en una fase

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F\epsilon \quad (7)$$

donde z_i es la valencia, incluyendo el signo, de las especies cargadas. Para electrones $z_{e^-} = -1$, de modo que la ecuación (7)

se reduciría a la ecuación (6). La ecuación (7) divide en dos términos el potencial químico $\bar{\mu}_i$ de una especie cargada; el primer término, μ_i , es la contribución "química" a la tendencia de escape. La contribución química es producida por el medioquímico en el cual se encuentra la especie cargada y es la misma en dos fases de igual composición química, ya que es función sólo de temperatura, presión y composición. El segundo término, $z_i F\phi$, es la contribución "eléctrica" a la tendencia de escape; depende de la condición eléctrica de la fase expresada por el valor de ϕ .

Dado que es conveniente dividir el potencial químico en estas dos contribuciones, se ha introducido $\bar{\mu}_i$, algunas veces denominado potencial electroquímico, a fin de preservar μ_i para el potencial químico ordinario. Para iones en solución acuosa, hacemos $z = 0$ en la solución; entoces $\bar{\mu}_i = \mu_i$ y podemos usar el μ_i ordinario para esos iones. Esta suposición es justificada, pues el valor de z en la solución electrolítica se cancelará en nuestros cálculos; no tenemos manera de determinar su valor, en consecuencia, podemos igualarlos a cero y simplificar un poco el proceso algebraico.

En las partes metálicas de un sistema electrolítico no eliminamos el potencial eléctrico, dado que deseamos comparar los potenciales eléctricos de dos alambres diferentes de la misma composición: los dos terminales de la celda. Sin embargo es evidente que la división del potencial químico en una parte química y una parte eléctrica dentro de una pieza única del metal

Como la parte química de la tendencia de escape, aumenta con las interacciones de las partículas cargadas eléctricamente que componen cualquier pedazo de materia, no hay forma de determinar en un pedazo único de materia dónde cesa la parte "química" y dónde comienza la parte "eléctrica".

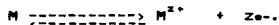
Para hacer la división arbitraria de $\bar{\mu}_i$ lo más conveniente posible, le asignamos a la parte "química" del $\bar{\mu}_e$ en cada metal el valor más adecuado, cero. Por tanto, para cada metal,

$$\bar{\mu}_e = 0. \quad (8)$$

Así, para electrones de cualquier metal, la ecuación (6) se transforma en

$$\bar{\mu}_e = -F\phi. \quad (9)$$

La definición arbitraria implícita en la ecuación (9) simplifica la forma del potencial químico del ión metálico en un metal. En cualquier metal existe un equilibrio entre los átomos del metal M, los iones metálicos M^{z+} y los electrones:



La condición de equilibrio es

$$\bar{\mu}_M = \bar{\mu}_{M^{z+}} + z\bar{\mu}_e.$$

Aplicando la ecuación (7) para $\bar{\mu}_{M^{z+}}$ y la ecuación (9) para $\bar{\mu}_e$,

obtenemos,

$$\mu_M = \mu_{Mz^+} + zF\phi - zF\phi \quad \text{ó} \quad \mu_M = \mu_{Mz^+} .$$

Para un metal puro a una atmósfera y 25°C, tenemos $\mu_M^\circ = \mu_{Mz^+}^\circ$ de acuerdo con la convención de que $\mu^\circ = 0$ para elementos, bajo estas condiciones obtenemos

$$\mu_{Mz^+}^\circ = 0. \quad (10)$$

La contribución "química" a la tendencia de escape del ión metálico es cero en un metal puro bajo condiciones estándar; por ende, empleando la ecuación (7),

$$\bar{\mu}_{Mz^+} = zF\phi .$$

Esta ecuación y la ecuación (9) son los valores convencionales del potencial químico de los electrones y los iones metálicos en cualquier metal puro.

2.3. ESTADOS ESTANDAR.

Se considera para el estado estándar una temperatura de 25°C y 1 atmósfera de presión.

a) Elementos en su estado de agregación estable, 25°C y 1 atmósfera de presión :

$$\mu^\circ_{\text{elementos}} = 0 .$$

b) Iones en solución acuosa :

Forma general:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a. \quad (11)$$

a = actividad.

Estado estándar de energía libre cero:

$$\mu^{\circ}_{H^{+}} = 0.$$

c) Electrones en cualquier metal:

Forma general:

$$\bar{\mu}_{e^{-}} = -F\phi.$$

Estado estándar de energía libre cero:

$$\bar{\mu}_{e^{-}}(\text{EEN}) = 0.$$

EEN = Electrodo estándar de hidrógeno.

d) Iones metálicos en un metal puro:

Forma general :

$$\bar{\mu}_{M^{z+}} = z F\phi.$$

e) Cero convencional para el potencial electrónico:

$$\phi^{\circ}_{\text{EEN}} = \phi^{\circ}_{H^{+}, H_2} = 0.$$

Con estas ecuaciones se pueden calcular el potencial de cualquier electrodo a partir de la condición ordinaria de equilibrio químico. Mientras no se consideren cambios de temperatura (1).

2.4. CELDAS ELECTROQUÍMICAS.

Las celdas electroquímicas se clasifican en galvánicas (si se emplean para producir energía eléctrica) y electrolíticas (cuando consumen electricidad de una fuente externa). Es importante hacer constar que muchas celdas pueden operarse en forma galvánica o en forma electrolítica, haciendo variar las condiciones experimentales.

Un ejemplo de celda electroquímica es la pila seca comercial, que es un cilindro sellado con dos terminales de conexión. Un terminal está marcado con el signo menos y el otro con el signo más. Si conectamos los dos terminales a un motor pequeño, los electrones fluyen a través del motor desde el terminal negativo al positivo. Se produce trabajo en el exterior y en el interior de la celda ocurre una reacción química, la reacción de la celda III.

2.5. COMPONENTES DE UNA CELDA.

Una celda electroquímica contiene dos conductores llamados electrodos, sumergidos en una solución electrolítica apropiada. Para que fluya corriente es necesario: 1) que los electrodos estén conectados externamente por medio de un metal conductor, y 2) que las dos soluciones de electrolitos estén en contacto para que pueda producirse movimiento de iones de una a otra. En la figura 1 se muestra un ejemplo de celda galvánica. El disco de vidrio poroso ("fritted glass") tiene una estructura que permite

moverse a los iones Zn^{2+} , Cu^{2+} , y SO_4^{2-} así como a las moléculas de H_2O a través de ambas soluciones de electrolitos; su función consiste sólo en impedir que estas soluciones se mezclen libremente.

En algunos casos se pueden construir celdas útiles en las que los electrodos comparten un electrolito (2).

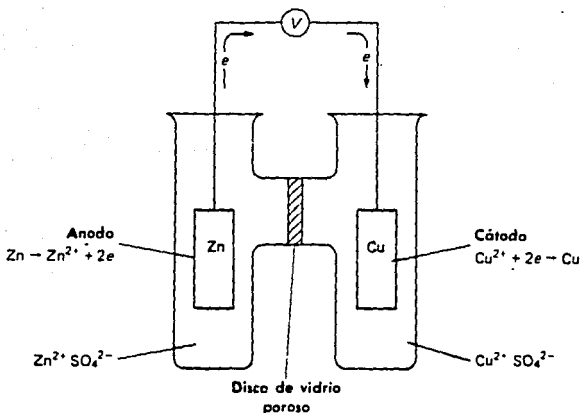


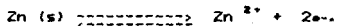
Figura 1. Celda galvánica con unión líquida (2) pps24).

2.6. CONDUCCION EN UNA CELDA ELECTROQUIMICA.

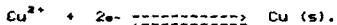
Existen tres modalidades diferentes de conducción de la corriente eléctrica en distintas partes de la celda galvánica que se representa en la figura 1. En los electrodos de cobre y de zinc así como en el conductor externo, los electrones transportan la corriente eléctrica al moverse desde el zinc hacia el cobre a través de los cables. Dentro de ambas soluciones el flujo de corriente se debe a la migración tanto de cationes como de aniones, los primeros desde el electrodo de zinc hacia el electrodo de cobre y los segundos en la dirección opuesta. Todos los iones en ambas soluciones participan en este proceso.

En la superficie de ambos electrodos se produce el tercer tipo de conducción. Debido a que hay una transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito, por la cual la conducción iónica de la solución se acopla a la conducción electrónica del electrodo, formando un circuito de corriente completo, que depende de un proceso de oxido-reducción. Los dos procesos que tienen lugar en los electrodos pueden describirse mediante las ecuaciones.

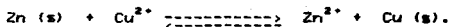
Oxidación:



Reducción:



La reacción neta de la celda, es la suma de estas dos reacciones de media celda:



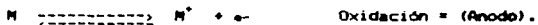
Esta reacción se encuentra fuertemente desplazada hacia la derecha y por ello la celda es de tipo galvánico (2).

2.7. ELECTRODO.

El electrodo puede ser un metal o un semiconductor, sumergido o en contacto con un electrolito, en cuya superficie se llevará a cabo una reacción de oxidación o reducción.

2.8. ANODO Y CATODO.

Por definición, el cátodo de una celda electroquímica es el electrodo en el cual se produce la reducción, mientras que el ánodo es el electrodo en el cual tiene lugar la oxidación. Estas definiciones se aplican en las celdas galvánicas y en las electrolíticas (2).



2.9. CLASIFICACION DE LOS ELECTRODOS.

En el trabajo electroquímico las celdas de que se dispone comprenden diversos electrodos según el propósito que se pretende. Los grupos más importantes son cinco: electrodos de metal-ión metálico, electrodos de amalgama, electrodos de gas-ión, electrodos de metal sal insoluble y electrodos de oxidación-reducción.

2.9.1. ELECTRODOS DE METAL-ION METALICO.

Este electrodo consiste en una barra metálica sumergida en una solución que contiene el ión del metal:



Ecuación de Nernst:

$$E = E_{M^{n+}, M}^0 - (RT/nF) \ln(1/a_{M^{n+}}). \quad (12)$$

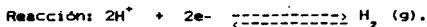
2.9.2. ELECTRODOS DE AMALGAMA.

Es práctica usual sustituir a los metales puros por amalgamas, es decir, soluciones de metal en mercurio, en el caso de los electrodos de metal-ión metálico. Las amalgamas de los metales más activos que el mercurio se comportan esencialmente como lo hacen los metales puros, su única diferencia es que la actividad del metal disminuye por la dilución del mercurio.

2.9.3. ELECTRODOS DE GAS-ION.

En el electrodo gas-ión, un colector inerte de electrones, platino o grafito, está en contacto con el gas y el ión.

Electrodo de hidrógeno:



Símbolo: $\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$.

Ecuación de Nernst:

$$e_{\text{H}^+, \text{H}_2} = e_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 - (RT/2F) \ln(f_{\text{H}_2}/\underline{a}_{\text{H}^+}^2).$$

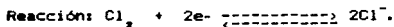
f = fugacidad.

\underline{a} = actividad.

Para el electrodo de hidrógeno $e_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 = 0$; como el hidrógeno se comporta casi idealmente, $f = \text{Presión (P)}$, y la ecuación de Nernst es

$$e_{\text{H}^+, \text{H}_2} = -(RT/2F) \ln(P_{\text{H}_2}/\underline{a}_{\text{H}^+}^2). \quad (13)$$

Electrodo de cloro:



Símbolo: $\text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{grafito}$.

Ecuación de Nernst:

$$E_{Cl_2, Cl^-} = E^{\circ}_{Cl_2, Cl^-} - (RT/2F) \ln(a_{Cl^-}^2/P_{Cl_2}). \quad (14)$$

2.9.4. ELECTRODOS DE METAL-SAL INSOLUBLE.

Este electrodo se denomina algunas veces "electrodo de segunda clase". Consiste de una barra de metal sumergida en una solución que contiene una sal insoluble.

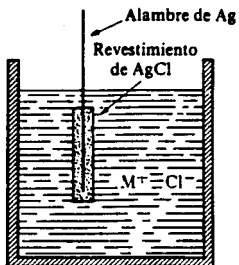
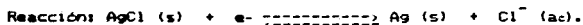


Figura 2. Electrodo de plata cloruro de plata (11) pp300).

-Para el electrodo de plata-cloruro de plata, figura 3:



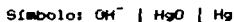
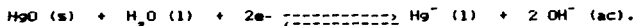
Ecuación de Nernst:

$$E_{\text{Ag,Cl}^{-}} = E^{\circ}_{\text{AgCl,Ag,Cl}^{-}} - (RT/F) \ln(a_{\text{Cl}^{-}}). \quad (15)$$

La actividad del AgCl no aparece en el cociente, debido a que el AgCl es un sólido puro. La fem (fuerza electromotriz) varía según la concentración de ión cloruro.

-El electrodo de mercurio-óxido de mercurio. Una capa de mercurio esta cubierta con una pasta sólida de HgO y una solución de una base:

Reacción:



Ecuación de Nernst:

$$E_{\text{HgO,Hg,OH}^{-}} = E^{\circ}_{\text{HgO,Hg,OH}^{-}} - (RT/2F) \ln(a_{\text{OH}^{-}^2} / a_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (16)$$

Generalmente la solución es suficientemente diluida, de manera que $a_{H_2O} = 1$.

2.9.5. ELECTRODOS DE OXIDO-REDUCCION.

Todo electrodo incluye en su mecanismo una reacción de oxidación-reducción, pero estos electrodos son denominados de este modo, aunque parezca redundante. Un electrodo de oxidación-reducción tiene un colector de metal inerte, generalmente platino, sumergido en una solución que contiene dos iones del mismo elemento en estados diferentes de oxidación (1).

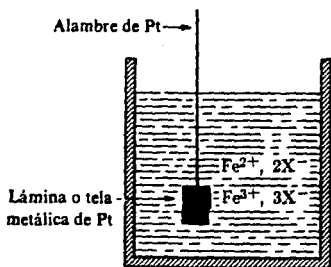
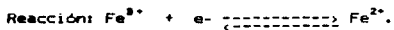


Figura 3. Electrodo férrico-ferroso (11 pp80).

Para el electrodo férrico-ferroso de la figura 3:



Símbolo: $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$

Ecuación de Nernst:

$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - (RT/F) \ln(a_{\text{Fe}^{2+}}/a_{\text{Fe}^{3+}}). \quad (17)$$

2.10. LA CELDA ELECTROQUÍMICA; REPRESENTACION CONVENCIONAL Y FUERZA ELECTROMOTRIZ.

Consideremos una celda electroquímica con dos electrodos. Imaginemos que la celda se contruye de modo que, si esta situada frente a nosotros, uno de los electrodos se encuentra a la derecha y el otro a la izquierda. La fuerza electromotriz de la celda (E_{em}) estará definida por

$$E_{\text{em}} = E_{\text{(derecha)}} - E_{\text{(izquierda)}}, \quad (18)$$

que es el trabajo que pueden producir las semiceldas.

Esta es una definición arbitraria, según ella, E_{em} puede ser negativa o positiva, dependiendo sólo de la forma en que coloquemos la celda. Esto no acarrea problemas mientras no cambiemos la posición de la celda (ya sea física o mentalmente) durante el análisis. Para evitar confusiones la I.U.P.A.C. ha

convenido que, los potenciales de las reacciones de reducción (cátodo) se escriban a la derecha, y los potenciales de las reacciones de oxidación (ánodo) a la izquierda.

Supongamos que nuestra celda se compone de un electrodo de zinc-ión de zinc y de un electrodo de hidrógeno. Los compartimientos de los electrodos están aislados por una división que separa físicamente la solución ácida de la solución de la sal de zinc, pero que permite el contacto eléctrico entre ellas. Como división se emplea a menudo un tubo con jalea de agar saturado con KCl o NH_4NO_3 , al cual se denomina puente salino; figura 4. Consideramos el electrodo de Zn situado a la derecha; entonces la fem de la celda es

$$E_c = E_{\text{zn}^{2+}, \text{zn}} - E_{\text{H}^+, \text{H}_2} \quad (19)$$

La celda se simboliza por la notación



donde la línea vertical sencilla significa un límite entre dos fases y la línea vertical doble la unión entre los dos sistemas electroquímicos (semiceldas) (1).

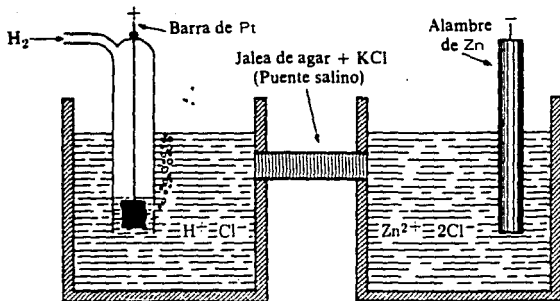
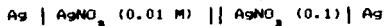


Figura 4. Celda de zinc-hidrógeno (11) pp364).

2.11. CELDAS DE CONCENTRACION.

Cuando en ambos electrodos de una celda galvánica tenemos el mismo par redox activo, se deduce que para cada semicelda el valor ϵ° es el mismo, el voltaje de la celda dependerá entonces solamente de la diferencia de concentraciones (actividades) de ambos lados (11).

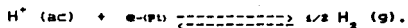
Ejemplo:



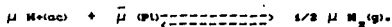
2.12. POTENCIALES ELECTRODÍICOS; EL ELECTRODO ESTANDAR DE HIDROGENO.

Cualquier celda electroquímica tiene dos electrodos. Si la celda es reversible, se establece en cada uno de los electrodos un equilibrio electroquímico. Conociendo los potenciales químicos de las especies que toman parte en el equilibrio se puede calcular el potencial eléctrico de cada electrodo, potencial electrodico. Teniendo los potenciales electrodicos de los dos electrodos podemos obtener la diferencia entre ellos, es decir, la fuerza electromotriz de la celda.

El electrodo de hidrógeno se ilustra en la figura 5. El hidrógeno gaseoso purificado pasa sobre un electrodo de platino que está en contacto con una solución ácida. En la superficie del electrodo se establece el equilibrio



La condición de equilibrio es:



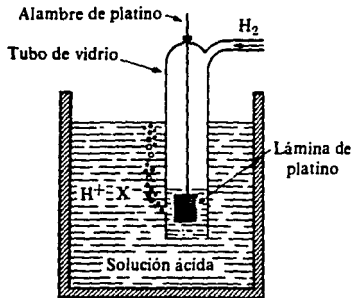


Figura 5. Electrodo de hidrógeno (11) pp270).

Empleando la ecuación (9) para μ_{H^+} y las formas usuales de $\mu_{\text{H}^+(\text{ac})}$ y μ_{H_2} , obtenemos

$$\mu_{\text{H}^+}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}^+} - F\epsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 1/2 \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + 1/2 RT \ln f,$$

donde f es la fugacidad del H_2 , a_{H^+} es la actividad del ión hidrógeno en la solución acuosa. Entonces

$$\epsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2} = ((\mu_{\text{H}^+}^{\circ} - 1/2\mu_{\text{H}_2}^{\circ})/F) - (RT/F) \ln((f^{1/2})/a_{\text{H}^+}). \quad (21)$$

Si la fugacidad del gas es la unidad y la actividad del H^+ en solución es la unidad, el electrodo se halla en su estado estándar y el potencial es el potencial estándar, $\epsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2}^{\circ}$.

Haciendo $f = 1$ y $a_{H^+} = 1$ en la ecuación (21), obtenemos

$$c^{\circ}_{H^+, H_2} = ((c^{\circ}_{H^+} - 1/2c^{\circ}_{H_2})/F) = \mu^{\circ}_{H^+}/F, \quad (22)$$

debido a que $\mu^{\circ}_{H_2} = 0$. Sustituyendo en la ecuación (22) en la ecuación (21), obtenemos

$$c_{H^+, H_2} = c^{\circ}_{H^+, H_2} - (RT/F) \ln(f^{1/2}/a_{H^+}), \quad (23)$$

que es la ecuación de Nernst para el electrodo de hidrógeno; ella relaciona el potencial electroquímico con a_{H^+} y f . Ahora bien, los electrodos de Platino en el electrodo estándar de hidrógeno se encuentran en un estado estándar definido. Escogemos el estado estándar de hidrógeno. Debido a que, según la ecuación (9), $c^{\circ}_{e^-} = -cF$, tenemos

$$\bar{\mu}_{e^-}(\text{EEM}) = 0 \quad \text{y} \quad c^{\circ}_{H^+, H_2} = 0. \quad (24)$$

La energía libre de los electrones en cualquier metal, se mide con relación al valor del electrodo estándar de hidrógeno. La ecuación (24) establece el valor convencional de cero para la energía libre de los iones en solución acuosa. Empleando la ecuación (24) en la ecuación (22), obtenemos

$$\mu^{\circ}_{H^+} = 0. \quad (25)$$

Las energías libres estándar de otros iones en solución acuosa, se miden con relación a la del ión H^+ , que tiene una energía libre estándar de cero (1).

La ecuación de Nernst, (23), para el electrodo de hidrógeno es

$$E_{H^+, H_2} = -(RT/F) \ln(f^{1/2} / a_{H^+}). \quad (26)$$

2.13. ELECTRODOS ESTANDAR DE REFERENCIA SECUNDARIOS.

Aunque el electrodo de ión hidrógeno/hidrógeno gaseoso sirve bien como el estándar primario para semiceldas en la investigación precisa, es ciertamente incómodo para usarlo en la práctica. El hidrógeno gaseoso debe ser purificado escrupulosamente, se deben controlar las presiones barométricas, y los propios electrodos de platino deben ser preparados cuidadosamente, depositando una superficie electrolítica de "negro de platino", que es el mismo metal finamente dividido, y que ayuda a catalizar el equilibrio en la superficie electródica.

Para que un electrodo se considere, electrodo de referencia de potencial conocido, debe cumplir los siguientes requisitos.

- a) La semicelda debe ser sencilla en su composición química.
- b) Cuando es construida por operadores distintos que emplean algunas variaciones ligeras en la técnica y en la pureza de los

materiales, la semicelda debe exhibir un potencial reproducible. La construcción no debe ser demasiado complicada.

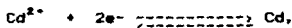
c) Una vez preparada, la semicelda debe permanecer estable por un periodo largo de tiempo. Sus constituyentes químicos no deben descomponerse por la exposición a la luz, o a temperaturas cálidas, o al oxígeno (en el aire).

d) Si la semicelda se usa en experimentos que implican un flujo de electrones en el circuito, forzando así ligeros cambios en la composición de ella, su potencial debe permanecer, de todos modos, esencialmente constante (4).

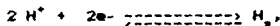
2.14. PROCESOS DE ELECTRODO.

Los procesos de intercambio de carga cuya transferencia tiene lugar entre dos fases, una de las cuales es un conductor electrónico, metal, y la otra un conductor iónico, disolución, se denominan procesos de electrodo, y agrupan el conjunto de cambios que acompañan a dicha transferencia.

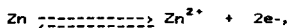
Los procesos de electrodo son muy variados y comprenden, por ejemplo, el depósito de metales



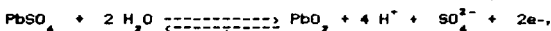
desprendimiento de gases



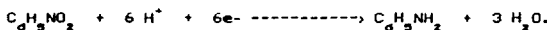
disolución de metales



transformaciones de sólidos



o reacciones acompañadas de intercambio protónico



Cuando en el proceso se transfiere carga positiva al electrodo, se habla de un proceso cático o de reducción, mientras que se trata de un proceso anódico o de oxidación cuando se transfiere carga negativa al electrodo.

METAL	INTERFASE	DISOLUCION
Seno del metal	Gradiente de potencial	Seno de la
Composición constante	Zona de la reacción de electrodo	disolución
		Composición constante

Figura 6. Sistema electrodo fundamental (m; pp4).

La interfase metal-disolución, indicada en la figura 6, viene caracterizada por un gradiente de potencial que da lugar a una redistribución de carga, responsable de la estructura de la doble capa electroquímica. La reacción que se produce en esta interfase se llama reacción de electrodo, y puede agrupar varias etapas, entre las que debe estar la etapa de transferencia de carga, correspondiente a la etapa en que la carga pasa de una fase a otra, y en ella participan los constituyentes de las dos fases.

La naturaleza de las reacciones de electrodo hace que presenten características especiales que no se hallan en las reacciones químicas corrientes, debido a que se realizan en la interfase metal-disolución. Si bien, en último análisis, las reacciones químicas se pueden interpretar como la ganancia o pérdida o intercambio de electrones, en general, las moléculas no reaccionan directamente con los electrones. En cambio, en las reacciones de electrodo la interacción entre la especie electroactiva y el electrón se puede considerar directa, con lo que el proceso de transferencia de carga debe tener lugar necesariamente junto a la superficie del metal, que, según el caso, puede ser considerado químicamente inerte.

Las reacciones de electrodo son reacciones heterogéneas que, tal como se ha indicado antes, suelen formar parte de un proceso de electrodo. El análisis de los procesos de electrodo permite distinguir los siguientes pasos posibles:

a) transporte de las especies electroactivas hacia el electrodo;

b) adsorción de las mismas en el electrodo;

c) transferencia de cargas;

d) desorción de los productos de reacción del electrodo;

e) difusión de dichos productos hacia el seno de la disolución;

f) reacciones químicas secundarias, y,

g) formación de nuevas fases.

En un proceso determinado no siempre se dan necesariamente todas estas etapas. A veces no tienen lugar las etapas f) ó g); otras veces, las etapas b), c) y d) vienen reunidas en la formación de un complejo de transición. En el depósito y en la disolución de los metales, las etapas d) y e) suelen ser frecuentemente el paso inverso de las etapas a) y b). El paso g) consiste, por lo general, en nucleación y crecimiento de cristales o en formación de burbujas de gas (s).

2.15. VELOCIDAD DE REACCION, POLARIZACION Y SOBRETENSION.

La extensión de una reacción de electrodo se puede establecer a partir de la carga transferida. Las leyes de Faraday dan la equivalencia cuantitativa entre la cantidad de materia transformada y la carga que ha pasado a través de la interfase. La transformación electroquímica de un mol de especie

electroactiva requiere el paso de nF coulombios, donde n es el número de cargas intercambiadas y F es la constante de Faraday. Esta constante es igual a 96 490 coulombios/mol es decir la carga necesaria para transformar un mol de especie electroactiva con transferencia de un número de carga unidad. Si en el curso de un proceso circula una corriente I durante un tiempo t , la carga transferida es It , y la relación It/nF da el número de moles transformado durante el tiempo considerado.

De este modo, la extensión de la reacción viene relacionada con la corriente eléctrica que circula por el electrodo. La corriente implicada en una reacción de electrodo se llama corriente faradaica, para diferenciarla de la corriente no-faradaica correspondiente a la carga o descarga de la doble capa electroquímica.

La velocidad de una reacción de electrodo se puede definir en términos del número de moles de especie electroactiva transformados por unidad de tiempo. Como la cantidad de sustancia transformada en el electrodo es proporcional a la carga transferida, resulta que la velocidad de la reacción es proporcional a la corriente. Así, puede escribirse

$$\text{Velocidad} = I/nF \quad (27)$$

de acuerdo a las leyes de Faraday.

Puesto que las reacciones de electrodo tienen lugar en la interfase metal-disolución, su velocidad depende del Área de

dicha interfase, y, en consecuencia, se refiere a la unidad de superficie y se expresa en función de la densidad de corriente j , esto es, la corriente por unidad de área aparente de la superficie del electrodo.

Al estudiar las velocidades de las reacciones de electrodo se observa que el valor de dicha velocidad depende del potencial aplicado al electrodo. Este fenómeno se puede interpretar teniendo en cuenta que el paso real de corriente a través de la interfase desplaza al electrodo de su condición de equilibrio. Se dice que se ha producido la polarización del electrodo. La polarización recoge el conjunto de efectos originados por el paso de corriente, que hacen que el potencial del electrodo sea distinto de su valor de equilibrio. La variación de la polarización del electrodo se conoce como despolarización, y la especie responsable de esta variación se llama despolarizador.

Si en el electrodo no tienen lugar cambios de potencial con el paso de corriente, se habla de un electrodo no-polarizable. En cambio se tiene un electrodo polarizable cuando un aumento de potencial aplicado no origina un paso de corriente apreciable.

El potencial del electrodo y la polarización son función de la densidad de corriente, de modo que, en ausencia de corriente, toman los valores del potencial de equilibrio y cero, respectivamente. En general, como medida de polarización se define un parámetro llamado sobretensión o sobrepotencial η .

2.16. INTERFASE ELECTRIFICADA.

Los procesos electródicos tienen lugar en la interfase metal-disolución cuya estructura afecta lógicamente el desarrollo de dichos procesos. Las propiedades de la interfase dependen de la naturaleza del electrodo y de la constitución de la disolución. Las especies que se hallan junto al electrodo están sujetas a fuerzas eléctricas, a interacciones químicas y a la ordenación de la propia interfase. En consecuencia, la distribución de cargas en la interfase no es uniforme, de modo que se originan diferencias de potencial entre el interior del metal y el seno de la disolución (3).

2.17. DIFERENCIA DE POTENCIAL EN LA INTERFASE.

Si consideramos un punto que está situado en el vacío, junto a la superficie uniforme de una fase conductora, el potencial eléctrico correspondiente se denomina potencial eléctrico exterior, ψ , de la fase, llamado también potencial de Volta. Para que la carga pase desde el punto junto a la superficie al interior de la fase conductora debe franquear una capa de cargas y de dipolos orientados, para lo que se requiere un cierto trabajo eléctrico contra las fuerzas coulombicas, y el potencial eléctrico correspondiente se llama potencial eléctrico de superficie, X . La suma del potencial eléctrico exterior y el potencial eléctrico de superficie representan el potencial

eléctrico interior, ϕ , de la fase, denominado también potencial de Galvani. Así se puede escribir

$$\phi = \psi + X. \quad (28)$$

El potencial eléctrico interior y el potencial eléctrico de superficie son no medibles, pero sí lo es el potencial eléctrico exterior (5).

2.18. DOBLE CAPA ELECTROQUIMICA.

En la zona comprendida entre dos fases conductoras contiguas se originan diferencias de potencial. Como cada fase considerada individualmente ha de ser eléctricamente neutra, en la interfase debe presentarse una separación de cargas. En el sistema metal-disolución, la ordenación de partículas cargadas y dipolos orientados es función de los iones presentes en la interfase y de los efectos de atracción o repulsión a que están sometidos. La ordenación estructural de la interfase metal disolución, denominada doble capa electroquímica, permite explicar el comportamiento cinético de los procesos de electrodo, pues la velocidad de la reacción electroquímica varía con el potencial en la interfase y depende del número de especies electroactivas presentes en dicha zona (5).

2.19. MODELO DE HELMHOLTZ DE LA DOBLE CAPA.

El modelo más sencillo de distribución de los iones en la interfase metal-disolución fue propuesto por Helmholtz en 1879. Supone la existencia de una doble capa de cargas, unas situadas en el lado del metal y las otras en el lado de la disolución, que en conjunto se comporta como un condensador de placas paralelas. El exceso de cargas sobre el metal está equilibrado por una cantidad equivalente de iones de carga opuesta en la disolución, situados a una distancia mínima fija del metal, y todas las cargas están uniformemente distribuidas.

La figura 7 representa este modelo. Bajo estas condiciones, la capacidad de la doble capa debe ser constante, dependiendo sólo de la superficie y de la separación de las dos capas, de modo que el potencial debe variar linealmente con la distancia al metal, por un gradiente dado por la densidad de carga superficial, tal como se indica en la figura 7. Sin embargo, los resultados experimentales muestran que la capacidad de la doble capa depende de la densidad de carga superficial y, por tanto, de la concentración de la disolución (8).

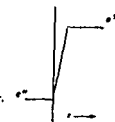
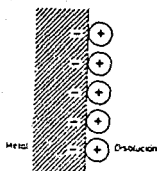


Figura 7. Doble capa electroquímica y su variación de potencial. Modelo de Helmholtz (15) pp15).

2.20. MODELO DE GOUY-CHAPMAN DE LA DOBLE CAPA.

Cabe pensar que las cargas del lado de la disolución están distribuidas estadísticamente, y no de modo uniforme. Aparece así un nuevo modelo de doble capa, propuesto en 1910-1913, que se conoce como modelo de Gouy-Chapman (figura 8). En la distribución de los iones se considera la carga del espacio de la interfase como la atmósfera iónica de la superficie del metal cargada y supone que los iones son cargas puntuales. Al admitir que los iones son cargas puntuales, éstos pueden estar a una

distancia cualquiera del metal, por pequeña que sea, de modo que la distribución de la carga es continua hasta su misma superficie. Esta simplificación no es correcta, como queda de manifiesto por los valores de la carga calculados mediante este modelo, los cuales resultan ser mucho más altos que los establecidos a partir de los datos experimentales. Los cálculos teóricos de la capacidad conducen también a valores superiores a los experimentales (5).

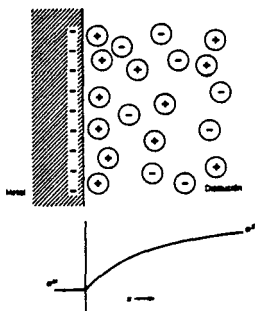


Figura 8. Doble capa electroquímica y su variación de potencial. Modelo de Gouy-Chapman (5; pp10).

2.21. MODELO DE STERN DE LA DOBLE CAPA.

Para salvar las dificultades que presenta el modelo de Gouy-Chapman, Stern propuso un modelo donde combina los modelos de Helmholtz y de Gouy-Chapman. Supone que los iones pueden llegar hasta una determinada distancia del metal, que define el llamado plano de máxima aproximación, determinada por el radio de hidratación de los iones. De este modo, la distribución continua de las cargas está cortada en el plano de máxima aproximación y en consecuencia, tal como aparece en la figura 9, la doble capa queda dividida en dos regiones: la capa compacta, llamada también capa de Helmholtz o capa interna, que va desde el metal al plano de máxima aproximación, y la capa difusa, que se extiende desde el plano de máxima aproximación hasta el seno de la disolución (15).

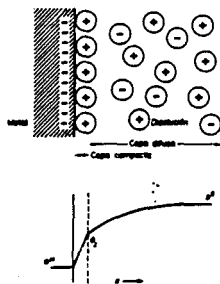


Figura 9. Doble capa electroquímica y su variación de potencial. Modelo de Stern (15) pps7).

2.22. MODELO DE GRAHAME DE LA DOBLE CAPA.

Para explicar el comportamiento experimental de la interfase de determinados sistemas hay que recurrir a suponer la existencia de iones adsorbidos específicamente junto al metal, modificando de esta forma el modelo de Stern. Para ello Grahame introduce un plano interior de máxima aproximación hasta el que puedan llegar los aniones adsorbidos, situado a una distancia x_1 del metal, menor que x_2 , distancia del electrodo hasta donde pueden llegar los cationes, que define el plano externo de máxima aproximación. Estos dos planos también se denominan plano de Helmholtz interno y plano de Helmholtz externo, respectivamente. El plano externo separa la capa compacta de la capa difusa. En la figura 10 se representa el modelo de Grahame, junto con la variación del potencial de difusión de la distancia al metal (ψ).

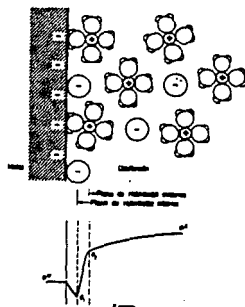


Figura 10. Doble capa electroquímica y su variación de potencial. Modelo de Grahame (15) pps).

2.23. MODELO DE BOCKRIS, DEVANATHAN Y MULLER DE LA DOBLE CAPA.

Los modelos de doble capa descritos no dan cuenta de la posible influencia del disolvente en la ordenación de la interfase. Bockris, Devanathan y Muller han presentado un nuevo modelo, en el que intervienen los iones y los dipolos del disolvente.

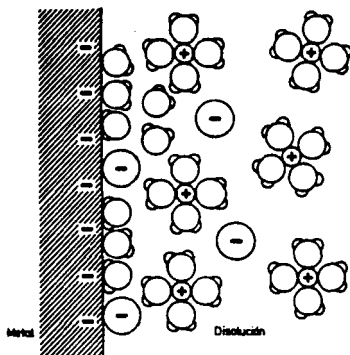


Figura 11. Doble capa electroquímica. Modelo de Bockris, Devanathan y Muller (15) pp19).

La capa difusa queda prácticamente igual que en el modelo de Grahame, pero la capa compacta viene sustancialmente modificada

La capa difusa queda prácticamente igual que en el modelo de Grahame, pero la capa compacta viene sustancialmente modificada al suponer que los cationes, con sus envolturas de solvatación primaria, que permanece fuera de la capa de dipolos de disolvente orientados, mientras que los aniones adsorbidos específicamente pueden penetrar en dicha capa de disolvente. La figura 11 presenta esquemáticamente el modelo. Este modelo permite explicar los fenómenos de adsorción de moléculas orgánicas en la interfase (9).

CAPITULO III

"CONCEPTOS GENERALES DE ADSORCION"

3. CONCEPTOS GENERALES DE ADSORCION.

3.1. SUPERFICIE Y ESTADO DE DIVISION.

Al subdividir la materia sólida en partículas pequeñas, se produce un aumento en la extensión de la superficie (razón/volumen). La tabla 1 puede ilustrar el grado en que aumenta esta razón.

Tabla 1

# de cubos	Longitud del lado	Area de la superficie total	Superficie específica (A/V)
1	1 cm	6 cm ²	6
10 ³	0.1 cm	60 cm ²	60
10 ⁶	0.01 cm	600 cm ²	600
10 ⁹	0.01 mm	6000 cm ²	6000
10 ¹²	1.0 μ	6 m ²	60000
10 ¹⁵	0.1 μ	60 m ²	600000
10 ¹⁸	0.01 μ	600 m ²	6000000
10 ²¹	1.0 mμ	6000 m ²	60000000

Cuando la superficie del cubo original (6 cm²), con una superficie específica de 6, se divide en cubos de dimensiones tales que dan al sólido la característica de partículas en un sistema disperso, se pasa de 6 cm² a 60-6000 cm². Si además el sólido es de estructura porosa o capilar, el aumento es aún

mayor.

Así en los sistemas dispersos la energía de superficie y las propiedades de superficie predominan de tal manera que la química de estos sistemas es química de superficie (4).

3.2. ADSORCION.

Cuando una fase sólida de gran superficie se expone a un volumen limitado de gas o de una solución, puede una cantidad importante de fluido quedarse adsorbida en la superficie del sólido.

Las sustancias adsorbidas pueden estar retenidas en la superficie por fuerzas de distinta naturaleza, según la naturaleza del sistema. Si estas fuerzas son análogas a las de enlace químico (atracción coulombica de iones de carga opuesta o formación de enlace coordinado o covalente) el proceso se llama adsorción química. En esos casos, ΔH es comparable a las energías de enlace químico y el proceso es a menudo irreversible. Además, la adsorción se limitará usualmente a una sola capa de moléculas (monocapa) enlazadas a la superficie.

Pero hay muchos casos en que las fuerzas que originan el fenómeno son de un tipo menos conocido, como las fuerzas de van der Waals, por ejemplo, en la licuefacción de gases, y entoces se trata de adsorción física. En estos casos, ΔH es pequeño y comparable al cambio de entalpía en la licuefacción de gases. Además podrán formarse multicapas de moléculas adsorbidas y las

capas externas se comportarán como un sólido o como un líquido. Otra forma de adsorción es la condensación en capilares.

La adsorción se suele observar midiendo el agotamiento, de la sustancia adsorbida, en la fase gaseosa o líquida.

Por ejemplo, si se pone en contacto una solución de ácido acético de concentración conocida, C_0 , con carbón de encina en polvo, se ve que la concentración disminuye hasta un valor de equilibrio C , característico del sistema y de la temperatura. A partir de esta disminución ($C_0 - C$), referida a la unidad de volumen de la solución ($C_0 - C$)/ V , se puede calcular la cantidad adsorbida .

Se encontró que, para cada sistema, la cantidad adsorbida es función de tres factores:

- a) cantidad de adsorbente (fase sólida);
- b) C_0 de adsorbato en la fase de contacto con la superficie;
- c) temperatura.

Si el tamaño de partícula del adsorbente es uniforme, esto es, si el adsorbente tiene un área fija por unidad de peso, será lógico que la cantidad adsorbida a C_0 y T sea proporcional al peso del adsorbente. Por ello, suele darse la cantidad adsorbida en peso, x , por unidad de peso del adsorbente. Así, para m gramos de adsorbente, sería x/m .

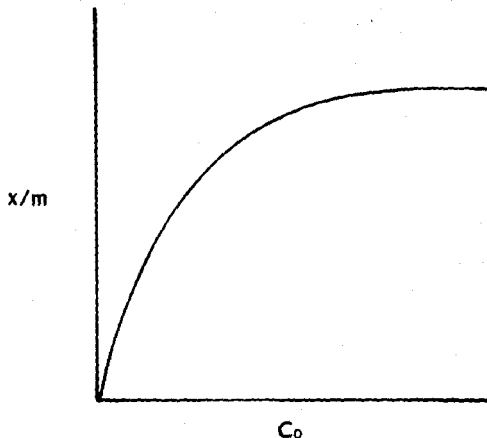


Figura 12. Isotherma de adsorción (101 ppa).

Cuando se determina x/m en función de la concentración (a T constante), la curva que resulta se llama isoterma de adsorción. En muchos casos, la isoterma de adsorción tiene la forma indicada en la figura 12.

Esta forma de curva indica que la capacidad de la superficie para adsorber es limitada y que, al aumentar la concentración del adsorbato, esta capacidad se acerca cada vez más a su límite. Esto parece indicarnos que la adsorción se reduce a una monocapa, produciéndose, por tanto lo que hemos llamado adsorción química.

Langmuir ideó una teoría muy sencilla de la adsorción que describe bien a los sistemas que dan este tipo de curva (a).

3.3. ISOTERMA DE LANGMUIR.

La teoría de Langmuir supone que la superficie sólo puede adsorber una capa del espesor de una molécula (monocapa).

Langmuir describe el estado de equilibrio como aquel en que la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción.

Para un adsorbato gaseoso, la velocidad de adsorción, V_a , es proporcional al número de colisiones de las moléculas con la superficie, que a su vez es proporcional a la presión del gas, P , y a la fracción de superficie aún no cubierta. Así,

$$V_a = k_1 P (1 - \theta), \quad (29)$$

en donde θ es la fracción de superficie ocupada ya por moléculas.

La velocidad de desorción será proporcional a la fracción de superficie ocupada,

$$V_d = k_2 \theta. \quad (30)$$

En el equilibrio,

$$k_1 P (1 - \theta) = k_2 \theta, \quad (31)$$

de donde

$$\theta = k_1 P / (k_1 P + k_2), \quad (32)$$

dividiendo los dos términos de la fracción por k_2 y llamando b a k_1/k_2 ,

$$\theta = bP / (1 + bP). \quad (33)$$

Ahora bien, θ es proporcional a x/m .

$$x/m = k (bP / (1 + bP)), \quad (34)$$

de donde:

$$(1 / (x/m)) = ((1 + bP) / k bP), \quad (35)$$

si hacemos $kb = a$, tendremos:

$$(1 / (x/m)) = ((1 + bP) / a b), \quad (36)$$

$$(P / (x/m)) = ((1 + bP) / a) = (1/a) + (b/a) P, \quad (37)$$

que como vemos, es la ecuación de una recta. Así, trazando la gráfica de $P/(x/m)$ "o" de $C/(x/m)$ en función de P "o" de C_0 , respectivamente, podremos calcular las constantes a y b ($(1/a)$ =ordenada en el origen y (b/a) =pendiente de la recta), véase la figura 13 α .

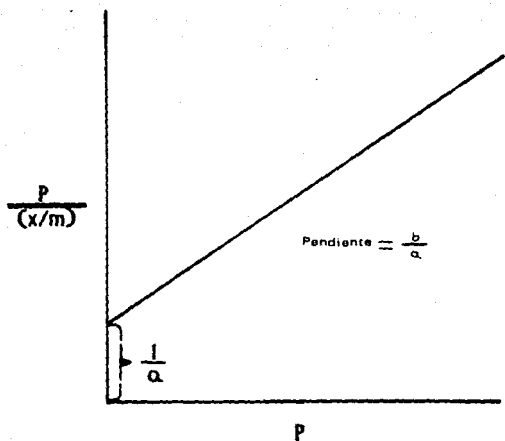


Figura 13. Isotherma de adsorción, de Langmuir (101 pps).

3.4. ISOTERMA DE KÜSTER (ISOTERMA DE FREUNDLICH).

Para muchos sólidos porosos (y algunos otros casos) Küster dio una ecuación empírica (que fue confirmada por Freundlich en muchos casos):

$$x = k (P^{1/n}) \quad \text{ó} \quad x = k (C^{1/n}), \quad (39)$$

según que se trate de un gas o de una solución de concentración C , k es una constante y n es aproximadamente constante y mayor que la unidad.

En su forma logarítmica:

$$\log x = \log k + (1/n) \log C, \quad (39)$$

nos da la ecuación de una recta, figura 14 (a).

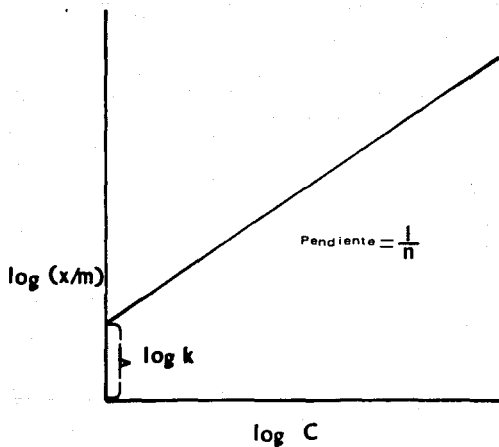


Figura 14. Isoterma de adsorción de Freundlich (a) pps).

3.5. ADSORCIÓN EN MULTICAPAS.

En muchas ocasiones, la adsorción en multicapas puede representarse por una isoterma de adsorción en forma de S. La ecuación correspondiente se debe a Brunauer, Emmett y Teller y por ello se conoce como isoterma B.E.T. figura 15.

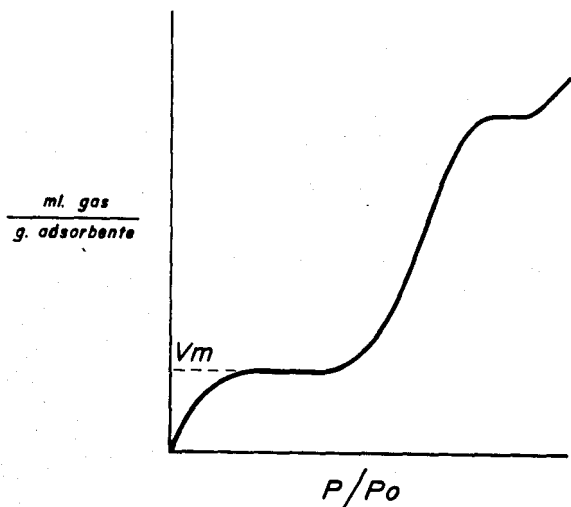


Figura 15. Isotherma de adsorción en multicapas (10 ppm).

$$V = ((V_m K P) / ((P_0 - P)(1 + (K-1)(P/P_0))), \quad (40)$$

en donde V es el volumen adsorbido a la presión P, P₀=presión de vapor saturado, V_m=volumen del gas adsorbido correspondiente a una capa monomolecular y K una constante.

Para su comprobación experimental se transforma la ecuación (40) en una forma tal que nos dé la ecuación de una recta.

$$((P/(V(P_0 - P))) = ((1/V_m K) + ((K-1)/V_m K)(P/P_0)). \quad (41)$$

Si se traza la representación gráfica de P/(V)(P₀-P) en función de P/P₀, apartir de los datos experimentales, se tendrá una línea recta cuya ordenada al origen es 1/V_mK y cuya pendiente es (K-1)/V_mK. La evaluación de estas dos magnitudes y la solución del sistema de dos ecuaciones resultantes, da V_m, volumen de gas necesario para formar una capa mono molecular sobre el sólido figura 16.

Si se conoce el valor de la sección transversal de las moléculas gaseosas de que se trate, se puede usar este valor con la isoterma B.E.T. para calcular la superficie de sólidos finamente divididos que dan este tipo de adsorción.

Si una molécula ocupa un área s, el número total de moléculas en un volumen, V_m (medido en condiciones TPN, 1 atmósfera y 25 C°) ocupará un área

$$S = (s V_m N) / 22415 \dots (\text{mm}^2), \quad (42)$$

pues el número total de moléculas en el volumen $V_m = (NV_m)/22415$,
 corresponderá a la superficie ocupada por la capa monomolecular
 id.

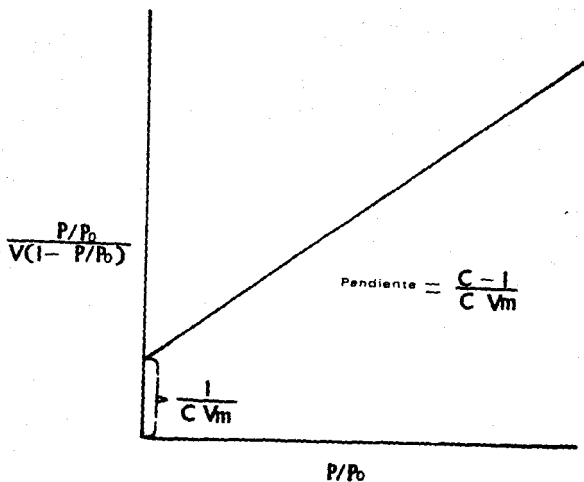


Figura 16. Isotherma de adsorción en multicapas.
 B.E.T. (id pp2).

3.6. ADSORCION DE SOLUCIONES POR SOLIDOS.

En la adsorción de soluciones por sólidos pueden presentarse tres casos:

a) adsorción positiva, en que se adsorbe relativamente más soluto que disolvente.

b) adsorción negativa, en que se adsorbe relativamente más disolvente que soluto.

c) cuando disolvente y soluto se adsorben en la misma proporción y no hay por ello cambio de concentración.

El caso más frecuente es el a) id.

3.7. ADSORCION POSITIVA.

Como ejemplos de adsorción positiva tenemos la eliminación de materia colorante del azúcar, aceite, etc, con el carbón activo (hecho conocido desde 1791); si se agita una solución de un colorante de anilina con tierra de infusorios, el filtrado es incoloro. La base del proceso de teñido con mordientes es la adsorción de colorantes por los óxidos hidratados de Fe, Al, Cr y Sn.

Lebourdais halló, en 1948, que la digitalina, quinina, strictina y otros alcaloides pueden extraerse de sus soluciones acuosas por carbón activo.

En 1912. Lloyd preparó un silicato de aluminio hidratado (reactivo de Lloyd) que adsorbe alcaloides de soluciones neutras

o ácidas; los alcaloides se recuperan luego por un disolvente.

La adsorción de alcaloides por coalín depende mucho del pH de la solución; la quinina se adsorbe mejor a pH 6-7 y su adsorción es cero a pH 8-9.

Hace un siglo, Bunsen descubrió que el óxido férrico hidratado, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, coloidal, era el antidoto al envenenamiento con As y lo atribuyó a la combinación entre el óxido férrico y el arsenioso, pero Biltz demostró que es un proceso de adsorción, pues el contenido de As en el óxido y el proceso da una isoterma de adsorción típica (a).

3.8. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCION.

El grado de adsorción, a una temperatura y concentración dadas, varía con la naturaleza del adsorbente, del adsorbato y del disolvente.

La adsorción disminuye al aumentar la temperatura, pero en general este efecto es el menor en el caso de soluciones que en el de gases. La solubilidad del adsorbato parece influir en el sentido de que, cuando menor es su solubilidad en el disolvente, mayor es la adsorción, así, Lundelius observó que la adsorción de yodo por carbón activo, de soluciones de CCl_4 , cloroformo y sulfuro de carbono guarda el orden de 1:2:4,5, que es aproximadamente la razón de las inversas de las solubilidades del yodo en estos tres disolventes. Sin embargo, esta observación de Lundelius tiene demasiadas excepciones para considerarla como una

regla general.

Son importantes, en cambio, la influencia del peso molecular y de la constitución del adsorbato.

3.9. INFLUENCIA DEL PESO MOLECULAR. REGLA DE TRAUBE.

La regla de Traube dice que la adsorción sobre el carbón de compuestos orgánicos en solución acuosa aumenta mucho y regularmente al ascender en las series homólogas, esto guarda relación con la regla de Gibbs, de que los compuestos en una solución acuosa hacen bajar la tensión interfacial carbón/solución en el mismo orden en que causan descenso de la tensión interfacial agua/aire.

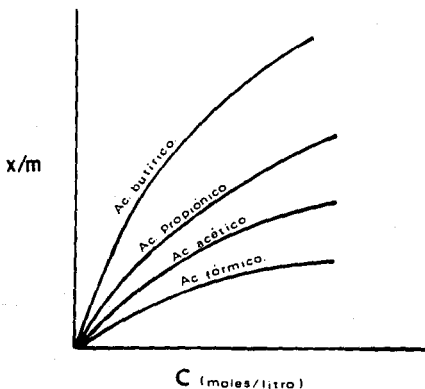


Figura 17. Solución acuosa sobre carbón (100 ppm).

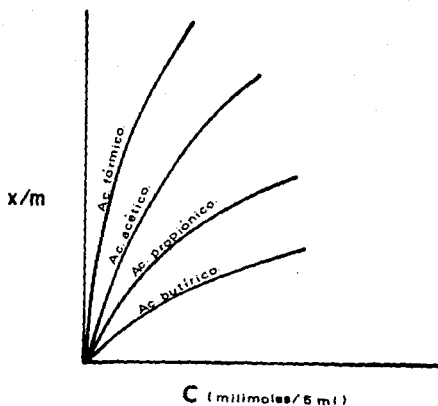


Figura 18. Solución en tolueno sobre SiO_2 (red pps).

La regla de Traube se aplica, por ejemplo, a la adsorción de una serie de ácidos grasos sobre el carbón animal purificado, como se ve en la figura 17, en que a efectos de comparación, se da también la gráfica de adsorción de estos ácidos en solución en tolueno (no polar), por SiO_2 (polar). Se ve en la gráfica 17 (disolvente polar, adsorbente no polar) que la adsorción aumenta al aumentar la longitud de la cadena de hidrocarburo, mientras en la figura 18 el efecto es el opuesto. Se puede así suponer que el extremo carboxílico (muy polar) de la molécula de ácido se orienta hacia la fase más polar (agua o SiO_2), mientras que la cadena (no polar) se orienta hacia la fase menos polar. A medida que aumenta la cadena, los ácidos grasos van siendo menos polares y, por lo

tanto, menos atraídos por la fase polar y más por la no polar
la.

3.10. CONSTITUCION.

Varios investigadores han señalado relaciones entre la constitución y la adsorción. Por ejemplo, la posición de los grupos OH y NH₂ en los ácidos hidroxil y amino benzoicos influyen en la adsorción: ésta es mayor cuando los grupos están en posición orto-, menor cuando están en posición meta- e intermedia cuando se encuentran en posición para-. Además, hay grupos que favorecen la adsorción o grupos que se oponen a ella. Así los ácidos cloro y dicloroacético se adsorben más que el ácido acético y, en cambio, el ácido aminoacético no es adsorbido.

Un caso interesante es el de los ácidos en que los miembros de distintos grupos difieren sólo en una unidad estructural.

Se ha visto que los isoácidos absorben más o menos como los ácidos normales, lo que indica que la cadena lateral tiene poco efecto en el número de moléculas adsorbidas por unidad de área. En cambio, la absorción disminuye mucho al introducir un grupo ceto o hidroxilo, lo que es lógico dado el carácter polar de estos grupos. Todos estos hechos confirman que la orientación molecular influye en el proceso de adsorción.

3.11. ADSORCION DE ELECTROLITOS FUERTES.

Cuando se adsorben positivamente no electrolitos o electrolitos muy débiles, necesariamente la molécula total del soluto se une al adsorbente, pero cuando se adsorben electrolitos fuertes pueden presentarse tres casos:

a) ambos iones se adsorben en igual proporción (adsorción molécula como efecto neto);

b) un ión se adsorbe poco o nada, mientras que el otro o los otros se intercambian iónicamente con alguna impureza del adsorbente (adsorción con intercambio iónico).

c) la adsorción de los iones OH^- ó H^+ es tan marcado que el compuesto se hidroliza (adsorción hidrolítica) (a).

3.12. ADSORCION CON INTERCAMBIO IONICO.

Freundlich y Losev agitaron con carbón activo una solución de colorante básico violeta cristal (clorohidratado) y hallaron que el catión orgánico era adsorbido, mientras una cantidad equivalente de Cl^- quedaba en solución. Como la reacción de la solución era ácida, supucieron que la adsorción había causado hidrólisis de la sal. Pero más tarde vieron que el ácido en la solución correspondia sólo a una fracción del clorohidrato total y el resto seguía como sal. La explicación del fenómeno fue que el catión entra en intercambio iónico con otro catión en el adsorbente, probablemente con Ca^{2+} presenta como impurezas en el carbón activo (a).

CAPITULO IV

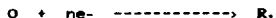
"EFECTOS DE LA ADSORCION DE ESPECIES EN LA RESPUESTA ELECTROQUIMICA, ESPECIALMENTE EN LA VOLTAMETRIA CICLICA"

4. EFECTOS DE LA ADSORCION DE ESPECIES EN LA RESPUESTA ELECTROQUIMICA, ESPECIALMENTE EN LA VOLTAMETRIA CICLICA.

Consideramos una modificación de un electrodo aquella que, modifica la superficie de un electrodo y como consecuencia de esta superficie modificada hay cambios en, la cinética de las reacciones, en las propiedades del electrodo, ya sea provocando una pasivación del electrodo o una funcionalización para mejorar las propiedades del electrodo.

4.1. EFECTO DE LA ADSORCION DE ESPECIES ELECTROACTIVAS EN LA RESPUESTA ELECTROQUIMICA.

La respuesta electroquímica (por ejemplo las curvas voltamétricas (-E) para la reacción electroódica



puede ser afectada significativamente por la adsorción de O ó de R . El tratamiento de estos problemas es más complicado que aquellos que consideran sólo especies en solución, debido a que tenemos que elegir una isoterma de adsorción que involucra la introducción de parámetros adicionales y, en general, ecuaciones no lineales. Además el tratamiento requiere de hacer suposiciones respecto a:

a) hasta que punto se ha logrado el equilibrio de adsorción antes de iniciar el experimento electroquímico;

b) la rapidez de transferencia de carga en las especies adsorbidas en comparación con las especies disueltas, estos efectos complican la evaluación de los datos voltamétricos y hacen la extracción de información más difícil (por ejemplo establecer los mecanismos).

Por lo anterior, en muchos casos trata de evitarse la adsorción de especies cambiando las concentraciones o cambiando el disolvente. Sin embargo, en ocasiones, la adsorción es un requisito para una transferencia de carga rápida y efectiva (como en electrocatálisis), para proteger al electrodo (como en el caso de sustratos semiconductores) o para lograr nuevos productos por vía electroquímica "funcionalizando" el electrodo. Las ecuaciones que gobiernan el método voltamétrico (por ejemplo suponiendo que en principio sólo hay especies O presentes) son las tradicionales (ecuación de transferencia de masa) :

$$\left(\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} \right) = D_O \left(\frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \right), \quad (43)$$

$$\left(\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} \right) = D_R \left(\frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \right), \quad (44)$$

con las condiciones iniciales :

$$C_O(x,t) = C_O^*, \quad C_R(x,t) = 0,$$

siendo C_O^* la concentración en el seno de la solución.

Y condiciones a la frontera:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x, t) = C_O^* \quad (46)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x, t) = 0. \quad (47)$$

Sin embargo, la condición de flujo en la superficie del electrodo es diferente, debido a que la reacción neta involucra la electrólisis tanto de especies Q en solución como de especies Q adsorbidas, para generar especies R en solución y R adsorbidas. La ecuación general de flujo es entonces:

$$D_O \left[\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} - \frac{\partial \Gamma_O(t)}{\partial t} = - \left[\frac{\partial \Gamma_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} - \frac{\partial \Gamma_R(t)}{\partial t} =$$

$$= i / (nFA), \quad (48)$$

donde $\Gamma_O(t)$ y $\Gamma_R(t)$ son las cantidades de especie Q y R adsorbidas a un cierto tiempo t (# mol/cm²), "A" es el área del electrodo de trabajo y "n" es el número de electrones por molécula oxidada o reducida. La introducción de los términos Γ , requiere de ecuaciones adicionales que relacionen Γ con C ; frecuentemente estas ecuaciones son isoternas de Langmuir del tipo:

$$\Gamma_o(t) = \frac{\beta_o \Gamma_o^* C_o(o, t)}{1 + \beta_o C_o(o, t) + \beta_R C_R(o, t)}, \quad (49)$$

$$\Gamma_R(t) = \frac{\beta_R \Gamma_R^* C_R(o, t)}{1 + \beta_o C_o(o, t) + \beta_R C_R(o, t)}, \quad (50)$$

donde, $\beta = \exp(-\Delta G_i^o/RT)$. Con las condiciones iniciales

$$(t = 0) \quad \Gamma_o = \Gamma_o^* \quad \Gamma_R = 0.$$

4.2. EFECTOS EN DETERMINACION DE VOLTAMETRIA CICLICA.

Consideremos el caso en que únicamente Q adsorbida es electroactiva, como puede ser el caso cuando la velocidad de barrido es tan grande que no hay difusión apreciable de Q en la superficie del electrodo lo que equivale a que

$$D_o \left(\frac{\partial C_o(o, t)}{\partial x} \right)_{x=0} \ll \frac{\partial \Gamma_o(t)}{\partial t}.$$

La onda para Q_{ads} podría estar desplazada a potencial mucho más positivos que la onda de reducción para las especies Q disueltas. Recordemos también que hay casos en que la adsorción es tan fuerte que se puede formar una capa de Q_{ads} aún cuando la concentración en la solución es tan pequeña que la contribución a la corriente es tan pequeña que la contribución a la corriente de las especies Q_{sol} es despreciable. Generalmente, suponemos que dentro del intervalo de potenciales utilizado, los términos Γ son independiente del potencial E . Bajo estas condiciones la ecuación (48) queda:

$$\frac{\partial \Gamma_O(t)}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma_R(t)}{\partial t} = \frac{i}{nFA} \quad (51)$$

y con las condiciones iniciales:

$$(t = 0) \quad \Gamma_O = \Gamma_O^0 \quad \Gamma_R = 0, \quad (52)$$

tenemos que :

$$\Gamma_O(t) + \Gamma_R(t) = \Gamma_O^0. \quad (53)$$

A partir de las ecuaciones (49) y (50), se obtiene

$$\frac{\Gamma_O(t)}{\Gamma_R(t)} = \frac{\beta_O \Gamma_{O,s} C_{O_0}(0,t) - b_O C_{O,s}(0,t)}{\beta_R \Gamma_{R,s} C_{R_0}(0,t) - b_R C_{R,s}(0,t)} \quad (54)$$

donde $b_o = \beta_o \Gamma_o, s$ y $b_a = \beta_a \Gamma_a, s$.

Si la reacción es nernstiana y por lo tanto,

$$\frac{C_o(o, t)}{C_a(o, t)} = \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E_o) \right) \quad (55)$$

La ecuación (54) queda como :

$$\frac{\Gamma_o(t)}{\Gamma_a(t)} = \left(\frac{b_o}{b_a} \right) \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E_o) \right) \quad (56)$$

A partir de las ecuaciones (51), (52) y (55), con

$$\zeta = \frac{\partial \Gamma_o(t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial \Gamma_o(t)}{\partial E} \right) v \quad (57)$$

y $E = E_t - vt$, siendo v la velocidad de barrido, se obtiene la curva $\zeta - E$:

$$\zeta = \frac{\left[\frac{n^2 F^2}{RT} \right] \left[\frac{v A \Gamma_o^o (b_o/b_a) \exp\left[\frac{nF}{RT} (E - E_o)\right]}{\left[1 + (b_o/b_a) \exp\left[\frac{nF}{RT} (E - E_o)\right] \right]^2} \right]}{\left[\frac{n^2 F^2}{RT} \right] \left[\frac{v A \Gamma_o^o (b_o/b_a) \exp\left[\frac{nF}{RT} (E - E_o)\right]}{\left[1 + (b_o/b_a) \exp\left[\frac{nF}{RT} (E - E_o)\right] \right]^2} \right]} \quad (58)$$

Debemos notar la similitud entre esta ecuación y la que se obtiene para una celda de "capa delgada" :

$$i = \left[\frac{n^2 F^2 w}{RT} \right] C_o^0 \left[\frac{\exp[(nF/RT)(E-E_o)]}{[1 + \exp[(nF/RT)(E-E_o)]]^2} \right] \quad (59)$$

Debido a que en ambos casos, la muestra reacciona totalmente sin existir limitaciones de transferencia de masa. De esta forma, la curva i - E es la que se muestra en la figura 19.

La corriente de pico es :

$$i_p = ((n^2 F^2)/4RT) vA \Gamma_o^0 \quad (60)$$

Γ_o^0 es la cantidad adsorbida inicial del reactivo oxidado.

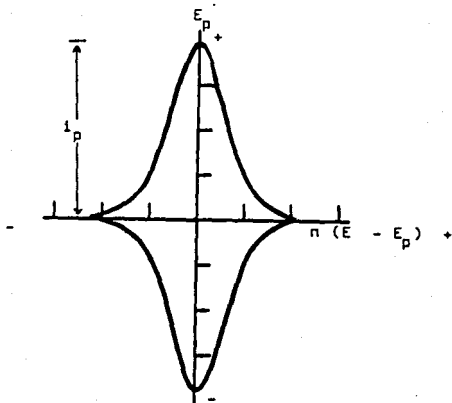


Figura 19. Curva característica de corriente vs potencial para la voltametría cíclica de la reducción de una especie oxidada adsorbida y en el barrido en sentido inverso (77 pp88).

y el potencial de pico es :

$$E_p = E_o - (RT/nF) \ln (b_o/b_a). \quad (61)$$

Lo importante aquí es la corriente de pico y de hecho la corriente en todos los puntos de la onda es proporcional a v , a diferencia de la dependencia con $v^{1/2}$ observada en las ondas nernstianas de especies que se difunden. La proporcionalidad entre i y v es la misma que la observada para la corriente puramente capacitiva y este hecho ha llevado a que algunos tratamientos de fenómenos de adsorción se hagan en términos de pseudocapacitancias. El área bajo la onda de reducción, corregida para cualquier corriente residual, representa la carga asociada con la reducción de la capa de Q_{ads} , esto es, $nFA\Gamma_o^A$. La onda anódica obtenida al completar el ciclo es la imagen especular de la onda catódica. Para una reacción ideal nernstiana, - esto es rápida -, bajo condiciones de isoterma de Langmuir debe cumplirse que

$$E_{p\ an} = E_{p\ cat},$$

y el ancho total a la mitad de la altura será :

$$\Delta E_{p,1/2} = 3.53 (RT/nF) = (90/n) \dots (mV) \quad (62)$$

La ubicación de E_p respecto a E_o depende de la fuerza relativa de adsorción de Q y R . Si $b_o = b_a$ entonces $E_p = E_o$.

Si Q se adsorbe más fuertemente, $b_o > b_a$, la onda se despiaza hacia potenciales más negativos que el correspondiente a la onda reversible de las especies que se difunden (Q_{ade}), por lo que se denomina postonda. Si R es adsorbida más fuertemente, $b_a > b_o$ la onda aparece a potenciales más positivos que E_o y se denomina preonda (7).

4.3. ESPECIES ELECTROACTIVAS ADSORBIDAS Y EN SOLUCION.

Cuando las especies electroactivas se encuentran tanto en solución como adsorbidas, el tratamiento teórico involucra el uso de la ecuación total de flujo (48), así como las isothermas de adsorción y otras ecuaciones usuales de difusión, condiciones iniciales y de frontera, etc. Consideraremos únicamente el caso de una reacción nernstiana de transferencia electrónica donde ya sea Q (reactivo) o R producto están adsorbidos pero no ambos.

Producto R fuertemente adsorbido. Para este caso, $\beta_o \rightarrow 0$ y β_a es razonablemente grande (esto es, $\beta_a C^o \geq 100$).

Inicialmente, $C_o = C_o^o$, $C_a = 0$, $\Gamma_a^* = 0$. Las ecuaciones a resolver son las de difusión para Q y para R , la ecuación total de flujo, la isoterma de adsorción y, ya que suponemos que la reacción electródica es nernstiana, la ecuación (55). Suponemos que el equilibrio de adsorción se mantiene en todo momento.

Los resultados de la solución numérica de las ecuaciones

pueden resumirse como sigue:

Se presenta, una preonda (o prepico) que representa la reducción de Q disuelto para formar una capa de R adsorbido. La onda aparece a potenciales más positivos que los de la onda controlada por difusión, debido a que la energía libre de adsorción de R hace que la reducción de Q para tener R adsorbida sea más fácil que para obtener R en solución. A continuación aparece la onda de reducción de Q disuelto a R disuelto. Esta onda tiene la forma característica de las ondas cuando no hay adsorción y sólo es afectada por la disminución en la concentración de Q que se reduce para dar R adsorbido.

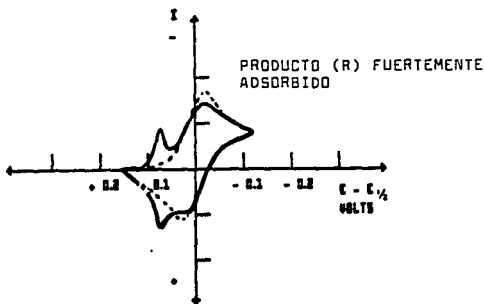


Figura 20. Voltametría cíclica para la reducción de una especie fuertemente adsorbida, presentándose un prepico. La línea punteada indica la respuesta cuando no hay adsorción (17) pp29).

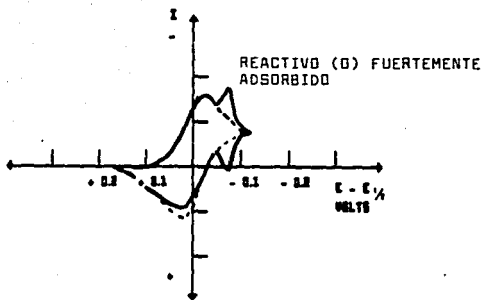


Figura 21. Cuando el reactivo esta fuertemente adsorbido, se presenta un postpico, la línea punteada indica la respuesta cuando no hay adsorción (τ_1 ppze).

Entre más grande es el valor de β_a , es mayor la separación entre el prepico y el pico característico de control difusional.

Recordando que la intensidad del prepico (i_p)_{ads} aumenta con v mientras que la del pico de difusión (i_p)_{dis} es proporcional a $v^{1/2}$, la relación i_p _{ads}/ i_p _{dis} aumenta al aumentar v . Para una C_0^* determinada, esta relación también es directamente proporcional a Γ_a , s. e inversamente proporcional a C_0^* . A concentraciones muy bajas (suponiendo que todavía está adsorbida una cantidad considerable de R) solamente se observa

el prepico. A medida que C_0^* aumenta, el prepico aumenta debido al incremento en Γ_a . Sin embargo, i_p alcanza un valor límite cuando Γ_a se aproxima a $\Gamma_{a,s}$, y entonces el pico de difusión crece con respecto al pico de adsorción.

El ancho de la media onda ($\Delta E_{p,1/2}$) del prepico es función de α_a (sitios ocupados por R), y varía de $96.6/n$ a $7.5/n$ mV para valores de $\alpha_a F/RT$ que aumentan desde 0 hasta 0.4 mV.

De igual forma se pueden estudiar los otros casos de adsorción. Por ejemplo cuando, el reactivo Q está fuertemente adsorbido (lo que implica que $\beta \rightarrow 0$ y $\beta_0 C_0^* \geq 100$), se observa una postonda o postpico para la reducción de Q_{ads} , después del pico característico de reducción controlada por difusión de Q en R en solución. La postonda se debe a la mayor estabilidad frente a la reducción del Q_{ads} comparado con el Q en solución.

Cuando el reactivo Q está débilmente adsorbido ($\beta \rightarrow 0$, $\beta_0 C_0^* \leq 2$), la diferencia de energías para la reducción de Q en solución y de Q_{ads} es pequeña y no se observa una postonda separada. El efecto neto es un incremento en la altura del pico catódico respecto al pico obtenido en ausencia de adsorción ya que en el primer caso tanto Q_{ads} como Q_{sol} contribuyen a la corriente medida. La corriente anódica obtenida al regresar en el ciclo de potencial, también aumenta debido a que hay una mayor cantidad de R cerca del electrodo, la contribución de Q_{ads} aumenta proporcionalmente a la velocidad de barrido v .

Cuando R está debidamente adsorbido, la corriente catódica en el barrido inicial apenas se perturba mientras que la

corriente anódica en el regreso aumenta considerablemente. El pico catódico se desplaza ligeramente hacia potenciales más positivos al aumentar v , debido a una disminución en R_{sol} cerca del electrodo por la presencia de R_{ads} (7).

4.4. ADSORCIÓN DE ESPECIES NO ELECTROACTIVAS.

La adsorción de especies no electroactivas también puede ser origen de muchos problemas, en caso de no ser controlada, pero puede resultar muy útil cuando se utiliza para modificar deliberadamente la superficie del electrodo de trabajo.

Este tipo de adsorción puede inhibir o acelerar la reacción de transferencia de carga, ya sea bloqueando la superficie o facilitando la adsorción de especies electroactivas. Un caso típico es el de los recubrimientos por arcilla.

En muchos estudios con electrodos sólidos, con el tiempo de trabajo experimental se observa un cambio gradual de la respuesta electroquímica. En ocasiones, esto puede deberse al crecimiento de una película de impurezas adsorbidas. En algunos casos, para obtener una respuesta electroquímica confiable y reproducible, es necesario "activar" la superficie del electrodo, por medio de diversas técnicas como el decapado químico o electroquímico, que en el caso de los electrodos semiconductores es comúnmente llamado "etching".

Una película adsorbida puede inhibir la reacción electródica por medio de un bloqueo total de la superficie de tal

forma que la reacción sólo puede llevarse a cabo en la porción no cubierta ($1 - \theta$), de donde $\theta = (\sigma_{\text{sitios ocupados}} / \sigma_{\text{sitios desocupados}})$. También es posible que la reacción pueda ocurrir en la zona cubierta, por penetración de las especies electroactivas o transferencia de carga a través de la película, pero la velocidad del proceso será generalmente más lenta. El caso opuesto se presenta cuando algunos sitios de la película adsorbida de hecho catalizan la reacción electroquímica.

La adsorción de especies no electroactivas es muy importante en los procesos de electrodeposición donde suelen actuar como abrillantadores. También se puede utilizar este fenómeno para la inhibición de la corrosión (7).

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

CAPITULO V

"TIPOS DE MODIFICACIONES DE ELECTRODOS"

5. TIPOS DE MODIFICACIONES DE ELECTRODOS.

5.1. ELECTRODOS MODIFICADOS CON ARCILLAS.

La modificación de la superficie de electrodos con una delgada capa de arcilla tratada, modifica el comportamiento electroquímico del electrodo, las arcillas y otras capas inorgánicas aplicadas sobre la superficie de un electrodo tienen la ventaja de tener una alta estabilidad química.

También, las arcillas funcionan como soportes, y además, estas actúan como catalizadores en las reacciones α - β .

5.1.1. TRATAMIENTO DE LA ARCILLA.

Para la modificación de electrodos con arcillas, regularmente se utilizan arcillas como; montmorillonita de sodio, hectorita de calcio y otras arcillas del tipo de las smectitas. Estas arcillas reciben un tratamiento previo antes de ser aplicadas en la superficie del electrodo.

Con la arcilla se prepara una suspensión coloidal. aproximadamente 10 gr. de arcilla se dispersan en 100 ml de agua por sonicación, y después se centrifuga a 6000 rpm por espacio de 1 hr.

Esta suspensión coloidal, se mezcla con un coloide de platino (H_2PtCl_6) que previamente es preparado por reflujo, también se le agrega PVA (polivinil alcohol) el cual está disuelto en etanol y agua α - β .

Una vez que se ha tratado la arcilla, se aplica la

suspensión coloidal de arcilla en gotas sobre el electrodo a modificar, por lo general estos electrodos son de Pt "o" SnO_2 . Una vez que se ha aplicado la arcilla en el electrodo, se deja secar al aire libre o en estufas, hasta que el solvente se haya evaporado, de esta forma se lleva acabo la aplicación de la capa de arcilla en el electrodo, pudiendosele denominar como, Pt"o" SnO_2 /Pt/PVA/arcilla, y así identificar este tipo de electrodos.

El siguiente paso cuando tenemos la capa de arcilla tratada aplicada sobre el electrodo, es la incorporación de cationes en la película de arcilla, estos cationes son generalmente complejos metálicos de la bipyridina (bpy), que presentan la fórmula general: $\text{M}(\text{bpy})_3^{2+}$, donde M = Ru, Os o Fe (12-11). También se utilizan MV^{2+} (metil violongen), $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ y otros complejos. Estos cationes intervienen en el transporte de cargas en la película. Los electrodos con una capa de arcilla tratada, son sumergidos en soluciones de los complejos metálicos, para que los cationes se incorporen en la película de arcilla (15-11)(16-11).

5.1.2. ESTRUCTURA DE LA PELICULA DE ARCILLA.

La importancia sobre distinguir, las diferencias claramente en la orientación de películas aplicadas en ausencia de y en presencia de PVA, ayuda a describir la estructura de la película de arcilla modificada.

Las películas de arcilla pura son simplemente un cara a cara de pilas de capas de arcilla figura 22-a.

Para películas de mezcla de arcilla/PVA, hay una fuerte interacción entre la arcilla y el PVA, que conduce a una modificación de la estructura de la arcilla, y presumiblemente de la estructura de la película también.

Se ha demostrado que el PVA es fuertemente adsorbido sobre arcillas (por un proceso llevado entropicamente) y que la máxima adsorción es 0,8 gr. de PVA por gramo de arcilla. La adsorción es originada por la presencia de geles parecidos de la mezcla, y el grado de adsorción es dependiente de la naturaleza del intercambio catiónico, la concentración de la suspensión de arcilla, el tipo de PVA usado, y el método de mezclado. aunque la presencia del coloide de Pt en la mezcla es un factor complicado, se presume que la adsorción de Pt/PVA sobre la superficie ocurre por procesos análogos en el sistema, la penetración interlaminar del polímero por el aumento del espacio basal entre las capas de arcilla, es una situación semejante.

Debido a la incorporación de PVA y Pt, es difícil que la estructura de la arcilla sea cara a cara (como es encontrada en películas de arcilla pura), resultando una orientación más al azar, esto ha sido demostrado por experimentos realizados con XRD (difracción de rayos-x) y de voltametría cíclica que indican que la presencia de PVA cambia la naturaleza de las películas, y de esta manera facilita la velocidad de transferencia del electrón. La microestructura propuesta de la película arcilla/Pt/PVA es mostrada en las figuras 22-b y 22-c (d-a).

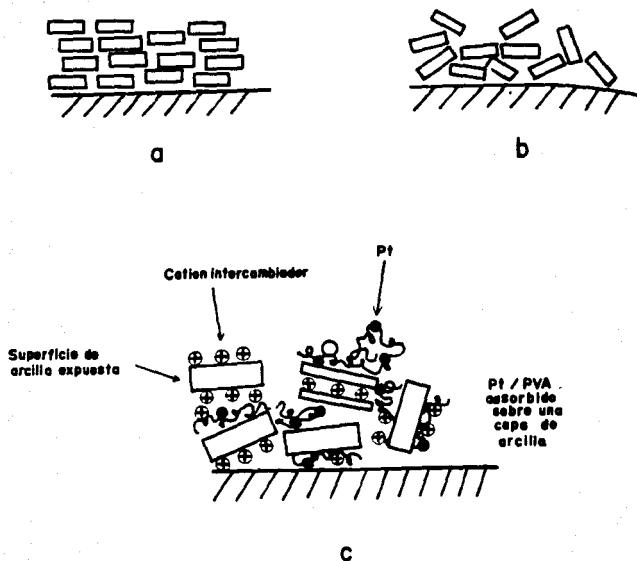


Figura 22. Orientación de las películas de arcilla.
 (a) Arcilla sin tratar, (b) arcilla/Pt/PVA, (c) esquema de las microestructuras en la arcilla tipo (b) (116-8) pp5647).

5.1.3. ELECTROQUIMICA DE IONES INCORPORADOS EN LAS PELICULAS DE ARCILLA.

Algunas especies electroactivas cargadas positivamente son retenidas fuertemente por las arcillas como cationes intercambiadores de electrones.

Iones incorporados en capas de arcilla en ausencia de PVA muestran una reducción en su electroactividad, se ha encontrado que películas de arcilla sin tratar que recubren al electrodo, muestran respuestas voltanométricas en soluciones de electrolitos soporte cuando se le han incorporado los cationes de bipyridina.

La electroactividad de estas películas depende fuertemente, del largo tiempo que la película de arcilla es sumergida en la solución del ión electroactivo, su concentración, el modo de preparación de la arcilla, el espesor de la película y el tipo de ión incorporado. En presencia de PVA se forman más uniformemente las películas, y la velocidad de aparición de una respuesta electroquímica con la película remojada en una solución del ión electroactivo es realizada. El comportamiento en un electrodo desnudo (sin ninguna modificación), uno con arcilla sin tratar y uno con arcilla/PVA, han sido estudiados cuando son sumergidos en soluciones de 0.1 mM de complejos metálicos de bipyridina de Fe, Ru y Os, con Na_2SO_4 0.05 M (pH=7), se observa que la electroactividad de las películas de arcilla depende del tiempo que se hallan dejado remojando en la solución de ión electroactivo, como lo muestra la figura 23, en la cual se grafica, pico de corriente anódica contra tiempo de inmersión.

Todos los electrodos presentan voltamogramas ciclicos bien definidos, y los picos de corriente anódicos (i_{pa}) pueden ser usados para monitorear la incorporación de los cationes con el tiempo figura 23.

Con películas de arcilla que contienen PVA, el pico máximo de corriente, (i_{pa}), fue observado después de 4-5 veces de remojar el electrodo en soluciones de complejos metálicos de bipyridina. Esta corriente, es por lo menos tres veces más grande que el pico de corriente en un electrodo desnudo sumergido en la misma solución que contiene especies electroactivas ($u-s$).

En un electrodo modificado con arcilla sin PVA, y remojado hasta por un tiempo de 0.5hr, la respuesta electroquímica es muy pequeña comparada con el electrodo desnudo.

El incremento de (i_{pa}) como una función del tiempo de remojo de acuerdo al complejo usado varia como sigue:

$Ru(bpy)_3^{2+} > Os(bpy)_3^{2+} > Fe(bpy)_3^{2+}$, figura 23.

Los picos de corriente anódica disminuyen cuando los electrodos modificados con arcilla son cambiados a soluciones que solamente contienen un electrolito soporte. Esto demuestra que hay uniones entre la película de la arcilla y los cationes y que pueden estar intercalados en la superficie de la película.

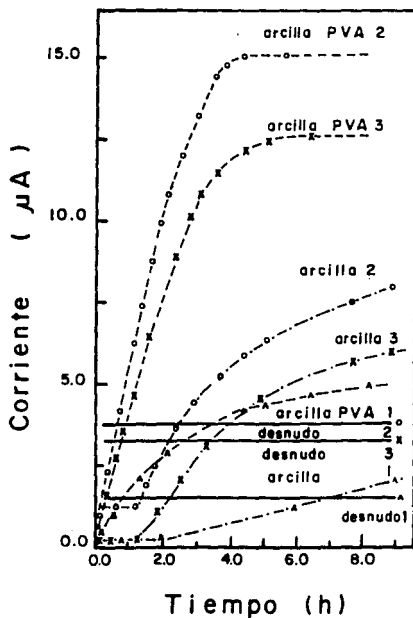


Figura 23. Pico de corriente anódica (i_{pa}) vs tiempo de inmersión para diferentes tipos de electrodos, medido en soluciones 0.1 mM (1) $Fe(bpy)_3^{2+}$, (2) $Ru(bpy)_3^{2+}$, (3) $Os(bpy)_3^{2+}$ con Na_2SO_4 0.05 M (pH=7) (10-81 pp5048).

Al aumentar la velocidad de barrido (v) en un electrodo modificado con arcilla al cual se le ha incorporado un complejo, aumenta el pico de corriente anódica (i_{pa}), mostrándonos su actividad, como se ve en la figura 24 (15-8).

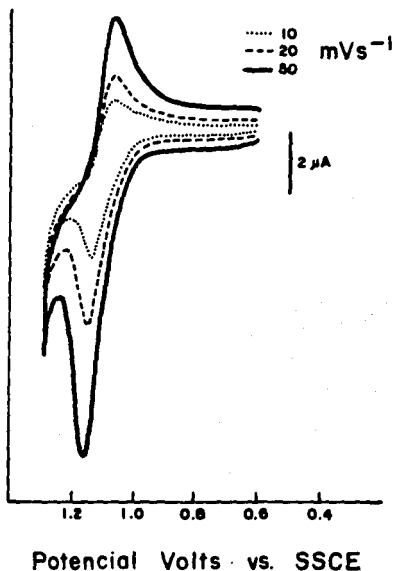


Figura 24. Voltamogramas cíclicos de un electrodo de GC/Pt/PVA/Ru(bpy)₃²⁺/Arcilla, en un soporte electrolítico de Na₂SO₄ 0.05 M (pH=7), efectuados a diferentes velocidades de barrido (15-8) pp569).

5.1.4. MECANISMO DEL TRANSPORTE DE CARGA EN LA PELICULA DE ARCILLA.

Un modelo del transporte de carga en películas de arcilla es, el de la hectorita de silico impregnada de $Ru(bpy)_3^{2+}$ o de $Ru(NH_3)_6^{3+}$. El transporte de carga en películas de arcilla impregnadas con cationes se lleva acabo por la oxidación-reducción de estas especies, los cuales intercambian los electrones entre ellos.

El transporte de carga se debe en primer lugar a la difusión de las especies adsorbidas.

Este modelo postula que los electrones van saltando de una capa a otra de arcilla, esto debido a que la película esta impregnada de cationes activos, Figura(25) (5-a).

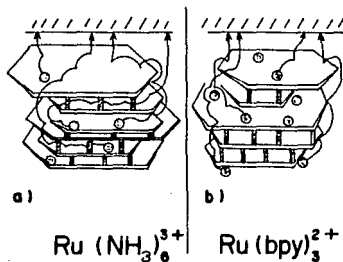


Figura 25. Mecanismo del transporte de carga en películas de arcilla (5-a) pp330).

5.1.5. OBSERVACIONES SOBRE LAS PELICULAS DE ARCILLA.

a) Soportes de arcilla con oxitaciones de aluminio y silicon reducen la capacidad para la incorporación de iones electroactivos en las arcillas de smectita.

La alumina reduce la capacidad de intercambio catiónico, por neutralización de carga, mientras que los soportes de sílica reducen la accesibilidad de las regiones interlaminares.

b) Complejos metálicos de bupiridina pueden ser adsorbidos pero no intercalados dentro de un soporte de arcilla de silicon, por causa de la coacción estérica. Sin embargo la smectitas impregnadas presentan buena respuesta electroquímica. Los complejos de bupiridina adsorbidos externamente mantienen el transporte de carga dentro de la película de arcilla.

c) Los espacios basales de la arcilla tienen un pequeño efecto en la movilidad de complejos metálicos de bupiridina.

d) En las arcillas alrededor del 15-30 % del complejo metálico impregnado es electroactivo, sugiriendo que la mayoría no puede difundirse a la superficie del electrodo.

e) Los espacios originados por el polímero incorporado en la estructura de arcilla ayudan a la transferencia de electrones, estos espacios permiten una mayor movilidad a las especies electroactivas incorporadas en la película (s-a).

5.2. ELECTRODOS MODIFICADOS CON PELICULAS DE POLIMEROS.

Generalmente los electrodos usados con polimeros son, electrodo de Pt y el de carbón vitreo (GC, conocido también como electrodo de vidrio). A estos electrodos, se les aplica una delgada capa de polímero en su superficie, para que las propiedades electroquímicas de la superficie del electrodo sean modificadas. Las películas de los polímeros al igual que las películas de arcilla, son adsorbidas en la superficie de los electrodos. Pero también estas películas de polímero se pueden aplicar mediante un enlace covalente a partir de un organosilano (7).

Unos de los polímeros más usados en este tipo de modificación son: nafion (16,30-c), ácido polivinil acético (PVAA) (12-c), polianilina (28-c), poli(4-vinilpiridina) (27,29-c) y polipirrol (20,25-c).

Las películas de polímeros presentan una alta estabilidad química, electroquímica y poseen una alta concentración de centros activos (14-c).

5.2.1. APLICACION DE LA PELICULA DE POLIMERO SOBRE LA SUPERFICIE DEL ELECTRODO.

El polímero que se va aplicar se disuelve, generalmente el etanol es el solvente utilizado. Una vez disuelto el polímero, el electrodo es sumergido en la solución, también se puede aplicar en gotas. Una vez aplicado el polímero, el electrodo se deja

secar al aire o en una estufa a una temperatura que no afecte al polímero.

En los últimos años esta técnica a dejado de usarse, en su lugar se ha utilizado una electropolimerización del monómero, se forma el polímero y se adhiere sobre la superficie del electrodo.

La polimerización electroquímica y la precipitación de películas de polímeros directamente sobre la superficie del electrodo, ofrecen algunas ventajas comparadas con su aplicación directamente de una solución de polímero. La electropolimerización permite la depositación de polímeros insolubles, un recubrimiento uniforme de superficies irregulares, y un fácil control del espesor de la película (34-c).

5.2.2. INCORPORACION DE MICROPARTICULAS DE METALES EN PELICULAS DE POLIMEROS.

Cuando se incorporan micropartículas de metales en las películas de polímeros, estos actúan como centros activos ayudando al desarrollo de las reacciones.

Los metales que se han utilizado para ser incorporados en las películas son: $PtCl_2$, $PdCl_2$, $IrCl_3$, $RuCl_3$, $AgCl$, $NiCl_2$ y $CdCl_2$.

La forma en que se aplican estas micropartículas es mediante una electrodeposición de estos metales, en el caso del Pt, Pd, Ir y Ru se encuentran contenidos en soluciones ácidas de complejos de los cuales forman parte, el Cd se deposita de una solución de

cloruro 1 M con CdSO_4 1 mM, la Ag es depositada de una solución de HClO_4 1 M con 0.5 mM de Ag_2SO_4 y el Ni de una solución que contiene NaCl 1 M, H_3BO_3 0.5 M con NiCl_2 1 mM.

Las soluciones formadas por complejos son colocadas en contacto con la película de polímero aproximadamente 3 hr antes de la depositación de las especies metálicas.

En el caso del Ir, este se encuentra en el complejo Na_2IrCl_6 en H_2SO_4 , se le aplica un potencial de - 0.600 V por 3 hr, para que sea depositado en la película del electrodo.

Los metales de los complejos se reducen en la película de polímero. Una vez que el metal se ha incorporado a la película, cuando se oxida o reduce durante las reacciones participan en la transferencia de electrones. Las soluciones de complejos usados son, Ru; $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_3$, Pd; tetracloropaladinato, y para el Pt; hexacloroplatinato de sodio o potasio (29-cl).

Para completar la modificación de un electrodo con una capa de polímero, el electrodo modificado se sumerge en soluciones de complejos metálicos de bipyridina o complejos parecidos. Para que estos complejos se adsorban y contribuyan a la transferencia de carga en las reacciones (30-cl).

5.2.3. PELICULAS BICONDUCTIVAS DE POLIMEROS.

Estas películas biconductivas, envuelven la incorporación de una fase conductora electroquímicamente dentro de un conductor iónico, sobre una superficie de un electrodo de vidrio (GC), han

sido preparados por electropolimerización de polipirrol (PP) en matrices de nafion y arcilla (hectorita). Estas películas exhiben una conductividad electrónica y una estabilidad más alta que las películas de polipirrol solas. La voltametría cíclica de estos electrodos con algunas especies como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ y metilviologen, muestran un buen comportamiento figuras 26 y 27 iso-c.

En la figura 26 se muestra la voltametría cíclica de un electrodo GC/Nafion/PP, en una solución de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 0.5 mM con Na_2SO_4 0.5 M, al cual se le aplicaron diferentes velocidades de barrido: 500, 200, 100, 50 y 20 mV/s. Conforme aumenta la velocidad de barrido aumenta el pico de corriente anódica.

En la figura 27 se muestra la diferencia que existe entre un electrodo del tipo GC/Nafion, y un electrodo del tipo GC/Nafion/PP, en una solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 10 mM con Na_2SO_4 0.5 M el primer electrodo no muestra picos de corriente, mientras que el segundo electrodo que sólo es diferente al primero por el PP, presenta en su voltametría cíclica picos de corriente.

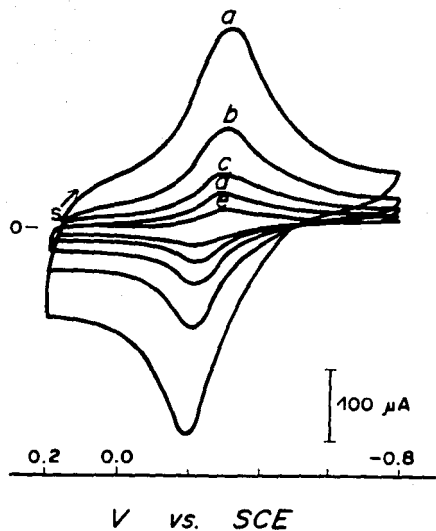


Figura 26. Voltametrías cíclicas de un electrodo de GC/Nafion/PP en una solución de $Ru(NH_3)_6^{2+}$ 5 mM con Na_2SO_4 0.5M, a diferentes velocidades de barrido, (a)500, (b)200, (c)100, (d)50 y (e)20 mV/s (razo-c) ppsoz).

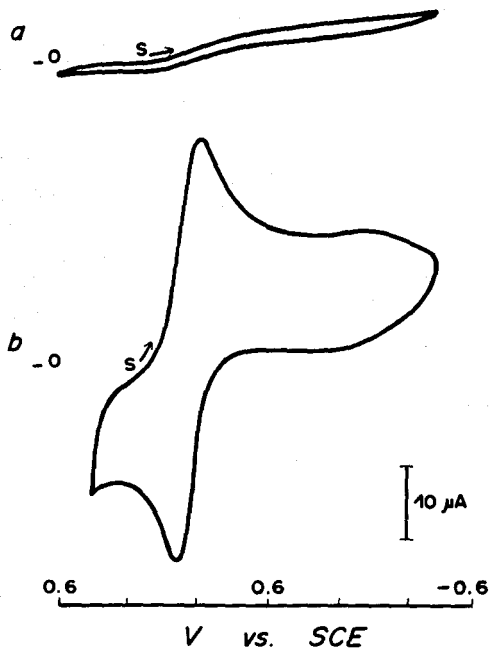


Figura 27. Voltametrías cíclicas de electrodos de, (a) GC/Nafion, (b) GC/Nafion/PP en una solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 5 mM con Na_2SO_4 0.5 M (120-Cl ppsos).

5.2.4. TRANSFERENCIA DE MASA Y DE CARGA EN LAS PELICULAS DE POLIMEROS.

El comportamiento de electrodos de polímero envuelven un mecanismo de transferencia de carga a lo largo de la capa, la velocidad del transporte de carga gobierna la velocidad de los procesos catalíticos y electroquímicos en tales electrodos, y han sido sujetos de numerosas investigaciones. La carga puede ser transportada a través de la capa por transferencia del electrón entre centros redox, por la difusión de contraiones, y la difusión de especies electroactivas; la contribución relativa de estos efectos es probablemente diferente según el polímero con el cual se está recubriendo el electrodo (11-1).

La contribución relativa de la transferencia del electrón y la difusión para el transporte de carga en sistemas electroquímicos, fueron considerados por Dahms y Ruff (D-R). La idea básica del modelo de D-R para la transferencia del electrón, es que durante la reducción electroquímica de las especies, representadas por "A", en un electrodo ($A + e^- \rightarrow A^-$). La película puede ser atravesada por la difusión de A^- , guiada por su gradiente de concentración, y también por la reacción de transferencia del electrón.



Una conclusión del modelo de D-R, es que el proceso de transferencia de electrón se asemejará a la difusión y resultando un coeficiente aparente de difusión, D_{app} , compuesto de

contribuciones de la difusión (gobernada por el coeficiente de difusión, D) y la transferencia del electrón,

$$D_{app} = D + (k \delta^2 \pi C_A/4), \quad (64)$$

donde k es la constante de velocidad, C_A es la concentración de A, D es el coeficiente de difusión y δ es la distancia para la transferencia del electrón (14-c).

5.2.5. EFECTO DEL SOLVENTE EN LAS PELICULAS DE POLIMEROS.

El solvente tiene un papel central en el comportamiento de geles y soluciones de polímeros. La configuración de cadenas de polímeros en soluciones o la hinchazón de los geles de polímeros son determinados, por la interacción de los segmentos de polímero y las moléculas de solvente. El principio esencial del uso de electrodos modificados con polímeros, es el hecho que la capa de polímero no sera disuelta en la solución dónde se usará el electrodo (14-c).

5.2.6. CONSIDERACIONES GENERALES DE ELECTRODOS DE POLIMEROS.

a) Películas de polímeros de multicapas recubriendo el sustrato (electrodo) es un gel polielectrolítico hinchado, o el polímero original es transformado en un polielectrolito como una función del potencial.

b) Los recubrimientos son permeables a moléculas de

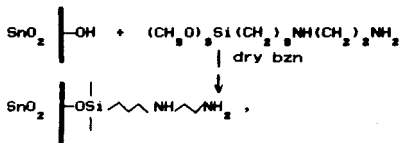
solvente y iones. La sorción de contraiones es un proceso necesario unido a la transferencia del electrón para mantener la neutralidad.

c) Como una consecuencia de la incorporación de iones y moléculas de solvente en la película, esta se incha o encoje, dependiendo de la naturaleza y de la extensión de cruce de las cadenas del polímero.

d) Los polielectrolitos son más sensibles a la estructura y al medio. Una pequeña diferencia en la interacción puede tener una gran influencia en las propiedades de la capa. El efecto de interacciones entre grupos ionizados, contraiones, y moléculas de solvente es amplificado por el alto cambio de densidad del macroión (la concentración de los sitios redox) (14-c).

5.3. FUNCIONALIZACION DE SUPERFICIES DE ELECTRODOS POR ORGANOSILANOS.

El electrodo de SnO_2 ha sido funcionalizado o químicamente modificado con grupos amino como en la reacción:



que puede ser considerada una superficie amino. Este fue un paso importante, por que ahora uno puede planear reacciones de unión

(acoplamiento) con la superficie amino para unirse a otra molécula.

Las moléculas reactivas electroquímicamente son los más interesantes candidatos para unirse a una superficie de un electrodo funcionalizado (modificado).

La funcionalización de superficies de óxidos metálicos como: SnO_2 , RuO_2 , TiO_2 , Pt/PtO , Au/Au(óxido) , Si/Si(óxido) y electrodos de Ge pueden ser modificados con una variedad de organosilanos, incluyendo alquilamina (I,II), ácido clorhídrico (IV) y piridina (V). Estas superficies pueden ser acopladas (unidas) a amidas, sulfonamidas y metales de coordinación. Así la silanización es una estrategia de inmovilización covalente. La figura 26, muestra algunos organosilanos utilizados en la modificación de electrodos.

En general los electrodos utilizados, requieren de un pretratamiento (pulido "o" decapado electroquímico); posteriormente, la silanización de la superficie se logra por inmersión del electrodo en una solución no acuosa que contiene disuelto el derivado del silano (S-A).

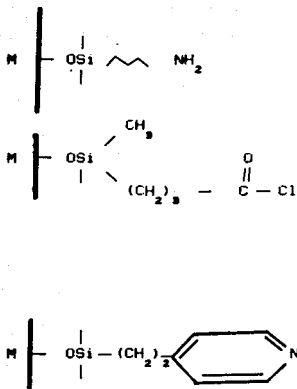
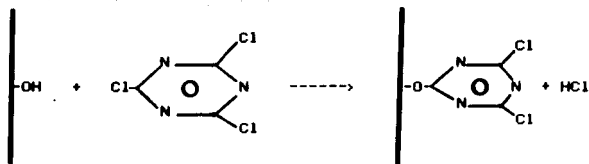


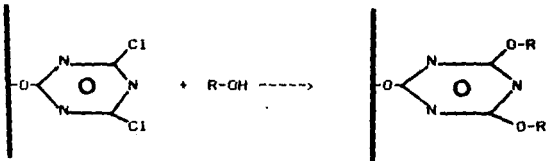
Figura 28. Organosilanos utilizados en la modificación de electrodos (15-A) pp187).

5.4. FUNCIONALIZACION DE SUPERFICIES DE ELECTRODOS POR CLORURO CIANURICO.

Un electrodo recubierto por una delgada capa de oxido metálico puede ser funcionalizada con cloruro cianúrico (CC),

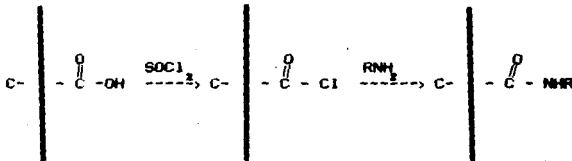


una vez funcionalizada la superficie con CC puede reaccionar con hidroxilos (R-OH), aminos (R-NH₂, R₂-NH), reactivo de Grignard (R-MgX) y otros grupos reactivos, quedando los grupos R como terminales de las superficies funcionalizadas, por ejemplo u-511



5.5. SITIOS OXIDADOS EN SUPERFICIES DE ELECTRODOS DE CARBON.

En el grafito se pueden generar, por vía térmica u oxidación de plasma de O₂, grupos de ácido carboxílico, que pueden acoplarse con aminos o alcoholes después de una activación de la superficie con cloruro de tionilo o cloruro acético. La reacción:



ha sido utilizada para preparar electrodos de superficie quiral, y para inmovilizar compuestos (S-Alu-FI).

5.6. ELECTRODOS MODIFICADOS POR QUIMISORCION.

Por tratarse una adsorción irreversible, en general, es un proceso que permite menos control y limita la versatilidad en experimentación. Se han realizado trabajos de quimisorción en Pt, utilizando olefinas; una vez adsorbidas, estas sustancias no pueden removerse con un lavado y son estables a menos que se les someta a condiciones muy oxidantes. Existen dos modelos para describir la interacción entre las olefinas y el Platino: uno de ellos es el modelo asociativo, que considera que se rompe la doble ligadura y se forman dos enlaces Pt-C, figura 29.

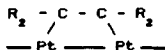


Figura 29 (17) pps4).

El modelo disociativo considera que la doble ligadura permanece, rompiéndose dos enlaces C-H y formándose enlaces Pt-C y Pt-H, figura(30) (17) .

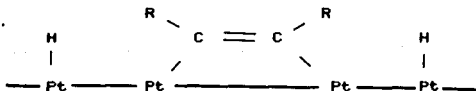
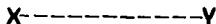


Figura 30 (17) pps5).

5.7. MODIFICADORES DE SUPERFICIE PARA LA PROMOCION DE LA ELECTROQUIMICA DIRECTA DEL CITOCROMO c.

Se han estudiado varias sustancias sobre un electrodo de oro, para ver cuales sirven como modificadores de la superficie para la transferencia de electrones con el citocromo c. Para la actividad promotora de estas sustancias se sugiere, una nueva tesis general para la modificación de superficies, estos modificadores son moléculas bifuncionales, X-----Y, en la cual X representa un grupo activo el cual se une a la superficie del electrodo, y La otra parte de la molécula, Y, que participa en la transferencia de electrones con el citocromo c.

ELECTRODO DE
ORO.



A continuación se mencionan unos ejemplos de sustancias las cuales pueden funcionalizar perfectamente la superficie del electrodo de oro, para la promoción de la electroquímica directa del citocromo c u-a:

4-Mercaptopiridina, 4-mercaptoanilina, ácido 4-mercaptobezoico, ácido 2-mercaptoetanoico, ácido 3-mercaptopropanoico y 2-mercaptoetil fosfato.

5.8. ELECTRODOS MODIFICADOS CON ZEOLITAS.

Las zeolitas son soportes inorgánicos con propiedades de catalizadores y de intercambio iónico bien conocidas. Las posibilidades para investigaciones electroquímicas de especies electroactivas en zeolitas ha sido demostrado en el caso de iones metálicos. Se ha demostrado que una película de zeolita en la cual un compuesto electroactivo está fijo pueda ser reducido u oxidado. Las zeolitas son buenos intermediarios en la modificación de electrodos.

Este tipo de modificaciones con zeolitas se lleva a cabo de la siguiente manera, la zeolita se aplica en el electrodo (de platino y de vidrio por lo general) en una mezcla con poliestireno α -M.

Estos electrodos al igual que los electrodos con arcilla se les aplica en la superficie un complejo para que ayude a la transferencia de carga α -M.

5.9. MODIFICACION DE ELECTRODOS CON PELICULAS METALICAS.

Esta modificación, consiste en la depositación de monocapas de metales pesados como el Pb, Bi y Tl por medio de un potencial bajo (UPD), sobre electrodos de Pt, este tipo de electrodos se puede distinguir mediante la nomenclatura, Pt/M(UPD), donde M = Pb, Tl o Bi. Este tipo de electrodos son muy empleados en la electroreducción de nitro y nitroso compuestos.

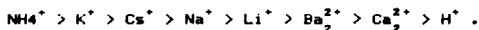
Estas superficies de metales pesados presentan una actividad

más alta que el electrodo de Pt desnudo para este tipo de reacciones (1,2-1).

5.10. ELECTRODOS MODIFICADOS CON PELICULAS DE COMPLEJOS.

Complejos como azul de prusia y sus análogos son depositados sobre superficies de oro, platino y GC, los electrodos antes de ser modificados con los complejos se les aplica un potencial eléctrico en el rango de 0.2 a 1.1 V por periodos de 5-10 minutos, en una solución de H_2SO_4 1 M (15-J).

Una vez que el electrodo recibe este pretratamiento, las películas de complejos se forman por electrodeposición sobre los electrodos, un ejemplo de los análogos del azul de prusia es el hexacianoferrato de indio, el cual identificamos con la nomenclatura, InHCF, que forma películas en los electrodos que presentan una permeabilidad hacia los cationes, pero esta permeabilidad no es la misma para todos los cationes, por ejemplo en películas de azul de prusia y sus análogos presentan el siguiente orden de permeabilidad para este grupo de iones,



Los complejos son sintetizados durante la electrodeposición.

En la figura 31, se muestra la actividad de un electrodo modificado con una película de InHCF (15-J).

El azul de prusia y sus análogos, muestran que los

complejos pueden ser utilizados para modificar electrodos.

Mediante la misma técnica también se pueden adsorber complejos de bupiridina (8-1).

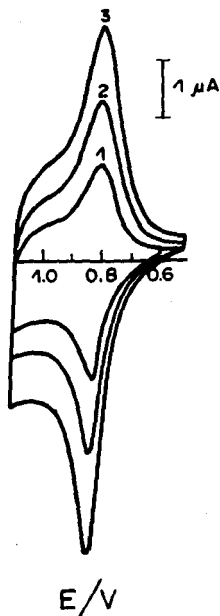


Figura 31. Curvas de voltametría cíclica para un electrodo modificado con una película de InHCF, a diferentes velocidades de barrido (a) 2, (b) 4 y (c) 6 mV, en una solución NaCl 1 M (18-1) pp 908).

5.11. ELECTRODOS MODIFICADOS CON COLORANTES.

En esta técnica el electrodo es recubierto por un colorante (semiconductores orgánicos), generalmente se utilizan películas delgadas (100 a 1000 Å de espesor), esta capa evita el contacto del electrodo con el electrolito, pero no la transferencia de carga, esta capa de colorante también protege al electrodo de la corrosión.

Esta técnica en la que el colorante es aplicado en la superficie del electrodo se conoce como, "sensibilización por colorante", y entre los colorantes más utilizados figura la ftalocianina ($C_{32}H_{18}N_8$) y sus derivados metálicos tipo $C_{32}H_{18}N_8M$, donde M representa el ión metálico central. Este tipo de compuestos tienen la propiedad de ser muy estables, la sustitución del ión metálico central da lugar a una gran variedad de compuestos con muy diversas características y aplicaciones, estos compuestos absorben fuertemente la radiación solar, y generalmente exhiben propiedades semiconductoras.

Para lograr la depositación de estos colorantes en un electrodo de platino pulido a espejo (también se pueden depositar en electrodos de grafito y SnO_2), se utiliza la técnica de sublimación al alta vacío (aproximadamente 10^{-6} Torr), el espesor de la película depositada es función del tiempo de exposición y de la temperatura de sublimación del colorante (a-k).

CAPITULO VI.

"CARACTERIZACION DE ELECTRODOS MODIFICADOS"

6. CARACTERIZACION DE ELECTRODOS MODIFICADOS.

Una vez que el electrodo ha sido modificado por alguna de las técnicas mencionadas anteriormente, se debe comprobar que la superficie ha sido modificada y, en caso de ser afirmativo, establecer la naturaleza de las propiedades de la capa modificante. Dado que se manejan cantidades muy pequeñas de reactivos o materiales en la superficie, se requieren técnicas analíticas de alta sensibilidad. Generalmente, nos interesa determinar la cantidad de material presente en la superficie, que tan fácil es oxidar o reducir dicho material, cual es su composición o estructura y cuales son sus otras propiedades fisicoquímicas. Las técnicas que más se utilizan en estas determinaciones son :

6.1. METODOS ELECTROQUIMICOS.

Aún cantidades a nivel de monocapa pueden ser electroquímicamente analizadas ya que podemos medir corrientes muy pequeñas y, por la ley de Faraday, 10^{-10} moles de material equivalen a $10 \mu\text{C}$ (micro coulombios). Así la voltametría cíclica de una monocapa de material, figura 19, muestra un pico con un área integrada equivalente a la cantidad de material adsorbido en la superficie.

La ubicación del pico en el eje central de potenciales es una medida directa del potencial redox del par en la superficie. Es frecuentemente que este potencial sea muy cercano al que se

encuentra para este par (o uno similar) cuando están en solución. A medida que las capas sean más, la respuesta electroquímica mostrará áreas mayores bajo la curva, representando una mayor cantidad de material presente en la superficie. Una inspección detallada de la naturaleza de la respuesta, puede proporcionarnos información acerca de las interacciones químicas en las películas así como la rapidez y mecanismo del transporte de carga en las mismas.

La voltametría cíclica es una de las técnicas de caracterización más utilizadas (7) .

6.2. METODOS OPTICOS.

Estas técnicas son muy utilizadas para determinar la estructura o composición de los electrodos o de las películas modificadoras que se hayan depositado en ellos. La espectroscopia electrónica (como la fotoelectrónica de rayos X o la espectroscopía de Auger) pueden ser utilizadas para analizar elementos presentes en las capas superficiales. Por ejemplo, un grupo nitrobenzeno unido a un electrodo de Sn_2O mediante un puente de silano mostrará picos para el Sn, Si, C y N. También son usados los rayos X, que mediante el ángulo de incidencia en algunas sustancias nos ayuda a caracterizarlas.

La electroluminiscencia es una técnica que consiste en aplicar un potencial a la interfase y medir la intensidad y distribución espectral de la luz emitida; esta luminiscencia se

puede deber tanto a especies electroquímicas excitadas como al propio electrodo semiconductor. El primer caso puede ocurrir si las especies generadas por la reacción electroquímica quedan en un estado electrónico excitado (quimiluminiscencia electrogenerada) (7).

6.3. METODOS DE IMPEDANCIA.

Las técnicas de impedancia permiten analizar diversos procesos en los que ocurre una transformación en la estructura de la interfase electroquímica, como por ejemplo (7) :

- a) Transición activa-pasiva en metales.
- b) Corrosión por picaduras.
- c) Electrodepositos.

6.4. OTROS METODOS.

La observación directa de la superficie con microscopios ópticos o electrónicos de barrido, es a menudo útil en películas en multicapa, para obtener información acerca de la textura o porosidad de las películas, el espesor de las películas se determinan cuando estas están secas, esta medición es solo una estimación ya que se sabe que al sumergir la película en un electrolito sufre una inchazón (7).

CAPITULO VII

"CONCLUSIONES"

7. CONCLUSIONES.

La importancia de la modificación de electrodos, radica en el hecho de que se pueden obtener electrodos, que nos permiten controlar reacciones en su superficie.

Los electrodos modificados pueden tener o presentar mejores eficiencias en las reacciones, que los electrodos sin modificar, como es el caso del electrodo de platino modificado por películas de metales pesados, el cual tiene un mejor rendimiento en la electroreducción de nitro y nitroso compuestos, que el electrodo de platino (2-1).

Una ventaja de la modificación de electrodos es que podemos planear tener superficies con determinados radicales que necesitemos, como es el caso de las modificaciones hechas con organosilanos, cloruro cianúrico y sitios oxidados en superficies de electrodos de carbón (15-A),(15-B),(15-F).

La modificación de electrodos se ha desarrollado al grado que se tienen modificaciones para reacciones específicas, como es el caso de sustancias en electrodos de oro que participan en la transferencia de electrones con el citocromo c (1-1).

De todos los casos de electrodos modificados, los electrodos modificados con arcillas y polímeros muestran una versatilidad sobre el resto de las modificaciones, debido al hecho que las películas de arcillas y de polímeros pueden ser utilizadas como soportes para que se les apliquen diferentes sustancias, con las cuales el sustrato mostrará diferentes comportamientos en su respuesta electroquímica. Un ejemplo de esto, es la del PVA

(polivinil alcohol) que es incorporado en las películas de arcilla, el PVA permite que haya un mayor espacio en la estructura de la arcilla permitiendo la difusión de especies activas.

Para los casos de electrodos modificados con arcillas y polímeros, el mecanismo de la transferencia de electrones en estos electrodos, depende de las especies electroactivas adsorbidas y de los centros activos que poseen, ya que mediante la oxidación-reducción de estos se realiza la transferencia de electrones. La difusión de especies adsorbidas ayudan también a la transferencia de electrones (9-B), (9-C).

En el caso de electrodos modificados con películas de polímeros, complejos y metales pesados, éstos son aplicados por electrodeposición en la superficie del electrodo ya que mediante este método se puede controlar el espesor de la película. Prefieren las películas delgadas, debido a que películas gruesas entorpecen la transferencia de electrones y la difusión de las especies activas. En los casos de polímeros y complejos estos son sintetizados durante la electrodeposición (9-C), (11), (9-J).

Podemos establecer que este campo de investigación sobre la modificación de electrodos, puede ser considerado como inagotable, debido al hecho que si una sustancia es descubierta y tiene la capacidad de ser adsorbida en un electrodo y afectar el comportamiento electroquímico del electrodo, representará una nueva modificación.

Estos electrodos modificados son muy importantes en la electrocatálisis, como en el caso de los electrodos recubiertos con películas de metales pesados o arcillas tratadas, que actúan como catalizadores en las reacciones teniendo como consecuencia, una velocidad de reacción más rápida y mejores rendimientos en los productos de las reacciones.

En aplicaciones analíticas, se puede utilizar un electrodo modificado que sea capaz de hacer una adsorción selectiva a partir de una solución. Por ejemplo un electrodo de grafito modificado con una capa polimérica de poli(4-vinilpiridina) sirve para extraer complejos metálicos como Ru(II)(EDTA) de una solución que contenga apenas 5×10^{-8} M, y posteriormente puede ser caracterizada por técnicas electroquímicas como la voltametría cíclica (7).

Otro ejemplo de la adsorción selectiva, son las películas poliméricas no electroactivas pueden convertir un electrodo en un sustrato selectivo ya que permitirán únicamente el paso a ciertas especies para alcanzar la superficie del electrodo. Por ejemplo membranas gruesas de polietileno colocadas sobre electrodos de oro, son utilizados para determinar la concentración de oxígeno en la sangre y funciona de la siguiente manera: la gruesa membrana de polietileno bloquea el paso a las moléculas grandes (proteínas) pero permite el paso del oxígeno (7).

Con el material presentado en este trabajo se comprueba que, los electrodos modificados tienen gran importancia en la electroquímica, al grado que podemos considerar que este tipo de

electrodos estan revolucionando esta ciencia, por las multiples ventajas que tienen sobre los electrodos convencionales.

Los electrodos modificados tienen una aplicación inmediata debido a las características que poseen, ya que siempre se ha buscado un control sobre la cinética de las reacciones, y la adsorción selectiva.

La búsqueda de los artículos para el desarrollo de este trabajo bibliográfico, se vió favorecido ya que las revistas en las cuales se encontraban los artículos sobre las diferentes modificaciones de electrodos, se encontraron en la biblioteca de posgrado de la Facultad de Química (UNAM) y las colecciones de las revistas se encuentran actualizadas.

Si se planea una investigación experimental o bibliográfica de algún tipo de modificación en especial, el pequeño banco de información de cada modificación que se recopiló, puede servir como base de esta futura investigación.

CAPITULO VIII

"BIBLIOGRAFIA"

7. BIBLIOGRAFIA.

LIBROS Y TESIS.

1. Castellan G.W. (1986) Fisicoquímica. Addison-Wesley. Iberoamericana. México. 835 pp.
2. Skoog D.A. y West D.M. (1987) Análisis Instrumental. Interamericana. México. 806 pp.
3. Maron S.H. (1979) Fundamentos de Fisicoquímica. Limusa. México. 899 pp.
4. Ramette R.W. (1983) Equilibrio y Análisis Químico. Fondo de Cultura Interamericano. México. 791 pp.
5. Costa J.M. (1981) Fundamentos de Fisicoquímica. Cinética Electroquímica y Sus Aplicaciones. Alhambra. España. 376 pp.
6. Toral M.T. (1973) Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos. Ediciones Urmo. España. 304 pp.
7. Castro-Acuña, C.M. (1989) Comportamiento Electroquímico de Electrodos Metálicos y Semiconductores cuya Superficie ha sido Modificada. Tesis doctoral. Facultad de Química. U.N.A.M. 110 pp.

ARTICULOS.

A. GENERALIDADES DE ELECTRODOS MODIFICADOS.

- 1-A. Evans, J.F.; Kuwana, T.; Henne, M.T. and Royer, G.P. (1977) Electrocatalysis of Solution Species Using Modified Electrodes. J. Electroanal. Chem. 80: 409-416.
- 2-A. Laviron, E. (1980) A Multilayer Model for the Study of Space Distributed Redox Modified Electrodes. Part I. Description and Discussion of the Model. J. Electroanal. Chem. 112: 1-9.
- 3-A. Laviron, E.; Roullier, L. and Degrand, C. (1980) A Multilayer Model for the Study of Space Distributed Redox Modified Electrodes. Part II. Theory and Application of Linear Potential Sweep Voltammetry for a Simple Reaction. J. Electroanal. Chem. 112: 11-23.
- 4-A. Laviron, E. (1981) A Multilayer Model for the Study of Space Distributed Redox Modified Electrodes. Part III. Influence of Interactions Between the Electroactive Centers in the First Layer on the Linear Potential Sweep Voltammograms. J. Electroanal. Chem. 122: 37-44.

- 5-A. Zak, J. and Kuwana, T. (1983) Chemically Modified Electrodes and Electrocatalysis. J. Electroanal. Chem. 150: 645-664.
- 6-A. Albery, W.J. and Hillman, A.R. (1984) Transport and Kinetic in Modified Electrodes. J. Electroanal. Chem. 170: 27-49.
- 7-A. Armstrong, R.D.; Lindholm, B. and Sharp M. (1986) Impedance Characteristics of a Modified Electrode. J. Electroanal. Chem. 202: 69-74.
- 8-A. Gabrielli, C.; Takenouti, H.; Haas, O. and Tsukada, A. (1991) Impedance Investigation of the Charge Transport in Film-Modified Electrodes. J. Electroanal. Chem. 302: 59-89.
- 9-A. Faulkner, L.R. (1989) Structure and Dynamics in Modified Electrodes. Electrochimica. Acta. 34(12): 1699-1706.
- 10-A. Allongue, P. and Souteyrand, E. (1989) Semiconductor Electrode Modifications: Influence on the State Distribution at the Interface. Electrochimica. Acta. 34(12): 1717-1722.
- 11-A. Albery, W.J.; Compton, G. and Jones, C.C. (1984) A Novel Electrode for Electrochemical ESR and its Application to Modified Electrodes. J. Am. Chem. Soc. 106(3): 469-476.
- 12-A. Sittampalam, G. and Wilson, G.S. (1983) Surface-Modified Electrochemical Detector for Liquid Chromatography. Anal. Chem. 55: 1608-1610.
- 13-A. Guadalupe, A.R. and Abruña, H.D. (1985) Electroanalysis with Chemically Modified Electrodes. Anal. Chem. 57: 142-149.
- 14-A. Cox, J.A. and Das, B.K. (1985) Voltammetric Determination of Nonelectroactive Ions at a Modified Electrode. Anal. Chem. 57: 2739-2740.
- 15-A. Murray, R.W. (1980) Chemically Modified Electrodes. Acc. Chem. Res. 13: 135-141.

B. ELECTRODOS MODIFICADOS CON ARCILLAS.

- 1-B. Kamat, P.V. (1984) Electrochemistry and Photoelectrochemistry of Dye-Incorporated Clay-Modified Electrode. J. Electroanal. Chem. 163: 389-394.
- 2-B. Ghosh, P.K.; Mau, A.W.H. and Bard, A.J. (1984) Clay-Modified Electrodes. Part II. Electrocatalysis at bis(2,2'-Bipyridinyl) (4,4'-Dicarboxy-2,2'-Bipyridinyl) Ru(II)-Dispersed Ruthenium Dioxide-Hectorite Layers. J. Electroanal. Chem. 169: 315-317.

3-B. Liu, H.Y. and Anson, F.C. (1985) Electrochemical Behavior of Cationic Complexes Incorporated in Clay Coatings on Graphite Electrodes. J. Electroanal. Chem. 184: 411-417.

4-B. White, J.R. and Bard, A.J. (1986) Clay Modified Electrodes. Part IV. The Electrochemistry electron spin resonance of Methyl Violongen Incorporated into Montmorillonite Films. J. Electroanal. Chem. 197: 233-244.

5-B. Rudzinski, W.E. and Bard, J.A. (1986) Clay Modified Electrodes. Part VI. Aluminium and Silicon Pillared Clay-Modified Electrodes. J. Electroanal. Chem. 199: 323-340.

6-B. Oyama, N. and Anson, F.C. (1986) Catalysis of the Electroreduction of Hydrogen Peroxide by Montmorillonite Clay Coatings on Graphite Electrodes. J. Electroanal. Chem. 199: 467-70.

7-B. Carter, M.T. and Bard, A.J. (1987) Clay Modified Electrodes. Part VII. The Electrochemical Behavior of Tetrathiafulvalenium-Montmorillonite Modified Electrodes. J. Electroanal. Chem. 229: 191-214.

8-B. Castro-Acuña, C.M.; Fan, F.R.F. and Bard, A.J. (1987) Clay Modified Electrodes. Part VIII. Electrochemical Behavior at Montmorillonite and Polypyrrole-Montmorillonite Films on Platinum and Glassy Carbon Electrodes. J. Electroanal. Chem. 234: 347-353.

9-B. King, R.D.; Nocera, D.G. and Pinnavaia, T.J. (1987) On the Nature of Electroactive Sites in Clay-Modified Electrodes. J. Electroanal. Chem. 236: 43-53.

10-B. Rusling, J.F.; Shi, C.N. and Suib, S.L. (1988) Electrocatalytic Reactions in Organized Assemblies. Part V. Dehalogenation of 4,4'-Dibromobiphenyl in Cationic Micelles at Bare and Clay-Modified Carbon Electrodes. J. Electroanal. Chem. 245: 331-337.

11-B. Brahimi, B.; Labbe, P. and Reverdy, G. (1989) Electrochemical Behavior of Clay Modified Electrodes in the Presence of Cationic Surfactant. J. Electroanal. Chem. 267: 343-349.

12-B. Villemure, G. and Bard, A.J. (1990) Clay Modified Electrodes. Part 9. Electrochemical Studies of the Electroactive Fraction of Adsorbed Species in Reduced-Charge and Preadsorbed Clay films. J. Electroanal. Chem. 282: 107-121.

13-B. Villemure, G. and Bard, A.J. (1990) Clay Modified Electrodes. Part 10. Studies of Clay-Adsorbed Ru(bpy)₃²⁺ Enantiomers by UV-Visible Spectroscopy and Cyclic Voltammetry. J. Electroanal. Chem. 283: 403-420.

14-B. Keita, B.; Deller, N. and Nadj, L. (1991) Oxometalate-Clay-Modified Electrodes: Example of Metatungstate Incorporated in Stearytrimethylammonium-Montmorillonite Layers. J. Electroanal. Chem. 302: 47-57.

15-B. Ghosh, P.K. and Bard, A.J. (1983) Clay Modified Electrodes. J. Am. Chem. Soc. 105: 5691-5693.

16-B. Ege, D.; Ghosh, P.K.; Withe, J.R.; Equey, J.F. and Bard, A.J. (1985) Clay Modified Electrodes. 3. Electrochemical and Electron Spin Resonance Studies of Montmorillonite Layers. J. Am. Chem. Soc. 107: 5644- 5652.

C. ELECTRODOS MODIFICADOS CON POLIMEROS.

1-C. Pham, M.C.; Lacaze, P.C.; and Dubois, J.E. (1978) Obtaining Thin Films of "Reactive Polymers" on Metal Surfaces by Electrochemical Polymerization. Part I. Reactivity of Functional Groups in a Carbonyl Substituted Polyphenylene Oxide Film. J. Electroanal. Chem. 86: 147-157.

2-C. Miller, L.L. and Van De Mark, M.R. (1978) Preparation, Analysis and Use of an Electrode Surface Modified by Polymer Adsorption. J. Electroanal. Chem. 88: 437-440.

3-C. Andrieux, C.P. and Saveant, J.M. (1978) Heterogeneous (Chemically Modified Electrodes, Polymer Electrodes) VS Homogeneous Catalysis of Electrochemical Reactions. J. Electroanal. Chem. 93: 163-168.

4-C. Nowak, R.; Schultz, F.A.; Ueaffa, M. and Murray, R.W. (1978) Chemically Modified Electrodes. Part XIV. Attachment of Reagents to Oxide-Free Glassy Carbon Surfaces. Electroactive Rf Polymer Films on Carbon and Platinum Electrodes. J. Electroanal. Chem. 94: 219-225.

5-C. Pham, M.C.; Dubois, J.E. and Lacaze P.C. (1979) Obtaining Thin Films of "Reactive Polymers" on Metal surfaces by Electrochemical Polymerization. Part II. Alcohol Substituted Polyphenylene Oxide Films. J. Electroanal. Chem. 99: 331-340.

6-C. Daum, P. and Murray, R.W. (1979) Chemically Modified Electrodes. Part XXII. Solvent Effects on the Electrochemistry of Thin Films of Plasma Polymerized Vinylferrocene. J. Electroanal. Chem. 103: 289-294.

7-C. Pearce, P.J. and Bard A.J. (1980) Polymer Films on Electrodes. Part III. Digital Simulation Model for Cyclic Voltammetry of Electroactive Polymer Film and Electrochemistry of Poly(Vinylferrocene) on Platinum. J. Electroanal. Chem. 114: 89-115.

- 8-C. Willman, K.W. and Murray, R.W. (1982) Violongen Homopolymer, Polymer Mixture and Polymer Bilayer Films on Electrodes. Electropolymerization, Electrolysis, Spectroelectrochemistry, Trace Analysis and Photoreduction. J. Electroanal. Chem. 133: 211-231.
- 9-C. Weisshaar, D.E. and Kuwana, T. (1984) Electrodeposition of Metal Microparticles in a Polymer Film on a Glassy Carbon Electrode. J. Electroanal. Chem. 163: 395-399.
- 10-C. Majda, M. and Faulkner, L.R. (1984) Electrochemical Behavior of Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium Complexes in Films of Poly(Styrenesulfonate) on Electrodes. J. Electroanal. Chem. 169: 77-95.
- 11-C. Lindholm, B. and Sharp, M. (1987) Ac-Impedance Studies of Carbon Electrodes Coated With Poly-4-Vinylpyridine Films Containing the Fe(CN)₆^{3-/4-} Redox Couple. J. Electroanal. Chem. 235: 169-177.
- 12-C. Horányi, G. and Inzelt, G. (1988) Application of Radiotracer Methods to the Study of the formation and Behavior of Polymer Film Electrodes. Investigation of the Formation and Overoxidation of Labelled Polyaniline Films. J. Electroanal. Chem. 257: 311-317.
- 13-C. Gabrielli, C.; Huet, F.; Keddad, M. and Haas, O. (1988) ac Impedance and Electrochemical Noise of Strongly Adsorbed Electroactive Species, Application to a Redox Polymer Modified Electrode. Electrochimica. Acta. 33(10): 1371-1381.
- 14-C. Inzelt, G. (1989) Review Article. Role of Polymeric Properties in the Electrochemical Behavior of Redox Polymer-Modified Electrodes. Electrochimica. Acta. 34(2): 83-91.
- 15-C. Salmón, M.; Saloma, M.; Bidan, G. and Genies, E.M. (1989) Route to Chemically Modified Chiral Electrodes: Synthesis and Properties of Optically Active Pyrrole Monomers. Electrochimica. Acta. 34(2): 117-120.
- 16-C. Kavan, L. and Grätzel, M. (1989) Nafion Modified TiO₂ Electrodes: Photoresponse and sensitization by Ru(II)-Bipyridyl Complexes. Electrochimica. Acta. 34(9): 1327-1334.
- 17-C. Kazarinov, A.N.; Andreev, V.N.; Spitsyn, M.A. and Mayorov, A.P. (1990) Electrooxidation of Formic Acid at a Platinum Electrode Modified with Aniline or Polyaniline. Electrochimica. Acta. 35(9): 1459-1463.
- 18-C. Sable, E.; Handel, H. and L'Her, M. (1991) Nickel-Cyclam Modified Polypyrrole and Polythiophene films. Electrochimica. Acta. 36(1): 15-17.

19-C. Henning, T.P. and Bard, A.J. (1983) Polymer Films on Electrodes. XI. Electrochemical Behavior of Polymer Electrodes Produced by Incorporation of Tetrathiafulvalenium in a Polyelectrolyte (Nafion) Matrix. J. Electrochem. Soc. 130: 613-621.

20-C. Fan, F.R.F. and Bard, A.J. (1986) Polymer Films on Electrodes. XIX. Electrochemical Behavior at Polypyrrole-Nafion and Polypyrrole-Clay Thin Films on Glassy Carbon Electrodes J. Electrochem. Soc. 133: 301-304.

21-C. Winston, G.C. and Carlin, C.M. (1988) Ellipsometry Study of Poly(vinylferrocene) Modified Electrodes. J. Electrochem. Soc. 135: 789-790.

22-C. Cassidy, J.F. and Vos, J.G. (1988) Polymer Modified Electrodes. VI. Nonstationary Processes at Polymer-Coated Rotating Disk Electrodes. A Study of $(Ru(bpy)_3Cl(PVP)_3)Cl$ Films as Three-Dimensional Mediators. J. Electrochem. Soc. 135: 863-868.

23-C. Casewit, C.J.; Dunkle, J.R.; DuBois, M.R. and Elliott, C.M. (1989) Electrochemical Properties of Electrodes Modified with Polymers Containing a Sulfur Bridged Dinuclear Molybdenum Complex. J. Electrochem. Soc. 136: 1040-1044.

24-C. Inzelt, G. and Horányi, G. (1989) Combined Electrochemical and Radiotracer Study on the Ionic Charge Transport Couple to Electron Transfer and Ionic Equilibria in Electroactive Polymer Films on Electrodes. J. Electrochem. Soc. 136: 1747-1752.

25-C. Lee, C.; Kwak, J. and Bard, A.J. (1989) Polymer films on Electrodes. XXIV. Ellipsometric Study of the Electrochemical Redox Processes of a Polypyrrole Film on a Platinum Electrode. J. Electrochem. Soc. 136: 3720-3724.

26-C. Sakai, T.; Kawami, Y.; Takenaka, H.; Torikai, E. (1990) Effects of Surface Roughening of Nafion[®] on Electrode Plating, Mechanical Strength, and Cell Performances for SPE Water Electrolysis. J. Electrochem Soc. 137: 3777-3783.

27-C. Bartak, D.E.; Kazee, B.; Shimazu, K. and Kuwana, T. (1986) Electrodeposition and Characterization of Platinum Microparticles in Poly(4-vinylpyridine) Film Electrodes. Anal. Chem. 58: 2756-2761.

28-C. Kost, K.M.; Bartak, D.E.; Kazee, B. and Kuwana, T. (1988) Electrodeposition of Platinum Microparticles into Polyaniline Films with Electrocatalytic Applications. Anal. Chem. 60: 2379-2384.

29-C. Kost, K.M.; Bartak, D.E.; Kazee, B. and Kuwana, T. (1990) Electrodeposition of Palladium, Iridium, Ruthenium, and Platinum in Poly(4-vinylpyridine) Films for Electrocatalysis. Anal. Chem. 62: 151-157.

30-C. White, H.S.; Leddy, J.; and Bard, A.J. (1982) Polymer Films on Electrodes. 8. Investigation of Charge-Transport Mechanisms in Nafion Polymer Modified Electrodes. J. Am. Chem. Soc. 104: 4811-4817.

31-C. Martin, C.R.; Rubinstein, I. and Bard, A.J. (1982) Polymer Films on Electrodes. 9. Electron and Mass Transfer in Nafion Films Containing Ru(bpy)₃²⁺. J. Am. Chem. Soc. 104: 4817-4824.

32-C. Kao, W.H. and Kuwana, T. (1984) Electrocatalysis by Electrodeposited Spherical Pt Microparticles Dispersed in a Polymeric Film Electrode. J. Am. Chem. Soc. 106: 473-476.

33-C. Gaudiello, J.G.; Ghosh, K. and Bard, A.J. (1985) Polymer Films on Electrodes. 17. The Application of Simultaneous Electrochemical and Electron Spin Resonance Techniques for the Study of Two Viologene-Based Chemically Modified Electrodes. J. Am. Chem. 107: 3027-3032.

34-C. Deronzier, A. and Moutet, J.C. (1989) Functionalized Polypyrroles. New Molecular Materials for Electrocatalysis and Related Applications. Acc. Chem. Res. 22: 249-255.

D. ELECTRODOS MODIFICADOS CON ORGANOSILANOS.

1-D. Moses, P.R. and Murray, R.W. (1977) Chemically Modified Electrodes. Part V. Covalent Binding of a Reversible Electrode Reactant to RuO₂ Electrodes. J. Electroanal. Chem. 77: 393-399.

2-D. Lenhard, J.R. and Murray, R.W. (1977) Chemically Modified Electrodes. Part VII. Covalent Bonding of a Reversible Electrode Reactant to Pt Electrodes Using an Organosilane Reagent. J. Electroanal. Chem. 78: 195-201.

3-D. Diaz, A.F. and Kanazawa, K.K. (1978) Second Harmonic A.C. Voltammetry of Surface-Bonded Pyrazolines. J. Electroanal. Chem. 86: 441-444.

4-D. Smith, D.F.; Willman, K.; Kou, K. and Murray R.W. (1979) Chemically Modified Electrode. XV. Electrochemistry and Waveshape Analysis of amino-Phenylferrocene Bonded to Acid Chloride Functionalized Ruthenium, Platinum, and Tin Oxide Electrodes. J. Electroanal. Chem. 95: 217-227.

S-D. Ho, S.I.; Whelan, D.P.; Rajeshwar, K.; Weiss, A.; Murley, M. and Reid, R. (1988) Electrocatalytic Modification of Indium Tin Oxide Surfaces. Surface Analyses and Electrochemistry. J. Electrochem. Soc. 135:1452-1457.

E. ELECTRODOS MODIFICADOS CON CLORURO CIANURICO.

1-E. Lin, A.W.C.; Yeh, P.; Yacynych, A.M. and Kuwana, T. (1977) Cyanuric Chloride as a General Linking Agent for the Attachment of Redox Groups to Pyrolytic Graphite and Metal Oxide Electrodes. J. Electroanal. Chem. 84: 411-419.

2-E. Tse, C.S.D.; Kuwana, T. and Royer, G.P. (1979) Stable Attachment of redox Groups for Modified Electrodes via Cyanuric Chloride. J. Electroanal. 98: 345-353.

F. ELECTRODOS DE CARBON MODIFICADOS MEDIANTE SITIOS OXIDADOS EN SU SUPERFICIE.

1-F. Rocklin, R.D. and Murray, R.W. (1979) Chemically Modified Carbon Electrodes. Part XVII. Metallation of Immobilized Tetra(aminophenyl)porphyrin with Manganese, Iron, Cobalt, Nickel, Copper and Zinc, and Electrochemistry of Diprotonated Tetraphenylporphyrin. J. Electroanal. Chem. 100: 271-282.

G. ELECTRODOS MODIFICADOS PARA LA PROMOCION DE LA ELECTROQUIMICA DIRECTA DEL CITOCROMO c.

1-G. Allen, P.M.; Hill, H.A.O. and Walton N.J. (1984) Surface Modifiers for the Promotion of Direct Electrochemistry of Cytochrome c. J. Electroanal. Chem. 178: 69-86.

2-G. Taniguchi, I.; Iseki, M.; Yamaguchi, H. and Yasukouchi, K. (1985) Surface Enhanced Raman Scattering from Bis(4-pyridyl)-Disulfide and 4,4'-Bipyridine-Modified Gold Electrodes. J. Electroanal. Chem. 186: 299-307.

3-G. Hill, H.A.O.; Page, D.J.; Walton, N.J. and Whitford, D. (1985) Direct Electrochemistry, at Modified Gold Electrodes, of Redox Proteins Having Negatively-Charged Binding Domains: spinach plastocyanin a multi-substituted Carboxydinitrophenyl Derivative of Horse Heart Cytochrome c. J. Electroanal. Chem. 187: 315-324.

4-G. Hill, H.A.O.; Page, D.J. and Walton, N.J. (1986) Intra-Molecular Hydrogen Bonding in surface-Modified Gold Electrodes and the Effect of Specific anions on the Electrochemistry of Cytochrome c. J. Electroanal. Chem. 208: 395-400.

5-G. Hill, H.A.O.; Page, D.J. and Walton, N.J. (1987) Direct Electrochemistry of Bacterial Cytochrome C₅₅₄ at surface-Modified Gold Electrodes. J. Electroanal. Chem. 217: 129-140.

6-G. Hill, H.A.O.; Page, D.J. and Walton, N.J. (1987) Surface Substitution Reactions at Modified Gold Electrodes and their Effect on the Electrochemistry of Horse Heart Cytochrome c. J. Electroanal. Chem. 217: 141-158.

7-G. Hill, H.A.O. And Lawrance, G.A. (1989) Some Consequences of Mixed and Dilute Surface Modification of Gold Electrodes for Protein Electrochemistry. J. Electroanal. Chem. 270: 309-318.

H. ELECTRODOS MODIFICADOS CON ZEOLITAS.

1-H. Murray, C.G.; Nowak, R.J. and Rolison, D.A. (1984) Electrogenerated Coating Containing Zeolites. J. Electroanal. Chem. 164: 205-210.

2-H. De Vismes, B.; Bedioui, F. and Devynck, J. (1985) Zeolite-Porphyrin Modified Electrodes. J. Electroanal. Chem. 187: 197-202.

3-H. Enea, O. (1989) Morphological and Electrocatalytic Properties of Gold Deposits on NaY Zeolite. Electrochimica. Acta. 34(12): 1647-1651.

4-H. Shaw, B.R.; Creasy, K.T.; Lanczyky, C.J.; Sargeant, J.A. and Tirhado, M. (1988) Voltammetric Response of Zeolite-Modified Electrodes. J. Electrochem. Soc. 135: 869-876.

I. ELECTRODOS MODIFICADOS CON PELICULAS METALICAS.

1-I. Kokkinidis, G. and Papanastasiou, G. (1989) Electrocatalytic Reduction of 4-Nitropyridine-N-Oxide on Pt/M(UPD) Modified Electrodes in Aqueous Acid Solutions. Electrochimica. Acta. 34(6): 803-809.

2-I. Kokkinidis, G.; Hasiotis, K. and Sazou, D. (1990) Use of Pt/M(UPD) (M = Pb, Tl, Bi) Modified Electrodes to Catalytic Electroreduction of Heterocyclic Nitro Compounds- I. 3-Nitro-1 H-1,2,4-Triazole. Electrochimica. Acta. 35(11/12): 1957-1964.

J. ELECTRODOS MODIFICADOS CON COMPLEJOS.

- 1-J. Brown, A.P. and Anson, F.C. (1977) Molecular Anchors for the Attachment of Metal Complexes to Graphite Electrode Surfaces. J. Electroanal. Chem. 83: 203-206.
- 2-J Oyama, N.; Brown, A.P. and Anson, F.C. (1978) Introduction of Amine Functional Groups on Graphite Electrode Surfaces and their Use in the Attachment of Ruthenium(II) to the Electrode Surface. J. Electroanal. Chem. 87: 435-441.
- 3-J. Silber, C.B.J. and Sereno, L. (1988) Studies of Surface-Modified Glassy Carbon Electrodes Obtained by Electrochemical Treatment. Its Effect on $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ Adsorption and the Electron-Transfer Rates of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Couple. J. Electroanal. Chem. 248: 321-340.
- 4-J. Datta, D.; Hill, H.A.O. and Nakayama, H. (1991) Electrochemistry of Spinach Plastocyanin immobilised Electrostatically at a Gold Electrode Modified by $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ NCS $^-$. J. Electroanal. Chem. 297: 309-314.
- 5-J. Dong, S. and Jin, Z. (1989) Electrochemistry of Indium Hexacyanoferrate Film Modified Electrodes. Electrochimica. Acta. 34(7): 963-968.
- 6-J. Jin, Z. and Dong, S. (1990) Spectroelectrochemical Studies of Indium Hexacyanoferrate Film Modified Electrodes. Electrochimica. Acta. 35(6): 1057-1060.
- 7-J. Gao, Z.; Wang, G.; Li, P. and Zhao, Z. (1991) Electrochemical and Spectroscopic Studies of Cobalt-Hexacyanoferrate Film Modified Electrodes. Electrochimica. Acta. 36(1): 147-152.
- 8-J. Cox, J.A. and Kulesza, P.J. (1984) Electrocatalytic-Oxidation and Determination of Arsenic(III) on a Glassy Carbon Electrode Modified with a thin Film of Mixed-Valent Ruthenium(III,II) Cyanide. Anal. Chem. 56: 1021-1025.

K. ELECTRODOS MODIFICADOS CON COLORANTES

- 1-K. Zagal, J.H. and Páez, C. (1989) Catalytic Electrooxidation of 2-Mercaptoethanol on a Graphite Electrode Modified with Metal-Phthalocyanines. Electrochimica. Acta. 34(2): 243-247.
- 2-K. Quickenen, T.I. and Comarmond, M.J. (1968) FTIR Spectra of Thionine-Modified Electrodes. J. Electrochem. Soc. 135: 918-1920.
- 3-K. Castro-Acuña, C.M. y Rius de Riepen, M. (1987) Comportamiento Fotoelectroquímico de Semiconductores Orgánicos: ftalocianinas. Rev. Latinoamer. Quím. 18: 96-98.