



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



TÍTULO DEL TEMA ESCRITO

*Diseño y evaluación de ánodos en reactores electroquímicos para
la reducción de CO₂*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

DORA ALICIA GARCÍA OSORIO



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS

VOCAL: DR. PEDRO ROQUERO TEJADA

SECRETARIO: DRA. MARGARITA MIRANDA HERNÁNDEZ

1er. SUPLENTE: DRA. AÍDA GUTÉRREZ ALEJANDRE

2° SUPLENTE: DR. JOSÉ AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE MATERIALES SOLARES

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA (CIE)

DIRECCIÓN: PRIVADA XOCHICALCO S/N, TEMIXCO, MORELOS, 62580, MÉXICO

ASESOR DEL TEMA: Dra. MARGARITA MIRANDA HERNÁNDEZ

SUPERVISOR TÉCNICO: M. I. SANDRA J. FIGUEROA RAMÍREZ

SUSTENTANTE (S): DORA ALICIA GARCÍA OSORIO

Agradecimientos:



A **Dios** por haberme permitido llegar hasta este momento...

A mis padres: **Isidora Osorio Aranda** y **Modesto García Osorio** y mi hermano **Emmanuel Jonathan García Osorio**, quienes me han brindado su cariño y apoyo incondicional. No me alcanzan las palabras para expresar mi más sincera gratitud.

A mi asesora de tesis **Dra. Margarita Miranda Hernández** quién me dedicó su tiempo y confianza para realizar este trabajo de tesis, así mismo me enseñó el verdadero significado del viaje a Itaca....

A **Ignacio Enríquez Escamilla** por su cariño y comprensión en todo este tiempo...

A las personas amablemente que contribuyeron con su apoyo técnico:

M.I. Sandra J. Figueroa Ramírez

M.C. María Luisa Ramón García

Ing. Rogelio Morán Elvira

Dra. Marina Elizabeth Rincón González

M.C. Julio Cesar Calva Yañez

*Departamento de Materiales Solares del Centro de Investigación en Energía (CIE),
Universidad Nacional Autónoma de México.*

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Departamento de Física, Instituto de Investigaciones en Materiales

M.I. Próspero Acevedo Peña

*Departamento de Química, Área de electroquímica, Universidad Autónoma
Metropolitana Unidad Iztapalapa*

A mis sinodales por el tiempo y comentarios que me hicieron con la finalidad de mejorar.....

A todos mis profesores, compañeros y amigos que de alguna manera contribuyeron a la realización de este trabajo, en especial a ti **Lizbeth Morales**.

Agradecimientos especiales:

Esta tesis se realizó en el laboratorio de Química del Centro de Investigación en Energía (CIE), Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de la Doctora Margarita Miranda Hernández, Coordinación de Superficies, Interfases y Materiales Compuestos. Departamento de Materiales Solares, CIE, UNAM.

Las actividades de este trabajo de tesis formaron parte de las actividades descritas en los siguientes proyectos:

1. Nombre del Proyecto: “Evaluación ánodos para mejorar la eficiencia energética de la electrólisis de CO₂”.

Institución u organismo financiador: Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) DGAPA-UNAM Ref: IN112212

Período: 2012- 2014.

2. Nombre del Proyecto: “Electrocatalizadores soportados en matrices micro y nanoestructuradas carbono”.

Institución u organismo financiador: CONACYT 0167485, Convocatoria de proyectos de Ciencia Básica 2011

Período: 2012- 2014.

3. Nombre del Proyecto: “Reducción electroquímica de CO₂ utilizando catalizadores de partículas metálicas micro y nanoestructuradas soportadas en materiales de carbono”. Ref: INI105509-3

Institución u organismo financiador: Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) DGAPA-UNAM

Período: 2009- 2011.

Dora Alicia García Osorio agradece al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) No. IN112212, por la BECA otorgada para la realización de este trabajo.

Índice

	Página
Índice	I
Glosario de Términos	IV
Índice de Figuras	VIII
Índice de Tablas	XV
Resumen	XVI
Difusión del tema	XVIII
Capítulo I: Introducción	1
1.1 Reducción electroquímica del CO ₂	2
1.2 Colorante textil azul reactivo 19	6
1.3 Óxido de estaño	11
Capítulo II: Marco teórico	13
2.1 Conceptos generales	14
2.1.1 Reacción electroquímica	14
2.1.2 Celda electroquímica de tres electrodos	15
2.1.3 Transporte de masa en un sistema electroquímico	19
2.1.4 Interfase: Modelos de doble capa	22
2.1.5 Corriente total de un sistema electroquímico	25
2.2 Cinética de reacción	29
2.2.1 Mecanismos de transferencia de carga	29
2.2.2 Ecuación de Butler-Volmer	30
2.3 Técnicas Electroquímicas	34
2.3.1 Voltamperometría lineal (LV)	37
2.3.2 Voltamperometría cíclica (CV)	39
2.3.3 Cronoamperometría	43
2.3.4 Disco Rotatorio	44
Capítulo III: Metodología experimental	49
3.1 Descripción de las condiciones experimentales para el estudio de matrices de carbono 50	
3.1.1 Preparación de los electrodos de película de carbono	50
3.1.2 Caracterización física de los electrodos de película de carbono	52
3.1.3 Caracterización electroquímica de las matrices de carbono	52

3.2. Descripción de las condiciones experimentales para el estudio de compositos de SnO₂-Carbono	54
3.2.1 Síntesis del SnO ₂	54
3.2.2 Preparación de electrodos compositos de SnO ₂ -Carbono.....	54
3.2.3 Caracterización electroquímica de los materiales compositos SnO ₂ -negro de carbono.	55
3.2.4 Evaluación del desempeño de los compositos SnO ₂ -negro de carbono como ánodos en sistemas de prueba.....	56

Capítulo IV: Estudio de matrices de carbono como componente de los compositos SnO₂-carbono..... 58

4.1. Caracterización física de las películas de carbono.	59
4.1.1 Caracterización de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).....	59
4.1.2 Caracterización de la morfología mediante microscopía óptica.....	66
4.1.3 Determinación del Área BET	67
4.2 Caracterización electroquímica de las películas de carbono con y sin Nafión en el sistema 1M H₂SO₄	71
4.2.1. Evaluación de la respuesta electroquímica de los materiales de electrodo	71
4.2.2 Efecto del ciclado en la estabilidad de la respuesta electroquímica de los electrodos de película de carbono con y sin Nafión.	76
4.2.3 Efecto de la velocidad de barrido en la respuesta electroquímica de los electrodos de película de carbono con y sin Nafión.	79
4.3 Respuesta electroquímica de una película de Nafión en diferentes sistemas electrolíticos	83
4.3.1 Respuesta electroquímica de una película de Nafión en 1M de H ₂ SO ₄	83
4.3.2 Respuesta electroquímica de una película de Nafión en el sistema 0.01M K ₃ Fe(CN) ₆ , 1M KCl.....	86
4.4 Respuesta electroquímica de los electrodos de película de carbono en los sistemas 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl y 0.01M Fe₂(SO₄)₃, 1M H₂SO₄	88
4.4.1 Evaluación de la respuesta electroquímica de los electrodos de película de carbono y Nafión ...	88
4.4.2 Evaluación de la respuesta electroquímica de los electrodos de película de carbono sin Nafión.	92
4.4.3 Efecto del Nafión en la eficiencia de las reacciones	99
4.4.4 Determinación del área electroactiva aplicando la ecuación de Randles-Sevcik (en condiciones no estacionarias).....	101
4.4.5. Influencia del Nafión en la rapidez de reacción a través de la determinación del ΔEp	107
4.6 Evaluación de los electrodos de película de carbono con y sin Nafión en la determinación de ácido ascórbico	109

Capítulo V: Electrodo composito SnO₂-Negro de Carbono **120**

5.1 Caracterización física de los electrodos de compositos SnO₂-Negro de carbono	121
5.2 Caracterización electroquímica de los electrodos de compositos SnO₂-Negro de carbono	129
5.2.1 Estudio de voltamperometría cíclica en sistemas electrolíticos de diferente pH	129
5.2.2 Determinación de los parámetros cinéticos para el sistema 0.1M K ₂ SO ₄ /H ₂ SO ₄ de pH 3.	131
5.2.3 Determinación de los parámetros cinéticos para el sistema 0.1M K ₂ SO ₄ de pH 6.4	138
5.2.4 Determinación de los parámetros cinéticos para el sistema 0.1M KHCO ₃ pH=8.8.....	142

5.3 Evaluación del composito SnO₂-nCFE como material que abate el potencial de evolución de O₂ en el sistema 0.1M KHCO₃/CO₂	148
5.4 Evaluación del SnO₂-SCFE como material de electrodo que desplaza la evolución de O₂ en el sistema 0.1M KHCO₃ adicionado con un colorante textil (azul reactivo 19).....	153
5.4.1 Respuesta electroquímica del AzR19 sobre el composito SnO ₂ -SCFE.....	154
5.4.2 Efecto de la reactividad del colorante AzR19 en los parámetros cinéticos de la oxidación del agua.	161
Capítulo VI: Conclusiones.....	168
Anexo A: Técnicas complementarias	171
A1. Difracción de rayos X	172
A.1.1 Ley de Bragg.....	172
A2. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	175
A2.1 Funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido	177
A2.2 Detectores de electrones	178
A2.3 Detectores rayos X.....	181
A3. Determinación del área BET	185
A3.1 Tipos de isothermas de adsorción	187
A3.2 Modelo de BET.....	188
A4. Método de adición del patrón o estándar	190
Anexo B: Nafión	193
B1. Estructura química del Nafión	194
B2. Desarrollo del Nafión	196
B3. Principales aplicaciones del Nafión	198
Capítulo VII: Bibliografía.....	201

Glosario de Términos

Símbolo	Significado	Unidades
A	Área electroactiva	cm ²
[AA₀]	Concentración de AA inicial en la muestra problema	mol/L
B	Anchura del pico a altura media expresada en radianes	
C	Constante de energía molar neta de adsorción	
C₀^B	Concentración de la especie electroactiva en solución	mol/cm ³
C_O	Concentración de la especies oxidada	M
C_R	Concentración de la especies reducida	M
D	Coefficiente de difusión	cm ² /s
d_p	Diámetro de la partícula	nm
E	Potencial aplicado	V
E^o_{Ánodo}	Potencial estándar del ánodo	V
E^o_{Cátodo}	Potencial estándar del cátodo	V
E₁	Energía de adsorción en la primera capa	J
E_e	Potencial de equilibrio	V
E_e[*]	Potencial estándar de la pareja O/R	V
E_L	Energía de licuefacción del adsorbato	J
Ep	Potencial de pico	V
Ep_A	Potencial de pico anódico	V
Ep_C	Potencial de pico catódico	V
F	Constante de Faraday	96485 C/mol
I_{adas}	Corriente asociada a procesos de adsorción sobre la superficie del electrodo	A
I_C	Corriente de convección	A
I_D	Corriente de difusión	A
I_{dl}	Corriente asociada a la carga de la doble capa	A
I_M	Corriente de migración	A
I_{nonF}	Corriente no faradaica	A
Ip	Corriente de pico	A
Ip_A	Corriente de pico anódico	A
Ip_C	Corriente de pico catódico	A
I_T	Corriente total	A
j	Densidad de corriente total	(A/cm ²)
j₀	Densidad de corriente de intercambio	(A/cm ²)
j_a	Densidad de corriente de reducción (catódica)	(A/cm ²)
-j_c	Densidad de corriente de oxidación (anódica)	(A/cm ²)
j_{S+x}	Densidad de corriente de pico generada por la oxidación de ácido ascórbico en la muestra problema, más la cantidad de AA proveniente de las diferentes adiciones del estándar.	(A/cm ²)
j_x	Densidad de corriente de pico generada por la oxidación de AA	(A/cm ²)

Símbolo	Significado	Unidades
k	Constante de Scherrer	0.89
K_a	Constante de la rapidez de reacción anódica	mol/cm ³
K_c	Constante de la rapidez de reacción catódica	mol/cm ³
n	Número de electrones involucrados en la reacción	
N_A	Número de Avogadro	6.022x10 ²³ moléculas/mol
P	Presión de trabajo	atm
P₀	Presión de saturación	atm
Q	Carga	C
q^m	Densidad de carga que posee el metal	C/cm ²
q^s	Densidad de carga que aporta el electrolito	C/cm ²
R	Constante universal de los gases	8.314 J/molK
[S]_f	Concentración final de estándar en la mezcla	M
[S]_i	Concentración del estándar adicionado a la muestra problema	0.3M
t	Tiempo	s
T	Temperatura	K
V	Volumen del gas adsorbido	cm ³
V₀	Volumen inicial de la muestra problema	ml
V_m	Volumen del gas adsorbido en una monocapa	cm ³ /g
V_{molar}	Volumen molar en condiciones estándar de temperatura y presión	22400 cm ³ /mol
v_o	Rapidez de la reacción de oxidación	
v_r	Rapidez de la reacción de reducción	
V_S	Volumen del estándar adicionado a la muestra problema	ml
V_T	Volumen total después de las adiciones de ácido ascórbico	ml
[X]₀	Concentración inicial de ácido ascórbico en la muestra problema	mol/L
[X]_f	Concentración final de AA en la mezcla	mol/L

Términos Griegos

α	Coeficiente de transferencia de carga catódico	
β	Coeficiente de transferencia de carga anódico	
δ	Espesor de la capa de difusión	
ΔE	Diferencia de potencial en una celda electroquímica	V
η	Sobrepotencial (η=E-E_e)	V
λ	Longitud de la onda de radiación	1.541
θ	Ángulo de difracción	
σ	Área que ocupa una molécula adsorbida, para el N ₂	16.2 Å ² /molécula
v	Velocidad de barrido	V/s

Abreviación Significado

AA	Ácido ascórbico
Área BET	Área superficial obtenida utilizando el modelo de Brauner, Emmet y Teller
AzR 19	Colorante azul reactivo 19

Abreviación	Significado
BDD	Ánodo de diamante dopado con boro*
BSE	Electrones retrodispersos*
CA	Corriente alterna
CD	Corriente directa
CE	Electrodo auxiliar o contraelectrodo*
CV	Voltamperometría cíclica*
DLC	Carbón activado*
DLC/N	Carbón activado con nafión *
DSA	Ánodos dimensionalmente estables*
EDX	Espectroscopia de dispersión de energía Rayos X*
E_λ	Potenciales de inversión
GC	Carbón vítreo*
IHP	Plano interno de Helmholtz*
LV	Voltamperometría lineal*
MWNT	Nanotubos de carbono purificados*
MWNT*	Nanotubos de carbono sin purificar*
MWNT/N	Nanotubos de carbono purificados con Nafión *
MWNT*/N	Nanotubos de carbono sin purificar con Nafión*
nCB	Negro de carbono nanoestructurado*
nCB/N	Negro de carbono nanoestructurado con Nafión*
NHE	Electrodo normal de hidrógeno*
O	Especie oxidada
O_b	Especie oxidada que se encuentra en el seno de la solución
O_e	Especie oxidada que se encuentra en la superficie del electrodo
OHP	Plano externo de Helmholtz*
PEM	Celdas de combustible de intercambio protónico*
R	Especie reducida
R_b	Especie reducida que se encuentra en el seno de la solución
R_e	Especie reducida que se encuentra en la superficie del electrodo
RE	Electrodo de referencia*
rpm	Revoluciones por minuto
RX	Rayos X
SC	Corriente muestreada*
SCE	Electrodo de calomel saturado*
SEM	Microscopio electrónico de barrido*
SnO₂-nCFE	Electrodo compuesto de película de SnO ₂ y negro de carbono nanoestructurado
SnO₂-nCPE	Electrodo compuesto de pasta de SnO ₂ y negro de carbono nanoestructurado
SnO₂-SCFE	Electrodo compuesto de película de SnO ₂ y negro de carbono estándar
SSE	Electrodo de sulfatos saturado*
TFE	Tetrafluoroetileno
WDS	Espectrómetro de longitud de onda dispersiva*
WE	Electrodo de trabajo*

En este trabajo, las abreviaturas marcadas con (*) hacen referencia a su significado en inglés, considerando el uso generalizado de estas abreviaciones independiente del idioma del texto.

Así mismo, cabe destacar que el término composito (composite) es aceptado por la IUPAC¹, el cual hace referencia a matrices de carbono que generalmente se obtienen a través de un proceso de pirolisis con precursores orgánicos. Estos materiales también pueden estar formados por otros componentes.

El término corriente de pico se asocia al máximo valor de corriente faradaica obtenido en el proceso de oxidación o reducción durante un barrido de potencial, utilizando las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y lineal. Por otro lado, el potencial de pico es el valor en donde se alcanza la máxima corriente faradaica (corriente de pico)¹.

1

¹ IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8

Índice de Figuras

Capítulo I: Introducción	Páginas
Figura 1. Algunos compuestos generados en la reducción electroquímica del CO ₂ [32].	4
Figura 2. Representación de la competencia en la formación de la forma reactiva e hidrolizada del colorante azul reactivo 19 [56]......	9
Figura 3. Clasificación de los DSA según el potencial de oxidación del agua.....	11
Capítulo II: Marco teórico	
Figura 1. Principales variables de una celda electroquímica de tres electrodos [80].	16
Figura 2. Secuencia de eventos necesaria para que se lleve a cabo una reacción electroquímica [82]......	20
Figura 3. Representación de la doble capa de Helmholtz y la caída de potencial a través de la interfase [84].	24
Figura 4. Representación de la doble capa propuesta por Gouy-Chapman y la caída de potencial a través de la interfase [84].	24
Figura 5. Representación de la doble capa propuesta por Stern y la caída de potencial a través de la interface [84].	25
Figura 6. Representación de la doble capa propuesta por Grahame y la caída de potencial a través de la interfase [84]......	25
Figura 7. Respuesta I vs. E típica de procesos no faradaicos, obtenida utilizando una película de carbono activado en 1M de H ₂ SO ₄ a 100mV/s.	27
Figura 8. Determinación experimental de los parámetros cinéticos utilizando las ecuaciones de Tafel [82]......	33
Figura 9. Convención de signos del potencial eléctrico (E) y corriente (I) propuestos por la IUPAC.....	35
Figura 10. Perfil de concentración en función del tiempo: (a) estado inicial, (b) tiempo inmediato a la perturbación y (c) tiempo después del inicio de la perturbación [82].	36
Figura 11. (a) Potencial impuesto en LV [82], (b) Respuesta de VL obtenida sobre un electrodo de platino en el sistema 0.01M K ₄ Fe(CN) ₆ , 1M KCl.	38
Figura 12. (a) Variación del potencial aplicado en función del tiempo durante una voltamperometría cíclica [82]. (b) Respuesta típica de la curva i vs. E de CV para un	

<p>sistema reversible, en este caso un electrodo de platino en el sistema 0.01M $K_3Fe(CN)_6$, 1M KCl a 20mV/s.....</p>	40
<p>Figura 13. (a) Respuestas voltamperométricas de un electrodo de platino en sistema 0.01M $K_3Fe(CN)_6$, 1M KCl, obtenidas a diferentes velocidades de barrido. (b) Gráfico de I_{pa} y (b) I_{pc} en función de $v^{\frac{1}{2}}$ para el electrodo de platino.....</p>	42
<p>Figura 14. (a) Perfil de potencial-tiempo obtenido al aplicar un pulso de potencial [82]. (b) Respuestas típicas de cronoamperometría, obtenidas en un electrodo de Pt en el sistema 0.1M $KHCO_3$ de pH 8.8, aplicando diferentes pulsos de potencial (0.1-1.5V) y a 1000 rpm.....</p>	44
<p>Figura 15. (a) Perfil de concentración del estado estacionario que se genera al utilizar un electrodo de disco rotatorio [82]. (b) Respuesta típica de I vs. E de un sistema reversible a diferentes velocidades de rotación del electrodo de trabajo.....</p>	46
<p>Figura 16. (a) Respuesta típica de I vs. E de una reacción no reversible y (b) pendiente de Tafel del mismo sistema.....</p>	48

Capítulo III: Metodología experimental

Figura 1. Celda de tres electrodos	53
---	----

Capítulo IV: Efecto del Nafión en electrodos de película de carbono

Figura 1. Comparación de imágenes de SEM de (a) carbono vítreo y (b) una película de Nafión soportada sobre GC, al mismo aumento (x50k).	61
Figura 2. Imágenes de SEM del electrodo de película de negro de carbono nanoestructurado nCB: (a) con y (b) sin Nafión (x20k).....	62
Figura 3. Imágenes de SEM del electrodo de película de nanotubos de carbono purificados MWNT: (a) con y (b) sin Nafión (x20k).	63
Figura 4. Imágenes de SEM del electrodo de película de nanotubos de carbono sin purificar MWNT*: (a) con y (b) sin Nafión (x20k).	64
Figura 5. Imágenes de SEM del electrodo de película compuesto por carbón activado DLC (a) con y (b) sin Nafión. Aumentos x20k y x100k.....	66
Figura 6. Imágenes de microscopio óptico correspondientes a películas con Nafión: (columna izquierda) y sin Nafión (columna derecha) soportadas sobre vidrio. (10x).....	68
Figura 7. Isotermas de adsorción correspondientes: (a) nanotubos y negro de carbono en polvo y película y (b) polvo carbonoactivado DLC.	70

Figura 8. Respuestas voltamperométricas obtenidas a 20 mV/s en el sistema 1 M H ₂ SO ₄ , correspondiente a los electrodos de película (con y sin Nafión) de (a) nCFE y (b) DLC..	73
Figura 9. Respuestas voltamperométricas obtenida a 20 mV/s en el sistema 1 M H ₂ SO ₄ , correspondiente a los electrodos de película con Nafión (línea roja) y sin Nafión (línea azul) de: (a) MWNT y (b) MWNT*.	75
Figura 10. Respuesta voltamperométrica de diez ciclos sucesivos de barrido de los electrodos de película: (a) DLC/N y (b) MWNT*/N, obtenidas a 100mV/s, en el sistema 0.1 M H ₂ SO ₄ .	77
Figura 11. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos sucesivos de barrido en el electrodo: (a) MWNT/N y (b) MWNT, obtenida a 100mV/s en el sistema 0.1 M H ₂ SO ₄ .	78
Figura 12. Respuesta voltamperométrica de diez ciclos sucesivos de barrido en el electrodo MWNT*, obtenida a 100mV/s en el sistema 0.1 M H ₂ SO ₄ .	79
Figura 13. Respuesta electroquímica del último ciclo de barrido del electrodo nCB/N obtenida a diferentes velocidades de barrido: 20, 100 y 200 mV/s, en el sistema 0.1 M H ₂ SO ₄ .	80
Figura 14. Respuesta voltamperométrica del último ciclo de barrido de potencial de los electrodos: (a) MWNT/N, (b) MWNT, obtenida a diferentes velocidades en el sistema 0.1 M H ₂ SO ₄ .	82
Figura 15. Respuestas voltamperométricas obtenidas a diferentes velocidades de barrido sobre un electrodo de película de Nafión (a) y el colector de corriente (GC, b) en el sistema 1M H ₂ SO ₄ .	84
Figura 16. Estructura química del Nafión compuesta por: (A) zona fuertemente hidrofílica, (B) hidrofóbica y (C) intermedia [115]	85
Figura 17. Interfase de un electrodo: (a) Nafión y (b) Carbono Vítreo.	86
Figura 18. Respuestas voltamperométricas obtenidas a diferentes velocidades de barrido, correspondientes: (a) película de Nafión y (b) carbono vítreo en el sistemas electrolítico 0.01M K ₃ Fe(CN) ₆ , 1M KCl.	87
Figura 19. Comparación de la respuesta voltamperométrica de los electrodos de carbono con Nafión obtenida a 200mV/s en el sistema: (a) 0.01M Fe ₃ (SO ₄) ₂ , 1M H ₂ SO ₄ y (b) 0.01M K ₃ Fe(CN) ₆ , 1M KCl.	90
Figura 20. Respuesta voltamperométricas del electrodo DLC/N obtenidas a diferentes velocidades de barrido en los sistemas: (a) 0.01 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ , 1M H ₂ SO ₄ y (b) 0.01 M K ₃ Fe(CN) ₆ , 1M KCl.	91
Figura 21. Comparación de las respuestas voltamperométricas del DLC/N, MWNT/N y Nafión a 100mV/s en el sistema 0.01 M K ₃ Fe(CN) ₆ , 1M KCl.	92
Figura 22. (a) Comparación de la respuesta voltamperométrica de los electrodos de negro de carbono con y sin Nafión, obtenida a 200mV/s en el sistema 0.01M K ₃ Fe(CN) ₆ , 1M KCl. Imágenes de SEM de los electrodos de película nCB: (b) con y (c) sin Nafión.	94

Figura 23. Comparación de la respuesta voltamperométrica de los electrodos de nanotubos de carbono: (a) purificados y (b) sin purificar con y sin Nafión obtenida a 200mV/s en el sistema 0.01M $K_3Fe(CN)_6$, 1M KCl.	96
Figura 24. Imágenes de SEM de los electrodos de película: (a y a') MWNT y (b y b') MWNT* elaborados: (a y b) con Nafión y (a' y b') sin Nafión.....	97
Figura 25. (a) Comparación de la respuestas voltamperométricas del electrodo DLC con y sin Nafión en el sistema 0.01 M $Fe_2(SO_4)_3$, 1M H_2SO_4 , e imágenes de SEM de la película de carbón activado: (b) con y (c) sin Nafión, obtenidas a x3k.	98
Figura 26. Respuestas voltamperométricas de un electrodo MWNT/N en función de la velocidades de barrido en los sistemas electrolíticos: (a) 0.01M $Fe_2(SO_4)_3$, 1M H_2SO_4 y (b) 0.01M $K_3Fe(CN)_6$, 1M KCl. La respuestas del electrodo MWNT se asignan como a' y b'	100
Figura 27. Relaciones de densidad de corrientes de I_{Pa}/I_{Pc} vs. v de los diferentes electrodos de película en los sistemas: (a) 0.01 M $Fe_2(SO_4)_3$, 1M H_2SO_4 y (b) 0.01 M $K_3Fe(CN)_6$, 1M KCl.	102
Figura 28. Densidad de corriente de pico catódica (j_{Pc}) vs. raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$), en los sistemas: (a) 0.01 M $K_3Fe(CN)_6$, 1M KCl y (b) 0.01 M $Fe_2(SO_4)_3$, 1M H_2SO_4	104
Figura 29. Respuestas voltamperométricas del carbono vítreo (GC), para las diferentes adiciones del estándar 0.3M AA en 2M KCl.....	110
Figura 30. Respuestas voltamperométricas de los electrodos de negro de carbono nanoestructurado: (a) con y (b) sin Nafión, para las diferentes adiciones del estándar 0.3M AA en 2M KCl.....	112
Figura 31. Respuestas voltamperométricas de los electrodos de nanotubos purificados: (a) con y (b) sin Nafión, para las diferentes adiciones del estándar 0.3M AA en 2M KCl... ..	113
Figura 32. Respuestas voltamperométricas de los electrodos de nanotubos sin purificar: (a) con y (b) sin Nafión, para las diferentes adiciones del estándar 0.3M AA en 2M KCl.	114
Figura 33. Relaciones $J_{s+x} \left(\frac{V_T}{V_0} \right)$ vs. $[S]_i \left(\frac{V_S}{V_0} \right)$ obtenidas considerando las corrientes máximas de la figura 30-32.	117
Figura 34. Mecanismo de oxidación del ácido ascórbico sobre un electrodo de mercurio [119]. ...	119

Capítulo V: Electrodos compósitos SnO_2 -Negro de Carbón

Figura 1. Patrón de rayos X obtenido para el óxido de estaño sintetizado por el proceso sol-gel reportado en [96]

122

- Figura 2.** Imágenes de SEM del SnO₂ soportado en vítreo, obtenidas después de haber sido sintetizado. 123
- Figura 3.** Imágenes de SEM del electrodo de película de SnO₂, sometido a un proceso de molienda en mortero de ágata (Imagen 20k, insert 1.3k).. 124
- Figura 4.** Imágenes de SEM obtenidas para: **(a)** la película de carbono estándar y **(b)** el composito SnO₂-CSFE 125
- Figura 5.** Imagen de SEM (electrones electrodispersos) del composito SnO₂-SCFE e imágenes de EDX correspondientes a los elementos indicados en la figura 126
- Figura 6.** Imágenes de SEM obtenidas para: **(a)** la película de negro de carbono nanoestructurado y **(b)** el composito SnO₂-nCFE. 127
- Figura 7.** Imagen de SEM (electrones retrodispersos) del composito SnO₂-nCFE e imágenes de EDX correspondientes a la distribución de los elementos indicados en la figura. 128
- Figura 8.** Respuestas de barrido lineal de potencial de los compositos SnO₂-Negro de carbono y DSA, comparadas con la respuesta del disco de Pt, en el sistema: 0.1M K₂SO₄ **(a)** pH 3 y **(b)** pH 6.6. Con una velocidad de barrido de 20mV/s y 1000 rpm.. 130
- Figura 9.** **(a)** Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas en electrodos compositos SnO₂-Negro de carbono en el sistema 0.1M KHCO₃ de pH=8.8, **(b)** acercamiento a 1.5x10⁻³ A/cm². 132
- Figura 10.** **(a)** Comparación de las respuestas en coordenadas η vs. Log (j) correspondientes a los electrodos composito SnO₂-negro de carbono, obtenidas en 0.1M K₂SO₄/H₂SO₄ de pH 3. Se muestran tres zonas activas y se asocian con **(b)** la respuesta j -E del electrodo de platino. 134
- Figura 11.** Comparación de los parámetros cinéticos: **(a)** j_0 y **(b)** β correspondientes a los diferentes electrodos obtenidos en el sistema de 0.1M K₂SO₄/H₂SO₄ de pH 3, reportados en la tabla 2. 136
- Figura 12.** **(a)** Comparación de las respuestas en coordenadas η vs. Log (j) correspondientes a los electrodos composito SnO₂-negro de carbono, obtenidas en 0.1M K₂SO₄ de pH 6.4. Se muestran tres zonas activas y se asocian con **(b)** la respuesta j -E del electrodo de platino.. 139
- Figura 13.** Comparación de los parámetros **(a)** J_0 y **(b)** β correspondientes a los diferentes electrodos, obtenidos en el sistema de 0.1M K₂SO₄ de pH 6.4, reportados en la tabla 3. 141
- Figura 14.** Respuestas de corriente-tiempo **(a)** del composito SnO₂-nCFE registradas al imponer diferentes pulsos de potencial y **(b)** su correspondiente curva j -E de SC, obtenidas diferentes rpm (500-2000 rpm) y mediante voltamperometría lineal. 144
- Figura 15.** Comparación de las respuestas en coordenadas η vs. Log (j) correspondientes a los electrodos composito SnO₂-negro de carbono, obtenidas en 0.1M KHCO₃ pH=8.8. 145

Figura 16. Comparación de los parámetros (a) J_0 y (b) β correspondientes a los diferentes electrodos obtenidos en el sistema de 0.1M KHCO_3 de pH 8.8, reportados en la tabla 4.	147
Figura 17. Comparación del barrido lineal de potencial en (a) coordenadas lineales y (b) logarítmicas de los electrodos composito SnO_2 -nCFE y platino, obtenido a 20mV/s y 1000 rpm en el sistema 0.1M $\text{KHCO}_3/\text{CO}_2$.	151
Figura 18. Estructura química del colorante azul reactivo 19 [50].	153
Figura 19. Estructura química de las especies que posiblemente se encuentran en el sistema 0.1M KHCO_3 con 2% de AzR19: (a) formación del grupo vinil sulfona y (b) 2-hidroxietilsulfona [56].	154
Figura 20. Respuesta voltamperométrica del SnO_2 -SCFE obtenida a 20mV/s, en el sistema 0.1M KHCO_3 con 2% de AzR19 de pH=9.2..	155
Figura 21. Reacción de transferencia de carga reversible del grupo cromóforo del AzR19: quinona a hidroquinona [67].	156
Figura 22. Estudio de E_λ realizado con el electrodo composito SnO_2 -SCFE a una velocidad de barrido de 20mV/s, en el sistema 0.1M KHCO_3 con 2% AzR19 de pH=9.2.	157
Figura 23. Comparación de la respuesta obtenida en el primer y segundo ciclo de barrido del composito SnO_2 -SCFE y un disco de platino; el barrido de potencial se inició en dirección positiva (a) y negativa (b) , partiendo del potencial de circuito abierto. Respuestas obtenidas a 1000 rpm y 20mV/s en el sistema 0.1M KHCO_3 +2% AzR19.	159
Figura 24. Reacción reversible del grupo cromóforo (antraquinona) del AzR19.	160
Figura 25. Reacción de grupo sulfónico de la molécula de antraquinona del AzR19.	160
Figura 26. Reacción reversible del grupo reactivo del AzR19.	160
Figura 27. Comparación de la respuesta del barrido lineal obtenida sobre el electrodo SnO_2 -SCFE y un disco de platino a 20mV/s y 1000 rpm, en el sistema 0.1M KHCO_3 con y sin 2% AzR19.	162
Figura 28. (a) Respuestas de corriente-tiempo del composito SnO_2 -SCFE registradas al imponer diferentes pulsos de potencial y (b) su correspondiente curva j-E de SC, obtenidas a diferentes rpm (500-2000rpm), en el sistema 0.1M KHCO_3 con 2% AzR19.	164
Figura 29. Comparación de las respuestas en coordenadas logarítmicas η vs. $\text{Log}(j)$ correspondientes al electrodo composito SnO_2 -SCFE y disco de platino, en el sistema 0.1M KHCO_3 con 2% AzR19	165

Anexo A: Técnicas complementarias

Figura 1. Consideraciones de la ley de Bragg [130].	173
Figura 2. Diagrama esquemático de un difractor de rayos X: T representa la fuente de rayos X, S la muestra, C el detector, y O el eje de rotación alrededor del cual gira el detector y la muestra [132].	174
Figura 3. Patrón de rayos X obtenido sobre polvos de SnO ₂	175
Figura 4: Diferentes señales obtenidas al hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra [132].	176
Figura 5. Columna de electrones de un microscopio electrónico de barrido [134].	179
Figura 6. Imagen de SEM de electrones secundarios del SnO ₂ soportado en vidrio.	180
Figura 7. Imagen de SEM de electrones retrodispersos correspondiente al del electrodo compuesto de película de SnO ₂ -SCFE (50:50).	180
Figura 8. Espectro de EDX correspondiente al compuesto de SnO ₂ -SCFE	182
Figura 9. Mapas de rayos X obtenidos sobre el electrodo compuesto de SnO ₂ :SCFE	183
Figura 10. Gráfica composición obtenida para el electrodo SnO ₂ :SCFE.	184
Figura 11. Clasificación de un sólido poroso según su tamaño de poro, IUPAC [139].	185
Figura 12. Diagrama del proceso de adsorción-desorción en un poro cilíndrico en función de la presión relativa [112].	186
Figura 13. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC [141].	187
Figura 14. Adsorción una de monomulticapa en la isoterma de adsorción tipo II [141].	188
Figura 15. Regresión lineal obtenida empleando el método de adición del estándar [142].	192

Anexo A: Técnicas complementarias

Figura 1. Estructura química del Nafión compuesta por: (A) zona fuertemente hidrofílica, (B) hidrofóbica y (C) intermedia [115].	194
Figura 2. Estructura química del Nafión compuesta por: (A) zona fuertemente hidrofílica, (B) hidrofóbica y (C) intermedia [115].	196
Figura 3. Proceso de síntesis del comonomero de Nafión [143].	197
Figura 4. Planta de producción de Nafión, localizada en Fayetteville, California [143].	199
Figura 5. Pasos para la manufactura del Nafión [143].	199

Índice de Tablas

Capítulo I: Introducción	Página
Tabla 1. Valores de potencial estándar de la reducción electroquímica del CO ₂ [7].	4
Tabla 2. Clasificación de los colorantes según el grupo cromóforo que contienen [55].	8
Capítulo II: Marco teórico	
Tabla 1. Electrodo de referencia [81]	18
Capítulo III: Metodología experimental	
Tabla 1. Cantidad de alcohol isopropílico utilizada en las tintas con Nafión y sin Nafión	50
Tabla 2. Masa y nomenclatura de los electrodos de carbono con y sin Nafión	52
Tabla 3. Composición y nomenclatura de los electrodos compuestos SnO ₂ -Negro de carbono	55
Capítulo IV: Efecto del Nafión en electrodos de película de carbono	
Tabla 1. Área BET de los materiales de carbono en polvo y en película.	69
Tabla 2. Área electroactiva de los electrodos de película de carbono.	105
Tabla 3. Valores de ΔE _p de los electrodos de película de carbono con y sin Nafión en los sistemas: 0.01M Fe ₃ (SO ₄) ₂ , 1M H ₂ SO ₄ y 0.01M K ₃ Fe(CN) ₆ , 1M KCl (Parámetros obtenidos a 20mV/s).	108
Tabla 4. Potenciales y corriente de pico asociados a la oxidación de ácido ascórbico	110
Tabla 5. Valores de concentración de AA determinados mediante el método de adición del estándar.	116
Capítulo IV: Electrodos compuestos SnO₂-Negro de Carbón	
Tabla 1. Potencial de la inicio de la evolución de O ₂ sobre los materiales carbono.	131
Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos en 0.1M K ₂ SO ₄ /H ₂ SO ₄ pH=3	135
Tabla 3. Parámetros cinéticos obtenidos en 0.1M K ₂ SO ₄ pH=6.4	138
Tabla 4. Parámetros cinéticos obtenidos en 0.1M KHCO ₃ de pH 8.8.	146
Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos en 0.1M KHCO ₃ /CO ₂ pH=6.8	152
Tabla 6. Parámetros cinéticos obtenidos sobre el electrodo SnO ₂ -nCFE en diferentes sistemas electrolíticos.	152
Tabla 7. Comparación de los parámetros cinéticos obtenidos sobre el electrodo SnO ₂ -SCFE y un disco de platino en el sistema 0.1M KHCO ₃ con 2% AzR19.	166
Tabla 8. Comparación de los parámetros cinéticos obtenidos sobre el electrodo SnO ₂ -SCFE en el sistema 0.1M KHCO ₃ con y sin 2% AzR19.	166
Anexo B: Nafión	
Tabla 1. Propiedades físicas típicas de las membranas de Nafión [116].	195
Tabla 2. Estructura de los monómeros comerciales de Nafión y proveedores [117].	195

RESUMEN

La reducción electroquímica del CO_2 se ha propuesto como alternativa para disminuir su alta concentración. Este proceso se lleva a cabo considerando dos reacciones importantes: la reducción del CO_2 en el cátodo y en el ánodo ocurre la oxidación del agua liberando oxígeno, el cual corroe al electrodo provocando la formación de óxidos no conductores (depósitos anódicos) que son los causantes del alto consumo energético y el bajo rendimiento del proceso. Actualmente se utilizan los Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA, por sus siglas en inglés) para estos fines, su costo es elevado debido al precio de materiales que se emplean. Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo se centra en desarrollar materiales de electrodo anódicos más económicos elaborados a base de SnO_2 - Negro de carbono, que ayuden al mejoramiento en la eficiencia de electrólisis de CO_2 .

Se seleccionó al óxido de estaño debido a que es un material muy versátil que se ha empleado como catalizador heterogéneo en reacciones de oxidación y como componente de los DSA. Se espera que la presencia del material de carbono aumente la conductividad del SnO_2 y disminuya el costo conservando algunas de las propiedades de los ánodos utilizados actualmente.

Para seleccionar a la mejor matriz de carbono, se evaluó una familia de materiales: nanotubos purificados y sin purificar, negro de carbono nanoestructurado y carbón activado. Con la finalidad de desarrollar criterios para elaborar electrodos más eficientes, se realizó un estudio de la influencia del Nafión en electrodos de película de carbono. Se caracterizó su respuesta voltamperométrica en tres sistemas electrolíticos: $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ usado para describir

la actividad química de la superficie de los electrodos; las soluciones 0.01M $K_3Fe(CN)_6$, 1M KCl, y 0.01M $Fe_2(SO_4)_3$, 1M H_2SO_4 permiten evaluar el mecanismo de transferencia de carga. Se muestra que el Nafión enmascara la contribución de corriente capacitiva debida a la composición química superficial del electrodo y favorece la corriente faradaica dada por la transferencia de carga en el material de carbono.

Por otro lado, para evaluar el comportamiento electroquímico del par carbono-Nafión se estudió la oxidación de ácido ascórbico (AA) como una reacción de prueba. Se observó que el material de carbono determina la respuesta electroquímica, ya que ésta predomina sobre el agente aglomerante. Los resultados obtenidos en esta etapa permitieron identificar a los nanotubos de carbono purificados y el negro de carbono nanoestructurado como electrodos que presentan el mejor desempeño electroquímico. Se eligió al negro de carbono nanoestructurado debido a su bajo costo.

Se realizó una caracterización electroquímica de los compositos SnO_2 -negro de carbono en sistemas electrolíticos de diferente pH: 3, 6 y 8.8. Los parámetros cinéticos fueron evaluados mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría. La respuesta electroquímica de los electrodos compositos se comparó con la correspondiente obtenida sobre platino y DSA (materiales control), los cuales son considerados como buenos materiales de electrodo en la oxidación de agua. Este estudio permitió identificar dos electrodos compositos, los cuales fueron utilizados como ánodos en diferentes procesos electroquímicos: el SnO_2 -nCFE abate el potencial de oxidación de agua, razón por la cual fue evaluado en el sistema 0.1M $KHCO_3$ de pH 6.8 saturado con CO_2 ; el material composito mostró tener estabilidad y se determinaron los parámetros cinéticos en estas condiciones. El SnO_2 -SCFE fue utilizado en la caracterización electroquímica del azul reactivo 19 mostrando estabilidad a lo largo del todo el estudio, por lo que puede ser considerado como un ánodo de bajo costo en la oxidación electroquímica del colorante.

DIFUSIÓN DEL TEMA



1. Artículos publicados en revistas con arbitraje internacional.

D. A. García Osorio, R. Jaimes López, R. Morán Elvira, M. Miranda Hernández, Effect of pH in the Electrochemical Response of SnO₂-Carbon Black Composites and its Use as Anodes, ECS Transactions, 2012 (enviado).

D.A. García Osorio, S. J. Figueroa Ramírez, R. Morán Elvira, M. Miranda-Hernández, Electrochemical characterization of carbon electrodes with and without Nafion. Electrochimica Acta (en preparación)

2. Memorias en extenso congresos Nacionales

D. A. García Osorio, S. J. Figueroa Ramírez, M. Miranda-Hernández Caracterización electroquímica de electrodos de películas de carbonoporosas. XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 4th Meeting of the Mexican Section ECS, pp. 1-12, 2011. ISBN 978-607-02-2336-5

D. A. García Osorio, M. Miranda-Hernández, Efecto del pH sobre la respuesta anódica de los electrodos compositos de SnO₂-Negro de Carbón. XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 5th Meeting of the Mexican Section ECS, pp. 1-13, 2012. ISBN 978-607-95871-0-9

D. A. García Osorio, S. J. Figueroa Ramírez, M. Miranda-Hernández Evaluación de la influencia del Nafion en la respuesta voltamperométrica de electrodos de carbono . XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 5th Meeting of the Mexican Section ECS, pp. 1-13, 2012. ISBN 978-607-95871-0-9

3. Participaciones en Congresos Nacionales

XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 5th Meeting of the Mexican Section ECS. Toluca, México. Del Domingo 10 Junio al Viernes 15 de Junio 2012. **Efecto del pH sobre la respuesta anódica de los electrodos compositos de SnO₂-Negro de Carbón.** D. A. García Osorio, M. Miranda-Hernández.

XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 5th Meeting of the Mexican Section ECS. Toluca, México. Del Domingo 10 Junio al Viernes 15 de Junio 2012. **Evaluación de la influencia del Nafión en la respuesta voltamperométrica de electrodos de carbono.** D. A. García Osorio, S. J. Figueroa Ramírez, M. Miranda-Hernández

XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 4th Meeting of the Mexican Section ECS. D. F., México. Del 30 de Mayo al 3 de Junio del 2011. **Caracterización electroquímica de electrodos de películas de carbonoporosas.** D. A. García Osorio, S. J. Figueroa Ramírez, M. Miranda-Hernández

4. Participaciones en Congresos Internacionales

63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Praga, República Checa, del Domingo 19 al Viernes de 24 Agosto, **SnO₂-Carbon black composite electrodes as anode materials.** D. A. García Osorio, R. López Jaimes, R. Morán Elvira¹, M. Miranda Hernández.

XX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Fortaleza, Brasil del 25 al 30 de Marzo del 2012. **Electrodos compositos SnO₂-Negro de Carbón,** D. A. García Osorio, M. Miranda-Hernández.

XX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Fortaleza, Brasil del 25 al 30 de Marzo del 2012. **Efecto del Nafión en la respuesta electroquímica de electrodos de película de carbono ,** D. A. García Osorio, S. J. Figueroa Ramírez, M. Miranda-Hernández.

CAPÍTULO I



INTRODUCCIÓN

Desde hace varias décadas ha llamado la atención los crecientes y cada vez más agudos problemas de contaminación, ya sea de la atmosférica, agua o suelo, razón por la cual se han desarrollado diversos procesos que buscan mitigar dichos problemas. Considerando la problemática actual en esta tesis se busca desarrollar materiales de electrodo que ayuden a mejorar ciertos procesos electroquímicos, como la reducción electroquímica del CO_2 o bien la oxidación electroquímica de algunos contaminantes, específicamente de colorantes.

1.1 Reducción electroquímica del CO_2

Debido al gran incremento en la demanda energética dentro de un mundo industrializado, el uso de combustibles fósiles también se ha incrementado provocando que grandes cantidades de CO_2 sean liberadas a la atmósfera, contribuyendo al cambio climático, las cuales son emitidas por diferentes fuentes, sea naturales o antropogénicas. A consecuencia de estos, la composición química de la atmósfera ha tenido variaciones provocando cambios climáticos que ocurren por acción al efecto invernadero [1,2]. Algunos de los gases del efecto invernadero de origen natural son: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) y gases de origen antropogénico: hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF_6). En el caso particular del CO_2 , una de las fuentes principales de las emisiones es la quema de combustibles fósiles, reacciones químicas en procesos de manufactura y cambios de uso de suelo. De estas fuentes de emisión de CO_2 , el 75% se debe a la combustión de los combustibles fósiles y un 25% a cambios de usos del suelo o deforestación. El reto actual es abatir los altos porcentajes de este gas presentes en la atmósfera, hecho que ha despertado el interés en diferentes sectores tanto sociales, políticos y científico [3-5].

En el contexto científico, el tema ha sido tratado desde varios puntos de vista, ya que se han propuesto diferentes soluciones que involucran el uso de combustibles

alternos, diferentes fuentes de almacenamiento de energía, así como el desarrollo de nuevos procesos y métodos; tales como el almacenamiento geológico y la inyección de CO₂ al mar [6]. Sin embargo, éste último se volvió económica y técnicamente inviable, ya que la captura directa de CO₂ de la atmósfera requiere demasiada energía y más aún el verterlo en fallas geológicas o en el lecho marino. Además, estos procesos han desatado una gran controversia ya que existe la posibilidad de que se altere el equilibrio de la vida marina por cambios críticos de pH en los mares. También la fotoreducción, reducción química y electroquímica han sido planteadas como posibles soluciones [7-16].

La reducción electroquímica del CO₂ puede estar enfocada hacia la obtención de hidrocarburos, o bien hacia su simple reducción sin control de los productos formados, en este caso se busca obtener los productos de mayor valor agregado.

Los procesos electrocatalíticos se estudian generalmente en celdas de tres electrodos: trabajo, referencia y contraelectrodo. La reacción de reducción del CO₂ se lleva a cabo en el cátodo siendo esta la reacción de mayor interés; diversos metales como cobre, plomo, zinc, níquel, paladio, platino, titanio, oro, plata, estaño, indio, rutenio e incluso aleaciones de metales y óxidos metálicos han sido estudiados como materiales catalíticos. Dependiendo del metal que sea usado como cátodo serán los productos obtenidos (figura 1), los cuales pueden ir desde metano, propano y etileno, hasta moléculas oxigenadas tales como metanol, etanol, ácido fórmico, ácido oxálico, entre otros [7, 17-35].

El cobre es quizá el metal más estudiado dentro de la reducción electroquímica de CO₂, ya que es prácticamente nula la formación de compuestos con un solo átomo de carbono; sus principales productos son: metano, etileno y alcoholes. Los valores de potencial estándar asociados a la formación de CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₅OH y C₃H₇OH, están contenidos en la tabla 1. Estos valores fueron estimados a partir de datos termodinámicos, para una solución acuosa a 25°C y pH 7; además estos valores están referidos al NHE.

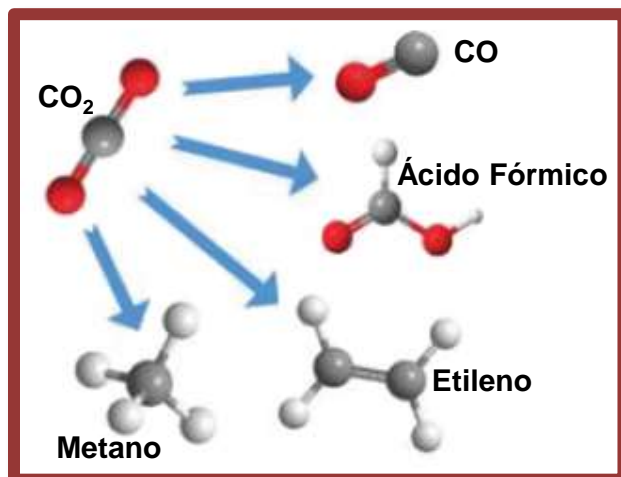


Figura 1. Algunos compuestos generados en la reducción electroquímica del CO₂ [32].

Tabla 1. Valores de potencial estándar de la reducción electroquímica del CO₂ [7].

Reacción	E (V) vs. NHE
$CO_2 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow CO + 2OH^-$	-0.52
$CO_2 + 6H_2O + 8e^- \leftrightarrow CH_4 + 8OH^-$	-0.25
$2CO_2 + 8H_2O + 12e^- \leftrightarrow C_2H_4 + 12OH^-$	-0.34
$2CO_2 + 9H_2O + 12e^- \leftrightarrow C_2H_5OH + 12OH^-$	-0.33
$3CO_2 + 13H_2O + 18e^- \leftrightarrow C_3H_7OH + 18OH^-$	-0.32

Por esta razón se pretende utilizar un cátodo con partículas de cobre en la reducción electroquímica del CO₂, debido a que en el grupo de trabajo del Centro de Investigación en Energía (UNAM) se han estudiado este tipo de electrocatalizadores y se ha demostrado que son materiales eficientes [23,36].

La formación de dichos productos es muy sensible a variaciones en el potencial aplicado, pH, concentración de CO₂, presión, temperatura, tipo de electrolito (orgánico o acuoso), electrolito soporte, microestructura del electrodo [22-35]. Utilizar un pH adecuado permite aumentar la eficiencia de la reducción electroquímica del CO₂, ya que de esta manera se asegura la presencia de los

iones H^+ necesarios para la producción de algún combustible, así mismo se controla la formación de O_2 .

Se ha reportado que se obtienen altas eficiencias en la reducción electroquímica del CO_2 utilizando el sistema 0.1M $KHCO_3$ de pH=8.8, sin embargo es importante recordar que en este medio se presentan los siguientes equilibrios [7, 17, 37]:



Al saturar el medio con CO_2 disminuye el pH del sistema electrolítico gracias a la formación de ácido carbónico:



Considerando que la solución 0.1M $KHCO_3$ posee un pH básico, es probable que al burbujear CO_2 se lleve a cabo la siguiente reacción:

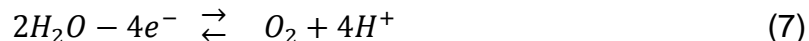


Es muy importante recordar que según lo reportado en la literatura existe la posibilidad de que precipiten algunas especies carbonatadas conforme se lleva a cabo el barrido lineal de potencial, lo que complica la evaluación electroquímica [38, 39].

Por otra parte, es de vital importancia considerar el efecto de las reacciones que se llevan a cabo en el electrodo contrario (ánodo) porque influyen significativamente en la eficiencia total y el consumo de energía del proceso, el cual se encuentra dado por la siguiente ecuación [40]:

$$\Delta E = E^{\circ}_{cátodo} - E^{\circ}_{ánodo} \quad (6)$$

En un sistema electrolítico acuoso, dependiendo del potencial de operación de la celda, se puede llevar a cabo la reacción de oxidación del agua y se libera oxígeno, tal como se indica en la siguiente reacción:



El O_2 corroe al electrodo provocando la formación de óxidos no conductores (depósitos anódicos) que son los causantes del alto consumo energético, razón por la cual es muy importante emplear materiales de electrodo adecuados para poder abatir el consumo energético [41-47].

Con el fin de obtener criterios que ayuden al mejoramiento y diseño de celdas más eficientes para la electrólisis de CO_2 , se desea elaborar un material anódico estable y que abata el potencial de oxidación del agua; los materiales propuestos son electrodos compositos elaborados a base de óxido de estaño y negro de carbono, los cuales serán soportados sobre carbono vítreo. Sin embargo no se llegó hasta este punto y sólo fue posible caracterizar el material anódico, pero se pretende que en un trabajo futuro se realicen pruebas de electrólisis con un cátodo compuesto por nanopartículas de cobre soportadas sobre negro de carbono nanoestructurado y un ánodo de SnO_2 -negro de carbono.

1.2 Colorante textil azul reactivo 19

Tal como se mencionó anteriormente, no sólo los graves problemas de contaminación del aire han despertado interés y preocupación en diversos sectores de sociedad; también lo ha hecho la contaminación de agua, la cual ha cobrado relevancia debido al aumento de la población y al incremento de los agentes contaminantes, específicamente los colorantes textiles, los cuales consumen grandes cantidades de agua; específicamente la industria del teñido de telas. Por ejemplo, los colorantes reactivos utilizan de 120 a 180 litros de agua por

kilogramo de colorante y considerando que únicamente se fija el 70% del mismo sobre las telas, entonces se generan efluentes de aguas residuales con una alta carga orgánica y alto grado de coloración. Actualmente se ha incrementado el consumo de estos compuestos, lo que ha atraído la atención crítica del público y autoridades con respecto a aspectos toxicológicos y medioambientales, ya que muchos de los colorantes utilizados en procesos textiles son tóxicos y se acumulan en los sistemas acuáticos, gracias a que la mayoría de ellos fueron diseñados para resistir a la degradación por la exposición al sol, calor, agua, abrasión, ataque microbiano y químico [48-54].

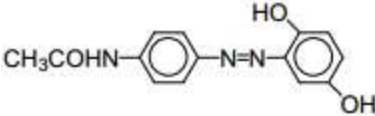
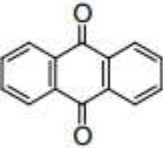
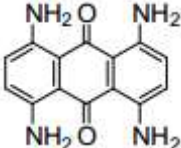
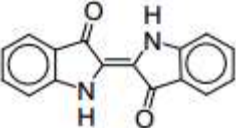
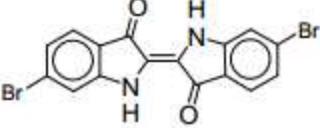

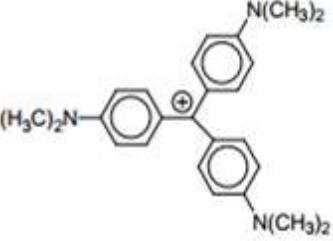
Los colorantes pueden ser clasificados según su estructura química o bien en función de sus propiedades y los modos de aplicación. La clasificación de los colorantes según el grupo cromóforo que poseen se describe en la tabla 2, donde sólo se incluyen los cuatro grupos más importantes desde el punto de vista industrial [55].

Es muy importante mencionar que los colorantes a base de antraquinona son los más resistentes a la degradación debido a su estructura fusionada de anillos aromáticos [56].

Por otro lado, una clasificación más técnica y menos científica que la anterior, es la que considera sus propiedades y aplicación en el proceso de teñido de fibras. Según lo anterior se subdividen en colorantes directos, tina o cuba, al mordiente, ácidos, básicos y reactivos [55]. Éstos últimos son el principal grupo de colorantes utilizados en la industria textil debido a que poseen grupos funcionales reactivos capaces de formar enlaces covalentes estables, a través de una adición nucleofílica con los grupos hidroxilo y amino de las fibras [52].

El principal problema de los colorantes reactivos está asociado a la pérdida en el proceso de teñido ya que su porcentaje de fijación va desde el 60% hasta el 90%, por lo tanto el agua residual contiene cantidades considerables de colorante.

Tabla 2. Clasificación de los colorantes según el grupo cromóforo que contienen [55].

Familia	Grupo cromóforo	Gama de colores	Ejemplo
Azoicos	Ar-N=N-Ar Grupo Azo	Amarillo-azul	 Amarillo disperso 3
Antraquinonas	 Antraquinona	Amarillo-violeta	 Tetraaminoantraquinona
Indólicos	 índigo	Azul-violeta	 Púrpura de tiro
Colorantes de Triarilmetilo	 Catión Trifenilmetilo	Naranja-violeta	 Violeta de cristal

El azul reactivo 19 presenta una fijación relativamente baja, ya que sólo se consume del 75 al 80% en el proceso de teñido. Hecho que se debe a la competencia entre la formación del grupo reactivo (vinil sulfona) necesario para la fijación y la reacción de hidrólisis que permite la formación de 2-hidroxiethylsulfona, la cual impide la reacción del colorante con la fibra [52, 56]. Estas reacciones se presentan en la figura 2.

En los últimos años, el azul reactivo 19 ha sido considerado como contaminante modelo para el estudio de efluentes textiles. La degradación de este colorante ha

sido ampliamente estudiada mediante diversas técnicas entre las que destacan los procesos de oxidación avanzada, utilizando peróxido de hidrógeno, ozono, reactivo fenton, hipoclorito, radiación UV, así como la fotocatalisis con TiO_2 , oxidación electroquímica, electrocoagulación, sonólisis, degradación enzimática, biológica, adsorción en diversos adsorbentes ya sea naturales u óxidos metálicos como cáscara de trigo o MgO , entre otros [48, 57-66]. Sin embargo se ha comprobado que los procesos electroquímicos presentan grandes ventajas frente a las demás técnicas ya que no generan lodos y se puede llegar a oxidar completamente al colorante.

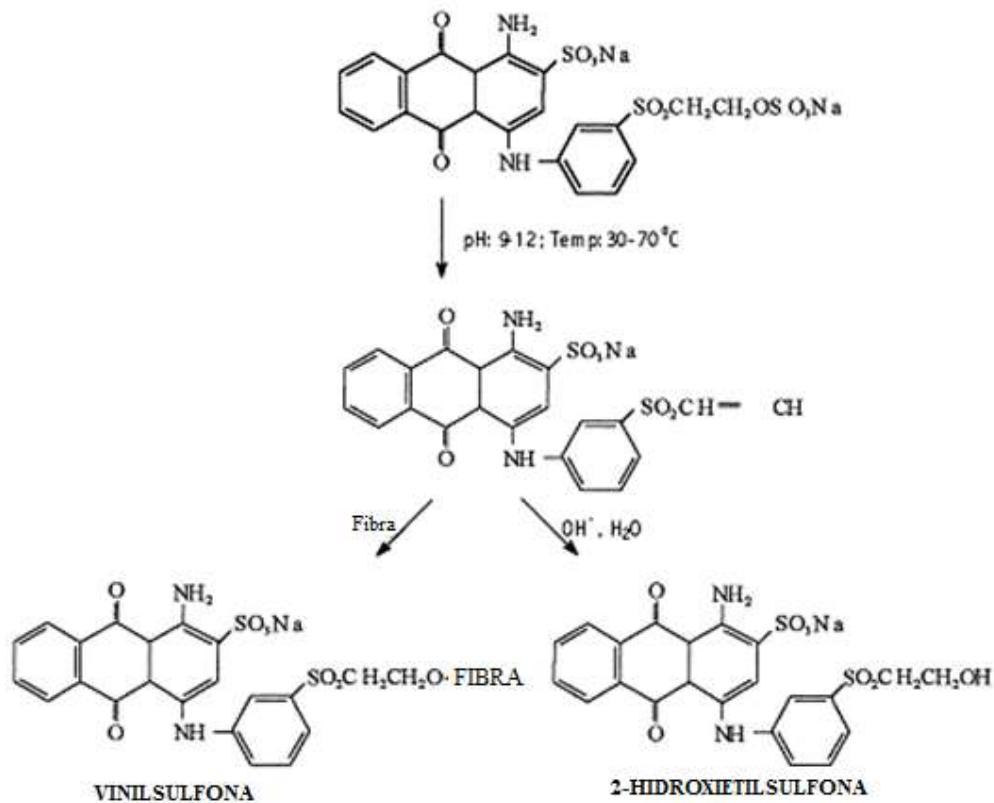


Figura 2. Representación de la competencia en la formación de la forma reactiva e hidrolizada del colorante azul reactivo 19 [56].

Los materiales anódicos empleados en la degradación electroquímica de contaminantes orgánicos juegan un papel muy importante, ya que la eficiencia de remoción del contaminante depende en gran medida de ellos, así como del potencial aplicado, entre otras variables. Se ha estudiado la reducción

electroquímica del azul reactivo 19 sobre ánodos de hierro, utilizado como fuente de iones Fe(II) para generar el reactivo fenton, así como en Ánodos Dimensionalmente Estables o DSA, por sus siglas en inglés, los cuales están compuestos principalmente por RuO_2 y mezclas de óxidos metálicos como TiO_2 , RuO_2 , IrO_2 y $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$, todos ellos soportados en placas o mallas de titanio [48, 51, 54, 67].

Los Ánodos Dimensionalmente Estables o DSA han representado uno de los desarrollos más grandes en la electroquímica aplicada pues se trata de electrodos con una vida útil muy larga, estos materiales no reducen sus dimensiones con el paso del tiempo y de esta manera se evitan cambios drásticos en las condiciones de reacción. Los DSA consisten básicamente en óxidos metálicos depositados sobre un soporte de un metal conductor resistente a la corrosión [68].

Generalmente, todos los ánodos dimensionalmente estables se encuentran soportados sobre titanio, ya que es un material resistente a la corrosión, gracias a la formación superficial de una capa de óxido; sin embargo este óxido presenta un carácter aislante, razón por la cual el Ti no puede ser utilizado directamente como material anódico, por lo que se modifica superficialmente generando estructuras de tipo $\text{Ti/TiO}_2/\text{M}$ o $\text{Ti/TiO}_2/\text{OX}$ donde M es un metal como platino o iridio y OX es un óxido conductor (PbO_2) que ofrece propiedades catalíticas [50, 69].

La composición de un DSA define su comportamiento electroquímico y su posible aplicación. Según el potencial de oxidación del agua y considerando al platino como material de referencia, los DSA pueden ser clasificados como se indica en la figura 3.

Por otro lado, existe otro tipo de materiales anódicos que han demostrado tener una mayor estabilidad en comparación con los DSA: los electrodos de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés) son materiales que presentan una amplia ventana de potencial, la cual va desde -1.25 hasta 2.3 V vs. NHE,

hecho que convierte a este material en un excelente ánodo para la oxidación total de compuestos orgánicos en el tratamiento y desinfección de agua [70]. Por esta razón, existen numerosos estudios acerca de la oxidación de pesticidas, fármacos y algunos colorantes, entre los que destaca el azul reactivo 19 [71].

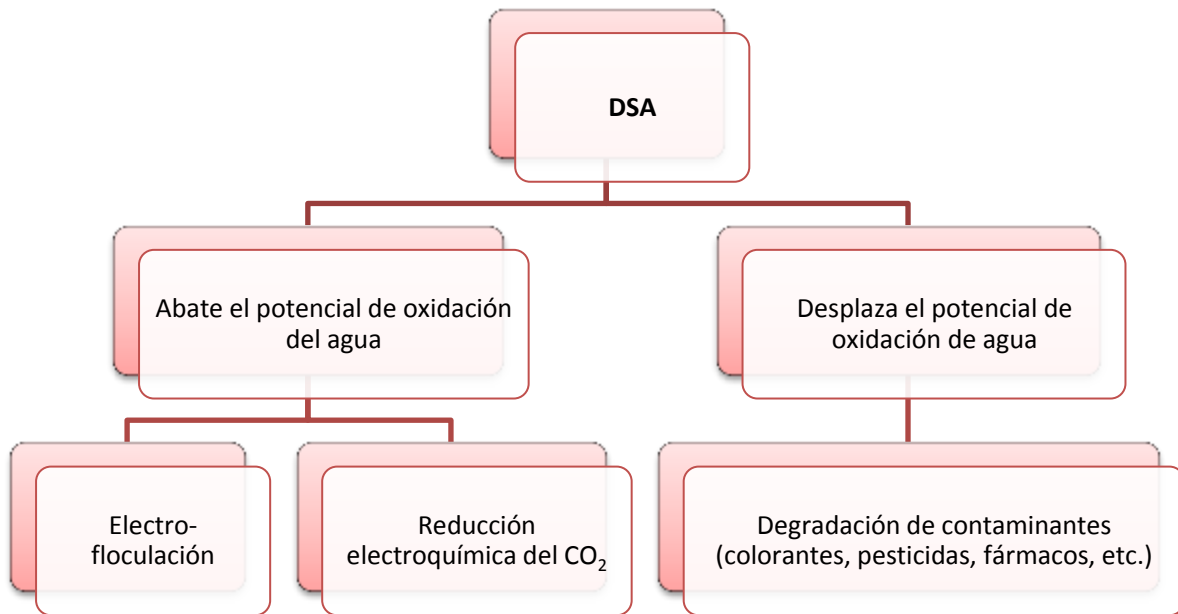


Figura 3. Clasificación de los DSA según el potencial de oxidación del agua.

En cuanto a la aplicación práctica, el uso de titanio encarece el costo total de los DSA y el costo del diamante dopado con boro hace inviable su uso como ánodo en una celda electroquímica a nivel industrial. Con la finalidad de abatir el costo de estos materiales, se propone como ánodo un material compuesto elaborado con carbono estándar y óxido de estaño.

1.3 Óxido de estaño

El SnO_2 es un material versátil que ha sido utilizado en una gran variedad de dispositivos, razón por la cual es ampliamente estudiado y existen numerosos trabajos que describen las propiedades tanto físicas, químicas y electroquímicas,

así como fotovoltaicas de este óxido metálico [72-75]. Aprovechando que es un semiconductor tipo n, que combina la baja resistencia metálica con una alta transparencia óptica en la banda visible del espectro electromagnético, es un componente importante en celdas solares, diodos emisores de luz, pantallas planas y otros dispositivos óptico-electrónicos. También ha sido empleado como catalizador heterogéneo de reacciones de oxidación y sensor de gases tóxicos tales como CO y NH₃, gracias a que presenta una doble valencia, la cual facilita la transformación reversible de la superficie estequiométrica del Sn⁴⁺ hacia la superficie reducida de Sn²⁺, dependiendo de la presencia de oxígeno y del potencial químico del sistema [74].

Así mismo, materiales a base de óxido estaño son utilizados como ánodos tanto en baterías de litio como en celdas electrolíticas. En cuanto a las baterías de litio, se han elaborado composites de SnO₂-carbono de diversas nanoestructuras, las cuales van desde esferas concéntricas hasta nanotubos de carbono [76].

El óxido de estaño (IV) es ampliamente utilizado como un material anódico debido a su preferencia por la oxidación electroquímica, ya que el Sn se encuentra en su estado de oxidación más alto y no puede acomodar más oxígeno en su red cristalina. El dióxido de plomo presenta un comportamiento similar al óxido de estaño, pero tiene como desventaja que el plomo puede desprenderse del electrodo incrementándose así la toxicidad del medio; además el PbO₂ no soporta densidades de corriente muy altas.

Por otra parte, los electrodos de mezclas de óxidos: rutenio e iridio principalmente, son materiales muy estables ya que poseen un tiempo de vida muy largo (el óxido de rutenio es el componente original de los Ánodos Dimensionalmente Estables), pero forman ánodos activos, debido a que ambos metales pueden aumentar su número de oxidación. En cambio, los ánodos de óxido de estaño no son activos pero sí muy eficientes [77].

CAPÍTULO II

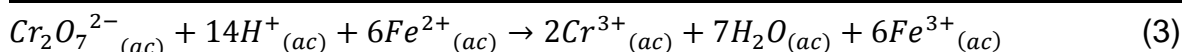
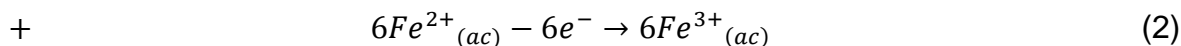
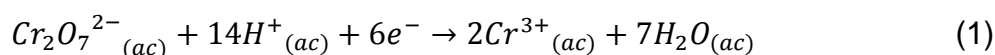


MARCO TEÓRICO

2.1 Conceptos generales

2.1.1 Reacción electroquímica

Una reacción química óxido-reducción o redox se caracteriza por un proceso de transferencia de electrones, en donde una sustancia gana electrones y otra los pierde. La reducción implica una ganancia de electrones, mientras que la oxidación está asociada a una pérdida de electrones. Por ejemplo:



En la reacción 3 representa la reacción global, donde la especie oxidada $Cr_2O_7^{2-}$ acepta $6e^-$ para formar la especie reducida Cr^{3+} , mientras que el Fe^{2+} libera electrones quedando como Fe^{3+} , debido a que todas las especies se encuentran en solución acuosa, se lleva a cabo un proceso de transferencia de carga homogéneo, este tipo de reacciones químicas se llevan a cabo sin una perturbación externa, entonces se dice que son reacciones espontáneas [40, 78].

Algunos dispositivos que funcionan cuando se llevan a cabo reacciones químicas de transferencia de carga homogéneas son: las pilas o baterías de automóviles, relojes, teléfonos celulares, computadoras, entre otros. Se puede generalizar que de una reacción química se genera como producto una corriente eléctrica [79].

Por otra parte, una reacción electroquímica también implica una reacción redox, sin embargo en este caso el intercambio de electrones se realiza mediante un electrodo (conductor eléctrico) y una especie química en solución llamada electroactiva (acepta o dona de electrones) por acción de una perturbación externa, por ejemplo $Cr_2O_7^{2-}{}_{(ac)}$ se puede reducir aplicando un potencial externo a través de unas terminales eléctricas (platino) y generar el Cr^{3+} , en este caso no es

necesario tener un donante de electrones como en el caso anterior. Una reacción electroquímica se puede generalizar de la siguiente manera:



A este último proceso se le conoce como electrólisis, donde la transferencia de electrones se lleva a cabo entre un conductor sólido y una especie electroactiva en solución acuosa, se dice que este tipo de procesos son heterogéneos. Por ejemplo: el depósito de un metal sobre un sustrato a partir de una sal metálica disuelta [78-80].

La electroquímica es una disciplina muy versátil que puede ayudar a resolver innumerables problemas que van desde dispositivos para el almacenamiento de energía (celdas de combustible), hasta unidades de proceso en las plantas de extracción y refinación de metales (celdas de electrólisis), pasando por procesos de corrosión. Otra aplicación importante de la electroquímica se da en el análisis químico, donde se hace uso de sensores electroquímicos cuyas mediciones se adquieren como diferencias de potencial (potenciómetros), corrientes eléctricas (amperímetros), etc. [79].

2.1.2 Celda electroquímica de tres electrodos

El estudio fundamental de las reacciones que se llevan a cabo en la interfase electrodo-electrolito, requieren de una celda de tres electrodos: un electrodo de trabajo (**WE**), un electrodo de referencia (**RE**) y un electrodo auxiliar (**CE**); los cuales están conectados a un potencióstato, instrumento capaz de medir y controlar el potencial de la celda. En la figura 1 se representan todos los componentes de una celda o sistema electroquímico de tres electrodos, así como sus principales variables [80].

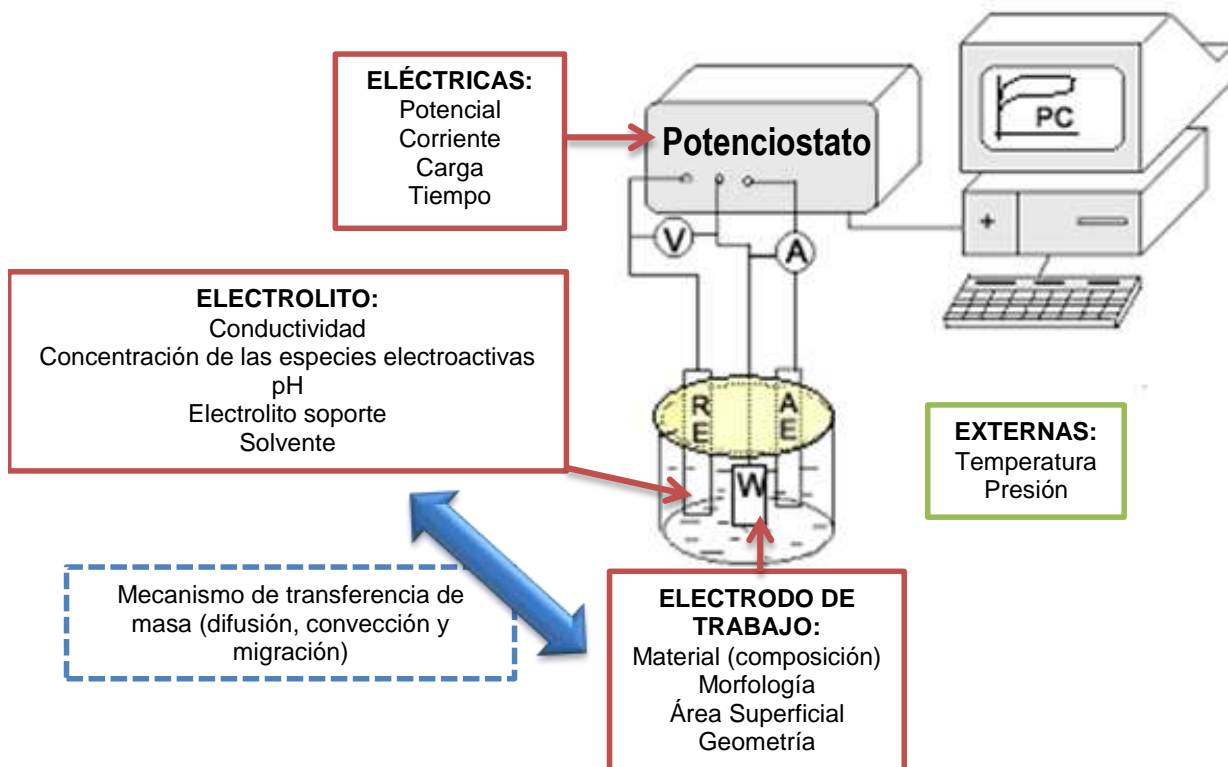


Figura 1. Principales variables de una celda electroquímica de tres electrodos [80].

La información de la reacción redox que se lleva a cabo en la interfase electrodo-electrolito se obtiene mediante la manipulación de las variables: potencial, corriente, carga y tiempo, es decir a través del empleo de las técnicas electroquímicas. Los resultados obtenidos también dependen de algunas variables externas como son la temperatura y la presión a las que sean efectuados dichos experimentos (figura 1).

Considerando los componentes de la celda electroquímica, en el electrodo de trabajo (**WE**) se lleva a cabo la reacción de estudio ya sea oxidación o de reducción. Además es de suma importancia considerar el material de electrodo, ya que el material de electrodo no se limita únicamente a electrodos metálicos, también se pueden emplear semiconductores o polímeros conductores; entonces de su composición, morfología y tamaño depende gran parte de la reacción electroquímica, así como la eficiencia de la misma [80].

El electrodo auxiliar se emplea para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo, en este electrodo se lleva a cabo la reacción complementaria a la reacción principal efectuada en el **WE**.

Queda claro que las reacciones de transferencia de carga que se lleva a cabo en los electrodos **WE** y **CE** son promovidas por acción de una perturbación externa, generalmente mediante potencial eléctrico. Una manera de dar seguimiento a las reacciones, principalmente la que se lleva a cabo en el electrodo de trabajo, es registrando los cambios de potencial. Sin embargo, no se puede medir de manera absoluta el potencial asociado a una reacción electroquímica sea una reducción o una oxidación, debido a que estas reacciones se asocian a dos electrodos que están en competencia por la ganancia (cátodo) o pérdida de electrones (ánodo), por lo tanto sólo es posible determinar la diferencia de potencial entre ellos.

Para determinar el potencial asociado a una determinada reacción, se ha propuesto utilizar un electrodo de referencia, es decir medir el potencial de un electrodo en contacto con un electrolito de forma relativa. Internacionalmente y por convención se adoptó al Electrodo Normal de Hidrógeno (**NHE**, por sus siglas en inglés) como electrodo de referencia, al cual se le asignó un potencial de 0V.

El electrodo **NHE** se constituye de una lámina de platino-platinado, parcialmente sumergida en una solución cuya actividad los iones H^+ es uno, sobre la cual se hace burbujear hidrógeno, a una presión de 1 atm. Sin embargo no es ampliamente utilizado debido a que su mantenimiento es complicado, por lo que se han diseñado otros electrodos de referencia que presentan algunas ventajas como: mayor resistencia, fáciles de montar, además de que mantienen un potencial constante al paso de pequeñas corrientes. En la tabla 1 se presenta los electrodos de referencia más comunes [81]. Se selecciona un determinado electrodo de referencia en función de la composición del medio electrolítico, es decir depende de los medios en solución

Tabla 1. Electrodo de Referencia [81].

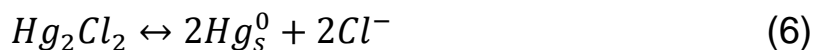
Electrodos	Reacción	Potencial (V vs. NHE)
Hidrógeno (NHE, por sus siglas en inglés)	$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ $E = E^0 - \left(\frac{RT}{F}\right) pH$	0.00
Electrodo de Ag/AgCl	$AgCl_{(s)} + e^- \leftrightarrow Ag_{(s)}^0 + Cl^-$ $E = E^0 - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln a(Cl^-)$	0.22
Calomel saturado (SCE, por sus siglas en inglés)	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg^0 + 2Cl^-$ $E = E^0 - \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln a^2(Cl^-)$	0.26
Sulfato de mercurio saturado (SSE, por sus siglas en inglés)	$Hg_2SO_4 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg^0 + SO_4^{2-}$ $E = E^0 - \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln a^2(SO_4^{2-})$	0.64
Óxido de Mercurio	$2H^+ + HgO \leftrightarrow 2Hg^0 + H_2O$ $E = E^0 - \left(\frac{RT}{F}\right) pH$	0.92

El potencial que registra cualquier electrodo de referencia de la tabla 1, está dado por la ecuación de Nernst (ecuación 5). Esta ecuación se explicará a detalle en la sección 2.2.2 (pág.30):

$$E_e = E_e^* + \frac{RT}{nF} * \ln \left(\frac{C_O}{C_R} \right) \quad (5)$$

Dónde E_e se refiere al potencial de equilibrio, E_e^* se asocia al potencial estándar de la pareja O/R; C_O y C_R son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas en solución y se supone que su coeficiente de actividad es de uno; n es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday (96485 C/mol), T es la temperatura (K) y R es la constante universal de los gases (8.314 J/molK).

Por ejemplo, en un electrodo de calomel se lleva cabo la siguiente reacción:



Dónde la especie oxidada es Hg_2Cl_2 , mientras que la especie reducida es Hg_S^0 , por tanto la ecuación de Nernst está en términos de dichas especies, tal como se muestra a continuación:

$$E_e = E_e^* + \frac{RT}{nF} * \text{Ln} \left(\frac{[Hg_2Cl_2]}{[Hg_s^0]^2 [Cl^-]^2} \right) \quad (7)$$

Considerando que la actividad de los sólidos es uno, entonces la ecuación de Nernst sólo depende de la concentración de los iones cloruro en solución:

$$E_e = E_e^* + \frac{RT}{nF} * \text{Ln}[Cl^-]^2 \quad (8)$$

Por esta razón es de suma importancia mantener la concentración de los iones cloruro constante, para asegurar que el potencial del electrodo de referencia no varíe en las pruebas electroquímicas [37]. Las ecuaciones que describen el potencial registrado en algunos de los electrodos de referencia de encuentran en la tabla 1.

Experimentalmente, el electrodo de referencia es colocado en un compartimento separado o capilar de Luggin que tiene como función evitar que el **RE** se contamine con los productos de las reacciones electroquímicas que se lleven a cabo. Este debe permanecer lo más cerca posible al electrodo de trabajo para disminuir la resistencia al paso de corriente que se genera en la solución.

Otro componente de la celda electrolítica es el electrolito está compuesto por sales metálicas disueltas ya sea en solventes orgánicos e inorgánicos que tiene como finalidad proporcionar conductividad iónica a la solución [80]. Así mismo, contiene una pequeña concentración de especie electroactiva. La manera en que la especie electroactiva llega a la superficie del electrodo juega un papel determinante en la respuesta electroquímica obtenida, tal como se describirá en la siguiente sección.

2.1.3 Transporte de masa en un sistema electroquímico

Para que una reacción electroquímica se efectúe, es necesaria una secuencia de eventos, representados en la figura 2:

Etapa 1: La especie oxidada que se encuentra en el seno de la solución (O_b) debe llegar a la superficie del electrodo (O_e), mediante algún proceso de transferencia de masa

Etapa 2: Cuando la especie electroactiva se aproxima a la superficie del electrodo, se modifica la interfase entre la superficie del metal y las especies en solución. Cabe señalar que la interfase se genera desde el momento en el que el electrodo se pone en contacto con la solución.

Etapa 3: En la interfase, muy cerca de la superficie del electrodo se lleva a cabo la transferencia de carga

Etapa 4: Finalmente los productos recién generados (especie reducida R_e) deben ser removidos hacia el seno de la solución (R_b), mediante algún proceso de transferencia de masa

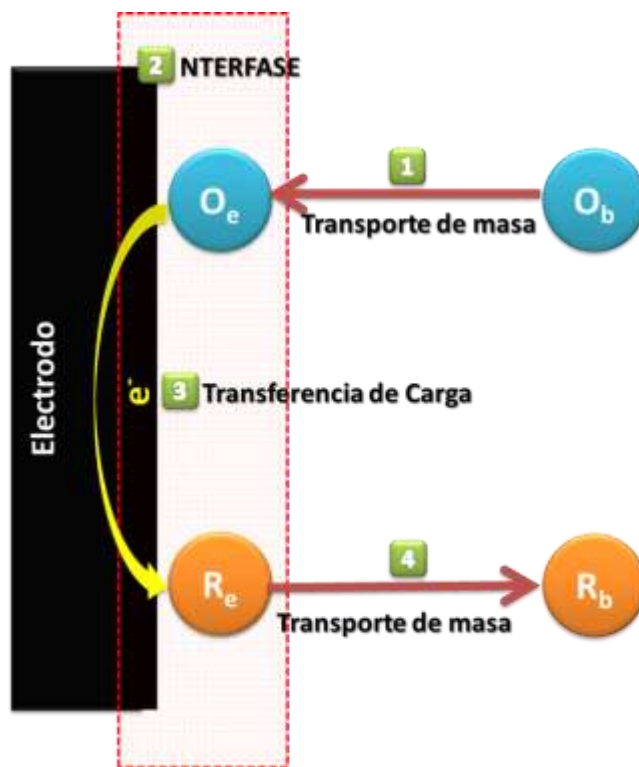


Figura 2. Secuencia de eventos necesaria para que se lleve a cabo una reacción electroquímica [82].

En un sistema electrolítico se definen tres mecanismos de transferencia de masa, los cuales se describen brevemente a continuación:

a) Difusión

Es el movimiento de especies debido a un gradiente en la concentración, el cual es producido por un cambio químico en la superficie del electrodo.

Cuando los reactivos transforman en productos se genera un gradiente de concentración cerca de la superficie del electrodo (de 10^{-2} cm de espesor), en donde las concentraciones de O y R son función de la distancia a la se encuentran, llamada capa de difusión. En esta zona, la concentración de O en la superficie es menor que en el seno de la solución, mientras que sucede lo contrario con R; entonces se dice que O se difunde hacia el electrodo y R hacia el seno de la solución. De esta manera surge el proceso de transferencia de masa gobernado por la difusión.

b) Migración

Es el movimiento de los iones generado por un gradiente de potencial; por este mecanismo las especies cargadas pasan a través de la solución. Considerando que la corriente generada por el flujo de electrones debe de ser balanceada por el paso de iones a través de la solución, los cationes se mueven hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo.

Este tipo de transferencia de masa es producido por atracciones electrostáticas, razón por la cual la carga puede ser transferida por cualquier ion en solución. Si la reacción electroquímica se lleva a cabo con un gran exceso de electrolito inerte o soporte, será éste el que transfiera la mayor parte de la carga y muy pocas especies electroactivas serán transportadas por migración.

c) Convección

Es el movimiento de especies debido a fuerzas mecánicas, puede ser natural o forzada; el primero es ocasionado por gradientes de densidad del electrolito o

temperatura. La convección forzada es debida a un factor externo que promueve el movimiento de los iones, generalmente se logra mediante la agitación o reflujos del electrolito y burbujeo de un gas. Es importante mencionar que la convección forzada tiene gran influencia sobre la corriente eléctrica registrada durante el experimento [82].

2.1.4 Interfase: Modelos de doble capa

Hasta ahora sólo se ha descrito de manera general la forma en que los iones o especies electroactivas pueden aproximarse al electrodo, sin embargo no se ha considerado que en todos los procesos electroquímicos se forma una región entre el electrodo-electrolito, que se establece desde el momento en que el conductor metálico se pone en contacto con la disolución y se modifica con la llegada de los iones electroactivos a la proximidad del electrodo, representado como el evento 2 de la figura 2.

La interfase o doble capa es un término que describe el arreglo que presentan los iones en solución y las moléculas de disolvente al aproximarse a la superficie de un electrodo cargado eléctricamente, de tal forma que se generan dos capas con polaridad distinta separadas por una distancia de orden molecular. La interfase formada entre el conductor eléctrico y el conductor iónico es característica de cada sistema, y depende de la composición del electrolito, temperatura y naturaleza del conductor eléctrico [83].

El estudio de la distribución de carga en la vecindad de la interfase ha sido motivo de interés, por lo que se han propuesto diversos modelos que intentan describirla; destacan los propuestos por: Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern y Grahame. Todos estos modelos suponen que no se lleva a cabo una transferencia de carga.

El modelo de Helmholtz considera que el metal posee una densidad de carga (q^m) generada por la presencia de electrones en la superficie del electrodo; para

mantener la neutralidad eléctrica sobre el electrodo, es necesario que la solución electrolítica aporte la misma cantidad de carga opuesta (q^s):

$$q^m = -q^s \quad (9)$$

Este arreglo de cargas es producido por interacciones electrostáticas, la superficie del electrodo atrae o repele a los iones en solución, produciendo un exceso ya sea de aniones o cationes. Además, se genera una diferencia de potencial a través de la interfase y se crea un gradiente de campo eléctrico en la separación de las capas.

El ion atraído es capaz de acercarse a la superficie del electrodo hasta una distancia límite, determinada por su esfera de coordinación, así mismo se supone que sólo existe una monocapa entre el ion y el electrodo, tal como se representa en la figura 3, donde el plano que representa la mínima distancia entre la superficie del electrodo y los iones atraídos se conoce como Plano Externo de Helmholtz (OHP, por sus siglas en inglés), representado por una línea punteada que pasa por el centro de las especies atraídas. En esta región se supone una caída de potencial lineal.

La doble capa de Helmholtz es equivalente a un capacitor eléctrico, en donde dos platos cargados están separados por una determinada distancia y se supone una caída de potencial lineal.

Gouy y Chapman mejoraron el modelo de Helmholtz; llegaron a la conclusión de que el exceso en la densidad de carga no se concentra sólo en el OHP, debido a que las fuerzas de atracción y repulsión de los iones se contrarrestan por el movimiento browniano (movimiento aleatorio de ciertas partículas microscópicas contenidas en un fluido), que tiende a dispersar el exceso de carga. Este modelo propone que los iones representados por cargas puntuales, están contenidos en una sola “capa difusional” cercana a la superficie del electrodo, tal como se

muestra en la figura 4. En la capa difusional, la carga neta disminuye conforme se incrementa la distancia a partir de la superficie del electrodo.

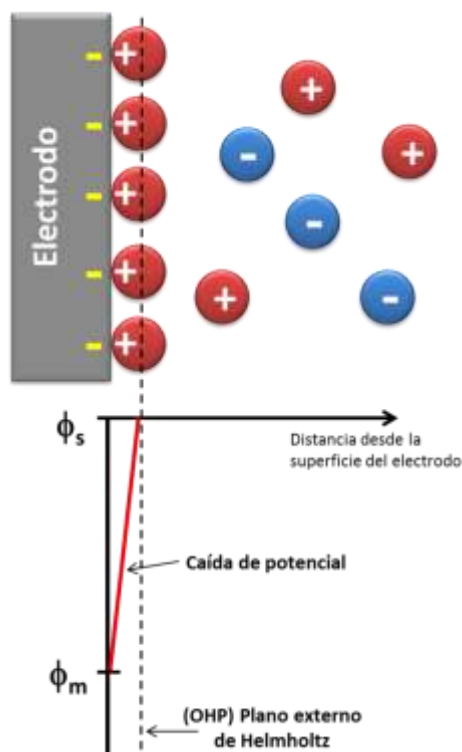


Figura 3. Representación de la doble capa de Helmholtz y la caída de potencial a través de la interfase [84].

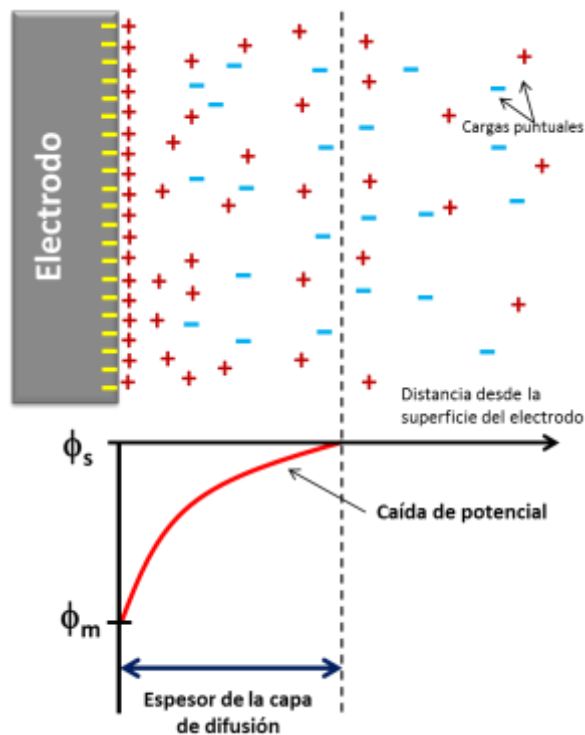


Figura 4. Representación de la doble capa propuesta por Gouy-Chapman y la caída de potencial a través de la interfase [84].

Por otro lado, Grahame propuso que a pesar de que las moléculas del disolvente se encuentran en la zona más cercana a la superficie del electrodo, es posible que algunas especies sean capaces de acceder a esta región, entonces el ion estará en contacto directo con el material de electrodo, hecho que da lugar a una adsorción del mismo sobre la superficie del electrodo tal como se muestra en la figura 6. Esto puede ocurrir si el ion no posee una esfera de coordinación o bien la perdió previamente.

El modelo de la interfase electrodo/electrolito fue modificado con la introducción de un nuevo plano más cercano a la superficie del electrodo: el plano interno de

Helmholtz, (IHP) el cual pasa por el centro de la especie adsorbida. El objetivo de la capa adsorbida es disminuir la densidad de carga de la solución, así como compensar la carga sobre la superficie del electrodo.

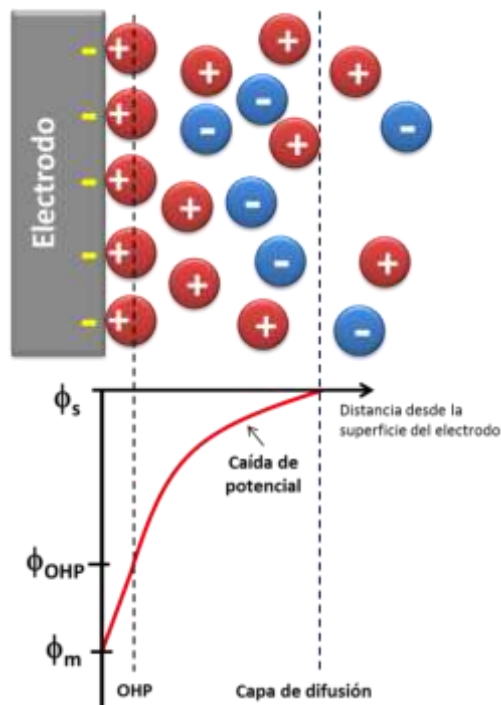


Figura 5. Representación de la doble capa propuesta por Stern y la caída de potencial a través de la interfase [84].

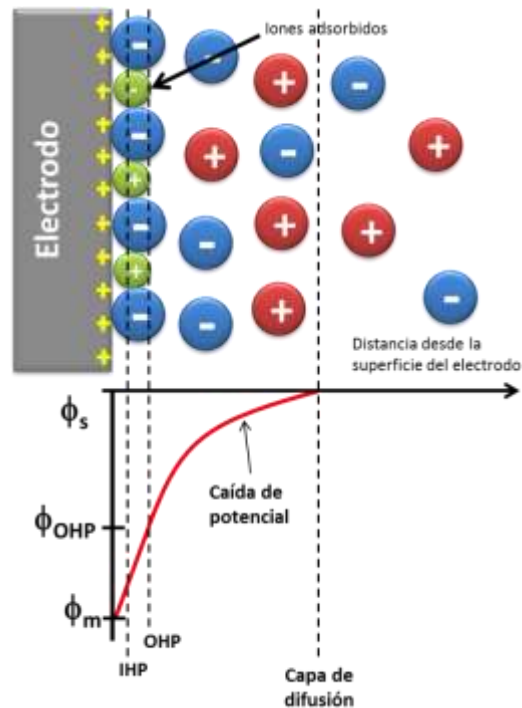


Figura 6. Representación de la doble capa propuesta por Grahame y la caída de potencial a través de la interfase [84].

A pesar de que existen modelos más avanzados como el Bockris, Devanathan y Muller, que describen la distribución de cargas en la doble capa, considerando las especies en solución; actualmente el modelo descrito en la figura 6 continúa siendo ampliamente utilizado en la comunidad electroquímica para hacer referencia a la región interfaseal electrodo-electrolito [84, 85].

2.1.5 Corriente total de un sistema electroquímico

La corriente total de un sistema electroquímico posee una corriente asociada a la carga de la doble capa (I_{dl}) que siempre se presenta, independientemente del

proceso que se lleve a cabo en la superficie electrodo-electrolito, debida a la interfase formada. Además pueden existir contribuciones de corriente sin haber transferencia de carga, a estas se les conoce como contribuciones no faradaicas (I_{nonF}). Por otro lado, los procesos de transferencia de carga, procesos faradaicos también contribuyen a corriente total, tal como se establece en la ecuación 10:

$$I_T = I_{dl} + I_F + I_{nonF} \quad (10)$$

Los procesos no faradaicos pueden estar relacionados con procesos de adsorción sobre la superficie del electrodo $I_{Ads.}$, o bien al almacenamiento de carga en la interfase electrodo-electrolito (I_{dl}), y junto con la corriente de la doble capa pueden predominar en la corriente total, como en el ciclo carga/descarga de las baterías, capacitores, etc., tal como se establece en la siguiente ecuación [81, 82]:

$$I_{nonF} = I_{dl} + I_{Ads.} \quad (11)$$

Cuando este tipo de contribuciones predominan sobre los procesos faradaicos se obtienen curvas j vs. E características, conocidas como respuestas de corriente capacitivas, donde la corriente permanece constante en una amplia zona de potencial. A manera de ejemplo se presenta en la figura 7, la respuesta obtenida con una película de carbón activado en 1M de H_2SO_4 . Se observa que la respuesta de corriente prácticamente no cambia en una amplia zona de potencial (-0.6 a 1.5V vs. SSE). Cabe señalar que este material de carbono es ampliamente utilizado en los capacitores electroquímicos.

Por otro lado, en los procesos faradaicos se llevan a cabo reacciones de oxidación reducción, es decir están asociados a una transferencia de carga. Por lo tanto, obedecen la primera ley de Faraday:

$$Q = nFM \quad (12)$$

Donde **Q** está asociada a la carga (C), **n** se refiere al número de electrones transferidos y **M** representa los moles de reactivo (mol). Esta ley establece que la cantidad de sustancia electrolizada, es proporcional a la carga (corriente x tiempo) consumida [79].

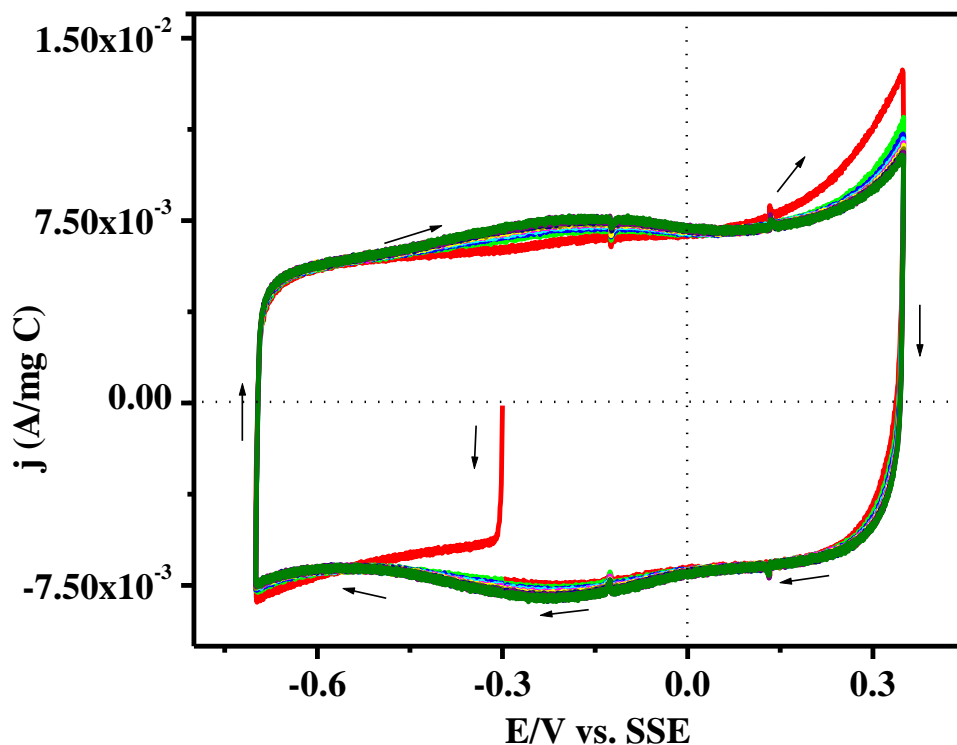


Figura 7. Respuesta j vs. E típica de procesos no faradaicos, obtenida utilizando una película de carbono activado en 1M de H_2SO_4 a 100 mV/s.

La corriente faradaica de un sistema electrolítico es consecuencia de tres contribuciones, las cuales están asociadas a la cantidad de especie electroactiva que se transporta desde el seno de la solución hacia la interfase; esta corriente depende del tipo de transporte de masa:

1. Corriente de migración (I_m)
2. Corriente de difusión (I_D)
3. Corriente de convección (I_C)

De esta manera, se tiene que la corriente faradaica de un sistema electrolítico, está dada por:

$$I_F = I_M + I_D + I_C \quad (13)$$

Finalmente la corriente total de un sistema electroquímico (ecuación 10) está en términos de:

$$I_T = I_{dl} + I_M + I_D + I_C \quad (14)$$

Es importante destacar que las técnicas electroquímicas surgen del control de cada una de las contribuciones que tiene los procesos de transferencia de masa a la corriente total, las cuales se pueden minimizar para hacer que sólo predomine la de interés. A continuación se menciona la forma en que se puede disminuir o controlar cada una:

1. Para minimizar la **corriente por migración**, se utiliza una alta concentración de electrolito soporte, el cual limita el movimiento de la especie electroactiva debido a la polarización del electrodo. Por lo tanto, la corriente total sólo estará en términos de:

$$I_T = I_{dl} + I_D + I_C \quad (15)$$

En general, todas las pruebas electroquímicas se realizan utilizando una alta concentración de electrolito soporte, por lo tanto la corriente de migración es despreciable; a excepción de la electroforesis, que es una técnica que separa las moléculas según la movilidad de éstas en un campo eléctrico

2. Para minimizar la **corriente de difusión** se perturba el sistema electrolítico, mediante agitación mecánica, de tal manera que la difusión sea despreciable. En este caso la corriente total está dada por:

$$I_T = I_{dl} + I_C \quad (16)$$

3. Para evitar la **corriente de convección forzada** no se debe agitar el sistema electroquímico, de esta manera sólo predomina la corriente asociada a la convección natural y a la difusión, sin embargo la primera es mínima en comparación con la segunda.

$$I_T = I_{dl} + I_D \quad (17)$$

Es importante mencionar que la **contribución de corriente asociada a la carga de la doble capa**, es difícil de eliminar debido a que es necesario modificar el estado energético del electrodo, durante el inicio de la perturbación eléctrica [86].

En la sección 2.3 (pág. 34) se hablará más a detalle de las técnicas electroquímicas.

2.2 Cinética de reacción

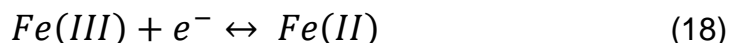
2.2.1 Mecanismos de transferencia de carga

En sistemas homogéneos, las reacciones redox de moléculas complejas se llevan a cabo mediante dos mecanismos: de esfera interna y de esfera externa. El primero se efectúa a través de un ligando común que comparten las especies involucradas; mientras que en el segundo, la transferencia de carga se lleva a cabo en la esfera de coordinación primaria que permanece intacta durante el proceso [87, 88].

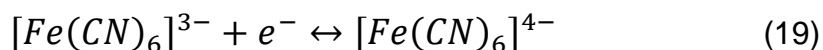
Considerando la etapa 3 de la figura 2, es decir cuando la especie electroactiva consigue llegar a la interfase y se lleva a cabo la transferencia de carga, es preciso considerar que el ion metálico electroactivo generalmente se encuentra acompañado por esferas de coordinación, formando complejos tales como: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; o bien se encuentran solvatado con moléculas de agua, hecho que complica el proceso de transferencia electrónica.

Debido a que los iones electroactivos con sus esferas de coordinación o bien solvatados juegan un papel muy importante en las reacciones redox, el concepto de mecanismo de transferencia de carga de esfera interna y externa de los sistemas homogéneos se aplica a los sistemas electroquímicos. En este caso, los mecanismos se refieren al plano interno y externo de Helmholtz.

- En un mecanismo de esfera interna, la transferencia electrónica se lleva a cabo a través de un ligando común que comparte el conductor eléctrico y la especie electroactiva. Se ha reportado que el par Fe(III)/Fe(II) presenta este mecanismo de transferencia de carga:



- En un mecanismo de esfera externa, la especie electroactiva permanece en el plano externo de Helmholtz y su esfera de coordinación permanece intacta durante el proceso de transferencia de carga. Se ha reportado que el par $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ presenta un mecanismo de esfera externa [89]:



2.2.2 Ecuación de Butler-Volmer

En la transferencia de carga, como en cualquier proceso químico, es necesario considerar tanto la parte cinética como la termodinámica. El potencial como función de la energía libre del sistema, constituye la fuerza de empuje de una reacción electroquímica y por lo tanto representa el factor termodinámico. La corriente es una medida de la cantidad de materia transformada en la unidad del tiempo y representa a los factores cinéticos [80].

El equilibrio de una celda electroquímica (contribución termodinámica) se consigue cuando no existe un flujo de corriente a través de la misma, entonces se dice que se alcanza el potencial del estado estacionario, determinado por la ecuación de Nernst:

$$E_e = E_e^* + \frac{RT}{nF} * \ln \left(\frac{C_O}{C_R} \right) \quad (2)$$

Es decir, se alcanza un equilibrio dinámico entre la reacción de oxidación y reducción de una cierta especie sobre la superficie del electrodo; ambos procesos suceden con la misma rapidez:

$$v_O = v_R \quad (20)$$

Y en términos de densidad de corriente, la ecuación 20 se expresa como:

$$-\vec{j} = \tilde{j} = j_0 \quad (21)$$

j_0 es un importante parámetro cinético del proceso de transferencia de carga denominado densidad de corriente de intercambio; $-\vec{j}$ y \tilde{j} son las densidades de corrientes parciales relacionadas con la oxidación y reducción.

Por otra parte, considerando la contribución cinética del proceso de transferencia de carga; se tiene que la magnitud de la corriente total que fluye a través de la celda electroquímica depende de las densidades de corriente parciales:

$$j = \vec{j}_c + \tilde{j}_a \quad (22)$$

\vec{j}_c y \tilde{j}_a dependen de una constante de rapidez de reacción (k), así como de la concentración de las especies electroactivas en el sitio donde se lleva a cabo la transferencia de carga. Matemáticamente se expresa como:

$$\vec{j}_c = -nF\overrightarrow{k}_a C_{Ox} \quad (23)$$

$$\tilde{j}_a = -nF\overleftarrow{k}_c C_{Red} \quad (24)$$

Dónde k_a y k_c son las constantes de la rapidez de reacción anódica y catódica respectivamente, expresadas en mol/cm³. Éstas a su vez dependen de la diferencia de potencial aplicado (E) durante la transferencia electrónica. Experimentalmente se encontró que:

$$\overrightarrow{k}_c = \overrightarrow{k}_0 * e^{\left(-\frac{\alpha n F E}{RT}\right)} \quad (25)$$

$$\overleftarrow{k}_a = \overleftarrow{k}_0 * e^{\left(-\frac{\beta n F E}{RT}\right)} \quad (26)$$

Dónde α y β son conocidas como coeficientes de transferencia de carga catódico y anódico, respectivamente. Son valores constantes entre 0 y 1, generalmente de 0.5. Para una transferencia electrónica simple, se debe cumplir que:

$$\alpha + \beta = 1 \quad (27)$$

Finalmente, los parámetros cinéticos j_0 , α y β son incluidos en la ecuación de Butler-Volmer, la cual describe la cinética de la reacción tanto anódica como catódica:

$$j = J_0 * \left[e^{\frac{\beta n F}{RT} \eta} - e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} \right] \quad (28)$$

Dónde: j es la densidad de corriente (A/cm^2); j_0 es la densidad de corriente de intercambio (A/cm^2); η se define como el sobrepotencial ($\eta = E - E_e$); α y β , coeficiente de transferencia de carga catódico y anódico. La ecuación de Butler-Volmer es considerada una ecuación fundamental de la cinética electroquímica, porque describe cómo varía la densidad de corriente en función del sobrepotencial y de los coeficientes de transferencia de carga.

Experimentalmente, es muy común utilizar las condiciones límite de la ecuación de Butler-Volmer que implican el uso de altos sobrepotenciales (alto campo). Para altos valores positivos de sobrepotencial ($|\vec{j}_a| \gg |\vec{j}_c|$), el segundo término de la ecuación 28 es despreciable, entonces la densidad de corriente anódica está dada por:

$$\log(j) = \log(J_0) + \frac{\beta n F}{RT} \eta \quad (29)$$

Por el contrario, para altos valores negativos de sobrepotencial ($|\vec{j}_c| \gg |\vec{j}_a|$), la densidad de corriente catódica está dada por:

$$\log(j) = \log(J_0) - \frac{\alpha n F}{RT} \eta \quad (30)$$

Las ecuaciones 29 y 30 son conocidas como Ecuaciones de Tafel, constituyen las bases de un método simple para la determinación de la corriente de intercambio

(j_0) y los coeficientes de transferencia de carga (α y β). Al graficarlas se obtienen líneas rectas y los coeficientes cinéticos son calculados utilizando el valor de la pendiente; mientras que la corriente de intercambio j_0 corresponde a la ordenada al origen, tal como se muestra en la figura 8. Es importante destacar que para bajos campos se presenta una desviación de la linealidad, en esta zona no es apropiado utilizar la aproximación de Tafel.

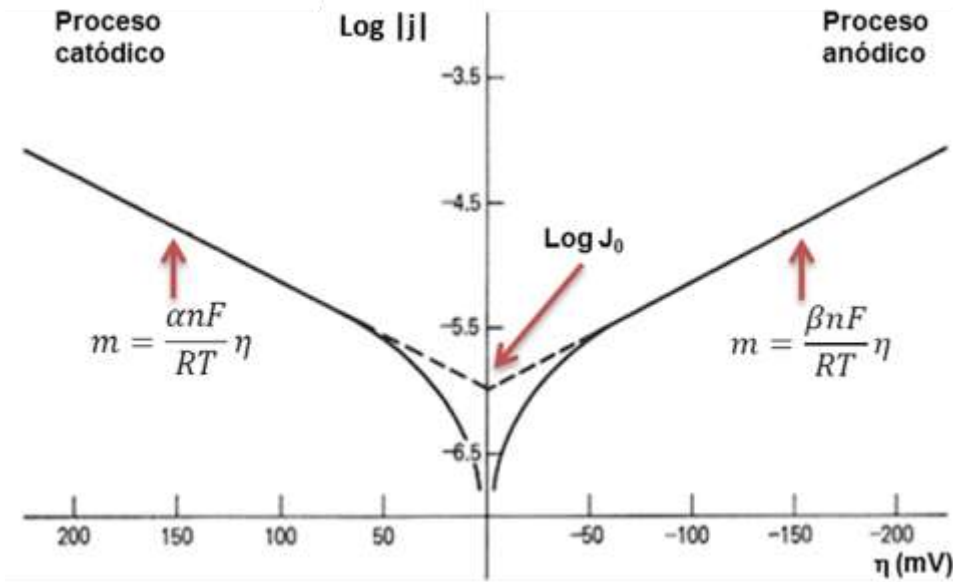


Figura 8. Determinación experimental de los parámetros cinéticos utilizando las ecuaciones de Tafel [82].

De esta manera es posible determinar los parámetros cinéticos, los cuales proporcionan información acerca de la rapidez con que se lleva a cabo una reacción (j_0), así como la energía que se necesita para transferir la carga (α y β). La cinética de una reacción heterogénea está determinada por una secuencia de etapas que involucran tanto la transferencia de carga en la interfase, como el transporte de masa de las especies electroactivas en la solución. Por lo tanto, los procesos electroquímicos pueden estar controlados o limitados por el transporte de masa, es decir por la rapidez con que se suministra especie electroactiva al electrodo o bien por la de transferencia de carga. Por lo que comúnmente se habla de procesos controlados por transporte (de masa) o por cinética (de transferencia de carga)

Como ya se mencionó anteriormente, la reacción de interés ocurre en la superficie del electrodo de trabajo, sin embargo también se pueden llevar a cabo reacciones químicas en el seno de la solución y además, existe la posibilidad de que una determinada especie se adsorba sobre la superficie del electrodo e incluso se puede llegar a formar una nueva fase [82].

2.3 Técnicas Electroquímicas

La información obtenida en los sistemas electroquímicos se representa por la corriente en función del potencial (curvas I vs. E); es decir la rapidez de una reacción (corriente eléctrica) en función de la energía suministrada (potencial). Al proceso que se observa cuando el potencial del electrodo se aleja del potencial de equilibrio (E_e) y existe un paso de corriente, se denomina polarización.

Actualmente existen dos maneras de representar las curvas de corriente-potencial; la manera clásica es ampliamente utilizada en Estados Unidos y la propuesta por la IUPAC, la cual es empleada en el resto del mundo. A pesar de que no existe una clara ventaja entre usar una u otra, se debe de tener en cuenta cuando se consulta la literatura.

En esta sección sólo se describirá la convención de signos propuesta por la IUPAC, la cual se muestra en la figura 9. Considerando como punto de referencia 0V, localizado en el centro de la abscisa (eje x); hacia la izquierda se localizan valores más negativos de potencial, generalmente las respuestas asociadas a estos potenciales se relacionan con reacciones de reducción (flecha debajo del cuadrante III y IV). A la derecha del punto de referencia, se encuentran los valores de potencial más positivos, los cuales generalmente se asocian a procesos de oxidación (flecha sobre los cuadrantes I y II). A manera de ejemplo se muestra una respuesta de corriente catódica (reducción, línea azul), asociada a valores negativos donde se manifiestan los procesos Red_1 , Red_2 , Red_3 . Por otro lado, la respuesta de corriente anódica (oxidación, línea roja) se presenta con valores

positivos, en este caso se definen los máximos Ox_1 y Ox_2 , los cuales están relacionados a procesos de transferencia de carga en la interfase.

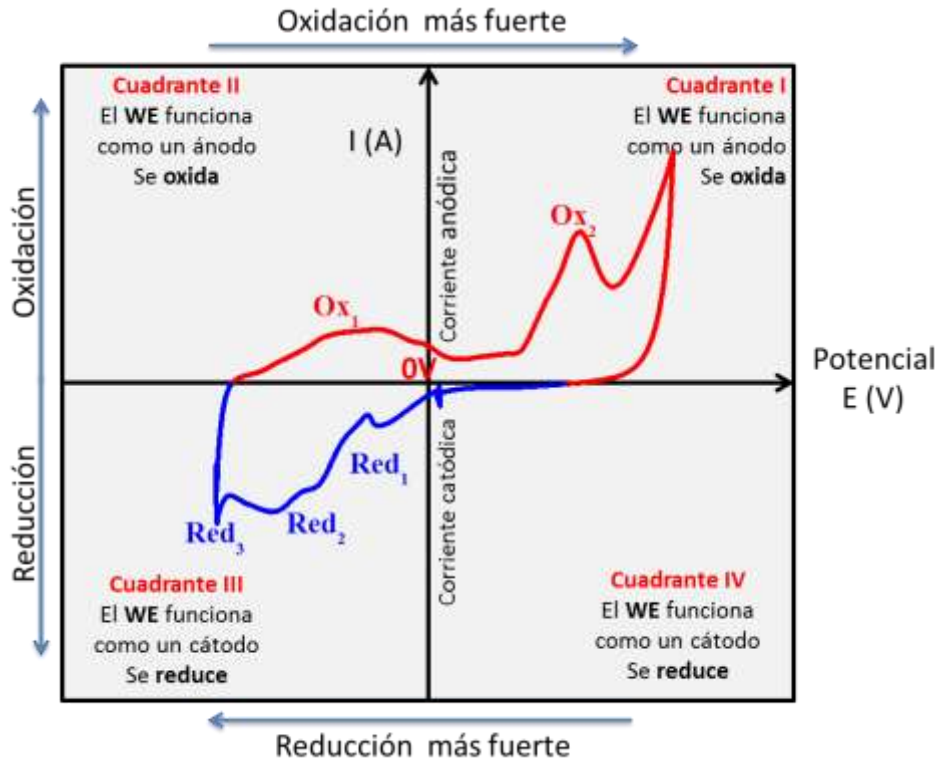


Figura 9. Convención de signos del potencial eléctrico (E) y corriente (i) propuestos por la IUPAC.

Considerando el plano cartesiano y una celda de tres electrodos (figura 1 y 9), el electrodo de trabajo **WE** se comporta como un ánodo en los cuadrantes I y II; y como cátodo en los cuadrantes III y IV [90].

Como ya se mencionó anteriormente, las técnicas electroquímicas surgen del control de cada una de las contribuciones que tiene los procesos de transferencia de carga a la corriente total (sección 2.1.5, pág. 25), es decir la corriente faradaica (I_F) depende del proceso de transferencia de masa que predomine, así como del tipo de perturbación que se realice al sistema.

Dado que la perturbación de un sistema electroquímico se puede realizar por pulsos (potencial o corriente) o barrido (potencial), se obtienen respuestas

transitorias que dependen del tiempo de perturbación; de esta manera se generan así los perfiles de concentración en la solución.

Considerando la secuencia de eventos necesaria para que se lleve a cabo una reacción electroquímica (figura 2) y que no existe ninguna perturbación el sistema electroquímico (estado inicial, figura 10a), se supone que la concentración de O es uniforme en el seno de la solución y en la interfase. Inmediatamente después de imponer una perturbación, por ejemplo un valor de potencial más negativo que el de equilibrio E_e , la concentración de O comienza a disminuir, mientras que la correspondiente a R incrementa (producto de la transformación de O), creándose así los gradientes de difusión en la interfase para ambas especies, como una función del tiempo y de la distancia hacia el electrodo, tal como se muestra en la figura 10b. Se establece un perfil de concentración, donde la concentración de O disminuye únicamente cerca de la interfase, mientras que la correspondiente a R aumenta durante los primeros instantes. Al transcurrir el tiempo se establece un nuevo perfil de concentración que se extiende más allá de la interfase; entonces se dice que la concentración de O y R se aproximan a un estado estacionario (figura 10c), donde todas las variables permanecen constantes [86].

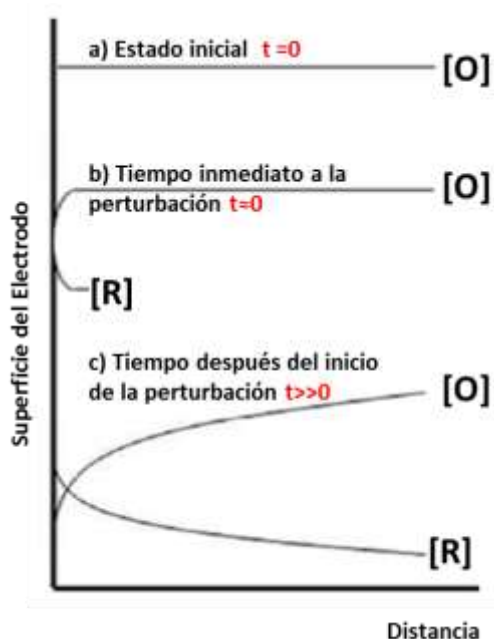


Figura 10. Perfil de concentración en función del tiempo: (a) estado inicial, (b) tiempo inmediato a la perturbación y (c) tiempo después del inicio de la perturbación [82].

En términos del espesor de la capa de difusión se distinguen dos tipos de técnicas electroquímicas: las correspondientes al estado estacionario, donde el espesor de la misma permanece constante a una cierta distancia del electrodo y es independiente del tiempo. Mientras que en el estado no estacionario, la capa de difusión varía con respecto a la distancia del electrodo y al tiempo.

Así mismo, se distinguen dos tipos de técnicas que estudian el estado no estacionario, la primera se obtiene cuando se aplica una perturbación instantánea de corriente o potencial y se monitorea cómo se relaja el sistema hasta alcanzar un nuevo estado estacionario, los ejemplos típicos son cronoamperometría y cronopotenciometría. El segundo grupo se basa en aplicar periódicamente una perturbación de la corriente o el potencial al sistema electroquímico, su respuesta se mide en función de la frecuencia de la perturbación; por ejemplo en voltamperometría. En ambos casos, el transporte de masa varía con respecto al tiempo; al obtener los datos de las variables en un amplio intervalo de tiempo y utilizando las ecuaciones apropiadas es posible determinar los parámetros cinéticos [82].

Otra clasificación de las técnicas electroquímicas es en función de la perturbación realizada, es decir cuando se aplica un pulso de potencial se dice que el sistema está bajo control potencioestático y si se aplica un pulso de corriente el sistema permanece bajo control galvanostático. Así mismo, las técnicas electroquímicas pueden ser de corriente directa (CD) o de corriente alterna (CA); en este trabajo sólo se presenta las técnicas de CD.

2.3.1 Voltamperometría lineal (LV)

Históricamente, la voltamperometría se desarrolló a partir de la polarografía, descubierta por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky en 1922. Más adelante Matherson y Nichols desarrollaron los métodos de barrido de potencial (voltamperometría de barrido lineal y cíclico), que posteriormente fueron descritas

teóricamente por Randles-Sevcik. Esta técnica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, ya que generalmente es utilizada cuando se trabaja con un sistema electroquímico nuevo, además de ser empleada en los estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, determinación de intermediarios de reacción, etc. [82, 86].

La voltamperometría lineal (LV) consiste en imponer un pulso de potencial al electrodo de trabajo, el cual varía linealmente dentro de un intervalo conocido: de E_1 hasta E_2 , tal como se muestra en la figura 11a; la pendiente de la variación del potencial con respecto al tiempo se le conoce como velocidad de barrido.

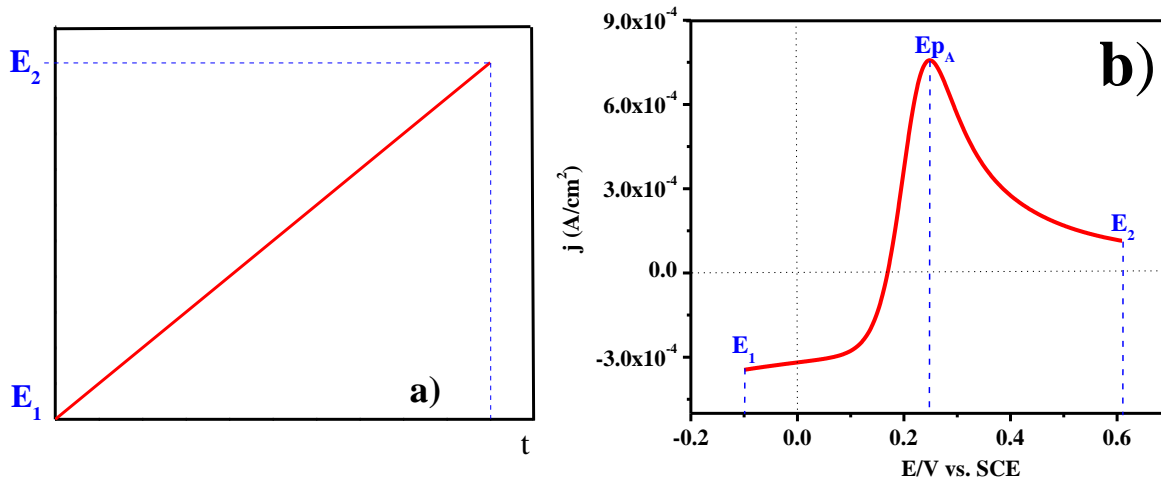


Figura 11. (a) Potencial impuesto en LV [82], **(b)** Respuesta de LV obtenida sobre un electrodo de platino en el sistema 0.01M $K_4Fe(CN)_6$, 1M KCl.

La respuesta obtenida en una voltamperometría lineal es la corriente en función del potencial aplicado; considerando que el transporte de masa que predomina es la difusión cuando la solución permanece estática (sin agitación), se dice que el sistema permanece bajo un régimen no estacionario; entonces dicha respuesta se debe principalmente al gradiente de concentración en la interfase electrodo-electrolito. A manera de ejemplo, se presenta en la figura 11b la respuesta obtenida sobre un electrodo de platino en el sistema 0.01M $K_4Fe(CN)_6$, 1M KCl a una velocidad de 20mV/s. El barrido de potencial se inició en el punto E_1 y finalizó en E_2 ; en este intervalo de potencial se define un máximo (E_{pA}). El potencial de

pico es característico de procesos controlados por difusión de la especie electroactiva, en este caso es el ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Después del potencial E_{pA} la respuesta de corriente comienza a disminuir, debido a que la capa de difusión no mantiene un espesor constante y no existe especie electroactiva lo suficientemente cerca para reaccionar [91].

2.3.2 Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica similar a la voltamperometría lineal (LV), pero generalmente la CV es la primera técnica electroquímica empleada en el estudio de un nuevo sistema electroquímico. Típicamente se empieza con experimentos cualitativos, después semicualitativos y finalmente los cuantitativos que permiten calcular los parámetros cinéticos. Un estudio cualitativo se realiza con una amplia ventana de potencial, generalmente se realiza a diferentes velocidades de barrido y se presentan diversos picos, en algunas ocasiones se observan diferencias entre el primer ciclo y los posteriores, hecho que provee información útil en la determinación del mecanismo de reacción.

El barrido de potencial se inicia en un valor de potencial E_1 y se incrementa linealmente con respecto a la velocidad de barrido hasta llegar a un segundo potencial E_2 , en este punto el barrido de potencial se invierte, de tal manera que el potencial va disminuyendo linealmente hasta llegar a un potencial final E_3 , que puede ser mayor, menor o igual que el potencial de inicio E_1 , tal como se muestra en la figura 12a.

En la figura 12b se presenta la respuesta típica de la curva i vs. E de un sistema reversible, en este caso de un electrodo de platino en el sistema $0.01\text{M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1M KCl a una velocidad de barrido de 20mV/s . El barrido de potencial se inició en el potencial de corriente nula (E_1). Se observa que inmediatamente después de haber iniciado el barrido de potencial, el valor absoluto de la respuesta de corriente crece y se define un pico, el cual está asociado a la reducción de la

especie electroactiva: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Esta corriente de pico (I_{pA} o I_{pC}) es la máxima respuesta de corriente asociada a un proceso faradaico. Para potenciales mayores a E_{pC} el valor absoluto de la respuesta de corriente disminuye, debido a que el sistema se encuentra bajo un régimen de difusión no estacionario, por lo tanto el espesor de la capa de difusión no es constante, ocasionando que la cantidad de especie electroactiva que llega a la interfase sea menor en función del tiempo. Cuando se alcanza el potencial E_2 , se invierte la dirección del barrido y se define un nuevo pico, el cual está asociado a la oxidación de la especie electroactiva, en este caso el ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$, previamente formado. Posteriormente, cuando se alcanza el potencial E_3 , se invierte la dirección del barrido, el cual continúa hasta llegar al potencial de circuito abierto (E_1), con lo que se completa un ciclo de barrido.

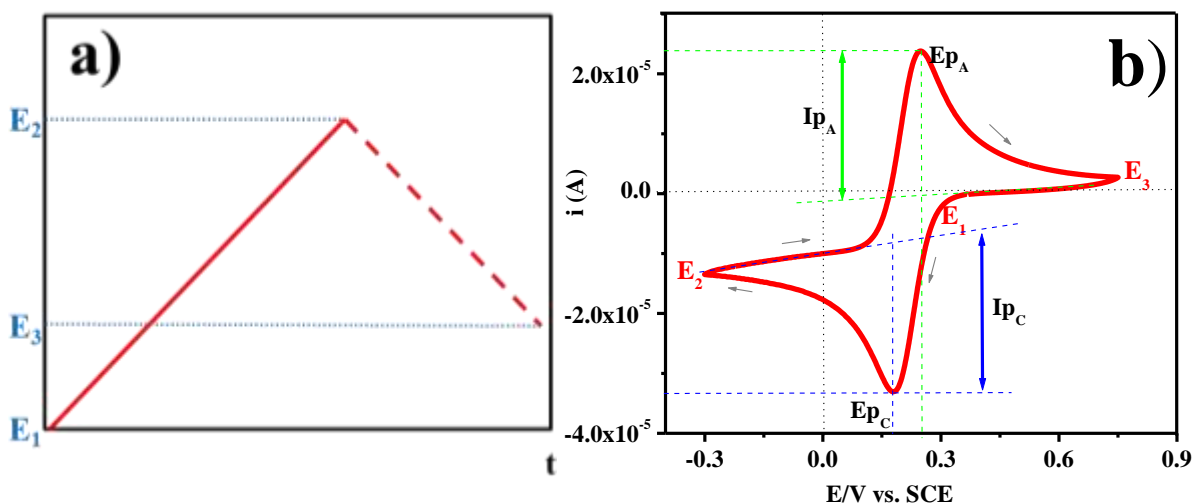


Figura 12. (a) Variación del potencial aplicado en función del tiempo durante una voltamperometría cíclica [82]. **(b)** Respuesta típica de la curva i vs. E de CV para un sistema reversible, en este caso un electrodo de platino en el sistema $0.01\text{M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1M KCl a 20mV/s .

Para describir matemáticamente la respuesta de voltamperometría cíclica, es necesario resolver la segunda ley de Fick, tanto para la especie oxidada como para la especie reducida:

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} \quad (31)$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad (32)$$

Utilizando las condiciones de frontera adecuadas, es posible resolver 31 y 32. La solución es conocida como ecuación de Randles-Sevcik:

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} C_O^B A D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

Dónde: I_p es corriente de pico (A), n es el número de electrones transferidos, C_O^B representa la concentración de la especie electroactiva en la solución $\left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right)$, A es el área electroactiva (cm^2), D es el coeficiente de difusión $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$ y v es la velocidad de barrido $\left(\frac{\text{V}}{\text{s}}\right)$.

La técnica de voltamperometría cíclica proporciona información sobre la reversibilidad de la reacción, sin embargo es necesario realizar un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido. A manera de ejemplo, en la figura 13a se presentan las respuestas voltamperométricas de un electrodo de platino en sistema 0.01M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1M KCl, obtenidas a diferentes velocidades de barrido, se observa que se incrementa la magnitud de la corriente de pico anódico y catódico conforme aumenta la velocidad de barrido.

Es posible obtener información acerca de la reversibilidad de la reacción electroquímica, a través de un gráfico de I_p en función de $v^{\frac{1}{2}}$. A manera de ejemplo, en la figura 13b-c se muestran los gráficos obtenidos para el electrodo de platino, utilizando las respuestas de la figura 13a.

Se observa que se obtienen líneas rectas tanto para lado anódico como catódico, por lo tanto es posible aplicar los siguientes criterios:

1. $\Delta E_p = E_{pA} - E_{pC} = \frac{59}{n} \text{mV}$
2. $\left|\frac{I_{pA}}{I_{pC}}\right| = 1$
3. $I_p \propto v^{\frac{1}{2}}$
4. E_p es independiente de v

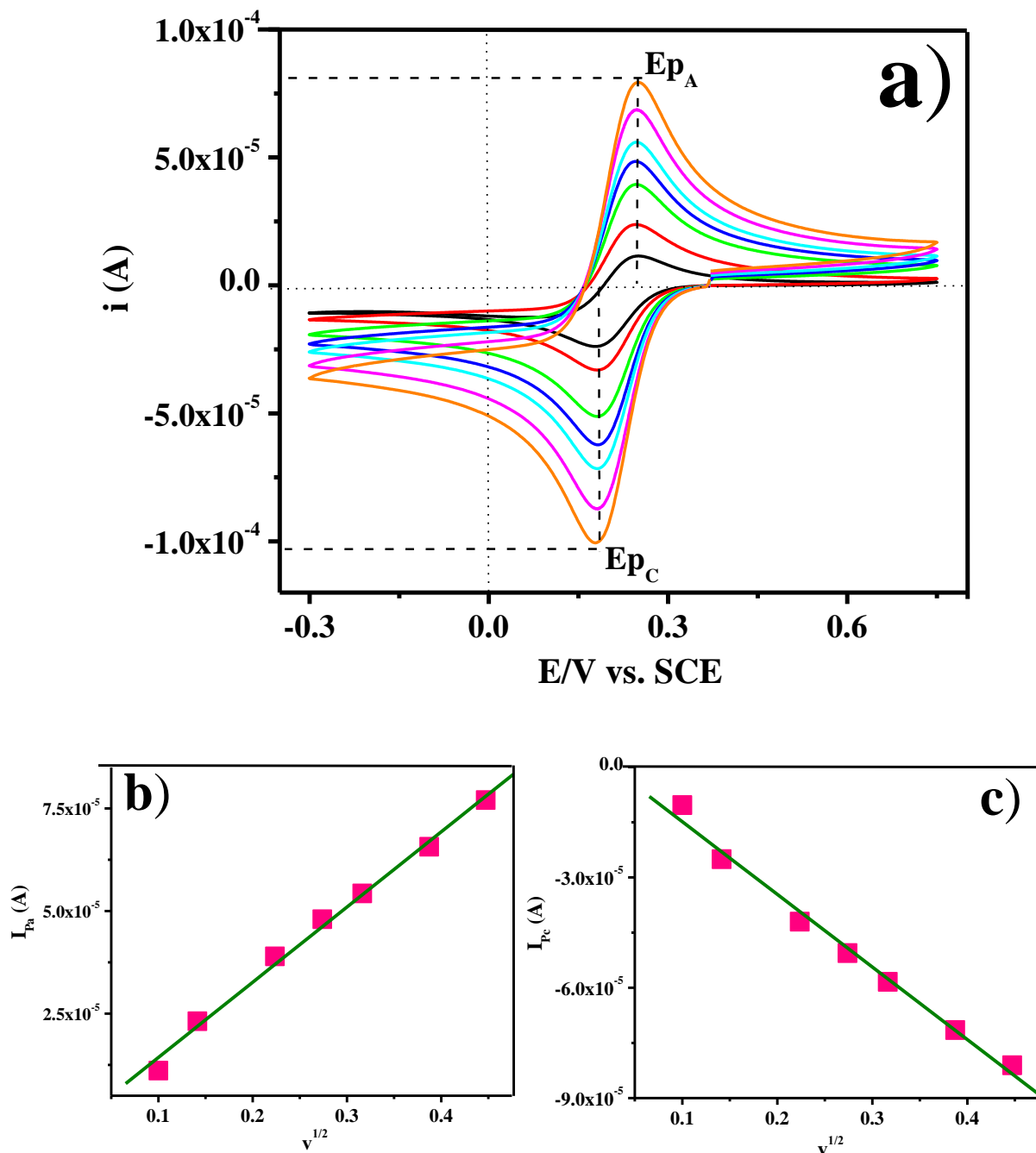


Figura 13. (a) Respuestas voltamperométricas de un electrodo de platino en sistema $0.01M K_3Fe(CN)_6$, $1M KCl$, obtenidas a diferentes velocidades de barrido. **(b)** Gráfico de I_{pa} y **(c)** I_{pc} en función de $v^{1/2}$ para el electrodo de platino.

Se dice que una reacción es reversible cuando se cumplen los criterios antes mencionados. Cabe destacar que existe la posibilidad de que una reacción sea reversible aun cuando en la igualdad 2 no se obtenga la unidad, sino un valor

cercano ($\left| \frac{i_{pA}}{i_{pC}} \right| \approx 1$), debido a que la especie recién generada en la superficie del electrodo, puede difundir hacia el seno de la solución y de esta manera no es capaz de reaccionar cuando se invierte la dirección del barrido de potencial. Por otra parte, las igualdades 3 y 4 siempre se deben de cumplir para que una reacción sea reversible [82, 92, 93].

2.3.3 Cronoamperometría

Como ya se mencionó anteriormente, esta técnica consiste en aplicar un potencial determinado y monitorear cómo se relaja el sistema hasta alcanzar un nuevo estado estacionario. En la figura 14a se presenta un perfil del potencial vs. tiempo; en $t=0$ el potencial E_1 se cambia instantáneamente a un nuevo valor E_2 y considerando que la especie en solución está en su estado oxidado, en E_2 se lleva a cabo el proceso de reducción.

En la figura 14b se muestra la respuesta típica de la técnica de cronoamperometría, obtenida sobre un electrodo de platino en el sistema $0.1M$ $KHCO_3$ de pH 8.8, al aplicar pulsos de potencial que se incrementan cada $100mV$ a partir del potencial de corriente nula hasta $1.5V$. Se aprecia a medida que aumenta el pulso de potencial se incrementa la corriente registrada, además se observa que en todos los casos, la respuesta de corriente disminuye con el paso del tiempo.

Experimentalmente, los datos del estado estacionario pueden obtenerse usando un método puntual, es decir variando manualmente los intervalos de potencial y muestreando la corriente, después de un cierto periodo de tiempo, por ejemplo $30s$, este método se conoce como corriente muestreada (SC). El segundo método consiste en utilizar un barrido de potencial muy lento (de 1 a $10mV/s$) y graficando el $\log i$ vs η . Los parámetros cinéticos que se obtiene son independientes del método de estudio [81, 82].

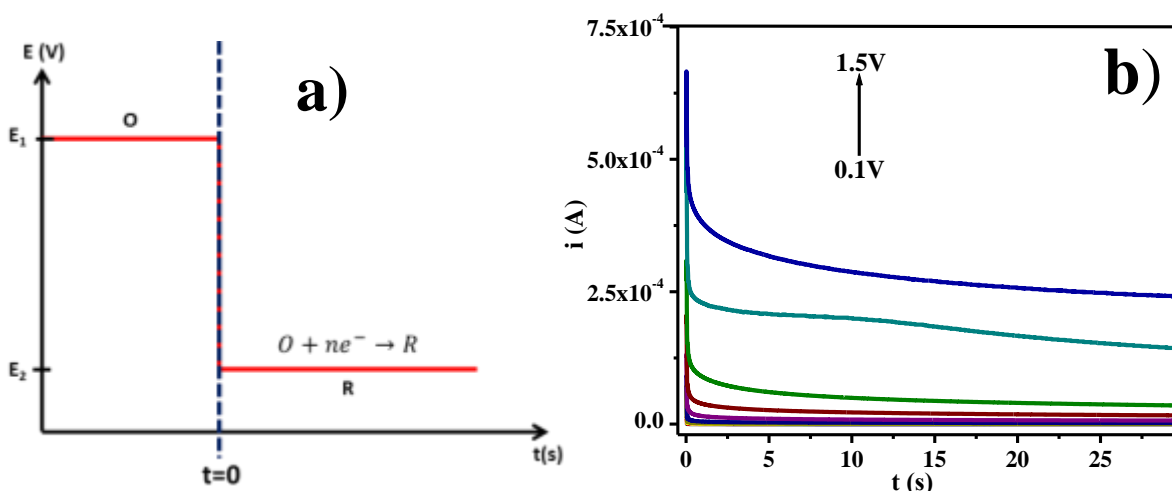


Figura 14. (a) Perfil de potencial-tiempo obtenido al aplicar un pulso de potencial [82]. (b) Respuestas típicas de cronoamperometría, obtenidas en un electrodo de Pt en el sistema $0.1M$ $KHCO_3$ de pH 8.8, aplicando diferentes pulsos de potencial (0.1 - $1.5V$) y a 1000 rpm.

2.3.4 Disco Rotatorio

La voltamperometría cíclica también se estudia bajo régimen de difusión estacionario, es decir rotando el electrodo de trabajo, el cual actúa como una bomba que empuja la solución hacia el disco. Esta técnica es conocida con el nombre disco rotatorio.

Por otra parte, la respuesta de corriente obtenida se debe principalmente a la convección, sin embargo se genera una capa límite de espesor δ , dentro de la cual la difusión es el único transporte de masa significativo y al mantener rotando el electrodo a velocidad constante, la capa de difusión no crece con respecto al tiempo. Fuera de esta capa de límite, la convección es lo suficientemente fuerte para mantener la concentración uniforme de todas las especies, la cual es igual a la del seno de la solución; este concepto de estado estacionario se representa en

la figura 15a Cabe mencionar que el espesor de la capa de difusión (δ) es determinado por la velocidad de rotación del disco, el cual disminuye conforme aumentan la velocidad de rotación del electrodo (rpm).

En la figura 15b se presenta la respuesta típica de i vs. E de un sistema reversible a diferentes velocidades de rotación del electrodo de trabajo. El barrido de potencial inicia en dirección positiva a partir de E_1 ; se observa que la corriente registrada en este punto aumenta conforme se incrementa la velocidad de rotación del electrodo, como ya se había mencionada anteriormente este comportamiento está asociado al espesor de la capa de difusión. Al continuar con el barrido de potencial, se alcanza un valor (A) tal que la corriente aumenta rápidamente, posteriormente en el punto B, la corriente adquiere valores positivos indicando la oxidación de la especie R, en este punto se lleva a cabo la transferencia de carga. Después del punto C, la corriente permanece constante debido a que se alcanza un estado estacionario. El barrido de potencial se invierte en E_2 y la corriente permanece constante hasta llegar al punto C, después disminuye rápidamente hasta cero (B). Continuando con el barrido, la respuesta de corriente aumenta negativamente, indicando que se lleva a cabo el proceso de reducción de la especie O. Cuando se alcanza el punto A, la corriente se vuelve estacionaria y permanece así, hasta llegar al potencial final E_3 .

La respuesta de corriente estacionaria (constante) o corriente límite se manifiesta cuando no existe competencia entre la velocidad de llegada de la especie electroactiva a la superficie del electrodo y la rapidez de transferencia de carga. Esto es posible gracias a que la rotación del electrodo promueve la agitación del electrolito y mantiene un flujo constante de la especie electroactiva hacia la interfase, hecho que no permite la disminución de corriente ni el aumento de la capa de difusión con respecto al tiempo. Por esta razón, en esta técnica no se manifiestan potenciales de pico.

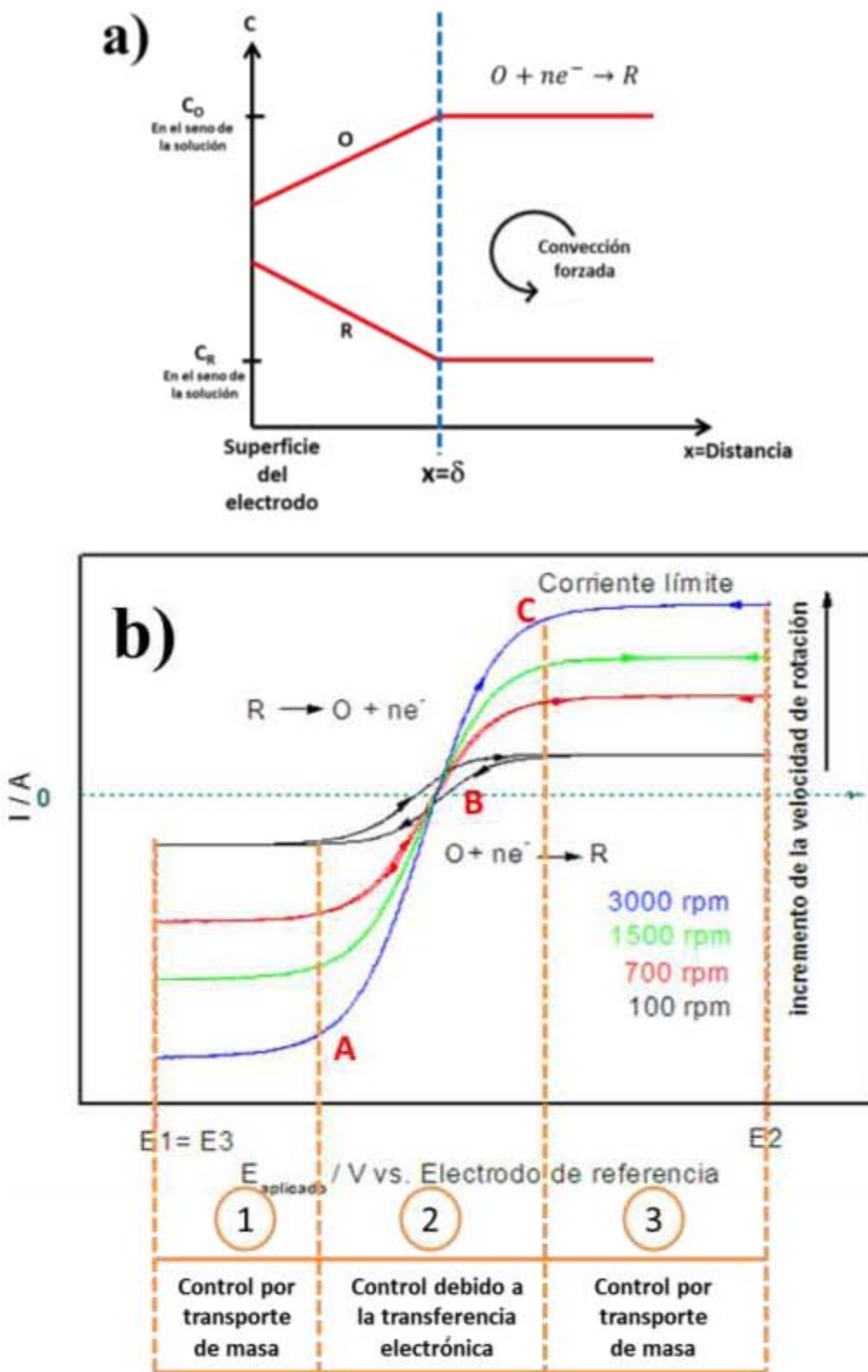


Figura 15. (a) Perfil de concentración del estado estacionario que se genera al utilizar un electrodo de disco rotatorio [82]. **(b)** Respuesta típica de I vs. E de un sistema reversible a diferentes velocidades de rotación del electrodo de trabajo.

En la figura anterior se manifiestan con claridad tres zonas: 1 y 3 están controladas por el transporte de masa, mientras que 2 se está controlada por la transferencia electrónica, aquí la magnitud de la corriente registrada es menor que en las demás zonas, indicando que el cambio químico en la superficie del electrodo es mínimo, por lo que la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo y de la solución son prácticamente iguales, entonces en esta zona el transporte de masa es despreciable y la corriente sólo está determinada por la transferencia electrónica. En esta zona de potencial es común determinar las pendientes de Tafel.

Por otro lado, en la zona 1 y 3 la transferencia electrónica es muy rápida, entonces este proceso se ve limitado por la transferencia de masa, ya que tan pronto como la especie electroactiva llega a la superficie del electrodo, la carga se transfiere; entonces la concentración de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo tiende a cero. Cabe señalar que este comportamiento es exclusivo de una reacción reversible. Para el caso de una reacción irreversible (figura 16), se presenta una nueva zona (4) en donde la corriente presenta un control mixto, es decir el proceso electroquímico presenta contribuciones por la transferencia tanto de masa como electrónica. En este caso se necesita de un sobrepotencial para llevar a cabo el proceso de reducción y oxidación.

En la figura 16 también se muestran las pendientes de Tafel, en este caso se obtienen curvas muy diferentes a las mostradas en la figura 8. En la zona controlada por la transferencia de carga (2), se observa una relación lineal de $\log I$ vs. η ; mientras que donde predomina el control mixto (4), se obtiene una curva; finalmente dicha relación es independiente del sobrepotencial aplicado en la región controlada por el transporte de masa [81, 82, 84, 94].

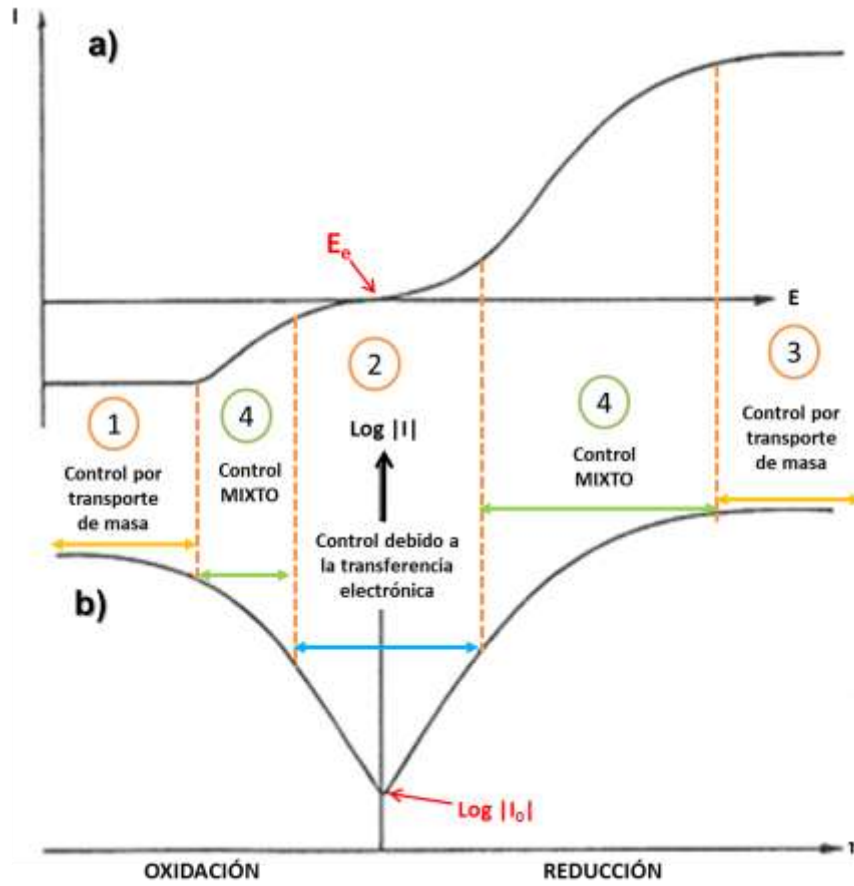


Figura 16. (a) Respuesta típica de I vs. E de una reacción no reversible y (b) pendiente de Tafel del mismo sistema.

CAPÍTULO III



METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Descripción de las condiciones experimentales para el estudio de matrices de carbono

3.1.1 Preparación de los electrodos de película de carbono

Los electrodos de película se prepararon a partir de una tinta que contiene: 16mg de carbono, 0.16ml de Nafión (Aldrich, Perfluorinated ion-Exch RSN 5 WT % en alcohol) y la cantidad de alcohol isopropílico necesaria para dispersar al material, la cual se reporta en la tabla 1 [23]. Con la finalidad de seleccionar al mejor material de carbono y asegurar que no existe interferencia del polímero, se elaboraron electrodos con y sin nafión.

Tabla 1. Cantidad de alcohol isopropílico utilizada en las tintas con Nafión y sin Nafión

Material de carbono	Tinta con Nafión	Tinta sin Nafión
	Alcohol isopropílico (ml)	Alcohol isopropílico (ml)
Negro de carbono nanoestructurado <i>(nCB, por sus siglas en inglés)</i>	0.64	0.64
Nanotubos de carbono purificados <i>(MWNT por sus siglas en inglés)</i>	3.28	5.22
Nanotubos de carbono sin purificar <i>(MWNT*, por sus siglas en inglés)</i>	2.28	3.88
Carbón activado <i>(DLC, por sus siglas en inglés)</i>	0.64	0.64

El negro de carbono nanoestructurado utilizado es de tipo comercial, fue proporcionado por Columbian Chemicals Company y posee un tamaño de partícula de 15nm y un área BET de 240m²/g. El carbono activado DLC Supra 50 (Norit) tiene un área BET de 1900m²/g

Los nanotubos multipared fueron sintetizados en el laboratorio por medio de rocío pirolítico, a partir de una mezcla de 0.2 M de ferroceno (Aldrich 98%) en Aguarrás

comercial al 88% (alfa pineno), siguiendo la metodología reportada en [95]. Con la finalidad de eliminar las partículas de catalizador (Fe) y carbono amorfo remanentes sobre la pared más externa de los nanotubos, se efectúa un tratamiento de purificación mediante lixiviación en medio ácido: se dispersan 500mg de los nanotubos de carbono multipared en 150ml de HNO₃ concentrado (70% w/w Aldrich) durante 2hr bajo agitación ultrasónica, posteriormente son colocados en reflujo por 8hr. Finalmente, los nanotubos de carbono purificados se filtran en vacío y se lavan con agua desionizada, hasta que el pH de la solución filtrada sea aproximadamente 7. Los nanotubos de carbono sintetizados poseen un diámetro externo promedio de 50nm e interno de 5nm.

La mezcla: material de carbono, alcohol isopropílico y Nafión permaneció bajo agitación ultrasónica hasta observar una tinta homogénea, es importante mencionar que el tiempo de agitación fue variable. En general, el Nafión favorece la dispersión del material de carbono en el alcohol isopropílico formando tintas homogéneas rápidamente, mientras que en ausencia de polímero la dispersión del material de carbono requiere mayor tiempo de agitación ultrasónica y se sedimenta poco después de detenerla, especialmente en el caso del DLC.

Un electrodo de carbono vítreo (GC) de 0.0706cm² se utilizó como soporte de los electrodos de película (colector de corriente), el cual fue previamente pulido con una lija de 400 y con alúmina de 0.3 μm sobre un paño hasta conseguir un acabado tipo espejo y posteriormente fue lavado en ultrasonido. La cantidad de tinta depositada sobre el carbono vítreo fue variando dependiendo de la dispersión del mismo sobre el sustrato, la tabla 2 indica la masa y la nomenclatura con que se hará referencia a cada electrodo de película de carbono.

Así mismo, también se emplea un electrodo de película de Nafión con la finalidad de evaluar su respuesta electroquímica y compararla con la correspondiente a los materiales de carbono con y sin polímero.

Tabla 2. Masa y nomenclatura de los electrodos de carbono con y sin Nafión

Electrodo	Masa (mg)	Electrodo	Masa (mg)
nCB/N	0.0387	nCB	0.0204
MWNT/N	0.0195	MWNT	0.0184
MWNT*/N	0.017	MWNT*	0.036
DLC/N	0.0622	DLC	0.0336
Nafión	0.048		

3.1.2 Caracterización física de los electrodos de película de carbono

Previo a los ensayos electroquímicos se caracterizó la morfología de los electrodos mediante un microscopio óptico y un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

Así mismo, se determinó el área BET de cada material de carbono en polvo: negro de carbono, nanotubos purificados y sin purificar y carbón activado. Para evaluar el área BET de las películas de carbono, en un mortero de ágata se colocó la tinta utilizada en la fabricación de los electrodos y después de secarse a temperatura ambiente fue removida de forma mecánica. Todas las muestras fueron desgasificadas a 240°C durante 4 horas.

3.1.3 Caracterización electroquímica de las matrices de carbono

La caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando tres sistemas electrolíticos diferentes: 0.01M $K_3Fe(CN)_6$, 1M KCl; 0.01M $Fe_2(SO_4)_3$, 1M H_2SO_4 de diferente mecanismo de transferencia de carga y 1M H_2SO_4 . Se utilizó una celda de tres electrodos (figura 1), como contraelectrodo una barra de grafito o una malla de platino y como electrodo de referencia un electrodo de $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$ (sat., 0.64 V vs. NHE) o calomel saturado (SCE, 0.2412 V vs. NHE) dependiendo

del sistema electrolítico; como electrodos de trabajo se utilizaron los reportados en la tabla I, los cuales fueron soportados sobre carbono vítreo como colector de corriente (0.0706cm^2). Se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica (VC) a diferentes velocidades e barrido (10, 20, 50, 75, 100, 150 y 200mV/s); en todos los casos, el barrido se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula.

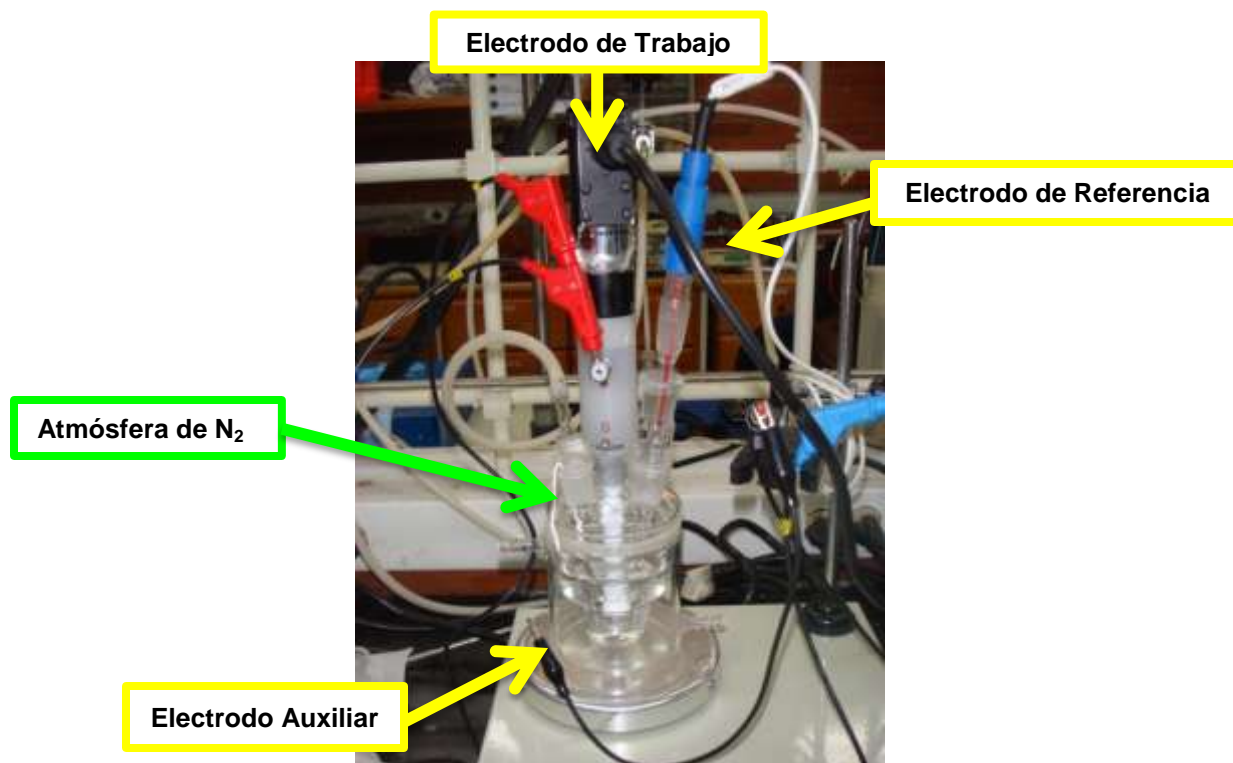


Figura 1. Celda de tres electrodos.

Para determinar el comportamiento de las matrices de carbono como sensores y conocer el efecto del Nafion en la detección de ácido ascórbico (AA) se simuló un sistema “problema” (con una concentración de $7.5 \times 10^{-4}\text{M}$ de AA). Para determinar experimentalmente su concentración, se siguió la metodología reportada en [96]; se adicionaron diferentes cantidades (400, 600, 800, 1000, 1200, $1400\mu\text{l}$) de una solución patrón 0.3M de AA, a la muestra problema; posteriormente se realizaron voltamperometrías lineales a una velocidad de barrido de 30mV/s con un intervalo de potencial de -0.4 a 1.1V vs. SCE.

3.2. Descripción de las condiciones experimentales para el estudio de compositos de SnO₂-Carbono

3.2.1 Síntesis del SnO₂

El SnO₂ fue sintetizado mediante el proceso sol-gel reportado en [97], la disolución promotora de metal-alcóxido fue elaborada con 47.48mM de SnCl₂·2H₂O y 19 ml de isopropanol, posteriormente se agrega agua (3.5ml) e isopropanol (12.7ml), para llevar a cabo la reacción de hidrólisis, finalmente se adicionan 18.5ml de butanol. Esta disolución debe permanecer bajo agitación magnética 24hr, el pH final es de 1. Un portaobjetos de vidrio se desengrasó con un lavado de jabón neutro a 80°C por 15 minutos y posteriormente se realizó un enjuague durante 5 minutos con agua desionizada.

Un mililitro de solución se colocó mediante goteo en el portaobjetos de vidrio, posteriormente se secó en una mufla a 80°C por una hora, este procedimiento se repitió de 3-8 veces. El sustrato de vidrio con todas las adiciones se horneó durante 1 hora a 500°C, con una rampa de calentamiento de 8°C por minuto, finalmente se obtuvo un polvo de color blanco correspondiente al SnO₂.

Para confirmar la correcta síntesis del SnO₂ se utilizó difracción de rayos X, la respuesta obtenida se compara con el patrón de SnO₂ (41-1445, syn-SnO₂). Así mismo se realizó un análisis de SEM para caracterizar su morfología.

3.2.2 Preparación de electrodos compositos de SnO₂-Carbono

Con el polvo de SnO₂ y diferentes proporciones de negro de carbono: nanoestructurado y estándar, se prepararon electrodos compositos de película y pasta. La tinta precursora de los electrodos de película contiene: 0.32ml de Nafión,

1.28ml de alcohol isopropílico; la cantidad de negro de carbono y SnO₂ utilizada se encuentra contenida en la tabla 3. Las mezclas permanecieron bajo agitación ultrasónica hasta obtener tintas homogéneas. El electrodo de pasta contiene negro de carbono nanoestructurado y SnO₂ (ver tabla 3), los cuales fueron mezclados íntimamente con 0.34ml de aceite silicón en un mortero de ágata [98].

Tabla 3. Composición y nomenclatura de los electrodos compositos SnO₂-Negro de carbono

Nombre del electrodo	Material de carbono	C	SnO ₂	C	SnO ₂
		(mg)		(%masa)	
SnO ₂ -nCFE	Negro de carbono nanoestructurado	0.16	0.16	50	50
SnO ₂ -SCFE	Negro de carbono estándar	0.16	0.16	50	50
SnO ₂	---	---	100	0	100
SnO ₂ -nCPE	Negro de carbono nanoestructurado	128	128	50	50

Todos los electrodos de película (nombrados como CFE) se soportaron en carbono vítreo con un área de 0.0706cm². El colector de corriente recibió el mismo pretratamiento al descrito en la sección anterior. La pasta formada fue soportada sobre un electrodo de acero inoxidable 304 de 0.96cm² de área.

Previo a los ensayos electroquímicos se caracterizó la distribución del SnO₂ en los electrodos compositos utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX).

3.2.3 Caracterización electroquímica de los materiales compositos SnO₂-negro de carbono.

La caracterización electroquímica de los compositos SnO₂-negro de carbono se llevó a cabo en tres sistemas electrolíticos de diferente pH: 0.1M K₂SO₄ (pH=6.6); 0.1M K₂SO₄, H₂SO₄ (pH=3); 0.1M KHCO₃ (pH=8.8). El intervalo del potencial de trabajo se determinó con la técnica de voltamperometría lineal a 20mV/s y a

1000rpm, el barrido se inició en dirección positiva con respecto al potencial de corriente nula. Los parámetros cinéticos fueron evaluados con corriente muestreada (SC) a partir de cronoamperometría de doble pulso durante 30s; el pulso directo partió del potencial de circuito abierto y se incrementó cada 100mV hasta 1.5V, mientras que el pulso inverso regresó al potencial de corriente nula. El estudio cinético se realizó a diferentes velocidades de rotación del electrodo: 300, 500, 750, 1000, 1300, 1500, 1750 y 2000rpm en el sistema 0.1M KHCO_3 .

La respuesta electroquímica de los electrodos compositos SnO_2 -negro de carbono fue comparada con la obtenida sobre un electrodo de platino y un DSA (IrSbSn 1/1/0.1), los cuales fueron utilizados como material control debido a que presentan un buen comportamiento electroquímico en la reacción de oxidación de agua. El DSA se preparó siguiendo la metodología reportada en [99].

3.2.4 Evaluación del desempeño de los compositos SnO_2 -negro de carbono como ánodos en sistemas de prueba

Dependiendo de la respuesta electroquímica de cada electrodo composito, se procederá a evaluar su desempeño como ánodo en dos sistemas de prueba: reducción electroquímica del CO_2 y oxidación del colorante azul reactivo 19 (AzR19).

El sistema 0.1M KHCO_3 de pH 8.8 se burbujea con CO_2 durante 30min, después de la saturación, el pH disminuye a 6.8; cabe destacar que a lo largo de las pruebas electroquímicas permanece la atmósfera de CO_2 . La caracterización de la respuesta electroquímica del material composito se llevó a cabo utilizando la técnica de voltamperometría lineal y de dichas respuestas se determinaron los parámetros cinéticos.

La caracterización de la respuesta electroquímica del AzR19 sobre un electrodo compuesto se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica y potenciales de inversión (E_{λ}) a 20mV/s en el sistema 0.1M KHCO_3 con 2% de AzR19. Los parámetros cinéticos fueron determinados con corriente muestreada (SC) a partir de un estudio de cronoamperometría de doble pulso durante 30s; el pulso directo partió del potencial de circuito abierto y se incrementó cada 100mV hasta 2V, mientras que el pulso inverso regresó al potencial de corriente nula. El estudio cinético se realizó a diferentes velocidades de rotación del electrodo desde 300 hasta 2000 rpm.

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada (ultrapure Mili-Q), se burbujeó N_2 durante 10min previo al experimento, excepto en los sistemas 0.1M K_2SO_4 de pH 6.36 y pH 3, todas las sales empleadas son de grado reactivo.

Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica. La perturbación se realizó mediante un AUTOLAB-PGSTAT320N; la adquisición y tratamiento de las respuestas se realizaron mediante el software GPES. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica.

CAPÍTULO IV



ESTUDIO DE MATRICES DE CARBONO COMO COMPONENTE DE LOS COMPOSITOS SnO₂-CARBONO

Considerando que los composites SnO₂-Carbono se prepararon utilizando matrices de carbono para soportar el óxido metálico y de esta manera obtener electrodos más eficientes, es de suma importancia seleccionar al mejor material de carbono. Por esta razón en este capítulo se presenta un estudio electroquímico de cinco materiales: negro de carbono (nCB), nanotubos multi-pared purificados (MWNT), sin purificar (MWNT*) y carbón activado (DLC).

Cabe destacar que se utilizó al Nafión como agente aglomerante, sin embargo existe la posibilidad de que el polímero pudiera interferir y/o inhibir la respuesta electroquímica de los materiales de carbono, por este motivo se determinó la influencia del Nafión en la respuesta electroquímica a través de un estudio comparativo de electrodos adicionados con y sin Nafión. La estrategia que se propone consiste en caracterizar su apariencia física, su respuesta electroquímica como material de electrodo en procesos con diferente mecanismo de transferencia de carga (interna y externa) y así como describir su comportamiento en la detección y censado de ácido ascórbico. De esta actividad se estableció que los electrodos cumplen con los requerimientos de conductividad y estabilidad necesaria para ser utilizados como electrodos de trabajo.

Los criterios que se emplearon en la selección del mejor material de electrodo son mejor comportamiento cinético, estabilidad y facilidad en la manipulación.

4.1. Caracterización física de las películas de carbono.

4.1.1 Caracterización de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Previo a las pruebas electroquímicas, se realizó una caracterización física de la superficie de los electrodos mediante un análisis de SEM, con la finalidad de conocer el efecto del Nafión en la morfología de los electrodos de película de carbono con y sin polímero.

Todas las películas de carbono con y sin Nafión fueron soportadas sobre carbono vítreo (GC); para observar las condiciones de la superficie, en la figura 1a se muestra su imagen de SEM, la cual presenta líneas transversales resultado del pulido mecánico en el proceso de limpieza al que fue sometido previamente. Es importante señalar que el Nafión es polímero conductor iónico, el cual ha sido ampliamente utilizado ya sea como recubrimiento final del electrodo o bien como componente del mismo [100-111]; en este caso, los electrodos de película se prepararon con este material. Para conocer su aspecto superficial, la figura 1b muestra una película soportada sobre GC; se observa que el polímero modifica la superficie recubriendo las líneas de pulido.

Ya descrita la superficie del carbono vítreo y el Nafión, se realizó una caracterización de la superficie de electrodos de película de carbono con y sin Nafión. En la figura 2 se presentan las imágenes correspondientes al negro de carbono nanoestructurado, el cual presenta una forma esférica homogénea y tamaños de partícula promedio de 16nm aproximadamente, estimado considerando la escala indicada en la imagen, prácticamente igual al valor reportado por el proveedor (Ver sección 3.1.1, pág. 50). Se observa que la superficie de nCB/N es un poco más homogénea que la película que no contiene Nafión, ya que existen ciertas zonas en donde se acumula el material de carbono, sin embargo esta diferencia no es muy apreciable.

La figura 3 corresponde a los nanotubos de carbono purificados, tal como su nombre lo indica, presentan forma de tubos, desordenados y con diámetros externos que van desde los 20nm hasta 50nm aproximadamente, estimados considerando la escala indicada en la imagen. El electrodo de película MWNT/N muestra una dispersión homogénea, donde toda la superficie del sustrato se encuentra recubierta por los nanotubos. Contrario a la película que no contiene Nafión (MWNT), que presenta una dispersión irregular sobre el sustrato, es decir que existen zonas de GC que no se encuentran recubiertas y otras que poseen un recubrimiento muy pobre.

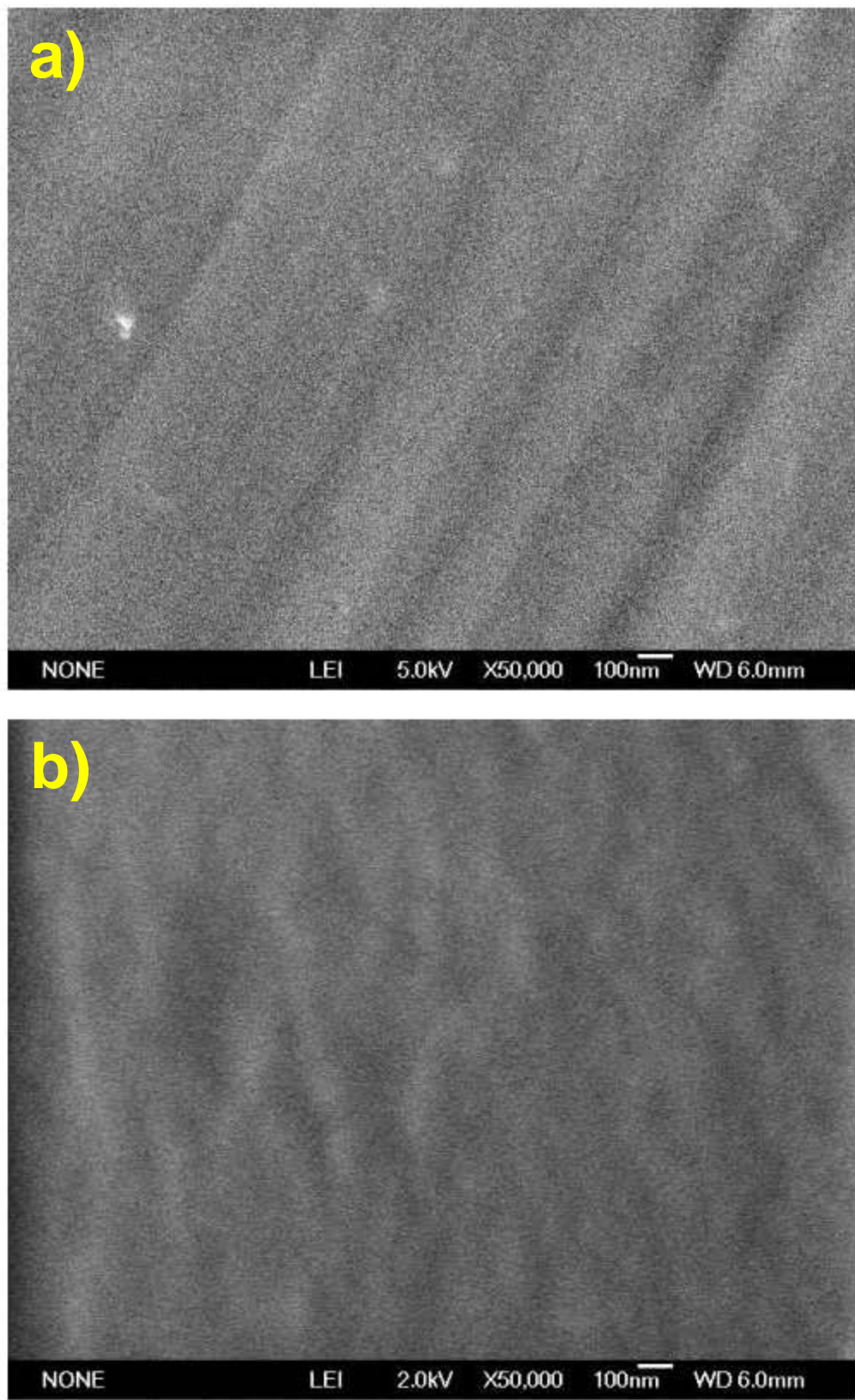


Figura 1. Comparación de imágenes de SEM de **(a)** carbono vítreo y **(b)** una película de Nafión soportada sobre GC (b), al mismo aumento (x50k).

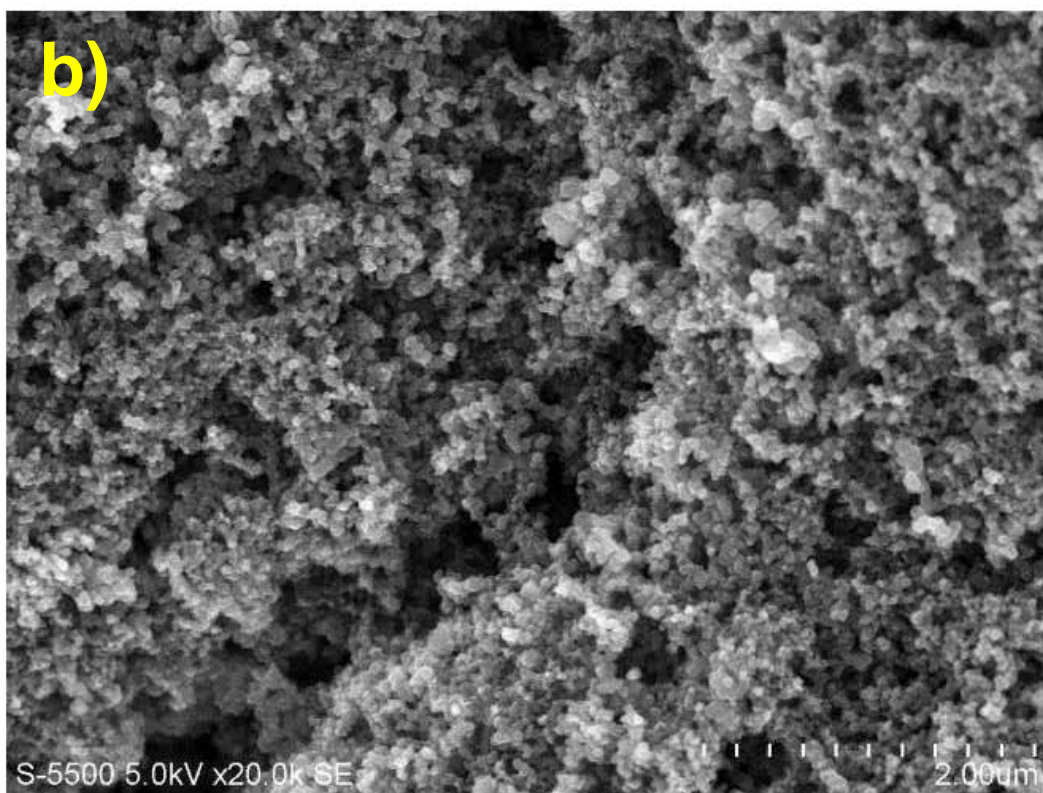
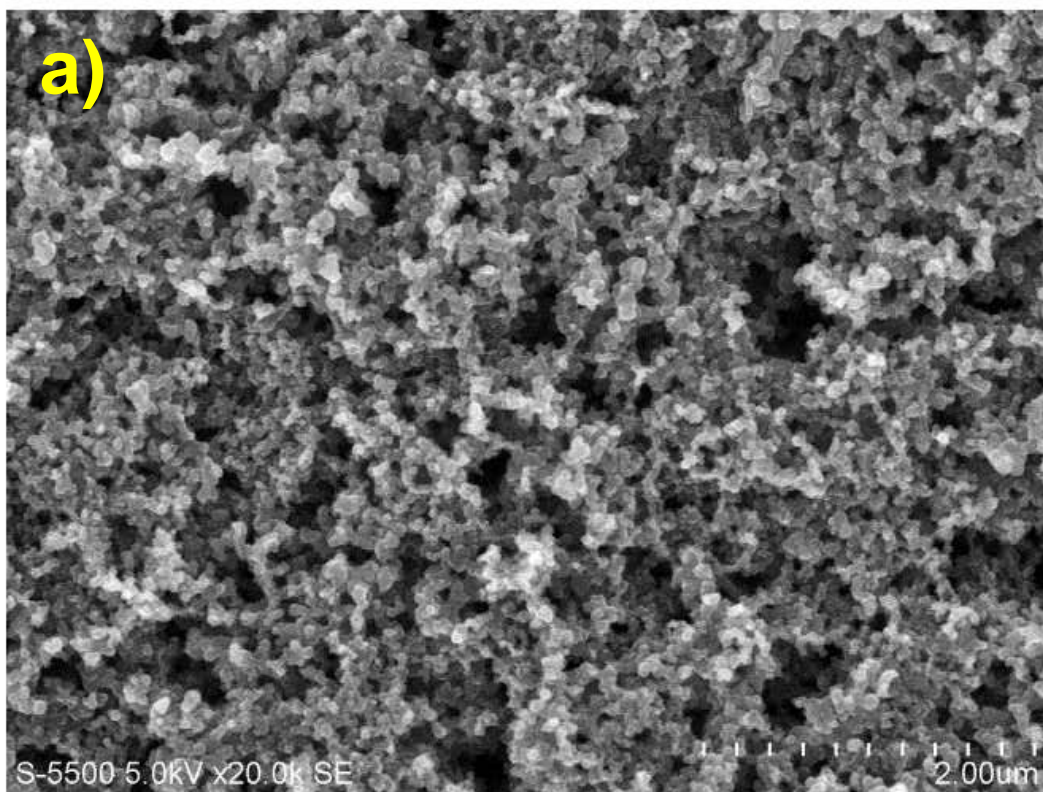


Figura 2. Imágenes de SEM del electrodo de película de negro de carbono nanoestructurado nCB: **(a)** con y **(b)** sin Nafión (x20k).

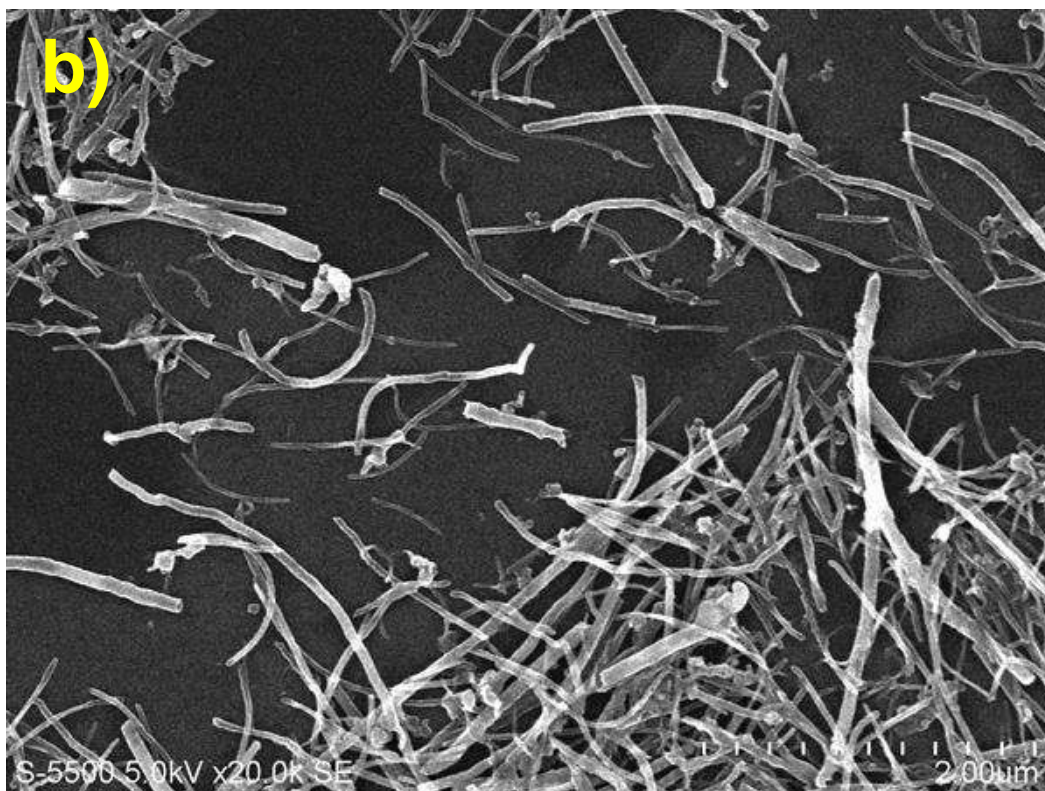
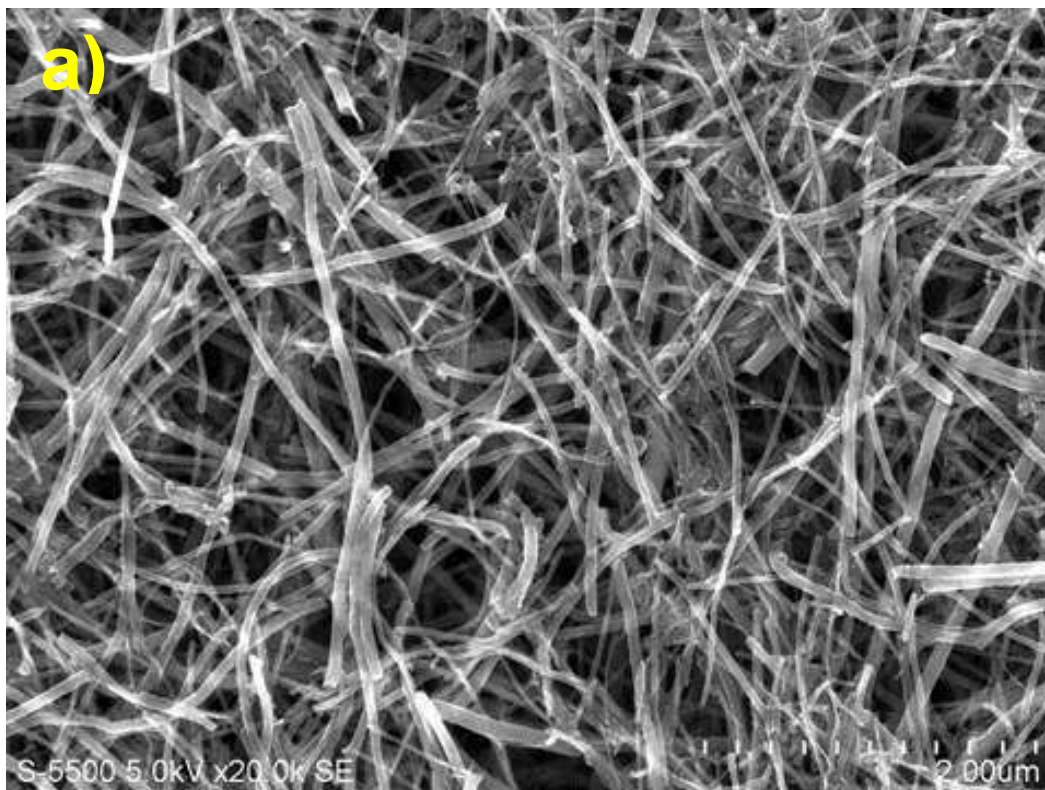


Figura 3. Imágenes de SEM del electrodo de película de nanotubos de carbono purificados MWNT: (a) con y (b) sin Nafion (x20k).

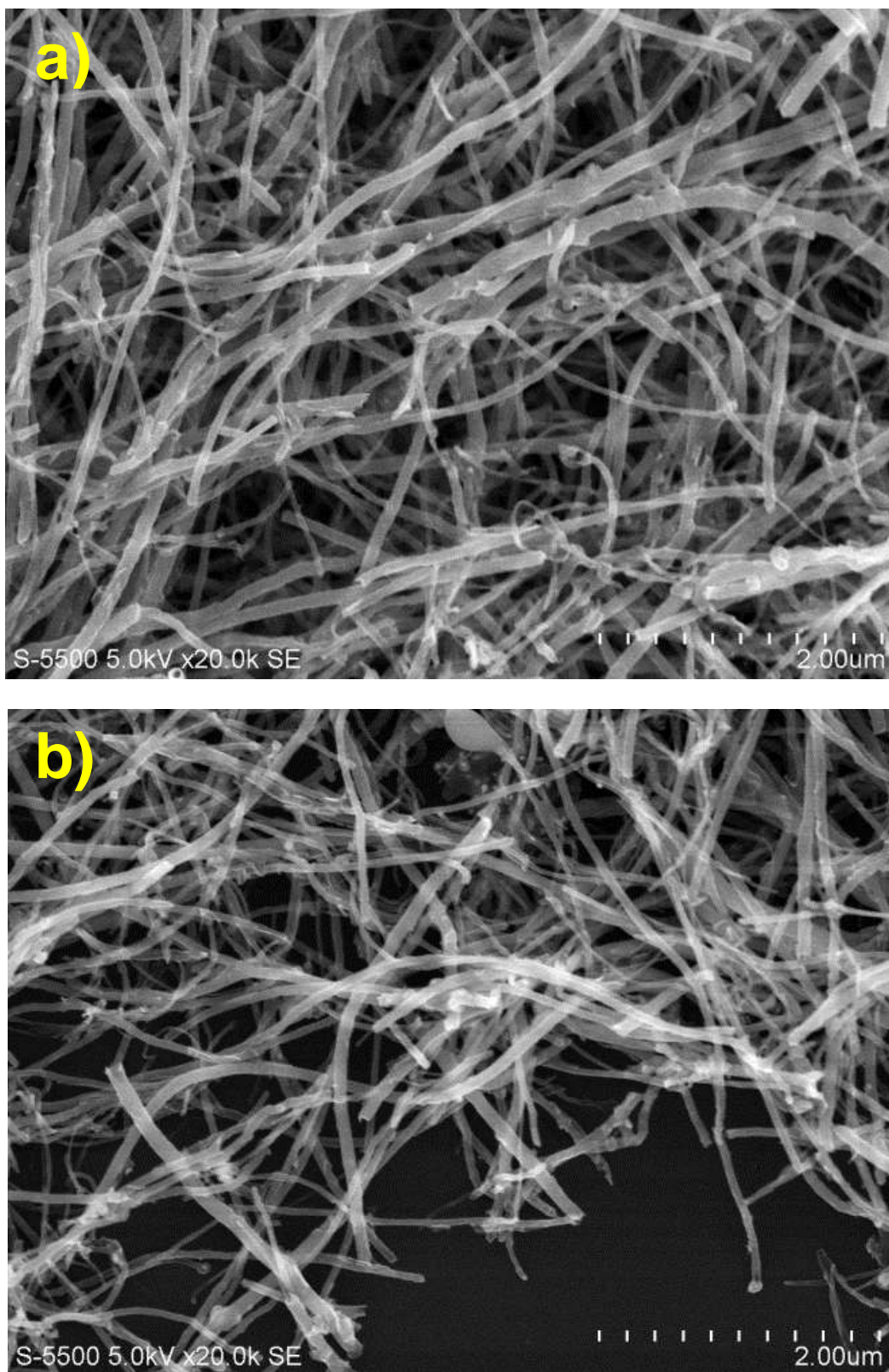


Figura 4. Imágenes de SEM del electrodo de película de nanotubos de carbono sin purificar MWNT*: (a) con y (b) sin Nafión (x20k).

En cuanto a los nanotubos de carbono sin purificar (figura 4), también presentan forma tubular, pero en este caso se tienen diámetros externos mayores a los nanotubos purificados, los cuales van desde 30 hasta 80 nm. Igual que en el caso anterior, el electrodo MWNT*/N presenta una superficie completamente cubierta, mientras que en ausencia de polímero existen algunas zonas de carbono vítreo que no se encuentran recubiertas.

En general, el Nafión permite un buen recubrimiento de la superficie del sustrato independientemente de que los nanotubos de carbono estén purificados o no. Por otra parte, el proceso de purificación al que son sometidos los nanotubos mediante reflujo de HNO₃ concentrado, tiene la finalidad de homogeneizar la composición química del material de carbono, tal como se describe en la sección 3.1.1 (pág. 50). Comparando las imágenes de las figuras 3 y 4 no se observan diferencias morfológicas apreciables entre sí, sin embargo esta etapa de purificación puede llegar a ser determinante en la caracterización de la respuesta electroquímica de los materiales.

La figura 5 muestran las imágenes de SEM correspondientes al carbón activado; en ausencia de Nafión (DLC), se aprecian partículas sólidas muy irregulares con una frontera bien definida, en la que es posible observar a detalle su morfología, la cual es similar a la cristalina. Por otra parte, en presencia de Nafión (DLC/N) las partículas individuales se aglomeran formando cúmulos muy grandes. El carbón activado es un material comercial que posee una gran porosidad, para comprobarlo se presenta una amplificación a x100k de la zona marcada en la figura, se observa que la superficie consta de cierta rugosidad, sin embargo no es posible apreciar su porosidad independientemente de la adición de Nafión. En general, el carbón activado muestra un aspecto amorfo, muy diferente a la morfología descrita anteriormente de los demás materiales de carbono, los cuales muestran estructuras bien definidas.

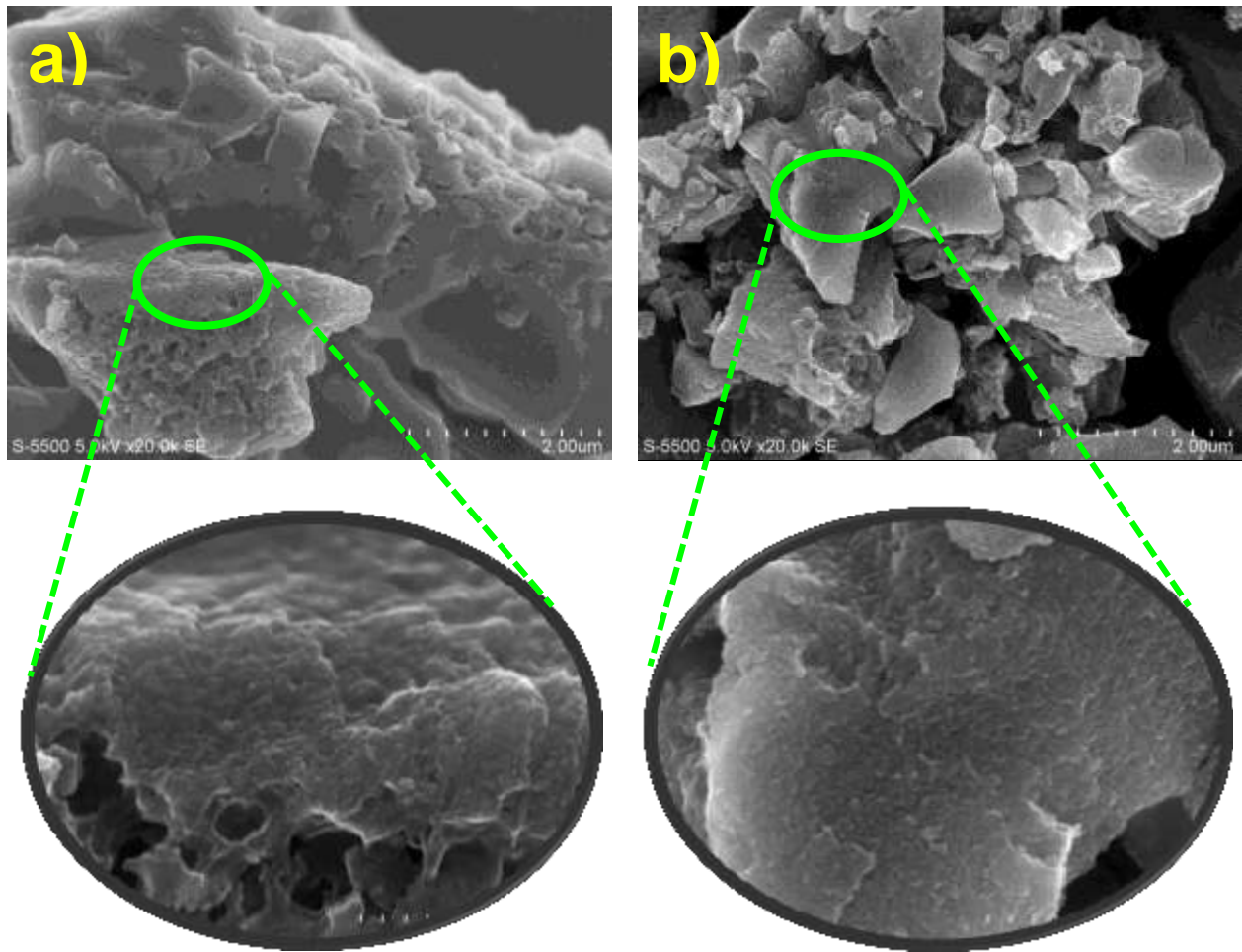


Figura 5. Imágenes de SEM del electrodo de película compuesto por carbón activado DLC: (a) con y (b) sin Nafión. Aumentos x20k y x100k.

4.1.2 Caracterización de la morfología mediante microscopía óptica

El análisis de SEM permitió describir leves efectos del Nafión en zonas muy específicas; para lograr una visión panorámica de la superficie que permita valorar el efecto a una escala mayor, se utilizó un microscopio óptico. En este caso, todas las películas fueron soportadas en vidrio, ya que el uso del equipo requiere de un sustrato que permita el paso de la luz. En la figura 6 se muestran las imágenes de las películas; en general todas las que contienen Nafión (figuras de la columna izquierda) se ven compactas y presentan una frontera límite bien definida; en contraste con las que no

contienen polímero (figuras de la columna derecha), las cuales presentan una dispersión irregular en el vidrio y sin una frontera que los delimite.

Considerando únicamente las películas de carbono que contienen Nafión, se pueden ordenar cualitativamente en función de que tan homogénea y compacta es la superficie que presentan; se observa que la película de nCB/N es la más homogénea y compacta, mientras que el DLC/N es la menos compacta con un aspecto esponjoso. De esta manera, se sugiere el siguiente orden en compactación:

$$\text{nCB/N} > \text{MWNT/N} \approx \text{MWNT*/N} > \text{DLC/N}$$

Por otro lado, considerando las películas de carbono sin Nafión, se observan que todos los recubrimientos son poco compactos y heterogéneos. En general, se aprecia que el material de carbono se concentra en ciertas zonas, generando sitios con una gran acumulación (islas) y otros con un recubrimiento pobre o prácticamente nulo, este comportamiento es más evidente en la película DLC.

Finalmente, con el análisis de SEM se definió la morfología de cada material, es decir caracterizar la superficie de los electrodos de película de carbono, mientras que el microscopio óptico permitió observar que la presencia de Nafión ayuda a formar películas compactas y homogéneas sobre el sustrato.

4.1.3 Determinación del Área BET

El análisis de SEM permitió apreciar las diferentes morfologías de los materiales de carbono, es evidente que el área superficial de ellos también difiere. Una manera muy común de determinarla es utilizando el modelo de BET (Brunauer-Emmet-Teller), el cual asocia el volumen de una gas adsorbido sobre la superficie del material con su área superficial específica [112-113]; de esta manera se evaluó la correspondiente a los polvos de carbono utilizados y las películas de electrodo.

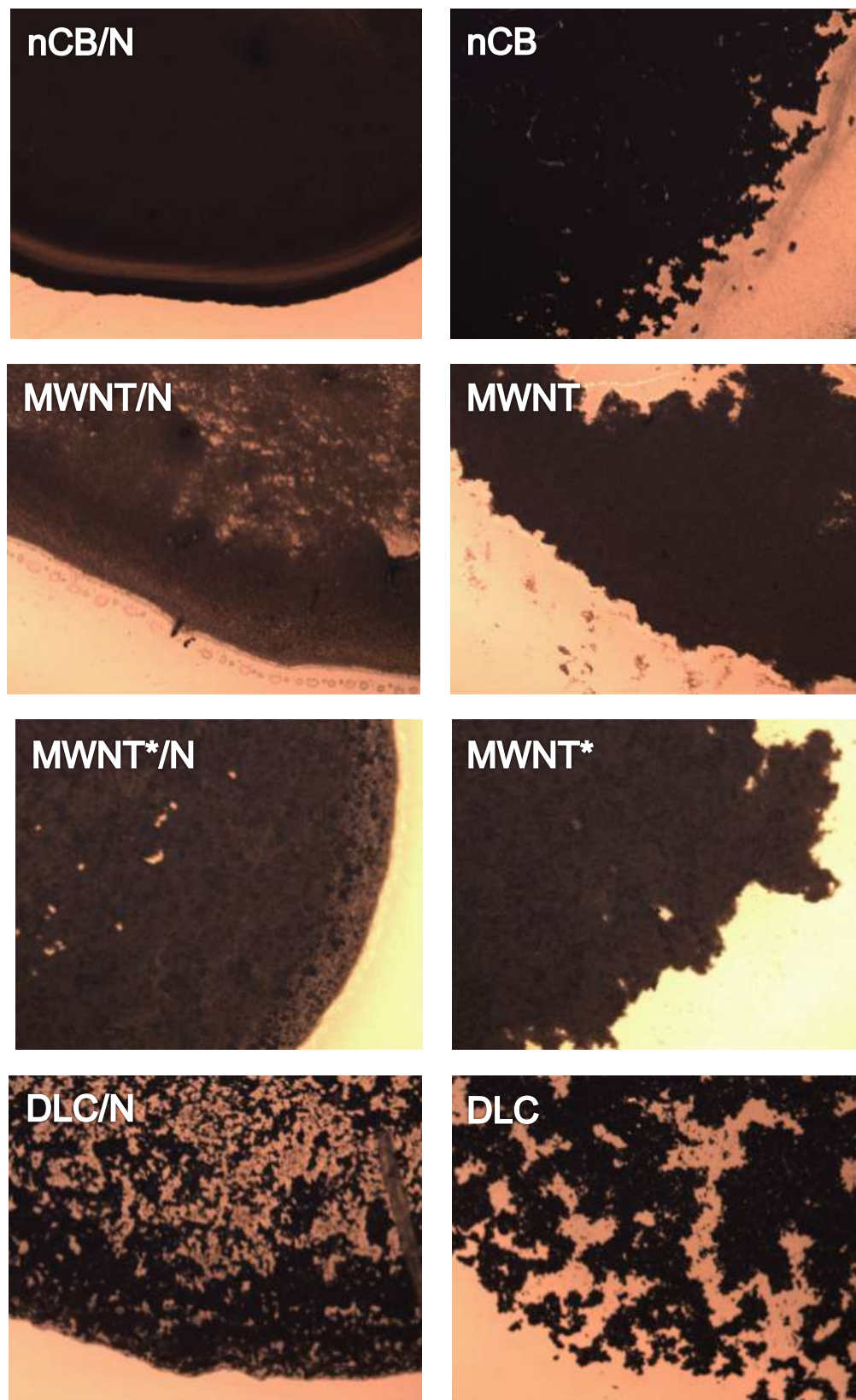


Figura 6. Imágenes de microscopio óptico correspondientes a películas con Nafión: (columna izquierda) y sin Nafión (columna derecha) soportadas sobre vidrio (10x).

En la figura 7a-b se comparan las isotermas de adsorción y desorción (V_{ads} vs. P/P^0), marcadores cerrados y abiertos, respectivamente; obtenidas para el negro de carbono, nanotubos purificados y carbón activado. La figura 7a corresponde al negro de carbono y nanotubos purificados en polvo y película; se observa que la forma de la isoterma de adsorción y desorción que presentan estos los materiales corresponde a una isoterma de tipo II, según la IUPAC (ver sección A3.1, pág. 187). Los polvos tanto de nanotubos purificados como de negro de carbono (línea verde y roja, respectivamente) alcanzan un mayor volumen de adsorción de N₂, en comparación con sus respectivas películas (línea azul y negra), lo que sugiere que el polvo presenta un área superficial mayor a la película; tal como se reporta en la tabla 1. Es importante mencionar que los nanotubos sin purificar presentan un comportamiento similar. La isoterma para el polvo de carbón activado (DLC polvo) se muestra en la figura 7b, la cual difiere a la descrita anteriormente, se observa que el volumen de gas adsorbido (V_{ads}) crece exponencialmente a bajos valores de presión relativa, posteriormente alcanza una meseta y no aumenta más a pesar de que P/P^0 se incrementa, razón por la cual es clasificada como una isoterma tipo I.

Tabla 1. Área BET de los materiales de carbono en polvo y en película.

Material de carbono (POLVO)	Área BET (m²/g)		Material de carbono (PELÍCULA)	Área BET (m²/g) Experimental
	Reportada	Experimental		
nCB	240	233.2	nCB/N	21.9
MWNT	-----	163.8	MWNT/N	60.8
MWNT*	-----	53.3	MWNT*/N	47.3
DLC	1900	1058.9	DLC/N	900

En general, los materiales de carbono en polvo poseen áreas mayores que las películas. Entonces, el Nafión incide en la disminución del área, lo que es congruente con las imágenes de microscopio óptico y SEM, donde se observa que el Nafión aglomera y compacta al material de carbono, hecho que posiblemente impacte en la superficie expuesta del material de electrodo, en las pruebas electroquímicas.

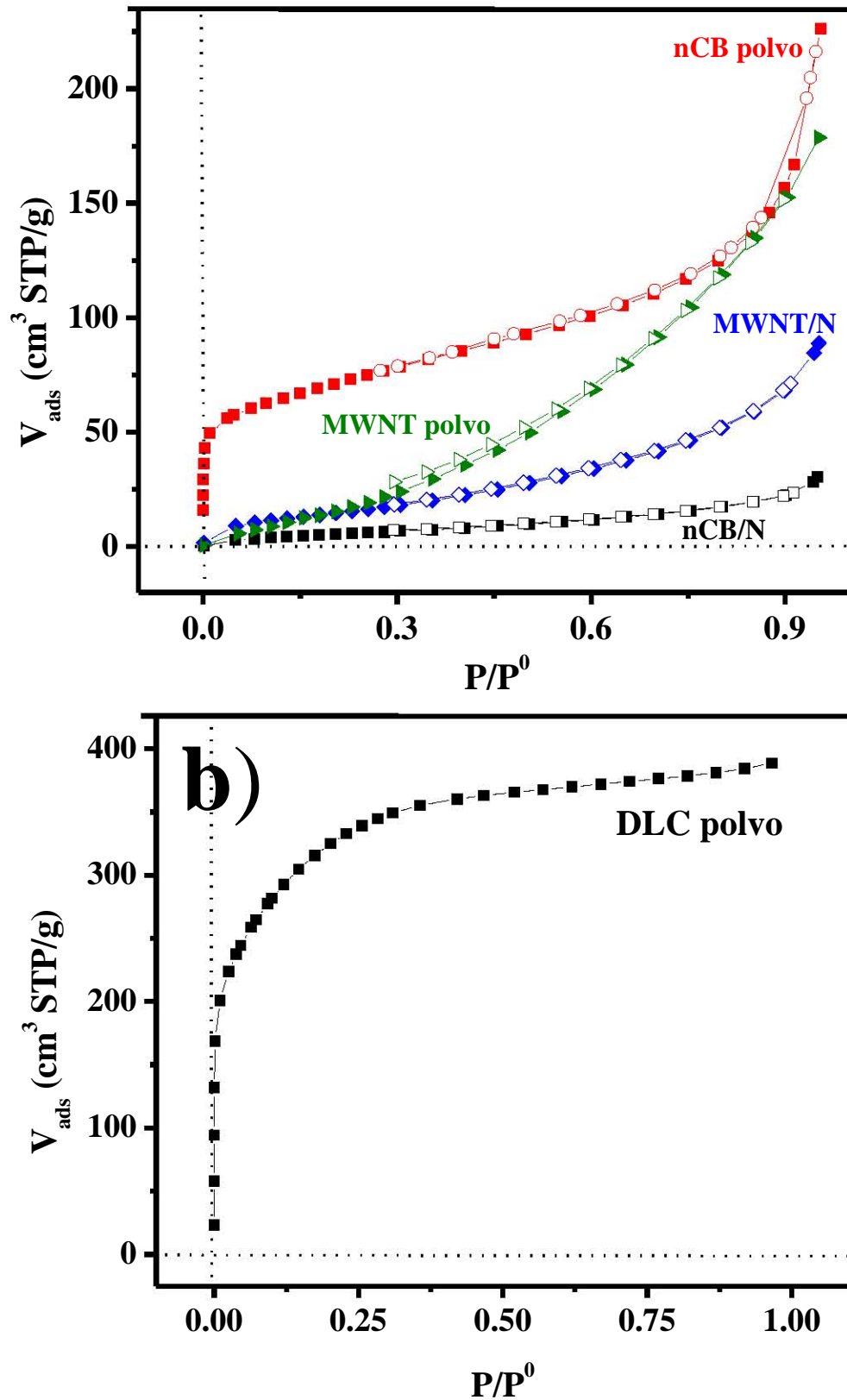


Figura 7. Isothermas de adsorción y desorción correspondientes: (a) nanotubos y negro de carbono en polvo y película y (b) polvo carbón activado DLC.

Una información adicional que podemos obtener considerando los tipos de isothermas que presentaron nuestros materiales de carbono, es la porosidad: la tipo I relaciona la presencia de microporos en el material, es decir contiene poros menores a 2nm de diámetro, mientras que la tipo II está asociada a materiales mesoporosos con diámetros que van desde 2nm hasta 50nm, por esta razón el resultado de las áreas superficiales es muy diferente. Es importante mencionar que a pesar de la presencia de Nafión, el negro de carbono, los nanotubos purificados y sin purificar siguen presentando una isoterma tipo II (figura 7), lo que indica que la mesoporosidad del material se conserva. Por otro lado, el Nafión no afecta considerablemente la magnitud del área en los nanotubos sin purificar y el DLC.

Desde un punto de vista práctico, el Nafión favorece la manipulación y adherencia de la película de carbono al sustrato; este tipo de cualidades ya han sido reportadas en la literatura [101, 106], sin embargo el estudio de SEM, microscopio óptico y determinación del área BET demuestran que el Nafión modifica considerablemente la distribución de partículas, así como el área superficial específica, hecho que no ha sido reportado.

4.2 Caracterización electroquímica de las películas de carbono con y sin Nafión en el sistema 1M H₂SO₄

4.2.1. Evaluación de la respuesta electroquímica de los materiales de electrodo

Cuando se requiere eliminar impurezas provenientes de la síntesis, se habla de una etapa de purificación, por esta razón, es de uso común que los materiales de carbono sean sometidos a pretratamientos. También es frecuente que se realice una activación, que generalmente se lleva a cabo mediante reflujos a temperaturas específicas, en medios ácidos para homogeneizar la composición química en la superficie del material

[95, 100, 106]. Sin embargo, este proceso genera un gasto de inversión adicional y poco recomendable desde un punto de vista de aplicación práctica. Por otra parte, en este estudio se utilizan dos materiales de origen comercial: negro de carbono nanoestructurado (nCB) y carbón activado (DLC), los cuales se emplean sin purificación, ni activación previa. Los nanotubos de carbono multipared se sintetizaron en el laboratorio y se utilizan tanto purificados como sin purificar (sección 3.1.1, pág. 50). Considerando lo anterior es de suma importancia asegurar la reproducibilidad y estabilidad de los materiales de electrodo, así como caracterizar su respuesta electroquímica asociada a la composición química de la superficie de las películas de carbono.

En la literatura se reporta el medio 1M H₂SO₄ como el adecuado para estos fines [103, 106]. Las figuras 8 y 9 muestran las respuestas voltamperométricas de todos los electrodos de película de carbono con y sin Nafión a 20mV/s. La figura 8a-b corresponde al negro de carbono nanoestructurado y carbón activado, respectivamente. La respuesta de corriente para el nCB es constante en casi todo intervalo de potencial de trabajo (respuesta capacitiva), se genera por la acumulación de carga iónica en la interfase electrodo/electrolito, es importante mencionar que la influencia del Nafión se manifiesta en la magnitud de corriente, es decir ésta es menor en los electrodos que lo contienen.

Para el caso de la figura 8b, el electrodo con Nafión presenta una respuesta muy similar a la descrita para el nCB. La película de DLC muestra un comportamiento capacitivo cuya forma se distorsiona, esto se debe a que a película es inestable y se desprende del colector de corriente casi inmediatamente después de ser sumergida en la solución, lo que genera grandes dificultades en su manipulación y evaluación.

Por otra parte, en los límites de potencial se observan incrementos de corriente (marcados en color verde en la figura 8), los cuales corresponden a la reducción y oxidación del agua, que se describen por las reacciones 1 y 2 respectivamente:

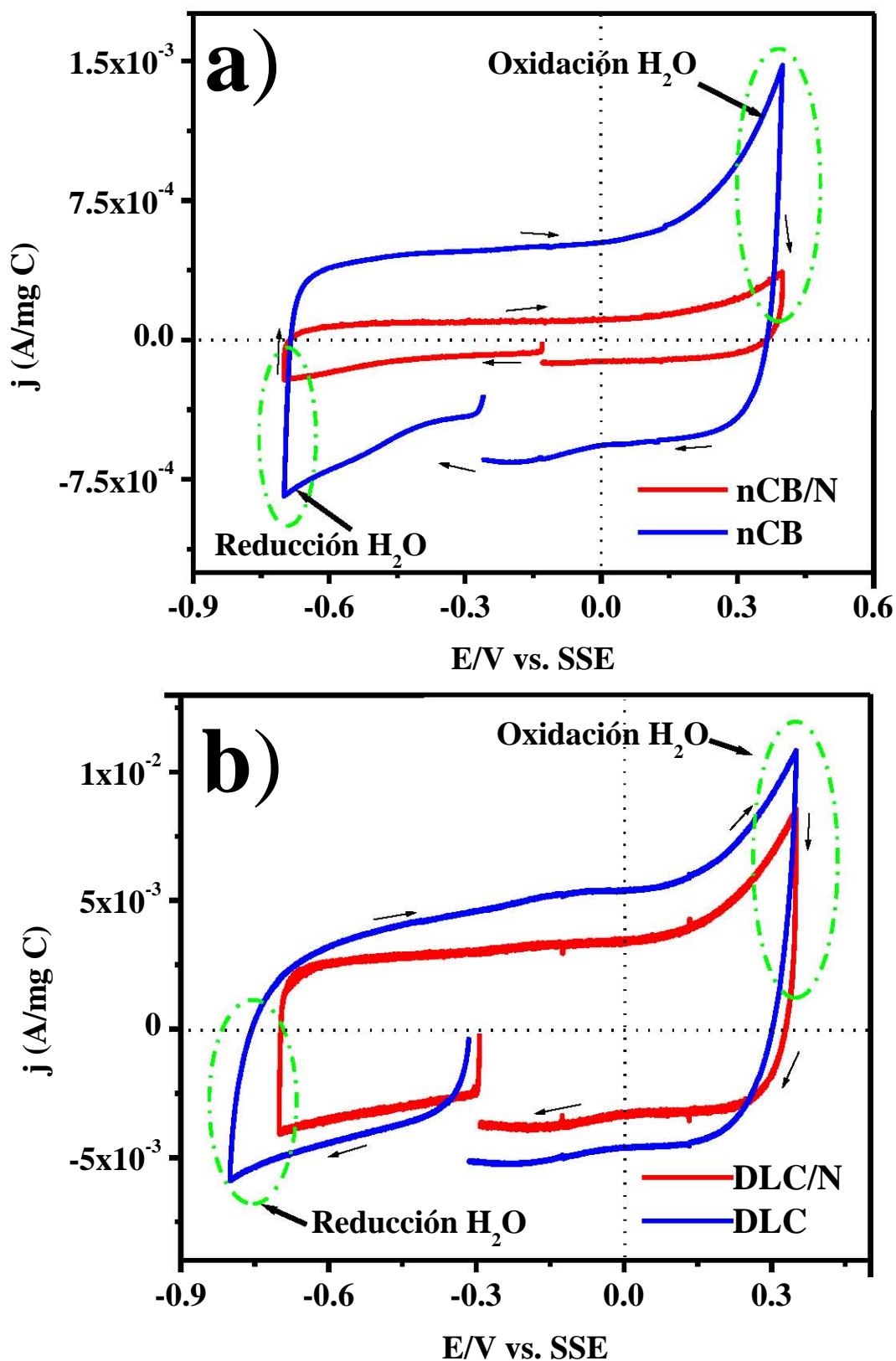
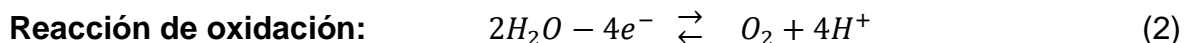
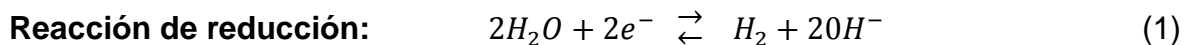


Figura 8. Respuestas voltamperométricas obtenidas a 20 mV/s en el sistema 1 M H₂SO₄, correspondientes a los electrodos de película (con y sin Nafion) de (a) nCFE y (b) DLC.



Las respuestas de la figura 9a-b corresponden a los nanotubos de carbono purificados y sin purificar, respectivamente, se observan comportamientos diferentes a los materiales descritos previamente (figura 8a-b). Comparando entre ellos, es evidente que la presencia de Nafión afecta la respuesta voltamperométrica del material. Para el caso de los MWNT/N (figura 9a, línea roja) se presentan tres procesos de reducción (corrientes negativas): **m_{R1}**, **m_{R2}**, **m_{R3}** y dos procesos de oxidación (corrientes positivas): **m'_O** y **Ox**. En los MWNT (figura 9a, línea azul) se observan dos procesos de reducción: **Red₁** y **Red₂** y dos mesetas de oxidación definidas como: **m_{O1}** y **m_{O2}**. En todos los casos las mesetas se asocian a corrientes constantes en intervalos de potencial definidos (acumulación de carga), mientras que **Ox** y **Red** corresponden a transferencia de carga de procesos de oxidación o reducción. El sistema electrolítico de H₂SO₄ no contiene especies químicas que puedan asociarse a estas reacciones; entonces los grupos funcionales propios de los nanotubos de carbono muestran actividad y son los responsables de las respuestas descritas, las cuales se inhiben o se activan dependiendo de la presencia de Nafión.

El Nafión también modifica la respuesta voltamperométrica de los nanotubos de carbono sin purificar; en ausencia de polímero (figura 9b, línea azul), se observan dos procesos de reducción: Red1 y Red2, así como de oxidación Ox1 y Ox2, mientras que con Nafión (figura 9b, línea roja) se describe una respuesta de corriente capacitiva, en este caso es evidente que el Nafión inhibe los procesos de transferencia de carga

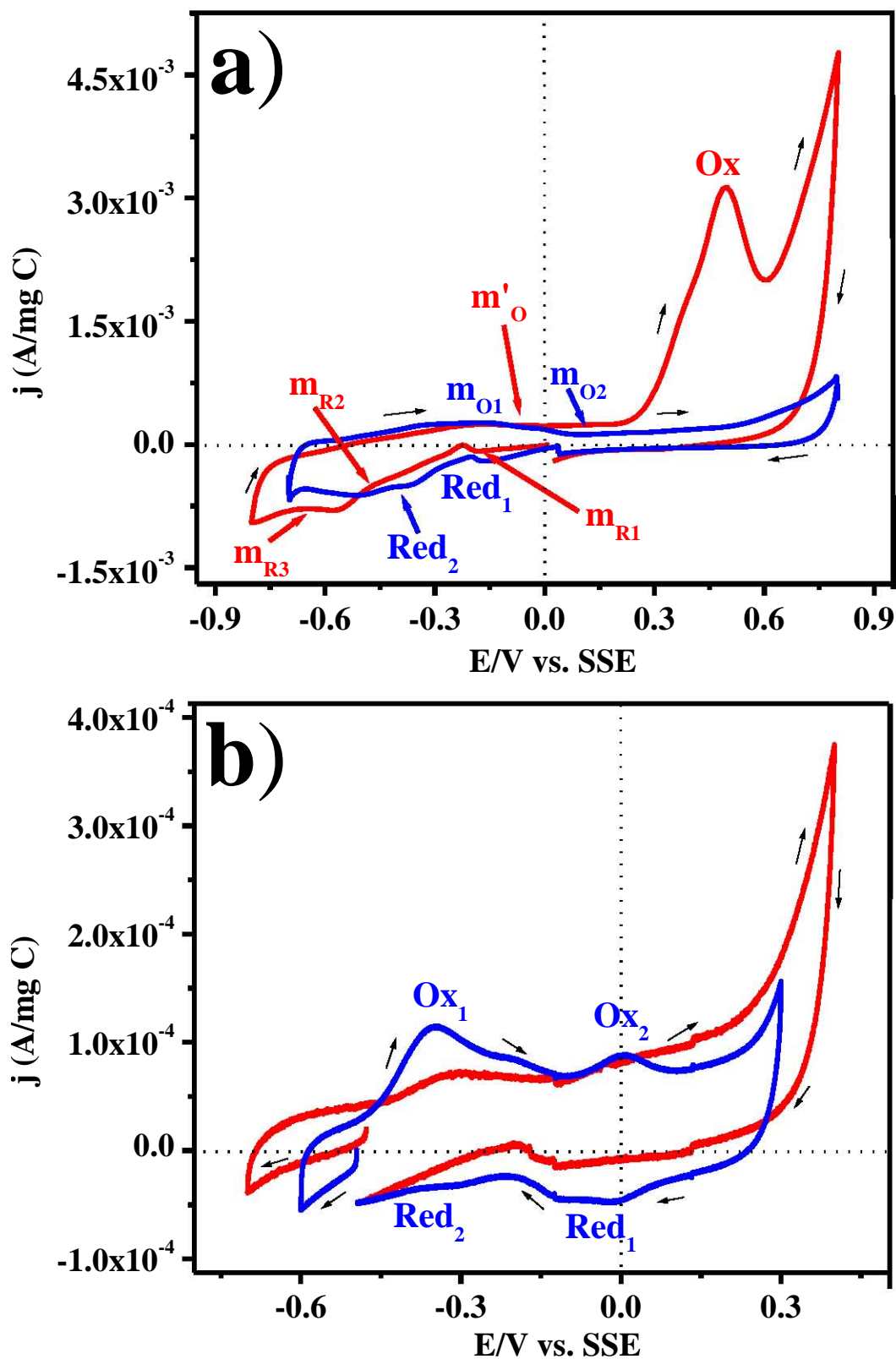


Figura 9. Respuestas voltamperométricas obtenida a 20mV/s en el sistema 1 M H₂SO₄, correspondientes a los electrodos de película con Nafión (línea roja) y sin Nafión (línea azul) de: (a) MWNT y (b) MWNT*.

4.2.2 Efecto del ciclado en la estabilidad de la respuesta electroquímica de los electrodos de película de carbono con y sin Nafión.

Para evaluar la estabilidad de la respuesta electroquímica se aplicaron diferentes ciclos sucesivos de barrido, sin renovar la superficie del electrodo; los electrodos de película cuyo comportamiento no se modificó con los ciclos aplicados fueron nCB/N, nCB, DLC/N y MWNT*/N. A manera de ejemplo se presenta en la figura 10a-b, la respuesta del DLC/N y MWNT*/N al aplicar 10 ciclos sucesivos de barrido en el sistema 0.1 M H₂SO₄, en ambos electrodos de película, se observa que la curva J vs. E se conserva en los diferentes ciclos sin mostrar evolución alguna, es decir estos materiales son estables en este electrolito.

Es importante destacar que los electrodos sin Nafión presentan menor adherencia al sustrato especialmente el caso del DLC, el cual se desprende del colector de corriente antes de terminar con la prueba electroquímica, por lo que no es posible obtener muchos ciclos de barrido con el mismo electrodo de película.

Los electrodos de película cuya respuesta electroquímica se modificó con los ciclos de barrido se presentan en las figuras 11a-b y 12. Considerando el primer y último ciclo de barrido del electrodo MWNT/N (figura 11a, línea roja y azul), se observa que los procesos de reducción m_{R1} , m_{R2} , m_{R3} desaparecen dando lugar únicamente a M_R , mientras en la zona de oxidación Ox desaparece y únicamente m'_O se conserva; además se genera un nuevo proceso M_O . La respuesta de los MWNT (figura 11b) muestra cambios únicamente en la zona de reducción, en la cual desaparecen los tres procesos indicados como Red_1 , Red_2 , Red_3 generando un nuevo proceso M_R .

Finalmente la figura 12 muestra la respuesta obtenida para el electrodo MWNT*, se observa que la corriente de los procesos de transferencia de carga, descritos como: Ox_1 , Ox_2 , Red_1 y Red_2 , disminuye conforme aumenta el número de ciclos, la respuesta final tiende a ser la típica de acumulación de carga.

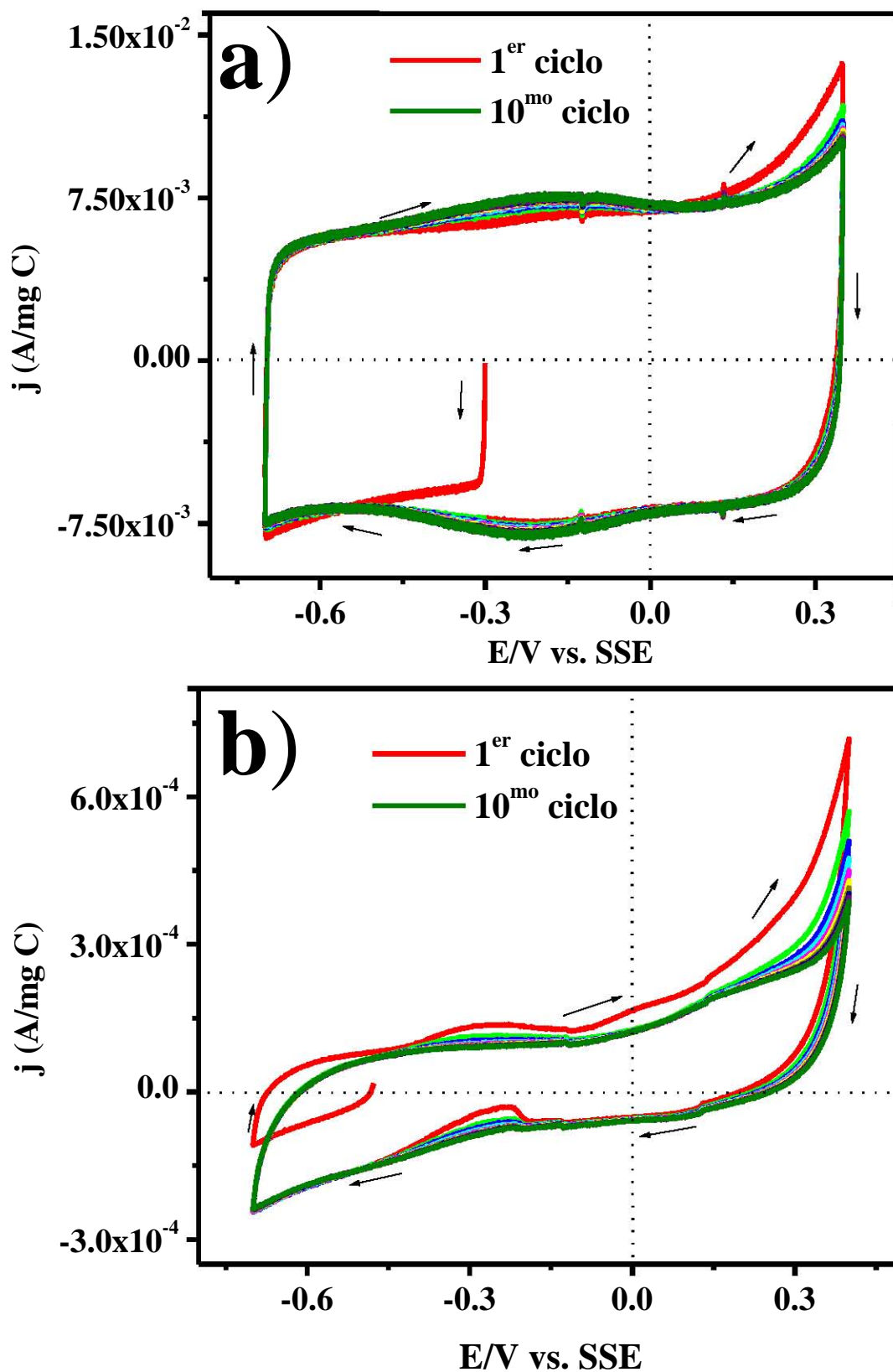


Figura 10. Respuesta voltamperométrica de diez ciclos sucesivos de barrido de los electrodos de película: (a) DLC/N y (b) MWNT*/N, obtenidas a 100mV/s, en el sistema 0.1 M H₂SO₄.

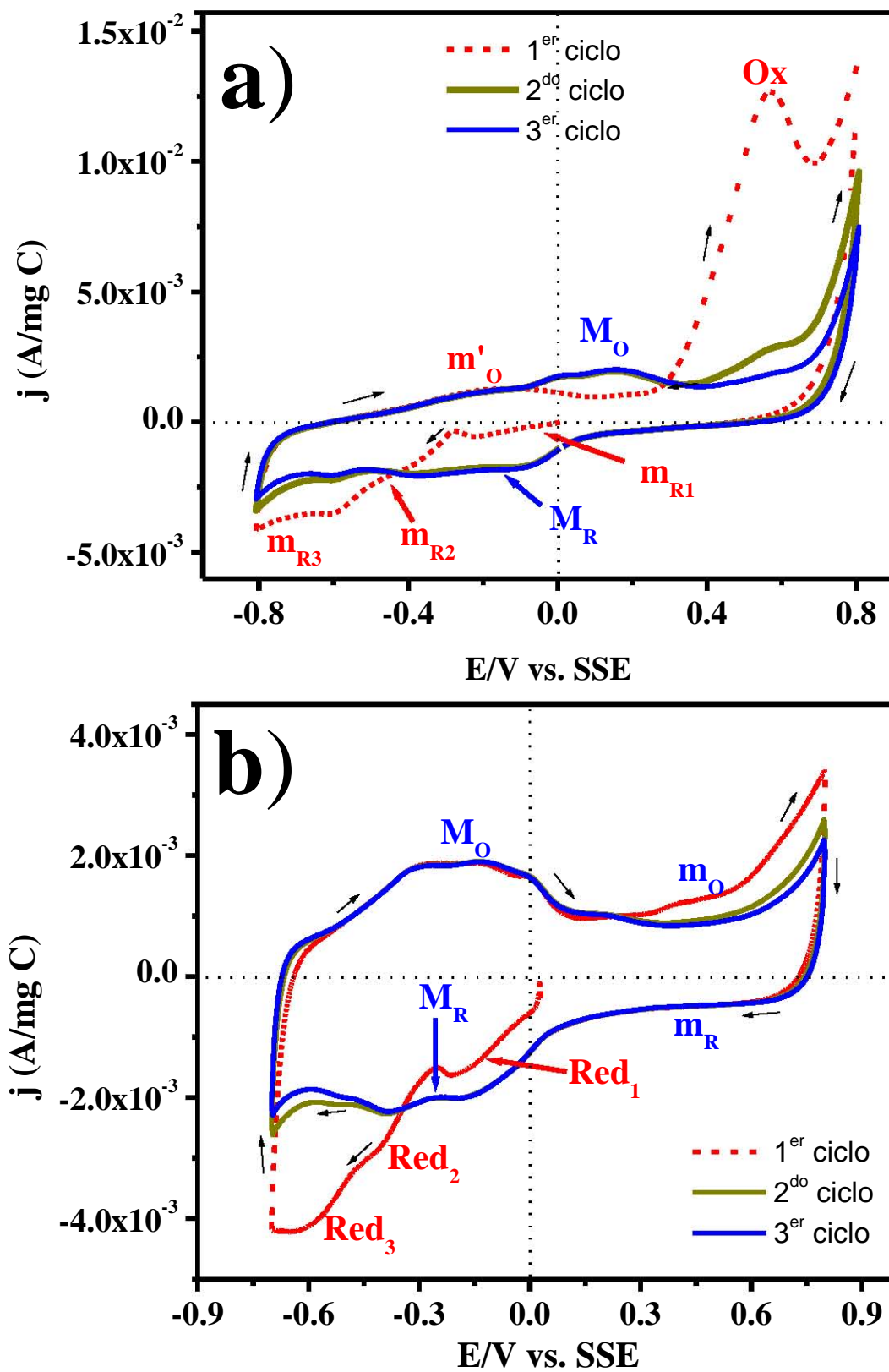


Figura 11. Respuesta voltamperométrica de tres ciclos sucesivos de barrido en el electrodo: (a) MWNT/N y (b) MWNT, obtenida a 100mV/s en el sistema 0.1 M H₂SO₄.

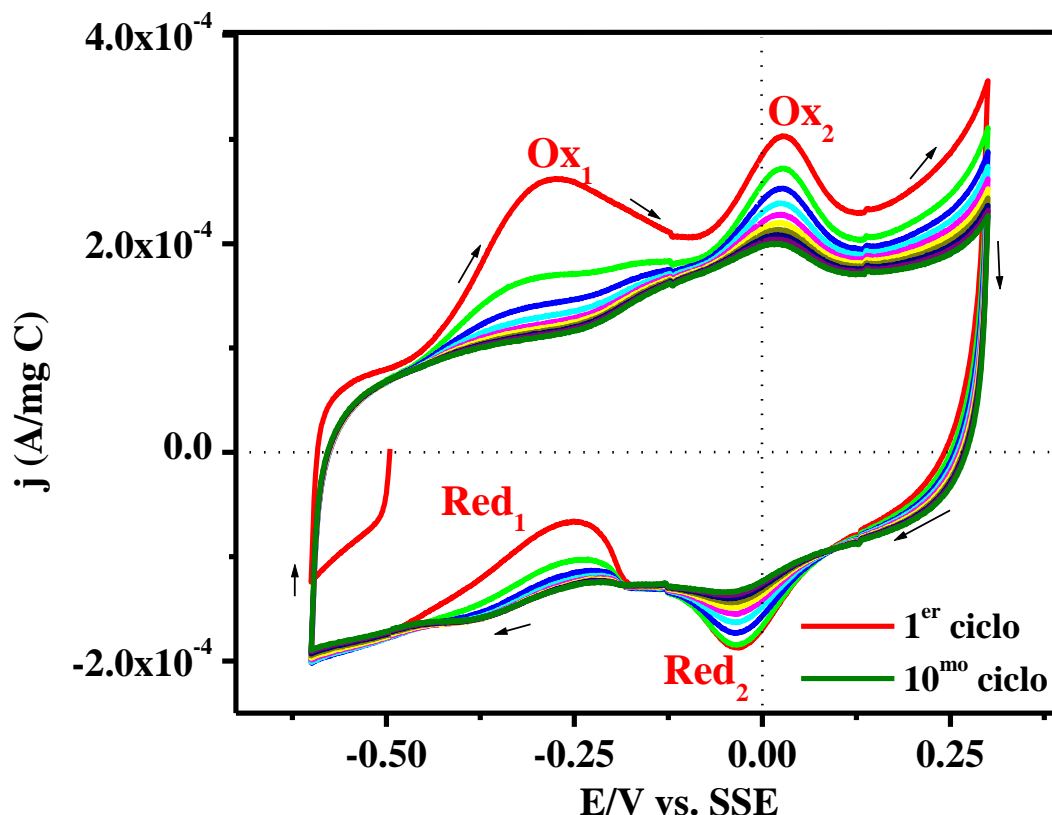


Figura 12. Respuesta voltamperométrica de diez ciclos sucesivos de barrido en el electrodo MWNT*, obtenida a 100mV/s en el sistema 0.1 M H₂SO₄

4.2.3 Efecto de la velocidad de barrido en la respuesta electroquímica de los electrodos de película de carbono con y sin Nafión.

Después de haber caracterizado el comportamiento electroquímico y la estabilidad de cada uno de estos materiales a una velocidad de barrido constante; se procede a evaluar el efecto de la velocidad de barrido, ya que es de suma importancia asegurar que las respuesta electroquímicas sean estables y no se modifiquen, debido a que estos materiales serán utilizados como electrodos de trabajo o soportes catalíticos en diversos procesos electroquímicos, específicamente como ánodos. De la evaluación anterior se identificaron dos tipos de respuesta, la primera presenta un carácter capacitivo, mientras que la segunda muestra una respuesta mixta, resultado de procesos de transferencia de carga acoplados con acumulación. Del primer grupo, en la

figura 13 se presenta el efecto de la velocidad de barrido en el electrodo nCB/N; se observa que se mantiene la respuesta capacitiva descrita anteriormente, la corriente aumenta conforme se incrementa la velocidad de barrido. Respuestas similares se obtuvieron con los electrodos nCB, MWNT* y DLC/N. El hecho de que aumente la corriente conforme se incrementa la velocidad de barrido indica que crece la acumulación de carga en el material.

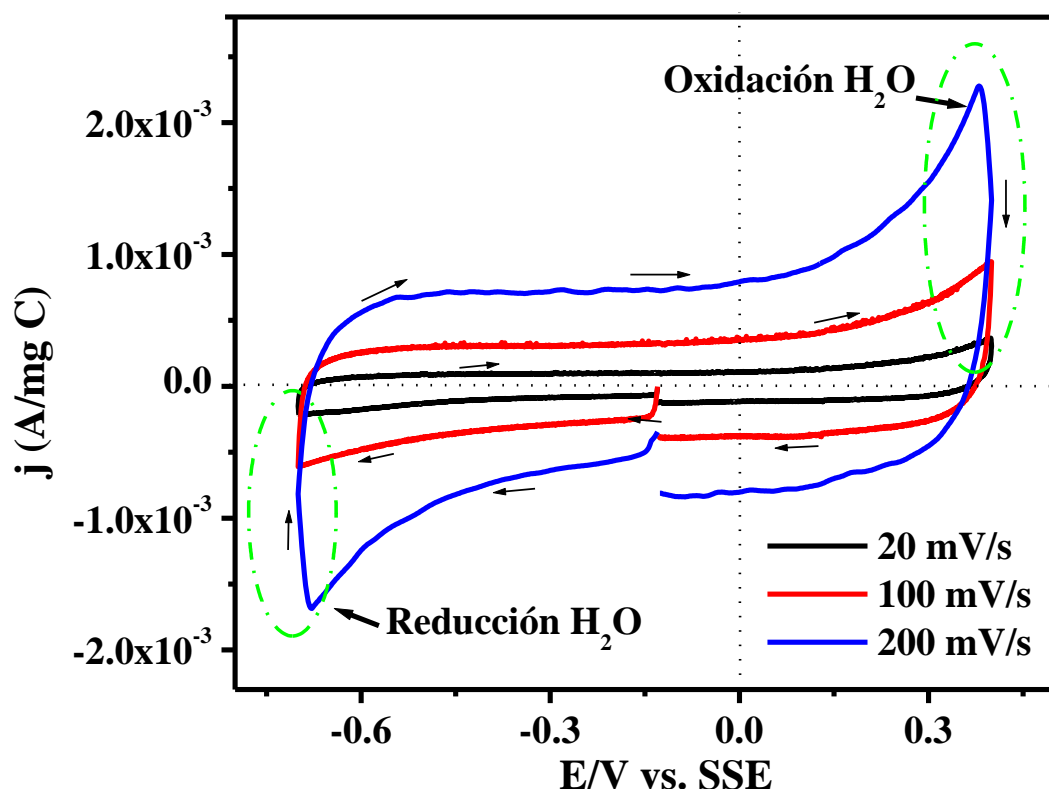


Figura 13. Respuesta electroquímica del último ciclo de barrido del electrodo nCB/N obtenida a diferentes velocidades de barrido: 20, 100 y 200 mV/s, en el sistema 0.1 M H₂SO₄.

Considerando al segundo grupo de electrodos de película, en la figura 14a-b se muestra el efecto de la velocidad de barrido en los nanotubos purificados con y sin Nafion, respectivamente. Se observa que la forma de la curva J vs. E se conserva y

únicamente aumenta la magnitud de la corriente, la cual se asocia a la contribución acoplada de transferencia y almacenamiento de carga, como ya se había mencionado.

En general, se observa que todos los materiales de carbono conservan la misma respuesta voltamperométrica al aumenta la velocidad de barrido y en la mayoría de ellas predomina el carácter capacitivo. Por lo tanto, la velocidad de barrido no induce la manifestación de otros grupos funcionales superficiales, sólo incrementa la magnitud de la corriente registrada, independientemente de la presencia de Nafión en el electrodo de película.

Es importante recordar que en los nanotubos sin purificar se encuentran impurezas de carbono amorfo y partículas metálicas del catalizador provenientes de la síntesis. Por otra parte, el proceso de purificado genera grupos funcionales homogéneos que decoran a los nanotubos, entonces es claro que estos materiales poseen una química superficial diferente. Debido a esto, su respuesta electroquímica manifiesta diferentes procesos (capacitivos o de transferencia de carga), que reflejan la actividad de estos grupos; que en presencia de Nafión se inhiben o se activan. Por otro lado, el DLC (carbón activado) y el negro de carbono presentan una heterogeneidad en su composición química debido al proceso de síntesis, es decir posee una gran variedad de grupos funcionales en la superficie del material. El hecho que estos electrodos describan curvas similares de densidad de corriente-potencial asociadas a acumulación de carga, indica que existen algunas funcionalidades químicas comunes, las cuales son responsables de la respuesta capacitiva, además no muestran actividad en la etapa de transferencia de carga, por esta razón tienden a acumularla.

Finalmente, es importante señalar que los electrodos de película están compuestos por materiales de carbono (conductor eléctrico) y Nafión (polímero conductor iónico), el cual pudiera contribuir a las respuestas eléctricas obtenidas.

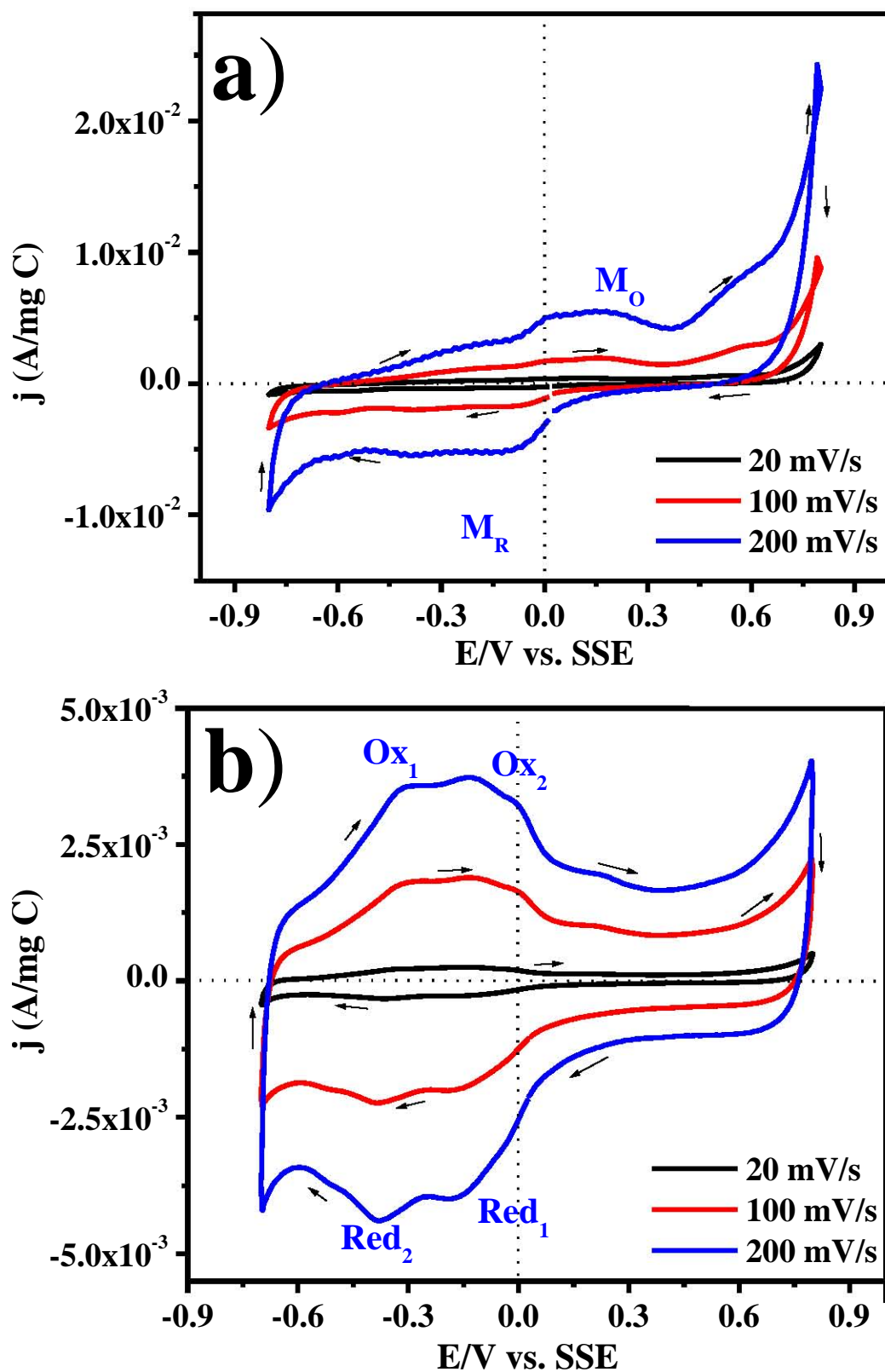


Figura 14. Respuesta voltamperométrica del último ciclo de barrido de potencial de los electrodos: (a) MWNT/N, (b) MWNT, obtenida a diferentes velocidades en el sistema 0.1 M H₂SO₄.

4.3 Respuesta electroquímica de una película de Nafión en diferentes sistemas electrolíticos

4.3.1 Respuesta electroquímica de una película de Nafión en 1M de H₂SO₄

Para evaluar las contribuciones que tiene el Nafión en la respuesta electroquímica se caracteriza una película y se compara con la correspondiente al carbono vítreo en sistemas sin y con especie electroactiva: Fe(III)-SO₄²⁻/ Fe(II)-SO₄²⁻; mediante voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (20, 100 y 200mV/s), en todos los casos el barrido de potencial se inició en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula.

En la figura 15a-b se presentan las respuestas voltamperométricas de una película de Nafión y el GC, respectivamente en el sistema de 1M de H₂SO₄. Se observa una respuesta de tipo capacitiva, así mismo se describen mesetas de corriente negativa **m1** y **m1'** y los hombros **m2** y **m2'** aparecen al invertir la dirección del barrido. En todos los casos se incrementa la corriente al aumentar la velocidad de barrido y dichos procesos se conservan. En el sistema electrolítico 0.1M de H₂SO₄ y en este intervalo de potencial no se encuentran especies electroactivas, entonces llama la atención que la película de Nafión y el GC presenten los procesos anteriormente descritos. Considerando la zona de potencial donde éstos se describen se sugiere que **m1**, **m1'**, **m2** y **m2'** pueden estar asociados a la reacción redox del par quinona-hidroquinona del material de carbono [114], mientras que las respuestas capacitivas de corriente que predomina en la película de Nafión, se deben a la contribución por acumulación de carga.

Las respuestas de la figura 15c-d corresponden al medio de 0.01M Fe₂(SO₄)₃, 1M H₂SO₄. Para la película de Nafión se observa una corriente predominantemente capacitiva, la cual crece conforme se incrementa la velocidad de barrido. Así mismo, se describen los procesos de oxidación y reducción **b1/b3** y **b2** los cuales pueden asociarse a la respuesta redox del ion Fe(III). Sin embargo la curva de corriente-

potencial obtenida, no corresponde a la típica de un proceso de transferencia de carga de una reacción redox controlada por difusión de la especie electroactiva sobre un conductor eléctrico, por ejemplo carbono vítreo (GC, figura 15d) donde se presentan los máximos típicos **Ox** y **Red** correspondientes a la transferencia de carga de las especies electroactivas en solución, representadas en la reacción 3:

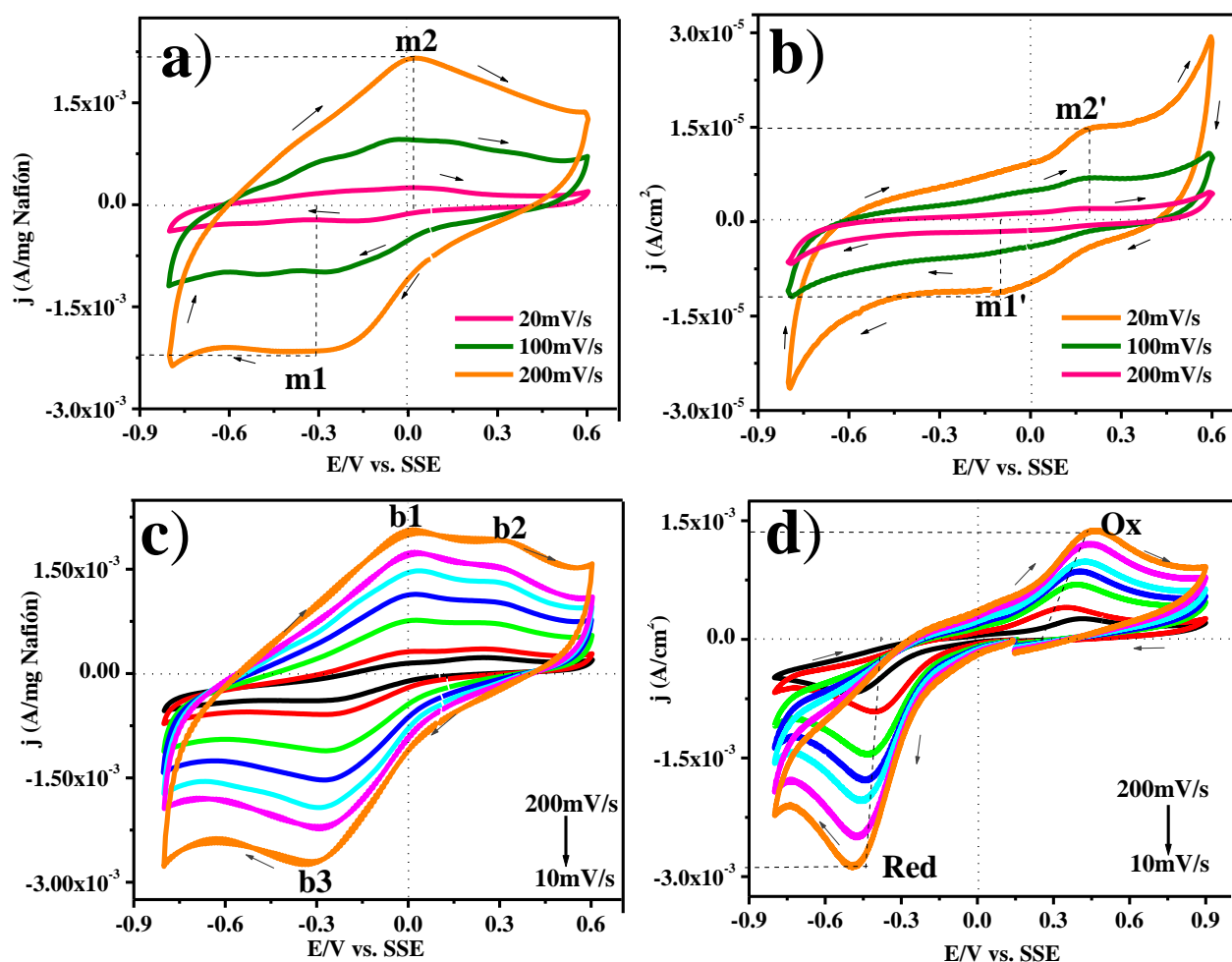
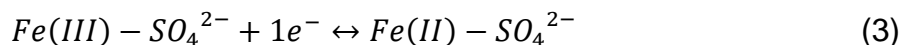


Figura 15. Respuestas voltamperométricas obtenidas a diferentes velocidades de barrido sobre un electrodo de película de Nafión (a) y el colector de corriente (GC, b) en el sistema 1M H₂SO₄.

Llama la atención que la película de Nafión presente los procesos anteriormente descritos (b1/b3 y b2). Para poder explicar estos resultados es preciso considerar la estructura química del polímero, la cual está constituida principalmente de una cadena

hidrofílica (A) y otra hidrofóbica (B), tal como se muestra en la figura 16. La primera corresponde al grupo sulfónico que es la parte de la cadena polimérica responsable del intercambio catiónico. La parte hidrofóbica (B), la constituyen cadenas de $-(CF_2-CF_2)_m$, es decir la columna vertebral del polímero. Finalmente, la zona C presenta un comportamiento intermedio, resultado de la presencia de cadenas fuertemente hidrofílicas e hidrofóbicas [115-117]. Por lo tanto, en una película de Nafión se genera una conductividad iónica debido al movimiento de los cationes a través del polímero, sin embargo este material no es capaz de transferir (donar o aceptar) electrones, entonces es evidente que la transferencia de carga se lleva a cabo en el colector de corriente.

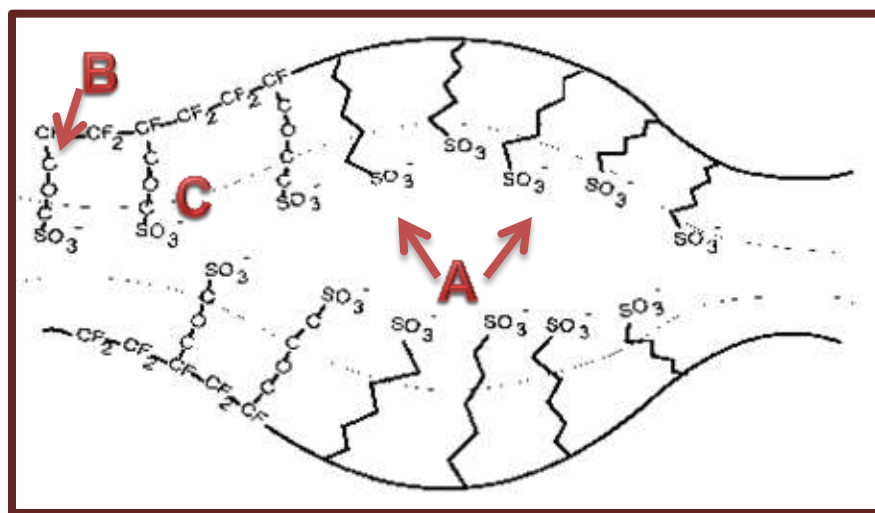


Figura 16. Estructura química del Nafión compuesta por: (A) zona fuertemente hidrofílica, (B) hidrofóbica y (C) intermedia [115].

Entonces las respuestas de la figura 15c-d indican que los iones electroactivos se difunden a través del polímero, el cual puede presentar cierta porosidad o bien fracturas que permiten que se lleva a cabo la transferencia de carga en el colector de corriente, tal como se representa en la figura 17a, en la presencia del Nafión la especie electroactiva tiene que difundir hasta el carbono vítreo, por esta razón la respuesta J vs. E contiene esta contribución capacitiva (figura 15c). En el caso del carbono vítreo, que es un conductor eléctrico, la transferencia de carga se lleva a cabo directamente sobre la superficie (figura 17b),

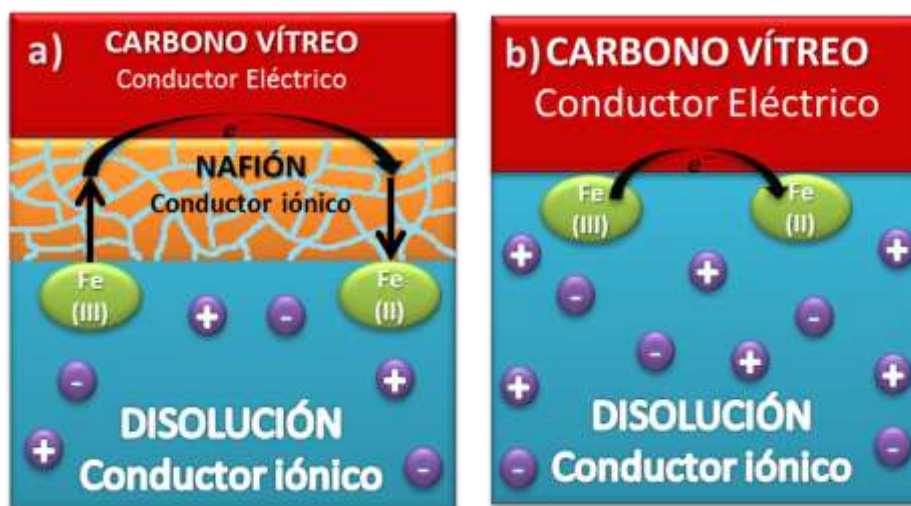
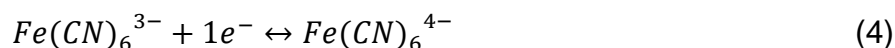


Figura 17. Interfase de un electrodo: (a) Nafión y (b) Carbono Vítreo.

4.3.2 Respuesta electroquímica de una película de Nafión en el sistema 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl

Hasta ahora sólo se ha evaluado el comportamiento electroquímico de una película de Nafión en un sistema de esfera interna. Para determinar las contribuciones que tiene el polímero en un sistema de transferencia de carga de esfera externa: 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl, que poseen especies electroactivas, las cuales participan en reacciones de rápida transferencia de carga (oxidación y reducción) descritas en 4:



En la figura 18a-b se muestran las respuestas voltamperométricas obtenidas a diferentes velocidades de barrido en el sistemas 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl. Se observa una corriente predominantemente capacitiva, la cual crece conforme se incrementa la velocidad de barrido. En la figura 18a se describen los procesos de oxidación y reducción **a1/a2**, los cuales pueden asociarse a la respuesta redox del ion Fe(III). Como se mencionó anteriormente, estas respuestas están asociadas al colector de corriente (figura 17a y figura 18b), se aprecia que **a1** y **a2** poseen un potencial de pico similar al proceso **Ox** y **Red**.

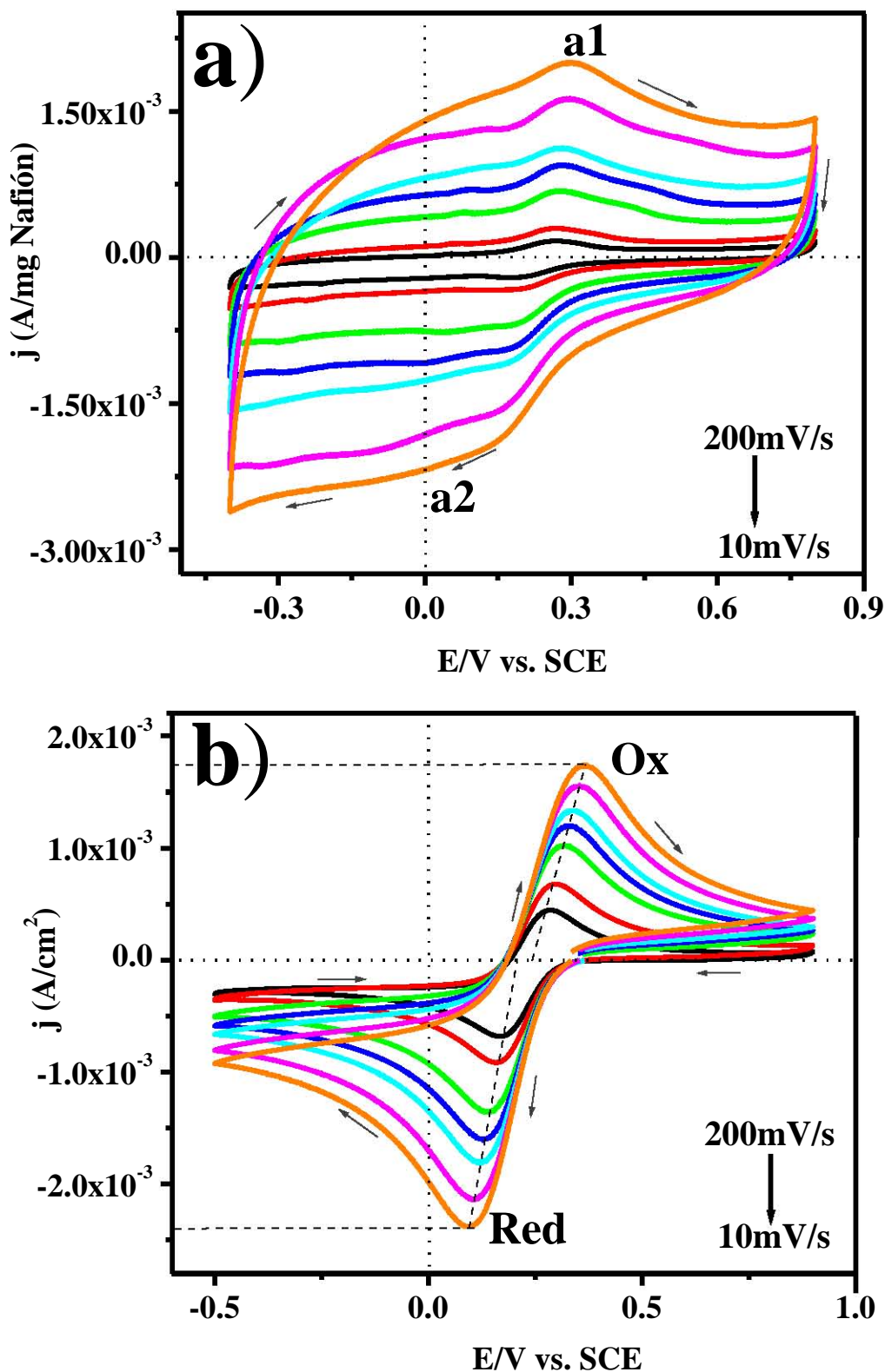


Figura 18. Respuestas voltamperométricas obtenidas a diferentes velocidades de barrido, correspondientes: **(a)** película de Nafión y **(b)** carbono vítreo en el sistemas electrolítico 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl.

De los resultados anteriores, se destaca que el proceso de transferencia de carga que se lleva a cabo en presencia de una película de Nafión es complejo, debido a las contribuciones de almacenamiento de carga del propio nafión que dificulta la transferencia de carga en el colector de corriente, hecho que es importante considerar cuando se utiliza como agente aglomerante en los materiales de electrodo

4.4 Respuesta electroquímica de los electrodos de película de carbono en los sistemas 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl y 0.01M Fe₂(SO₄)₃, 1M H₂SO₄

4.4.1 Evaluación de la respuesta electroquímica de los electrodos de película de carbono y Nafión

En esta sección se evalúa la respuesta electroquímica de los materiales de carbono adicionados con polímero en 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl y 0.01M Fe₂(SO₄)₃, 1M H₂SO₄, con la finalidad de evaluar el proceso de transferencia electrónica. A manera de ejemplo, en la figura 19a-b se muestran las voltamperometrías de los diferentes materiales de electrodo con Nafión, obtenidas a 200mV/s en estos sistemas electrolíticos. Comparando con la figura 15c y 18a, es evidente que el material de carbono ayuda a manifestar los procesos de transferencia de carga, por esta razón se aprecian las curvas típicas de las reacciones de reducción y oxidación del ion Fe(III)/Fe(II), las cuales se definen mejor en el sistema de esfera externa (figura 19b). Estas respuestas son muy similares a las obtenidas en un electrodo conductor de carbono vítreo, como las que se muestran en las figuras 15d y 18b. A pesar de que se trata del mismo proceso redox, los potenciales de pico se desplazan dependiendo de la naturaleza del electrodo; se observa que MWNT*/N (línea verde) presenta el mayor desplazamiento, mientras que el potencial de pico anódico y catódico prácticamente no difiere entre los electrodos de nCB/N y MWNT/N (línea azul y rosa respectivamente); esta descripción es válida para ambos sistemas electrolíticos, tanto de esfera externa

como de esfera interna. La corriente del electrodo MWNT/N es mayor que los demás electrodos, siendo el nCB/N el electrodo que presenta la menor corriente en los sistemas electrolíticos estudiados.

El carbón activado DLC es un material microporoso, especialmente diseñado para capacitores electroquímicos, por lo que se esperaría que su respuesta J vs. E fuera diferente a los demás materiales de carbono. Considerando que la corriente total tiene contribuciones faradaicas y no faradaicas, como anteriormente se mencionó en la sección 2.1.5 (pág. 25); entonces se esperaría que la respuesta que presente el DLC fuera la correspondiente a una acumulación de carga, ya que es un material que se utiliza exclusivamente en capacitores.

En la figura 20a-b se presentan las respuestas voltamperométricas del electrodo DLC/N en los sistemas electrolíticos 0.01M Fe₃(SO₄)₂, 1M H₂SO₄ y 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl. Únicamente en el sistema de esfera interna (figura 20a), se observan pequeños procesos de oxidación **Ox** y de reducción **Red** asociados a la de transferencia de carga del Fe(III), sin embargo predomina el carácter capacitivo del DLC, en este caso esta repuesta tiene contribuciones capacitivas y faradaicas. En un sistema de esfera externa (figura 20b), se obtiene una corriente completamente capacitiva, es decir en la corriente total predomina contribución no farádica.

Con la finalidad de comparar el comportamiento electroquímico obtenido sobre los diferentes materiales de electrodo, en la figura 21 se muestra la respuestas del DLC/N, MWNT/N y Nafión a 100mV/s en el sistema 0.01 M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl, se observan respuestas completamente diferentes. En el caso del electrodo DLC/N elaborado con carbón activado, material específicamente diseñado como capacitor electroquímico, se obtiene una respuesta puramente capacitiva a pesar de la presencia de Nafión y de las especies electroactivas que se encuentran en el sistema electrolítico. En contraste, los nanotubos de carbono purificados presentan un comportamiento similar al que se obtiene en electrodos metálicos, se aprecian los máximos asociados a las reacciones de óxido-reducción.

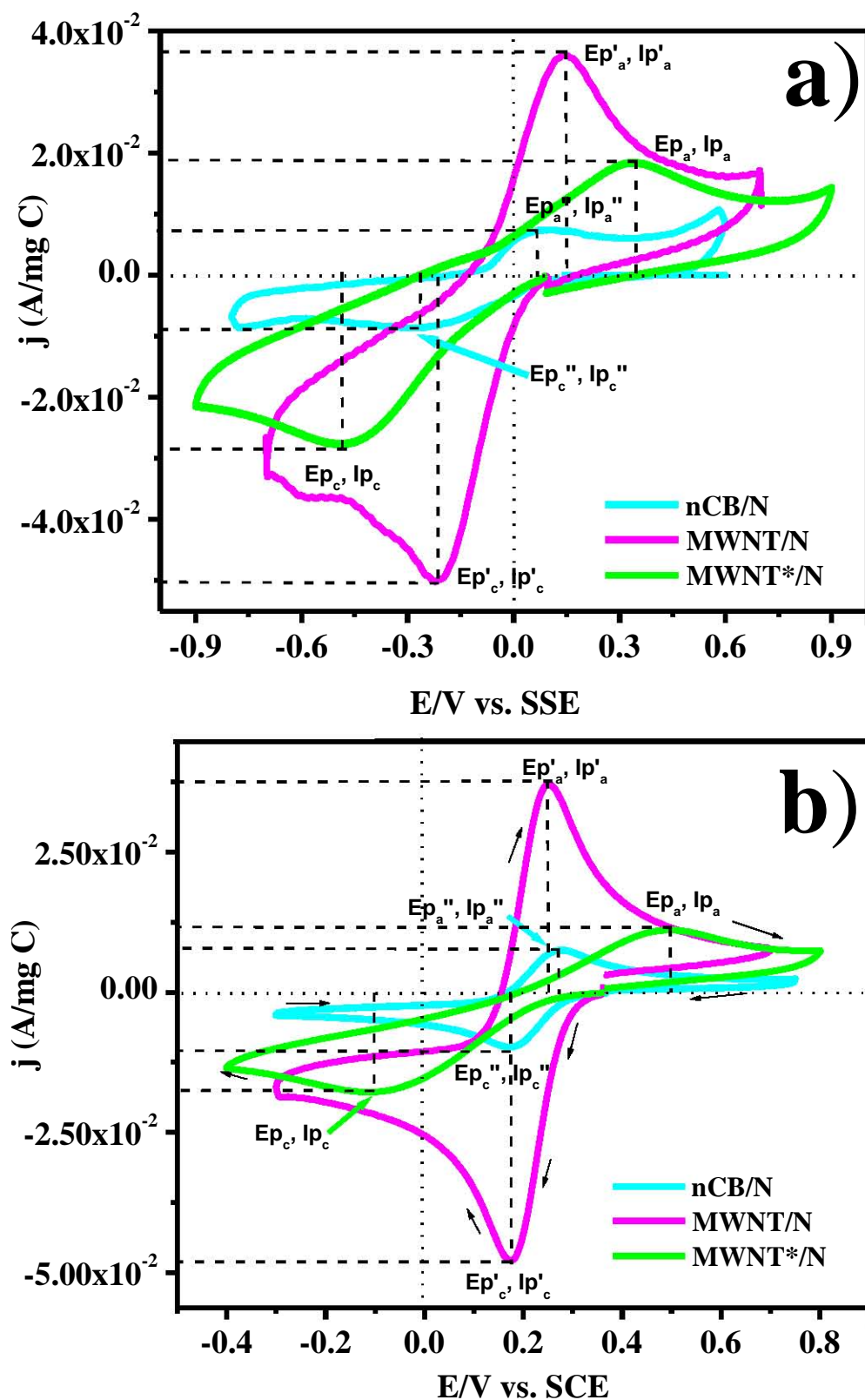


Figura 19. Comparación de la respuesta voltamperométrica de los electrodos de carbono con Nafion obtenida a 200mV/s en el sistema: **(a)** 0.01M Fe₃(SO₄)₂, 1M H₂SO₄ y **(b)** 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl.

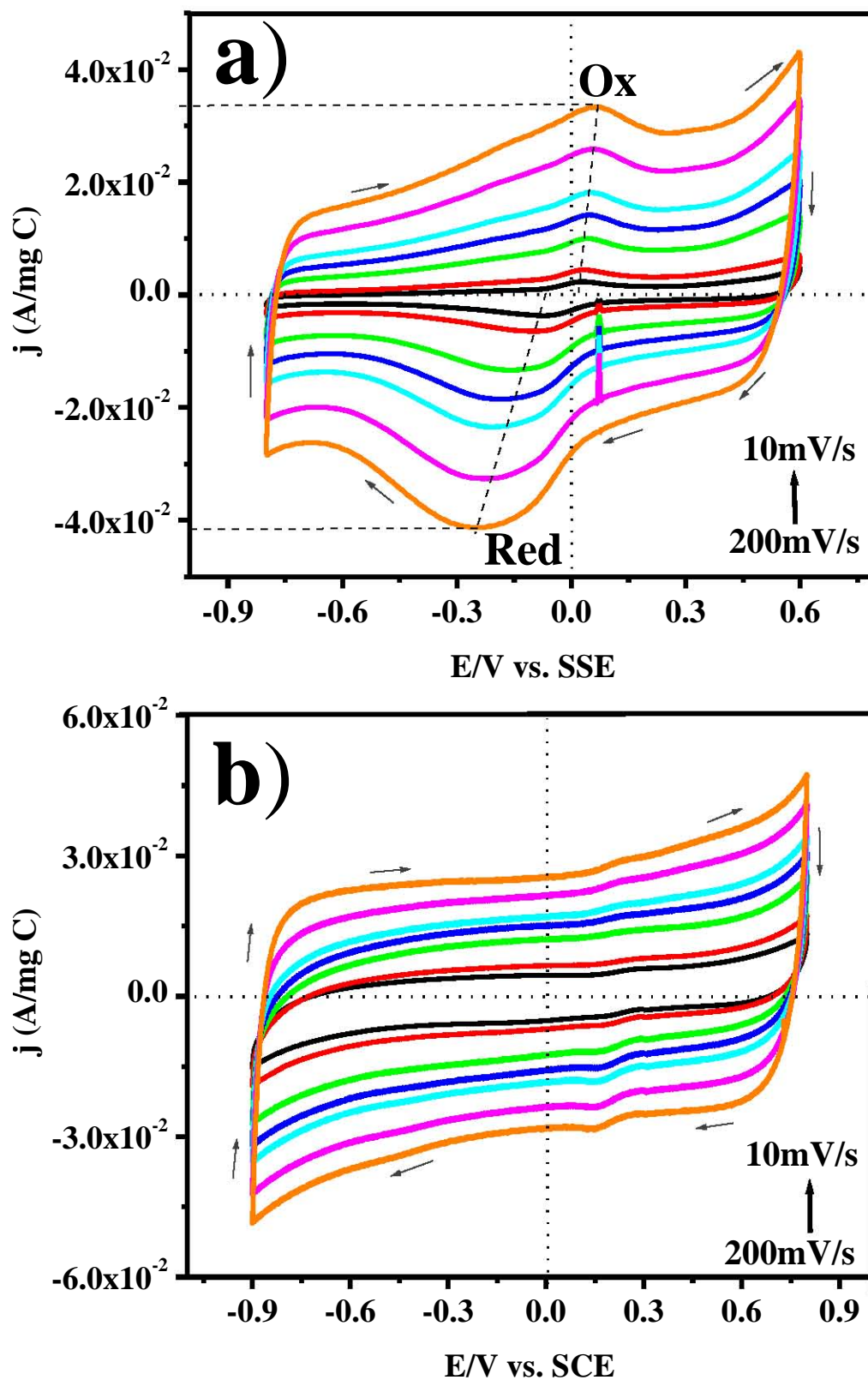


Figura 20. Respuesta voltamperométricas del electrodo DLC/N obtenidas a diferentes velocidades de barrido en los sistemas: (a) 0.01 M Fe₂(SO₄)₃, 1M H₂SO₄ y (b) 0.01 M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl.

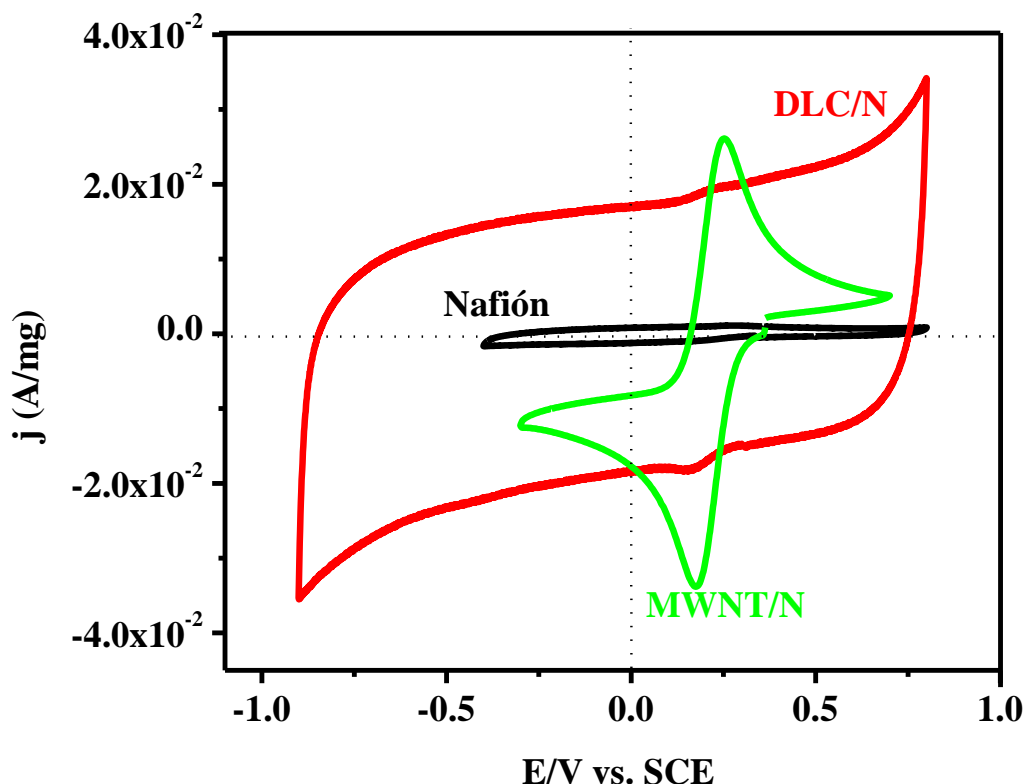


Figura 21. Comparación de las respuestas voltamperométricas del DLC/N, MWNT/N y Nafión a 100mV/s en el sistema 0.01 M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl.

Considerando los resultados obtenidos, en esta sección se pone en evidencia que el comportamiento electroquímico de los diferentes electrodos de película depende de la naturaleza del material de carbono.

4.4.2 Evaluación de la respuesta electroquímica de los electrodos de película de carbono sin Nafión

Hasta ahora sólo se ha descrito el comportamiento electroquímico de los diferentes materiales en presencia de Nafión; para mostrar la contribución real del polímero, en la figura 22a se muestra la comparación de la respuestas voltamperométricas obtenidas en los electrodos nCB/N y nCB/s en el sistema de Fe(CN)₆³⁻. En ausencia de Nafión la corriente total es mayor y presenta dos contribuciones: transferencia y acumulación de carga, esta última es más evidente en los límites de potencial establecidos. Este

comportamiento se atribuye a la naturaleza misma del electrodo; cabe recordar que en la sección 4.2.3 (pág. 93) se describió la importancia de la composición química superficial de cada material en la respuesta electroquímica, la cual es la responsable de la acumulación de carga que se manifiesta en ausencia del Nafión. Y cuando está presente, los procesos de transferencia de carga se definen mejor y no presentan contribuciones capacitivas, a pesar de que la corriente disminuye. La descripción anterior también es válida en el sistema de 0.01 M Fe₂(SO₄)₃, 1M H₂SO₄.

Únicamente se ha descrito la influencia del Nafión en la respuesta electroquímica, pero con la finalidad contrastar con el aspecto físico de las películas, en la figura 22b-c se muestran a las imágenes panorámicas de SEM de los electrodos con y sin Nafión de nCB, respectivamente; se observa que el polímero acomoda al material de carbono (figura 22b) de tal manera que forma una superficie homogénea y compacta, generando una especie de barrera que impide la interacción directa de los grupos funcionales del material de carbono con las especies electroactivas del medio electrolítico. Por lo tanto se conjugan las características del material de carbono y Nafión favoreciendo la corriente faradaica y enmascarando las contribuciones de tipo capacitivo.

Para la película sin polímero (figura 22c) se observa que existen fracturas y zonas que no presentan una buena distribución del material de carbono. En este caso, no se forma una barrera que evite la interacción de la química superficial con el medio electrolítico, por esta razón la respuesta electroquímica es capacitiva (figura 22a, línea azul), es decir estas interacciones producen una acumulación de carga.

Por otra parte, los nanotubos de carbono purificados y sin purificar (figura 23a-b) presentan un comportamiento electroquímico diferente al descrito anteriormente, en este caso no se observa el carácter capacitivo de la película sin Nafión de nCB, que involucran la manifestación de la química de la superficie de los materiales. En la figura 23a se muestra las respuestas obtenidas en los electrodos MWNT/N y MWNT, se aprecian con claridad los máximos asociados a reacción oxido-reducción de la especie electroactiva y las curvas j vs. E obtenidas son muy similares para ambos electrodos.

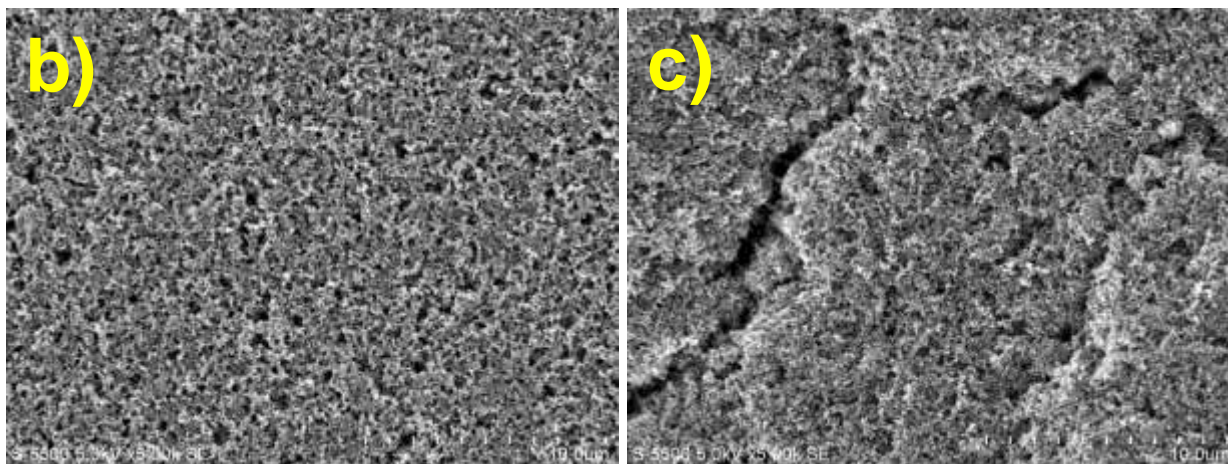
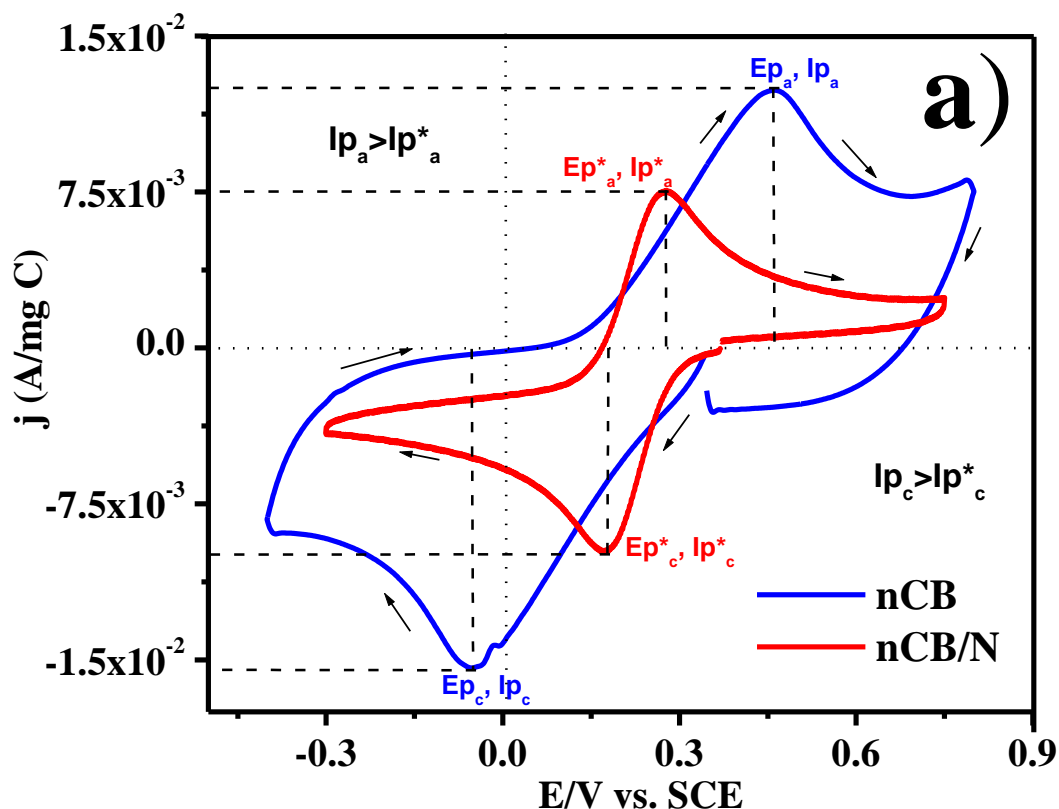


Figura 22. (a) Comparación de la respuesta voltamperométrica de los electrodos de negro de carbono con y sin Nafión, obtenida a 200mV/s en el sistema 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl. Imágenes de SEM de los electrodos de película nCB: **(b)** con y **(c)** sin Nafión.

En cuanto a los electrodos MWNT*/N y MWNT* (figura 23b), es importante recordar que fueron elaborados con un material sin purificar, lo que indica una química superficial compleja, debido a las impurezas provenientes de la síntesis, entre ellas partículas

metálicas del catalizador; se destaca que la química superficial se manifiesta favoreciendo la transferencia de carga, ya que estos procesos se definen por un potencial de pico anódico (E_{p_a}) y catódico (E_{p_c}) característico, la diferencia entre estos potenciales es mayor en la película con Nafión (ΔE_{p^*}); esto indica que la transferencia de carga es lenta, entonces la presencia de Nafión modifica la cinética; más adelante se describirá con detalle este concepto. En general se observa que se alcanza una mayor corriente en presencia de Nafión en ambos tipos de nanotubos de carbono. La descripción anterior, tanto para los nanotubos de carbono purificados como sin purificar, también es válida en el sistema de 0.01 M Fe₂(SO₄)₃, 1M H₂SO₄.

Sólo se ha descrito el comportamiento electroquímico de los nanotubos purificados y sin purificar; y con la finalidad de mostrar su apariencia física, en la figura 24a-b se muestran las imágenes panorámicas de SEM. La superficie del electrodo de MWNT y MWNT* (figura 24a' y b'), no está completamente recubierta por el material de carbono, a diferencia de las películas que contiene Nafión (a y b); este comportamiento es similar al observado en los electrodos de negro de carbono.

Es importante recordar que el DLC es el electrodo de película más inestable, ya que se desprende del colector de corriente casi inmediatamente después de ser sumergido en la solución, lo que genera grandes dificultades en su manipulación y evaluación; por esta razón sólo fue posible obtener la respuesta electroquímica en el sistema de 0.01 M Fe₂(SO₄)₃, 1M H₂SO₄. La figura 25a muestra la comparación de la respuesta voltamperométrica del electrodo DLC con y sin Nafión en este sistema, se observan que a pesar de que existen procesos de oxidación (Ox y Ox') y de reducción (Red y Red') correspondientes a la transferencia de carga, predomina la corriente capacitiva en ambos de electrodos de película. El electrodo DLC presenta una mayor corriente, pero conforme se lleva a cabo el barrido de potencial la respuesta eléctrica comienza a adquirir un carácter resistivo, es decir la curva se inclina; este comportamiento es generado por el desprendimiento de la película.

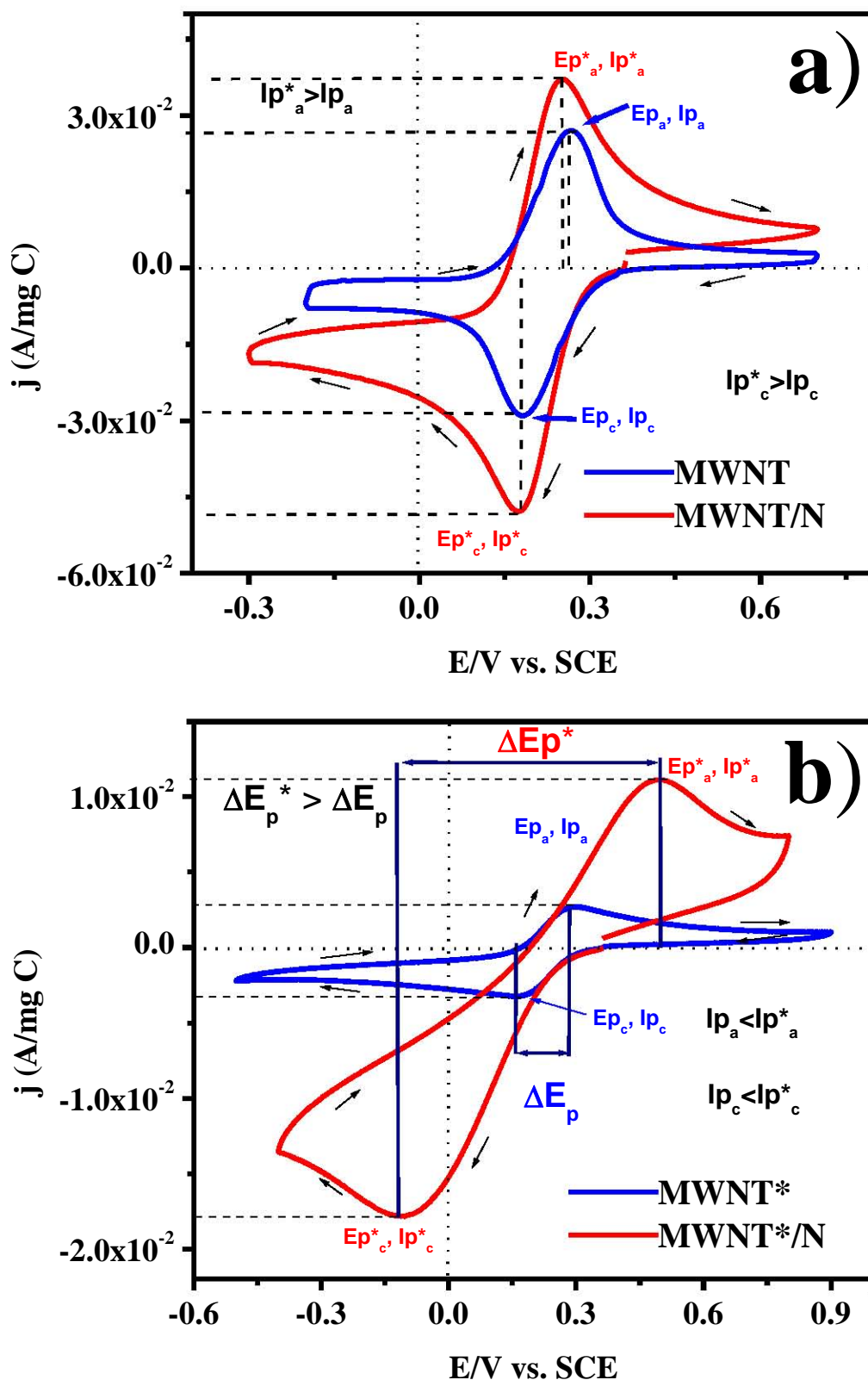


Figura 23. Comparación de la respuesta voltamperométrica de los electrodos de nanotubos de carbono: **(a)** purificados y **(b)** sin purificar con y sin Nafión obtenida a 200mV/s en el sistema 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl.

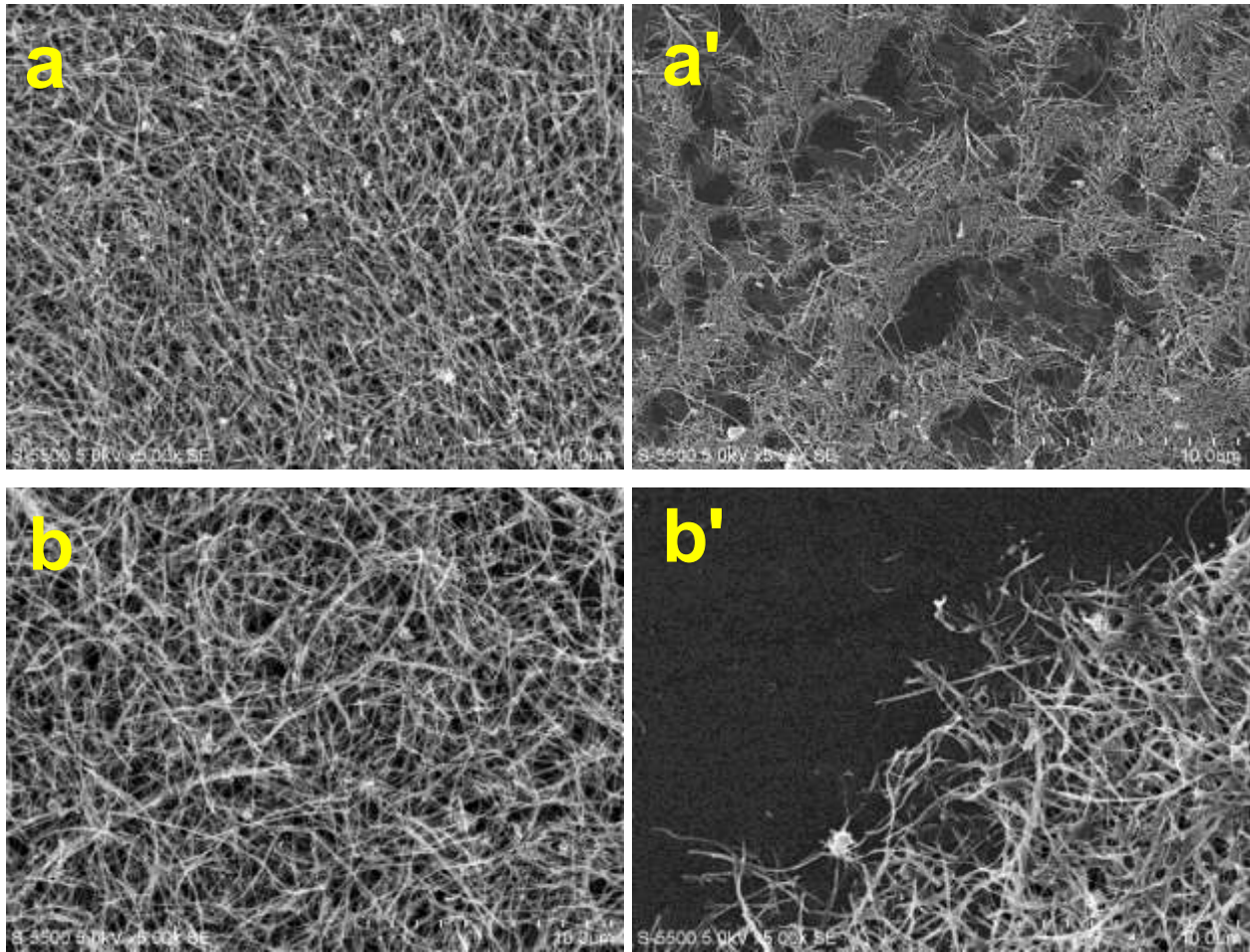


Figura 24. Imágenes de SEM de los electrodos de película: **(a y a')** MWNT y **(b y b')** MWNT* elaborados: **(a y b)** con Nafión y **(a' y b')** sin Nafión.

La figura 25b-c muestra las imágenes panorámicas de SEM de la película de DLC con y sin Nafión, respectivamente. En este caso particular, se presenta un comportamiento muy diferente a los demás materiales de carbono, ya que en electrodo de DLC/N se presentan aglomeraciones de partículas de carbón activado, concentradas en zonas muy específicas. Mientras que el DLC recubre completamente la superficie del electrodo; a pesar de esto, la película sin Nafión resulta ser la más inestable.

Finalmente, en esta sección se comparó la influencia del Nafión desde dos puntos vista: el físico, a través del aspecto de la superficie (imágenes panorámicas de SEM) y electroquímico. Considerando las imágenes de SEM y de microscopio óptico parecería que se muestran diferencias mínimas en la dispersión del material de carbono en

presencia o en ausencia del polímero, es decir no hay una clara diferencia. Sin embargo, la evaluación electroquímica permite describir de manera contundente el efecto del Nafión, ya que se presentan curvas J vs. E características de cada interfase, las cuales se asocian a los grupos funcionales propios de cada material.

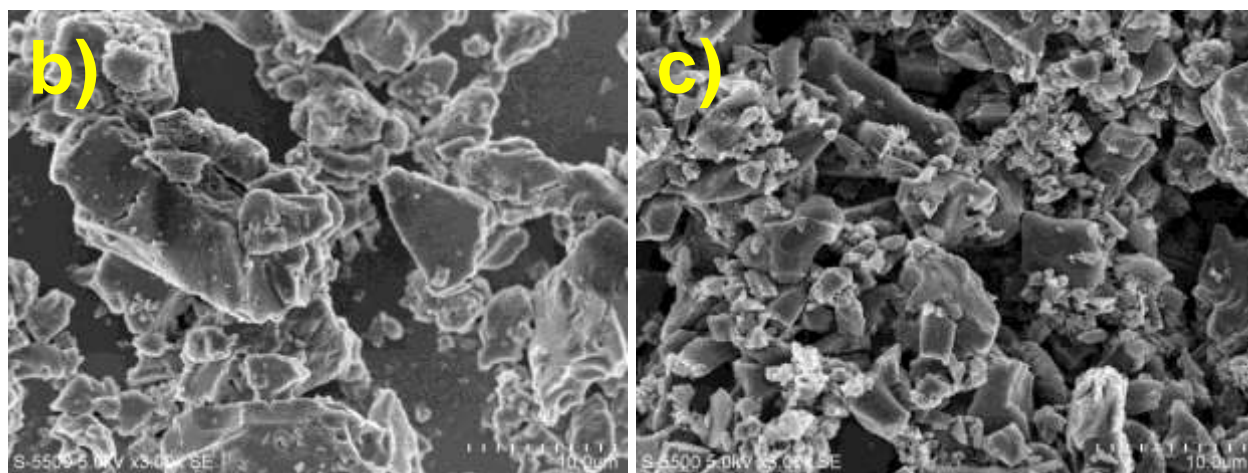
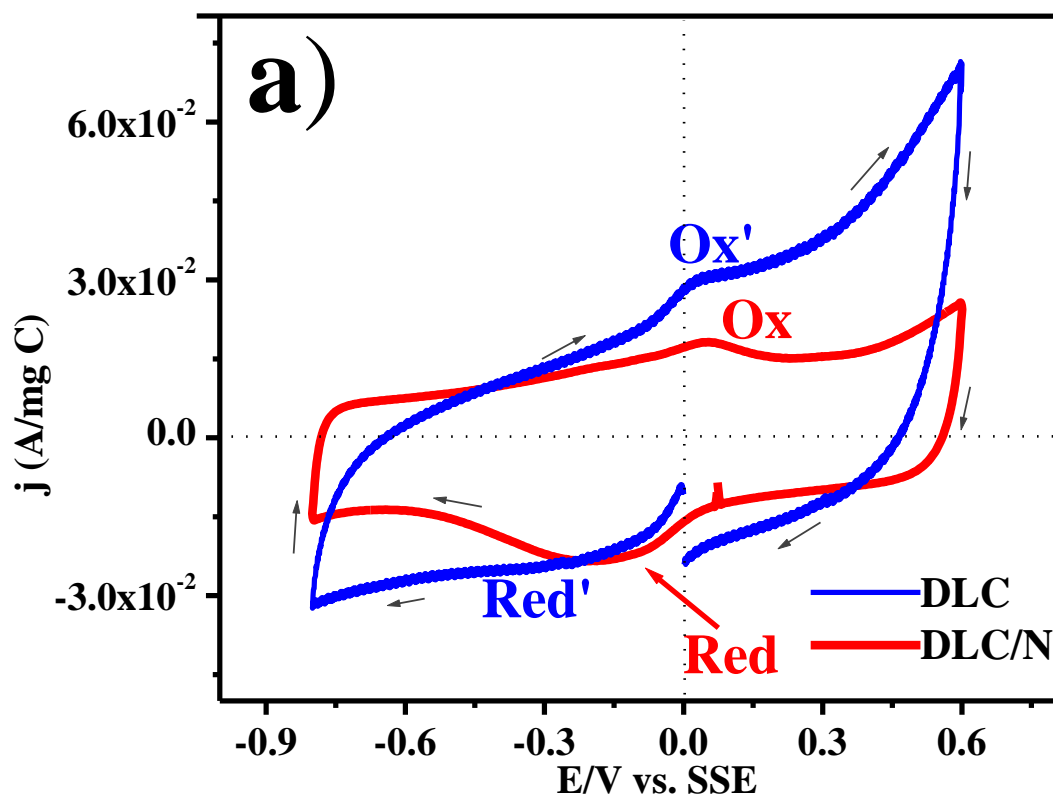


Figura 25. (a) Comparación de la respuestas voltamperométricas del electrodo DLC con y sin Nafión en el sistema 0.01 M Fe₂(SO₄)₃, 1M H₂SO₄, e imágenes de SEM de la película de carbono activado: **(b)** con y **(c)** sin Nafión, obtenidas a x3k.

4.4.3 Efecto del Nafión en la eficiencia de las reacciones

Ya caracterizado el efecto del Nafión en la respuesta electroquímica de los electrodos de película y para poder afirmar que el comportamiento de los electrodos de película de carbono es similar al que presenta un electrodo metálico, es necesario evaluar la eficiencia de la reacción que se lleva a cabo en la superficie del electrodo; es decir conocer la cantidad de reactivo consumido para formar los productos y el consumo de los mismos para generar nuevamente el reactivo.

Para que una cierta especie oxidada sea reducida o viceversa, es necesario que la reacción electroquímica sea reversible; se ha reportado las reacciones 3 y 4 son reversibles y de rápida transferencia de carga, además se obtienen altas eficiencias en reacciones que se llevan a cabo sobre electrodos planos como oro o platino [89]. Sin embargo, cabe recordar que en este estudio voltamperométrico se utilizan electrodos porosos, por lo que cualquier variación de la eficiencia de reacción está directamente asociada al material de carbono, el cual es el principal componente del electrodo.

Los parámetros voltamperométricos que permiten evaluar la eficiencia de reacción son la corriente de pico anódico y catódico. Se sabe que se cumple la siguiente igualdad, cuando una reacción es reversible [82]:

$$I_{PA} = I_{PC} \quad (5)$$

Considerando que la corriente total es proporcional a la concentración de las especies electroactivas, entonces el cociente ya sea de las corrientes o densidades de pico anódico y catódico (j_{pa}/j_{pc}) proporcionan información acerca de la eficiencia reacción, ya que relacionan la cantidad de Fe(III) que se reduce a Fe(II), con la cantidad de producto recién generado Fe(II) que se oxida. Un estudio completo considera obtener la eficiencia a diferentes velocidades de barrido.

A manera de ejemplo, se muestra en la figura 26 el conjunto de respuestas voltamperométricas de los nanotubos de carbono con (a y b) y sin Nafión (a' y b')

obtenidas a diferentes velocidades de barrido (10, 20, 50, 75, 100, 150 y 200mV/s) en los sistemas 0.01M Fe₃(SO₄)₂, 1M H₂SO₄ (a y a') y 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl (b y b'). En general, se observan los máximos correspondientes a la reacción reducción-oxidación del ion Fe (III) y Fe(CN)₆³⁻, respectivamente. Así mismo, a medida que aumenta la velocidad de barrido, la corriente se incrementa. Un comportamiento similar muestran los demás materiales de electrodo tanto en los sistemas de esfera interna y externa.

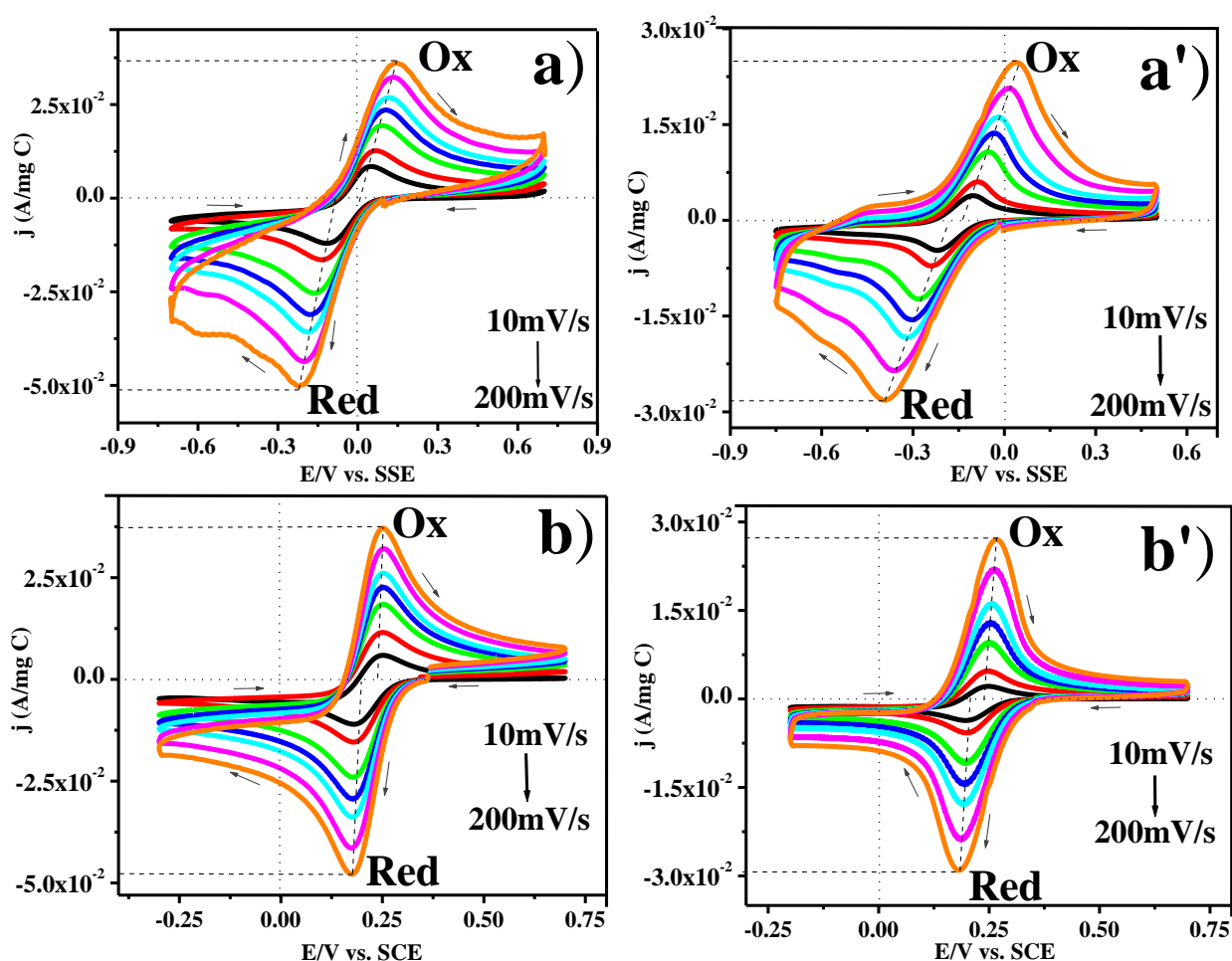


Figura 26. Respuestas voltamperométricas de un electrodo MWNT/N en función de la velocidades de barrido en los sistemas electrolíticos: **(a)** 0.01M Fe₂(SO₄)₃, 1M H₂SO₄ y **(b)** 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl. La respuestas del electrodo MWNT se asignan como **a'** y **b'**.

En la figura 27 se presentan las relaciones de densidad de corriente de pico anódico y catódico (j_{pa}/j_{pc}) en función de la velocidad de barrido correspondientes a los electrodos

de película de carbono con y sin Nafión en los diferentes sistemas electroquímicos. En general, se obtiene una relación $j_{pa}/j_{pc} \approx 1$ en ambos sistemas electrolíticos, sin embargo, llama la atención que el electrodo de nCFE/N presenta una relación superior a uno en el sistema de Fe(III)/SO₄²⁻, esto implicaría que la corriente de oxidación es mayor que la reducción, indicando que se oxidó una mayor cantidad de sustancia de la que inicialmente se redujo, lo cual no es posible; entonces este valor hace suponer que existen otras contribuciones adicionales a la corriente de oxidación.

Por otra parte, la eficiencia de la reacción sobre los electrodos de nanotubos de carbono sin purificar depende de la presencia de Nafión y del mecanismo de transferencia de carga que presenta el ion electroactivo. En el sistema de esfera interna (figura 27a), el electrodo MWNT*/N muestra una eficiencia de 0.75 y en el MWNT* en el sistema de esfera externa (figura 27b) presenta una relación muy similar. Es importante recordar que este material no sufrió un proceso de purificación, por lo que las impurezas se manifiestan en la eficiencia de reacción. Para el caso los nanotubos de carbono sin purificar, la presencia de Nafión prácticamente no afecta la eficiencia de reacción en ambos electrolitos.

4.4.4 Determinación del área electroactiva aplicando la ecuación de Randles-Sevcik (en condiciones no estacionarias)

El hecho de que la corriente de pico aumente con la velocidad de barrido, tal como se muestra en la figura 26, es resultado de un proceso difusional descrito por la ecuación de Randles-Sevcik:

$$I_p = -2.69 \times 10^5 * n^{\frac{3}{2}} * C_0 * A * D^{\frac{1}{2}} * v^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Donde I_p es la corriente de pico (A), v es la velocidad de barrido (V/s), D el coeficiente de difusión (cm²/s), C_0 la concentración inicial de la especie electroactiva (mol/cm³), A el área real del electrodo (cm²) y n el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, en este caso particular $n=1$.

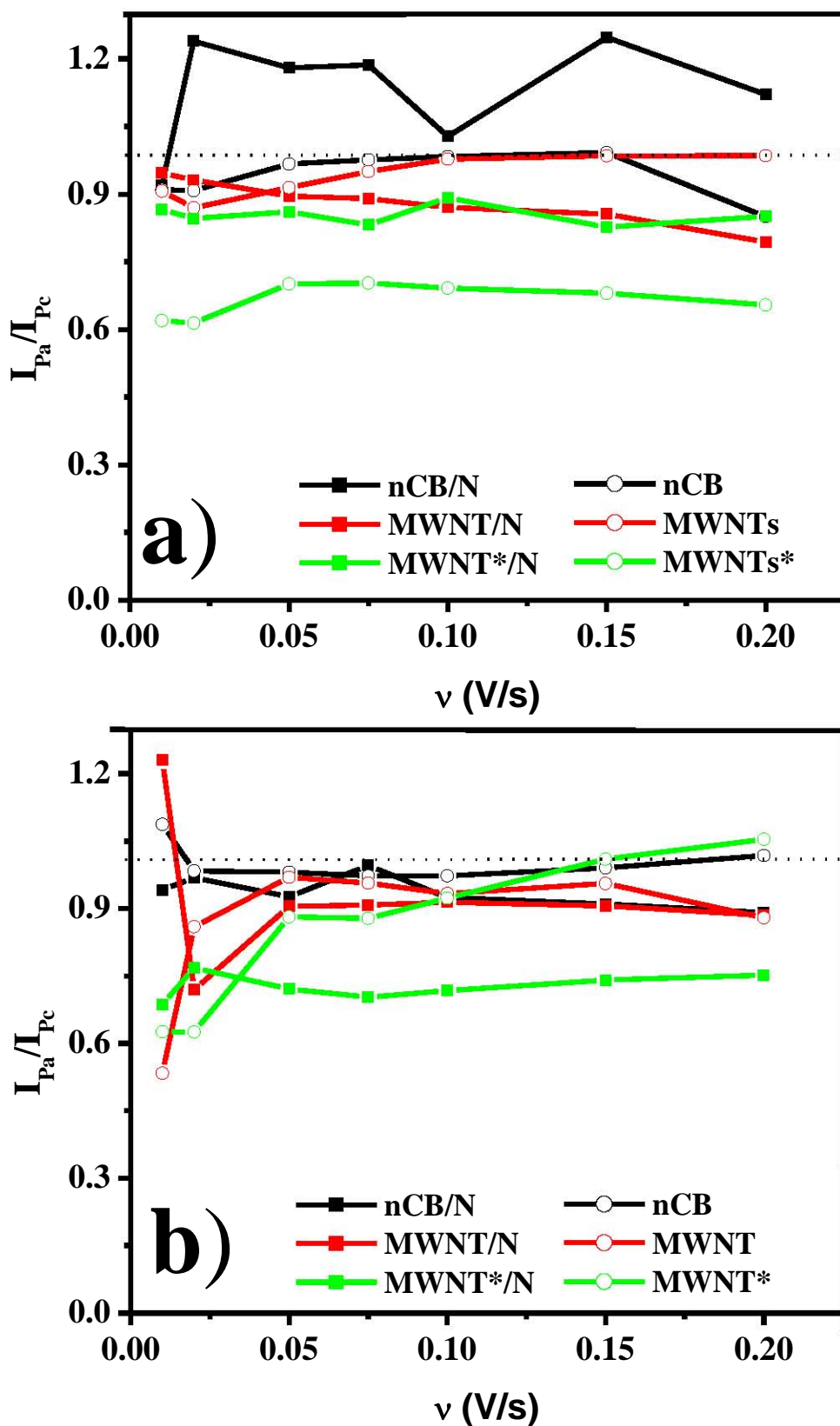


Figura 27. Relaciones de densidad de corrientes de I_{Pa}/I_{Pc} vs. v de los diferentes electrodos de película en los sistemas: (a) 0.01 M Fe₂(SO₄)₃, 1M H₂SO₄ y (b) 0.01 M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl.

Esta ecuación se aplica para una reacción reversible, donde la difusión de la especie electroactiva es perpendicular al plano del electrodo. Se establece que la corriente de pico es proporcional a la concentración de la especie electroactiva y a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, entonces se obtiene una relación lineal para I_p vs. $v^{1/2}$, si el proceso está completamente controlado por la difusión [82]. Cabe señalar que este modelo ha sido aplicado a electrodos planos y en este caso se trata de electrodos porosos.

Con la finalidad de corroborar que los procesos que se llevan a cabo en estos materiales están controlados por difusión, en la figura 28 se muestra el gráfico de J_p vs. $v^{1/2}$. Se observa una relación lineal para todos los electrodos de película de carbono con y sin Nafion en ambos electrolitos indicando la difusión de la especie electroactiva, la cual se mueve desde del seno de la solución hacia la interfase del electrodo, tanto en un sistema de esfera interna como de esfera externa. Respuestas similares se observan en los demás electrodos de película, excepto en el DLC.

De la relación lineal de la figura 28, la pendiente se define como:

$$m = -2.69 \times 10^5 * n^{\frac{3}{2}} * C_0 * A * D^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

La cual involucra parámetros de valores constantes (n , C_0 , D); pero en este caso, el más importante es A que representa al área electroactiva del material de electrodo; entonces es posible evaluar este parámetro mediante la ecuación 8, utilizando un coeficiente de difusión de $5.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ y de $3.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $\text{Fe}(\text{II})\text{-SO}_4^{2-}$, respectivamente; una concentración inicial de $1 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$ y dado que ambos sistemas electrolíticos sólo transfieren un electrón, $n=1$. Los valores obtenidos para todos los electrodos de película con y sin Nafion se reportan en la tabla 2:

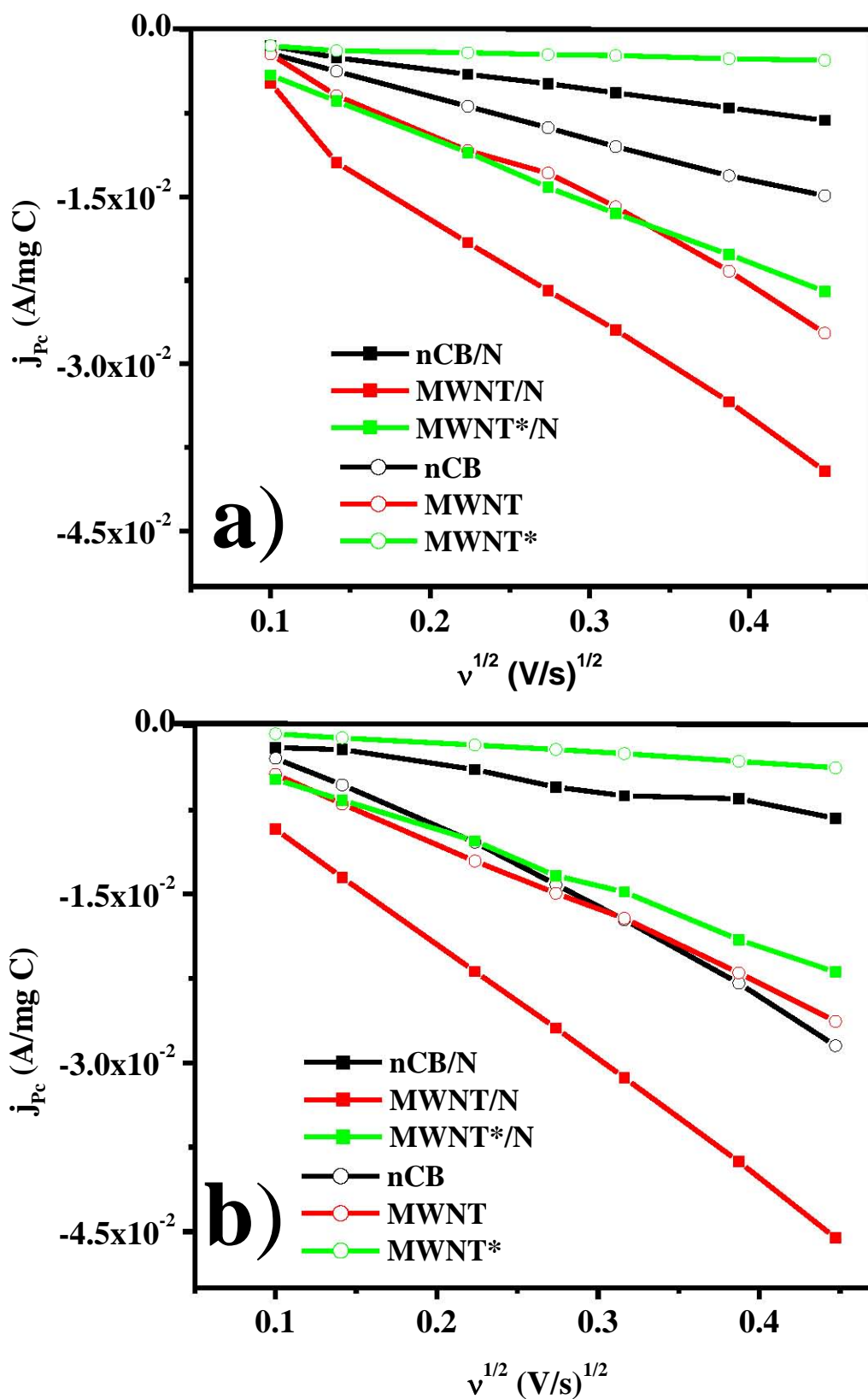


Figura 28. Densidad de corriente de pico catódica (j_{Pc}) vs. raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$), en los sistemas: **(a)** 0.01 M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl y **(b)** 0.01 M Fe₂(SO₄)₃, 1M H₂SO₄.

Tabla 2. Área electroactiva de los electrodos de película de carbono.

Área Electroactiva			Área	Área Electroactiva			Área
Sistema Electrodo	[Fe(CN) ₆] ³⁻ (cm ²)	Fe(II)-SO ₄ ²⁻ (cm ²)	BET (cm ²)	Sistema Electrodo	[Fe(CN) ₆] ³⁻ (cm ²)	Fe(II)-SO ₄ ²⁻ (cm ²)	BET (cm ²)
<i>Pt</i>	<i>0.03</i>	<i>0.03</i>	-----	<i>GC</i>	<i>0.04</i>	<i>0.07</i>	
nCB/N	0.06	0.07	8.99	nCB	0.12	0.28	45.80
MWNT/N	0.07	0.09	27.30	MWNT	0.19	0.22	11.26
MWNT*/N	0.06	0.07	7.85	MWNT*	0.02	0.06	20.41

Recordando que en un mecanismo de transferencia de carga de esfera interna (Fe(III)-SO₄²⁻) se lleva a cabo una interacción entre el electrodo y la especie electroactiva a través de un ligando común, se espera que el área electroactiva involucrada sea mayor al área geométrica (0.0701cm²). Para el caso de un proceso de transferencia de carga de esfera externa [Fe(CN)₆]³⁻, el ion electroactivo permanece en el plano externo de Helmholtz, es decir no interactúa con la superficie del electrodo [88,89], entonces el área electroactiva sería muy similar a la geométrica. Por lo tanto, se esperaría obtener un área electroactiva mayor en un sistema de esfera interna que en esfera externa. Sin embargo, los valores de la tabla 2 muestran que independientemente del sistema electrolítico y del tipo de transferencia de carga, el área electroactiva evaluada de los electrodos con Nafion es muy similar al área geométrica, contrario a lo que se esperaba.

Por otra parte, la pendiente de la ecuación de Randles-Sevcik (8) también fue empleada en la determinación del área electroactiva de electrodos planos: platino y carbono vítreo, en el primero, se obtuvo el mismo valor de área electroactiva en ambos sistemas electrolíticos, el cual es muy similar al geométrico de 0.0314cm². El área electroactiva del GC es mayor en un sistema de esfera interna que en uno de esfera externa, tal como se esperaba. Sin embargo en los valores la tabla 2 se observa que independientemente de las características de los electrodos de película de carbono, siempre obtienen valores de áreas electroactivas cercanas a la geométrica. Considerando que se trata de materiales porosos, se esperaría que el área

electroactiva fuera mucho mayor que la geométrica, entonces este comportamiento sugiere que la especie electroactiva no penetra a través de los poros, únicamente interactúa sobre la superficie; esto posiblemente se debe al tamaño del ion electroactivo y/o al tamaño de los poros del material de carbono.

Recordando que en las imágenes de microscopio óptico de la figura 6 y las panorámicas de SEM de la figura 22 y 24 se muestran ligeras diferencias en la dispersión de las películas con y sin Nafión, es evidente que el área expuesta del material de carbono difiere en un electrodo con y sin Nafión. En la tabla 2 se observa que los materiales que no tienen Nafión (valores marcados de color azul) presentan un área electroactiva mayor a la geométrica, hecho que se coteja con las imágenes de SEM, indicando que en estos materiales se manifiesta la química superficial de los electrodos de película; en estos casos no se forma una barrera que impida las interacciones de los grupos funcionales con el medio electrolítico, demostrando que la química superficial juega un papel muy importante en la electroactividad de la superficie. Por lo tanto, para una evaluación más exacta del área electroactiva de las películas de carbono con y sin Nafión, es necesario utilizar un ion electroactivo más pequeño capaz de interactuar con la porosidad del electrodo, en nuestro grupo de trabajo se proponen metodologías para evaluar el área electroactiva de materiales porosos, sea mediante el proceso de adsorción de una especie o electrodeposición [23].

Por otra parte, considerando que el área BET proporciona información acerca de la porosidad de los materiales y empleando la masa de la película de carbono, se realizó una aproximación del área contenida en el electrodo. En general, se observa las películas que contienen Nafión presentan un área menor a sus homólogos sin polímero, tal como se describió en la sección 4.1.3 (pág. 67). Llama la atención que el área BET es mucho mayor que el área electroquímica determinada mediante la ecuación (8); pero cabe destacar que la primera fue evaluada por un método físico (adsorción de un gas sobre la superficie de un material) y de ninguna manera puede ser comparada con el área electroactiva obtenida electroquímicamente, es decir, a través de una reacción reducción-oxidación que implican transferencia una de carga.

4.4.5. Influencia del Nafión en la rapidez de reacción a través de la determinación del ΔE_p

Para comprobar que los electrodos de película presentan una respuesta similar a la de los conductores metálicos y considerando que los sistemas electroquímicos utilizados en esta evaluación son de respuesta conocida y se consideran reversibles [89], en esta sección se busca conocer cualitativamente la rapidez de la transferencia de carga, mediante la determinación del parámetro voltamperométrico ΔE_p , el cual se define por la ecuación (9):

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} = \frac{2.20RT}{Fn} \quad (9)$$

Donde **R** es la constante universal de los gases ideales (8.314J/mol K), **T** es la temperatura absoluta (298.15K), **F** la constante de Faraday (96485.4C/mol) y **n** es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica. Para una reacción reversible de transferencia electrónica rápida se debe cumplir la siguiente igualdad, cuando **n=1** [82]:

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} \approx 0.059 V \quad (10)$$

Los valores de ΔE_p obtenidos con los diferentes electrodos de carbono con y sin Nafión, se reportan en la tabla 3; excepto las películas compuestas de carbón activado DLC, ya que no presentan los picos anódicos y catódicos necesarios para evaluar este parámetro. Considerando que el sistema de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ posee una transferencia de carga de esfera externa, es decir no depende del material del electrodo, se esperaría que el valor de ΔE_p de todos los electrodos se aproxime a la igualdad de la ecuación (10). Sin embargo, las películas nCB y MWNT*/N (marcados en color azul) poseen un valor de ΔE_p alejado de la ecuación anterior, lo que indica que su transferencia de carga es lenta o que involucra otros procesos; mientras que los demás materiales cumplen con lo establecido en esta igualdad (10), por lo que su transferencia de carga es rápida.

Capítulo IV: Estudio de matrices de carbono como componente de los compositos SnO₂-carbono

Tabla 3. Valores de ΔE_p de los electrodos de película de carbono con y sin Nafión en los sistemas: 0.01M Fe₃(SO₄)₂, 1M H₂SO₄ y 0.01M K₃Fe(CN)₆, 1M KCl (Parámetros obtenidos a 20mV/s).

Sistema: [Fe(CN) ₆] ³⁻ Fe(III)/SO ₄ ²⁻			Sistema: [Fe(CN) ₆] ³⁻ Fe(III)/SO ₄ ²⁻		
Electrodo	ΔE (V)	ΔE (V)	Electrodo	ΔE (V)	ΔE (V)
nCB/N	0.0831	0.1761	nCB	0.2066	0.0714
MWNT/N	0.0707	0.2037	MWNT	0.0518	0.1522
MWNT*/N	0.2907	0.5795	MWNT*	0.0843	0.4656

Por otro lado, el sistema Fe(III)/SO₄²⁻ presenta una transferencia de carga de esfera interna, donde las interacciones interfaciales son muy importantes y características de la naturaleza de cada material. Para este sistema electrolítico, se observa que el ΔE_p depende del tipo de electrodo tal como se esperaba; y únicamente el electrodo de nCB (marcado en color verde) cumple con la igualdad de la ecuación (10), indicando que es el único electrodo que lleva a cabo una transferencia electrónica rápida en un sistema donde la especie electroactiva interactúa directamente con el material del electrodo. Más adelante se hará una discusión más detallada de la importancia de este parámetro

El hecho de haber utilizado dos sistemas de diferente mecanismo de transferencia de carga permitió identificar los materiales que llevan a cabo una transferencia electrónica rápida o lenta, esta última manifiesta procesos acoplados, en función de la presencia de Nafión. Estos resultados cobran relevancia debido a que en este trabajo se proponen materiales de carbono como una alternativa económica, entonces se busca que su comportamiento electroquímico sea similar al obtenido en electrodos conductores tales como oro o platino.

Considerando el estudio voltamperométrico, es evidente que no existe una tendencia clara que indique si el Nafión favorece o no la corriente de pico anódico y catódico, por lo tanto no es posible identificar su contribución en la eficiencia de la reacción que se lleva a cabo sobre electrodos de película de carbono; ya que está gobernada por la naturaleza misma del electrodo, es decir predomina la composición química superficial de material de carbono.

En general, los electrodos de carbono con Nafión se pueden considerar como buenos materiales de electrodo, debido a que muestran un comportamiento electroquímico similar al oro o platino [89].

4.6 Evaluación de los electrodos de película de carbono con y sin Nafión en la determinación de ácido ascórbico

Después de haber evaluado la estabilidad, conductividad y el comportamiento de las películas de carbono con y sin Nafión en sistemas de respuesta conocida, es decir sistemas de referencia. Con la finalidad de evaluar la transferencia de carga de las matrices de carbono en un sistema real, es decir en el ensayo y detección de un compuesto problema. Se procede a utilizar a los electrodos de película como sensores electroquímicos en la determinación de ácido ascórbico (AA), empleando el método de adición del estándar [96] descrito en el anexo A4 (pág. 190). Se eligió este compuesto debido a que existen trabajos en la literatura que emplean sensores electroquímicos compuestos a base de materiales de carbono porosos [103, 107, 108, 111]

Con la finalidad de verificar que no existe interferencia del electrodo de carbono vítreo, utilizado como colector de corriente, y corroborar que la respuesta obtenida es propia de las películas de carbono, en la figura 29 se presentan las respuestas voltamperométricas obtenida sobre un electrodo de GC, para las diferentes adiciones del estándar (0.3M de AA) al electrolito soporte 2M KCl. En todos los casos se observa un incremento de corriente que se asocia al proceso de oxidación del AA. La corriente de pico crece y el potencial de pico se desplaza al aumentar el número de adiciones, este comportamiento se debe al cambio de pH que ocurre en la solución [118]. En la literatura se reporta que la detección de AA se caracteriza por máximo de corriente que se presenta en un intervalo de potencial entre 0.3 y 0.5 V [103, 107, 108, 111].

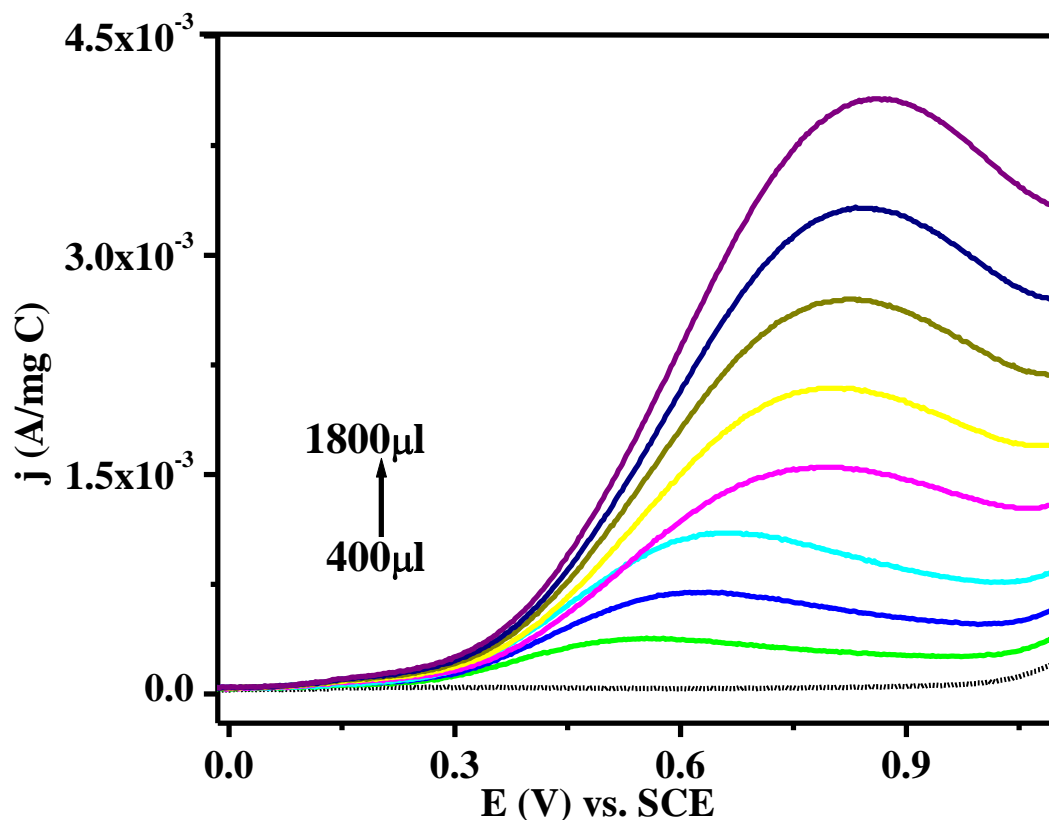


Figura 29. Respuestas voltamperométricas del carbono vítreo (GC), para las diferentes adiciones del estándar 0.3M AA en 2M KCl.

En las figuras 30-32 se muestran las respuestas voltamperométricas, obtenidas en los electrodos de película de nCB, MWNT y MWNT* con y sin Nafión respectivamente, para las diferentes adiciones del estándar 0.3M de AA en el electrolito soporte 2M KCl. Se observa de manera general, la respuesta asociada a la oxidación de AA, sin embargo la forma de respuesta es diferente ya que en algunos casos se define una meseta o bien un pico, por lo tanto cada material de electrodo presenta una corriente diferente y potencial característico indicado en la tabla 4. Cabe destacar que la magnitud de corriente reportada corresponde a la adición de 1800μl de AA.

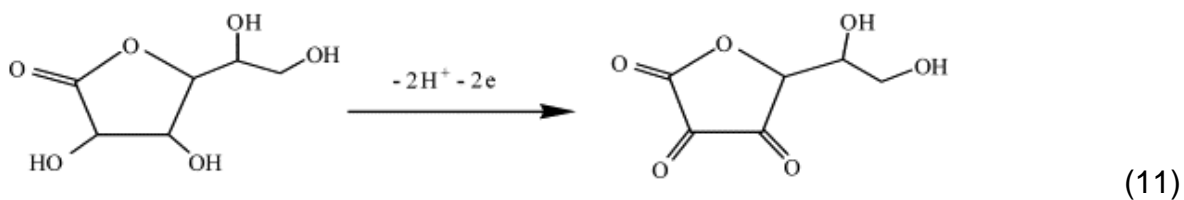
Tabla 4. Potenciales y corriente de pico asociados a la oxidación de ácido ascórbico.

Electrodo	E (V) vs. SCE	j (A/mg C)	Electrodo	E (V) vs. SCE	j (A/mg C)
nCB	0.2	6.41E-3	nCB/N	0.3-0.8	1.22E-2
MWNT	0.15	2.05E-2	MWNT/N	0.26-0.4	4.85E-2
MWNT	0.4-0.7	5.37E-3	MWNT*/N	0.6-0.8	5.93E-3

Considerando el potencial de pico asociado a la oxidación de AA, se observa que las películas sin Nafión presentan un valor menor en comparación con las películas adicionadas con polímero, indicando que la reacción se favorece en este tipo de electrodos. Cabe destacar que el Nafión tiene preferencia por los cationes y en solución, el ácido ascórbico está cargado negativamente, hecho que dificulta su oxidación, por esta razón los electrodos que contienen aglomerante necesitan de una mayor energía para llevar a cabo el proceso.

Por otro lado, la magnitud de la corriente registrada en películas con Nafión es mayor en comparación con los electrodos sin polímero, hecho que se debe a la presencia del agente aglomerante. Como se había mencionado en la sección 4.3 (pagXX), el Nafión aporta contribuciones capacitivas, que en este caso se reflejan tanto en la magnitud de la corriente, así como en la forma de la respuesta, ya que se definen picos de oxidación de AA anchos y en el caso de los MWNT*/N únicamente se manifiesta una meseta (figura 30b, 31b y 32b).

De las figuras 30-32 es claro que la oxidación de ácido ascórbico [111], descrita en la ecuación 11 depende del material de electrodo; si bien en todos ellos se describe el máximo correspondiente, el potencial y la corriente de pico son característicos de cada material y considerando la descripción de la sección anterior, se concluye que la reacción de oxidación de AA presenta una transferencia de carga de esfera interna. Recordando que el nCB fue el único electrodo que presentó una transferencia de carga rápida en el sistema de esfera interna, entonces se esperaría que este fuera el mejor material para la detección y censado de AA.



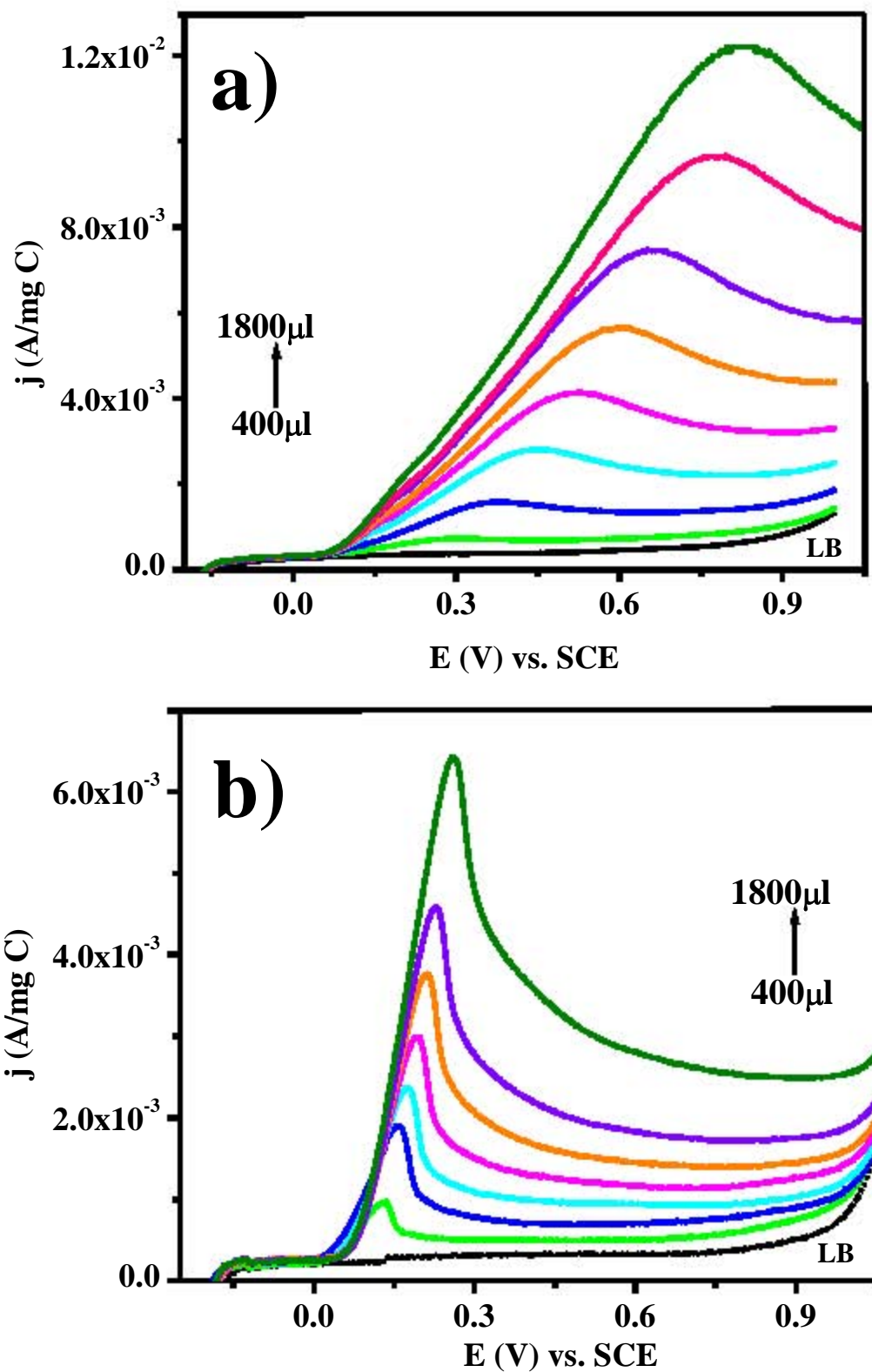


Figura 30. Respuestas voltamperométricas de los electrodos de negro de carbono nanoestructurado: (a) con y (b) sin Nafión, para las diferentes adiciones del estándar 0.3M AA en 2M KCl.

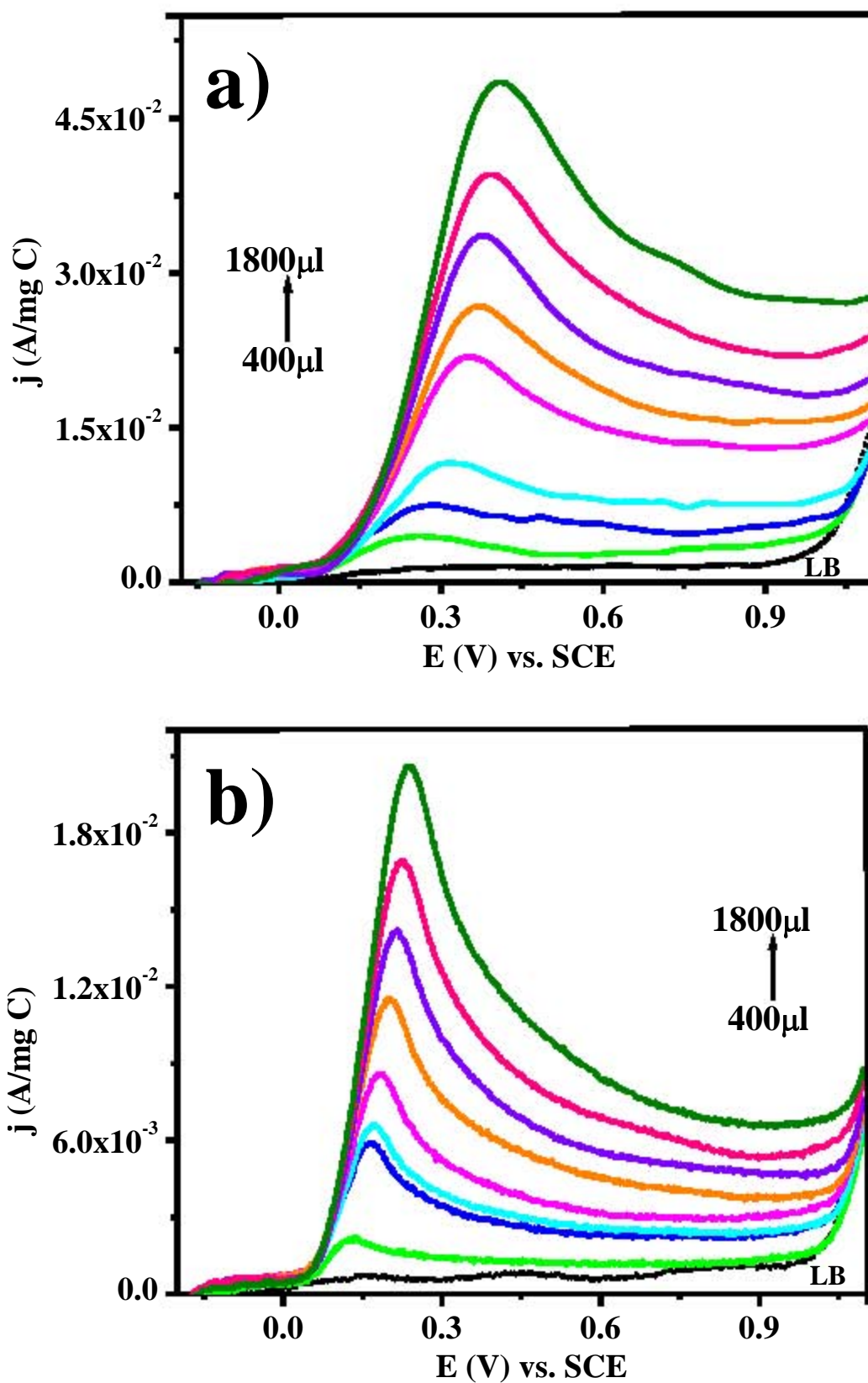


Figura 31. Respuestas voltamperométricas de los electrodos de nanotubos purificados: (a) con y (b) sin Nafión, para las diferentes adiciones del estándar 0.3M AA en 2M KCl.

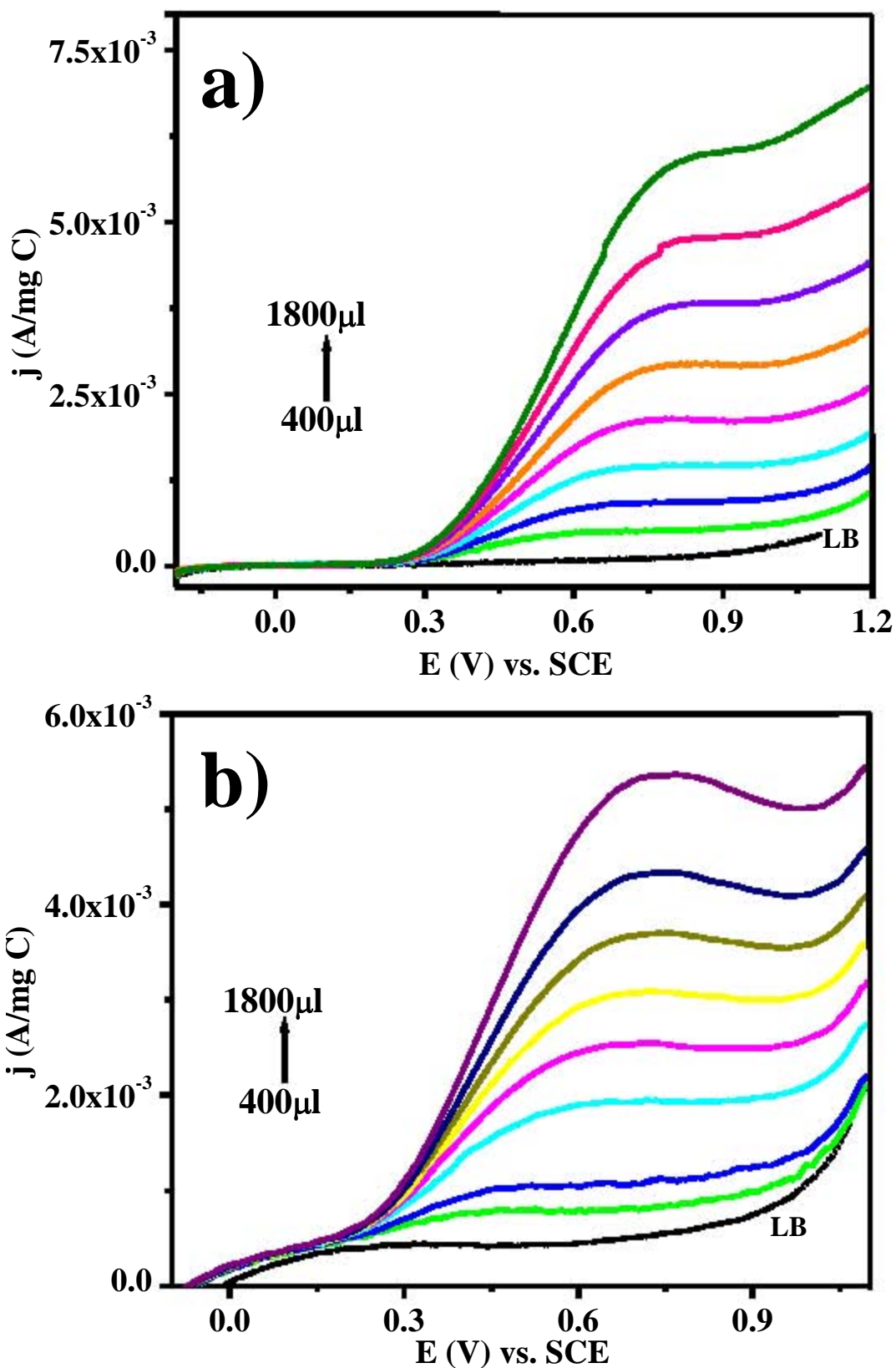


Figura 32: Respuestas voltamperométricas de los electrodos de nanotubos sin purificar: (a) con y (b) sin Nafión, para las diferentes adiciones del estándar 0.3M AA en 2M KCl.

Para cuantificar la concentración de ácido ascórbico de la muestra problema y de esta manera poder seleccionar al mejor material de carbono determinando el efecto del Nafión como componente en electrodos de película de carbono, se utilizó la ecuación de adición del estándar [96]:

$$\frac{[X]_0}{[X]_f + [S]_f} = \frac{j_x}{j_{s+x}} \quad (12)$$

Dónde: $[X]_0$ se refiere a la concentración inicial de AA en la muestra problema, $[X]_f$ es la concentración final de AA en la mezcla, $[S]_f$ es la concentración final de estándar en la mezcla, j_x es la densidad de corriente de pico generada por la oxidación de AA en la muestra problema, j_{s+x} es la densidad de corriente de pico generada por la oxidación de AA en la muestra problema, más la cantidad de ácido ascórbico proveniente de las diferentes adiciones del estándar.

Puesto que al volumen inicial (V_0) se le adicionó un volumen de estándar (V_S) con una concentración $[S]_i$ (en este caso $[S]_i=0.3M$), entonces el volumen total (V_T) en la celda electroquímica se define como:

$$V_T = V_0 + V_S \quad (13)$$

Considerando que en cada adición del estándar a la celda electroquímica se lleva a cabo tanto una dilución del patrón, como de la muestra problema; se utiliza la ecuación de dilución:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (14)$$

Para conocer la concentración final de AA en la mezcla, la cual se encuentra en términos de $[X]_f$ y del estándar $[S]_f$:

$$[X]_f = [X]_0 \left(\frac{V_0}{V_T} \right) \quad (15)$$

$$[S]_f = [S]_i \left(\frac{V_S}{V_T} \right) \quad (16)$$

Sustituyendo las ecuaciones 15 y 16 en la ecuación 12 y arreglando la misma, se tiene una relación lineal entre la corriente total de pico y el volumen del estándar adicionado:

$$j_{s+x} \left(\frac{V_T}{V_0} \right) = j_x + \frac{j_x}{[X]_0} [S]_i \left(\frac{V_S}{V_0} \right) \quad (16)$$

En la figura 33 se muestra la relación de $j_{s+x} \left(\frac{V}{V_0} \right)$ vs. $[S]_i \left(\frac{V_S}{V_0} \right)$ obtenidas considerando las corrientes máximas de las figuras 30-32. El efecto del Nafión en las películas de MWNT* no es evidente, ya que se obtienen relaciones muy cercanas en las películas con y sin polímero; sin embargo la densidad de corriente en el electrodo nCB/N es mayor en comparación con el electrodo que no contiene Nafión (figura 33a). Este efecto se hace aún más evidente en los nanotubos de carbono purificados (figura 33b), en presencia del polímero se obtiene una línea recta con magnitudes de corriente superiores al electrodo sin Nafión. Cabe destacar que existe la posibilidad de que este hecho modifique la sensibilidad y selectividad de las matrices de carbono

A través de la pendiente de la ecuación 16 $\left(m = \frac{j_x}{[X]_0} \right)$, es posible conocer la concentración inicial de la muestra problema de ácido ascórbico $[X]_0$, la cual se encuentra reportada en la tabla 5. En todos los casos se observa que la concentración evaluada difiere del valor real ($1.5 \times 10^{-3} M$), hecho que se refleja en el porcentaje de error estimado, es menor en el electrodo nCB (marcado en color azul); además es importante destacar que este electrodo fue el único material que presentó una transferencia de carga rápida en el sistema de Fe(III)/SO₄²⁻ y considerando que la respuesta voltamperométrica de las matrices de carbono es diferente, se confirma que la oxidación de ácido ascórbico sigue un mecanismo de transferencia de carga de esfera interna donde la naturaleza química del material de electrodo juega un papel muy importante en la determinación de $[AA]_0$.

Tabla 5. Valores de concentración de AA determinados mediante el método de adición del estándar.

Electrodo	[AA] ₀ calculada	% Error	Electrodo	[AA] ₀ calculada	% Error
nCB/N	1.91E-03	28.26%	nCB	1.28E-03	14.28%
MWNT/N	1.72E-03	15.24%	MWNT	1.27E-03	14.70%
MWNT*/N	1.84E-03	23.49%	MWNT*	1.32E-03	11.47%

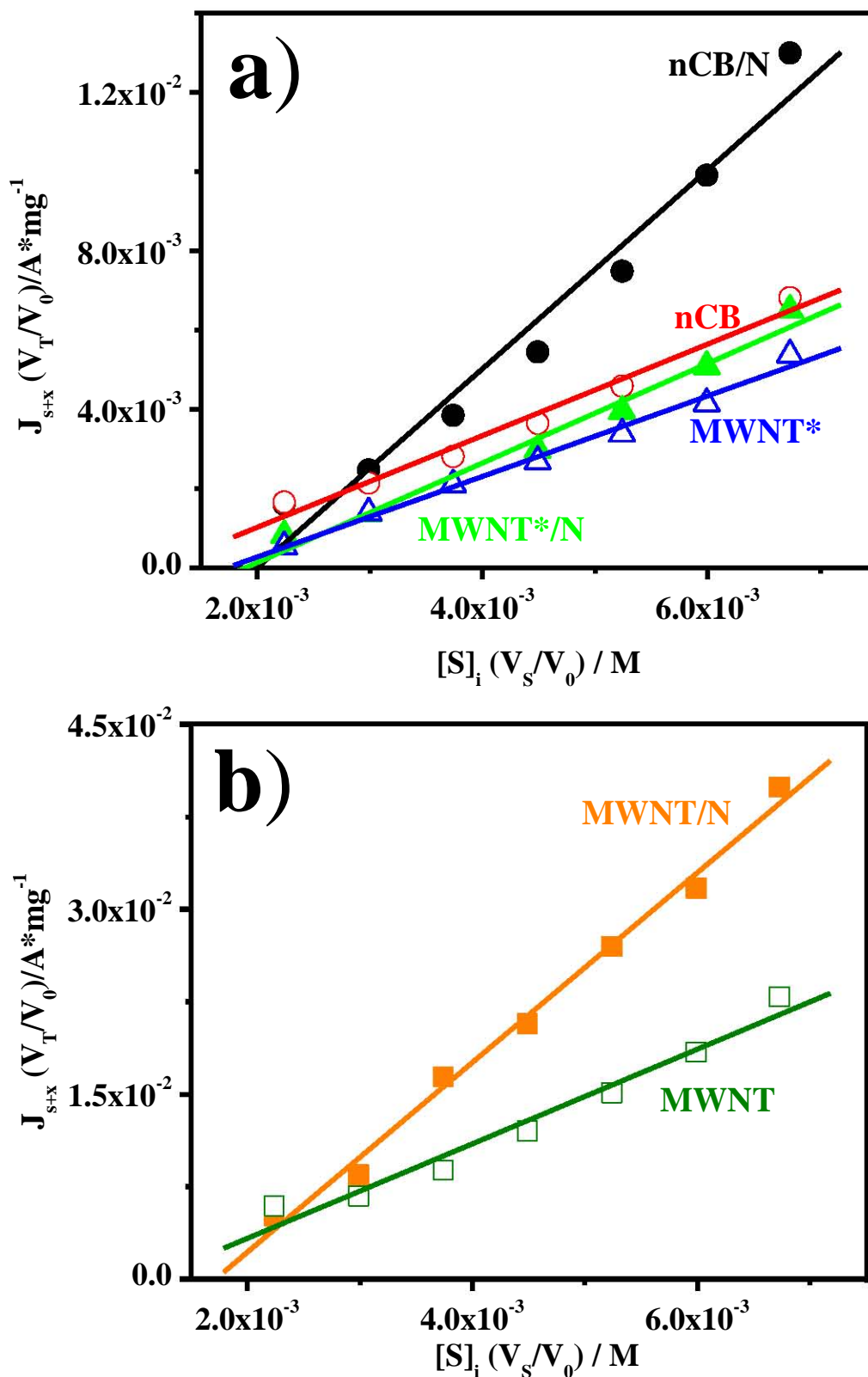


Figura 33. Relaciones $J_{s+x} \left(\frac{V_T}{V_0}\right)$ vs. $[S]_i \left(\frac{V_S}{V_0}\right)$ obtenidas considerando las corrientes máximas de la figura 30-32.

En general se observa que los electrodos que no contienen Nafión poseen un porcentaje de error menor que sus correspondientes valores obtenidos sobre películas adicionadas con Nafión. Éstas presentan una subestimación de la concentración inicial de AA, hecho que se debe a la naturaleza misma del polímero que como se mencionó anteriormente (sección 4.3, pág. 83), tiene contribuciones de tipo capacitivas que incrementan la magnitud de la corriente registrada. Entonces se puede decir que el polímero impacta directamente en la exactitud de la determinación de la concentración,

En 1986, Hu y Kuwana propusieron que la molécula de ácido ascórbico debe de adsorberse sobre el conductor metálico para poder transferir la carga, en este caso utilizaron una gota de mercurio para llevar a cabo el proceso de oxidación., tal como se representa en la figura 34. Considerando la idea de Hi y Kuwana y la estructura química del Nafión, es evidente que el proceso de transferencia de carga se lleva a cabo sobre el material de carbono y no sobre el polímero. Entonces el mecanismo de reacción propuesto en [119] continúa siendo válido para este tipo de matrices de carbono porosas.

Con los resultados obtenidos y para aprovechar el carácter conductor del carbono y sin perder los beneficios técnicos y de intercambio catiónico que el polímero confiere, se propone como alternativa establecer relaciones específicas entre los componentes de acuerdo a la naturaleza de cada material, las cuales ayuden a mejorar la sensibilidad y selectividad del par carbono-Nafión. Así, esta sección muestra que la metodología y estrategia propuestas permiten generar criterios para optimizar la composición de materiales de electrodo, mejorando su desempeño en aplicaciones específicas y de esta manera aumente la eficiencia en determinados procesos.

Actualmente, el Nafión no es una constante en el desarrollo de nuevos materiales de electrodo, sin embargo ha sido ampliamente utilizado, razón por la cual es importante conocer su efecto en la respuesta electroquímica, para valorar su efectividad en la elaboración de materiales con características específicas y de esta manera establecer criterios para su uso como componente de electrodos.

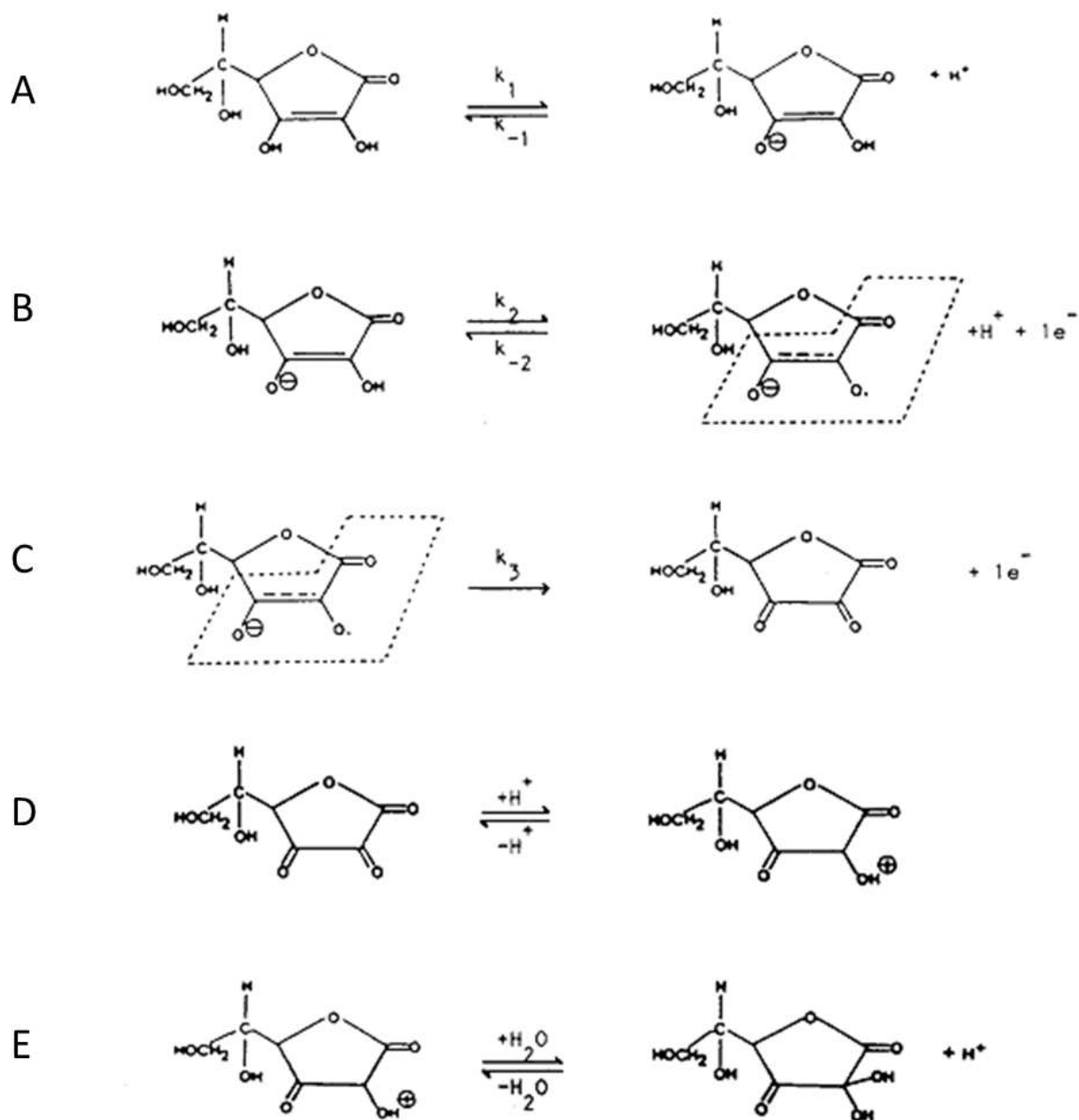


Figura 34. Mecanismo de oxidación del ácido ascórbico sobre un electrodo de mercurio [119].

Finalmente, los resultados mostrados en este capítulo permitieron identificar a los materiales de carbono que presentan el mejor desempeño electroquímico como material de electrodo: nanotubos de carbono purificados y el negro de carbono nanoestructurado. Se eligió a este último como componente de los electrodos **SnO₂-negro de carbono**, ya que tiene un costo menor que los nanotubos de carbono purificados.

CAPÍTULO V



ELECTRODOS COMPOSITOS SnO₂-NEGRO DE CARBONO

En el capítulo anterior se caracterizaron electrodoos de película de carbono, se evaluaron cada uno de sus componentes por separado, así como el efecto que tiene cada uno de ellos en la respuesta voltamperométrica. Considerando el objetivo principal de la tesis: desarrollar materiales de electrodo eficientes, en esta sección se presentan una evaluación de los materiales de electrodo como ánodos en celdas electroquímicas, utilizando como soporte principal el negro de carbono nanoestructurado ya que fue uno de los materiales que presentaron un buen desempeño electroquímico, sin necesidad de una activación o tratamiento previo.

Con la finalidad de evaluar la morfología de las partículas de carbono, se presenta un estudio con negro de carbono estándar, el cual posee un tamaño de partícula mucho mayor que el carbono nanoestructurado. Así mismo también se compara el electrodo de película con un electrodo de pasta de carbono nanoestructurado.

5.1 Caracterización física de los electrodoos de compositos SnO₂-Negro de carbono

Se utilizó difracción de rayos X para confirmar la correcta síntesis del SnO₂, en la figura 1 se muestra la respuesta obtenida, la cual se ajusta muy bien al patrón de SnO₂ (41-1445, syn-SnO₂).

Utilizando la ecuación de Scherrer (1) es posible determinar el tamaño promedio de partícula [120]:

$$d_p = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

Dónde d_p es el diámetro de la partícula, λ es la longitud de la onda de radiación (1.541), θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer, que en este caso toma un valor promedio de 0.89 y B está relacionado con la anchura del pico a altura media expresada en radianes. Así el tamaño promedio del cristal fue de 13nm.

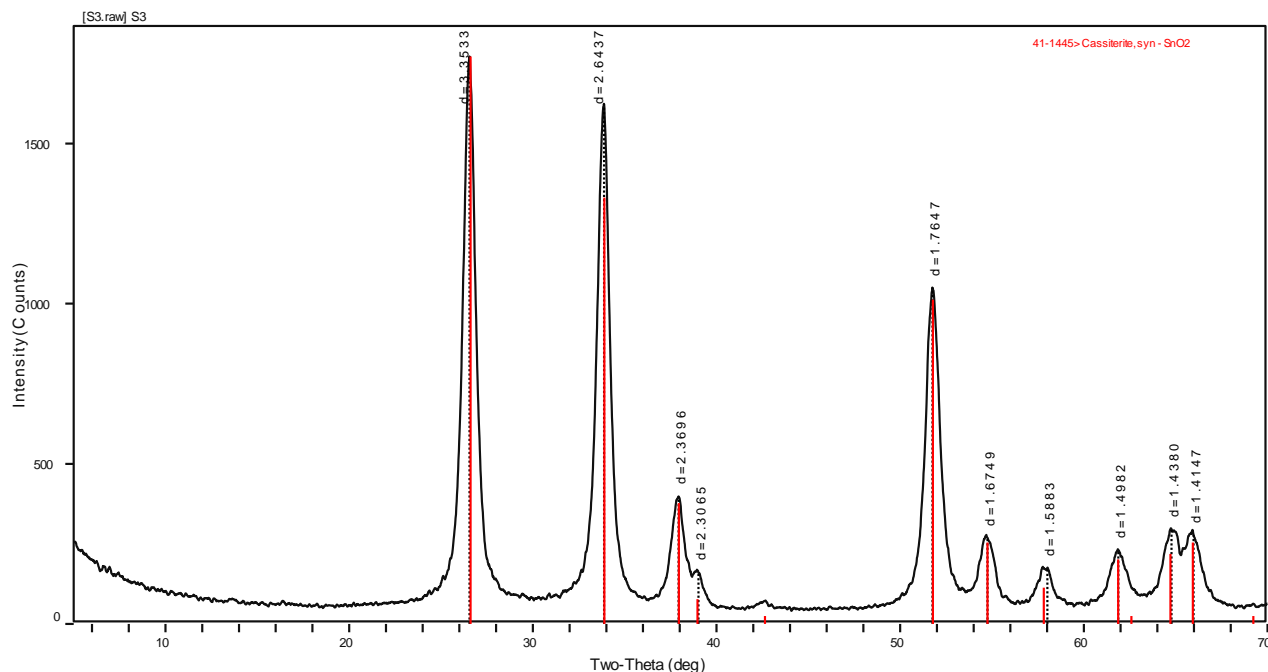


Figura 1. Patrón de rayos X obtenido para el óxido de estaño sintetizado por el proceso sol-gel reportado en [97].

Por otra parte en las imágenes de SEM (figura 2.2), se observa que se obtiene una amplia distribución de tamaños de cristal que van desde algunos nanómetros hasta micrómetros; además cabe destacar que la morfología de los cristales es diversa, en la figura 2a se presentan aglomerados de cristales, mientras que en la figura 2b se observan formas cúbicas.

Previo a las pruebas electroquímicas, se realizó la caracterización de la superficie con la finalidad de conocer la morfología. Cabe recordar que los electrodos de SnO₂-negro de carbono provienen de una tinta elaborada con Nafion y fueron soportados sobre carbono vítreo (sección 3.2.2, pág. 54). En la figura 3 se muestran las imágenes de SEM del electrodo de película de SnO₂; el cual previamente se sometió a un proceso de molienda en un mortero de ágata, sin embargo el tamaño de las partículas no difiere considerablemente del observado en la figura 2, conservándose así la heterogeneidad de tamaños, tal como se observa en el insert de la figura 3.

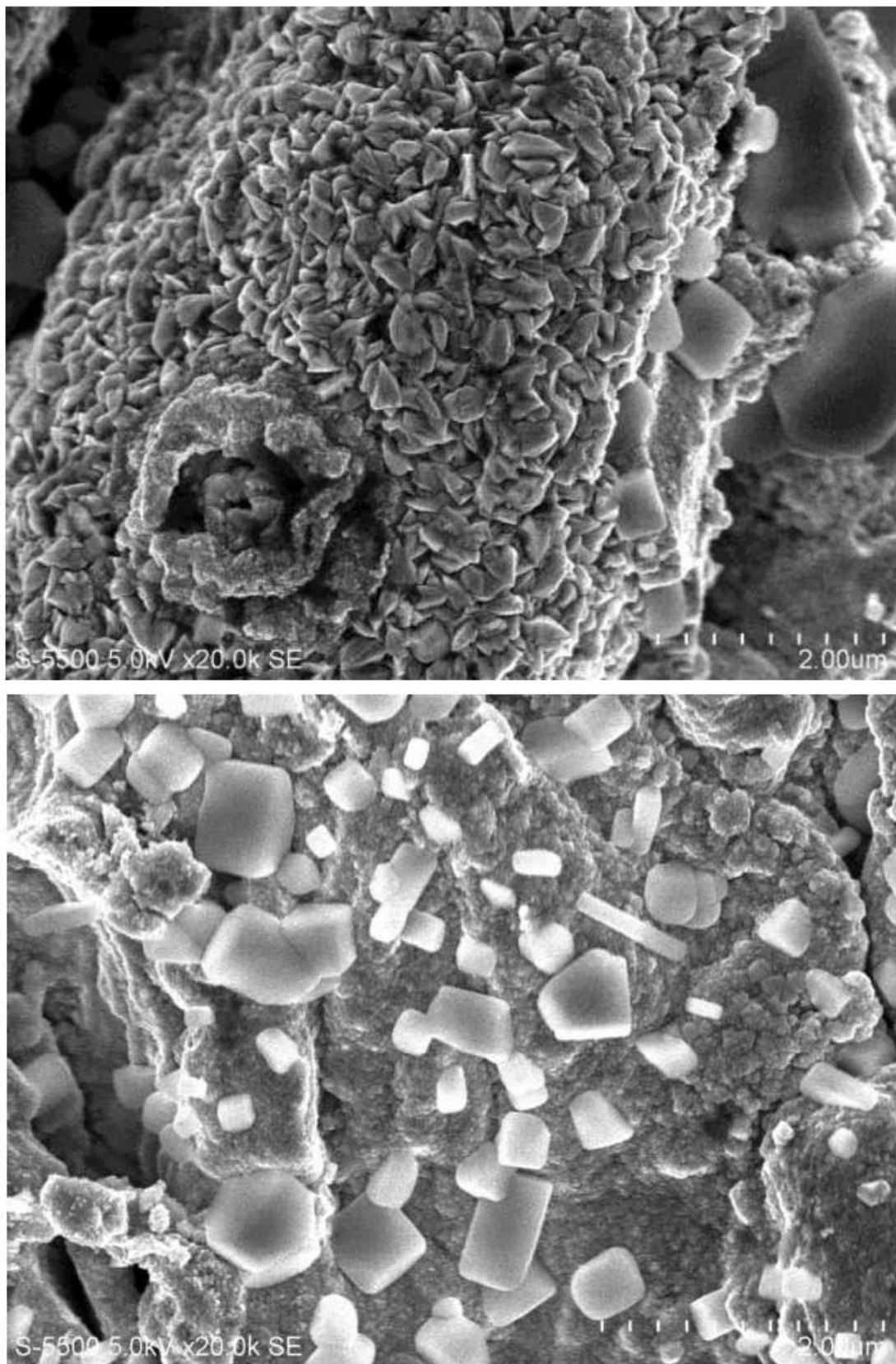


Figura 2. Imágenes de SEM del SnO₂ soportado en vítreo, obtenidas después de haber sido sintetizado.

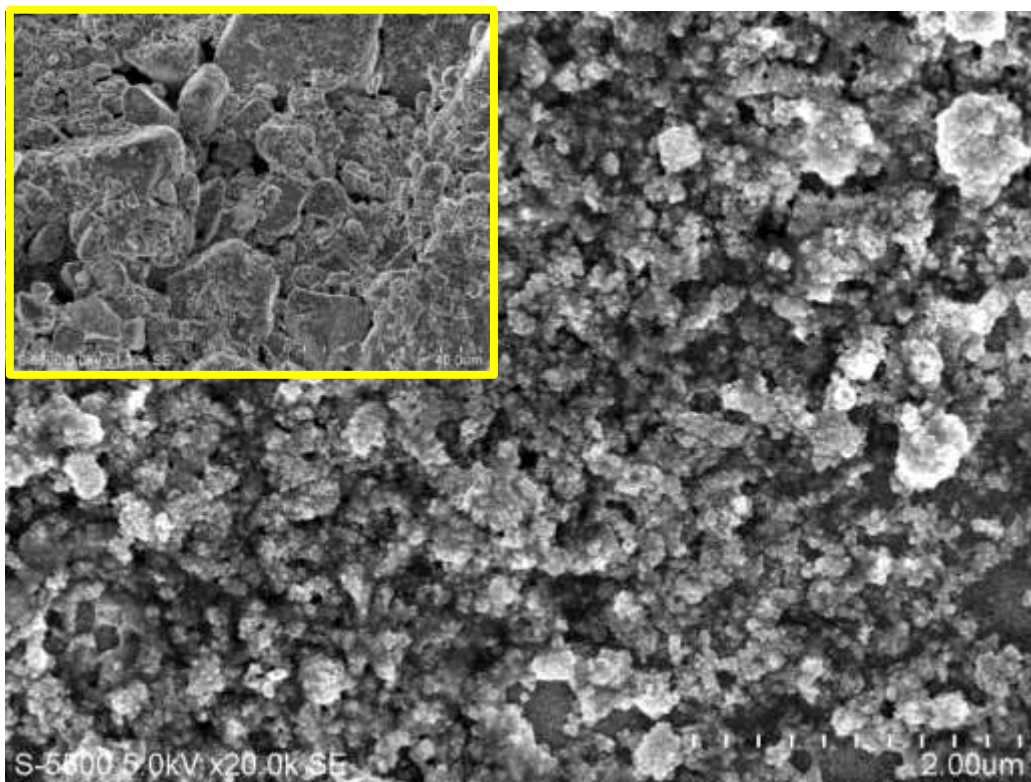


Figura 3. Imágenes de SEM del electrodo de película de SnO₂, sometido a un proceso de molienda en mortero de ágata (Imagen 20k, insert 1.3k).

En la figura 4a se muestra una película de carbono estándar (SCFE), la cual presenta partículas esféricas muy bien definidas, mientras que en el SnO₂-SCFE (figura 4b) se aprecian algunas partículas más pequeñas que el carbono estándar, las cuales corresponden al óxido de estaño presentes en el compuesto, en general se observa que la distribución de estas partículas es heterogénea, lo que se confirma en la imagen 5 correspondiente al análisis EDX.

La figura 5 muestra una imagen correspondiente a electrones retrodispersos del compuesto SnO₂-SCFE, en la cual se puede distinguir con precisión las partículas de negro de carbono estándar y de SnO₂, ya que éstas últimas están representadas como las zonas más claras y brillantes. Por otro lado, en el análisis EDX se observa que el carbono está presente en casi toda la superficie del electrodo, así mismo el óxido de estaño está representado por los elementos que lo integran, los cuales se encuentran en menor proporción que el carbono y están dispersos heterogéneamente en el material.

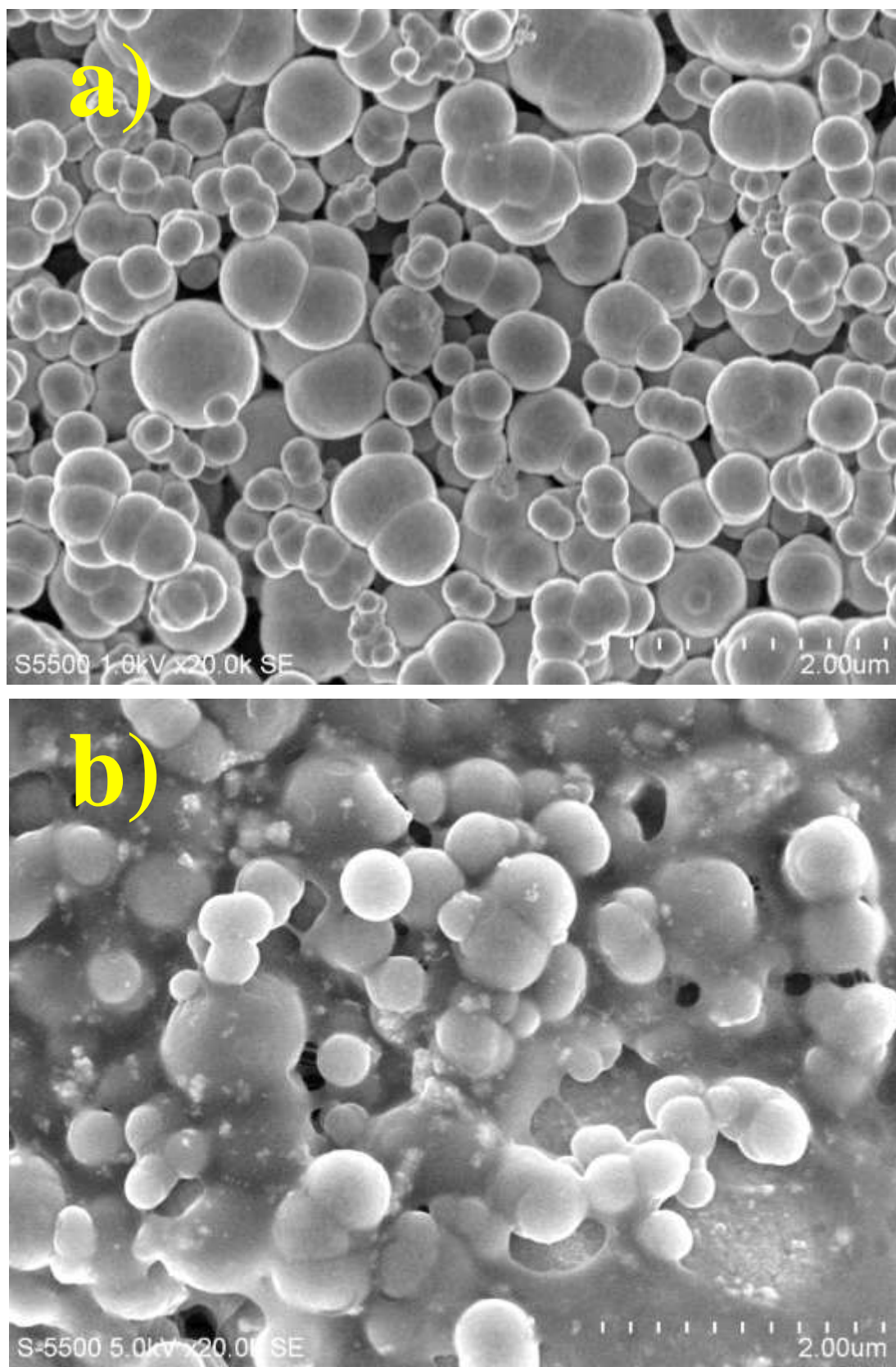


Figura 4. Imágenes de SEM obtenidas para: **(a)** la película de carbono estándar y **(b)** el composito SnO₂-CSFE.

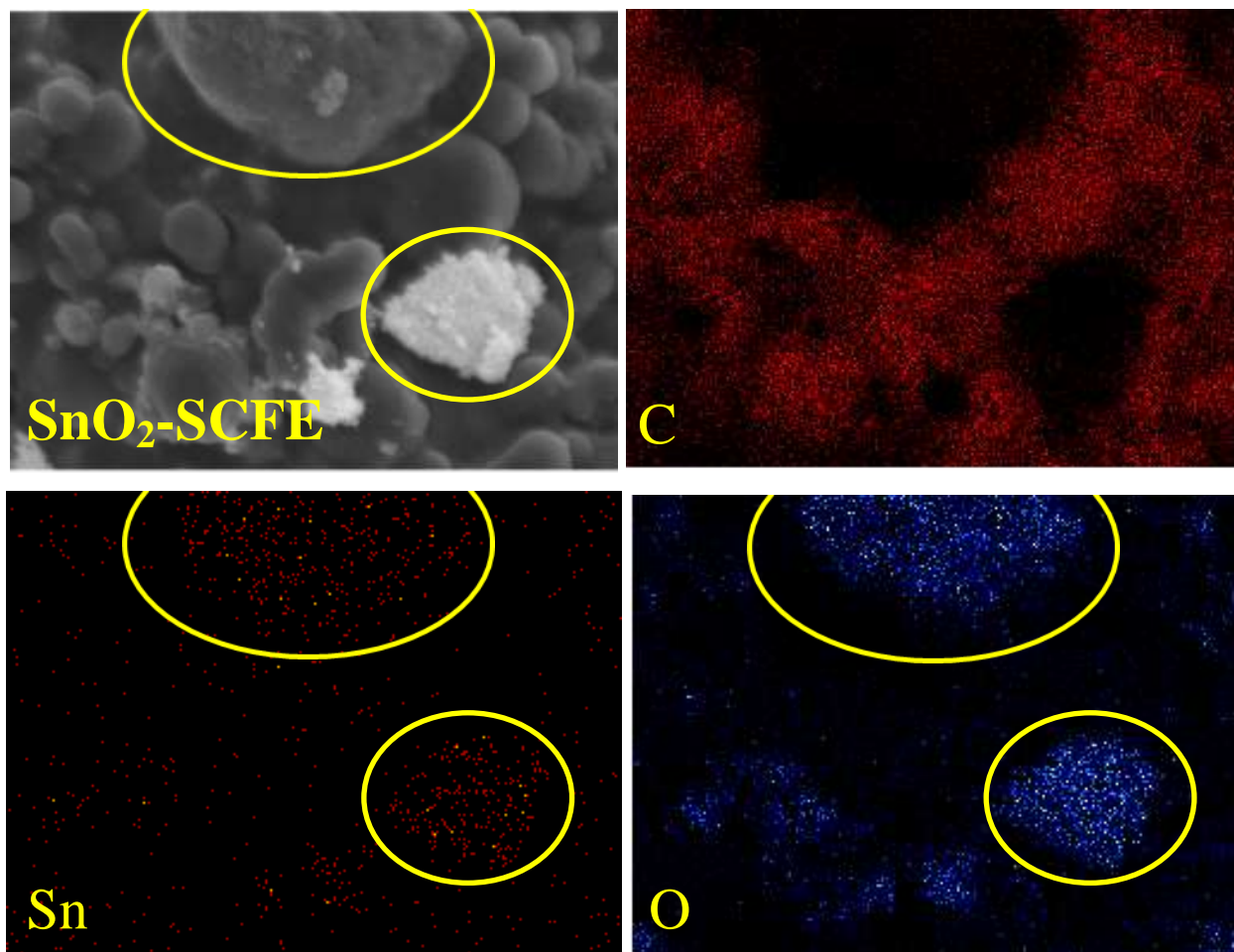


Figura 5. Imagen de SEM (electrones retrodispersos) del composito SnO₂-SCFE e imágenes de EDX correspondientes a los elementos indicados en la figura.

En la figura 6a se presenta la imagen de SEM de una película de carbono nanoestructurado (nCFE); se aprecian partículas esféricas con tamaños promedio de 16nm aproximadamente, valor estimado considerando la escala indicada en la imagen, el cual es prácticamente igual al reportado por el proveedor. En la figura 5b se muestra la imagen correspondiente al electrodo composito. En el insert se muestra el contraste en tamaño del óxido de estaño y el material de carbono; por otra parte existen zonas homogéneas donde no es posible diferenciar con claridad las partículas del óxido de estaño y negro de carbono nanoestructurado. En este caso, para determinar la distribución de SnO₂ presente en el electrodo de nCFE-SnO₂, se llevó a cabo una caracterización con electrones retrodispersos y un análisis EDX.

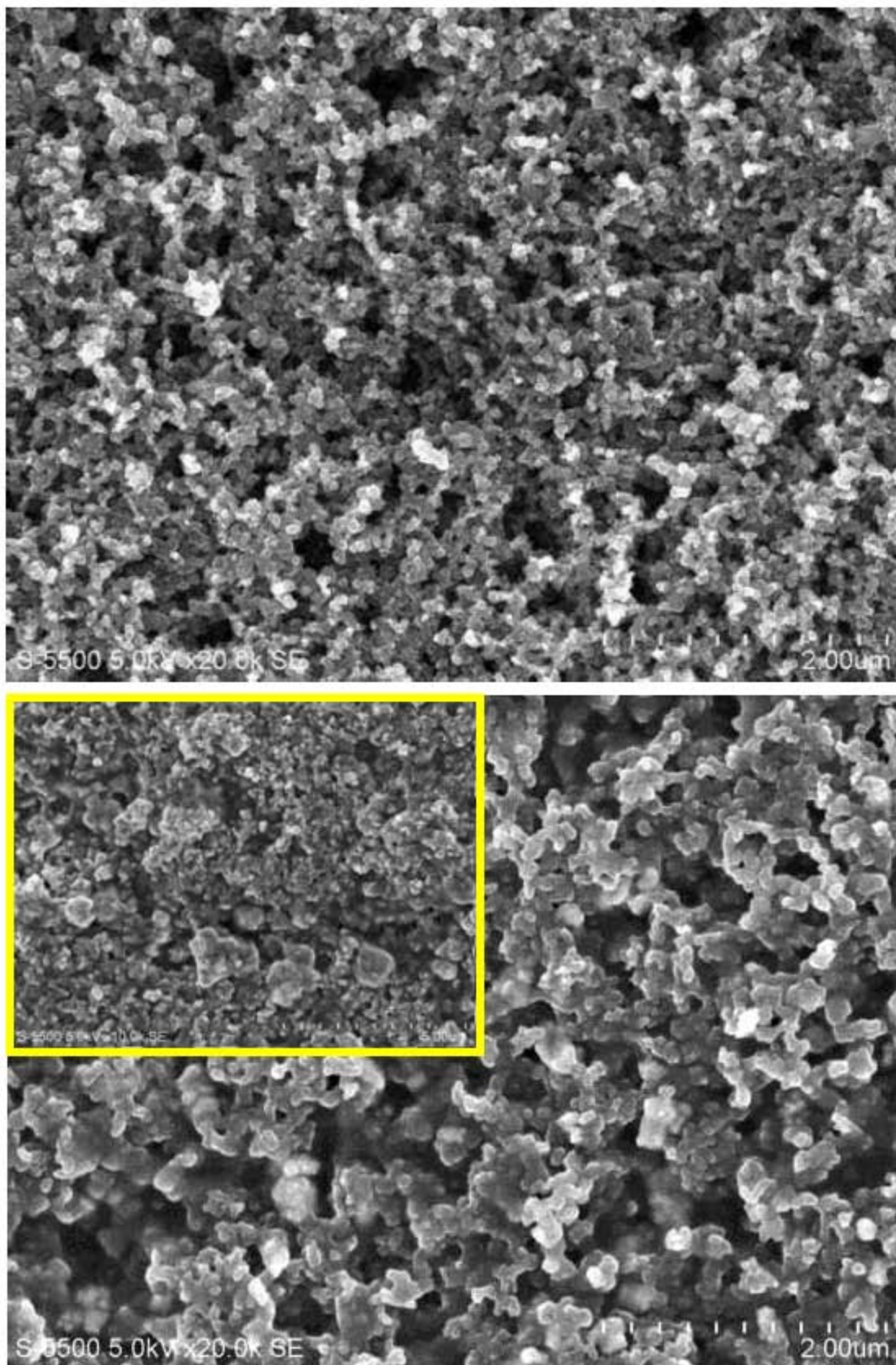


Figura 6. Imágenes de SEM obtenidas para: **(a)** la película de negro de carbono nanoestructurado y **(b)** el compuesto SnO₂-nCFE.

La figura 7 muestra una imagen correspondiente a electrones retrodispersos del composito SnO₂-nCFE, en la cual se puede distinguir con precisión las partículas del negro de carbono nanoestructurado y de SnO₂; éstas últimas están representadas como las zonas más claras y brillantes. En el análisis EDX se observa que el carbono está presente en toda la superficie del electrodo, así mismo el óxido de estaño está representado por los elementos oxígeno y estaño, los cuales se encuentran en menor proporción que el carbono. Además se observa que el SnO₂ está disperso heterogéneamente en el material.

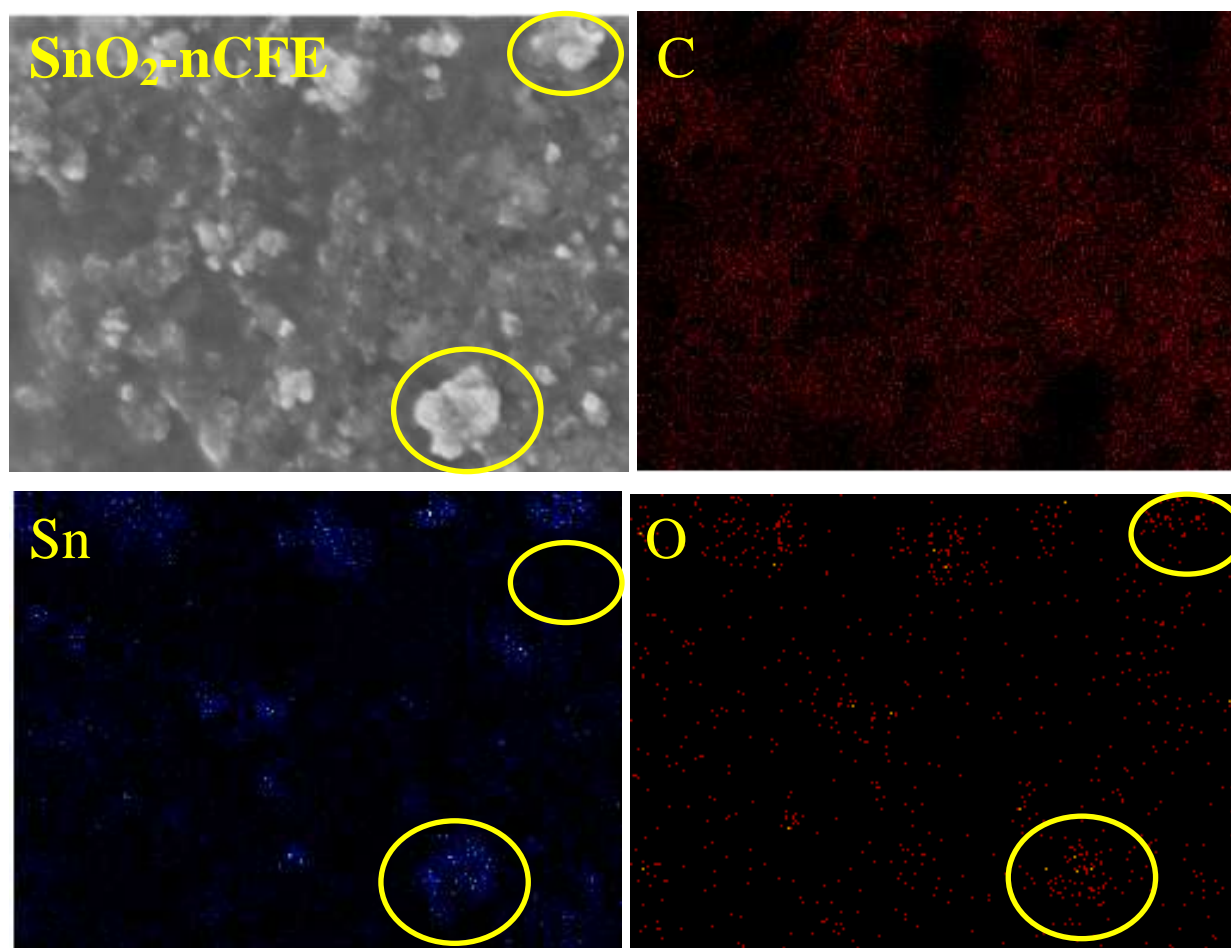
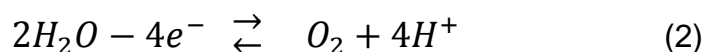


Figura 7. Imagen de SEM (electrones retrodispersos) del composito SnO₂-nCFE e imágenes de EDX correspondientes a la distribución de los elementos indicados en la figura.

5.2 Caracterización electroquímica de los electrodoos de compositos SnO₂-Negro de carbono

5.2.1 Estudio de voltamperometría cíclica en sistemas electrolíticos de diferente pH

Mediante la técnica de voltamperometría cíclica, se determinó la ventana de potencial de trabajo y se aseguró la estabilidad del material en por lo menos tres ciclos de barrido, en todos los casos el barrido se inició a partir del potencial de corriente nula, en dirección positiva. En la figura 8a-b se presentan las respuestas del barrido lineal de los electrodoos compositos, DSA y Pt (material control) en el sistema de 0.1M K₂SO₄ de diferente pH. En general, en ambos sistemas se observa la respuesta típica de evolución de O₂ sobre el platino (reacción 2); el electrodo SnO₂-nCFE (línea gris claro) abate ligeramente el potencial de oxidación del agua, tanto en pH 3 como 6.6. Mientras que para los electrodoos SnO₂-SCFE (línea gris) y SnO₂ (línea roja), esta reacción se desplaza a potenciales mayores con respecto al platino, siendo independiente del pH del medio. Cabe destacar que el electrodo SnO₂-nCPE (línea negra) y DSA (línea rosa) presentan un comportamiento muy similar al platino en ambos sistemas electrolíticos estudiados.



Para estudiar el comportamiento de los electrodoos compositos en un medio alcalino, se utilizó el sistema 0.1M de KHCO₃ de pH 8.8. En la figura 9a-b se comparan las respuestas del barrido lineal de los compositos, con el disco de platino; en general la corriente de estos electrodoos es menor que la obtenida en los pH anteriores. Para este caso, parecería que la respuesta de evolución O₂, se llevan a cabo a potenciales mayores que en Pt. Sin embargo, al realizar un cambio de escala, en el intervalo de -0.3 a 1.5V vs. NHE (figura 9b), se observa que existe un incremento significativo en la corriente de los materiales SnO₂-nCFE y SnO₂-SCFE, el cual es mayor que en platino; esto se puede asociar al inicio de la reacción de oxidación de agua (tabla 1).

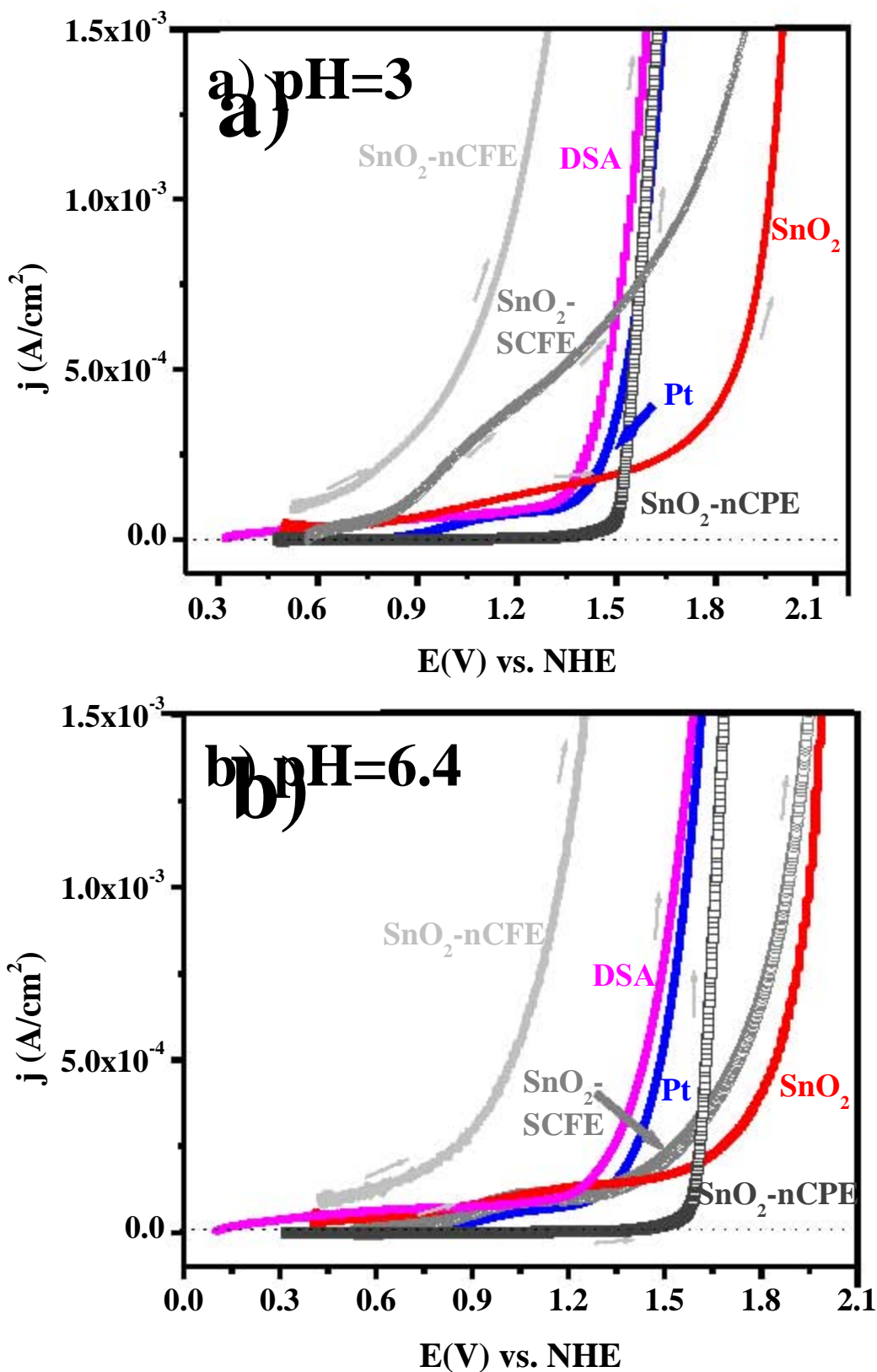


Figura 8. Respuestas de barrido lineal de potencial de los compositos SnO₂-Negro de carbono y DSA, comparadas con la respuesta del disco de Pt, en el sistema: 0.1M K₂SO₄ (a) pH 3 y (b) pH 6.6. Con una velocidad de barrido de 20mV/s y 1000 rpm.

Por otra parte, este proceso se desplaza a potenciales mayores en los electrodos SnO₂ y SnO₂-nCPE. Es importante destacar que en SnO₂-nCPE se genera una gran cantidad de O₂, a tal grado que la pasta se desprende del colector de corriente, por esta razón el intervalo de potencial y la corriente registrada es menor que en los demás electrodos estudiados, este comportamiento fue similar en todos los sistemas electrolíticos de diferente pH.

Considerando el potencial el inicio de la evolución de O₂ de cada material en los tres sistemas electrolíticos de diferente pH (tabla 1), el electrodo SnO₂-nCFE abate el potencial de oxidación del agua en pHs 3 y 6.4; para un pH 8.8 su valor es similar al platino. Los electrodos DSA y SnO₂-nCPE presentan un potencial de evolución de oxígeno muy cercano al del Pt, mientras que en los demás electrodos estudiados, esta reacción se desplaza a potenciales mucho mayores que el material control.

Tabla 1. Potencial de la inicio de la evolución de O₂ sobre los materiales de carbono.

Electrodo	pH=3 E _{O₂} (V)	pH=6.6 E _{O₂} (V)	pH=8.8 E _{O₂} (V)
<i>Pt</i>	1.3	1.4	1.4
SnO ₂ -nCFE	1.0	0.9	1.3
SnO ₂ -SCFE	1.7	1.7	1.5
SnO ₂	1.8	1.8	1.9
SnO ₂ -nCPE*	1.5	1.6	---
DSA	1.4	1.3	1.2

5.2.2 Determinación de los parámetros cinéticos para el sistema 0.1M K₂SO₄/H₂SO₄ de pH 3.

Para poder utilizar a los electrodos compositos como materiales anódicos en una aplicación práctica eficiente, es necesario conocer la cinética de la reacción de oxidación de agua; por lo que se procede a evaluar los parámetros cinéticos utilizando la aproximación de la ecuación de Butler-Volmer para alto campo [82]:

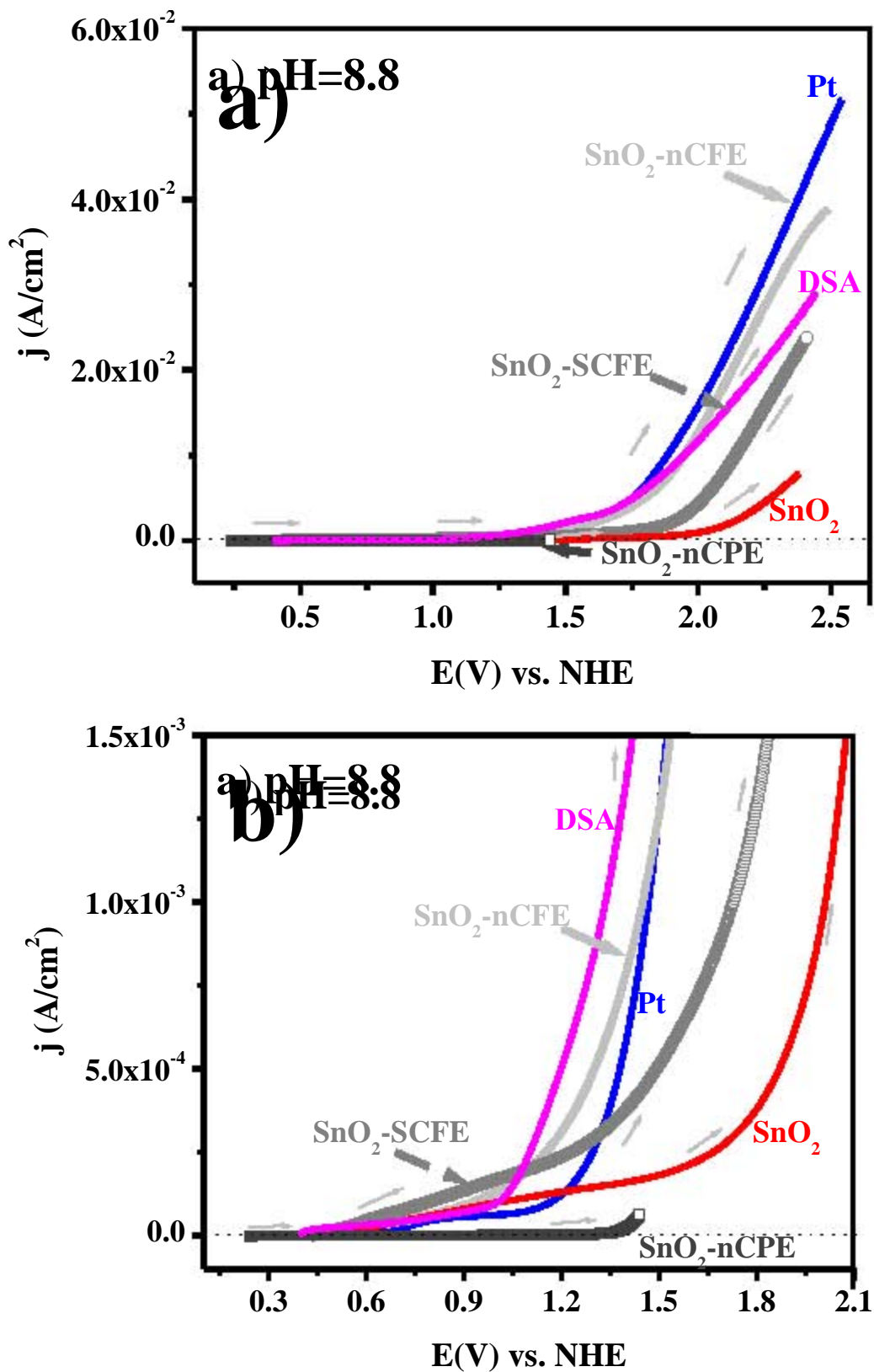


Figura 9. Comparación de las respuestas voltamperométricas obtenidas en electrodos compositos SnO₂-Negro de carbono en el sistema 0.1M KHCO₃ pH=8.8, **(b)** acercamiento a 1.5x10⁻³ A/cm².

$$\eta = \frac{2.3 RT}{\beta n F} \log j - \frac{2.3 RT}{\beta n F} \log j_0 \quad (3)$$

Dónde η es el sobrepotencial aplicado, R constante de los gases, T temperatura absoluta, β coeficiente de transferencia de carga anódico, n número de electrones transferidos en la etapa determinante (4 electrones para esta reacción), F constante de Faraday (96485 C/mol), j se refiere a la densidad de corriente que fluye debido a que se aplica un potencial externo, j_0 representa la densidad de corriente de intercambio característica para cada proceso de transferencia de carga.

En la figura 10a se muestra la curva η vs. $\log(j)$ obtenida a partir de las respuestas de la figura 8a. En general se observa que todos los electrodos estudiados presentan diversas pendientes a lo largo de todo el intervalo de sobrepotencial aplicado indicando que se manifiestan diversos procesos, ya que cada cambio de pendiente se asocia a un proceso diferente; entonces ¿cuál de todos sería el adecuado para evaluar la cinética de la reacción? Considerando el barrido lineal de cada material (figura 8-9), se destacan 3 procesos principales que se manifiestan en determinadas zonas de potencial específicas: **I** corresponde a la zona de activación del material de electrodo, **II** se asocia al inicio de la evolución de O₂ y **III** está relacionada con la franca evolución de O₂.; de esta manera se puede hacer una correspondencia entre coordenadas logarítmicas (figura 10a) y lineales (figura 10b del platino como material control). Entonces únicamente **II** y **III** son consideradas para la determinación de los parámetros β y j_0 . Es importante mencionar que esta descripción anterior es válida para los demás materiales de electrodo.

En la tabla 2 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos mediante la ecuación 3, así mismo se especifica el intervalo de sobrepotencial correspondientes a las zonas de inicio de oxidación de agua (**II**) y a la franca evolución de O₂ (**III**); es importante mencionar que para determinar el intervalo de sobrepotencial correspondiente a la zona **II**, se consideró el potencial de inicio de oxidación de agua de la tabla 1.

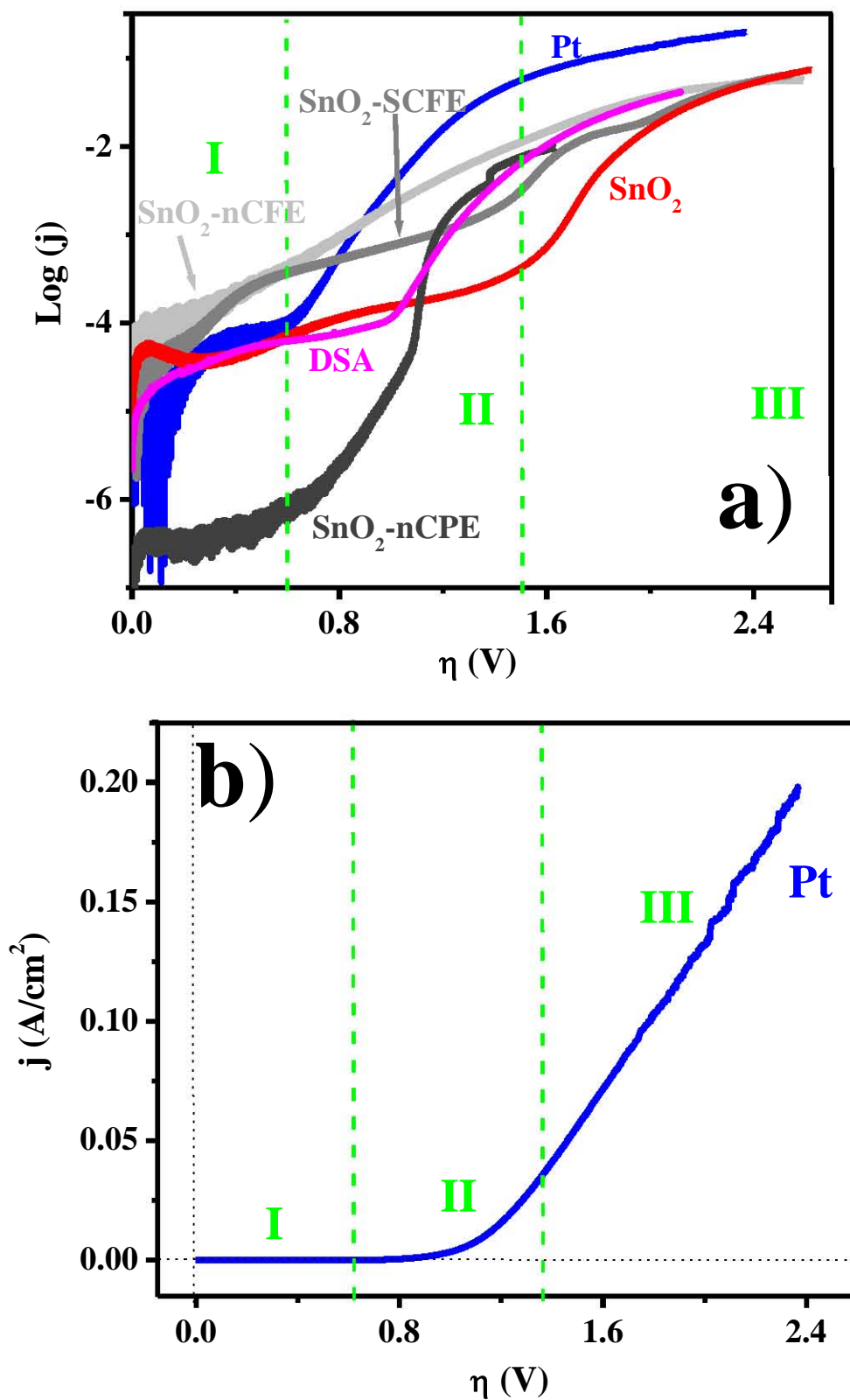


Figura 10. (a) Comparación de las respuestas en coordenadas η vs. $\text{Log}(j)$ correspondientes a los electrodos compoSito SnO₂-negro de carbono, obtenidas en 0.1M K₂SO₄/H₂SO₄ de pH 3. Se muestran tres zonas activas y se asocian con (b) la respuesta j -E del electrodo de platino.

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos en 0.1M K₂SO₄/H₂SO₄ pH=3

Electrodo	Zona II			Zona III		
	Inicio de evolución de O ₂ η (V)	j ₀ (A/cm ²)	β x 10 ² (V)	Franca evolución de O ₂ η (V)	j ₀ (A/cm ²)	β x 10 ² (V)
Platino	1-1.3	1.04E-06	4.56	1.6-2.3	1.05E-02	0.81
SnO ₂ -nCFE	0.4-1.8	5.79E-05	2.25			
SnO ₂ -SCFE	1.3-1.6	3.78E-07	3.89	1.7-2.4	2.25E-04	1.46
SnO ₂	1.4-1.9	4.03E-10	5.79	2-2.5	1.46E-04	1.57
SnO ₂ -nCPE	1-1.5	8.00E-10	6.41			
DSA	1-1.4	2.38E-08	5.51	1.45-2	8.80E-02	1.91
GC	1.3-1.6	6.07E-14	9.88	1.9-2.5	9.24E-04	1.22

Cabe destacar el electrodo SnO₂-nCFE (marcado en color azul) es el único material no presenta diferencias entre la zona del inicio y la franca evolución de O₂, por esta razón los parámetros cinéticos permanecen constantes en todo el intervalo de sobrepotencial. Así mismo es importante recordar que el electrodo SnO₂-nCPE (marcado en verde) genera una gran cantidad de O₂ que provoca que la pasta se desprenda del colector de corriente, razón por la cual no es posible evaluar la zona III. Por otra parte, se consideran los valores del GC (señalados en rojo) con la finalidad de verificar que la respuesta analizada corresponde a los materiales evaluados y no al colector de corriente, se observa que tanto j_0 como β del GC son muy diferentes a los registrados en los materiales compositos, por lo que se asegura que no existe ninguna interferencia del colector de corriente. Con la finalidad de realizar una descripción más clara y evidente, en la figura 11a-b se presentan los gráficos correspondientes a j_0 y β vs. η respectivamente, correspondientes a los valores de la tabla 2.

Considerando que el parámetro cinético j_0 proporciona información acerca de la rapidez de la reacción en condiciones de equilibrio, se tiene que a valores de j_0 mayores, se favorece la formación de O₂ en la superficie del electrodo; dado que la determinación de j_0 se realizó en función del sobrepotencial, es decir tomando en cuenta la etapa de inicio (II) y la franca (III) evolución de oxígeno, el análisis se realiza bajo estas condiciones.

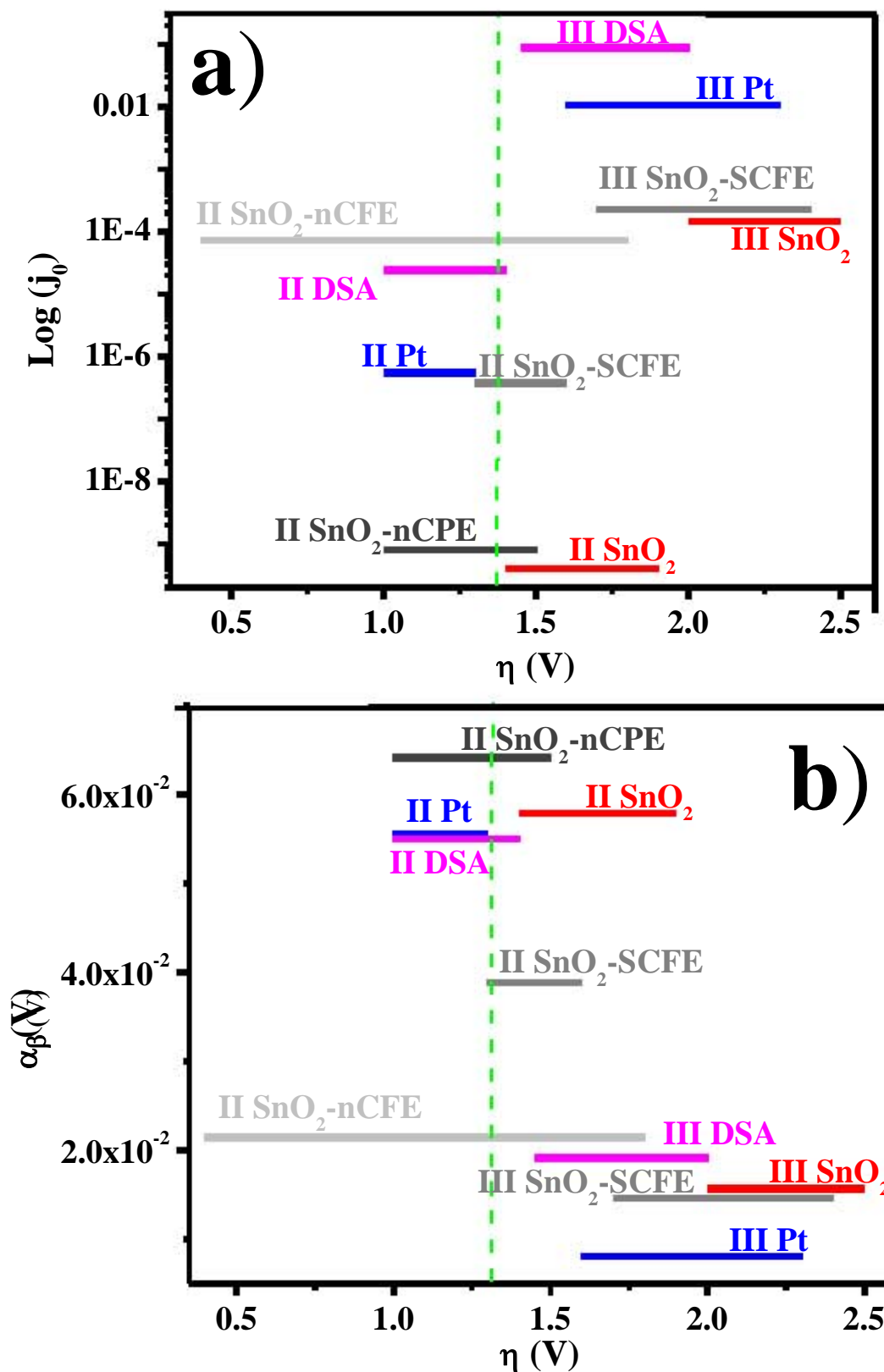


Figura 11. Comparación de los parámetros cinéticos: (a) j_0 y (b) β correspondientes a los diferentes electrodos obtenidos en el sistema de 0.1M K₂SO₄/H₂SO₄ de pH 3, reportados en la tabla 2.

Para la etapa II se observa que j_0 para el platino (material control) se encuentra rebasado por los electrodos DSA y el composito SnO₂-nCFE, siendo este último el material que presenta la mayor rapidez de la reacción. Por otra parte, el electrodo SnO₂-nCPE presenta una rapidez de reacción baja; mientras que los electrodos SnO₂ y SnO₂-SCFE requieren sobrepotenciales mayores para iniciar la reacción, aunque cabe destacar que SnO₂-SCFE presenta una j_0 muy similar a la correspondiente al platino.

Por otro lado β se define como el coeficiente de transferencia de carga, valores pequeños indican que la carga se transfiere rápidamente y no se necesita de mucha energía o sobrepotencial. Para la zona II (figura 11b) se observa que el electrodo de SnO₂-nCFE posee el menor valor, esto indica que la carga se transfiere rápidamente, mientras que el SnO₂-SCFE presenta un valor mayor que el anterior, aunque cabe destacar que la zona de sobrepotencial necesario para que se lleve a cabo la reacción es mayor; finalmente el DSA, Pt, SnO₂, SnO₂-nCPE presentan valores de β muy similares, siendo los que requieren mayor energía para llevar a cabo la transferencia de carga.

Para la etapa III (franco desprendimiento de O₂) se observan cambios importantes en la magnitud de las j_0 obtenidas; se destaca que el DSA presenta el mayor valor, seguido de Pt, mientras que los demás materiales compositos presentan valores de j_0 similares entre ellos. En cuanto a β , se observa que prácticamente todos los materiales poseen valores muy similares (menores que los correspondientes a la zona II), esto indica que a mayores sobrepotenciales se facilita la transferencia de carga siendo el Pt el electrodo que la transfiere con mayor facilidad.

Finalmente, de manera general se puede decir que considerando las dos zonas estudiadas, la tendencia del valor de los parámetros cinéticos, se define como:

$$j_{0II} < j_{0III} \quad (4)$$

$$\beta_{II} > \beta_{III} \quad (5)$$

Esto indica que la reacción de oxidación de agua se favorece a sobrepotenciales mayores, lo que es congruente con lo observado físicamente, ya que a sobrepotenciales más altos se observa una mayor cantidad de burbujas formadas en la superficie del electrodo, sugiriendo entonces que a pesar de la excesiva cantidad de gas producido la superficie, ésta sigue siendo activa; lo que muestra de alguna manera la estabilidad de la película.

5.2.3 Determinación de los parámetros cinéticos para el sistema 0.1M K₂SO₄ de pH 6.4

En la figura 12a se comparan las curvas en coordenadas logarítmicas obtenidas a partir de la figura 8b; con la finalidad de describir las zonas de sobrepotencial específicas donde se manifiesta la activación del material de electrodo (I), el inicio de la evolución de O₂ (II) y franca evolución de O₂ (III), se presenta la curva *j* vs. *E* del electrodo de platino (figura 12b), utilizado como material control. Se observa que en este sistema electrolítico también se manifiestan diversos procesos (pendientes) a lo largo del sobrepotencial aplicado, sin embargo sólo se considera II y III en la evaluación de los parámetros cinéticos. La tabla 3 muestra los parámetros *j*₀ y β obtenidos mediante la ecuación 3, además se especifica el intervalo de potencial correspondiente a la zona II y III del sistema 0.1M K₂SO₄ de pH=6.4. En la determinación del intervalo de sobrepotencial de la zona II, se consideró el potencial de inicio de oxidación de agua reportado en la tabla 1.

Tabla 3. Parámetros cinéticos obtenidos en 0.1M K₂SO₄ pH=6.4

Electrodo	Zona II			Zona III		
	Inicio de evolución de O ₂ η (V)	j ₀ (A/cm ²)	β x 10 ² (V)	Franca evolución de O ₂ η (V)	j ₀ (A/cm ²)	β x 10 ² (V)
Platino	0.7-1.3	1.2E-06	4.86	1.3-2	1.4E-03	1.48
SnO ₂ -nCFE	0.5-1.8	4.3E-05	2.56			
SnO ₂ -SCFE	1.3-1.6	4.9E-08	4.72	1.6-2.3	9.9E-04	1.02
SnO ₂	1.4-1.9	9.5E-11	6.17	2-2.6	1.2E-04	1.60
SnO ₂ -nCPE	1.3-1.6	9.8E-05	1.71			
DSA	1.2-1.6	4.7E-08	4.47	1.7-2.3	3.1E-05	2.06
GC	1.5-1.9	3.0E-14	8.96	1.9-2.6	2.58E-04	1.39

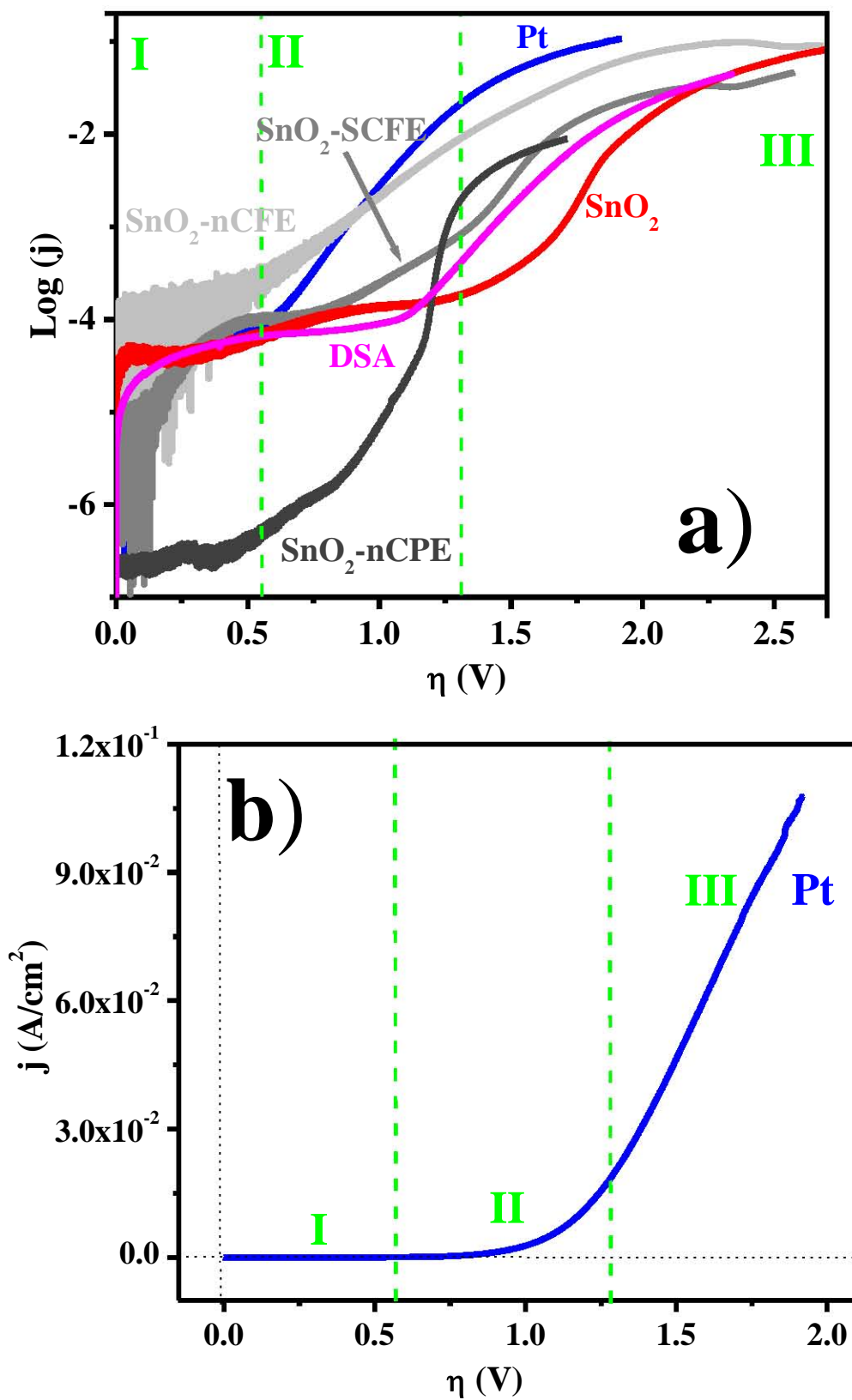


Figura 12. (a) Comparación de las respuestas en coordenadas η vs. $\text{Log}(j)$ correspondientes a los electrodos compoSito SnO₂-negro de carbono, obtenidas en 0.1M K₂SO₄ de pH 6.4. Se muestran tres zonas activas y se asocian con (b) la respuesta j -E del electrodo de platino.

En general, se observa un comportamiento similar al descrito para el sistema de pH 3, ya que el electrodo SnO₂-nCFE (marcado en color azul) es el único material no presenta diferencias entre la zona del inicio y la franca evolución de O₂, razón por la cual los parámetros cinéticos permanecen constantes en todo el intervalo de sobrepotencial. Tal como se había mencionado anteriormente, no fue posible evaluar los parámetros cinéticos de la zona III del electrodo SnO₂-nCPE (marcado en verde) debido a que se desprende del colector de corriente. Por otra parte, también se incluyen en la tabla 3 los parámetros cinéticos j_0 como β del GC para para verificar que la respuesta analizada corresponde a los materiales evaluados y no al colector de corriente; se obtienen valores muy alejados de los materiales composito por lo que se asegura que no existe ninguna interferencia del colector de corriente. Para realizar un análisis más claro y evidente de los parámetros cinéticos, en la figura 13a-b se presentan los gráficos correspondientes a j_0 y β vs. η , contenidos en la tabla 3.

Considerando la figura 13a y la etapa II, se observa que j_0 del platino (material control) se encuentra rebasado únicamente por el electrodo composito SnO₂-nCFE, siendo este el material que presenta la mayor rapidez de la reacción. Por otra parte, el electrodo SnO₂-nCPE presenta la menor rapidez; mientras que el DSA y SnO₂-SCFE presentan valores de j_0 muy similares y finalmente el SnO₂ requiere sobrepotenciales mayores para iniciar la reacción de oxidación de agua y su rapidez de reacción es baja.

En cuanto a la figura 13b y la zona II, se observa que el composito de SnO₂-nCFE posee el menor valor de β , comportamiento similar al presentado en el sistema de pH 3; lo que indica que este material de electrodo es el que transfiere más rápidamente la carga. Por otro lado, el DSA, SnO₂-SCFE y Pt muestran valores muy similares entre ellos y ligeramente superiores al SnO₂-nCFE. El SnO₂-nCPE y SnO₂ presentan los valores de β más grandes, además éste último requiere de un sobrepotencial mayor para llevar a cabo la reacción; este comportamiento sugiere que estos materiales requieren de una mayor energía para transferir la carga.

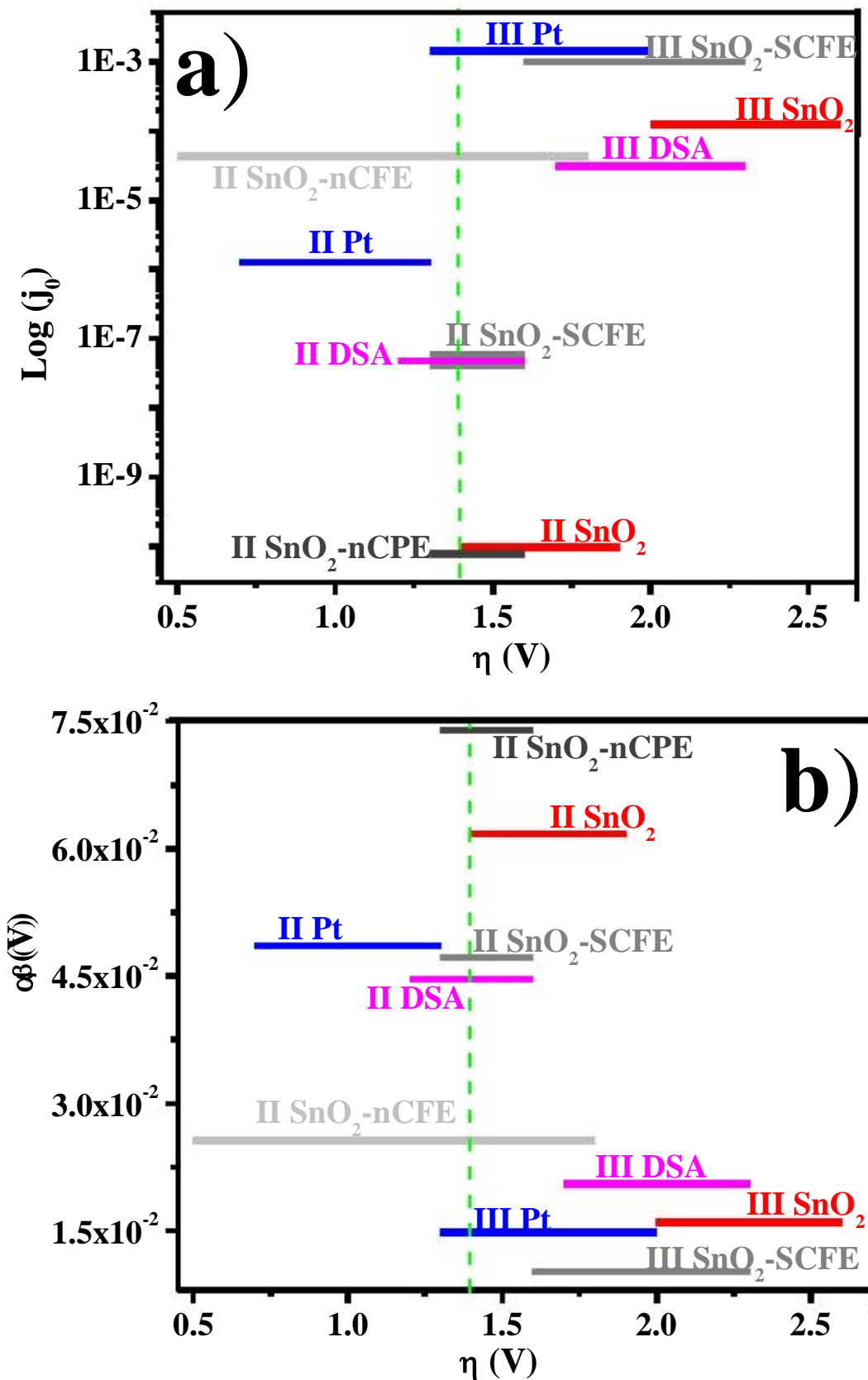


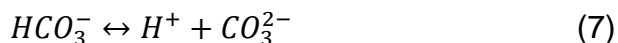
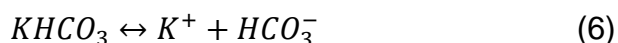
Figura 13. Comparación de los parámetros (a) j_0 y (b) β correspondientes a los diferentes electrodoos, obtenidos en el sistema de 0.1M K₂SO₄ de pH 6.4, reportados en la tabla 3.

En la etapa III (franco desprendimiento de O₂) se observan cambios en la magnitud de las j_0 obtenidas, se destaca que todos los electrodos presentan valores muy similares, siendo mayor en el Pt y menor en el DSA. En cuanto a β , se observa que todos los materiales poseen valores muy similares, el electrodo SnO₂-SCFE transfiere la carga más fácilmente ya que posee el menor valor. En general, los valores de β de la zona III son menores a los correspondientes a la zona II; esta tendencia es muy similar a la observada en pH 3.

Finalmente, de manera general se puede decir que tanto la desigualdad 4 y 5 observadas en el de pH 3 son válidas para este sistema electrolítico, indicando que la reacción de oxidación de agua se favorece a sobrepotenciales mayores, independientemente del pH del sistema electrolítico.

5.2.4 Determinación de los parámetros cinéticos para el sistema 0.1M KHCO₃ pH=8.8

Con el objetivo de conocer el comportamiento electroquímico de los electrodos compositos en diferente pHs: ácido, básico y neutro, en los casos anteriores se utilizaron sistemas electrolíticos con iones sulfatos de pH 3 y 6.4. Para realizar la evaluación de los materiales de electrodo en pH básico, se utilizó un sistema 0.1M KHCO₃ de pH=8.8, donde se llevan a cabo las siguientes reacciones de equilibrio [37]:



Es muy importante recordar que según lo reportado en la literatura existe la posibilidad de que se precipiten algunas especies carbonatadas conforme se lleva a cabo el barrido lineal de potencial, lo que complica la determinación de los parámetros cinéticos [38, 39]. Como alternativa para evitar la precipitación de estas especies, se puede

utilizar la técnica electroquímica de cronoamperometría, la cual consiste en aplicar durante un cierto periodo de tiempo, un pulso constante de potencial a partir de un estado inicial en reposo (Potencial de Circuito Abierto, OPC por sus siglas en inglés) a un potencial determinado, el cual favorezca la reacción de interés, en este caso es la oxidación del agua. Así mismo cabe mencionar que se controló la hidrodinámica del sistema, es decir el estudio se realizó a diferentes velocidades de rotación del electrodo, indicadas en la sección 3.2.3 (pág. 55).

A manera de ejemplo se muestra en la figura 14a, las respuestas transitorias de corriente para el electrodo SnO₂-nCFE, obtenidas al aplicar diferentes pulsos de potencial para una velocidad constante de rotación del electrodo (1000rpm). Se observa que conforme aumenta el potencial impuesto crece ligeramente la corriente, respuestas similares se presentaron en los demás electrodos compositos en las diferentes velocidades de rotación del electrodo estudiadas.

La curva j vs. E (figura 14b) correspondiente al SnO₂-nCFE se obtuvo a partir de la figura 14a, muestreando la corriente a tiempos de 5, 10 y 15 segundos (marcados con líneas punteadas verticales), es decir por cada tiempo se obtuvo su correspondiente valor de densidad de corriente; a manera de ejemplo se muestran las curvas obtenidas a 500, 1000, 1500 y 2000rpm. Se aprecian ligeras diferencias al considerar los diferentes tiempos de muestreo, pero su comportamiento es independiente de la velocidad de rotación del electrodo. Cabe señalar que los demás electrodos compositos presentan tendencias similares.

Finalmente en la figura 14b también se compara la respuesta de un barrido lineal del mismo electrodo, se observa una tendencia parecida, sin embargo la densidad de corriente crece ligeramente antes que en las curvas de corriente muestreada (SC). En general, se puede decir que ambas técnicas electroquímicas son válidas para la determinación de los parámetros cinéticos, de esta manera se asegura que no existe interferencia por la presencia de carbonatos, ya que considerando que son compuestos que presentan poca o nula conductividad, su formación genera una resistencia en la respuesta electroquímica, hecho que no fue observado.

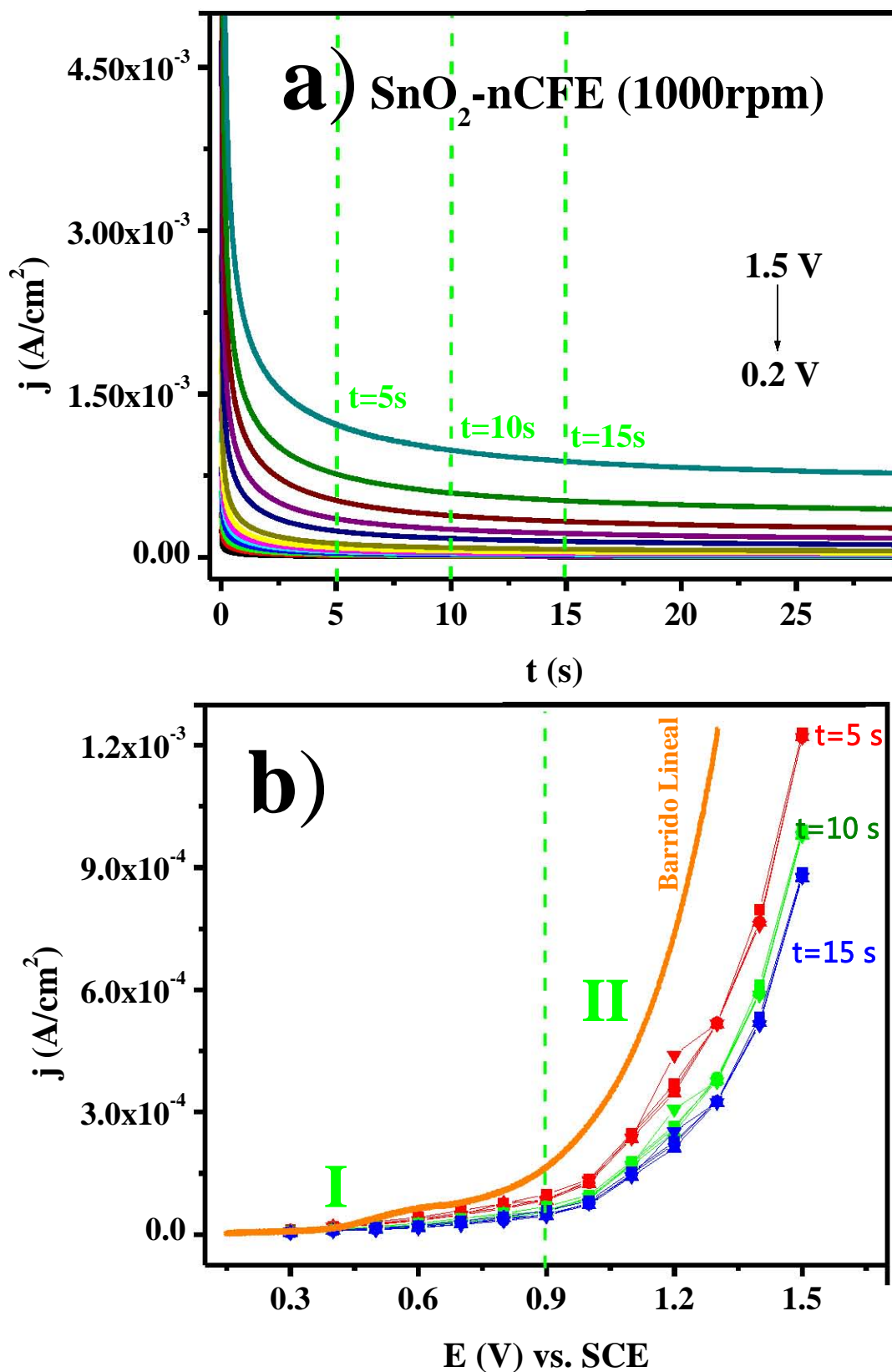


Figura 14. Respuestas de corriente-tiempo **(a)** del composito SnO₂-nCFE registradas al imponer diferentes pulsos de potencial y **(b)** su correspondiente curva j - E de SC, obtenidas diferentes rpm (500-2000rpm) y mediante voltamperometría lineal.

Así mismo, en la figura 14b se indican las zonas de sobrepotencial específicas donde se manifiesta la activación del material de electrodo (I) y el inicio de la evolución de O₂ (II), las cuales que se correlacionan con la figura 15 en coordenadas logarítmicas η vs. Log (j). Es importante mencionar que en este caso no fue posible obtener los parámetros cinéticos que corresponden a la zona III franca evolución de O₂.

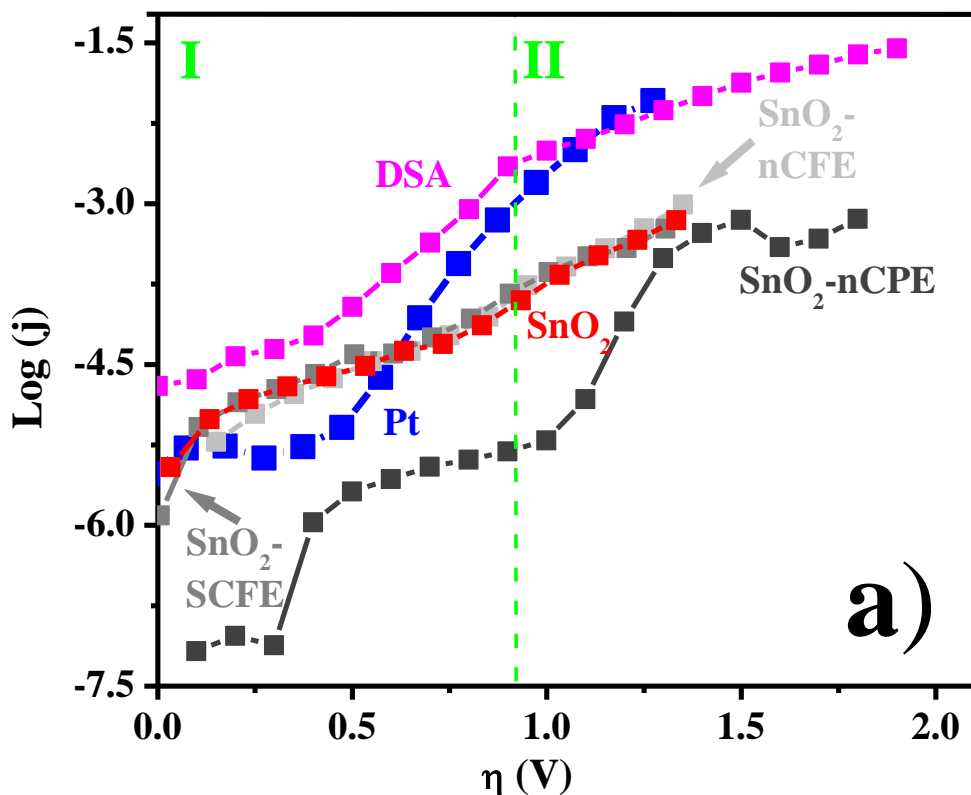


Figura 15. Comparación de las respuestas en coordenadas η vs. Log (j) correspondientes a los electrodos composito SnO₂-negro de carbono, obtenidas en 0.1M KHCO₃ pH=8.8.

La tabla 4 muestra los parámetros cinéticos asociados a la zona II para el sistema 0.1M KHCO₃ de pH 8.8. En este caso no fue posible evaluar los parámetros cinéticos del electrodo SnO₂-nCPE (marcado en color azul), debido a que se presentan varios cambios de pendiente a lo largo del sobrepotencial aplicado, tal como se observa en la figura anterior, razón por la cual no es posible identificar con claridad las zonas I y II. Por otra parte, se consideran los valores del GC (señalados en rojo) con la finalidad de verificar que la respuesta analizada corresponde a los materiales evaluados y no al colector de corriente.

Tabla 4. Parámetros cinéticos obtenidos en 0.1M KHCO₃ de pH 8.8.

Electrodo	Zona II: Inicio de la oxidación de agua		
	η (V)	j_0 (A/cm ²)	$\beta \times 10^2$ (V)
Platino	0.82-1.3	2.0E-07	5.70
SnO ₂ -nCFE	0.8-1.4	5.8E-06	2.49
SnO ₂ -SCFE	1.07-1.3	6.6E-06	2.37
SnO ₂	1.1-1.3	1.9E-06	2.89
SnO ₂ -nCPE	0.9-1.4	3.1E-11	7.75
DSA	0.8-1.4	1.75E-04	1.85
GC	1.3-1.5-	1.1E-11	11.13

En la figura 16a-b se presentan los gráficos correspondientes a j_0 y β vs. η . Se observa que los valores tanto de j_0 como β correspondientes al SnO₂-nCFE, SnO₂-SCFE y SnO₂ se encuentran dentro de los límites establecidos por los respectivos valores del platino y DSA; esto indica que los electrodoos compositos pueden ser considerados como buenos materiales anódicos en este tipo de reacciones. Únicamente el SnO₂-nCPE muestra valores de j_0 y β poco favorables para la reacción de evolución de O₂.

En general, los resultados obtenidos del estudio del efecto del pH en la respuesta de los compositos SnO₂-negro de carbono permitieron caracterizar su comportamiento y de esta manera proponer la aplicación práctica más adecuada para cada uno de ellos. Cabe señalar que a pesar de que los electrodoos compositos tienen la misma composición: negro de carbono y óxido de estaño en las mismas proporciones, cada uno presenta una respuesta electroquímica diferente, manifestándose así la morfología característica del material de carbono.

Para el caso del SnO₂-nCPE, se identificó que es el electrodo que presenta la menor estabilidad física, ya que se desprende del colector de corriente a valores altos de sobrepotencial, debido a la agresiva evolución de oxígeno sobre la superficie del electrodo, independientemente del pH del sistema electrolítico. Además este composito presenta los valores cinéticos más desfavorables, por lo tanto este material no puede ser considerado para usarse como ánodo de una celda electroquímica.

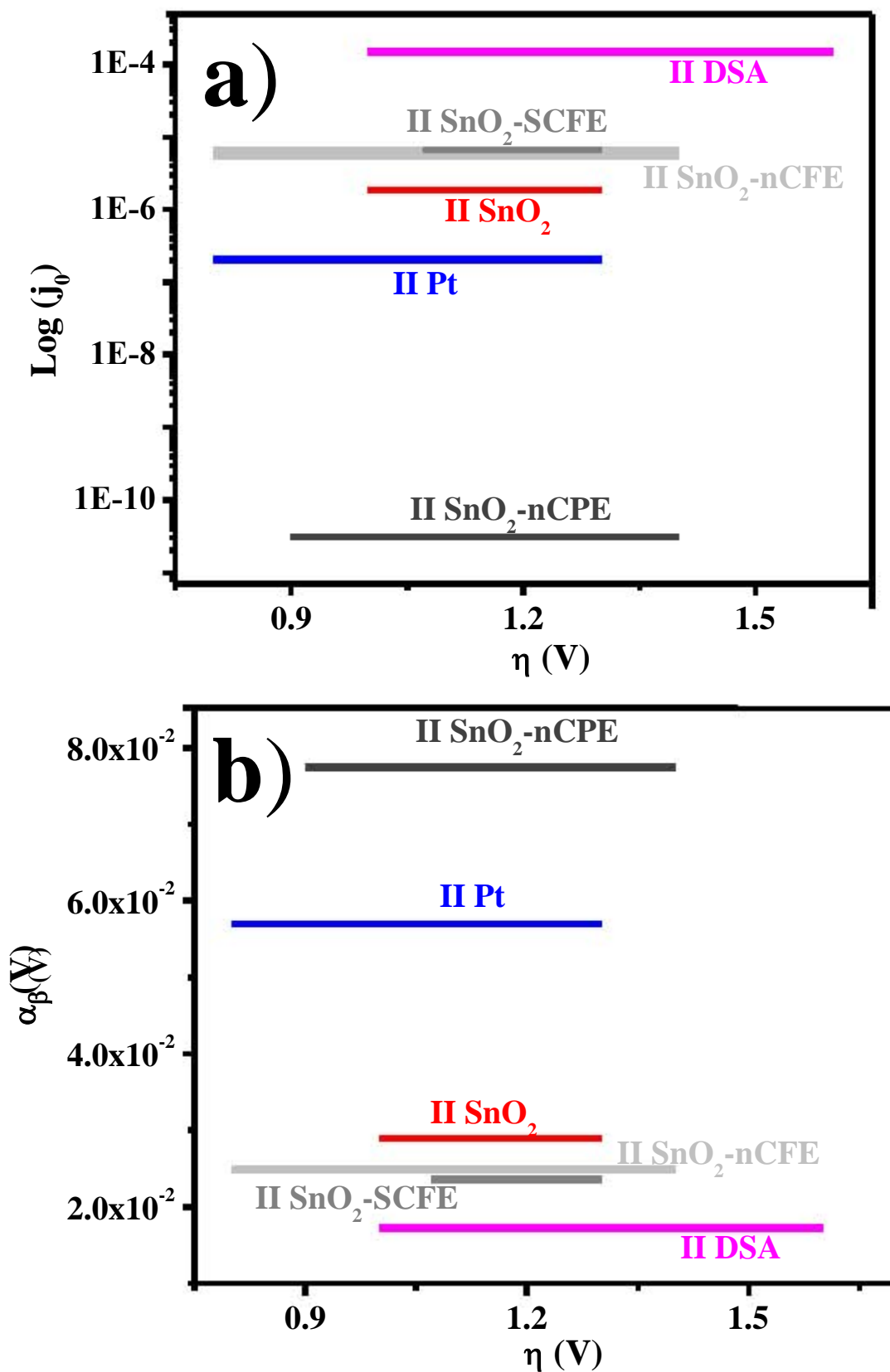


Figura 16. Comparación de los parámetros **(a)** j_0 y **(b)** β correspondientes a los diferentes electrodoos obtenidos en el sistema de 0.1M KHCO₃ de pH 8.8, reportados en la tabla 4.

Por otro lado, se encontró que en los 3 sistemas electrolíticos, los compositos SnO₂-nCFE y SnO₂-SCFE poseen valores de j_0 y β muy cercanos a los obtenidos sobre el DSA y Pt (material control). Por lo tanto, estos materiales son una buena alternativa para ser empleados como ánodos, pero cabe destacar que cada uno de ellos presenta una actividad diferente en función del sobrepotencial aplicado. El SnO₂-nCFE abate el potencial de evolución de agua, hecho importante ya que algunos procesos requieren favorecer la formación de O₂ para reducir el gasto energético. En contraste, el SnO₂-SCFE desplaza la reacción de oxidación de agua a potenciales mayores, lo que puede ser aprovechado en aplicaciones que requieren favorecer la degradación de contaminantes orgánicos, sin la interferencia de la evolución de oxígeno.

Finalmente, es importante mencionar que el SnO₂ presenta un comportamiento similar al composito SnO₂-SCFE. Sin embargo los resultados obtenidos en este electrodo deben tomarse con reserva, debido a que el óxido de estaño es un material poco conductor y la respuesta obtenida demuestra lo contrario, indicando que probablemente se tienen contribuciones del colector de corriente (en este caso carbono vítreo), las cuales pueden atribuirse a que la superficie del GC no esté completamente recubierta por el SnO₂.

5.3 Evaluación del composito SnO₂-nCFE como material que abate el potencial de evolución de O₂ en el sistema 0.1M KHCO₃/CO₂

Con la finalidad de dar continuidad a la evaluación de los materiales compositos en aplicaciones prácticas, en esta sección se presenta un estudio donde se determina la respuesta del electrodo SnO₂-nCFE en el sistema 0.1M KHCO₃ saturado y en atmósfera de CO₂. Es importante mencionar que el pH del sistema electrolítico se modifica al saturar el medio con CO₂, pasando de 8.8 a 6.8. Este cambio se debe a que se lleva a cabo la siguiente reacción química [37]:



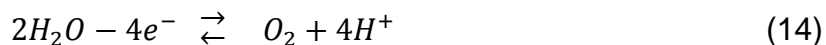
Donde la formación de ácido carbónico disminuye el pH del medio. Se considera este sistema ya que ha sido utilizado en la reducción electroquímica del CO₂ [7, 17].

Como se mencionó en la sección 1.1 (pág. 2), el dióxido de carbono es un gas que contribuye al efecto invernadero, así como al calentamiento global. Actualmente, las altas concentraciones en la atmósfera han despertado el interés en desarrollar nuevas tecnologías que ayuden a mitigar este problema, entre ellas se destaca la reducción electroquímica del CO₂. El cual es un proceso bastante complejo porque involucra varias etapas y los productos obtenidos dependen de las condiciones energéticas, material de electrodo, etc.

Se busca favorecer la producción de metanol para que los productos generados tengan el máximo valor agregado, sin embargo esto implica una mayor producción de iones H⁺, mismos que son generados a partir de la oxidación electroquímica del agua. Considerando que el gasto energético de una celda electroquímica está dado por la siguiente expresión [40]:

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} \quad (13)$$

La formación de productos de valor agregado, requieren de un valor de E°_{cat} ya establecido [17, 20- 22], por lo que para minimizar la energía del proceso global (ΔE) se requiere que E°_{anod} sea mínimo, de esta manera se asegura que la mayor parte del gasto energético sea utilizado por la reacción catódica (reacción de interés). Generalmente, en todos los sistemas acuosos la reacción de oxidación que se lleva a cabo en el ánodo es la oxidación del agua, representada con la siguiente ecuación:



En este caso en particular, se busca que la reacción anterior se lleve a cabo a potenciales menores; si se considera que esta reacción requiere de un potencial de 1.2

V vs. NHE sobre un disco de platino [81], entonces se necesita un material de electrodo donde la oxidación de agua se lleve a cabo a potenciales menores de 1.2 V vs. NHE. Considerando los resultados de la sección anterior, los cuales indican que el SnO₂-nCFE puede abatir el potencial de dicha reacción, se procede a evaluar el SnO₂-nCFE.

En la figura 17a se compara el barrido lineal obtenido sobre el electrodo SnO₂-nCFE y el disco de Platino, se observa que desde el potencial de inicio del barrido hasta 1.6 V vs. NHE el composito abate el potencial del inicio de la reacción de oxidación del agua, ya que la corriente se incrementa antes que la correspondiente al Pt. En este valor de potencial (1.6V vs. NHE) existe un cruce y posteriormente se manifiesta la franca evolución de O₂; a partir de este punto la respuesta del SnO₂-nCFE se desplaza a potenciales mayores, en comparación con el material control Pt (ver insert).

La figura 17b corresponde a las coordenadas logarítmicas de las respuestas de la figura 17a, así mismo se indican las zonas de activación del material (I) e inicio y franca evolución de O₂ (II), es importante mencionar que la zona de activación el platino requiere un sobrepotencial mayor que el material composito.

Considerando las respuestas de la zona II de la figura anterior, se evaluaron los parámetros cinéticos reportados en la tabla 5, se observa que los valores tanto de j_0 y β del SnO₂-nCFE (marcados en azul) favorecen la reacción de evolución de oxígeno, ya que j_0 del composito es mayor que el correspondiente al platino, indicando que la rapidez de reacción de oxidación de agua es mayor en este electrodo. Así mismo el valor de β del SnO₂-nCFE es menor que en el material control lo que sugiere que la transferencia de carga se lleva a cabo más fácilmente en este electrodo; con esto se comprueba que el SnO₂-nCFE sirve para abatir el potencial de oxidación de agua en un sistema 0.1M KHCO₃ saturado con CO₂. No obstante, es importante mencionar que para una evaluación integral de este material es necesario determinar su capacidad como ánodo dentro de un sistema de electrólisis y corroborar así que el consumo de energía verdaderamente es menor.

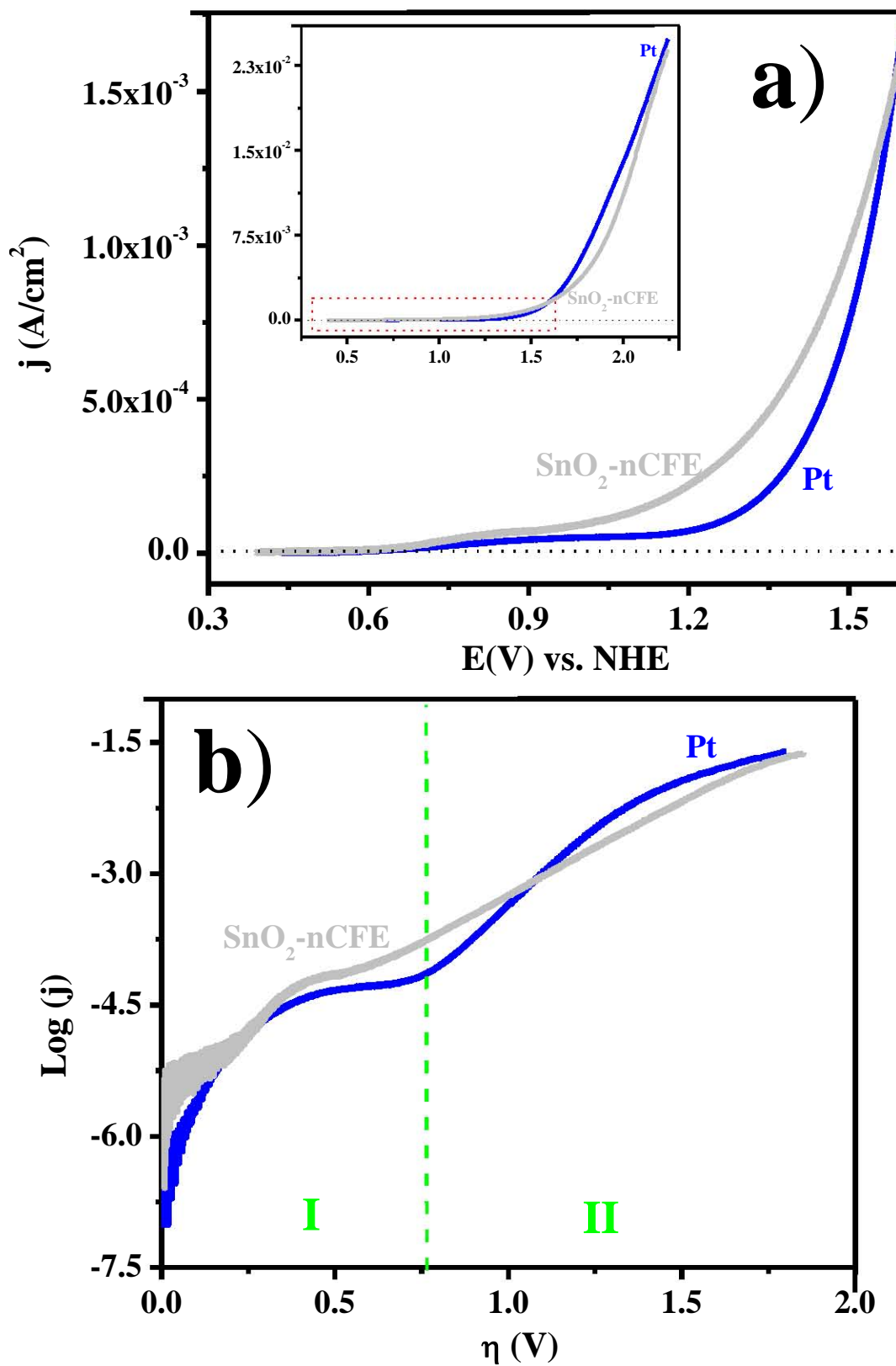


Figura 17. Comparación del barrido lineal de potencial en (a) coordenadas lineales y (b) logarítmicas de los electrodos composito SnO₂-nCFE y Platino, obtenido a 20mV/s y 1000 rpm en el sistema 0.1M KHCO₃/CO₂.

Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos en 0.1M KHCO₃/CO₂ pH=6.8

Electrodo	Inicio de la oxidación de agua		
	η (V)	j_0 (A/cm ²)	$\beta \times 10^2$ (V)
Platino	0.8-1.8	2.4E-06	3.65
SnO ₂ -nCFE	0.8-1.4	2.5E-06	2.79

Los resultados hasta ahora obtenidos muestran la fuerte influencia del pH y de los iones de la solución en la respuesta electroquímica, esto implica que cualquier variación en la composición de sistema electrolítico influirá de manera directa en el desempeño del mismo, esta condición debe ser considerada en el diseño de nuevos materiales. A manera de ejemplo, en la tabla 6 se presentan los parámetros cinéticos j_0 y β obtenidos para el SnO₂-nCFE en diferentes sistemas electrolíticos: **a)** 0.1M KHCO₃/CO₂ pH=6.8, **b)** 0.1M K₂SO₄ pH=6.4 y **c)** 0.1M KHCO₃ pH=8.8. Comparando el sistema **a)** y **b)** donde el pH es prácticamente el mismo y los iones presentes en el electrolito son diferentes, la presencia de sulfatos modifica el coeficiente de transferencia carga y la rapidez de la reacción se favorece en un orden de magnitud. Por otra parte, los sistemas **a)** y **c)** tienen en común los iones HCO₃⁻, sin embargo la presencia de CO₂ modifica ligeramente los parámetros cinéticos.

Tabla 6. Parámetros cinéticos obtenidos sobre el electrodo SnO₂-nCFE en diferentes sistemas electrolíticos.

Sistema	SnO ₂ -nCFE	pH	Zona II Inicio de la oxidación de agua		
			η (V)	j_0 (A/cm ²)	$\beta \times 10^2$ (V)
a)	0.1M KHCO ₃ /CO ₂	6.8	0.8-1.5	5.68E-06	3.00
b)	0.1M K ₂ SO ₄	6.4	0.5-1.8	4.3E-05	2.56
c)	0.1M KHCO ₃	8.8	0.8-1.4	5.80E-06	2.49

Con la discusión anterior se pone en evidencia la importancia de evaluar previamente los materiales de electrodo considerando el sistema electrolítico en donde serán utilizados, con la finalidad de obtener el mejor desempeño y por ende mejorar la eficiencia del proceso en donde estén involucrados, de manera que se logren menores consumos de energía.

5.4 Evaluación del SnO₂-SCFE como material de electrodo que desplaza la evolución de O₂ en el sistema 0.1M KHCO₃ adicionado con un colorante textil (azul reactivo 19).

Considerando que en la sección 5.3 se concluyó que la respuesta del electrodo SnO₂-SCFE desplaza el potencial de oxidación del agua, hecho que puede ser aprovechado en procesos que requieren favorecer la degradación de contaminantes orgánicos, sin la interferencia de la evolución de O₂ que limite la zona de potencial de trabajo. En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la evaluación de este material, en un sistema de 0.1M KHCO₃ con 2% de colorante azul reactivo 19 (AzR19).

En la actualidad, este colorante es ampliamente utilizado en la coloración de fibras celulósicas, ya que a que proporciona una tonalidad azul brillante extremadamente atractiva además de una gran solidez a la luz [67]. Considerando la baja eficiencia de fijación en el sustrato celulósico, los efluentes textiles contienen grandes cantidades AzR19 y debido a su difícil degradación se acumulan poniendo en riesgo el medio ambiente [51, 53]. Una alternativa que permite degradar este tipo de compuestos es a través de la oxidación electroquímica, sin embargo el uso de estas metodologías requiere de electrodos eficientes que garanticen la completa descomposición de la molécula, cuya estructura química se presenta en la figura 18. El AzR19 está compuesto por un grupo cromóforo a base de antraquinona y su grupo reactivo corresponde al vinilsulfona [67].

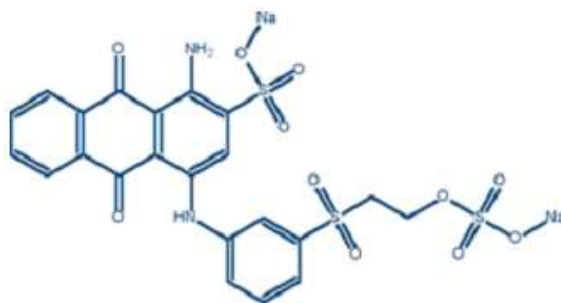


Figura 18. Estructura química del colorante azul reactivo 19 [50].

En el grupo reactivo del colorante, existe una competencia entre dos reacciones: la formación del vinilsulfona (a) y la reacción de hidrólisis que permite la formación de 2-hidroxietilsulfona (b). Debido a esto, se tiene que las posibles especies presentes en la solución son [51]:

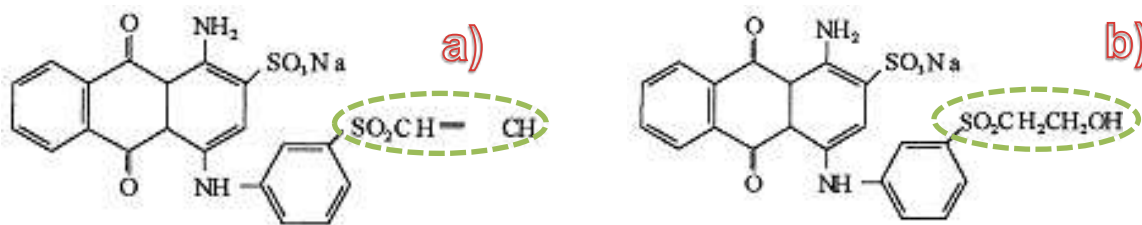


Figura 19. Estructura química de las especies que posiblemente se encuentran en el sistema 0.1M KHCO₃ con 2% de AzR19: (a) formación del grupo vinilsulfona y (b) 2-hidroxietilsulfona [56].

El objetivo principal de esta sección se centra en la caracterización y evaluación del comportamiento electroquímico del AzR19 y de esta manera poder describir su posible electroactividad utilizando como electrodo SnO₂-SCFE. Así mismo se busca definir el intervalo de potencial de trabajo que garantice la estabilidad del composito y así establecer las condiciones para la degradación del colorante utilizando ya sea el proceso que incluye el uso de los iones cloruro, o bien el radical hidroxilo (OH[•]), los cuales han demostrado degradar eficientemente este tipo de contaminantes [48, 121]. Así mismo es importante determinar de qué manera la presencia del colorante modifica la cinética de la reacción de oxidación de agua, al ser adicionado sistema electroquímico (0.1M KHCO₃).

5.4.1 Respuesta electroquímica del AzR19 sobre el composito SnO₂-SCFE

La caracterización del comportamiento electroquímico del AzR19 sobre el composito SnO₂-SCFE se llevó a cabo mediante un estudio de voltamperometría cíclica a 20mV/s, en el sistema 0.1M KHCO₃ con 2% de AzR19 de pH=9.2; el barrido de potencial se realizó en dirección positiva a partir del potencial de circuito abierto. La respuesta obtenida se presenta en la figura 20; se observan dos procesos: **RED** de reducción y **OX** de oxidación, los cuales se manifiestan en un potencial de -0.4V y 0.6V, respectivamente. Según lo reportado en la literatura, el proceso **RED** puede estar

asociado a la reducción del grupo antraquinona a hidroquinona [67], reacción representada en la figura 21. Es importante mencionar que el potencial donde aparece **RED** es muy similar al reportado en la literatura. También se dice que dicho proceso es reversible, sin embargo en la figura 20 no se observa este comportamiento, dado que el proceso de oxidación **OX** se encuentra desplazado a valores de potencial muy positivos con respecto al de reducción **RED**. Finalmente en los límites de potencial negativos se observa el inicio de la reducción de los iones H⁺. Así mismo, se describen los procesos **Abs** y **Des** también indicados en la figura 20, los cuales serán descritos con detalle posteriormente.

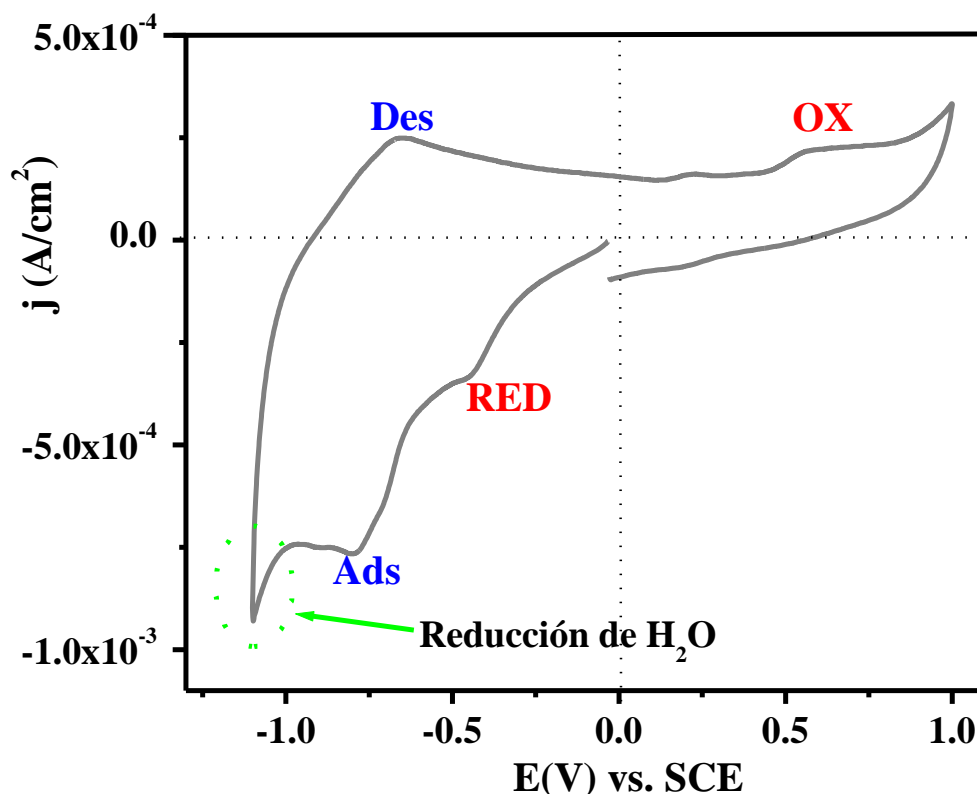


Figura 20. Respuesta voltamperométrica del SnO₂-SCFE obtenida a 20mV/s, en el sistema 0.1M KHCO₃ con 2% de AzR19 de pH=9.2.

Es muy importante señalar que el proceso de oxidación-reducción ha sido reportado como un proceso reversible, sin embargo en los resultado presentados anteriormente no se observa dicho comportamiento; razón por la cual se realizó un estudio de potenciales de inversión (E_{λ}) para verificar que la respuesta de la figura 20 es característica del AzR19 sobre el electrodo composito SnO₂-SCFE.

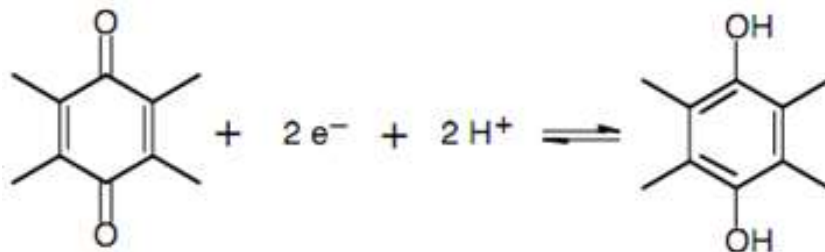


Figura 21. Reacción de transferencia de carga reversible del grupo cromóforo del AzR19: quinona a hidroquinona [67].

El estudio de E_{λ} consiste en incrementar la ventana de potencial de trabajo a partir del potencial de corriente nula hasta el potencial de interés; en este caso fueron incrementos en dirección negativa hasta llegar al límite de -1.1V. En la figura 22 se presentan los resultados obtenidos para el electrodo composito SnO₂-SCFE a una velocidad de barrido de 20mV/s, en el sistema 0.1M KHCO₃ con 2% AzR19 de pH 9.12. Se observa que cuando $E_{\lambda 1} = -0.25$ (línea rosa), el proceso de reducción del colorante **RED** aún no se inicia, al invertir la dirección del barrido aparece el proceso **OX** a un potencial de 0.56V, sugiriendo que **RED** y **OX** no están asociados, entonces **OX** podría estar relacionado al producto de la oxidación de una especie previamente adsorbida, sin embargo es necesario realizar más estudios para poder asegurar lo anterior. El proceso **RED** se manifiesta cuando $E_{\lambda 2} = -0.45$ (línea verde) y al invertir la dirección del barrido, el proceso **OX** se conserva en el mismo intervalo de potencial y sólo aumenta ligeramente la corriente. Cuando $E_{\lambda 3} < -0.45V$ (línea naranja y gris), el proceso **RED** siempre aparece, mientras que el proceso **OX** se conserva en la misma zona de potencial con ligeros cambios en la corriente registrada.

Finalmente es importante mencionar que para $E_{\lambda} < -0.45V$ (líneas grises), se presenta un segundo proceso de reducción en el límite negativo de la ventana de potencial, el cual está asociado a la reducción del H₂, que previamente se adsorbió sobre la superficie del electrodo. Dicho proceso se indica en la figura como **Ads** y su correspondiente desorción se define como **Des**: la adsorción-desorción de H₂ ya ha sido reportado sobre materiales de carbono [122-124].

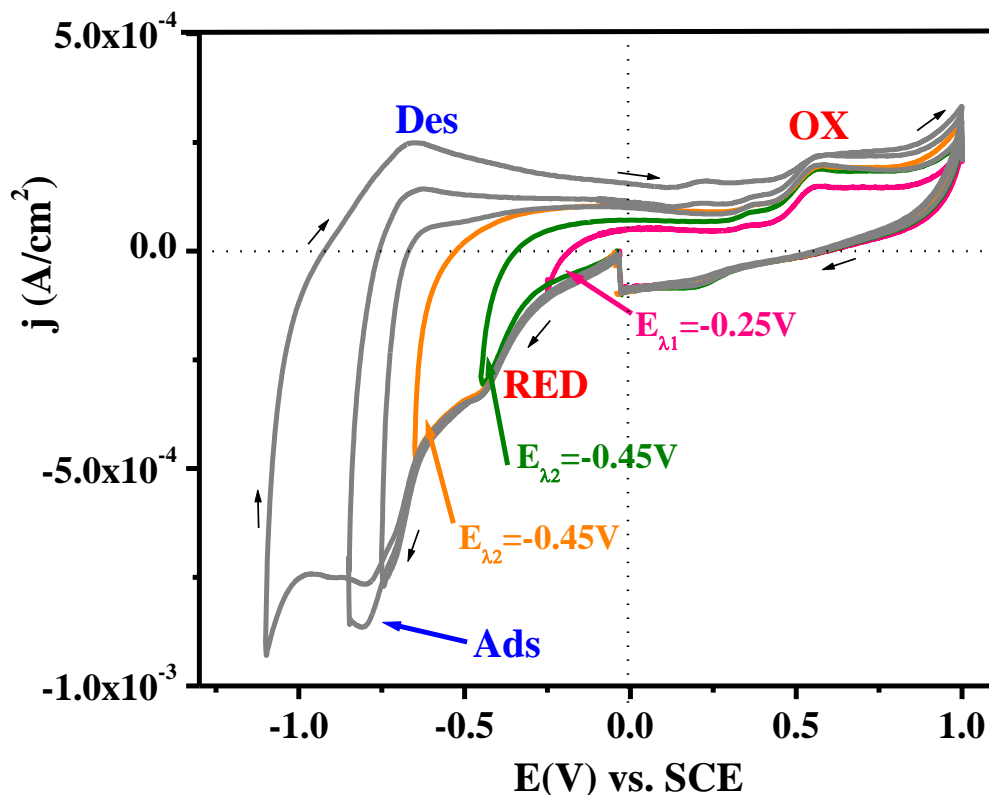


Figura 22. Estudio de E_{λ} realizado con el electrodo composito SnO₂-SCFE a una velocidad de barrido de 20mV/s, en el sistema 0.1M KHCO₃ con 2% AzR19 de pH=9.2.

Para verificar si el proceso **OX** corresponde a la oxidación de alguna especie adsorbida sobre la superficie del material de electrodo, se realizó un estudio de disco rotatorio a 1000rpm y 20mV/s, con la finalidad de desorber por medio de agitación, la especie posiblemente adsorbida. Así mismo, también cabría la posibilidad de que el proceso **OX** esté asociado a la degradación del material de electrodo, considerando que el SnO₂-SCFE es un electrodo composito, por esta razón se compara con un disco de platino.

En la figura 23a-b se muestra la comparación de la respuesta obtenida en el primer y segundo ciclo del composito SnO₂-SCFE y un disco de platino (material control) variando de la dirección del barrido de potencial, partiendo del potencial de circuito abierto. En general, se observa que independientemente de la dirección de inicio del barrido **RED** y **OX** se conservan, siendo más evidentes en el electrodo de platino; así mismo el potencial, donde se manifiestan dichos procesos, se desplaza ligeramente y depende del material de electrodo. Considerando la figura 23a y dado que el electrodo

de trabajo está rotando a una velocidad de 1000 rpm, entonces se espera que todas las especies adsorbidas en la superficie sean removidas, sin embargo la presencia de **OX** descarta la posibilidad de que este proceso esté relacionado a la oxidación de una especie previamente adsorbida. También se pone en evidencia que este proceso no está asociado a la oxidación del material de composito, ya que independientemente del electrodo de trabajo evaluado, **OX** se conserva. Entonces **OX** estaría involucrado en la oxidación de una especie contenida en solución.

Por otra parte, llama la atención que el primer y el segundo ciclo del platino de la figura 23b sean diferentes, hecho que no sucede al iniciar el barrido de potencial hacia la oxidación (figura 23a); en este caso se observa que al iniciar el barrido hacia la reducción, el proceso **RED** no se manifiesta en el primer ciclado, pero al invertir la dirección del barrido **OX** aparece y al realizar el segundo ciclo de barrido **RED** se presenta a un potencial de -0.21V, similar a la figura 23a. Este comportamiento sugiere que **RED** y **OX** están asociadas, contrario a lo que se había especulado con el estudio de E_{λ} : entonces **OX** corresponde a una especie que inicialmente se encuentra en solución en su estado reducido, la cual es oxidada en **OX** y en el segundo barrido de potencial es reducida en **RED** regresando así a su estado inicial.

Con los resultados anteriores, se tiene evidencia suficiente para asegurar que la especie inicial en solución se encuentra en su estado reducido. A pesar de que en la literatura se ha reportado que el proceso **RED** involucra la reducción del grupo antraquinona a hidroquinona contenido en el grupo cromóforo del colorante, tal como se indica en la figura 24 [67], las respuestas voltamperométricas anteriores sugieren que la especie inicial está en su estado reducido y considerando que el grupo antraquinona de la reacción 24, está en su estado oxidado no puede estar asociado al proceso de oxidación **OX**, por lo tanto se descarta la posibilidad de que el grupo cromóforo esté involucrado. Cabe mencionar que en la literatura se comparan varios colorantes que contienen diferentes sustituyentes, así como diversos medios electrolíticos de diferente composición [67, 125, 126], hecho que podría modificar y/o inhibir la actividad electroquímica del colorante.

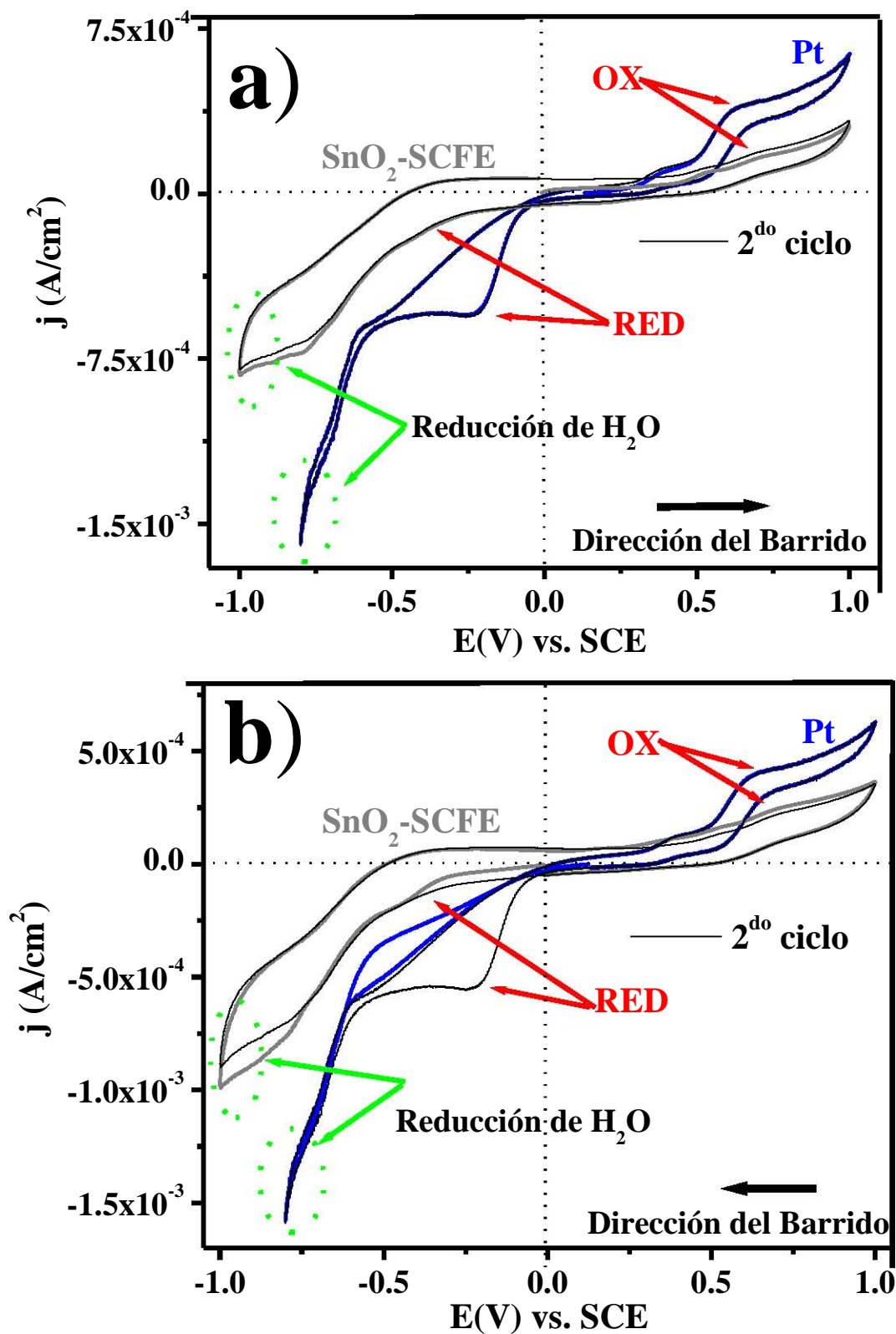


Figura 23. Comparación de la respuesta obtenida en el primer y segundo ciclo de barrido del composito SnO₂-SCFE y un disco de platino; el barrido de potencial se inició en dirección positiva **(a)** y negativa **(b)**, partiendo del potencial de circuito abierto. Respuestas obtenidas a 1000 rpm y 20mV/s en el sistema 0.1M KHCO₃ +2% AzR19.

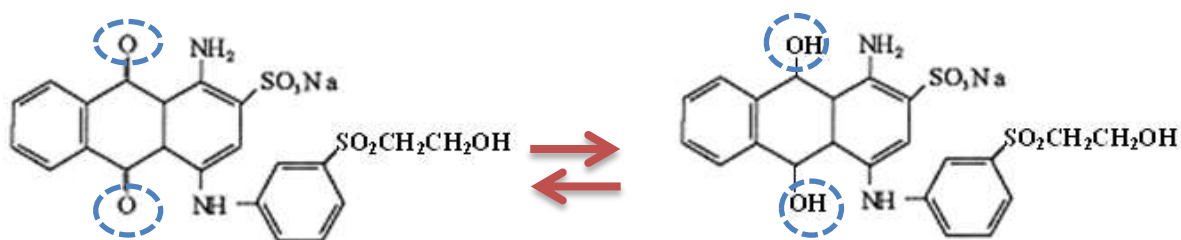


Figura 24. Reacción reversible del grupo cromóforo (antraquinona) del AzR19.

También cabría la posibilidad de que el proceso **OX** corresponda a la oxidación del grupo sulfónico (indicado en la figura 25) para formar un ion sulfato. Este proceso implicaría romper parte del grupo cromóforo del colorante, sin embargo el potencial donde se definen los procesos **RED/OX** no es lo suficientemente grande como para cumplir con las condiciones energéticas necesarias para degradar la molécula, entonces es claro que la reacción de la figura 25 no está asociada a estos procesos.

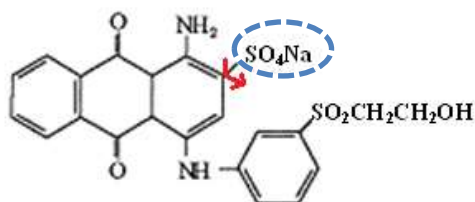


Figura 25. Reacción de grupo sulfónico de la molécula de antraquinona del AzR19.

La única especie reducida en el colorante está asociada al grupo reactivo, indicada con la letra b en la figura 19. Esta parte de la cadena (marcada en azul en la figura 26) puede ser oxidada en **OX** a un grupo carboxílico, sugiriendo entonces que el grupo reactivo es electroactivo. Así mismo cabe la posibilidad de que esta reacción sea reversible, por lo que estaría asociada al proceso **RED**.

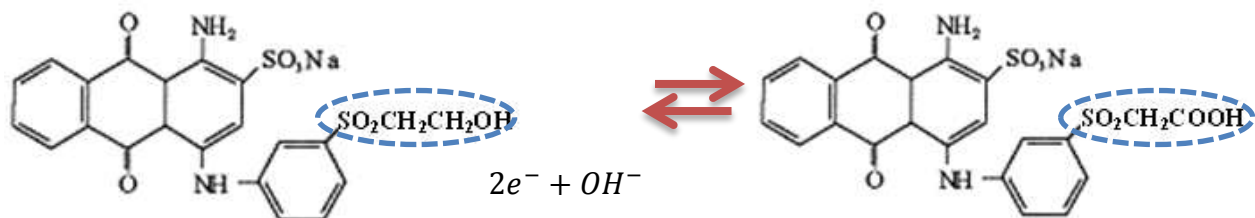


Figura 26. Reacción reversible del grupo reactivo del AzR19.

Hasta este momento se ha demostrado que la molécula de AzR19 presenta electroactividad posiblemente debida al grupo reactivo, para poder identificar con certeza las especies involucradas se tendría que realizar un estudio sistemático, apoyado de técnicas espectroscópicas y analíticas de detección y cuantificación de productos, tales como HPLC, RMN. Además esto puede ser aprovechado para determinar el mecanismo de degradación del AzR19 y de esta manera proponer las variables de operación adecuadas que garanticen la completa mineralización del colorante, sin la formación de productos tóxicos.

5.4.2 Efecto de la reactividad del colorante AzR19 en los parámetros cinéticos de la oxidación del agua.

Los resultados hasta ahora presentados cumplen el objetivo de caracterizar y evaluar el comportamiento electroquímico del AzR19; ahora se procede a evaluar de qué manera se modifican la cinética de la reacción de oxidación de agua. En la figura 27 se presenta la comparación de la respuesta del barrido lineal obtenida sobre el electrodo SnO₂-SCFE y un disco de platino a 20mV/s y 1000 rpm, en el sistema 0.1M KHCO₃ con y sin 2% AzR19. Se observa que la corriente registrada en el electrodo de platino, tanto en un electrolito con y sin colorante se incrementa más rápidamente que la correspondiente al electrodo composito SnO₂.SCFE. En general se aprecia que el comportamiento electroquímico es propio de cada material de electrodo y éste prácticamente no se ve afectado por la presencia del colorante en el medio. Así mismo, cabe destacar que se conserva el proceso de oxidación **OX** descrito anteriormente, tal como se aprecia en el insert de la misma figura.

Así mismo, se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica sobre el electrodo SnO₂-SCFE, utilizando el mismo intervalo de potencial de trabajo de la figura 27. Las respuestas obtenidas fueron muy similares a las mostradas en la figura anterior, razón por la cual no se presentan. Este estudio cobra relevancia, ya que de esta manera se asegura la estabilidad de la película en por lo menos tres ciclos de barrido, en esta zona de potencial.

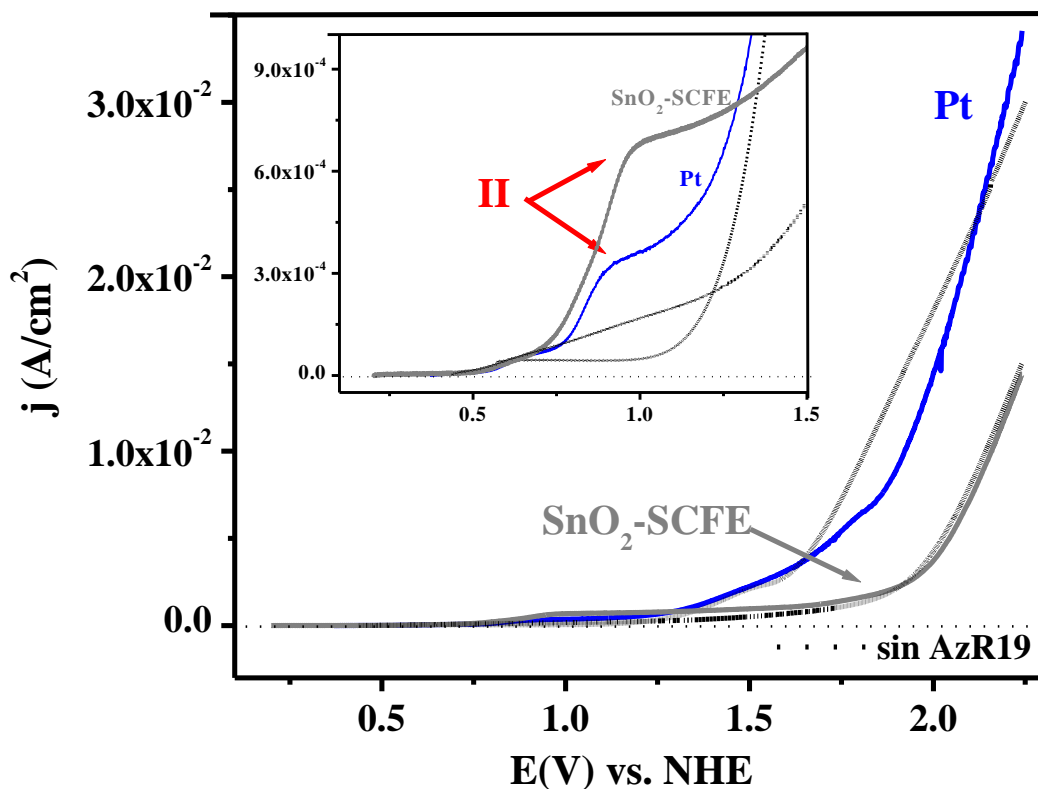
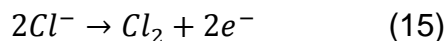
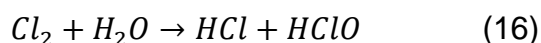


Figura 27. Comparación de la respuesta del barrido lineal obtenida sobre el electrodo SnO₂-SCFE y un disco de platino a 20mV/s y 1000 rpm, en el sistema 0.1M KHCO₃ con y sin 2% AzR19.

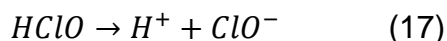
Considerando que el límite de potencial positivo estudiado es de 2.25V vs. NHE, entonces se garantizaría la estabilidad de la película en el proceso de oxidación que incluye a los iones Cl⁻; el cual tiene el siguiente mecanismo: en presencia de los iones cloruro se lleva a cabo un proceso electroquímico indirecto que involucra la generación de cloro [48, 57]:



Posteriormente, el cloro se hidroliza para producir ácido hipocloroso (HClO) y ácido clorhídrico en la solución; se ha reportado que este proceso requiere de un potencial de 1.49V:



En solución acuosa, el ácido hipocloroso se disocia para producir el ion hipoclorito, requiriendo de un potencial de sólo 0.94V:



Se ha reportado que el ion hipoclorito es el posee un carácter fuertemente oxidante capaz de romper los anillos bencénicos presentes en la molécula del AzR19.

Por otro lado, también se ha utilizado al radical hidroxilo (OH^{*}) en la degradación de contaminantes orgánicos, su formación requiere de un potencial de 2.8V [127-129] y en los estudios aquí realizados se evaluó una zona de potencial menor; posteriormente se llevarán a cabo experimentos que consideren una ventana de potencial mayor, para validar la aplicación de este método.

Por otro lado, para determinar de qué manera se modifican los parámetros cinéticos en la reacción de oxidación de agua en función de la adición del AzR19, se realizó un estudio de cronoamperometría, previamente descrito en la sección 3.2.3 (pág. 55). A manera de ejemplo se muestra en la figura 28, las respuestas transitorias de corriente para el electrodo SnO₂-SCFE, obtenidas al aplicar diferentes pulsos de potencial para una velocidad constante de rotación del electrodo (1000rpm). Se observa que conforme aumenta el potencial impuesto crece ligeramente la corriente.

La figura 28b muestra la curva j vs. E del SnO₂-SCFE obtenida a partir de la figura 28a, para el tiempo de muestreo de 10s. Se observa que la respuesta obtenida es independiente de la velocidad de rotación del electrodo, lo que indica que el proceso no está controlado por la transferencia de masa. Cabe señalar que la curva j vs. E correspondiente a los tiempos de 5 y 15 es prácticamente igual a la presentada en la figura 28b. Así mismo, en esta figura se indican la zona I donde se manifiesta la oxidación del colorante **OX** y la zona II correspondiente al inicio y franca evolución de O₂, las cuales se correlacionan con la figura 29 en coordenadas logarítmicas η vs. Log (j); y se comparan con la respuesta del electrodo de platino (material control).

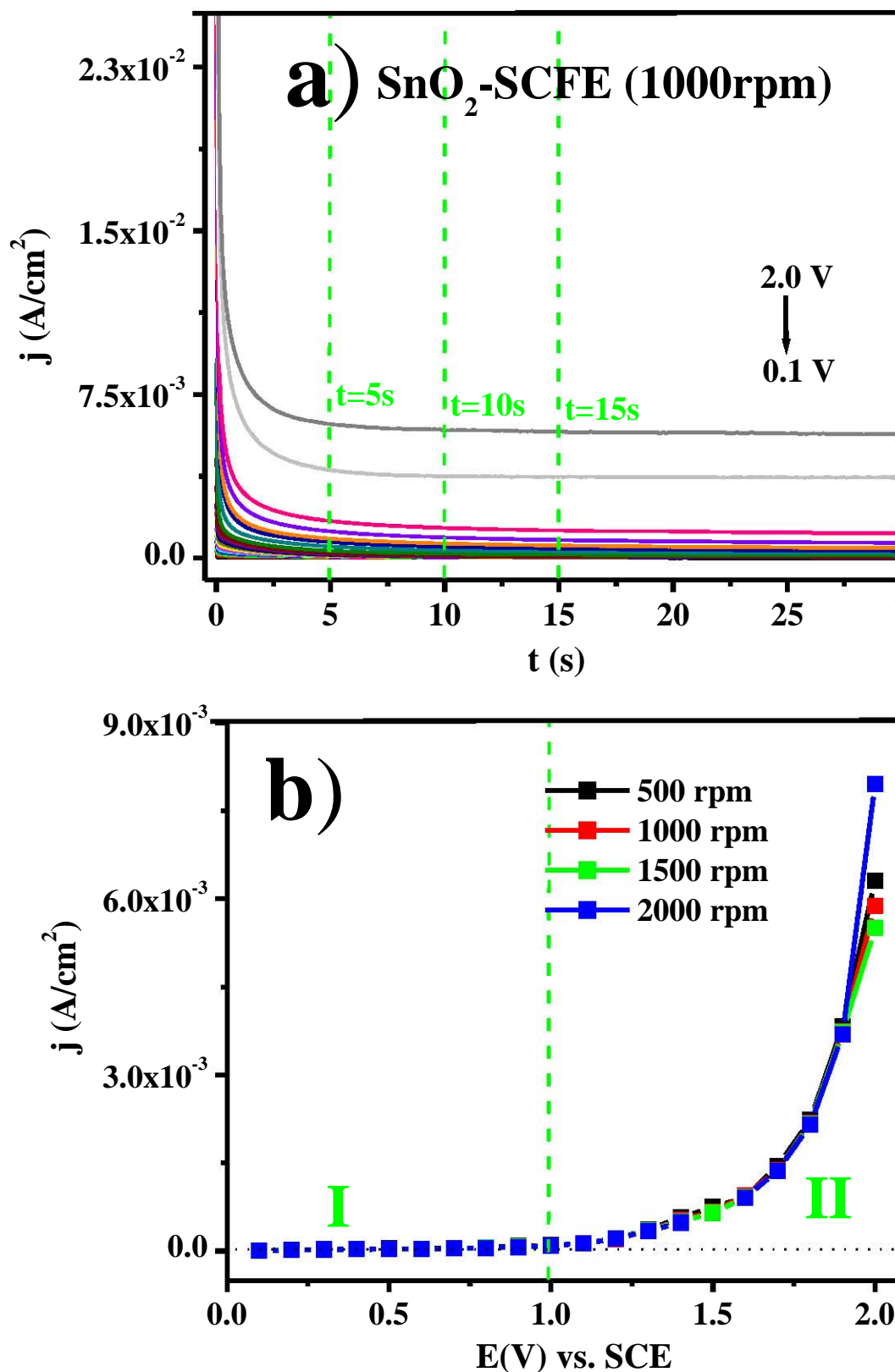


Figura 28. (a) Respuestas de corriente-tiempo del composito SnO₂-SCFE registradas al imponer diferentes pulsos de potencial y (b) su correspondiente curva j-E de SC, obtenidas a diferentes rpm (500-2000rpm), en el sistema 0.1M KHCO₃ con 2% AzR19.

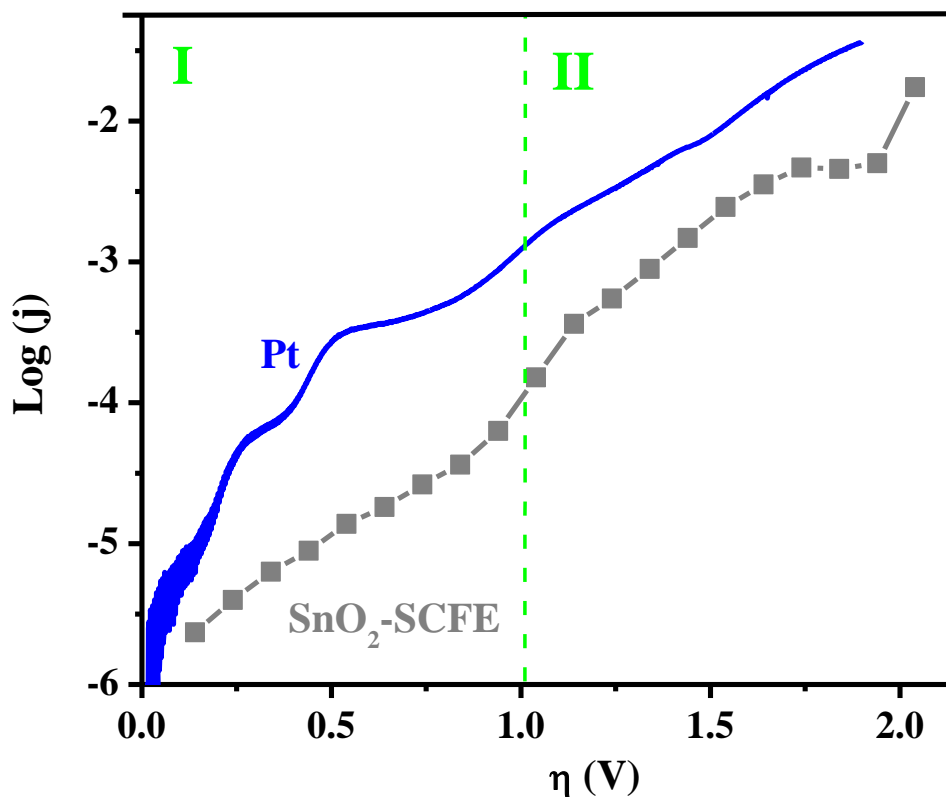


Figura 29. Comparación de las respuestas en coordenadas logarítmicas η vs. $\text{Log}(j)$ correspondientes al electrodo compuesto SnO₂-SCFE y disco de platino, en el sistema 0.1M KHCO₃ con 2% AzR19

La tabla 7 muestra los parámetros cinéticos del electrodo SnO₂-SCFE y un disco de platino, asociados a la oxidación del colorante **OX** para el sistema 0.1M KHCO₃ con 2% AzR19. Se observa que los parámetros cinéticos son del mismo orden de magnitud en los dos electrodos evaluados, pero la reacción de oxidación del colorante se favorece ligeramente en el electrodo compuesto. Por otra parte la tabla 8 compara los parámetros cinéticos correspondientes a los sistemas con y sin colorante obtenidos con los electrodos antes mencionados en la zona de inicio de la evolución de O₂ (II). Considerando los parámetros cinéticos obtenidos en el electrodo SnO₂-SCFE, la reacción de oxidación de agua se ve ligeramente afectada por la presencia del colorante. Caso contrario al electrodo de platino, donde la presencia de colorante favorece dicha reacción.

Tabla 7. Comparación de los parámetros cinéticos obtenidos sobre el electrodo SnO₂-SCFE y un disco de platino en el sistema 0.1M KHCO₃ con 2% AzR19.

pH=9.2	Zona I	
	Proceso de oxidación Ox	
Electrodo	j_0 (A/cm ²)	$\beta \times 10^2$ (V)
Platino	1.14E-05	3.36
SnO ₂ -SCFE	1.35E-05	1.34

Tabla 8. Comparación de los parámetros cinéticos obtenidos sobre el electrodo SnO₂-SCFE en el sistema 0.1M KHCO₃ con y sin 2% AzR19.

Electrodo	Sistema electrolítico	Zona II	
		Oxidación de agua	
		j_0 (A/cm ²)	$\beta \times 10^2$ (V)
SnO ₂ -SCFE	Sin AzR19	5.8E-06	2.49
	Con AzR19	2.41E-06	2.58
Pt	Sin AzR19	2.0E-07	5.70
	Con AzR19	2.43E-05	2.51

Los resultados anteriores ponen en evidencia la importancia de caracterizar y evaluar la respuesta electroquímica del colorante, ya que ésta depende del material de electrodo. Además se observó que el potencial de evolución de agua se ve afectado; hecho que cobra relevancia ya que de éste depende el tipo de proceso oxidativo que se empleará para la degradación del colorante; con esta información se busca proponer una estrategia eficiente que permita establecer las variables de operación adecuadas, las cuales puedan garantizar la completa mineralización del colorante, sin la formación de productos tóxicos

Cabe mencionar que el medio electrolítico utilizado es una solución “modelo”, donde su composición química no corresponde a la de un efluente textil real. Estos contienen una gran cantidad de sales y otros aditivos utilizados ampliamente en el proceso de teñido

textil, los cuales dificultan en gran medida la degradación del colorante, los objetivos generales del proyecto contemplan utilizar efluentes reales una vez que se haya determinado el proceso de mineralización del AzR19.

Finalmente, en este capítulo se puso en evidencia que la morfología de cada material de electrodo juega un papel muy importante en el comportamiento electroquímico, ya que a pesar de que los compositos SnO₂-nCFE y SnO₂-SCFE tienen la misma proporción de negro de carbono y óxido de estaño (50:50), la morfología de cada uno es totalmente diferente debido al tamaño de partícula del material de carbono; como consecuencia se tienen respuestas electroquímicas propias de cada composito. Así mismo fue posible proponer una aplicación específica para cada electrodo y de esta manera se contribuye a establecer procesos cada vez más eficientes.

CAPÍTULO VI



CONCLUSIONES

El objetivo general de este trabajo fue diseñar electrodos para su uso eficiente como ánodos. La evaluación de los parámetros cinéticos permitió seleccionar al composito SnO₂-negro de carbono nanoestructurado (nCFE) como mejor materia de electrodo, ya que muestra una respuesta similar al platino y DSA para la reacción de oxidación del agua. Además el composito presentó estabilidad en sistemas electrolíticos de diferente pH.

Considerando en el tamaño de partícula del material de carbono, se determinó que el composito SnO₂-negro de carbono estándar (SCFE), que posee un tamaño de partícula mayor, que desplaza la reacción de evolución de oxígeno a potenciales mayores, por esta razón puede ser utilizado en una celda de electrólisis para la degradación de compuestos orgánicos. En este caso sólo se estudió el comportamiento electroquímico del colorante azul reactivo 19.

Considerando que un cambio en las propiedades de la matriz de carbono afecta la respuesta electroquímica, se propuso una metodología que permite caracterizar física y electroquímicamente a los materiales de carbono y de esta manera seleccionar a la mejor matriz soporte. Este estudio garantiza que la matriz de carbono es estable, es buen material de electrodo, porque presenta buena conductividad y responde a los proceso de transferencia de carga, similares a los obtenidos con electrodos metálicos tales como oro o platino.

Otra de las características que debe reunir el material anódico es que debe ser económico es por esta razón se propone al carbono en electrodos de película y al nafión como agente aglomerante, razón por la cual se presentó un estudio de su influencia en el comportamiento de las matrices de carbono. Desde un punto de vista técnico, el polímero mejora la estabilidad y el manejo de los electrodos de película, sin embargo se encontró que el nafión contribuye a la respuesta electroquímica, más no la determina, ya que los procesos de transferencia de carga que ocurren son propios del tipo de carbono.

Una segunda etapa de este proyecto pretende utilizar a los compositos: SnO₂-nCFE y SnO₂-SCFE en celdas de electrólisis para la reducción electroquímica del CO₂ y la electro-oxidación del azul reactivo 19, respectivamente. Así mismo, se pretende realizar el diseño de un reactor electroquímico que se ajuste a las necesidades de cada proceso.

ANEXO A



TÉCNICAS COMPLEMEN- TARIAS

A1. Difracción de rayos X

La difracción de los rayos X es el fenómeno físico utilizado ampliamente en el estudio de la composición y estructura en la ciencia de los materiales.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas, las cuales son del orden de los espacios atómicos de los sólidos. La difracción de rayos X se producen al interaccionar un haz de rayos X de determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina (materia ordenada). Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, una porción de este haz se dispersará en todas las direcciones por acción de los electrones de cada átomo o ión que está dentro del camino del haz, pero se mantiene la longitud de onda [130].

A.1.1 Ley de Bragg

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, la cual que predice la dirección que tendrá la interferencia de los haces de rayos X dispersados por un cristal:

La hipótesis de Bragg consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por unos "espejos" imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina (líneas gruesas horizontales, figura 1) y considerando la naturaleza repetitiva del cristal, estarían separados por distancias constantes

Por lo tanto, si un par de haces de rayos X inciden sobre un conjunto de "espejos" con un ángulo θ , se reflejarán sobre dichos "espejos" sólo si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda OF y OH (marcados con líneas naranja) es un número entero de longitudes de onda:

$$FG + GH = n\lambda \quad (1)$$

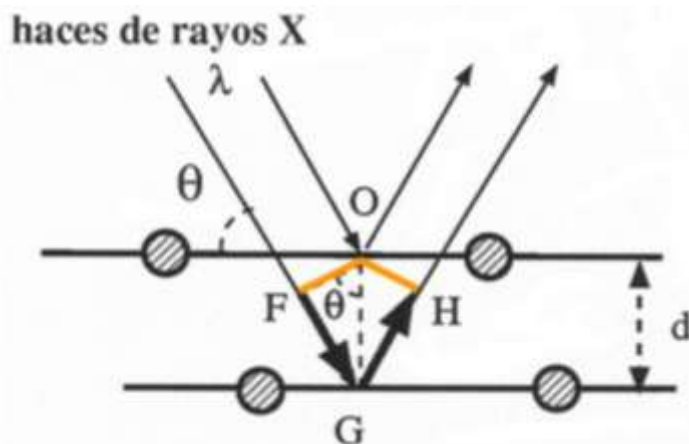


Figura 1. Consideraciones de la ley de Bragg [130].

Considerando que:

$$FG = GH \quad (2)$$

$$\text{sen}(\theta) = \frac{FG}{d} \quad (3)$$

Por lo que sustituyendo la ecuación (2) y (3) en (1), se obtiene la Ley de Bragg:

$$2d * \text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (4)$$

Por otro lado, las tres técnicas básicas de difracción de cristales tridimensionales son:

1. *Técnica de Laue*, para el estudio de monocristales, particularmente para establecer la orientación de la celda de un monocristal de estructura ya conocida
2. *Técnica del monocristal rotatorio*, para determinar la estructura cristalina de un monocristal.
3. *Técnica de polvos o de Debye-Scherrer*, para el estudio de una muestra de polvos de un material originalmente en polvo o de un policristal que habrá que moler [131].

La técnica de polvos o de Debye-Scherrer consiste en utilizar polvos de la muestra en estudio, los cuales constan de partículas orientadas al azar que están expuestas a una radiación X monocromática. Considerando que cada partícula de polvo es un cristal, una gran cantidad de éstos con orientaciones al azar aseguran que algunas partículas estén orientadas de tal manera cumplan con la ley de Bragg para un conjunto de planos.

El difractómetro es un aparato utilizado en la determinación de ángulos donde ocurre la difracción de la muestra, sus principales componentes se muestran en la figura 2

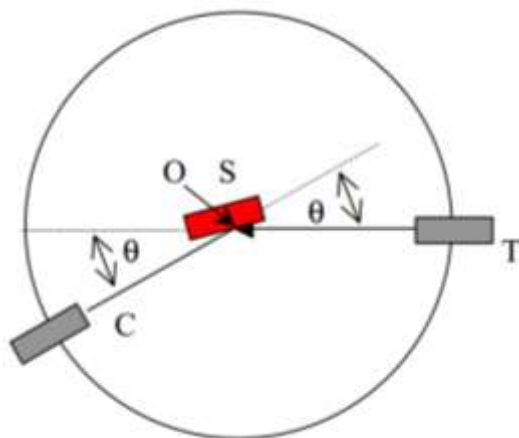


Figura 2. Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X: T representa la fuente de rayos X, S la muestra, C el detector, y O el eje de rotación alrededor del cual gira el detector y la muestra [132].

La muestra S en polvo es colocada en un tubo de vidrio de paredes delgadas, de tal manera que permita su rotación en el eje O, perpendicular al plano de la página. El haz de rayos-X monocromático es generado en el punto T, y las intensidades de los haces difractados son detectadas por el contador C, localizado en un dispositivo móvil, el cual también puede ser rotado alrededor del eje O. Cabe mencionar que tanto la muestra como la fuente de rayos-X y el contador son coplanares.

El contador y la muestra están mecánicamente acoplados, de tal manera que la rotación de la muestra en un ángulo θ está acompañada por una rotación del contador en 2θ ; esto para asegurar que los ángulos incidentes y de reflexión se mantengan iguales uno con respecto al otro [132].

Como el contador se mueve a una velocidad constante, un medidor grafica automáticamente las intensidades de los rayos difractados (monitoreados por el contador), entonces 2θ es el de ángulo de difracción que se mide experimentalmente. A manera de ejemplo, la figura 3 muestra un difractograma de polvos de SnO_2 .

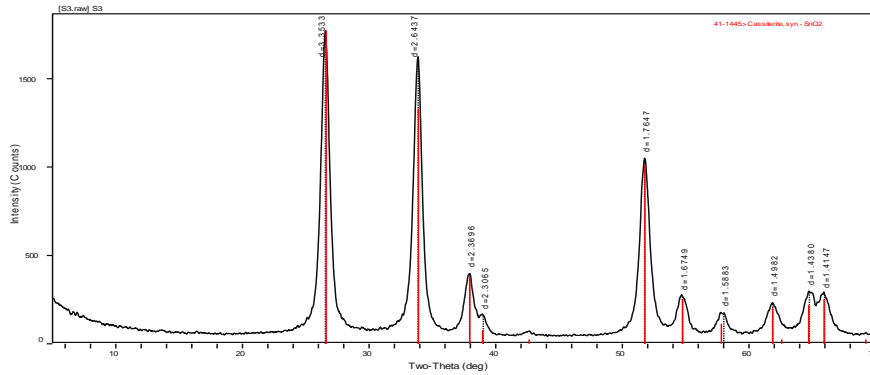


Figura 3. Patrón de rayos X obtenido sobre polvos de SnO₂.

Se puede analizar el ancho de los picos de Bragg del barrido de rayos X de la figura 3 para obtener información sobre el tamaño de grano promedio de un cristal, y determinar utilizando la ecuación de Scherrer (5) [112, 120, 133]:

$$d_p = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (5)$$

Dónde d_p es el diámetro de la partícula, λ es la longitud de la onda de radiación, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer, que toma un valor promedio de 0.9, B es la anchura del pico a altura media expresada en radianes.

A2. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido MEB o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy) es un instrumento diseñado para analizar la topografía superficial o llevar a cabo una caracterización textural de muestras sólidas con resolución nanométrica. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, el SEM emplea un haz de electrones que "barre" una determinada área sobre la superficie de la muestra, generando así una imagen de alta resolución. Es importante destacar que esta técnica no es destructiva, además la preparación de la muestra es mínima.

Cuando el haz de electrones golpea la muestra, ocurre una dispersión elástica e inelástica generando diversas señales, se muestran en la figura 4 [134, 135].

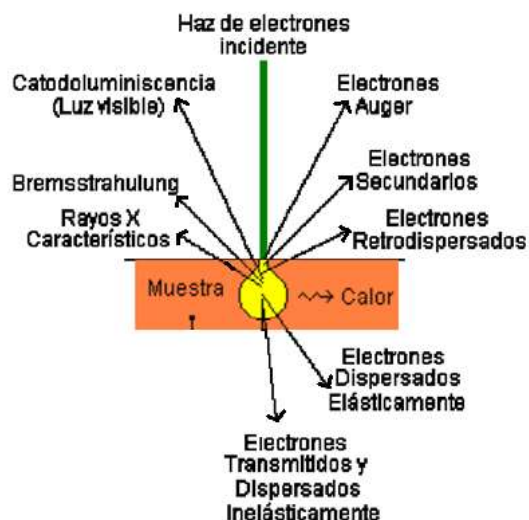


Figura 4. Diferentes señales obtenidas al hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra [132].

La dispersión elástica afecta la trayectoria del haz de electrones que incide en la muestra, pero no altera significativamente la energía cinética, ya que existe una gran diferencia de masa entre núcleo y electrón, de esta manera se generan los llamados electrones retrodispersos (BSE). Cabe señalar que conforme se incrementa la energía del haz incidente disminuye la dispersión elástica, debido a que los electrones son capaces de penetrar en la muestra.

La dispersión inelástica involucra la transferencia de energía del haz de electrones hacia los átomos de muestra, este tipo de interacciones producen:

1. *Calentamiento de la muestra:* debido principalmente a vibraciones.
2. *Catodoluminiscencia:* generada por la emisión de radiación de onda larga (ultravioleta, infrarrojo y visible).
3. *Radiación continua (Bremsstrahlung o radiación "de frenado"):* se produce cuando los electrones incidentes son frenados por la repulsión de los electrones de la muestra. Dicho frenado implica una pérdida de energía de estos electrones, que se traduce en la emisión de rayos X.

4. *Rayos X característico*: es la emisión de radiación electromagnética como resultado del paso de un electrón de un orbital electrónico a otro más interior, tras la acción del haz incidente, es decir un electrón “excitado” pasa un orbital superior. Cuando la vacante que ha dejado este electrón es ocupada por un electrón procedente de un orbital superior, se libera el exceso de energía mediante la emisión de rayos X, característica del “salto” energético. El rango típico de energía producido por la dispersión inelástica se encuentra entre 0.12 y 10 keV. Cabe destacar que la fracción de rayos X emitida por la muestra se incrementa con el número atómico

5. *Electrones secundarios (SE)*: Son producidos como resultado de la interacción entre el haz electrónico y los electrones de la muestra débilmente retenibles, el haz incidente les proporciona la energía suficiente para superar la barrera energética que los retiene en el sustrato y son expulsados del mismo. Se diferencian de los electrones retrodispersados porque los BSE son de alta energía y los SE de baja energía. La probabilidad de que un electrón se escape de la superficie disminuye con la profundidad de la muestra, es por esto que los electrones secundarios son ampliamente utilizados para estudiar las características superficiales.

6. *Electrones Auger*: emisión de electrones generados como resultado del paso de un electrón de orbital electrónico de un átomo a otro más interior, después de la interacción del haz incidente [136].

A2.1 Funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido se basa en el microanálisis de sonda electrónica (EPMS), donde la parte central y más importante es la denominada microsonda electrónica, la cual es la responsable de generar un haz fino de electrones que interactúa con la muestra para generar electrones retrodispersos, electrones

secundarios, rayos X característicos y catodoluminiscencia (CL). La señal se sincroniza con un osciloscopio encargado de formar la imagen; dependiendo de la señal se pueden obtener imágenes de barrido de electrones, de luminiscencia catódica o bien mapas de composición de rayos X. Las imágenes de barrido de electrones utilizan electrones secundarios o electrodispersos, mientras que los mapas de composición de rayos X son elaborados a partir de los rayos X característicos que emite cada elemento y finalmente las imágenes de CL emplean la señal de luz generada en la respuesta del haz de electrones.

En la figura 5 se muestra un esquema de una microsonda electrónica, donde sus principales elementos son indicados. En un filamento de tungsteno incandescente, señalado como **1** en la figura 5, se genera el haz de electrones por una emisión termoiónica de una diferencia de potencial, típicamente entre 10 y 30kV; también es posible utilizar un cristal de LaB_6 como fuente de emisión termoiónica, ya que proporciona un haz de electrones de diámetro pequeño con gran estabilidad e intensidad, lo que permite generar una imagen de alta resolución con análisis químico más confiable que el que proporciona un filamento de tungsteno. El haz de electrones es centrado por un **2** conjunto de bobinas y **3** lentes que reducen el diámetro a un intervalo entre 1nm y $1\mu\text{m}$, mientras que la corriente del haz se encuentra entre 1pA y $1\mu\text{A}$. Las señales generadas por la interacción del haz incidente y la muestra son recopiladas en uno o varios sistemas de detección, los cuales permiten transformarlas en señales eléctricas; en la figura 5 se han representado dos detectores: **4a** de electrones secundarios y **4b** de rayos X. Para que la microsonda funcione correctamente debe permanecer a alto vacío, típicamente con un rango de presión de 2×10^{-5} a 10^{-6} torr (alrededor de una billonésima parte de la presión atmosférica), que se logra con **5** un sistema de bombeo mecánico.

A2.2 Detectores de electrones

Dado que los electrones retrodispersos y los electrones secundarios poseen diferentes energías, se necesitan detectores especiales para recibir las señales:

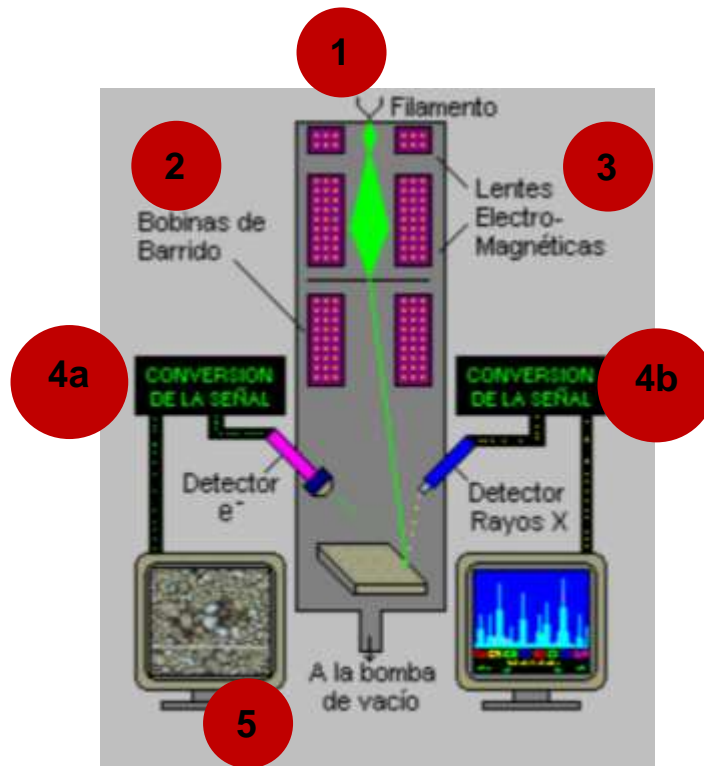


Figura 5. Columna de electrones de un microscopio electrónico de barrido [134].

- ✓ **Detector de electrones secundarios:** La señal de electrones secundarios corresponde a los electrones arrancados a la propia muestra por la acción del haz incidente. Este detector es el que normalmente se emplea para la caracterización de la morfología superficial de la muestra, ya que proporciona una imagen real de alta resolución. A manera de ejemplo, en la figura 6 se muestra una imagen de SEM de electrones secundarios correspondiente al SnO_2 soportado sobre vidrio; se observa que se obtienen diferentes tamaños y formas de los cristales de óxido de estaño, así mismo aprecia que no están distribuidos de manera uniforme en el sustrato.
- ✓ **Detector de electrones Retrodispersados:** La señal de electrones retrodispersados proviene en su mayoría del haz incidente que rebota en el material, después de llevar a cabo diferentes interacciones. La intensidad de la señal de los electrones retrodispersados depende del número atómico, es decir a mayor número atómico mayor intensidad; este hecho permite distinguir las fases de un material de diferente composición química, ya que las zonas con menor Z

se verán más oscuras que las de mayor número atómico, siendo esta su principal aplicación. En la figura 7 se presenta una imagen de electrones retrodispersos del electrodo $\text{SnO}_2\text{:SCFE}$; se observa que el compuesto está constituido por dos fases correspondientes al carbono estándar y al SnO_2 . Debido a que el C que posee un número atómico menor al óxido de estaño, se encuentra representado por la zona más oscura, mientras que el SnO_2 se asocia parte clara de la imagen, además se aprecia que este se concentra en lugares específicos [137].

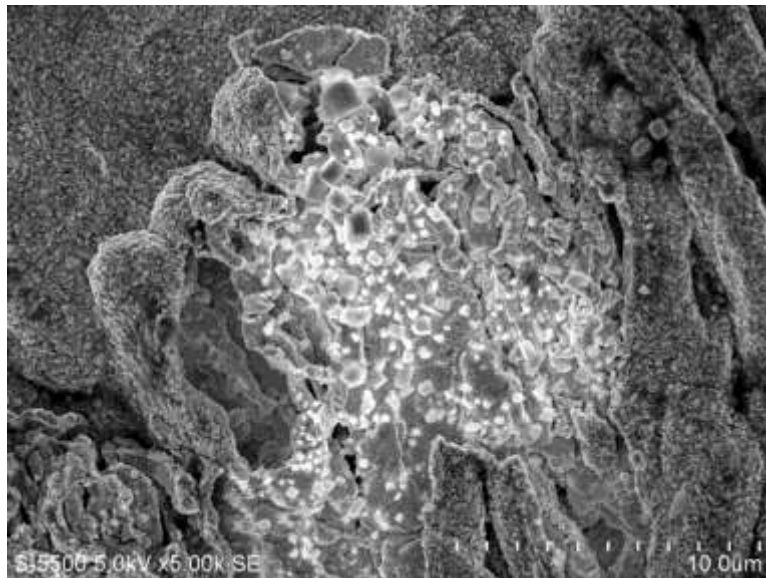


Figura 6. Imagen de SEM de electrones secundarios del SnO_2 soportado en vidrio.

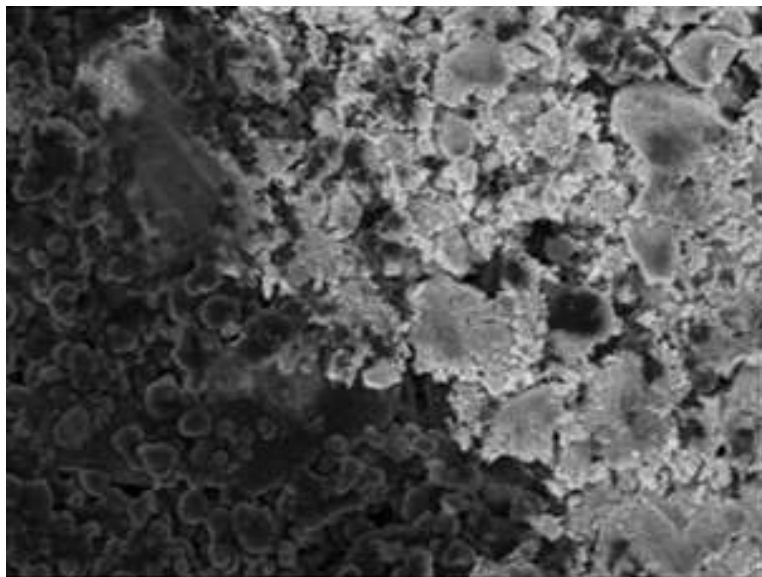


Figura 7. Imagen de SEM de electrones retrodispersos correspondiente al del electrodo compuesto de película de $\text{SnO}_2\text{:SCFE}$ (50:50).

A2.3 Detectores rayos X

Por otro lado, una micro sonda de electrones usualmente está equipada con un detector de rayos, ya sea un espectrómetro de energía dispersiva (EDX) o varios espectrómetros de longitud de onda dispersiva (WDS).

✓ **Espectrómetros de longitud de onda dispersiva (WDS)**

El WDS se usa para análisis altamente cuantitativos, consiste en un monocromador y un detector (contador proporcional de rayos X). El primero es un cristal que dispersa los rayos X por medio de reflexión de Bragg, es decir se basa en las características de difracción de un cristal para desviar preferentemente una cierta longitud de onda, esta ley se describió en la sección A.1.1 (pág. 172). La mayoría de microsondas están equipadas con varios de estos cristales, con espacios diferentes entre ellos con la finalidad de cubrir un mayor rango de longitudes de onda de rayos X. Los cristales más comunes son de fluoruro de litio (LIF), pentaeritrol (PET) y ftalato ácido de talio (TAP), los cuales cubren todas las longitudes de onda de rayos X generadas por elementos químicos con Z desde 11 (Sodio) hasta 92 (Uranio). Para elementos más ligeros se necesita un espaciado más amplio, por lo que se usan otras películas como por ejemplo estearato de plomo [136].

✓ **Espectrómetro de energía dispersiva (EDX)**

El EDX emplea un detector de litio-silicón o germanio que se basa en el principio de producción electrón-hueco y analiza todas las energías de fotones de rayos X simultáneamente. El detector de energía dispersiva recoge durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de RX que se proceden en la muestra clasificándolos según su energía. La electricidad producida en el detector se amplifica generando pulsos de potencial proporcionales a la altura de la energía de los rayos X y un analizador multicanal es empleado para analizar los pulsos y construir un espectro de rayos X para todo el intervalo energético. Un espectro de EDX se muestra en la figura 1 (4b), usualmente se presenta como un histograma, donde el eje horizontal

tiene unidades de energía (Kiloelectronvoltios, KeV), y el eje vertical corresponde al número de cuentas o intensidad, la cual se va autoajustando a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto. A manera de ejemplo se muestra en la figura 8 el espectro obtenido del electrodo compuesto de SnO₂-SCFE, se observa que está compuesto principalmente de carbono, oxígeno, estaño y flúor, este último está asociado a la presencia de Nafión, el cual fue utilizado en la preparación de las tintas precursoras de los electrodos de película, tal como se mencionó en la sección 3.1.1 Preparación de los electrodos de película de carbono (pág. 50).

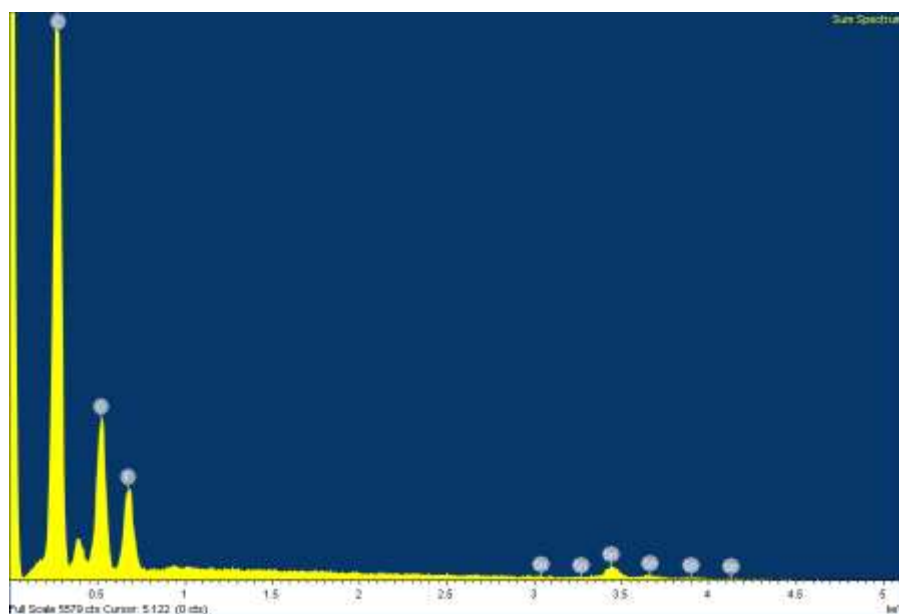


Figura 8. Espectro de EDX correspondiente al compuesto de SnO₂-SCFE

Así mismo, también es posible obtener mapas de RX, que a través la asignación de diferentes colores se aprecia gráficamente la distribución espacial de los elementos en la zona seleccionada; de esta manera se ofrecen imágenes semicuantitativas de la concentración de los elementos mediante la densidad de puntos de colores en una zona específica. Considerando la figura 7 de electrones retrodispersos, en la figura 9 se presentan los mapas de rayos X obtenidos sobre el mismo electrodo compuesto de SnO₂:SCFE; previamente se había afirmado que la zona oscura de la figura 7 corresponde al carbono, lo cual se confirma en este análisis ya que esta zona presenta la mayor cantidad de puntos asociados al C. Por otro lado, la zona más clara (figura 7)

presenta una mayor cantidad de puntos asociados al estaño; el oxígeno se encuentra en toda la superficie del electrodo, sin embargo los puntos azules se concentran en la zona que corresponde al SnO_2 ; en cuanto al flúor, este se encuentra presente en prácticamente todo el electrodo composito.

La resolución del mapa depende de la intensidad y la rapidez con que se mueva el haz de electrones sobre la muestra, así como de la señal de rayos X que sea emitida, la cual puede ser manipulada ajustando apropiadamente la corriente del haz de electrones y el tiempo de permanencia sobre cada punto de la muestra. Así mismo, la calidad de las imágenes de rayos X también depende la concentración del elemento que sea analizado, mientras que el contraste está en función de la diferencia de concentración del elemento en las distintas fases de la muestra.

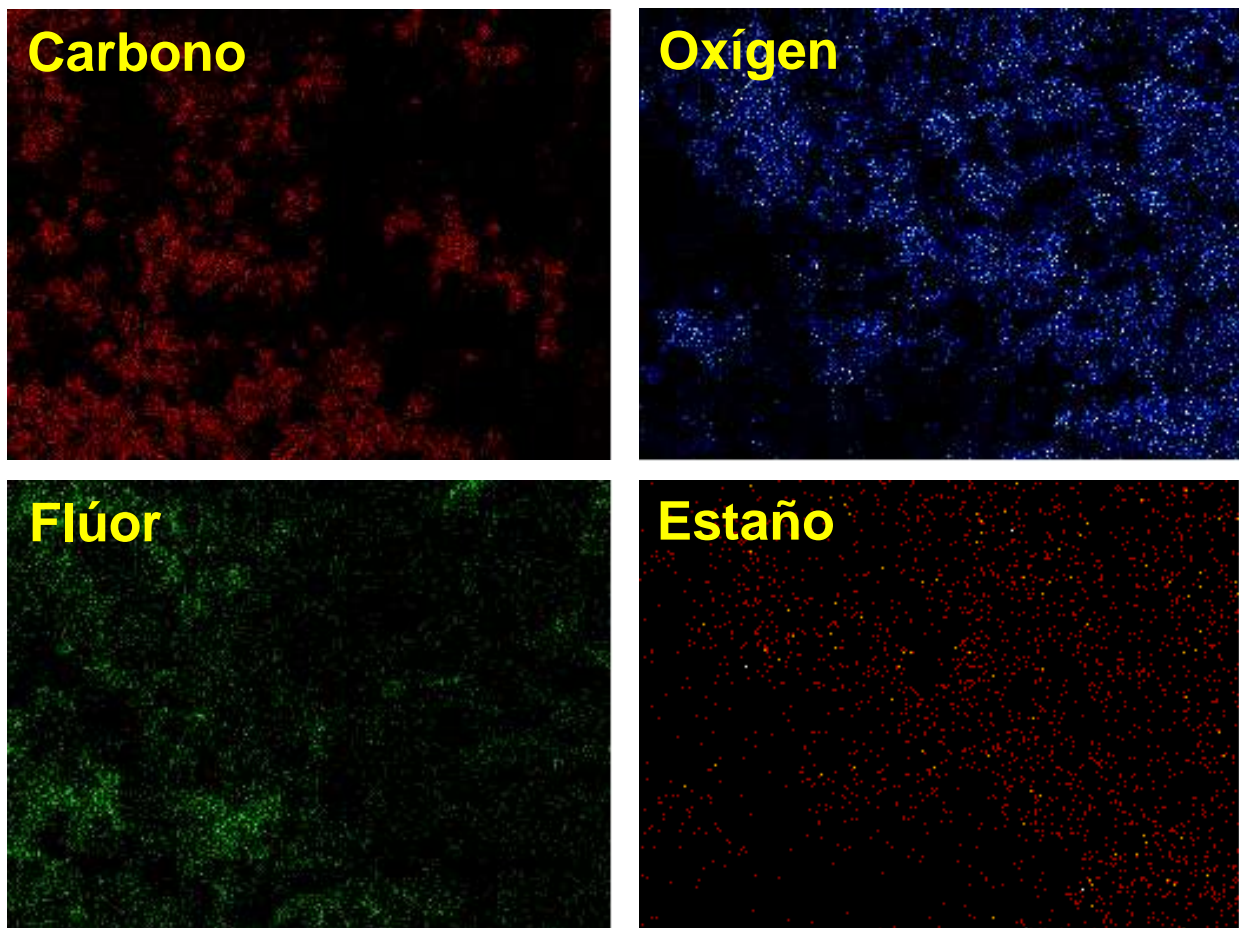


Figura 9. Mapas de rayos X obtenidos sobre el electrodo composito de SnO_2 -SCFE

Finalmente, ya adquirido el espectro y con la ayuda de patrones y el software adecuado se puede realizar de forma automática un análisis químico cualitativo y cuantitativo, es decir, se procede a la identificación de picos y al cálculo de la concentración de los diferentes elementos, éste se lleva a cabo considerando la intensidad de la señal, la cual es comparada con la generada por el mismo elemento estándar de concentración conocida. La figura 10 muestra una gráfica composición (% Peso vs. elemento) obtenida para el mismo electrodo SnO_2 -SCFE presentado en las figuras anteriores; se observa que el porcentaje de peso obtenido para el estaño es mayor que en los demás elementos, a pesar de que el espectro de la figura 8 muestra un pico muy pequeño; este comportamiento se debe a que la masa molecular del estaño es mucho mayor que la que poseen los demás elementos identificados [138].

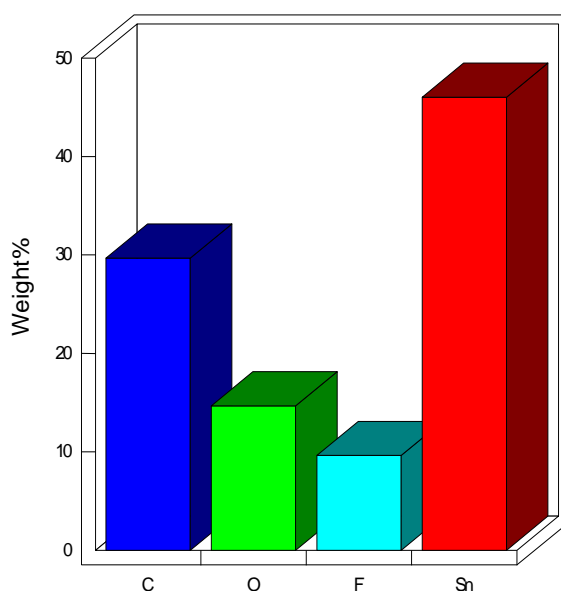


Figura 10. Gráfica composición obtenida para el electrodo SnO_2 -SCFE.

El EDX es un método rápido y fácil de usar, ya que la detección de los elementos presentes en el punto de análisis es prácticamente instantánea, lo que permite realizar mapeos de la composición de la muestra, algo que llevaría mucho tiempo con WDS. Sin embargo, su resolución espectral es baja, así como la sensibilidad con respecto al espectrómetro de longitud de onda dispersiva, además presenta una alta relación señal/ruido como resultado de numerosas interferencias espectrales.

A3. Determinación del área BET

Antes de abordar el concepto de área BET, es preciso indicar que un sólido poroso es aquel material que tiene cavidades o canales los cuales son más profundos que anchos. Según el tamaño de los poros (figura 11), la IUPAC los ha clasificado como:



Figura 11. Clasificación de un sólido poroso según su tamaño de poro, IUPAC [139].

Para caracterizar materiales porosos, generalmente se lleva a cabo la adsorción de un gas sobre la superficie del material, pero cabe señalar que la porosidad de un material depende de la molécula sonda utilizada, es decir está en función de la accesibilidad de los poros según el tamaño y forma de la molécula de gas empleado, así como el área de los poros y su volumen del material [139].

La adsorción de nitrógeno es una técnica muy extendida, principalmente es utilizada para obtener áreas superficiales y distribuciones de tamaño de poros. Si la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente se debe sólo a las fuerzas de Van Der Waals, se trata de adsorción física, donde las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y los calores específicos de adsorción son bajos.

Es evidente que la cantidad adsorbida de un gas por un sólido también depende de la temperatura y presión. Por tanto, para un sistema dado, a una temperatura constante, la variación de la cantidad adsorbida (volumen de gas adsorbido por unidad de masa) con respecto a la presión (P/P^0) constituye una isoterma de adsorción, la cual finaliza cuando se alcanza la saturación, es decir $P/P^0=1$ [112].

EL proceso de adsorción-desorción en un poro cilíndrico (figura 12) se lleva a cabo a presiones relativas bajas, donde se forma la primera capa o monocapa del gas adsorbido sobre la superficie, a medida que aumenta la presión relativa (en dirección de las flechas), se van formando las otras capas sobre la existente (multicapas), hasta que finalmente el aumento de la presión relativa provoca el colapso de las multicapas de la superficie produciéndose la condensación capilar. Posteriormente ocurre el proceso de desorción, en el cual la presión relativa disminuye, así como la cantidad de gas adsorbido.

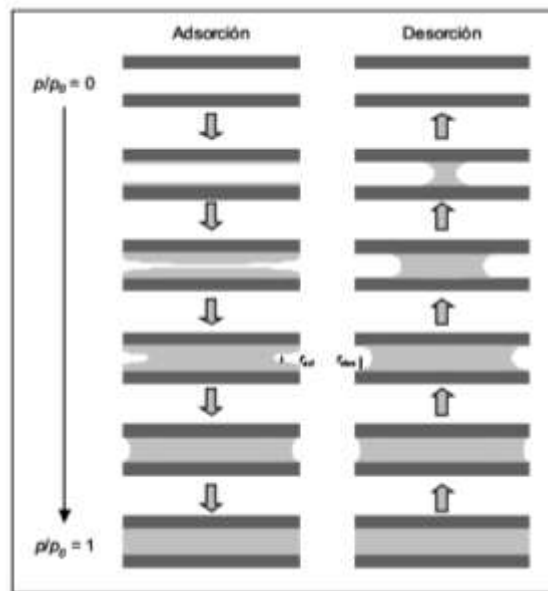


Figura 12. Diagrama del proceso de adsorción-desorción en un poro cilíndrico en función de la presión relativa [112].

Las isothermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, ya que existen diferencias apreciables en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado, indicando que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente. Sí un determinado sólido es mesoporoso, la condensación capilar se producirá a presiones relativas medias o altas, mientras que si es microporoso el llenado de los poros se producirá a bajas presiones. Por esta razón, la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase sólido-adsorbato.

A3.1 Tipos de isothermas de adsorción

Se han propuesto diversas clasificaciones de las isothermas de adsorción [140], entre las que destaca la propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [113] y la utilizada actualmente según la IUPAC, la cual distingue 6 tipos de isothermas que se presentan en la figura 13 [141]:

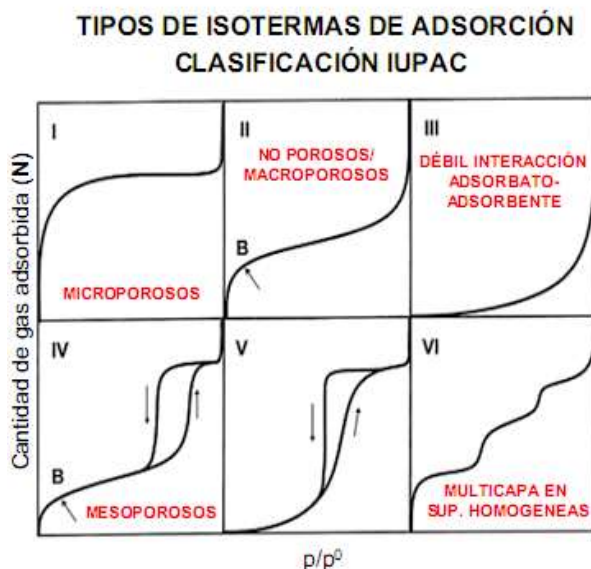


Figura 13. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC [141].

Tipo I o tipo Langmuir: Es característico de procesos de adsorción de microporos o en superficies homogéneas, es el caso típico de los carbones activos.

Tipo II: Se lleva a cabo en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en mono-multicapa, cuyo comportamiento queda perfectamente definido mediante el modelo de Brauner, Emmet y Teller (B.E.T.), en el que es característico el punto B, el cual indica el momento en el que se completa la monocapa (figura 14). Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos y muchos negros de carbono (carbon blacks).

Tipo III: Presenta una interacción débil entre adsorbente-adsorbato y es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos; por ejemplo sobre óxidos metálicos.

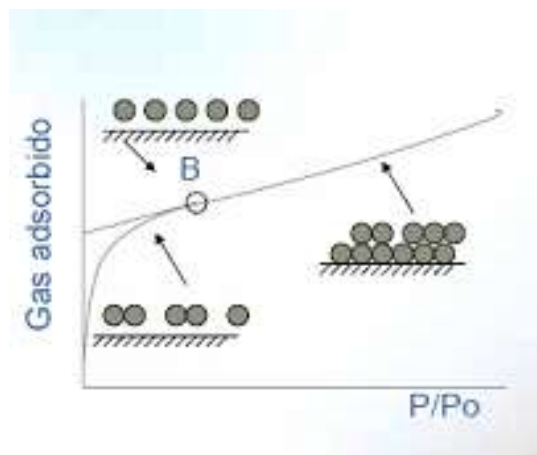


Figura 14. Adsorción una de mono-multicapa en la isoterma de adsorción tipo II [141].

Tipo IV: Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis, la cual se forma cuando difiere la curva de adsorción con la desorción. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.

Tipo V: Son poco comunes y las de más difícil interpretación, ya que presentan un adsorción débil a bajas presiones, seguida de la condensación capilar. Es la típica adsorción de vapor de agua por carbones a temperaturas cercanas a la ambiente.

Tipo VI: Son poco comunes ya que representan la adsorción en multicapas de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa favorezca la formación de la siguiente, mediante interacciones laterales de las propias moléculas.

A3.2 Modelo de BET

En cuanto a la determinación del área específica, en 1938 Brunauer, Emmet y Teller publicaron el famoso modelo BET [112, 113], que relaciona el volumen de un gas adsorbido, el cual se describe en la ecuación 6:

$$V = \frac{V_m C P}{(P^0 - P) * (1 - (C - 1) * \frac{P}{P^0})} \quad (6)$$

Dónde **V**: es el volumen del gas adsorbido, **V_m**: es el volumen de la monocapa ($\frac{cm^3}{g}$), **P** es la Presión de trabajo, **P⁰** es la presión de saturación y **C**: es una constante que relaciona la energía molar neta de adsorción ($E_1 - E_L$):

$$C = K * \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (7)$$

E_L es la energía de licuefacción del adsorbato y **E₁** es la energía de adsorción en la primera capa

El modelo parte inicialmente de las suposiciones de Langmuir que considera centros de adsorción equivalentes, adsorción de una sola molécula por cada centro y establece que no hay interacciones laterales. A estas suposiciones se añaden otras que toman en cuenta la formación de multicapas:

1. Hay adsorción en capas superiores sin haberse completado las inferiores.
2. A cualquier presión relativa, hay equilibrio de adsorción en cada capa. La velocidad de adsorción es igual a la de desorción en cada capa.
3. A partir de la segunda capa de adsorción, las propiedades de todas las capas son iguales.
4. Cuando la presión relativa vale 1, hay condensación general y el número de capas tiende a infinito.

Al emplear la forma lineal de la ecuación de BET (ecuación 8), es posible conocer los parámetros C y V_m, éste último es indispensable para calcular el área superficial, S_{BET} ($\frac{cm^2}{g}$), la cual se obtiene mediante la ecuación 9 [112]:

$$\frac{P}{(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} * \left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (8)$$

$$Sg = \frac{V_m * N_A * \sigma}{V_{molar}} \quad (9)$$

Dónde V_m : es el volumen de la monocapa $\left(\frac{cm^3}{g}\right)$, N_A : es el número de Avogadro $\left(6.022 \times 10^{23} \frac{moléculas}{mol}\right)$, σ : área que ocupa una molécula adsorbida, para el caso específico del nitrógeno, este valor es de $16.2 \frac{\text{Å}^2}{molécula}$ y V_{molar} : $22\ 400 \frac{cm^3}{mol}$ en condiciones estándar de temperatura y presión.

A4. Método de adición del patrón o estándar

El método de análisis cuantitativo más seguro, aunque más tedioso es el método de adición del estándar, es particularmente útil cuando no se conoce la concentración de una muestra o cuando es sumamente difícil reproducirla en soluciones sintéticas. Básicamente consiste en preparar una serie de soluciones con concentraciones conocidas del analito en el mismo matraz de la solución problema.

Inicialmente en se realiza una voltamperometría de la solución problema, después se añaden alícuotas de una solución de concentración conocida de analito, se registra nuevamente la voltamperometría lineal bajo las mismas condiciones experimentales; para mayor exactitud, es recomendable efectuar varias adiciones del patrón. Únicamente si la respuesta es lineal, el incremento de la corriente en esta nueva voltamperometría puede ser empleada para estimar la cantidad de sustancia problema en la solución de partida; para determinar cómo cambia la altura de la onda o máximo de corriente por la adición del patrón, se considera que la corriente de la primera voltamperometría realizada sólo presenta contribuciones asociadas a la concentración de la sustancia problema en el electrolito soporte, entonces la corriente de la muestra problema es proporcional a su concentración $[X]_0$, tal como se establece en la ecuación 10:

$$I_x = k[X]_0 \quad (10)$$

Donde k es una constante de proporcionalidad y I_x es la corriente de pico generada por la oxidación de la especie en la muestra problema

Por lo tanto, corriente de pico generada por la oxidación de la especie en la muestra problema, más la cantidad proveniente de las diferentes adiciones del estándar (I_{x+s}), son proporcionales a la concentración de la muestra problema $[X]_0$ y de la solución patrón $[S]_i$:

$$I_{x+s} \propto k[X]_0 + k[S]_i \quad (11)$$

Puesto que al volumen inicial (V_0) se le adicionó un volumen de estándar (V_s) con una concentración $[S]_i$ conocida, entonces el volumen total (V_T) en la celda electroquímica se define como:

$$V_T = V_0 + V_s \quad (12)$$

Considerando que en cada adición del estándar a la celda electroquímica se lleva a cabo tanto una dilución del patrón, como de la muestra problema; se utiliza la ecuación $C_1V_1=C_2V_2$ para conocer la concentración del analito en la mezcla, la cual se encuentra en términos de la concentración final de la muestra problema $[X]_f$ y la correspondiente al estándar $[S]_f$:

$$[X]_f = [X]_0 \left(\frac{V_0}{V} \right) \quad (13)$$

$$[S]_f = [S]_i \left(\frac{V_s}{V} \right) \quad (14)$$

Dónde $[X]_0$ es la concentración inicial del analito en la muestra problema, $[X]_f$ se refiere a la concentración final del analito en la mezcla y $[S]_f$ es la concentración final de estándar en la mezcla

Sustituyendo las ecuaciones 12-14 en la ecuación 11, se obtiene la siguiente igualdad:

$$I_{x+s} = kC_x \left(\frac{V_x}{V_x + V_s} \right) + kC_s \left(\frac{V_s}{V_x + V_s} \right) \quad (15)$$

Si se divide la ecuación 11 entre la 15 se obtiene [96]:

$$\frac{[X]_0}{[X]_f + [S]_f} = \frac{I_x}{I_{s+x}} \quad (16)$$

Es importante mencionar que la ecuación 16 también puede estar en términos de la densidad de corriente de los picos generados por la oxidación de las especies en solución.

Sustituyendo las ecuaciones 13 y 14 en la ecuación 16 y arreglando la misma, se tiene una relación lineal entre la corriente total de pico y el volumen del estándar adicionado:

$$y = ax + b \quad (17)$$

$$I_{s+x} \left(\frac{V_T}{V_0} \right) = \frac{I_x}{[X]_0} [S]_i \left(\frac{V_S}{V_0} \right) + I_x \quad (18)$$

La ecuación 18 permite construir una línea recta donde la pendiente de la misma proporciona la concentración inicial de la muestra problema, tal como se indica en la figura 15 [142].



Figura 15. Regresión lineal obtenida empleando el método de adición del estándar [142].

ANEXO B



NAFIÓN

B1. Estructura química del Nafión

El Nafión es un polímero conductor perfluorsulfonado, el cual se compone principalmente de tres partes: una zona hidrofílica **(A)**, otra hidrofóbica **(B)** y una tercera **(C)** resultado de la presencia de **A** y **B**; en la figura 1 se muestra tanto el polímero como el monómero (señalado en un recuadro verde) que lo constituye:

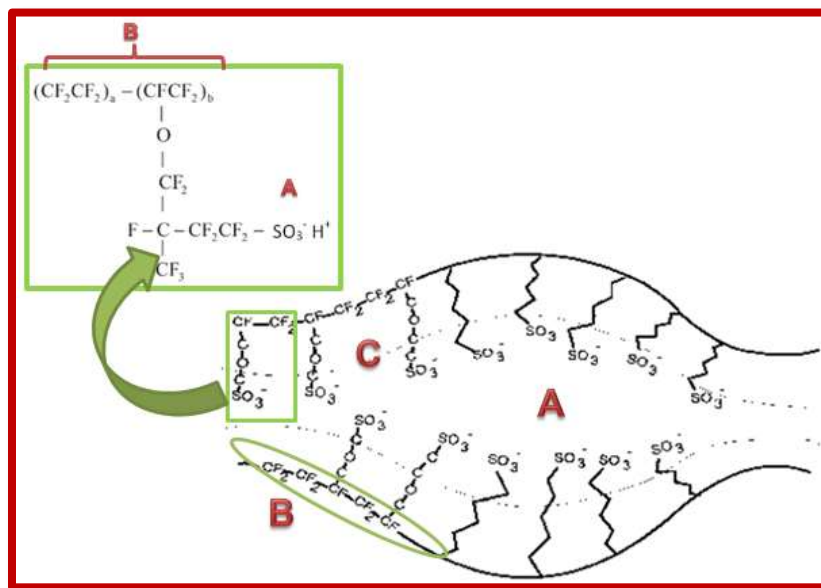


Figura 1. Estructura química del Nafión compuesta por: **(A)** zona fuertemente hidrofílica, **(B)** hidrofóbica y **(C)** intermedia [115].

La cadena hidrofílica **(A)** corresponde al grupo sulfónico de aproximadamente 30 Å de diámetro, cuando el polímero se hidrata puede llegar a absorber hasta 13 moléculas de agua por grupo y se genera un aumento en su peso equivalente al 22% peso total de la cadena; estos grupos sulfónicos se encuentran interconectados por canales acuosos con un diámetro de aproximadamente 10 Å, en esta parte de la cadena polimérica se localiza la mayor cantidad de iones y de moléculas de agua, por lo tanto esta es la zona encargada de llevar a cabo el intercambio protónico.

La parte hidrofóbica **(B)** del Nafión la constituye la columna vertebral del polímero, está compuesta por cadenas de $-(CF_2-CF_2)_m$; cabe señalar que esta misma estructura es la

que compone al teflón, sin embargo la parte hidrofílica de la cadena aporta propiedades completamente diferentes [117].

Considerando que el Nafión es un polímero, en la figura 1 únicamente se ha representado una zona muy pequeña; con la finalidad de describir al Nafión a una escala mayor, en la figura 2 se presenta un esquema panorámico de su estructura química. Se observa que el polímero se ordena de tal manera que las zonas fuertemente hidrofóbicas se agrupan y las zonas hidrofílica, que contiene el grupo SO_3^- , son las que interaccionan con las moléculas de agua y permiten el intercambio protónico, tal como se había descrito anteriormente [115].

Las propiedades físicas típicas de las membranas de Nafión se enlistan en la tabla 1 [116]:

Tabla 1: Propiedades físicas típicas de las membranas de Nafión [116].

Peso molecular	Temperatura de transición vítrea	Densidad a 300K	Constante dieléctrica
Kg/mol	K	g/cm³	
93-100	339	2.074	304

La estructura química de los monómeros comerciales de Nafión, así como los proveedores que pueden suministrarlos, se encuentran contenidos en la tabla 2 [117]:

Tabla 2. Estructura de los monómeros comerciales de Nafión y proveedores [117].

Monómero	Nombre	Proveedor
$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{SO}_2\text{F}$	Nafion	Dupont
CF_3	Flemion	ASAHI Glass
$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{SO}_2\text{F}$		ASAHI
CF_3	ACIPLEX	Chemical

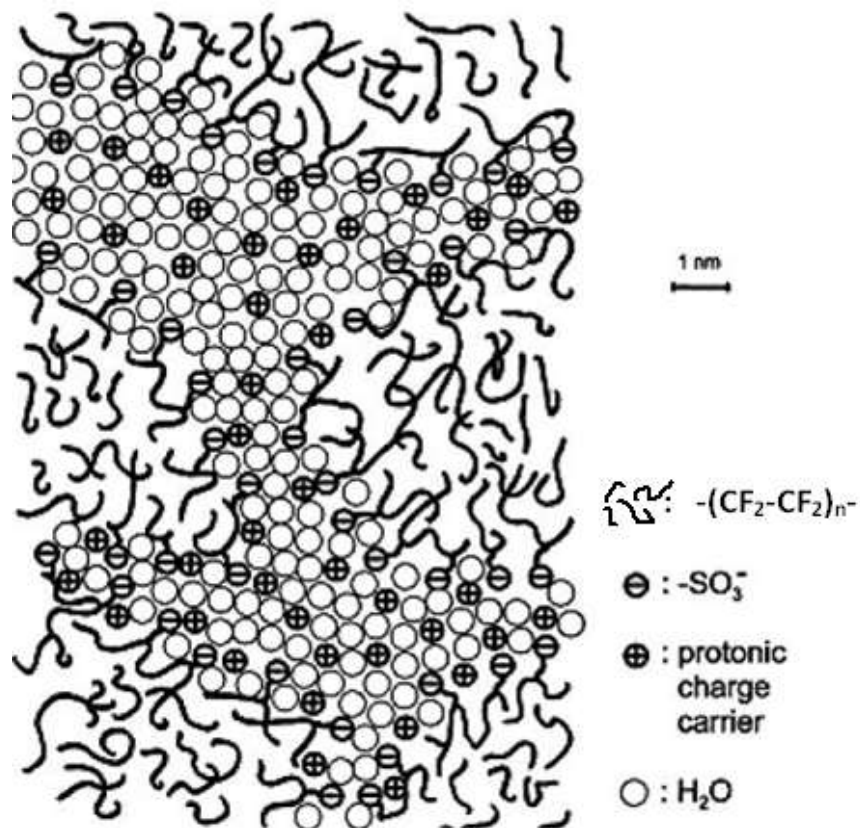


Figura 2. Estructura química del Nafión compuesta por: (A) zona fuertemente hidrofílica, (B) hidrofóbica y (C) intermedia [115].

Es importante destacar que una gran cantidad de estudios se han realizado, con la finalidad de entender la estructura química y propiedades físicas y mecánicas del Nafión, para poder describir y modelar su comportamiento al interactuar en sistemas acuosos [115-117].

B2. Desarrollo del Nafión

El desarrollo del Nafión comenzó a principios de los 60's, cuando la rama de investigación y desarrollo de compañía de plásticos DuPont trataba de expandir su tecnología de nuevos materiales a base de flúor, la cual había desarrollado de manera exitosa, ya que previamente habían inventado el teflón (resina compuesta de cadenas de fluorocarbonos) y elastiómeros de Viton

Este grupo estudiaba nuevos monómeros para la llevar a cabo una copolimerización con tetrafluoroetileno (TFE). Así mismo ya habían desarrollado un método para sintetizar éteres vinílicos perfluorados (precursor del Nafión) a partir de ácidos perfluorados y de monómeros de vinil-éter, el cual también fue comercializado. Uno de los ácidos perfluorados estudiados poseía un trióxido de azufre, el cual permitió construir un copolímero inusual que contiene cadenas con terminación en grupos sulfónicos ácidos.

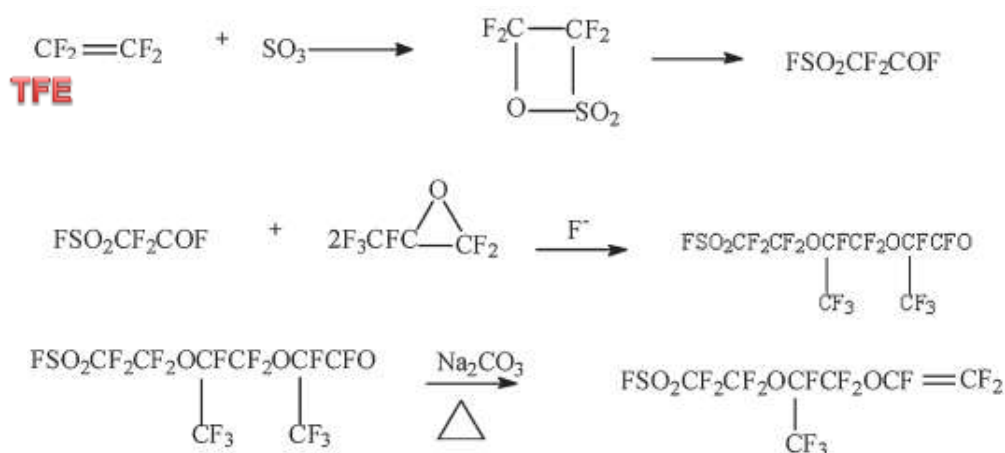


Figura 3. Proceso de síntesis del monómero de Nafión [143].

Las características dieléctricas, antiadherentes, estabilidad a altas temperaturas, gran resistencia al ataque químico y su excepcionalmente bajo coeficiente de fricción del teflón, son propiedades muy preciadas en muchas aplicaciones; en la década de los 60's se elaboraron muchos polímeros perfluorados que prometían ser útiles en el mercado ya que satisfacían las necesidades de la época y no sacrificaban ninguna propiedad deseable del teflón. Considerando que el Nafión tiene como columna vertebral la estructura del teflón, este copolímero no contaba con las propiedades que eran requeridas para un polímero a base de carbono-flúor, debido a que fueron afectadas adversamente por la introducción de grupos sulfónicos ácidos. Sin embargo DuPont continuó con el desarrollo de este nuevo polímero porque era significativamente diferente a los demás materiales fluorocarbonados, elaborados a base TFE desarrollados hasta entonces. La principal diferencia se debe a que el Nafión tiene la

capacidad de interactuar con su medio ambiente, mientras que los demás polímeros perfluorados son valiosos porque son inertes [143-145].

B3. Principales aplicaciones del Nafión

Desde 1964 DuPont reconoció que el Nafión tenía las propiedades necesarias para funcionar como membrana de separación en la producción de cloro-sosa, sin embargo la industria no estaba preparada para su uso masivo, ya que el costo de la energía era relativamente bajo y no existían preocupaciones ambientales. Sin embargo, con el paso del tiempo las preocupaciones medioambientales fueron creciendo y la necesidad de contar con procesos más eficientes generó un aumento exponencial en la demanda de Nafión. Razón por la cual, entre 1977-1984 DuPont construyó una planta de producción de monómeros, polímeros y membranas de Nafión (figura 4), siguiendo el proceso de manufactura indicado en la figura 5, localizada en Fayetteville, California; esto con la finalidad de satisfacer la demanda del mercado Cloro-Sosa. Hoy en día la industria cloro-sosa representa la mayor parte del mercado del Nafión [143, 146].

Así mismo, el Nafión es la membrana más ampliamente utilizada en celdas de combustible de intercambio protónico (PEM), ya que permite el paso de los iones H^+ , pero restringe el paso de electrones. Este proceso selectivo (transferencia protónica) se lleva a cabo gracias al campo eléctrico creado a través de la membrana, el cual es generado por las zonas A y B de la figura 1. Otro beneficio de utilizar Nafión combinado con algún dispersor polimérico es que la cantidad de catalizador empleado, disminuye hasta 10 veces [116, 143, 147].

Por más de 35 años DuPont ha abastecido de membranas perfluorsulfonadas de Nafión a EUA. Considerando que las celdas de combustible son las encargadas de producir electricidad y agua, desde 1966 empezaron a ser utilizadas por la NASA para aplicaciones espaciales, así como para programas militares. [143].



Figura 4. Planta de producción de Nafión, localizada en Fayetteville, California [143].

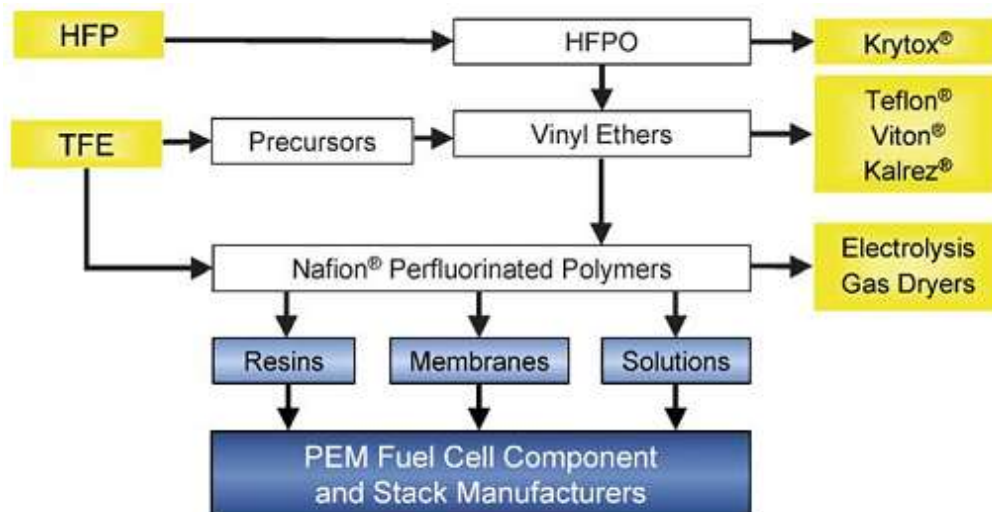


Figura 5. Pasos para la manufactura del Nafión [143].

Desde entonces un gran número de publicaciones se ha realizado para evaluar el transporte de masa, aplicaciones, estudios estructurales y propiedades físicas del Nafión como membranas en PEM [116, 117, 147-149].

Además de ser empleado como membrana celdas de combustible, el Nafión también ha sido utilizado en la recuperación de iones metálicos, como catalizador superácido en

reacciones orgánicas y en diversos dispositivos electroquímicos, específicamente en la preparación de nuevos materiales de electrodo [100-111, 150-152]

En general, la preparación de nuevas superficies de electrodo implica utilizar materiales de carbono. En algunos casos se utiliza al polímero como recubrimiento final, con el objetivo de evitar interferencias aniónicas [101-105], o bien se mezcla mediante agitación ultrasónica con nanotubos o negro de carbono para fabricar tintas precursoras de electrodos de película [36, 106-111], ya que actúa como agente dispersante (en especial de los nanotubos de carbono) [101, 106]; de esta manera se obtienen electrodos de gran área superficial, actividad electrocatalítica y capacidad de adsorción [108]. Recientemente se han desarrollado electrodos para la detección de dopamina, cafeína, ácido ascórbico, paeonol, colchicina, glucosa, entre otros, [100, 102-105, 107-109, 111]. Así mismo, también se ha empleado en soportes de catalizadores [23,36] y capacitores electroquímicos de doble capa [153]

Aunque se han utilizado electrodos de nanotubos y negro de carbono que contienen Nafión, en diferentes procesos electroquímicos, poco se ha reportado a cerca de la contribución que tiene el polímero en la respuesta electroquímica, más aún, si se considera que en algunos casos no se utiliza. El surgimiento de nuevos materiales exige la optimización de electrodos para usos específicos, por lo tanto se tienen que desarrollar metodologías que ayuden a conocer cuando se requiere la presencia del polímero en el electrodo. Con la finalidad de desarrollar criterios para elaborar electrodos más eficientes, en el capítulo 4 (pág. 58) se presentó un estudio de la influencia del Nafión en películas de carbono.

CAPÍTULO VII



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kirk y Othmer, **Encyclopedia of Chemical Technologies**, 3rd Edition, Volume 13, John Wiley and Sons New York. (1981).
- [2] Fernández Bremaunt. “**Cambio climático en México**”. Instituto Nacional de Ecología. Puebla, Puebla. Abril (2007).
- [3] <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/46/introd.html>. Instituto Nacional de Ecología. (2007).
- [4] www.ine.gob.mx/cclimatico/download/afb_inegei_2002_prensa.pdf. Instituto Nacional de Ecología (2001).
- [5] Hitachi Global Storage Technologies México (Hitachi GST México). Reporte de Inventario de Emisiones de Gases Efecto Invernadero, correspondiente al período comprendido del 2003 al 2005 y considerando como año base el 2003.
- [6] Kudo A., Nakamoto T. and Lowy D.A., **Electrochemical reduction of carbon dioxide in methanol at ambient temperature and pressure**, Journal of Applied Electrochemistry, 28, pp. 717-724, 1998.
- [7] Gupta N., Gattrell M., MacDougall B., **Calculation for the cathode surface concentrations in the electrochemical reduction of CO₂ in KHCO₃ solutions**, Journal of Applied Electrochemistry 36 (2), pp. 161-172, 2006.
- [8] Kalyanasundaram K., Graetzel M., **Artificial photosynthesis: Biomimetic approaches to solar energy conversion and storage**, Current Opinion in Biotechnology 21 (3), pp. 298-310, 2010
- [9] Khenkin A. M., Efremenko I., Weiner L., Martin J. M. L., Neumann R., **Photochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by a ruthenium substituted polyoxometalate**, Chemistry A European Journal 16 (4), pp. 1356-1364, 2010.
- [10] Cecchet F., Alebbi M., Bignozzi C. A., Paolucci F., **Efficiency enhancement of the electrocatalytic reduction of CO₂: fac-[Re(v-bpy)(CO)₃Cl] electropolymerized onto mesoporous TiO₂ electrodes**, Inorganica Chimica Acta, 359, 3871–3874, 2006.
- [11] Raja K. S., Smith Y. R., Kondamudi N., Manivannan M., Subramanian V., **CO₂ Photoreduction in the Liquid Phase over Pd-Supported on TiO₂ Nanotube and Bismuth Titanate Photocatalysts**, Electrochemical and Solid-State Letters, 14 (5), pp. F5-F8, 2011.
- [12] Barton E., Rampulla, Bocarsly D.M., **Selective solar-driven reduction of CO₂ to methanol using a catalyzed p-GaP based photoelectrochemical cell**, Journal of the American Chemical Society (130), pp. 6342–6344, 2008.
- [13] Barrosse-Antle L. E., Compton R.G., **Reduction of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate**, Chemical Communications (25), pp. 3744-3746, 2009.
- [14] Perkas N., Amirian G., Zhong Z., Teo J., Gofer Y., Gedanken A., **Methanation of carbon dioxide on Ni catalysts on mesoporous ZrO₂ doped with rare earth oxides**, Catalysis Letters 130 (3-4), pp. 455-462, 2009.
- [15] Liu D., Lau R., Borgna A., Yang Y., **Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts**, Applied Catalysis A: General 358 (2), pp. 110-118, 2009.

- [16] Łukaszewski M., Czerwiński A., **Comparative EQCM study on electrooxidation of carbon oxides adsorption products on noble metals and their alloys. Polycrystalline Pd-based systems**, Journal of Electroanalytical Chemistry, 606, pp.: 117–133, 2007.
- [17] Hori Y., **Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes, Modern Aspects of Electrochemistry**, 42, pp.90-189, 2008.
- [18] Qu J., Zhang X., Wang Y., Xie C., **Electrochemical reduction of CO₂ on RuO₂/TiO₂ nanotubes composite modified Pt electrode**, Electrochimica Acta, 74 (2), pp. 487-498, 2005.
- [19] Innocent B., Pasquier D., Ropital F., Hahn F., Léger J. M., Kokoh K.B., **FTIR spectroscopy study of the reduction of carbon dioxide on lead electrode in aqueous medium**, Applied Catalysis B: Environmental 94 (3-4), pp. 219-224, 2010.
- [20] Gonçalves M. R., Gomes A., Condeço J., Fernandes R., Pardal T., Sequeira C. A., Branco J. B., **Selective electrochemical conversion of CO₂ to C₂ hydrocarbons**, Energy Conversion and Management 51 (1), pp. 30-32, 2010.
- [21] Hori Y., Konishi H., Futamura T., Murata A., Koga O., Sakurai H., Oguma K., **“Deactivation of copper electrode” in electrochemical reduction of CO₂**, Electrochimica Acta, 50, pp.5354-5369, 2005.
- [22] Gattrell M., Gupta N., Co A., **A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper**, Journal of Electroanalytical Chemistry 594 (1), pp. 1-19, 2006.
- [23] Figueroa Ramirez S. J., **Materiales electrocatalíticos basados en Cu para la reducción electroquímica del CO₂**, Tesis de Doctorado, Centro de Investigación en Energía, UNAM, Morelos, México, 2012.
- [24] Innocent B., Liaigre D., Pasquier D., Ropital F., Léger J. M., Kokoh K.B., **Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium**, Journal of Applied Electrochemistry 39 (2), pp. 227-232, 2009.
- [25] Kaneco S., Iiba K., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K., **Electrochemical reduction of high pressure CO₂ at a Cu electrode in cold methanol**, Electrochimica Acta 51, pp.4880-4885, 2006.
- [26] Eneau-Innocent B., Pasquier D., Ropital F., Léger J. M., Kokoh K. B., **Electroreduction of carbon dioxide at a lead electrode in propylene carbonate: A spectroscopic study**, Applied Catalysis B: Environmental 9 (98), pp. 65–71, 2010.
- [27] Ohya S., Kaneco S., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K., **Electrochemical reduction of CO₂ in methanol with aid of CuO and Cu₂O**, Catalysis Today 148 (3-4), pp. 329-334, 2009.
- [28] Kaneco S., Iiba K., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K., **Electrochemical reduction of high pressure carbon dioxide at a Cu electrode in cold methanol with CsOH supporting salt**, Chemical Engineering Journal 128 (1), pp. 47-50, 2007.
- [29] Kaneco S., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K., **Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene at a copper electrode in methanol using potassium hydroxide and rubidium hydroxide supporting electrolytes**, Electrochimica Acta, 51, 4880-4885, 2006.
- [30] Ogura K., Jack R., Anthony V., Cuginic S., Salazar-Villalpando M. D., **CO₂ attraction by specifically adsorbed anions and subsequent accelerated electrochemical reduction**, Electrochimica Acta, 56, 381-386, 2010.

- [31] Ogura K. and Salazar-Villalpando M. D., **CO₂ electrochemical reduction via adsorbed halide anions**, *Jom: Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 63, pp. 35-39, 2011.
- [32] Whipple D. T., Kenis P. J., **Prospects of CO₂ Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction**, *Journal of the Physical Chemistry Letters*, 1, pp. 3451-3458, 2010.
- [33] Chang T. Y., Liang R. M., Wu P. W., Chen J. Y., Hsieh Y. C., **Electrochemical reduction of CO₂ by Cu₂O-catalyzed carbon clothes**, *Materials Letters*, 63, pp. 1001-1003, 2009.
- [34] Le M., Ren M., Zhang Z., Sprunger P. T., Kurtz R. L., Flake J. C., **Electrochemical reduction of CO₂ to CH₃OH at copper oxide surfaces**, *Journal of the Electrochemical Society* 158 (5), pp. E45-E49, 2011.
- [35] Kwon Y., Lee J., **Formic Acid from Carbon Dioxide on Nanolayered Electrocatalyst**, *Electrocatalysis*, 1, pp.108-115, 2010.
- [36] Figueroa-Ramirez S. J., Miranda-Hernández M., **Carbon film electrodes as support of metallic particles**, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (1), pp.: 150-166, 2012.
- [37] Cañizares Macías Ma. Del Pilar, Duarte Lisci Georgina A. **Fundamentos de Química Analítica. Teoría y Ejercicios**, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México, 2007.
- [38] Zerbino J.O., Gassa L.M., **Electrochemical impedance spectroscopy study of cuprous oxide films formed on copper: effect of pH and sulfate and carbonate ions**, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7, pp. 177-182, 2003.
- [39] González S., Pérez M., Barrera M., González Elipe A. R., Souto R. M., **Mechanism of Copper Passivation in Aqueous Sodium Carbonate-Bicarbonate Solution Derived from Combined X-ray Photoelectron Spectroscopic and Electrochemical Data** *Journal of Physical Chemistry B*, 102, pp. 5483-5489, 1998.
- [40] R. Chang, **Química**, Mc Graw Hill, 7ª Edición, México (2002), pp , 766-776.
- [41] Moats M. S. **Will lead-based anodes ever be replaced in aqueous electrowinning?** *JOM, The Minerals, Metals & Materials Society*, 60, pp: 46-49, 2008.
- [42] Ettl, V. A. **Electrolytic refining and winning of metals**, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. 2, pp: 327-38, 1981.
- [43] Pape-Rerolle C. L., Petit M. A., Wiart R., **Catalysis of oxygen evolution on IrOx/Pb anodes in acidic sulfate electrolytes for zinc electrowinning**, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, pp: 1347-1350, 1999.
- [44] Trasatti S., Lodi G., **Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxide anodes in Electrodes of conductive metallic oxides**, Elsevier Scientific Publishing Company (1980) Cap. 10, Parte B, pp: 564-566.
- [45] Schmachtel S., Toiminien M., Kontturi K., Forsén O., **New oxygen evolution anodes for metal electrowinning: MnO₂ composite electrodes**. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, pp: 1835-1848, 2009.

- [46] Rajkovic M. B., Vladislavljevic G. T., Ristic N. M., Jaksic M. M., **A preconditioning process for extended passivation of alloyed lead anodes in zinc electrowinning**, Bulletin of Electrochemistry, 14 (3), pp: 107-114, 1998.
- [47] Lai Y., Jiang L., Li J., Zhong S., Lü X., Peng H., Liu Y., **A novel porous Pb–Ag anode for energy-saving in zinc electro-winning Part I: Laboratory preparation and properties**, Hydrometallurgy. 102, pp: 73-80, 2010.
- [48] Chih-Hsuan H., Luke C., Chen-Lu Y., **Electrochemical Decomposition of Reactive Blue 19**, Environmental Engineering Science 28 (1), pp: 53-61, 2011.
- [49] Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H.D. **Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions**, Catalysis Today, 76, pp. 235-246, 2002.
- [50] Suárez W., Penagos P., Manrique L., Gallego D., **Efecto de la estructura química de los colorantes en su fotoxidación catalítica**, Ingeniería Química online, www.alcion.es
- [51] Pelegrini R., Peralta-Zamora P., Andrade A. R., Reyes J., Durán N., **Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes**, Applied Catalysis B: Environmental, 22, pp.83-90, 1999.
- [52] Carneiro P. A., Boralle N., Stradiotto N. R., Furlan M., Zanoni M. V. B, **Decolourization of Anthraquinone Reactive Dye by Electrochemical Reduction on Reticulated Glassy Carbon Electrode**, Journal of Brazilian Chemical Society, 15 (4), pp. 587-594, 2004.
- [53] Brillas E., Sirés I., Oturan M. A., **Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry**, Chemical Reviews, 109(12), pp. 6570-6631, 2009.
- [54] S. B. Austero, Luna M. D. G., **Use of Electrochemical Peroxidation to Degrade Reactive Blue 19: Application of a 2³ Full Factorial Design**, Asean Journal of Chemical Engineering, 11 (1), pp. 35-40, 2011.
- [55] Clasificación de los Colorantes
<http://estudiantesingenieria.es/apuntes/QUIMICATECNICA/Q.ORG.APLICADA/COLORANTES.pdf>, Septiembre 2012.
- [56] Weber J., Stickney V. C., **Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-vinyl sulfone**, Water Research, 27, pp. 63–67, 1993.
- [57] Rezaee A., Ghaneian M.T., Hashemian S.J., Moussavi G., Khavanin A., Ghanizadeh G, **Decolorization of Reactive Blue 19 dye from textile wastewater by the UV/H₂O₂ process**, Journal of Applied Sciences, 8, pp. 1108-1112, 2008.
- [58] Rajkumar D., Song B.J., Kim J.G., **Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds**. Dyes Pigments, 72 (1), pp.: 1-7, 2007.
- [59] Montanaro D., Petrucci E., **Electrochemical treatment of Remazol Brilliant Blue on a boron-doped diamond electrode**, Chemical Engineering Journal, 153 (1-3), pp. 138-144, 2009.
- [60] Chu W., Ma C.-W., **Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics**, Water Research, 34 (12), 3153- 3160, 2000.

- [61] Champagne P.-P., Nesheim M.E., Ramsay J.A., **Effect of a non-ionic surfactant: Mergol, on dye decolorization of Reactive Blue 19 by laccase**, *Enzyme and Microbial Technology* 46 (2), pp. 147-152, 2010.
- [62] Ho C.-H., Chen L., Ho Y.-P., Yang C.-L., **Oxidative decomposition of Reactive Blue C.I. 19 with sodium hypochlorite**, *Environmental Engineering Science*, 27 (1), pp. 103-109, 2010.
- [63] Gemeay A. H., El-Ghrabawy G. R., Zaki A. B., **Kinetics of the oxidative decolorization of Reactive Blue-19 by acidic bromate in homogeneous and heterogeneous media**, *Dyes Pigments* 73 (1), pp. 90-97, 2007.
- [64] Lee Y. H., Pavlostathis S. G., **Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions**, *Water Research*, 38, pp. 1838-1852, 2004.
- [65] Moussavi G., Mahmoudi M., **Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles**, *Journal of Hazardous Materials*, pp. 168 (2-3), pp. 806-812, 2009.
- [66] Yang C.-L., McGarrahan J., **Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization**, *Journal of Hazardous Materials*, 127 (1-3), pp. 40-47, 2005.
- [67] Esteves M. F., Silva J. D., **Electrochemical degradation of reactive blue 19 dye in textile wastewater**, *World Textile Conference, 4th Autex Conference Roubaix, France. Conference Proceedings Publisher Roubaix, June 22-24 2004*
- [68] Mixed Metal Oxide Anodes (MMO)
<http://www.oocities.org/capecanaveral/campus/5361/chlorate/leaddiox/dsa.html>,
Septiembre 2012.
- [69] Devilliers D., Mahé E., **Modified titanium electrodes: Application to Ti/TiO₂/PbO₂ dimensionally stable anodes**, *Electrochimica Acta*, 55, pp. 8207-8214, 2010.
- [70] Panizza M., Cerisola G., **Application of diamond electrodes to electrochemical processes**, *Electrochimica Acta*, 51(2), pp. 191-199, 2005.
- [71] Petrucci E., Montanaro D., **Anodic oxidation of a simulated effluent containing Reactive Blue 19 on a boron-doped diamond electrode**, *Chemical Engineering Journal*, 174, pp. 612-618, 2011.
- [72] Jarzebski Z. M., Marton J. P., **Physical Properties of SnO₂ Materials**, *Journal of the Electrochemical Society*, 199C, 1976.
- [73] Ammar A., Darwish S., Khalil M.W., El-Taher S., **A review on the electrochemistry of tin**, *Materials Chemistry and Physics*, 21, pp. 1-47, 1989.
- [74] Batzill M., Diebold U., **The surface and materials science of tin oxide**, *Progress in Surface Science*, 79, pp. 47-154, 2005.
- [75] Rumyantseva M. N., Safonova O. V., Boulova M. N., Ryabova L. I., Gaskov A. M., **Dopants in nanocrystalline tin dioxide**, *Russian Chemical Bulletin*, 52 (6), pp. 1217-1238, 2003.
- [76] Deng D., Kim M. G., Lee J. Y., Cho J., **Green energy storage materials: Nanostructured TiO₂ and Sn-based anodes for lithium-ion batteries**, *Energy and Environmental Science*, 2, pp. 818-837, 2009.
- [77] Montilla Jiménez F., **Fabricación y Caracterización de Nuevos Materiales Electrónicos para la Transformación-Eliminación de Compuestos Aromáticos en Disolución**
-

Acuosa, *Tesis de Doctorado*, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Física, Universidad de Alicante, España, 2003.

- [78] Ayres G. **Análisis Químico Cuantitativo**, El Castillo, 2ª Edición. (Madrid) 1970.
- [79] Oropeza Guzmán M. T., González I., La Enciclopedia de la Ciencia y la Tecnología en México. <http://www.izt.uam.mx/cosmosecm/ELECTROQUIMICA.html>, Octubre 2012.
- [80] Conceptos básicos de electroquímica http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/lhh345a/Electroanalecc1.pdf, Octubre 2012.
- [81] Bard A.J., Faulkner L.R., **Electrochemical Methods**, John Wiley & Sons, 2º Edición, Nueva York (2001), pp.3-7, 28-29.
- [82] Greef R., Peat R., Peter L. M., Pletcher D., Robinson J., **Instrumental Methods in Electrochemistry**, Ellis Horwood, Chichester, England (1993), pp. 16-55.
- [83] Vassos B. H., Erwing G. W., **Electroquímica analítica**, Editorial Limusa, México (1998), pp. 37-40, 81-85.
- [84] Fisher A. C., **Electrode Dynamics**, Oxford Science Publications, Nueva York (2003), pp. 50-55.
- [85] Bockris JO'M., Devanathan M. A. V., Muller K., **On the structure of charged interfaces**, Proceedings of the Royal Society A, 274, pp.: 55-79, 1963.
- [86] Macdonald D. D., **Transient Techniques in Electrochemistry**, Plenum Press, New York (1981), pp.1-4.
- [87] Burgess J., **Metal Ions in Solution**, John Wiley & Sons, London (1978).
- [88] Bamford C. H., Compton R. G., **Comprehensive Chemical Kinetics**, Vol. 26, Elsevier, Nueva York (1986).
- [89] Torres L. M., Gil A. F., Galicia L., González I., **Understanding the difference between Inner- and Outer-Sphere Mechanism**, Journal of Chemical Education, 3 (8), pp. 808-810, 1996.
- [90] Oldham K., Myland J., **Fundamentals of electrochemical science**, Academic Press, San Diego (1994), pp.188.
- [91] Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., **Fundamentos de química analítica**, Editorial Reverté, 4ª Edición., Barcelona (2001), pp. 472-475.
- [92] Evans D. H., O'Connell K. M, Petersen R. A., Kelly M. J., **Cyclic Voltammetry**, Journal of Chemical Education, 60 (4), pp. 290-293, 1983.
- [93] Maloy J.T., **Factors Affecting the Shape of Current-Potential Curves**, Journal of Chemical Education, 60 (4), pp.: 285-289, 1983.
- [94] Ortiz García H., **Electrodeposición de Zinc: Efecto Catalítico del Aditivo Gelatina en las Etapas Iniciales de Formación de las Partículas**. Tesis de Licenciatura, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, México 2011.
- [95] Calva Yañez J. C., **Optimización de la temperatura de síntesis de NTC por pirolisis de α y β Pineno y su uso como soporte de nanopartículas catalíticas**, Tesis de Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Michoacán, México (2008).

- [96] Harris D., **Exploring Chemical Analysis, Instrumental Methods in Electrochemistry**, W.H. Freeman and Company, 2° Edición, Nueva York, (2001), pp. 343
- [97] Rella R., Serra A., Siciliano P., Vasanelli L., Licciulli A., **CO sensing properties of SnO₂ thin films prepared by the sol-gel process**, Thin Solid Films 304 (1-2), pp. 339-343, 1997.
- [98] Martínez Álvarez O., **Desarrollo y diseño de compositos de carbonomodificados para su aplicación como capacitores electroquímicos**, Tesis de doctorado, Centro de Investigación en Energía, UNAM; Morelos, México
- [99] Pérez García M. R., **Preparación, caracterización y utilización de electrodos catalizadores de evolución de oxígeno en una celda de electroflotación**, Tesis de Maestría, Centro de Graduados e Investigación, Instituto Tecnológico de Tijuana, México (2008).
- [100] Yang S., Qu L., Yang R., Li J., Yu L., **Modified glassy carbon electrode with Nafion/MWNT as a sensitive voltammetric sensor for the determination of paeonol in pharmaceutical and biological samples**, Journal of Applied Electrochemistry, 40, pp.: 1371-1378, 2010.
- [101] Wang J., Musameh M., Lin Y., **Solubilization of Carbon Nanotubes by Nafion toward the Preparation of Amperometric Biosensors**, Journal of the American Chemical Society, 125, pp.: 2408-2409, 2003.
- [102] Sujuan G., Qianqian Z., Yang B., Wang J., Ye B., **Determination of caffeine content in tea based on poly (safranin T) electroactive film modified electrode**, Food Chemistry, 129, pp.: 1311-1314, 2011.
- [103] Fujiwara N., Yamazaki S., Siroma Z., Ioroi T., Yasuda K., **Direct oxidation of L-ascorbic acid on a carbon black electrode in acidic media and polymer electrolyte fuel cells**, Electrochemistry Communications, 8, pp.: 720-724, 2006.
- [104] Wang F., Zhou J., Liu Y., Wu S. J., Song G., Ye B., **Electrochemical oxidation behavior of colchicine on a grapheme oxide-Nafion composite film modified glassy carbon electrode**, Analyst, 136, pp.: 3943-3949, 2011.
- [105] Khatib K. M. E., Hameed R. M. A., **Development of Cu₂O/Carbon Vulcan XC-72 as non-enzymatic sensor for glucose determination**, Biosensors and Bioelectronics, 26, pp.: 3542- 3548 (2011).
- [106] Obradovic M. D., Vukovic G. D., Stevanovic S. I., Panic V. V., Uskokovic P. S. Kowal A., Gojkovic S. L., **A comparative study of the electrochemical properties of carbon nanotubes and carbon black**, Journal of Electroanalytical Chemistry, 634, pp.: 22-30, 2009.
- [107] Quan D. P., Tuyen D. P., Lam T. D., Tram P. T. N., Binh N. H., Vieta P. H., **Electrochemically selective determination of dopamine in the presence of ascorbic and uric acids on the surface of the modified Nafion/single wall carbon nanotube/poly(3-methylthiophene) glassy carbon electrodes**, Colloid Surface B: Biointerfaces, 88, pp.: 764-770, 2011.
- [108] Ming L., Yangping W., Li D., Yuea R., Xua J., Heb H., **A stable sandwich-type amperometric biosensor based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-single walled carbon nanotubes/ascorbate oxidase/nafion films for detection of L-ascorbic acid**, Sensors and Actuators B: Chemical, 159, pp.: 277-285, 2011.
- [109] Calfumán K., Aguirre M. J., Cañete-Rosales P., Bollo S., Llusard R., Isaacs M., **Electrocatalytic reduction of nitrite on tetraruthenated metalloporphyrins/Nafion glassy carbon modified electrode**, Electrochimica Acta, 56, pp.: 8484-8491, 2011.

- [110] Svegl I. G., Bele M., Ogorevc B., **Carbon black nanoparticles film electrode prepared by using substrate-induced deposition approach**, *Analytica Chimica Acta* 628, pp.: 173-180, 2008.
- [111] Li G., Yang S., Qu L., Yang R., Li J., **Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and uric acid using a Nafion/multi-wall carbon nanotubes composite film-modified electrode**, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15 (1), pp.: 161-166, 2011.
- [112] Castellan G. W., **Fisicoquímica**, Pearson Addison Wesley, 2° Edición, México (1987), pp: 455-460, 740-742.
- [113] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., **Adsorption of gases in multimolecular layers**, *Journal of the American Chemical Society*, 60, pp.: 309-319, 1938. Repetido en 4
- [114] Kinoshita K., **Carbon. Electrochemical and Physicochemical properties**, John Wiley and Sons, 1ª Edición, United States (1988), pp:305.
- [115] Mauritz K. A., Moore R. B., **State of Understanding of Nafion**, *Chemical Reviews*, 104, pp.: 4535-4585, 2004.
- [116] Nonhlanhla C., Suprakas S. R., **Recent Progress on Nafion-Based Nanocomposite Membranes for Fuel Cell Applications**, *Macromolecular Materials and Engineering*, 294, pp.: 719-738, 2009.
- [117] Heitner-Wirguin C., **Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications**, *Journal of Membrane Science*, 120, pp.: 1-33, 1996.
- [118] Kumar S., Vicente-Beckett V., **Glassy carbon electrodes modified with multiwalled carbon nanotubes for the determination of ascorbic acid by square-wave voltammetry**, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3, pp.: 388-396, 2012.
- [119] Hu I.-F., Kuwana T., **Oxidative mechanism of ascorbic acid at glassy carbon electrodes**, *Analytical Chemistry*, 58 (14), pp.: 3235-3239, 1986.
- [120] Patterson A. L., **The Scherrer formula for X-ray particle size determination**, *Physical Review* 56 (10), pp.: 978-982, 1939
- [121] Muthuraman G., Moon I. S., **A review on an electrochemically assisted-scrubbing process for environmental harmful pollutant's destruction**, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (5) , pp.: 1540-1550, 2012.
- [122] Miranda-Hernández M., Ayala J. A., Rincón, M. E., **Electrochemical Storage of Hydrogen in Nanocarbon Materials: Electrochemical characterization of Carbon Black Matrices**, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7, pp.: 264, 2003.
- [123] Miranda-Hernández M., Rincón M. E., González I., **Characterization of carbon-fullerene-silicone oil composite paste electrodes**, *Carbon*, 43, pp.: 1961-1967, 2005.
- [124] Miranda-Hernández M., Rincón M. E., **Carbon paste electrodes: correlation between the electrochemical hydrogen storage capacity and the physicochemical properties of carbon blacks**, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9, pp.: 646-652, (2005)

- [125] Carneiro P. A., Fugivara C. S., Nogueira R. F. P., Boralle N., Zanoni M. V. B., **A Comparative Study on Chemical and Electrochemical Degradation of Reactive Blue 4 Dye**, Portugaliae Electrochimica Acta, 21, pp.: 49-67, 2003.
- [126] Carneiro P. A., Boralle N., Stradiotto N. R., Furlan M., Zanoni M. V. B., **Decolourization of Anthraquinone Reactive Dye by Electrochemical Reduction on Reticulated Glassy Carbon Electrode**, Journal of the Brazilian Chemical Society, 15 (4), pp.: 587-594, 2004.
- [127] Gotsi M., Kalogerakis N., Psillakis E., Samaras P., Man-tzavinos D., **Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters**, Water Research, 39, pp.: 4177, (2005)
- [128] Chatzisyneon E., Xekoukoulotakis N. P., Coz A., Kalogerakis N., Mantzavinos D., **Electrochemical treatment of textile dyes and dye house effluent**, Journal of Hazardous Materials, B137, pp.: 998, 2006.
- [129] Panizza M., Cerilosa G., **Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes**, Water Research, 40, pp.: 1179, 2006.
- [130] Dispersión y difracción http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05.html, Agosto 2012.
- [131] **Difracción en Cristales - U-Cursos** <https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2007/1/ME32A/1/.../125363>, Agosto 2012.
- [132] .Ordenamiento Atómico de los Sólidos <http://prof.usb.ve/hreveren/capitulo3.pdf>, Agosto 2012.
- [133] Poole C. P., Owens F. J., **Introduction to Nanotechnology**, John Wiley & Sons, New Jersey, USA (2007), pp.:42-46, 53-61.
- [134] Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM_ICP.pdf, Julio 2012.
- [135] Adabache Ortíz A., Silva Briano M., Galván de la Rosa R., **El microscopio electrónico de barrido un instrumento útil para la ciencia.** www.amemi.org/Docs/simposia_materiales/carteles/151_El_Microscopio_electronico_de_barrido_un_instrumento_%C3%BA.pdf, Julio 2012.
- [136] Fundamentos del Microanálisis mediante Sonda Electrónica (EPMA) usuarios.geofisica.unam.mx/ccanet/10_MEAM_EMP.pdf, Julio 2012.
- [137] Dr. Nilanjan Chatterjee, **Electron Microprobe Analysis by Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry**, IAP 2010: Course 12.141. http://ocw.mit.edu/courses/earth-atmospheric-and-planetary-sciences/12-141-electron-microprobe-analysis-by-wavelength-dispersive-x-ray-spectrometry-january-iap-2010/lecture-notes/MIT12_141IAP10_coursenotes.pdf, Julio 2012.
- [138] Oxford Instrument microanalysis group, 1997. www.oxford-instruments.com, Julio 2012.
- [139] Gold Book; Pure and Applied Chemistry, 65, pp.: 2189-2192, 1993.
- [140] Dollimore D., Spooner P., Turner A., **The BET method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas**, Surface Technology, 4 (2) , pp.: 121-160, 1976.
- [141] José Miguel Martínez Martínez, **Adsorción física de gases y vapores por carbones**, pag. 17-20, Universidad de Alicante. <http://publicaciones.ua.es/filespublic/LD84868093394137107.pdf>,

- [142] Daniel C. Harris, **Análisis Químico Cuantitativo**, 2ª Edición, Reverte. Capítulos 4, 5 y 19
- [143] Banerjee S., Curtin D. E., **Nafion perfluorinated membranes in fuel cells**, Journal of Fluorine Chemistry, 125, pp.: 1211-1216, 2004.
- [144] Hounshell D. A., Smith J. K., Du Pont, R&D, 1902-1980.
- [145] Johns K., Stead G., **Fluoroproducts - The extremophiles**, Journal of Fluorine Chemistry, 104 (1), pp.: 5-18, 2000.
- [146] Weidner J. W., Doyle M., **Report on the electrolytic industries for the year 1999**, Journal of the Electrochemical Society, 147 (10), pp.: 3948-3952, 2000.
- [147] Smitha B., Sridhar S., Khan A. A., **Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review**, Journal of Membrane Science, 259 (1-2), pp.: 10-26, 2005.
- [148] Fernandez R. E., **Perfluorinated ionomers** in Polymer Data Hand-book, Oxford University Press, 1999, pp.: 233-236.
- [149] Doyle M., Rajendran G., **Handbook of Fuel Cells - Fundamentals**, Technology and Applications Part3, vol.3, Wiley, pp.: 351-395.
- [150] Gunn R. B., Peter F., Curran R. A., **Membrane potentials and ion permeability in a cation exchange membrane**, Biophysical Journal, 11 (7), pp.: 559-571, 1971.
- [151] Ledneczki I., Darányi M., Fülöp F., Molnár A., **SAC-13 silica nanocomposite solid acid catalyst in organic synthesis**, Catalysis Today, 100 (3-4), pp.: 437-440, 2005.
- [152] Tazi B., Savadogo O., **Parameters of PEM fuel-cells based on new membranes fabricated from Nafion, silicotungstic acid and thiophene**, Electrochimica Acta, 45 (25-26), pp.: 4329-4339, 2000.
- [153] Subramaniam C. K., Ramya C. S., Ramya K., **Performance of EDLCs using Nafion and Nafion composites as electrolyte**, Journal of Applied Electrochemistry, 41, pp.: 197-206 (2011).