

Universidad de Los Andes

Facultad de Ciencias

Grupo de Electroquímica

Mérida - Venezuela

“Estudios electroquímicos del $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para su uso como electrocatalizador en la reacción de evolución de oxígeno”

Trabajo Especial de Grado

Estudiante: Br. Zambrano Delgado, Ronald.

Tutor: Prof. Martínez, Yris.

Co-Tutor: Millán Barrios, Enrique.

Mérida – Venezuela, 2021

Índice

Capítulo 1.	8
Introducción	9
Aspectos Generales	10
Reacciones Electrónicas	11
Reacciones Controladas por el Transporte de Masa	11
Cinética de las Reacciones Electrónicas	12
Ecuación de Butler-Volmer y Ecuación de Tafel	14
Reacción de evolución de Oxígeno (OER)	16
Compuestos Espinela y Ferritas	18
Electrodos de Pasta de Carbón	21
Síntesis y Caracterización de las nanopartículas $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$	21
Estudios Electroquímicos	23
Referencias Bibliográficas	25
Capítulo 2.	28
Proyecto de Investigación	29
Hipótesis	29
Objetivo General	29
Objetivos específicos	29
Reactivos	30
Limpieza del Material de Vidrio	31
Preparación de Soluciones	31
Preparación del electrodo de referencia	31
Celda Electroquímica	32
Instrumentación y Equipos	32
Preparación de los Electrodo de pasta de Carbón (EPC) y Electrodo de pasta de Carbón Modificados (EPCM)	33
Técnicas Experimentales	36
Potencial de Circuito abierto (PCA)	36
Voltametría Cíclica	37

Curvas de Polarización	38
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	40
Microscopia Óptica	46
Referencias Bibliográficas	47
Capítulo 3.....	48
Caracterización Electroquímica de Los Electrodos de Pasta de Carbón (EPC).....	49
Referencias Bibliográficas	67
Capítulo 4.....	68
Caracterización Electroquímica de Los Electrodos de Pasta de Carbón Modificados con $CoFe_2O_4$ (EPCM-Co)	69
Referencias Bibliográficas	81
Capítulo 5.....	82
Caracterización Electroquímica de Los Electrodos de Pasta de Carbón Modificados con $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ (EPCM-NiCo)	83
Referencias Bibliográficas	104
Capítulo 6.....	106
Comparación de superficies electródicas	107
Referencias Bibliográficas	110
Capítulo 7.....	111
Conclusiones.....	112
Recomendaciones.....	113
Anexos.....	114
Capítulo 3. (EPC)	114
Capítulo 4. (EPCM-Co).....	123

Capítulo 4. (EPCM-NiCo).....	130
Capítulo 6. EPCM-NiCo (TP).....	143

www.bdigital.ula.ve

Dedicatoria

Para mi hermano Luis José.

www.bdigital.ula.ve

Agradecimientos

Robert Frost define Hogar como “El lugar al que tienes que ir y tienen que recibirte”. Me considero afortunado por las personas que conocí en mi viaje por la ULA, ellos se han convertido en mi familia y hogar.

Para Carla, por ser el ángel en mi hombro izquierdo que no me dejó rendirme.

Especial agradecimiento para mis tutores Luigi Manfredy y Enrique Millán que sin su guía, apoyo, ayuda y amistad este trabajo no se hubiese realizado.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 1.

Introducción y Aspectos Generales.

www.bdigital.ula.ve

Introducción

El crecimiento poblacional e industrial del siglo XXI ha generado un aumento significativo en el consumo de combustibles fósiles, lo que ha conducido a una crisis ambiental con graves repercusiones a nivel mundial debido al calentamiento global. En los últimos años, la sobredemanda de energía ha sido una de las principales causas del cambio climático y de la deforestación de grandes áreas en varias regiones del planeta. Según el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (de sus siglas en inglés, IPCC) se ha observado un aumento en la temperatura global de $1,5^{\circ}\text{C}$ en ciertas regiones del planeta, este incremento en la temperatura resulta en alteraciones para numerosos ecosistemas que incluyen aumentos en inundaciones y pérdida de biodiversidad a nivel del mar, presentando riesgos sin precedentes para poblaciones vulnerables ^[1]. Disminuir el calentamiento global inducido por la humanidad requiere un cambio transformador y sustentable en el sistema industrial energético, por ende, el desarrollo tecnológico del siglo XXI se debe adaptar a la dinámica del cambio climático; por eso la búsqueda de nuevas fuentes de energías limpias y renovables que mitiguen o reemplacen el uso de combustibles fósiles se ha convertido en uno de los mayores retos de este siglo.

Se prevé que la industria generadora de energías renovables se expanda un 50% entre el período 2019-2024 y sea liderada por sistemas que emplean energía solar, ya que se tiene una expectativa de crecimiento a nivel mundial del 60% ^[2]. En este sentido, la electroquímica juega un papel importante en el desarrollo de nuevas tecnologías relacionadas con fuentes de energías renovables eficientes para la conversión y almacenamiento de energía.

Actualmente, la electrocatálisis tiene una gran influencia en un conjunto de procesos industriales debido al desarrollo de sistemas híbridos y en especial, su empleo en sistemas energéticos y en las reacciones de evolución de oxígeno (de sus siglas en inglés, OER) y evolución de hidrógeno (de sus siglas en inglés, HER), ya que éstas juegan un rol importante en muchos procesos que requieren convertir energía renovable en combustibles almacenables.

Los avances que se han realizado recientemente en los procesos para alterar las propiedades intrínsecas de ciertos materiales con el fin de mejorar la efectividad de la OER y HER han permitido optimizar estos sistemas, sin embargo, aún existen limitaciones cinéticas y requerimientos energéticos que superar en este tipo de procesos, por lo que aún se encuentra en desarrollo un importante proceso de investigación sobre este tema. Por esta razón, durante las pasadas décadas, numerosos estudios electrocatalíticos se han realizado para diseñar y optimizar la cinética electrocatalítica bajo distintos parámetros y medios electrolíticos. Así, por ejemplo, el uso de óxidos metálicos para la OER ha generado un gran interés por sus potencialidades catalíticas, en especial compuestos pertenecientes a las familias de las perovskitas, espinelas y estructuras por capas ^[3]. Estos compuestos han permitido estudiar el estado electrónico y la influencia estructural del centro activo de las especies involucradas en esta reacción. Sin embargo, los electrocatalizadores de óxidos metálicos generalmente poseen baja conductividad, lo que ha estimulado un conjunto de estudios más profundos sobre ellos ^[4-7].

La integración de la nanotecnología en aplicaciones catalíticas promete solucionar problemas de distinta índole en los próximos años, de allí que la síntesis de nanomateriales y la producción de aleaciones

mediante la miniaturización controlada de reactivos, han ofrecido un nuevo enfoque con un gran potencial para lograr materiales avanzados para las nuevas aplicaciones. Entre los nanomateriales cuya versatilidad atrae la atención a nivel mundial se encuentran los óxidos espinela, en particular, las cromitas (MCr_2O_4) y ferritas (MFe_2O_4), cuyas propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, mecánicas y catalíticas son bien conocidas [8,9]. El uso de óxidos espinela, en especial de ferritas, ha sido motivo de estudio en los últimos años por su aplicación en áreas magnéticas, biomédicas, de sensores y electrocatalítica [10-19]. Sin embargo, existe poca información sobre la capacidad catalítica de otros novedosos materiales de la misma familia que pudiesen ser preparados incorporando otros elementos a estos óxidos. La eficacia catalítica de estos materiales los hace interesantes para la OER y HER, aunque se requieren de mayor investigación en ellos, y en especial de su centro activo.

Es así como las propiedades de las ferritas como su abundancia, bajo costo, facilidad de síntesis, alta estabilidad térmica y mecánica, conductividad moderada y trato amigable con el ambiente, las hace un buen candidato para sistemas catalíticos.

El compuesto $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ es una ferrita mixta con tamaño de partículas de escala nanométrica que presentan un comportamiento magnético ordenado característico de las ferritas, y los valores de magnetización máxima obtenidos indican que la distribución de los cationes corresponde a la de una estructura espinela parcialmente invertida [20]. Con el propósito de explorar las propiedades del $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ realizará un estudio electroquímico para examinar su uso como electrocatalizador en la reacción de evolución de oxígeno (OER), con el fin de optimizar sistemas de conversión de energía.

Aspectos Generales

El uso de materiales electrocatalíticos crea sistemas complejos donde el rendimiento y la estabilidad dependen de factores como la estructura superficial y composición del electrodo, al igual que el potencial aplicado [21]. Los avances en esta materia han proporcionado varios enfoques para lograr mejorar la actividad electrocatalítica, tales como el dopaje de materiales catalíticos con metales de transición del tipo níquel, cobalto o manganeso [22]; la mezcla de materiales conductores con electrocatalizadores, y el cambio en la morfología de estos mismos materiales, han permitido desarrollar mejores electrocatalizadores los cuales muestran gran potencial para mejorar la electroconductividad y la capacidad catalizadora, así como ser capaces de soportar reacciones redox bajo un alto potencial anódico, sin perder actividad o degradarse.

Para lograr comprender mejor estos sistemas, se requiere un estudio más exhaustivo sobre las reacciones que ocurren en la interfaz electrodo/solución y la velocidad de las mismas, por lo tanto, se procede a analizar las reacciones electrocatalíticas de ferritas de níquel y cobalto.

Reacciones Electrónicas

Las reacciones electrónicas describen los cambios que ocurren en la superficie de un electrodo y el proceso de transferencia de carga a través de la interfaz electroquímica. La característica principal de este tipo de reacciones es que depende directamente del potencial del electrodo.

Los procesos electrónicos son procesos que involucran la transferencia de electrones desde o hacia la superficie del electrodo. De allí que tomando una reacción electrónica simple, que consista en la transferencia electrónica en la interfase electroquímica entre un electrodo y la solución electrolítica, ya sea un proceso de reducción u oxidación, vendrá representada por las ecuaciones 1.1 y 1.2^[23].

Proceso de Reducción donde una especie gana electrones



Proceso de oxidación donde una especie pierde electrones



A partir de estas reacciones se estudia las características de una reacción electrónica, y para ello se requerirá conocer más a fondo los procesos de transferencia de carga y transporte de masa en la interfaz química.

Reacciones Controladas por el Transporte de Masa

Son las reacciones que solo involucran el transporte de masa de la especie electroactiva desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo^[21]. Este transporte de masa en la interfaz del electrodo es esencial para las reacciones electroquímicas y se produce por tres fenómenos como se observa en la Figura 1.1.

- Migración: movimiento de partículas cargadas a través de un campo eléctrico generado por un gradiente de potencial.

- Difusión: movimiento espontáneo de masa debido a un gradiente de concentración. La especie electroactiva se transfiere de la zona más concentrada a la zona menos concentrada.
- Convección: transporte de masa causado por gradientes de densidad, de temperatura o convección forzada por fuerzas mecánicas que alteran el equilibrio del sistema.

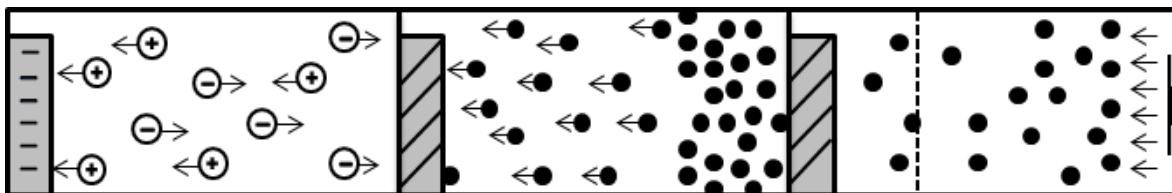


Figura 1.1 - Modos de transporte de masa (de izquierda a derecha migración, difusión y convección).

Para efectos experimentales se intenta tener condiciones donde el transporte de masa por migración y convección sea mínimo para así asegurar que la transferencia de carga se deba exclusivamente a fenómenos de difusión.

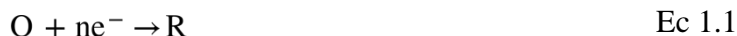
En orden de entender las condiciones en las que la concentración de las especies y el potencial eléctrico influye en la velocidad de reacciones redox que ocurren en la superficie de un electrodo, se deben estudiar los mecanismos involucrados en las reacciones electroquímicas y los factores que afectan la velocidad de la reacción.

Cinética de las Reacciones Electrónicas

Considerando las reacciones electrónicas anteriores (Ecs 1.1 y 1.2) estas reacciones comprenden una serie de etapas que causan la conversión de la especie oxidada O a la especie reducida R (y viceversa) en la solución. En general, la corriente se encuentra gobernada por las velocidades de los procesos de transferencia de masa y transferencia electrónica en la superficie del electrodo.

Si en el sistema no existe un flujo de corriente eléctrica neta, éste se encuentra en equilibrio termodinámico. Este sistema se considera como un circuito abierto, donde no se lleva a cabo transformación de materia. Este equilibrio se define mediante la ecuación de Nernst, donde se relaciona el potencial del electrodo con la concentración de las especies en la reacción.

Para una reacción electrónica simple de un solo paso de transferencia electrónica, como la reacción de reducción de la ecuación 1.1 se tiene que:



En el equilibrio la corriente neta es cero y el electrodo adopta el potencial basado en las concentraciones de las especies O y R según la ecuación de Nernst (Ec 2).

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad \text{Ec 2}$$

donde E° es el potencial estándar, $[O]$ y $[R]$ son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas respectivamente.

Tomando en cuenta sistemas donde se aplica un potencial eléctrico, diferente al de equilibrio, y el transporte de masa sea lo suficientemente rápido (concentraciones altas de la solución electrolítica), se debe considerar la corriente generada y su dependencia en la velocidad de la reacción.

Tomando en cuenta la reacción anterior, la velocidad de la reacción directa e inversa viene dada por las ecuaciones 3.1 y 3.2.

$$V_f = K_f C_O(0, t) \quad \text{Ec 3.1}$$

$$V_b = K_b C_R(0, t) \quad \text{Ec 3.2}$$

donde K_f y K_b son las constantes de velocidad de las reacciones, tanto directa como inversa, y estas constantes a su vez dependen del potencial. (Ecs. 4.1 y 4.2):

$$K_f = K^\circ \exp\left(\frac{-\alpha nF(E - E^\circ)}{RT}\right) \quad \text{Ec 4.1}$$

$$K_b = K^\circ \exp\left(\frac{(1 - \alpha) nF(E - E^\circ)}{RT}\right) \quad \text{Ec 4.2}$$

donde K° es la constante de velocidad estándar e indica la relación entre el reactante y el electrodo. Un sistema con un valor grande de K° alcanzará el equilibrio en un periodo corto de tiempo, pero un sistema con un valor pequeño de K° tardará más en alcanzar el equilibrio.

Por otro lado, α ($0 < \alpha < 1$) es el coeficiente de transferencia electrónica, que es una medida de la fracción de energía utilizada para disminuir la energía de activación del sistema.

Dado que las corrientes directa e inversa son proporcionales a las velocidades de reacción, la ecuación de corriente neta se puede escribir en términos de K_f y K_b , por lo que se tendrá que la corriente total estará dada por la diferencia entre la corriente directa e inversa, como se observa en las ecuaciones 5.1 y 5.2.

$$i_f = nFAV_f \quad \text{Ec 5.1}$$

$$i_b = nFAV_b \quad \text{Ec 5.2}$$

Sustituyendo la expresión de velocidad por las constantes de velocidad y la concentración de las especies, se obtendrá la relación que describe el comportamiento corriente-potencial para una reacción controlada por la velocidad de transferencia electrónica, y vendrá dada por las siguientes ecuaciones:

$$i_t = i_f - i_b \quad \text{Ec 6}$$

$$i_t = nFA(V_f - V_b) \quad \text{Ec 7}$$

$$i_t = nFA(K_f C_o - K_b C_R) \quad \text{Ec 8}$$

$$i_t = nFAK^o \left(C_o \exp\left(\frac{-\alpha nF(E - E^o)}{RT}\right) - C_R \exp\left(\frac{(1 - \alpha) nF(E - E^o)}{RT}\right) \right) \quad \text{Ec 9}$$

Estas ecuaciones muestran que los cambios del potencial aplicado influyen en K_f y K_b , para los cuales los potenciales positivos y negativos aceleran las reacciones de oxidación y reducción respectivamente [23].

A partir de la ecuación 9 se puede llegar a una de las relaciones más importantes en la cinética electroquímica, como lo es la ecuación de Butler-Volmer.

Ecuación de Butler-Volmer y Ecuación de Tafel

En una situación de equilibrio dinámico con movimiento continuo de cargas en ambas direcciones, la magnitud absoluta de estos componentes es la corriente de intercambio [23], la cual es directamente proporcional a la velocidad de reacción estándar, como lo describen las ecuaciones 5.1 y 5.2.

$$i_o = i_f = i_b = nFAK^o C \quad \text{Ec 10}$$

Al reescribir la ecuación 10 en términos de la corriente de intercambio, se obtendrá la siguiente expresión:

$$i_t = i_o \left[\exp\left(\frac{-\alpha n F (E - E^\circ)}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n f (E - E^\circ)}{RT}\right) \right] \quad \text{Ec 11}$$

Esta ecuación es una de las relaciones fundamentales en la cinética electroquímica y describe cómo el flujo de corriente eléctrica, a través del electrodo, depende de la diferencia de voltaje entre el electrodo y el seno de la solución para una reacción redox unimolecular en equilibrio termodinámico.

Siguiendo con el mismo análisis se puede observar que al modificar la ecuación de Butler-Volmer, en los casos límites de sobrepotenciales muy grandes, se obtiene la relación descrita por Tafel ^[26], definiendo el sobrepotencial de la siguiente manera (Ec.12):

$$\eta = a + b \log(J) \quad \text{Ec 12}$$

donde a y b son constantes empíricas de cada reacción y J es la densidad de corriente de la reacción.

En esta ecuación se asume que las concentraciones de las especies electroactivas en la superficie electródica son prácticamente iguales a las concentraciones en el seno de la solución, permitiendo que la corriente se exprese como una función del potencial. De allí que se obtiene que la velocidad de transferencia de masa del electrodo es mucho mayor que la velocidad de reacción, y que la reacción está dominada por la velocidad de reacción química más lenta.

La ecuación puede definirse a partir del sobrepotencial (Ec. 13), que es una medida de la desviación del potencial de un electrodo de su valor de equilibrio requerido para hacer que una corriente dada fluya a través del electrodo. El sobrepotencial siempre es definido con respecto a una reacción en específico a la cual se le conoce el potencial de equilibrio.

$$\eta = E - E^\circ \quad \text{Ec 13}$$

En condiciones extremas de sobrepotencial, uno de los términos exponenciales en la ecuación de Butler-Volmer es despreciable, por lo tanto, se obtienen las siguientes expresiones (Ec. 14-15):

$$i_t = i_o - \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad \text{Ec 14}$$

$$\ln(i) = \ln(i_o) - \frac{\alpha n F \eta}{RT} \quad \text{Ec 15}$$

Al igual que la ecuación de Butler-Volmer, la ecuación de Tafel es una de las relaciones más importantes en la cinética electroquímica, ya que ésta relaciona la velocidad de reacción con el sobrepotencial

Reacción de evolución de Oxígeno (OER)

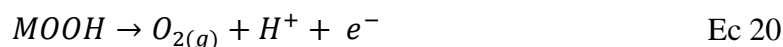
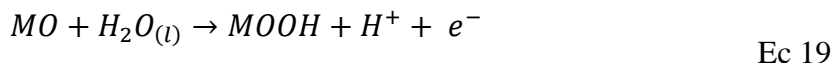
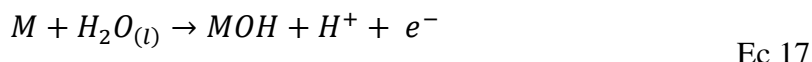
La electrólisis del agua es uno de los tópicos más relevantes en el campo de investigación energética, actualmente se encuentra bajo continuos estudios debido a la producción de hidrógeno, ya que se espera que éste sea el combustible más amigable con el ambiente debido a su buena relación costo-consumo energético, su rendimiento en comparación con combustibles convencionales y que el producto de la combustión de éste es agua, a diferencia de los otros combustibles cuyos productos son sustancias contaminantes [24,25]. A pesar de que el hidrógeno es una solución viable para la transición hacia una producción de energía renovable, hoy en día existen tecnologías para producir hidrógeno que requieren altas temperaturas, altas presiones y cuyos productos secundarios son azufre, nitrógeno y óxidos de carbón [26-28]. En vista de esto, la electrólisis electrocatalítica del agua es una solución atractiva para estos problemas, debido a que es la técnica que produce menos polución y permite generar oxígeno e hidrógeno a costos considerables. Esta reacción se divide en dos medias reacciones, la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la reacción de evolución de oxígeno (OER), tal y como se observa en las ecuaciones 16.1 y 16.2.



Este método ha sido ampliamente estudiado a lo largo de los años mejorando su actividad y experimentando con distintos ambientes químicos para obtener mejoras en el rendimiento de la producción de oxígeno e hidrógeno.

Por definición, se debe aplicar un potencial de 1,23 V vs SHE para generar oxígeno molecular a partir de la electrólisis del agua. Sin embargo, esta reacción es más complicada y usualmente requiere potenciales de alrededor 1,6 V vs SHE para llevarse a cabo. La mayor causa del incremento de este potencial en la práctica es el sobrepotencial requerido por los catalizadores que usualmente se utilizan como ánodo y cátodo en estos sistemas. Entre el ánodo que cataliza la OER y el cátodo que cataliza la HER, la reacción que se lleva en el ánodo involucra una transferencia de cuatro electrones para generar una simple molécula de oxígeno y también se observa que el sitio catalítico del electrodo sufre un ciclo de oxidación y reducción por cada molécula de oxígeno a producir durante la electrólisis del agua [29,30].

Se han propuesto posibles mecanismos para la OER tanto en medio ácido como en básico y, a pesar de las diferencias entre ellos, la mayoría de los mecanismos propuestos incluyen los mismos intermediarios, sin embargo, difieren de la reacción final para la generación de oxígeno molecular [30,31]. Usualmente en la electrólisis del agua catalizada por óxidos metálicos se ve obstaculizada por la OER y su cinética lenta, debido a los desajustes en las energías de enlace de los intermediarios de la reacción (OH, O y OOH). Dada esta característica de la OER se han realizado varios estudios para entender los comportamientos de adsorción de los intermediarios sobre varios óxidos metálicos [32,33]. Entre todos los posibles mecanismos el más aceptado es el de oxidación electroquímica, este mecanismo se encuentra descrito en las siguientes ecuaciones (Ecs 17-20).



donde M es el centro metálico utilizado como catalizador.

En general, el mecanismo de la OER puede resumirse en la Figura 1.2. Este ha sido reportado por Song et al ^[4] y demuestra que no puede existir evolución de oxígeno si no existe una transferencia electrónica de cuatro electrones con un enlace O-O que es acompañado de la oxidación y reducción del sitio metálico que cataliza la reacción. A partir de esto se puede observar que aquellos catalizadores que tengan centros metálicos con estado de oxidación variable y energía de enlaces M-O moderadas pueden efectuar un mejor rendimiento en la OER.

Por este motivo, para reducir el sobrepotencial necesario para llevar a cabo la OER, se ha tomado como objetivo diseñar catalizadores más efectivos para esta reacción.

En la actualidad se han realizado estudios sobre un vasto número de electrocatalizadores para la OER ^[3], al igual que se han explorado distintos métodos para mejorar la actividad catalítica de los materiales existentes, tales como: la síntesis de materiales ultrafinos y de nanoesferas huecas. Los materiales basados en metales preciosos como los óxidos de iridio (IrO_2) y rutenio (RuO_2) se encuentran en la vanguardia para catalizar la OER por su alta electroconductividad y estabilidad, sin embargo, su alto costo y escasa abundancia hace que se busquen otras alternativas. En la última década se han desarrollado y modificado un gran número de catalizadores a partir de distintos materiales como óxidos, hidróxidos, aleaciones de metales de transición, materiales basados en carbono y estructuras ternarias complejas de sistemas espinela y perovskitas ^[3].

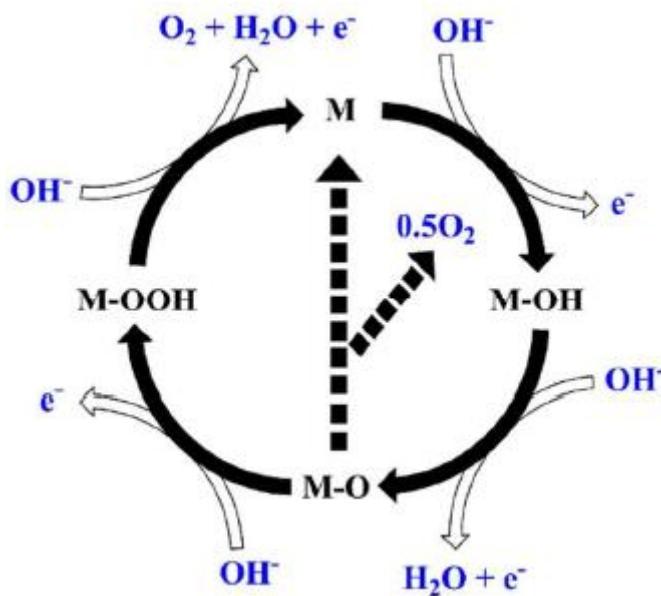


Figura 1. 2. Mecanismo de reacción para la OER en medio básico.

Entre ellos, la síntesis de óxidos metálicos binarios y ternarios ha sido considerada como una estrategia eficiente que podría mejorar significativamente la electrocatálisis de la OER, debido a su estructura electrónica alterada, su entorno de coordinación local optimizada y su capacidad de transferencia de carga.

Compuestos Espinela y Ferritas

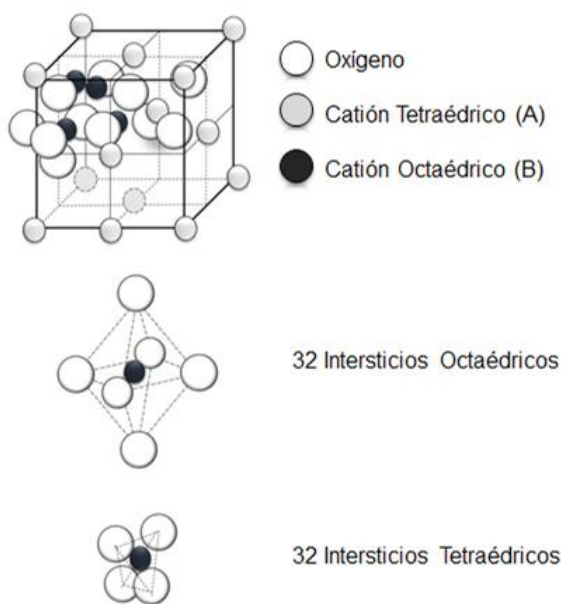


Figura 1.3 - Celda unidad de la estructura espinela y sus intersticios octaédricos y tetraédricos.

La estructura cristalina espinela fue identificada en 1915 de manera independiente por Bragg y Nishikawa [34,35]. Los compuestos espinela pertenecen al grupo espacial cúbico $Fd3m$, estos minerales poseen una celda unidad tetraédrica y consiste de dos unidades moleculares AB_2X_4 como se puede observar en la figura 1.3.

Existe una gran cantidad de variaciones en la distribución catiónica que se pueden representar mediante la fórmula:

$$\left(A_{1-\lambda} B_{\lambda} \right)^T \left(A_{\lambda} B_{2-\lambda} \right)^O O_4 \quad \text{Ec. 21}$$

donde λ es el parámetro de inversión de la estructura y denota la fracción de cationes B que ocupan posiciones tetraédricas y los índices T y O denotan los sitios tetraédricos u octaédricos en donde se ubican los cationes A y B en la estructura. A pesar de las múltiples configuraciones posibles existen dos estructuras predominantes. La primera es una estructura espinela normal cuando $\lambda=0$ y los cationes A se ubican en los sitios tetraédricos y los cationes B en posiciones octaédricas. Por otro lado, es una estructura espinela inversa cuando $\lambda=1$, en esta configuración la mitad de los cationes B se ubican en sitios tetraédricos y la otra mitad se ubica junto a los cationes A en posiciones octaédricas [20].

La celda unidad de las ferritas contiene ocho unidades moleculares AFe_2O_4 con 32 aniones de oxígeno (O_2) ordenados en un empaquetamiento cúbico con 32 y 64 intersticios tetraédricos y octaédricos de los cuales se encuentran ubicados 8 cationes A^{+2} y 16 cationes Fe^{+3} en estos sitios respectivamente. La ocupación de estos sitios tetraédricos por los cationes Fe^{+3} y A^{+2} se produce debido a la repulsión de los aniones O_2 en la dirección cristalográfica $[1,1,1]$ y demás direcciones equivalentes, generando que los cationes se ubiquen en estos espacios. A pesar de esto, la distribución catiónica en los óxidos espinela depende de factores tales como el radio iónico, el tamaño del intersticio, la temperatura, la preferencia orbital por una coordinación específica y en el caso especial de las ferritas el método de síntesis empleado.

Para estudiar la estructura cristalina usualmente se emplea la técnica de difracción de Rayos X (DRX). A partir de estos estudios se pueden determinar la constante de la celda unidad a , el parámetro posicional del oxígeno (u) y el grado de inversión λ . Estos parámetros permiten caracterizar la estructura. Los parámetros cristalinos de $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ fueron estudiados por Márquez G y en los resultados se observa una sola fase cristalina y se confirma la estructura cúbica tipo espinela [20].

Los compuestos espinela son buenos conductores eléctricos y son muy estables en soluciones alcalinas bajo altos potenciales anódicos, características éstas que los hacen buenos candidatos para ser utilizados como electrocatalizadores en la OER. La mayoría de los óxidos espinela para la OER están basados en óxidos de hierro (Ferritas) y óxidos de cobalto (Cobaltita) dopados con otros metales de transición tales como Mn, Ni, Cu, Zn y Li.

Las ferritas son una clase de óxidos metálicos ferrimagnéticos derivados de la magnetita que cristalizan en estructura cúbica espinela y poseen la fórmula AFe_2O_4 , donde A son cationes del grupo II, grupo XIII y metales de transición de la tabla periódica. El estudio y uso de las propiedades magnéticas de las ferritas tienen su inicio desde el siglo XIX, aunque su aplicación, iniciada por la explicación de su

estructura magnética por L. F. Néel y su desarrollo e introducción comercial por J. L. Snoek, ha crecido exponencialmente gracias a su uso en circuitos electrónicos [19].

En la actualidad las ferritas son consideradas materiales indispensables en tecnologías que abarcan circuitos electrónicos, grabaciones magnéticas, dispositivos de microondas y de alta frecuencia y partículas magnéticas biogénicas [34,35]. La capacidad de sintetizar las ferritas de forma nanoestructurada aumenta sus aplicaciones en una gran variedad de campos. Entre sus aplicaciones se encuentra su uso como componentes inductores en circuitos eléctricos, materiales para alta frecuencia en sistemas de radar y telecomunicaciones, supresores de interferencia electromagnética, fuente de alimentación conmutada, nano-portadores magnéticos, entre otros. Además, su uso como electrocatalizadores para las reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno ha sido ampliamente estudiada [3, 4,10-19,22].

Los procesos de oxidación y reducción para un metal cualquiera en una solución acuosa no se encuentran dominados por un proceso simple, estos involucran varias medias reacciones dependientes del pH y del potencial de la reacción. Los diagramas de Pourbaix ofrecen información termodinámica eficiente para tener una idea del estado de oxidación y tipo de oxígeno en que se encuentra el metal de interés dependiendo del pH y el potencial aplicado.

Teniendo en cuenta que los desarrollos experimentales en este trabajo han sido diseñados de manera de emplear la ferrita dopada con cobalto y níquel ($\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) soportada en pasta de carbón, se hace necesario comprender la respuesta de los diferentes metales en distintos medios electrolíticos. De allí que, es posible predecir el comportamiento de los metales en la ferrita a partir de los diagramas de Pourbaix como se muestra en la figura 1.4, y de esta manera presumir que los metales en la ferrita pudiesen tener un comportamiento similar.

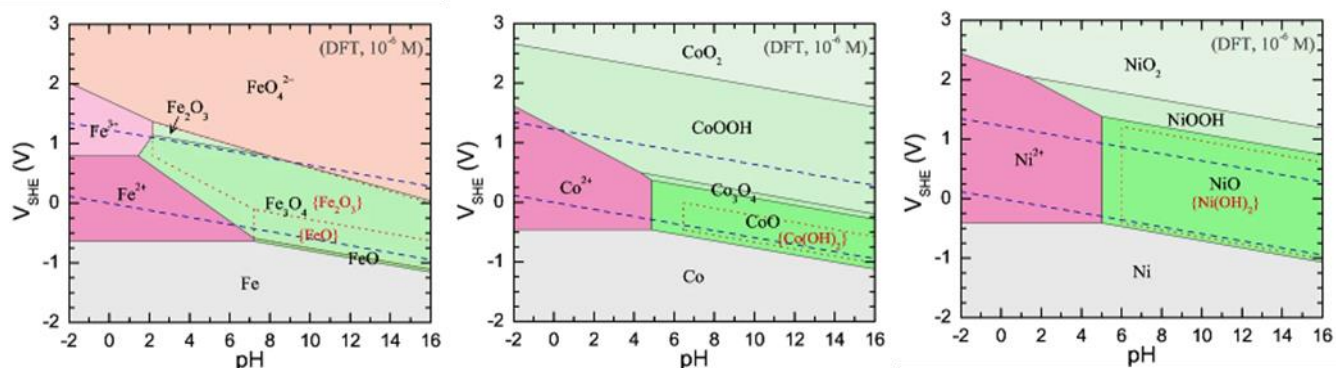


Figura 1. 4. Diagramas de Pourbaix para el Fe, Ni y Co [36].

De los diagramas de Pourbaix del hierro, cobalto y níquel se puede observar que a pH básico y potenciales anódicos el hierro se encuentra en forma de óxido, mientras que para el níquel y cobalto se puede observar que, para estos valores de pH y potencial, se encuentra en la forma muy similares a las especies intermedias reportadas en la OER [3,30,31].

Electrodos de Pasta de Carbón

Los electrodos de pasta de carbón (EPC) fueron diseñados por Adams a finales de la década de 1950 [37]. Adams desarrolló una pasta de carbón a partir de la combinación de polvo de grafito con un aglomerante (líquido no electroactivo), donde el grafito aporta alta pureza y baja absorción de oxígeno, y por otro lado el aglomerante proporciona uniformidad a la pasta. En comparación con otros electrodos, los EPC presentan ciertas ventajas como bajas corrientes de fondo, amplias ventanas de potencial, bajo costo, fácil fabricación y la capacidad de mezclarse con otros componentes de manera sencilla para obtener electrodos de pasta de carbón modificados (EPCM) para mejorar la sensibilidad y selectividad hacia analitos específicos.

El desarrollo y aplicación de los EPCM en análisis electroanalíticos ha aumentado desde el inicio del siglo XXI y varios procedimientos han sido reportados para la mezcla de distintas especies químicas con la pasta de carbón convencional y su uso como electrodos en la OER [7,37,38].

Síntesis y Caracterización de las nanopartículas $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$

El sistema de ferritas mixtas $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ fue sintetizado por Márquez [20] mediante el método de coprecipitación química utilizando como reactivos de partida nitrato de níquel (Ni^{+2}) 96% [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], nitrato de cobalto (Co^{+2}) 98% [$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] y nitrato de hierro (Fe^{+3}) 96% [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] disueltos en hidróxido de amonio 29,66% (NH_4OH). El producto de esta reacción de precipitación fue llevado a una estufa para realizar un proceso de secado y calcinación a dos temperaturas distintas (600 y 800°C), para finalmente ser pulverizados en un mortero de cuarzo.

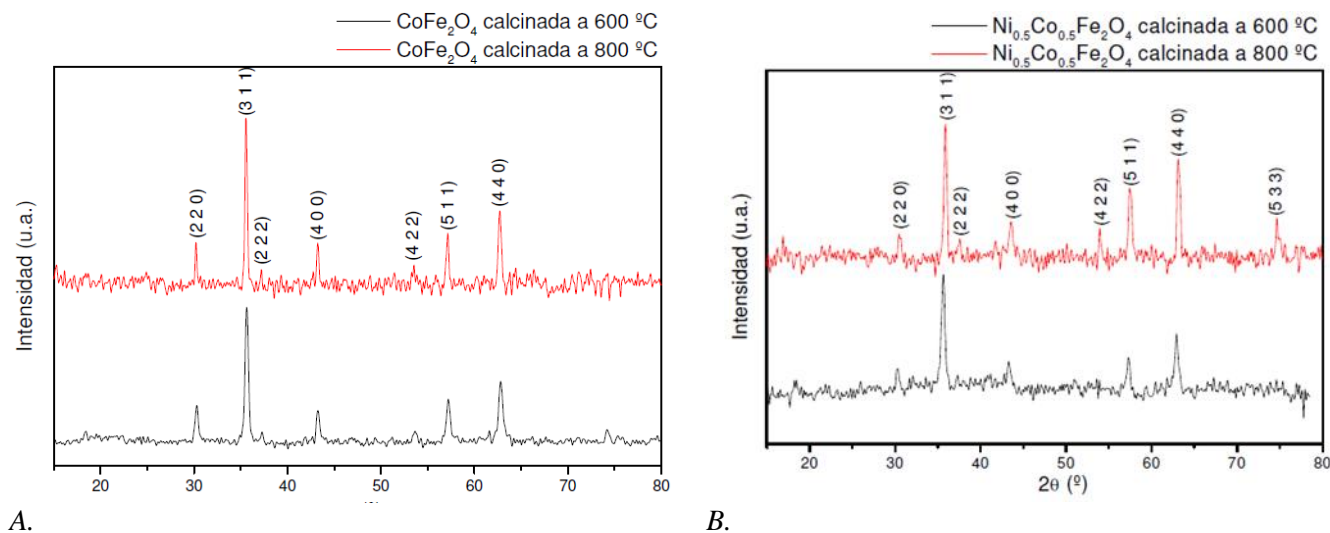


Figura 1.5.A. Difractograma de las ferrita $CoFe_2O_4$ calcinada a 600 y 800 °C. 1.5.B. Difractograma de las ferrita $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ calcinada a 600 y 800 °C (Estudios realizados por Márquez [20])

Una de las técnicas utilizadas para caracterizar los nanocompuestos fue la difracción de rayos X (DRX), en la figura 1.5 se aprecia los difractogramas de las ferritas $CoFe_2O_4$ y $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ calcinadas a 600 y 800°C. Estos difractogramas muestran el resultado indexado de los planos cristalinos correspondientes a cada uno de los ángulos de difracción, al comparar los resultados con el patrón de la ferrita de cobalto de la base de datos PDF, usando el programa NBS-L, se confirmó que las ferritas cristalizan en una estructura cubica tipo espinela, presentando una sola fase cristalina.

Este estudio también demuestra analisis cualitativos de espectroscopia infrarroja (IR) reportando la presencia de grupos amino y agua probablemente absorbida del ambiente ya que las ferritas son higroscópicas. Las bandas de absorción en 592 y 394 cm^{-1} corresponden a las bandas de vibración características de los óxidos metálicos corroborando la estructura cristalina cúbica de tipo espinela que poseen estos compuestos [20].

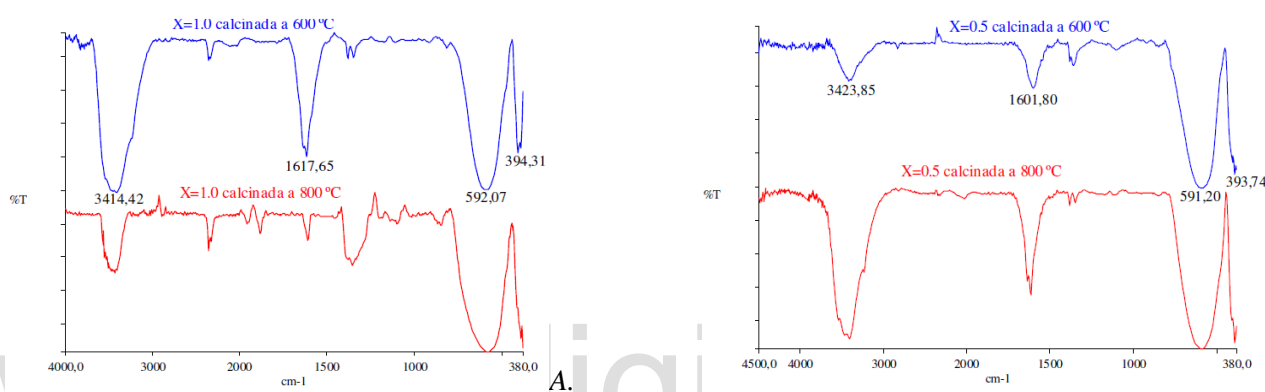


Figura 1.6.A. Espectro IR de la ferrita $CoFe_2O_4$ calcinada a 600 y 800 °C. B. Espectro IR de la ferrita $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ calcinada a 600 y 800 °C. (Estudios realizados por Marquéz [20])

Finalmente, mediante estudios de microscopia electrónica de transmisión, se confirmó que los compuestos presentaron una distribución de tamaño del orden nanométricos, con un tamaño de partícula promedio que varía entre 25 y 60 nm (figura 1.7 A). Estos estudios demuestran que las partículas de los compuestos calcinados a 800 °C son más grandes que las de las muestras calcinadas a 600 °C, es decir, el tamaño de partícula aumenta con la temperatura de calcinación.

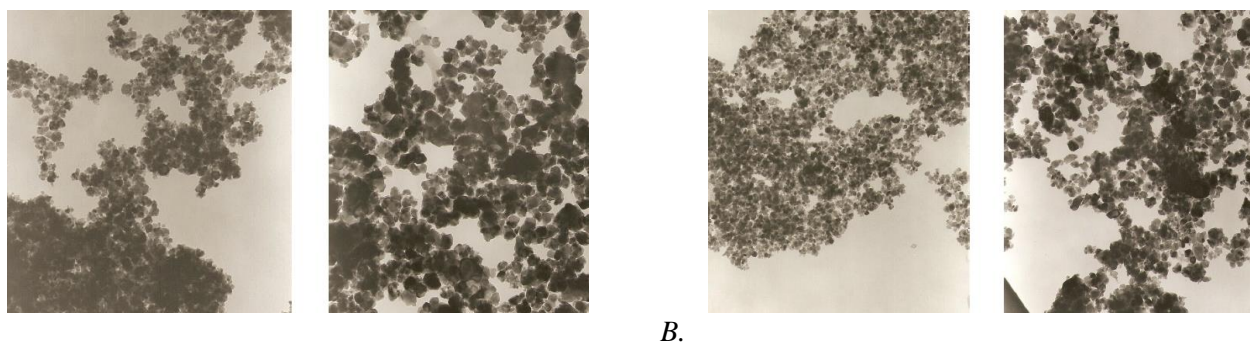


Figura 1.7.A. Micrografías de MET de $CoFe_2O_4$ calcinada a 600 y 800 °C. B. Micrografías de MET de $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ (Estudios realizados por Marquéz [20])

Estudios Electroquímicos

Moghaddam et al ^[7] reportaron la respuesta electroquímica de electrodos de pasta de carbón modificados con nanopartículas de $AgFeO_2$, estos autores reportaron que los EPCM resultaron ser más estables en el tiempo y con un respuesta catalítica más eficiente que la del $AgFeO_2$ sin dopar.

Entre la gran variedad de estudios realizados para observar la capacidad catalítica de las ferritas resalta el estudio de Li et al ^[39], quienes reportaron la actividad catalítica de una serie de nanofibras de ferritas (MFe_2O_4 (M=Co, Ni, Cu y Mn)) dopadas con distintos metales de transición, las cuales presentaron un sobrepotencial de 408 mV vs Ag/AgCl a una densidad de corriente de 5 mA/cm², afirmando que el rendimiento catalítico obtenido se debe a las cuplas redox Co^{+2}/Co^{+3} y Fe^{+2}/Fe^{+3} . Este estudio se llevó a cabo al comparar las respuestas de las voltametrías cíclicas, curvas de polarización y análisis de Tafel, en un sistema de tres electrodos utilizando KOH 0,1 M como medio electrolítico, demostrando la mejor actividad por parte de la ferrita dopada con cobalto comparada con la ferrita base. En los estudios a realizar se observaron las cuplas redox Co^{+2}/Co^{+3} , Fe^{+2}/Fe^{+3} y Ni^{+2}/Ni^{+3} , en medio de KOH 0,1M al disminuir la ventana de potencial, dado que el aumento de la respuesta en densidad de corriente debido a la OER ocultaba las señales del proceso redox.

Para la electrocatálisis de la OER, hoy en día, los óxidos de metales preciosos de RuO_2 e IrO_2 son considerados como referencia debido a su alta actividad electrocatalítica tanto en medio ácido como en medio básico. Recientemente, Kang et al ^[40] sintetizaron nanopartículas, con estructura de nanoesferas huecas, de $NiFe_2O_4$ que presentaron un sobrepotencial de 260mV a 10mA/cm² y una pendiente de Tafel de 40mV/dec, superando la actividad catalítica del IrO_2 comercial. Resultado comparable con los electrodos modificados con níquel y cobalto, donde se observarán sobrepotenciales de aproximadamente -450 mV y pendientes de Tafel alrededor de 40 mV.

Por otro lado, Yang et al ^[41] sintetizaron puntos cuánticos de $NiFe_2O_4$ y evaluaron su actividad catalítica en la OER, reportando resultados comparables con el rendimiento de los catalizadores de RuO_2 comercial, tal y como se aprecia de las curvas de Tafel y de polarización de las ferritas dopadas con Ni y Co soportadas en distintos sustratos y el óxido de rutenio. El rendimiento en la OER de estos puntos cuánticos demuestra que los óxidos de metales de transición compiten con el rendimiento de los catalizadores utilizados actualmente, siendo la síntesis y el sustrato aspectos importantes para el rendimiento de los mismos. De manera interesante, en los estudios a realizar se observará que cierta tendencia a generar menores sobrepotenciales y rendimientos comparables con las nanoferritas sintetizadas por estos autores.

También se han realizado varios estudios que demuestran que los óxidos bimetalicos de las espinelas poseen mejor actividad catalítica para la OER que los óxidos monometálicos ^[42], lo que sugiere que la adición de distintos iones juega un rol diferente durante la reacción. Estos estudios concluyen que la incorporación de iones de metales específicos en las ferritas bimetalicas permite modificar la estructura electrónica del catalizador y optimizar los sitios activos y las condiciones de enlace entre los reactantes y los compuestos intermediarios durante la OER, relación que se apreciará en los estudios realizados al

observar la diferencia entre los resultados obtenidos entre las ferritas dopadas con cobalto y las ferritas dopadas con níquel y cobalto.

www.bdigital.ula.ve

Referencias Bibliográficas

- [1] Jacometti, V. Climate Change Litigation: Global Trends and Critical Issues in the Light of the Urgenda 2018 Decision and the IPCC Special Report “global Warming of 1.5 °C.” *Global Jurist*. 2020, 20(1).
- [2] Quaschnig, V. *Renewable Energy and Climate Change*, 2nd ed. John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 2019.
- [3] Suen, N.-T.; Hung, S.-F.; Quan, Q.; Zhang, N.; Xu, Y.-J.; Chen, H. M. Electrocatalysis for the Oxygen Evolution Reaction: Recent Development and Future Perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46 (2), 337–365.
- [4] Song, F.; Bai, L.; Moysiadou, A.; Lee, S.; Hu, C.; Liardet, L.; Hu, X. Transition Metal Oxides as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Solutions: An Application-Inspired Renaissance. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140 (25), 7748–7759.
- [5] Acedera, R. A. E.; Gupta, G.; Mamlouk, M.; Balela, M. D. L. Solution Combustion Synthesis of Porous Co_3O_4 Nanoparticles as Oxygen Evolution Reaction (OER) Electrocatalysts in Alkaline Medium. *J. Alloys. Compd.* 2020, 836:154919.
- [6] Filimonenkov, I. S.; Istomin, S. Y.; Antipov, E. V.; Tsirlina, G. A.; Savinova, E. R. Rotating Ring-Disk Electrode as a Quantitative Tool for the Investigation of the Oxygen Evolution Reaction. *Electrochem. Acta*. 2018, 286, 304–312.
- [7] Moghaddam, S. K.; Haghghi, B.; Ahmadian, S. M. S.; Rezvani, Z. Carbon Paste Electrode Modified with $AgFeO_2$ as an Electrocatalyst with Excellent Activity for Water Reduction and Oxidation. *J. Electroanal. Chem.* 2019, 836, 158–164.
- [8] Mohanty, P.; Prinsloo, A. R. E.; Doyle, B. P.; Carleschi, E.; Sheppard, C. J. Structural and Magnetic Properties of $(Co_{1-x}Ni_x)Cr_2O_4$ ($x = 0.5, 0.25$) Nanoparticles. *AIP Advances*. 2018, 8, 056424.
- [9] Sugimoto, M. The Past, Present, and Future of Ferrites. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004, 82 (2), 269–280.
- [10] Alves, I.; Santos, J.; Viégas, D.; Marques, E.; Lacerda, C.; Zhang, L.; Zhang, J.; Marques, A. Nanoparticles of Fe_2O_3 and Co_3O_4 as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Acid Medium. *J. Braz. Chem. Soc.* 2019, 30 (12).
- [11] Chang, T.-H. *Ferrite Materials and Applications*. Electromagn. Mater. and Dev. 2019.
- [12] Ciocarlan, R. G.; Pui, A.; Gherca, D.; Virilan, C.; Dobromir, M.; Nica, V.; Craus, M. L.; Gostin, I. N.; Caltun, O.; Hempelman, R.; Cool, P. Quaternary $M_{0.25}Cu_{0.25}Mg_{0.5}Fe_2O_4$ ($M=Ni, Zn, Co, Mn$) Ferrite Oxides: Synthesis, Characterization and Magnetic Properties. *Mater. Res. Bull.* 2016, 81, 63–70.
- [13] Gao, H.; Liu, S.; Li, Y.; Conte, E.; Cao, Y. A Critical Review of Spinel Structured Iron Cobalt Oxides Based Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Energies*. 2017,10, 1787.

- [14] Houshiar, M.; Zebhi, F.; Razi, Z. J.; Alidoust, A.; Askari, Z. Synthesis of Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) Nanoparticles Using Combustion, Coprecipitation, and Precipitation Methods: A Comparison Study of Size, Structural, and Magnetic Properties. *J. Magn. Mater.* 2014, 371, 43–48.
- [15] Harris, V. G.; Geiler, A.; Chen, Y.; Yoon, S. D.; Wu, M.; Yang, A.; Chen, Z.; He, P.; Parimi, P. V.; Zuo, X.; al., E. al et. *ChemInform Abstract: Recent Advances in Processing and Applications of Microwave Ferrites.* *ChemInform.* 2009, 40.
- [16] Paudel, T. R.; Zakutayev, A.; Lany, S.; d’Avezac, M.; Zunger, A. Doping Rules and Doping Prototypes in A₂BO₄ Spinel Oxides. *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21(23), 4493–4501.
- [17] Ohta, J.; Fujioka, H.; Takahashi, H.; Oshima, M. Growth of Epitaxial AlN Films on (Mn,Zn)Fe₂O₄ Substrates by Pulsed Laser Deposition. *App. Surf. Sci.* 2002, 197, 486–489.
- [18] Song, F.; Busch, M. M.; Lassalle-Kaiser, B.; Hsu, C.-S.; Petkucheva, E.; Bensimon, M.; Chen, H. M.; Corminboeuf, C.; Hu, X. An Unconventional Iron Nickel Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS. Cent. Sci.* 2019, 5 (3), 558–568.
- [19] Shobana, M. K.; Sankar, S.; Rajendran, V. Characterization of Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ Nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 2009, 113(1), 10–13.
- [20] Márquez, G. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas de Ferritas y Cromitas de Co, Mn y Ni. MD Tesis, Universidad de los Andes, Mérida – Venezuela, 2014.
- [21] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Student Solutions Manual to Accompany Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed; John Wiley & Sons, 2002.
- [22] Bamford, C. H.; Compton, R. G. *Electrode Kinetics: Principles and Methodology*; Elsevier Science Limited, 1986.
- [23] Wang, J. *Analytical Electrochemistry*. 3rd ed, John Wiley & Sons, 2006.
- [24] Barreto L; Makihira A; Riahi K. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. *Int J Hydrogen Energy.* 2003, 28, 84-267.
- [25] Liu K; Zhong H; Li S; Duan Y; Shi M; Zhang X; et al. Advanced Catalyst for sustainable hydrogen generation and storage via hydrogen evolution and carbon dioxide nitrogen reduction reactions. *Prog Mater Sci.* 2018, 92, 64-111.
- [26] Barelli L; Bidini G; Gallorini F; Servili S. Hydrogen production through soption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: a review. *Energy.* 2008, 33, 54-70.
- [27] Simpson A; Loutz A. Energy analysis of Hydrogen production via steam methane reforming. *Int J Hydrogen Energy.* 2007, 32, 11-20.
- [28] Liguras D; Kondaries D; Verykios X. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Appl Catal B Environ.* 2003, 43:34, 45-54

- [29] Gorlin M; De Araujo J; Schmies H; Bernsmeir D; Dresp S; Glich M; et al. Tracking catalyst redox states and reaction dynamics in BNi-Fe oxyhydroxide oxygen evolution reaction electrocatalysts: the role of catalyst support and electrolyte pH. *J Am Chem Soc.* 2017, 139:20, 70-82.
- [30] Huynh M; Bediako D; Nocera D. A functionally stable manganese oxide oxygen evolution catalyst in acid. *J Am Chem Soc.* 2014, 136:60, 02-10.
- [31] Anantharaj S; Karthick K; Jundu S. Evolution of layered double hydroxides (LDH) as high performance water oxidation electrocatalysts: a review with insights on structure, activity and mechanism. *Mater Today Energy.* 2017, 6, 1-26.
- [32] Anantharaj S; Ede S; Karthick K; Sam Sankar S; Sangeetha K; Karthik PE, et al. Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment. *Energy Environ Sci.* 2018, 11:74, 4-71.
- [33] Man, I. C.; Su, H.; Calle-Vallejo, F.; Hansen, H. A.; Martínez, J. I.; Inoglu, N. G.; Kitchin, J.; Jaramillo, T. F.; Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J. Cover Picture: Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces. *Chem. Cat. Chem.* 2011,3(7), 1085–1085.
- [34] Valenzuela, R. Novel Applications of Ferrites. *Phys. Res. Int.* 2012, 2012, 1–9.
- [35] Smit, J.; Wijn, H. P. J. Physical Properties of Ferrites. *Adv. Elect. Elect. Phys.* 1954, 6, 69–136.
- [36] Huang, L.-F.; Rondinelli, J. M. Reliable Electrochemical Phase Diagrams of Magnetic Transition Metals and Related Compounds from High-Throughput Ab Initio Calculations. *NPJ. Mater. Degrad.* 2019, 3(1), 1–13.
- [37] Adams R. N. Carbon paste electrode. *Anal Chem.* 1958, 30, 1576.
- [38] Miranda-Hernández M; Rincón M; González I. Characterization of carbon-fullerene-silicone oil composite paste electrodes. *Sci Direct.* 2005, 43, 1961-1967.
- [39] Li, M.; Xiong, Y.; Liu, X.; Bo, X.; Zhang, Y.; Han, C.; Guo, L. Facile Synthesis of Electrospun MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Cu, Mn) Spinel Nanofibers with Excellent Electrocatalytic Properties for Oxygen Evolution and Hydrogen Peroxide Reduction. *Nanoscale.* 2015, 7 (19), 8920–8930.
- [40] Kang, J.; Yan, F.; Li, C.; Qi, L.; Geng, B.; Wang, Y.; Zhu, C.; Chen, Y. NiFe₂O₄ Hollow Nanoparticles of Small Sizes on Carbon Nanotubes for Oxygen Evolution. *Cat. Sci. Tech.* 2020,10, 6970–6976.
- [41] Yang, H.; Liu, Y.; Luo, S.; Zhao, Z.; Wang, X.; Luo, Y.; Wang, Z.; Jin, J.; Ma, J. Lateral-Size-Mediated Efficient Oxygen Evolution Reaction: Insights into the Atomically Thin Quantum Dot Structure of NiFe₂O₄. *ACS Cat.* 2017, 7, 8, 5557–5567.
- [42] Tang J; Sahoo P; Wang J; Hu Y; Zhang Z; Lu T. Highly efficient oxygen evolution electrocatalysts prepared by using reduction-engraved ferrites on grapheme oxide. *Inorg Chem Front.* 2018, 5, 310-318.

Capítulo 2.

Proyecto de Investigación y Metodología.

www.bdigital.ula.ve

Proyecto de Investigación

Hipótesis

Dado que el uso de catalizadores ferritas son una alternativa eficiente para sustituir óxidos de metales preciosos en la reacción de evolución de oxígeno, la cual a su vez también es favorecida por algunos metales de transición como níquel y cobalto, se espera que al utilizar ferritas (Fe₂O₄) dopadas con níquel (Ni) y cobalto (Co) se produzca un aumento en la densidad de corriente durante el proceso y una disminución importante del sobrepotencial necesario para llevar a cabo la evolución de oxígeno molecular a partir de la electrólisis del agua.

Objetivo General

Evaluar el comportamiento electroquímico del compuesto Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄ como electrocatalizador para la reacción de evolución de oxígeno.

Objetivos específicos

- Soportar y evaluar la estabilidad del compuesto Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄ sobre electrodos de pasta de carbón para su uso como electrodo de trabajo.
- Estudiar el comportamiento electroquímico de los electrodos modificados (y sin modificar) con la ferrita de Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄ en diferentes condiciones de trabajo (medio electrolítico, ventana de potencial, velocidad de barrido, entre otras) por voltametría cíclica.
- Estudiar la respuesta de los electrodos de pasta de carbón modificados con Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄ usando curvas de polarización, análisis de Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica en medios de KNO₃ y KOH.
- Evaluar el electrodo de pasta de carbón modificado con Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄ en medio básico como electrocatalizador para la reacción de evolución de oxígeno.

Reactivos

Los reactivos empleados en este trabajo y sus características se encuentran reportados en la tabla 2.1.

Tabla #2.1. Datos técnicos de los reactivos utilizados durante la elaboración de este trabajo.

Nombre	Fórmula	Marca	Porcentaje de Pureza (%)	Masa Molecular (g/mol)
Nitrato de Potasio	KNO ₃	Scharlau	98 % m/m	101,11
Hidróxido de Potasio	KOH	J.T. Baker	87,2 % m/m	56,11
Cloruro de Potasio	KCl	Scharlau	98% m/m	74,55
Polvo de grafito grado #38	-	Fisher Chemicals	-	-
Aceite mineral (Nujol)	-	Sigma-Aldrich	-	-
Nitrógeno Gaseoso	N ₂	AGA Gas.	-	-
Peróxido de Hidrógeno	H ₂ O ₂	El Guardian	10% v/v	34,01
Permanganato de Potasio	KMnO ₄	Grado Técnico	-	158,03
Ácido Nítrico	HNO ₃	Grado Técnico	-	63,01

Limpieza del Material de Vidrio

El material de vidrio se lavó inicialmente con detergente y su posterior enjuague con agua destilada, luego se agregó una solución 0,5 M de $KMnO_4$ con el fin de eliminar las sustancias orgánicas adheridas al material, para eliminar el resto del agente oxidante se agregó una solución de H_2O_2 y posteriormente se enjuagó con agua; seguidamente todo el material se sumerge en una solución 1 M de ácido nítrico para finalmente lavar el material con agua desionizada.

Preparación de Soluciones

Se prepararon soluciones 0,1 M; 1 M; y saturada de KNO_3 , KOH y KCl respectivamente, a partir de los reactivos indicados en la tabla 1.

Preparación del electrodo de referencia

El electrodo de referencia de $Ag/AgCl_{(s)}$ en KCl_{sat} se elaboró siguiendo un proceso de anodizado donde, inicialmente, se lijó y limpió con agua desionizada la superficie de dos alambres de plata, posteriormente estos alambres se sumergen en un vaso de precipitado que contiene una solución sobresaturada de KCl y son conectados a una fuente de corriente directa como observa en la figura 2.1. Se aplicó una diferencia de potencial de +1,2 V durante 15 s bajo agitación continua. Luego de depositar electroquímicamente $AgCl$ sobre el alambre de plata que actuaba como ánodo, se retira el alambre de la solución y se introduce en una celda electroquímica con KCl sobresaturado hasta verificar que mantiene un potencial constante.

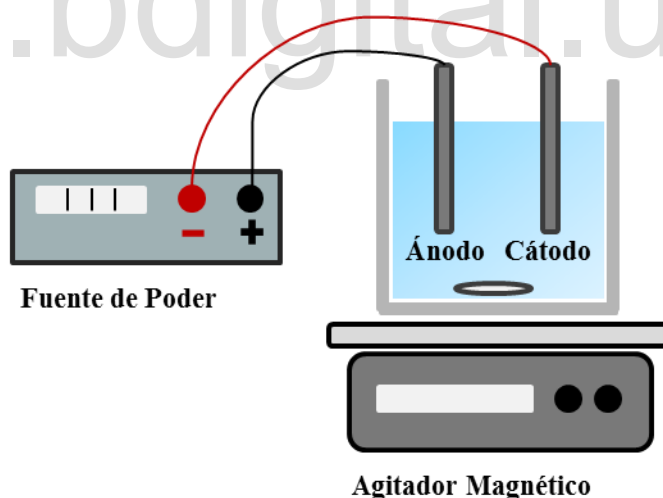


Figura 2.1. Representación esquemática del sistema de anodizado.

El electrodo de referencia, preparado y estabilizado fue verificado versus un electrodo comercial de calomel, obteniendo una diferencia de potencial de +0,044 V, lo cual concuerda con el reportado por la literatura ^[1].

Celda Electroquímica

Se utilizó una celda de un compartimiento de 10 mL, la cual tiene acoplada una tapa de teflón con una configuración para tres electrodos. Esta tapa cuenta con cinco orificios, tres para los electrodos y los otros dos orificios pequeños, son utilizados para la entrada y salida de nitrógeno gaseoso lo cual permite realizar los experimentos bajo atmosfera inerte. El diseño de esta celda se puede observar en la imagen 2.1.

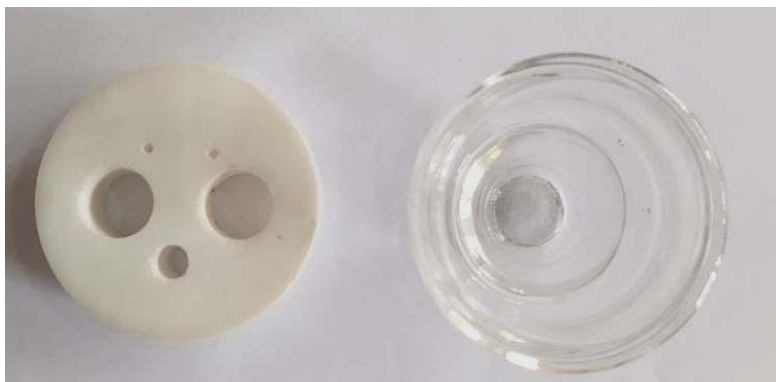


Imagen 2.1. Detalle fotográfico de la vista superior de la celda electroquímica utilizada durante la realización del trabajo.

Instrumentación y Equipos

Los estudios electroquímicos (potencial de circuito abierto, voltametría cíclica, curvas de polarización e impedancia electroquímica) se realizaron empleando los potenciostatos/galvanostatos: VOLTALAB-Radiometer modelo PST050 y AUTOLAB modelo PGSTAT20, cada uno acoplado a un sistema computarizado para el procesamiento y registro de datos.

Se empleó un horno de vacío Precision Scientific Vacuum Oven Model 19 para el tratamiento previo de las nanopartículas de $Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ y $CoFe_2O_4$; y un microscopio óptico Nikon DIAPHOT 300 para observar y caracterizar los cambios sobre la superficie electródica de los distintos electrodos de trabajo previo y posterior a llevar a cabo la reacción de evolución de oxígeno durante los estudios electroquímicos (ver imágenes 2.2-2.5).



Imagen 2.2 Detalle fotográfico del potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT20

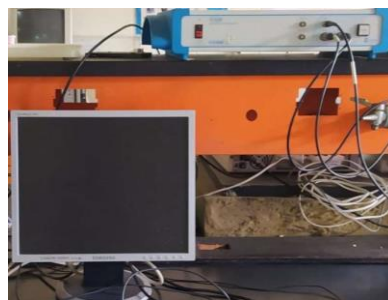


Imagen 2.3. Detalle fotográfico del potenciostato VOLTALAB-Radiometer modelo



Imagen 2.4. Detalle fotográfico del horno de vacío Precision Scientific Vacuum Oven Model 19



Imagen 2.5. Detalle fotográfico del microscopio óptico Nikon DIAPHOT 300

Preparación de los Electrodo de pasta de Carbón (EPC) y Electrodo de pasta de Carbón Modificados (EPCM)

Para la preparación de los electrodos de pasta de carbón (EPC) se utilizó polvo de grafito grado #38 Fisher Chemicals, aceite mineral (nujol) Sigma Aldrich, tubos de polietileno de 4,5 cm de largo, 0,5 cm de diámetro y 0,1964 cm² de área y un tubo de titanio para compactar la pasta dentro de su contenedor. Inicialmente se prepararon EPC en proporción 1:1 polvo de grafito y nujol, estos se mezclaron durante 45 min en un beaker de 25 mL hasta obtener una mezcla homogénea para luego trasvasarla al tubo de polietileno y compactar la pasta con el tubo de titanio, para finalmente incorporar un alambre de cobre como contacto como se observa en la figura 2.2.

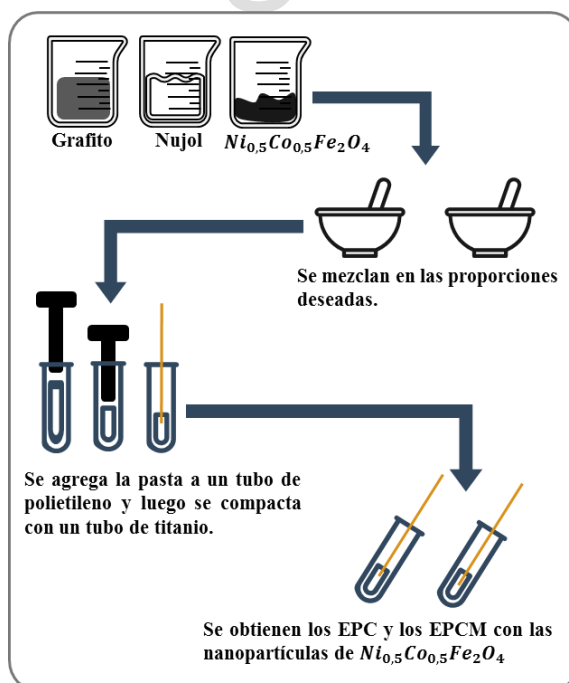


Figura 2.2. Representación esquemática del proceso de preparación de los electrodos de pasta de carbón (EPC) y los electrodos de pasta de carbón modificados con nanopartículas.

Antes de realizar los estudios electroquímicos los electrodos se pulieron en una superficie adecuada y se dejaron en soluciones de KOH para analizar su estabilidad mecánica, presentando una consistencia muy fluida y como consecuencia no se compactaba bien dentro del tubo de polietileno, razón por la cual se descartó esta proporción.

De manera de solucionar esta situación se prepararon y evaluaron nuevos electrodos empleando una proporción optimizada de grafito/nujol de 1:0,5. Los electrodos sin modificar fueron preparados empleando 1 g de grafito y mezclado (en un beaker de 25 mL) con 0,5 g de nujol. Los electrodos producidos de acuerdo al procedimiento descrito fueron evaluados en soluciones de KOH 0,1 M; 0,5 M y 1 M, de manera de estudiar su estabilidad mecánica e integridad a través de análisis de PCA y observaciones de los electrodos en el medio. (La estabilidad y homogeneidad de los electrodos preparados para este capítulo se encuentran en la tabla 2.2).

Los electrodos de pasta de carbón modificados con nanoferritas de cobalto (EPCM-Co) y nanoferritas de cobalto y níquel (EPCM-NiCO) se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento anterior utilizando una proporción de 1:0,5:0,1 de grafito, nujol y nanopartículas respectivamente. Las nanopartículas fueron pulverizadas en un mortero de porcelana antes de ser agregadas a la pasta de carbón homogénea y continuar la mezcla por 20 min para asegurar su homogeneidad. Se prepararon tres electrodos para cada modificación cuyas características se observan en las tablas 2.3 y 2.4.

Tabla 2.2. Características de los EPC preparados.

Electrodo	Proporción	Homogeneidad	Fluidez
P-1	1:1	Excelente	Mala
P-2	1:1	Excelente	Mala
P-3	1:0,5	Regular	Buena
P-4	1:0,5	Regular	Buena
1	1:0,5	Excelente	Excelente
2	1:0,5	Excelente	Excelente
3	1:0,5	Excelente	Excelente

Tabla 2.3. Características de los EPCM-Co

Electrodo	Proporción	Homogeneidad	Fluidez
ECO1	1:0,5:0,1	Excelente	Excelente
ECO2	1:0,5:0,1	Excelente	Excelente

ECO3	1:0,5:0,1	Excelente	Excelente
-------------	-----------	-----------	-----------

Tabla 2.4. Características de los EPCM-NiCo.

Electrodo	Proporción	Homogeneidad	Fluidez
EH1	1:0,5:0,1	Excelente	Excelente
EH2	1:0,5:0,1	Excelente	Excelente
EH3	1:0,5:0,1	Excelente	Excelente

Al momento de preparar los EPCM con nanoferritas dopadas con cobalto y níquel se percibió que las nanopartículas eran higroscópicas y puesto que la humedad causa efectos de agregado, se realizó un tratamiento térmico previo para eliminar el agua y estudiar el cambio en la respuesta catalítica. Además, con el fin de estudiar el efecto de la concentración de las nanopartículas de $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ en la pasta de carbón para OER, se prepararon electrodos a concentraciones de 5%, 10%, 15%, 20% y 40% m/m donde se observó que al aumentar la concentración de las nanopartículas en los electrodos se disminuía la fluidez en ellos y se obtuvieron mezclas quebradizas. Para la preparación de estos electrodos se realizó un tratamiento térmico previo donde se introdujeron las nanopartículas en un horno de vacío a 45°C durante 24 horas antes de ser pulverizadas para la preparación de los respectivos EPCM. Las características de estos electrodos se pueden observar en la tabla 2.5, siendo los electrodos con una concentración de nanopartículas del 10% lo que presentan mejor rendimiento al obtener mayores respuestas en densidad de corriente y pendientes anódicas menores. Asimismo, los resultados obtenidos demostraron que al aumentar la concentración de las nanopartículas en los electrodos se disminuía la fluidez y las mezclas formadas eran quebradizas.

Tabla 2.5. Características de los EPCM-NiCo (TP) preparados a distintas concentraciones.

Electrodo	Proporción	Homogeneidad	Fluidez
ES1	1:0,5:0,1	Excelente	Excelente
ES2	1:0,5:0,1	Excelente	Excelente
ES3	1:0,5:0,1	Excelente	Excelente
5%	1:0,5:0,05	Excelente	Excelente
15%	1:0,5:0,15	Excelente	Excelente
20%	1:0,5:0,2	Excelente	Buena
40%	1:0,5:0,4	Excelente	Buena

Técnicas Experimentales

Durante el desarrollo experimental se utilizaron las técnicas de potencial de circuito abierto, voltametría cíclica, curvas de polarización e impedancia electroquímica para caracterizar electroquímicamente las nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Potencial de Circuito abierto (PCA)

El potencial de circuito abierto (PCA) es el potencial establecido entre el electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia cuando no existe un flujo de corriente eléctrica neta en el sistema electroquímico [2]. El PCA se encuentra controlado por el equilibrio de las reacciones redox que ocurren simultáneamente en el sistema, por lo tanto no corresponde a un valor de potencial fijo, además que su valor puede cambiar a medida que transcurra el tiempo y las condiciones de la celda y la superficie electródica cambien.

El análisis del PCA permite evaluar termodinámicamente la estabilidad de una superficie electródica en el tiempo que el sistema electroquímico alcance el equilibrio, estas variaciones de potencial se encuentran definidas por la ecuación de Nernst (Ec 2). Usualmente se espera una respuesta de potencial constante en función del tiempo como se observa en la figura 2.3, Sin embargo, se pueden obtener respuestas como se observa en la Figura 2.4, que muestran las posibles variaciones del potencial hasta que el sistema alcance el equilibrio. A partir de esta técnica se puede estudiar cómo cambia el potencial de equilibrio de los electrodos al cambiar el medio electrolítico y la composición de los mismos.

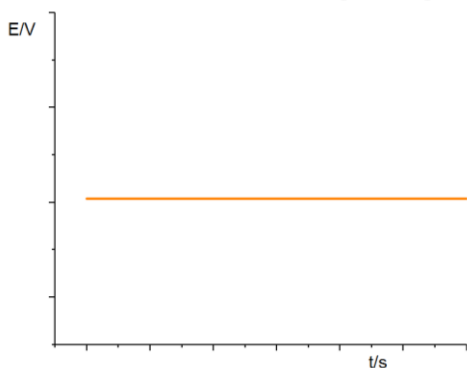


Figura 2.3. Gráfico potencial (E) vs tiempo (t) para potencial de circuito abierto para un sistema en equilibrio.

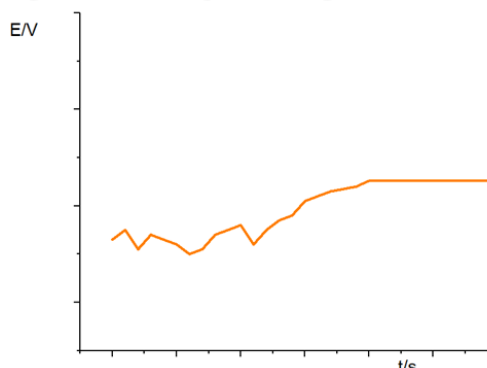


Figura 2.4. Gráfico potencial (E) vs tiempo (t) para potencial de circuito abierto para un sistema que alcanza el equilibrio en un tiempo t.

Las medidas de PCA fueron realizadas empleando el potencióstato/galvanostato VOLTALAB-RADIOMETER acoplado a un sistema para procesamiento y registro de datos (Ver imagen 2.3) empleando como electrodo de trabajo los electrodos de pasta de carbón (sin nanopartículas y modificados con nanopartículas) en soluciones de KNO_3 0,1 M y KOH 0,1 M realizando mediciones en intervalos de 30 s versus un electrodo de Ag/AgCl (KCl_{sat}).

Voltametría Cíclica

La voltametría comprende un conjunto de técnicas electroanalíticas que se basan en la medida del flujo de corriente eléctrica de una celda electroquímica en función de un potencial aplicado al electrodo de trabajo [2].

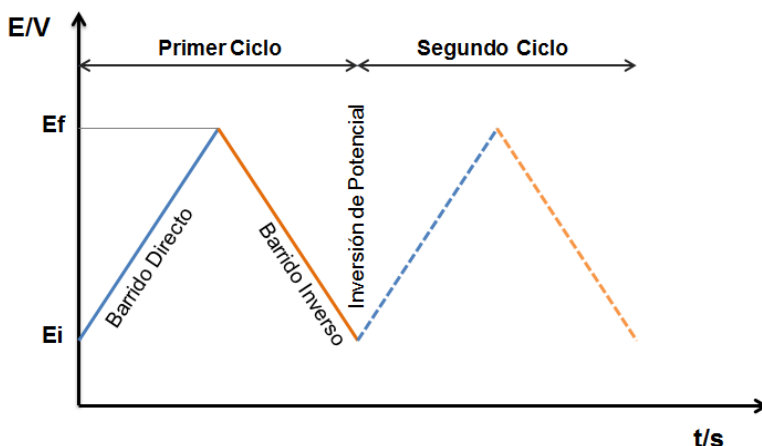


Figura 2.5. Barrido de potencial aplicado para una Voltametría Cíclica.

Esta técnica es utilizada ampliamente por los analistas electroquímicos, ella consiste en un barrido de potencial aplicado desde un potencial inicial (E_i) hasta un valor límite predeterminado como potencial final (E_f), en el cual se invierte el barrido como se observa en la figura 2.5.

La respuesta en corriente obtenida de esta perturbación se observa en la figura 2.6, y esta se genera durante los procesos de transferencia electrónica que viene dada por la ecuación de Randles-Sevcik (Ec 22).

$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A C_0^b D_0^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Ec. 22}$$

donde I_p corresponde a la corriente de pico, D_0 es el coeficiente difusión de la especie electroactiva, v es la velocidad de barrido, C_0 es la concentración de la especie electroactiva y A corresponde al área de la superficie electródica. Mientras que el potencial de pico vendrá dado por la ecuación de Nernst (Ec 2) que al modificarse se muestra de la siguiente manera:

$$E_p = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - \frac{28,5}{n} mV \quad \text{Ec. 23}$$

donde R corresponde a la constante universal de los gases, T a la temperatura, n al número de electrones transferidos en la reacción redox y F a la constante de Faraday.

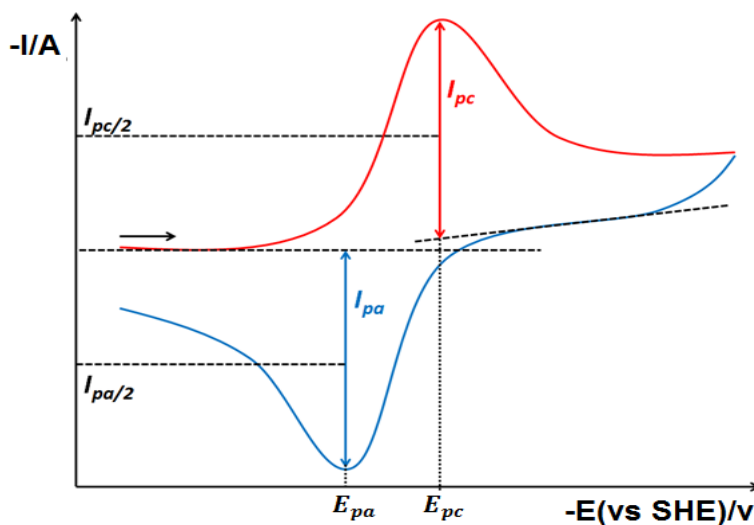


Figura 2.6. Respuesta para el barrido de potencial aplicado para una Voltametría Cíclica.

Esta técnica permite estudiar los procesos redox moleculares y las reacciones químicas iniciadas por transferencia electrónica, al igual que obtener información básica del sistema como ventana de potencial, naturaleza del proceso (control cinético, control difusional, adsorción, desorción), cantidad de procesos que ocurren, reversibilidad de los procesos y la presencia de reacciones químicas acopladas [2], así como observar los potenciales a los cuales ocurre la OER en el sistema, además de observar la cupla redox de los metales que intervienen en el proceso catalítico.

Las mediciones voltamétricas para este trabajo fueron realizadas utilizando el sistema de tres electrodos (trabajo, referencia y auxiliar) utilizando el electrodo de Ag/AgCl (KCl_{sat}) como referencia, un electrodo de platino como contra electrodo y como electrodo de trabajo los electrodos de pasta de carbón sin nanopartículas y modificados con nanopartículas, conectados al potenciostato/galvanostato VOLTALAB-RADIOMETER, acoplado a un sistema para procesamiento y registro de datos (Ver imagen 2.3).

Las mediciones se realizaron en KNO_3 0,1 M y en KOH 0,1 M sin desairar y desgasificadas por 10 minutos con nitrógeno. Previo a cada experimento, los electrodos se sumergen en la solución electrolítica hasta que el PCA se estabilice para posteriormente aplicar barridos de potencial entre -1,2 V a 1,6 V, vs Ag/AgCl (KCl_{sat}) esto con el objeto de estudiar el comportamiento del sistema electroquímico en esta ventana de potencial.

Curvas de Polarización

Esta técnica electroanalítica, al igual que la voltametría, consiste en perturbaciones de potencial aplicado a la superficie electródica para obtener como respuesta una señal de corriente, la diferencia de esta técnica con la voltametría lineal es que en ésta se emplean bajas velocidades de barrido (1 mV/s) [3]. En

estas curvas se puede observar la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial como se tiene en la figura 2.7.

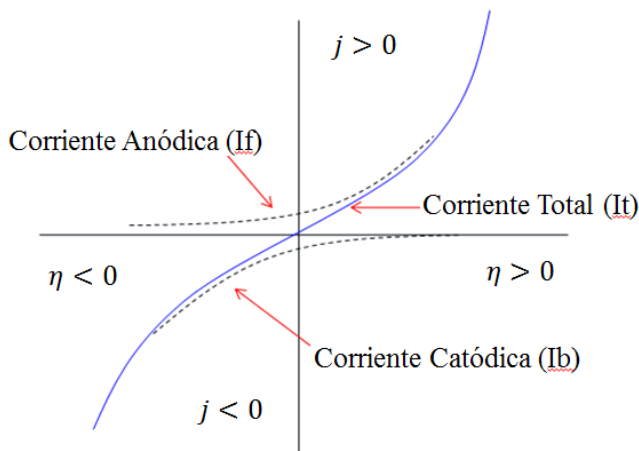


Figura 2.7. Representación gráfica de una curva corriente-sobrepotencial o curva de polarización

Esta técnica permite obtener la velocidad de un proceso electroquímico bajo un régimen que sea controlado por la transferencia electrónica, por lo tanto, en condiciones de equilibrio el flujo de corriente neta es 0 lo que permite inferir que los valores en corriente de los procesos de oxidación y reducción serán iguales, en valor absoluto, a la corriente de intercambio.

Este proceso se encuentra definido por la relación entre la cinética electródica y el sobrepotencial que fue definida anteriormente en la sección de Butler-Volmer (Ec 11). En situaciones de equilibrio la corriente neta será igual a cero, lo que sugiere que el valor absoluto de la corriente catódica y anódica es igual a la corriente de intercambio (Ec 10).

Si se aplican sobrepotenciales extremos que polaricen el electrodo de su posición de equilibrio la ecuación de Butler-Volmer se modifica en la ecuación de Tafel (Ec. 12) como se explicó. Al graficar el sobrepotencial (η) en función del logaritmo de la densidad de corriente se obtiene el diagrama de Tafel (Figura 2.8).

La región lineal de las asíntotas corresponde con la ecuación de Tafel (Ec. 12). Trazando rectas tangentes en la zona lineal de ambas curvas se determinan la pendiente anódica (b_a) y catódica (b_c), conocidas como pendientes de Tafel, a partir de las cuales se puede determinar la resistencia a la transferencia electrónica (Ec. 19).

$$R_{te} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)j_0} \quad \text{Ec. 24}$$

Asimismo, la intercepción de las rectas corresponde al valor de la densidad corriente de intercambio (j_0) y el potencial de equilibrio (E_0), parámetros asociados con la cinética y termodinámica del proceso redox que se lleva a cabo en la superficie electródica. El estudio de la cinética es esencial para determinar la

velocidad a la cual se lleva a cabo el proceso electroquímico, dado que involucran una transferencia simultánea de carga y de masa a través de la interfaz electrodo/solución.

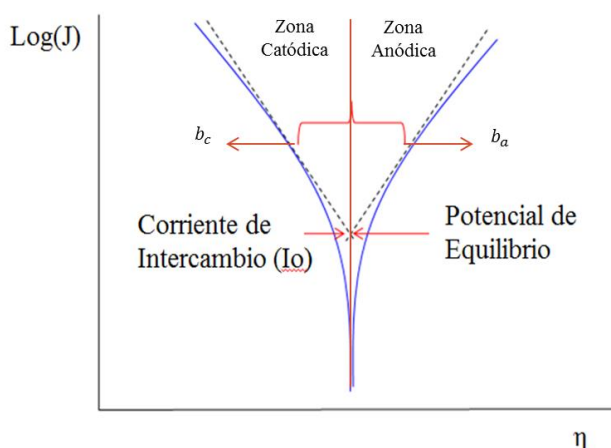


Figura 2.8. Representación gráfica de una curva sobrepotencial/logaritmo de la densidad de corriente o curva de Tafel

Las mediciones se realizaron utilizando el mismo sistema de electrodos que en el caso anterior en los medios de KNO_3 0,1 M y en KOH 0,1 M sin desgasificar, y luego desgasificando durante 10 minutos con nitrógeno. A partir de esta técnica se puede caracterizar la superficie electródica y obtener información sobre los parámetros cinéticos como: potencial de despegue, corriente de pico y los parámetros de Tafel como la pendiente anódica y el potencial de equilibrio.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es un método que se basa en la aplicación de un potencial senoidal modulado a distintas frecuencias para obtener una respuesta de corriente también senoidal [4]. La descripción matemática de este método se realiza a partir de la ley de Ohm como se observa en la ecuación 25.

$$E = IR \quad \text{Ec. 25}$$

donde I es la corriente y R es la resistencia del sistema.

Sin embargo, a diferencia de la ley de Ohm, en vez de utilizar la resistencia se utiliza la impedancia Z como se observa en la ecuación 26.

$$E = IZ \quad \text{Ec. 26}$$

Este cambio se basa en que la ley de Ohm se aplica en casos donde el sistema se rige bajo corriente directa, en cambio para la impedancia se utiliza corriente alterna, por lo tanto, el valor de la impedancia depende de la frecuencia a la cual oscila el potencial aplicado. Como se observa en la figura 2.9, la

respuesta del sistema al cambiar el potencial aplicado no es instantánea, lo que causa un retraso en la corriente, que experimentalmente se atribuye a la contribución capacitiva de la celda electroquímica.

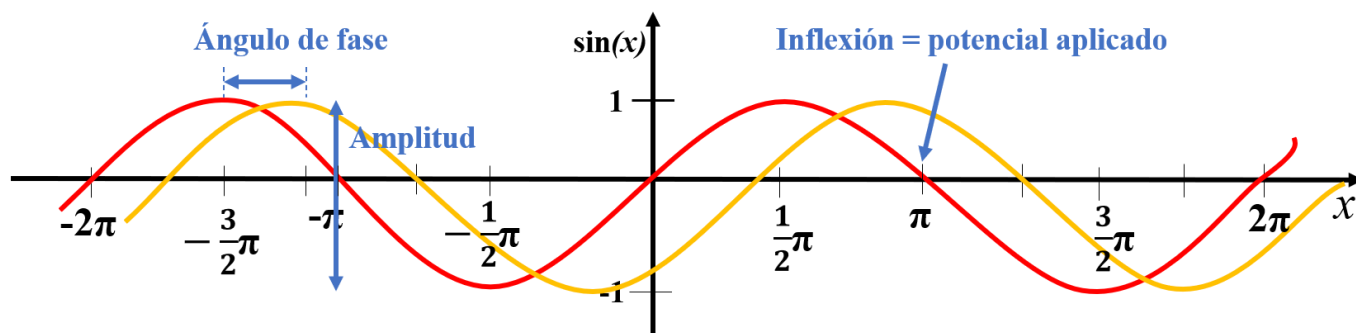


Figura 2.9. Representación de la amplitud del potencial oscilante, y la oscilación de la corriente a partir de la aplicación del potencial.

Usualmente la relación potencial-corriente en sistemas electroquímicos no es lineal, sin embargo, en pequeños intervalos de potencial este comportamiento se puede aproximar a la linealidad. Por lo tanto, las medidas de impedancia son realizadas bajo potenciales sinodales modulados a una amplitud de 5-10 mV. Estas perturbaciones sinodales de potencial $E(t)$ producen una respuesta senoidal de corriente $I(t)$ de la misma frecuencia (ω) superpuesta a la corriente en equilibrio con el desplazamiento de fase ϕ con respecto al potencial como se observa en la figura 2.9.

A partir de esto la ecuación 26 se puede extender a la definición para circuitos eléctricos.

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{|E_o| \text{sen}(\omega t)}{|I_o| \text{sen}(\omega t - \phi)} \quad \text{Ec. 27}$$

donde E_o es la amplitud del potencial e I_o es la corriente de intercambio y ω que se define como $\omega = 2\pi f$, donde f es la frecuencia cíclica. En coordenadas polares estas funciones son representadas por vectores rotando en dirección contraria a las agujas del reloj a la frecuencia ω . Estas funciones se describen de una manera más sencilla usando número complejos, como se puede observar en las siguientes ecuaciones.

$$e^{(jx)} = \cos(x) + j \text{sen}(x) \quad \text{Ec. 28.1}$$

A partir de esta identidad matemática se puede reescribir las funciones potencial y corriente

$$E(t) = |E_o| e^{(j\omega t)} \quad \text{Ec. 28.2}$$

$$I(t) = |I_o| e^{(j\omega t - j\phi)} \quad \text{Ec. 28.3}$$

donde j es el número complejo $j = \sqrt{-1}$.

Por lo tanto la ecuación 27 puede ser modificada para definir la impedancia electroquímica como la suma de las partes reales e imaginarias de un sistema a una frecuencia w dada.

$$Z(w) = |Z_o|e^{(j\phi)} = |Z_o|(\cos(\phi) + j\text{sen}(\phi)) = \cos(\phi) + j|Z_o|\text{sen}(\phi) \quad \text{Ec. 28.4}$$

$$Z(w) = Z' + Z'' \quad \text{Ec. 25}$$

donde Z' y Z'' son la parte real e imaginaria del sistema.

A partir de la ecuación 24, la impedancia se define como el módulo de cualquier número complejo.

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{Ec. 26}$$

El módulo se relaciona a la parte real e imaginaria a través del ángulo de fase como se puede observar en la ecuación 23.4, por lo tanto el ángulo de fase puede ser calculado a partir de los componentes reales e imaginarios utilizando trigonometría.

$$\tan(\phi) = \frac{Z''}{Z'} \quad \text{Ec. 27.1}$$

$$\phi = \arctan \frac{Z''}{Z'} \quad \text{Ec. 27.2}$$

Usualmente para evaluar los resultados de la EIS se utilizan graficas de la resistividad y la reactividad del sistema, estas representaciones se denominan gráficas de Nyquist y graficas de Bode. En las gráficas de Nyquist los componentes imaginarios de la impedancia (Z'') se representan en el eje de las ordenadas contra los componentes reales (Z') se representan en el eje de las abscisas a distintas frecuencias como se puede observar en la figura 2.9. Esta grafica permite observar los efectos de la resistencia óhmica de manera sencilla.

Por otro lado, las gráficas de Bode representan el módulo de la impedancia y el ángulo de fase versus el logaritmo de la frecuencia (figura 2.10), dado que en esta grafica uno de los ejes es la frecuencia, se comprende como la impedancia depende de esta variable.

Tomando en cuenta la celda electroquímica y que cada superficie contiene cierta cantidad de carga eléctrica, los iones en solución se verán afectados por el campo eléctrico generado por la superficie electródica siguiendo las leyes de las interacciones electrostáticas, lo que conlleva a la formación de una doble capa dieléctrica. A partir de esto, se puede realizar la analogía de que el sistema electroquímico se puede comportar como un capacitor eléctrico donde la superficie del electrodo es un lado del capacitor y los iones en solución son el otro, y en el medio de los dos electrodos se encuentra el dieléctrico, que podría ser una pequeña película en la superficie electródica o el solvente. A partir de esto, conociendo el comportamiento de un capacitor ideal cuando se aplica un potencial alterno, se puede obtener

información útil al examinar las desviaciones del comportamiento ideal de un sistema electroquímico. Usualmente los resultados obtenidos de la EIS se analizan al compararlos con un modelo de un circuito eléctrico equivalente que contengan elementos pasivos que no generen corriente o potencial tales como resistores, capacitores e inductores.

En las figuras 2.10 y 2.11 se muestran los diagramas de impedancia correspondientes a una resistencia como se puede observar para el diagrama de Bode se aprecia un valor constante de la impedancia correspondiente al valor de la resistencia, mientras que el ángulo de fase será cero (0) para todas las frecuencias, esto se debe a que la impedancia de un resistor es simplemente la resistencia sin valores de reactancia y un resistor ideal es independiente de la frecuencia. Por otra parte, en la gráfica de Nyquist se observa un único punto en el eje Z' . Esto se debe a que no hay contribución de impedancia capacitiva y a que el valor de la resistencia es constante para cada frecuencia.

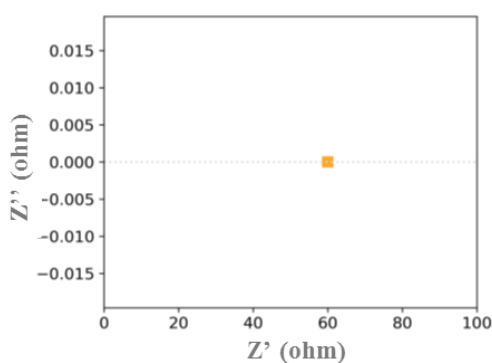


Figura 2.10. Espectro de impedancia de Nyquist para un resistor.

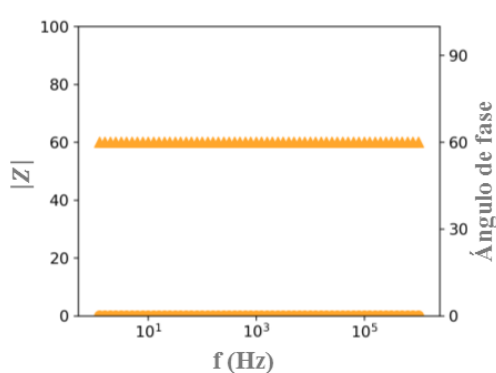


Figura 2.11. Espectro de impedancia de Bode para un resistor.

Por otra parte, la impedancia de un capacitor no tiene contribución de su parte real, por lo tanto en la gráfica de Nyquist se observa una línea recta en el eje Z'' . En el diagrama de Bode, el módulo de la impedancia se observa como una línea recta de pendiente -1 cuando la impedancia se grafica en escala logarítmica, mientras que el ángulo de fase será -90° como se puede observar en la figura 2.13.

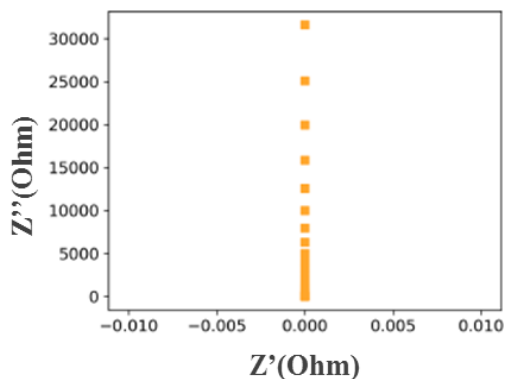


Figura 2.12. Espectro de impedancia de Nyquist para un capacitor.

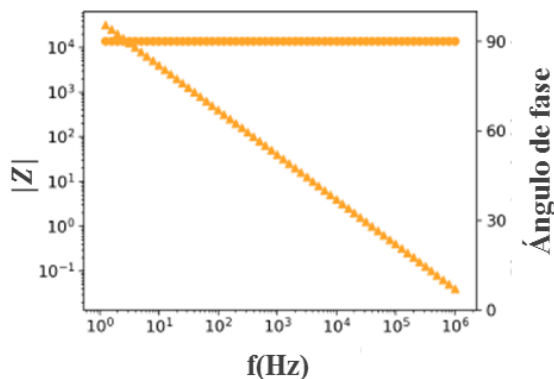


Figura 2.13. Espectro de impedancia de Bode para un capacitor.

Al combinar estos dos componentes se observarán cambios en las señales, así para el caso de un resistor y capacitor conectado en serie, se suma su impedancia como se haría en el caso de dos resistencias para obtener la impedancia total. De allí que

la impedancia para un resistor se definirá como:

$$Z = R \quad \text{Ec. 28.1}$$

Y para un capacitor se define como

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Ec. 28.2}$$

Donde j es la unidad imaginaria y ω es la frecuencia angular.

Por lo tanto, la impedancia total viene dada por la contribución de las impedancias de cada componente del sistema:

$$Z = Z_R + Z_C = R + \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Ec. 28.3}$$

En este caso la gráfica de Nyquist arrojará un línea recta paralela con el eje Z'' donde la intersección de la línea con el eje corresponde al valor de la resistencia como se puede observar en la figura 2.14. Para el diagrama de Bode, la respuesta del ángulo de fase a bajas frecuencias la respuesta dependerá del resistor, lo que se debe que a mayores frecuencias el valor de la reactancia capacitiva es menor al igual que su contribución en el ángulo de fase como se observa en la figura 2.15. Para el logaritmo del módulo de la impedancia a bajas frecuencias el dominio será capacitivo y a altas frecuencias la contribución del módulo de la impedancia será resistiva, debido que la reactancia capacitiva es inversamente proporcional a la frecuencia, de esta forma la contribución capacitiva de la impedancia es despreciable.

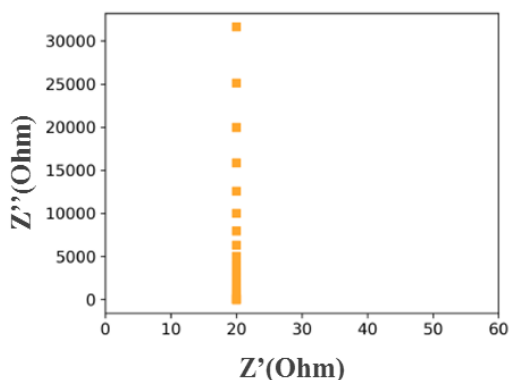


Figura 2.14. Espectro de impedancia de Nyquist para un capacitor y resistor en serie.

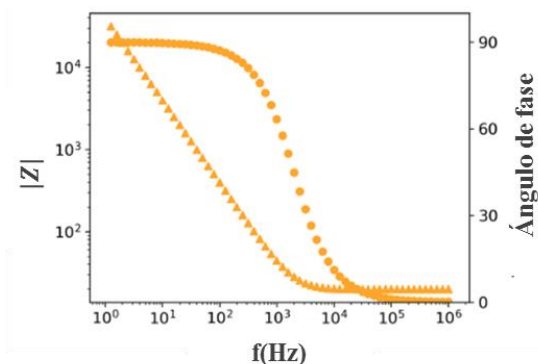


Figura 2.15. Espectro de impedancia de Bode para un capacitor y resistor en serie.

Tomando en cuenta que la superficie electródica posee irregularidades, un electrodo no se comporta como un capacitor ideal, esta desviación se puede estudiar agregando un componente resistivo al capacitor en paralelo, la impedancia en este caso vendría dada por:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_C} + \frac{1}{Z_R} = \frac{Z_C + Z_R}{Z_C \cdot Z_R} \quad \text{Ec. 26.1}$$

La resistencia en paralelo se puede asociar a una reacción redox o una película que posee una barrera que impida la transferencia de masa por difusión.

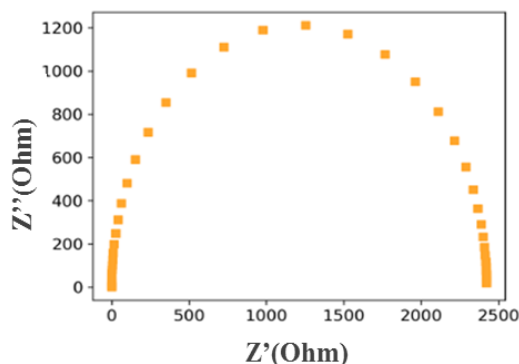


Figura 2.16. Espectro de impedancia de Nyquist para un capacitor y resistor en paralelo.

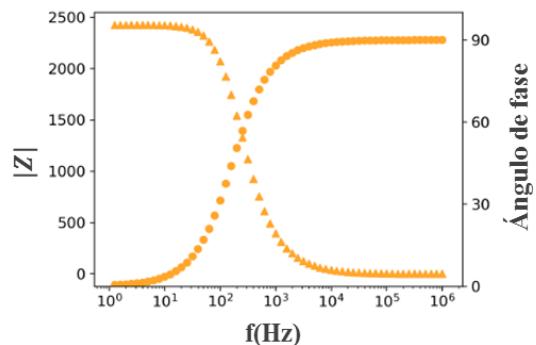


Figura 2.17. Espectro de impedancia de Bode para un capacitor y resistor en paralelo.

En la figura 2.1 se puede observar que la gráfica de Nyquist muestra un semicírculo, donde el punto que el semicírculo intersecta el eje Z' corresponde a la resistencia de transferencia de carga. En el Diagrama de Bode la respuesta es contraria a la que se tiene para los elementos en serie, el ángulo de fase a bajas frecuencia corresponderá a un elemento resistivo debido que la corriente se divide para el resistor y capacitor; como a bajas frecuencia logra cargarse el condensador, la corriente fluirá por el resistor como se observa en la figura 2.17. Por el contrario a altas frecuencias no ha transcurrido suficiente tiempo para que fluya corriente a través de resistor y se tendrá constantemente la carga y descarga del capacitor, lo que conlleva a un defasaje de 90° . Para el logaritmo del módulo de impedancia la contribución resistiva es mayor a menores frecuencias, mientras que a mayores frecuencias la contribución resistiva es casi despreciable debido que no ha transcurrido suficiente tiempo para el flujo de carga en él, por lo tanto, el módulo de la impedancia dependerá del valor de la reactancia capacitiva. A partir de estos gráficos se procede a estudiar el circuito de Randles-Sevcik que usualmente es el circuito más encontrado en la EIS. Este circuito es la suma de los dos circuitos estudiados anteriormente, una resistencia en serie con una combinación resistencia-capacitor en paralelo (Figura 2.18).



Figura 2.18 Circuito de Randles-Sevcik.

La respuesta gráfica de este circuito se puede observar en las figuras 2.19 y 2.20. En este caso, la impedancia electroquímica es igual a la suma de las distintas contribuciones de los procesos resistivos y capacitivos como una combinación de las repuestas que generan los circuitos eléctricos conectados en serie y paralelo.

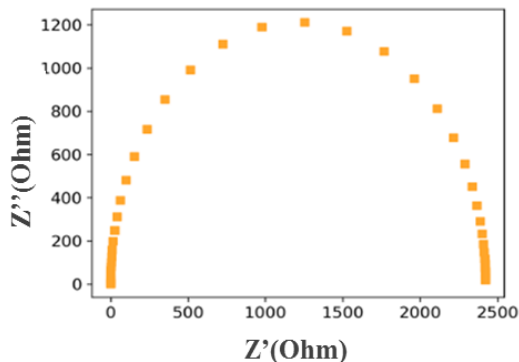


Figura 2.19. Espectro de impedancia de Nyquist para un circuito de Randles.

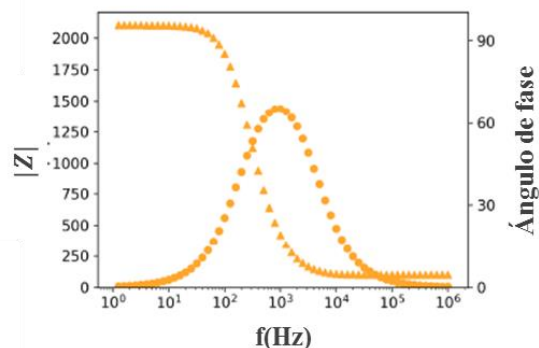


Figura 2.20. Espectro de impedancia de Bode para un circuito de Randles.

Experimentalmente, se puede observar que procesos aparentemente distintos pueden generar la misma respuesta eléctrica y estar asociados a elementos de circuitos eléctricos idealizados. A partir de este estudio, y de las desviaciones observadas experimentalmente se puede caracterizar el sistema electroquímico.

Las mediciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se realizaron con el mismo sistema de tres electrodos utilizados en las mediciones voltamétricas, pero en este caso, conectados al potenciostato/galvanostato AUTOLAB-PGSTAT20, acoplado a un sistema para procesamiento y registro de datos (Ver imagen 2.2). Para cada medición se aplicó una perturbación de potencial en un barrido de frecuencia de 10 KHz a 10 Hz. Se realizaron mediciones en KNO_3 0,1 M y en KOH 0,1 M sin desgasificar y desgasificando el sistema. A partir de esta técnica se puede caracterizar la superficie electródica y obtener información sobre la resistencia del sistema al proceso catalítico al analizar los diagramas de Nyquist y de Bode.

Microscopia Óptica

Las características de las superficies electródicas, previas y posteriormente al proceso voltamperométrico, fueron registradas por fotografías utilizando el microscopio óptico Nikon DIAPHOT 300 (Ver imagen 2.5) empleando magnificaciones de campo de x4 a x40, permitiendo observar el cambio en las superficies electródicas al llevar a cabo los estudios electroquímicos.

Referencias Bibliográficas

- [1] Gerhard G. "Handbook of Reference Electrodes". Chapter 2; Reference Redox Systems in Nonaqueous Systems and the Relation of Electrode Potentials in Nonaqueous and Mixed Solvents to Standard Potentials in Water, 2nd Ed. Springer-Verlag 2013.
- [2] Elgrishi N; Rountree K; McCarthy B; Rountree E; Eisenhart T; Dempsey J. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. J Chem Edu. 2018, 95, 197-206.
- [3] Bamford, C. H.; Compton, R. G. Electrode Kinetics: Principles and Methodology; Elsevier Science Limited, 1986.
- [4] Mendoza J; Durán R; Genescá J. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. [En línea]. Available: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>. [Último acceso: 11 de junio de 2021].

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 3.

Electrodos de Pasta de Carbón (EPCM).

www.bdigital.ula.ve

Caracterización Electroquímica de Los Electrodos de Pasta de Carbón (EPC)

Inicialmente se realizó la evaluación de los EPC mediante medidas de PCA adquiriendo las medidas de potencial cada 30 s, tanto en KNO_3 0,1 M como en KOH 0,1 M. La figura 3.1 refleja la gran variación que mostraron estos electrodos cuando se evaluaron en KNO_3 ($\sigma=9,122$ mV). Sin embargo, la dispersión fue menor en medio básico ($\sigma=4,366$ mV), esta variación en el potencial entre ambos medios se atribuye a posibles cambios en la superficie electródica dada la basicidad del medio empleado en este estudio, que pudiesen conducir a la modificación de los grupos funcionales del grafito en la pasta de carbón (interacción con los iones OH^-), tendencia comparable a lo reportado por Li et al [1] y Mohammed et al [2], donde el aumento del pH induce una disminución en el potencial de equilibrio para los EPCM.

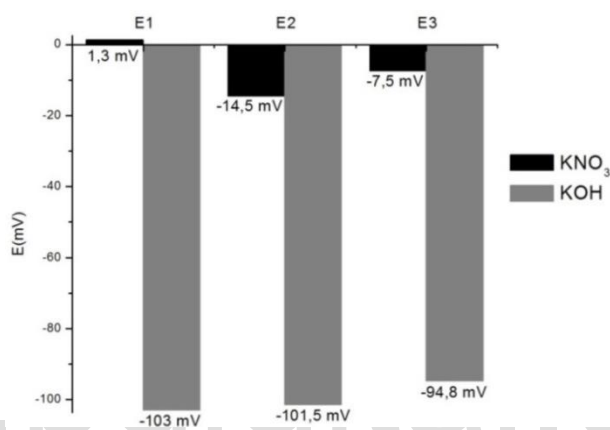


Figura 3.1. Variación del Potencial de circuito abierto para los electrodos de pasta de carbón en KNO_3 0,1 M y KOH 0,1 M.

El efecto modificador del medio se aprecia claramente en la gráfica 3.2, ya que aproximadamente, al transcurrir 5 minutos, tiende a estabilizarse el PCA, mientras que la respuesta en el KNO_3 , a pesar que la dispersión entre repeticiones es mayor, éstos alcanzan rápidamente potenciales constantes, lo que implicaría que, dado el pH del medio, que la superficie no sufre ningún tipo de modificación química.

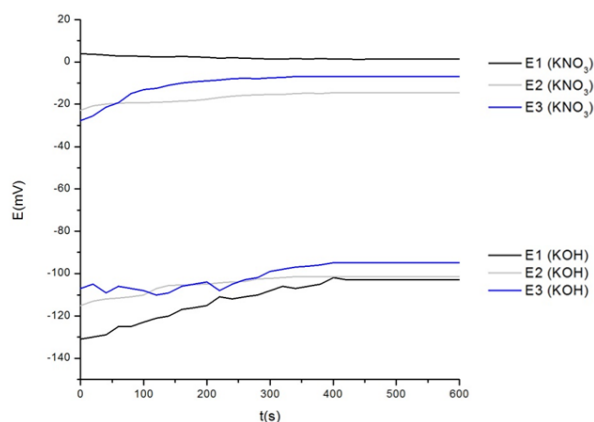
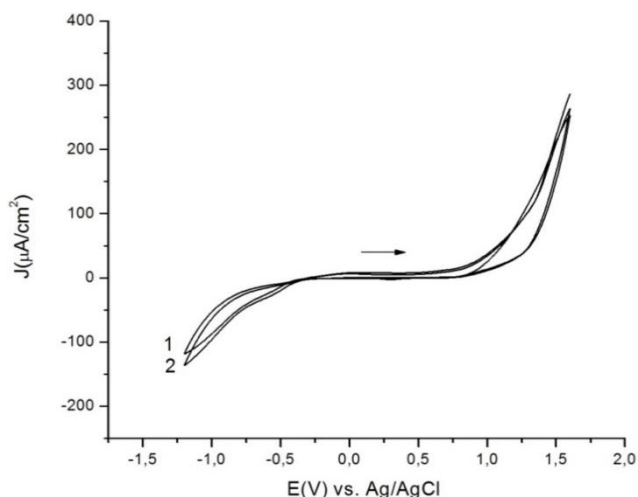


Figura 3.2. Variación del Potencial de circuito abierto en función del tiempo para los electrodos de pasta de carbón en KNO_3 0,1 M y KOH 0,1 M.

Las figuras 3.3 y 3.4 muestran las respuestas voltamperométricas de los EPC en medio de KNO_3 y KOH . Estos estudios proporcionan información sobre la ventana de potencial adecuada para estudiar estos sistemas, en ambos voltagramas se puede observar que a partir de $-0,25$ (iniciando el barrido de potencial en sentido catódico) V y $+0,75$ V (iniciando el barrido en sentido anódico) existe un aumento de señal debido a la descomposición del medio electrolítico y la evolución hidrógeno (de la HER) y oxígeno (OER) respectivamente, también se puede observar un valor de potencial de “despegue” de la corriente anódica (potencial *on set*, de inicio) alrededor de $+0,750$ V en ambas gráficas.

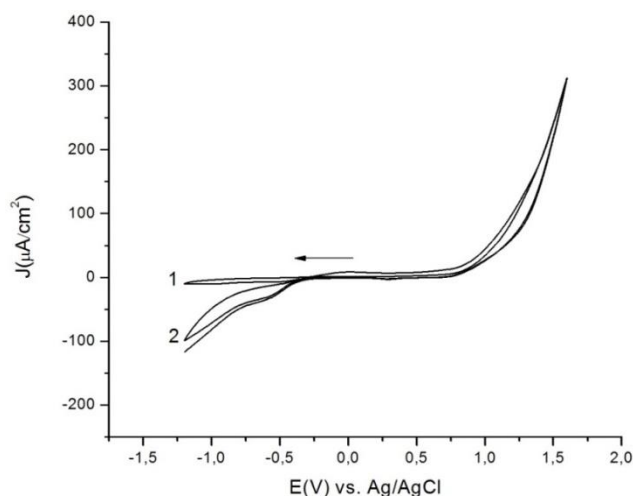
De la figura 3.3 se aprecia que al iniciar el barrido de potencial en sentido catódico, no se observan respuestas en corriente y sólo se observa un aumento de la misma al alcanzar el potencial límite de la descomposición del medio electrolítico, puesto que la cantidad de oxígeno disuelto en la solución electrolítica que puede reducirse es muy pequeña, situación que se modifica una vez que se invierte el sentido del barrido del potencial y se ha alcanzado el límite de potencial de $+1,6$ V vs Ag/AgCl, donde se genera una mayor cantidad de oxígeno que posteriormente es reducido (barrido inverso), en el barrido de regreso a potenciales inferiores a los $-0,4$ V vs Ag/AgCl. Por el contrario, cuando el barrido se inicia en sentido anódico (figura 3.4), las trazas obtenidas de los dos barridos de potencial sucesivos muestran un comportamiento muy similar entre sí, lo es indicativo de la estabilidad electroquímica de la superficie electródica, la cual no se ve modificada aún al someter a éstas superficies a elevados sobrepotenciales y en donde ocurre la evolución de oxígeno, adicionalmente, la superposición de los segundos barridos de ambas experiencias (anódicas y catódicas) arrojan resultados muy similares, lo cual indica que el medio de KOH tiende a favorecer la OER y parece no seguir modificando sustancialmente la actividad superficial del electrodo.

La principal diferencia en ambos casos (KNO_3 y KOH), es un leve desplazamiento a potenciales menores en el valor del potencial *on set* del proceso de evolución de oxígeno, cuando el barrido se inicia en sentido anódico. Otra similitud entre ambos experimentos es un cruce en las trazas cerca de $+0,25$ V, que se puede atribuir a la disminución de la superficie electródica activa debido a la formación de microburbujas de oxígeno que se quedan sobre la superficie.



Potencial Inicial	-10 mV
Vértice 1	1600 mV
Vértice 2	-1200 mV
Potencial Final	1600 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	50 mV/s

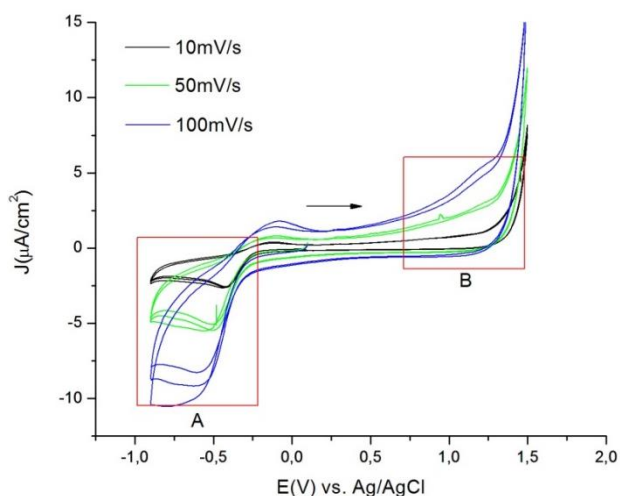
Figura 3.3. Respuesta voltamperométrica de los EPC en una ventana de potencial amplia en KOH ($0,1M$) iniciando el barrido de potencial en sentido anódico.



Potencial Inicial	-50 mV
Vértice 1	-1200 mV
Vértice 2	1600 mV
Potencial Final	-1200 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	50 mV/s

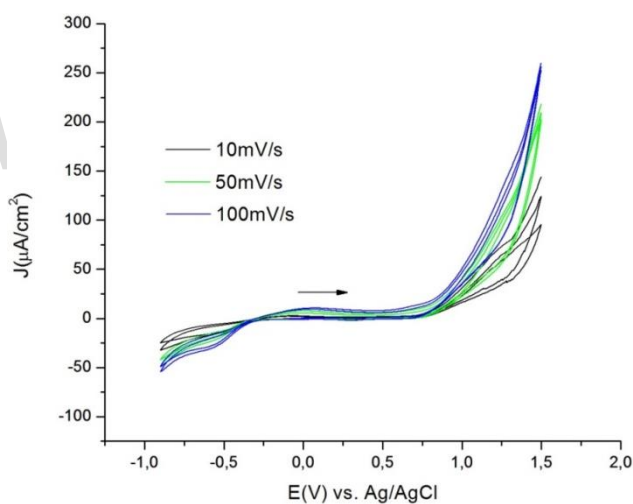
Figura 3.4. Respuesta voltamperométrica de los EPC en una ventana de potencial amplia en KOH (0,1M) iniciando el barrido de potencial en sentido catódico.

El estudio de la variación de la velocidad de barrido (ver la figura 3.5) muestra cambios importantes a lo largo de todo el intervalo de potencial en KNO_3 , mostrando que a potenciales catódicos la señal de reducción de oxígeno pierde definición al incrementar la velocidad de barrido y se presenta un desplazamiento de la corriente de pico en sentido catódico pero no linealmente (figura 3.5, zona catódica A) mientras que el incremento de la velocidad de barrido (100 mV/s) revela la aparición de un pequeño hombro cercano a +1 V vs Ag/AgCl, lo cual es indicativo de cierta modificación de la superficie electródica por efecto del sobrepotencial aplicado o a la presencia de un prepico de adsorción antes del proceso de descomposición del medio y evolución de oxígeno, y que es más apreciable a altas velocidades de barrido (es casi imperceptible a 10 mV/s, figura 3.5, zona anódica B), el análisis de la corriente de pico de oxidación muestra una respuesta lineal de esta variable con la velocidad de barrido, lo cual se debe a la dependencia directa de la respuesta en corriente con la velocidad de barrido descrita por Randles Sevcik [3]. La densidad de corriente obtenida para la respuesta de los EPC es mucho mayor en KOH que en KNO_3 (figura 3.6), lo cual podría estar relacionado a dos procesos: la modificación química de la superficie de grafito en el medio básico generando especies o intermediarios que favorezcan la evolución de oxígeno, la segunda estaría asociado al propio pH del medio, el cual favorece la reacción de evolución de oxígeno y estaría en concordancia con lo reportado en la literatura [4,5].



Potencial Inicial	-50 mV
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10,50 y 100 mV/s

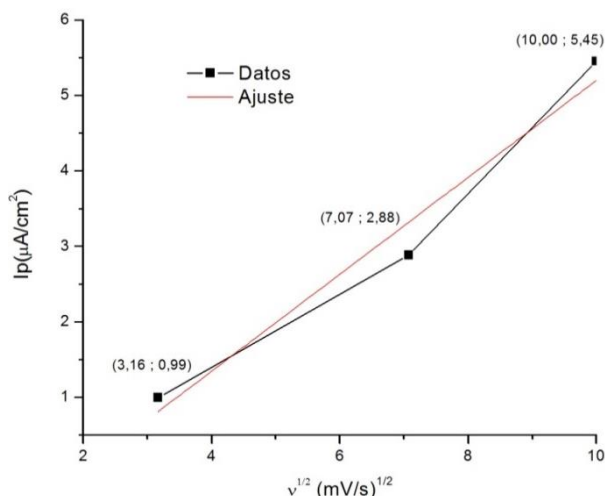
Figura 3.5. Respuestas voltamperométricas de los EPC en KNO_3 (0,1M) iniciando el barrido de potencial en sentido anódico a distintas velocidades de barrido.



Potencial Inicial	-50 mV
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10,50 y 100 mV/s

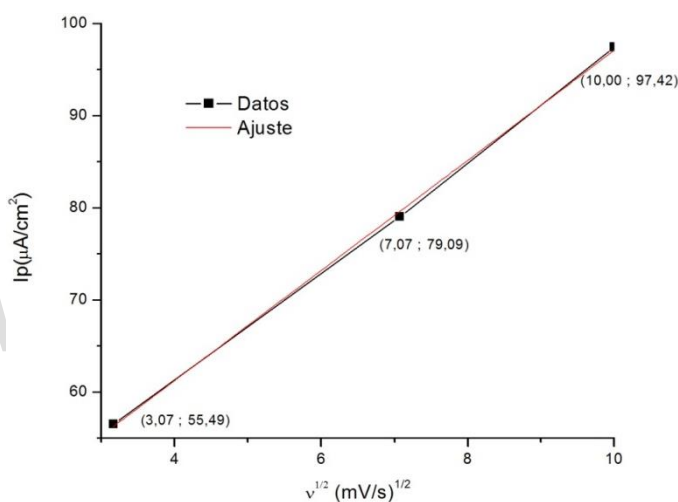
Figura 3.6. Respuestas voltamperométricas de los EPC en KOH (0,1M) iniciando el barrido de potencial en sentido anódico a distintas velocidades de barrido.

La ligera dispersión de la relación de I_p vs la velocidad de barrido (figura 3.7) cuando se emplea KNO_3 como medio electrolítico pudiesen estar relacionados con las dispersiones en los valores del PCA en este medio, mientras que en KOH la respuesta es más lineal (figura 3.8), siendo indicativo que una vez establecido el PCA, la superficie se modifica y permanece estable en el tiempo generando respuestas que sólo dependen del proceso de descomposición del agua en la superficie electrónica para generar oxígeno.



R^2	0,94219
Pendiente	0.64234
Error estándar (m)	0,11082
Corte (b)	-1,22247
Error estándar (b)	0,80929

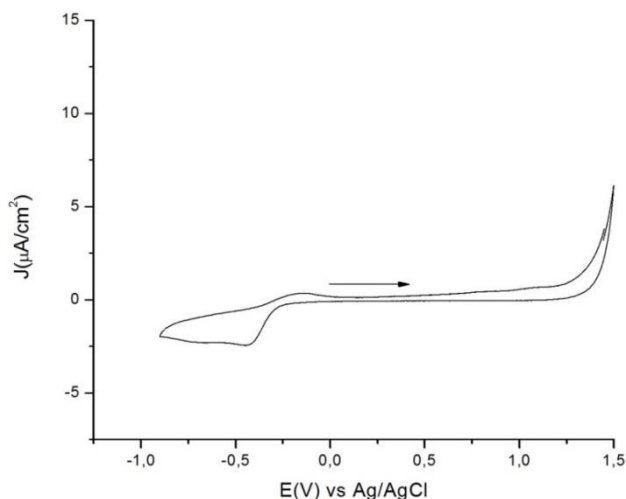
Figura 3.7. Representación de I_p vs $v^{1/2}$ de las respuestas voltamperométricas de los EPC en KNO_3 (0,1M).



R^2	0,99876
Pendiente	5,97279
Error estándar (m)	1,08481
Corte (b)	37,36183
Error estándar (b)	0,14855

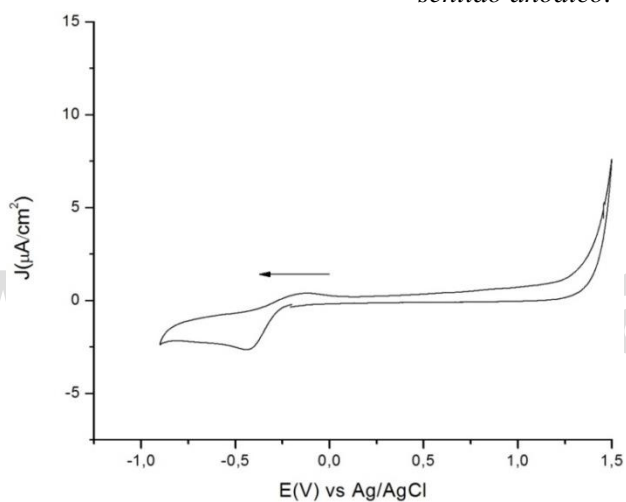
Figura 3.8. Representación de I_p vs $v^{1/2}$ de las respuestas voltamperométricas de los EPC en KOH (0,1M).

Para evaluar la estabilidad de la superficie electrodo sin modificar en estos medios se procedió a estudiar el efecto del sentido del barrido de potencial inicial sobre la respuesta de OER, para ello se inició el barrido desde el PCA en sentido anódico y, bajo una nueva superficie, se realizó el mismo estudio pero iniciando el barrido en sentido catódico, ambos estudios se realizaron en los dos medios seleccionados a una velocidad de barrido de 10 mV/s siguiendo lo reportado en la literatura, donde se establece que esta es la velocidad adecuada para estudiar el sistema [3]. El análisis de Las figuras 3.9 y 3.10 muestran que el sentido del barrido no tiene un efecto importante en la respuesta de OER en el medio electrolítico de KNO_3 puesto que sus trazas son similares, mostrando valores de corrientes de pico alrededor de $7,5 \mu A/cm^2$ a +1,5 V vs Ag/AgCl, sin embargo, como es de esperarse por lo apreciado en las voltamperométrías iniciales, estas corrientes de pico son menores a las obtenidas cuando se emplea KOH como medio electrolítico (figuras 3.5 y 3.6).



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

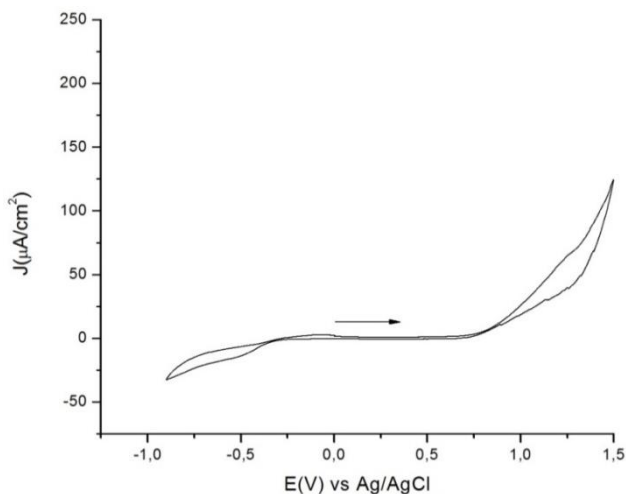
Figura 3.9. Respuestas voltamperométricas de los EPC en KNO_3 (0,1M) iniciando el barrido de potencial en sentido anódico.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	-900 mV
Vértice 2	1500 mV
Potencial Final	-900 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

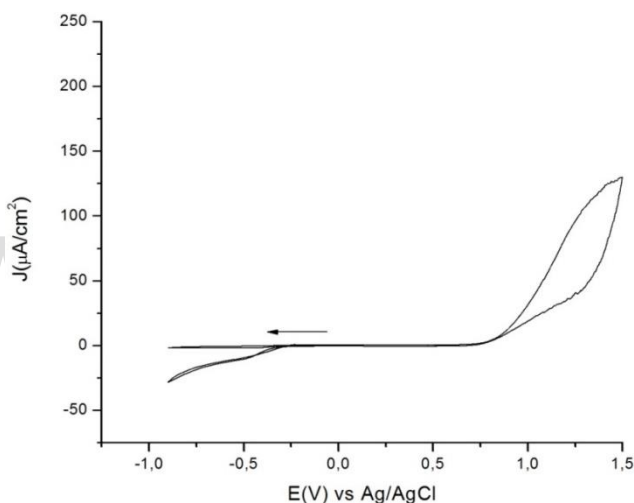
Figura 3.10. Respuestas voltamperométricas de los EPC en KNO_3 (0,1M) iniciando el barrido de potencial en sentido catódico.

Por otro lado, en las respuestas de los EPC en KOH (figuras 3.11 y 3.12) se aprecia el incremento en la respuesta en la corriente de pico al potencial máximo, en comparación con la respuesta generada en KNO_3 , lo cual confirma que el KOH es un medio adecuado para promover la OER [6] sobre estas superficies electródicas. Al igual que en la figura 3.4, la figura 3.12 muestra que al iniciar el barrido en sentido catódico la respuesta de reducción es mínima ya que inicialmente la cantidad de oxígeno disuelto en solución que tiende a reducirse es muy pequeña.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura 3.11. Respuestas voltamperométricas de los EPC en KOH (0,1M), iniciando el barrido de potencial en sentido anódico.

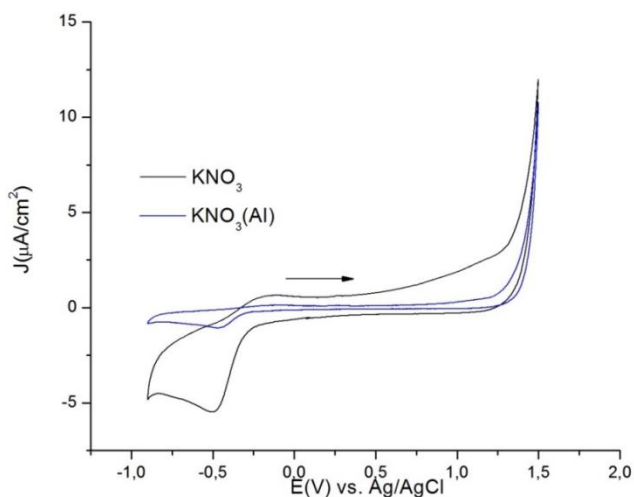


Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	-900 mV
Vértice 2	1500 mV
Potencial Final	-900 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura 3.12. Respuestas voltamperométricas de los EPC en KOH (0,1M) iniciando el barrido de potencial en sentido catódico.

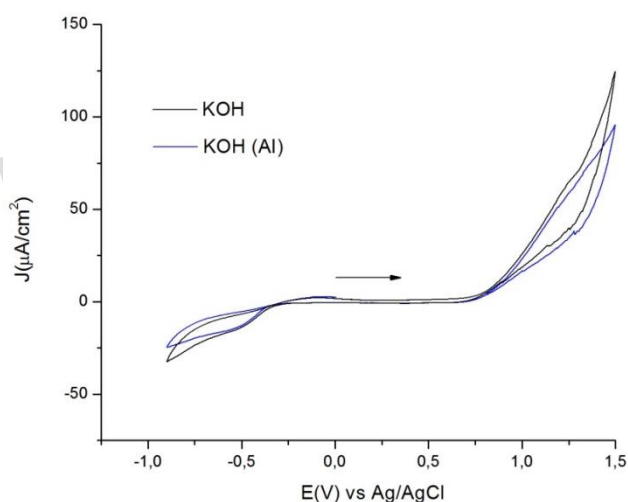
Las figuras 3.13 y 3.14 muestran que no hay diferencias importantes en las respuestas voltamperométricas y las corrientes de pico máximas al estudiar las soluciones aireadas y desgasificadas tanto en KNO_3 como en KOH, lo cual es indicativo de la limitada capacidad catalítica de la superficie de carbón para los procesos de interés en este trabajo.

Estas figuras demuestran que probablemente la presencia de oxígeno disuelto favorece la interacción de éste con la superficie de grafito bloqueando la superficie y generando corrientes de fondo mayores que las obtenidas en ausencia de oxígeno, además el proceso de evolución de oxígeno parece estar modificando la estabilidad de la superficie electroquímica tal y como se muestran en las microfotografías (ver imágenes 31-3.3).



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

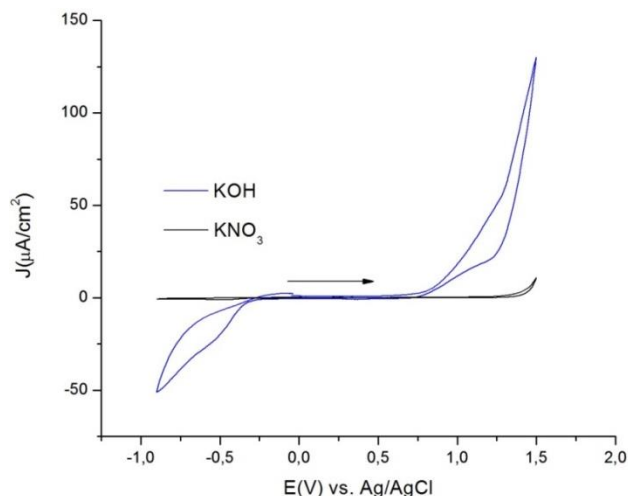
Figura 3.13. Respuestas voltamperométricas del promedio de los EPC en KNO_3 (0,1M) desgasificando y sin desgasificar el sistema iniciando el barrido de potencial en sentido anódico.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura 3.14. Respuestas voltamperométricas del promedio de los EPC en KOH (0,1M) desgasificando y sin desgasificar el sistema iniciando el barrido de potencial en sentido anódico.

Al comparar la respuesta promedio de las voltametrías cíclicas de los tres electrodos en KNO_3 y KOH desgasificando el sistema (Figura 3.15) se aprecia una disminución en el potencial on set en KOH en comparación con KNO_3 al igual que un aumento significativo en la señal de densidad de corriente por el efecto del pH ^[4] del medio, siendo el KOH el electrolito estándar utilizado para esta reacción dado que favorece la OER ^[7].



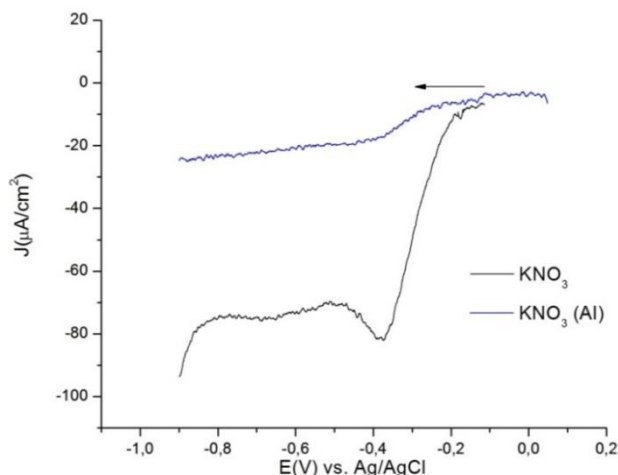
Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura 3.15 Respuestas voltamperométricas del promedio de los EPC en KOH y KNO_3 (0,1M) iniciando el barrido de potencial en sentido anódico.

Los resultados anteriores se ven confirmados al evaluar las curvas de polarización (figura 3.16) en KNO_3 (0,1 M) sin desgasificar y desgasificando el sistema, apreciándose una señal aproximadamente en -0,35 V correspondiente a la reducción del oxígeno y un aumento en la corriente catódica a partir de los -0,8V vs Ag/AgCl atribuible al inicio de la evolución de hidrógeno a ese sobrepotencial. Al desgasificar la solución, las corrientes son menores debido a la menor concentración de oxígeno a reducir (por el desplazamiento de éste al burbujear por 10 minutos con nitrógeno a un flujo alto).

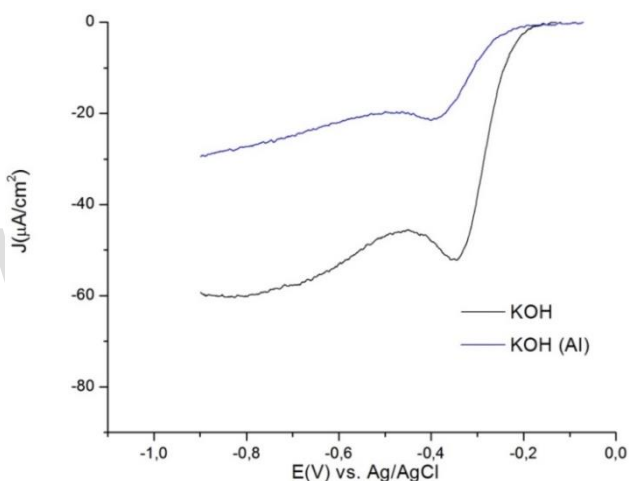
Al estudiar la respuesta de los EPC en KOH (figura 3.17) se puede observar que, al igual que en KNO_3 se mantiene el potencial de despegue de la reacción de reducción del oxígeno alrededor de -0,2 V y se aprecia un pico alrededor de -0,4 V. Para esta curva se aprecia que la señal de densidad de corriente es menor que en KNO_3 , lo cual puede atribuirse a la menor solubilidad del oxígeno en KOH [5].

A pesar de que la literatura indica que los EPC modificados con varios compuestos tienen un buen desempeño para la HER [7,8], las figuras 3.16 y 3.17 parecen indicar que este medio no favorece la reducción de hidrógeno a los potenciales analizados aunque se deben realizar estudios más profundos para concluir al respecto, sin embargo, estos quedaban fuera del objetivo de este trabajo.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	-900 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura 3.16 Curva de polarización de los EPC en KNO_3 (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra), iniciando el barrido de potencial en sentido catódico.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	-900 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura 3.17. Curva de polarización de los EPC en KOH (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra), iniciando el barrido de potencial en sentido catódico.

Al igual que en el caso del barrido en sentido catódico, el estudio del efecto del barrido en sentido anódico se realizó partiendo del potencial del circuito abierto tanto en KNO_3 como en KOH , desgasificando y sin desgasificar el sistema. La figura 3.18 muestra una respuesta similar a las obtenidas anteriormente en el medio de KNO_3 , en las que el efecto de la desgasificación de la solución con nitrógeno es mínimo, en términos generales se observan potenciales de despegue a aproximadamente en +1,2 V y densidades de corriente de +450 $\mu A/cm^2$ tanto desgasificando como sin desgasificar el sistema.



Figura 3.18. Curva de polarización de los EPC en KNO_3 (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra), iniciando el barrido de potencial en sentido anódico.

Del análisis de la figura 3.19 se aprecia una disminución del potencial de inicio de la reacción de evolución de oxígeno, el potencial de despegue se encuentra alrededor de +0,75 V, y la señal en densidad de corriente aumenta significativamente en comparación con la respuesta de KNO_3 debido al efecto del pH comentado anteriormente comportamiento que coincide con lo reportado por la literatura [9].

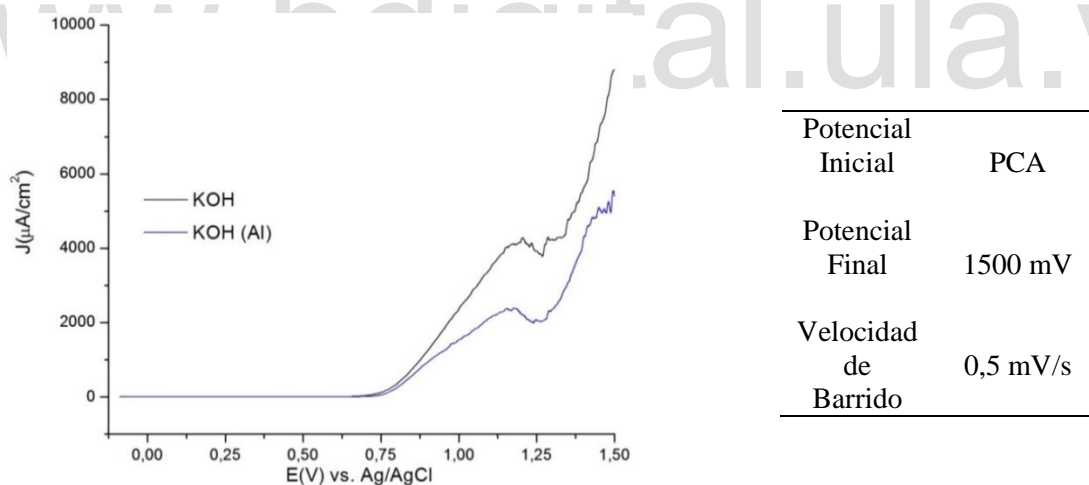


Figura 3.19. Curva de polarización de los EPC en KOH (0,1 M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra), iniciando el barrido de potencial en sentido anódico.

Al estudiar la curva de polarización de los EPC en KNO_3 y KOH en una ventana amplia de potencial e iniciando el barrido desde potenciales catódicos en dirección anódica, se puede observar que no hay efectos importantes al desgasificar o no la solución.

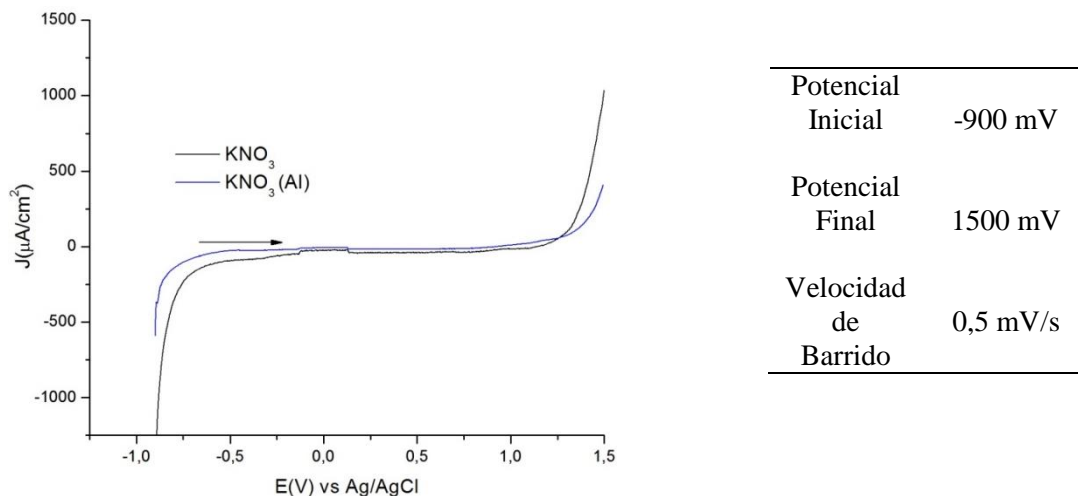


Figura 3.20. Curva de polarización de los EPC en KNO_3 (0,1 M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra).

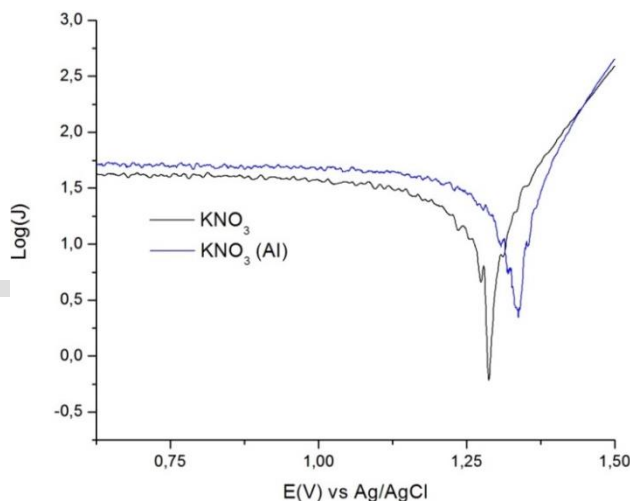


Figura 3.21. Análisis de Tafel sobre los EPC en KNO_3 desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra).

La similitud de las trazas se ve reflejada en el análisis de Tafel (figura 3.21). De las curvas de polarización en KNO_3 , apreciando un desplazamiento del potencial de equilibrio a valores más anódicos al desgasificar la solución y generando una menor corriente de intercambio, lo cual está en concordancia con los resultados voltamperométricos, además, puede explicar el bajo poder catalítico para la reacción de OER de esta superficie carbonada. De manera interesante, al evaluar la respuesta del gráfico de Tafel en KOH nuevamente se aprecian los resultados observados tanto por la voltamperometría cíclica como por la curva de polarización, donde no hay un efecto importante de la remoción del oxígeno en este medio y, además, éste favorece la reacción de OER ya que la densidad de corriente ($5000 \mu A/cm^2$) aumenta significativamente y se aprecia una disminución en el potencial de despegue de la reacción (figura 3.22) alrededor de +0,75 V. Adicionalmente a la disminución en el potencial de equilibrio promedio de los EPC (comparado en medio de KNO_3), también se observa una disminución en la pendiente anódica y un aumento en la corriente de intercambio en comparación con el sistema utilizando KNO_3 (figura 3.23, tabla 3.1).

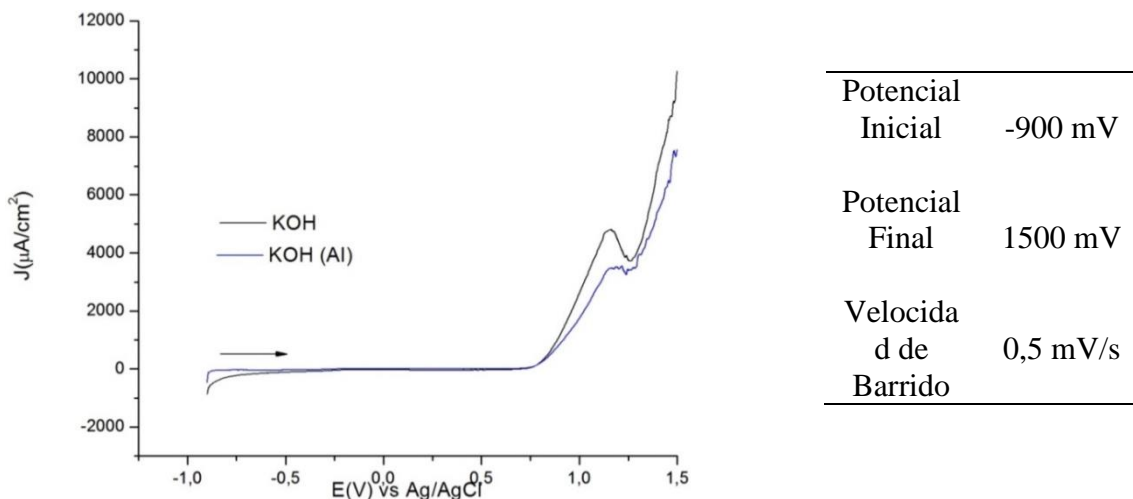


Figura 3.22. Curva de polarización de los EPC en KOH (0,1 M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra).

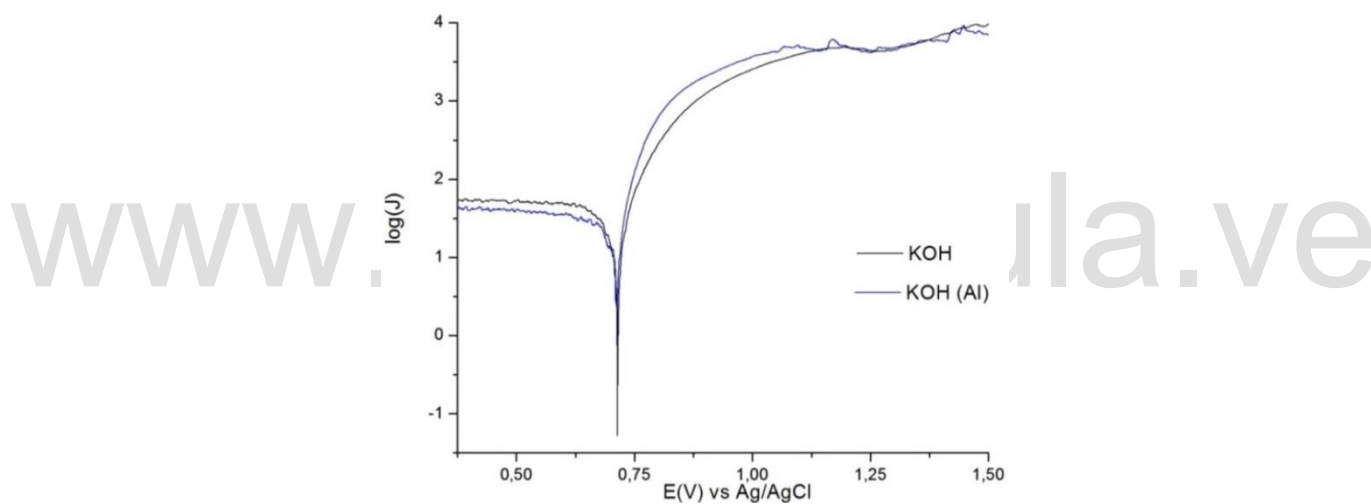


Figura 3.23. Análisis de Tafel de los EPC en KOH sin desgasificar el sistema.

Las figuras 3.24 y 3.25 condensan las observaciones anteriores obtenidas para los EPC (promedio de repeticiones de tres electrodos) en ambos medios, observando que para la curva de polarización desde -0,9 V hasta +1,5 V se aprecia una diferencia significativa entre las respuestas en KOH y KNO_3 en ambos electrolitos desgasificando y sin desgasificar el sistema. Esta grafica indica que existe una mayor respuesta en KOH posiblemente debido al efecto del pH ^[4] sobre la superficie electródica activando los grupos funcionales del grafito oxidado, al igual que se aprecia que al desgasificar el sistema se disminuye el potencial on set de la reacción debido al desplazamiento del oxígeno presente en la celda electroquímica que contribuye a la OER.

Para los análisis de Tafel se aprecia una diferencia importante entre los resultados de ambos electrolitos, teniendo valores de potencial de equilibrio más catódicos para los resultados en KOH, al igual que menores valores para la pendiente anódica y mayor corriente de intercambio, como se puede observar en

las figuras 3.24 y 3.25. La tabla 3.1 refleja los valores de los parámetros calculados por medio de Tafel, de ellos se observa que desgasificar el sistema influye en la pendiente anódica en la reacción lo que sería indicativo de un aumento la velocidad de la reacción, el desplazamiento del potencial de despegue en aproximadamente 0,5 V en KOH estaría en concordancia con la modificación química de la superficie.

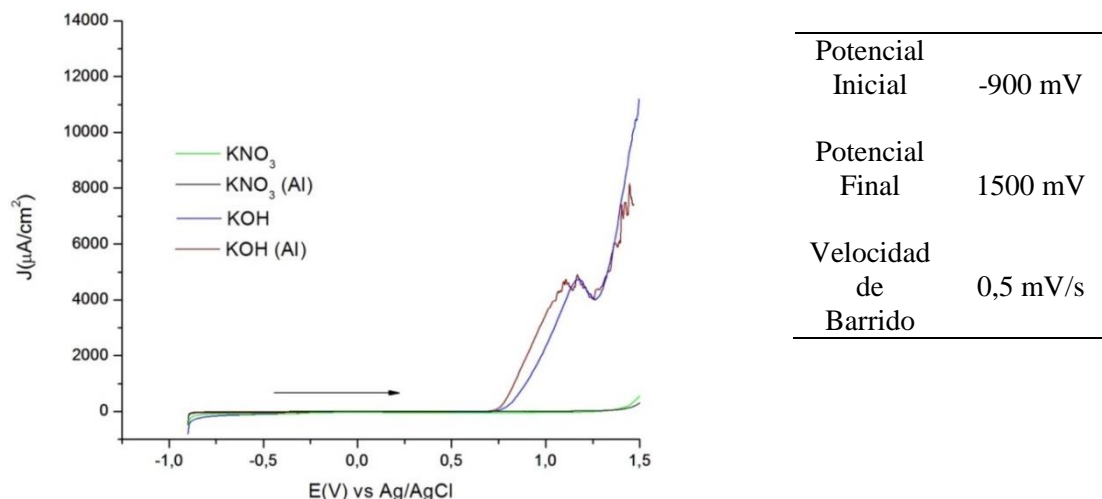


Figura 3.24. Comparación de las curvas de polarización de los EPC en las distintas configuraciones estudiadas.

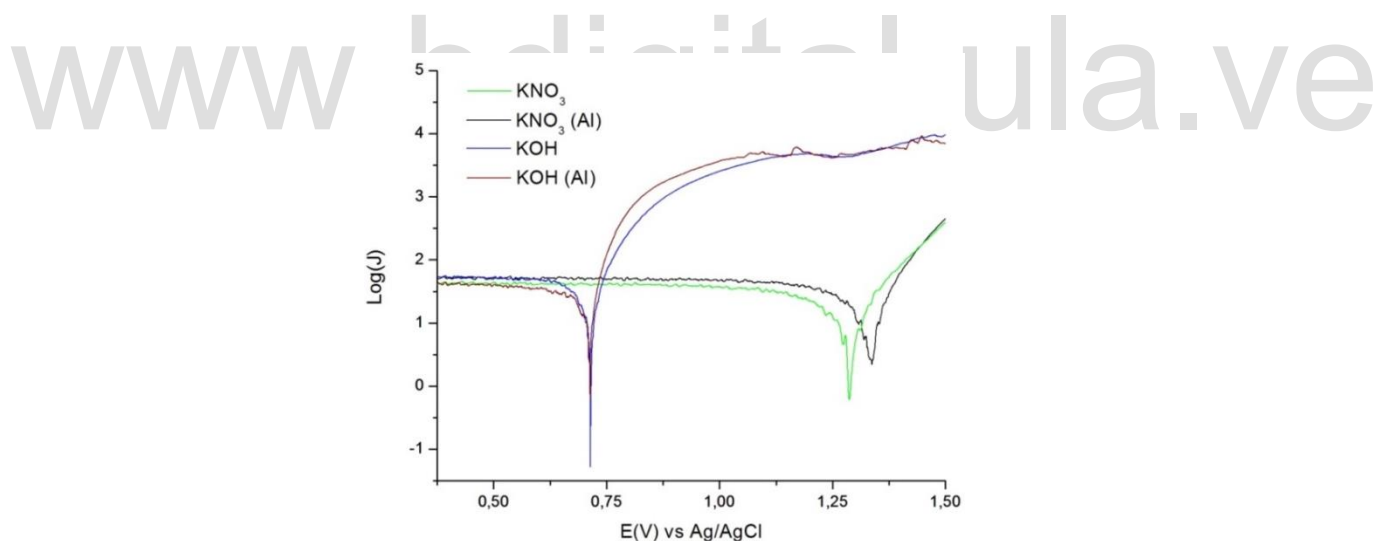
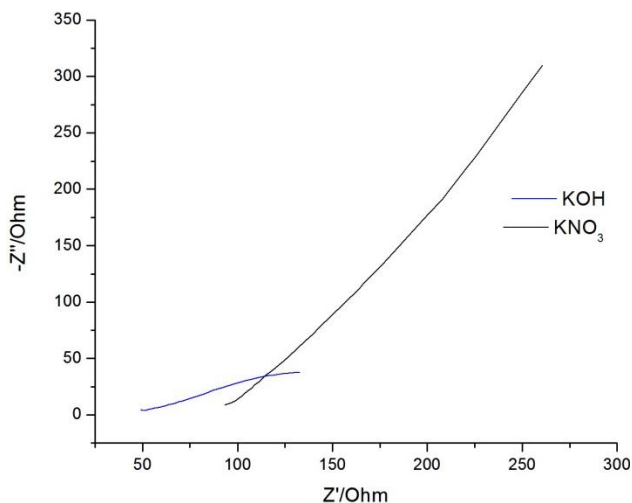


Figura 3.25. Comparación de los Análisis de Tafel de los EPC en KNO_3 y KOH desgasificando y sin desgasificar.

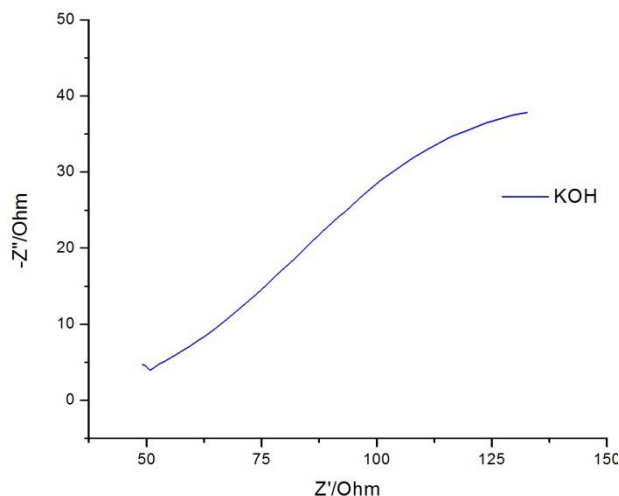
Tabla 3.1. Valores promedio del análisis de Tafel para los electrodos de pasta de Carbón en distintos medios.

Medio	E_0 (V) vs Ag/AgCl $\pm 0,001V$		J_0 ($\mu A/cm^2$) $\pm 0,001$ $\mu A/cm^2$		β_a (mV) $\pm 0,1$ mV	
	Promedio	Desviación Estándar	Promedio	Desviación Estándar	Promedio	Desviación Estándar
KNO ₃	1,287	0,031	0,981	0,055	132,0	5,1
KNO ₃ (AI)	1,315	0,011	1,037	0,002	116,2	5,0
KOH	0,726	0,024	1,280	0,180	108,7	17,3
KOH (AI)	0,729	0,016	1,309	0,069	77,53	13,1

La Figura 3.26 muestra el diagrama de Nyquist para los EPC en soluciones de 0,1 M de KNO₃ y KOH a un potencial de 815 mV. De acuerdo a los estudios voltamperométricos en KNO₃ no ocurren procesos de transferencia de carga a potenciales inferiores a 700 mV. El incremento constante del valor de la impedancia imaginaria (figura 3.26 A) de aproximadamente 45° para el medio de KNO₃, justificaría que en este medio la superficie no se ve modificada químicamente y solo modifica la estructura de la doble capa eléctrica al cambiar el potencial, sin embargo, la respuesta no solo se hace menor en el caso de la solución de KOH, sino que además pareciera tender a generar una respuesta característica de un sistema eléctrico de Randles, aunque el semicírculo no llega a cerrarse completamente debido a limitaciones del equipo de impedancia. La ampliación de la señal de impedancia (3.26 B) muestra una clara tendencia a que la doble capa se vaya modificando por efecto del medio y que estaría en concordancia con lo observado en las respuestas voltamperométricas y las curvas de polarización, indicando reacciones de transferencia de carga sobre la superficie electrodo a este potencial (OER). Apreciación confirmada por los diagramas de Bode que ejemplifican la contribución capacitiva a bajas frecuencias y ligeramente resistivas a altas frecuencias en KNO₃, tanto para la impedancia real como para el ángulo de fase (figura 3.27 A), mientras que en KOH el gráfico de Bode ejemplificaría un cambio importante del ángulo de fase a bajas frecuencias que sería indicativo de una ligera modificación química superficial y procesos menos resistivos a la transferencia de carga, al disminuir la impedancia real.

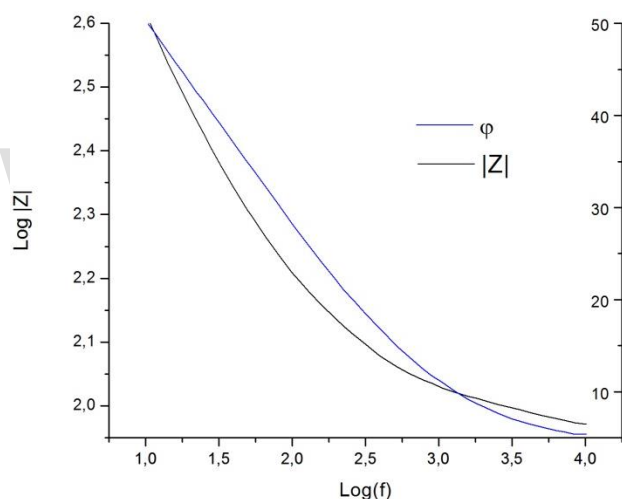


A.

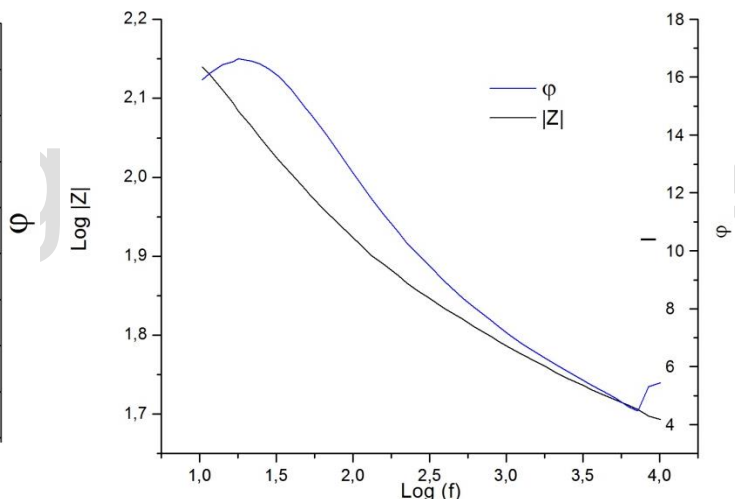


B.

Figura 3.26.A. Diagrama de Nyquist correspondiente a los EPC en KNO_3 y KOH 0,1M. B. Diagrama de Nyquist correspondiente a los EPC en KOH (0,1M)



A.



B.

Figura 3.27. Diagrama de Bode correspondiente a los EPC en KNO_3 (A) y KOH (B) 0,1M.

Adicionalmente, se apreciaron modificaciones importantes en las microfotografías, previas y posteriores, a los estudios electroquímicos. En la imagen 3.1 se aprecia la superficie de un electrodo de pasta de carbón pulido previo a la realización de la experiencia voltamperométrica, reflejando irregularidades características de una superficie de grafito compactado con nujol situación que se ve modificada al someter estas superficies a las curvas de polarización en un barrido en sentido anódico en KNO_3 y KOH respectivamente, apreciándose la generación de cavidades resaltadas con círculos rojos (Ver imagen 3.2), en esta imagen se observan irregularidades en la superficie electródica probablemente debidas a la generación de burbujas de oxígeno molecular durante la OER y que pudiesen estar asociadas a procesos resultantes de cavitación de las propias burbujas durante su formación.



Imagen 3.1. Detalle fotográfico de la superficie de un EPC pulido, previo a realizar cualquier estudio electroquímico.

Lamentablemente la ausencia de microscopías electrónicas no permiten aportar más conclusiones al respecto, pero se sospecha que estas alteraciones superficiales se deben a la presencia de burbujas de oxígeno a altos sobrepotenciales

Al igual que en la imagen 3.2, la imagen 3.3 muestra irregularidades en la superficie electrónica debido a la generación de burbujas de oxígeno molecular por la OER, se observa mayor irregularidad en la superficie cuando se llevan a cabo las curvas de polarización en KOH dado que este medio favorece la reacción y la generación de oxígeno.

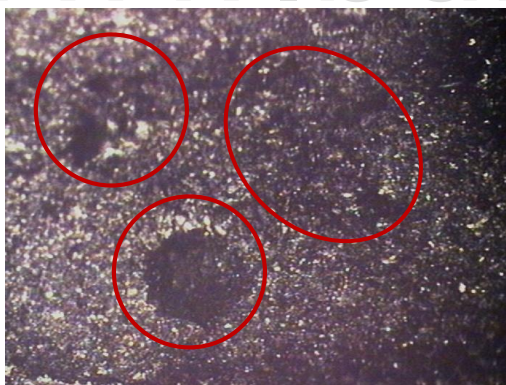


Imagen 3.2. Detalle fotográfico de la superficie de un EPC luego de llevarse a cabo una curva de polarización iniciando hacia potenciales anódicos en KNO_3 .

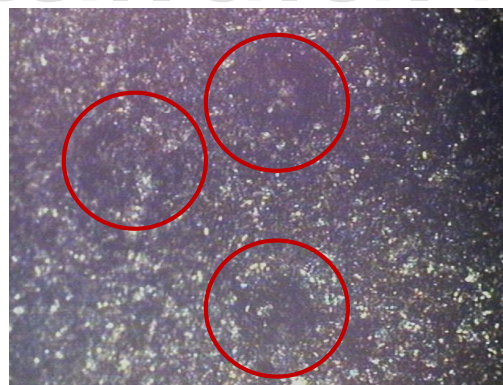


Imagen 3.3. Detalle fotográfico de la superficie de un EPC luego de llevarse a cabo una curva de polarización iniciando hacia potenciales anódicos en KOH.

De los estudios realizados se aprecia que los electrodos de pasta de carbón muestran buena estabilidad mecánica y química en los medios de KNO_3 y KOH , y que no presentan actividad catalítica para la OER, por lo tanto es de esperarse que respuesta obtenida en los estudios posteriores se deberá a la incorporación de los óxidos catalizadores, además la facilidad con la que estos electrodos permiten renovar la superficie electródica hacen de ellos buen sustrato para inmovilizar el analito como lo ha indicado la literatura ^[9].

www.bdigital.ula.ve

Referencias Bibliográficas

- [1] Li, M.; Xiong, Y.; Liu, X.; Bo, X.; Zhang, Y.; Han, C.; Guo, L. Facile Synthesis of Electrospun MFe_2O_4 (M = Co, Ni, Cu, Mn) Spinel Nanofibers with Excellent Electrocatalytic Properties for Oxygen Evolution and Hydrogen Peroxide Reduction. *Nanoscale*. 2015, 7 (19), 8920–8930.
- [2] Mohamed, Gehad G; El-Dien, F.A. Nour; Frag, Eman Y.Z; Mohamed, Marwa El-Badry. In situ modified screen printed and carbon paste ion selective electrodes for potentiometric determination of naphazoline hydrochloride in its formulation. *J. Pharm. Anal.* 2013, 3(5):367-375.
- [3] Elgrishi, N.; Rountree, K.J.; McCarthy B.; Rountree, E.; Eisenhart, T.; Dempsey, J. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* 2018,95,2,197-206.
- [4] Görlin, M.; Glied, M.; Ferreira de Araújo, J.; Dress, S.; Bergmann, A.; Strasser, P. Dynamical changes of a Ni-Fe oxide water splitting catalyst investigated at different pH. *Cat. Tod.* 2016,262, 65-73.
- [5] Schalenbach, M.; Zeradjanin, A.; Kasian, O.; Cherevko, S.; Mayrhofer, K. A Perspective on low-temperature Water Electrolysis-Challenges in Alkaline and Acidic Technology. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018, 13, 1173-1226.
- [6] Suntivich, J.; Perry, E.E.; Gasteiger, H.A. *et al.* The Influence of the Cation on the Oxygen Reduction and Evolution Activities of Oxide Surfaces in Alkaline Electrolyte. *Electrocatalysis*. 2013, 4, 49–55.
- [7] Suen, N.-T.; Hung, S.-F.; Quan, Q.; Zhang, N.; Xu, Y.-J.; Chen, H. M. Electrocatalysis for the Oxygen Evolution Reaction: Recent Development and Future Perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46 (2), 337–365.
- [8] Abbaspour, A.; Mirahmadi, E. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on carbon paste electrode modified with Ni nanoparticles. *J. Fuel*. 2013, 02, 575-582.
- [9] Moghaddam, S. K.; Haghghi, B.; Ahmadian, S. M. S.; Rezvani, Z. Carbon Paste Electrode Modified with $AgFeO_2$ as an Electrocatalyst with Excellent Activity for Water Reduction and Oxidation. *J. Electroanal. Chem.* 2019, 836, 158–164.

Capítulo 4.

Electrodos de Pasta de Carbón modificados con $CoFe_2O_4$ (EPCM-Co)

www.bdigital.ula.ve

Caracterización Electroquímica de Los Electrodos de Pasta de Carbón Modificados con $CoFe_2O_4$ (EPCM-Co)

Inicialmente, para explorar la actividad catalítica de las ferritas se realizarán estudios sobre electrodos de pasta de carbón modificados con nanopartículas de ferritas dopadas con cobalto ya que se ha demostrado que los metales de transición tales como el níquel y cobalto catalizan la OER [1], y que además dopar las ferritas con estos elementos se incrementa su actividad catalítica [2], se exploró el efecto que tiene la modificación de los electrodos de pasta de carbón con nanoferritas de cobalto para poder estudiar tanto el proceso de modificación de la pasta (estabilidad mecánica, uniformidad de la superficie, actividad electroquímica, reproducibilidad, entre otros.) como la actividad catalítica hacia la OER de los electrodos modificados.

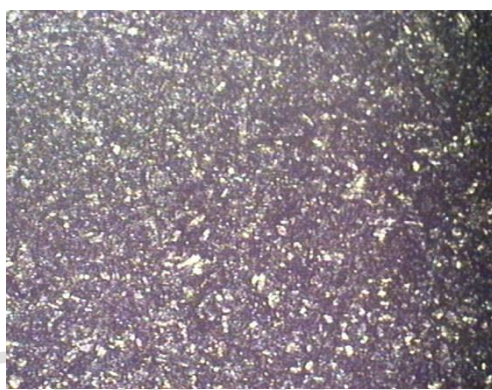


Imagen 4.1. Detalle fotográfico de la superficie de un EPCM-Co pulido, previo a realizar cualquier estudio electroquímico.

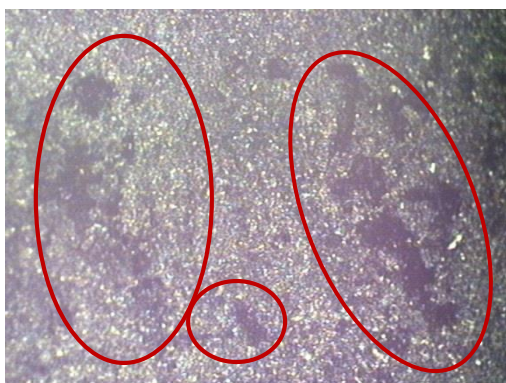


Imagen 4.2. Detalle fotográfico de la superficie de un EPCM-Co luego de llevarse a cabo una curva de polarización iniciando hacia potenciales anódicos en KNO_3 .

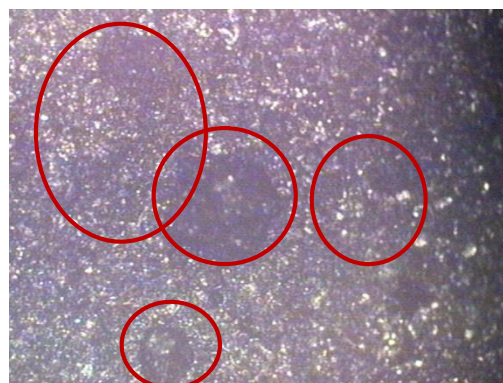


Imagen 4.3. Detalle fotográfico de la superficie de un EPCM-Co luego de llevarse a cabo una curva de polarización iniciando hacia potenciales anódicos en KOH .

Las microfotografías de los electrodos de pasta de carbón modificados con nanoferritas de cobalto (imagen 4.1) muestran que estas superficies muestran una superficie irregular, característica de los EPC, pero zonas de mayor brillo que pudiesen estar asociados a la presencia del agregado de las

nanopartículas, a pesar de esto las superficies son compactas, estables mecánicamente y generan superficies reproducibles.

Las imágenes 4.2 y 4.3 muestran la superficie del EPCM con $CoFe_2O_4$ luego de llevarse a cabo las curvas de polarización en KNO_3 y KOH respectivamente, en ellas se aprecia mayor cantidad de irregularidades y de mayor tamaño en comparación con los EPC de partida (ver capítulo 3, imágenes 3.2 y 3.3), lo cual está asociado al efecto catalítico de las nanopartículas hacia la OER, promoviendo una mayor generación de oxígeno sobre la superficie electródica, pero a su vez indicando que la modificación de los EPC con ferritas de cobalto generan superficies mecánicamente reproducibles, estables y que favorecen la OER.

Los estudios electroquímicos demuestran que los electrodos modificados con nanoferritas de cobalto muestran una menor dispersión de los PCA tanto en KNO_3 (0,1 M) como en KOH (0,1 M). La figura 4.1 refleja la variación de los valores de PCA evaluados en KNO_3 ($\sigma=9,49$ mV) y en KOH ($\sigma=6,02$ mV), y de los que se aprecia que la presencia de la ferrita causa un impacto importante sobre el PCA de estos electrodos al desplazarlos a valores alrededor de 110 y 44 mV en KNO_3 y KOH respectivamente, comparado con los valores catódicos del electrodo sin modificar (ver capítulo 3, figura 3.1); las ferritas de cobalto causan un desplazamiento a potenciales más anódicos los cuales concuerdan con los reportados en la literatura, adicionalmente éstos tienden a requerir mayor tiempo para estabilizarse, ya sea en el medio de KNO_3 (≤ 400 s) como de KOH (≥ 600 s), si se compara nuevamente con los PCA de los electrodos sin modificar ($KNO_3 \leq 50$ s; $KOH \geq 600$ s) y que necesariamente debe estar asociado a interacciones de los iones metálicos con el medio, implicando la formación de óxidos o especies oxigenadas unidas a ellos.

Diferente a los estudios de PCA en los EPC (ver capítulo 3, figura 3.1), el KOH induce un desplazamiento de los potenciales de despegue hacia valores menos anódicos comparado con el medio de KNO_3 , lo cual debe estar asociado a la interacción de las nanopartículas con los iones OH es probable que a este pH aumente la concentración de especies desprotonadas generando menores valores de potencial [3].

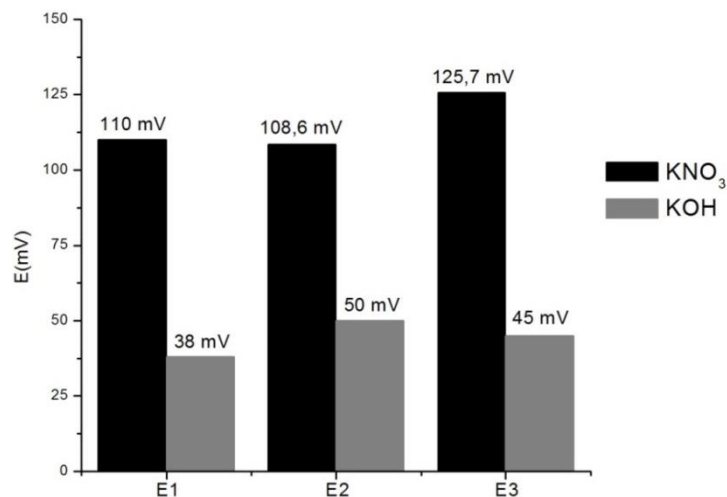


Figura 4.1. Variación del Potencial de circuito abierto para los EPCM-Co en KNO_3 0,1 M y KOH 0,1 M.

La presencia de las nanopartículas en la pasta de carbón generan mayores tiempos para alcanzar el equilibrio, efecto que, posiblemente, se ve influenciado por la hidrólisis de los óxidos presentes en la superficie electródica así como también a diferencias en el compactado de la pasta que pudiese disminuir o afectar la penetración del electrolito en la misma [4], variando los potenciales superficiales y aumentando el tiempo en lograr el equilibrio de los potenciales químicos de la interfaz electrodo-solución, sin embargo, experimentalmente se decidió tomar como PCA los potenciales de los EPCM-Co ya que coinciden con lo indicado por la literatura [4].

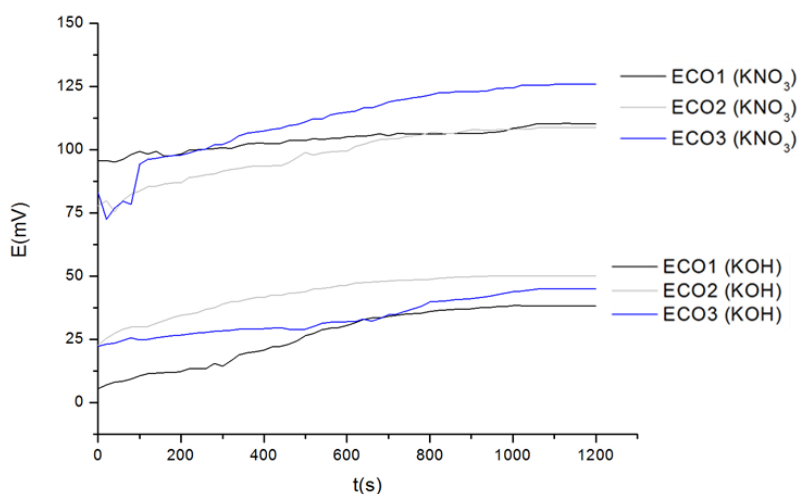
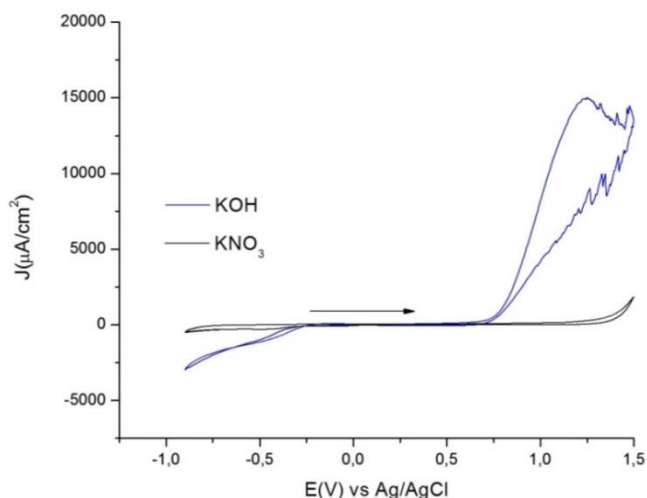


Figura 4.2. Variación del Potencial de circuito abierto en función del tiempo para los EPCM-Co en KNO_3 0,1 M y KOH 0,1 M.

La caracterización electroquímica se continuó analizando las respuestas voltamperométricas promedio de estos electrodos en KNO_3 y KOH (figura 4.3) observándose un aumento de la respuesta de la densidad de corriente para los electrodos en KOH en comparación con KNO_3 , similar a lo obtenido anteriormente con los EPC (ver capítulo 3 figura 3.15); la traza voltamétrica en KOH tiende a incrementar hasta un máximo cercano a los +1,25 V vs Ag/AgCl que se empieza a distorsionar a medida que se incrementa el potencial y que se asocia a la continua formación y evolución de oxígeno sobre esta superficie electródica. Adicionalmente se puede apreciar que disminuye el potencial de despegue y aumenta considerablemente la respuesta en densidad de corriente, lo que es atribuible a la actividad catalítica de las nanopartículas de las ferritas de cobalto hacia la OER, así como también a que el KOH es un medio favorable para esta reacción

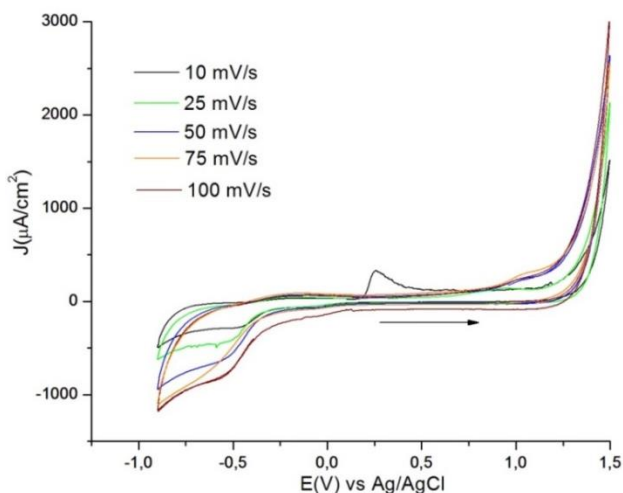


Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura 4.3. Respuesta voltamperométrica comparativa de los EPCM-Co en KOH y KNO_3 iniciando el barrido de potencial en sentido anódico.

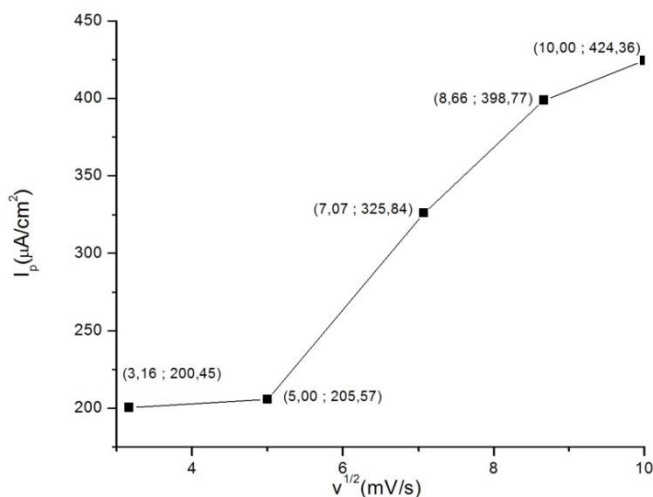
El análisis de I_p versus $v^{1/2}$ obtenido al variar la velocidad de barrido (figura 4.4) refleja un comportamiento complejo y que parece estar asociado tanto a la respuesta de un proceso catalítico como a modificaciones superficiales sobre la superficie electroda, mostrando que se trata de transferencias electrónicas no simples comparación con los estudios realizados en EPC (ver capítulo 3, figuras 3.7 y 3.8), y que indudablemente se deben a la incorporación de las nanoferritas en las pasta de carbón.

Interesantemente, el estudio del efecto de la velocidad de barrido en KNO_3 mostró una pequeña señal cercana a los +1,05V vs Ag/AgCl que se hace más apreciable al incrementar la velocidad de barrido y que pudiese estar asociada a la formación de óxidos en las nanopartículas metálicas y que requieren de estudios de EDX para confirmar estas apreciaciones.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

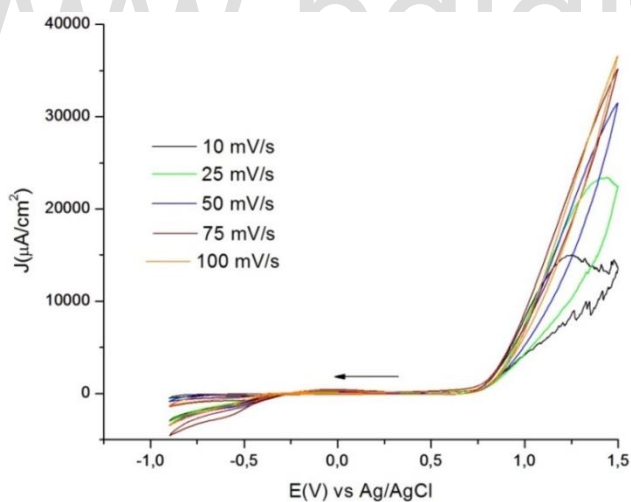
Figura 4.4. Respuesta voltamperométrica de los EPCM-Co en KNO_3 iniciando el barrido de potencial en sentido catódico a distintas velocidades de barrido.



R^2	0,9246
Pendiente	37,0852
Error estándar (m)	5,2421
Corte (b)	59,6344
Error estándar (b)	37,7959

Figura 4.5. Representación de I_p vs $v^{1/2}$ de las respuestas voltamperométricas de los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M).

Al estudiar estas mismas variables pero en el medio electrolítico de KOH se observan aumentos dramáticos de la densidad de corriente (al menos un orden de magnitud en comparación con el medio de KNO_3) y una tendencia del aumento de la densidad de corriente de 10000 $\mu A/cm^2$ aproximadamente con la velocidad de barrido, lo cual se corresponde con un sistema catalítico.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura 4.6. Respuesta voltamperométrica de los EPCM-Co KOH (0,1M) iniciando el barrido de potencial en sentido catódico a distintas velocidades de barrido.

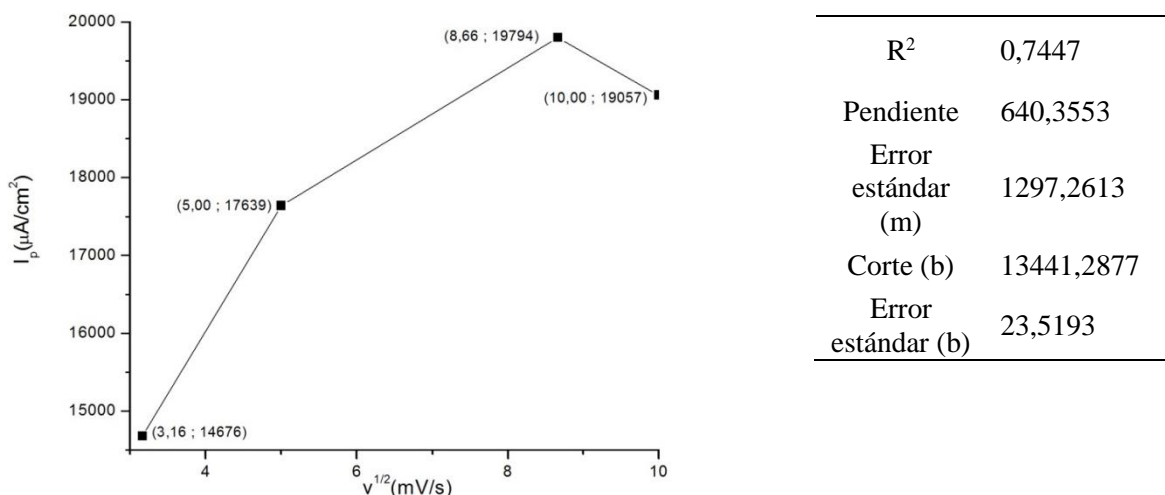


Figura 4.7. Gráfica I_p vs $v^{1/2}$ de las respuestas voltamperométricas los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M).

Las curvas de polarización (figuras 4.8 y 4.9) confirman la actividad catalítica de estas ferritas en los electrodos modificados al generar valores de densidad de corriente mayores a los obtenidos en los EPC sin modificar. Nuevamente se aprecia una pequeña onda en aproximadamente +1,2 V vs Ag/AgCl en KNO_3 que tiende a desaparecer cuando la solución es desgasificada y que puede indicar que la ferrita en presencia de oxígeno tiende a generar óxidos superficiales como se ha indicado anteriormente, en ambos casos se aprecia una respuesta catalítica en este medio, es de resaltar las oscilaciones a altos sobrepotenciales en KOH, lo cual se debe a la formación y despojo de burbujas de oxígeno sobre la superficie electrodo, causando esa alteración en la señal de polarización.

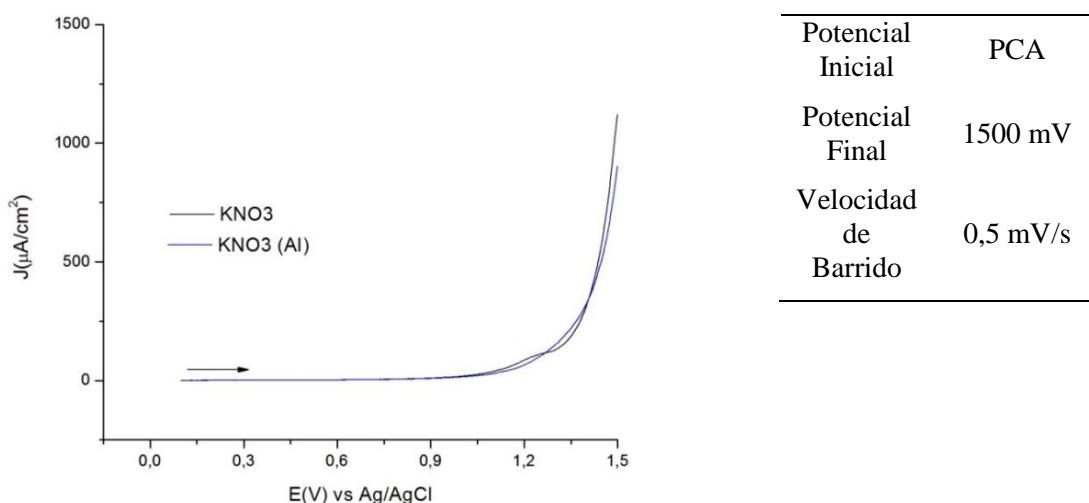
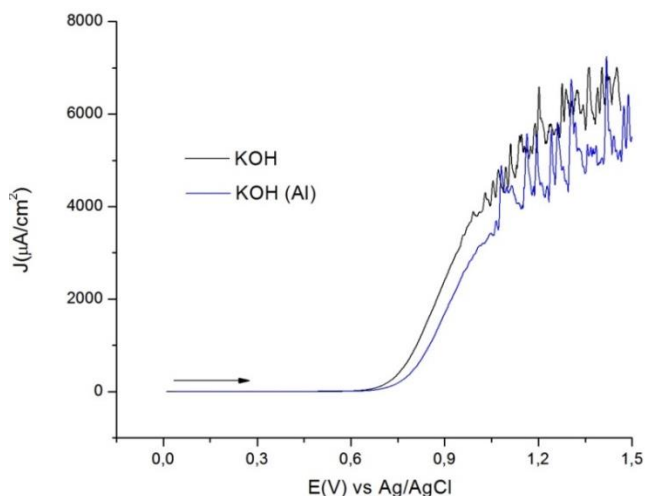


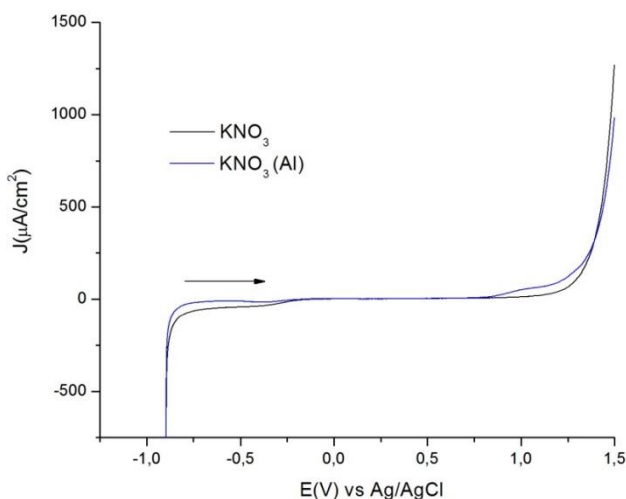
Figura 4.8. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M) iniciando el barrido de potencial en sentido anódico desde valores de PCA.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

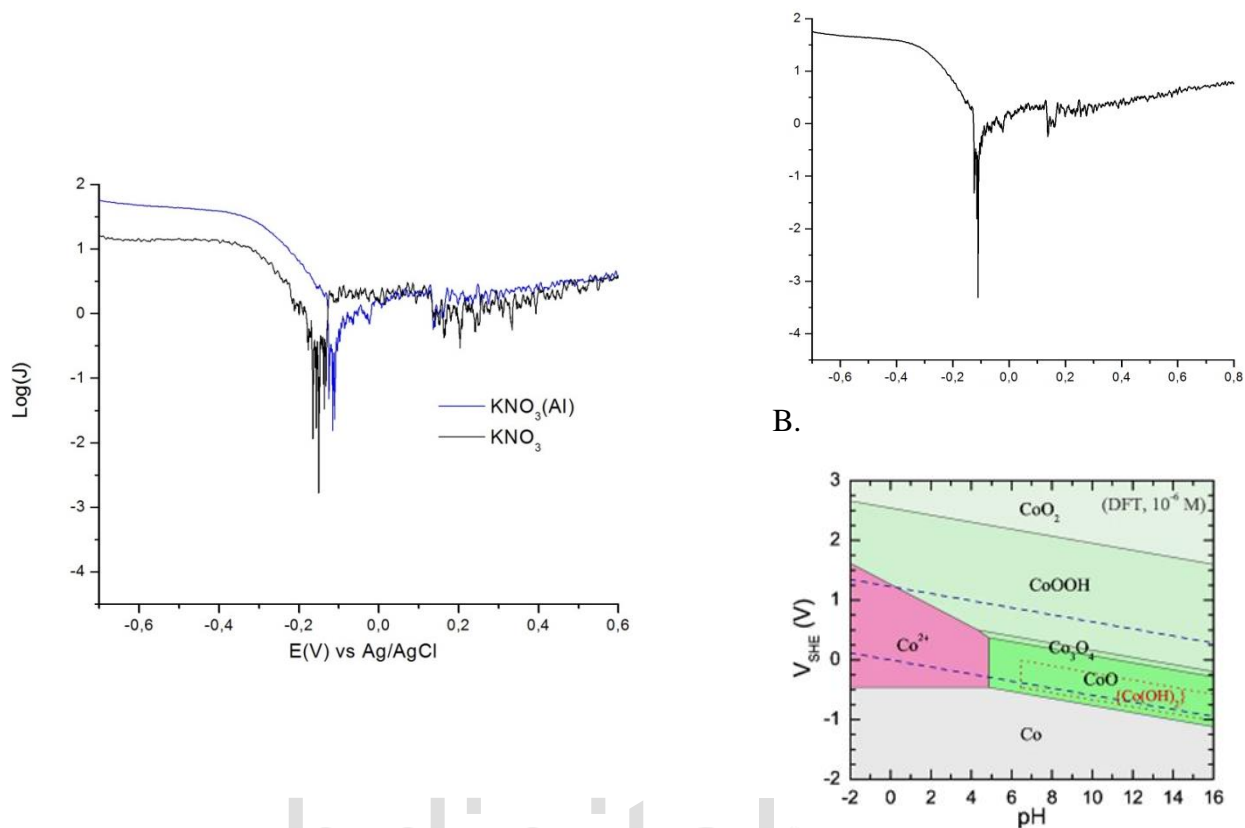
Figura 4.9. Respuestas voltamperométricas los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M) iniciando el barrido de potencial en sentido anódico bajo atmosfera inerte, desde valores de PCA.

En las figuras 4.10 y 4.12 se aprecian las mismas tendencias de los electrodos tanto en KNO_3 como en KOH. En la solución de KNO_3 las trazas tienen un comportamiento similar y la atmosfera inerte provoca una disminución en la respuesta en corriente sin alterar el potencial de despegue. En cambio, en medio de KOH el efecto catalítico de la ferrita se ve potenciado al mostrar un desplazamiento del potencial de despegue de +0,70 V vs Ag/AgCl, adicionalmente la variación de la densidad de corriente de las trazas aireadas y sin desgasificar muestran que la evolución de oxígeno ocurre a aproximadamente +1V vs Ag/AgCl en este medio y cuadruplica el valor de las densidades de corriente al potencial máximo de 1,5V vs Ag/AgCl.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura 4.10 Respuestas voltamperométricas los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra).



A.

B.

C.

Figura 4.11. A. Análisis de Tafel de los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M) iniciando en sentido anódico. B. Análisis de Tafel de un EPCM con $CoFe_2O_4$ en KNO_3 (0,1M). C. Diagrama de Pourbaix del Cobalto^[6].

Los análisis de Tafel reflejaron la imposibilidad de determinar las pendientes de las curvas del $\log I$ vs potencial, ya que la zona de inflexión generaba un conjunto de señales imposibles de filtrar y que se deben a la formación de un óxido poroso sobre las superficies de las nanopartículas de cobalto, probablemente, (no se puede confirmar sin un EDX y análisis de microscopía electrónica), esta respuesta se deba a una combinación de reacciones oxigenadas sobre la superficie de cobalto, generando intermediarios en el proceso de generación de oxígeno así como el propio proceso de electrólisis del agua a este potencial, adicionalmente se aprecian que las señales están desplazadas hacia potenciales catódicos a diferencia de lo observado en los EPC (ver capítulo 3, figura 3.25) donde las curvas muestran trazas menos ruidosas y con valores de E_0 que coinciden con el potencial de despegue. Este factor puede atribuirse al efecto que tiene la formación del óxido y del hidróxido de cobalto a estos valores de pH y potencial como lo indica el diagrama de Pourbaix (Figura 4.11.C). Como se indicó anteriormente, los electrodos de pasta de carbón modificados proporciona una superficie electródica con irregularidades, y estas irregularidades influyen en los valores de I_0 , dado que varía el área de superficie electródica, sin embargo, la cinética electródica no se ve afectada por la topografía del electrodo^[7], por eso se puede observar que la curva de polarización muestra un comportamiento similar al reportado por la literatura^[2].

Las figuras 4.12 y 4.13 muestran respectivamente las curvas de polarización y el análisis de Tafel de los EPCM con $CoFe_2O_4$ en KOH, desplazando el potencial de despegue hacia potenciales más catódicos en comparación con el medio de KNO_3 y aumentan significativamente la respuesta en densidad de corriente, confirmando que el KOH es un medio que favorece la OER y que la incorporación de las nanopartículas a la pasta de carbón genera un efecto catalítico en el sistema.

Sin embargo, al igual que se observó en la figura 4.11, los análisis de Tafel para estos electrodos en KOH (figura 4.13) muestran respuestas muy ruidosas que no permiten estimar efectivamente los parámetros de Tafel (E_0 , I_0 y β_a) debido a la formación de óxido e hidróxido de cobalto en la superficie electrónica.

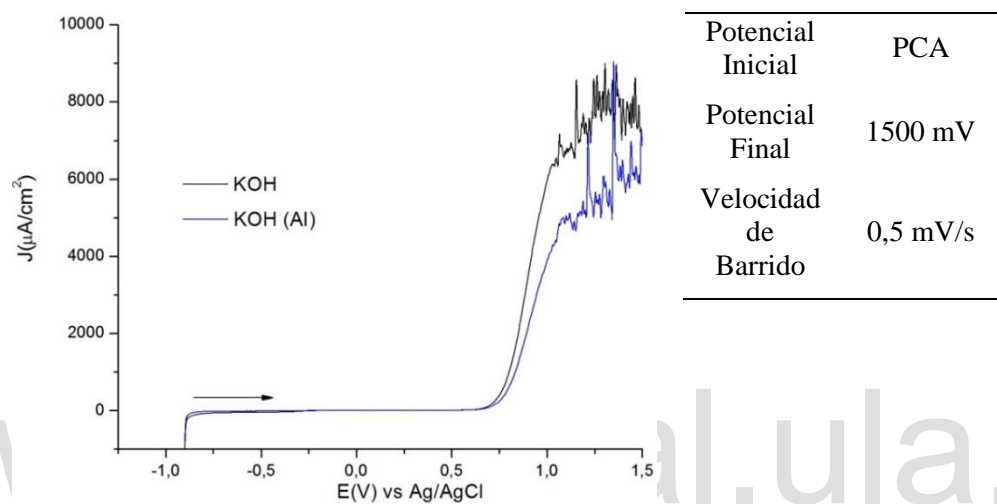


Figura 4.12. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M).

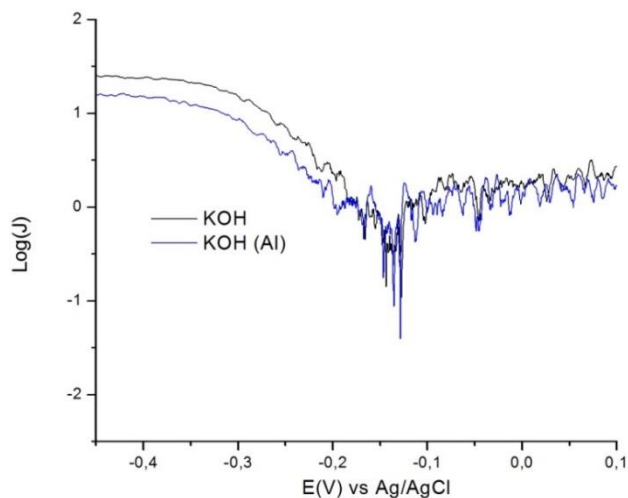
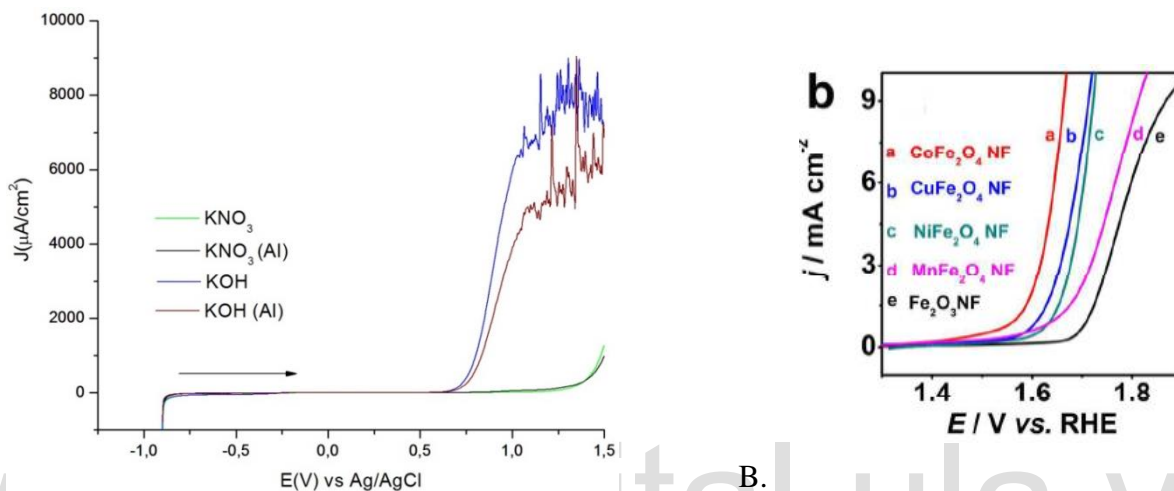


Figura 4.13. Respuestas voltamperométricas los EPCM- Co en KNO_3 (0,1M) iniciando en sentido anódico.

La comparación entre las diferentes curvas de polarización en los medios estudiados muestran que el medio KOH favorece notablemente la OER y genera mayores respuesta en densidades de corriente en comparación con el medio de KNO_3 , y al igual que se había observado anteriormente al desgasificar el

sistema, se produce una disminución en la densidad de corriente sin afectar el potencial de despegue. Estos resultados concuerdan con los reportados por Li et al quienes sintetizaron nanofibras de ferritas dopadas con cobalto sobre carbón vítreo encontrando valores de potencial mayores a los obtenidos en este estudio y que confirmarían la actividad catalítica de las nanopartículas de cobalto en nuestro sistema. A pesar de que las respuestas obtenidas de los análisis de Tafel no permiten realizar mayores estudios sobre el sistema, las curvas de polarización nos indican que la síntesis de las nanopartículas y el soporte escogido (pasta de carbón) aumenta la respuesta catalítica del sistema, desplazando el potencial de despegue aproximadamente 0,6 V en comparación con lo reportado por la literatura^[2].



A.

B.

Figura 4.14. A. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-Co en KOH (0,1M) iniciando en sentido anódico. B respuestas voltamperométricas de ferritas dopadas con Co, Cu, Ni y Mn reportadas por Li et al^[2].

Las figuras 4.15 y 4.16 presentan los estudios de EIS realizados sobre los electrodos modificados. La figura 4.16.A muestra el diagrama de Nyquist tanto en medio de KNO₃ como en KOH a 815 mV. En este medio se observa una respuesta lineal de la impedancia imaginaria aproximadamente a 45°, al igual que en el capítulo anterior se confirma que en este medio al potencial seleccionado la superficie electródica no se ve modificada, sin embargo la traza azul que corresponde a los estudios en medio de KOH, se observa que tiende al mismo comportamiento de los EPC (sistema eléctrico de Randles) indicando que la basicidad del medio genera menores resistencias a la transferencia de carga. Notablemente, al igual que para los EPC se aprecia que el medio disminuye la resistencia del sistema como se observa en los gráficos de Bode (Figura 4.16 y 4.17) disminuyendo la impedancia real del sistema.

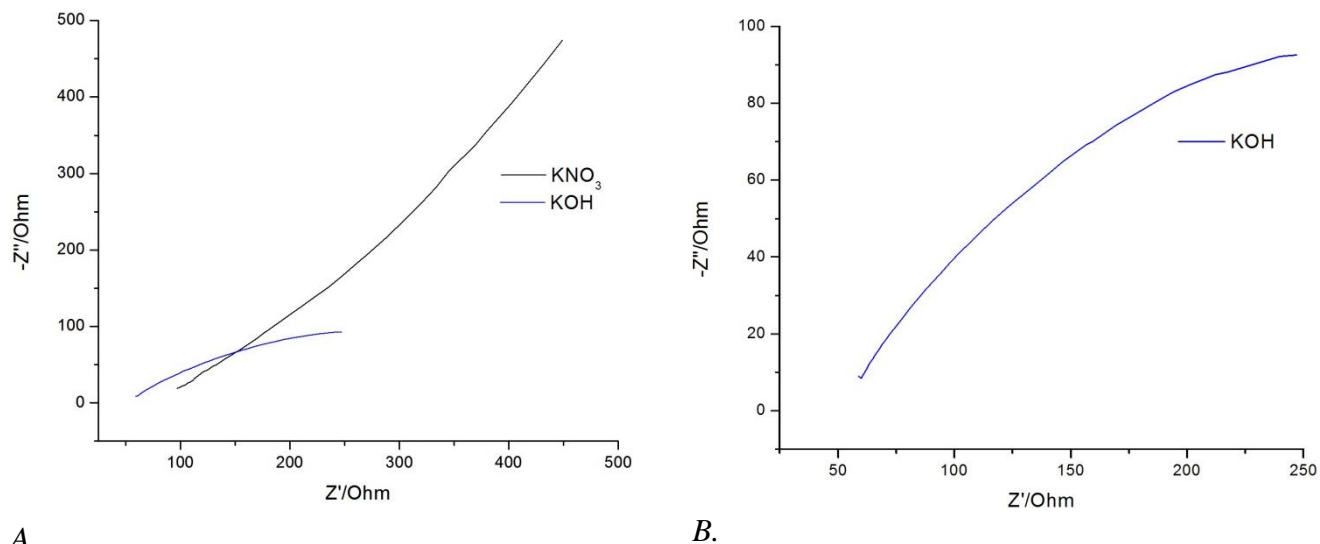


Figura 4.15. Diagrama de Nyquist correspondiente a los EPCM-Co KNO_3 y KOH (0,1M). B. Diagrama de Nyquist correspondiente a los EPCM-Co en KOH (0,1 M).

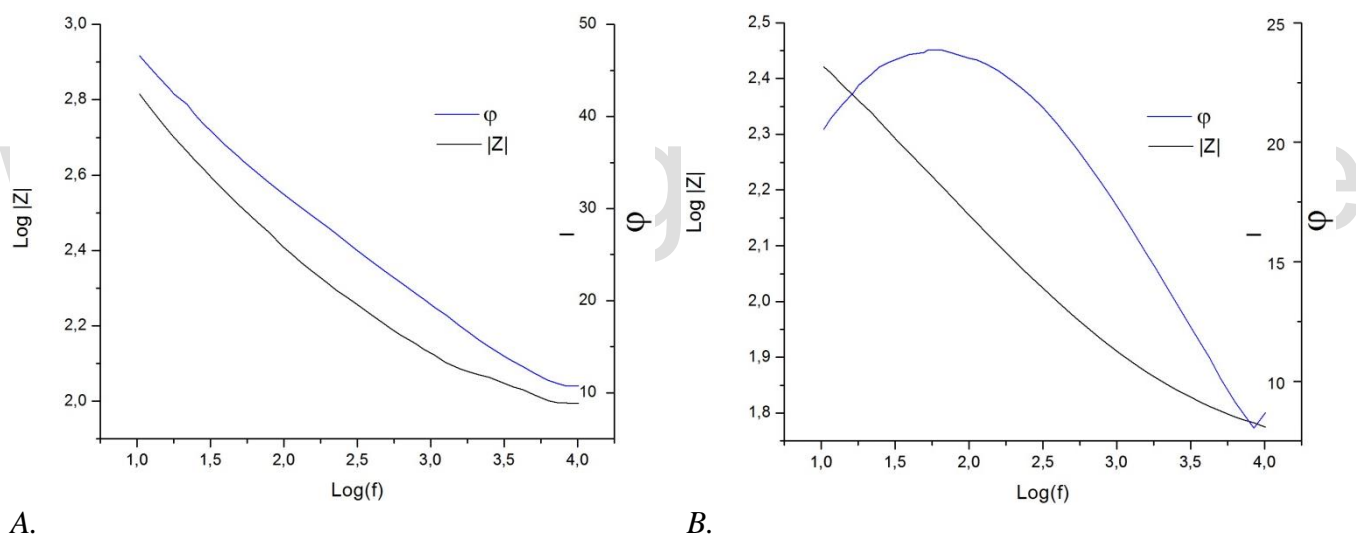


Figura 4.16. Diagramas de Bode correspondientes a los EPCM-Co en KNO_3 (A) y en KOH (B) 0,1M.

Al realizar los estudios sobre las ferritas mixtas con Cobalto inicialmente se observa que los valores de PCA se desplazan iniciando hacia potenciales anódicos debido a la posible formación de óxidos de Ni, Fe y Co y que la diferencia entre estos valores con los de los EPC es significativa dado que la interacción entre la superficie electrodo y el medio electrolítico es mayor. Al explorar su actividad catalítica por medio de estudios voltamperométricos así como lo indica la literatura [2], efectivamente se observa que la incorporación de los nanocompuestos a los electrodos de pasta de carbón desplaza el potencial de despegue iniciando hacia potenciales catódicos e incrementa la respuesta en densidad de corriente. Al igual que en capítulo de pasta de carbón se observa que el medio KOH favorece la OER, aspecto que no se observa en medio KNO_3 , no obstante al comparar los resultados obtenidos de las

curvas de polarización y voltametría cíclica se aprecia claramente el efecto que tienen las nanoferritas aumentando el rendimiento de la OER como se esperaba. Esto confirma la actividad catalítica que poseen las nanopartículas utilizadas en este trabajo. Sin embargo, debido a su estructura porosa se obtienen respuesta con mucho ruido impidiendo realizar un análisis de Tafel efectivo para obtener valores concretos del estudio cinético.

www.bdigital.ula.ve

Referencias Bibliográficas

- [1] Liu, Y.; Jiang, H.; Zhu, Y.; Yang, X; and Li, C. Transitional Metal (Fe, Ni, Co) Encapsulated in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Bi-functional Catalysts for Oxygen Electrode Reactions. *J. Mat. Chem. A*. 2016, 00, 1-3.
- [2] Li, M.; Xiong, Y.; Liu, X.; Bo, X.; Zhang, Y.; Han, C.; Guo, L. Facile Synthesis of Electrospun MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Cu, Mn) Spinel Nanofibers with Excellent Electrocatalytic Properties for Oxygen Evolution and Hydrogen Peroxide Reduction. *Nanoscale*. 2015, 7 (19), 8920–8930.
- [3] Mohamed, Gehad G; El-Dien, F.A. Nour; Frag, Eman Y.Z; Mohamed, Marwa El-Badry. In situ modified screen printed and carbon paste ion selective electrodes for potentiometric determination of naphazoline hydrochloride in its formulation. *J. Pharm. Anal.* 2013, 3(5):367-375.
- [4] Laouini, E.; Berghoute, Y.; Douch, J.; Mendonca, M.H.; Hamdari, M.; Pereira, M.I.S. Electrochemical behavior of Fe_xCo_{3-x}O₄ with (x=0,1,2 and 3) oxides thin film electrodes in alkaline medium. *J. Appl. Electrochem.* 2009, 39, 2469-2479.
- [5] Pletcher, D.; Greff, R.; Peat, R.; Peter, M.; Robinson, J.; Instrumental Methods in Electrochemistry. Southampton Electrochemistry Group. Woodhead Publishing. 2001. Ch 6, 180-190.
- [6] Huang, L.-F.; Rondinelli, J. M. Reliable Electrochemical Phase Diagrams of Magnetic Transition Metals and Related Compounds from High-Throughput Ab Initio Calculations. *NPJ. Mater. Degrad.* 2019, 3(1), 1–13.
- [7] Zhang R., Wan Y., Zhang D., Feng F. Surface Corrosion Resistance in Turning of Titanium Alloy. *Int. J. Corr.* 2015, 2015, 1–8.

Capítulo 5.

Electrodos de Pasta de Carbón Modificados con $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$

(EPCM-NiCo)

(EPCM-NiCo (TP))

www.bdigital.ula.ve

Caracterización Electroquímica de Los Electrodos de Pasta de Carbón Modificados con $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$

La figura 5.1 representa la variación de potencial de circuito abierto de los EPCM-NiCo en ambos medios estudiados. Estos electrodos generan potenciales de circuito abierto más uniformes y menos dispersos (desviaciones estándar de 3,23 mV y 10,42 mV para KNO_3 y KOH respectivamente), lo cual se atribuye a la estabilidad de las nanopartículas de Ni y Co tal y como lo predice las gráficas de Pourbaix para estos metales puros^[1], ya que a los potenciales obtenidos en estos estudios ambos metales estarían formando especies de óxidos y complejos oxigenados que favorecerían la OER, aunque la incorporación de níquel en esta ferrita desplaza los PCA a valores más anódicos en comparación a los EPC y los EPCM modificados con ferritas de cobalto, los resultados concuerdan con los de la ferrita de níquel reportados por Elsayed et al^[2].

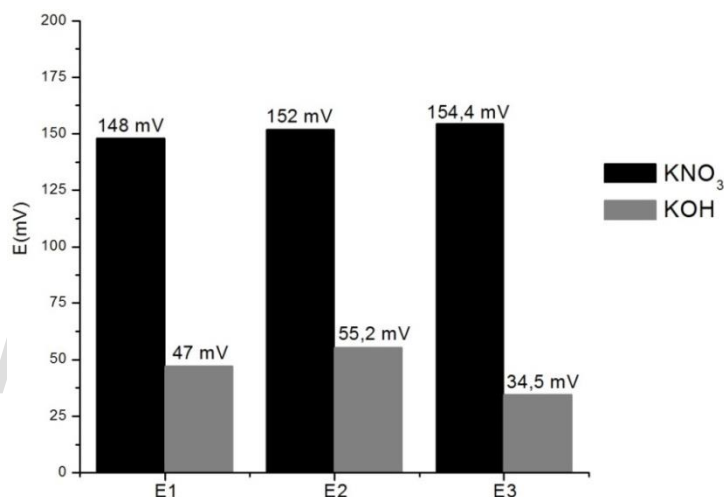


Figura 5.1. Variación del Potencial de circuito abierto para los EPCM-NiCo en KNO_3 0,1 M y KOH 0,1 M.

La figura 5.2 muestra que los EPCM-NiCo requieren de mayor tiempo para alcanzar el equilibrio tanto en KNO_3 (≥ 500 s) como en KOH (≥ 800 s), cotejando este resultado con los obtenidos anteriormente para los EPCM con ferritas de cobalto se infiere que la presencia de níquel en la ferrita pudiese estar propiciando la generación de algún tipo de óxido superficial que impide alcanzar un potencial estable en el tiempo de análisis, especial en KOH , donde posiblemente se estén formando hidróxidos de níquel y cobalto a este pH y potencial según Pourbaix^[1].

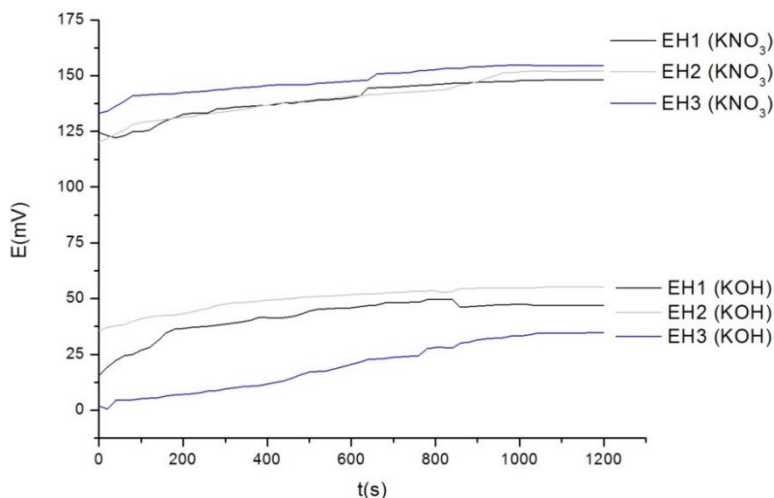
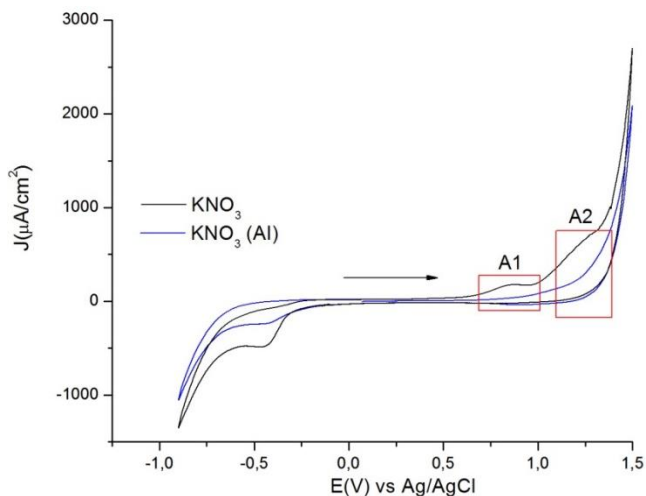


Figura 5.2. Variación del Potencial de circuito abierto en función del tiempo de los EPCM-NiCo en KNO_3 0,1 M y KOH 0,1 M.

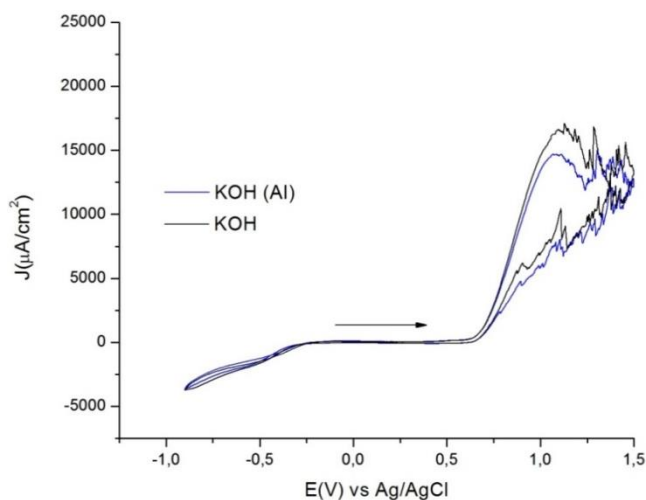
A pesar de que se ha observado experimentalmente que el KNO_3 no es un medio que favorezca la OER, la incorporación de nanoferritas de níquel y cobalto a la pasta de carbón aumenta la señal de respuesta en comparación con los EPCM-Co, siendo las corrientes de pico a +1,5 V vs Ag/AgCl casi el doble, resultado que se esperaba que al incorporar níquel a las ferritas propiciara la formación de los productos intermedios involucrados en la generación de oxígeno [2,3]. De estas figuras se aprecia que alrededor de +0,8 V vs Ag/AgCl se observa dos pequeños hombros (A1 y A2, figura 5.3) en la reacción que se atribuye al proceso redox que pueden sufrir el Co y el Ni presente en las nanopartículas [4], una señal parecida se aprecia con menor detalle en las ferritas dopadas con cobalto (ver capítulo 3, figura 4.3) sin embargo, solo se ve una señal por lo que se presume que la presencia de níquel aumenta la respuesta y que la señal A2 corresponde al proceso redox del níquel. De igual manera con lo estudiado anteriormente, se aprecia que la atmosfera inerte disminuye la respuesta del sistema, y para este caso en específico elimina las señales A1 y A2 del voltamperograma lo que indicaría que la presencia de oxígeno en la celda electroquímica se ve involucrada en el proceso redox de los metales contenidos en las ferritas.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura 5.3. Respuestas voltamperométricas del promedio de los EPCM-NiCo en KNO_3 (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra) iniciando hacia potenciales anódicos.

El análisis de los voltamperogramas de los EPCM en KOH muestran que la incorporación de níquel a las ferritas favorece la OER incrementando la respuesta en aproximadamente $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A diferencia de la figura 5.3 ya no se observa el hombro de la reacción correspondiente al proceso redox del Ni y Co debido a que la evolución de oxígeno en el sistema oculta la señal. Al estudiar el voltograma en potenciales catódicos se aprecia un aumento en la respuesta, este comportamiento coincide con el reportado por Li et al para las nanoferritas dopadas con níquel y cobalto por separado [5].

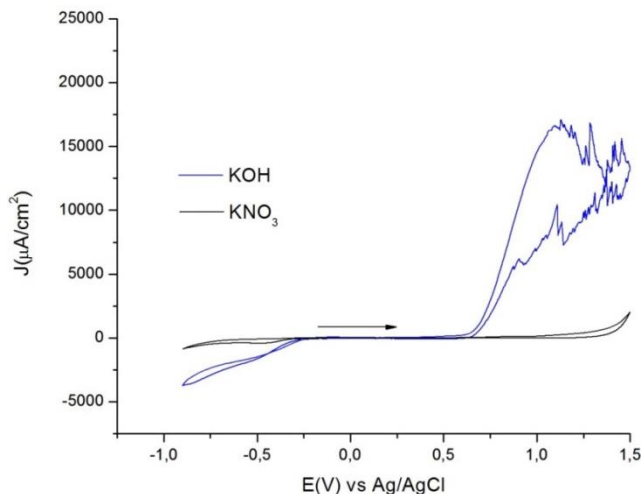


Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura 5.4. Respuestas voltamperométricas del promedio de los EPCM-NiCo en KOH (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra) iniciando hacia potenciales anódicos.

La figura 5.5 presenta la diferencia de la respuesta en ambos medios, donde efectivamente se aprecia que el KOH favorece la OER. Al comparar el voltograma el potencial de despegue se desplaza de alrededor de +1,2 V hacia aproximadamente +0,7 V y la densidad de corriente aumenta de $3000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

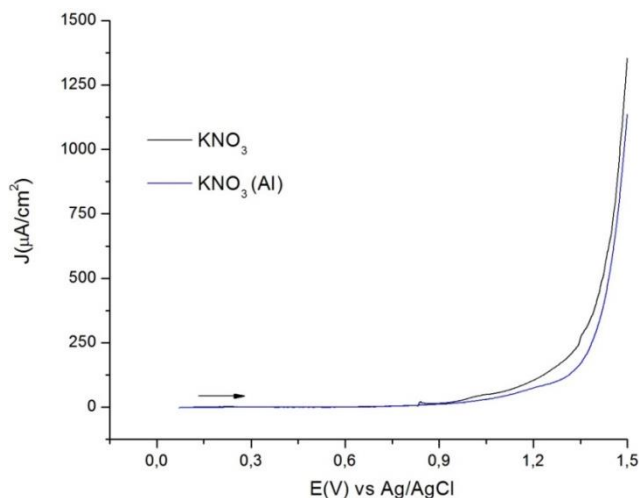
a $16000 \mu A/cm^2$, este resultado concuerda con lo reportado por Suen et al. donde en su revisión concluyen que los estudios electroquímicos sobre la OER se deben hacer en KOH como medio estándar [6].



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

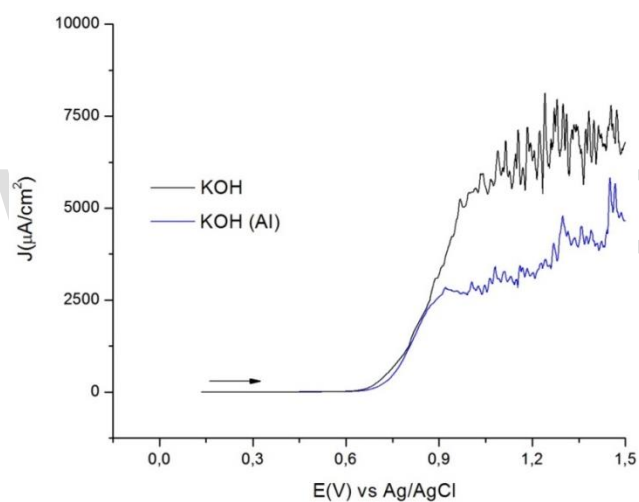
Figura 5.5. Respuestas voltamperométricas del promedio de los EPCM-NiCo en KOH y KNO_3 iniciando hacia potenciales anódicos.

Por otro lado las curvas de polarización a de los EPCM iniciando el barrido desde el potencial de circuito abierto hacia potenciales anódicos en KNO_3 (figura 5.6) muestran que su respuesta aumenta en comparación con los EPC (figura 3.19) y con los EPCM-Co (figura 4.8), sin embargo, este medio sigue sin favorecer la OER pese a la presencia de las nanoferritas de níquel y cobalto. Al evaluar el comportamiento en KOH (figura 5.7) se aprecia un aumento significativo en la densidad de corriente debido al efecto del medio. De manera similar a la observada para las nanoferritas de cobalto, a potenciales alrededor de +0,9 V (figura 5.7) se aprecia una mayor alteración de la señal de corriente en la curva de polarización debido a la generación de oxígeno sobre el electrodo de trabajo.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura 5.6. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KNO_3 (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra), iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura 5.7. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KOH (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra), iniciando hacia potenciales anódicos.

La figura 5.8 muestra el comportamiento de los EPCM-NiCo en KNO_3 , donde al igual que en la figura 5.6 se observa que la atmosfera inerte induce una disminución de la respuesta. El análisis de Tafel de los EPCM en la figura 5.9 muestra que, a pesar de que el KNO_3 no es un medio que favorezca la OER, la presencia de las nanoferritas provoca un desplazamiento del potencial on set hacia potenciales más catódicos y un aumento en la respuesta de densidad de corriente en comparación con los EPC (figura 3.21) y los EPCM-Co (figura 4.10).

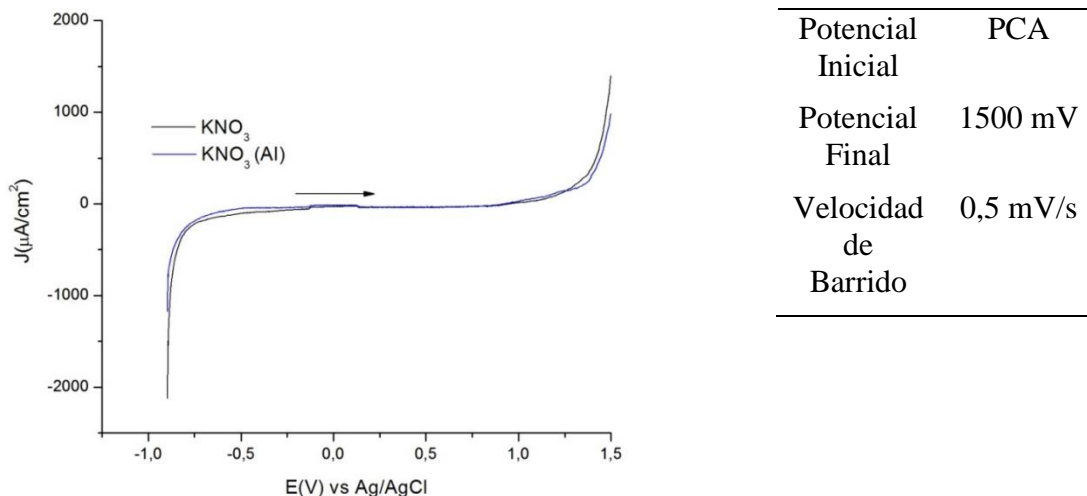


Figura 5.8. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KNO_3 (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra) iniciando hacia potenciales anódicos.

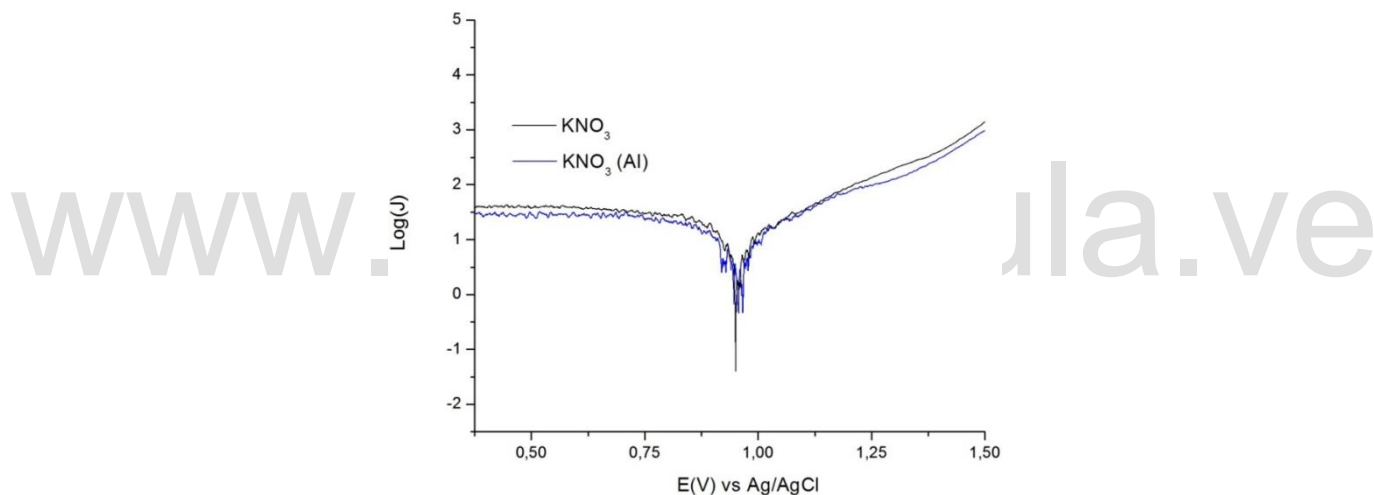


Figura 5.9. Análisis de Tafel de los EPCM-NiCo en KNO_3 (0,1M).

El análisis de Tafel de la figura 5.11 indica que se obtiene mejor respuesta para la OER ya que se obtiene un menor potencial de equilibrio y menor valor pendiente anódica que son parámetros cinéticos para catálisis, además de obtener mayor respuesta en densidad de corriente. Sin embargo, el resultado de agregar las nanoferritas dopadas con níquel y cobalto a la pasta de carbón independientemente de desgasificar o no el sistema, cataliza la OER, esto se observa claramente al comparar los resultados con los EPC (figura 3.23) y con los EPCM-Co (figura 4.12).

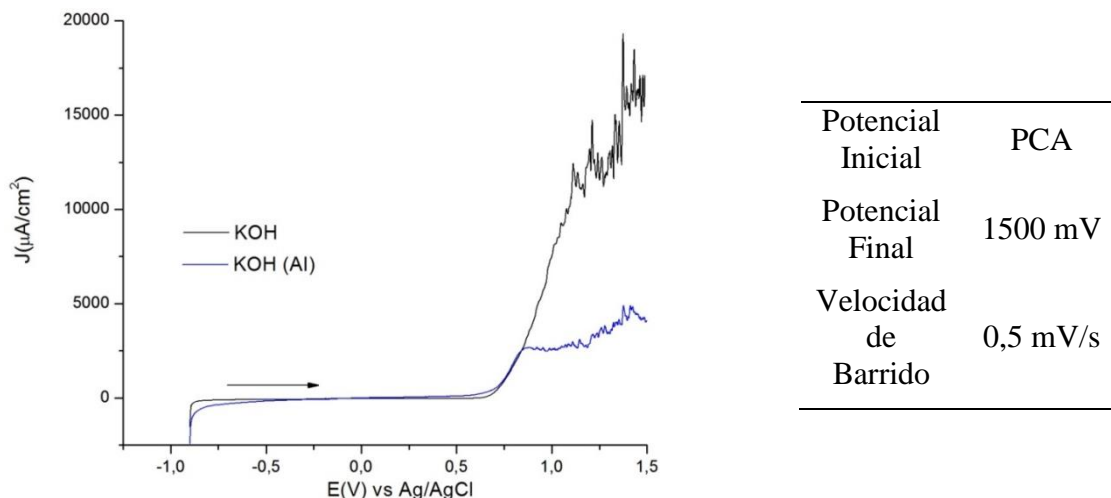


Figura 5.10. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KOH (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra) iniciando hacia potenciales anódicos.

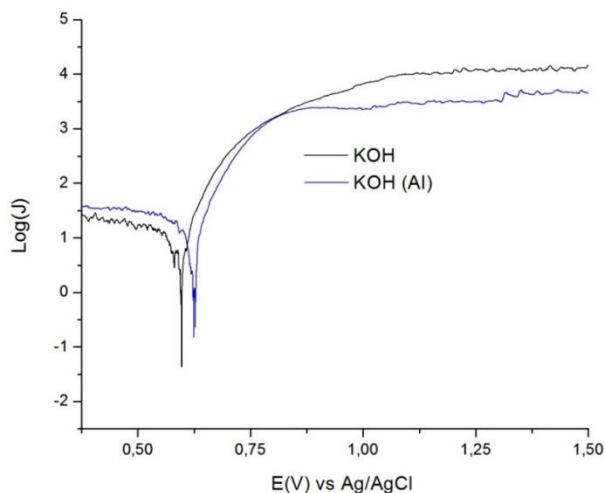
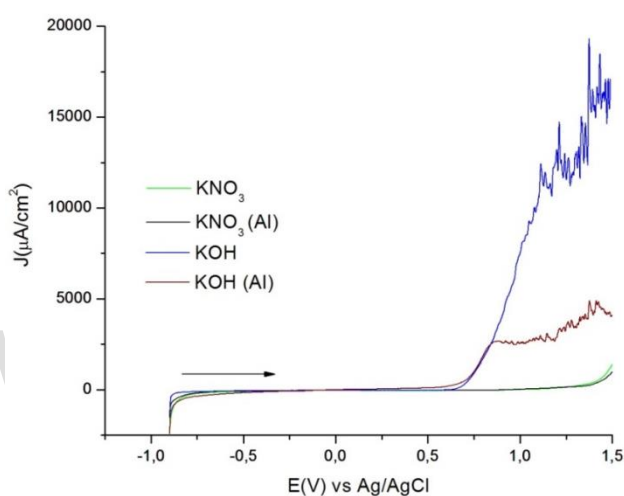


Figura 5.11. Análisis de Tafel los EPCM-NiCo en KOH sin.

Se han realizado varios estudios sobre los óxidos espinela como electrocatalizadores para la OER, entre ellos Hu et al. reportaron el rendimiento de nanocajas y nanocajas de doble capa de $NiCO_2O_4$ y Co_3O_4 donde el potencial de despegue para la OER en KOH 1,0 M inicia alrededor de 1,5 V vs RHE (1,3 V vs Ag/AgCl) [7]. Por otra parte, Kang et al. Muestra nanopartículas huecas de $NiFe_2O_4$ soportadas en nanotubos de carbono con un potencial de despegue en KOH 1,0 M alrededor de 1,4 V vs RHE (1,2 V vs Ag/AgCl) [8]. Asimismo, Singh et al. Reportan el comportamiento de nanopartículas de $NiFe_2O_4$ sintetizadas por el método hidrotérmico soportadas en películas de níquel en KOH 1,0 M. Estas nanopartículas presentan un potencial de despegue para la OER alrededor de 0,52 V vs SCE (0,6 V vs Ag/AgCl). Los resultados obtenidos de los EPCM-NiCo además de indicar un comportamiento similar al mostrado por la literatura, parecen indicar que la presencia de las nanopartículas en los electrodos de pasta de carbón produce un desplazamiento hacia valores menores de potencial para el potencial de

despegue de la OER en comparación con las cobaltitas reportadas por Hu et Al, y valores similares a los reportados por Singh et al, a pesar de que se trabajó con menores concentraciones de KOH. Las figuras 5.12 y 5.13 permiten comparar los resultados de las curvas de polarización obtenidos para estos electrodos. En la figura 5.12 se observa la gran diferencia entre las curvas de polarización en KNO_3 y KOH, al igual que la diferencia en agregar una atmósfera inerte en ambos experimentos. La figura 5.13 permite observar los análisis de Tafel, al igual que la tabla 5.2 permite observar los resultados de los parámetros de Tafel obtenidos de sus gráficas, donde se aprecia que efectivamente los potenciales de equilibrio se desplazan a valores más catódicos en comparación con los EPC (ver tabla 3.2) y que las pendientes anódicas se disminuyen indicando que la velocidad de la reacción está aumentando, por lo tanto la incorporación de las nanopartículas si ejerce un efecto catalítico sobre el sistema.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura 5.12. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KOH y en KNO_3 (0,1M) iniciando hacia valores anódicos.

Tabla 5.1. Valores promedio del análisis de Tafel para los EPCM-NiCo en distintos medios.

Medio	E_0 (V) vs Ag/AgCl $\pm 0,001V$		J_0 ($\mu A/cm^2$) $\pm 0,001 \mu A/cm^2$		β_a (mV) $\pm 0,1$ mV	
	Promedio	Desviación Estándar	Promedio	Desviación Estándar	Promedio	Desviación Estándar
KNO_3	0,956	0,044	0,347	0,343	74,6	16,7
KNO_3 (AI)	0,942	0,013	0,260	0,318	64,4	14,3
KOH	0,588	0,015	0,823	0,269	59,6	15,5
KOH (AI)	0,626	0,004	0,901	0,135	58,7	13,9

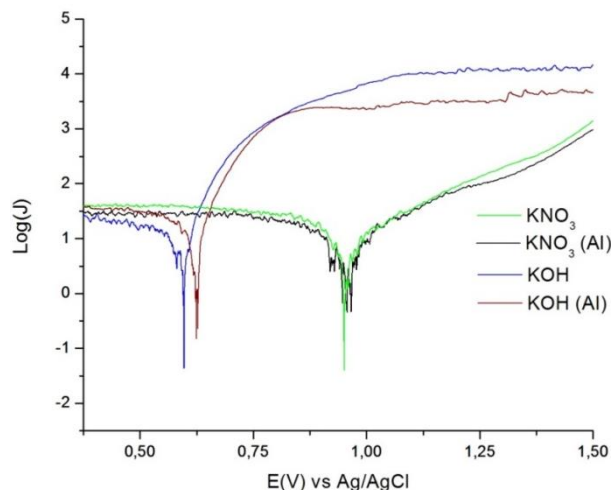
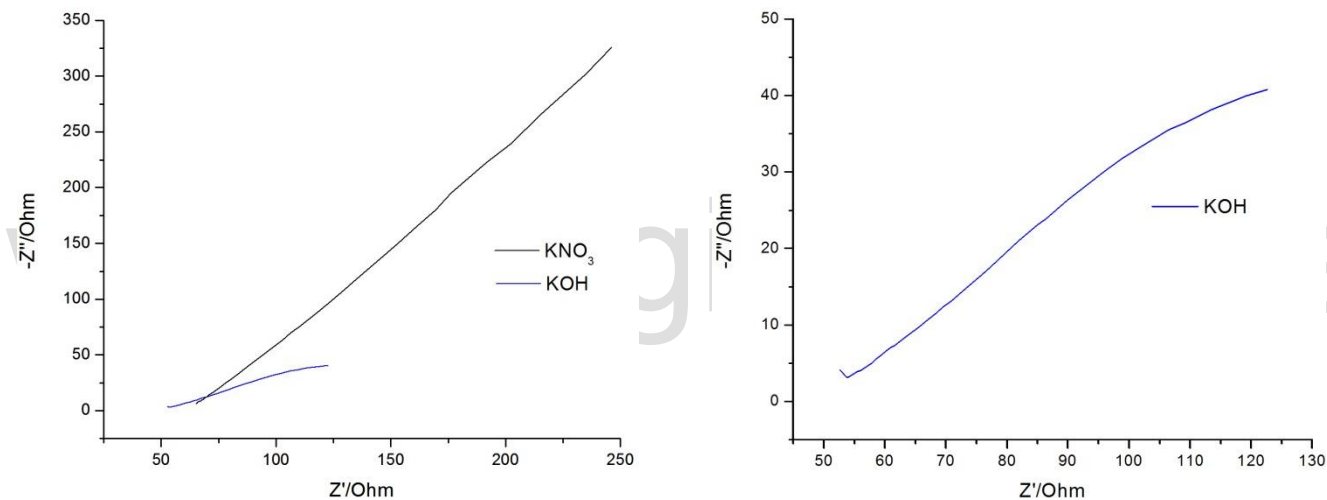


Figura 5.13. Análisis de Tafel de los EPCM-NiCo en KOH (0,1 M) y en KNO_3 (0,1M).

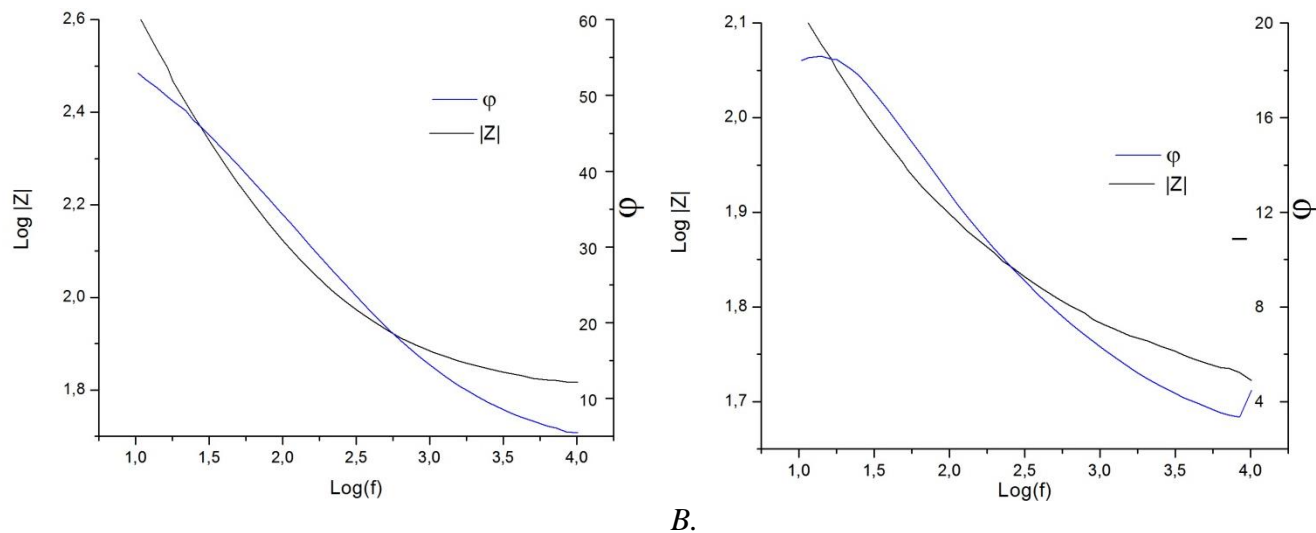


A.

B.

5.14. Diagramas de Nyquist correspondiente a los EPCM-NiCo a distintos potenciales en KNO_3 (A) y KOH (B) 0,1M.

Interesantemente, en vez de observar un semicírculo en los diagramas de Nyquist (respuesta usual para sistemas electroquímicos) se observa un arco con el centro por debajo del semicírculo esperado (figura 5.14), este comportamiento se atribuye a la falta de homogeneidad de la superficie electroquímica, un inconveniente de estos resultados es la estimación de parámetros a partir de datos que no alcanzan el límite a bajas frecuencias y tienden a mostrar un semicírculo parcial, este efecto se atribuye a la alta relación de resistencia-capacitancia que se obtiene en óxidos de metales con superficies porosas [9]. Los diagramas de Bode demuestran que la resistencia de transferencia de carga es menor para la OER en comparación con los EPCM-Co, al igual que demuestran que el cambio de medio de KNO_3 disminuye la resistencia del sistema.



5.15. Diagramas de Bode correspondientes a los EPCM-NiCo en KNO_3 (A) y KOH (B) 0,1M.

Experimentalmente se observó que la incorporación de níquel a las ferritas mixtas con cobalto no afecta sustancialmente los valores de PCA entre los EPCM-Co y EPCM-NiCo puesto que se generan óxidos superficiales similares de los metales como lo indican los diagramas de Pourbaix ^[10]. Los estudios voltamperométricos dar a entender que efectivamente, la incorporación de níquel a las ferritas de cobalto si genera un cambio en el rendimiento catalítico de la OER tanto en medio de KNO_3 como en KOH (figuras 5.12 y 5.13). La modificación de las nanoferritas desplaza el potencial de despegue y disminuye el valor de la pendiente de Tafel señalando un aumento en la velocidad de la reacción y disminución en el potencial de equilibrio, a pesar de que no se puede comparar este rendimiento con los EPCM-Co debido al ruido generado en la respuesta, al comparar las curvas de polarización se aprecia el aumento en la respuesta de densidad de corriente. No obstante, se observó que las nanopartículas eran higroscópicas y generaron un efecto de agregado sobre la superficie electrodo, para corregir este efecto se realizará un tratamiento térmico previo a sintetizar los EPCM con el fin de eliminar el agua contenida en las nanopartículas.

En las microfotografías (imagen 5.1-5.3) se observa la superficie electrodo de los electrodos de pasta de carbón modificados con nanoferritas de níquel y cobalto a las cuales se les realizó un tratamiento térmico previo (EPCM-NiCo TP), en ellas se muestra el antes y después de llevarse a cabo las curvas de polarización en KNO_3 y KOH respectivamente, estas no muestran un gran cambio en comparación con los y los EPC y EPCM-Co (ver imágenes 3.1-3.3, 4.1-4.3). Sin embargo, luego de aplicar el barrido de potencial para generar la OER tanto en medio de KNO_3 como en KOH se aprecia un aumento en el tamaño de las irregularidades indicando mayor generación de oxígeno sobre la superficie electrodo indicando el efecto catalizador de las mismas. De igual manera se aprecia que se están generando superficies mecánicamente reproducibles y estables en los medios estudiados.

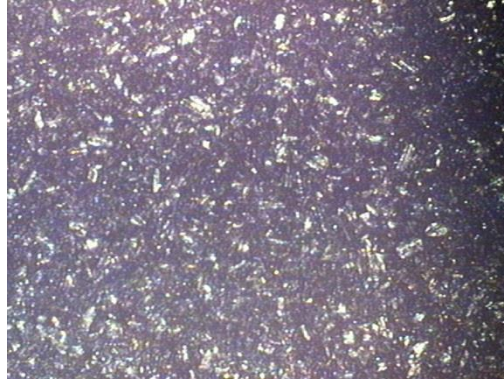


Imagen 5.1 Detalle fotográfico de la superficie de un EPCM-NiCo (TP) pulido, previo a realizar cualquier estudio electroquímico.

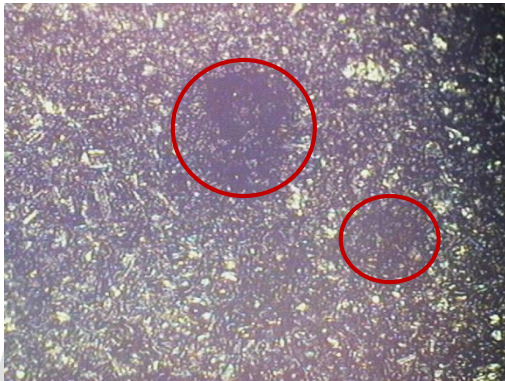


Imagen 5.2. Detalle fotográfico de la superficie de un EPCM-NiCo (TP) luego de llevarse a cabo una curva de polarización iniciando hacia potenciales anódicos en KNO_3 .

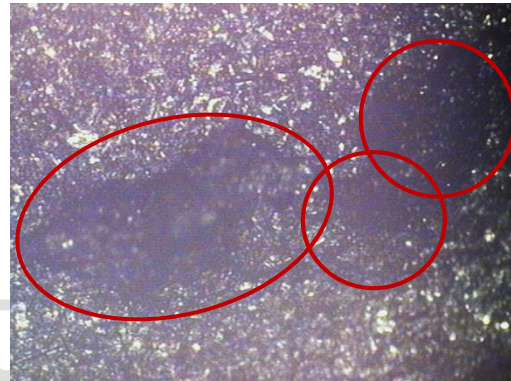


Imagen 5.3. Detalle fotográfico de la superficie de un EPCM-NiCo (TP) luego de llevarse a cabo una curva de polarización iniciando hacia potenciales anódicos en KOH .



Imagen 5.4. Detalle fotográfico de la celda electroquímica durante la realización de una curva de polarización en KOH .

Los EPCM-NiCo (TP) muestran un ligero cambio en los valores de potencial de circuito abierto en comparación con los EPCM-NiCo, sin embargo, este cambio no fue tan significativo como se puede observar en las figuras 5.16 y 5.17, la diferencia en los valores del PCA es de aproximadamente 6 mV y 7 mV en KNO_3 y KOH respectivamente. A pesar de ello, los valores de PCA para estos electrodos presentan mayor desviación estándar ($\sigma=11,24$ mV para KNO_3 y $\sigma=10,69$ mV para KOH). Los valores de PCA muestran que a mayores valores de pH se obtienen potenciales de equilibrio más anódicos debido a la interacción de los metales presentes en los electrodos con el medio, por esto mismo, como se aprecia en la figura 5.17 los electrodos generan mayores tiempos para alcanzar el equilibrio en KOH [10].

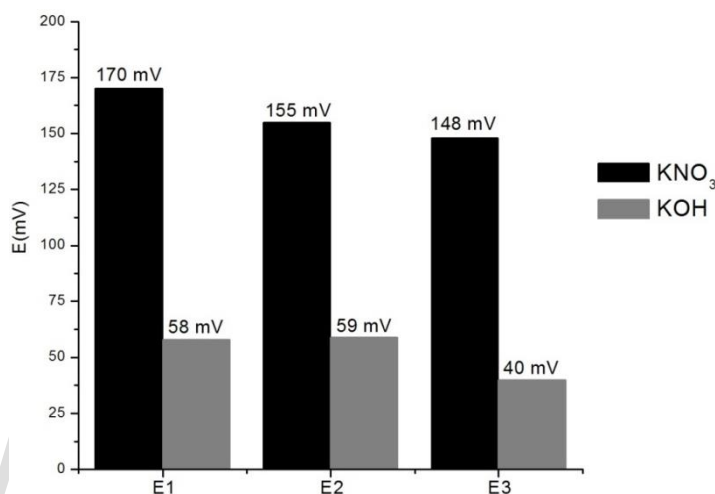


Figura 5.16. Variación del Potencial de circuito abierto para los EPCM-NiCo (TP) en KNO_3 0,1 M y KOH 0,1 M.

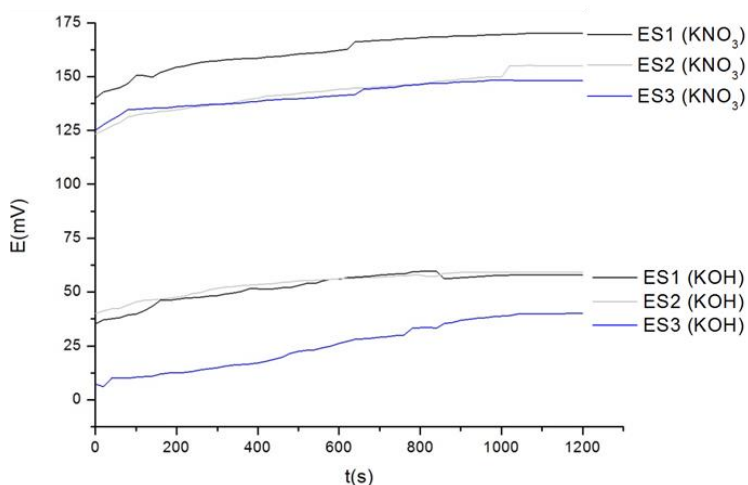
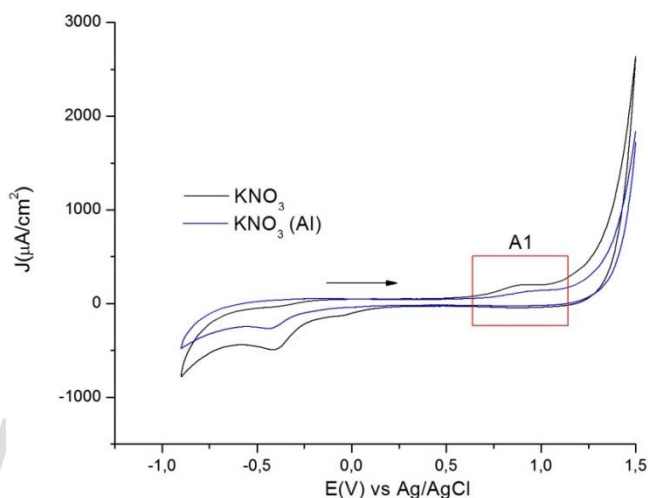


Figura 5.17. Variación del Potencial de circuito abierto en función del tiempo para los EPCM-NiCo (TP) en KNO_3 0,1 M y KOH 0,1 M.

El voltograma presente en la figura 5.18 muestra claramente que el medio de KNO_3 no favorece la OER y la poca diferencia en la respuesta voltamperométrica al desgasificar el sistema, esta figura indica que

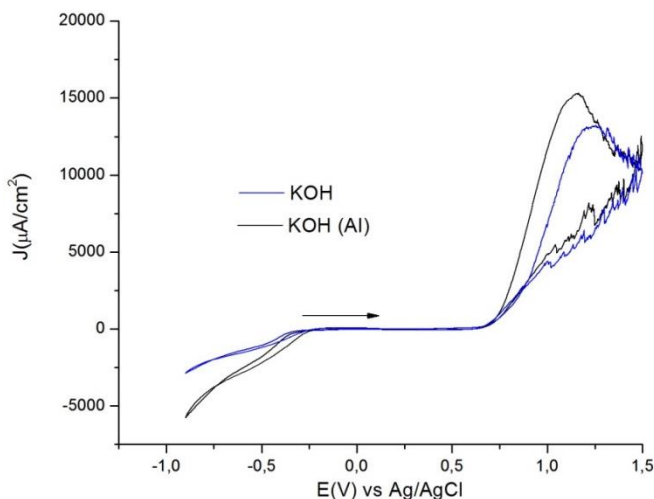
el tratamiento térmico produce una respuesta con menos ruido en las trazas comparando con las ferritas que no lo tuvieron (figura 5.3). Por otro lado, se observa una ligera disminución en el hombro de la traza alrededor de +1,0 V producida por la disminución del óxido superficial formado.

En la respuesta de los electrodos en KOH se observa el efecto del medio sobre la OER. De igual manera que los EPCM sin tratamiento previo el potencial de despegue se desplaza alrededor de +0,75 V y la respuesta en densidad de corriente aumenta considerablemente en comparación con la respuesta en KNO_3 . Sin embargo, la diferencia en respuesta de densidad de corriente con los EPCM-NiCo sin tratamiento térmico previo no es significativa, por lo tanto, a pesar de que se está modificando la superficie electrodo se mantiene los valores de corriente de pico.



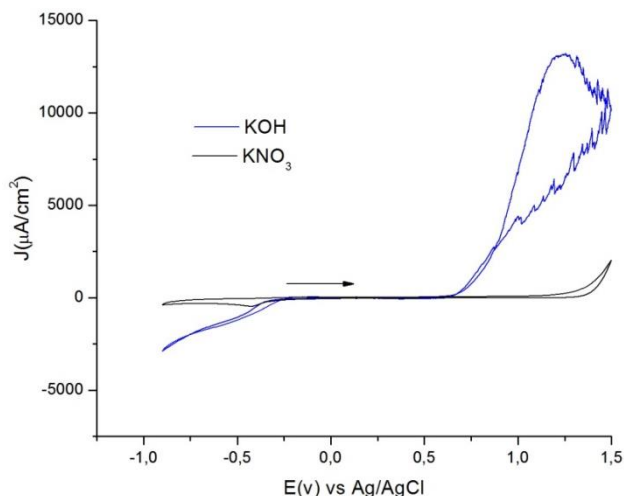
Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura 5.18. Respuestas voltamperométricas del promedio de los EPCM-NiCo (TP) en KNO_3 (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra) iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura 5.19. Respuestas voltamperométricas del promedio de los EPCM-NiCo (TP) en KOH (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra) iniciando hacia potenciales anódicos.

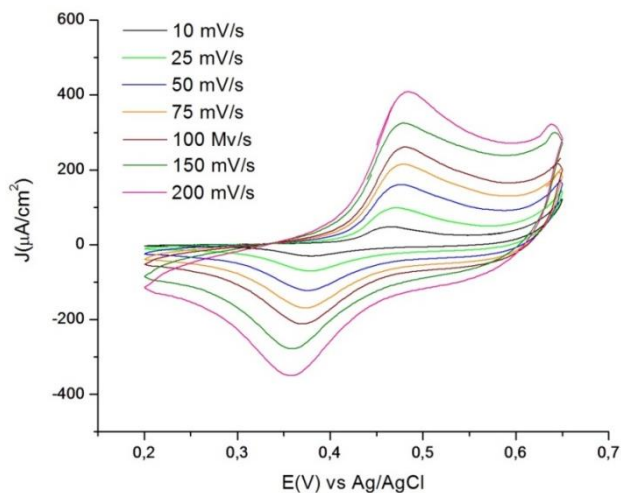


Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura 5.20. Respuestas voltamperométricas del promedio de los EPCM-NiCo (TP) en KNO_3 y KOH.

La figura 5.20 nos presenta la diferencia de respuesta de los EPCM-NiCo (TP) en los medios de KNO_3 y KOH donde se confirma el efecto favorecedor para la OER que posee el medio básico.

Dado que esta modificación de los electrodos arroja respuestas menos ruidosa se analizara el efecto de la velocidad de barrido en una ventana de potencial que permita observar la cupla redox correspondiente a los metales de las ferritas (figura 5.21), en ella se observa un pico de oxidación alrededor de +0,5 V y un pico de reducción alrededor de +0,35 V correspondientes con las cuplas redox $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2}$, $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$ y $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ en medio básico como lo indica la literatura [11-13]. Asimismo, se realizó el análisis de I_p vs $v^{1/2}$ donde se observa un comportamiento lineal (Figura 5.22).



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura 5.21. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCo (TP) en KOH a distintas velocidades de barrido.

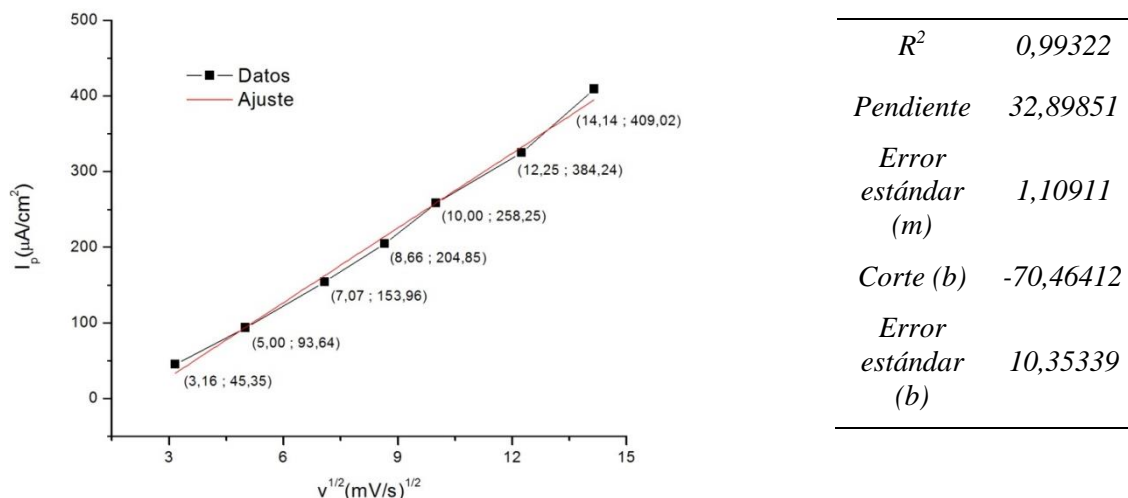


Figura 5.22. Representación de la gráfica I_p vs $v^{1/2}$ de las respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCo (TP) en KOH (0,1M).

Las figuras 5.23 y 5.24 presentan la respuesta de los EPCM-NiCo (TP) tanto en KNO_3 como en KOH respectivamente, este comportamiento no muestra gran diferencia con los EPCM-NiCo estudiados anteriormente, sin embargo, el ligero desplazamiento del potencial de despegue y aumento en la respuesta de densidad de corriente generado por el tratamiento previo indica la remoción de moléculas agua de las nanopartículas mejora su rendimiento catalítico.

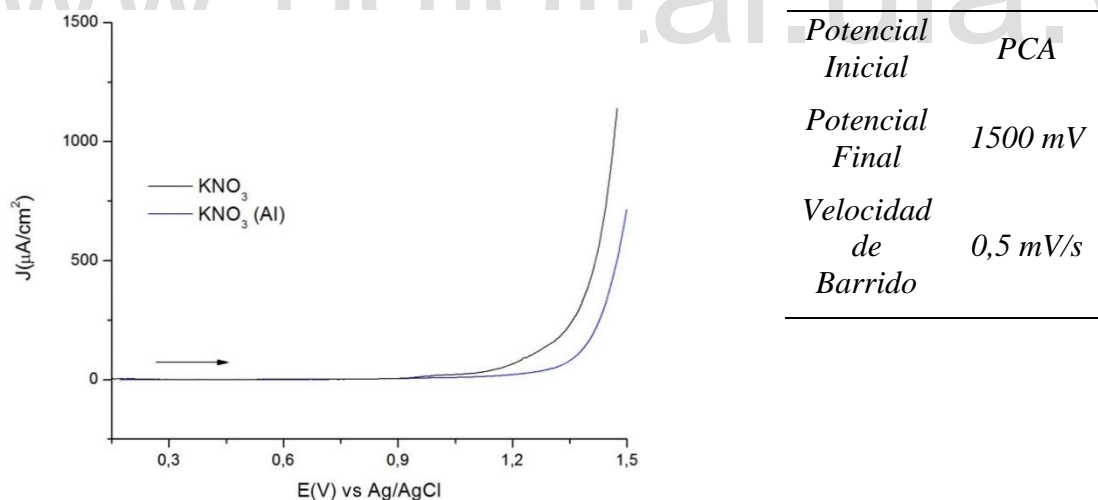
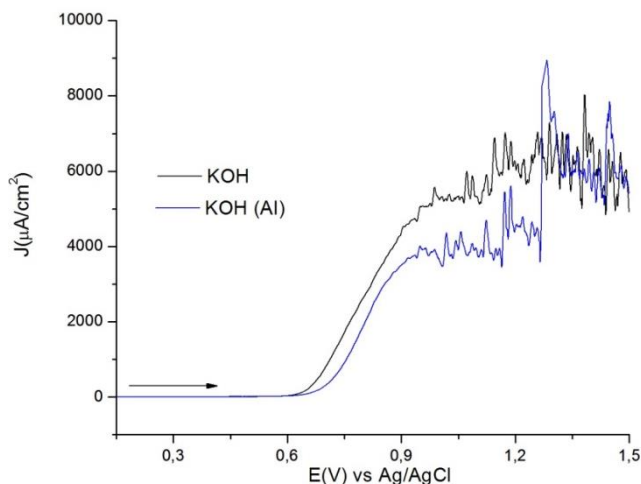


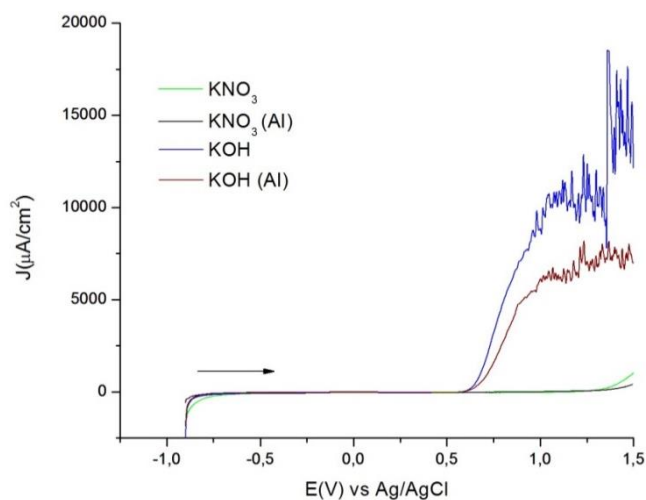
Figura 5.23. Curva de polarización de los EPCM-NiCo (TP) en KNO_3 (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra), iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura 5.24. Curva de polarización de los EPCM-NiCo (TP) en KOH (0,1M) desgasificando (traza azul) y sin desgasificar el sistema (traza negra), iniciando hacia potenciales anódicos.

De manera análoga, se realizaron curvas de polarización en una ventana de potencial desde -0,9V vs Ag/AgCl hasta 1,5 V vs Ag/AgCl, en ambos medios estudiados. La figura 5.25 muestra la comparación de la respuesta de los EPCM con $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, como se ha confirmado el KOH favorece la OER y la desgasificación del sistema disminuye la respuesta en densidad de corriente. El análisis de Tafel (figura 5.26) indica que la remoción del oxígeno de la celda electroquímica no afecta en gran medida los parámetros cinéticos en solución de KOH. En común con los estudios de las nanopartículas sin tratamiento térmico previo, estos análisis muestran comportamientos similares indicando cierta reproducibilidad en el sistema, al igual que un mejor rendimiento catalítico al compararlo con los EPC y los EPCM-Co indicando que la incorporación de níquel y cobalto en las ferritas aumentan la actividad catalítica de la misma y que además utilizar pasta de carbón como sustrato es una alternativa eficaz al momento de inmovilizar las nanopartículas.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura 5.25. Curva de Polarización de los EPCM-NiCo (TP) en KOH en KNO_3 (0,1M).

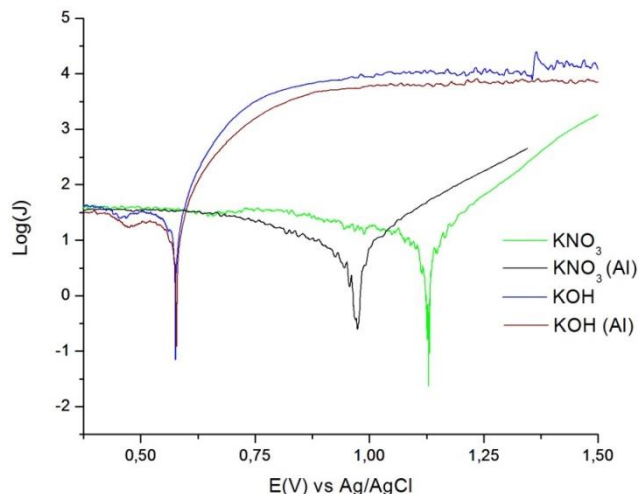


Figura 5.26. Análisis de Tafel de los EPCM-NiCo (TP) en KOH (0,1M) y en KNO₃ (0,1M).

Tabla 5.2. Valores promedio del análisis de Tafel para los EPCM-NiCo (TP) en distintos medios.

Medio	E_0 (V) vs Ag/AgCl $\pm 0,001V$		J_0 ($\mu A/cm^2$) $\pm 0,001$ $\mu A/cm^2$		β_a (mV) $\pm 0,1$ mV	
	Promedio	Desviación Estándar	Promedio	Desviación Estándar	Promedio	Desviación Estándar
KNO ₃	1,129	0,001	0,458	0,161	58,4	3,7
KNO ₃ (AI)	1,035	0,115	0,299	0,049	81,2	14,8
KOH	0,579	0,020	0,795	0,094	37,2	2,2
KOH (AI)	0,585	0,020	0,813	0,081	34,2	2,31

El efecto de la concentración de los nanocompuestos fue otro parámetro analizado durante la realización del trabajo. La figura 5.27 muestra la curva de polarización en KNO₃ para los EPCM-NiCo (TP) a distintas concentraciones, no se observa gran diferencia más que un ligero aumento en la respuesta máxima de densidad de corriente a medida que aumenta la concentración, al igual que una mejor definición del hombro observado correspondiente a la señal de níquel y cobalto observada anteriormente.

El análisis de Tafel mostrado en la figura 5.28 y tabla 5.4 señala que a medida que aumenta la concentración de las nanopartículas disminuye la pendiente anódica indicando mayor velocidad de reacción, al igual que menor potencial de equilibrio. No obstante se obtienen respuestas con mayor ruido debido a la saturación del sistema por mayor cantidad de nanopartículas en la superficie electrodo.

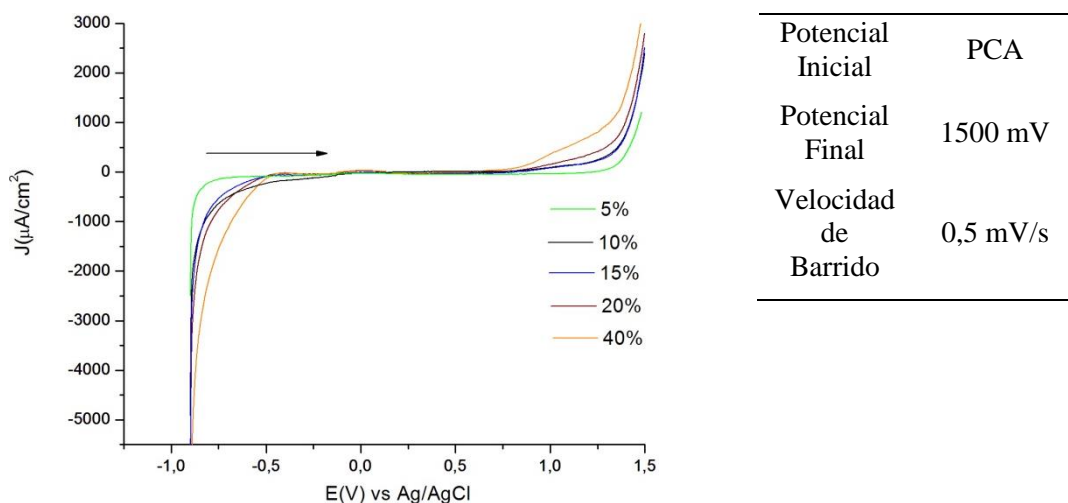


Figura 5.27. Curva de polarización de EPCM-NiCo (TP) a distintas concentraciones en KNO_3 (0,1M).

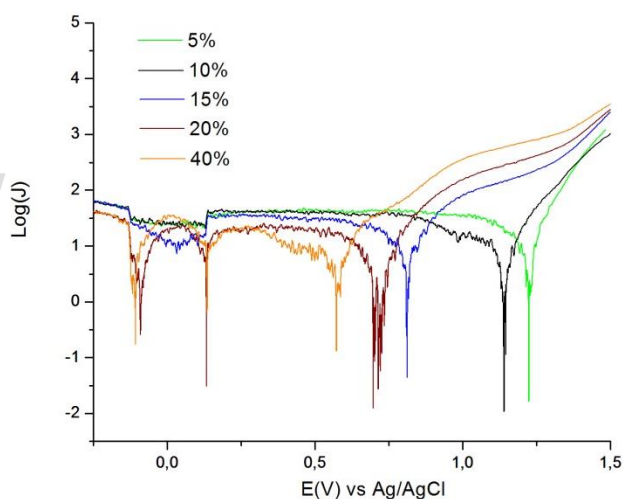


Figura 5.28. Análisis de Tafel de los EPCM-NiCo (TP) a distintas concentraciones en KNO_3 (0,1M).

Tabla 5.28. Valores del análisis de Tafel para los EPCM-NiCo (TP) a distintas concentraciones en KNO_3 .

Concentración	E_0 (V) vs Ag/AgCl $\pm 0,001V$	J_0 ($\mu A/cm^2$) $\pm 0,001 \mu A/cm^2$	β_a (mV) $\pm 0,1$ mV
5%	1,224	0,511	48,4
10%	1,136	0,159	58,4
15%	0,827	0,183	46,1
20%	0,581	0,488	33,5
40%	0,574	-0,282	29,7

La respuesta del efecto de la concentración en solución de KOH se aprecia en la figura 5.29 donde la respuesta máxima en densidad de corriente corresponde al electrodo con menor concentración de nanopartículas (5%, traza verde). A pesar de que la respuesta en la curva de polarización es similar entre las concentraciones de 5 a 20% para el electrodo con 40% de nanopartículas la respuesta en densidad de corriente cae drásticamente factor que se atribuye a un efecto de saturación que impide la generación del oxígeno sobre los sitios activos. Sin embargo, al observar el análisis de Tafel (figura 5.29 y tabla 5.4) se aprecia que al igual que en KNO_3 a medida que aumenta la concentración disminuye la pendiente anódica y potencial de equilibrio indicando mayor velocidad de reacción para la OER. Además, la gráfica de Tafel muestra que el ruido aumenta en los electrodos con mayor concentración debido al efecto de saturación indicando que la concentración adecuada para la síntesis de EPCM en este trabajo es de 5-10%.

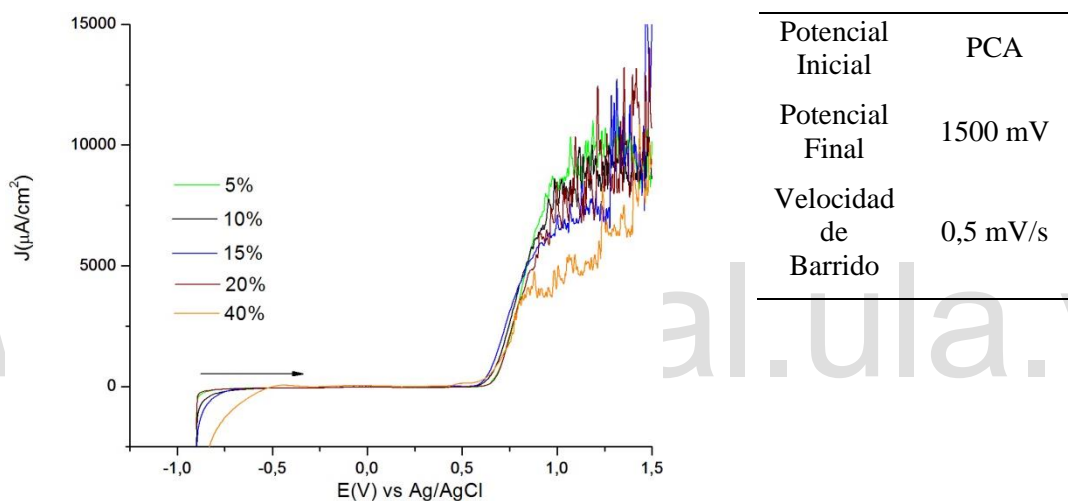


Figura 5.29. Curva de polarización de EPCM-NiCo (TP) a distintas concentraciones en KOH (0,1M).

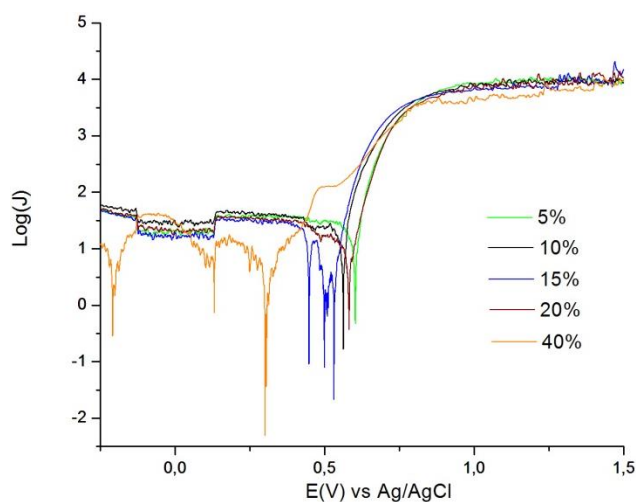
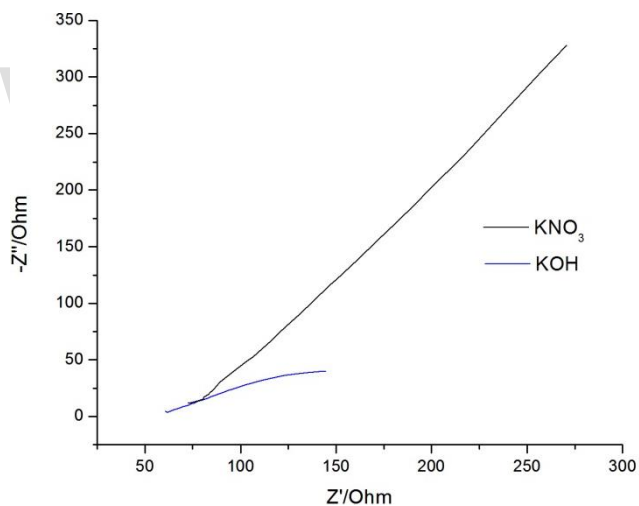


Figura 5.28. Análisis de Tafel de los EPCM-NiCo (TP) a distintas concentraciones en KOH (0,1M).

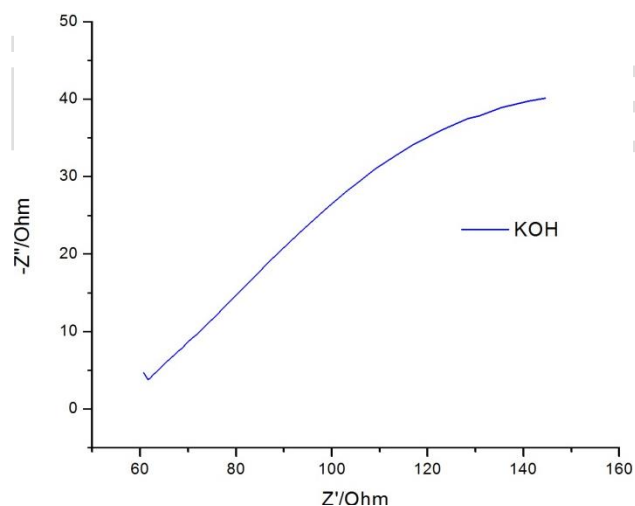
Tabla 5.4. Valores del análisis de Tafel para los EPCM-NiCo (TP) a distintas concentraciones en KOH.

Concentración	E_0 (V) vs Ag/AgCl $\pm 0,001\text{V}$	J_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) $\pm 0,001$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	β_a (mV) $\pm 0,1$ mV
5%	0,603	0,920	40,3
10%	0,579	0,795	37,2
15%	0,531	0,375	31,2
20%	0,585	0,299	26,2
40%	0,301	-0,505	29,9

Del análisis de los diagramas de Nyquist se aprecia nuevamente, la tendencia de los electrodos modificados a formar un semicírculo, este comportamiento nos permite estimar un valor de resistencia a la transferencia de carga aproximadamente de $85 \Omega/\text{cm}^2$ resultados que concuerdan con lo reportado por la literatura [14]. Desde otra perspectiva, los diagramas de Bode muestran un comportamiento similar a los EPCM-NiCo donde el medio disminuye la resistencia a la transferencia de carga del sistema y mantienen menores valores resistivos en comparación con los EPCM-Co.

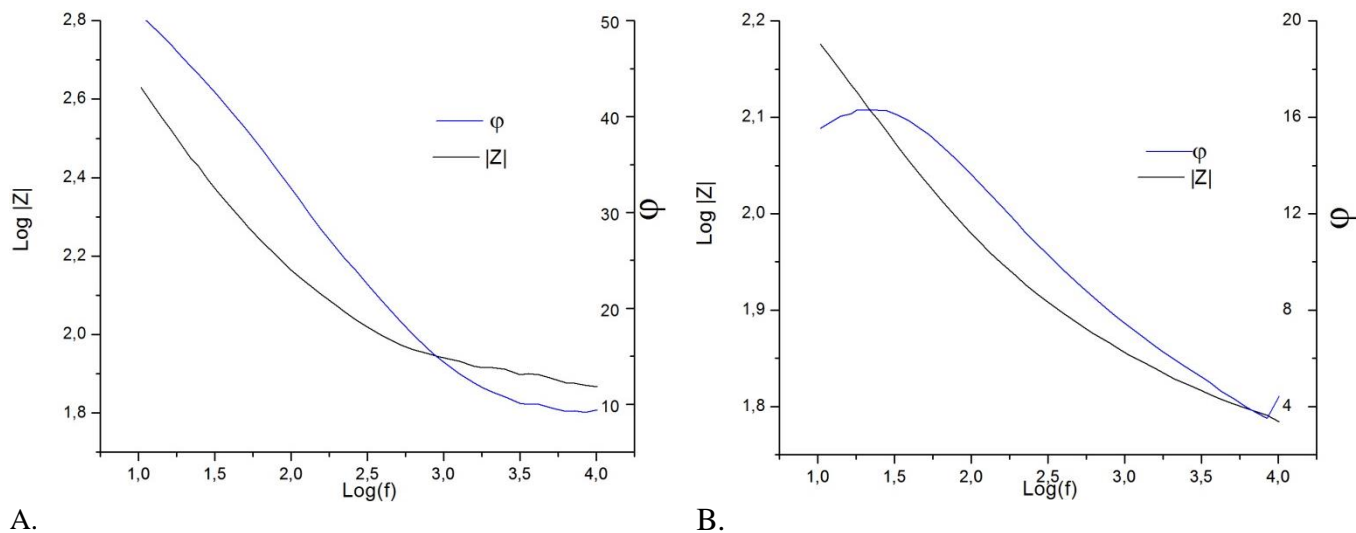


A.



B.

5.29. Diagramas de Nyquist correspondientes a los EPCM-NiCo (TP) en KNO_3 y KOH 0,1M. b. Diagrama de Nyquist correspondiente a los EPCM-NiCo (TP) en KOH 0,1M.



5.30. Diagramas de Bode correspondiente a los EPCM-NiCo (TP) en KNO_3 (A) y KOH (B) 0,1M.

En principio, el tratamiento térmico de las nanoferritas mixtas para eliminar el agua previa a la síntesis de los EPCM no sugiere un gran cambio en los valores de PCA como se esperaba. Puesto que se trata del mismo compuesto, la diferencia entre estos valores es mínima como se observa en la graficas 5.2 y 6.2. De manera interesante, al realizar los estudios de voltametría cíclica en una ventana de potencial reducida se aprecia de mejor manera el proceso redox relacionado con las cuplas Co^{+3}/Co^{+2} , Ni^{+3}/Ni^{+2} y Fe^{+3}/Fe^{+2} en medio básico como lo indica la literatura [11-13], proceso que no se puede apreciar en una ventana de potencial amplia ya que la OER oculta estas señales. Los estudios voltamperométricos también sugieren que este tratamiento le proporciona a los EPCM-NiCo (TP) un mejor rendimiento para la OER dado que los análisis de Tafel muestran una disminución del potencial de equilibrio al igual que las pendientes de Tafel señalando un aumento en la velocidad de reacción, al igual que las curvas de polarización muestran un aumento en la respuesta de densidad de corriente (figura 6.14). Alterar la concentración de los nanocompuestos al sintetizar los electrodos afecta la actividad catalítica de los mismos. A pesar que es de suponer que una mayor concentración de nanopartículas estaría relacionada directamente con el rendimiento de la reacción, experimentalmente se observó que al aumentar la concentración se disminuye la fluidez de los electrodos y que se obtienen respuestas con mayor cantidad de ruido y menores valores de densidad de corriente.

Referencias Bibliográficas

- [1] Huang, L.-F.; Rondinelli, J. M. Reliable Electrochemical Phase Diagrams of Magnetic Transition Metals and Related Compounds from High-Throughput Ab Initio Calculations. *NPJ. Mater. Degrad.* 2019, 3(1), 1–13.
- [2] Elsayed, E.M.; Rashad, M.M.; Khalil, H.F.Y.; Ibrahim, I.A.; Hussein, M.R.; El-sabbah, M.M.B. The effect of solution pH on the electrochemical performance of nanocrystalline metal ferrites MFe_2O_4 (M=Cu, Zn, and Ni) thin films. *Appl. Nanosci.* 2015, 6.
- [3] Li, M.; Xiong, Y.; Liu, X.; Bo, X.; Zhang, Y.; Han, C.; Guo, L. Facile Synthesis of Electrospun MFe_2O_4 (M = Co, Ni, Cu, Mn) Spinel Nanofibers with Excellent Electrocatalytic Properties for Oxygen Evolution and Hydrogen Peroxide Reduction. *Nanoscale.* 2015, 7 (19), 8920–8930.
- [4] Wang, Q.; Gao, H.; Qin, X.; Dai, J.; Li, W. Fabrication of $NiFe_2O_4@CoFe_2O_4$ core-shell nanofibers for high-performance supercapacitors. *Mat. Res. Express.* 2020, 015-020.
- [5] Li, M.; Xiong, Y.; Liu, X.; Bo, X.; Zhang, Y.; Han, C.; Guo, L. Facile Synthesis of Electrospun MFe_2O_4 (M = Co, Ni, Cu, Mn) Spinel Nanofibers with Excellent Electrocatalytic Properties for Oxygen Evolution and Hydrogen Peroxide Reduction. *Nanoscale.* 2015, 7 (19), 8920–8930.
- [6] Suen, N.-T.; Hung, S.-F.; Quan, Q.; Zhang, N.; Xu, Y.-J.; Chen, H. M. Electrocatalysis for the Oxygen Evolution Reaction: Recent Development and Future Perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46 (2), 337–365.
- [7] Hu, H.; Guan, B.; Xia, B.; Wen, Xioung. Designed formation of $Co_3O_4/NiCo_2O_4$ Double-shelled nanocages with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic Properties. *J. Ame. Chem. Soc.* 2015, 137, 5590-5595.
- [8] J. Kang, F. Yan, C.Li, L. Qi, B. geng, Y. Wang, C. Zhu and Y. Chen. $NiFe_2O_4$ hollow nanoparticles with small size on carbon nanotubes for oxygen evolution. *Catal. Sci. Technol.*, 2020,10, 6970-6976.
- [9] Vázquez, J., Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo, Valencia-España: Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [10] Huang, L.-F.; Rondinelli, J. M. Reliable Electrochemical Phase Diagrams of Magnetic Transition Metals and Related Compounds from High-Throughput Ab Initio Calculations. *NPJ. Mater. Degrad.* 2019, 3(1), 1–13.
- [11] Hu, H.; Guan, B.; Xia, B.; Wen, Xioung. Designed formation of $Co_3O_4/NiCo_2O_4$ Double-shelled nanocages with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic Properties. *J. Ame. Chem. Soc.* 2015, 137, 5590-5595.

- [12] V. Venkatachalam and R. Jayavel. Novel synthesis of Ni-ferrite (NiFe₂O₄) electrode material for supercapacitor applications. AIP Conference Proceedings. 2015, 140016.
- [13] Khalaf, M.; El-Lateef, H.; Alnajar, A.; Mohamed, I. A facile chemical synthesis of Cu_xNi(1-x)Fe₂O₄ nanoparticles as a nonprecious ferrite material for electrocatalytic oxidation of acetaldehyde. 2020,10.2761.
- [14] Elgrishi, N.; Rountree, K.J.; McCarthy B.; Rountree, E.; Eisenhart, T.; Dempsey, J. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. J. Chem. Educ. 2018,95,2,197-206.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 6.

Comparación Entre Superficies Electrónicas

www.bdigital.ula.ve

Comparación de superficies electrónicas

La figura 6.1 muestra la dependencia del potencial de circuito abierto en función del tiempo en una solución de KOH 0,1 M para los distintos electrodos sintetizados. Dos comportamientos distintos son observados, el primero por parte de los electrodos de pasta de carbón (EPC) que presentan un potencial catódico (-99,8 mV) que se atribuye a la modificación de los grupos funcionales del grafito presente en la pasta de carbón que se ven modificados en medio básico, sin embargo estos electrodos tienden a estabilizarse más rápido que los EPCM debido a la menor interacción entre la superficie electrónica y el medio electrolítico. El segundo comportamiento que se observa es el de los electrodos de pasta de carbón modificados con las nanoferritas de cobalto y de níquel y cobalto, este comportamiento se aprecia mejor en la figura 6.1.B. La presencia de las nanopartículas induce un desplazamiento iniciando hacia potenciales anódicos del potencial de circuito abierto debido a la formación de los óxidos de Fe, Ni y Co como lo indica los diagramas de Pourbaix [1]. Desde otra perspectiva, se tiene que para óxidos enriquecidos en hierro como la ferrita, la inestabilidad de los valores del potencial de circuito abierto se ve influenciada por la hidrólisis de los óxidos superficiales, proceso que es lento debido a la baja velocidad de penetración de la solución hacia las capas de óxidos como lo describen Silva et al [2], proceso que explica la disminución de la velocidad para estabilizarse. No obstante, la diferencia entre los EPCM-Co, los EPCM-NiCo y EPCM-NiCo (TP) no influye significativamente sobre los valores del PCA.

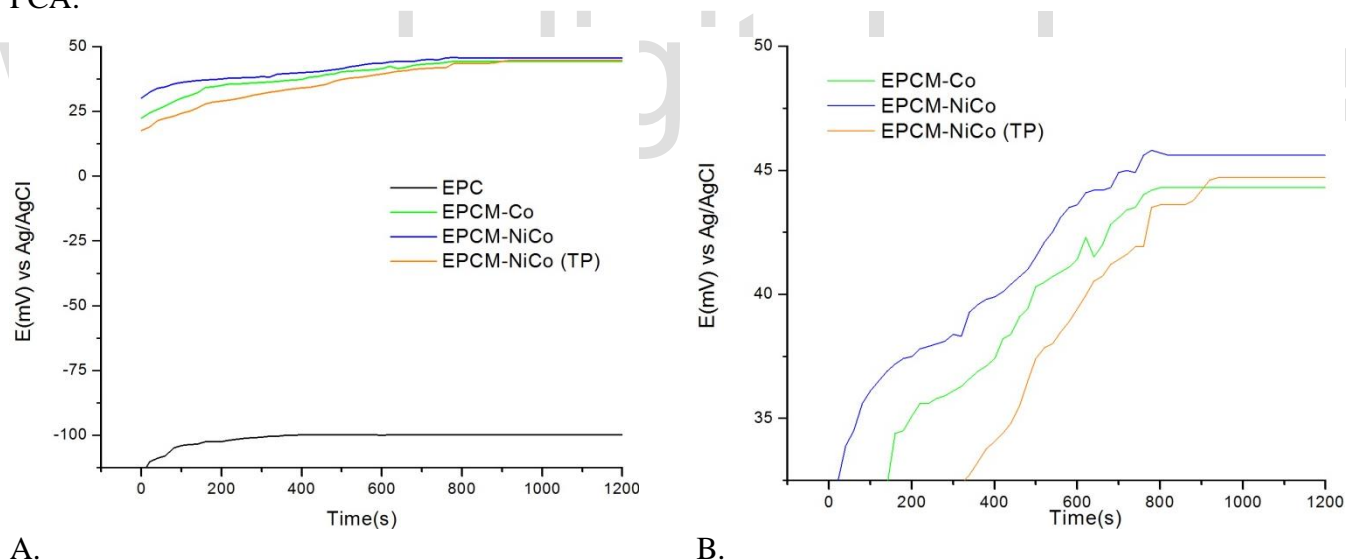


Figura 6.1. Variación del Potencial de circuito abierto en función del tiempo en KOH 0,1 M.

La diferencia en las mediciones voltamperométricas (figura 6.2) muestra que la respuesta de los EPC es prácticamente despreciable en comparación con los electrodos modificados con las nanoferritas confirmando la efectividad de la pasta de carbón como un sustrato adecuado para inmovilizar los óxidos catalizadores en estudios de OER, ya que esta no interviene significativamente en la reacción y toda la respuesta catalítica observada se debe a la presencia de las nanopartículas. Por otro lado, la traza naranja correspondiente a los EPCM-NiCo (TP) muestra un mayor desplazamiento del potencial de despegue

hacia potenciales catódicos y mayor respuesta en densidad de corriente indicando que la presencia de níquel y cobalto en las ferritas mejora la actividad catalítica y que además realizar un tratamiento térmico previo para eliminar el agua de las nanopartículas mejora el rendimiento del sistema.

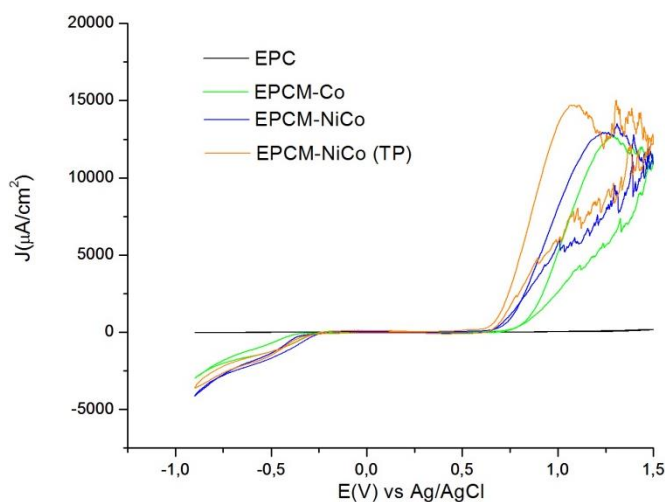
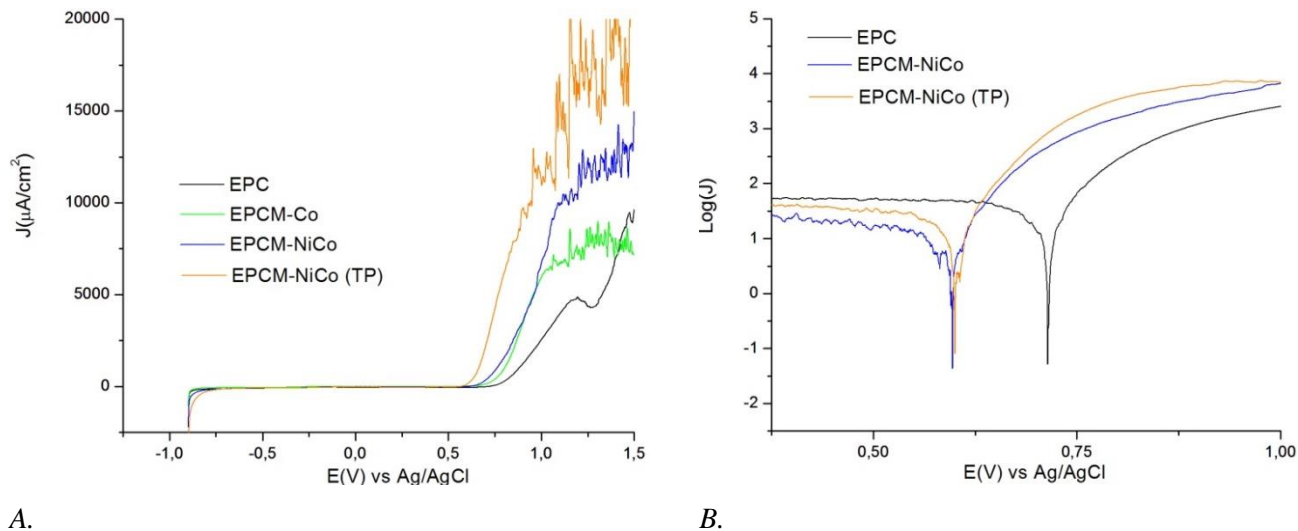


Figura 6.2. Respuesta voltamperométrica de los EPC (traza negra), EPCM-Co (traza verde), EPCM-NiCo (traza azul) y EPCM-NiCo (traza naranja) en KOH 0,1 M.

La mejora en el rendimiento de la OER con los EPCM se confirma con las curvas de polarización (figura 6.3). Siguiendo la tendencia de las respuestas obtenidas en los capítulos anteriores se aprecia que los electrodos modificados con las nanopartículas presentan mejor actividad catalítica en comparación con los EPC. De esta grafica se vé que la incorporación de nanoferritas de cobalto desplazan el potencial de despegue hacia +0,714 V vs Ag/AgCl y aumenta la respuesta en densidad de corriente aproximadamente 2000 $\mu A/cm^2$ (8100 $\mu A/cm^2$) en comparación con los EPC (4700 $\mu A/cm^2$). A su vez la incorporación de níquel y cobalto en las ferritas desplazan aún más el potencial de despegue hacia potenciales catódicos y aumentan la respuesta de densidad de corriente en aproximadamente 4000 $\mu A/cm^2$. Interesantemente, los electrodos modificados con nanopartículas con tratamiento térmico previo muestran mejor respuesta catalítica que aquellos que no recibieron este tratamiento, indicando que las moléculas de agua presentes en las nanopartículas al momento de sintetizar los electrodos modificados interfieren en la OER probablemente modificando la superficie electródica. El rendimiento catalítico de los distintos electrodos se analizó utilizando la gráfica de Tafel (figura 6.3.B), en ella se aprecia que tanto la pendiente anódica, como el potencial de equilibrio disminuye en los EPCM. Cabe destacar, que una menor pendiente anódica indica mayor velocidad de reacción y disminución de la energía necesaria para llevar a cabo la misma, lo que se observa experimentalmente con la disminución del potencial de equilibrio. Se aprecia que para los EPC la pendiente es de 108,7 mV, y para los EPCM-NiCo y EPCM-NiCo (TP) muestran pendientes de 59,6 mV y 39,2 mV respectivamente indicando mejor actividad catalítica.

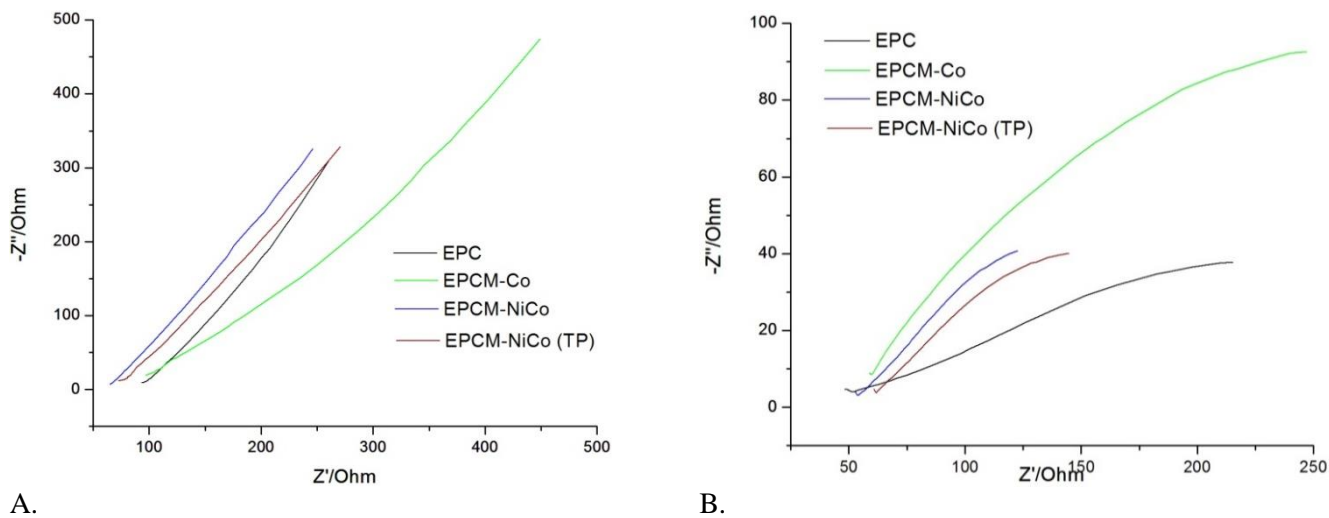


A.

B.

Figura 6.3. A. Curva de polarización de los EPC (traza negra), EPCM-Co (traza verde), EPCM-NiCo (traza azul) y EPCM-NiCo (traza naranja) en KOH 0,1 M. B. Análisis de Tafel de los EPC (traza negra), EPCM-NiCo (traza azul) y EPCM-NiCo (traza naranja) en KOH 0,1 M

Los gráficos de Nyquist indican que, bajo las condiciones limitadas del equipo, todos los electrodos tienden a mostrar un componente capacitivo, y que la presencia de la ferrita de níquel cobalto genera un proceso de mayor impedancia, probablemente, asociado a un efecto de pasivación de la superficie de los dos metales dentro de la ferrita, pero decididamente más conductor que la propia ferrita de cobalto en medio de KNO_3 , mientras que al exponer estas superficies a un medio alcalino, como al emplear KOH , se tiende a apreciar el desarrollo de un semicírculo incompleto, por las limitaciones de frecuencia del equipo, que serían indicativo de una modificación importante de la doble capa eléctrica formadas en estas interfaces metálicas, tendiendo a la incorporación de un proceso de transferencia de carga (estimando una resistencia de transferencia de carga entre 85 y 120 Ω/cm^2) favorecido por estas nanopartículas al generar menores valores de impedancia.



A.

B.

Figura 6.4. A. Diagrama de Nyquist de los electrodos sintetizados en KNO_3 0,1M. B. Diagrama de Nyquist de los electrodos sintetizados en KOH 0,1M.

Referencias Bibliográficas

- [1] Huang, L.-F.; Rondinelli, J. M. Reliable Electrochemical Phase Diagrams of Magnetic Transition Metals and Related Compounds from High-Throughput Ab Initio Calculations. *NPJ. Mater. Degrad.* 2019, 3(1), 1–13.
- [2] Silva, G.; Fugivara, C.; Tremiliosi, G.; Sumodjo, P.; Benedetti, A.; Electrochemical behavior of cobalt oxide coatings on cold-rolled steel in alkaline sodium sulfate. *Electrochimica Acta.* 2002,47,1875-1883.
- [3] Li, M.; Xiong, Y.; Liu, X.; Bo, X.; Zhang, Y.; Han, C.; Guo, L. Facile Synthesis of Electrospun MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Cu, Mn) Spinel Nanofibers with Excellent Electrocatalytic Properties for Oxygen Evolution and Hydrogen Peroxide Reduction. *Nanoscale.* 2015, 7 (19), 8920–8930.
- [4] J. Kang, F. Yan, C.Li, L. Qi, B. geng, Y. Wang, C. Zhu and Y. Chen. NiFe₂O₄ hollow nanoparticles with small size on carbon nanotubes for oxygen evolution. *Catal. Sci. Technol.*, 2020,10, 6970-6976.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 7.

Conclusiones y Recomendaciones

www.bdigital.ula.ve

Conclusiones

Los electrodos de pasta de carbón en una relación 1:05 grafito/nujol son efectivos para soportar nanoferritas mixtas y permitir el desarrollo de electrodos modificados, exhibiendo un comportamiento efectivo dada una alta estabilidad mecánica y electroquímica en la ventana de potencial estudiada, generando bajas corrientes de fondo en los medios estudiados, además permitiendo la fácil renovación de la superficie electródica y su fácil preparación.

Las técnicas utilizadas en este trabajo permitieron caracterizar el comportamiento electroquímico de las nanopartículas de Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe₂O₄ sintetizadas bajo el método de coprecipitación.

Los estudios voltamperométricos demostraron el medio de KOH favorece la reacción de OER sobre un medio neutro como de KNO₃.

Realizar un tratamiento térmico para eliminar el agua de los nanocompuestos previo a la síntesis de los electrodos modificados les provee mejor rendimiento al sistema para la OER.

Los estudios voltamperométricos sobre los EPCM-NiCo (TP) resultaron ser un método adecuado para identificar el intervalo de concentraciones óptimas de nanopartículas (5% - 10%) a ser incorporadas en las pastas.

Los estudios voltamperométricos a bajas velocidades de barrido demostraron que la incorporación de cobalto y níquel a las ferritas mejoran su actividad catalítica generando menores potenciales de despegue y mayor respuesta en densidad de corriente. Al Igual que demuestran que el rendimiento catalítico de los electrodos sintetizados es EPCM-NiCo (TP) > EPCM-NiCo > EPCM-Co > EPC.

Los estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica indican que este sistema muestra pequeños valores de resistencia a la transferencia de carga (entre 85 y 120 Ω/cm^2) debido a la incorporación de las nanoferritas de níquel y cobalto.

Recomendaciones

- Realizar estudios más exhaustivos sobre los electrodos de pasta de carbón modificados con $CoFe_2O_4$ de tal forma para obtener valores concretos de sus parámetros cinéticos y poder realizar estudios comparativos posteriores.
- Estudiar el efecto que tendría la respuesta catalítica de los electrodos en un ambiente con exceso de oxígeno al inyectarle oxígeno a la celda electroquímica.
- Realizar estudios catalíticos sobre las distintas concentraciones de las $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para observar cual es la concentración óptima para la OER.
- Continuar la línea de estudio analizando el rendimiento catalítico de las ferritas y cromitas de Mn, Co y Ni sintetizadas por Marquéz.

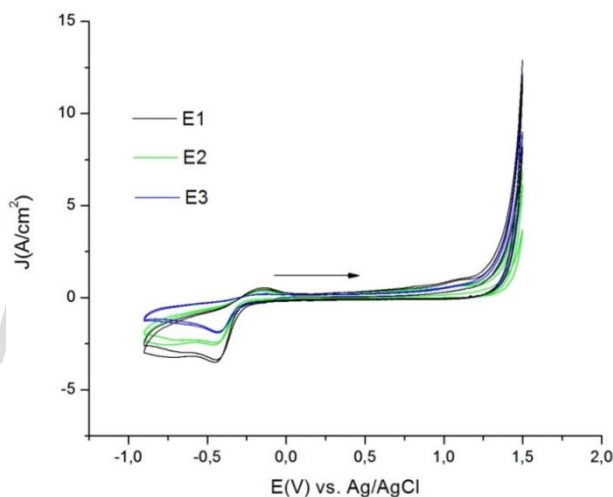
www.bdigital.ula.ve

Anexos

Capítulo 3. (EPC)

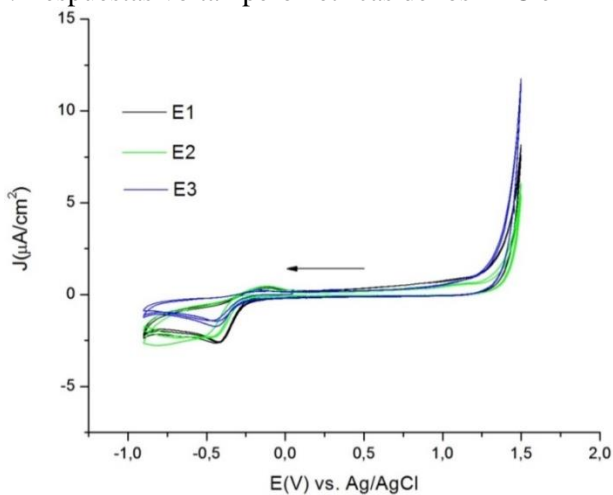
Las figuras A.1 y A.2 muestran claramente que el KNO_3 no favorece la OER independientemente del sentido en que se inicie el barrido de potencial si se compara con las respuestas obtenidas en KOH (figuras A.3 y A.4). Adicionalmente, la alta reproducibilidad de los electrodos se ve reflejada en la similitud de las respuestas voltamperométricas, esto puede ser un indicativo de la estabilidad electroquímica de los electrodos preparados.

Por otro lado, se aprecia una tendencia del electrodo 3 (E3) a generar mayor señal en densidad de corriente.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

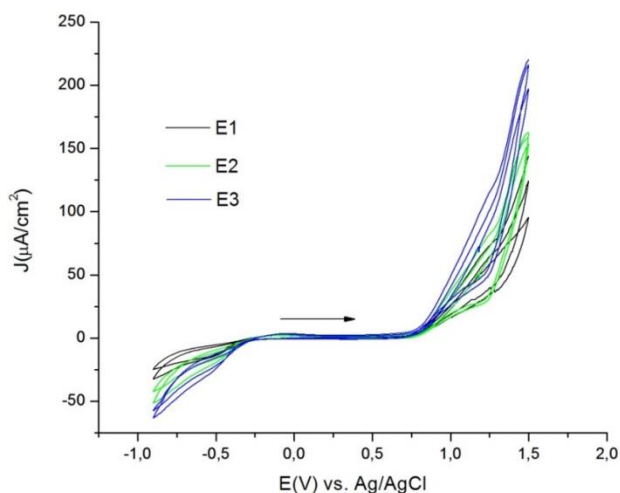
Figura A.1. Respuestas voltamperométricas de los EPC en KNO_3 (0,1M) iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	-900 mV
Vértice 2	1500 mV
Potencial Final	-900 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

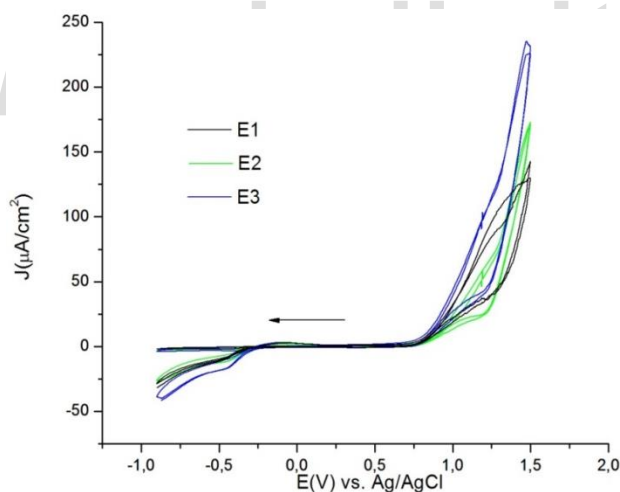
Figura A.2. Respuestas voltamperométricas de los EPC en KNO_3 (0,1M) iniciando hacia potenciales catódicos.

Al igual que en los estudios en KNO_3 , al estudiar el comportamiento de los EPC en KOH se aprecia alta reproducibilidad debido a la similitud de las trazas independientemente del sentido en el que se inicie el barrido de potencial. Se puede notar que el electrodo 3 (E3) posee una tendencia a generar mayor respuesta en densidad de corriente. Asimismo, se aprecia notoriamente el aumento en la respuesta en corriente y el desplazamiento del potencial de despegue debido a que el medio favorece la OER.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

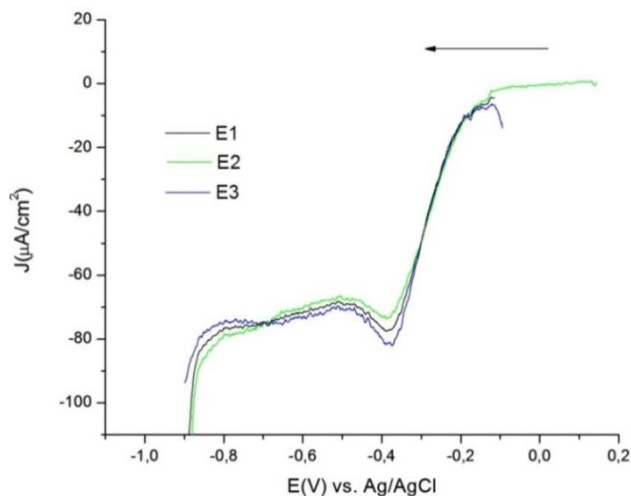
Figura A.3. Respuestas voltamperométricas de los EPC en KOH (0,1M) iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	-900 mV
Vértice 2	1500 mV
Potencial Final	-900 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

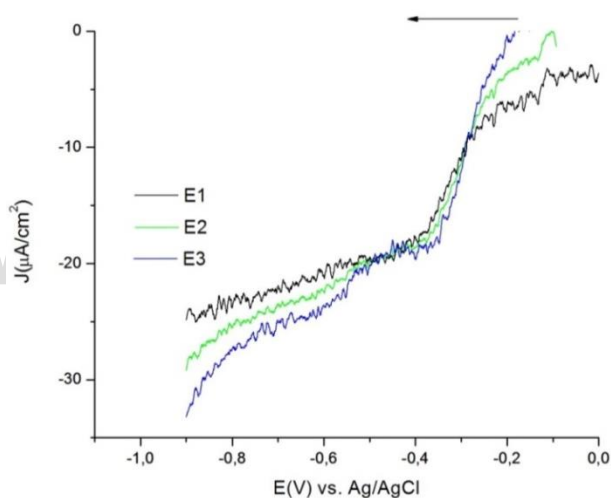
Figura A.4. Respuestas voltamperométricas de los EPC en KOH (0,1M) iniciando hacia potenciales catódicos.

Las figuras A.5 y A.6 muestran las respuestas de las curvas de polarización de los tres electrodos en KNO_3 (0,1 M) sin desgasificar y desgasificando el sistema respectivamente. La alta reproducibilidad en las diferentes trazas confirma que a pesar de barrer iniciando hacia potenciales catódicos, la estabilidad mecánica de los electrodos se mantiene en el tiempo. Al desgasificar la solución, tal y como era de esperarse las corrientes son mucho menores debido a la menor concentración de oxígeno a reducir (por el desplazamiento de éste al burbujear por 10 minutos con nitrógeno a un flujo alto), de allí la gran dispersión y ruido apreciado en las trazas mostradas en la figura A.6.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	-900 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

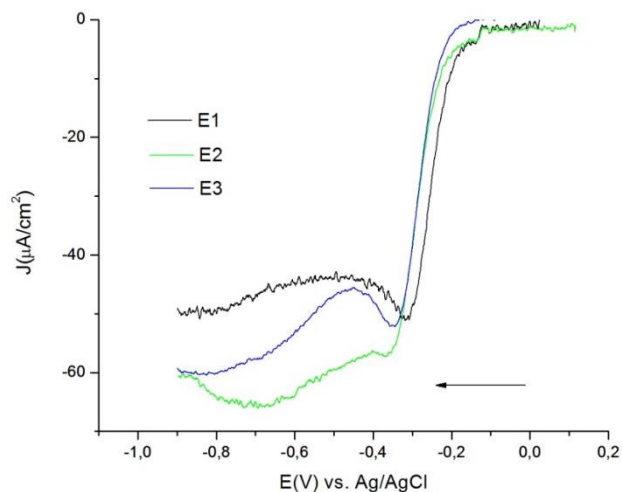
Figura A.5. Curva de polarización de los EPC en KNO_3 (0,1M) sin desgasificar el sistema, iniciando hacia potenciales catódicos.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	-900 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

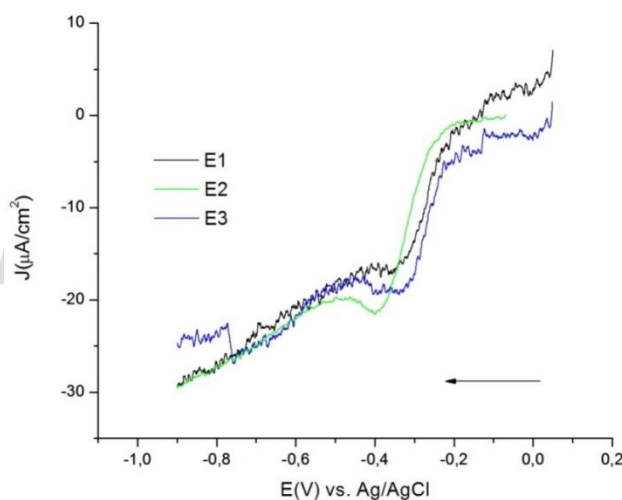
Figura A.6. Curva de polarización de los EPC en KNO_3 (0,1M) desgasificando el sistema, iniciando hacia potenciales catódicos.

Al estudiar la respuesta de los EPC en KOH (Figuras A.7 y A.8) se observó que al igual que en medio de KNO_3 se mantiene el potencial de despegue de la reacción de reducción del oxígeno alrededor de -0,2 V vs Ag/AgCl y el pico de la reacción alrededor de -0,4 V vs Ag/AgCl.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	-900 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

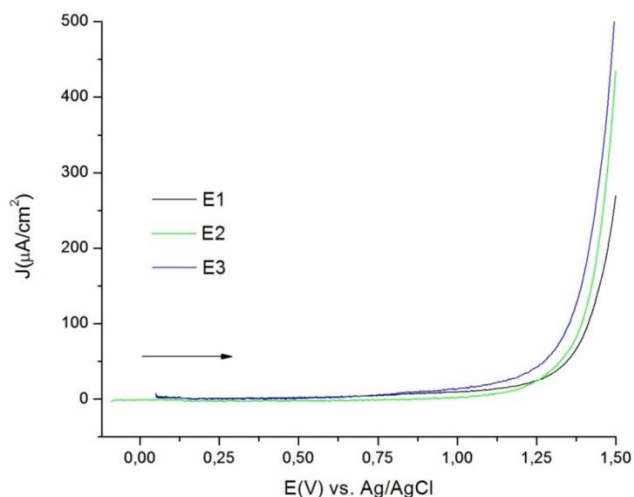
Figura A.7. Curva de polarización de los EPC en KOH (0,1M) sin desgasificar el sistema, iniciando hacia potenciales catódicos.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	-900 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

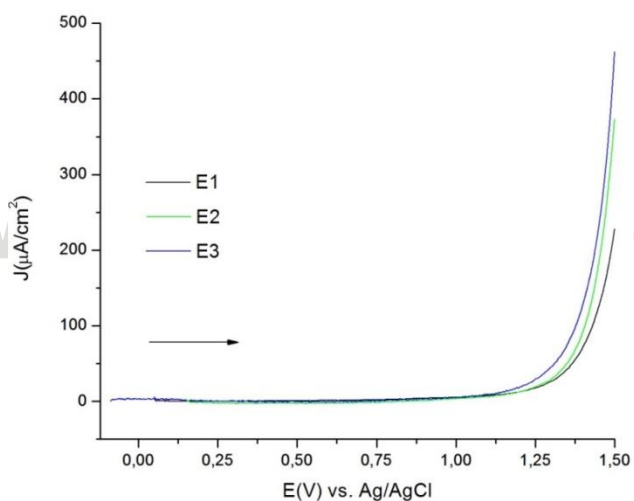
Figura A.8. Curva de polarización los EPC en KOH (0,1M) desgasificando el sistema, iniciando hacia potenciales catódicos.

Las figuras A.9 y A.10 corresponden a la respuesta de las curvas de polarización en KNO_3 sin desgasificar el sistema y desgasificando respectivamente. Se aprecia comportamiento similares en las trazas de ambos sistemas, sin embargo, para las curvas desgasificando el sistema se puede observar una pequeña disminución de la señal en corriente debido al desplazamiento del oxígeno en la celda electroquímica por la inserción de la atmosfera inerte, al igual que se aprecia la tendencia del electrodo 3 a generar mayor señal ya observada en los estudios de voltametría cíclica.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

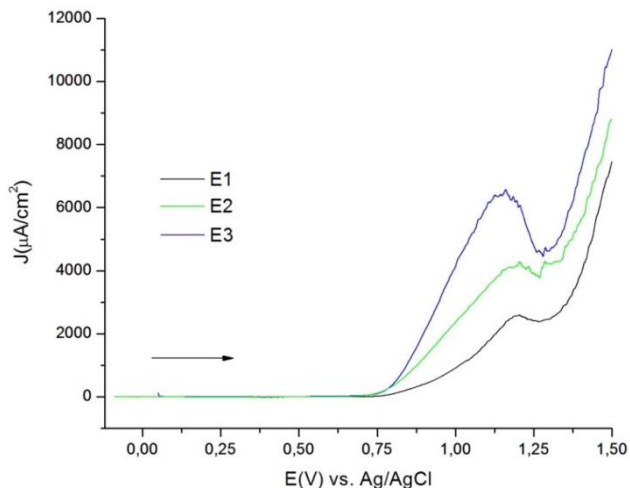
Figura A.9. Curva de polarización de los EPC en KNO_3 sin desgasificar el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

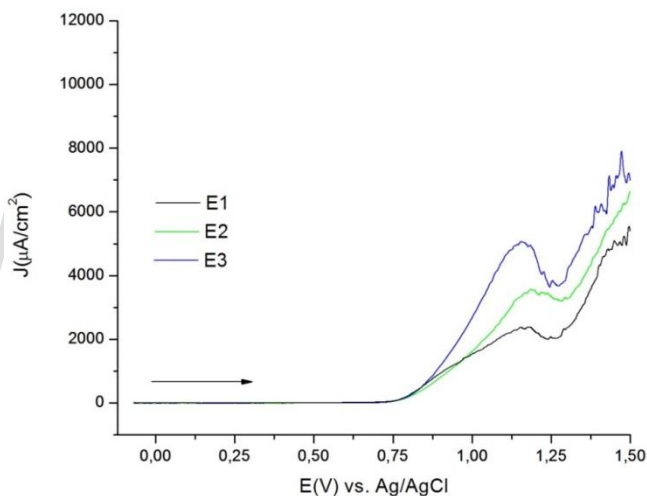
Figura A.10. Curva de polarización de los EPC en KNO_3 desgasificando el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.

Las respuestas de los EPC en KOH (figuras A.11 y A.12) muestran una disminución del sobrepotencial para llevar a cabo la reacción en comparación con los resultados en KNO_3 (figuras A.9 y A.10). Al igual que los resultados anteriores se observa una disminución en la señal de corriente debido al cambio al desgasificar el sistema y se sigue la tendencia del electrodo 3 a generar una respuesta con mayor señal.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.11. Curva de polarización de los EPC en KOH sin desgasificar el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.12. Curva de polarización de los EPC en KNO_3 desgasificando el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.

Al estudiar la curva de polarización de los EPC en KNO_3 y KOH desde potenciales catódicos iniciando hacia potenciales anódicos se observa que en KNO_3 desgasificando y sin desgasificar el sistema continúa con el comportamiento observado anteriormente, se mantiene el potencial on set alrededor de +1,25 V vs Ag/AgCl, al igual que en el sistema desgasificando se tiene la disminución de la señal en densidad de corriente, y por último se repite la tendencia del electrodo 3 de generar mayor respuesta (Figuras A.13 y A.15).

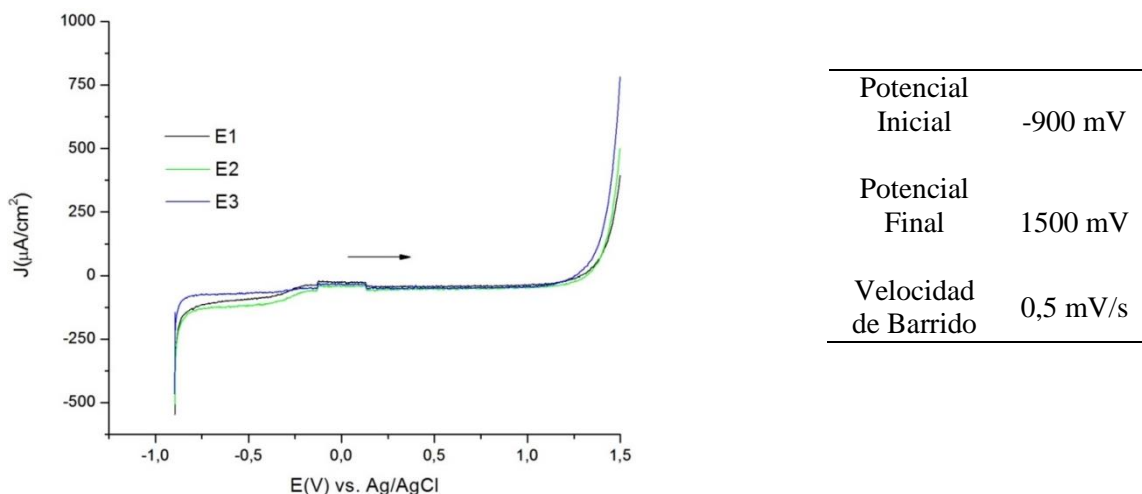


Figura A.13. Curva de polarización de los EPC en KNO_3 desgasificando el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.

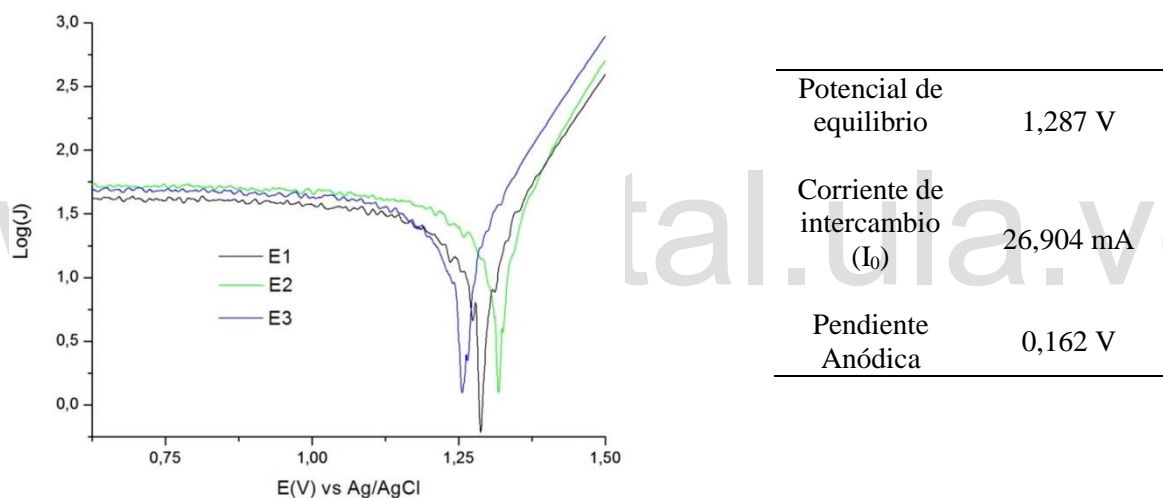


Figura A.14. Análisis de Tafel sobre los EPC en KNO_3 sin desgasificar el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.

En las figuras A.14 y A.16 se observan las gráficas de Tafel para las curvas de polarización en KNO_3 , en ellos se observa que al desgasificar el sistema el potencial de equilibrio se encuentra desplazado iniciando hacia potenciales más anódicos que la respuesta de la corriente de intercambio es menor, por lo tanto se intuye que al desgasificar el sistema se disminuye la capacidad catalítica del mismo.

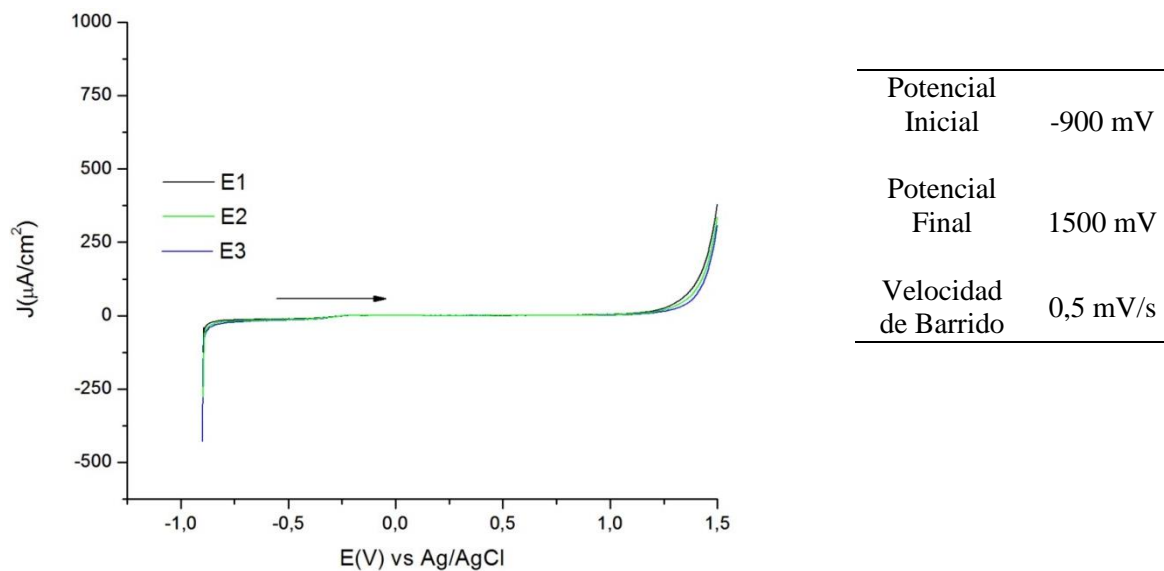


Figura A.15. Curva de polarización de los EPC en KNO_3 desgasificando el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.

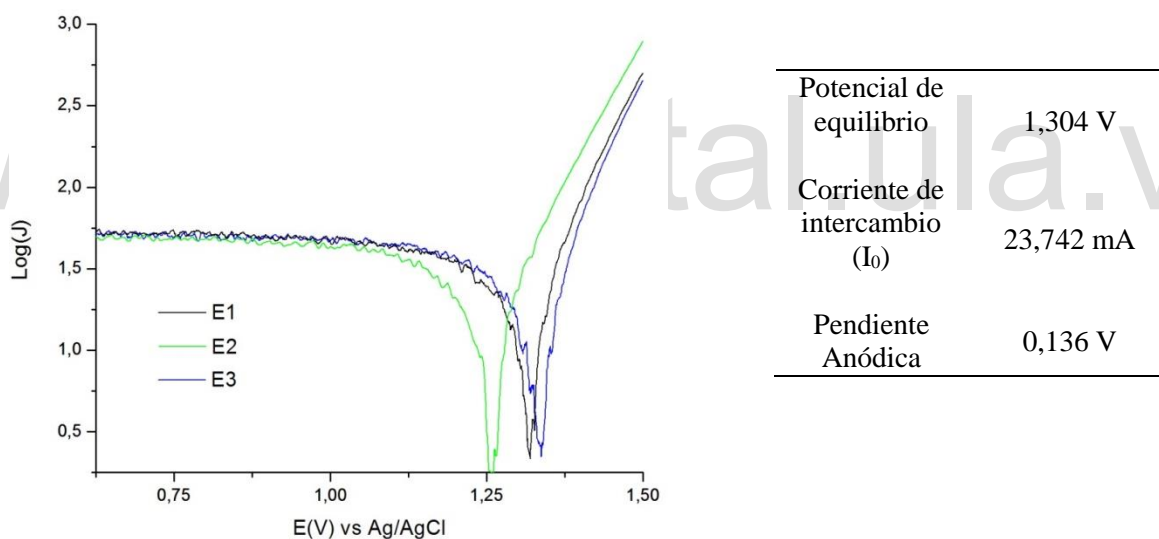
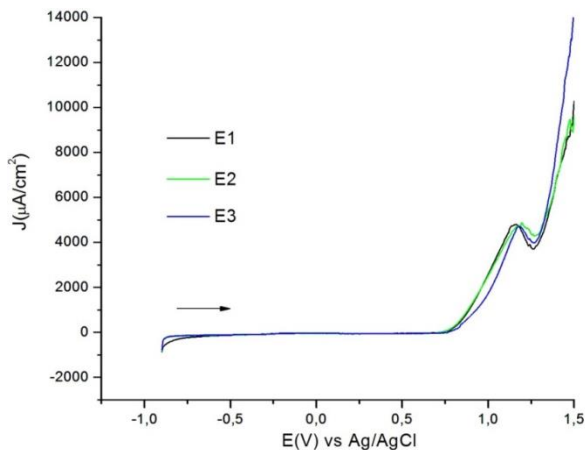


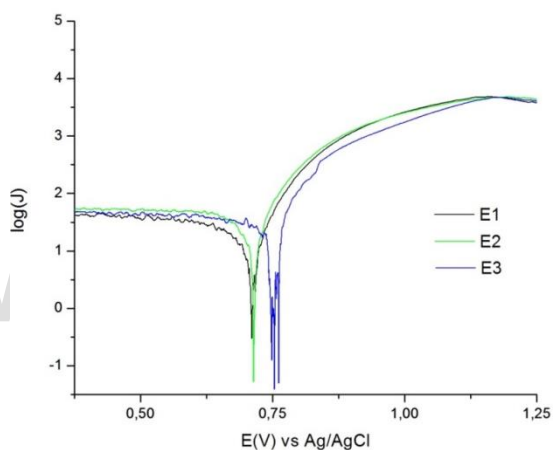
Figura A.16. Análisis de Tafel de los EPC en KNO_3 desgasificando el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.

Las figuras A.17 y A.19 muestran las curvas de polarización en KOH sin desgasificar y desgasificando el sistema respectivamente. Se observa el aumento en la señal de respuesta debido al medio y la tendencia del electrodo 3 de generar mayor respuesta. Las figuras A.18 y A.20 muestran las gráficas de Tafel de los EPC y su similitud, estas permiten dar una idea de la reproducibilidad del sistema.



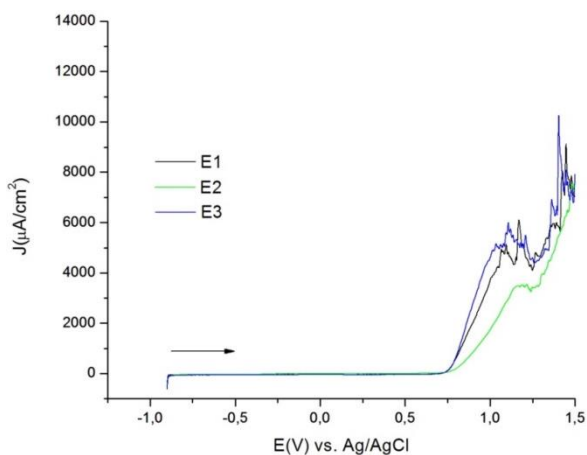
Potencial Inicial	-900 Mv
Potencial Final	1500 Mv
Velocidad de Barrido	0,5 Mv/s

Figura A.17. Curva de polarización de los EPC en KOH sin desgasificar el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.



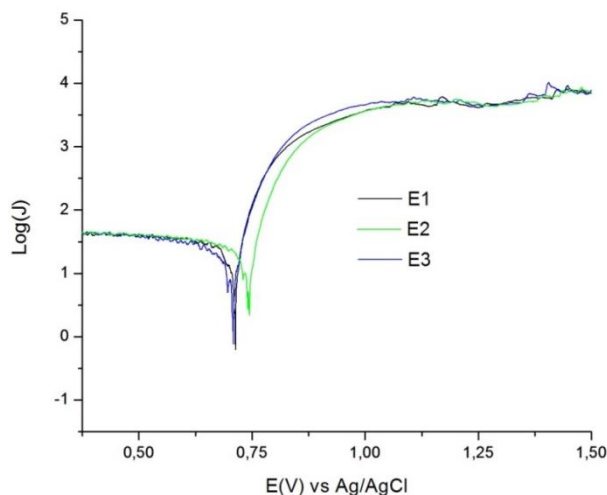
Potencial de equilibrio	0,728 V
Corriente de intercambio (I_0)	44,345 Ma
Pendiente Anódica	0,116 V

Figura A.18. Análisis de Tafel de los EPC en KOH sin desgasificar el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	-900 Mv
Potencial Final	1500 Mv
Velocidad de Barrido	0,5 Mv/s

Figura A.19. Curva de polarización de los EPC en KOH desgasificando el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.

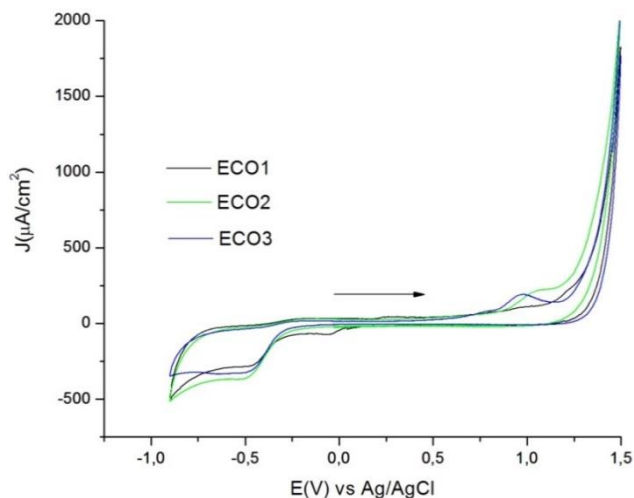


Potencial de equilibrio	0,711 V
Corriente de intercambio (I_0)	32,540 Ma
Pendiente Anódica	0,070 V

Figura A.20. Análisis de Tafel de los EPC en KOH desgasificando el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.

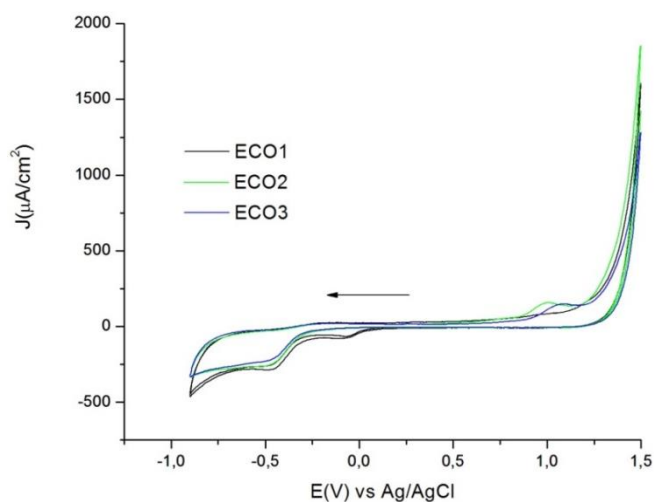
Capítulo 4. (EPCM-Co)

Las figuras A.21 y A.22 muestran que las nanoferritas de cobalto (CoFe_2O_4) favorecen la OER dado que aumenta en gran medida la respuesta de la señal en densidad de corriente sin importar el sentido en el que empiece el barrido inicial en comparación con los EPC (figuras A.1 y A.2), además que la similitud entre las trazas de las respuestas voltamperométricas indican un alto grado de reproducibilidad por parte de los electrodos preparados, factor que puede indicar estabilidad de los mismos. Alrededor de +1 V vs Ag/AgCl se observa un pequeño pico que relaciona con la evolución de oxígeno y el aumento de la corriente de fondo debido a la OER.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 Mv
Vértice 2	-900 Mv
Potencial Final	1500 Mv
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 Mv/s

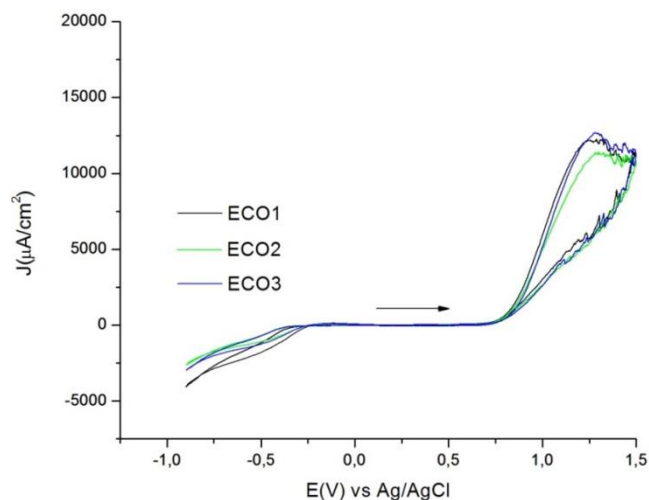
Figura A.21. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M) iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 Mv
Vértice 2	-900 Mv
Potencial Final	1500 Mv
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 Mv/s

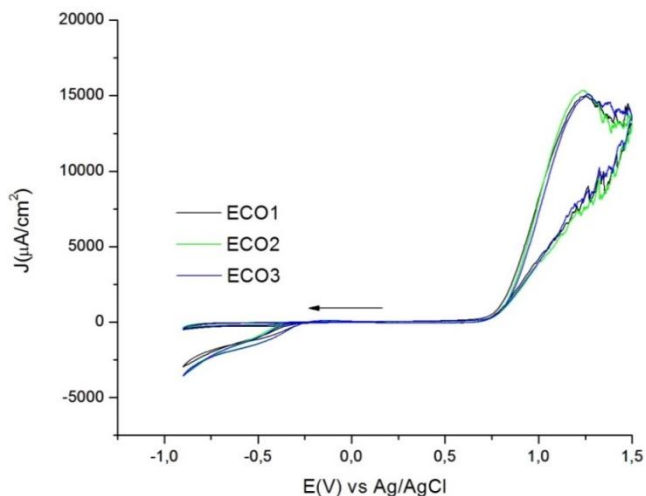
Figura A.22. Respuesta voltamperométrica de los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M) iniciando hacia potenciales catódicos.

Al estudiar la respuesta voltamperométrica iniciando a ambos sentidos de los EPCM-Co en medio de KOH 0,1M se observa alta reproducibilidad por parte de los electrodos dada la alta similitud entre las trazas (figura A.23 y A.24). Al igual que en los EPC al iniciar el barrido de potencial iniciando hacia potenciales catódicos el primer barrido no muestra gran respuesta de reducción de oxígeno en comparación con el segundo barrido, dado que en el primer barrido no existe tanto oxígeno, sin embargo en el segundo al oxidar la mayor cantidad de oxígeno en potenciales anódicos al invertir el barrido se observa la respuesta en reducción como se ve en la figura A.24.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 Mv
Vértice 2	-900 Mv
Potencial Final	1500 Mv
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 Mv/s

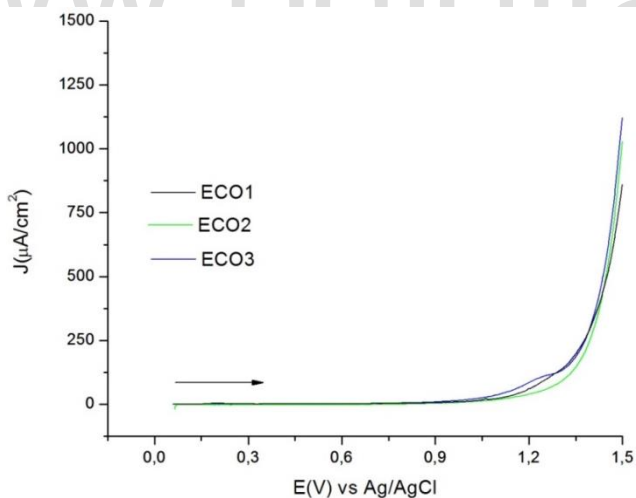
Figura A.23 Respuesta voltamperométrica de los EPCM-Co en KOH (0,1M) iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 Mv
Vértice 2	-900 Mv
Potencial Final	1500 Mv
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 Mv/s

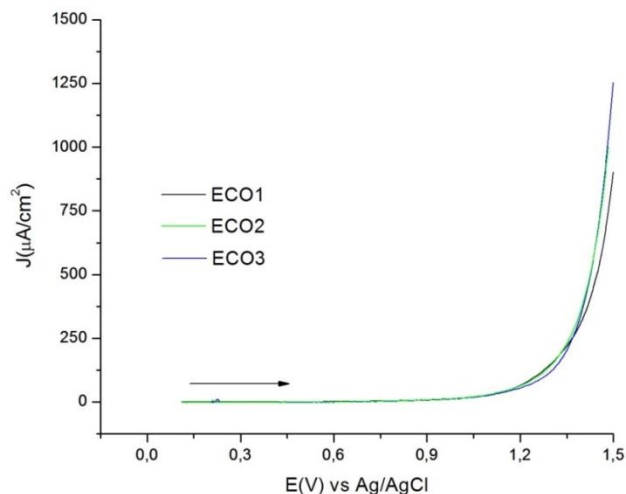
Figura A.24. Respuesta voltamperométrica de los EPCM-Co en KOH (0,1M) iniciando hacia potenciales catódicos

Los estudios voltamperométricos a bajas velocidades de barrido nos muestra la alta reproducibilidad entre el EPCM-Co, puesto que se observa claramente la similitud entre las trazas. En medio de KNO_3 se observa un aumento en la respuesta de densidad de corriente en comparación con los EPC, además de un leve desplazamiento del potencial de despegue indicando que la presencia de los nanocompuestos genera un efecto catalizador para la OER a pesar de que la solución de KNO_3 0,1M no favorece la misma.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 Mv
Velocidad de Barrido	0,5 Mv/s

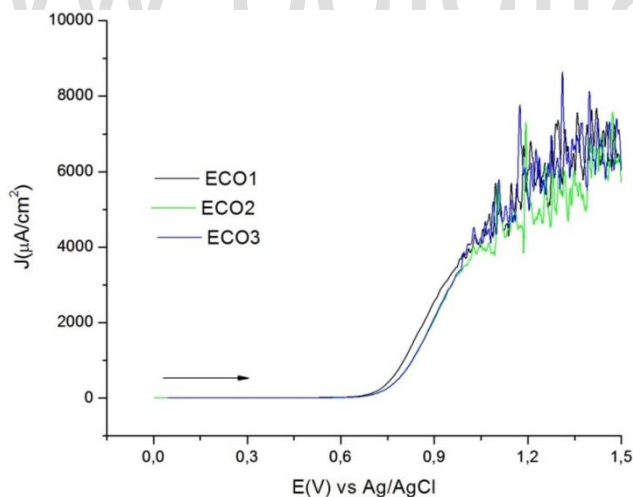
Figura A.25. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M) iniciando hacia potenciales anódicos



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 Mv
Velocidad de Barrido	0,5 Mv/s

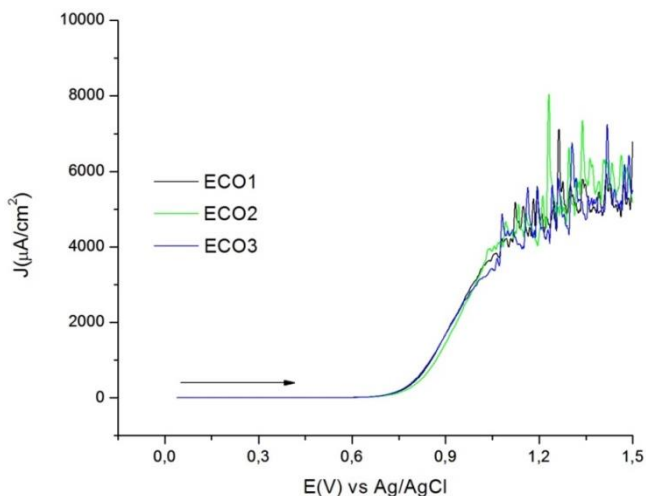
Figura A.26. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M) iniciando hacia potenciales anódicos bajo atmosfera inerte.

En las figuras A.27 y A.28 se observa como se esperaba el efecto favorecedor para la OER que posee el medio KOH, sigue observándose alta reproducibilidad entre los electrodos preparados, al igual que lo observado en capítulos anteriores desplazar el oxígeno presente en la celda electroquímica induce una disminución en la respuesta en densidad de corriente.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 Mv
Velocidad de Barrido	0,5 Mv/s

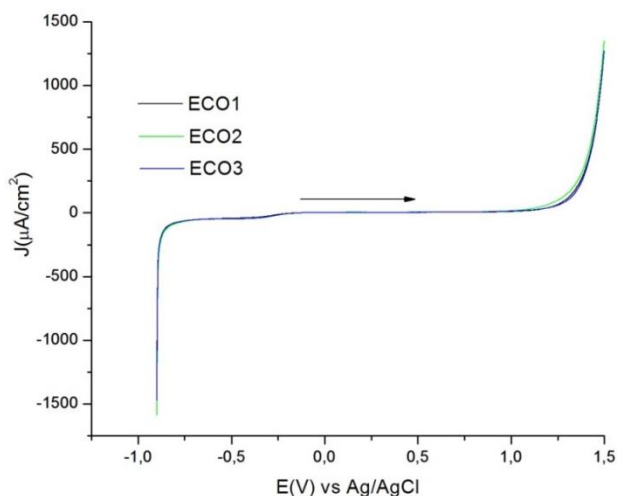
Figura A.27. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-Co en KOH (0,1M) iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 Mv
Velocidad de Barrido	0,5 Mv/s

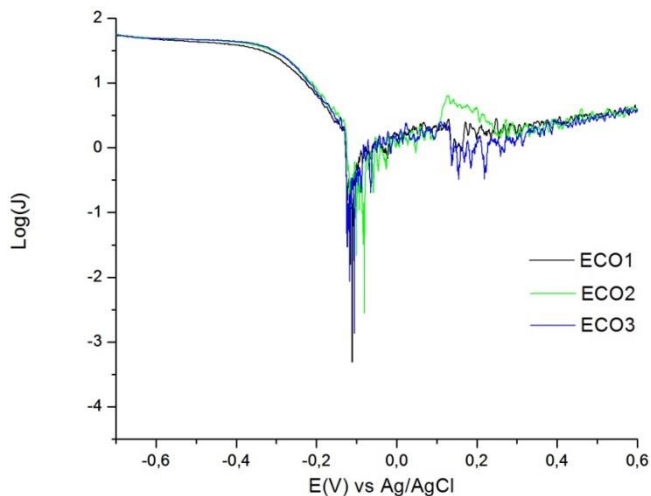
Figura A.28. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-Co en KOH (0,1M) iniciando hacia potenciales anódicos bajo atmosfera inerte.

En las curvas de polarización en una ventana de potencial amplia se observa el efecto catalítico que poseen los EPCM-Co ya que se observa una mejoría en las respuestas en comparación con los EPC, se observa claramente el efecto del cambio de medio y como el Ph afecta el rendimiento de la OER. De manera interesante, se observa que para esta superficie se obtienen respuestas de Tafel con mucho ruido y desplazamiento anómalo iniciando hacia potenciales muy catódicos, este afecto se atribuye a la porosidad de los óxidos superficiales generados. Estas respuestas no permiten estimar los valores de los parámetros de Tafel, a diferencia de los otros estudios realizados, este comportamiento se observa tanto en KNO_3 y KOH.



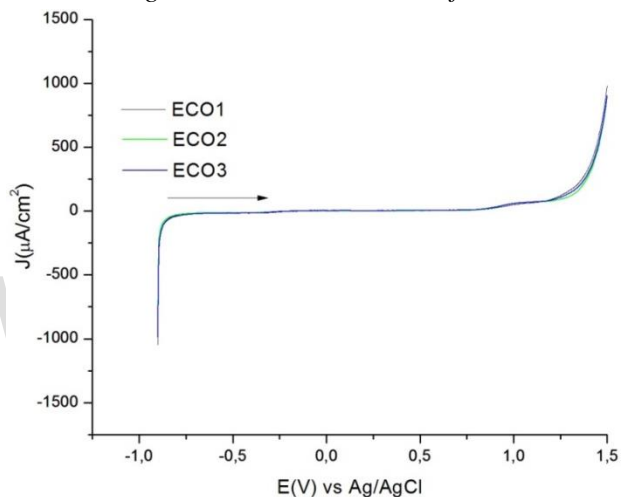
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 Mv
Velocidad de Barrido	0,5 Mv/s

Figura A.29. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M) iniciando hacia potenciales anódicos.



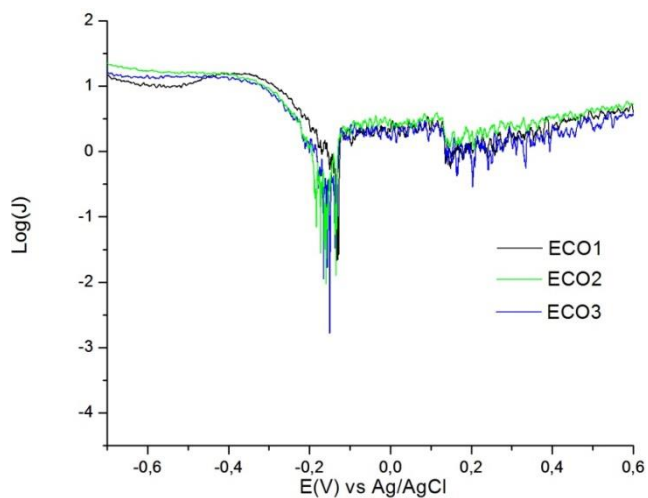
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.30. Análisis de Tafel de los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M).



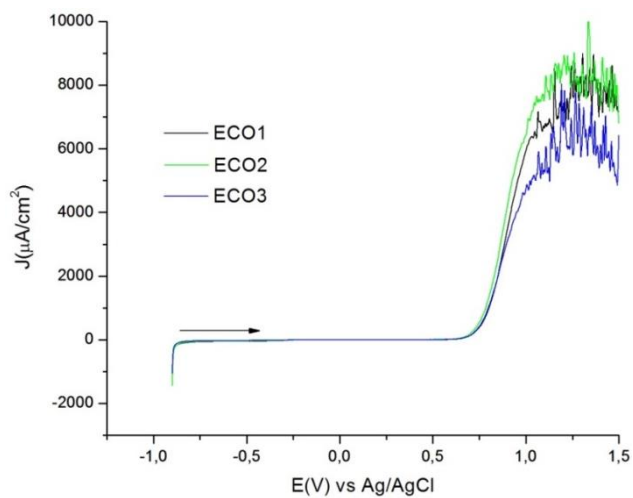
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.31. Respuesta voltamperométrica de los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M) bajo atmosfera inerte.



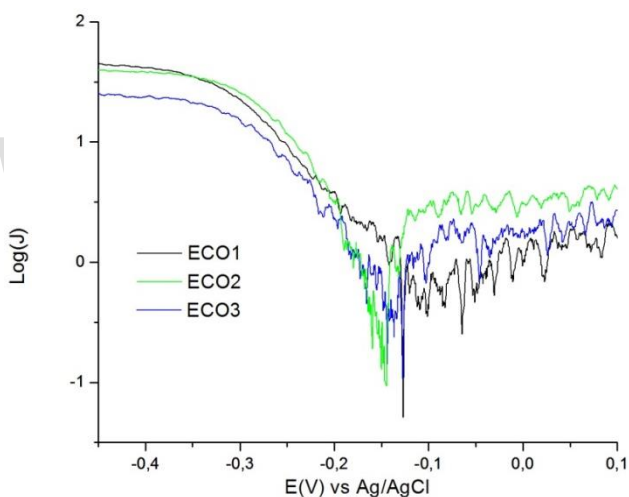
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.32. Análisis de Tafel de los EPCM-Co en KNO_3 (0,1M) bajo atmosfera inerte.



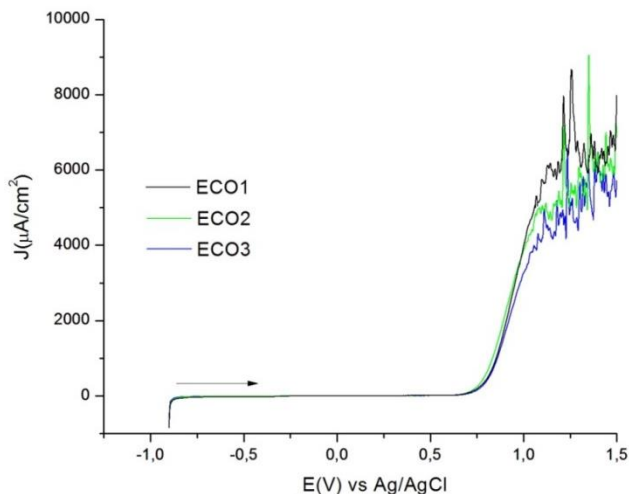
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.33. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-Co en KOH (0,1M) iniciando hacia potenciales anódicos.



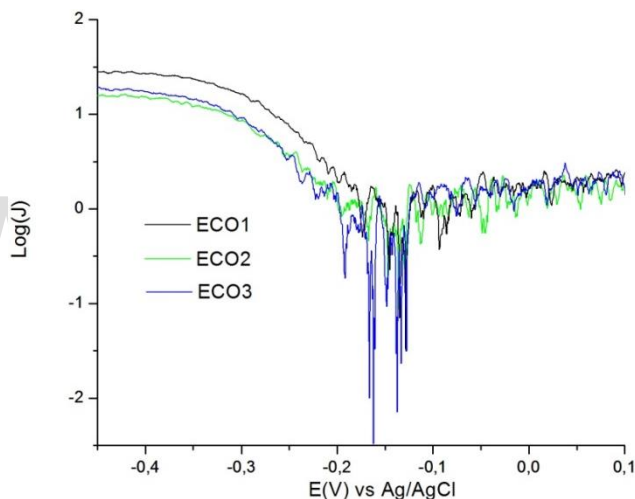
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.34. Análisis de Tafel de los EPCM-Co en KOH (0,1M).



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.35. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-Co en KOH (0,1M) iniciando hacia potenciales anódicos bajo atmosfera inerte.



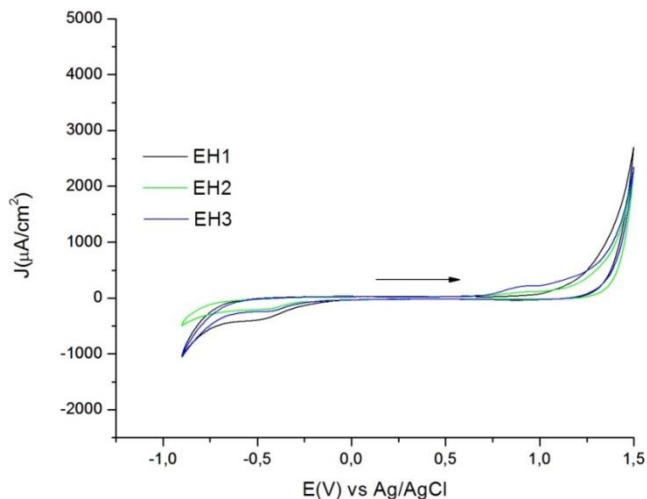
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.35. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-Co en KOH (0,1M) bajo atmosfera inerte.

Capítulo 4. (EPCM-NiCo)

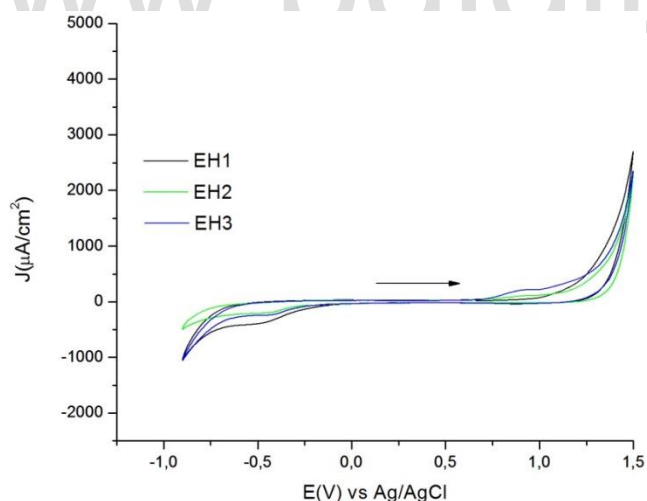
Continuando con el procedimiento realizado para estudiar el comportamiento electroquímico de los EPC se realizaron estudios de voltametría cíclica para los EPCM-NiCo iniciando el barrido de potencial iniciando hacia potenciales anódicos y catódicos respectivamente. Las figuras A.36 y A.38 muestran los voltagramas de los tres electrodos sintetizados para estos estudios en KNO_3 (0,1 M) sin desgasificar el sistema, en ellos se observa que independientemente del sentido del barrido de potencial los tres electrodos presentan un comportamiento similar como se aprecia en las trazas de ambos voltagramas, al igual que en los dos ciclos realizados no se observa modificación en la respuesta de los electrodos por lo tanto se confirma que su estabilidad no se ve afectada por la incorporación de las nanopartículas.

Las figuras A.37 y A.39 reflejan el comportamiento de los EPCM-NiCo en KNO_3 (0,1 M) desgasificando el sistema. En ellos se observa una disminución en la respuesta en densidad de corriente debido al desplazamiento del oxígeno presente en la celda. Para ambos voltagramas se aprecia una gran similitud entre las trazas indicando una buena reproducibilidad para los electrodos sintetizados.



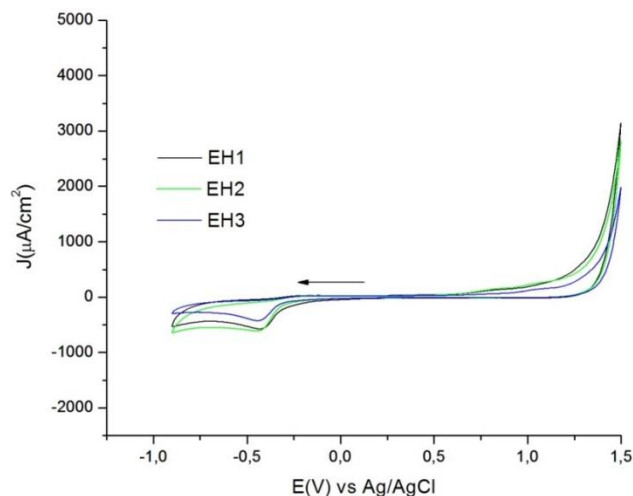
Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura A.36. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCo en KNO_3 (0,1M) sin desgasificar el sistema iniciando hacia potenciales anódicos.



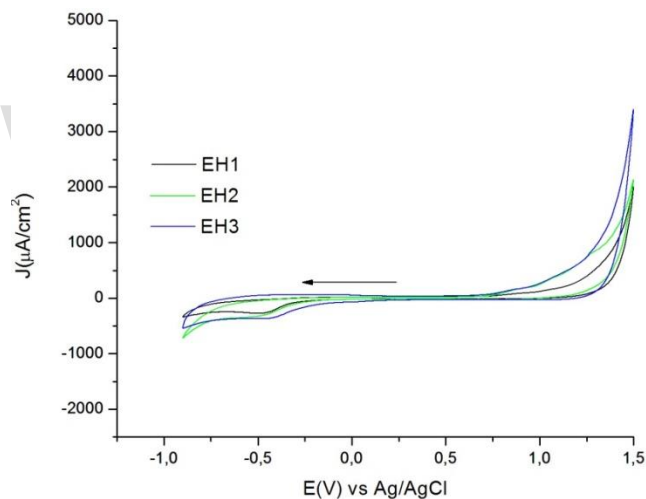
Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura A.37. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCo en KNO_3 (0,1M) desgasificando el sistema iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

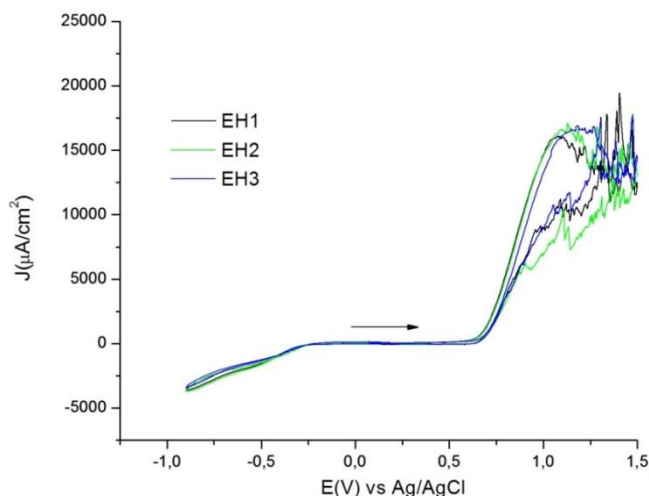
Figura A.38. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCo en KNO_3 (0,1M) sin desgasificar el sistema iniciando hacia potenciales catódicos.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

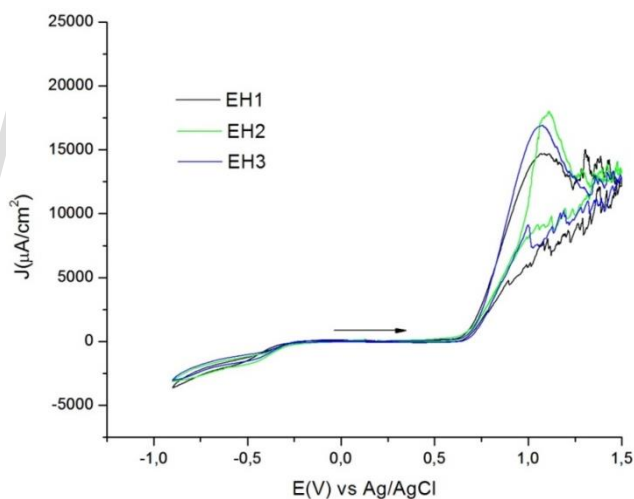
Figura A.39. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCo en KNO_3 (0,1M) desgasificando el sistema iniciando hacia potenciales.

El comportamiento de los EPCM-NiCo en KOH (0,1 M) muestra gran similitud entre ellos, esto se aprecia en el parecido de las trazas. Las figuras A.40 y A.41 enseñan las voltametrías cíclica iniciando iniciando hacia potenciales anódicos sin desgasificar y desgasificando el sistema respectivamente. Como se espera, al desgasificar el sistema se disminuye la respuesta en densidad de corriente, sin embargo esto no afecta la reproducibilidad entre los electrodos dado que se observa el mismo comportamiento.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

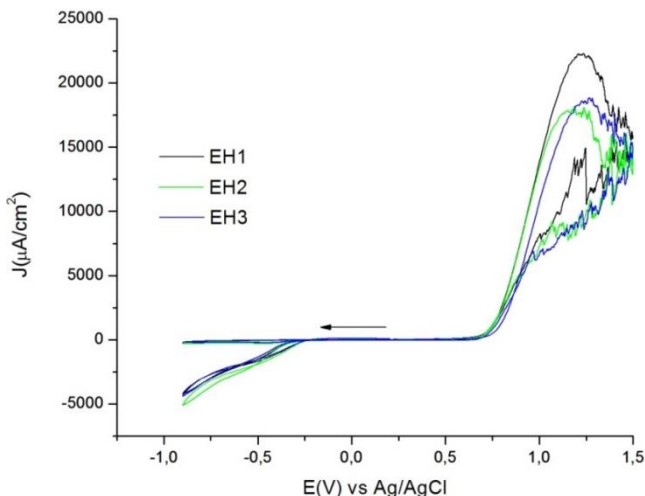
Figura A40. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCo en KOH (0,1M) sin desgasificar el sistema iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

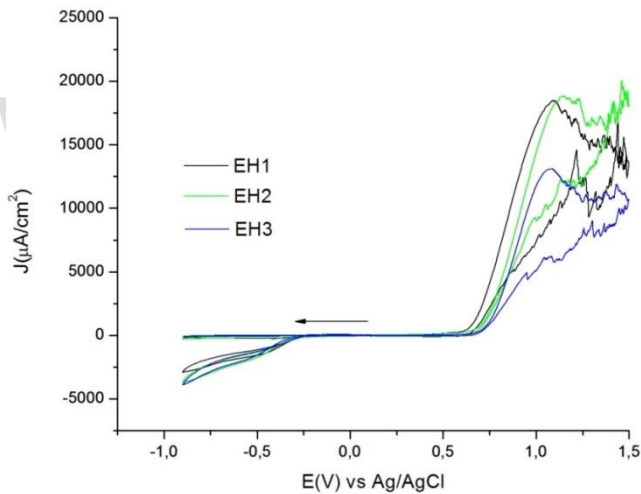
Figura A.41. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCo en KOH (0,1M) desgasificando el sistema iniciando hacia potenciales anódicos.

Al iniciar el barrido de potencial iniciando hacia potenciales catódicos (figura A.42 y A.43) no se observa señal de reducción de oxígeno en el primer barrido, sin embargo, esto cambia con el segundo barrido, esto se debe a que inicialmente en el sistema la cantidad de oxígeno a reducir es muy poca. Igualmente, se ve gran similitud entre las trazas de ambos voltagramas y el mismo efecto al desgasificar el sistema que se observó anteriormente.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

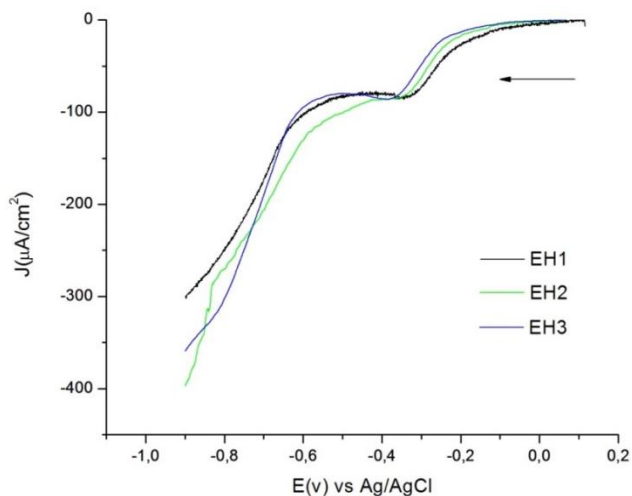
Figura A.42. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCo en KOH (0,1M) sin desgasificar el sistema iniciando hacia potenciales catódicos.



Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

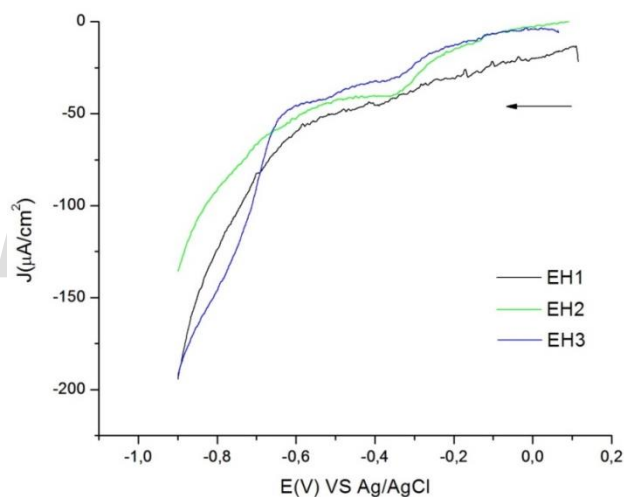
Figura A.43. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCo en KOH (0,1M) desgasificando el sistema iniciando hacia potenciales catódicos.

Las figuras A.44 y A.45 muestran los estudios en KNO_3 (0,1 M) a velocidades de barrido de potencial muy bajas iniciando hacia potenciales catódicos, en ellos se aprecia que la incorporación de las nanopartículas aumenta la señal de densidad de corriente al comparar con los EPC. Sin embargo, este incremento no es tan grande como el observado en las voltametrías cíclicas.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

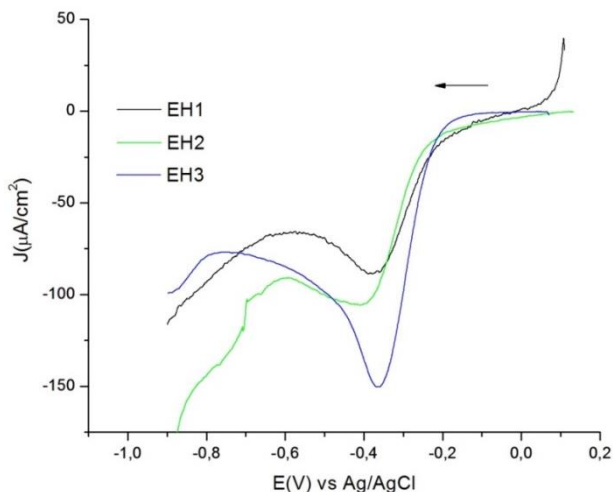
Figura A.44. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KNO_3 (0,1M) sin desgasificar el sistema, iniciando hacia potenciales catódicos.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

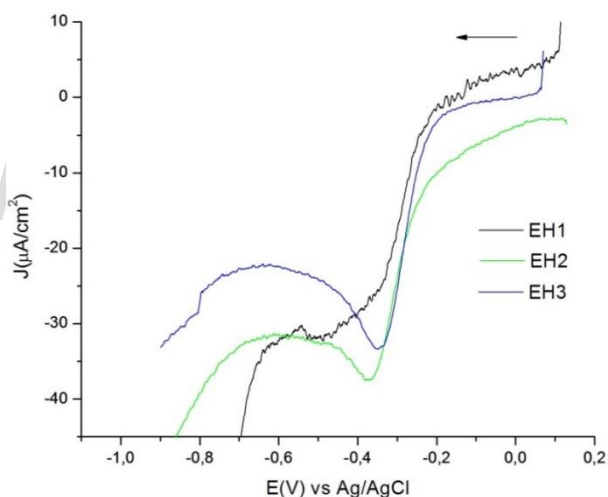
Figura A.45. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KNO_3 (0,1M) desgasificando el sistema, iniciando hacia potenciales catódicos.

Al realizar las mismas curvas de polarización en KOH se observa mayor dispersión entre las trazas como se observa en las figuras A.46 y A.47. Sin embargo, como la HER y la reacción de reducción de oxígeno no forman parte de los objetivos de este trabajo no se realizó mayor investigación sobre ellos.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

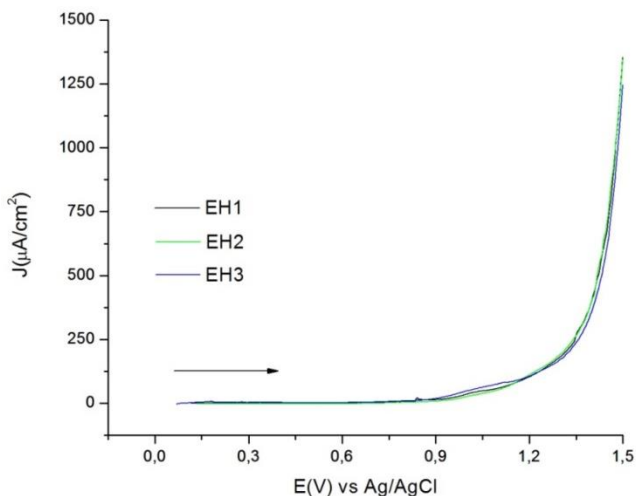
Figura A.46. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KOH (0,1M) sin desgasificar el sistema, iniciando hacia potenciales catódicos.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

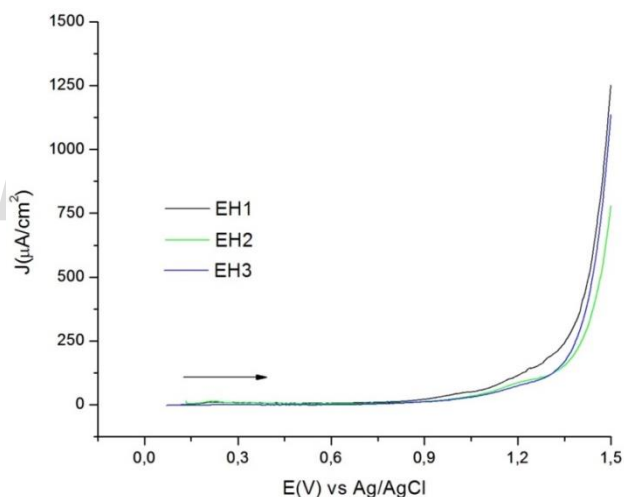
Figura A.47. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KOH (0,1M) desgasificando el sistema, iniciando hacia potenciales catódicos.

En las figuras A.48 y A.49 se observa las curvas de polarización de los EPCM con $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en KNO_3 (0,1 M) sin desgasificar y desgasificando el sistema respectivamente. Las trazas de los tres electrodos preparados muestran una respuesta muy parecida entre ellos. Análogamente de las curvas realizadas anteriormente al aplicar una atmosfera inerte en el sistema se observa una disminución de respuesta en densidad de corriente.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

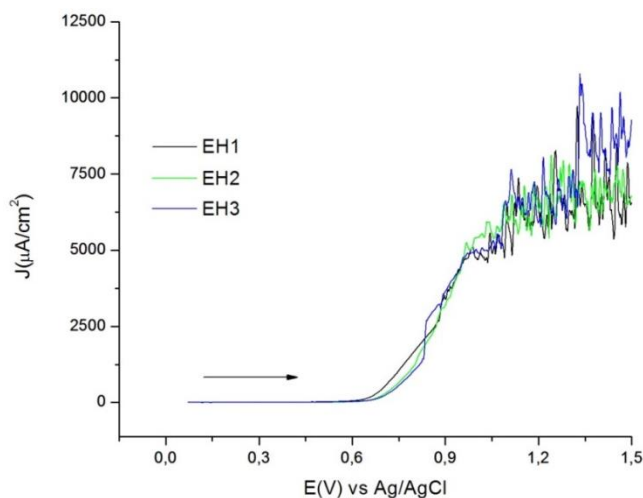
Figura A.48. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KNO_3 (0,1M) sin desgasificar el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

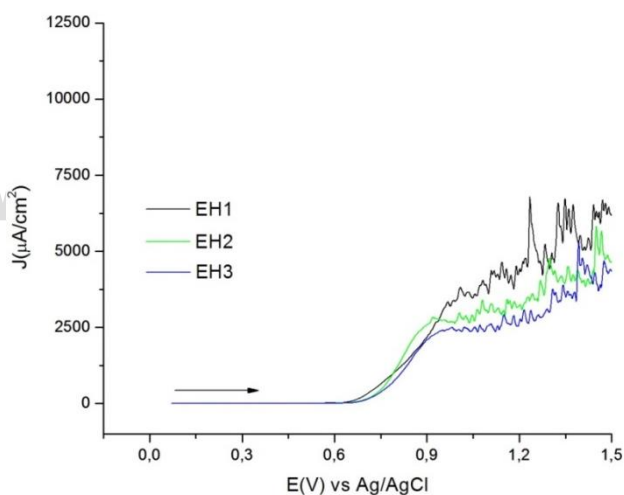
Figura A.49. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KNO_3 (0,1M) desgasificando el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.

En las figuras A.510 y A.51 se observan las curvas de polarización en KOH desde el PCA iniciando hacia potenciales anódicos. Se aprecia el parecido entre las trazas de ambos voltagramas, asimismo, la figura A.51 muestra que al desgasificar el sistema la respuesta en densidad de corriente disminuye.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

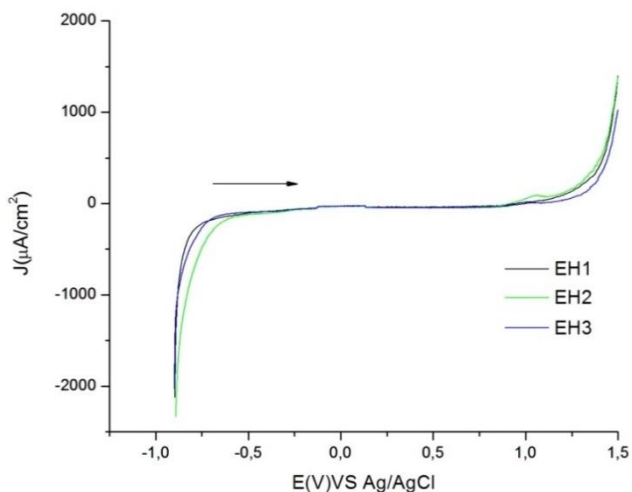
Figura A.50. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KOH (0,1M) sin desgasificar el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

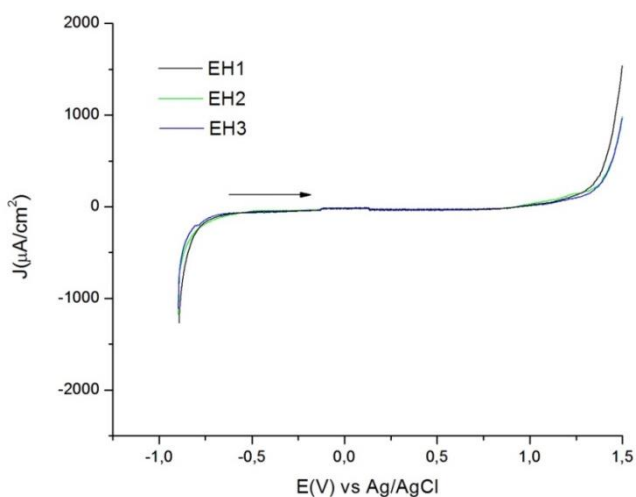
Figura A.51. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KOH (0,1M) desgasificando el sistema, iniciando hacia potenciales anódicos.

Las curvas de polarización en una ventana de potencial amplia permiten obtener mejor reproducibilidad entre los EPCM. Las figuras A.52 y A.53 muestran el comportamiento de los EPCM en KNO_3 (0,1M) sin desgasificar y desgasificando el sistema respectivamente. El análisis de Tafel de las respectivas curvas se encuentra descrito en las figuras A.54 y A.55.



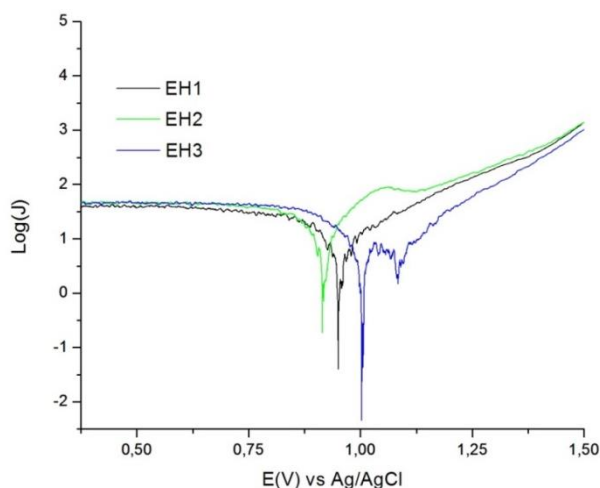
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.52. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KNO_3 iniciando hacia potenciales anódicos sin desgasificar el sistema.



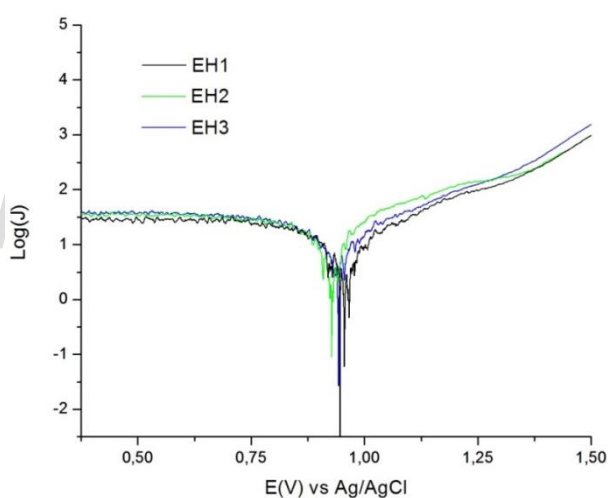
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.53. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KNO_3 iniciando hacia potenciales anódicos desgasificando el sistema.



Potencial Inicial	PCA
Potencial final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

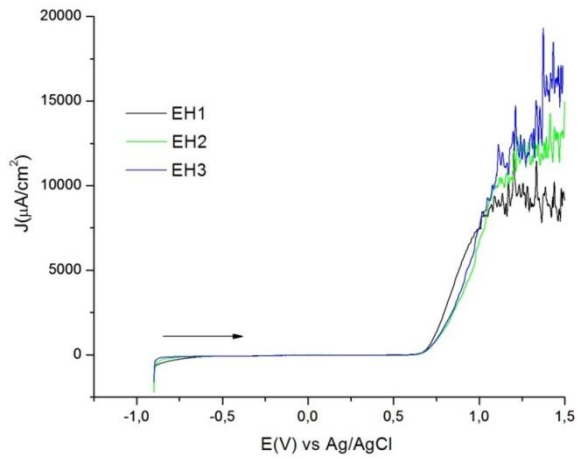
Figura A.54. Análisis de Tafel de los los EPCM-NiCo en KNO_3 sin desgasificar el sistema.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

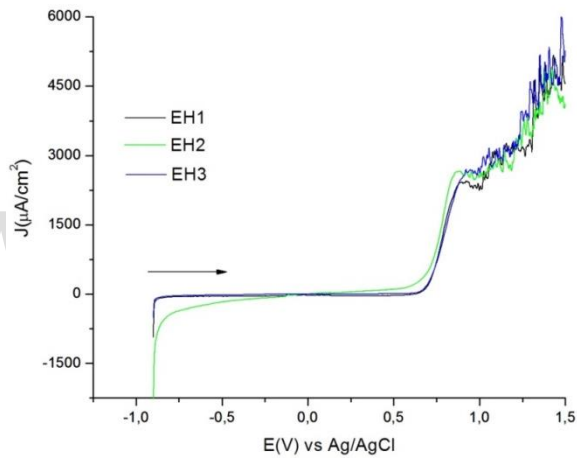
Figura A.55. Análisis de Tafel de los EPCM-NiCo en KNO_3 desgasificando el sistema.

Al estudiar el sistema en KOH se aprecia un aumento en la respuesta debido al efecto catalítico del medio, también se aprecia un poco más de dispersión entre las trazas de los distintos electrodos, sin embargo este efecto se controla un poco al desgasificar el sistema como observa en la figura A.57. En comparación con los EPC el análisis de Tafel muestra mayor desplazamiento del potencial de equilibrio iniciando hacia potenciales catódicos como se observa en las figuras A.58 y A.59.



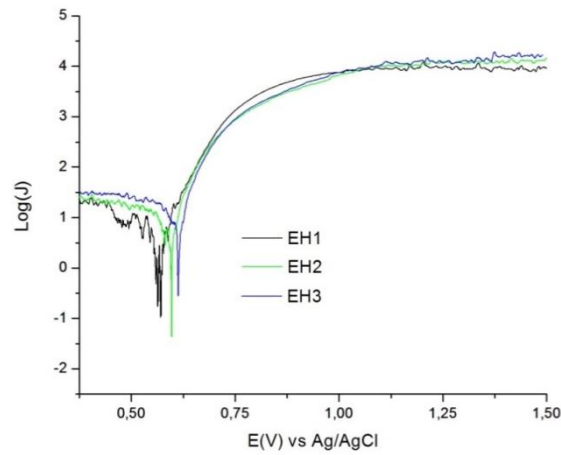
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.56. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KOH iniciando hacia potenciales anódicos sin desgasificar el sistema.



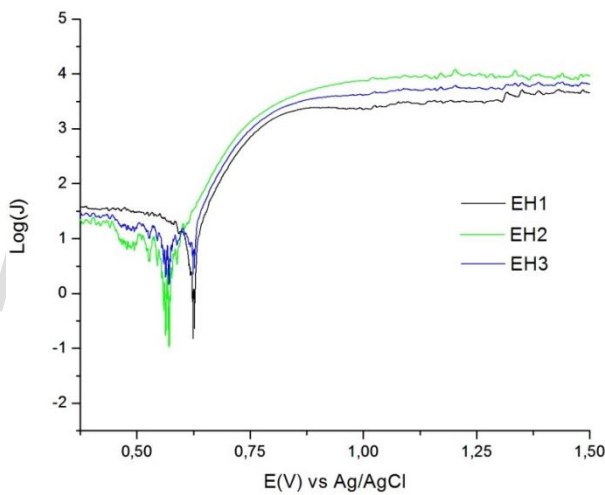
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.57. Curva de polarización de los EPCM-NiCo en KOH iniciando hacia potenciales anódicos desgasificando el sistema.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.58. Análisis de Tafel de los EPCM-NiCo en KOH sin desgasificar el sistema.

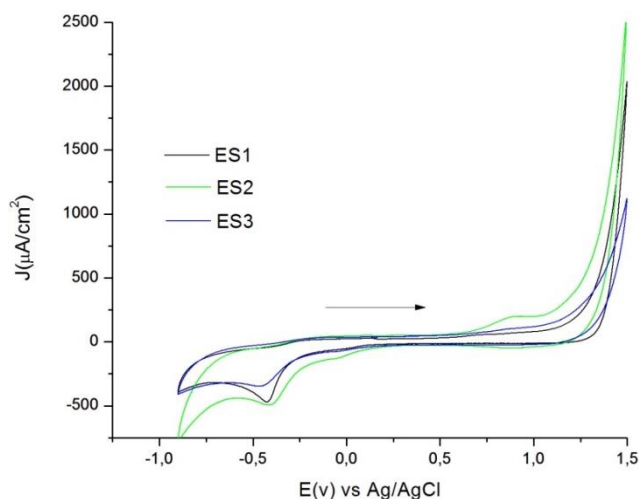


Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.59. Análisis de Tafel de los EPCM-NiCo en KOH desgasificando el sistema.

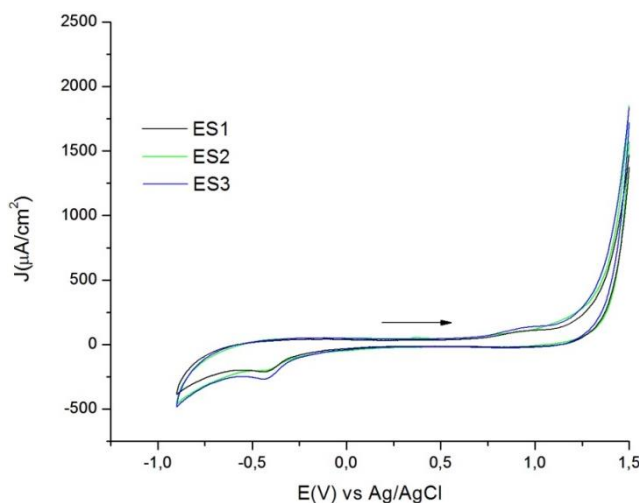
Capítulo 6. EPCM-NiCo (TP)

Dado que la diferencia de las respuestas obtenidas entre los EPCM-NiCo (TP) y los EPCM-NiCO se debe al tratamiento térmico previo para eliminar el agua de las nanopartículas, estas respuestas son muy similares. Sin embargo, se observa que el tratamiento térmico genera respuestas con menor cantidad de ruido y un ligero aumento en la respuesta en densidad de corriente de los estudios voltamperométricos.



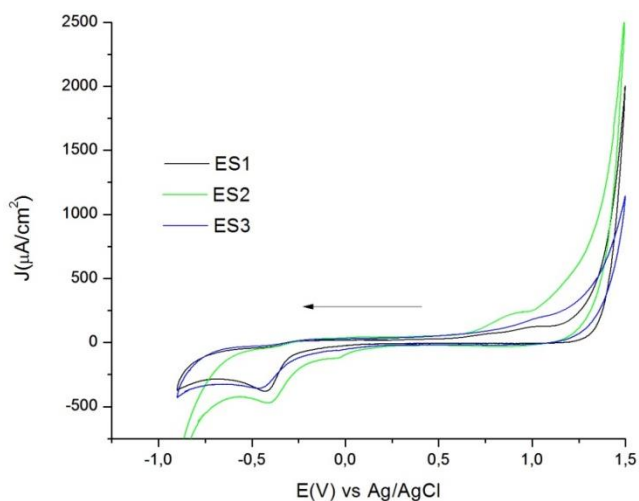
Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura A.60. Respuesta voltamperométrica de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) sin desgasificar, iniciando hacia potenciales anódicos.



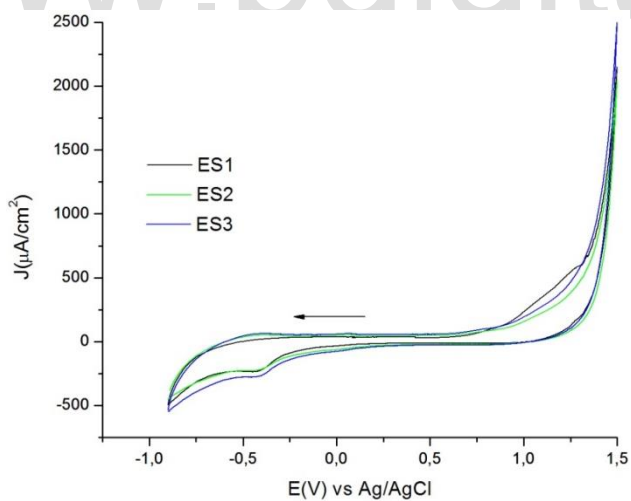
Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura A.61. Respuesta voltamperométrica de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) desgasificando, iniciando hacia potenciales anódicos.



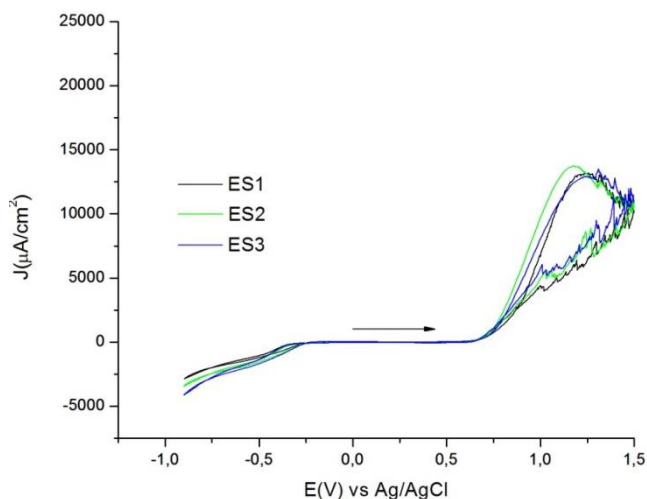
Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura A.62. Respuesta voltamperométrica de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) sin desgasificar, iniciando hacia potenciales catódicos.



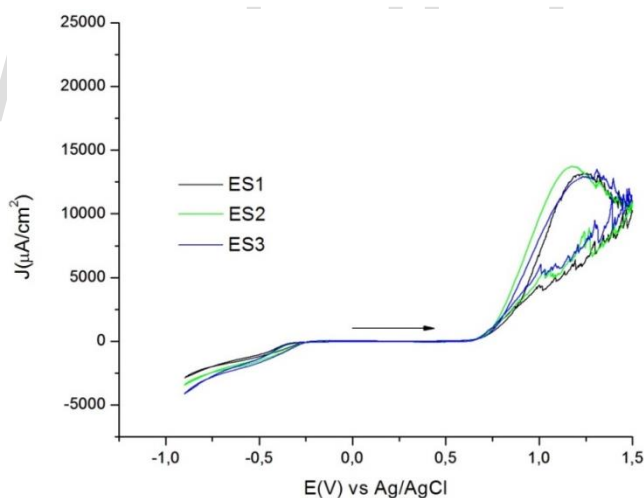
Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura A.63. Respuesta voltamperométrica de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) desgasificando, iniciando hacia potenciales catódicos.



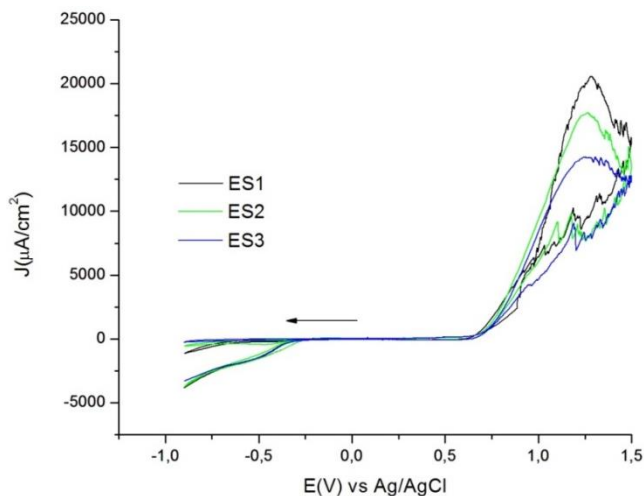
Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura A.64. Respuesta voltamperométrica de los EPCM-NiCO (TP) en KOH (0,1M) sin desgasificar, iniciando hacia potenciales anódicos.



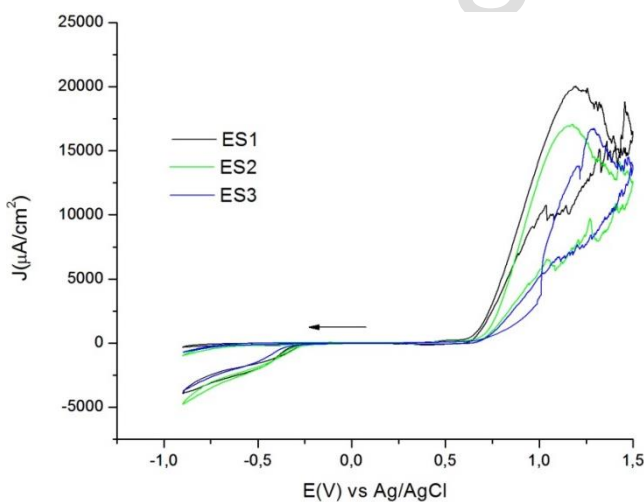
Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

A.65. Respuesta voltamperométrica de los EPCM-NiCO (TP) en KOH (0,1M) desgasificando, iniciando hacia potenciales anódicos.



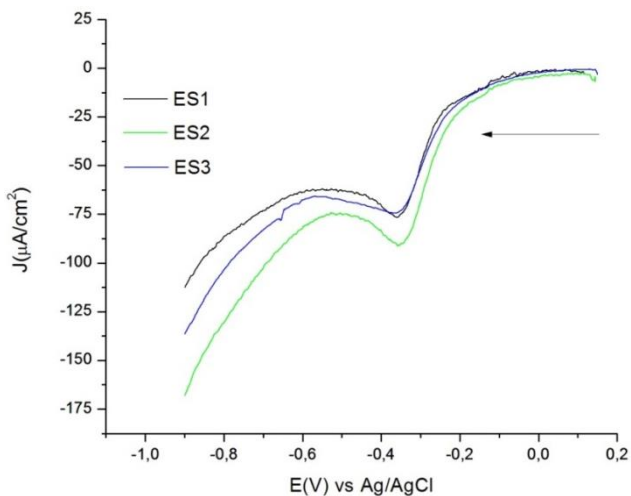
Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura A.66. Respuesta voltamperométrica de los EPCM-NiCO (TP) en KOH (0,1M) sin desgasificar, iniciando hacia potenciales catódicos



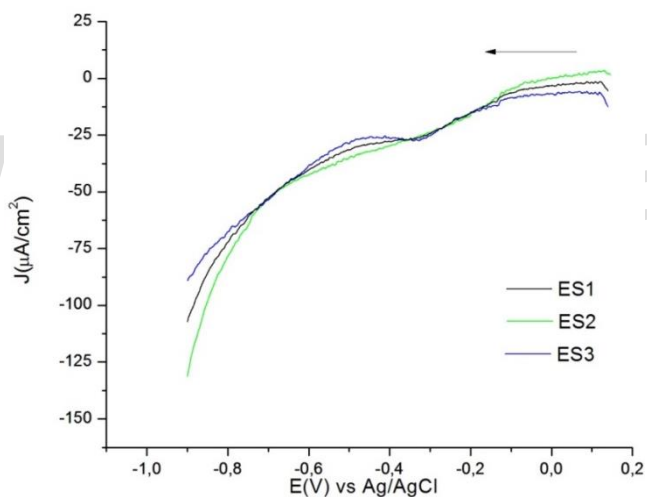
Potencial Inicial	PCA
Vértice 1	1500 mV
Vértice 2	-900 mV
Potencial Final	1500 mV
Número de Ciclos	2
Velocidad de Barrido	10 mV/s

Figura A.67. Respuesta voltamperométrica de los EPCM-NiCO (TP) en KOH (0,1M) desgasificando, iniciando hacia potenciales catódicos.



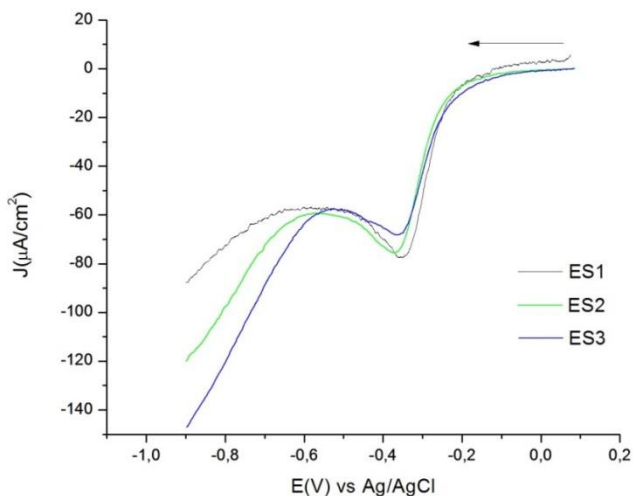
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

A.68. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) sin desgasificar, iniciando hacia potenciales catódicos



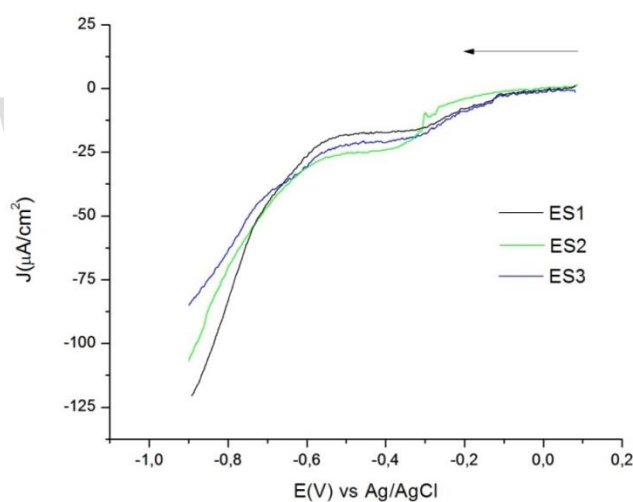
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.69. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) desgasificando, desde valores de PCA iniciando hacia potenciales anódicos



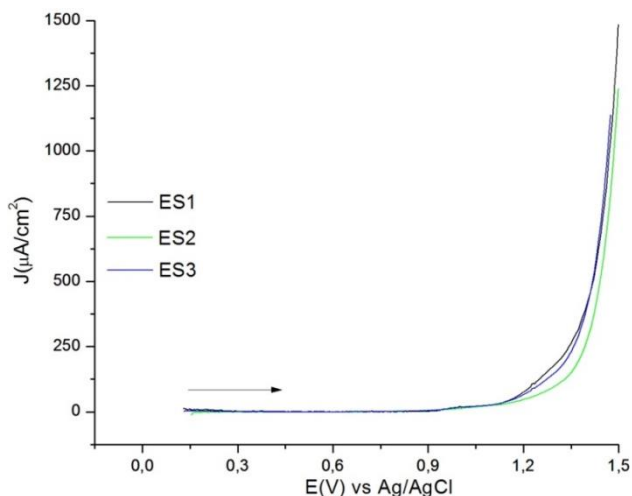
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.70. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCO (TP) en KOH (0,1M) sin desgasificar, desde valores de PCA iniciando hacia potenciales anódicos



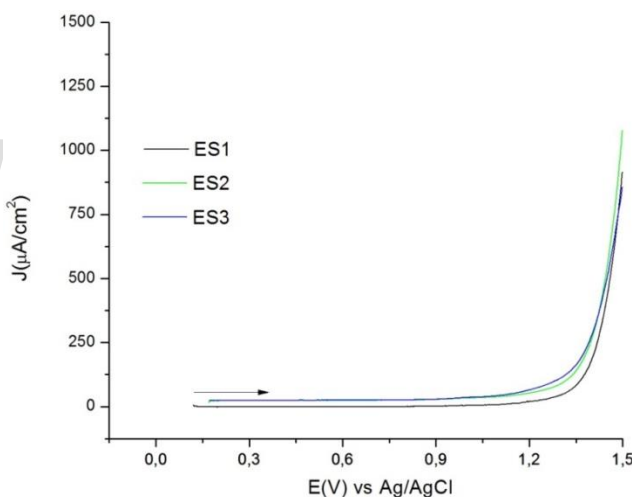
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.71. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCO (TP) en KOH (0,1M) desgasificando, desde valores de PCA iniciando hacia potenciales anódicos



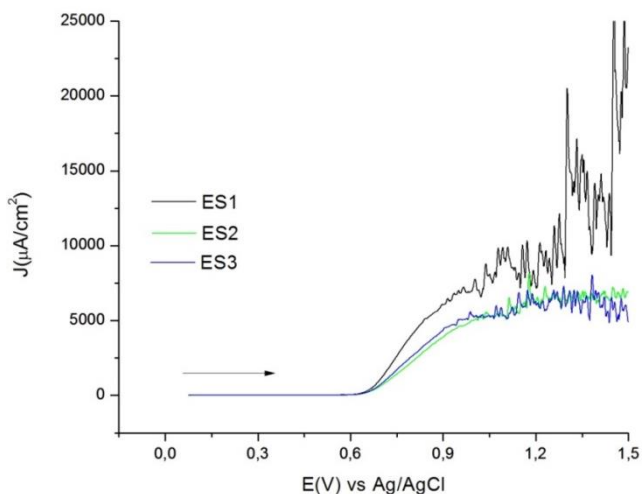
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.72. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) sin desgasificar, desde valores de PCA iniciando hacia potenciales anódicos



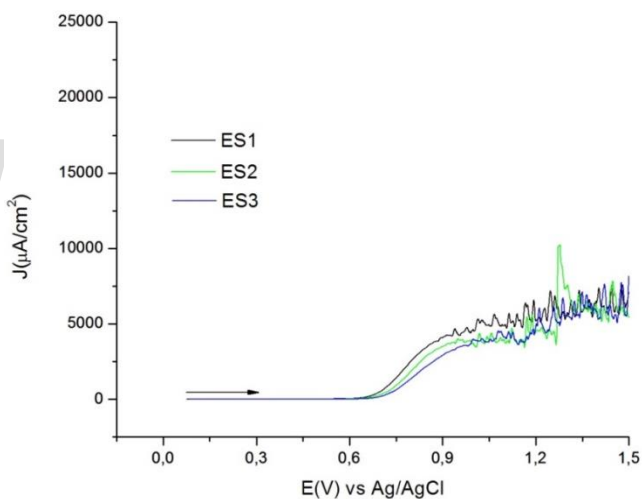
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.73. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) desgasificando, desde valores de PCA iniciando hacia potenciales anódicos



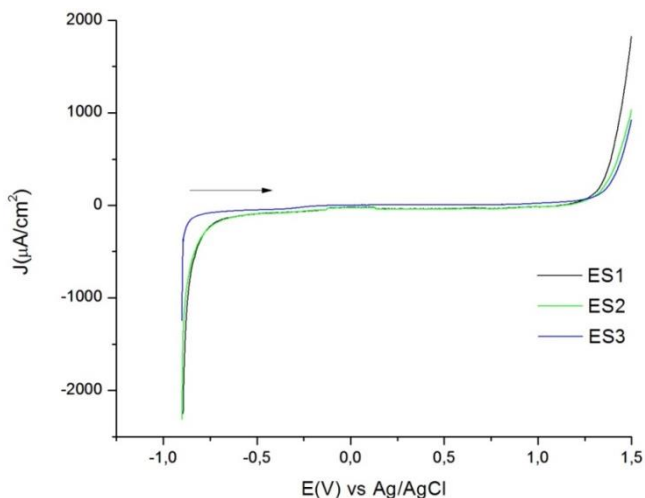
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

A.74. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCO (TP) en KOH (0,1M) sin desgasificar, desde valores de PCA iniciando hacia potenciales anódicos



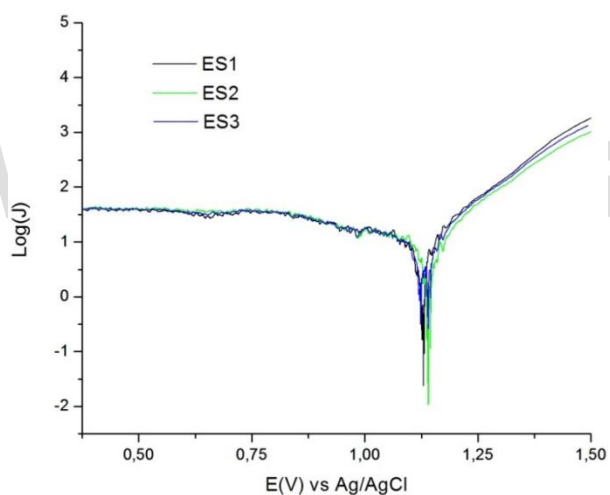
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.75. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) desde valores de PCA iniciando hacia potenciales anódicos



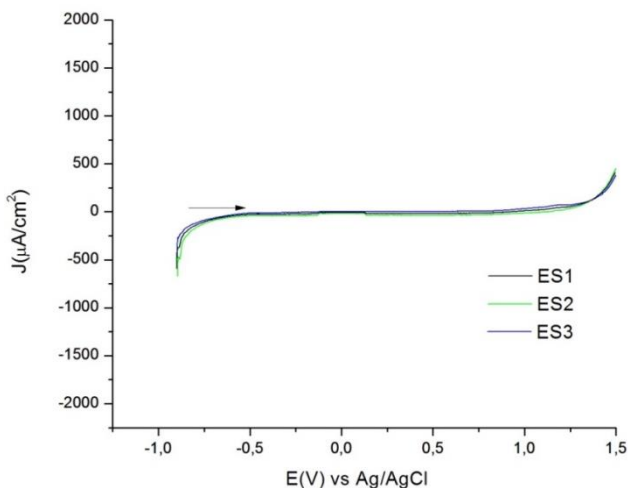
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.76. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) sin desgasificar, iniciando hacia potenciales anódicos.



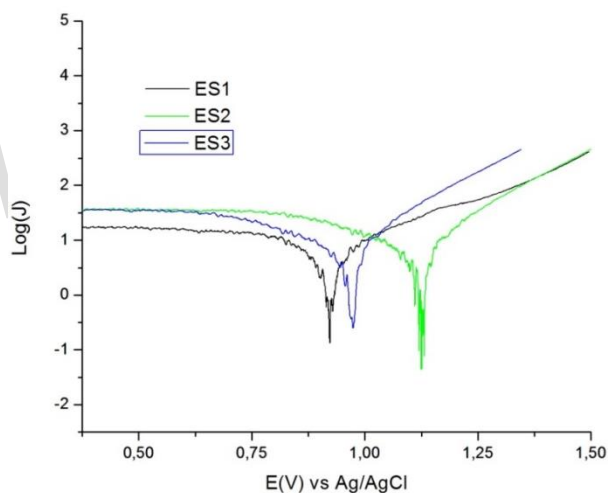
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.77. Análisis de Tafel de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) sin desgasificar.



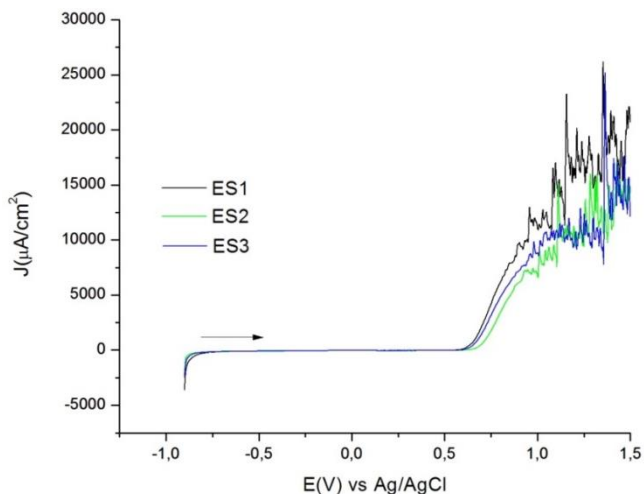
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.78. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) desgasificando iniciando hacia potenciales anódicos



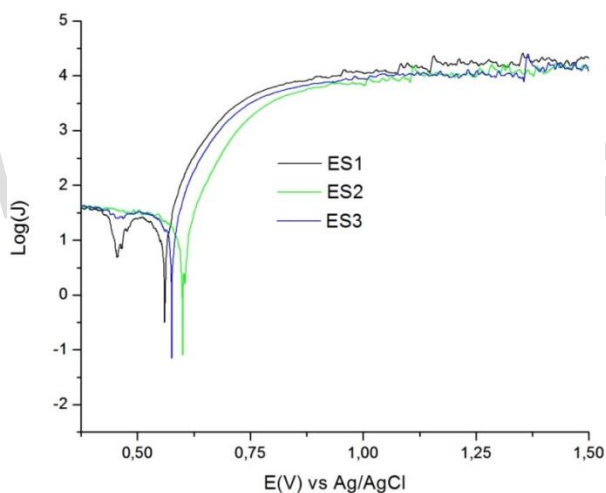
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.79. Análisis de Tafel de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) desgasificando.



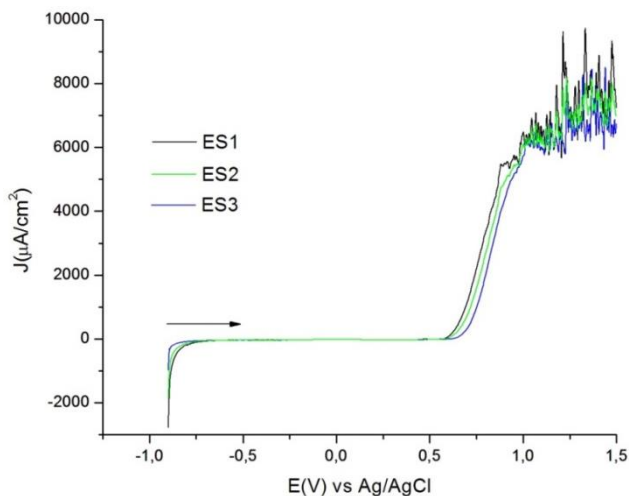
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.80. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCO (TP) en KOH(0,1M) sin desgasificar, iniciando hacia potenciales anódicos



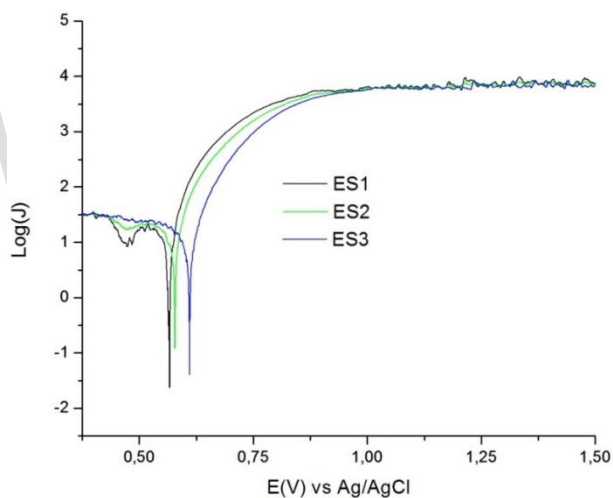
Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.81. Analisis de Tafel de los EPCM-NiCO (TP) en KNO_3 (0,1M) sin desgasificar.



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.82. Respuestas voltamperométricas de los EPCM-NiCO (TP) en KOH (0,1M) desgasificando, iniciando hacia potenciales anódicos



Potencial Inicial	PCA
Potencial Final	1500 mV
Velocidad de Barrido	0,5 mV/s

Figura A.83. Análisis de Tafel de los EPCM-NiCO (TP) en KOH (0,1M) desgasificando.