Electroquímica y Electrocatálisis Vol.la Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones Editado por Nicolas ALONSO-VANTE

Electroquímica y electrocatálisis

Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones

Vol. Ia

Sobre los autores que participaron en los volúmenes Ia y Ib

- NICOLÁS ALONSO-VANTE (Nicolas.Alonso.Vante@univ-poitiers.fr), Laboratorio de Electrocatálisis, UMR-CNRS 6503, Universidad de Poitiers, 40 Av. Recteur Pineau, F-86022 Poitiers, Francia.
- BENJAMÍN R. SCHARIFKER (benjamin@usb.ve), JORGE MOSTANY (mostany@usb.ve), Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080A, Venezuela.
- JUAN LUIS GAUTIER (jgautier@lauca.usach.cl), JUAN ORTIZ, Laboratorio de Electroquímica, Dpto. de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Av L.B. O'Higgins 3363, Santiago de Chile, Chile.
- OLGA P. MÁRQUEZ (olgamq@ciens.ula.ve), JAIRO MÁRQUEZ, Laboratorio de Electroquímica, Depto. de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Edificio "A", 4º piso, La Hechicera, Mérida 5101, Apartado Postal 459, Venezuela.
- SILMARA DAS NEVES, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade São Francisco, São Paulo, SP, Brasil / WILSON A. GAZOTTI, Laboratório de Ciências Químicas, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, RJ, Brasil / EMERSON M. GIROTTO, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil / MILENA MARTINI, MARCO-AURELIO DE PAOLI (mdepaoli@iqm.unicamp.br), Laboratório e Polímeros Condutores e Reciclagem, Instituto de Química, Unicamp, 13083-970 Campinas, SP, Brasil / LILIANA MICARONI, Departamento de Química, Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.
- JOSÉ H. ZAGAL (jzagal@lauca.usach.cl), MARÍA JESÚS AGUIRRE, MAURICIO ISAACS, JORGE PAVEZ, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Casilla 40, Correo 33, Santiago de Chile, Chile.
- ERNESTO R. GONZÁLEZ (ernesto@iqsc.usp.br), EDSON A. TICIANELLI, Instituto de Química de São Carlos, Universidad de São Paulo, CP 780, 13560-240 São Carlos, SP, Brasil / HEBE M. VILLULLAS, LIEC-Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.
- LUIS A. AVACA (avaca@iqsc.usp.br), SÉRGIO A. S. MACHADO, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 780, 13560 São Carlos (SP), Brasil.
- GISELLE SANDÍ (gsandi@anl.gov), Chemistry Division, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Ave., Argonne, IL 60439-4803, USA.
- JORGE G. IBÁÑEZ (jorge.ibanez@uia.mx), Universidad Iberoamericana, Depto. de Ciencias Básicas, Prol. Paseo de la Reforma 880, Col. Lomas de Santa Fe, 01210 México, D. F. / MERCEDES TERESITA OROPEZA GUZMÁN / Depto. de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. Michoacán y Purísima, Col. Vicentina, 09340 México, D. F.
- XAVIER DOMÈNECH (domenech@klingon.uab.es), JOSÉ PERAL, Departamento de Química, Universitat Autónoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona. España.

Nicolás Alonso-Vante (ed.)

Electroquímica y electrocatálisis

Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones

Vol. Ia



Esta obra también está disponible en soporte papel, bajo la modalidad de "libro a pedido".

- © 2002, por Nicolás Alonso-Vante (ed.)
- © Primera edición virtual y en papel, e-libro.net, Buenos Aires, mayo de 2003

ISBN 1-4135-0100-1, de la edición virtual (obra completa) ISBN 1-4135-0101-X, de la edición en papel (obra completa) ISBN 1-4135-0102-8, de la edición virtual (vol. Ia) ISBN 1-4135-0103-6, de la edición en papel (vol. Ia)

PREFACIO

EN VARIOS viajes a México, durante el periodo 1995-1997, impartiendo cursos y/o conferencias, discutí con varios colegas sobre la idea de realizar un proyecto de libro en español que plasme la investigación que se realiza en los laboratorios iberoamericanos sobre procesos electroquímicos. Esta idea fue diseminada y recibida con beneplácito por los 42 colegas hispanohablantes que contribuyen en la presente obra, quienes con su trabajo, ya sea en su país de origen o en algún otro, han manifestado su entusiasmo, diligencia y dedicación permanente a la electroquímica, y reflejado el alto nivel de la tradición científica iberoamericana.

Más que intentar discutir exhaustivamente teorías y técnicas sofisticadas, este libro ha sido diseñado para generar conocimientos y estimular el interés y la discusión a partir del desarrollo de temas de interés general, con el objetivo de servir un guía para todas aquellas personas interesadas en la electroquímica y la electrocatálisis en lengua española. Si bien su lectura requiere conocimientos de base de la electroquímica clásica (cinética y termodinámica), en cada capítulo se han aportado ciertos conocimientos de base para allanarles el camino a los estudiantes de nivel de licenciatura, maestría, y a aquellos de posgrado que nunca han tenido una formación anterior en esta temática.

Gran parte del material desarrollado refleja la experiencia directa de los autores. Su agrupamiento en cuatro volúmenes (Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, vols. Ia y Ib; Técnicas de investigación aplicada a sistemas electroquímicos *in situ* y *ex situ*, vols. IIa y IIb) es una muestra de la diversidad de las materias tratadas en cada capítulo, y da una idea del carácter multidisplinario dentro de la físicoquímica, la electroquímica y la electrocatálisis.

Les agradezco a todos los autores que participaron en esta obra haber encontrado el tiempo, necesario dentro de sus pesados horarios académicos, para colaborar en este proyecto, y haber hecho de mi labor de editor una actividad placentera que me aportó satisfacciones científicas. La fertilización cruzada de ideas y conocimientos inherente a este proyecto es testigo de los más altos ideales académicos. Un agradecimiento especial se merecen los revisores anónimos que participaron con sugerencias que mejoraron la calidad de los manuscritos.

El editor agradece infinitamente la colaboración de la Dra. C. Aruffo-Alonso y de la Srita. Teresa Lana-Villarreal, por la lectura y múltiples correcciones que le hicieron a cada capítulo. Lejos de la rutina del laboratorio, mucho trabajo de revisión tuvo que hacerse en casa, sacrificando así algo del tiempo del ámbito familiar. Por lo tanto, la paciencia y el soporte familiar son los pilares a los que yo quisiera rendir homenaje. Deseo también agradecer la contribución del Dr. José R. Iglesias por haber facilitado una de sus acuarelas para ilustrar la portada de esta obra.

NICOLÁS ALONSO-VANTE

ÍNDICE

Vol. Ia

Prefacio	6
CARTER O 1. CENERAL IRADES SORRE ELECTROCATÁLISIS	10
1.1 Introducción	10
1.1. Introduccion	10
1.2. La celua eleculoquinica	20 20
1.5. Materiales para ceidas electroquímicas	22
1.4. La interfaz electrodo/electrolito en equilibrio	24
1.4.1. Distribución de potencial y carga en la interfaz	25
1.4.2. Reacciones electroquimicas bajo condiciones de equilibrio	31
1.5. La interfaz electrodo/electrólito bajo condiciones	
de reacción	41
1.5.1. Potencial y distribución de carga en la interfaz	41
1.6. La reactividad y estructura electrónica de materiales	
con actividad electrocatalítica	51
1.6.1. La superficie cristalográfica	51
1.6.2. Energía libre de superficie	55
1.6.3. Estructura electrónica de superficies metálicas	57
1.6.4. La función trabajo, Φ	62
1.7. Quimisorción en metales	64
1.7.1. Adsorción de las moléculas de jellium	69
1.7.2. Adsorción en metales con electrones-d	70
1.8. Procesos electrocatalíticos de interés general	72
1.9. Conceptos frontera en electrocatálisis	84
1.9.1. Diseño de superficies. El efecto " <i>spill over</i> "	84
1.9.2. El efecto nemca	86
1.10. Lista de abreviaturas	87
1.11. Referencias	88
1.12. Referencias recomendadas	90

Capítulo 2. Electrocristalización de metales con actividad
ELECTROCATALÍTICA
2.1. Formación de fases sobre electrodos
2.2. Fundamentos termodinámicos de la formación
electroquímica de fases
2.3. Cinética de la nucleación electroquímica
2.3.1. El modelo clásico de nucleación
2.3.2. La velocidad de nucleación
2.3.3. La energía libre de formación de los
conglomerados
2.3.4. El modelo atomístico de nucleación
2.4. Estudio experimental de la formación electroquímica
de fases
2.4.1. Determinación de las velocidades de nucleación
mediante análisis de transitorios de corriente
potenciostáticos
2.4.2. Densidad numérica y distribución espacial
de núcleos en la superficie del electrodo
2.5. Actividad electrocatalítica de partículas metálicas
depositadas sobre carbono, polímeros conductores
y otros materiales de alta área específica. Aplicaciones
a la conversión de energía y el mejoramiento
del ambiente
2.5.1. Deposición de metales del grupo del platino
2.5.2. Nanopartículas modificadas por codeposición,
aleaciones y deposición subpotencial
2.5.3. Nanopartículas soportadas sobre polímeros
conductores
2.6. Lista de abreviaturas
2.7. Referencias
Capítulo 3. Propiedades electrocatalíticas de óxidos mixtos
DE METALES DE TRANSICIÓN
3.1. Introducción
3.2. Oxidos metálicos y estructuras
3.2.1. Perovskitas
3.2.2. Espinelas
3.2.3. Pirocloros

3.3. Reacciones electrocatalíticas de interés	149
3.4. Síntesis de óxidos mixtos	155
3.4.1. Técnica cerámica	157
3.4.2. Técnicas químicas de coprecipitación	158
3.4.3. Técnicas crioquímicas	159
3.4.4. Técnicas de intercalación	160
3.4.5. Técnicas químicas de sol-gel	160
3.4.6. Hidrólisis de alcóxidos metálicos	162
3.4.7. Técnica de nebulización reactiva (NR) o spray	
pirólisis (SP)	162
3.4.8. Técnica de nebulización-plasma	165
3.4.9. Pulverización catódica ("Sputtering")	165
3.4.10. Técnicas electroquímicas	165
3.5. Preparación de electrodos	167
3.6. Estabilidad electroquímica	167
3.7. Caracterización fisicoquímica	176
3.7.1. Obtención de la fórmula química y repartición	
iónica	176
3.7.2. Propiedades de superficie	179
3.8. Electrocatálisis	191
3.8.1. Propiedades electrocatalíticas de perovskitas	193
3.8.2. Propiedades electrocatalíticas de espinelas	200
Co ₃ O ₄ y óxidos derivados	201
Óxidos derivados de Mn ₃ O ₄	206
Fe ₃ O ₄ y óxidos derivados	209
3.8.3. Propiedades electrocatalíticas de pirocloros	210
3.9. Conclusiones	212
3.10. Perspectivas	213
3.11. Lista de abreviaturas	216
3.12. Addendum	217
Espinelas	217
Perovskitas	221
Pirocloros	223
3.13. Referencias	224
Capítulo 4. Polímeros conductores	238
4.1. Introducción general	239
4.2. Polarones, bipolarones y solitones	244

4.3. Síntesis electroquímica	2
4.3.1. Síntesis de polipirrol (Pn)	2
4.3.2. Síntesis de poliveratrol (PV)	2
4.3.3. Síntesis de polianilina (Pani)	2
4.4. Mecanismo de formación de depósitos	2
4.4.1. Películas de polipirrol	2
4.4.2. Películas de polianilina	2
4.4.3. Películas de polimetoxibencenos	2
4.5. Mecanismos de polimerización	2
4.5.1. Polimerización del pirrol	2
4.5.2. Polimerización de la anilina	2
4.5.3. Polimerización de metoxibencenos	2
4.6. Electrodos modificados con polímeros conductores	2
4.6.1. Electrodos con polipirrol	2
4.6.2. Electrodos con polianilina	2
4.6.3. Electrodos con dimetoxibencenos	2
4.7. Conductividad y dopaje	2
4.7.1. Conductividad eléctrica	2
4.7.1.1. Efecto de la temperatura	2
4.7.2. Conductividad iónica	2
4.7.3. Dopaje	2
4.7.4. Relación estructura-conductividad	2
4.8. Depósitos metálicos sobre polímeros conductores	2
4.9. Métodos espectroelectroquímicos en el estudio	
de polímeros conductores	2
4.9.1. UV-visible	2
4.9.2. Infrarrojo	2
4.9.3. Resonancia de spin electrón o resonancia	
paramagnética electrónica	2
4.10. Electrocatálisis	2
4.10.1. Oxidorreducción de oxígeno	2
4.10.2. Reducción de dióxido de carbono	2
4.10.3. Reducción de hidrógeno	2
4.10.4. Oxidación de metanol	2
4.10.5. Otras reacciones rédox	2
4.11. Fotoconductividad y polímeros conductores	2
4.12. Otras aplicaciones	3
4.12.1. Polímeros electrólitos	3

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

4.12.2. Baterías	3
4.12.3. Electrocromismo	3
4.12.4. Corrosión	3
4.12.5. Sensores	3
4.13. Lista de abreviaturas	3
4.14. Addendum	3
A. Otras síntesis	3
B. Conductividad. Ejemplos	3
C. Otros ejemplos	3
4.15. Referencias	3
Capítulo 5. Propiedades ópticas de polímeros conductores:	
ELECTROCROMISMO Y FOTOELECTROQUÍMICA	3
5.1. Polímeros conductores	3
5.2. Electrocromismo	3
5.3. Dispositivos electrocrómicos	
con polímeros conductores	3
5.3.1. Dispositivo rígido con electrólito líquido	3
5.3.2. Dispositivo rígido con electrólito sólido	3
5.3.3. Dispositivo flexible con electrólito líquido	3
5.3.4. Dispositivo flexible con electrólito sólido	3
5.4. Combinando la fotoelectroquímica con el	
electrocromismo	3
5.5. El efecto fotoelectroquímico	3
5.6. Propiedades fotoelectroquímicas de los polímeros	
conductores	3
5.6.1. Dispositivos fotoelectroquímicos usando	
electrólitos sólidos	3
5.7. Conclusión	3
5.8. Lista de abreviaturas	3
5.9. Referencias	3
Capítulo 6. Electrocatálisis sobre electrodos modificados	
con complejos macrocíclicos. Reducción de oxígeno	
Y DE CO ₂	3
6.1. Introducción	3
6.2. Electrorreducción de oxígeno molecular	3
6.2.1. El mecanismo rédox	3

6.2.2. Interacción metal-oxígeno	385
6.2.3. Reducción de oxígeno activado por complejos	
de cobalto	386
6.2.4. Actividad catalítica de complejos de hierro para	
la reducción de oxígeno	394
6.2.5. Comentarios	397
6.2.6. Electrodos modificados con polímeros	
conductores que contienen complejos	
macrocíclicos	399
6.2.7. Electrodos modificados con polímeros obtenidos	
a partir de complejos macrocíclicos de metales	
de transición como electrocatalizadores	400
6.2.8. Electrodos modificados con complejos	
macrocíclicos tratados térmicamente	405
6.3. Electroactivación de CO ₂ por complejos metálicos	409
6.4. Lista de abreviaturas	419
6.5. Referencias	420

ÍNDICE

Vol. Ib

Prefacio	
Capítulo 7. Semiconductores y celdas fotoelectroquímicas	
7.1. Introducción	
7.2. Conversión de energía solar en la interfaz	
semiconductor/electrólito	
7.3. Principio de la conversión de la energía luminosa	
fotoelectroquímica	
7.4. Problemática de las interfaces semiconductor/electrólito	
7.5. La catálisis de los procesos fotoelectroquímicos	
7.5.1. Efecto de tamaño cuántico	
7.6. Lista de abreviaturas	
7.7. Referencias	
Referencias recomendadas	
Capítulo 8. Celdas de combustible	
8.1. Introducción	
8.2. Celdas de combustible utilizadas actualmente	
8.2.1. Celdas de combustible de ácido fosfórico	
8.2.2. Celdas de combustible de electrólito polimérico	
sólido (CCEPS)	
8.2.3. Celdas para la oxidación directa de metanol	
(CODM)	
8.2.4. Celdas de combustible alcalinas	
8.2.5. Celdas de combustible de carbonatos fundidos	
8.2.6. Celda de combustible de óxidos sólidos	
8.3. Comparación del rendimiento de los diferentes tipos	
de celda	
8.4. Materiales y métodos utilizados en la producción	
de catalizadores y electrodos de difusión de gas	
para celdas de baja temperatura	
8.4.1. Electrocatálisis	

	8.4.2. Efectos estructurales en los electrodos
	de difusión de gas
	8.4.3. Electrocatalizadores
8.5.	Construcción de celdas unitarias
8.6.	Construcción de módulos multicelda
8.7.	Técnicas para estudiar catalizadores, electrodos
	y celdas
	8.7.1. Composición, morfología y características
	de los catalizadores
	8.7.2. Curvas potencial-corriente
	8.7.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica
	8.7.4. Interpretación de resultados con modelos
	teóricos
8.8.	Aplicaciones de las celdas de baja temperatura
	en vehículos eléctricos
8.9.	Lista de abreviaturas
8.10.	Referencias
Саріт	ulo 9. La electrólisis del agua
9.1.	Introducción
9.2.	El hidrógeno como vector energético
9.3.	Métodos de producción del hidrógeno
	9.3.1. Procesos químicos
	9.3.2. Procesos electrolíticos
9.4.	Aplicaciones estacionarias del hidrógeno
9.5.	El uso del hidrógeno en vehículos de transporte
9.6.	Electrólisis alcalina del agua
	9.6.1. Breve descripción histórica
	9.6.2. Sistemas industriales convencionales
	9.6.3. Los principios de la electrólisis del agua
	9.6.4. Sistemas industriales avanzados
	9.6.5. Nuevos materiales electródicos
	9.6.6. Cátodos activados
	9.6.7. Ánodos activados
9.7.	Conclusiones
9.8.	Lista de abreviaturas
9.9.	Referencias

Capítulo 10. Nuevas fuentes de energía: Baterías primarias	
Y SECUNDARIAS	123
10.1. Introducción	123
10.2. Baterías primarias	127
10.2.1. Generalidades	127
10.2.2. Selección de baterías primarias	127
10.2.3. Baterías para equipos en miniatura	129
10.2.4. Baterías para equipos portales	131
10.3. Baterías secundarias	132
10.3.1. Generalidades	132
10.3.2. Baterías de plomo-ácido	133
10.3.3. Baterías de níquel-cadmio	135
10.3.4. Baterías de níquel-hidrógeno	137
10.3.5. Baterías de plata-zinc	138
10.3.6. Baterías de plata-cadmio	138
10.3.7. Baterías de níquel-zinc	139
10.3.8. Baterías de cadmio-aire y zinc-aire	139
10.3.9. Baterías litio-ion	140
10.4. Lista de abreviaturas	149
10.5. Referencias	150
	1-0
CAPITULO II. ELECTROQUIMICA Y MEDIO AMBIENTE	156
11.1. Introduccion	156
11.2. Detección de sustancias contaminantes	160
11.3. Establecimiento del mecanismo de degradacion	1(0
o eliminación de sustancias	162
11.4. Diseno de los reactores para tratamiento de desechos	164
contaminantes	164
11.5. Procesos directos e indirectos	164
11.5.1. Procesos directos	165
11.5.1.1. Oxidaciones directas	165
11.5.1.2. Reducciones directas	168
11.5.2. Procesos indirectos	172
11.5.2.1. Oxidaciones indirectas	172
11.5.2.2. Keducciones indirectas	1/5
11.5.2.3. Procesos hibridos para el tratamiento	177
ae aesechos acuosos	1/5
11 / Durana and Alliman and and and and	171

11.7.	Desinfección de agua
11.8.	Gases
11.9.	Tratamiento electrocinético de suelos contaminados
11.10.	Reciclado electroquímico
11.11.	El uso eficiente de energía mediante procesos simultáneos
11.12.	Aplicaciones a nivel planta piloto y algunas aplicaciones comerciales
	11.12.1. Aplicaciones a nivel planta piloto
	11.12.2. Aplicaciones comerciales
11.13.	Lista de abreviaturas
11.14.	Referencias
Capít	ULO 12. APLICACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS EN LA ELIMINACIÓN
DE C	ONTAMINANTES
12.1.	Introducción
12.2.	Aspectos generales de la fotocatálisis heterogénea
12.3.	Diseño de sistemas fotocatalíticos eficientes
12.4.	Procesos químicos en la interfaz partícula
	de semiconductor-electrólito
12.5.	Aspectos cinéticos de la fotocatálisis
12.6.	Oxidación fotocatalítica de algunos contaminantes inorgánicos
12.7.	Eliminación fotocatalítica de metales pesados
12.8.	Destrucción de contaminantes orgánicos mediante
	partículas semiconductoras
12.9.	Fotocatálisis en fase gaseosa
12.10.	Desactivación de los fotocatalizadores
12.11.	Lista de abreviaturas
12.12.	Referencias

Capítulo 1 GENERALIDADES SOBRE ELECTROCATÁLISIS

Nicolás Alonso-Vante

RESUMEN En este capítulo se revisan aspectos de la interfaz electroquímica (termodinámica, cinética) con énfasis en los procesos electrocatalíticos en vista de tener una base de comprensión para los temas que se desarrollan en los dos volúmenes de este libro, a saber: i) Las propiedades de los materiales (metales, óxidos metálicos, semiconductores, óxidos semiconductores, polímeros, complejos, estructuras de supramoléculas) desde el punto de vista de reactividad, geometría y electrónica; ii) Las principales aplicaciones prácticas de la electroquímica y electrocatálisis, por ejemplo, sistemas que convierten la energía para los sistemas de transporte (pilas de combustibles y baterías). Por otro lado la descontaminación o la remediación ambiental realizados ya sea electroquímicamente (electrocatálisis) o mediante la luz solar (fotocatálisis), y iii) Algunas técnicas espectroscópicas de investigación recientes que se aplican ya sea ex situ o in situ. Y otras técnicas espectroscópicas que cubren una gran porción del espectro electromagnético (rayos X duros hasta el infrarrojo lejano), además otras son capaces de sondear moléculas adsorbidas con una resolución en masa (algunos nanogramos), o en resolución atómica (algunos Angstroms).

ABSTRACT This chapter reviews some aspects of the electrochemical interface (thermodynamics, kinetics) emphasizing the electrocatalytic aspect in order to give a basis for the understanding of the topics developed into the two volumes of this work, namely: i) Materials properties (metals, metallic oxydes, semiconductors, polymers, molecular complexes) from the reactivity, geometric and electronic point of view; ii) The main practical applications of electrochemistry and electrocatalysis, as for example, systems converting energy for transport (fuel cells and batteries). The decontamination of the environment via electrochemistry (electrocatalysis) or electrochemistry under solar radiation (photocatalysis), and iii) Some spectroscopic techniques of investigations which can be applied either ex situ or in situ. And other techniques which cover a big portion of the electromagnetic spectrum (hard X rays to Infrared) and other ones able to probe adsorbed molecules within a resolution in mass (some nanograms), and atomic (some Angstroms).

1.1. INTRODUCCIÓN

Electrocatálisis es una extensión de la palabra catálisis. Esta palabra se ha aplicado en química para designar el aumento de la velocidad de las reacciones químicas que conducen a la formación de productos

Laboratorio de Electrocatálisis, UMR-CNRS 6503, Universidad de Poitiers, Francia.

selectivos sobre las sustancias catalíticas que no sufren cambios. La palabra catálisis que se deriva del griego: kata (abajo) y lvein (aflojar, avudar o facilitar) fue usada por primera vez por Berzelius en 1835. Ya que la catálisis puede resultar de aditivos homogéneos v/o heterogéneos. según el sistema bajo estudio, se hace la distinción entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea. El uso de este concepto se extendió a los sistemas que comportan una interfaz sólido/líquido. En esta interfaz se llevan a cabo las reacciones electroquímicas. De ahí que la catálisis en sistemas electroquímicos se llame electrocatálisis. Así este fenómeno puede definirse como el estudio o la determinación de la cinética de una reacción en función de parámetros macroscópicos como potencial aplicado al electrodo, concentración, y temperatura. La electrocatálisis constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multielectrónicas que implican especies reactivas y productos que transfieren sus electrones en la interfaz electrodo (catalizador)/solución electrolítica (E/E). Esto demuestra claramente que la electroquímica es un componente importante en la tecnología de muchas industrias. En especial, cabe mencionar el papel importante que desempeña la electroquímica en el desarrollo de nuevos materiales y la explotación de diferentes recursos químicos con el fin de proveer sistemas de alta densidad de energía necesarios para proteger nuestro medio ambiente.

Otro sistema heterogéneo de importancia tecnológica es aquel que forma una interfaz sólido/gas. Cualquiera que sea el sistema heterogéneo. podemos definir nuevamente y en forma general que la (electro)catálisis trata con reacciones entre las especies que se adsorben sobre la superficie de un catalizador. El papel de la superficie (electro)catalítica es de proveer un camino energéticamente favorable para la reacción. Naturalmente, con el fin de encontrar una explicación acerca de la actividad catalítica de las sustancias, es esencial examinar las propiedades de la superficie más que el seno del material. La característica de un átomo en la superficie es que éste tiene menos átomos vecinos que el átomo en el interior o en el seno del material. Esta coordinación no-saturada es la razón por la cual las propiedades electrónicas y vibracionales y algunas veces las posiciones cristalográficas de los átomos en la superficie difieren de la de los átomos en el seno del material. Por otro lado, las palabras activación y superficie de electrodo son términos muy usuales e inexactos que involucran un trabajo experimental y teórico a nivel molecular y/o atómico. Es por eso que experimentos a nivel microscópico, en interfaces: sólido/gas o sólido/líquido, han recibido un impulso importante en la última década y nuevas ideas han surgido que dan una nueva visión de la problemática [1-3]. La reacción con los sitios de superficie y su reactividad hacia el aducto en la interfaz E/E, puede dar lugar a la formación de complejo(s) de superficie [4,5]. La oxidación del agua, la reducción del dióxido de carbono, la reducción del oxígeno molecular, la oxidación de alcoholes (e.g., metanol), etc., son algunos procesos relevantes de interés tecnológico para el desarrollo de sistemas de energías sustentables como generadores electroquímicos (celdas de combustible). Este capítulo de introducción tiene por meta el describir de manera sucinta los principios de activación electroquímica (electrocatálisis) así como la presentación de algunos conceptos de estructura y reactividad.

1.2. LA CELDA ELECTROQUÍMICA

Pensar acerca de los eventos que ocurren en una interfaz es natural. Sin embargo, experimentalmente no se pueden aislar para medirlos, puesto que se tiene que tratar con las propiedades de colección o de conjunto de las interfaces que constituyen la celda electroquímica. Este sistema se forma, generalmente, por dos electrodos separados, por lo menos, por una fase electrolítica. Aquí existe una diferencia de potencial medible entre los dos electrodos, va sea que en la celda esté o no pasando una corriente. Esta diferencia es realmente la manifestación de las diferencias ensambladas con el potencial eléctrico entre todas las fases que la corriente atraviesa. Este fenómeno ocurre esencialmente en la interfaz misma. La agudeza de la transición implica que un campo eléctrico muy elevado existe en la interfaz y que se espera que produzca efectos sobre el comportamiento cinético de los portadores de carga (electrones y/o iones) en la región interfacial. La magnitud de la diferencia de potencial en la interfaz afecta las energías relativas de los portadores en las dos fases: puesto que controla la dirección de la transferencia de carga. Por lo tanto, la medida y control de los potenciales de celda es uno de los aspectos más importantes de la electroquímica experimental. Estos aspectos se pueden entender mejor con una celda modelo, la cual consiste en dos medias celdas separadas por un diafragma (conductor iónico) (véase la figura 1.1). La mitad izquierda de la celda tiene un electrodo de cinc el cual se sumerge en una solución de cloru-



Figura 1.1. Celda electroquímica modelo con electrodos de $Zn/Zn^{2+}y$ Fe^{2+}/Fe^{3+} (Pt).

ro de cinc 0.1M. La media celda derecha tiene un electrodo de platino en una solución acuosa de cloruro férrico-ferroso de igual concentración. La polaridad es tal que el electrodo de cinc es negativo y el platino positivo. La diferencia de potencial, ΔE (circuito abierto) es de 1.56 V ($\Delta E = E_c - E_a = (0.77) - (-0.79)$) cuando no fluye corriente en la celda.

El voltaje de 1.56 V de la celda modelo disminuye con el aumento de la corriente. El voltaje puede aún depender de la dirección de la corriente. Sin embargo, el voltaje no es un buen parámetro de análisis, dado que consta de varias cantidades que pueden depender de la corriente en forma muy diversa. Esto se puede visualizar muy bien en la figura 1.2, en la cual se representan esquemáticamente todas las caídas de potencial que puedan ocurrir en la celda. Yendo de izquierda a derecha en la figura 1.2, éstas son:



Figura 1.2. Representación esquemática de las varias caídas de potencial de la celda modelo.

la resistencia óhmica en las terminales y en los electrodos mismos que produce $\Delta \phi_{\sigma e}$; $\Delta \phi_{dl}$ que es el potencial de la doble capa que se forma en la interfaz del electrodo/electrólito el cual también contiene la cantidad η que resulta del impedimento de la reacción (véase el apartado 1.5); una caída de potencial adicional $\Delta \phi_{conc}$ puede crearse por la desviación de la concentración en la superficie y de la concentración en el seno de la solución de los reactantes; adicionalmente $\Delta \phi_{\sigma i}$ ocurre en el seno del electrólito: a la derecha del electrodo existen las mismas caídas de potencial como en la izquierda. Todas estas caídas de potencial pueden depender de la corriente de manera diferente. Por lo tanto es comprensible que el voltaje de la celda sea un parámetro inadecuado para la evaluación de una sola reacción de electrodo ya que tienen que evaluar las reacciones de electrodo de tal forma que otras influencias sean eliminadas.

1.3. MATERIALES PARA CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Los elementos principales de una celda electroquímica son los electrodos y el electrólito. En la celda modelo, arriba descrita, los electrodos son metales y el electrólito es una solución acuosa de especies iónicas. La pregunta que surge es: ¿Con qué tipos de materiales se pueden hacer electrodos y electrólitos? Esta pregunta también genera otra: ¿Qué propiedades son decisivas para la función correspondiente? Electrodos y electrólitos deben de tener una buena conductividad eléctrica con el fin de minimizar cualquier caída de los potenciales $\Delta \phi_{\sigma}$. Sin embargo, la diferencia básica entre los materiales de electrodo y de electrólitos es la clase de conducción: electrónica o iónica. En la tabla 1.1 se resumen

ELECTRODO		ELECTROLITO	
Metales		Solución acuosa	
- líquido	1	de sales, ácidos y	1
- sólido	S	bases	
semiconductores	S	Electrolitos no-acuoso	l
		semiconductores (cristal iónico)	S
supraconductores	S	cristales iónicos	S
polímeros	S	sales fundidas	l
		polímero	S
electrones		iones	

Tabla 1.1. Tipos de materiales para electrodos y electrólitos

algunas posibilidades. El estado líquido o sólido se encuentra con electrodos y electrólitos. En sistemas técnicos como las celdas de combustible es ventajoso emplear electrólitos sólidos, como por ejemplo en los sistemas de celdas de combustible de óxido sólido "*solid oxide fuel cells* (SOFC)", las cuales tienen un material cerámico que puede ser conductor de iones oxígeno y que generalmente opera a alta temperatura (≤ 1000 °C). En celdas de baja temperatura (≤ 150 °C) el electrólito sólido es una matriz polimérica conductora de iones H⁺. Una pregunta importante que surge es: ¿Cuál es la dependencia de la conductividad de los materiales con la temperatura? Algunos ejemplos se ilustran en la figura 1.3 en donde la dependencia de la conductividad se representa



Figura 1.3. Dependencia de la conductividad de algunos electrólitos sólidos; también se compara la conductividad con el H₂SO₄ concentrado (37w%).

en forma de gráfica de Arrhenius (log $\sigma(1/T)$). La conductividad per se no puede indicarnos si de la combinación electrodo-electrólito resulta en una buena celda, pero por lo menos nos proporciona una información básica que no puede ser ignorada. Las propiedades interfaciales en términos de su promoción catalítica de la reacción electroquímica son decisivas para la velocidad de las reacciones de conversión de energía, por ejemplo, en una celda de combustible (véase el capítulo 8).

1.4. La interfaz electrodo/electrólito en equilibrio

Los metales y semiconductores pueden formar el electrodo, y varias clases de conductores iónicos (sólidos o líquidos) pueden usarse como electrólito. En la física del estado sólido, una condición importante para el estado de equilibrio es que la posición del nivel de Fermi, E_F , en las dos fases debe ser igual. Al referirse a la interfaz electrodo/electrólito, el uso del nivel de Fermi no es siempre aplicable. Un ejemplo en que siempre es aplicable es cuando un electrólito rédox está en contacto con un conductor electrónico. Una consecuencia importante para el establecimiento de la interfaz es la carga y distribución del potencial resultante. Esto será brevemente discutido a continuación.

Una representación esquemática de un metal en contacto con un electrólito no muy concentrado se muestra en la figura 1.4. Entre el metal y el seno del electrólito se desarrolla una doble capa. Se puede pensar que ésta se divide en una capa interna la cual consiste en un plano interno y un plano externo de Helmholtz y en una capa difusa. Los iones solvatados en el electrólito se acercan al electrodo solamente hasta el plano no externo de Helmholtz. Si los iones interaccionan específicamente con el metal, entonces pueden penetrar en el plano interno de Helmholtz. Un cuadro más detallado de esta situación se describe en la figura 1.5.



Figura 1.4. Representación esquemática de la interfaz metal/solución.



Figura 1.5. La doble capa electroquímica.

Junto a la superficie metálica solamente están presentes agua e iones específicamente adsorbidos formando el plano interno de Helmholtz. La posición de acercamiento máximo a la superficie por los iones que retienen su capa de solvatación completa demarca el plano exterior de Helmholtz. Modelos recientes de la interfaz metal/electrólito hacen énfasis en las propiedades mecánico-cuánticas de los electrones del metal en la interfaz al describir el plano metálico no como una frontera bien delimitada sino como aquella con electrones que tienen un cierto "*spill-over*" o extensión hacia el electrólito. Esto crea una carga positiva parcial en el metal y una carga negativa en el electrólito. Este modelo ha sido derivado del modelo de "jellium" que puede ser, en forma aproximada, aplicado a los metales-sp (véase el apartado 1.6.4).

Los dos parámetros más importantes implicados son: la carga, σ , y el potencial eléctrico, φ . Esto se aplica tanto al electrodo como al electrólito, aunque el origen de la presencia de cargas y diferencias de potenciales es muy diferente al de las dos fases. Ninguna de las cantidades, σ y φ son medibles en forma directa. Sin embargo, la capacitancia diferencial, C, parámetro que relaciona ambas cantidades, puede medirse:

$$C = d\sigma / d\phi \tag{1.1}$$

Es común describir el comportamiento de la capacitancia de la interfaz ya sea teórica o experimentalmente.

1.4.1. Distribución de potencial y carga en la interfaz

Carga superficial y carga espacial. Para describir la interfaz, es importante describir la dependencia del potencial eléctrico, φ , en fun-

ción de la posición, x, con respecto a la interfaz (figura 1.6). En la figura se muestra una carga de superficie en contacto con una carga espacial en la cual asumimos una densidad de carga uniforme. Esta situación general puede aplicarse al electrodo metálico en contacto con un electrólito diluido y también a un semiconductor intrínseco en contacto con un electrólito concentrado.



Figura 1.6. El campo eléctrico en la interfaz de un conductor iónico y electrónico.

La capacidad del metal/electrólito diluido y semiconductor intrínseco/electrólito concentrado. Basado en la ecuación de Poisson la densidad de carga puede expresarse por:

$$\sigma_{\rm sc} = -\varepsilon \varepsilon_0 \frac{d\varphi}{dx} \Big]_{x=0} = \varepsilon \varepsilon_0 \sinh\left(\frac{\varphi_s}{2}\right) / (4L_D) \tag{1.2}$$

donde σ_{sc} es la carga en la región de carga espacial y L_D es el espesor de la capa de carga espacial. Con la definición de la capacitancia diferencial en la ecuación (1.1) se obtiene una expresión para la capacitancia:

$$C_{sc} = \varepsilon \varepsilon_0 \cosh\left(\frac{\varphi}{2}\right) / L_D \tag{1.3}$$

0

$$C_{\rm sc} = \left(\frac{(2|z|^2 e^2 c_0 \pi_0)^{1/2}}{k_B T}\right) \cosh\left(\frac{|z|e\varphi}{2k_B T}\right)$$
(1.4)

La capacitancia, según las ecuaciones (1.3) y (1.4), muestra un mínimo para $\varphi = 0$. Tal comportamiento se encuentra en los resultados experimentales para una interfaz metal/electrólito diluido y/o en una interfaz semiconductor intrínseco/electrólito concentrado. Medidas de capacitancia realizadas por Grahame [6] con el electrodo de mercurio en una solución acuosa de NaF en función de la concentración e interpretadas por Macdonald y Barlow [7] muestran un mínimo pronunciado, en la curva, a concentraciones bajas del electrólito (figura 1.7). La escala de potencial se muestra con referencia a la carga cero, V_{pzc}, el cual coincide con la capacitancia mínima.



Figura 1.7. Capacidad de la doble capa de la interfaz Hg/NaF a varias concentraciones; para claridad las curvas están desplazadas una con respecto a otra.

Se ve claro en la figura 1.7 que el mínimo aparece a bajas concentraciones de electrólito pero que desaparece gradualmente a concentraciones elevadas. Una curva de capacidad con un mínimo también se observa con un electrodo de germanio intrínseco (i-Ge) según Bohnenkampf y Engell [8] (figura 1.8). El mínimo aparece en el potencial de banda plana, E_{ib}, posición energética característica de semiconductores en el cual la caída de potencial en la capa de carga espacial es cero, es decir, $\phi_s = 0 \text{ o } \Delta \phi_{sc} = \phi_s - \phi_0 = 0.$

Capacitancia total. En el párrafo anterior hemos supuesto que las capacitancias de la capa de carga espacial en un semiconductor intrínseco y en un electrólito diluido determinan la capacitancia total de la



Figura 1.8. Variación de la capacidad de un electrodo de germanio intrínseco: (i-Ge).

interfaz. Aunque esto es verdad en un gran número de casos, queremos ser más precisos, y por lo menos, mencionar otras contribuciones posibles a la capacitancia de una interfaz electrodo/electrólito.

En principio, las capacitancias en el electrodo, C_1 , y en el electrólito, C_2 , están en serie, es decir:

$$1/C = 1/C_1 + 1/C_2 \tag{1.5}$$

Esto significa que en ambos casos, discutidos previamente, tenemos que incluir ya sea la capacitancia del electrólito o del electrodo. Pero antes veamos cada capacitancia respectiva en más detalle.

Un semiconductor intrínseco muestra capacitancias que están por debajo de los μ F/cm² cerca del potencial de banda plana. Un electrodo semiconductor puede tener los susodichos estados de superficies los cuales provienen de átomos, iones o moléculas en su superficie que tienen energía diferente a los del seno. La carga, σ_{ss} , asociada con los estados de superficie, cambia con $\Delta \phi_{sc}$ de la misma manera que σ_{sc} . Así, se puede decir que la capacitancia C_{ss} está en paralelo con la capa de carga espacial.

$$C_1 = C_{ss} + C \tag{1.6}$$

Un electrodo metálico con una gran carga de superficie tiene, en contraste con el semiconductor, una alta capacitancia, C_m, debido al

gran número de electrones móviles que existen en una capa muy fina de sólo unos 0.1 nm. La capacitancia del metal está dada por

$$C_1 = C_m \tag{1.7}$$

una capacitancia grande y puede también asignarse a la capa de Helmholtz. Considerando la ecuación simple de un condensador

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 / d_H \tag{1.8}$$

una capacitancia del orden de algunas decenas de μ F/cm² puede estimarse considerando un espesor de la capa de Helmholtz de d_H≈0.3 nm. El valor de ϵ que se emplea en (1.8) no corresponde al valor en el seno del agua (ϵ = 80). El valor de la constante dieléctrica es más pequeño ya que se toma en cuenta la orientación del agua bajo el campo eléctrico, $\Delta \phi_{\rm H}/d_{\rm H}$, el cual disminuye la polarizabilidad y consecuentemente su valor. La caída de potencial en el electrólito ocurre a través de la capa de Helmholtz y la capa difusa, la capacitancia total del electrólito esta dada por (1/C_H + 1/C_{diff})⁻¹. Para un electrólito concentrado, la caída de potencial ocurre primordialmente en la capa de Helmholtz. En el evento de una adsorción específica, es decir, que los iones por lo menos parcialmente no solvatados penetren la capa de Helmholtz, una capacitancia de adsorción, C_{ad}, existe en paralelo a C_H. Entonces la capacitancia del electrólito C₂ puede expresarse por:

$$1/C_2 = 1/(C_{ad} + C_H) + 1/C_{diff}$$
 (1.9)

Podemos resumir que la suposición de que $C = C_{sc}$ es válida en el caso de un electrodo semiconductor en contacto con un electrólito concentrado y $C = C_{diff}$ para la interfaz metal/electrólito diluido. Estas aproximaciones se justifican en la ausencia de adsorciones específicas cuando las otras capacidades que están presentes, tales como C_H y C_m son mucho más grandes que C_{sc} y C_{diff} .

Potencial de carga cero de electrodos metálicos. Un parámetro importante que debemos conocer para discutir la distribución de carga en las interfaces es el estado de referencia. Para electrodos semiconductores, el potencial donde no se forma una capacidad de carga espacial en la interfaz con el electrólito puede ser considerado como referencia, el cual es el potencial de banda plana, E_{fb} . Para electrodos metálicos es el potencial en el cual no hay carga en la superficie del metal. Esto se llama el punto de carga cero, V_{pzc} . Dado que las primeras medidas se realizaron con electrodos metálicos, casi exclusivamente con electrodos de mercurio, el cambio de la carga de la superficie del electrodo con el potencial del electrodo fue correlacionado con el cambio de la tensión superficial, γ (curva de electrocapilaridad). La carga en el electrodo está dada por la derivada de la tensión superficial con el potencial.

$$\frac{(d\gamma)}{(d\varphi)_{P,T,\mu}} = -\sigma_m = \sigma_e \tag{1.10}$$

La carga en el metal, γ_m , es igual a la carga del electrólito, γ_e , pero de signo contrario.

A partir de la ecuación (1.10), la distribución de la carga interfacial puede explorarse midiendo curvas de electrocapilaridad. Estas han sido extensivamente investigadas en el caso especial del electrodo de mercurio. La técnica se restringe, sin embargo, a metales líquidos y electrólitos líquidos. La ventaja especial es que los datos de electrocapilaridad pueden relacionarse con los datos de capacidad obtenidos para el mismo sistema. De estos datos se puede evaluar la relación carga-potencial. Para electrodos sólidos, es común determinar V_{pzc} de las medidas de capacidad.

El valor de V_{pzc} del mercurio, fue de los primeros en determinarse debido a la facilidad de obtener superficies muy limpias al renovar la gota de mercurio. En el caso de electrodos metálicos sólidos la evaluación del potencial de carga cero se realiza generalmente midiendo las curvas capacidad-potencial en electrólitos con diferentes diluciones. La capacitancia mínima que ocurre en electrólitos muy diluidos generalmente se identifica con el potencial de carga cero (véase la figura 1.7).

Ha habido intentos de correlacionar el potencial de carga cero con las propiedades del estado sólido, en particular con la función trabajo, Φ . La calidad de los valores experimentales para ambos, la función trabajo y el potencial de carga cero, no es buena. La gráfica de la función trabajo, Φ , versus V($\sigma = 0$) = V_{pzc} se muestra en la figura 1.9. Si la función trabajo y el potencial del electrodo (expresado en energía) se relacionase a la misma escala de referencia, la diferencia resultante debería ser el potencial de superficie. Esto último es inducido por la adsorción del agua sobre la superficie del metal lo cual crea una caída de potencial adicional. A partir de la figura 1.9 una estimación del valor del potencial de superficie debería ser posible.



Figura 1.9. La función trabajo versus el potencial de carga cero, $V_{\mbox{\scriptsize pze}}$, de varios metales.

1.4.2. Reacciones electroquímicas bajo condiciones de equilibrio

Varias rutas pueden usarse para derivar una expresión que describa una reacción electroquímica bajo condiciones de equilibrio. Dos de ellas se discutirán en este apartado: la termodinámica que usa el potencial químico y electroquímico y la que se basa en el modelo del electrólito rédox en términos de niveles de energía en la solución. La otra derivación se basa en el modelo cinético que describe el equilibrio como el estado en donde ningún cambio en la concentración macroscópica del sistema es causado por una velocidad igual de reacción en direcciones opuestas.

Derivación termodinámica de la ecuación de Nernst. Consideremos la siguiente reacción electroquímica. Un metal sumergido en un electrólito que contiene iones metálicos, e.g., la reacción: $Zn \subseteq Zn^{2+} + 2e^{-}$. Esta reacción puede expresarse de manera muy general por: $M \subseteq M^{z+} + ne^{-}$,

donde la reacción de oxidación que va de izquierda a derecha es la disolución del metal hacia el electrólito y la reacción de reducción que va de derecha a izquierda es la deposición del metal. El número de electrones, n, intercambiados en la reacción en este caso es igual al número de cargas positivas, z, del ion metálico. Esto no siempre es lo mismo con otros sistemas, por ejemplo en las reacciones rédox simples, e.g., Fe³⁺/ Fe²⁺, n = 1, ya que z es diferente. Para una reacción electroquímica en equilibrio podemos escribir que los potenciales electroquímicos μ_i^* de cada componente i en las dos fases I y II son iguales:

$$\mu_{i}^{*}(I) = \mu_{i}^{*}(II)$$
(1.11)

donde

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i F \phi \tag{1.12}$$

 μ_i es el potencial químico de i y está dado por

$$\mu_i = \mu_i^s + RT \ln a_i \tag{1.13}$$

donde μ_i^s es el potencial químico bajo condiciones estándares y a_i es la actividad de i en la fase respectiva. Consideremos que los iones M^{z^+} son las especies relevantes para la reacción, así que la ecuación (1.11) se puede escribir como

$$\mu_{\rm I}^* = \mu_{\rm II}^* \tag{1.14}$$

donde $\mu_I^* y \mu_{II}^*$ denotan el potencial electroquímico de los iones M^{z+} en el metal y en el electrólito, respectivamente. Aplicando (1.12) y (1.13) a la ecuación (1.14) obtenemos

$$\mu_{I}^{s} + RT \ln a_{I} + zF\phi_{I} = \mu_{II}^{s} + RT \ln a_{II} + zF\phi_{II}$$
(1.15)

el cual puede reescribirse:

$$\phi_{I} - \phi_{II} = \mu_{II}^{s} - \mu_{o}^{s} / zF + RT / zF \ln(a_{II} / a_{I})$$
(1.16)

Definamos el potencial de equilibrio E_o

$$E_{o} = \phi_{I} - \phi_{II} \tag{1.17}$$

y el potencial de equilibrio bajo condiciones estándares Es

$$E^{s} = (\mu_{II}^{s} - \mu_{o}^{s})/zF$$
(1.18)

sustituyendo las ecuaciones (1.17) y (1.18) en la ecuación (1.16), y asumiendo que la actividad de los iones M^{z+} en la fase metálica a_I sea 1, dado que el metal se considera una fase pura, y remplazando z con n se obtiene:

$$E_o = E^s + RT/nF \ln a_{II}$$
(1.19)

Ésta es la ecuación de Nernst para un electrodo metal/ion metálico el cual muestra que el potencial de equilibrio depende de la actividad de los iones M^{z+} en el electrólito.

Derivación usando el modelo de energía fluctuante. La ecuación de Nernst también puede derivarse usando el modelo del electrólito en términos de niveles de energía. Es posible describir el cambio energético implicado en transferir un ion del vacío a una solución acuosa usando un ciclo termodinámico. Este acercamiento es similar pero considera propiedades microscópicas. La discusión será comparable a una de las propiedades electrónicas del sólido que es de hecho proyectado para describir al electrólito en términos de estados electrónicos y de su ocupación en función de la energía. Esto nos ayudará para discutir la transferencia de electrones de una fase a otra. El modelo que se discutirá fue desarrollado por Gerischer [9] con base en los trabajos de Gurney [10].

Supongamos que un sistema rédox está en un electrólito acuoso:

$$M^{z+}aq / M^{(z+1)+}aq$$
 (1.20)

Se puede considerar que el ion $M^{z+a}q$ representa a los estados electrónicos que están ocupados mientras que los iones $M^{(z+1)+}$ aq representan los estados electrónicos que están vacantes. La única diferencia entre ambos es un electrón. La posición energética de los estados vacantes está dada por el trabajo que se gana al transferir un electrón desde el infinito a un estado que es la formación del ion M^{z+}aq. De manera similar, la posición energética de un estado ocupado está dada por el trabajo que es necesario para formar $M^{(z+1)+}$ ag al transferir un electrón al infinito. La energía de los dos iones es generalmente muy diferente debido a la importancia de la interacción ion-dipolo el cual depende fuertemente de los iones centrales. La transferencia de un electrón ocurre, sin embargo, para una configuración momentánea idéntica de la capa de solvatación la cual sufre fluctuaciones térmicas que son mucho más bajas que la transición electrónica (principio de Frank-Condon). La situación energética de un sistema rédox puede representarse por curvas de energía potencial con la distancia del ion ligando-central como abscisa (figura 1.10). A partir de la distancia en equilibrio x_oⁱ, en el estado inicial el ion es, debido a su energía térmica, capaz de alcanzar el punto x_t, donde la configuración de la solvatación para el ion reducido y oxidado es idéntica. Ahora una transición electrónica es posible con una relajación subsecuente del ion en su nueva configuración con una distancia de equilibrio x_o^f.



Figura 1.10. Curvas de energía potencial para una reacción rédox en función de la distancia entre el ion central y el ligando.

Asignemos una energía E_{ox} al estado de equilibrio del ion oxidado y una energía E_{red} al estado de equilibrio del ion reducido. Las fluctuaciones térmicas alrededor del estado fundamental y de los iones oxida-

dos y reducidos puede describirse por funciones Gaussianas con máximas en E_{ox} y E_{red} , respectivamente. En la figura 1.11 se muestran tales funciones de distribución en donde las abscisas representan el número de estados relativos al máximo para una energía dada E.



Figura 1.11. La función de distribución de los estados electrónicos en una solución rédox.

Los estados que corresponden a las especies reducidas, es decir, a los estados ocupados, están descritos por D_{red} y los estados que corresponden a las especies vacantes están descritos por D_{ox} . Las dos máximas E_{ox} y E_{red} están separadas por una energía 2λ ; λ es la energía de reorganización del solvente y es un parámetro característico de un sistema rédox. En la energía en donde las dos distribuciones se sobreponen, el número de estados ocupados y vacantes es igual. En el estado sólido esto designa la posición del nivel de Fermi, E_F , en donde la población de los estados existentes es 0.5. Esta energía puede llamarse E_F^s donde el superíndice "s" es para la solución. Las expresiones cuantitativas para las funciones de distribución son dadas por:

$$D_{red}(E) = \left[\frac{1}{4\lambda k_B T}\right]^{1/2} \exp\left[-\frac{(E - E_F^s + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right]$$
(1.21)

У

$$D_{ox}(E) = \left[\frac{1}{4\lambda k_B T}\right]^{1/2} \exp\left[-\frac{(E - E_F^s + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right]$$
(1.22)

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

El valor de λ depende del sistema rédox y específicamente de la estructura del ligando. Mientras más grandes sean los ligandos, y mientras el efecto pantalla de la carga del electrón es más importante, más pequeña es la energía necesaria para reorganizar la capa de solvatación, es decir, que λ es más pequeña. Las ecuaciones (1.21) y (1.22) sólo describen las funciones de distribución; el número de estados se obtienen al multiplicarse con las concentraciones del sistema rédox, c_{red} y c_{ox}:

$$N_{red} = c_{red} D_{red} (E)$$
(1.23)

y

$$N_{ox} = c_{ox} D_{ox} (E)$$
(1.24)

Veremos que las ecuaciones (1.21)-(1.24) describen el equilibrio electrodo/electrólito rédox así como la cinética de la transferencia de electrones, sobre electrodos metálicos y semiconductores.

Ecuación de Nernst. Supongamos que la reacción rédox:

$$\operatorname{Red} \leftrightarrow \operatorname{Ox} + e^{-}$$
 (1.25)

tiene lugar en un electrodo inerte, que no participa en la reacción y sirve como medio para intercambio de electrones. En la ecuación (1.25), se supone que n = 1. El equilibrio entre ambas fases se describe por la igualdad de los niveles de Fermi en el electrodo (e) y la solución electrolítica (s)

$$\mathbf{E}_{\mathbf{F}}^{\mathbf{e}} = \mathbf{E}_{\mathbf{F}}^{\mathbf{s}} \tag{1.26}$$

Dado que la posición del nivel de Fermi determina el potencial de electrodo, $E_F = -eFE$, y que la condición de equilibrio esta dada por la ecuación (1.26). La situación de un electrodo metálico en contacto con un electrólito rédox se muestra en la figura 1.12.

Las posiciones de equilibrio de los iones oxidados y reducidos están dadas por E_{ox} y E_{red} , respectivamente. Para una actividad igual (concentraciones) de los iones reducidos u oxidados la posición del nivel de Fermi en la solución está dada por $E_{F,o}$ ^s. Para cualquier concentración del sistema rédox la condición siguiente debe satisfacerse en el nivel de Fermi de la solución:

$$N_{\text{occ}} \left(E_F^s \right) = N_{\text{vac}} \left(E_F^s \right) \tag{1.27}$$


Figura 1.12. El nivel de Fermi, E_F, en el contacto metal/solución.

Usando las ecuaciones (1.23) y (1.24) con las ecuaciones (1.21) y (1.22) y usando $\lambda = E_{ox} - E_{F,o}{}^{s} = E_{F,o}{}^{s} - E_{red}$ podemos escribir

$$c_{red}\left[\frac{1}{4\lambda k_BT}\right]^{1/2} \exp\left[-\frac{(E_F^s - E_{red})^2}{4\lambda k_BT}\right] = c_{ox}\left[\frac{1}{4\lambda k_BT}\right]^{1/2} \exp\left[-\frac{(E_F^s - E_{ox})^2}{4\lambda k_BT}\right] (1.28)$$

Reescribiendo obtenemos

$$\frac{c_{red}}{c_{ox}} = \exp\left[\frac{-(E_F^s - E_{ox})^2 + (E_F^s - E_{red})^2}{4\lambda k_B T}\right]$$
(1.29)

y tomando el logaritmo, multiplicando en el término exponencial y rearreglando se obtiene

$$\ln \frac{c_{red}}{c_{ox}} = \frac{2E_F^s (E_{ox} - E_{red}) - [(E_{ox})^2 - (E_{red})^2]}{4\lambda k_B T}$$
(1.30)

haciendo las sustituciones siguientes

$$(E_{ox})^{2} - (E_{red})^{2} = (E_{ox} + E_{red})(E_{ox} - E_{red})$$
(1.31)

у

$$\lambda = 1/2 (E_{ox} - E_{red})$$
 (1.32)

obtenemos

$$\ln \frac{c_{red}}{c_{ox}} = \frac{eE_F^s - (E_{ox} + E_{red})}{2k_BT}$$
(1.33)

Rearreglando la ecuación (1.33) resulta

$$k_{B}T \ln \frac{C_{red}}{C_{ox}} = E_{F}^{s} - \frac{1}{2} (E_{ox} + E_{red}) = E_{F}^{s} - E_{F,0}^{s}$$
(1.34)

у

$$E_F^s = E_{F,0}^s + k_B T \ln \frac{\mathcal{C}_{red}}{\mathcal{C}_{ar}} \tag{1.35}$$

La ecuación (1.35) muestra como el nivel de Fermi en la solución se desplaza con la concentración de las especies rédox.

Con la definición $E_F = -eFE$ y convirtiendo a cantidades molares obtenemos:

$$E_o = E^s + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$
(1.36)

Esta es la ecuación de Nernst para una reacción rédox que describe la dependencia del potencial de equilibrio E_0 con la concentración. La ecuación (1.36) es prácticamente idéntica a la ecuación de Nernst que derivamos antes (véase la ecuación 1.19).

Esta derivación demuestra que la descripción de un electrólito rédox en términos de niveles energéticos es compatible con la idea tradicional del equilibrio en una reacción electroquímica. De hecho, la descripción dada aquí es también termodinámica, aunque a nivel microscópico. Esto puede verse de la igualdad generalmente empleada entre el nivel de Fermi y el potencial electroquímico de los electrones. Sin embargo, debe hacerse hincapié en el hecho que el uso de modelos microscópicos es capaz de explicar algunos fenómenos en electroquímica de una manera mucho más fácil que las descripciones termodinámicas macroscópicas. Un ejemplo es el comportamiento de los electrodos semiconductores y el efecto de la luz sobre las reacciones en estos materiales (véase el capítulo 7).

Forma general de la ecuación de Nernst. Las dos derivaciones previas fueron para una interfaz metal/ion metálico, también llamado electrodo de primera clase y también electrodo rédox. Podemos generalizar los resultados al escribir la siguiente reacción.

$$v_A A + v_B B \dots = v_L L + v_M M + \dots + ne^-$$
 (1.37)

Así que podemos escribir la ecuación de Nernst de la siguiente forma:

$$E_{o} = E^{s} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{L}^{\nu_{L}} a_{M}^{\nu_{M}} \dots}{a_{A}^{\nu_{A}} a_{B}^{\nu_{B}} \dots}$$
(1.38)

0

$$E_o = E^s + \frac{RT}{nF} \ln \prod a_i^{\gamma_i} \tag{1.39}$$

Las ecuaciones (1.38) y (1.39) permiten la aplicación de la ecuación de Nernst a sistemas muy diferentes que están bajo condiciones de equilibrio.

Escala de potencial. Puede ser obvio que los potenciales de los electrodos estén generalmente dados con respecto a un punto de referencia. El punto de referencia más común es el electrodo estándar de hidrógeno (SHE) o electrodo normal de hidrógeno (NHE) o electrodo de referencia de hidrógeno (RHE). Otro punto de referencia común es el electrodo de calomel saturado (SCE). En los reportes de trabajos experimentales uno a menudo encuentra que los potenciales de electrodos están dados con respecto a un electrodo de referencia. Esto es conveniente para el experimentador pero generalmente los potenciales de unión líquida entre el electrólito de la celda y el electrólito del compartimento del electrodo de referencia están incluidos y de esta manera el punto de referencia con electrólitos sólidos se refieren a una referencia experimental, tal como un electrodo de aire.

La razón principal de usar electrodos de referencia es que la diferencia de potencial entre el electrodo y el electrólito no puede medirse directamente. Cualquier dispositivo que quiera usarse crea una nueva diferencia de potencial entre el dispositivo y el electrólito. El uso de un electrodo de referencia es una manera conveniente para crear un contacto definido entre la solución y el dispositivo de medida. Sin embargo, los valores obtenidos son valores de potenciales relativos, y queda la pregunta si los valores de potencial pueden expresarse también en una escala absoluta. Esto sería necesario dado que una escala en energía relacionada al vacío como se usa en física del estado sólido se emplearía en la descripción de la interfaz electrodo/electrólito especialmente para electrodos semiconductores.

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

Dado que el electrodo de hidrógeno estándar es el punto de referencia más común para potenciales electroquímicos la pregunta es: ¿Cuál es su potencial con respecto al vacío?, o ¿Cuál es el potencial de vacío con respecto al sHE? Han habido varios intentos para determinar este valor. Este tema ha sido revisado por Trassatti [11]. La recomendación que hizo frente a la comisión IUPAC para electroquímica es que:

$$E_{H^+/H_*}$$
 (abs) = (4.44 ± 0.02)V a 298.15 K (1.40)

para el potencial del electrodo de hidrógeno estándar en solución acuosa con respecto al vacío. Este valor se basa, entre otros parámetros, en la función trabajo, Φ , del mercurio, la cual está afectada por un error de unos 20 meV. Dado que los valores de potenciales pueden medirse con más precisión, no es recomendable remplazar el SHE de las tablas de potenciales estándares. Sin embargo, esto permite correlacionar las escalas de energía con las escalas electroquímicas comunes. Esto se muestra en la figura 1.13. En el lado izquierdo, la escala electroquímica con el SHE como referencia, muestra valores de sistemas electroquímicos comunes. En el lado derecho la escala física con su estado de referencia: el vacío. Recuerde que los signos están invertidos con respecto uno del otro; mientras más baja la energía, más alto el potencial.



Figura 1.13. Comparación de la escala de potencial electroquímica y la escala de energía con respecto al vacío.

1.5. La interfaz electrodo/electrólito bajo condiciones de reacción

1.5.1. Potencial y distribución de carga en la interfaz

Ahora discutiremos la situación en la que tenemos una reacción neta en la celda electroquímica. La reacción química en cada uno de los electrodos se conecta con el flujo de una corriente a través del electrodo, esencial en electroquímica. Para un mejor entendimiento, uno generalmente trata el proceso del electrodo en una celda de forma individual: un electrodo con una reacción electroquímica. Una de las preguntas más importantes es: ¿Cómo la velocidad de reacción se conecta con el potencial del electrodo? Es decir, ¿Cuál es la relación corriente-potencial? Dado que la corriente en una celda electroquímica fluve a través de ambos electrodos y el electrólito en cada parte causa una caída de potencial (véase la figura 1.2), el voltaje de la celda no es un buen parámetro para el análisis de una reacción particular. Por lo tanto referiremos el potencial del electrodo a un electrodo de referencia cuvo potencial no es influenciado por el flujo de corriente. De esta manera podemos relacionar el potencial (que representa el parámetro energético) y la corriente (que representa el parámetro de velocidad) a lo que sucede solamente al electrodo bajo consideración. De esta forma puede estudiarse una reacción particular heterogénea.

Consideremos las reacciones de los dos electrodos de nuestra celda modelo (figura 1.1), ellos son:

$$Zn \leftrightarrows Zn^{2+} + 2e^{-} \tag{1.41}$$

y

$$Fe^{2+} \hookrightarrow Fe^{3+} + e^{-} (sobre Pt)$$
 (1.42)

la transferencia de carga a través de la interfaz electrodo/electrólito es muy diferente en ambos casos. En la reacción Zn/Zn^{2+} , los iones metálicos son transferidos, tal reacción se llama reacción de transferencia iónica. En el caso de la reacción Fe^{2+}/Fe^{3+} (Pt), sólo electrones son intercambiados entre el electrodo y el electrólito, y la reacción se llama reacción de transferencia electrónica. En el último caso, el electrodo sirve simplemente de mediador para el intercambio electrónico, sin ser él mismo químicamente modificado. En un tratamiento general, combinaremos los dos tipos de reacciones usando el término **reacción de transferencia de carga** y derivaremos las relaciones que se aplican generalmente a esta situación. Además, las relaciones de transferencia electrónica serán descritas basadas en el modelo presentado anteriormente en el cual un electrólito rédox se expresa en términos de niveles energéticos.

Tipos de sobrepotenciales. El equilibrio de una reacción electroquímica se describe por un potencial de electrodo, $E = E_o$, y la corriente, j = 0, dado que el estado de equilibrio requiere que la velocidad de reacción neta sea cero. Bajo condiciones de reacción, $j \neq 0$, $E \neq E_o$. La diferencia entre el potencial de electrodo real, E, y su valor de equilibrio, E_o , se llama sobrepotencial, η , y esta dado por

$$\eta = E - E_o \tag{1.43}$$

Hay varias razones para observar un sobrepotencial, y se pueden distinguir las diferentes categorías:

 \bullet Sobrepotencial de transferencia de carga, $\eta_{ct},$ cuando el paso de transferencia de carga es el que determina la velocidad.

• Sobrepotencial de difusión, η_d , cuando el transporte de las especies reactivas, el cual es siempre un proceso de difusión cerca de la superficie, es el que determina la velocidad.

 \bullet Sobrepotencial de reacción, η_r cuando una reacción homogénea acoplada que precede o sigue al paso de transferencia de carga es la que determina la velocidad.

• Sobrepotencial de cristalización, η_{cr} cuando la supresión de un átomo o su inclusión en una red cristalina es el paso que determina la velocidad en una reacción de disolución o de depósito.

• Pérdidas óhmicas, η_R , cuando una caída de potencial en el electrólito, debido a su conductividad limitada, resulta en una caída de potencial adicional. Aunque este último no es un sobrepotencial en el sentido estricto, su conocimiento es importante para la evaluación (y/o corrección) de los sobrepotenciales de los datos experimentales.

Tiene que señalarse que la ocurrencia de los sobrepotenciales es simplemente aditiva. El sobrepotencial total es:

$$\eta = \eta_{ct} + \eta_d + \eta_r + \eta_{cr} + \dots$$
 (1.44)

A continuación, sólo el sobrepotencial de transferencia de carga (parámetro de base en electrocatálisis) será discutido en detalle.

Consideremos la reacción general de transferencia de carga en la que un componente reducido Red es oxidado para formar Ox dando n electrones, o que un componente oxidado Ox sea reducido por n electrones para formar Red.

$$\operatorname{Red} \stackrel{j_{ox}}{\underset{J_{red}}{\longrightarrow}} \operatorname{Ox} + \operatorname{ne}^{-}$$
(1.45)

donde j_{ox} y j_{red} son las densidades de corrientes parciales de la reacción de oxidación y de reducción, respectivamente.

Ecuación de velocidad. Teoría de transición. Las densidades de corriente escritas en la ecuación (1.45) son proporcionales a la velocidad de reacción y pueden expresarse en términos de la constante de velocidad, k:

$$\mathbf{j}_{ox} = \mathbf{n} \mathbf{F} \mathbf{c}_{red}{}^{s} \mathbf{k}_{ox} \tag{1.46}$$

y

$$\mathbf{j}_{\rm red} = \mathbf{n} \mathbf{F} \mathbf{c}_{\rm ox}{}^{\rm s} \mathbf{k}_{\rm red} \tag{1.47}$$

donde c_{red}^s y c_{ox}^s son las concentraciones de las especies reducidas y oxidadas, respectivamente, en la superficie del electrodo; k_{ox} y k_{red} son las constantes heterogéneas de velocidad de la reacción de oxidación y de reducción, respectivamente. Asumamos que el electrólito está muy concentrado, de modo que la caída de potencial en el electrólito ocurra en la capa de Helmholtz, $\Delta \phi = \Delta \phi_{H}$. Sobre la base de la teoría de transición, las constantes de velocidad pueden expresarse de la manera siguiente:

$$k_{ox} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}^{\neq}(\Delta \phi)}{RT}\right)$$
(1.48)

у

$$k_{ox} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}^{\star}(\Delta \phi)}{RT}\right)$$
(1.49)

donde k_BT/h es un factor de frecuencia ΔG_{ox}^{\neq} y ΔG_{red}^{\neq} son las energías de activación, y están dadas por:

$$\Delta G_{ox}^{\neq} = \mathbf{G}^{\neq} - \mathbf{G}_{red} \tag{1.50}$$

у

$$\Delta G_{red}^{\neq} = \mathbf{G}^{\neq} - \mathbf{G}_{\mathrm{ox}} \tag{1.51}$$

donde G_{red} y G_{ox} son, respectivamente, la energía libre de las especies reducidas y oxidadas, y G^{\star} es la energía libre del complejo activado, éstos parámetros son dependientes del potencial.

La situación energética de los reactantes y productos se ilustra en términos generales en la figura 1.14. Ésta figura muestra un diagrama de la energía libre de Gibbs, G, en función de la coordenada de la reacción, ξ .



Figura 1.14. Cambio de la energía libre de Gibbs, G, con la coordenada de reacción, ξ .

Para una reacción que procede de izquierda a derecha sobre la coordenada de reacción, la energía libre del estado inicial es G_i y la del estado final es G_f. La reacción procede a través de un estado activado de energía más elevada caracterizada por G[±]. En dirección directa, es decir, en la dirección de la coordenada de la reacción, existe una energía de activación: $\Delta G_f^{\pm} = G^{\pm} - G_i$, mientras que en la dirección inversa, la energía de activación es: $\Delta G_b^{\pm} = G^{\pm} - G_f$. Con el fin de aplicar esta situación a nuestra reacción electroquímica, podemos identificar la reacción directa con la oxidación y la reacción inversa con la reducción. Como se expresa en las ecuaciones (1.48) y (1.49), las constantes de velocidad en electroquímica son una función de la caída de potencial en la interfaz, $\Delta \phi$, y consecuentemente del potencial del electrodo, E. Esto hace una reacción electroquímica única en que la constante de velocidad de la reacción puede cambiarse fácilmente al sólo mover el potencial del electrodo. La dependencia en potencial de la energía libre de activación de Gibbs, ΔG_{ox}^{\neq} (E), está dada por:

$$\Delta G_{ox}^{\neq}(E) = \Delta G_{ox}^{\neq}(E_o), -\alpha_a F(E - E_o)$$
(1.52)

con

$$\alpha_a = -\frac{1}{nF} \frac{\partial \Delta G_{dx}^*}{\partial U} | E = E_o |$$
(1.53)

у

$$\Delta G_{\text{red}}^{\neq}(E) = \Delta G_{\text{red}}^{\neq}(E_o) - \alpha_c F(E - E_o)$$
(1.54)

con

$$\alpha_a = -\frac{1}{nF} \frac{\partial \Delta G_{\delta x}}{\partial U} |E = E_o| \tag{1.55}$$

 α_a y α_c son constantes con valores $0 \le \alpha \le 1$. A cualquier potencial de electrodo dado E,

$$\alpha_a + \alpha_c = 1 \tag{1.56}$$

es válido. Como consecuencia, si α es dependiente del potencial y α se evalúa a diferentes potenciales, entonces la suma de α_a y α_c puede ser diferente de la unidad.

Antes de derivar las ecuaciones de velocidad finales tratemos de visualizar las energías libres de Gibbs cerca de la superficie del electrodo y ver como el potencial del electrodo tiene un efecto sobre ellas. La figura 1.15 lo indica en términos de una energía en función de la distancia del diagrama. La línea sólida (1) representa el cambio de la energía libre de Gibbs desde el electrodo hacia el electrólito a cualquier potencial de electrodo. Supongamos, que la reacción anódica procede de derecha a izquierda y una reacción catódica desde izquierda a derecha. Si el potencial del electrodo cambia por $\Delta \phi$, la energía libre de Gibbs cambia por una cantidad nF $\Delta \phi$ con respecto al electrólito; esto se indica abajo de la figura 1.15 como la curva (2). Debido al cambio en potencial, la curva total G(x) se desplaza a cada valor de x particular por $nF\Delta\phi(x)$. Esto resulta en la curva (3) la cual se muestra con línea punteada.



Figura 1.15. El efecto de la caída de potencial en la interfaz con la energía libre de Gibbs.

Aunque el potencial de electrodo tenga, en términos de su energía equivalente, un efecto total sobre la ΔG de la reacción, la influencia sobre la respectiva energía libre de activación de Gibbs es sólo parcial. ΔG_{red}^{\neq} es reducida de nF $\Delta \phi - \alpha_a$ nF $\Delta \phi = \alpha_c$ nF $\Delta \phi$, mientras ΔG_{ox}^{\neq} es incrementada de α_a nF $\Delta \phi$. Este efecto fue formalmente expresado con las ecuaciones (1.52) y (1.54). Las constantes α_a y α_c se denominan coeficiente de transferencia anódica y coeficiente de transferencia ca-tódica, respectivamente. Éstos son característicos para una reacción dada pero pueden cambiar según el material de electrodo utilizado si este último participa en la reacción o influencia la barrera de energía de la reacción.

Dependencia de la corriente con el potencial. La influencia del potencial del electrodo con las constantes de velocidad en las ecuaciones (1.48) y (1.49) pueden expresarse ahora de la siguiente manera:

$$k_{ox} = k_{ox}^{o} \exp\left(\frac{\alpha_{a} n F(E - E_{o})}{RT}\right)$$
(1.57)

con

$$k_{ox}^{o} = \frac{k_{B}T}{h} \exp\left(\frac{\Delta G_{ox}^{\neq}(E_{o})}{RT}\right)$$

у

$$k_{red} = k_{red}^{o} \exp\left(\frac{-\alpha_c n F(E - E_o)}{RT}\right)$$
(1.58)

con

$$k_{red}^{o} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta G_{red}^{\neq}(U_o)}{RT}\right)$$

 ΔG_{ox}^{\neq} (E_o) y ΔG_{red}^{\neq} (E_o) son iguales debido a la condición de equilibrio, y por tanto $k^{o}_{ox} = k^{o}_{red} = k^{o}$. Podemos sustituir las ecuaciones (1.57) y (1.58) en las ecuaciones (1.46) y (1.47) para obtener las expresiones correspondientes de las densidades de corriente parciales. Por convención la corriente de oxidación o anódica tiene signo positivo mientras que la corriente de reducción o catódica tiene signo negativo. Así usaremos más bien j+ y j. en lugar de j_{ox} y j_{red}, respectivamente:

$$j_{+}(E) = nFc_{red}^{s}k_{o}\exp\left(\frac{\alpha_{a}nF(E-E_{o})}{RT}\right)$$
(1.59)

у

$$j_{-}(E) = nFc_{ox}^{s}k_{o}\exp\left(\frac{-\alpha_{c}nF(E-E_{o})}{RT}\right)$$
(1.60)

En equilibrio $E = E_0$, la corriente neta es cero, así las velocidades de reacción anódica y catódica deben de ser iguales (equilibrio dinámico)

$$j_{+} = |j_{-}| = j_{0} \tag{1.61}$$

donde j_0 es la densidad de corriente de intercambio. Los términos exponenciales en las ecuaciones (1.59) y (1.60) llegan a ser igual a la unidad. Podemos sustituir los factores preexponenciales con j_0 y usando la ecuación (1.43) podemos escribir:

$$j_{+} = j_{o} \exp\left(\frac{\alpha_{a} n F \eta}{RT}\right)$$
(1.62)

у

$$j_{-} = -j_{o} \exp\left(-\frac{\alpha_{c} n F \eta}{RT}\right)$$
(1.63)

Las ecuaciones (1.62) y (1.63) son las ecuaciones finales que expresan las densidades de corriente parciales. Sin embargo, no es posible medir la reacción en una sola dirección: esto se aplica especialmente en electroquímica en donde solamente velocidades totales se determinan con una corriente macroscópica. La corriente total, la cual ahora es una cantidad medible, es la suma de las densidades de corriente parciales anódicas y catódicas:

$$j = j_{+} + j_{-} = j_{o} \left[\exp \left(\frac{\alpha_{a} n F \eta}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_{c} n F \eta}{RT} \right) \right]$$
(1.64)

La ecuación (1.64) es la ecuación de Butler-Volmer y representa una expresión para la relación corriente-potencial para las condiciones de un proceso de transferencia de carga que determina la velocidad. Una gráfica de las relaciones corriente-potencial según las ecuaciones (1.62)-(1.64) se muestra en un diagrama j/j_o versus η en la figura 1.16. La corriente se expresa en unidades de corriente de intercambio j/j_o, la escala de potencial se muestra en términos de sobrepotencial, η , y el coeficiente de transferencia está dado por $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$.



Figura 1.16. Densidad de corriente, j, versus el sobrepotencial η .

Observando las densidades de corriente parciales, j_+ y j_- , primero vemos un aumento exponencial de la corriente anódica y catódica con el sobrepotencial positivo y negativo, respectivamente. Cuando $\eta = 0$ la corriente iguala la corriente de intercambio. Aun a potenciales menores que el potencial de equilibrio, $\eta < 0$, hay una cierta corriente catódi-

ca y, viceversa, a $\eta > 0$ hay una cierta corriente anódica. Esto puede ser importante en sistemas con una alta densidad de corriente de intercambio tal como Ag/Ag⁺ donde hay una disolución anódica considerable y corrientes de depósito catódico pueden observarse a $\eta < 0$ y $\eta > 0$. Esto puede conducir a cambios importantes en las propiedades de la superficie de un material de electrodo. La corriente total, j, es j = 0 a $\eta = 0$, e incrementa con el incremento del sobrepotencial en tal forma que se aproxima, a sobrepotenciales elevados, al valor respectivo de la corriente parcial. Como se puede observar en la figura 1.16, la corriente total se vuelve idéntica a la corriente parcial para $|\eta| > 100$ mV. Vemos que con sobrepotenciales pequeños, $\eta \pm 10$ mV, la curva $j(\eta)$ muestra una porción lineal. Esto nos permite formular soluciones aproximadas de la relación corriente-potencial.

Aproximación de la relación corriente-potencial para sobrepotenciales altos y bajos. Para sobrepotenciales altos y bajos se pueden aplicar soluciones aproximadas. Dos casos límites existen: aproximación de **campo bajo** y de **campo alto**. Graficando la ecuación global de corriente-sobrepotencial, ecuación (1.64) en una escala semilogarítmica: log j/j_0 vs. η , resulta la figura 1.17.



Figura 1.17. Curvas semilogarítmicas de la densidad de corriente versus el sobrepotencial.

Para sobrepotenciales $|\eta| > 100 \text{ mV}$ se observan para las corrientes anódicas y catódicas líneas rectas. Como se puede ver de las ecuaciones (1.62) y (1.63) esto sucede cuando la corriente llega a ser idéntica a la corriente parcial respectiva. Para esta condición, la corriente total puede aproximarse a la corriente parcial:

$$j \approx j_{+} = j_{o} \exp\left(\frac{\alpha_{a} n F \eta}{RT}\right)$$
 (1.65)

para $\eta \ll 0$, y

$$j \approx j_{-} = -j_{o} \exp\left(-\frac{\alpha_{c} n F \eta}{RT}\right)$$
(1.66)

para $\eta >> 0$.

Esto es lo que se llama la aproximación de campo alto de la ecuación de Butler-Volmer. La relación lineal entre $\log|j| y \eta$, o en general el potencial de electrodo, E, es a menudo indicativo del sobrepotencial de transferencia de carga. Tomando los logaritmos de las ecuaciones (1.65) y (1.66), y resolviendo para η , obtenemos:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln j_o - \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln j \qquad (1.67)$$

у

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_c n F} \ln j_o - \frac{RT}{\alpha_c n F} \ln |j|$$
(1.68)

Estas dos ecuaciones pueden generalizarse en la siguiente ecuación:

$$\eta = a + b \log |\mathbf{j}| \tag{1.69}$$

conocida como la ecuación de Tafel, en donde líneas rectas en un gráfico log|j| vs. η se llaman rectas de Tafel. Al comparar la ecuación (1.69) con las ecuaciones (1.67) y (1.68), podemos observar que el factor b, el cual se determina de la pendiente de la recta de Tafel (véase la figura 1.17), permite el cálculo de α . Con el valor del intercepto "a", ecuación (1.69), se puede obtener j₀. La figura 1.17 también indica que la extrapolación de las rectas de Tafel a $\eta = 0$ proporciona j₀.

A potenciales muy cercanos al equilibrio (dentro de los \pm 10 mV) la curva corriente-potencial presenta una relación lineal j- η . Si aproxima-

mos la ecuación de Butler-Volmer para valores pequeños de η , desarrollando la función exponencial en serie (exp[x] = 1 + x + ...), entonces la ecuación (1.64) cambia a:

$$j \approx j_o \left[1 + \frac{\alpha_a nF}{RT} \eta - 1 + \frac{\alpha_c nF}{RT} \eta \right]$$
(1.70)

Suponiendo que $\alpha_a + \alpha_c = 1$ debido a las diferencias pequeñas de potencial, la ecuación (1.70) se simplifica a:

$$j \approx j_o \frac{nF}{RT} \eta \tag{1.71}$$

Esto es lo que se llama la aproximación de campo bajo. La relación corriente-potencial es ahora lineal. Es independiente del coeficiente de transferencia, pero la pendiente de una curva $j(\eta)$ es determinada por la densidad de la corriente de intercambio. La pendiente tiene, de hecho, las dimensiones de una resistencia, y así se puede definir la resistencia de transferencia de carga, R_{et} :

$$R_{ct} \approx \frac{RT}{j_o nF} \tag{1.72}$$

Las técnicas experimentales importantes se basan en la aproximación de campo bajo, la cual permite determinar la densidad de corriente de intercambio de las medidas cercanas al equilibrio.

1.6. La reactividad y estructura electrónica de materiales con actividad electrocatalítica

1.6.1. La superficie cristalográfica

Los metales más importantes para la (electro)catálisis son aquellos de los grupos VIII y IB (columnas 8-11) del sistema periódico. Tres estructuras cristalinas sobresalen:

• Cúbica con caras centradas, fcc —face centred cubic— (Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au).

• Hexagonal compacto, hcp —hexagonal close packed— (Co, Ru, Os).

• Cúbica- centrada, bcc —body centred cubic— (Fe).

Si las redes cristalinas son vistas como esferas empacadas densamente, las redes fcc y hcp tienen la densidad más elevada, ya que el espacio vacío es de ca. 26%. Cada átomo en el interior tiene 12 vecinos cercanos.

La red bcc es ligeramente más abierta y contiene 32% de espacio vacío. La coordinación de un átomo en el seno del material es de 8.

La diferencia entre las estructuras fcc y hcp se visualiza mejor si uno considera la secuencia de capas empacadas densamente:

• Para la red fcc esta se encuentra en el plano (111).

• Para la red hcp esta se encuentra en el plano (001).

La geometría de estos átomos en estos planos es la misma. Ambas redes pueden construirse por empilamiento de capas empacadas densamente una encima de otra. Si uno coloca a los átomos en la tercera capa directamente por encima de la primera, se obtiene la estructura hcp. La secuencia de las capas en la dirección <001> es ababab, etc. Si cada átomo en la cuarta capa está arriba de un átomo de la primera capa, entonces se obtiene la estructura fcc. La secuencia de las capas es abcabc. Se pueden crear superficies de los cristales fcc, hcp y bcc al cortarlos (o clivarlos) a lo largo de un plano. La figura 1.18 muestra cómo se obtienen las superficies de bajo índice. Dependiendo de la orientación del plano de corte, se obtienen superficies atómicamente planas con una



Figura 1.18. Construcción de superficies de empacado denso de los metales fcc y bcc.

alta densidad de átomos por área unitaria, o superficies más abiertas con escalones, terrazas y rincón-dislocado (estas superficies también se denominan superficies corrugadas).

Las superficies se etiquetan según el plano de la red que se exponga. Las superficies (111), (100) y (110) son perpendiculares a las direcciones <111>, <100> y <110> del cristal. La superficie de empacado denso de la red: hcp, el plano (001), o estrictamente hablando del plano (0001) debido a las cuatro coordenadas que se usan para las redes hexagonales, tiene la misma estructura a la del plano fcc (111).

La reactividad de una superficie depende del número de enlaces no saturados. Un enlace no saturado es aquel que se forma de un enlace anterior con el átomo vecino que tendría que romperse para crear una superficie. Uno puede inferir de la figura 1.18 que un átomo en la superficie fcc (111) o hcp (001) tiene 6 vecinos en la superficie y 3 por abajo pero pierde por arriba a los 3 átomos vecinos que estaban presentes en el seno, por lo tanto el número de átomos vecinos faltantes, Z_s, es igual a 3. Por otro lado, un átomo con la estructura fcc (100), tiene 4 vecinos en la superficie. 4 por abaio y pierde 4 por arriba de la superficie: $Z_s = 4$. Por consiguiente, un átomo en la superficie fcc (100) tiene un enlace no saturado más que un átomo en la superficie fcc (111) y es ligeramente más reactivo. La superficie fcc (110), que tiene la apariencia de los surcos de un campo de cultivo, contiene dos tipos de átomos. Aquellos que tienen dos vecinos más cercanos a la superficie, v 4 por debajo, y pierden tanto como 6 vecinos en comparación con un átomo en el seno. Un átomo en la capa ligeramente por debajo de la superficie (en los surcos) también se ve expuesto en la interfaz (gas o electrólito) y pierde 2 vecinos. La estructura bcc contiene más espacios vacíos que la estructura fcc, como se muestra claramente en la figura 1.18. El empacado denso se observa en el plano (110). El plano (111) forma una superficie más abierta, el cual expone átomos de tres niveles diferentes. Los valores de Z_s se resumen en la tabla 1.2.

	Zs	Ν		Zs	Ν
fcc (111), hcp (001)	3	12	bcc (110)	2	8
fcc (100)	4	12	bcc (100)	4	8
fcc(110)*	5	12	bcc (111)*	4	8

Tabla 1.2. Número de vecinos faltantes, Zs; y de vecinos en el "bulk", N

Las superficies poseen periodicidad en dos dimensiones. Dos vectores de base son suficientes para describir la estructura periódica de una superficie cristalina. Esto no implica que una superficie sea plana. Aun las celdas unitarias de superficies simples tales como fcc (110) y bcc (111) presentan estructura en tres dimensiones a escala atómica. Sin embargo, para construir una superficie de esta celda unitaria por translación se necesitan dos vectores. En dos dimensiones, existen 5 redes diferentes de Bravais (figura 1.19).



Figura 1.19. Las cinco redes de superficie de Bravais.

Uno reconoce la red hexagonal de Bravais como la celda unitaria de las superficies cúbicas (111) y hcp (001), la celda rectangular centrada como la celda unitaria de las superficies bcc y fcc (110), y la celda cuadrada como la celda unitaria de las superficies cúbicas (100). La translación de estas celdas unitarias con los vectores h $a_1 + k a_2$, en las cuales h y k son enteros, produce la estructura de la superficie.

Los adsorbatos pueden formar sobrecapas ordenadas, que pueden tener su propia periodicidad. La estructura del adsorbato está dada con respecto a la del metal. Para arreglos simples se usa la notación de Wood, algunos ejemplos se dan en la figura 1.20. Por ejemplo, la notación Pt (110) – c(2x2) O significa que los átomos de oxígeno forman una sobrecapa ordenada con una celda unitaria que tiene dos veces las dimensiones de la celda unitaria del Pt (110) y un O adicional en el mitad. Hay que notar que esta abreviación no especifica el lugar donde se encuentra el O con respecto a los átomos de Pt. Puede estar por encima de los átomos de Pt pero también en sitios en puente o en cuádruplos, o en principio en cualquier lugar mientras sea la estructura periódica



Figura 1.20. Estructura de algunas sobrecapas ordenadas con la correspondiente notación de Wood.

c(2x2) con respecto a la superficie del Pt (110). Si la estructura de la celda unitaria de la sobrecapa llega a ser complicada para representarse con la notación de Wood, uno usa una matriz 2x2 la cual expresa cómo los vectores del sustrato a_1 y a_2 se transforman en aquellos de la sobrecapa. La misma notación se emplea para indicar reconstrucciones de superficies. ¿Cuál es la razón de que algunos sistemas de adsorbatos formen sobrecapas ordenadas y que las superficies tales como las del Pt (100) o Ir (110) se reconstruyan? La respuesta la da la termodinámica: la energía libre de la superficie provee la fuerza conductora detrás de muchos fenómenos de superficie.

1.6.2. Energía libre de superficie

Crear una superficie cuesta energía debido a que los enlaces tienen que romperse. Así, al ir de un pedazo de materia a dos pedazos más pequeños, la energía total del sistema aumenta: la energía libre de la superficie es siempre positiva.

La energía libre de superficie, γ , se relaciona a la energía cohesiva del sólido, ΔH_{coh} , y al número de enlaces entre un átomo y sus vecinos más cercanos que tendrían que romperse para crear una superficie de la siguiente manera:

$$\gamma = \Delta H_{\rm coh} \left(Z_{\rm s}/Z \right) N_{\rm s} \tag{1.73}$$

en donde: γ es la energía libre de superficie; ΔH_{coh} es la energía de cohesión; Z_s es el número de vecinos faltantes más cercanos al átomo en la superficie; Z es el número de coordinación del átomo en el seno y N_s es la densidad de átomos en la superficie.

Los metales poseen las energías libres más elevadas, del orden de 1500 a 3000 erg/cm², mientras que los valores para sólidos iónicos u óxidos son mucho más bajos, del orden de 200 y 300 erg/cm². La expresión (1.73) forma la base de los así llamados cálculos de "enlace roto". Usando números típicos para un metal fcc ($\Delta H_{coh} = 500 \text{ kJ/mol}, Z_s/Z = 0.25, N_s = 10^{15}$ átomos/cm²) se obtiene una energía libre de superfície de ca. 2000 erg/cm². De manera que la energía libre de superfície de los metales sube y baja con la energía de cohesión, implicando así, que los metales de transición con bandas-d media llenas poseen energías libres de superfície más elevadas.

La minimización de la energía libre de superficie es la fuerza conductora detrás de un número de procesos de superficie y fenómenos. Por ejemplo:

• Las superfícies están siempre cubiertas por una sustancia que disminuye la energía libre de superfície del sistema. Los metales están generalmente cubiertos por una monocapa de hidrocarburos, óxidos y a menudo, también agua (grupos OH).

• Los metales policristalinos limpios exponen, en la mayor parte de los casos, su superficie densamente empacada, ya que con el fin de crear esta superficie, un número mínimo de enlaces tienen que ser rotos.

• Superficies abiertas tales como la fcc (110) a menudo tienen una geometría en la cual el número de vecinos del átomo sobre la superficie se maximiza.

• En aleaciones, el componente con la energía libre de superficie más baja se segrega en la superficie haciendo la composición de la superficie diferente a la del seno.

• Las impurezas en los metales, tales como C, O o S, se segregan en la superficie porque allí ellos disminuyen la energía total debido a su energía libre de superficie más baja.

• Las partículas metálicas pequeñas sobre un soporte óxido se sintetizan a temperaturas elevadas porque la pérdida del área de superficie significa una disminución de la energía total. Al mismo tiempo una fracción elevada del soporte óxido con su energía libre de superficie baja no se recubre. En sistemas óxidos, la energía libre de superficie provee una fuerza conductora para expandirse sobre la superficie si la fase activa tiene una energía libre de superficie más baja que el soporte.

1.6.3. Estructura electrónica de superficies metálicas

A diferencia de los químicos quienes piensan en términos de orbitales moleculares y enlaces, los físicos emplean términos como propiedades colectivas, dispersión de bandas, zonas de Brillouin y de espacio recíproco. Roald Hoffmann [12] da una excelente comparación entre los sistemas físicos y químicos, por lo tanto emplearemos su lenguaje para asentar unos cuantos conceptos de la teoría orbital molecular.

Los orbitales de una molécula A-B se forman de dos orbitales atómicos f_A y f_B considerando combinaciones lineales. Esto resulta en dos orbitales: un orbital enlazante de baja energía y un orbital antienlazante de alta energía. La diferencia en energía entre el orbital enlazante y el orbital atómico original se determina por el recubrimiento de los dos orbitales atómicos (figura 1.21). Las siguientes reglas se aplican:

• Cada orbital molecular puede acomodar dos electrones.

• La combinación de un orbital enlazante ocupado y antienlazante no ocupado da un enlace óptimo entre A y B.

• La combinación de orbitales enlazantes completamente ocupados y antienlazantes no conduce a un enlace entre A y B. En la teoría de la quimisorción se dice que la interacción entre A y B es repulsiva.

Suponiendo que por medio de una causa externa, por ejemplo la superficie metálica de un catalizador, el orbital antienlazante vacío de



Figura 1.21. Las energías de los orbitales moleculares dependen del grado de traslapamiento de los orbitales atómicos; la energía del enlace depende del grado de ocupación del orbital.

una molécula llegue a llenarse parcialmente, el resultado es que el enlace se debilita y pueda eventualmente romperse. Antes de discutir la relación entre catálisis y estructura electrónica revisemos los enlaces en los metales.

El enlace metálico puede verse como una colección de orbitales moleculares entre un gran número de átomos. Como la figura 1.22 lo ilustra, los orbitales moleculares están muy cercanos y forman una banda casi continua de niveles. Es imposible detectar que los niveles estén separados uno de otros. Las bandas se comportan en muchos casos similarmente como los orbitales de una molécula (véase la figura 1.21). Si hay un recubrimiento pequeño entre los electrones la interacción es débil v la banda es angosta. Este es el caso de los electrones-d del metal. Los orbitales atómicos-d tienen formas y orientaciones pronunciadas las cuales son retenidas en el metal. Esto contrasta con los electroness los cuales están fuertemente deslocalizados, es decir, no están restringidos en regiones bien definidas entre átomos, y forman un gas de electrones casi libres que se expande por todo el metal. Por lo que las funciones de onda atómicas de los electrones-s recubren una gran extensión, por consiguiente la banda que ellos forman es mucho más ancha. Así, una banda no es otra cosa más que una colección de un gran número de orbitales moleculares. Los niveles más bajos en la banda son enlazantes, los superiores son antienlazantes, y los de en medio no enlazantes. Los metales con bandas llenas a la mitad tienen la energía cohe-



Figura 1.22. Densidad de estados (DOS) simplificado mostrando los electrones deslocalizados en la banda-s y los más localizados en la banda-d.

siva más alta, los puntos de fusión más elevados, y las energías libres de superficie más elevadas.

Cada nivel de energía en la banda se llama un estado. El parámetro importante es la densidad de estados (Dos), o sea el número de estados con una energía dada. Nos gustaría simplificar y dibujar el Dos de los metales de transición como curvas lisas de la figura 1.22, pero en realidad las curvas Dos muestran estructuras complicadas, debido a la estructura del cristal y su simetría. Las bandas se llenan con electrones de valencia de los átomos hasta el nivel de Fermi. En una molécula uno podría llamar esto el nivel del orbital molecular ocupado más elevado (HOMO: "*Highest Occupied Molecular Orbital*"). Los electrones en el nivel de Fermi están unidos al metal. La energía necesaria para arrancarlos del metal es igual a la función trabajo (el análogo molecular sería el potencial de ionización).

Para el grupo VIII la banda-d está parcialmente llena y el nivel de Fermi está en la banda-d. Los metales del grupo IB tienen una banda-d completamente llena y aquí el nivel de Fermi se encuentra por arriba de los niveles-d en la banda-s. Al ir de izquierda a derecha a través de los metales de transición del sistema periódico las bandas-d se vuelven más angostas mientras que el nivel de Fermi disminuye con respecto al nivel vacío.

El nivel de Fermi, E_F , puede visualizarse como la superficie de un reservorio de electrones, a veces llamado "mar de Fermi". Si por alguna razón existe un nivel vacío con energía más baja que E_F , éste se llena inmediatamente. También, si un electrón ocupa, temporalmente, un nivel por arriba de E_F , éste caerá rápidamente al nivel de Fermi.

Con el fin de discutir sobre las densidades de estados de los átomos en la superficie metálica necesitamos ver de cerca los orbitales que tienen una orientación distinta, los orbitales-d. Tomemos un cristal fcc y veamos como los orbitales-d se combinan para formar las bandas. La figura 1.23 muestra esquemáticamente la forma de los orbitales-d.

Por claridad, sólo se muestran los lóbulos en el plano (yz), mientras que el componente toroidal del orbital d_z^2 no se ha tomado en cuenta. Si estos orbitales se colocan dentro de la estructura fcc (véase la figura 1.23), se ve fácilmente que el mejor traslapamiento entre los vecinos más cercanos en el plano (yz) o (100) ocurre entre los orbitales d_{yz} mientras que los orbitales a lo largo de los ejes y y z del cubo se traslapan mucho menos. Lo mismo se aplica para otros planos de un metal fcc,

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS



Figura 1.23. Los orbitales atómicos-d y la formación de las bandas-d sobre el plano (100) de un metal fcc, junto con las densidades de estado.

los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} se traslapan más de lo que hacen d_z^2 y $d_x^2 - d_y^2$. De aquí que las densidades de estado dentro del metal muestren una banda angosta para d_z^2 y $d_x^2 - d_y^2$, y una banda más amplia para los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} .

¿Qué sucede con éstas bandas en la superficie del cristal? La creación de una superficie implica que los enlaces se rompen y que los vecinos hacia el exterior faltan. Los orbitales afectados por el rompimiento de enlaces ya no tienen ningún traslapamiento con los átomos extraídos, y de ese modo las bandas llegan a ser más angostas. La figura 1.23 ilustra esto para la superficie en el plano (*yz*) o (100). Los vecinos más cercanos frente a este plano faltan, lo que significa que el traslapamiento de los orbitales d_{xz} y d_{xy} ha disminuido. Sin embargo, el orbital d_{yz}, yace en el plano de la superficie y permanece completamente coordinado, como en el seno del material. Así, las bandas d_{xz} y d_{xy} de la superficie en la figura 1.23 son más angostas que la banda d_{yz}, la cual es similar en el seno. El orbital d_x²-y² de los átomos en la superficie (*yz*) esta parcialmente insaturado, y el orbital-s también. Por lo tanto, todas estas bandas son angostas en la superficie.

Supongamos que un átomo se adsorbe en la superficie. ¿Qué bandas, en la superficie (100) en fcc, están implicadas en los enlaces de quimisorción? Probablemente los orbitales de coordinación no saturados: $d_{xy} y d_{xz} y s$.

En general uno puede decir que aquellas partes de la banda que corresponden a los enlaces que han sido rotos para crear una superficie son más angostas. Un efecto similar puede esperarse de partículas pequeñas: el número de coordinación promedio de los átomos disminuve v las bandas son más angostas. El estrechamiento de las bandas-d en la superficie puede tener consecuencias en el llenado de la banda-d de los átomos de superficie y de la localización del nivel de Fermi dentro de la banda. De hecho, con materiales nanodivididos, metales o semiconductores, una vez que el cristal tenga unas cuantas decenas de átomos se puede identificar un núcleo cuva geometría de enlace local se asemeja a las propiedades de un sólido masivo. Las nanopartículas constituyen el puente entre los límites atómico-molecular y una red cristalina extendida. En metales simples, el nivel de Fermi se encuentra en el centro de una banda. El espaciamiento relevante de energía es todavía muy pequeño y por arriba de unos cuantos K, las propiedades eléctricas y ópticas se asemejan bastante a los de un continuo aun con tamaños de partículas relativamente pequeños. En otras palabras, los electrones comienzan a formar niveles de energía discretos que son un caso intermedio entre las estructuras extensas (los electrones se encuentran deslocalizados en estados tridimensionales) y las moléculas (localizadas



Figura 1.24. Diagramas esquemáticos de densidad de estados en un metal (a); y semiconductor (b). De izquierda a derecha los electrones comienzan a formar niveles de energía discretos.

completamente en los electrones de enlace) (figura 1.24a). En semiconductores el nivel de Fermi yace entre dos bandas, de manera que los bordes de las bandas dominan el comportamiento eléctrico y óptico a bajas energías (figura 1.24b). Según la literatura [13-15] el comportamiento óptico de semiconductores depende fuertemente del tamaño aun para aquellos que poseen 10⁴ átomos.

1.6.4. La función trabajo, ${oldsymbol \Phi}$

Esta segunda propiedad electrónica desempeña un papel importante en las superficies. Es una clase de energía de enlace: la función trabajo (o trabajo de extracción) es la energía mínima requerida para extraer un electrón del nivel de Fermi a un estado donde está en reposo sin tener que interaccionar con el sólido. Como tal, esto equivale a la diferencia de energía entre el nivel del vacío y el nivel de Fermi. En el lenguaje químico esto corresponde a la energía de ionización, es decir, la energía requerida para quitar un electrón desde el orbital molecular ocupado más elevado (HOMO). Si el nivel del vacío se toma como el potencial de un electrón a una distancia desde el infinito al metal, uno define la función trabajo como una cantidad macroscópica, la cual es un promedio de toda la superficie. Se puede medir por la técnica UPS (véase el capítulo 16), o por el método del capacitor vibrante (sonda de Kelvin) [16].

Para extraer un electrón desde el exterior del sólido, se tiene que cruzar la superficie. Si fuera posible extraer el electrón del sólido sin tener que cruzar la superficie, se tendría que vencer la contribución del seno a la función trabajo (similar al potencial químico). Existe también una contribución a la función trabajo que depende de la densidad de átomos de la superficie. Obviamente, es ésta la contribución la que hace que la función trabajo sea específica al sitio y a la superficie. Para explicar de donde viene la contribución de la función trabajo en la superficie se requiere un modelo para la distribución electrónica en la región de la superficie de un metal. Uno de los modelos más simples es el de jellium.

El metal hipotético "jellium" consiste en un arreglo ordenado de iones metálicos cargados positivamente rodeados de un mar de electrones sin estructura el cual se comporta como gas de electrón libre (figura 1.25). El potencial de atracción debido a los núcleos cargados positivamente no es suficientemente fuerte para mantener a los electrones de valencia



Figura 1.25. La distribución electrónica en el modelo del metal jellium da lugar a la formación de una doble capa eléctrica en la superfície la cual es el origen de la contribución de la superfície a la función trabajo.

en el interior del metal. Por consiguiente, los electrones se expanden en el vacío, es decir, la densidad de los electrones justo afuera de la superficie no es cero. Debido a que la carga de estos electrones no es compensada por los iones positivos, una capa dipolar existe en la superficie, con la carga negativa que se extiende hacia afuera. Un electrón que viaja desde el sólido al vacío debe de vencer esta barrera cuva altura es $\Delta \phi$. Esta energía, necesaria para sobrepasar la capa dipolar en la superficie, es la contribución de la función trabajo en la superficie y depende mucho de la estructura de la superficie. Para los metales fcc la superficie (111) es la superficie de empacado más denso y por consiguiente tiene la función trabajo más alta debido a que la capa dipolar es también más alta. Una superficie más abierta tiene una función trabajo más baja. También cuando la superficie contiene muchos defectos, la función trabajo es más baja que en la superficie perfecta. Para una estructura dada de superficie, la función trabajo se incrementa de izquierda a derecha en el sistema periódico.

La función trabajo desempeña un papel importante en (electro)catálisis, puesto que determina que tan fácilmente un electrón puede dejar el metal para activar las moléculas reactivas. Sin embargo, hablando estrictamente, la función trabajo es una propiedad macroscópica mientras que la quimisorción y catálisis son fenómenos localmente determi-

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

nados. Ellos necesitan ser descritos en términos de interacciones de corto rango entre las moléculas adsorbidas y uno o más átomos en la superficie. El punto sobre el cual gueremos hacer hincapié, que es particular para las superficies heterogéneas, es que el concepto de una función trabajo macroscópica, el cual es el promedio de la superficie entera, no es muy útil. Es más significativo definir la función trabajo como una cantidad local en una escala de dimensiones atómicas. Asumamos que tenemos una superficie facetada, o una superficie con dominios perfectos v con defectos: la barrera de potencial que un electrón tiene que vencer cuando sale del sólido a través de una región con defecto o a través de una faceta abierta, por ejemplo la orientación (110), es más baja que la de los electrones que pasan a través de la superficie (111). La cantidad relevante en la teoría de la quimisorción no es el promedio de la función trabajo, sino la función trabajo del sitio en donde las moléculas se adsorben. Por lo tanto, definimos la función trabajo local de un sitio como la diferencia entre el potencial de un electrón solo afuera de la capa dipolar y el nivel de Fermi del metal. Este es el valor que se mide, por ejemplo, con la miscroscopía de barrido a efecto túnel (STM). Así, sobre una superficie heterogénea tenemos funciones de trabajo locales para cada tipo de sitio. La función trabajo macroscópica es un promedio de estos valores.

1.7. QUIMISORCIÓN EN METALES

Explicaremos cualitativamente por qué una molécula se adsorbe asociativamente o disociativamente, y discutiremos el papel de la función trabajo en la disociación, con base en el modelo del nivel de resonancia.

El metal sustrato es jellium, lo que implica que sólo tratamos metales sin electrones-d y que el adsorbato es un átomo. Nos concentramos sólo en dos niveles electrónicos del átomo: el nivel 1 esta ocupado y tiene un potencial de ionización I; el nivel 2 esta vacío o vacante y tiene una afinidad electrónica ε_A . Cuando el átomo se acerca mucho a la superficie del metal las funciones de onda del electrón empiezan a sentir la densidad de carga del metal. El resultado es que los niveles 1 y 2 se ensanchan dando lugar a los niveles de resonancia, los cuales tienen una forma lorentziana. Estrictamente hablando, los niveles ensanchados ya no son estados atómicos sino estados de sistemas combinados del átomo más el metal, aunque retengan mucho de su carácter atómi-



Figura 1.26. El diagrama de energía potencial de un átomo quimisorbido sobre el metal jellium. Esta interacción muestra el ensanchamiento de los orbitales del adsorbato en el modelo del nivel resonante.



Figura 1.27. Diagrama de energía potencial de átomos quimisorbidos sobre jellium en el modelo del nivel resonante. La situación en (a) corresponde a la figura 1.26; en (b) el adátomo tiene un bajo potencial de ionización por lo tando dona cargas al metal; en (c) el adátomo tiene una afinidad electrónica elevada tal que se carga negativamente.

co. Esta situación se esquematiza en las figuras 1.26 y 1.27a. El nivel 1 permanece ocupado y el nivel 2 vacante, implicando que el átomo adsorbato retiene la misma carga como el átomo libre. Sin embargo, otras situaciones pueden surgir. Supongamos que el átomo tiene un potencial bajo de ionización, más pequeño que la función trabajo del metal. El nivel 1 ensanchado cae por arriba del nivel de Fermi del metal, con el resultado de que la mayoría de la densidad electrónica del nivel 1 termina en el metal. Por consiguiente, el adátomo está positivamente cargado (figura 1.27b). Esto sucede con átomos alcalinos en muchas superficies cargadas positivamente. Lo opuesto ocurre con átomos de alta afinidad electrónica, es decir del orden de la función trabajo del metal más elevado.

Aquí el nivel 2 ensanchado cae parcialmente por debajo del nivel de Fermi y se vuelve parcialmente ocupado (figura 1.27c). En este caso el adátomo se carga negativamente. Algunos átomos de relevancia catalítica se presentan en la figura 1.28.



Figura 1.28. Potencial de ionización, I, y afinidades electrónicas, ε_A , de elementos catalíticamente relevantes.

El aspecto de átomos quimisorbidos sobre jellium, aunque muy simple, ilustra unos cuantos aspectos importantes de la quimisorción. Primero, los niveles electrónicos de átomo adsorbidos se ensanchan debido a la interacción con la banda de los electrones-s del metal. Éste es generalmente el caso en quimisorción. Segundo, la posición relativa de los niveles del adsorbato ensanchado con respecto al nivel de Fermi del sustrato metálico determina si la transferencia de carga entre el metal y el adátomo se lleva a cabo y en qué dirección. El modelo del nivel resonante explica el cambio en la función trabajo asociado con la quimisorción. Es bien conocido que los metales alcalinos tales como el potasio disminuyen la función trabajo del sustrato, mientras que los átomos electronegativos como el cloro lo aumentan. Así, la figura 1.27 indica que el potasio se carga positivamente y el cloro negativamente cuando se adsorbe en jellium. Hay que recordar que la contribución de la superficie a la función trabajo es debida a la capa dipolar en la superficie, con las cargas negativas dirigidas hacia el vacío. La adsorción de una partícula cargada negativamente fortifica el dipolo de superficie en el sitio de adsorción y aumenta así la función trabajo. Por otro lado, la adsorción de una partícula cargada positivamente debilita el momento dipolar provocando una disminución local de la función trabajo.

A pesar de que el modelo del nivel resonante explica unos cuantos aspectos generales de la quimisorción, éste no suministra información acerca de la estructura electrónica del enlace de quimisorción, ni tampoco de la localización de los electrones. Tal información se puede obtener a partir del llamado método de densidad funcional, basado en los trabajos de Lang y Williams [17]. La figura 1.29 muestra el cambio de la densidad de estados debido a la quimisorción del Cl y Li.



Figura 1.29. Cálculos de la densidad funcional que muestran los estados inducidos por átomos que se adsorben sobre jellium, según Lang y Williams [17].

El nivel de energía cero ha sido escogido para el nivel del vacío y todos los niveles por debajo del nivel de Fermi están llenos. Para el Li, tenemos que buscar el nivel 2s ensanchado con un potencial de ionización del átomo libre de 5.4 eV. El cálculo de la densidad funcional dice que la quimisorción ha desplazado este nivel por arriba del nivel de Fermi, así que ahora está suficientemente vacío. Los átomos de Li sobre el jellium se presentan como Li^{δ +}, con δ casi igual a 1. La quimisorción del cloro involucra los niveles 2p inicialmente desocupados, los cuales tienen una alta afinidad electrónica de 3.8 eV. Este nivel es desplazado hacia

abajo en energía por la adsorción y termina por abajo del nivel de Fermi donde está ocupado, por tanto la carga del cloro es de ca. -1. Un mapeo nos da información sobre cómo la densidad de los electrones se distribuye alrededor de estos átomos. Esto es interesante ya que nos indica a qué distancia del adátomo se ve perturbada la superficie, o en términos catalíticos, cuántos sitios de adsorción se ven promovidos o envenenados por el adátomo. Los contornos de densidad de carga de la figura 1.30 son líneas de densidad electrónica constante. Además de que los contornos siguen la forma del átomo adsorbido, se observa que los electrones son mucho más confinados al átomo adsorbido en el sitio de adsorción. Los cálculos de Lang y Williams indican que la adsorción del Li y Cl son fenómenos altamente locales, es decir, los sitios adyacentes al adátomo son perturbados, pero el próximo sitio más cercano está casi como la de un metal limpio.



Figura. 1.30. Contornos de densidad de carga para la adsorción de Cl, Si, y Li sobre jellium; a) carga total, y b) carga inducida. Las líneas sólidas indican un aumento en la densidad electrónica, las punteadas una disminución según Lang y Williams [17].

1.7.1. Adsorción de las moléculas de jellium

Si queremos comprender las condiciones por las cuales una molécula diatómica tal como H₂, N₂ o CO se disocia en la superficie, necesitamos tomar en cuenta dos orbitales de la molécula, el orbital molecular más alto ocupado y el más bajo desocupado (HOMO y LUMO). Tomemos un ejemplo sencillo: la molécula A₂ con nivel enlazante ocupado σ y nivel antienlazante desocupado σ^* . Empleando el modelo del nivel resonante sobre un sustrato jellium lo que sucede es que los dos niveles se ensanchan debido a la interacción débil con la nube de electrones del metal. Consideremos dos casos (véase la figura 1.31).

Primeramente, el metal tiene una función trabajo que está entre la afinidad electrónica (la energía del nivel- σ^*) y el potencial de ionización (la energía del nivel- σ) de la molécula. Después de la adsorción, los niveles se ensanchan. Sin embargo, la ocupación de los niveles del adsorbato permanece en la molécula libre. Esta situación es más bien un caso extremo, en el cual el enlace intramolecular de la molécula del adsorbato permanece tan fuerte como en la fase gaseosa. El otro caso extremo ocurre si los dos niveles σ y σ^* caen por debajo del nivel de Fermi del metal. Puesto que el nivel σ^* está lleno con los electrones del metal, el enlace intramolecular se rompe. Este es el caso de la adsorción del hidrógeno en muchos metales (e.g., Pt, Pd). Por lo que, una baja función trabajo del metal y una alta afinidad electrónica de la molécula adsorbi-



Figura 1.31. Diagrama de energía potencial para la adsorción de una molécula sobre jellium. En (b) el orbital anti-enlazante del adsorbato está parcialmente ocupado, implicando que el enlace intramolecular se ha debilitado.

da son favorables para la adsorción disociativa. El caso intermediario es aquel en el que el nivel antienlazante de la molécula se ensancha a través del nivel de Fermi (figura 1.31b). Este nivel se llena parcialmente y por consecuencia el enlace intramolecular se debilita. La relevancia para la catálisis es que este tipo de quimisorción debilita el enlace A-A (o "activa" según el lenguaje en catálisis). Este cuadro esquematizado es una sobresimplificación, pero explica de manera correcta el papel que desempeña la función trabajo en la disociación de la molécula. Sin embargo, una baja función trabajo no es la única razón para la disociación. La interacción de la molécula adsorbida con los niveles-d del metal es por lo menos tan importante.

1.7.2. Adsorción en metales con electrones-d

La característica distintiva de los metales activos catalíticamente es que ellos poseen entre 6 y 10 electrones-d, los cuales están mucho más localizados en los átomos que los electrones-s. Los electrones-d seguramente no se comportan como un gas de electrones, sino que se extienden sobre todo el cristal en bandas bien definidas en las cuales se retienen las características de los orbitales atómicos-d. Obviamente, la quimisorción sobre los metales-d necesita una descripción diferente que la quimisorción sobre un metal jellium. Con los metales-d, tenemos que pensar en términos de una "molécula de superficie" o "complejos de superficie" con nuevos orbitales moleculares hechos de niveles-d del metal y de los orbitales del adsorbato. Estos nuevos niveles interaccionan con la banda-s del metal, de manera similar al modelo del nivel resonante.

El cuadro simple para la quimisorción de un átomo sobre un metal con electrones-d (figura 1.32), es el siguiente: primero se construyen orbitales moleculares de los orbitales atómicos y de los átomos del adsorbato y la banda-d entera. Esto produce un par de orbitales de quimisorción enlazante y antienlazante. Segundo, estos nuevos orbitales se ensanchan y tal vez se desplazan por la interacción con los electrones de la banda-s del metal. La formación de orbitales moleculares implica que hay un orbital enlazante y un antienlazante. El enlace más fuerte ocurre si sólo el orbital enlazante está ocupado. Varias situaciones pueden considerarse:

• Si el orbital de quimisorción antienlazante yace enteramente por arriba del nivel de Fermi, permanece vacío y resulta así un enlace de quimisorción fuerte (figura 1.32a).



Figura 1.32. Diagrama de energía para la adsorción de un átomo sobre un metal-d. El enlace de la quimisorción en (b) es más débil, porque el orbital de quimisorción antienlazante (a-e) está parcialmente lleno.

• Si la interacción entre orbital atómico y la banda-d es débil, la separación (*"splitting"*) entre los orbitales enlazantes y antienlazantes del enlace de quimisorción es pequeña. El orbital antienlazante se encuentra por debajo del nivel de Fermi y se ocupa. Esto representa una interacción repulsiva y no conduce a un enlace.

• Casos intermediarios en los cuales el orbital de quimisorción antienlazante se ensancha a través del nivel de Fermi pueden surgir (figura 1.32b). En tales casos el orbital antienlazante se llena sólo parcialmente y el átomo A será quimisorbido, pero con un enlace de quimisorción más débil que el que se representa en la figura 1.32a.

Esquematizar un cuadro cualitativo de la quimisorción de una molécula con un metal-d no es muy dificil (véase la figura 1.33). De nuevo



Figura 1.33. Diagrama de energía para la adsorción de una molécula diatómica simple sobre un metal-d.

usamos nuestra molécula diatómica A_2 con los orbitales- σ enlazantes llenos (HOMO) y los orbitales σ^* antienlazantes vacíos (LUMO). Los pasos necesarios son los siguientes:

а) Construir nuevos orbitales moleculares a partir del номо. En este caso el orbital enlazante σ de A_2 y los niveles en la banda-d deben tener la orientación y simetría adecuada.

b) Hacer lo mismo con el LUMO, aquí el antienlazante σ^* de A₂, y los niveles-d con orientación y simetría adecuada.

c) Dejar que todos los niveles se ensanchen por la interacción con la banda-s.

¿Cuáles son las cosas importantes que hay que tener en cuenta? Primero, la interacción en (a) entre σ y niveles-d ocupados produce, en principio, una interacción repulsiva porque ambos orbitales de quimisorción enlazante y antienlazante serán ocupados. Sin embargo, el orbital antienlazante puede caer por arriba del nivel de Fermi implicando que la repulsión es parcial o total. Segundo, la interacción en (b) produce un orbital enlazante el cual puede ya sea estar por arriba, o por debajo del nivel de Fermi. Si está completamente ocupado, la molécula adsorbato se disocia. Si está parcialmente ocupado, entonces contribuirá al enlace entre A₂ y la superficie, mientras que al mismo tiempo el enlace A-A en la molécula quimisorbida se debilita.

Esta situación, ilustrada en la figura 1.33, se asemeja mucho a la adsorción del CO en los metales de transición, aunque los orbitales de quimisorción son mucho más complejos que las bandas en forma de bloques de la figura 1.33. Trabajos experimentales recientes han demostrado la validez del esquema de la interacción orbital frontera de la química de superficies de metales, expuesta sucintamente aquí arriba, mediante el uso de la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) [18, 19]. Estos trabajos muestran que la adsorción de CO sondea las propiedades electrónicas de metales (Pt y aleaciones), es decir, la densidad local de estados de superficie en el nivel de Fermi.

1.8. PROCESOS ELECTROCATALÍTICOS DE INTERÉS GENERAL

El proceso electrocatalítico depende de la habilidad con que las especies electroactivas, productos intermediarios, producto o, de hecho
de las especies aparentemente no implicadas en el proceso de transferencia electrónica, se adsorben sobre la superficie del electrodo, es decir, que forman un tipo de enlace con la superficie del material de electrodo. El papel de las especies adsorbidas es el de acelerar o disminuir las velocidades de reacción y en casos extremos el de conducir un cambio total en la trayectoria reaccional dominante y de los productos de electrólisis. Ejemplos importantes de la adsorción en electroquímica incluyen la electrocatálisis, la inhibición de la corrosión y el control del electroplateado mediante aditivos orgánicos, y la variación de la selectividad de un producto en electrosíntesis orgánica.

La adsorción resulta de una amplia variedad de interacciones entre las especies adsorbentes y la superficie del electrodo. En algunos casos son simplemente fuerzas electrostáticas (e.g., la adsorción de cationes y aniones sobre una superficie de carga opuesta) o debido a las interacciones carga-dipolo (e.g., adsorción de aminas, thiourea o hidrocarburos aromáticos), mientras que otras especies pueden formar enlaces covalentes con la superficie del electrodo, e.g., la adsorción de átomos de hidrógeno o la adsorción disociativa del metanol. Así podemos distinguir varios tipos de adsorción:

a) Equilibrio de adsorción en ausencia de transferencia de carga. La fracción de la superficie cubierta por el adsorbato se simboliza por θ . Este valor, en ausencia de carga, está determinado por la afinidad de la adsorción de la especie en solución hacia el electrodo. Este proceso, en su manera más simple, es una reacción de desplazamiento: el adsorbato desplaza moléculas de solvente o iones del electrólito base. Como resultado, el recubrimiento, θ , de un adsorbato neutral generalmente será máximo en donde la interacción del solvente y el electrólito es mínima. Esto ocurre en el punto de carga cero (pzc: "point of zero charge"), punto característico de la interfaz electrodo/solución y el potencial donde la carga de superficie es tal que ninguna especie cargada es atraída a la superficie. Si el adsorbato está cargado o es un dipolo que muestra una orientación preferencial dentro de un campo de potencial, la adsorción ocurrirá del lado correspondiente al (pzc). El valor de θ dependerá de la naturaleza y de la concentración del adsorbato, también del potencial del electrodo (densidad de carga superficial), material del electrodo, solvente, electrólito, pH, temperatura, y de otros posibles adsorbatos en solución.

b) Efecto de un adsorbato neutral en un proceso de transferencia de carga. La presencia de una molécula orgánica capaz de adsorberse

en la superficie del electrodo, causará una disminución de la velocidad de transferencia de carga del par rédox O/R. Así si la transferencia de electrón ocurre mientras una capa de adsorbato reside en la superficie del electrodo, la oxidación o reducción debe tener lugar a una distancia grande. Al otro extremo, la presencia de un adsorbato prevendrá totalmente la transferencia de electrones y sólo una fracción $(1 - \theta)$ de la superficie del electrodo estará disponible para el par rédox O/R. Un modelo alternativo requeriría el desplazamiento del adsorbato para O o R antes de que la transferencia de electrones se lleve a cabo, y el alcance de tal proceso dependerá del valor de la energía de adsorción, ΔG_{ads} . Finalmente, el adsorbato puede también ser capaz de actuar como un ligando para O y R y formar un complejo en la superficie del electrodo para aumentar o disminuir los parámetros cinéticos de transferencia de carga.

c) Adsorción en presencia de una corriente faradaica. Cuando las especies electroactivas o intermediarias se adsorben en la superfície del electrodo, el proceso de adsorción suele generalmente ser parte integral del proceso de transferencia de carga y por lo tanto este proceso no puede estudiarse sin la interferencia de una corriente faradaica. En esta situación el recubrimiento de la superfície no puede medirse directamente y el papel del adsorbato debe inferirse de la investigación cinética. La pendiente de Tafel y el orden de la reacción se desviarán sustancialmente al de la de transferencia de carga simple cuando se implica un intermediario adsorbido. Sin embargo, los parámetros cinéticos: j_o , k° son más bien función del material del electrodo.

d) Adsorción disociativa. La adsorción de algunas moléculas ocurre mediante un proceso más complejo donde los enlaces se rompen y los fragmentos se adsorben en diferentes sitios en la superficie del electrodo. En el caso de moléculas pequeñas como el oxígeno y el hidrógeno este proceso puede ser relativamente simple

$$O_2 \rightarrow 2O_{ads}$$
 (1.74)

$$H_2 \rightarrow 2H_{ads} \tag{1.75}$$

aunque las energías de enlace de tales gases diatómicos son altas y pocos materiales tendrán las características esenciales para hacer estas etapas de reacción efectivas en la catálisis de la reducción del oxígeno u oxidación del hidrógeno. Sin embargo, con moléculas orgánicas el proceso de adsorción, e.g., con el metanol: MATERIALES: ASPECTOS FUNDAMENTALES Y APLICACIONES, VOL. Ia

$$CH_3OH \rightarrow 3H_{ads} + (C - OH)_{ads}$$
(1.76)

puede ser mucho más complejo e implica un número de procesos de rompimiento de enlaces. La reacción total está lejos de ser reversible y el recubrimiento de cada especie será determinado por factores cinéticos más que termodinámicos. Aun así, tales procesos de adsorción disociativa son muy importantes y son el corazón de la electrocatálisis necesarios para, e.g., celdas de combustibles (véase el capítulo 8) porque la pérdida directa de 1 electrón del combustible potencial requiere un sobrepotencial importante.

De manera sucinta mencionaremos algunas reacciones multielectrónicas de interés tecnológico que requieren el uso de materiales de electrodo con actividad catalítica:

La reacción de desprendimiento de hidrógeno. La reacción de desprendimiento de hidrógeno es históricamente muy importante dado que su estudio ha contribuido mucho a la comprensión de las reacciones en los electrodos. Se encuentra también en la corrosión y como una reacción catódica en los electrolizadores de agua (véase el capítulo 9), en algunas celdas de cloro y otros procesos de oxidación. La formación de una especie adsorbida cambia la energía libre de la transferencia del electrón por una cantidad igual a la energía libre de formación del enlace entre el átomo de hidrógeno y la superficie. Como resultado la reacción $(H^+ + e^- \rightarrow H_{ads})$ puede ocurrir a un potencial, $\Delta G^{\circ}_{ads}/F$, menos negativo que el de la reacción (H⁺ + e⁻ \rightarrow H_{soln}) (es decir, mientras más fuerte sea el enlace, más grande será el desplazamiento del potencial reversible). De hecho, esto ocurre a potenciales positivos al potencial reversible del par H⁺/H₂. La existencia de átomos de hidrógeno adsorbidos hace posible rutas alternativas de reacción y dos mecanismos que requieren la formación y luego el clivage de un enlace M-H se consideran para la formación del gas hidrógeno. La velocidad máxima de desprendimiento (j_0) ocurrirá a valores intermedios de ΔG°_{ads} que conduce a un recubrimiento significante de átomos de hidrógeno adsorbidos. La variación de $i_0(\Delta G^{\circ}_{ads})$ para una serie de cátodos metálicos ha dado lugar a un gráfico de tipo "volcán" [20]. Dependencias similares de los parámetros de velocidad con la energía libre de adsorción de un intermediario son comunes en catálisis en fase gas.

Desprendimiento de cloro. Durante más de 85 años los ánodos que se utilizaban para el proceso de oxidación de cloruros eran de gra-

fito. Hace 30 años la introducción de ánodos de titanio activado por RuO2, método basado en una patente de Beer y De Nora, inició una revolución en la electrólisis de las industrias del cloro-sosa. Hasta la actualidad casi la mavoría de las plantas industriales utilizan ánodos de titanio recubiertos. Estos ánodos desprenden el cloro a partir de salmueras altamente concentradas y ligeramente ácidas. Los ánodos de RuO₂-TiO₂ se denominaron ánodos dimensionalmente estables (DSA[®] --- "Dimensionally Stable Anodes"-). Se les dio este nombre debido a que estos electrodos son insolubles, de aquí que no cambian su tamaño (dimensión), contrariamente a los ánodos de grafito utilizados anteriormente. Un soporte de titanio se pinta con una solución de RuCl₃:xH₂O v se cuece en oxígeno para descomponerse en un óxido. Este proceso se repite varias veces hasta formar una capa gruesa porosa. El método per se trae consigo un cierto número de parámetros incontrolables, como el espesor y porosidad del electrodo, interfaz con el soporte de titanio (capa aislante de TiO_2), los cuales pueden oscurecer la comparación entre los resultados de diferentes electrodos. Por esto el conocimiento del área real del electrodo v el número de sitios activos es necesario para evaluar la actividad electrocatalítica de un electrodo.

Los electrodos DSA muestran sobrepotenciales v pendientes de Tafel más bajos para el desprendimiento de Cl₂ que el grafito, pero no son excepcionalmente tan activos como los ánodos que contienen metales nobles (Pt + 4% Ir) [21]. El factor principal de la exaltación de la actividad de los DSA es su gran área de superficie. Sus ventajas decisivas vacen en la estabilidad química y electroquímica, así como su capacidad de mojarse, la cual habilita la liberación de burbujas de tamaño óptimo. Sobre electrodos basados en RuO2, el desprendimiento del cloro se lleva a cabo con bajas pendientes de Tafel (valor promedio ca. 40 mV) y a muv altas densidades de corriente. Se han encontrado valores de 30 mV en intervalos de sobrepotenciales bajos. Se ha sugerido que el cambio de la pendiente de Tafel está relacionado a la transición sin barrera de una segunda transferencia de electrón como la etapa determinante de la velocidad de reacción. Las bajas pendientes han sido atribuidas también a la baja difusión del producto, Cl₂, lejos del electrodo con una capa de sobresaturación en la superficie provocando un desplazamiento del potencial reversible a potenciales más anódicos. Este fenómeno produce una pendiente de Tafel inicial de 30 mV seguida por una sección de muy baja polarizabilidad (la corriente se incrementa sin incrementar

el sobrepotencial) antes de que la polarización normal se establezca. Si el experimento se realiza punto por punto, los datos pueden simular una sola recta de Tafel con baja pendiente. Bajo las mismas circunstancias, la pendiente de Tafel de 40 mV puede observarse en condiciones de transporte de masa eficiente. Sobre otros óxidos, tales como el Co_3O_4 y Ni Co_2O_4 , se obtienen pendientes de Tafel de 40 mV. La actividad de estos materiales los hace prometedores para remplazar, en parte, el componente más caro de los electrodos DSA: RuO₂.

La reacción de desprendimiento del cloro es una reacción simple y mecanísticamente similar, en muchos aspectos a la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Así, las mismas rutas reaccionales propuestas para el hidrógeno se pueden extender al desprendimiento del cloro considerando que el desprendimiento del cloro es la contraparte anódica. La cinética del desprendimiento del Cl₂ resulta ser dependiente del pH porque la formación del O₂ y del Cl₂ se lleva a cabo a intervalos de potenciales que se recubren, la primera etapa siendo común a ambos mecanismos. Este rango de recubrimiento en potencial depende del material del electrodo. Por ejemplo, el comportamiento del IrO₂ difiere del RuO₂ en el mismo rango de pH debido al sobrepotencial más elevado del desprendimiento de oxígeno sobre los electrodos de IrO2. La competencia entre el desprendimiento del Cl₂ y del O₂ es la razón principal por la cual disminuye la eficiencia de la corriente o selectividad para el desprendimiento del Cl₂ va que con el aumento del pH el potencial de desprendimiento del oxígeno se desplaza a potenciales más bajos. La eficiencia de la corriente aumenta con la densidad de corriente dado que el desprendimiento del oxígeno en presencia de NaCl toma lugar con una pendiente de Tafel más elevada que el desprendimiento del cloro.

Desprendimiento del oxígeno. La descomposición del agua (véase el capítulo 9) es uno de los procesos electroquímicos más frecuentes que ocurre en una solución acuosa. El desprendimiento del oxígeno es una reacción de importancia industrial, ya que es la reacción que se genera en los ánodos de los electrolizadores de agua, en la protección catódica, en los procesos de electrorrefinación o en las reducciones electroorgánicas, etc. El desprendimiento de oxígeno es también muy importante en la descomposición fotoasistida del agua a partir de suspensiones de óxidos o sobre óxidos semiconductores (eg., TiO₂, SrTiO₃). El factor esencial que se requiere de un material es la estabilidad y el bajo sobrepotencial para la reacción de desprendimiento del oxígeno, ya que esta reacción se considera una reacción compleja o "exigente" por las siguientes razones:

a) Las etapas posibles de formación del oxígeno a partir de las especies en solución tales como H_2O u OH^- implican intermediarios en la reacción y rutas reaccionales complejas acompañadas de alta energía de activación. Esto quiere decir, que esta reacción es muy sensible a la naturaleza y estructura de la superfície del electrodo. La energética del acto elemental para separar las etapas da la reacción de desprendimiento de oxígeno se ha discutido en términos de potenciales de electrodo "configuracional" el cual se refiere específicamente a energías de enlace de los intermediarios con la superfície del electrodo con exclusión de la contribución entrópica.

b) En el intervalo de potencial donde ocurre el desprendimiento del oxígeno, la superficie del electrodo sufre cambios dramáticos. En el caso de un ánodo metálico "desnudo", el oxígeno se deposita a potenciales inferiores (underpotential) aun sobre el oro, metal que tiene menos afinidad por el oxígeno. Esto implica que el oxígeno siempre se lleva a cabo sobre superficies las cuales han sido profundamente modificadas por la quimisorción del oxígeno. El resultado es que el oxígeno electrolítico se genera sobre la superficie de un óxido. Esta superficie se considera como una superficie natural para dicha reacción (véase el capítulo 3). Mientras que hay metales con fuerzas de enlaces M-H mucho más pequeñas que la energía de disociación de H-H de forma tal que el desprendimiento de hidrógeno pueda ocurrir sobre metales "desnudos", este no es el caso con el desprendimiento del oxígeno. Es posible distinguir entre monocapas de oxígeno adsorbido, capas de óxido espesas crecidas electrolíticamente, u óxidos no electrolíticos formados por otros medios sobre los mismos metales u otros sustratos. La idea de descargar el oxígeno sobre metales carece químicamente de significado, es por eso que los electrodos óxidos desempeñan un papel importante en la generación del oxígeno molecular.

c) en vista del hecho de que una superficie puede suffir alguna modificación esencial bajo el desprendimiento del oxígeno, los parámetros cinéticos pueden depender del tiempo. Esta es probablemente la razón principal de la falta de reproducibilidad de los datos experimentales obtenidos de superficies metálicas "desnudas". La estrategia a seguir es la de estudiar la reacción sobre un óxido estable de espesor constante, es decir acondicionar la superficie antes del experimento. Lo que se acaba de describir muestra que el entendimiento del desprendimiento del oxígeno se basa también en el mecanismo de formación del óxido sobre metales "desnudos" y en la estructura de la superficie del óxido masivo. Tomando en cuenta el factor estabilidad, por lo general, los materiales activos para el desprendimiento del cloro son también activos para el desprendimiento del oxígeno. El RuO₂ y el IrO₂ son activos y relativamente estables en solución ácida, mientras que los espineles y perovskitas son activos y estables en soluciones alcalinas (véase el capítulo 3). Desde el punto de vista cinético con los óxidos, se ha reportado una amplia gama de valores de las pendientes de Tafel. Estos varían desde 30 mV para algunas formas del RuO₂ hasta cerca de 120 mV para el PtO_x. El valor más común reportado para el RuO₂ es de 40 mV tanto en solución ácida como alcalina. La pendiente de Tafel reportada para el IrO₂ es de 60 mV. Esta disminuye con el aumento de la concentración de los iones OH⁺.

El desprendimiento de oxígeno se puede esquematizar con las reacciones:

$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_{x+1} + 2H^+ + 2e$$
$$MO_{x+1} \rightarrow MO_x + 1/2 O_2$$

Aquí el oxígeno desprendido no depende del agua implicada en la descarga primaria, ya que el oxígeno del óxido forma parte de la reacción, formando lo que se podría llamar un complejo interfacial con una energía determinada (similar a la de un par rédox). Datos experimentales realizados con RuO₂ y NiCo₂O₄ dan evidencia de este mecanismo. Para el RuO₂ se determinó que la contribución entrópica es muy importante [4].

Reducción de oxígeno. Para soluciones ácidas hay relativamente pocos materiales catódicos, capaces de operar, ya que la mayoría de ellos se disuelven anódicamente a potenciales más negativos que el potencial de equilibrio de reducción del oxígeno. Más aún, con los metales más nobles que no se disuelven, el estudio de la reducción del oxígeno es perturbado por la oxidación y/o reducción de su superficie dentro del rango del potencial de interés. Esto hace que los datos experimentales de la reducción del oxígeno sean menos precisos y tal vez también conduce a un cambio en el mecanismo cuando la superficie del electrodo cambia de óxido metálico a metal o viceversa. La reacción de desprendimiento del oxígeno es más fácil de estudiar dado que ésta ocurre sobre una superficie del ánodo completamente oxidada y para tales superficies su estudio da información relevante que la reacción inversa. ¡Si el principio de reversibilidad microscópica pudiera aplicarse!

En cualquier caso, el electrodo de oxígeno es un sistema complejo y la reacción global en cualquier dirección requiere la transferencia de cuatro electrones y cuatro protones. Como resultado, es posible escribir un número muy grande de mecanismos de reacciones que son esencialmente de dos tipos:

$$O_{2} \xrightarrow{4H^{+} + 4e^{-}} 2H_{2}O$$
(A)
2H^{+} + 2e^{-} H_{2}O_{2} \xrightarrow{2H^{+} + 2e^{-}} 2H_{2}O (B)

El primero conduce a la formación de agua como el primer producto identificable mientras que en el otro la reducción a agua claramente ocurre en dos etapas con el peróxido de hidrógeno como intermediario. De hecho, en algunas condiciones la reacción se para en el estadio del peróxido de hidrógeno, e.g., en el electrodo de mercurio el oxígeno se reduce en dos etapas bien definidas separadas hasta por 1 V. En este mecanismo el catalizador puede asumir el papel de asegurar la rápida y total desproporción del peróxido de hidrógeno a oxígeno y agua. La ruta (A) implica el clivage del enlace O-O por adsorción disociativa en un primer estadio de la reducción, mientras que en la ruta (B) la primera etapa es la reducción del oxígeno a superóxido (o HO_2^+ a HO_2^-). Los dos tipos de mecanismos se distinguen más fácilmente usando la técnica del electrodo disco-anillo rotatorio. El oxígeno se reduce en un disco rotatorio del material activo y cualquier peróxido de hidrógeno formado se detecta sobre un electrodo anillo alrededor del disco y separado por una capa fina de aislante; en general el disco y el electrodo anillo pueden controlarse independientemente. Por lo menos 14 modelos de reacción para la reducción del oxígeno molecular han sido considerados [22] y, tomando en cuenta las varias etapas posibles determinantes de velocidad, las pendientes anódicas y catódicas de Tafel han sido establecidas para 53 mecanismos para el sistema del electrodo de oxígeno. Como podemos ver, en estas circunstancias pueden obtenerse parámetros cinéticos raramente confiables. Seguramente no es posible la comparación entre materiales de electrodos, donde los productos y mecanismos pueden ser diferentes. Aun así, la reducción del oxígeno es claramente siempre una reacción lenta y el mejor de los metales, el

platino, requiere un sobrepotencial de casi 0.5V para una densidad de corriente razonable. Con otros metales, e.g., Hg, y carbones, el sobrepotencial que se requiere es del orden de 1.5V.

La ruta (A) ofrece las mejores perspectivas para una electrocatálisis efectiva y es también necesario asegurar la salida de energía libre completa de la reducción a 4 electrones y un acercamiento al potencial de equilibrio de 1.23V. El enlace O-O de oxígeno es, sin embargo, fuerte v por lo tanto no es sorprendente que no se havan encontrado mejores catalizadores. Los estudios de investigación se han concentrado en varios óxidos mixtos, e.g., espinelas, perovskitas, y complejos de metal de transición, e.g. porfirinas metálicas (véase el capítulo 6). En general tales catalizadores son mezclados con o depositados sobre carbón con gran área de superficie y, aun en esta forma, tiene que admitirse que rara vez se acercan a la actividad de los catalizadores metálicos más activos. Otros materiales son los óxidos NiCo2O4, y un dímero, porfirina cara-a-cara con dos iones de cobalto. Ambos catalizadores dan electrodos donde la reducción del oxígeno ocurre en el intervalo de +800 a +600 mV. Estos valores son comparables con el funcionamiento del metal precioso masivo. El mejor cátodo práctico de oxígeno es el platino con una gran área de superficie. El desafío en el desarrollo de nuevos materiales consiste en diseñar y encontrar nuevas combinaciones a partir de elementos relativamente poco activos. Nuestra estrategia es de elaborar cúmulos metálicos que pueden servir como reservorio de electrones v de esta manera facilitar la transferencia multielectrónica [23]. Tales materiales son a base de calcogenuros de metales de transición. Ya se han obtenido resultados bastante satisfactorios que abren nuevas perspectivas para la fabricación de electrodos técnicos con uso potencial como cátodos selectivos en presencia de metanol en celdas de combustibles [24].

Oxidación del metanol. El metanol es un combustible líquido atractivo ya que es relativamente barato cuando se produce a partir del gas natural o del carbón. Sus riesgos biomédicos y ambientales son muy conocidos. Es soluble en electrólitos acuosos y fácil de manejar. Desafortunadamente, no es particularmente reactivo sobre cualquier catalizador conocido bajo condiciones acuosas, y su conversión directa, aun a sobrepotenciales altos, generalmente requiere grandes cantidades de catalizador que contenga aleaciones de metales nobles. La oxidación electroquímica del metanol produce el dióxido de carbono: $CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + CO_2 + 6e^-$. El potencial de equilibrio de la reacción es 0.05V/RHE.

Aun si las velocidades de reacción son mayores en los electrólitos alcalinos (e.g., KOH) que en los ácidos, el anterior es de utilidad limitada debido a la formación de carbonato y bicarbonato: $CH_3OH + 8OH^- \rightarrow 6H_2O + CO_3^= + 6e^-$, necesitando la renovación continua del electrólito. Los electrólitos neutros tienen más bien conductividades iónicas bajas, pero aún más importante, ellos muestran una concentración de polarización mucho más grande para los iones conductores que en los ácidos o álkalis fuertes. Por consecuencia ellos producen la acumulación de los iones OH⁻ en el cátodo y iones H⁺ en el ánodo, reduciendo el voltaje de la celda del orden de 800 mV a densidades de corriente prácticas. Es claro que tales electrólitos no son adecuados para usarse con el metanol. Sin embargo, soluciones buffer que rechazan el CO₂ conteniendo una sal muy soluble (por ejemplo, carbonato-bicarbonato de cesio) pueden reducir en algo este problema, aunque los costos elevados y la baja disponibilidad del cesio no permiten su uso para fines prácticos.

Por estas razones los electrólitos ácidos, notablemente el ácido sulfúrico, han sido usados más comúnmente para el estudio de la oxidación del metanol. Celdas de combustible con metanol directo ("*Direct Methanol Fuel Cell*" —DMFC—) han requerido materiales resistentes al ácido (véase el capítulo 8). Puesto que el alcohol disuelto en el electrólito es menos reactivo, y puede atravesar sin reaccionar a través de la membrana separadora hacia el electrodo de oxígeno o aire. Este efecto llamado "*cross over*" resulta en pérdidas de voltaje y de carga.

Los catalizadores ánodos de platino también llegan a ser contaminados por los productos de oxidación parcial del metanol. Es por eso que en la actualidad se investigan y desarrollan aleaciones, tales como Pt-Ru, Pt-Sn, etc., para evitar o disminuir dicha contaminación. La búsqueda de catalizadores efectivos para la oxidación del metanol y de cátodos con buena tolerancia al metanol es en la actualidad un campo de intensa investigación en diversos laboratorios del mundo. Ya que se busca la posibilidad de fabricar celdas de combustible con metanol directo. La otra alternativa es el uso del metanol en forma indirecta para obtener hidrógeno a partir de su reformación en fase gaseosa a bajas temperaturas para las celdas de combustibles ácidas. Por otra parte, el reformado del metanol sobre catalizadores de níquel-cobre a 200 °C se ha visto como otra alternativa. El problema de la reacción de reforma es que conduce a la formación de hidrógeno y CO necesitando así otro convertidor para eliminar los gases de CO antes de alimentar la mezcla de gases a la celda de combustible. Pequeñas cantidades (\geq 50 ppm) de CO presentes en el hidrógeno de reforma son suficientes para desactivar el ánodo a base de platino. Por lo tanto, en la actualidad se está desarrollando también ánodo más tolerantes al CO. Así esto nos da una idea de la dificultad de promover la electrocatálisis multielectrónica de manera efectiva y de usar el combustible metanol en forma directa, ya que la mayor aplicación para una celda de combustible con metanol directo y aire sería para el uso de vehículos para el transporte. Se requiere alcanzar una densidad de potencia del orden de 200 mW/cm², y tener un tiempo de vida mayor que 2000 horas, y de preferencia no usar más de 1mg/cm² de metales nobles. Hasta ahora la reacción de oxidación del metanol se ha llevado a cabo con catalizadores a base de platino, usando ácido sulfúrico como electrólito. La reacción global en ácido muestra que el electrocatalizador debe desempeñar un papel bifuncional, ya que debe adsorber simultáneamente el metanol y el agua. Puesto que el agua es un reactivo, si no se mantiene una alta actividad del agua en la vecindad del ánodo la velocidad de reacción disminuve.

Ha sido demostrado que el uso de aleaciones de metales nobles da mejores resultados que lo metales nobles puros. El platino ha sido por ejemplo aleado: Pt-M, donde M = Ti, Ta, Ru, Pd, Re, Os, Hg, Sn, As, Sb. v Bi. La mejora catalítica por la presencia del segundo metal parece relacionarse a la facilidad con que el segundo metal active el agua, aumentando la velocidad de oxidación del metanol. También parece ser que los metales de aleación tales como el rutenio, antimonio, rhenio, y molibdeno pueden actuar como cocatalizadores que permiten la oxidación del veneno intermediario COads también como el intermediario adsorbido COH_{ads}. Se ha sugerido que el componente de elevada afinidad al oxígeno actúa independientemente al platino, permitiendo la oxidación de los residuos venenosos vía procesos rédox de superficie; alternativamente, en una solución sólida se puede alterar la configuración electrónica del platino para exaltar la adsorción más fuerte con el oxígeno. En cualquier evento, la función de los electrocatalizadores con aleaciones de platino está asociada con la adsorción del agua o más bien la especie OH_{ads} a potenciales bajos. Además, la presencia del componente de aleación puede debilitar el enlace entre el intermediario que envenena y la superficie del platino.

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

El electrocatalizador ideal para la oxidación del metanol debe ser bifuncional, i.e., debe ser capaz de adsorber y de deshidrogenar el metanol, y debe simultáneamente ser capaz de coadsorber los productos de oxidación del agua, i.e., –OH_{ads} o –O_{ads}. Hasta la fecha, los electrocatalizadores más efectivos para todos los electrólitos acuosos parecen ser las aleaciones de platino, particularmente platino-rutenio.

1.9. Conceptos frontera en electrocatálisis

1.9.1. Diseño de superficies. El efecto "spill over"

Con el avance lento pero gradual del conocimiento de los mecanismos en electrocatálisis, uno puede adquirir una cierta visión para diseñar superficies con actividad (electro)catalítica. Varios hechos experimentales reportados en la literatura indican como poder diseñar a medida tales superficies. Por ejemplo, en la década de los setentas el "dopado" de los bronces de tungsteno sodio con platino (hasta ca. 400 ppm) produjo un aumento de la velocidad de reacción de reducción del oxígeno comparable con la del platino masivo [25]. De este hecho experimental, uno puede intuir que un cierto dopado como el ejemplo que acabamos de describir, corresponde muy bien a un efecto sinergético, o a un fenómeno cooperativo o efecto bimetálico. Este efecto ha sido propuesto como el efecto "spill-over", es decir, la difusión en la superficie de los intermediarios de la reacción del catalizador al soporte. Por otro lado, también se ha observado que hay una variación del calor de adsorción sobre el platino que depende de recubrimiento, θ . El "*spill-over*" reduce el recubrimiento, θ , sobre la superficie y el desalojo de los átomos de oxígeno de la superficie podría ser la causa de la reducción del calor de adsorción. Por lo tanto, es razonable asumir que únicamente la superficie del platino activo (en partículas) versa su oxígeno sobre los alrededores del bronce de tungsteno sodio.

Invariablemente los materiales electrocatalíticos se basan en metales de transición y tal parece ser que el diseño de un catalizador requiere la colocación de iones o átomos de metales de transición en posición óptima unos con respecto a otros en una matriz que sirva para optimizar una configuración electrónica. Ya hemos enfatizado brevemente la dependencia de la adsorción en la electrocatálisis y del papel que desempeñan en este aspecto los metales de transición. Por lo que no es sorprendente que la actividad varíe con la naturaleza del metal de transición v que pueda modificarse al hacer una aleación. Además, la observación de que la velocidad de desprendimiento del hidrógeno pasa a través de un máximo cuando se gráfica versus la energía libre de adsorción es igualmente válida para otros procesos electrocatalíticos. Por lo tanto el objetivo debe ser el diseño del ambiente electrónico del material para obtener una energía libre de adsorción que conduzca a una densidad máxima de corriente y del arreglo geométrico, ya que los mecanismos de electrocatálisis requieren un espaciamiento adecuado de los sitios de adsorción. Con esta idea, uno podría esperar que la distribución de los sitios activos sea una función exponencial con respecto a la energía de adsorción y que la probabilidad de adsorción aumente con el incremento de la energía. De esta manera, el producto de estas dos funciones debe pasar por un máximo con una anchura dada. Esto significaría que para un material dado, una cierta banda de energía estaría disponible en la cual la máxima probabilidad de adsorción ocurriría. Este fenómeno se ilustra esquemáticamente en la figura 1.34a.



Figura 1.34. Distribución de sitios, y probabilidad de adsorción en función de la energía de adsorción, $U_{ads.}$

Este intervalo de energía definiría la zona de especificidad del material electrocatalítico. La pregunta es si esta zona de especificidad se recubre con un valor alto de la constante de velocidad, k. Si este es el caso, entonces se tendría un catalizador excelente. Mecanismos complejos que tienen varias etapas, como aquellos que involucran el rompimiento de enlaces C-C o C-H, tienen necesariamente que requerir de más de un tipo de superficie. Esto hace resaltar el hecho de que el efecto "*spill-over*" tendría lugar porque uno diseñaría una superficie compleja (figura 1.34b).

1.9.2. El efecto NEMCA

El hecho de acoplar la catálisis y la electroquímica dio origen al efecto denominado NEMCA, que viene del inglés "Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity", descrito por primera vez por Vayenas y colaboradores [26-28]. Este acoplamiento es interesante puesto que reúne dos campos aparentemente de dominios científicos diferentes: catálisis heterogénea y electroquímica.

El efecto NEMCA se basa en promover, de forma controlada, la reactividad de una superficie catalítica aplicando un potencial mediante un potenciostato. La reacción catalítica se lleva a cabo en una región de tres fases formada entre el electrólito sólido a conducción iónica (O^{2-}) (ZrO₂ dopado con Y₂O₃), las partículas metálicas depositadas sobre el electrólito, y la fase gaseosa (figura 1.35).



Figura 1.35. La región de tres fases (metal, electrólito sólido, y gas).

Variando el potencial se ha encontrado que no solamente la velocidad de reacción se ve afectada (transferencia de carga neta), sino también que la velocidad de la reacción catalítica (ninguna transferencia de carga) cambia en forma dramática y reversible. En el estado estacionario, el incremento de la velocidad de la reacción catalítica puede ser por lo menos de un factor 100 más elevado que la velocidad de la reacción catalítica a circuito abierto (no promovida) y hasta 3·10⁵ veces más elevada que la velocidad de suministro de iones al catalizador vía el electrólito sólido. Este efecto se ha estudiado en más de 40 reacciones catalíticas. Puesto que este efecto pone en evidencia la importancia entre la ciencia de la superficie y la electroquímica, es esencial comprender parámetros tales como: la energía de activación, la variación de la función trabajo durante la catálisis, que es la medida directa del efecto *"spill-over"* de los iones o de la superficie catalítica, sustancias quimisorbidas, etc.

1.10. LISTA DE ABREVIATURAS

- a_i actividad de i
- b pendiente de Tafel
- C capacitancia diferencial
- C_{ad} capacitancia de adsorción
- C_H capacitancia de Helmholtz
- c concentration
- D_{ox}; D_{red} estados de especies vacantes; estados de especies ocupados
 - DOS density of states
 - E_F nivel de Fermi
 - E_o potencial de equilibrio
 - E_{ox} ; E_{red} energía del estado de equilibrio del ion oxidado; del ion reducido
 - E^s potencial de equilibrio bajo condiciones estándares
 - e carga elemental
 - F constante de Faraday
 - номо Highest Occupied Molecular Orbital
 - j densidad de corriente
 - k_B constante de Boltzmann
 - k constante de velocidad heterogénea
 - L_D espesor de la capa de carga espacial
 - LUMO Lowest Occupied Molecular Orbital

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

- $N_{\text{ox}}\!;N_{\text{red}} \hspace{0.5cm} \text{número de estados de especies Ox y Red}$
 - R_{ct} resistencia de transferencia de carga
 - SHE Standard Hydrogen Electrode
 - T temperatura absoluta
 - V_{pzc} potencial del punto de carga cero
 - x; x_o posición; distancia en equilibrio
 - Z número de coordinación
 - z número de carga
 - α coeficiente de transferencia de carga
 - γ tensión superficial; energía libre de superficie
 - γ_m ; γ_e carga en el metal; carga en el electrólito
 - ΔE diferencia de potencial
 - ΔG^{\neq} energía de activación
 - ΔH_{coh} energía cohesiva
 - $\Delta \phi$ caída de potencial
 - ε constante dieléctrica
 - η sobrepotencial
 - θ grado de recubrimiento
 - λ energía de reorganización del solvente
 - μ_i potencial químico de i
 - v_A número estequimétrico de la especie A
 - ξ coordenada de la reacción
 - σ conductividad; carga
 - σ_{sc} carga en la región de carga espacial
 - σ_{ss} carga de los estados de superficie
 - Φ función trabajo
 - ϕ_I potencial de la fase I
 - φ potencial eléctrico

1.11. REFERENCIAS

- 1. Somorjai GA (1995): Chimie des Surfaces et Catalyse, Ediscience International Paris.
- 2. Wintterlin J, Völkening S, Janssens TVW, Zambelli T, Ertl G (1997): Science 278:1931.
- 3. Wang JX, Adzic RR, Osko BM (1994): J Phys Chem 98:7182.

- Alonso-Vante N, Colell H, Stimming U, Tributsch H (1993): J Phys Chem 97:7381.
- 5. Alonso-Vante N, Borthen P, Fieber-Erdmann M, Strehblow H-H, Holub-Krappe E (2000): Electrochim Acta 45:4227.
- 6. Grahame DC (1957): J Am Chem Soc 79:2093.
- 7. McDonald JR, Barlow CA (1962): J Chem Phys 36:3062.
- 8. Bohnenkampf K, Engell HJ (1957): Z Elektrochem 61:1184.
- 9. Gerischer H (1970), en Eyring H, Henderson D, Jost W (eds.): Physical Chemistry: An advanced treatise, Academic Press, NY, London, Capítulo 5, p. 463.
- 10. Gurney RW (1962): Ions in solution, Dover Publications Inc, NY.
- 11. Trasatti S (1986): Pure Appl Chem 58:955.
- 12. Hoffmann R (1988): Solid and Surfaces: A Chemist's view of bonding in extended structures, VCH Publishers, Inc, NY.
- 13. Brus LE (1983): J Phys Chem 79:5566.
- 14. Henglein A (1997): Ber Bunsenges Phys Chem 101:1562.
- 15. Alivisatos AP (1996): J Phys Chem 100:13226.
- 16. Stuve EM, Krasnopoler A, Sauer DE (1995); Surf Sci 335:177.
- 17. Lang ND, Williams AR (1978): Phys Rev B 18:616.
- Tong YY, Rice C, Godbout N, Wieckowski A, Oldfield E (1999): J Am Chem Soc 121:2996.
- 19. Tong YY, Rice C, Godbout N, Wieckowski A, Oldfield E (2000): J Am Chem Soc 122:1123.
- 20. Trasatti S (1972): J Electroanal Chem 39:163.
- 21. Vallet CE, White CW (1994): Electrochim Acta 39:1537.
- 22. Hsueh KL, Chin DT, Srinivasan S (1983): J. Electroanal Chem 153:79
- Alonso-Vante N (1995): Neue Materialien f
 ür die photo- und elektrokatalytische Energie Umwandlung. Forschungsverbund Sonnenenergie, Themen 94/95: 15.
- Reeve RW, Christensen PA, Hamnet A, Roy Sc (1998): J Electrochem Soc 145:4363.
- 25. McHardy J, Bockris J'OM (1973): J Electrochem Soc 120:53.
- Vayenas CG, Bebelis S, Yentekakis IV, Lintz H-G (1992): Catalysis Today 11: 303.
- Vayenas CG, Ladas S, Bebelis S, Yentekakis IV, Neophytides SG, Yi J, Karavasilis C, Pliangos C (1994): Electrochim Acta 39:1849.
- Vayenas CG, Yentekakis IV, Bebelis S, Neophytides SG (1995): Ber Bunsenges Phys Chem 99:1393.

1.12. Referencias recomendadas

- a) Bard AJ, Faulkner LR (2001): Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, (2nd Edition). John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto.
- b) Bockris JO'M. and Reddy AKN (1970): Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York.
- c) Vetter KJ (1967): Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York.
- d) Bockris JO'M, Khan SUM (1993): Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach, Plenum Press, New York, London.
- e) Koryta J, Dvorak J, Kavan L (1993): Priciples and Applications of Electrochemistry, Wiley, Chichester, New York.
- f) Hamman CH, Hamnett A, Vielstich W (1998): Electrochemistry, Wiley VCH, Weinheim, New York.
- g) Wieckowski A, Savinova E, Vayenas C (Eds) (2003) Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces. Marcel Dekker, Inc, New York, Basel.

Capítulo 2 ELECTROCRISTALIZACIÓN DE METALES CON ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA

Benjamín R. Scharifker Jorge Mostany

RESUMEN Después de describir los principios termodinámicos que establecen la necesidad de la formación de núcleos en transformaciones entre fases, se discute la cinética de los procesos electroquímicos de formación de fases en términos tanto clásicos como atomísticos. También se describen los fundamentos de los métodos experimentales más frecuentemente usados para la determinación de las velocidades de nucleación en ambientes electroquímicos, así como las densidades numéricas de las partículas generadas y su distribución espacial. Por último hacemos referencia a algunos avances recientes en el estudio de la actividad electrocatalítica de partículas metálicas depositadas sobre carbono, polímeros conductores y otros materiales de alta área específica, especialmente relacionados con la conversión de energía y su impacto ambiental.

ABSTRACT We first describe the thermodynamic barrier that requires formation of nuclei during phase transformations and, on that basis, we discuss the kinetics of electrochemical phase formation processes, following the classical and atomistic approaches. We also describe the fundamental aspects of the most frequently used experimental methods for determining the nucleation rates in electrochemical systems, as well as the number densities of the electrodeposited particles and their spatial distribution. Finally we review some recent advancements in the study of the electrocatalytic activity of metallic particles deposited onto carbon, conducting polymers and other high surface area materials. Special attention is paid to energy conversion processes and their effects on the environment.

2.1. Formación de fases sobre electrodos

La aparición de estructuras estables, conocidas como núcleos, es característica en los procesos que involucran transformaciones de fase. Estas estructuras son conglomerados de átomos o moléculas que se constituyen en los centros de propagación de la fase en formación y crecen mediante aportes de material proveniente de la fase madre, involucrando transporte de materia así como, frecuentemente, transformaciones químicas en la interfaz entre el núcleo de crecimiento y la fase madre. La secuencia de eventos que conducen a la formación y creci-

Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela. miento de los núcleos de la fase en formación reduce la sobresaturación (o energía de Gibbs en exceso) del sistema y ocurre en todas las transformaciones de fase de primer orden. La nucleación de una fase nueva puede producirse entonces como consecuencia de variaciones de temperatura, presión o composición y en forma particular, en sistemas electroquímicos, por cambios del potencial eléctrico.

Los procesos electroquímicos de formación de fases encuentran amplia y variada aplicación práctica, incluyendo los bien conocidos recubrimientos metálicos basados en baños electrolíticos de níquel y cromo que ofrecen protección anticorrosiva, los de oro y plata muy usados en orfebrería y joyería así como en la industria electrónica, la recuperación y purificación electroquímica de una variedad de metales, o la producción primaria de metales livianos a partir de sales fundidas.

La posibilidad de controlar electroquímicamente no solamente la naturaleza química del depósito, sino también sus características físicas, es de interés para la preparación de nuevos materiales y su empleo en la obtención de películas semiconductoras, materiales fotoeléctricos y fotoelectroquímicos, polímeros conductores, o catalizadores específicos y de alto rendimiento. En una variedad de situaciones, por ejemplo en celdas de combustible, se desea que el electrocatalizador esté disperso en una matriz de alta área específica. Es por ello que aquí haremos énfasis en la formación y crecimiento de partículas de fases nuevas sobre electrodos, no en el crecimiento electroquímico de los depósitos, aspecto que aparece descritos en otros textos [1].

2.2. FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS DE LA FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FASES

A pesar de que frecuentemente es de interés conocer cómo y a qué velocidad ocurren las transiciones de fase, la descripción termodinámica de las transiciones de fase por lo general se desarrolla en términos de las propiedades en equilibrio de las fases voluminosas involucradas. La descripción de la formación de una fase nueva requiere, sin embargo, tomar en cuenta, al menos, dos factores adicionales: la contribución a la energía total de los cambios en estados superficiales que ocurren y la influencia de esta contribución sobre la velocidad de formación de la fase.

La transformación de una fase en otra ocurrirá solamente cuando las dos fases no estén en equilibrio mutuo. Cuanto mayor sea la desviación del equilibrio, tanto mayor será la tendencia para la transformación. Si ambas fases están bien desarrolladas, es decir, si son lo suficientemente grandes como para que se puedan ignorar los efectos superficiales, entonces la menor desviación del equilibrio que se imponga ocasionará un desplazamiento del borde entre las fases tendiente a minimizar el desequilibrio. No obstante, si las fases no están lo suficientemente desarrolladas, por ejemplo cuando una de ellas ni siguiera se ha formado, la contribución de la superficie inicial a la energía total puede llegar a ser lo suficientemente grande como para impedir la formación de la fase nueva. Tales sistemas están en equilibrio metaestable v pueden subsistir en esa condición por períodos considerables. Ejemplos comunes de este tipo de equilibrios metaestables son los vapores sobresaturados (sobreenfriados o sobrecomprimidos), los líquidos sobrecalentados y los líquidos sobreenfriados, algunos de los cuales, como los vidrios, se mantienen indefinidamente como sólidos amorfos estables.

La fase nueva se genera a partir del sistema metaestable necesariamente en la forma de núcleos. Éstos son conglomerados pequeños de moléculas que, en las condiciones prevalecientes, se han desarrollado hasta un tamaño lo suficientemente grande como para crecer espontáneamente y por ende asegurar su viabilidad y, eventualmente, la estabilidad de la fase nueva. Sus propiedades intensivas se diferencian de las de la fase voluminosa correspondiente sólo en cuanto a su pequeño tamaño. Este punto de vista no es necesariamente correcto debido a que las propiedades, la estructura e incluso la composición de los conglomerados pequeños pueden no ser iguales a las de la fase voluminosa, pero este concepto de un "núcleo", determinado principalmente por su tamaño, es muy útil en el procedimiento de relacionar las descripciones macroscópicas y microscópicas de la formación de fases, como veremos más adelante.

Dejando por ahora de lado el problema del origen de un núcleo y considerando solamente las condiciones de su crecimiento ulterior, el efecto de su pequeñez se manifiesta en la desmesuradamente alta relación de superficie a volumen que presenta, la cual, para los cuerpos macroscópicos ordinarios tiende a cero. Kelvin [2] demostró que la presión de un vapor en equilibrio con una pequeña gota de líquido a una temperatura dada es mayor cuanto menor sea el radio r de la gota. Si ésta no es demasiado pequeña, su energía superficial se puede representar como el producto del área superficial, $4\pi r^2$, y la tensión superficial macroscópica, σ , correspondiente a r $\rightarrow \infty$. El potencial termodinámico del sistema total, compuesto por el vapor V y la gota líquida L, se expresa por la relación,

$$\delta G = \mu_V dn_V + \mu_L dn_L + \sigma dS \qquad (2.1)$$

donde $n_V y n_L$ denotan el número de moléculas de V y L; $\mu_V y \mu_L$ son los potenciales químicos referidos a una molécula de la fase voluminosa a la temperatura y presión dadas, y S es el área superficial de la gota. El equilibrio termodinámico en este sistema está determinado por la condición $\delta G = 0$, la cual para un sistema cerrado lleva a la expresión

$$\mu_{\rm V} - \mu_{\rm L} + 4\pi\sigma d(r^2)/dn_{\rm L} = 0$$
 (2.2)

Denotando el volumen ocupado por una molécula en la fase líquida como Ω_L , entonces $n_L = 4\pi r^3/3\Omega_L y$,

$$\mu_{\rm V} - \mu_{\rm L} + 2\sigma\Omega_{\rm L}/r = 0 \tag{2.3}$$

En el caso límite de r $\rightarrow \infty$, esta expresión se reduce a la condición de equilibrio ordinaria entre fases macroscópicas, $\mu_V = \mu_L$. Diferenciando (2.3) y tomando en cuenta que $d\mu_V = \Omega_V dp$ y que $d\mu_L = \Omega_L dp$, donde Ω_V es el volumen por molécula en la fase gaseosa y p es la presión, entonces

$$(\Omega_{\rm v} - \Omega_{\rm L})dp = 2\sigma\Omega_{\rm L}d(l/r)$$
(2.4)

Despreciando Ω_L frente a Ω_V y considerando el vapor como un gas ideal, para el cual $\Omega_V = kT/p$, donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura, esta ecuación queda expresada en la forma,

$$kTd \ln p = 2\sigma \Omega_L d(1/r)$$

la cual lleva a

$$\ln(p/p_{\infty}) = 2\sigma \Omega_{\rm L}/rkT \qquad (2.5)$$

donde $p/p\infty$ es la relación entre las presiones ejercidas sobre la superficie de radio de curvatura r y sobre la superficie plana, de radio de curvatura infinito, respectivamente. Este es el punto de partida de la teoría clásica de nucleación. De acuerdo con la ecuación (2.5), los conglomerados pequeños de la fase nueva estarán caracterizados por un exceso de presión de vapor. Si la presión de sobresaturación es mayor que p, el conglomerado continuará creciendo. Si es menor que p, el conglomerado tenderá a evaporarse. En virtud de que todo conglomerado ha debido ser originalmente de tamaño molecular (por ende p >> p∞), aún queda la pregunta de cómo aparecen alguna vez los núcleos de una fase. La respuesta a esa pregunta es que todos los sistemas a temperatura finita sufren fluctuaciones v que eventualmente una de esas fluctuaciones producirá un conglomerado cuya presión de vapor sea menor o igual que la presión de sobresaturación. En ese momento se formará la fase nueva que, de acuerdo con la teoría clásica, seguirá creciendo. Pero antes de adentrarnos en una discusión detallada de este asunto, debemos referirnos brevemente a algunos conceptos fundamentales necesarios para la discusión del equilibrio y transformaciones entre fases en sistemas electroquímicos.

La nucleación electroquímica puede considerarse como una serie de reacciones parciales, donde al menos una de ellas involucra la transferencia de portadores de carga (electrones e iones) a través de la doble capa en la frontera entre dos fases. La velocidad del proceso estará determinada por la diferencia de potencial que exista a través de la doble capa, en reacciones tales como,

$$M^{z^+}_{(solución)} + ze^-_{(electrodo)} \rightarrow M_{(fase nueva)}$$
 (2.6)

para la reducción de iones de metales a la fase metálica correspondiente, o

$$M_{(solido)} + aX^{z}_{(solución)} \rightarrow MX_{a(fase nueva)} + aze_{(electrodo)}$$
 (2.7)

para la formación de un electrodepósito anódico. De acuerdo con Erdey-Gruz y Volmer [3], la sobresaturación, c/c∞, donde c es la concentración de iones en solución en equilibrio con una superficie de radio de curvatura r y c∞ es la concentración en equilibrio con la superficie plana, está determinada directamente por el sobrepotencial, $\eta = E - E_{rev}$, donde E es el potencial del electrodo y E_{rev} es el potencial de equilibrio que se establece en la ausencia de flujo neto de corriente¹. Para el electrodo metal/ion metálico,

$$\eta = (RT/zF)\ln(c/c_{\infty})$$
(2.8)

donde F es la constante de Faraday. Esta relación pone de manifiesto que las condiciones que gobiernan el proceso de nucleación electroquímica pueden ser controladas en forma rápida, precisa y reversible por medio del potencial externamente aplicado.

2.3. CINÉTICA DE LA NUCLEACIÓN ELECTROQUÍMICA

2.3.1. El modelo clásico de nucleación

De la ecuación (2.1), la energía de Gibbs de formación de un núcleo se puede describir formalmente como [4],

$$\Delta G = \delta G_{\text{volumen}} + \delta G_{\text{sup efficie}}$$
(2.9)

donde

$$\delta G_{\text{volumen}} = (4/3)\pi r^3 \Delta G_{\text{v}}$$
(2.10)

 ΔG_V siendo la energía de Gibbs de formación de la fase voluminosa por unidad de volumen, y

$$\delta G_{\text{sup efficie}} = 4\pi r^2 \sigma \qquad (2.11)$$

 $\delta G_{volumen}$ es siempre una cantidad negativa; no es otra cosa sino la tendencia a ocurrir de la transformación de fase y la manera termodiná-

¹ Esta definición del sobrepotencial está estrictamente restringida a una sola reacción electródica para la cual el potencial de equilibrio está unívocamente definido por la igualdad de las velocidades de una única pareja de reacciones rédox, es decir, no por una corriente fortuitamente nula que surja de una mezcla de reacciones procediendo continuamente hacia el equilibrio. mica de decir que la fase nueva es estable con respecto a la fase inicial. Por el otro lado la contribución superficial, $\delta G_{superficie}$, es necesariamente positiva, porque de lo contrario el área interfacial tendería a maximizarse, lo que equivaldría a diluir la fase nueva en la fase inicial. Para valores pequeños de r este segundo término es grande y predominante, por lo que el cambio total de energía de Gibbs involucrado en la formación del núcleo también es positivo, es decir, $(\partial \Delta G/\partial r)_{r \text{ pequeño}} > 0$. Sin embargo, para valores grandes de r este el primer término el que domina y $(\partial \Delta G/\partial r)_{r \text{ grande}} < 0$. Es evidente entonces que existirá un valor particular del radio, r = r*, para el cual el cambio de energía de Gibbs sea máximo, es decir, $(\partial \Delta G/\partial r)_{r*} = 0$. Diferenciando (2.9) con respecto a r e igualando a cero resulta

$$\left(\partial \Delta G/\partial r\right)_{r^*} = 4\pi (r^*)^2 \Delta G_v + 8\pi (r^*)\sigma = 0 \tag{2.12}$$

de donde se halla que r* es

$$r^* = -2\sigma/\Delta G_v \tag{2.13}$$

A r* se le conoce como el radio crítico. Los conglomerados con un radio de curvatura menor que r* tenderán a minimizar su energía desapareciendo en la fase inicial, mientras que los conglomerados mayores tenderán a crecer espontáneamente. Un conglomerado de radio r* por lo tanto se llama un núcleo crítico. Debido a que $(\partial \Delta G/\partial r)_{r^*} = 0$, el núcleo crítico está en un equilibrio preciso con la fase inicial, es decir, las probabilidades de su crecimiento o su decaimiento se igualan. Si r \rightarrow r + δr , el conglomerado tenderá a crecer indefinidamente o, alternativamente, si r \rightarrow r – δr el conglomerado tenderá a desaparecer. La ecuación (2.13) es una consecuencia directa de (2.5), se la conoce como la ecuación de Gibbs-Kelvin y relaciona la energía de Gibbs de una interfaz con su radio de curvatura. El trabajo reversible requerido para formar un conglomerado de tamaño crítico a partir de la fase sobresaturada se puede obtener de (2.12) integrando desde r = 0 a r = r* [4],

$$\Delta G *_{hom o} = (16\pi/3)\sigma^3 / \Delta G_V^2 = (\sigma/3)4\pi (r*)^2$$
(2.14)

al cual hemos llamado ΔG^*_{homo} (en fase homogénea) para recalcar que se trata del trabajo de formación del núcleo crítico en el seno de la so-

lución. Comparando las ecuaciones (2.13) y (2.5) resulta evidente que tanto el radio del núcleo crítico como el trabajo necesario para su formación son funciones de la relación c/c ∞ . Cuando c = c ∞ , es decir, cuando la solución está saturada con respecto a una interfaz de radio de curvatura infinito, el trabajo requerido para formar un núcleo también tiende a infinito, por lo que la transformación de fase no tiene lugar. A medida que la relación c/c∞, también conocida como la relación de sobresaturación, aumenta, el radio del núcleo crítico y por lo tanto su trabajo reversible de formación disminuye. La sobresaturación es por lo tanto uno de los factores importantes que establecen el trabajo requerido para formar un núcleo crítico. Pero no es el único. En la mayoría de los casos y sobretodo en condiciones electroquímicas, la formación de una fase ocurre sobre una superficie, y la interacción que se establece entre la fase nueva y la superficie también influye en forma importante en determinar el trabajo reversible de formación de los núcleos críticos, lo cual ocurrirá, preferentemente, sobre los así llamados sitios activos, acerca de los cuales nos referiremos más adelante

Consideraremos la deposición de una fase líquida en la interfaz sólido/solución. La superficie del líquido hace contacto con la superficie sólida con un ángulo característico θ , conocido como ángulo de contacto [5] y definido como el ángulo entre los planos tangentes al líquido y al sólido a lo largo de la línea de contacto, como se muestra en la figura 2.1.

Hay tres fuerzas de tensión superficial en cualquier punto de la línea de equilibrio entre las tres fases: la tensión superficial $\sigma_{1,2}$ entre el líquido depositado y la solución, dirigida al ángulo de contacto θ , la tensión superficial $\sigma_{1,3}$ entre el sólido y la solución, dirigida en la direc-



Figura 2.1. Modelo de una gota líquida en contacto con la superficie de un sólido.

ción del plano, y la tensión superficial $\sigma_{2,3}$ debida a la interfaz entre el sólido y el líquido, también sobre el plano pero en sentido contrario a $\sigma_{1,3}$. Para mantener el equilibrio, el sólido reaccionará con una fuerza adicional dirigida hacia su interior, perpendicular a su superficie. La condición de equilibrio se puede expresar por la ecuación de Young,

$$\sigma_{2,3} - \sigma_{1,2}\cos\theta - \sigma_{1,3} = 0 \tag{2.15}$$

Una segunda relación entre las tres tensiones superficiales se obtiene considerando el trabajo $W_{2,3}$ necesario para separar una unidad de área de la interfaz sólido|solución a través de la ecuación de Dupré; la conservación de la energía requiere que [6]

$$\sigma_{2,3} + W_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \tag{2.16}$$

Restando (2.15) de (2.16),

$$W_{2,3} = \sigma_{1,2} (1 + \cos \theta)$$
 (2.17)

El trabajo W_{2,3} es máximo cuando $\theta = 0^{\circ}$ y el líquido moja totalmente al sólido y W_{2,3} es cero cuando $\theta = 180^{\circ}$ y el líquido no moja al sólido. Por lo tanto el ángulo de contacto constituye una buena medida de la energía de interacción entre las fases.

El trabajo de formación de una gota sobre una superficie se puede escribir como

$$\Delta G = \Delta G_{v}v + \sigma_{1,2}S_{1,2} + \sigma_{2,3}S_{2,3} + \sigma_{1,3}S_{1,3}$$
(2.18)

donde v es el volumen de la gota y S_{1,2}, S_{2,3} y S_{1,3} son las áreas superficiales de las diferentes interfaces formadas. Para calcular el trabajo de formación del núcleo crítico basta con conocer la relación $\phi(\theta)$ del volumen del casquete esférico en contacto con el sólido, v, al de la esfera con el mismo radio de curvatura, V_e, en equilibrio con la solución sobresaturada. El trabajo de formación del núcleo crítico en la superficie (heterogéneo) vendrá dado entonces por el de la esfera con el mismo radio de curvatura, (2.14), multiplicado por $\phi(\theta)$:

$$\Delta G *_{hetero} = \Delta G *_{hom o} \phi(\theta) = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{1,3}}{\Delta G_{V}^{2}} \phi(\theta)$$
(2.19)

El volumen del casquete esférico es v = $(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)\pi r^3/3$ y, dado que el volumen de la esfera es V_e = $4\pi r^3/3$,

$$\varphi(\theta) = \frac{v}{V_c} = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos_3\theta}{4}$$
(2.20)

Debido a que $0 \le \phi(\theta) \le 1$, la nucleación en la interfaz siempre requiere menos energía que la nucleación en el seno de la fase inicial.

Para la descripción de las transformaciones de fase bajo condiciones electroquímicas, es de interés establecer la influencia del sobrepotencial sobre la formación de los núcleos. En estas condiciones, la energía de Gibbs de formación del material en la interfaz, ΔG_V , surge de la transferencia de carga de las especies iónicas a través de la doble capa, por lo que podemos definirla entonces directamente en términos del producto de la carga neta de formación del conglomerado y el sobrepotencial aplicado,

$$\Delta G_V = -zF\eta \rho/M \tag{2.21}$$

donde ρ es la densidad del depósito y M es el peso molecular de la especie depositante. En estos términos, la energía libre de formación de un núcleo crítico sobre un electrodo se puede expresar como

$$\Delta G *_{hetero} = \frac{16\pi\sigma^3 M^2 \phi(\theta)}{3\rho^2 z^2 F^2 \eta^2}$$
(2.22)

donde para simplificar la notación hemos escrito σ en vez de $\sigma_{1,3}$. De esta expresión se obtiene que

$$r^* = \frac{2\sigma M}{\rho z F |\eta|} \tag{2.23}$$

La figura 2.2 muestra la energía libre de conglomerados hemisféricos ($\theta = 90^\circ$, $\phi(\theta) = \frac{1}{2}$) de mercurio en función de su radio, para diferentes valores del sobrepotencial.

2.3.2. La velocidad de nucleación

La probabilidad de formación de un núcleo crítico es proporcional a exp $(-\Delta G^*/kT)$ [7], por lo tanto la velocidad de nucleación será proporcional a exp $(-4\pi\sigma(r^*)^2\phi(\theta)/3kT)$. Este término exponencial es central en la teoría de nucleación. La descripción de la velocidad de nucleación requiere, además, la determinación de los factores preexponenciales. De acuerdo con Farkas [8], cada conglomerado está caracterizado por su número de moléculas. n. v mediante argumentos cinéticos, es posible evaluar la evolución de n en el tiempo. Dado que n es un número entero, sólo puede cambiar en ±1 debido a la incorporación aleatoria o pérdida de moléculas. Es posible, en principio, que n cambie en 2 o incluso más unidades debido a la agregación de dímeros, trímeros, etc., pero éstos eventos serán poco frecuentes y pueden despreciarse. Este argumento lleva a una expresión para la velocidad de nucleación que contiene una constante de integración indeterminada, que Becker y Döring lograron eliminar reintroduciendo los conglomerados que alcanzaran un cierto tamaño, ligeramente mayor que el crítico, como un número equivalente de monómeros [9]. De esta forma, aun en un sistema cerrado, se mantiene un estado estacionario y bajo estas condiciones el número de conglomerados de cada tamaño permanece constante, lo cual permite definir una distribución de tamaños de conglomerados en estado estacionario, quedando entonces expresada la velocidad de nucleación como la velocidad de agregación de moléculas al núcleo crítico, multiplicada por la concentración estacionaria de conglomerados de tamaño crítico.

El tratamiento de Zeldovich [10] no difiere en lo fundamental de los argumentos ya expuestos, pero la formulación más refinada del problema permitió una evaluación más precisa de los parámetros críticos con un mínimo de suposiciones, siguiendo las consideraciones de la teoría de estados de transición de Kramers, según la cual el paso a través del estado activado está sujeto a influencias aleatorias externas, similar al movimiento Browniano de partículas en un campo intenso [11]. Zeldovich consideró entonces que el sistema contenía un número total constante de moléculas, sufriendo fluctuaciones estadísticas a una temperatura T. Si $C_n(t)$ es la concentración de conglomerados de n moléculas a un tiempo t entonces, permitiendo solamente transiciones entre vecinos contiguos, es decir, de n a n - 1 o n + 1,

$$n-1 \xrightarrow{\alpha_{n-1}} n \xrightarrow{\alpha_n} n+1$$

La velocidad de evolución de conglomerados de n moléculas se puede describir por

$$dC_{n}(t)/dt = \alpha_{n-1}C_{n-1}(t) - (\alpha_{n} + \beta_{n})C_{n}(t) + \beta_{n+1}C_{n+1}(t) \quad (2.24)$$

que tiene la forma de la ecuación diferencial de Kolmogorov para procesos de Markov en espacio de números discreto y tiempo continuo [12]. $\alpha_n y\beta_n$ son, respectivamente, las probabilidades netas de incorporación o pérdida de moléculas por parte de un conglomerado por unidad de tiempo, las cuales pueden definirse formalmente como las frecuencias de agregación o disociación multiplicadas por el área superficial del conglomerado de n moléculas. Debido a lo minúsculo de los conglomerados, $\alpha_n y \beta_n$ no son funciones sencillas de n y por lo general se desconocen. Sin embargo, si $\alpha_n y \beta_n$ no son funciones del tiempo, existe una distribución en equilibrio C^o_n de tamaños de los agregados, tal que dC^o_n/dt = 0 para C_n(t) = C^o_n. Entonces, de (2.24),

$$\alpha_{n-1}C_{n-1}^{\circ} - (\alpha_{n} + \beta_{n})C_{n}^{\circ} + \beta_{n+1}C_{n+1}^{\circ} = 0$$

de la cual se obtiene que

$$\beta_{n+1} = (\alpha_n C_n^{\circ} + \beta_n C_n^{\circ} - \alpha_{n-1} C_{n-1}^{\circ}) / C_{n+1}^{\circ}$$

Del principio de balance detallado, $\beta_n C^{\circ}_n = \alpha_{n-1} C^{\circ}_{n-1}$, por lo tanto,

$$\beta_{n+1} = \alpha_n C^{\circ}_{n} / C^{\circ}_{n+1} , \beta_n = \alpha_{n-1} C^{\circ}_{n-1} / C^{\circ}_n$$
(225)

Estas ecuaciones establecen que en el equilibrio el número de conglomerados que progresan de n a n+1 es igual a los que decaen de n+1a n por unidad de tiempo. Sustituyendo (2.25) en (2.24),

$$dC_{n}(t)/dt = \alpha_{n-1}C_{n-1}(t) - \alpha_{n}C_{n}(t) - (\alpha_{n-1}C_{n-1}^{\circ}/C_{n}^{\circ})C_{n}(t) + (\alpha_{n}C_{n}^{\circ}/C_{n+1}^{\circ})C_{n+1}(t)$$

$$\frac{\mathrm{d}C_{n}(t)}{\mathrm{d}t} = \alpha_{n-1}C_{n-1}^{\circ}\left\{\left(\frac{C_{n-1}(t)}{C_{n-1}^{\circ}}\right) - \left(\frac{C_{n}(t)}{C_{n}^{\circ}}\right)\right\} - \alpha_{n}C_{n}^{\circ}\left\{\left(\frac{C_{n}(t)}{C_{n}^{\circ}}\right) - \left(\frac{C_{n+1}(t)}{C_{n+1}^{\circ}}\right)\right\}$$
(2.26)

Esta ecuación de diferencias se puede aproximar a una ecuación diferencial si el tiempo en que ocurre la transformación de fase macroscópica es grande comparado con el tiempo característico de los procesos de agregación y decaimiento, α^{-1} y β^{-1} ,

$$\frac{\partial C_{n}(t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left\{ \alpha_{n} C^{\circ}_{n} \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{C_{n}(t)}{C^{\circ}_{n}} \right) \right\}$$
(2.27)

 $\beta_n C^{\circ}_n = \alpha_n$

La ecuación (2.27) es en esencia una ecuación de difusión en presencia de una fuerza externa (ecuación de Fokker-Planck) y la cantidad α_n desempeña un papel similar al del coeficiente de difusión en la ecuación de Fick; para el caso particular C^o_n = C^o = constante, sustituyendo α_n por D obtenemos la ley de Fick,

$$\frac{\partial C_{n}(t)}{\partial t} = D \frac{\partial^{2} C_{n}(t)}{\partial n^{2}}$$
(2.28)

Pero en general el campo de fuerza o gradiente de energía de Gibbs introducido por las Ecs (2.9)-(2.11) tiene que ser retenido en la descripción de la difusión aleatoria de los conglomerados a través de la distribución de tamaños. La concentración en equilibrio de n-meros viene dada por

$$C_{n}^{\circ} = C_{1} \exp\left(-\Delta G_{n}^{\theta}/kT\right)$$
(2.29)

donde $\Delta G \theta_n$ es la energía de Gibbs estándar de formación de un n-mero a partir de n monómeros y C₁ es la concentración de monómeros en la fase inicial. Refiriéndonos a la ecuación (2.14) que describe la energía de Gibbs de un conglomerado crítico (véase la figura 2.2), resulta entonces



Figura 2.2. Energías libres de formación de conglomerados hemisféricos de mercurio en contacto con una solución acuosa de iones Hg₂²⁺ a diferentes sobrepotenciales, en función de su tamaño. $\sigma = 300$ dinas cm⁻¹, obtenida por extrapolación de la curva electrocapilar de Hg en contacto con KNO₃ a E^o_{Hg(II)Hg} = 0.8 V.

claro que el mínimo de C°_n ocurre a n = n* (n* es el número de moléculas que conforman el conglomerado crítico) o r = r* y que $\Delta G^* = \Delta G \theta_{n^*}$ constituye por lo tanto la energía de Gibbs de activación para la nucleación. Sustituyendo (2.29) en (2.27),

$$\frac{\partial C_{n}(t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left\{ \alpha_{n} \frac{\partial C_{n}(t)}{\partial n} + \frac{\alpha_{n} C_{n}(t)}{kT} \frac{\partial (\Delta G^{\theta}_{n})}{\partial n} \right\}$$
(2.30)

Para resolver esta ecuación es conveniente definir una "región crítica" de valores de n, dentro de la cual las energías de Gibbs de los conglomerados difieren del máximo ΔG^* en menos de kT, la energía de las fluctuaciones térmicas (véase la figura 2.3). Debido a que $(\partial \Delta G \theta_n / \partial n)_{n^*} = 0$, las variaciones de ΔG dentro de la región crítica pueden despreciarse en una primera aproximación y el segundo término de la derecha en (2.30) será pequeño con respecto al primero. Más aún, la dependencia de α_n con n será débil en relación con la que caracteriza la función de distribución $C_n(t)$, por lo que también puede despreciarse. La ecuación (2.13) puede resolverse entonces en el estado estacionario cuando la sobresaturación es fija y los conglomerados que llegan a un tamaño macroscópico determinado son instantáneamente extraídos del sistema y remplazados por una cantidad equivalente de monómeros. En estas condiciones $\partial C_n(t)/\partial t = 0$ y entonces



 $\alpha_{n} C^{\circ}_{n} \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{C_{n}}{C^{\circ}_{n}} \right) = -J_{s}$ (2.31)

Figura 2.3. Región crítica alrededor de n* dentro de la cual las energías de los conglomerados hemisféricos de mercurio a $\eta = -90$ mV difieren de ΔG^* en menos de kT.

donde J_s es el flujo en estado estacionario de conglomerados a través de la distribución de tamaños de los conglomerados (el espacio n). C_n no es función del tiempo, dado que es la concentración en estado estacionario de n-meros, pero debe tenerse presente que C_n no es, en general, igual a C_n° . De hecho, C_n resulta inmediatamente de la integración de (2.31),

$$C_n = J_s C^{\circ}_n \int_{1}^{\infty} \left(\frac{dn}{\alpha_n C^{\circ}_n} \right)$$
(2.32)

con las siguientes condiciones de contorno,

$$C_n/C_n^\circ = 1 , \quad n = 1$$

$$C_n/C_n^\circ = 0 , \quad n \to \infty$$
(2.33)

esta última debido a la condición impuesta de que el sistema esté en estado estacionario, lo cual requiere que $C_n = 0$ para todo n mayor que un cierto valor, además de que $C^{\circ}_n \rightarrow \infty$ a medida que $n \rightarrow \infty$. Sustituyendo (2.29) en (2.32),

$$C_{n} = J_{s} \exp(-\Delta G_{n}^{\theta} / kT) \int_{1}^{\infty} \frac{\exp(\Delta G_{n}^{\theta} / kT)}{\alpha_{n}} dn \qquad (2.34)$$

Debido a que la función $exp(-\Delta G\theta_n/kT)$ presenta un máximo agudo en n = n*, α_n se puede remplazar por su valor en n = n* y sacarse fuera de la integral. Por otro lado, podemos desarrollar $\Delta G\theta_n$ alrededor del máximo en una serie de Taylor,

$$\Delta G_{n}^{\theta} = \Delta G_{n*}^{\theta} + \left(\frac{\partial^2 \Delta G_{n}^{\theta}}{\partial n^2}\right)_{n*} \frac{(n-n*)^2}{2} = \Delta G_{n*}^{\theta} - \gamma \frac{(n-n*)^2}{2} \quad (2.35)$$

donde $\gamma = -(\partial^2 \Delta G \theta_n / \partial n^2)_{n^*}$ es una cantidad positiva en vista de que $\Delta G \theta_n$ es máximo en n^{*}. Sustituyendo en (2.34),

$$C_{n} = \frac{J_{s}}{\alpha_{n^{*}}} \exp\left[\left(\Delta G^{\theta_{n^{*}}} - \Delta G^{\theta_{n}}\right)/kT\right] \int_{1}^{\infty} \exp\left(-\gamma \xi^{2}/2kT\right) d\xi \quad (2.36)$$

donde $\xi = (n - n^*)$. Debido a que C^o₁ es mucho mayor que C^o_n, entonces $1/C^{\circ}_n$ (véase 2.32) será muy pequeño fuera de la región crítica, por lo que el límite inferior de integración se puede extender a $-\infty$ para obtener una integral de forma estándar,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\gamma \xi^2 / 2kT) d\xi = \sqrt{2\pi kT/\gamma}$$
 (2.37)

Remplazando $\exp(-\Delta G\theta/kT)$ por C°_n/C₁ de (2.29), sustituyendo el resultado (2.37) en (2.36) y rearreglando,

$$\frac{C_{n}}{C_{n}^{\circ}} = \frac{J_{s}}{C_{1}\alpha_{n^{*}}} \exp(\Delta G_{n^{*}}^{\theta}/kT) \sqrt{2\pi kT/\gamma}$$
(2.38)

Fuera de la región crítica, la desviación de la distribución en estado estacionario de conglomerados de la distribución en equilibrio es prácticamente nula. Por lo tanto, la relación C_n/C°_n se puede igualar a 1 para $n \ll n^* - (kT/\gamma)^{1/2}$; la extensión de la región crítica queda entonces definida aquí como $(kT/\gamma)^{1/2}$. Para $n > n^* + (kT/\gamma)^{1/2}$, la relación C_n/C°_n cae rápidamente a cero. El valor de C_n^* se puede estimar a partir de las condiciones de contorno (2.33), dado que C_n/C°_n debe variar de 1 a 0 en un intervalo de n comparable a la anchura de la región crítica. Linea-lizando esta variación y evaluando en su punto medio n^* ,

$$C_{n^*} = C_{n^*}^{\circ}/2 \tag{2.39}$$

Dada la condición de flujo estacionario impuesta a lo largo del espacio de tamaños de conglomerados, podemos utilizar (2.38), en forma general solamente aplicable para n << n*, para calcular el flujo en estado estacionario de los conglomerados a través del tamaño crítico. Entonces, debido a que $C_n/C_n^\circ = 1$ para n << n*,

$$J_{s} = C_{1}^{\circ} \alpha_{n*} \exp(-\Delta G_{n*}^{\theta} / kT) \sqrt{\gamma/2\pi kT}$$

o, en virtud de (2.29),

$$J_{s} = C^{\circ}_{n^{*}} \alpha_{n^{*}} \sqrt{\gamma/2\pi kT} = Z\alpha_{n^{*}} C^{\circ}_{n^{*}}$$
(2.40)

De esta forma la velocidad de nucleación en estado estacionario queda expresada simplemente por el producto de la concentración en equilibrio de conglomerados críticos, $C^{\circ}_{n^*}$, la velocidad a la cual se agregan monómeros a la superficie los conglomerados críticos, α_{n^*} , y un "factor de no equilibrio", Z, conocido como el factor de Zeldovich, que toma cuenta de que la concentración en estado estacionario de n* es solamente ¹/₂ de su concentración en equilibrio y que los conglomerados críticos todavía pueden decaer. El factor de Zeldovich queda definido como

$$Z = \sqrt{-\frac{1}{2\pi kT} \left(\frac{\partial^2 \Delta G^{\theta}_n}{\partial n^2}\right)_{n^*}}$$
(2.41)

La ecuación (2.40) se obtuvo como solución de (2.27), pero haciendo referencia a la formulación equivalente dada por (2.30), el significado físico simple de (2.40) queda aún más en evidencia [13]. El término que contiene la variación de $\Delta G \theta_n$ con n en (2.30) se puede despreciar dentro de la región crítica, porque por definición $(\partial \Delta G \theta_n / \partial n)_{n^*} = 0$. La expresión de J_s se reduce entonces a:

$$J_{s} = -\alpha_{n*} (\partial C_{n} / \partial n)_{n*}$$

la cual es claramente una ecuación de difusión que puede resolverse aproximadamente con un modelo de capa límite. Podemos remplazar $-(\partial C_n/\partial n)_{n^*}$ por $C_{n^*}/\Delta n$, donde Δn es el ancho de la región crítica. Esta anchura viene dada por la de la curva gaussiana que describe el comportamiento de C_n y que se obtiene a partir de (2.37) como $(2\pi kT/\gamma)^{1/2}$. Tomando en consideración que la difusión ocurre a ambos lados de la región crítica, se obtiene entonces la siguiente expresión,

$$J_{s} = 2\alpha_{n*}C_{n*}/\sqrt{2\pi kT/\gamma}$$
(2.42)

la cual es idéntica a (2.40).

2.3.3. La energía libre de formación de los conglomerados

La exposición detallada de los argumentos de Becker-Döring y Zeldovich expuestos en la sección anterior permite identificar las suposiciones y aproximaciones más importantes de la consideración de la cinética de la nucleación:

 a) La primera suposición surge de la eliminación de las velocidades de las reacciones reversas mediante la introducción de una distribución de conglomerados en equilibrio.

b) Otra simplificación se introduce al despreciar el número de moléculas en los conglomerados cuando son números enteros y suponer que los cambios de energía de Gibbs en la progresión a través del tamaño crítico son continuos. Esta aproximación pudiera considerarse cierta cuando n* es un número relativamente grande, mayor que, digamos, 100.

c) Luego se supone que la distribución en equilibrio de los conglomerados puede ser descrita con la ley de distribución de Boltzmann. d) Se define una región crítica dentro de la cual la variación de energía de Gibbs del conglomerado durante su tránsito aleatorio a través del espacio de tamaños es pequeña comparada con kT. Dentro de esa región crítica se supone entonces que α_n , el coeficiente de difusión en el campo de fuerza, es independiente del tamaño del conglomerado.

e) Se permite un flujo en estado estacionario de conglomerados a través de la distribución, reincorporando como monómeros a los conglomerados supercríticos que abandonan la región crítica.

f) Se halla la distribución estacionaria de conglomerados y, postulando que ésta es idéntica a la de equilibrio para conglomerados menores que aquellos dentro de la región crítica, se expresa la velocidad de nucleación en términos de la concentración en equilibrio de conglomerados críticos, determinada únicamente por su energía de Gibbs de formación.

g) En este último paso se hace una aproximación adicional, se realiza una integración con límite inferior para n de $-\infty$ en lugar del más natural de 1. Esta aproximación no introduce mayor error para valores grandes de n*, dado que la función a integrar presenta un máximo agudo en n = n*, pero no es válida para valores pequeños de n*. A pesar de que para un n* pequeño la integral pudiera resolverse con el límite inferior apropiado por métodos numéricos, la validez de los argumentos presentados en el apartado 2.3.1 para el cálculo de ΔG^* tampoco garantiza pequeños valores de n*.

El tratamiento del factor preexponencial de Becker-Döring y Zeldovich puede considerarse entonces como una buena aproximación para condiciones bajo las cuales sea posible calcular ΔG^* . La principal dificultad en la formulación de la velocidad de nucleación está en la evaluación de la concentración en equilibrio de los conglomerados en términos de su energía libre de formación. La manera clásica de hacerlo es, como ya se describió, la de considerar a todos los conglomerados independientemente de su tamaño como un mismo tipo de producto, ΔG_n^* es obtenida del cambio de energía libre de Gibbs para su formación a partir de monómeros, como la suma de términos de "volumen" y "superficie" (véase 2.9). Para conglomerados pequeños este procedimiento está sujeto a críticas debido a varias razones. En primer lugar, las propiedades termodinámicas de conglomerados pequeños, por ejemplo su tensión superficial o su composición, se supone que son idénticas a las de la fase extensa en equilibrio. En particular se considera que la composición química del conglomerado es homogénea, pero esto no es así para
conglomerados de apenas unos pocos Ångstroms de diámetro. Dado que para ellos el espesor del límite interfacial sería comparable al del radio de curvatura de su superficie, no resulta apropiado extrapolar el concepto normal de tensión superficial a pequeños agregados de moléculas [14]. Dado que la tensión superficial surge de la abrupta discontinuidad entre fases, ésta debiera ser menor a altas curvaturas [15]. El espesor superficial de la región de transición líquido-vapor se ha calculado para varios líquidos simples [16], para argón a 130 K es de unos siete u ocho diámetros moleculares. Esto significa que las propiedades termodinámicas de un sistema compuesto de vapor de argón y conglomerados de argón de menos de ~300 moléculas diferirán apreciablemente de las de un sistema compuesto por las fases extensas líquida y vapor, a la misma temperatura. Esta es la base del modelo de la gota difusa [17], según el cual el núcleo presenta, a bajas sobresaturaciones, propiedades uniformes con energía interfacial independiente de la curvatura, pero a medida que aumenta la sobresaturación, el trabajo de formación decrece progresivamente, la interfaz con la fase externa se vuelve cada vez más difusa hasta que ninguna parte del núcleo presenta composición uniforme, la composición en el centro del núcleo se aproxima a la de la fase externa y el radio primero disminuye, pasa por un mínimo y luego se vuelve infinito a medida que el trabajo de formación tiende a cero. En consecuencia, no es posible conocer la energía de Gibbs de formación de conglomerados pequeños, necesaria para calcular la velocidad de nucleación, a menos que se conozca su tensión (o energía) superficial.

En un estudio experimental de la nucleación electroquímica de metales a partir de sales fundidas, Hills *et al.* [18] determinaron que el radio del núcleo crítico pasaba por un mínimo a medida que aumentaba la sobresaturación. El modelo de la gota difusa mencionado arriba predice este comportamiento, pero su adopción traslada el problema de la determinación de la tensión superficial de conglomerados pequeños a la tarea aún más compleja de calcular la energía de Gibbs de formación de una fase no homogénea. Una alternativa que describe este comportamiento es la de introducir en la expresión clásica de la energía de formación de la superficie, ecuación (2.9), las tensiones superficiales entre el líquido y la fase sobresaturada a los diferentes sobrepotenciales [19], en lugar de la tensión en equilibrio entre el líquido y la fase saturada. No deja de resultar sorprendente que esta extrapolación de las propiedades macroscópicas de los materiales a conglomerados pequeños conduce a un acuerdo razonable con las ecuaciones cinéticas generales de la teoría clásica de nucleación.

2.3.4. El modelo atomístico de nucleación

Por las razones expuestas en la sección anterior, el modelo de la gota líquida presenta serias dificultades para describir la velocidad de nucleación cuando el tamaño crítico es de apenas unos pocos átomos, como es común encontrar en los estudios experimentales de la nucleación electroquímica. Para conglomerados tan pequeños, no sólo es que resulta inadecuado el uso de las energías superficiales macroscópicas en el cálculo de las velocidades de nucleación, sino que el propio concepto de energía interfacial queda sujeto a dudas. Por ejemplo, si un conglomerado contiene menos de seis átomos, todos los átomos estarán en su superficie. Sobre esta base, Walton [20] desarrolló una expresión para la concentración de los conglomerados usando mecánica estadística, evitando el concepto de energía superficial, y derivando la velocidad de nucleación sobre bases cinéticas. El razonamiento de Walton sigue de cerca el tratamiento cinético clásico de Volmer [21] pero donde éste usa la termodinámica clásica para determinar las concentraciones en equilibrio de los conglomerados, Walton usa funciones de partición. La expresión para C°_{n} obtenida fue [20]

$$C_{n}^{\circ}/N_{0} = (C_{1}/N_{0})^{n} \exp(E_{n}/kT)$$
 (2.43)

donde N₀ es la densidad numérica de sitios de adsorción en la superficie del substrato, que se supone mucho mayor que C₁, la densidad numérica de átomos adsorbidos, y $E_n = \varepsilon_n - n\varepsilon_1$ es la energía de formación del conglomerado, tomando el cero de la energía potencial como la del átomo adsorbido. E_n se halla minimizando las energías de formación de todas las configuraciones posibles de conglomerados de n átomos en todas las orientaciones posibles, cosa que se logra por ensayo y error. Dado que el número de átomos del mayor conglomerado a considerar —es decir, n* + 1, que es el conglomerado estable más pequeño— no es un número grande, esto no constituye una limitación seria de la teoría. Por el contrario, la necesidad de examinar por separado todos los posibles conglomerados tiene la ventaja de que la estructura del nú-

cleo crítico puede y debe ser considerada, con las implicaciones que pueda tener sobre la orientación final del depósito. La velocidad de nucleación se calcula suponiendo que todos los conglomerados mayores que el núcleo crítico son separados inmediatamente del sistema. El núcleo crítico está definido como el conglomerado cuya probabilidad de crecer es menor o igual a un medio y que, al incorporar un átomo, adquiere una probabilidad de crecer mayor que un medio. La posibilidad de decaimiento de núcleos supercríticos es considerada como poco probable y por lo tanto despreciada. La velocidad de nucleación queda expresada como

$$J = R \frac{\sigma_{n^*}}{a} \left(\frac{R_a^2}{\nu}\right)^{n^*} \exp\{[(n^*+1)Q_{ad} + E_{n^*} - Q_D]/kT\}$$
(2.44)

donde R es la velocidad de incidencia de átomos al sustrato, σ_{n^*} es la sección transversal de captura del núcleo crítico, a es la separación entre sitios de adsorción, v es una frecuencia de intentos, Q_{ad} es la energía de unión con la superficie y Q_D es la energía de activación para la difusión superficial. Dado que n* sólo puede adoptar valores enteros, un mismo tamaño de núcleo crítico debiera operar sobre un intervalo de temperaturas, y se espera obtener discontinuidades en la velocidad de nucleación al ocurrir cambios en este tamaño a lo largo de diferentes intervalos de temperatura. Tratando el proceso de agregación como una cadena infinita de intermediarios con concentraciones relativas determinadas por sus respectivas velocidades de crecimiento y decaimiento [22] evita por completo el concepto de núcleo crítico pero, desafortunadamente, no conduce a expresiones analíticas de la velocidad de nucleación sin un número adicional de suposiciones, aunque se puede obtener expresiones explícitas para ciertos casos límite [23].

Stoyanov [24] reexaminó la teoría atomística de nucleación heterogénea de Walton y dedujo la velocidad de nucleación evitando tanto los conceptos de núcleo crítico como de concentración en equilibrio de conglomerados, partiendo de la expresión para la velocidad de nucleación en estado estacionario obtenida por Becker y Döring [9], es decir,

$$J_{s} = \frac{\omega_{+1}C_{1}}{1 + \sum_{i=2}^{m} \frac{\omega_{-2}\omega_{-3}\dots\omega_{-i}}{\omega_{+2}\omega_{+3}\dots\omega_{+i}}}$$
(2.45)

donde ω_{+i} y ω_{-i} son las frecuencias de incorporación y separación de átomos, respectivamente, de un conglomerado consistente de i átomos, dadas por

y

$$\omega_{+i} = \alpha_i \frac{C_i}{N_0} v \exp\left(-\frac{Q_D}{kT}\right)$$
$$\omega_{-i} = \beta_i v \exp\left[-\frac{(E_i - E_{i-1} + Q_D)}{kT}\right]$$
(2.46)

donde α_i es el número de maneras de formar un conglomerado de tamaño i+1 incorporando un adátomo a un conglomerado de tamaño i y β_i es el número de maneras como un átomo puede separarse de un conglomerado de tamaño i. Dado que para cada nacimiento, i \rightarrow i+1, existe una muerte correspondiente, i+1 \rightarrow i, α_i y β_i están relacionados por

$$\alpha_i = \beta_{i+1} \tag{2.47}$$

La suma en el denominador de (2.45) se toma hasta un tamaño arbitrario m que se puede definir, por ejemplo, como el tamaño mínimo observable experimentalmente. Por lo tanto, J_s se convierte en la velocidad con que el mayor conglomerado invisible se vuelve detectable y, en vista de que la velocidad en estado estacionario es igual para todos los tamaños de los conglomerados, el tamaño del núcleo crítico no necesita ser definido. Sustituyendo (2.46) y (2.47) en (2.45) se obtiene la velocidad de nucleación en estado estacionario como

$$J_{s} = \frac{\omega_{+1}C_{1}}{1 + \sum_{i=2}^{m} \prod_{j=2}^{i} \frac{\beta_{j}N_{0} \exp(-E_{j}/kT) \exp(-E_{j-1}/kT)}{\beta_{j+1}C_{1}}}$$
(2.48)

Recordando que $E_1 = 0$ y que $\alpha_1 = \beta_2$, se puede desarrollar el producto en el denominador para obtener:

$$J_{s} = \frac{\omega_{+1}C_{1}}{1 + \sum_{i=1}^{m} \frac{\beta_{2}}{\alpha_{i}} \left(\frac{N_{0}}{C_{1}}\right)^{i-1} \exp(-E_{i}/kT)}$$
(2.49)

La ecuación (2.49) se reduce a (2.44) cuando cualquiera de los términos en la suma del denominador es mucho mayor que los demás, lo cual recupera el concepto de núcleo crítico. La velocidad de formación electroquímica de fases de acuerdo con el modelo atomístico fue deducida por Milchev et al. [25], considerando que las frecuencias de agregación de átomos para conformar conglomerados estables de n* átomos, y decaimiento a conglomerados no estables (subcríticos) conformados por n*-1 átomos, vienen dadas por

$$\omega_{+n^{*}-1} = k_{+n^{*}-1} cexp\left(-\frac{U_{n^{*}-1} - (1 - \alpha_{e}) ze_{0}(E_{0} + \eta)}{kT}\right)$$
(2.50)

у

$$\omega_{-n^*} = k_{-n^*} exp\left(-\frac{U_{-n^*} + \alpha_e z e_0 (E_0 + \eta)}{kT}\right)$$
(2.50')

donde $U_{n^{*-1}}$ y $U_{n^{*-1}}$ son las energías de transferencia de iones electrodepositantes desde la solución al conglomerado y viceversa, c es su concentración en solución, α_e es el coeficiente de transferencia electrónica, e_0 es la carga del electrón y E_0 es el potencial de equilibrio de la reacción de electrodeposición. De acuerdo con (2.50), $U_{-n^*} - U_{n^{*-1}} = \phi_{n^*}$ representa el trabajo de separación de un átomo del conglomerado de n* átomos. Además, si la densidad numérica N_0 de sitios disponibles para adsorción de átomos en la superficie del electrodo está en suficiente exceso respecto a la densidad numérica N_1 de átomos adsorbidos, esta última está dada por:

$$N_{1} = \left(\frac{N_{0} - N_{1}}{N_{0}}\right) \exp\left(\frac{ze_{0}\eta}{kT}\right)$$
(2.51)

De esta manera,

$$\frac{\omega_{-n^*}}{\omega_{+n^*-1}} = \frac{k_{-n^*}}{k_{+n^*-1}} \frac{1}{c} \exp\left(-\frac{\varphi_{n^*}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{ze_0(E_0+\eta)}{kT}\right)$$
(2.52)

y la velocidad de nucleación queda expresada como

$$J_{s}=Z_{c}N_{o}exp\left(-\frac{U_{n}-(1-\alpha_{c})e_{0}E_{o}}{kT}\right)exp\left(-\frac{\Phi(n^{*})}{kT}\right)exp\left(\frac{(n^{*}+1-\alpha_{c})e_{0}\eta}{kT}\right) (2.53)$$

donde Z contiene la relación de los productos de las frecuencias de agregación y separación de conglomerados hasta llegar al crítico y $\Phi(n) = n\phi_{\frac{1}{2}} - \Sigma\phi_i$ representa la diferencia de energía de n átomos cuando forman parte de un cristal infinitamente grande por un lado, y cuando forman un conglomerado independiente en la superfície del electrodo

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

por el otro, es decir, $\Phi(n)$ representa la energía superficial del conglomerado de n átomos.

2.4. Estudio experimental de la formación electroquímica de fases

2.4.1. Determinación de las velocidades de nucleación mediante análisis de transitorios de corriente potenciostáticos

Los estudios experimentales de la formación electroquímica de fases pueden llevarse a cabo bien sea por observación directa de la superficie del electrodo, determinando la variación con el tiempo del número de cristales en la superficie del electrodo [26, 27] o por el procedimiento indirecto de relacionar la corriente con el número de núcleos [28, 29], para lo cual es necesario conocer la velocidad de crecimiento del depósito. En muchos casos de reacciones electroquímicas de formación de fases, notablemente en la electrodeposición de metales con actividad electrocatalítica a partir de sales fundidas [30] o soluciones acuosas [31], el paso de transferencia de carga es rápido y las velocidades de crecimiento de los núcleos maduros (supercríticos) quedan bien descritas por la transferencia de masa de los iones electrodepositantes a los centros de crecimiento. Los núcleos son tan pequeños que pueden ser considerados como ultramicroelectrodos [32] y en esos términos, el flujo de corriente controlado por difusión a una hemisfera de radio r₀ aislada sobre la superficie viene dado por [29, 33]:

$$I = 2\pi z F D cr_0 \tag{2.54}$$

donde zF es la carga molar transferida durante el proceso de electrodeposición y D es el coeficiente de difusión de los iones electrodepositantes en el seno de la solución. Esa misma corriente impulsa también el crecimiento del depósito; de acuerdo con la ley de Faraday,

$$I = \frac{zF\rho}{M}\frac{dV}{dt}$$
(2.55)

por lo que

$$2\pi z FDcr_0 = \frac{zF\rho}{M} 2\pi r_0^2 \frac{dr}{dt}$$
(2.56)

de donde resulta que el radio del núcleo aislado a un tiempo t después de su aparición sobre la superficie del electrodo está dado por

$$\mathbf{r}_0 = \sqrt{\frac{2\mathrm{DcMt}}{\rho}} \tag{2.57}$$

y que la corriente de crecimiento del núcleo en función del tiempo es:

$$I(t) = \frac{\pi z F(2Dc)^{\frac{\gamma_2}{2}} M^{\frac{\gamma_2}{2}t^{\frac{\gamma_2}{2}}}}{\rho^{\frac{\gamma_2}{2}}}$$
(2.58)

Por lo general, los estudios experimentales de la cinética de formación de fases metálicas sobre electrodos se conducen pulsando el potencial desde un valor positivo a otro negativo con respecto al reversible de la reacción de electrodeposición. Cabe esperar que a sobrepotencial constante las velocidades de nucleación y crecimiento permanezcan invariables a lo largo del experimento, lo cual facilita la interpretación de los resultados. En condiciones potenciostáticas, entonces, por lo general se considera que la velocidad de nucleación en estado estacionario, J_s, mantiene un valor constante, A, dependiente del sobrepotencial aplicado. El valor de A se puede obtener mediante análisis de la corriente, que representa la velocidad global del proceso de electrodeposición. Para una superficie real a sobrepotencial constante, entonces, la velocidad de aparición de núcleos sobre una densidad numérica N₀ de sitios activos para la nucleación se puede expresar como [34]:

$$\frac{\mathrm{dN}}{\mathrm{dt}} = (\mathrm{N}_0 - \mathrm{N})\mathrm{A} \tag{2.59}$$

que luego de integración con N = 0 para t = 0 proporciona la densidad numérica de núcleos en función del tiempo:

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)]$$
(2.60)

La literatura reporta valores de N₀ en el intervalo 10^4 cm⁻² < N₀ < 10^{10} cm⁻², muchas veces dependientes del potencial, pero siempre mucho menores que la densidad atómica superficial, ca. 10^{15} cm⁻² [35, 36]. Para valores muy pequeños de A (<< 1/t), esta ecuación se reduce a N = N₀At y se dice que la nucleación es progresiva, mientras que N = N₀ para valores muy grandes de A, en cuyo caso el número máximo de núcleos se alcanza inmediatamente después de la perturbación del potencial y la nucleación es instantánea. En condiciones de nucleación múltiple, la densidad de corriente se puede expresar como la convolución de las velocidades de crecimiento de los núcleos individuales en el instante t posterior a su nacimiento en el instante u (2.58), y su aparición sobre la superfície, dN/du = AN₀ exp(-Au), ecuaciones (2.59) y (2.60) [37]:

$$i(t) = \frac{\pi z F(2Dc)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}}}{\rho^{\frac{1}{2}}} \int_{0}^{t} (t-u)^{\frac{1}{2}} \frac{dN}{dt} du$$
(2.61)

La solución de (2.61) se puede expresar como

$$i(t) = \frac{\pi z F(2Dc)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}} N_0 t^{\frac{1}{2}}}{\rho^{\frac{1}{2}}} \Phi$$
(2.62)

donde

$$\Phi = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{\frac{1}{2}}} \int_{0}^{(At)^{\frac{1}{2}}} e^{\lambda^{2}} d\lambda$$
 (2.63)

La función $\Phi(At)^{\frac{1}{2}}$, la integral de Dawson, es una función tabulada [38]. Para At ≥ 20 , $\Phi \rightarrow 1$ y la ecuación (2.62) describe la densidad de corriente correspondiente a una nucleación "instantánea", proporcional a N₀t^{1/2}; para At ≤ 0.2 , $\Phi \rightarrow (2/3)$ At y la densidad de corriente es proporcional a (2/3)N₀At^{3/2}, correspondiente al caso límite de nucleación "progresiva".

La ecuación (2.62) y las situaciones límite de nucleación "instantánea" y "progresiva" que ella describe son válidas sólo en las etapas muy iniciales del proceso de electrodeposición, cuando el número de núcleos y su tamaño son lo suficientemente reducidos como para que el crecimiento ocurra en forma mutuamente independiente. La descripción general del transitorio de corriente requiere considerar estas interacciones [34, 37, 39-46]. Inicialmente, como ya discutimos, los núcleos crecen en forma mutuamente independiente y el crecimiento está controlado por la difusión (hemi)esférica a los núcleos aislados (el comportamiento a "tiempos cortos"). Después de algún tiempo, los campos difusionales alrededor de cada núcleo interactúan (se "solapan"), hasta que, eventualmente, el crecimiento del depósito queda controlado por la difusión lineal hacia la superficie plana del electrodo (el comportamiento a "tiempos largos"). Para superar las dificultades de análisis del problema de muchos cuerpos que resulta, algunos modelos han tomado cuenta del solapamiento de los campos difusionales tridimensionales mediante el teorema de Avrami [47], bien sea rebanándolos [41] o proyectándolos sobre el plano del electrodo en la forma de zonas de difusión circulares [34, 37, 39, 40, 46]. Otros tratamientos del problema han evitado el concepto de Avrami por medio de aproximaciones de campo medio [42] o con el cálculo mecánico estadístico del crecimiento de los núcleos [44, 48], pero restringiendo la consideración solamente al caso de crecimiento después de la formación rápida de un arreglo de núcleos al principio del experimento, es decir, nucleación "instantánea". Otros desarrollos [49, 50] han considerado los cambios de concentración que ocurren alrededor de los núcleos durante su crecimiento bajo control difusivo y los efectos de estos cambios sobre la velocidad de nucleación y la distribución espacial de los núcleos, pero no discuten la determinación de la velocidad de nucleación A y la densidad numérica de sitios activos para la nucleación N₀ a partir de datos experimentales.

Los modelos que permiten determinar A y N_0 obtienen el transitorio de corriente a partir del flujo de materia a centros de crecimiento "libres", no interactuantes, considerando zonas de difusión circulares alrededor de ellos, con radios r_d dependientes del tiempo. Como se muestra en la figura 2.4, éstas son proyecciones bidimensionales de campos difusionales tridimensionales que definen, para un núcleo hemisférico de radio r_0 , un área equivalente de superficie del electrodo a la cual difunde, por difusión plana, la misma cantidad de material que difunde por difusión esférica a la superficie del núcleo.



Figura 2.4. Proyección de campos difusionales hemisféricos (a) al plano superficial del electrodo, que definen zonas de difusión planas (b), cuyo solapamiento se muestra en (c).

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

El balance de masas queda expresado por:

$$\frac{\pi z F(2Dc)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}}(t-u)^{\frac{1}{2}}}{\rho^{\frac{1}{2}}} = \frac{z FDc(\pi r_d^2)}{\pi D(t-u)^{\frac{1}{2}}}$$
(2.64)

donde el término de la izquierda es la corriente a un núcleo hemisférico aislado (2.58), y el término de la derecha es la corriente de Cottrell para un electrodo plano de área equivalente πr_d^2 , generado en el momento de nacimiento del núcleo. De esta forma el flujo radial (densidad de flujo × área) igualado al flujo plano a la zona de difusión, define su área como [34]

$$\pi r_{d}^{2} = (2\pi)^{\frac{3}{2}} D(cM/\rho)^{\frac{1}{2}} (t-u)$$
(2.65)

Pero los núcleos no crecen libremente y su interacción solapa las respectivas zonas de difusión. Este solapamiento se puede tomar en cuenta con el teorema de Avrami [47],

$$\theta_{d} = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \tag{2.66}$$

donde θ_d es la fracción de la superficie del electrodo cubierta por zonas de difusión planas y θ_{ex} es la cobertura "extendida", es decir, la porción de la superficie que estaría cubierta en la ausencia de solapamiento,

$$\theta_{ex} = \frac{\pi^{\frac{3}{2}} (2Dc)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}}}{\rho^{\frac{1}{2}}} A N_0 \int_0^t (t-u) exp(-Au) du$$
(2.67)

que después de integrar resulta en

$$\theta_{\rm ex} = 2\pi (2 {\rm MDc}/\rho)^{\frac{1}{2}} N_0 (\pi {\rm Dt})^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \Theta = \alpha {\rm At} \Theta$$
(2.68)

donde $\alpha = (2\pi)^{3/2} D(cM/\rho)^{1/2} N_0/A y$

$$\Theta = 1 - (1 - e^{-At})/At$$
 (2.69)

La cobertura de la superficie del electrodo con zonas de difusión, considerando el solapamiento, queda expresada de la siguiente forma

$$\theta_{d} = 1 - \exp[-\alpha (At - 1 + e_{-At})]$$
(2.70)

El caso "instantáneo" corresponde al límite $\alpha \rightarrow 0$ de una velocidad de nucleación A muy alta sobre una densidad numérica N₀ reducida de sitios activos; el otro caso extremo es el de la nucleación "progresiva", cuando A es muy baja y/o N₀ es muy grande, en cuyo caso $\alpha \rightarrow \infty$. La densidad de corriente se obtiene como el flujo difusivo plano a un electrodo de área fraccional θ_d :

$$i(t) = \frac{zFDc}{\delta} \theta_d$$
 (2.71)

El espesor δ de la capa de difusión surge del balance de masas obtenido [46] igualando las ecuaciones (2.62) y (2.71)

$$\frac{\pi z F(2Dc)^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} N_0 t^{\frac{1}{2}}}{\rho^{\frac{1}{2}}} \Phi = \frac{z F D c}{\delta} \theta_{ex}$$
(2.72)

como:

$$\delta = (\pi D t)^{\frac{1}{2}} \frac{\Theta}{\Phi}$$
 (2.73)

Según esta expresión [46], la velocidad de expansión de la capa de difusión depende de la constante de velocidad de nucleación, pero no de la densidad de sitios activos. Para nucleación instantánea $\delta = (\pi Dt)^{\frac{1}{2}}$, mientras que para el caso de nucleación progresiva $\delta = (3/4)(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}$. De las ecuaciones (2.62), (2.68) y (2.72) se desprende entonces que la densidad de corriente está descrita por [34, 46]:

$$i(t) = \frac{zFDc}{(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \frac{1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{\frac{1}{2}}} \int_{0}^{(At)^{\frac{1}{2}}} e^{\lambda^{2}} d\lambda}{1 - \left(\frac{1 - e^{-At}}{At}\right)} \left\{ 1 - \exp\left[-(2\pi)^{\frac{N}{2}} D(cM/\rho)^{\frac{N}{2}} N_{0}t \left(1 - \left(\frac{1 - e^{-At}}{At}\right)\right) \right] \right\}$$
(2.74)

Debido a varias razones, la electrodeposición de mercurio es un buen sistema modelo para el estudio experimental de los fundamentos de la formación electroquímica de fases. Por un lado, el producto que se obtiene son gotas líquidas de mercurio, lo cual corresponde excelentemente con el modelo de la gota líquida de la teoría clásica de la nucleación. La transferencia electrónica es rápida [51] y por lo tanto el crecimiento de los núcleos de mercurio está controlado por el transporte de materia hacia su superficie [31]. Por otro lado, las propiedades de la interfaz formada entre mercurio y las soluciones acuosas ha sido objeto de estudio en electroquímica durante más de un siglo, por lo tanto están bastante bien entendidas. El alto sobrepotencial para la reducción de protones tanto sobre mercurio como sobre carbono vítreo facilita el estudio del proceso sobre un intervalo amplio de sobrepotenciales. A pesar de las complicaciones de los equilibrios existentes entre las especies Hg^{2+} . Hg₂²⁺ v Hg invariablemente presentes, este sistema brinda una excelente oportunidad para corroborar los postulados fundamentales de la teoría de nucleación electroquímica. De hecho, la variación de las velocidades de nucleación con el estado de oxidación de la especie electrodepositante es plenamente consistente con la teoría: los núcleos críticos surgen con tamaños semejantes y sobre las mismas densidades numéricas de sitios activos bien sea a partir de soluciones de Hg_2^{2+} o Hg^{2+} , tal como cabe esperar de las interacciones idénticas entre los átomos del depósito y el substrato en ambos procesos. Esto demuestra el papel dominante de la interacción entre la superficie del electrodo y el depósito en el proceso de formación de fase, tal como se expuso arriba. La figura 2.5 muestra una familia de transitorios de corriente obtenidos durante la electrodeposición de mercurio sobre carbono vítreo [52] a diferentes potenciales, a partir de una solución de Hg(I).



Figura 2.5. Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de mercurio sobre carbono vítreo a partir de $Hg_2^{2^+}$ 0.01 mol dm⁻³ en KNO₃ 1 mol dm⁻³ a los sobrepotenciales indicados, en mV [52].

Una familia similar de transitorios, obtenida evaluando la ecuación (2.74) con los valores conocidos de z, F, c, M y ρ correspondientes a la reducción de Hg(I) a Hg(0), aparece en la figura 2.6.



Figura 2.6. Transitorios de corriente según la ecuación (74), para la deposición de mercurio desde una solución de Hg₂²⁺ 10 mM, D = 10⁻⁶ cm²s⁻¹, con velocidades de nucleación A y densidades numéricas N₀ de sitios activos, respectivamente, de 0.02 s⁻¹ y 0.4×10⁶ cm⁻² (a); 0.04 s⁻¹ y 0.6×10⁶ cm⁻² (b); 0.06 s⁻¹ y 0.8×10⁶ cm⁻² (c); 0.08 s⁻¹ y 1.0×10⁶ cm⁻² (d); 0.10 s⁻¹ y 1.2×10⁶ cm⁻² (e); 0.12 s⁻¹ y 1.4×10⁶ cm⁻² (f); y 0.14 s⁻¹ y 1.6×10⁶ cm⁻² (g). La línea cortada indica la corriente de Cottrell a la superficie del electrodo.

Las similitudes entre ambas figuras son evidentes. Las corrientes primero crecen debido a la formación y crecimiento controlado por difusión radial de gotas de mercurio en la superficie, decayendo a tiempos largos debido a difusión semiinfinita a la superficie plana. El coeficiente de difusión puede obtenerse de gráficas de i en función de t^{-½}, que para tiempos lo suficientemente largos resultan lineales, o también por métodos hidrodinámicos, usando electrodos rotatorios. En el caso particular del mercurio la nucleación también puede realizarse a partir de soluciones de Hg(II). La figura 2.7 muestra las velocidades de nucleación en función del sobrepotencial en ambas soluciones, obtenidas del análisis de transitorios de corriente.

De acuerdo con la ecuación (2.53), la teoría atomística predice, para un tamaño constante de núcleo crítico, la dependencia lineal de la velocidad de nucleación con el sobrepotencial que se muestra en la figura 2.7. También en concordancia con (2.53), el valor de la pendiente del gráfico es el doble para la deposición de Hg(0) a partir de Hg(II), en comparación con la deposición a partir de Hg(I). Las pendientes de las gráficas logarítmicas de la velocidad de nucleación en función del sobrepotencial como la mostrada en la figura 2.7 confirman que el tamaño de los núcleos críticos en los procesos electroquímicos de formación de fases son, debido a lo alto de las sobresaturaciones (2.8), extraordinariamente pequeños. Frecuentemente, como sugieren las pendientes en la figura 2.7, átomos aislados, adsorbidos en la superfície del electrodo, crecen irreversiblemente y desempeñan el papel de núcleos críticos.



Figura 2.7. Velocidades de nucleación de mercurio sobre carbono vítreo a partir de soluciones de Hg_2^{2+} 0.01 mol dm⁻³ (O) y Hg^{2+} 0.01 mol dm⁻³ (Δ) en función del sobrepotencial [52].

Por lo general sólo una pequeña fracción de la superficie es activa para la nucleación, la densidad numérica de sitios activos suele ser dependiente del potencial y mucho menor que la densidad atómica de la superficie [35]. El análisis de transitorios de corriente según (2.74) también permite obtener las densidades numéricas de los sitios en la superficie. Como se muestra en la figura 2.8, la nucleación de mercurio ocurre sobre un número similar de sitios a un mismo sobrepotencial, bien sea a partir de soluciones de Hg_2^{2+} o de Hg^{2+} , tal como cabe esperar de las idénticas interacciones entre los átomos del depósito y el substrato en ambos procesos. Esto pone de manifiesto el papel dominante de la interacción entre la superficie del electrodo y el depósito en el proceso de formación de fase.



Figura 2.8. Densidades numéricas de sitios de nucleación sobre la superficie de carbono vítreo en función del sobrepotencial, obtenidas del análisis de transitorios de corriente registrados durante la deposición de mercurio en soluciones de Hg₂²⁺ 0.01 mol dm⁻³ (O) y Hg²⁺ 0.01 mol dm⁻³ (Δ) [52].

2.4.2. Densidad numérica y distribución espacial de núcleos en la superficie del electrodo

La razón fundamental para estudiar la cinética de nucleación en condiciones potenciostáticas es la de mantener constante la sobresaturación y por ende, salvo efectos no estacionarios inmediatamente después de aplicar el pulso de potencial, la velocidad de nucleación. No obstante, el crecimiento irreversible de los núcleos disminuye la concentración de la especie electrodepositante e inhibe la velocidad de nucleación en su adyacencia. Por lo tanto, el número de núcleos que en última instancia logra crecer en forma estable sobre la superficie depende de las variaciones locales de las velocidades de nucleación, producidas por los cambios de concentración que ocurren durante el crecimiento de los núcleos. A sobrepotenciales lo suficientemente altos y en la presencia de un exceso de electrólito soporte, la velocidad de nucleación local en un determinado instante t, a una distancia r del centro de un núcleo en crecimiento de edad $\tau = (t-u)$ y radio $r_0 = (2DcM/p)^{1/2} \tau^{1/2}$, viene dada por [53]:

$$A(r,t) = A_0 \left(1 - \frac{(2DcM/\rho)^{\frac{1}{2}} \tau^{\frac{1}{2}}}{r} \right)^{n^{n+1}}$$
(2.75)

donde A_0 es la velocidad de nucleación no inhibida por un núcleo en crecimiento, es decir, lo suficientemente lejos de él. La variación local de la velocidad de nucleación debido al crecimiento de los núcleos se muestra en la figura 2.9. Entonces la probabilidad de formar un núcleo en algún sitio de la superficie en el instante t está afectada por la presencia de un núcleo i a la distancia r_i, lo cual podemos expresar como p_i(r_i,t) = $A(r_i,t)/A_0$.



Figura 2.9. Velocidad local de nucleación alrededor de un núcleo de radio r_0 en crecimiento, para diferentes tamaños de núcleo crítico. También se representa la zona de exclusión, con radio r_0 ; dentro de ella A = 0 y fuera de ella A = A₀.

Si los efectos de los varios núcleos ubicados en la cercanía del sitio fueran independientes, entonces la probabilidad de nucleación vendría dada por el producto de estas probabilidades, $p(r_{i,t}) = \prod p_i(r_{i,t})$. Pero la simetría radial del campo difusional hemisférico generado por el crecimiento de los núcleos es robusta [54], por lo que en un punto de la superficie sometido a los efectos de varios campos difusionales en condiciones de nucleación múltiple, la concentración de la especie electrodepositante queda establecida esencialmente por aquél núcleo que origina el campo difusional más intenso en ese lugar, actuando de esa forma como el vecino más influyente y suprimiendo, de esa forma, el efecto de cualquier otro núcleo. La velocidad de nucleación local no está entonces determinada por la composición del efecto de todos los núcleos en torno a ese sitio, sino solamente por el más influyente [50]. Una forma de identificar al vecino más influyente y sus efectos sobre el proceso de nucleación es la de definir una zona circular alrededor de cada núcleo, dentro de la cual la aparición de algún otro núcleo queda excluida. La velocidad del proceso de nucleación irá disminuyendo, por efectos de la reducción de la sobresaturación causada por el crecimiento de los núcleos, a medida que las zonas de exclusión se vayan expandiendo y solapando, y se habrá detenido una vez que éstas hayan cubierto toda el área disponible para la nucleación en la superfície del electrodo. En la figura 2.9, el tamaño de la zona de exclusión ha sido identificado con el de las zonas de difusión consideradas en el análisis de transitorios de corriente. Bajo esta suposición, la densidad numérica de saturación de núcleos sobre la superfície viene dada por:

$$N_{s} = AN_{0} \int_{0}^{\infty} exp \left[-(2\pi)^{\frac{3}{2}} D(cM/\rho)^{\frac{1}{2}} N_{0} \frac{(Au - 1 - e^{-Au})}{A} \right] e^{-Au} du \quad (2.76)$$

La evaluación de N_s en el caso general requiere el uso de métodos numéricos, pero para el caso particular de la nucleación "progresiva", es decir, cuando la nucleación ocurre con una velocidad baja sobre una densidad de sitios activos muy elevada, entonces [55] N_s = {AN₀/ [2($8\pi cM/\rho$)^½D]}^½. Los valores de N_s obtenidos de esta expresión concuerdan bastante bien con las densidades numéricas de núcleos de Pb, Ag y Hg obtenidas por observación directa, microscópica, de la superficie de electrodos luego de procesos de nucleación potenciostáticos [52, 56, 57].

Las variaciones locales de la velocidad de nucleación afectan no solamente la densidad de saturación de núcleos, sino también su distribución espacial [52, 58, 59], la cual se puede estudiar del análisis de imágenes obtenidas por observación microscópica de la superfície. La distribución espacial está representada mediante las densidades de probabilidad de las distancias entre vecinos más cercanos en la figura 2.10, en forma no dimensional, normalizada. Para núcleos distribuión de los vecinos más cercanos se puede obtener de la siguiente forma [58]. P(r), la probabilidad de que el vecino más cercano de un núcleo esté a la distancia r, se puede expresar como el producto de la probabilidad de no encontrar otro núcleo a una distancia menor que r y la probabilidad de que sí haya uno entre r y r + dr:

$$dP(r) = p(r)dr = \left[1 - \int_{0}^{r} p(u)du\right] 2\pi N_{s}rdr$$
 (2.77)



Figura 2.10. Densidad de probabilidad normalizada de las distancias entre vecinos más cercanos, de 2.2×10^6 gotas/cm² de mercurio, depositadas sobre carbono vítreo a 220 mV desde una solución de Hg²⁺ 0.01 mol dm⁻³ (Δ) [52]. También se muestran las densidades de probabilidad que corresponden a gotas uniformemente distribuidas (línea fina) y a nucleación excluida para distancias menores que r_d = [(8πcM/ρ)^{1/2}D(t–u)]^{1/2} de cada gota (línea gruesa), éstas últimas obtenidas de simulaciones digitales del proceso [58].

Podemos escribir esta ecuación como $dP(r)/[1 - P(r)] = 2\pi N_s r dr$, que luego de integrar resulta en $P(r) = 1 - exp(-\pi N_s r^2)$. Por lo tanto,

$$p(r)dr = 2\pi N_s r \exp(-\pi N_s r^2)$$
(2.78)

La densidad de probabilidad (2.78) es máxima para $r_m = 1/(2\pi N_S)^{1/2}$ y podemos expresarla en forma no dimensional en términos de esta distancia característica,

$$(2\pi N_s)^{-\frac{1}{2}} p(r) = (2\pi N_s)^{\frac{1}{2}} r \exp\left(-\frac{1}{2} \left[(2\pi N_s)^{\frac{1}{2}} r\right]^2\right)$$
(2.79)

a fin de obtener la distribución en forma normalizada e independiente de la densidad numérica de núcleos en la superficie. De esta manera, la distribución expresa únicamente el ordenamiento de los núcleos en la superficie. Si éstos estuvieran perfectamente dispuestos en un arreglo cuadrado, por ejemplo, la distancia entre vecinos más cercanos sería $1/N_s^{1/2}$ y la probabilidad de encontrar al vecino más cercano pasaría de cero a uno a la distancia no dimensional $N_{s}^{-\frac{1}{2}}/(2\pi N_{s})^{-\frac{1}{2}} = (2\pi)^{\frac{1}{2}} = 2,507$. En un arreglo hexagonal, todos los vecinos más cercanos están separados entre sí por una distancia no dimensional $(4\pi/\sqrt{3})^{\frac{1}{2}} = 2,694$. Para una distribución aleatoria uniforme, por supuesto, la densidad de probabilidad es máxima a la distancia característica, es decir, $(2\pi N_{s})^{-\frac{1}{2}}/(2\pi N_{s})^{-\frac{1}{2}} = 1$. En coordenadas no dimensionales, entonces, el máximo de la distribución se desplaza hacia distancias mayores a medida que aumenta el ordenamiento de núcleos en el plano. Como se muestra en la figura 2.10, la inhibición de la nucleación en las cercanías de los núcleos en crecimiento produce un cierto ordenamiento de los núcleos, lo cual es benefícioso en la preparación de catalizadores dado que impide su sinterización y favorece el acceso de reactivo a los lugares catalíticos.

Por lo general [50, 52, 56, 57], los núcleos electrodepositados a bajos sobrepotenciales aparecen distribuidos uniformemente, reflejando la distribución espacial aleatoria de sitios activos en la superficie, mientras que a sobrepotenciales mayores, la distribución espacial de los núcleos está afectada por inhibición de las velocidades de nucleación en su vecindad.

2.5. Actividad electrocatalítica de partículas metálicas depositadas sobre carbono, polímeros conductores y otros materiales de alta área específica. Aplicaciones a la conversión de energía y el mejoramiento del ambiente

El conocimiento detallado de los mecanismos de formación de fases tiene interés práctico para aplicaciones tales como galvanoplastia, electrocatálisis, electrometalurgia, microelectrónica y, más recientemente, para la producción de nanoestructuras y materiales dispersos destinados al diseño y fabricación de sensores y sistemas electrocatalíticos altamente específicos. Las condiciones experimentales bajo las cuales se llevan a cabo los procesos de electrodeposición (densidad de corriente, potencial, concentración y composición del electrólito, acomplejamiento de los iones electroactivos) tienen efectos importantes sobre la morfología y propiedades de los depósitos metálicos obtenidos [60-62]. De manera muy particular, la necesidad de desarrollar fuentes de energía eficientes y de bajo impacto ambiental ha incentivado el estudio de las propiedades catalíticas de micro y nanoagregados metálicos dispersos, bien sea sobre superficies bidimensionales de metales u otros tipos de materiales conductores, o en estructuras tridimensionales, tales como matrices porosas, membranas poliméricas o polímeros conductores.

El papel que desempeñan las celdas de combustible en la conversión de energía es cada vez más importante. Mientras que en 1995 existían 50 MW de capacidad energética mundial basada en celdas de combustible. la capacidad instalada estimada en el año 2000 es cercana a los 4000 MW y se espera que siga creciendo en el futuro previsible. La investigación en este campo es por lo tanto muy activa y actualmente está siendo estimulada fuertemente por entes gubernamentales y privados, sobre todo en lo que se refiere al desarrollo de celdas de combustible de baja temperatura con membranas de intercambio de protones [63]. La introducción de estas fuentes de potencia en dispositivos de amplio consumo requiere de una fuerte reducción de costos, involucrando, entre otras cosas, reducir las cantidades de electrocatalizador así como su envenenamiento debido a la adsorción de CO proveniente de la oxidación del combustible, en caso de que éste sea un compuesto orgánico. Los combustibles más apropiados para celdas de combustibles son el hidrógeno (almacenado bien sea en tanques o en la forma de hidruros metálicos), o compuestos orgánicos livianos, tales como metano, metanol, ácido fórmico, etanol o gasolina.

Las celdas de combustible basadas en hidrógeno tienen la ventaja de ser ambientalmente inocuas y de presentar una relación de energía a peso del combustible muy favorable, pero plantean serias dificultades en el almacenamiento y transporte del combustible. La reformación de compuestos orgánicos líquidos constituye una alternativa atractiva para celdas de combustible de electrólitos poliméricos (PEFC), en términos tanto de almacenamiento de combustible como de una relativamente alta densidad de energía para aplicaciones móviles, pero una alternativa aún más favorable sería la combustión directa de metanol [64-66] o etanol, este último con la ventaja adicional de ser un biocombustible producto de la fermentación de biomasa, con productos de oxidación menos tóxicos que los de otros alcoholes, aunque al poseer más de un carbono, demanda de catalizadores más efectivos para el rompimiento del enlace C-C, en comparación con la oxidación de metanol o ácido fórmico.

La oxidación de moléculas orgánicas pequeñas es catalizada por los metales de transición, en particular por el Pt y el Pd, por lo cual la gran mayoría de electrodos diseñados para ser usados en celdas de combustible están constituidos por dispersiones de micro y nanopartículas de estos metales, en ocasiones modificados con otros metales, bien sea codepositados, aleados o depositados como películas bidimensionales a subpotenciales.

2.5.1. Deposición de metales del grupo del platino

Los metales del grupo del Pt han sido extensamente estudiados por su actividad catalítica. Los aspectos fundamentales (velocidades de nucleación, densidades numéricas de núcleos y tamaños de núcleos críticos) de las etapas iniciales de la nucleación y crecimiento de conglomerados de Pt electrodepositados sobre W han sido descritos en términos de la teoría atomística de nucleación electroquímica [67]. La relación entre la estructura de la superficie electroactiva y su reactividad frente una reacción particular también ha sido objeto de amplio estudio. Para este fin. la electrodeposición de metales sobre superficies bien definidas ha servido como sistema modelo para el estudio de mecanismos electrocatalíticos. Por ejemplo, el Rh se deposita sobre Au(111) inicialmente en forma bidimensional epitaxial; sobre éste depósito, a partir de la segunda monocapa, se forman núcleos tridimensionales que al crecer dan lugar a una respuesta electroquímica similar a la del Rh policristalino. La elevada densidad de defectos superficiales promueve la adsorción de especies de oxígeno a potenciales menos positivos, facilitando la oxidación de CO [68].

En comparación con otros ánodos de metales nobles, el Pd exhibe una mayor actividad para la electrooxidación de compuestos orgánicos en presencia de electrólitos ácidos y básicos, gracias a su capacidad de absorción de hidrógeno [69]. Se han estudiado las propiedades electrocatalíticas de micropartículas de Pd para el desprendimiento de hidrógeno [70], la reducción de peróxido de hidrógeno [71], la oxidación de hidroxilamina [72] y del ácido oxálico [73]. En este último caso, con concentraciones superficiales de Pd depositado sobre carbono vítreo del orden de 5 a 7 µg cm⁻², se encontró que el Pd se estabiliza a potenciales positivos gracias a la formación de óxidos e hidróxidos de Pd (PdO, PdOH, Pd(OH)₂, PdO₂ y PdO₃) y los resultados obtenidos muestran una apreciable capacidad para oxidar el ácido oxálico a CO₂, mediante un mecanismo que involucra la adsorción lenta del ácido oxálico, seguida de la abstracción concertada de hidrógeno, donde intervienen las especies reactivas de Pd(II), según el paso de reacción $(H_2C_2O_4)_{ads} + Pd(II) = Pd + 2CO_2 + 2H^+$.

En la oxidación de moléculas orgánicas pequeñas (por ejemplo etanol) sobre partículas de Pt, se observa autoinhibición del catalizador debido a la adsorción fuerte de CO sobre el metal, producto de la quimisorción disociativa del compuesto orgánico [74]. El comportamiento del CO adsorbido ha sido estudiado frecuentemente por medio de la respuesta espectroscópica vibracional, la cual presenta características particulares cuando los espectros del CO adsorbido son obtenidos sobre partículas metálicas depositadas en sustratos moderadamente reflectores [75]. El efecto de la autoinhibición puede disminuirse mediante la adición de un segundo metal, como por ejemplo Sn en el caso de la oxidación de C_2H_3OH [76]. El Sn desempeña un papel importante en el paso oxidativo proveyendo sitios de adsorción para el OH⁻ a potenciales menos positivos que los requeridos para su adsorción sobre Pt, lo cual favorece la oxidación del alcohol [77].

2.5.2. Nanopartículas modificadas por codeposición, aleaciones y deposición subpotencial

El uso de alcoholes livianos (CH₃OH, C₂H₅OH) en celdas de combustible exige del diseño de procesos de electrooxidación que conviertan el alcohol en CO₂ con el mínimo sobrepotencial y que además disminuyan el efecto del envenenamiento de la superficie por adsorción de CO. Para este fin, se han diseñado electrodos basados en sistemas binarios, como Pt-Co, Pt-Sn, Pt-Rh y Pt-Ru, electrodepositados o dispersos en matrices de carbono, los cuales exhiben actividad catalítica particular [78, 79]. La estructura superficial de estos electrodos ha sido estudiada mediante varias técnicas espectroscópicas (XRD, AES, XPS, FT-IR) [80]. De estos sistemas binarios, Pt-Ru resulta ser el mejor electrocatalizador para la oxidación de metanol, el efecto catalítico es mejor entendido en términos de un mecanismo bifuncional, de acuerdo con el cual las especies oxigenadas se adsorben a potenciales menos positivos sobre Ru que sobre Pt y facilitan la reacción de éstas con las especies carbonadas adsorbidas sobre el Pt. La proporción Pt-Ru determina la naturaleza de los centros activos para la oxidación: 50 % Ru-Pt para la oxidación de CO y HCOOH, 10 % Ru-para la oxidación de MeOH [81]. Con partículas de Pt-Ru codepositados sobre Au, con un elevado contenido atómico superficial de Pt, se han reportado elevados porcentajes de oxidación de etanol a CO₂, lo cual indica la facultad del electrodo de Pt-Ru de romper enlaces C-C a potenciales moderadamente positivos. En este sistema, el mecanismo bifuncional de catálisis electrooxidativa mencionado anteriormente da cuenta de la remoción de CO adsorbido, el cual envenena el catalizador a potenciales moderados.

El uso de técnicas espectroscópicas y analíticas in situ ha permitido obtener información sobre los intermediarios adsorbidos y los productos de oxidación del etanol sobre sistemas binarios Pt-Ru. Los productos de la reacción de oxidación son dióxido de carbono, acetaldehído y ácido acético, dependiendo de la eficiencia del catalizador, la concentración de alcohol y el tipo de electrodo utilizado [82], según la siguiente secuencia de reacciones paralelas:

$$CH_3CH_2OH \rightarrow [CH_3CH_2OH]_{ad} \rightarrow (R)_{ad} \rightarrow CO_2$$
 (2.80)

llevando a la oxidación total, y

$$CH_3CH_2OH \rightarrow [CH_3CH_2OH]_{ad} \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH$$
(2.81)

llevando a la oxidación parcial. En la presencia de especies (R)_{ad} fuertemente quimisorbidas, se ha observado la formación preferente de CO₂ como producto de oxidación [74], mientras que acetaldehído y ácido acético son los productos principales en sistemas donde predominan las especies débilmente adsorbidas. La actividad catalítica de conglomerados codepositados de Pt-Ru sobre Au así como los productos de la oxidación de etanol en función de la relación Pt/Ru y la temperatura han sido estudiados mediante espectrometría de masas en línea (DEMS) [83] (véase el capítulo 19 del vol. IIb), técnica que permite en este sistema observar la formación de CO₂ y acetaldehído por las corrientes iónicas de los fragmentos apropiados. En ese estudio, se determinó que la mejora en la velocidad de oxidación se debe a un efecto sinérgico entre el Pt y el Ru, donde el CH₃CH₂OH se adsorbe preferentemente en el Pt, mientras que el Ru presente en pequeñas proporciones, actúa como proveedor de oxígeno a potenciales menos positivos, en forma similar al mecanismo bifuncional mencionado anteriormente [84]. La composición óptima del electrodo para la oxidación de etanol a CO_2 resulta ser dependiente de la temperatura y varía entre $Pt_{0.67}Ru_{0.33}$ a 5 °C y $Pt_{0.85}Ru_{0.15}$ a 40 °C.

Otra modificación superficial interesante se ha logrado mediante deposición a subpotenciales (upd — "Under Potential Deposition"—) de un segundo metal sobre partículas de Pt, Pt/M(upd), para micropartículas de Pt soportadas en poli(2-hidroxi-3-aminofenazina) [85]. Los autores reportan que la actividad electródica hacia la oxidación de ácido fórmico es mayor cuando el nanoparticulado de Pt se modifica por la deposición de Tl, Pb y Bi a subpotenciales, cuyo efecto es el de reducir las reacciones de envenenamiento de la superficie, observándose un desplazamiento a potenciales menos positivos y mayores corrientes en los picos voltamperométricos debidos a la oxidación del ácido fórmico.

2.5.3. Nanopartículas soportadas sobre polímeros conductores

La dispersión de partículas metálicas (Pt, Pd, Rh, Ru) en matrices poliméricas porosas tiene la ventaja de aumentar considerablemente el área electroactiva, dificultar la agregación y pérdida del particulado, así como mejorar la estabilidad a largo plazo del catalizador. El creciente interés en celdas de combustibles basadas en membranas de intercambio de protones (PEM), ha incentivado aún más la búsqueda de catalizadores en electrodos de difusión de gases. El electrodo de Pt disperso soportado en carbono es un ejemplo de un cátodo para la reducción de oxígeno que ha sido ampliamente estudiado y caracterizado. El soporte de carbono fibroso, que tiene por objeto establecer contacto eléctrico entre las micro/nanopartículas metálicas, presenta el inconveniente de ser impermeable a gases (O₂, H₂ y vapor de agua) y no ser conductor de protones, con lo cual su efectividad como cátodo disminuye considerablemente. Para facilitar el transporte iónico en la matriz catalítica, se han desarrollado electrodos donde el catalizador se soporta en polímeros tipo Nafion®, cuya capacidad como conductores de iones facilita el contacto de los protones con el particulado catalítico [86].

Como alternativa, se ha intentado desarrollar electrodos permeables a gases y agua, con propiedades de conducción iónica y electrónica, generalmente basados en polímeros conductores, como polianilina (PANI) [87] o derivados del polipirrol (PPY), politiofeno [88] o polipirrol/ sulfonato de poliestireno (PPY/PSS) [89]. Leone et al. [87] demostraron la validez de los tratamientos teóricos disponibles para la nucleación controlada por difusión en superficies bidimensionales [45] para el caso de deposición en matrices tridimensionales, en particular, películas delgadas de polianilina. El interés de aplicar estos tratamientos reside en poder estimar la densidad numérica y el tamaño de partículas metálicas electrodepositadas en la matriz del polímero. Según este análisis, la nucleación de Pd en PANI se aproxima al caso límite de velocidad de nucleación elevada sobre un número limitado de sitios activos, "nucleación instantánea". Se observó que la densidad numérica de las partículas aumenta v su radio disminuve al aumentar el sobrepotencial utilizado en la deposición de Pd a partir de soluciones de PdCl₂, lo cual permite controlar el grado de dispersión del deposito al fabricar electrodos con fines catalíticos. Estudiando la catálisis hacia la reducción de oxígeno, se encontró que para cantidades comparables de carga metálica, los electrodos PANI/Pd presentan mayores corrientes de reducción en comparación con electrodos de carbono vítreo/Pd. fundamentalmente por el menor tamaño de los núcleos formados en el primer caso. Si bien este trabajo demuestra la utilidad de las técnicas potenciostáticas para el control de la distribución, densidad y tamaño de la carga de catalizador en electrodos tridimensionales, se ha explorado extensamente la deposición química de partículas en sistemas porosos.

Lefebvre *et al.* han estudiado el uso de polipirrol y derivados (poli (3,4-etilendioxitiofeno/poliestireno-4-sulfonato) (PEDOT/PSS) y PEDOT / polivinilsulfato (PVS) como matriz para albergar partículas metálicas (Pt, Pt-Ru) depositadas por reducción química [90]. Otros estudios reportan mezclas de coloides de óxido de platino con negro de carbono [91] o la deposición mediante "tintas" catalíticas sobre electrodos de carbono vítreo [92].

El interés por desarrollar procesos y dispositivos eficientes y limpios para la conversión de energía, fundamentalmente mediante celdas de combustibles, ha motivado durante varias décadas un intenso estudio de la electrocatálisis de las reacciones electródicas de la reducción del oxígeno, así como de la oxidación de hidrógeno y moléculas orgánicas de bajo peso molecular, que son los combustibles más propicios. El papel de los metales de transición como electrocatalizadores de estas reacciones es bien conocido, y las teorías de formación de fases, que describen la nucleación y crecimiento de partículas metálicas, resultan especialmente útiles para estos estudios, dado que las propiedades catalíticas guardan una relación estrecha con la estructura superficial de los sistemas catalíticos. Los estudios experimentales han demostrado que los métodos electroquímicos de deposición de electrocatalizadores, en las condiciones experimentales apropiadas, permiten ejercer control sobre la morfología así como la naturaleza química de los depósitos. El entendimiento fundamental de los procesos de nucleación y crecimiento que atienden la formación electroquímica de fases resulta entonces esencial para el control y la determinación del tamaño, distribución espacial y densidad numérica de partículas en sistemas catalíticos de metales soportados sobre superficies, matrices poliméricas u otros medios porosos.

2.6. LISTA DE ABREVIATURAS

- A separación entre sitios de adsorción
- A constante de velocidad de nucleación
- A₀ velocidad de nucleación no inhibida por núcleos en crecimiento
- AES espectroscopía electrónica Auger
- C concentración de iones en solución
- c∞ concentración de iones en equilibrio con superficie plana
- C°_n concentración en equilibrio de conglomerados de n moléculas
- $C^{\circ}_{n^*}$ concentración en equilibrio de conglomerados críticos
 - C1 concentración de moléculas en la fase inicial
 - C_n concentración en estado estacionario de conglomerados de n moléculas
- C_n(t) concentración instantánea de conglomerados de n moléculas
 - D coeficiente de difusión
- DEMS espectrometría de masas en línea
 - e₀ carga del electrón
 - E potencial de electrodo

- E₀ potencial de equilibrio de la reacción de electrodeposición
- $E_n \quad \ \ energía \ \ de \ \ formación \ \ de \ \ conglomerado \ \ de \ \ n \ \ moléculas$
- E_{rev} potencial de equilibrio
- F constante de Faraday
- FT-IR espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier
 - G energía de Gibbs
 - I densidad de corriente
 - I corriente
 - J_s velocidad de nucleación en estado estacionario
 - K constante de Boltzmann
 - L fase líquida
 - M masa molar de la especie depositante
 - N número de moléculas en conglomerado
 - n* número de moléculas en conglomerado crítico
 - n_L número de moléculas en fase líquida
 - n_V número de moléculas en fase vapor
 - No densidad numérica de sitios superficiales
 - N1 densidad numérica de átomos adsorbidos
 - Ns densidad numérica de saturación de núcleos
 - P presión
 - p∞ presión ejercida sobre superficie plana
- p(r) densidad de probabilidad de las distancias entre vecinos más cercanos
- p(r,t) probabilidad instantánea de nucleación a distancia r de núcleo en crecimiento
 - P(r) probabilidad de que la distancia entre un núcleo y su vecino más cercano sea r
- PANI polianilina

PEDOT poli(3,4-etilendioxitiofeno)

- PEFC celda de combustible de electrólitos poliméricos
- PEM membrana de intercambio de protones
- PPY polipirrol
- PSS sulfonato de poliestireno
- PVS sulfato de polivinilo
 - Q_{ad} energía de unión de átomos del depósito con la superficie

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

- Q_D energía de activación para la difusión superficial
- R distancia radial desde el centro de un núcleo en crecimiento
- r* radio crítico
- r₀ radio de núcleo en crecimiento
- $r_d \hspace{0.5cm} \mbox{radio de zona de difusión alrededor de núcleo} \\ \mbox{en crecimiento} \end{array}$
- R velocidad de incidencia de átomos al sustrato
- S área superficial o interfacial
- T tiempo
- T temperatura
- $U_{\mbox{-}n^*} \quad \mbox{ energía de transferencia de átomos del conglomerado a la solución}$
- $U_{n^{*-1}}$ energía de transferencia de iones desde la solución al conglomerado
 - V volumen de gota
 - V fase vapor
 - Ve volumen de esfera
- $W\alpha_{,\beta}$ trabajo reversible de separación de las fases
- $\alpha y \beta$ por unidad de área
 - XPS espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
 - XRD difracción de rayos X
 - Z moles de electrones transferidos por mol de reacción
 - Z factor de no equilibrio de Zeldovich
 - $\alpha = (2\pi)^{3/2} D(cM/\rho)^{1/2} N_0/A$
 - α_e coeficiente de transferencia electrónica
 - α_i número de maneras de incorporar un adátomo a conglomerado de tamaño i
 - α_n probabilidad de incorporar moléculas al conglomerado
 - β_i número de maneras de separar un átomo de conglomerado de tamaño i
 - β_n probabilidad de pérdida de moléculas del conglomerado
 - γ curvatura de barrera de energía para formación de conglomerado crítico
 - δ espesor de la capa de difusión
- $\Delta G \theta_n$ energía de Gibbs estándar de formación de conglomerado de n moléculas
- ΔG^* $\Delta G \theta_{n^*}$, energía de formación de conglomerado crítico

 $\Delta G^*_{\text{hetero}}$ trabajo de formación del núcleo crítico en la superficie ΔG^*_{homo} trabajo de formación del núcleo crítico en el seno de la

solución

- ΔG_V energía de Gibbs de formación por unidad de volumen
 - $\eta \quad sobrepotencial$
 - θ ángulo de contacto
 - θ_d fracción de la superficie del electrodo cubierta por zonas de difusión
 - θ_{ex} cobertura 'extendida', en la ausencia de solapamiento
 - $\Theta = 1 (1 e^{-At})/At$
 - μ_L potencial químico en fase líquida
 - μ_V potencial químico en fase vapor
 - ν frecuencia de intentos
 - ρ densidad del depósito
 - σ tensión superficial
 - $\sigma_{n^*} \quad \ \ \text{sección transversal de captura del núcleo crítico}$
 - τ edad de núcleo en crecimiento
 - $\phi_{n^*} \quad U_{-n^*} U_{n^{*-1}}, \mbox{trabajo de separación de un átomo del conglomerado de n* átomos }$
- $\Phi(n) \qquad n\phi_{\frac{1}{2}}-\Sigma\phi_{i}, \, energía \ superficial \ del \ conglomerado \ de \\ n \ átomos$
 - ω_{-i} frecuencia de separación de átomos de conglomerado de i átomos
 - $\omega_{\text{+}i} \quad \ \ frecuencia \ \ de \ \ incorporación \ \ de \ \ a \ \ conglomerado \\ de \ \ i \ \ a \ \ tomos$
 - Ω_L volumen molecular en fase líquida
 - Ω_V volumen molecular en fase gaseosa

2.7. Referencias

- 1. Véase, por ejemplo: Budevski E, Staikov G, Lorenz WJ (1996) Electrochemical phase formation and growth, John Wiley & Sons, Nueva York.
- 2. Thomson W (1870) Proc Roy Soc Edinb 7:63.
- 3. Erdey-Gruz T, Volmer M (1931) Phys Chem 157:165.
- 4. Gibbs JW (1948) Collected Works, Vol. I Thermodynamics Yale University Press, New Haven.

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

- 5. Young T (1805) Phil Trans Roy Soc (Londres) 1:65.
- Aveyardy R, Haydon DA (1973) An introduction to the principles of surface chemistry Cambridge University Press, Cambridge p 74.
- 7. Volmer y M, Weber A (1926) Z Phys Chem 119:277.
- 8. Farkas L (1927) Z Phys Chem 125:236.
- 9. Becker R, Döring W (1935) Ann Phys 24:719.
- 10. Zeldovich JB (1943) Acta Phys Chem URSS 18:1.
- 11. Kramers HA (1940) Physica 7:284.
- 12. Parzen E (1962) Stochastic processes Holden-Day, San Francisco.
- 13. Frenkel J (1946) Kinetic theory of liquids Clarendon Press, Oxford.
- 14. Guggenheim EA (1940) Trans Faraday Soc 36:408.
- 15. Tolman RC (1949) J Chem Phys 17:333.
- 16. Freeman KSC, McDonald IR (1973) Molec Phys 26:529.
- 17. Cahn JW, Hilliard JE (1959) J Chem Phys 31:688.
- 18. HillsGJ, Schiffrin DJ, Thompson J (1974) Electrochim Acta 19:671.
- 19. McGraw R, Reiss H (1979) J Statist Phys 20:385.
- 20. Walton D (1962) J Chem Phys 37:2182.
- 21. Volmer M (1929) Z Elektrochem 35:555.
- 22. Zinsmeister G (1966) Vacuum 16:529.
- 23. Logan RM (1969) Thin Solid Films 3:59.
- 24. Stoyanov S (1973) Thin Solid Films 18:91.
- 25. Milchev A, Stoyanov S, Kaischev R (1974) Thin Solid Films 22:255.
- 26. Kaischew R, Mutaftchiew B (1965) Electrochim Acta 10:643.
- 27. Toschev S, Milchev A, Popova K, Markov I (1969) CR Acad Bulg Sci 22:1413.
- 28. Fleischmann M, Thirsk HR (1960) Electrochim Acta 2:22.
- 29. Hills GJ, Schiffrin DJ, Thompson J (1974) Electrochim Acta 19:657.
- 30. Lantelme F, Chevalet J (1981) J Electroanal Chem 121:311.
- 31. Scharifker BR, Hills GJ (1981) J Electroanal Chem 130:81.
- Scharifker BR (1992) En: Bockris JO'M, Conway BE, White RE (eds) Modern aspects of electrochemistry, no 22. Plenum Press, Nueva York, p 467.
- 33. Fletcher S (1983) J Chem Soc Faraday Trans-1 79:467.
- 34. Scharifker BR, Mostany J (1984) J Electroanal Chem 177:13.
- 35. Mostany J, Mozota J, Scharifker BR (1984) J Electroanal Chem 177:25.
- 36. Michailova E, Milchev A (1990) J Appl Electrochem 21:170.
- Sluyters-Rehbach M, Wijenberg JHOJ, Bosco E, Sluyters JH (1987) J Electroanal Chem 236:1.

- Abramowitz M, Stegun IA (1965) Handbook of mathematical functions, Dover, Nueva York, p 298.
- 39. Gunawardena G, Hills G, Montenegro I, Scharifker B (1982) J Electroanal Chem 138:225.
- 40. Scharifker BR, Hills G (1983) Electrochim Acta 28:879.
- 41. Bosco E, Rangarajan SK (1987) J Electroanal Chem 134:213.
- 42. Bobbert PA, Wind MM, Vlieger J (1987) Physica A 146:69.
- 43. Mirkin MV, Nilov AP (1990) J Electroanal Chem 283:35.
- 44. Tokuyama M (1990) Physica A 169:147.
- Scharifker BR, Mostany J, Palomar-Pardavé M, González I (1999) J Electrochem Soc 146:1005.
- 46. Heerman L, Tarallo A (1999) J Electroanal Chem 470:70.
- 47. Avrami M (1939) J Chem Phys 7:1103.
- 48. Tokuyama M, Enomoto Y (1991) J Chem Phys 94:8234.
- Milchev A, Kruijt WS, Sluyters-Rehbach M, Sluyters JH (1993) J Electroanal Chem 362:21.
- 50. García-Pastoriza E, Mostany J, Scharifker BR (1998) J Electroanal Chem 441:13.
- Bindra P, Brown AP, Fleischmann M, Pletcher D (1975) J Electroanal Chem 58:39.
- 52. Serruya A, Mostany J, Scharifker BR (1999) J Electroanal Chem 464:39.
- Kruijt WS, Sluyters-Rehbach M, Sluyters JH, Milchev A (1994) J Electroanal Chem 371:13.
- 54. Alfred LCR, Oldham KB (1995) J Electroanal Chem 396:257.
- 55. Scharifker BR (1984) Acta Cient Venez 35:211.
- Serruya A, Mostany J, Scharifker BR (1993) J Chem Soc Faraday Trans 89:255.
- Serruya A, Scharifker BR, González I, Oropeza MT, Palomar-Pardavé M (1996) J Appl Electrochem 26:451.
- 58. Scharifker BR, Mostany J, Serruya A (1992) Electrochim Acta 37:2503.
- 59. Mostany J, Serruya A, Scharifker BR (1995) J Electroanal Chem 383:37.
- 60. Le Penven R, Levason W, Pletcher D (1992) J Appl Electrochem 22:415.
- 61. Gregory AJ, Levason W, Pletcher D (1993) J Electroanal Chem 348:211.
- Basirun WJ, Pletcher D, Saraby-Reintjes A (1996) J Appl Electrochem 26:873.
- 63. Vreeke MS, Mah DT, Doyle CM (1998) J Electrochem Soc145:3668.
- Shukla AK, Christiensen PA, Hamnett A, Hogarth MP (1995) J Power Sources 55:87.

- 65. Schmidt VM, Ianniello R, Oetjen HF, Reger H, Stimming U (1995) En: Gottesfeld S, Halpert G, Landgrebe A (eds) Proton conducting membrane fuel cells I. Proc Electrochem Soc 95-23:267.
- 66. Ren X, Wilson MS, Gottesfeld S (1996) J Electrochem Soc 143:L12.
- Kelaidopoulou A, Kokkinidis G, Milchev A (1998) J Electroanal Chem 444:195.
- 68. Kibler LA, Kleinert M, Kolb DM (1999) J Electroanal Chem 467:249.
- 69. Yépez O, Scharifker BR (1999) J Appl Electrochem 29:1185.
- 70. Andonoglou PhP, Jannakoudakis AD (1997) Electrochim Acta 42:1905.
- 71. Cai X, Kalcher K, Kolbl G, Neuhold C, Diewald W, Ogorevc B (1995) Electroanalysis 7:340.
- 72. Cai X, Kalcher K, Lintschinger J, Neuhold C, Tykarski J,Ogorevc B (1995) Electroanalysis 7:556.
- 73. Casella IG (1999) Electrochim Acta 44:3353.
- 74. Iwasita T, Pastor E (1994) Electrochim Acta 39:531.
- Ortiz R, Cuesta A, Márquez OP, Márquez J, Méndez JA, Gutiérrez C (1999) J Electroanal Chem 465:234.
- 76. Delime F, Leger JM, Lamy C (1999) J Appl Electrochem 29:1249.
- 77. Villar TE, Rabockai T (1994) An Acad Bras Ci 66:275.
- 78. Watanabe M, Suzuki T, Motoo S (1970) Denki Kagaku 38:927.
- Iwasita T, Nart FC, Vielstich W (1990) Ber Bunsenges Phys Chem 94:1030.
- Cattaneo S, de Pinto MIS, Mishima H, de Mishima BAL, Lescano D, Cornaglia L (1999) J Electroanal Chem 461:32.
- 81. Wasmus S, Kuver A (1999) J Electroanal Chem 461:14.
- Souza JPI, Rabelo FJB, de Moraes IR, Nart FC (1997) J Electroanal Chem 420:17.
- 83. Fujiwara N, Friedrich KA, Stimming U (1999) J Electroanal Chem 472:120.
- 84. Watanabe M, Motoo M (1975) J Electroanal Chem 60:267.
- Kelaidopoulou A, Abelidou E, Kokkindis G (1999) J Appl Electrochem 29:1255.
- Appleby AJ (1996) Philos Trans R Soc London Ser A Phys Eng Sci 354 :1681.
- 87. Leone A, Marino W, Scharifker BR (1992) J Electrochem Soc 139: 438.
- 88. Yassar A, Roncalli J, Garnier F (1988) J Electroanal Chem 255:53.
- 89. Qi Z, Lefebvre MC, Pickup PG (1998) J Electroanal Chem 459:9.
- 90. Lefebvre MC, Qi Z, Pickup PG (1999) J Electrochem Soc 146:2054.

MATERIALES: ASPECTOS FUNDAMENTALES Y APLICACIONES, VOL. Ia

- 91. Uchida M, Fukuoka Y, Sugawara Y, Ohara H, Ohta A (1998) J Electrochem Soc 145 :3708.
- 92. Gojkovic SL, Zecevic SK, Savinell RF (1998) J Electrochem Soc 145:3713.

Capítulo 3

PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS DE ÓXIDOS MIXTOS DE METALES DE TRANSICIÓN

Juan Luis Gautier y Juan Ortiz

RESUMEN El propósito de este capítulo es revisar el estado de los estudios relacionados con reacciones de tipo interfacial faradaico, principalmente OER y ORR, que ocurren en la interfaz óxido mixto/electrólito. El interés por estas reacciones ha ido en aumento particularmente en esta última década. Los óxidos de metales de transición, representan una clase importante de materiales versátiles para electrocatálisis. Ellos proporcionan una oportunidad única para investigar la contribución de la química del estado sólido a la reactividad electrocatalítica. Desde el punto de vista electrocatalítico, su estructura iónica en la superficie como también en el seno del material, desempeña una función importante sobre las reacciones estudiadas. Los electrodos de óxidos mixtos metálicos más investigados corresponden a las estructuras espinela, perovskita y pirocloro. Los óxidos de valencias mixtas pueden presentar conductividad eléctrica o semiconductividad, lo que permite su uso directo como materiales de electrodo. La transferencia electrónica ocurre por procesos "hopping", con energías de activación relativamente bajas, entre cationes de valencias diferentes. Por otra parte, las valencias deben ser mixtas con conductividades aditivas para mejorar la conductividad eléctrica del electrodo. Estos materiales tienen áreas superficiales específicas más bien bajas, especialmente cuando se obtienen a temperaturas altas por métodos cerámicos. Sin embargo, se pueden obtener áreas específicas mavores a temperaturas menores por otros métodos como: descomposición térmica de precursores adecuados. NR. sol-gel o crioscópico. Cuando los óxidos se sintetizan a bajas temperaturas desde soluciones acuosas, se adhieren moléculas de agua y grupos OH a su estructura. Se describen los métodos de síntesis que originan las modificaciones principales de sus propiedades fisicoquímicas relacionadas con sistemas electroquímicos como electrólisis de cloroálcali y agua, electrodos de aire, generadores de energía, electrosíntesis, sensores, etc. Se revisan los mecanismos de reacción y los factores principales que determinan la actividad electrocatalítica de los óxidos mixtos en la producción de cloro v en las reacciones del electrodo de oxígeno. Las reparticiones catiónicas tanto de la superficie como del seno del material, que

Los autores agradecen el apoyo de Fondecyt (Proy. 1990951) y DICYT-USASH. JLG agradece a las personas que trabajan o han trabajado en el laboratorio sobre el tema, Dres. S. Barbato, J. Ponce, A. Restovic y E. Ríos, al MSC E. Trollund, a los tesistas P. Bustos, C. Cabezas, C. Ramos, a los Dres. R. Gancedo, J. Marco y M. Gracia (CSIC-Madrid) por la colaboración mediante estudios espectroscópicos de XPS y Mössbauer, y a los Profs. P. Chartier y G. Poillerat (UMR-CNRS, Francia), a través de la colaboración Ecos-CONICYTY ULP-USASH.

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago de Chile, Chile. determinan el factor electrónico, y el área superficial real determinante del factor geométrico, tienen que ser controladas para asegurar la reactividad electrocatalítica intrínseca de los óxidos. Se explican caracterizaciones de la superficie del material obtenidas por técnicas como MEB, DRX, XPS, FTIR, absorción catiónica, ácido-base junto con espectroscopías Mössbauer, AA y técnicas electroquímicas como VC. Finalmente, se hace un análisis de las principales publicaciones periódicas concernientes a los electrodos de perovskitas y espinelas aparecidas entre 1990 y 2001 como un ejemplo del "estado del arte" de los electrodos de óxidos mixtos en relación con la electrocatálisis de OER y ORR. Se proponen algunas perspectivas futuras para estos electrodos.

ABSTRACT The purpose of this chapter is to review the status of faradaic interfacial reactions mainly OER and ORR. which have been studied at the mixed oxide/electrolyte interface. The interest on these reactions has particularly increased this last decade. Transition metal oxides represent an important class of versatile materials for electrocatalysis. As mixed oxides, they provide a unique opportunity to investigate the contribution of solid state chemistry to electrocatalitycal reactivity. From an electrocatalytical point of view, their ionic structure in surface as well as in the bulk play an important role on the studied reactions. The metal oxide electrodes more studied corresponds to spinel, perovskite and pyrochlore structures. Mixed valence oxides may exhibit electrical conductivity or semiconductivity enabling their direct use as electrode materials and electronic transfers taking place with relatively low activation energies between cations of different valences by hopping process. Otherwise, they have to be mixed with conductivity additives to enhance the electrode conductivity. These materials have rather low specific surface areas, mainly when obtained at high temperature by ceramic methods. However, they may reach higher specific areas when obtained at lower temperatures by thermal decomposition of suitable precursors, spraving (reactive nebulization), sol-gel or freeze drving process. When they are synthesized at low temperatures from aqueous solutions, water molecules and OH groups are attached to an oxide structure. A revision of synthesis methods giving rice the principal modifications of their physicochemical properties connected with important electrochemical systems as chloralkali and water electrolysis, air electrodes, generator and electrosynthesis electrodes, sensors, etc. is given. The reaction mechanisms as well as the principal factors determining the electrocatalytical activity of the mixed oxides on chlore production and oxygen electrode reactions are reviewed. Bulk and surface cationic repartitions determining the electronic factor and the real surface area determining the geometric factor, have to be controlled to assess their intrinsic electrocatalytical reactivity. Superficial characterizations obtained by means of MEB. DRX, XPS, FTIR, acid-base or cationic adsorption's joint to Mössbauer, AA, spectroscopies, and, cyclic voltammetry technique are explained. Finally, an analysis of the principal periodic publications concerning the perovskites and spinels electrodes from 1990 to 2001 is presented as an example of the mixed oxides electrodes status related with the electrocatalytical OER and ORR. Some perspectives of these electrodes are suggested.

3.1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos mixtos de metales de transición corresponden a un grupo de materiales versátiles en procesos electrocatalíticos. A pesar que los óxidos como tales se conocen en electroquímica desde el siglo pasado, en particular en el almacenamiento de energía (pila Leclanché, batería de plomo etc.), su aparición en electrocatálisis tuvo lugar en 1964 con motivo de la confección de electrodos de multicapas de óxidos simples (RuO₂-TiO₂), para la obtención electrolítica de cloro. Tales óxidos simples no constituyen por sí mismos materiales de interés práctico en electrolizadores. Sin embargo, los electrodos de óxidos mixtos, que corresponden a una clase especial de materiales, permiten "modular" las propiedades del electrodo debido a efectos sinergísticos, consecuencia de la interacción electrónica íntima entre los diferentes metales que los constituyen. Tal interacción da origen a propiedades características del seno del material y de su superficie, permitiendo disminuir la energía de activación de las reacciones. Los óxidos mixtos u óxidos de valencias mixtas, ofrecen la oportunidad única de investigar la contribución de la química del estado sólido, en la actividad electrocatalítica. Es por ello que constituyen un campo especial en electroquímica. Su reactividad electrocatalítica está vinculada con el factor electrónico propio de la estructura del seno y de la superficie del material y del factor geométrico, como en catálisis química, determinado por el área superficial activa.

Se han sintetizado y estudiado una variedad importante de compuestos con diferentes propiedades físicas, físicoquímicas e interfaciales de interés en electrocatálisis, ya sea como ánodos o cátodos en celdas electroquímicas para la obtención de cloro-soda, electrólisis del agua, oxidaciones orgánicas (oxidación de alcoholes y olefinas), electrosíntesis inorgánica (cromatos, bromatos, persulfatos, boratos, hidrógeno, ozono), reducción de CO₂, baterías (metal-aire), inserción de litio, como electrodos de aire, además como sensores de pH, en el tratamiento de contaminantes, electrodeposición metálica, protección catódica, detectores, sensores, resistores, capacitores, en electrónica, etc. Las aplicaciones de los óxidos en electroquímica son tales, que encontrar una explicación de por qué un óxido es más activo que otro, constituye una ardua tarea para obtener las bases predictivas que permitan el diseño de nuevos electrocatalizadores.
Los electrodos de óxidos han sido estudiados en numerosas publicaciones y en varios capítulos de libros, algunos publicados hace algún tiempo [1-4] pero de actualidad vigente y otros más recientes [5-11]. De ellos, algunos con énfasis en las reacciones de evolución de cloro [2] y oxígeno [2,8], en las propiedades del seno [3], revisiones generales [9,10] y caracterización espectroscópica [11]. Sobre la base de lo anterior, este trabajo pretende revisar los avances esenciales logrados en esta última década con énfasis en las propiedades del estado sólido de los óxidos de metales de transición en su comportamiento como electrodos.

3.2. Óxidos metálicos y estructuras

Una forma de diferenciar los óxidos metálicos, consiste en clasificarlos de acuerdo con el número de especies metálicas que lo forman, así los óxidos simples incluyen una sola especie metálica (NiO, RuO₂, Cr₂O₃) etc., mientras que los óxidos mixtos contienen más de un metal (SrFeO₃, NiCo₂O₄, Cr_{0.75}Mn_{2.25}O₄ Pb₂Ru_{2-x}Pb_xO_{7-x}), Pueden ser clasificados de acuerdo con el número de especies constituventes: binario M-O (CuO). ternario M-M'-O (MgFe₂O₄), cuaternario M-M'-M''-O (La_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃) o bien (Li₂O)_{0.25}MnO₂ 0.25 V₂O₅ [12]. Una forma usual empleada está en relación con el número de átomos de oxígeno: monóxido (CuO), dióxido (MnO₂), trióxido (Fe₂O₃), etc. Todas estas formas presentan dificultades en especial cuando se trata de compuestos que contienen un único metal, como Co₃O₄, Fe₃O₄ que no son óxidos simples, ni mezclas de óxidos. Es por ello que es más útil clasificarlos según su estructura, ya que estructuras similares presentan características y comportamientos próximos. Así, los óxidos más estudiados en la literatura, pueden clasificarse como perovskitas (ABO₃), espinelas (AB₂O₄) y pirocloros (A₂B₂O₇), donde A y B son metales en coordinación tetraédrica(A) y octaédrica(B) con los oxígenos.

3.2.1. Perovskitas

Las perovskitas se caracterizan por poseer un catión de gran tamaño A, de estados de oxidación I, II o III y un catión de transición B que puede adoptar estados de oxidación II, IV, V. Los cationes A pueden ser de variada naturaleza ($La_{0.85}Bi_{0.08}K_{0.07}MnO_3$) por sustitución parcial de los cationes en las posiciones A y B, dando origen a fórmulas generales del tipo A_{1-x-y}A'_x A"_yBO₃ y AB_{1-x}B'_xO₃. Se origina así un rango excesivo de posibilidades en la fabricación de compuestos con propiedades físicas y químicas diferentes. Las perovskitas pueden presentar estructura cúbica, como SrTiO₃, u ortorrómbica, SrRuO₃, donde la mezcla de ambas genera una serie continua de soluciones sólidas SrTi_{1-x}Ru_xO₃ con transición cúbica \rightarrow ortorrómbica entre x = 0,4 y x = 0,5 con notable cambio de comportamiento de semiconductor a metálico [13]. La existencia de la estructura cúbica está condicionada a que el factor de tolerancia de Goldsmidt, que relaciona los radios catiónicos y aniónicos, t = (r_A + r_o)/ $\sqrt{2}$ (r_B + r_o), esté comprendido entre 1> t >0.9. La figura 3.1 muestra un esquema de la estructura perovskita ideal y aquellas derivadas por pérdida de oxígeno [14].



Figura 3.1. Esquema de la estructura perovskita ABO₃ a) ideal, mostrando la coordinación octaédrica de los iones B y b) distorsionada.

3.2.2. Espinelas

Las espinelas se ejemplarizan en electrocatálisis por los óxidos a base de cobalto MCo_2O_4 (M = Co, Ni) y a base de manganeso, MMn_2O_4 (M = Co, Ni, Cu), así como lo hace LiMn₂O₄ en baterías de ion-litio [15],

por ser los compuestos más estudiados. La estructura espinela cúbica (A)[B₂]O₄ caracterizada por el grupo espacial Fd3m, cúbica de caras centradas, consiste en un empaquetamiento compacto de oxígenos que ocupan las posiciones 32e en la cual un octavo de los intersticios o sitios tetraédricos (posición 8a) y la mitad de los octaédricos (posición 16d), se encuentran ocupados por cationes. Existe entonces el doble de cationes en coordinación octaédrica (B) que en coordinación tetraédrica (A) con los oxígenos. El detalle de las posiciones atómicas de la estructura se resume en la Tabla 3.1 La estructura no ideal se deriva de la ideal por translación de los oxígenos desde su posición ideal en la dirección {111} desde el catión A más próximo (Tabla 3.1). La desviación de la idealidad está dada por el parámetro del anión u. La posición detallada queda entonces determinada por el valor del parámetro u que puede ser distinto del que presenta la espinela ideal (u = 0.25 o 0.375 dependiendo del centro de coordenadas). Las distancias interatómicas como función de la coordenada de la celda unitaria a y del parámetro de posición del oxígeno u, se expresan como $d_{A-B} = a\sqrt{11/8}$, $d_{B-B} = a\sqrt{2/4}$, $d_{A=0} = a\sqrt{3}(u-0,125), d_{B=0} = a(3u^2-2u+0,375)^{1/2}$ [16]. La celda unitaria corresponde a ocho octantes. La figura 3.2 muestra sólo dos de ellos, denotando el valor del parámetro de la celda elemental.

Origen	gen en $\bar{43}$ m en $1/8 1/8 1/8 1/8$ del centro ($\bar{3}$ m)				
Coordenadas de las posiciones equivalentes.			$(0,0,0; 0,\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2},\frac{1}{2},0; \frac{1}{2},0)$ +trans.		
Sitios	Número de posiciones	Notación de Wyckoff	Simetría	Coordenadas	
А	8	a	4 3m	0,0,0 1/4,1/4,1/4	
В	16	d	3m	⁵ / ₈ , ⁵ / ₈ , ⁵ / ₈ ; ⁵ / ₈ , ⁷ / ₈ , ⁷ / ₈ , ⁷ / ₈ , ⁷ / ₈ , ⁵ / ₈ , ⁷ / ₈ , ⁵ / ₈ , ⁷ / ₈	
0	32	e	3m	$\begin{array}{c} x, x, x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x \\ x x, x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x \\ x x, x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x \end{array}$	
				$x, x, x; \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x$	

Tabla 3.1. Posiciones atómicas en la espinela



Figura 3.2. Dos octantes de la estructura espinela mostrando los cationes tetraédricamente (M^{2+}) y los octaédricamente (M^{3+}) coordinados con los oxígenos.

3.2.3. Pirocloros

Los óxidos de estructura pirocloro han sido muy poco estudiados desde el punto de vista electrocatalítico y sólo se encuentran trabajos sobre sus propiedades en la evolución del O₂ [6]. Los óxidos de fórmula general A₂B₂O₇ de estructura cúbica pirocloro pertenecen al grupo espacial Oh⁷-Fd3m. La celda unitaria está constituida por grandes cationes A ubicados en posiciones 16c, cationes pequeños B en posiciones 16d e iones oxígeno en 48f y 8a. Los cationes forman una disposición cúbica de cara centrada y los aniones están localizados en los intersticios tetraédricos de la disposición catiónica. Los dos tipos de cationes A v B, se ordenan alternativamente en filas siguiendo los planos {110} y {001} (figura 3.3). Esto conforma tres tipos de intersticios para los aniones: posiciones 48f tienen 2A y 2B próximos, posición 8b tienen 4B vecinos, y posiciones 8a tienen 4A vecinos próximos. Las posiciones 8b se encuentran vacías. Los cationes 4B que son vecinos a un sitioanión vacante, están protegidos de la interacción electrostática entre ellos debido al desplazamiento en la dirección x de cada anión en posición 4f desde su centro del tetraedro hacia sus dos vecinos más próximos es decir hacia los cationes B que se encuentran octaédricamente coordinados. Este desplazamiento tiene por efecto que el ángulo α (B-O-B) aumente de 109°28' a 132°.



Figura 3.3. Subred catiónica de un ¹/₄ de la celda unitaria pirocloro incluyendo dos oxígenos en posiciones 4f y uno en posición 8b [17].

3.3. Reacciones electrocatalíticas de interés

La producción electrolítica de cloro y las reacciones del oxígeno corresponden a las reacciones electrocatalíticas más estudiadas sobre óxidos metálicos. La producción anódica de cloro constituye una de las aplicaciones tecnológicas más relevantes en electroquímica y con el advenimiento de los electrodos DSA ("*Dimensionally Stable Anodes*"), los cuales substituyeron a los electrodos de grafito, se ha puesto en evidencia en forma general la función de la electrocatálisis y en particular de los óxidos metálicos. Uno de los principales factores que ha hecho muy atractivos los ánodos DSA además de su estabilidad química y electroquímica, se relaciona con su gran área superficial, aunque su actividad según Fierro [18] es ligeramente inferior a los electrodos de Co₃O₄ y NiCo₂O₄ con pendientes de Tafel de 40 mV/dec, lo que sugiere que la transferencia del segundo electrón es la etapa determinante. La reacción es del orden de 1 con respecto a los iones Cl⁻ a pesar que la

pendiente de Tafel predice un valor de 2. La descarga del Cl⁻ ocurre sobre un sitio oxidado, ya que a bajos pH la superficie de Co_3O_4 se encuentra positivamente cargada. El mecanismo propuesto por Boggio *et al.* [19], considera la superficie de un sitio M activo positivamente cargado:

 $\begin{array}{l} M\text{-}OH_2{}^+ + Cl^{\scriptscriptstyle +} \leftrightarrow M\text{-}OH_2Cl \leftrightarrow M\text{-}OHCl + H^+ + e \\ M\text{-}OHCl \rightarrow M\text{-}(OHCl){}^+ + e \\ M\text{-}(OHCl){}^+ + Cl^{\scriptscriptstyle +} + H^+ \leftrightarrow M\text{-}OH_2{}^+ + Cl_2 \end{array}$

Un mecanismo racional que considera los múltiples estados de oxidación disponibles con los metales de transición en especial en la superficie, considera las siguientes etapas [8]:

 $\begin{array}{l} M\text{-}OH \leftrightarrow M\text{-}O + H^{+} + e \\ M\text{-}O + Cl^{-} \rightarrow M\text{-}OCl + e \\ M\text{-}OCl + H^{+} + Cl^{-} \leftrightarrow M\text{-}OH + Cl_{2} \end{array}$

Es claro que el mecanismo involucra la oxidación del óxido y que la descarga del ion Cl⁻ ocurre por intermedio de los grupos OH adsorbidos donde el pH puede ser relevante, ya que la reacción no depende apreciablemente de la naturaleza del material del electrodo.

Las reacciones del oxígeno, la reducción $O_2 \rightarrow OH^-$ (o H₂O) que desempeña una función preponderante en las celdas de combustibles v en las baterías metal/aire (metal = Zn, Fe, Li, Al) y la oxidación $OH^2 \rightarrow O_2$ que es la reacción fundamental en los electrolizadores de agua para la obtención de hidrógeno y que es la reacción anódica "natural" que acompaña a casi todas las reacciones catódicas, corresponden a reacciones complejas que involucran multietapas que dependen de muchos factores entre los cuales se encuentran la naturaleza del electrocatalizador v del electrólito. La reacción de reducción del O2 ha sido estudiada desde hace mucho tiempo en un rango muy amplio de materiales de electrodo y de electrólito. El mayor énfasis de tales estudios se sitúa desde los años 60 hasta inicios de los 80 fuertemente motivado por las celdas de combustible a bajas temperaturas, pero el elevado sobrepotencial de la reacción, ha disminuido su interés potencial. Actualmente la atención de los investigadores se ha dirigido hacia el descubrimiento de electrocatalizadores menos onerosos que el Pt, el mejor material disponible hasta el momento

La reducción del O_2 en medio acuoso ocurre ya sea por un camino directo con formación de OH⁻ o de H₂O según el pH (transferencia de 4 electrones) o por un camino indirecto con formación del intermediario HO₂⁻ (o H₂O₂) denominado camino del peróxido. Sobre metales nobles (Pt, Au) en medio ácido, se han propuesto por lo menos 16 mecanismos o etapas determinantes de reacción, a saber: del óxido, del óxido electroquímico, peróxido de hidrógeno, metal-peróxido, de Hoar, de Conway y Bourgault, alternativo de Conway-Bourgault, de Riddiford, de Krasilshchikow, de Wade y Hackerman, de Hoare, de Ives etc. [20].

El camino directo es predominante en metales nobles, algunas perovskitas y pirocloros y ciertos complejos organometálicos (de Fe o Co) como ftalocianinas y porfirinas. El camino de peróxido es predominante con grafito y carbones, metales recubiertos por óxidos, muchos óxidos mixtos y algunos macrociclos de metales de transición.

La electrorreducción del O_2 es una reacción multielectrónica que involucra una serie de etapas paralelas y consecutivas. Los mayores progresos para determinar el esquema mecanístico fueron logrados mediante el uso de la técnica del electrodo de disco y anillo rotatorio, (la cual permite determinar la formación de HO₂⁻) y por análisis teóricos. Varios esquemas han sido propuestos para la reacción a temperatura ambiente y se muestran en la figura 3.4. Anastasevic *et al.* [26] desarrollaron un esquema detallado de las diferentes etapas que involucran el reciclaje de varios intermediarios y diferencia en el grado de adsorción de las especies involucradas (figura 3.5).

En los mecanismos propuestos la etapa de adsorción del O_2 sobre los sitios superficiales del electrocatalizador es de vital importancia ya que, dependiendo del tipo de orientación, la reacción podrá proceder directamente a OH⁻ o por medio del intermediario HO₂⁻. Uno de los primeros modelos de adsorción fue propuesto por Evans [27] o de seudospilitting, en el cual el oxígeno se adsorbe lateralmente sobre sitios activos con captura de un protón, para dejar la superficie cubierta por una alfombra de iones OH⁻. Yeager [28] propuso que tal adsorción podía ocurrir mediante el modelo de Griffths, de Pauling o tipo puente. Tales modelos se basan en la interacción entre los orbitales π del oxígeno y los orbitales vacíos del elemento de transición. En óxidos de elementos de transición, la adsorción de O₂ procede en la forma de puente con oxidación y reducción del sitio electrocatalítico y por lo tanto por la vía de 4 electrones [29]. Sin embargo, existe formación de HO₂⁻ como veremos más adelante. Una lista de electrocatalizadores y electrólitos utilizados con sus respectivos parámetros cinéticos ha sido reportada por Sullivan y Calvo [6] y Kinoshita [30].

La reducción del O_2 a elevada temperatura requiere del uso de electrólitos sólidos fundidos (ya sean carbonatos alcalinos o mezclas de óxidos) y cuyos mecanismos aparentemente son más simples que los precedentes, ya que involucran sólo dos etapas: adsorción y reducción del reactante. En interfaces perovskita/electrólito de óxido sólido, la



Figura 3.4. Esquemas del mecanismo de reducción del O₂ propuestos por 1) Damjanovic *et al.* [21], 2) Bagotskii et al [22], 3) Wroblowa *et al.* [23], 4) Appleby y Savy [24], 5) Zurilla et al [25].



Figura 3.5. Esquema detallado de la reducción del O_2 en medio alcalino propuesto por Anastasevic *et al.* [26]. a = adsorbido sobre la superficie del electrodo, * = en la vecindad de la superficie del electrodo, b = en el seno de la solución, sa = fuertemente adsorbido, wa = débilmente adsorbido.

etapa determinante es la adsorción de O_2 ya que la transferencia de carga es rápida. Sin embargo, dependiendo del tipo de conductividad del electrocatalizador y del electrólito (iónica, electrónica u ambas), los procesos que tienen lugar son diferentes [30].

La reacción de desprendimiento de O_2 que ocurre sobre electrocatalizadores sólidos depende significativamente de las propiedades físicoquímicas y de superficie del electrodo. Trasatti [4] considera los siguientes factores: naturaleza química del óxido, morfología (estado disperso, tamaño del cristal, cristalinidad, etc.), noestequiometría (defectos iónicos, defectos electrónicos, propiedades rédox de estado sólido), propiedades magnéticas, estructura de banda del óxido, estructura electrónica superficial, factores geométricos, energía de estabilización del campo cristalino, efectos sinergísticos (óxidos mixtos y dopados).

Como en el caso de la reducción del O₂, en esta reacción la posibilidad de mecanismos de reacción es enorme, si se consideran todos los factores simultáneamente. Bockris y Otagawa [31, 32] y Bockris *et al.* [33] trabajando con un número importante de perovskitas (a base de Ni, Co, Fe, Mn) concluyen que el camino de la reacción pasa por la formación de H₂O₂, adsorbido fisicamente sobre los sitios metálicos M del óxido, y sigue la secuencia:

$$\begin{array}{rcl} M^z + OH^{-} & \rightarrow & M^z - OH + e \\ M^z - OH + OH^{-} & \rightarrow & M^z \dots H_2O_2 + e \\ (H_2O_2)_{fis} + OH^{-} & \rightarrow & (HO_2^{-})_{fis} + H_2O \\ (H_2O_2)_{fis} + (HO_2^{-})_{fis} & \rightarrow & OH^{-} + H_2O + O_2 \end{array}$$

El mecanismo es muy sensible a las propiedades superficiales de estado sólido de las perovskitas [33]. Sin embargo, un número importante de autores [34-37] ha propuesto que la reacción ocurre por intermedio de la formación del ion O⁻ de acuerdo con:

$$\begin{array}{r} \mathrm{M} + \mathrm{OH}^{\text{-}} \rightarrow \mathrm{MOH} + \mathrm{e} \\ \mathrm{MOH} + \mathrm{OH}^{\text{-}} \rightarrow \mathrm{MO}^{\text{-}} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \\ \mathrm{MO}^{\text{-}} \rightarrow \mathrm{MO} + \mathrm{e} \\ 2 \ \mathrm{MO} \rightarrow 2\mathrm{M} + \mathrm{O}_{2} \end{array}$$

donde la etapa determinante depende de la naturaleza química y de la estequiometría del óxido. La reacción fue estudiada, por Tseung y Jasem [38] y Rasiyah y Tseung [39,40] sobre la espinela NiCo₂O₄ de repartición catiónica en volumen $Co^{2+}_{0.9}Co^{3+}_{0.1}[Ni^{2+}_{0.9}Ni^{3+}_{0.1}Co^{3+}]$. A bajo campo y en medio alcalino, la voltametría cíclica presenta pendientes de Tafel de 40 mV/dec y 120 mV/dec justificando los resultados sobre la base de la adsorción de OH⁻ sobre sitios trivalentes(T) y la formación de un complejo superficial T-O-M, donde M puede ser un sitio divalente o trivalente de la estructura. Los mismos autores sugirieron la formación de un complejo MOOH donde M es un catión tetravalente quedando la reacción de formación de O₂ dependiente del potencial del par catión en bajo/alto estado de oxidación en el óxido [39-41]. Similares resultados se obtuvieron con Co₃O₄ y Co₃O₄ litiado, donde el litio tendría por efecto aumentar la concentración de Co³⁺ en el óxido [39].

Mehandru y Anderson [42], utilizando la técnica de superposición atómica semiempírica y de deslocalización electrónica del orbital molecular (ASED-MO en inglés) proponen que la reacción de desprendimiento de O₂ sobre SrFeO₃ ocurre sobre sitios Fe⁴⁺ a través de diferentes mecanismos dependiendo de la ubicación de sitios activos en las caras, esquinas o bordes de la estructura perovskita y donde el índice de coordinación del catión con los oxígenos cambia. La diferencia de los mecanismos está también asociada al enlace del oxígeno en los diferentes tipos de Fe⁴⁺ para formar el complejo intermediario FeOO. Otro aspecto importante en el mecanismo se refiere al efecto del sustrato en el cual se encuentra depositado el óxido. Iwakura *et al.* [43] mostraron que sobre películas de Co₃O₄ depositadas sobre Ti, Co, Ni, Nb, Ta, los valores de las pendientes de Tafel fueron 60 mV/dec mientras que con Fe, Ru, Ir se obtuvieron de 45 mV/dec.

3.4. Síntesis de óxidos mixtos

La síntesis de los óxidos y en general de materiales sólidos, ha sido un tema de constante preocupación desde la crisis energética de 1974, que llevó a pensar en la necesidad de reducir el costo energético de su fabricación. Por otra parte, la necesidad de disponer de materiales caracterizados con propiedades predeterminadas (*"tailor-making materials"*) ha tenido por efecto un extraordinario avance en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de sólidos. Tal es la importancia del método de síntesis, que no es posible separar las características fisicoquímicas, y por ende las aplicaciones de los óxidos, del modo de preparación. Ello ha quedado demostrado en diferentes revisiones [44-47] en las cuales se describen estrategias preparativas para la obtención de materiales con propiedades predefinidas, lo que lleva a la búsqueda de nuevos sólidos así como a la síntesis de sólidos conocidos por nuevos métodos.

Existen diferentes clasificaciones para los procedimientos de síntesis utilizados en la obtención de óxidos mixtos de interés en electroquímica y en campos afines. Desde el punto de vista de la naturaleza física de los reactivos, pueden distinguirse [46]:

i) Reacciones sólido-sólido: método cerámico, método hidrotermal, método de descomposición de precursores mixtos, oxidación de aleaciones.

ii) Reacciones líquido-sólido: métodos químicos como sol-gel, coprecipitación y acomplejamiento y métodos físicos como aerosoles, evaporación y liofilización

iii) Reacciones sólido-gas: descomposición de haluros volátiles y de alcóxidos volátiles.

Considerando la relación entre método de síntesis y área superficial de los óxidos al estado de polvos, se pueden distinguir [48,49]: i) Método en fase sólida. Particularmente útil si los cationes presentan movilidad elevada en la red aniónica ya que genera óxidos homogéneos a moderadas temperaturas y de elevada área [4].

ii) Descomposición térmica de hidróxidos coprecipitados. Implica elevadas temperaturas y por lo tanto áreas pequeñas [50]

iii) Hidrólisis de compuestos organometálicos. El calentamiento a baja temperatura permite obtener polvos de tamaño de partículas de 5-10 nm [49].

iv) Descomposición térmica de óxidos incipientes por liofilización en vacío. Esta técnica utilizada por King y Tseung [51] permite obtener óxidos de 90 m²/g de área superficial.

v) Método"spray-roasting". Descrito por Priestnall y Steele [52], es una alternativa del método anterior que permite obtener partículas esféricas mediante la utilización de aire caliente a 400 °C para descomponer las microgotas de precursores.

vi) Pirólisis de órgano-metálicos. Permite obtener óxidos de 100 m²/g de área [53].

Muchas técnicas utilizadas en la preparación de óxidos superconductores, caracterizados por difusión intergranular, han sido empleadas también en electroquímica. Básicamente a las ya enunciadas, se agregan la pirólisis de aerosoles y las técnicas de plasma [54].

La introducción de la química "suave" de carácter topotáctico [55], ha sido un gran avance en esta última década. Esta técnica utiliza un conjunto de reacciones que ocurren a bajas temperaturas donde los productos obtenidos mantienen una semejanza estructural con los precursores [56] con generación temporal de fases amorfas o mal cristalizadas. El precursor utilizado puede ser una entidad molecular en solución (proceso sol-gel) o un sólido que presente una geometría particular como hojas, fibras, túneles, etc. Un tipo especial de química "suave" lo constituye el uso de precursores sólidos de dimensión cero, los cuales generan de manera controlada entidades estructurales que contienen grupos reactivos, que al reaccionar entre ellos generan un sólido tridimensional. La química suave se caracteriza esencialmente por utilizar reacciones simples que ocurren bajo condiciones moderadas a temperaturas relativamente bajas. En general, una de las etapas sintéticas del óxido es una reacción en solución. La deshidratación de fases hidratadas [57] y reacciones rédox en las que la red cristalina actúa como anfitrión de especies intercaladas mediante mecanismos de transferencia de carga con el sólido inicial, corresponden a ejemplos de reacciones topotácticas. Así se han obtenido nuevas formas de TiO₂ (por deshidratación de $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$) y WO₃ cúbico poco usual, por desintercalación de aminas insertadas entre la estructura. De una manera general, las inserciones de sustancias huéspedes (moléculas u iones) en un anfitrión de estructura adecuada, son reacciones de estado sólido a bajas temperaturas que se diferencian en la naturaleza del anfitrión. Si el anfitrión es un aislante, la inserción ocurre en el espacio interlaminar (fosfatos) mediante un mecanismo de intercambio iónico [58]. Si el anfitrión es un semiconductor o un conductor, el proceso de intercalación corresponde a una inserción sincronizada de iones y de electrones [59]. El desarrollo de la química suave ha sido posible gracias al desarrollo y utilización de técnicas que permiten investigaciones locales como son MEB, EXAFS, XANES, EELS, RMN, RPE, Mössbauer, etc.

Métodos químicos y electroquímicos de síntesis de óxidos permiten la obtención de materiales metaestables, los cuales no se pueden preparar por otras técnicas. A continuación se presenta un análisis comparativo de los métodos de utilidad en el diseño de óxidos.

3.4.1. Técnica cerámica

Consiste en la reacción en fase sólida de precursores (óxidos simples, sales etc.) en presencia de oxígeno o de aire, aunque algunas fases se obtienen en atmósferas neutras. Para ello se procede a la formación de pastillas sólidas de los reactantes con la ocurrencia de un gran número de ciclos: molienda-pastillado-calcinado. En el caso que se generen productos o sea necesaria la utilización de algún precursor de elevada tensión de vapor, se usan tubos sellados de cuarzo.

El método cerámico presenta múltiples desventajas, como: inseguridad de la obtención de productos puros debido a la incompatibilidad de los óxidos simples, necesidad de repetir muchas veces los procesos de molienda, pastillado y pirólisis, utilización de elevadas temperaturas de calcinación para aumentar la difusión iónica, ya que la velocidad de interdifusión de los reactivos es muy lenta, propia de la naturaleza física del método y prolongados tratamientos térmicos. En general las partículas de reactantes presentan tamaños del orden de 10 µm lo que representa caminos de difusión de 1x10³ celdas unitarias. El uso de condiciones drásticas como elevadas temperaturas (> 1000 °C), provocan a menudo descomposición de fases metaestables v/o mezcla de fases. Esta técnica no permite el crecimiento controlado del tamaño de las cristalitas, y por ende origina elevada heterogeneidad granulométrica v química, lo que se traduce en muchos casos en irreproducibilidad de sus propiedades eléctricas y magnéticas. La posibilidad de realizar mezclas más íntimas de reactantes mediante la participación de partículas de menor tamaño (obtenidas por otras técnicas), reduce la longitud del camino difusional. A partir de 1987, con el advenimiento de las técnicas químicas [60], se incrementó la homogeneidad del producto, el área superficial específica y la capacidad de sinterización [61]. La mejor forma de reducir las distancias de difusión es utilizar sales precursoras donde los cationes metálicos se encuentren separados a corta distancia. Tal es el caso de (NH₄)₂M(CrO₄)₂.6H₂O para la preparación de espinelas MCr₂O₄ y de LaCo(CN)₆ 5H₂O para la síntesis de perovskitas LaCoO₃. Precursores del tipo Mn_{1-x}M_xO (Ni, Co, Cd) de estructura de sal de roca que se obtienen de soluciones sólidas de carbonatos cuyas distancias de difusión son notablemente inferiores a las presentadas por el método cerámico, pueden ser utilizadas para preparar óxidos espinelas. Como consecuencia de los inconvenientes del método cerámico, se ha recurrido a la mezcla de precursores de tamaño reducido de partículas, los cuales deben ser obtenidos por técnicas que aseguren esta particularidad física (reacciones de coprecipitación, métodos "sol-gel", aerosoles etc.) o bien a la preparación de precursores mixtos, lo cual requiere la obtención previa de compuestos polinucleares, que por descomposición generen el óxido mixto monofásico. Sin embargo, la mezcla de precursores no es una técnica fácil que asegure la estequiometría deseada, para lo cual se recurre a la utilización de compuestos isoestructurales de anión común, capaces de formar una serie continua de soluciones sólidas, las cuales por descomposición, generen el óxido mixto [62,63]. Otra alternativa es emplear la descomposición de alcóxidos metálicos [64] volátiles que por descomposición química en fase vapor (CVD) generan compuestos de gran pureza [65].

3.4.2. Técnicas químicas de coprecipitación

Permite una buena homogenización de los precursores (disolución de sales) en las relaciones catiónicas deseadas. Generalmente se utilizan nitratos y acetatos los cuales se mezclan con ácido oxálico-amo-

níaco, o solución saturada de oxalato de amonio o ácido oxálico con trietilamina [66,67] para la precipitación de oxalatos o se mezclan con bicarbonato de amonio, carbonato de sodio o carbonato de trietilamonio para la precipitación de carbonatos [68]. En el caso de los carbonatos, como el pH de la solución es ligeramente alcalino, también precipitan hidróxidos. En el caso de sólo preferir la precipitación fuertemente alcalina, se usará como agente precipitante del KOH. Los coprecipitados formados son lavados con agua, luego con acetona repetidas veces y posteriormente secados a 90 °C. Se utilizan soluciones del orden de $5x10^{-3}$ M y el pH debe ser optimizado ya que dependerá de la solubilidad de los precipitados. El tamaño de las partículas de los oxalatos precipitados es vecino a 0.3-0.6 µm y el área específica superior a 40 m²/g. Otros agentes precipitantes como aminas [69] y ácido tártrico [70] han sido utilizados para fines similares.

3.4.3. Técnicas crioquímicas

Las técnicas crioquímicas ("spray-freezing" y "freeze-drying") se caracterizan por la preparación de precursores homogéneos finamente divididos (criogránulos) mediante el congelamiento rápido de microgotas dispersadas de soluciones acuosas de sales seguido de la consecuente sublimación del agua. La obtención del óxido se logra mediante un posterior tratamiento térmico de descomposición de los criogránulos liofilizados. Con el propósito de evitar distorsiones granulométricas o de homogeneidad del producto, es necesario utilizar nitrógeno líquido o una superficie metálica enfriada con nitrógeno líquido y evitar el empleo de nitratos, ya que la formación de eutécticos de bajo punto de fusión (H₂O-HNO₃ $T_f = -43$ °C) trae como consecuencia la fusión del criogránulo. Es por ello que son más útiles las mezclas de nitrato-nitrito [71]. Hay que evitar cantidades superiores al 3% de agua en masa, para evitar una gran formación de hidrato y la posterior fusión durante el tratamiento térmico lo que produce segregación de los componentes. Para evitar tal fusión, es necesario usar la técnica de secado extremadamente lento (10 grados/h) en capa delgada a baja temperatura (125 °C) en un flujo de argón [72]. Es aconsejable utilizar una atmósfera de O₂-Ar en el tratamiento térmico final del producto, para evitar el indeseable CO₂ y la formación de carbonatos. Por otra parte, es muy importante evitar la formación de fases líquidas durante el proceso, las cuales dependen fuertemente de la presión parcial del oxígeno. Esta técnica se caracteriza por la preparación de óxidos muy homogéneos, consecuencia del elevado grado de homogeneidad logrado en el mezclado de sus componentes [73]. Tseung ha preparado una serie de óxidos espinelas de Co, Co-Ni [51,74,75] y perovskitas de M-Sr-Co (M =La, Nd) [76,77] para fines electrocatalíticos.

3.4.4. Técnicas de intercalación

Las reacciones de intercalación que involucran la inserción de especies huéspedes en un anfitrión sólido corresponden a rutas de química suave [78]. La intercalación de litio, ya sea químicamente o electroquímicamente en óxidos Fe₂O₃, Fe₃O₄, MnO₂, etc. constituye una nueva ruta de síntesis de nuevos compuestos. Las reacciones de intercalación son por naturaleza reacciones topoquímicas. En tales reacciones, la reactividad queda controlada por la estructura cristalina existiendo una relación de orientación entre el producto obtenido y aquel que lo genera. El intercambio iónico a pesar que no es proceso de intercalación, es próximo ya que se caracteriza por un flujo catiónico. Así ha sido posible preparar CuFeO₂ de LiFeO₂, LiCrO₂ de NaCrO₂, LiNbO₃ a HNbO₃ y LiTiO₃ a HTiO₃ [79].

3.4.5. Técnicas químicas de sol-gel

La técnica se basa en la capacidad de acomplejamiento de cationes metálicos por hidroxiácidos (ácido cítrico). Los complejos se obtienen en caliente mezclando la solución madre (nitratos) con alcoholes polifuncionales (etilenglicol) a temperaturas de 80-140 °C, incrementándose la viscosidad del sol debido a la formación de oligómeros por esterificación. La esterificación se produce entre los grupos carboxílicos del ácido y los grupos alcohólicos del etilenglicol. Es posible controlar la viscosidad de la solución mediante la variación en peso de los componentes iniciales, el tiempo y la temperatura de polimerización. Al aumentar la temperatura de calentamiento a 180-200 °C aumenta la polimerización obteniéndose un gel viscoso, cuya descomposición térmica permite obtener el óxido al estado de polvo, el cual puede ser retratado térmicamente para obtener la fase deseada. Este método se conoce como el método Pechini [80]. Se procede de la siguiente manera: se forma una mezcla de etilenglicol con ácido cítrico en la proporción 4:1 a 80 °C bajo fuerte agitación [81,82]. Después de 30 minutos de agitación, los nitratos metálicos se disuelven en la proporción 1:1 (citrato:catión) creándose una fuerte ebullición debido a la generación de NO₂ y agua. En los casos en que se requiere aumentar el pH a 5, se agrega amoníaco. Una vez obtenida la esterificación (asegurada a 140 °C) e eliminación del agua, la solución se seca bajo vacío a 180 °C eliminándose el exceso de etilenglicol liberado en las etapas de polimerización y oligomerización. Después de una larga calcinación (5-6 horas) se obtiene un sólido compacto. Este sólido es molido y calcinado bajo aire a 250 °C. Posteriores calcinaciones a 600 °C y 800 °C permiten estabilizar el óxido obtenido. Las diferentes etapas se muestran esquemáticamente en la figura 3.6.



Figura 3.6. Esquema del proceso de síntesis vía citrato.

El método de citratos [83-85], similar al anterior, consiste en mezclar una solución acuosa de las sales metálicas (nitratos) con una solución de ácido cítrico. La solución resultante se agita vigorosamente. El agua es evaporada bajo vacío a temperaturas de 60-80 °C hasta obtener una solución viscosa muy concentrada. Después de la eliminación de los vapores nitrosos y vapor de agua, la solución es secada por lo menos durante 24 horas a 60 °C en vacío. Se obtiene un sólido amorfo que después de un proceso de molienda y de calcinación a las temperaturas de los diagramas de fase, se obtiene el óxido deseado.

3.4.6. Hidrólisis de alcóxidos metálicos

Esta técnica, frecuentemente clasificada como un proceso sol-gel, se basa en la hidrólisis lenta de una mezcla de soluciones de alcóxidos metálicos y permite la preparación de polvos o de filmes delgados de extremada pureza, muy homogéneos de elevada superficie específica con tamaños de grano inferiores a 0.1 µm [86-88]. El gel es formado por un mecanismo de hidrólisis y condensación. Óxidos de estructura espinela han sido preparados usando este método [89,90] como por ejemplo MgAl₂O₄ por hidrólisis del isopropanolato de magnesio y aluminio MgAl₂(O-i-Pr)₈. Perovskitas de interés en electrolisis del agua como LaNiO₃ se han sintetizado por vía ácido propiónico y málico [91] y usando ácido poliacrílico[92] (LaSr)CoO3. Electrocatalizadores espinelas como Co₃O₄ [93,94] y NiCo₂O₄ [95] han sido recientemente sintetizados vía propionatos. El procedimiento es el siguiente: se preparan el propionato de cobalto y de níquel por reacción entre el carbonato de cobalto anhidro (previamente sintetizado) y el carbonato básico de níquel en ácido propiónico a 140 °C hasta la formación del gel que se solidifica agregando N₂ líquido. El polvo de propionato de Co-Ni, es tratado en aire a 200 °C para remover el exceso de ácido propiónico, luego se somete a molienda y se trata a 310 °C por 24h para obtener NiCo₂O₄. Spinolo *et al.* [94] modificaron el método, ya que en vez de tratar el gel con N_2 líquido para obtener el sólido, el propionato metálico en etanol, lo aplicaron sobre un soporte de Ni sobre el cual efectuaron el tratamiento térmico final

3.4.7. Técnica de nebulización reactiva (NR) o spray pirólisis (SP)

Consiste en pulverizar y proyectar la solución acuosa de los precursores sobre un sustrato (metal, vidrio conductor, etc.) que se encuentra sobre una platina calefactora a la cual se le puede graduar la temperatura [96-98]. Los depósitos de óxido son fuertemente dependientes de los parámetros de operación: concentración de la solución, temperatura de descomposición, flujo y naturaleza del gas vector, posición del pulverizador con respecto al sustrato, volumen pulverizado etc. [99]. En general, la temperatura de la platina disminuye cuando la presión del gas vector aumenta, lo que provoca aumento de la masa depositada pero una disminución del tamaño de las cristalitas (tabla 3.2). Se obtiene, con este método, un elevado factor de rugosidad de la superfície (FR), el cual aumenta con la masa depositada (tabla 3.3) aunque es muy sensible a la temperatura de síntesis. La tabla 3.4 muestra los parámetros de preparación de óxidos de Cu-Mn. El depósito se efectúa con o sin la presencia previa de una subcapa conductora. Se observa

Tabla 3.2. Tamaño de las cristalitas y masa depositada de CdO como función de la temperatura de síntesis [100]

T (°C)	530	500	480	400
Tamaño (µm)	0.1-1		0.5-10	20
Masa depositada (mg/cm ²)	0.5	0.7	0.9	

Tabla 3.3. Factor de rugosidad (FR) de Co₃O₄ y MnCo₂O₄ preparados a 150 °C [99].

Co	3O4	MnCo ₂ O ₄		
$M(mg/cm^2)$	FR	$M(mg/cm^2)$	FR	
0.26	65	0.15	40	
0.69	180	0.64	180	
0.75	200	0.73	200	

Tabla 3.4. Propiedades de electrodos de Cu_{1.4}Mn_{1.6}0₄ sintetizados a 530 °C [101]

Sustrato	(mg/cm ²)	Espesor (µm)	FR	E (V)	Cubrimiento	b (mV/dec)
Vidrio	2.8	5				
Vidrio/CdO	0		5	0.010		
Vidrio/CdO	0.4	9	9	0.018	Incompleto	
Vidrio/CdO	1.3	10	10	0.052	Incompleto	
Vidrio/CdO	2.5	14	14	0.083	Completo	67
Vidrio/CdO	3.6	28	28	0.087	Completo	65
Níquel	2.7	9	9	0.084	Completo	56

b = pendiente de Tafel de la reacción de desprendimiento de O_2 en medio alcalino.

que el FR, y por lo tanto el área real, aumenta con el espesor debido a la existencia de una subcapa de CdO que aporta al menos el 50% del área. El parámetro FR corresponde a la relación entre el área real de un electrodo y su área geométrica.

El potencial en circuito abierto depende de la masa depositada y no es afectado por la naturaleza del sustrato. Estudios de estabilidad a bajas densidades de corriente (20 mA/cm²) mostraron que se alcanza un "meseta" de potencial a las 24 horas [102]. Las pendientes de Tafel para la oxidación electrocatalítica del OH⁻, son muy similares.

El efecto de la naturaleza del gas vector en el parámetro de la celda unitaria y en la conductividad de espinelas de cobalto y de Cu-Mn preparadas por nebulización reactiva y por la técnica cerámica [100,101] se muestra en la tabla 3.5.

Gas vector	C03O4	NiCo ₂ O ₄	Compuesto	σ (NR)	σ (TC)
Aire	0.8080	0.8112	Co ₃ O ₄	1.5	2 *10 ⁻²
Oxígeno	0.8081	0.8116	NiCo ₂ O ₄	2 *10 ⁻²	6 *10 ⁻¹
Argón	0.8082	0.8122	Cu1.4Mn1.604	0.5	3 *10-2

Tabla 3.5. Parámetro de celda unitaria a (nm) y conductividad specífica σ (S cm⁻¹)

Esta técnica ha sido mejorada usando un pulverizador ultrasónico para obtener la nebulización o aerosol de precursores (nitratos, organometálicos). El atomizador está acompañado de un transductor PZT. Con frecuencias de 500-1000 kHz del transductor dirigidas sobre la interfaz líquido/gas del líquido precursor se crea una nebulización (cuya cantidad es proporcional a la intensidad acústica) que asciende por una columna que contiene el sustrato dentro de un horno. El sistema osciladortransductor-columna-horno es solidario y la velocidad del flujo de la nebulización es controlada por la velocidad de flujo del gas portador [102]. Los espesores obtenidos de las películas de óxidos varían entre cientos de angstroms a algunos micrones y el tamaño de partículas de 0.5-0.8 nm. Los parámetros que condicionan el producto obtenido son similares a la técnica por NR [103]. El método que permite obtener fases únicas, se ha aplicado preferentemente a la síntesis de perovskitas tales como LiNO₃, PbTiO₃ y de superconductores Yba₂Cu₃O₇ [104]. La técnica es más interesante que CVD o MOCVD ya que por una parte amplía el espectro de precursores y por otra es menos costosa que la deposición en vacío.

3.4.8. Técnica de nebulización-plasma

Consiste en introducir dentro de un flujo de plasma (formado por aire o argón) una solución a baja temperatura mediante presión. La solución dispersada genera el polvo de óxido y productos de descomposición (vapor de agua, NO_x y CO_x). Los óxidos presentan generalmente áreas pequeñas. Esta técnica que ha sido utilizada preferentemente para obtener óxidos superconductores [105] es muy onerosa desde el punto de vista energético y de la cantidad de reactivos a utilizar.

3.4.9. Pulverización catódica ("Sputtering")

Esta técnica consiste en crear, con un campo eléctrico de alto voltaje o por radio frecuencia, un plasma iónico en el interior de un recipiente al vacío por bombardeo de una fuente (cátodo) y eyección de los átomos respectivos [106]. El cátodo puede ser un metal o un óxido obtenido por otra técnica. Los filmes obtenidos se caracterizan por ser homogéneos y lisos. La conductividad es generalmente elevada (2 S /cm) [107]. Entre los electrocatalizadores de óxidos de estructura espinela, el compuesto mayormente sintetizado por esta técnica es Co₃O₄[108-110].

3.4.10. Técnicas electroquímicas

Consisten en oxidar un electrodo del óxido metálico simple correspondiente al óxido mixto que se desea preparar mediante técnicas de perturbación de potencial: voltametría lineal cíclica acoplada con ondas cuadradas de 100 Hz de frecuencia (RSWPS). La síntesis se realiza utilizando una celda tradicional de tres electrodos en un medio fuertemente alcalino. Los barridos repetitivos en potencial (0.1 V/s) se realizan hasta que se obtiene un voltamograma estabilizado. El grado de porosidad del óxido obtenido y de rugosidad de la superficie, depende del tiempo de tratamiento y del potencial aplicado. Co₃O₄ ha sido preparado mediante ambas técnicas [111-117] y por ciclado de CuCo₂O₄ [118].

En electroquímica y electrocatálisis los métodos más comúnmente utilizados en la preparación de óxidos son: Descomposición térmica de sales (DTS) que incluye el método cerámico y cuando los óxidos de base se preparan vía descomposición de sales (DTS), Nebulización reactiva (NR), Sol-Gel (SG), Crioquímico (MC), Pulverización catódica (PC) y Elec-

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

troquímico (ME). La tabla 3.6 presenta las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos.

Método	Precursores	Productos y tipo de electrodo	Ventajas	Principales desventajas
DTS	Nitratos, carbonatos, oxalatos.	Polvo Electrodo en forma de pastilla o soportes metálicos recubiertos por inmersión o pintura.	Preparación simple, buena cristalización.	Partículas grandes. Depósito grueso (por pintura). Pobre control de las condiciones de preparación Tratamiento a temperaturas elevadas.
NR	Nitratos, acetatos	Filmes delgados. Electrodos en film.	Simple.	Baja reproducibilidad. Área superficial baja. Oneroso.
SG	Carboxilatos alcohalatos, propionatos, maleatos	Polvos finos. Baja dispersión de tamaños. Electrodos por inmersión o pastillas.	Baja temperatura de síntesis. Control del tamaño de partículas. Filmes homogéneos. Muy reproducible. Elevada pureza.	Dificil polimerización. Mecanismos complicados.
МС	Nitratos	Polvos homogéneos Fases puras Electrodos soportados.	Evita segregación Elevada pureza Elevada área	Descomposición en vacío Procesos largos y delicados
PC	Metales Óxidos simples	Film muy homogéneo utilizable como electrodo.	Capas delgadas conductoras.	Productos amorfos o deficitarios en oxígeno.
ME	Metales	Oxido de baja cristalinidad o amorfo. Film hidratado utilizable como electrodo.	Electrodo disponible de inmediato. No necesita tratamiento térmico.	Amorficidad del producto.

Tabla 3.6. Métodos de síntesis de electrodos de óxidos. Ventajas y desventajas

Como puede verse en la tabla 3.6, a excepción de los métodos electroquímicos y por pulverización catódica, la mayoría de las otras técnicas preparativas requieren generalmente tratar térmicamente al producto, ya sea para obtener la fase deseada o bien para su estabilización entrópica. Los productos preparados a bajas temperaturas se caracterizan por presentar áreas superficiales relativamente elevadas, gran rugosidad, no esquiometría y una elevada reactividad electrocatalítica. Sin embargo, presentan inestabilidad química y mecánica y requieren recocidos extremadamente largos. Para los óxidos que se preparan a elevadas temperaturas se requieren menores tiempos de recocido. En estos casos, los sólidos presentan buena cristalización, estequiometría y estabilidad. Su reactividad electrocatalítica es menos buena que la de sus antecesores, casi exclusivamente debido a su pequeña superficie específica.

3.5. Preparación de electrodos

El estudio de las propiedades físicas, químicas, electroquímicas v electrocatalíticas de los óxidos mixtos metálicos así como de los rendimientos en sistemas industriales, requiere necesariamente adoptar una estrategia en el diseño de los electrodos, la cual es particularmente importante cuando el material activo es obtenido en el estado de polvo policristalino. En la literatura se han reportado diversas soluciones, como óxidos en suspensión en contacto con una fase metálica conductora. impregnación en plásticos grafitados, aglomeración mediante aditivos, formación de pastillas mezcladas con grafito, depósitos sobre grafito pirolítico, polvos pastillados en parafina, etc. Estas técnicas presentan como inconvenientes, un mal contacto eléctrico entre los granos del propio material, con los aditivos de conductividad y con el soporte metálico, lo que lleva a que cada caso requiera un estudio particular. Un método simple, permite obtener el material directamente como electrodo, por descomposición térmica de sales sobre un soporte inerte [119]. El sistema puede ser monitoreado con componentes de estado sólido. lo que permite controlar el depósito secuencial de las capas de óxido y su espesor mediante un sistema automático que regula el proceso cíclico: inmersión, descomposición y enfriamiento [120]. El sistema próximo al actualmente utilizado, consiste en pintar con las soluciones madres un soporte de Ni o Ti en forma de rejilla, las cuales se descomponen en el interior de una mufla. Otra forma que se ha utilizado frecuentemente es aquella denominada "teflon bonding" [121] que consiste en aglomerar el óxido con teflón. Los óxidos son semiconductores y en muchos casos es necesario el uso de aditivos de conductividad.

3.6. Estabilidad electroquímica

Uno de los parámetros más importantes en la elección de óxidos mixtos, lo constituye su estabilidad, ya que es necesario asegurar que el potencial de electrodo sea estable durante todo el proceso electroquímico. En efecto, el potencial eléctrico, E, de una reacción depende de: el potencial termodinámico E_{th} , el sobrepotencial de reacción η_r (que puede minimizarse actuando sobre la composición o por tratamiento térmico al electrodo), la caída óhmica (IR = E_{Ω}) y la variación del poten-

cial con el tiempo que es sinónimo de inestabilidad E_t , tal que $E = E_{th} + \Sigma \eta + E_{\Omega} + E_t$. La estimación de la "durabilidad" o del tiempo de vida real de un electrodo es muy difícil de obtener a menos que se realicen experimentos extremadamente largos o bien evaluaciones después de largos períodos de utilización, lo cual no se hace normalmente. Sin embargo, se dispone de ensayos acelerados [122], que si bien es cierto no reproducen exactamente las condiciones de operación, permiten evaluar la estabilidad de un material de electrodo. Su utilidad está directamente relacionada con la pérdida mecánica de la capa activa (erosión), con la formación de óxidos mal conductores derivados de la subcapa o del soporte metálico (pasivación) y con degradación del material activo debido al uso, ya sea por modificación anódica de los defectos o por la reducción catódica de la capa de óxidos. Los procesos catalíticos se ven retardados por efecto de la modificación de la estructura iónica superficial como se ilustrará posteriormente.

Debido a la importancia de las reacciones electrocatalíticas que ocurren en el cátodo (p. ej., reducción del O₂), la reducción del material activo debe considerarse. Las espinelas de manganeso son compuestos muy interesantes debido al elevado potencial de reducción del Mn en medio ácido (figura 3.7) aunque en medio alcalino este potencial dis-



Figura 3.7. Potencial a corriente constante (1mA) versus la cantidad de carga por gramo de $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$ en H₂SO₄ 1N para varios valores de x.



Figura 3.8. Potencial a corriente constante (1mA) versus la cantidad de carga por gramo de $Li_x Zn_{1-x} Mn_2O_4$ en KOH 7N para varios valores de x.

minuye mucho (figura 3.8). La incorporación de iones Li⁺ a la estructura espinela, Li_xZn_{1-x}Mn₂O₄, tiene por efecto eliminar gradualmente la distorsión estructural desde c/a = 1.6 para x = 0 hasta c/a = 1.01 con x = 0.75. La reducción de la distorsión permite obtener un óxido, cuya fase cúbica presenta mayor estabilidad [123]. La figura 3.8 muestra el perfil potencial-cantidad de carga en medio alcalino, en función de la composición de los electrodos Li-Zn-Mn-O. Se observa que a medida que el Li sustituye al Zn, la curva de reducción aumenta como consecuencia de la pérdida de tetragonalidad debida a los iones Mn³⁺ distorsionantes por el efecto Jahn-Teller.

La reactividad catódica de óxidos de manganeso y cobalto $Mn_xCo_{3\cdot x}$ O₄ sintetizados a 400 °C que se caracterizan por no presentar estequiometría, ha sido explicada en términos de la cantidad del par $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ presente en la estructura [124]. En efecto, la figura 3.9 muestra la relación lineal entre la carga por gramo y este parámetro. Estos óxidos se caracterizan por poseer una estructura iónica compatible con $Co^{2+}{}_pCo^{3+}{}_q$ $[Co^{3+}{}_rCo^{2+}{}_xMn^{3+}{}_tMn^{4+}{}_{(1-u)}V_{(1-u)}]O_4OH_v(H_2O)_w:$

$$\begin{split} &x = 0.25 \ Co^{2+}{}_{0.7}Co^{3+}{}_{0.3}[Co^{III}{}_{1.65}Co^{2+}{}_{0.01}Mn^{3+}{}_{0.25}V_{0.09}]O^{2-}{}_{4}(OH)_{0.02} \\ &x = 0.5 \ Co^{2+}[Co^{III}{}_{1.4}Co^{2+}{}_{0.02}Mn^{3+}{}_{0.15}\ Mn^{4+}{}_{0.35}\ V_{0.08}]O^{2-}{}_{4}(OH)_{0.9} \\ &x = 0.75 \ Co^{2+}[Co^{III}{}_{1.15}Co^{2+}{}_{0.03}Mn^{3+}{}_{0.25}\ Mn^{4+}{}_{0.5}\ V_{0.07}]O^{2-}{}_{4}(OH)_{0.26} \end{split}$$

$$\label{eq:constraint} \begin{split} x &= 1 \ Co^{2+} \left[Co^{III}_{0.\ 95} \ Mn^{2+}_{0.015} \ Mn^{3+}_{0.5} \ Mn^{4+}_{0.485} \ V_{0.05} \right] O^{2-}_{4} (OH)_{0.32} \\ & \mbox{sintetizado a } 400 \ ^{\circ} C \end{split}$$

 $Co^{2+} [Co^{III} Mn^{2+}_{0.29} Mn^{3+}_{0.36} Mn^{4+}_{0.36} V_{0.05}]O^{2-}_{4}$ sintetizado a 1000°C V = vacancias catiónicas, Co^{III} cobalto trivalente diamagnético.



Figura 3.9. Carga por unidad de masa a 10 mA de corriente impuesta versus la cantidad del par Mn³⁺⁻-Mn⁴⁺.

La presencia de grupos OH y la no estequiometría condicionan el contenido del par Mn³⁺-Mn⁴⁺ como se observa en la Figura 3.10. Como consecuencia la razón: número de OH / vacancias es un factor predominante en la estabilidad catódica de los óxidos. En efecto, una relación lineal entre la carga por unidad de masa intercambiada durante el proceso de reducción electroquímica con la razón nºOH/v indica la predominancia de este factor (figura 3.11).

La temperatura de síntesis tiene un marcado efecto en la concentración de iones Mn^{3+} y de los iones Mn^{4+} en la estructura de los óxidos del sistema Mn-Co-O [125]. En efecto, $MnCo_2O_4$ preparado a 400 °C intercambia 400 coulombios por gramo de material mientras que si el óxido se prepara a 1000 °C se obtiene la mitad de la carga. Por otra parte el óxido sintetizado a alta temperatura no presenta grupos OH: $MnCo_2O_4(H_2O)_{0.04}$ concordante con la repartición catiónica propuesta anteriormente. En óxidos mixtos de manganeso denominados "man-



Figura 3.10. Razón: número de OH/no estequiometría versus la cantidad del par $Mn^{3+}-Mn^{4+}$.



Figura 3.11. Reactividad catódica versus la razón: número de OH/no estequiometría.

ganitas", la substitución del Co por elementos más conductores como Me =Ni v Cu en Me_xCo_{1-x}Mn₂O₄ aumenta significativamente la reactividad catódica (a concentración de Mn total constante en el óxido), va que se crean más especies que se reducen como consecuencia de reacciones rédox en estado sólido entre Mn3+ y Cu+. Estudios potenciodinámicos en medio ácido mostraron que la corriente de reducción del óxido CoMn₂O₄ sintetizado entre 100 v 1000 °C es función de la temperatura de calcinación v del tratamiento térmico posterior (segunda etapa) que tiene por objeto obtener homogenización de los óxidos y aumentar la estabilidad [126]. La sustitución de Mn por Ni en espinelas Ni_xMn_{3-x}O₄ (x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8) lleva a una concentración crítica de níquel a la que se obtiene la máxima reducción. Los compuestos obedecen a la estructura $Mn^{2+}_{0.65-0.35u} Mn^{3+}_{0.35(1+u)} [Ni^{2+}_{(1+u)} Mn^{3+}_{0.35-1.65u}]Mn^{4+}_{0.65(1+u)}]O_4$ donde los paréntesis cuadrados corresponden a los sitios octaédricos de la espinela [127]. Así el compuesto más reactivo es aquel con x = 0.6, $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$ donde el rédox entre $Ni^2 + 2Mn^{3+-} \rightarrow 2Mn^{4+} + Ni$ presenta el máximo valor (figura 3.12). Compuestos policristalinos de simetría cúbica v de relación Mn/Ni = 4, $Cu_x Ni_{0.6-0.2x} Mn_{2.4-0.8x} O_4$ fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante una serie de estudios: DRX, poder de oxidación, análisis ATG y ATD, área superficial y conductividad eléctrica lo que permitió constatar a través de la formulación de las respectivas fórmulas químicas para todo el rango de composiciones analizadas ($0.75 \ge x \ge 0.25$), que tales compuestos presentan estequiometría en cationes y en oxígeno aunque se preparen a bajas temperaturas 400 °C [128], mediante la técnica de deposición sucesiva de finas capas de óxido sobre un soporte inerte [119].

Para explicar la reactividad electroquímica observada del óxido ZnNiMnO₄ al estudiar la serie ZnNi_xMn_{2-x}O₄ [129] sobre la base de la repartición iónica compatible con los valores experimentales y calculados del parámetro de la celda unitaria y del momento magnético, dos reparticiones son posibles: Zn²⁺[Ni²⁺Mn⁴⁺]O₄²⁻ y Zn²⁺[Ni²⁺0.45 Ni³⁺0.55 Mn³⁺0.45 Mn⁴⁺0.55]O₄²⁻. El primer caso no permite admitir la ocurrencia de procesos rédox ya que no posee Mn³⁺. La segunda fórmula iónica permitiría la ocurrencia de tres posibles reacciones rédox en el sólido: (i) Ni³⁺ + Mn³⁺ \rightarrow Mn⁴⁺ + Ni²⁺, (ii) Ni³⁺ + 3Mn³⁺ \rightarrow 3Mn⁴⁺ + Ni· (iii) Ni²⁺ + 2Mn³⁺ \rightarrow Mn⁴⁺ + Ni. El cálculo muestra que en los tres casos la concentración de Mn⁴⁺ total es igual a 1. Sin embargo, al considerar el comportamiento de la serie de óxidos, se admite la ocurrencia de la reacción rédox



Figura 3.12. Reactividad de Ni_xMn_{3-x}O₄ en H₂SO₄ 8N (1)Q/m al Ip, (2) Q/m a $\eta \approx 1$, (3) moles de iones totales de Mn reductible (iniciales + generados por el rédox).



Figura 3.13. Reactividad electroquímica de ZnNi_xMn_{2-x}O₄ (1) C/g de óxido inicial versus x, (2) variación de la cantidad de Mn^{4+} considerando el proceso rédox.

(iii) conforme a los valores experimentales de la carga y de la variación de la concentración de manganeso total (figura 3.13). Para explicar la reactividad catódica de los óxidos mixtos espinelas de manganeso, no es posible aceptar que en el sólido ocurran los procesos: a) $Mn^{4+}{}_B + Ni^{2+}{}_B \rightarrow Mn^{3+}{}_B + Ni^{3+}{}_B$ o $Cu^{2+}{}_B + Mn^{2+}{}_A \rightarrow Cu^{+}{}_A + Mn^{3+}{}_B$ o b) la dismutación $2Mn^{3+}{}_B \rightarrow Mn^{4+}{}_B + Mn^{2+}{}_B$, ya que la diferencia entre los resultados experimentales y los calculados es muy importante (figura 3.14, curva 4).



Figura 3.14. Reactividad catódica de $Cu_x Ni_{0,6-0,2x} Mn_{2,4-0,8x} O_4$. (1) Q exp versus x, (2) contenido de Mn^{4+} total considerando la dismutación, (3) los procesos rédox simultáneos, (4) ibid con otras reparticiones iónicas [130].

La disolución anódica que experimenta un óxido puede predecirse termodinámicamente. En general, se espera que oxidaciones lleven a la formación de óxidos con elevados estados de oxidación, que se han utilizado para explicar el desprendimiento electroquímico de oxígeno sobre superfícies oxidadas [39]. Es conocido que en metales nobles la disolución del óxido ocurre paralelamente al desprendimiento de oxígeno. Los óxidos espinelas son estables en medio alcalino pero se reducen y disuelven en medio ácido. La figura 3.15 muestra la estabilidad de electrodos de $Cu_{1.4}Mn_{1.6}O_4$ en medio KOH 1M [101]. Estudios de reducción química de espinelas mediante hidrógeno han mostrado que óxidos de lantano y de aluminio disminuyen la velocidad de reducción de Co_3O_4 (figura 3.16) ya que actúan como inhibidores [131].



Figura 3.15. Evolución del potencial de electrodo con el tiempo de $Cu_{1.4}Mn_{1.6}O_4$ sobre (o) CdO y (•) metal inerte en KOH 1M, 25 °C.



Figura 3.16. Velocidad de reducción del Co₃O₄ por hidrógeno en presencia de diferentes óxidos inhibidores (1) ZrO₂, (2) MgO, (3) Al₂O₃ (4)La₂O₃.

3.7. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

Los óxidos sintetizados por los métodos precedentes deben ser cuidadosamente caracterizados para asegurar por una parte que se obtuvo la fase que se deseaba preparar y por otra para tratar de correlacionar las propiedades de los electrocatalizadores con aquellas del estado sólido. Como la mayoría de los métodos de síntesis consideran la descomposición térmica de precursores como el método frecuentemente adoptado para determinar la temperatura a la cual se puede sintetizar el material, se recurre al ATG. La pureza de la fase se determina por DRX, aunque es frecuente que un pequeño remanente de la descomposición de sales (como nitratos) permanezca en el óxido en el ámbito de impurezas y no sea detectado por DRX. En este caso se utiliza la espectroscopía infrarroja.

3.7.1. Obtención de la fórmula química y repartición iónica

Uno de los aspectos relevantes para comprender las propiedades de los óxidos lo constituye la determinación de su fórmula química [132]. En efecto, los óxidos pueden no tener estequiometría aniónica o catiónica o ninguna de las dos, además de grupos OH y de moléculas de agua. Es por ello que técnicas de caracterización como ATD y espectroscopías, son de gran utilidad para determinar tales parámetros. Además de lo anterior, la determinación de la estructura iónica en función de la composición química del óxido, a través de técnicas usuales de difracción ya sea de RX o de neutrones, apoyadas con la utilización de los programas adecuados de refinamientos estructurales, permiten acceder a la estructura iónica en volumen del compuesto. Este aspecto es muy relevante y poco desarrollado en la literatura, llegándose a situaciones tales, que los resultados no pueden ser reproducidos por falta de una caracterización precisa de las fases obtenidas.

Conscientes de esta situación, nosotros pusimos a punto una metodología [133] para tal determinación, consistente en un estudio fisicoquímico que considera: determinación del parámetro de celda unitaria, densidad por picnometría de He, estequiometría en oxígeno por ATG, grupos OH por ATD, grado de oxidación global de los óxidos mediante reducción química con sulfato de vanadilo, medidas magnéticas mediante el método de Faraday y de determinación de energía de activación de conductividad eléctrica. Los resultados de tales análisis en conjunto con la utilización de la preferencia iónica determinada por el campo cristalino y la concordancia con los parámetros calculados adoptando determinadas configuraciones atómicas primero e iónicas posteriormente, tales como los parámetros de celda, momento magnético y de conductividad electrónica, permiten obtener la distribución iónica fisicoquímica del óxido, la cual concuerda con aquella cristalográfica calculada mediante las intensidades de difracción usando métodos de refinamiento [134]. Un número importante de compuestos fue analizado desde el punto de vista de su estructura iónica, el método de síntesis y sus propiedades como electrodos: Li_xZn_{1-x}Mn₂O₄ [123], Mn_xCo_{3-x}O₄ [124], MnCo₂O₄ [125], Ni_xCo_{1-x}Mn₂O₄ [126], Cu_xCo_{1-x}Mn₂O₄ [126], Ni_xMn_{3-x}O₄ [133], Zn_{0.25}Ni_{0.75}Mn₂O₄ [135], Cu_xMn_{3-x}O₄ [136], Ni_xAl_{1-x}Mn₂O₄ [137], Cu_{1+x}Mn_{2-x}O₄ [138,139], MnCo₂O₄ [140], Mn_xCo_{3-x}O₄ [141].

A título de ejemplo, el sistema Cr_{1-x}Cu_x Mn₂O₄ fue estudiado mediante esta metodología. Los parámetros de celda y la razón c/a >1 para todos los casos donde 1 > x > 0 indicaban la presencia de iones distorsionados Mn³⁺ y Cu²⁺. El peso molecular experimental varió entre 226 v 239 g/mol y el calculado entre 226 y 237 g/mol dependiendo de x (entre 0 y 1). El ATG mostró que ocurre una sola reacción de descomposición del óxido en vacío: $6Cr_{1-x}Cu_x Mn_2O_4 \rightarrow 4Mn_3O_4 + 2(1-x)CrO \cdot Cr_2O_3 +$ $3xCu_2O + 5x/2O$. Las titulaciones químicas del grado de oxidación global según la reacción: $(Cr_{1-x}Cu_x Mn_2)^{z+} + (3z-7+x)VO^{2+} + 3(3z-7+x)H_2O$ \rightarrow (1-x)Cr³⁺⁺ xCu²⁺⁺ 2Mn²⁺⁺(3z-7+x)V(OH)₄++ 2(3z-7+x)H⁺, indican que a medida que se sustituye el cromo por cobre es posible admitir la presencia de iones Mn⁴⁺ en los sitios B de la estructura para mantener la electroneutralidad. El estudio magnético mostró que en función de x la constante molar de Curie disminuía desde 9.1 (x = 0) a 6.2 (x = 1) coherente con la existencia de Mn³⁺ y Mn⁴⁺, Cu²⁺ y Cu⁺. De los valores de la energía de activación de conducción eléctrica (que ocurre por efecto hopping) con la cantidad del par Mn⁴⁺/Mn³⁺, confirman la existencia de los iones anteriores. La fórmula global general de un grupo elemental $(Cr_{1-x}Cu_xMn_2)_{a}O_{b}$ puede calcularse conociendo el peso molecular M. la pérdida de peso termogravimétrica dP/P_o y el número de electrones intercambiados por gramo de óxido z, los valores de a y b pueden calcularse por:

 $a = M(1-dP/P_o)/226-1,793x \text{ y } b = [M(z+1)-(12,54x+155)a]+18.$

Sobre la base de las siguientes consideraciones: se admite la existencia de los iones de estados de oxidación usuales, su preferencia energética en los diferentes sitios de la estructura según Paul y Basu [142] y Navrotsky y Kleppa [143] y por otra parte el valor de la celda unitaria calculado a partir de las distancias catión-oxígeno para las diferentes coordinaciones [144] según el método de Poix [145], es posible determinar los valores de p y (q + r) = 2 – x de la distribución: $Cu^+_p Mn^{2+}_q Mn^{3+}_{1+p-r}$]. La distribución iónica obtenida por métodos fisicoquímicos utiliza los valores promedios de los diferentes parámetros teniendo en cuenta los errores experimentales de la medida, de aquí que se llegue a una distribución "promedio" la cual en algunos casos no es suficientemente sensible como aquella que puede obtenerse a partir de medidas cristalográficas [146] usando métodos de ajuste como el popular método de Rietveld.

Las propiedades de los óxidos son ampliamente dependientes de la temperatura de calcinación y procedimiento de depósito sobre un soporte y por ende su caracterización es absolutamente necesaria. Además de la determinación de la estructura, su composición química en volumen, propiedades magnéticas, eléctricas, etc., es necesario completar tal descripción con determinación de la morfología, área superficial específica, propiedades ácido-base, carga superficial etc. Un listado de esas determinaciones (tabla 3.7) ha sido previamente señalado por Trasatti [10]. Las reacciones electrocatalíticas ocurren en la superficie del electrodo mediante un intercambio electrónico, de ahí la importancia de los fenómenos que ocurren en la interfaz electrodo/electrólito. El meca-

Descomposición térmica	ATG, ATD		
Estructura, cristalinidad, tamaño cristalita	DRX		
Morfología, área superficial	MEB, BET, adsorción iónica		
Propiedades eléctricas	Conducción eléctrica, reflectancia,		
	elipsometría		
Composición química (seno, superficie,	RBS, AES, XPS,SIMS, PAS, PCS, Raman,		
perfil)	XRF, IR, ICPES, EPR, LEED, HREELS		
Hidratación	Intercambio de tritio, calor de inmersión,		
	técnicas nucleares		
Propiedades ácido-base	Titulación potenciométrica		
Punto cero de carga	Movilidad electroforética		
Carga superficial iónica	BDF (Deflexión del haz de prueba)		
Espectro electroquímico de superficie	Voltametría cíclica, impedancia		
Carga superficial electroquímica	Cronocoulometría		

Tabla 3.7. Caracterización fisicoquímica de óxidos mixtos

nismo de conducción de la información entre la interfaz y el "corazón" del electrodo, queda asegurado por las propiedades del seno del material. Es por ello que la fisicoquímica del estado sólido y la fisicoquímica de superficies son actualmente herramientas necesarias para los electroquímicos, en particular en electroquímica interfacial y en electrocatálisis (consúltese el volumen II).

3.7.2. Propiedades de superficie

El contacto de un conductor electrónico (óxido) con un conductor iónico (electrólito) crea una carga superficial en el sólido, siendo la interfaz eléctricamente neutra. La superficie sólida además se hidrata en medios acuosos y los cationes en la superficie estabilizan su coordinación a través de los oxígenos de las moléculas de agua. La superficie se cubre de una cantidad importante de grupos OH, cuva concentración dependerá de la naturaleza de los planos cristalográficos expuestos a la fase líquida. Así existirán grupos ácidos, básicos o anfotéricos [147]. De acuerdo con el pH de la solución, la superficie del óxido se cargará negativamente en soluciones alcalinas ya que el sitio superficial dará origen a MOH \rightarrow MO⁻ + H⁺ y en soluciones ácidas se cargará positivamente debido a MOH + $H^+ \rightarrow MOH_2^+$. Por otra parte, si M es muy electronegativo, será un sitio ácido de Brönsted debido al debilitamiento del enlace MO-H v por el contrario un sitio M electropositivo debilitará el enlace M-OH v será una base débil de Brönsted [148]. Según lo anterior, las concentraciones de H+ y OH- determinan la composición superficial del óxido fijando su carga a través de las especies MOH, MOH₂⁺ y MO⁻, cuya suma de concentraciones corresponde a la concentración superficial total Ns. Cuando el pH experimental es inferior al pHz (pH al cual la superficie del óxido es neutra), la superficie del óxido es positiva con carga $\sigma_{+} = F[SOH_2^+] y Ns = [SOH_2^+] + [SOH] y$ cuando pH > pHz, la superficie es negativa, $\sigma = -F[SO^{-}]$ v Ns = [SOH] + [SO⁻]. La respuesta al pH de los óxidos puede diferir si se trata de un óxido hidratado o de un óxido seco debido a los efectos de la hidrólisis. El punto cero de carga o pzc que es determinado por medidas electroforéticas o por titulación potenciométrica, que tiene el mismo significado del anterior pHz va que este último se refiere al valor del pH, se desplaza debido a adsorción específica [149] y es sensible a la técnica de medida. Recientes estudios sobre Co₃O₄ cuyas propiedades superficiales han sido extensamente estudiadas [150], indican que el pzc cambia debido a la descomposición del óxido en la capa superficial y a la naturaleza del precursor [151]. Por otra parte, el pzc es sensible a la temperatura de calcinación, la noestequiometría y la electronegatividad del sitio activo superficial. El pzc ha sido determinado para una serie de perovskitas por Bockris y Otagawa [35,36] y Wolfram et al. [152], pirocloros por Goodenough et al. [153], espinelas como NiCo₂O₄ por Trasatti [154] v $Cu_xMn_{3-x}O_4$ (1.4>x>1) por Gautier *et al.* [155]. La importancia del pzc radica en el hecho de su sensibilidad a la estructura superficial y su interdependencia con el área electroquímicamente activa, como veremos posteriormente. La determinación del pzc o pHz permite separar los aspectos netamente electrónicos de la superficie de aquellos solamente geométricos. El potencial en circuito abierto es una propiedad que caracteriza la interfaz óxido/electrólito. Su dependencia con la densidad de sitios superficiales y la acidez de ellos [136] es muy estrecha (figura 3.17). Por otra parte, como las propiedades electrocatalíticas dependen de aquellas de superficie, Trasatti sugirió una posible correlación entre el pzc y la actividad del electrodo [154]. Nosotros hemos demostrado, estudiando los óxidos espinelas Cu_xMn_{3-x}O₄, que existen



Figura 3.17. Dependencia entre el $E_{i=0}$ de los electrodos de $Cu_xMn_{3-x}O_4$ y la densidad de sitios superficiales D y la acidez superficial As.
relaciones directas entre el pHz y el $E_{i=0}$ así como la pendiente de Tafel de electrocatálisis y el pHz [155] (figura 3.18).



Figura 3.18. Pendiente de Tafel del desprendimiento de O_2 versus el pHz de los óxidos $Cu_xMn_{3-x}O_4$.

La microscopía electrónica permite visualizar la morfología de los polvos la cual es también función de la temperatura de calcinación y de la técnica de preparación. La figura 3.19 muestra el depósito de óxidos por nebulización pirólisis caracterizados por una serie de glomérulos y la figura 3.20, el aspecto de coliflor de esos glomérulos policristalinos. Por otra parte es conocido que la superfície BET disminuye a medida que la temperatura de síntesis aumenta debido a la variación del tamaño



Figura 3.19. Morfología de Cu_{1.4}Mn_{1.6} O₄ depositado sobre CdO por "spray pirólisis".



Figura 3.20. Glomérulo policristalino de Cu_{1.4}Mn_{1.6}O₄.

de cristalitas y la naturaleza de zonas amorfas (límites de grano con muchos defectos).

La carga voltamétrica ha sido utilizada para caracterizar la superficie de los óxidos [8]. Esta caracterización *in situ* se realiza por determinaciones de voltametría cíclica ya que esta técnica, al variar el potencial en función del tiempo, cambia la energía de la superficie del electrodo, observándose picos que son interpretados en términos de fenómenos rédox o de adsorción-desorción. La figura 3.21 muestra la detección de los pares de níquel superficial de electrodos de óxidos Ni_xAl_{1-x}Mn₂O₄



Figura 3.21. Voltamogramas cíclicos en KOH 1M de (1) grafito, de óxido $Ni_xAl_{1-x}Mn_2O_4$ mezclado con grafito (2) sin níquel, (3) x = 0.2, (4) x = 0.5, (5) x = 1.

mezclados con grafito a medida que crece la concentración de Ni en el óxido [156]. La sustitución de Al por Ni se traduce en la creación de sitios activos Ni³⁺, cuva oxidación a Ni⁴⁺ resulta en el pico anódico observado. Nikolov *et al.* [157] al estudiar las espinelas $M_x Co_{3-x}O_4$ (M = Li, Ni, Cu) mostraron que el pico corresponde a los pares Co⁴⁺/Co³⁺ y Ni⁴⁺/Ni³⁺, que el número de sitios activos decrece con el aumento de la temperatura de síntesis y que Li y Ni tienen por efecto incrementar los sitios activos en las posiciones octaédricas de la estructura. De acuerdo con los voltamogramas, donde el barrido en la dirección anódica antecede a aquel en dirección opuesta, la corriente observada se debe exclusivamente a la oxidación-reducción de la superficie de acuerdo con la ecuación: AB₂O_x (OH)_y + δ H⁺ + δ e \Leftrightarrow AB₂O_{x- δ} (OH)_{y+ δ}, con intercambio dinámico de protones entre la superficie y la solución, equivalente a la carga intercambiada en el proceso rédox. Ardizonne et al. [158] han introducido el concepto de carga interna q^{*}_i para evaluar la superficie interna debida a la porosidad, grietas, dislocaciones etc., en el óxido, diferenciándola de la carga q*s superficie externa que se accede por medidas de BET, de manera que la carga total superficial $q_T^* = q_i^* + q_s^*$. La carga q^{*} proporciona una medida relativa del área superficial va que $con Co_3O_4$ se ha encontrado una razonable linealidad con la superficie BET [154]. La carga voltamétrica decrece de una forma monótona con el aumento de la temperatura de retratamiento térmico de preparación de NiCo₂O₄[159]. Burke v Murphy [160] han utilizado la voltametría cíclica para determinar el área de electrodos de RuO₂.

El área superficial real es un parámetro de gran importancia en electrocatálisis ya que participa en la mayoría de las relaciones que controlan la cinética del electrodo así como las propiedades intensivas que caracterizan la doble capa y aquellas propias del empaquetamiento cristalino. Para determinar la eficacia intrínseca de un compuesto es esencial evaluar la superficie real activa con precisión, lo cual no es un problema simple como ha quedado demostrado en la publicación de la IUPAC [161]. El significado de la superficie real es complejo ya que depende del método de medida y de las condiciones de aplicación de la técnica. El área superficial electroquímicamente activa, EASA [162] o, por unidad de masa del óxido EASAM [163], que se determina por adsorción iónica, es una función lineal de la carga voltamétrica. Óxidos preparados por "*spray*" pirólisis (SP) exhiben menor EASA pero mayor actividad electrocatalítica que los electrodos de óxidos compuestos, obtenidos por descomposición de sales metálicas con adición de grafito y teflón [163]. Al comparar las superficies reales obtenidas por adsorción de iones Zn²⁺ (ZIA) con aquellas voltamétricas y con aquellas que se pueden calcular de los resultados de DRX, se encuentra que el valor del área superficial depende del método. Sin embargo, el factor de rugosidad es proporcional al espesor del film de óxido. Elevados factores de rugosidad se explican por la adsorción iónica sobre cada grano policristalino que se encuentran en el interior del film que se adiciona a aquel que se adsorbe sobre la superficie [164]. La determinación del área por el método de ZIA es muy sensible al intercambio iónico y especialmente a la solubilidad del óxido [165]. Las densidades de corriente de electrocatálisis son drásticamente afectadas por la forma de realizar el electrodo además de la técnica de síntesis, como lo muestra la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Corriente de electrocatálisis del desprendimiento de O_2 sobre $Cu_{1+x}Mn_xO_4$ considerando el área geométrica (GS) y el área real (RS) en función del método de síntesis y la estequiometría

	Densidad de corriente*,**							
Х	0.0		0.1	0.2			0.3	0.4
	GS*	RS**	RS*	GS*	RS**	RS**	GS*	RS**
SP	2	260	130	0.3	40	20	0.2	16
DMSGT	29	230	100	3	30	15	0.8	10
DMSG	0.8	210	110	0-1	30	13	0.08	7

*mA/cm², ** 10^6 mA/cm². DMSG = electrodo de óxido preparado por calcinación de sales y mezclado con grafito. DMSGT = como electrodo anterior pero teflonado.

La superficie específica de cobaltitas de manganeso [141] ha sido evaluada usando como adsorbato el etilenglicol monoetileter [166], el cual forma una monocapa de 1 m² con 2.86x10⁻⁴ gramos de compuesto. La sección transversal molecular de 52 Å² es muy superior a la sección de recubrimiento de 17 Å² para el Zn²⁺.

Los métodos espectroscópicos son muy útiles para caracterizar químicamente la superficie de los óxidos. En particular mediante espectros de FTIR ha sido posible diferenciar entre espinelas normales, mixtas e inversas, ya que el ancho de la banda de adsorción y la frecuencia de absorción son funciones de la composición de los óxidos [167] y permite determinar los estados iniciales de la oxidación de óxidos simples o metales para la generación de espinelas [168]. La espectroscopía UVvis-NIR por reflexión puede proporcionar notables resultados de caracterización como ha sido mostrado en Co_3O_4 [110, 118, 168] y NiCo₂O₄ [110]. En efecto, la figura 3.22 muestra, para dos preparaciones diferentes de espinelas Co_3O_4 , un pico ancho (1200-1500 nm) que se atribuye a la transición ${}^{4}A_2 \rightarrow {}^{4}T_2(F)$ del cobalto en sitios A y a transferencia de carga $Co^{2+}(\Pi^2T_2)\rightarrow Co^{3+}(\sigma^*e)$ y, un pico (600-700nm) correspondiente a la transferencia de carga metal-metal. Para el óxido preparado por nebulización se observa una banda complementaria (800-1000 nm) (figura 3.22b) característica del grado de no estequiometría. Además se constata el efecto del espesor de la película en el espectro (figura 3.22b y c). La espectroscopía IR por reflexión y por transmisión permiten igualmente caracterizar los óxidos. Las figuras 3.23a y b muestran el efecto del tratamiento térmico y de agregar una sal (NH₄NO₃) que favorece la



Figura 3.22. Espectro UV-Vis-NIR de filmes de Co_3O_4 a) preparado por descomposición térmica de oxalatos, b) por nebulización, espesor 2000nm, c) por nebulización, espesor 300nm [110].

cristalización [119] en el espectro IR a 80 y 16°. A 80° se observa la existencia simultánea de los modos LO (590 cm⁻¹) y TO (555 cm⁻¹), mientras que a 16° sólo los TO. El espectro de la muestra tratada muestra una banda complementaria correspondiente al modo LO (690cm⁻¹) y en el espectro RS 16° se encuentran los modos TO desplazados a valores superiores de v (figura 3.23b). Ambos espectros RS 16° presentan dos hombros uno cercano a 555 y el otro entre 476-486 cm⁻¹.



Figura 3.23. CuCo₂O₄ sintetizado por nebulización sobre Co a 340 ° C. A) IR de reflexión (RS 80° de a) sin y b) con tratamiento térmico a 340 °C. B) IR de reflexión (RS 16° de a) sin b) con adición de NH₄NO₃. Espesor = 0.9μ m



Figura 3.24. Espectro de reflexión a) RS 45 °C de $CuCo_2O_4$ a) preparado por nebulización y ciclado y b) Co_3O_4 preparado por nebulización a 250 °C.

Si el electrodo de CuCo₂O₄ es ciclado a 660 ciclos en el rango de potencial entre -0.5 y 0.7V (figura 3.24a) la superficie cambia generando un espectro RS 45° próximo al que presenta el Co₃O₄ (figura 3.24b), lo que permite admitir la existencia de Co₃O₄ sobre CuCo₂O₄ [118]. Detalles de los espectros FTIR en el rango de 200 a 1000 cm⁻¹ de espinelas han sido relacionados con distorsiones locales de la simetría. Se ha mostrado que el comportamiento de las dos frecuencias principales que permiten el cálculo de las constantes de desplazamiento de los enlaces A-O y B-O [169], es afectado por la estequiometría y la composición química de los óxidos [137].

La espectroscopía Mössbauer es una herramienta particularmente útil para determinar la presencia de hierro en óxidos mixtos. Espectros Mössbauer de óxidos del sistema Li-Fe-Mn-O (figura 3.25) mostraron



Figura 3.25. Efecto del Mn en los espectros Mössbauer del sistema Li_{1-0,5x}Fe_{1,5x+1}Mn_{1-x}O₄.

la existencia de Fe³⁺ en función del Mn y, a medida que el contenido de Mn aumentaba, el espectro de las ferritas, a temperatura ambiente, mostró un ensanchamiento de la línea de los sextetes [170] debido a la presencia de diferentes entornos del Fe³⁺en coordinación octaédrica causado por el reemplazo del hierro en los sitios A de la espinela por litio, como fue recientemente detectado en el sistema Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mn_xO₄[171]. Estudios de Mössbauer acoplados con espectros exars v xanes de muestras policristalinas de NiCo₂O₄ han permitido proponer como configuración iónica $\text{Co}^{2+}_{x}\text{Co}^{3+}_{1-x}[\text{Co}^{III}\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Ni}^{III}_{x}]O_{4}^{2-}$ [172] que difiere si ella es obtenida mediante el uso de medidas magnéticas y difracción de neutrones [173]. Los pares rédox constituyentes de la estructura superficial o "especies iónicas confinadas" en el interior de una capa delgada se determinan porque la respuesta voltamétrica de la corriente de pico I_p es linealmente creciente con la velocidad de barrido en potencial v^{1/2}. Por otra parte, la reversibilidad del proceso rédox es generalmente determinada por el valor del ΔE_p . Óxidos policristalinos de NiMn₂O₄ han sido caracterizados por diferentes estructuras iónicas dependiendo del método adoptado en su determinación. Un buen ejemplo lo constituve el óxido NiMn₂O₄ cuva estructura iónica ha evolucionado en el tiempo. Es conocido por DRX que este óxido presenta una estructura espinela inversa Mn²⁺(Ni²⁺Mn⁴⁺) en la cual los iones Mn²⁺ ocupan los sitios 8a y los iones Ni²⁺ y Mn⁴⁺ los sitios 16d [174]. Larson et al. [175], por medidas de DRX acopladas a medidas termoeléctricas, proponen Mn²⁺0.65 Mn³⁺0.35 $(Ni^{2+} Mn^{3+}_{0.35}Mn^{4+}_{0.65})O_4$ lo que difiere de aquella sugerida por Boucher et al. [176] por difracción de neutrones que proponen níquel en ambos tipos de sitios. Bhandage y Keer [177], por medidas termoeléctricas, obtienen Mn³⁺(Ni²⁺Mn²⁺0.1Mn³⁺0.9)O₄. Sin embargo, las medidas de conductividad eléctrica le indican a Macklen [178] la estructura Ni²⁺0.35 Mn²⁺0.65 $(Ni^{2+}_{0.65} Mn^{3+}_{0.7}Mn^{4+}_{0.65})O_4$. Se ha propuesto, usando consideraciones termodinámicas [179], Mn²⁺0.85 Ni²⁺0.17(Ni²⁺0.49 Mn³⁺1.66)O₄. Medidas electroquímicas [180] confirman la presencia de Ni²⁺ en ambos sitios y ausencia de iones Mn4+. Legros et al. [181] por medidas de DRX proponen $Mn^{2+}_{1-v} Ni^{2+}_{v} (Ni^{2+}_{x-v} Mn^{3+}_{2(x-v)} Mn^{4+}_{x-v}) O_4$. Recientemente, uno de nosotros ha considerado nuevamente el sistema y utilizando diferentes medidas fisicoquímicas se ha propuesto [182] que Mn²⁺0.72 Ni²⁺0.28(Ni²⁺0.72 $Mn^{3+}_{0.56}Mn^{4+}_{0.64}O_4.$

Otro importante método de análisis de la superficie y que tiene relación con la composición y la estructura superficial de óxido, es el xPs. A pesar de ser una técnica ex situ que caracteriza a la interfaz óxido/vacío y que difiere del pzc, técnica *in situ* que aporta información similar, permite disponer de conocimiento de la estequiometría superficial. En efecto, espectros de xps de óxidos del sistema Ni_xCo_{3-x}O₄ con x = 0.3. 1.3 y 1.8 mostraron que la composición superficial en cationes difiere notablemente del seno del material (figura 3.26). La razón Ni/Co es 0.33, 1.91 v 3.15 para x = 0.3, 1.3 v 1.8 respectivamente [183] siendo la razónteórica, 0.11, 0.76, y 1.5. De Faria et al. [184] en óxidos similares detectaron enriquecimiento superficial de Ni. La segregación de óxidos simples en la superficie es un fenómeno más que ocasional. Perovskitas BaSn_{1-x}Sb_xO₃ estudiadas por reflectancia difusa para determinar la brecha de banda o banda prohibida (3.4 eV) y por análisis xPS, permitieron constatar enriquecimiento superficial de SnO₂[185]. Por otra parte, el método de síntesis interviene decididamente en la concentración de níquel en la superficie. La figura 3.27 muestra que la razón entre los picos del níquel, identificados como Ni_I y Ni_{II}, se modifica notoriamente cuan-



Figura 3.26. Espectro XPS de Ni_xCo_{3-x}O₄ para x = 0.3, x=1.3, x = 1.8 [183]







Figura 3.28. Espectro xPS para O1s en función del contenido de manganeso.

do el óxido NiCo₂O₄ es sintetizado por descomposición térmica de carbonato o sintetizado por el método sol-gel [95]. Como se ha enfatizado anteriormente, los óxidos comportan, en su estructura superficial, tres tipos de oxígeno enlazado: oxígeno perteneciente a la red (que se encuentra en el exterior de la estructura espinela, ya que forma el empaquetamiento compacto), grupos OH y moléculas de agua. En función de la composición, la concentración de OH disminuye a medida que aumenta el contenido de Mn en los óxidos $Mn_xCo_{3-x}O_4$, a pesar que el grado de hidratación permanece constante (figura 3.28).

3.8. Electrocatálisis

Debido a la gran cantidad de factores que pueden ser considerados como responsables de la actividad electrocatalítica ha sido difícil hasta el presente obtener generalizaciones válidas, en especial cuando los resultados obtenidos dependen del investigador o bien por no existir acuerdo como presentar los resultados que facilite su comparación o simplemente por la necesidad de ampliar el número de casos a estudiar. Así por ejemplo, la naturaleza de la síntesis, el concepto de área, la evolución de la estructura en el curso de la polarización, etc. son algunos de estos aspectos. De entre las variables experimentales se encuentran. la composición química, número de sitios activos, método de síntesis, temperatura de recocido, cristalización, defectos estructurales, conductividad, momento magnético, orden de reacción, naturaleza y concentración del electrólito, temperatura de la solución, etc. Si se quisiera seleccionar el mejor electrocatalizador, debiera considerarse la pequeña pendiente de Tafel y elevada densidad de corriente de intercambio. Sin embargo, ello es muy difícil, consecuencia de los distintos de métodos de síntesis utilizados por diferentes investigadores. Como ilustración, la tablas 3.9 y 3.10 muestran los parámetros cinéticos del desprendimiento de O2 y de reducción del O2 sobre algunos óxidos mixtos considerando el método de síntesis y la composición como únicas variables

			Orden en	
Óxido	Electrólito	b1 mV/dec	OH o H ⁺	Síntesis/Ref.
Co ₃ O ₄	КОН	42-48	1.3	DT/[8]
Co ₃ O ₄	КОН	60	Ν	T/[8]
Co ₃ O ₄ (10% Li)	КОН	60	1.76	T/[8]
Co ₃ O ₄	КОН	63-65	1.2	SP/[99,187]
NiCo ₂ O ₄	КОН	33-48	Ν	T/[8]
NiCo ₂ O ₄	КОН	50-65	1.2	SP/[99,187]
MFe ₂ O ₄ (M=Ni,	КОН	110-115	1	DTS/[8]
Mg, Co)				
Li _{0.5} Fe _{2.5} 0 ₄	КОН	110	1.18	DTS/[8]
La(1-x)MxMnO3	NaOH	125-130	0.6-0.65	C/[8]
M=Ca, K, Sr.				
La(1-x)SrxMnO3	КОН	130-140	1	C/[8]
LaNiO ₃	KOH	40-43	0.95	C/[8]
Cu1.4Mn1.604	КОН	56-67	1.3	SP/[101]
				DTS/[186]

Tabla 3.9. Parámetros cinéticos del desprendimiento de oxígeno

DT= descomposición térmica de sales, C = crioquímico, T = teflonado, SP = spray pirólisis.

Tabla 3.10. Parámetros cinéticos de la reducción de oxígeno

			Orden en	
Óxido	Electrólito	b1 mV/dec	OH ⁻ o H ⁺	Síntesis/Ref.
Co ₃ O ₄	КОН	70	Ν	DTS/[8]
Co ₃ O ₄	КОН	60	1/2	SP/[188]
MnCo ₂ O ₄	KOH(60 [°] C)	70	Ν	DTS/[8]
NiCo ₂ O ₄	КОН	60-70	Ν	DTS/[8]
NiCo ₂ O ₄	КОН	60	1/2	SP/[188]
La 1-xSrxMnO3	NaOH	47	Ν	MF/[8]
La _{0.7} Sr _{0.3} CoO _{3-y}	КОН	59	Ν	DTS/[8]
La _{0.3} Sr _{0.7} .CoO _{3-y}	КОН	74	Ν	DTS/[8]
La _{0.8} Ba _{0.2} CoO _{3-y}	КОН	57	Ν	DTS/[8]
La _{0.5} Ba _{0.5} CoO _{3-y}	КОН	59	Ν	DTS/[8]
La Ni _{1-x} Co _x O ₃	NaOH	47	Ν	MF/[8]
LaNiO ₃	NaOH	47	Ν	DTS/[8]
Cu1+xMn2-xO4	КОН	65-72	1	T /[186]
(x=0, 0.1, 0.2,				
0.3, 0.4)				

DTS = descomposición térmica de sales, T = teflonado, MF = método de flujo, SP = spray pirólisis, C = crioquímico.

3.8.1. Propiedades electrocatalíticas de perovskitas

La particular importancia de estos compuestos radica en su uso como materiales cerámicos apropiados a las elevadas temperaturas, posibilidad de fabricar polvos de alta área específica, por su estructura servir de anfitrión para la intercalación y electrocatalizador porque presenta pares rédox en su superficie. Las perovskitas más estudiadas con fines electrocatalíticos corresponden a los sistemas manganatos (AMnO₃), cobaltatos (ACoO₃), ferratos (AFeO₃) con diferentes grados de sustituyentes, encontrándose además otros compuestos como ANiO₃, AAlO₃ y ARuO₃.

Comúnmente, los sitios A son ocupados por elementos de transición interna, especialmente lantano, el cual es reemplazado parcialmente por elementos alcalino térreos como Ba, Sr y Ca. Ocasionalmente, se han preparado manganatos dopados en sitios B, con reemplazo parcial de Mn por Cr además de otras deficitarias en oxígeno. La constante de la celda de la perovskita es bastante elevada v ocurre un solapamiento entre los orbitales d del elemento de transición (Co. Ni. Mn...) con los orbitales p del oxígeno de la red, que en buena parte determina la conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica puede variar en un rango importante como consecuencia de la variación de la estequiometría. La conductividad eléctrica que es un parámetro muy importante en electrocatálisis de óxidos, es linealmente dependiente de la densidad del seno de la perovskita, la cual a su vez es fuertemente dependiente del grado de sinterización del método de síntesis como ha sido puesto de manifiesto por Tagawa et al. [189]. El orden en composición puede ser precisamente determinado usando la técnica de EPR [190]. Con manganatos, en que se admite generalmente la presencia de Mn³⁺, se ha usado un nuevo modelo basado en la dismutación térmica en Mn²⁺ y Mn⁴⁺ para justificar las propiedades conductoras de $M_{1-v}Ca_vMnO_3$ (M = Y, La), donde el Mn²⁺ actúa como bloqueador [191,192]. El comportamiento electrocatalítico a elevada temperatura de manganitas de lantano y estroncio de fórmula general La_{1-x}Sr_xMnO₃, se ha explicado en términos de las vacancias móviles que se generan durante la polarización catódica, enfatizando la función de la estructura en tales propiedades [193]. El gran problema que se plantea en muchas perovskitas, para ser útiles como electrocatalizadores en la reducción del O2, lo constituye su inestabilidad catódica, como fue mostrado por Karlson para una gran variedad de óxidos de los sistemas La-Mn-O, La-Sr-Mn-O, La-Ca-Mn-O, Ca-Sr-La-Mn-O [194]. Óxidos de tales sistemas exhiben no estequiometría en oxígeno y conductividad eléctrica que aumenta con la concentración de dopante. Así por ejemplo, en La_{1-x}Sr_xCoO₃ se pasa de 1000 S/cm para x = 0.2 a 1700 S/cm para x = 0.4, siendo esta perovskita 10 veces más conductora que sus similares La_{1-x}Sr_xMO₃ (M = Fe, Mn) al mismo valor de x.

Varias investigaciones han tenido por finalidad estudiar el desempeño de estos materiales como electrodos de aire en celdas de combustible de electrólito sólido. En este contexto, se ha estudiado la respuesta en impedancia y las características corriente-potencial de la interfaz $La_{1-x}Sr_xMnO_y/ysz$ (vtrio-circonio estabilizado) como cátodo de oxígeno a una temperatura entre 700 y 1000 °C y presión parcial de O₂ constante (1x10⁻⁴ atm). Comparando morfologías porosa y densa, se encontró que esta última era más eficiente [195]. Para la misma interfaz se ha encontrado que la resistencia eléctrica varía en función de $(p_{02})^{-1/2}$ y, a gran polarización catódica, el comienzo del proceso electrocatalítico coincide con la creación de vacancias de oxígeno en el material quedando limitado por la difusión de O_2 en el electrodo [196]. Se han preparado electrodos La_{1-x}Sr_xMnO₃ en películas delgadas depositadas sobre un film de ysz usando una mezcla de vapor de LaCl₃, SrCl₂ y MnCl₂ y oxígeno húmedo. La película de ysz, a su vez, se depositó sobre un sustrato poroso de La_{0.85}Sr_{0.85}MnO₃ por deposición electroquímica de vapor. Las películas delgadas de La_{1-x}Sr_xMnO₃ fueron uniformes, libres de huecos, se adhirieron fuertemente al ysz y mostraron una conductividad electroquímica comparable a la de la misma perovskita sinterizada. El oxígeno se redujo a iones óxido en la superficie del electrodo los cuales fueron transportados hacia el electrólito a través del film delgado [197]. Estudios de polarización catódica, voltametría cíclica y XPS in situ, realizados para la reducción del oxígeno sobre electrodos de La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃/ *ysz*, revelaron que el oxígeno se reduce en sitios vacantes generados por la reducción de los iones Mn que a su vez provoca la disminución simultánea de la estequiometría en oxígeno. Estas vacancias, tanto superficiales como internas constituyen los sitios activos para la reducción del oxígeno siendo los internos los que presentan mayor actividad electrocatalítica [198]. El manganato de lantano estequiométrico, LaMnO₃, es muy utilizado también como cátodo en las celdas de combustible de óxido sólido por su alta conductividad electrónica, concordancia térmi-

ca con el material del electrólito y su buena actividad catalítica hacia la reducción del oxígeno. El dopaje en sitios B con Cr (LaMn_{1-z}Cr_zO₃) mejoró la actividad catalítica hasta z = 0.15 [199]. Muestras cerámicas de Ca_{0.9}La_{0.1}MnO_{3.6}, enfriadas en atmósfera de nitrógeno, presentaron buenas propiedades como material catódico sin necesidad de mezclarlo con grafito para mejorar su conductividad electrónica; cuando 3-δ disminuyó desde 2.97 a 2.79. la conductividad decreció desde 10² a 10⁻¹ Scm⁻¹ [200]. Óxidos cerámicos sinterizados, de fórmula general Ca_{0.9}Nd_{0.1-v}MnO₃₋₆ $\cos 3-\delta = 2.90$ para y = 0 y $3-\delta = 2.88$ para y = 0.015, presentaron buenas capacidades de descarga como cátodos activos en KOH 15% (720 Cg^{-1} para y = 0.015) comparables a la del MnO₂ electrolítico. La conductividad eléctrica en aire de estos óxidos sinterizados porosos fue 1x10⁻² S cm^{-1} para y = 0.015 la cual fue el doble que para y = 0 [201]. Para celdas de combustible basadas en el electrólito sólido La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} (LSGM), se estudió la interacción química del óxido La_{0.24}Sr_{0.76}MnO₃ (LSM) con el electrólito y la contribución del límite de grano a la conductividad total, mediante espectroscopía de barrido lineal de energía dispersiva v espectroscopía de impedancia electroquímica Se encontraron pequeñas interdifusiones de Mn en LSGM v de Ga en LSM en la interfaz LSM/LSGM aun a temperaturas tan altas como 1470 °C. Considerando que los coeficientes de expansión térmica de electrodo y electrólito son similares, se encontró que LSM puede ser un material catódico apropiado para celdas de combustible basadas en LSGM [202]. Se examinó la actividad electrocatalítica para reducir oxígeno en solución alcalina de manganatos del tipo $LnMnO_3$ (Ln = lantánidos). Se usaron electrodos de difusión de gas en experimentos de polarización catódica. Los resultados revelaron que la actividad catalítica difiere significativamente al cambiar Ln de acuerdo con el orden: La > Pr > Nd > Sm > Gd >Y > Dy > Yb coincidiendo con el orden de disminución del radio iónico de Ln³⁺ [203].

Entre las perovskitas del tipo cobaltato, se han sintetizado y caracterizado óxidos de fórmula general $Ln_{1-x}Sr_xCoO_3$ donde Ln = Sm, Dy apto para ser usado en celdas de combustible de electrólito sólido. Los compuestos basados en samario resultaron ser más susceptibles a formar soluciones sólidas que los que contenían Dy. El óxido con fórmula $Sm_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ mostró la más alta conductividad (aproximadamente 500 S cm⁻¹ a 1000 °C). El óxido estequiométrico SmCoO₃ resultó más estable que los dopados con Sr no produciendo ninguna reacción química con YSZ a 1000 °C por 96 h y sin sufrir degradación apreciable por efecto de polarización catódica a temperaturas altas (800-1000 °C). Estos materiales mostraron grandes coeficientes de expansión térmica [204]. La perovskita La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃, de gran interés como electrocatalizador para el electrodo de aire bifuncional, fue sintetizada en forma de polvos de alta área superficial a partir del precursor citrato amorfo (ACP) usando una técnica de enfriamiento rápido a partir de 650 °C. Esto permitió fabricar electrodos de difusión de gas ligados con PTFE. Estos electrodos mostraron un buen desempeño bifuncional: 280 mA cm⁻² para la reducción de O₂ y 300 mA cm⁻² para el desprendimiento de O₂ a 0.6 y 1.6 V/RHE respectivamente, empleando sólo una carga de polvo de 10 mg cm⁻² [205].

Se sintetizó la serie La_{1-x}Sr_xCoO₃ para $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3 \vee 0.5$ por un proceso sol-gel a baja temperatura y se fabricaron electrodos en forma de películas sobre soportes de níquel. Los filmes resultaron semiconductores de tipo-p con un potencial de banda plana de 0.3V/(Hg//HgO/ KOH 1 M). Voltamogramas cíclicos obtenidos entre 0 y 0.65 V mostraron dos picos rédox antes del comienzo de la evolución de O2 en KOH 1M. El óxido con x = 0.3 resultó ser él más activo de la serie para la electrocatálisis de evolución del O₂ con pendientes de Tafel de 65 a 72 mV década⁻¹. El orden de reacción en oxígeno fue aproximadamente 1. La sustitución de lantano por estroncio mejoró el área electroquímicamente activa [92, 206]. Óxidos de lantano y estroncio de la serie La_{1-x}Sr_xCoO₃ con x = 0, 0.2, 0.4, fueron sintetizados por un método que utiliza ácido málico como precursor a baja temperatura y depositadas en películas delgadas sobre soportes conductores de níquel, platino y titanio [207]. La voltametría cíclica mostró la presencia de un par de picos antes del comienzo de la evolución del oxígeno cuando el soporte fue níquel (figura 3.29). Estudios de polarización anódica indicaron pendientes de Tafel comprendidas entre 57 y 64 mV década⁻¹ y 100-130 mV década⁻¹ a bajos y altos sobrepotenciales respectivamente y además se encontraron cinéticas de primer orden en concentración de OH-. La actividad electrocatalítica más alta correspondió al óxido La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ depositado sobre níquel.

Cobaltatos de lantano y estroncio dopados en sitios B del tipo $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}B_yO_3$ con B = Ni, Fe, Cu y Cr; $0.1 \le y \le 0.4$, fueron estudiados por voltametría cíclica y técnicas de polarización de Tafel en solución alcalina (KOH 1M) [208]. La voltametría cíclica mostró un par de picos antes del comienzo de la evolución del oxígeno independien-



Figura 3.29. Voltamograma cíclico de $L_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}B_{0.2}O_{0.3}(1)$ B =Fe, (2) Ni, (3) Cu, (4) Cr en KOH 1M, 25 °C [208].

temente de la naturaleza del catión sustituyente. Las pendientes de Tafel fueron similares a 2.3RT/F y 2(2.3RT/F) a bajo y alto sobrepotencial respectivamente. Las sustituciones por cobre y cromo disminuyeron la actividad catalítica, en cambio los óxidos La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Fe_{0.1}O₃ y L_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Ni_{0.1}O₃ mostraron una actividad electrocatalítica más alta que la de sus semejantes en el desprendimiento de oxígeno.

Óxidos del tipo LaNiO₃ fueron sintetizados esteguiométricamente v substituidos en sitios B ocupando variantes del método sol-gel, v resultaron ser promisorios como electrocatalizadores de la reacción de evolución del oxígeno [91, 208, 209]. Estos compuestos así preparados presentaron gran área superficial del orden de 22 a 55 m²g⁻¹ v altos factores de rugosidad (30-1500). La serie LaNi_{1-x}Fe_xO₃ con x = 0, 0.25, 0.5, presentó pendientes de Tafel comprendidas entre 59 y 86 mV década-1, encontrándose que el óxido con x = 0.25 tuvo la mejor actividad electrocatalítica en solución alcalina [209]. La perovskita LaNiO3 obtenida por el método sol-gel manifestó menor actividad catalítica que la sintetizada por coprecipitación [210]. Óxidos de estructura ATi_{1-x}Ru_xO₃ también son promisorios como electrocatalizadores de la reacción de desprendimiento de oxígeno [211]. Presentan altas pendientes de Tafel que varían entre 42 v 222 mV década⁻¹ a temperatura ambiente que los hacen comparables al desempeño de un electrodo DSA de RuO2. El aumento del contenido de Ru produce cambios favorables en la pendiente de Tafel y mejora la estabilidad química del electrodo. Se ha estudiado el sistema perovskita NdAlO₃ donde se han ensayado sustituciones en sitios A y B que mejoraron la conductividad del ion óxido en el material. La perovskita dopada Nd_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.5}Ga_{0.5}O₃ manifestó una conductividad ion óxido casi pura, pues el dopaje de Ga suprimió la semiconducción de tipo-p en rango de presiones parciales altas de oxígeno. Este resultado sugirió que el compuesto puede actuar como un buen electrólito sólido en celdas de combustible. Una celda de este tipo que utilizó Nd_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.5}Ga_{0.5}O₃. Ni y La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ como electrólito, ánodo y cátodo respectivamente exhibió una densidad de corriente de 400 mA cm⁻² a 1273 K cuando se usó hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante [212].

Bhuvanesh y Gopalakrishnan [213] escribieron una interesante revisión sobre las propiedades de estado sólido de perovskitas. Se enfatizó la función del octaedro MO_6 como elemento esencial en la construcción estructural y se encontró que el grado de distorsión aumentó con el decrecimiento de la brecha energética HOMO-LUMO. Se analizaron las propiedades como ferroelectricidad, óptica no lineal, electrónicas, magnetismo, semiconducción, etc.

En cuanto al mecanismo del desprendimiento de O2, como se dijo anteriormente, se presentan tres tendencias. Matsumoto v Sato [214] por la formación del intermediario. MO, Kobussen et al. [215] por la formación de óxidos MOOH sucesivos y Bockris y Otagawa [33] por la formación del intermediario M. H₂O₂. Según Bockris y Otagawa la reactividad esta asociada al número de electrones en orbitales d del elemento de transición. Sin embargo, considerando la estructura superficial del óxido y en especial los pares rédox, es posible interpretar los resultados cinéticos observados. Así por ejemplo, los óxidos cerámicos La_{1-x}Sr_xFeO_{3-v} muestran una actividad electrocatalítica que aumenta con el incremento de la concentración de Fe⁴⁺ y disminuye con aquella de Fe³⁺ en la estructura, donde los primeros han sido considerados los sitios superficiales en estas perovskitas [216]. La no estequiometría o vacancias en oxígeno sigue la misma tendencia del ion Fe^{4+} (figura 3.30), entonces la actividad aumenta a medida que aumentan las vacancias. Ahora bien, dependiendo de la concentración relativa de los cationes de hierro en coordinación octaédrica. la naturaleza de la semiconductividad de los materiales cambia: de $Fe^{2+} > Fe^{3+} =$ semiconductividad p. $Fe^{3+} > Fe^{2+} =$ semiconductividad n y se observará un cambio de la actividad en la vecindad de la transición. Por otra parte, la temperatura de Néel disminuye a medida que las vacancias aumentan, entonces la actividad



Figura 3.30. Variación del contenido de Fe⁴⁺ y de la concentración de vacancias (y) en función de la concentración de estroncio de óxidos La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y} sintetizados a dos temperaturas: (1) 1500 °K y (2) 1300 °K.

disminuirá con la disminución del momento magnético μ en el óxido, $\mu = (1-\tau)Fe^{3+} + \tau Fe^{4+}$. El mecanismo propuesto para este tipo de perovskitas se muestra en la figura 3.31.

Figura 3.31. Mecanismo de evolución del O_2 sobre $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$. Los subíndices indican la coordinación del catión de hierro con los oxígenos.

Las reacciones sobre Fe^{4+} corresponden a reacciones superficiales mientras que aquellas con Fe^{3+} al del seno del material, creándose una cadena de conductividad Fe^{3+} -O-Fe⁴⁺. La reacción 2₁ involucra una transferencia electrónica, mientras la etapa 3 (rds a η pequeños) es una etapa ácido-base dependiente de la fuerza del enlace Fe^{4+} -(OH)_{ads}. Las etapas 2₁ y/o la etapa 2₂ que involucran transferencia de carga (figura 3.32) entre el OH⁻ y el Fe⁴⁺ de los sitios octaédricos seguido del transporte electrónico hacia el seno del material, son reacciones limitantes a elevado sobrepotencial [217]. Estos resultados armonizan con aquellos encontrados por nosotros sobre espinelas Ni_xAl_{1-x}Mn₂O₄ [156].



Figura 3.32. Representación esquemática de las reacciones $2_1 y 2_2$ del mecanismo de las perovskitas de La-Sr-Fe.

3.8.2. Propiedades electrocatalíticas de espinelas

Los óxidos con estructura espinela más estudiados con fines electrocatalíticos son los derivados del óxido Co_3O_4 o cobaltitas [38, 43, 77, 93, 99, 111-115, 141, 148, 149, 154, 159, 187, 188, 218-232] y derivados del óxido Mn₃O₄ o manganitas [102, 136, 137, 138, 155, 156, 163, 186, 188, 233-236], y en menor número derivados de Fe₃O₄ o ferritas [237]. Las reacciones electroquímicas que despiertan más interés en electrocatálisis son las de desprendimiento y reducción del oxígeno. Además, se han realizado muchos estudios para determinar características fisicoquímicas de estos compuestos que controlan su actividad electrocatalítica, como ya fue indicado anteriormente. De manera general, tanto en la reducción como en el desprendimiento de oxígeno se obtienen dos rectas de Tafel y ambas reacciones son sensibles a la estructura superficial de los óxidos. Para la reducción del O₂ se encuentran pendientes de 60 y 120 mV/dec, mientras que para el desprendimiento del O₂ a baja polarización puede ser de 40 o 60 mV/dec. La actividad de estos óxidos es dramáticamente dependiente del procedimiento de preparación.

Co₃O₄ y óxidos derivados

Uno de los factores que más influyen en la actividad electrocatalítica de las espinelas, es el área superficial de los electrodos. Esta es susceptible a ser mejorada controlando el método de síntesis. Se ha logrado aumentar en 10 veces el factor de rugosidad de cobaltitas de níquel y cobalto obtenidas por nebulización reactiva, con el agregado de un nitrato alcalino a la solución de nitratos precursores el cual no sufre descomposición térmica ni se incorpora en la red cristalina [187]. La determinación del área superficial de los electrodos ha sido también una preocupación fundamental de los investigadores, especialmente en la búsqueda de métodos alternativos al clásico BET como ya fue explicitado anteriormente. Las áreas superficiales medidas por el método ZIA resultaron aproximadamente 1/2 de las BET [165]. Sin embargo, al comparar los diferentes métodos experimentales que se usan para estimar áreas superficiales de electrodos de cobaltitas, se encontraron discrepancias en la información obtenida de ellos [188].

El comportamiento electroquímico de óxidos derivados de Co_3O_4 también ha sido investigado muy recientemente con miras a establecer su estabilidad química al someter a los electrodos a un sobrepotencial o para obtener información respecto a la distribución iónica en la red [119, 238,239]. Estudios que comprenden difracción de neutrones [238], difracción de rayos X, espectroscopía FTIR, poder de oxidación, medidas magnéticas y conductimétricas, coinciden en que los iones Cu^{2+} se distribuyen estadísticamente entre los sitios tetraédricos y octaédricos de la espinela CuCo₂O₄. Estudios por voltametría cíclica en solución de KOH sobre películas delgadas de Ni_xCo_{3-x}O₄ depositadas por nebulización reactiva sobre soportes de titanio, revelaron la formación de dos pares rédox CoO₂/CoOOH y NiOOH/Ni(OH)₂ comportándose la primera como un par confinado a la superficie del electrodo [239], como habían sido detectadas por XPS [146, 183].

La reacción de desprendimiento de oxígeno (OER) en KOH a 80 °C sobre una delgada capa de Co_3O_4 obtenida por ciclado de potencial de un electrodo de cobalto por 0, 2, 4, 10 y 17 horas fue investigada en presencia de estroncio disuelto en el electrólito y después de 70 horas de polarización, se constató un mejoramiento de la actividad electrocatalítica, mejor resistencia mecánica del cubrimiento y menor variación del sobrepotencial de oxígeno con el tiempo y menor pendiente de Tafel [116].

Se ha encontrado que la intercalación de Cu²⁺ y Zn²⁺ en la matriz de Co₃O₄ influye en la reversibilidad del par Co(IV)/Co(III) mejorando o deprimiendo la actividad electrocatalítica de la OER [240]. El dopaje con rodio en cobaltitas de níquel, NiCo_{2-x}Rh_xO₄ ($0 \le x \le 0.5$), mejoró significativamente la actividad electrocatalítica de la OER en KOH 5 M principalmente debido al aumento del área electroactiva [241]. Se efectuó un estudio comparativo del comportamiento de electrodos teflonados $M_x Co_{3-x}O_4$ (M = Li, Ni, Cu) sobre la OER en medio alcalino. Se encontró que la actividad electrocatalítica aumentó en el siguiente orden: Co₃O₄ <Ni_xCo_{3-x}O₄<<Cu_xCo_{3-x}O₄<Li_xCo_{3-x}O₄ [158]. Según los autores, el mejoramiento de la actividad electrocatalítica está determinado por dos factores: la distribución catiónica en los sitios (8a) y (16d) y, el número v estado energético de los sitios activos formados sobre la superficie en el rango de potencial del pico anódico que precede al potencial de evolución de oxígeno. Se observaron pendientes de Tafel comprendidas entre 2.3RT/F y 2.3(2RT/3F) para los electrodos Co₃O₄, Cu_xCo_{3-x}O₄ v Ni_xCo_{3-x}O₄ v 2.3(RT/2F) en los electrodos Li_xCo_{3-x}O₄. Las pendientes de Tafel disminuyeron con el aumento del contenido dopante lo cual se atribuyó a la formación de sitios activos con mayores coeficientes de transferencia de carga. Se encontró que el orden de reacción respecto a la concentración de OH⁻ fue cercano a 2. Estos resultados fueron consistentes con dos mecanismos: i) el camino electroquímico de Bockris con el segundo paso MOH + OH⁻ \rightarrow MO + H₂O + e⁻ determinante de la velocidad (rds) para Co₃O₄, Cu_xCo_{3-x}O₄ y Ni_xCo_{3-x}O₄ y con el tercer paso $2MO \rightarrow 2M + O_2$ como rds para Li_xCo_{3-x}O₄; ii) el camino de Krasilshchinov con el tercer paso $MO \rightarrow MO + e^{-1}$ como rds para las tres primeras espinelas y con el cuarto paso $2MO \rightarrow 2M + O_2$ como rds para el óxido

dopado con litio ($M = Co^{4+}$). Dopantes, como Rh en NiCo₂O₄, no presentan influencia en las pendientes de Tafel de OER [242] debido probablemente a que el sitio activo se preserva.

Se ha usado la electrólisis de suspensiones de partículas de Co_3O_4 en electrólitos que contienen Pb²⁺ para depositar capas compuestas de PbO₂ + Co₃O₄ sobre ánodos de disco rotatorio de níquel. Estos electrodos se utilizaron para la OER en solución de NaOH. Se encontró que el sobrepotencial y pendientes de Tafel disminuyeron con el aumento de α , mientras que a η constante, j fue aproximadamente proporcional a la concentración de los iones OH⁻ [243]. También se han estudiado depósitos mixtos de Tl₂O₃ + Co₃O₄ sobre electrodos rotatorios de níquel para la OER en medio básico [244]. Se encontró que eran efectivos los electrocatalizadores caracterizados por las siguientes cualidades: $\eta \approx 475$ mV a j = 100 mA cm⁻²; pendiente de Tafel cercana a 60 mV dec⁻¹; dependencia lineal de j con [OH⁻]. Se pudo alcanzar una actividad electrocatalítica significativa con cargas de Co₃O₄ tan bajas como 2x10⁻⁵ g cm⁻². El desempeño del electrodo se mantuvo durante 14 días de electrólisis a temperatura ambiente con j = 100 mA cm⁻².

La reacción de reducción del $O_2(ORR)$ sobre óxidos de cobalto ha sido largamente estudiada usando la técnica de electrodo de disco y anillo [3, 31] a través de la variación de la razón de constantes de velocidad k₁/k₂ en función de la composición. Esta técnica es bastante delicada en especial cuando se desea estudiar un número importante de electrocatalizadores [245]. Para resolver este problema nosotros desarrollamos una nueva técnica de medida usando una celda de fluio de electrólito que contiene dos electrodos de trabajo [246]. En la celda el transporte de la especie electroactiva en el electrólito se logra por un flujo laminar de la solución a través de un canal rígido muy delgado (1 mm), el cual puede ser regulado. La celda contiene dos electrodos (generador y colector) y un contraelectrodo (figura 3.33). Sobre el electrodo generador, se produce la reducción del O₂ y el ion peróxido eventualmente producido se detecta sobre el electrodo colector, que se encuentra situado paralelamente al generador a algunas décimas de milímetros. El generador y el colector actúan como los electrodos de disco y anillo en la técnica RRDE. La ecuación de convección-difusión que rige el proceso ha sido reportada por Brett y Oliveira-Brett [247] y por Compton y Unwin [248]. La corriente en el electrodo generador I_g viene dada por: $I_g = nSFZv^{1/3}$ (C-C^{*}), donde Z = 0.925D^{2/3}(h x₁)^{-1/3}, S el área del genera-



Figura 3.33. Esquema de la celda de flujo de electrólito.

dor, $v = v_f/hd$, v_f es la velocidad de flujo, h, d, x_1 parámetros dimensionales de la celda, D es el coeficiente de difusión y, C y C^{*} son la concentración de la especia activa en el seno y en la superficie. La corriente en el electrodo colector es $I_c = -N I_g$, siendo N la eficiencia de colección.

Consideremos el esquema de la reducción del O_2 propuesto por Wroblowa *et al.* [23] indicado en la figura 3.34. La concentración del intermediario HO_2^{-*} en el electrodo generador, admitiendo estado estacionario, queda determinada por:

$$k_{2}C_{O_{2}^{*}} = \left[\left(k_{3} + k_{4} \right) + Z_{HO_{2}^{-}} v^{1/3} \right] C_{HO_{2}^{-}} *$$
(3.1)

La corriente Ig referida al área geométrica del electrodo queda determinada por:

$$-I_{g} = S_{g} 4F Z_{02} V^{1/3} (C_{02} - C_{02}) = 2F S_{g} (2k_{1} + k_{2}) C_{02} + 2F S_{g} k_{3} C_{H02}$$
(3.2)



Figura 3.34. Esquema simplificado del mecanismo de reducción del ${\rm O}_2$ utilizado en el cálculo de k_1/k_2 .

La corriente límite del colector, Ic:

$$I_{c} = 2FS_{g} N Z_{HO\bar{2}} v^{1/3} C_{HO\bar{2}} *$$
(3.3)

Eliminando las concentraciones del ion HO_2^{-*} y de O_2^{+*} de las ecuaciones (3.1) a (3.3), y con

$$Z_{HO_{\overline{2}}} = 0.925 \quad D_{HO_{\overline{2}}}^{2/3} (h x_1)^{-1/3}$$

se llega a:

$$-N\frac{I_{z}}{I_{c}} = \left(1 + \frac{2k_{1}}{k_{2}}\right) + \frac{1}{Z_{HO_{2}}} \frac{2k_{1}}{v^{1/3}} \left[\frac{2k_{1}}{k_{2}}(k_{3} + k_{4}) + (2k_{3} + k_{4})\right]$$
(3.4)

El valor de la razón k_1/k_2 se obtiene por extrapolación de las rectas de los gráficos –N I_g/I_c versus v^{-1/3} a v^{-1/3} = 0 y la constante de reacción k_2 se obtiene de (3.5) a partir de la pendiente del gráfico –N ($I_{g,\,lim}$ – I_g) / I_c versus v^{1/3}.

$$-N\frac{I_{g,lim}-I_{g}}{I_{c}}=2\left(\frac{D_{O_{2}}}{D_{HO_{2}}}\right)^{2/3}\left(\frac{k_{3}+k_{4}}{k_{2}}\right)+\frac{2Z_{O_{2}}v^{1/3}}{k_{2}}$$
(3.5)

con $I_{g, lim} = -4 F S_g Z_{O2} v^{1/3} C_{O2}$.

Mediante este sistema de celda, nosotros hemos estudiado la ORR sobre Ni_xCo_{3-x}O₄ preparado por NR [233] y sobre el mineral bornita [249]. Ejemplos de los valores de la razón k₁/k₂ en función de x de los óxidos Ni_xCo_{3-x}O₄, se muestran en la figura 3.35. Se observa que para x = 0 (Co₃O₄) k₁/k₂ es 10 mientras que el agregado de Ni en el óxido disminuye notoriamente este valor. Se observa además que el número de electrones transferido en la reacción es dependiente de la estequiometría en Ni. Para bajos valores de la razón k₁/k₂, n es cercano a 4 mientras que para altos valores, n es próximo a 2. La vía de 4 electrones frente a la vía de 2 electrones es más favorable al mismo sobrepotencial (-200mV) en KOH 1M, para el óxido NiCo₂O₄ (k₁/k₂ = 3.7) que para Cu_{1.4}Mn_{1.6}O₄ [246].



Figura 3.35. Valores experimentales de k_1/k_2 y de n en función de x de los óxidos Ni_xCo_{3-x}O₄. (•) número de electrones intercambiados en la reacción (•) n ~ 4 -2 (1 + k_1/k_2)

Óxidos derivados de Mn₃O₄

La determinación del área superficial ZIA en electrodos de manganitas de cobre, $Cu_xMn_{2-x}O_4$ con 0 < x < 0.4, en películas obtenidas por nebulización reactiva y en electrodos fabricados mezclando polvos de la espinela con grafito ligado con teflón, indicó que el tamaño de la partícula fluctúa entre 0.5 v 0.8 nm v el área electroquímicamente activa por unidad de masa varía entre 1300 v 2200 cm² mg⁻¹ [236]. Para estos óxidos, el parámetro de celda unitaria, a, resultó ser función del contenido de cobre, 0.8372 > a > 0.8304 nm en el rango $1 \le x \le 1.3$ y análisis por DRX. estudios de comportamiento magnético y espectroscopía xps. condujeron a la espinela inversa $Cu^{+}_{\nu}Mn^{2+}_{1-\nu}[Cu^{2+}_{1+x-\nu}Mn^{3+}_{\nu-2x}Mn^{4+}_{1+x}]O^{2-}_{4}$ [136] confirmada por estudios espectroscópicos por XPS, FTIR y medidas DTG los cuales mostraron que el cobre monovalente se localiza predominantemente en sitios tetraédricos y el cobre divalente se ubica en sitios octaédricos. Resultados similares se obtuvieron con muestras oxidadas de estos compuestos encontrándose la formación de una fase espinela metaestable Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ con ordenamiento 1:3 sobre la subred octaédrica [250]. Sobre películas de óxidos $Cu_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (0 < x < 0.4) se encontró que la actividad electrocatalítica sobre la OER depende simultáneamente del potencial de circuito abierto (OCP) y del pH de carga cero [155] debido a la relación lineal de estos parámetros con el par Mn⁴⁺-Mn³⁺ que forman una cadena de conductividad como el caso de las cobaltitas Co⁴⁺-Co³⁺. En estos sistemas, la cadena de conductividad queda asegurada por el traspaso de carga entre $M^{3+}(seno) - O -$ M⁴⁺(sup.). En óxidos mixtos de Mn y Co, se ha mostrado que el Mn cataliza la ORR pero inhibe la OER [141]. Con la técnica del electrodo de disco-anillo rotatorio se estudió la ORR sobre electrodos teflonados de $Cr_{1-x}Cu_xMn_2O_4$ (x = 0, 0.3, 0.5, 0.75, 1) mezclados con grafito en solución de KOH 1 M a 25 °C. La figura 3.36 muestra las curvas obtenidas. Se encontró correlación entre la actividad electrocatalítica y la razón de cationes ubicados en sitios octaédricos ($Mn^{4+}/Cu^{2+} + Cr^{3+} + Mn^{3+}$). Se determinó que la ORR ocurre por la vía "paralela" (mecanismo 2+2 y 4 electrones) predominando la reducción directa (vía 4 electrones) cuando x = 0.75 coincidiendo con el OCP más bajo y la razón k_1/k_2 más alta [235].

El potencial OCP medido en atmósfera exenta de O₂ de los óxidos en función de la concentración de cobre x en medio alcalino, sigue una curva del tipo "volcán" donde el máximo se ubica en x = 0.75. La similitud de esta curva con aquella que se obtiene al graficar la relación catiónica (Mn⁴⁺/Cu²⁺ + Cr³⁺ + Mn³⁺) versus el parámetro x (figura 3.37) es una clara evidencia de que el OCP queda determinado por el valor que



Figura 3.36. Corrientes de disco(Ib) y anillo (I_R) como función del η a 3000 rpm, KOH 1M obtenidas sobre los óxidos $Cr_{(1-x)}Cu_xMn_2O_4$, x indicada en cada curva.



Figura 3.37. (1) Potencial de circuito abierto en función de x. (2) $[Mn^{4+}]/[Cu^{2+}] + [Cr^{3+}] + [Mn^{3+}]$ versus x.

adquiera esta razón catiónica. Sobre esta base, es fácil comprender que la pendiente S de la OER, que es un criterio electrocatalítico, depende de la misma razón iónica de los sitios octaédricos de la estructura espinela (figura 3.38), y por lo tanto de OCP. Esta última relación también corresponde a una curva "volcán" entre un parámetro cinético (S) y un parámetro estructural (x) o interfacial (OCP). Estas relaciones x-OCP-s, muestran claramente que en manganitas, la actividad electrocatalítica depende además de iones de manganeso, de los otros iones que acompañan el par Mn^{4+}/Mn^{3+} .



Figura 3.38. (1) Pendiente S (del gráfico $-NI_D/I_R vs. \omega^{-1/2}$) vs. x. (2) razón catiónica octaédrica versus x.

Fe₃O₄ y óxidos derivados

Se ha investigado la oxidación de espinelas de cobre y hierro $Cu_xFe_{3-x}O_4$ con $0 < x \le 1$ y $Cu_xFe_{3-x}O_{4+\delta}$ con $\delta < 0$, sintetizadas por química suave con tamaño de grano < 50 nm, mediante medidas térmicas, DTG y DSC. Para las espinelas estequiométricas sintetizadas, se encontró que el contenido de cobre determina el número de cationes oxidables, 1-x, por mol de ferrita. Se observaron tres fenómenos de oxidación correspondientes a Cu⁺ en sitios B (130 °C), Fe²⁺ en sitios B (180 °C) y Cu⁺ en sitios A (240 °C) en estrecha relación con la distancia catión oxígeno de cada catión oxidable. En las espinelas no estequiométricas, la oxidación reveló una ganancia de masa mayor que la calculada con

1-x correspondiente a iones cobre intersticiales cuva temperatura de oxidación (> 3000 °C) fue superior que la de los iones Cu⁺ en sitios A. Esto sugirió que los iones cobre intersticiales también residen en sitios A [251]. Ferritas espinelas de manganeso ($Mn_xFe_{3,x}O_4$; x = 0, 0.5, 1.0, 1.5) fueron sintetizadas a 70 °C por el método de precipitación, para ser utilizadas como ánodos de oxígeno. Los electrodos fueron preparados como películas sobre un substrato de níquel pintando con un pincel. seguido de un sinterizado a 400 °C. La actividad electrocatalítica para la OER fue máxima con el electrodo MnFe₂O₄. Basado en la densidad de corriente observada a 0.625 V, la actividad de MnFe₂O₄ fue 20 veces más alta que la de Fe₃O₄. La reacción siguió aproximadamente una cinética de segundo orden en (OH⁻). Los valores de las pendientes de Tafel fueron cercanos a RT/F sobre x = 0 y próximos a 2RT/F para x = 1.5 [252]. Un estudio de la ORR sobre Fe₃O₄ y γ-FeOOH en NaOH 1M mostró la importancia de Fe²⁺ superficial en la actividad [253]. La diferencia de reactividad entre ambos fue justificada por diferencias en la estructura de la interfaz óxido/electrólito. Los resultados de un estudio cinético de la ORR usando electrodo de disco y anillo de Fe₂O₃ fueron interpretados admitiendo la formación y reducción del intermediario peróxido intermediario (k_3) , dismutación heterogénea (k_4) y adsorción-desorción (k_5) . Según los autores, la ORR sigue un mecanismo electroquímico-químico-electroquímico con la oxidación química del Fe²⁺ superficial por el O_2 v la reducción electroquímica del sitio Fe³⁺ [254].

3.8.3. Propiedades electrocatalíticas de pirocloros

La importancia de los electrodos de pirocloro se debe a la posibilidad de estudiar reacciones electrocatalíticas en un gran rango de pH, ya que son estables tanto en medio ácido como alcalino. Sin embargo, pocos trabajos sobre electrocatálisis con óxidos de estructura de pirocloro se encuentran en la literatura con respecto a óxidos de estructura perovskita y espinela.

Estos materiales tienen en común, con los anteriores, la existencia de pares rédox, de elevados estados de oxidación (Ir⁵⁺/Ir⁴⁺, Ru⁵⁺/Ru⁴⁺) en conjunto con otros cationes como Pb⁴⁺, Bi³⁺, etc. A título de ejemplo, electrodos de Pb₂Ir_{2-x}Pb_xO_{7-y} teflonados mostraron mejor comportamiento que aquellos mezclados con carbón en la reacción de desprendimiento

de O_2 en medio de H_2SO_4 2.5 M y en la reducción del O_2 en NaOH 1M. La figura 3.39 muestra un voltamograma cíclico de $Pb_2Ir_{2,x}Pb_xO_{7,y}$ don-



Figura 3.39. Voltamograma cíclico de $Pb_2Ir_2O_7$ en H_2SO_4 2.5M, 25 °C.

de se observan dos picos cuasirreversibles, que reflejan los cambios en el Ir entre +3 y +5 [255]. Estos pares en superficie son críticos para la OER, ya que el desprendimiento de O₂ ocurre 50 mV superior a la oxidación de Ir⁺⁴. Sin embargo, en la proximidad de la OER, ocurre la oxidación del PbSO₄ (existente en el espacio intersticial del pirocloro) a PbO₂ (A). A bajo η, la OER presenta 60 mV/dec de pendiente de Tafel consecuente con la formación de MOH⁻ y es fuertemente influenciada por los cambios del estado de oxidación del sitio activo M en la superficie del óxido. Se admite el siguiente mecanismo en medio ácido:

 $\begin{array}{l} \text{MOH}^{\text{-}} \Leftrightarrow \text{MO}^{\text{-}} + \text{H}^{+}_{aq} + e \\ \text{MO}^{\text{-}} + \text{H}_{2}\text{O} \Leftrightarrow \text{MOOH}^{\text{-}} + \text{H}^{+}_{aq} + e \\ \text{2MOOH}^{\text{-}} \rightarrow \text{2MOH}^{\text{-}} + \text{O}_{2} \end{array}$

La ORR en NaOH a 25 y 60 °C presentó 60 mV/dec y densidad de corriente de intercambio $j_0 = 3x10^{-6} - 1x10^{-7}$ A/cm² los cuales no fueron modificados si el electrodo era mezclado con carbón. El mecanismo aceptado como en Pb₂Ru₂O_{6.5} [256], corresponde a la formación del intermediario O₂⁻ como se muestra a continuación. Se constata que tanto la

etapa determinante de la OFR en medio ácido, como aquella de la ORR en medio alcalino, son etapas no electroquímicas.

$$\begin{array}{c} O_2 + e \Leftrightarrow O_2^{-}_{(ads)} \\ MOH^- + O_2^{-}_{(ads)} \rightarrow MO_2^{-} + OH^- \\ MO_2^{-} + 2H_2O + 3e \Leftrightarrow MOH^- + 3OH^- \end{array}$$

Óxidos Pb₂Ru_{2-x}Pb_xO_{7-x} y Bi₂Ru_{2-x}Bi_xO_{7-y} de elevada área superficial (70 – 380 m²/g) catalizan la ORR en medio ácido y en medio alcalino, pero el sitio activo cambia con el pH. Al sustituir Pb o Bi por Ru en los sitios B aumenta la ORR, siendo la cadena más activa Pb-O-Ru y Bi-O-Ru. La presencia del par Ru⁵⁺/Ru⁴⁺ entre los potenciales de la OER y la ORR y la fuerte interacción Ru-O-Ru han sido señaladas como las responsables de la actividad electrocatalítica de estos materiales [257]. Recientemente estudios con Bi₂Ru₂O₇ y Pb₂Ru₂O_{6.5} señalan que la OER presenta 42 mV/ dec de pendiente de Tafel, la cual es función de la cantidad de Ru [211].

3.9. CONCLUSIONES

Los óxidos mixtos de elementos de transición se caracterizan por poseer una interesante química rédox que los diferencia de los óxidos simples y que tiene como consecuencia que electrodos de estos materiales sean versátiles para muchas reacciones electroquímicas. Los óxidos constituyen por sí mismos un tema de interés por su interdisciplinaridad, ya que para su estudio participa la química del estado sólido, la fisicoquímica de superficies y la electroquímica. Las transiciones rédox que ocurren en la superficie y la presencia de vacancias en el material activan las reacciones electroquímicas. La química interfacial óxido/ electrólito es compleja, ya que suceden una serie de fenómenos como: hidratación, adsorción de reactantes e intermediarios, variación de la carga superficial, etc., que dependen del pH y del grado de polarización. La temperatura de síntesis evidentemente tiene una marcada influencia en la morfología, área específica, estabilidad y actividad. Es claro que existe una relación muy estrecha entre las características ácido-base, pHz, pares rédox, potencial en circuito abierto y electrocatálisis. Las propiedades del seno, en especial los pares rédox y las vacancias, aseguran la conductividad electrónica de los óxidos metálicos mixtos.

3.10. Perspectivas

Si consideramos las publicaciones desde 1990 relativas a las perovskitas y espinelas desde el punto de vista del electrodo de oxígeno, los compuestos más estudiados corresponden a LaNiO₃ (figura 3.40) y Co_3O_4 (figura 3.41), siendo este último, al cual se le ha dedicado mayor atención. Ello indica que se ha concentrado poco interés en compuestos en base de Mn, a pesar de que la presencia de Mn³⁺ unida a la existencia de grupos OH crea niveles aceptores bajando el nivel de Fermi,



Figura 3.40. Sistemas perovskitas estudiadas como electrocatalizadores del electrodo de O₂.



Figura 3.41. Publicaciones sobre perovskitas como electrodo de O2.

lo que incide en una mayor transferencia electrónica y reactividad. Esto puede ser particularmente útil en la OER, la cual ha sido mucho más estudiada que la ORR (figuras 3.42 y 3.43).



Figura 3.42. Espinelas derivadas de Co₃O₄, Mn₃O₄, Fe₃O₄.



Figura 3.43. Publicaciones sobre espinelas como electrodo de O2.

La demanda de mejores ánodos de oxígeno para muchos procesos electroquímicos es creciente. Aunque los óxidos de estructura perovskita, espinela y pirocloros presentan interesantes propiedades como ánodos, su desarrollo como electrodo es aún insuficiente debido principalmente a la limitada caracterización fisicoquímica. La espinela ha sido la es-

tructura más estudiada. Los avances en esta área requieren el estudio de una gran variedad de óxidos, que permitan relacionar adecuadamente la síntesis con la concentración de especies superficiales, la naturaleza del estado activado en la superficie y las propiedades electrocatalíticas. Esto induce a utilizar nuevos métodos de síntesis, a pesar que en este último tiempo se ha substituido el método tradicional de descomposición térmica o cerámico, por la nebulización reactiva, al menos en el caso de las espinelas (figuras 3.44 y 3.45). El conocimiento de las características superficiales y especialmente de la evolución dinámica de la interfaz óxido-adsorbato-solución en el curso de la polarización, requerirá del empleo de técnicas espectroscópicas de caracterización *in situ*, como microscopía de fuerza atómica, xas, DRX, XANES, EXAFS, etc.



Figura 3.44. Métodos de síntesis de perovskitas. TC: Técnicas cerámicas; DT: Descomposición térmica; NR: Nebulización reactiva o spray pirólisis; SG: Sol-gel; ME: Métodos electroquímicos.



Figura 3.45. Métodos de síntesis de espinelas. TC: Técnicas cerámicas; DT: Descomposición térmica; NR: Nebulización reactiva por spray pirólisis; SG: Sol-gel; ME: Métodos electroquímicos.

Los óxidos son electrodos versátiles que pueden aumentar el número de sus aplicaciones en particular como electrodos en baterías secundarias de litio, en electrosíntesis orgánica y en depuración de efluentes líquidos. Estos campos en pleno desarrollo, en conjunto con aquellos no electroquímicos, permiten suponer que los usos de los óxidos serán incrementados en un futuro cercano.

3.11. LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Absorción atómica
ACP	Precursor citrato amorfo
ASED-MO	Deslocalización electrónica orbital molecular
ATD	Análisis térmico diferencial
ATG	Análisis térmico gravimétrico
CVD	Descomposición química en fase vapor
DRX	Difracción de rayos X
DSA	Ánodo dimensionalmente estable
DTS	Descomposición térmica de sales
EASA	Área superficial electroquímicamente activa
EASAM	Área superficial electroquímicamente activa
	por unidad de área
EELS	Electron energy loss spectroscopy
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
EPR	Electron paramagnetic resonance o spin electron
	resonance
FR	Factor de rugosidad
FTIR	Fourier transform infrared
LO	Longitudinal optical mode
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MC	Método crioquímico
ME	Método electroquímico
MF	Método de flujo
NR	Nebulización reactiva
OCP	Potencial de circuito abierto
OER	Reacción de evolución de oxígeno
ORR	Reacción de reducción de oxígeno

PC Pulverización catódica
PTFE	Teflón
PTFE	Tenon

- RHE Electrodo reversible de hidrógeno
- RMN Resonancia magnética nuclear
- RPE Resonancia paramagnética electrónica
- RRDE Rotating ring disk electrode
 - SP spray pyrolisis
 - sg sol gel
 - TO Transverse optical mode
 - XPS X-ray photoelectron spectroscopy
 - ZIA Zinc ion adsorption

3.12. Addendum

En estos últimos años, los trabajos con óxidos mixtos se han orientado al estudio de sus propiedades físicas con miras preferentemente a su utilización como fotocatalizadores, termistores, anfitriones en procesos de intercalación, celdas de combustible, en catálisis química, reducción y evolución de oxígeno, etc. sin perder de vista nuevos métodos de síntesis debido a su importancia. Este addendum actualiza estos avances.

Espinelas

En este tipo de compuestos el más estudiado últimamente desde el punto de vista electroquímico es $LiMn_2O_4$ debido a su interés en microbaterías. En este aspecto es, particularmente interesante, la revisión efectuada por Kellerman y Gorshkov [258] sobre la estructura, propiedades y aplicaciones de la espinela de litio y manganeso.

Sustituciones de Mn por Zn en espinelas estequiométricas $Mn_{2.35-x}$ Zn_xNi_{0.65}O₄ llevan a ubicar el ion Zn²+ en sitios tetraédricos hasta x = 0.6, para valores superiores a x una pequeña fracción de los iones Zn²+ se ubican en sitios octaédricos [259] mostrando que este ion aumenta el dominio de estabilidad de la estructura. Estudios de los efectos de covalencia y del parámetro iónico-covalente ICPnn de varias configuraciones electrónicas desde 3d³ a 3d⁸ en óxidos mixtos revelaron que el catión más próximo del poliedro afecta notoriamente al enlace M-O [260]. Preparaciones por sol-gel y mediante técnicas de descomposición térmica de NiCo₂O₄ muestran que la superficie analizada por XPS y AES contiene Ni⁺² en coordinación octaédrica mientras el Co³⁺ se divide entre sitios A y B [261].

La presencia de Fe²⁺ no común en ferritas fue puesta en evidencia mediante técnicas espectroscópicas Mössbauer de FeAl₂O₄ y FeCr₂O₄ [262]. Mediante mezclas apropiadas de precursores es posible pasar de espinelas subesteguiométricas en oxígeno a sobresteguiométricas en oxígeno lo que lleva a un cambio en el tipo de mecanismo de conducción [263]. Danilkevitch et al. [264] han mostrado un modelo de cálculo que está de acuerdo con las medidas experimentales sobre las propiedades dieléctricas de espinelas, perovskitas y garnets. Se ha propuesto sobre la base del estudio de un gran número de compuestos, que la magnitud de la banda prohibida en espinelas inversas es menor que la banda prohibida en espinelas normales [265]. Diversos nuevos métodos de síntesis se han desarrollado como la pirólisis continua de aerosol ultrasónico [266-268] y aquel que utiliza zeolitas de intercambio iónico como precursores, lográndose obtener espinelas de área tan elevada como 200m² [269]. Otros métodos usan técnicas mecanoquímicas combinadas con cortos tratamientos térmicos con el fin de preparar óxidos con alta entropía [270,271]. Estudios realizados sobre ferritas Ni_xCd_{1-x} Fe₂O₄ (1>x>0) utilizando una gran variedad de técnicas experimentales como DRX, FTIR, poder termoeléctrico, conductividad eléctrica, magnetismo, espectroscopia Mössbauer han permitido mostrar el efecto de la composición química en los portadores de carga, momento magnético de saturación, la presencia de estructuras Yafet-Kittel y de tipo Neel [272] de gran utilidad para comprender las propiedades de electrodo. Estudiando 295 espinelas que contienen cationes divalentes y trivalentes, Lavina et al. [273] han propuesto muy recientemente una forma general para determinar la distribución catiónica basada en los parámetros cristaloquímicos de la estructura. Elevadas cantidades de Fe³⁺ y de Ni²⁺ existentes en los sitios B de la espinela tienen como consecuencia un aumento de la distancia A-O. Cálculos analíticos de la distribución catiónica de Ni_xMn_{1-x}Fe₂O₄ que concuerdan con aquellos obtenidos por DRX muestran que el Fe³⁺ se encuentra en los sitios A y en los sitios B[274], en nanopartículas de espinelas de Sr-Fe y de Sr-Co-Fe sintetizadas electroquímicamente [275] y en cromitas [276].

Electrodos compuestos formados por un polímero y $LiMn_2O_4$ se han preparado con miras a su uso como cátodos en baterías de litio [277-278].

Referente a las propiedades electrocatalíticas de espinelas, se ha estudiado la reducción del O2 sobre NixCo3-xO4 (1>x>0) en medio alcalino que genera HO₂⁻ u OH⁻ dependiendo del contenido del par rédox Co^{3+}/Co^{2+} en el óxido. La oxidación indirecta del etilenglicol mediante estos iones HO₂ ha resultado ser más efectiva la composición Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄ va que presenta el valor más elevado del par rédox Co³⁺/Co²⁺ [279]. Las propiedades de superficie de estos óxidos determinadas por XPS y PZC con aquellas en volumen obtenidas por DRX y medidas BET fueron estudiadas por De Faria et al. [184]. La introducción de Cu en el óxido Ni $_x$ Cu_xCo₂O₄ tiene por efecto enriquecer la superficie del electrodo en Cu para una amplia gama de concentraciones entre x = 0.1 y x = 0.75 modificando sus propiedades electrocatalíticas en la reacción de desprendimiento de O₂ (OER) [280,281]. Diferentes composiciones de Ni/Co se agregaron sobre una matriz de Co₃O₄ encontrándose que la composición más efectiva de precursores para obtener un buen electrocatalizador para la OER estaba comprendida entre 50-63% de Co. 30-40% de Ni v 5-15% de Cu [282]. Los pares rédox activos en Ni_xCo_{3-x}O₄ preparados en capa delgada sobre Ti resultaron ser CoO2/CoOH y NiOOH/Ni(OH)2 cuyo comportamiento es modificado por diferentes tratamientos catódicos [239]. La sustitución del Co por Ni en el rango 0<x<1 de estos electrodos tiene un importante efecto en sus propiedades físicas [238]. El efecto del método de síntesis en los parámetros cinéticos de la OER sobre NiCo2O4 fue estudiado detalladamente por Bocca et al. [283]. OER fue también estudiada usando matrices metálicas y matrices de óxidos electrodepositados conteniendo Co₃O₄ encontrándose que a bajo potencial la matriz de óxido fue mas activa [284]. Electrodepósitos de Co obtenidos de soluciones de nitratos sobre diferentes sustratos mostraron muy buena estabilidad y bajos sobrepotenciales de oxígeno independiente del sustrato utilizado [285]. Estudios sobre las propiedades superficiales de óxidos de cobalto sustituidos con cobre Cu_xCo_{3-x}O₄ revelaron que existe Cu⁺, Cu²⁺, Co²⁺ y Co³⁺ siendo predominantes las especies Cu²⁺ y Co³⁺ en los sitios octaédricos de la estructura espinela, v donde los iones Cu²⁺ se disuelven durante la oxidación anódica quedando como responsable de la electrocatálisis de la OER el par rédox Co⁴⁺/Co³⁺ ya que previo al desprendimiento del O_2 hay oxidación del Co^{3+} [286]. Este par

fue también considerado como el responsable de la OER en electrodos de Co_3O_4 sintetizado sobre un soporte de Ni que contenía una capa de LaPO₄ altamente porosa [287].

MnCo₂O₄ fabricado mediante tratamiento térmico por micro ondas a 125W es un eficiente electrocatalizador de la reducción del O₂ de utilidad en celdas de combustibles [288]. La OER procede sobre Mn_xCo₃₋ $_{x}O_{4}$ (x =0, 0.25, 0.75, 1) preparados por sprav pirólisis con una pendiente de Tafel cercana a 60 mV/dec y orden en OH próximo a 1 y donde los iones Co3+ actúan como los centros activos para la adsorción de los OH del tipo Temkin [289]. Con una pendiente de Tafel similar y con un mecanismo que involucra HO₂⁻ se encontró que el orden de reacción con respecto a OH era de 1.7 en capas delgadas de Li-Co₃O₄ [290]. La OER ha sido estudiada sobre ferritas $M_xFe_{3-x}O_4$ (M = Cu, Co, 0<x<1.5) [291]. Rios et al. [292] pusieron en evidencia que la OER depende del potencial en circuito abierto y del pH y es muy sensible a la relación Fe/Mn de los sitios octaédricos de las espinelas Li_(1-0.5x)Fe_(1.5x+1)Mn_(1-x)O₄. Recientemente hemos determinado un parámetro cinético j' que da cuenta de la actividad electrocatalítica frente a RRO de espinelas de Mn v Co de variable cantidad de Mn determinada mediante electrodo disco-anillo rotatorio. Este parámetro i' está relacionado con la composición del óxido en especial con los pares rédox Mn⁴⁺/Mn³⁺ y Co³⁺/Co²⁺ [293]. Electrodos de polipirrol y óxido, PPy/Cu_{1.4}Mn_{1.7}O₄, son electrocatalizadores de la ORR en medio ácido debido al rol protector del polímero [294,295]. Usando electrodos compuestos depositados sobre carbono vítreo GC/ PPy/PPy (Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄)/PPy que son conductores aún, a sobrepotenciales negativos ($\eta \le -0.6V$) reducen al O₂ en KOH + KCl con elevada corriente $i_0 = 2 \ 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ [296]. Análisis por xps de las diferentes partes del electrodo, GC/PPy, GC/PPy/PPy(Ox), GC/PPy/PPy/(Ox)/PPy, mostraron que la estructura electrónica del PPy no depende del espesor del film de PPy, que el cobalto se encuentra como Co²⁺ y Co³⁺ en el óxido y que el grado de dopaje por los iones Cl⁻ es de 19% [297]. Se han señalado que los pares rédox Co^{2+}/Co^{3+} y Co^{3+}/Co^{4+} existen en $Co_3O_4[298]$. Óxidos de cobalto sustituidos por Ni y Cu han mostrado que la pendiente de Tafel de la OER cambia con el contenido de Cu²⁺[299]. Al remplazar parte del Fe por Ni en Ni_xFe_{3-x}O₄ se constató un incremento de la actividad electrocatalítica hasta x = 1 de OER [300]. Nuevas técnicas de síntesis de óxidos como la deposición de NiCo₂O₄ por spray electrostático permite controlar adecuadamente los parámetros de fabricación obteniendo superficies muy homogéneas, uniformes y de baja resistencia eléctrica de gran utilidad en electrocatálisis [301]. Con el mismo objetivo el método sol-gel ha sido optimizado en la preparación de electrocatalizadores del sistema Ni-Co-O [302]. Recientemente se ha comenzado a utilizar la técnica de coevaporación en vacío para obtener óxidos. Los materiales obtenidos se caracterizan por presentar una superficie lisa cuyo poder electrocatalítico se manifiesta a densidades másicas tan bajas como 0.07mg cm⁻² [303].

Perovskitas

Mediante técnicas de "química suave" que generan estructuras laminares o de túneles o bien nanopartículas es posible intercalar o extraer oxígeno en óxidos [304]. En estos últimos años muchas reacciones de química suave se han utilizado en la preparación de perovskitas. El intercambio iónico simple o las reacciones de intercalación modifican la intercapa de cationes de perovskitas laminares generando nuevas fases. Así deshidrataciones topotácticas seguidas de reducciones permiten sintetizar perovskitas deficitarias en cationes en los sitios A. El diseño de perovskitas mediante el manejo de la química ha sido tratado recientemente por Schaak y Mallouk [305]. El uso de acomplejantes en el método sol-gel tiene por efecto mejorar la cristalinidad y el área superficial de óxidos catalizadores [306]. Así la ausencia de EDTA en la preparación de perovskitas por métodos hidrotermales reduce el rango del pH en su formación [307]. El tamaño de grano de titanato de bario puede ser modulado actuando sobre el pH de la solución hidrotermal precursora [308]. Una técnica que permite la preparación de óxidos perovskita de tamaño partícula homogénea por reducción de los aglomerados precursores a partículas de tamaño de submicron la constituve el método de "spravfreezing-drving" [309]. La formación de grupos OH al usar técnicas de preparación hidrotermales es muy común en óxidos. El hidrógeno intersticial que origina los grupos OH tiene por efecto modificar las propiedades electrónicas y estructurales de BaTiO₃ ya que la distancia O-H en fases cúbicas es inferior (0.089 nm) a aquellas tetragonales (0.091nm) [310]. La sustitución de Mn por Sc en $La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Sc_xO_3$ tiene por efecto disminuir la temperatura de transición Tc, aumentar el efecto de magnetorresistencia debido a un aumento del desorden de la cadena Mn³⁺-O₂-Mn⁴⁺ consecuencia del ion no magnético Sc³⁺ [311]. Perovskitas sintetizadas por sol-gel usando el método del citrato del tipo La Fe₁. _xMg_xO₃ han mostrado la presencia de Fe⁴⁺ cuya cantidad aumenta con x [312]. Este ion ha sido también propuesto en perovskitas AFe_xTi_(1-x)O_{3-y} con A = Ca, Sr, x<0.6 [313].

Otro ion de estado de oxidación inusual es el Cu³⁺ cuya existencia ha sido postulada cuando se sustituye Mn por Cu en La_{0.7}Ca_{0.3} Mn₁- $_{x}Cu_{x}O_{3}$ [314] Algunos trabajos han tratado de analizar el efecto de la sustitución catiónica en propiedades como magnéticas, eléctricas, estructurales de $La_{0.5}Sr_{0.5-x}Ba_xCoO_3$ (x = 0, 0.25) [315], de $La_{1-y}Sr_yFe_{1-x}Al_xO_3$ [316] o de SmNi_{1-x}Co_xO₃ en el cual se relaciona las longitudes de enlace M-O y las propiedades ferromagnéticas con los cambios estructurales [317]. El conocimiento sobre la contribución iónica y electrónica a la conductividad de un óxido permite mejores relaciones síntesis-propiedades. Thangadurai et al. [318] han desarrollado un método para este propósito aplicable a perovskitas tanto puras como sustituidas. El punto isoeléctrico (IEP) es un parámetro muy significativo para la elección de la mejor ruta de síntesis como se ha mostrado con BaTiO₃ [319]. Un aspecto muy importante en la síntesis de óxidos nos da información sobre la disociación térmica del oxígeno. Estudios recientes han mostrado que el aumento de Ca en la estructura de La_{1-a}Ca_aCr_{0.8}Ti_{0.2}O_{3- δ} disminuve la estabilidad con respecto a la disociación de O₂ [320]. Las propiedades dieléctricas de los óxidos también se ven afectadas significativamente con la sustitución de cationes [321]. Una nueva serie de perovskitas laminares de manganeso con diferentes cationes en sitios A. Na₂Ln₂Ti₃₋ $_xMn_xO_{10}$ (Ln = Sm, Eu, Dy, Gd, 0<x<1) has ido sintetizada a partir de intercambio iónico [322].

Electrodos compuestos también son conocidos en perovskitas como es el caso del agregado de PVC a óxidos LaNiO₃/Ni PVC [323]. Nuevos óxidos potencialmente útiles en celdas soFC han sido sintetizados: YNi_xMn_{1-x}O₃ [324] y (La, Sr) MnO₃ y (LaSr) (Co, Fe)O₃ [325]. Películas de perovskitas preparadas por spray del sistema La(Sr)Cr(Ru, Mn)O₃ han sido consideradas electrodos potenciales para la oxidación anódica de hidrógeno en SOFC [326] así como Ln_(1-x)AxMnCoO₃. δ (Ln = Gd, A = Sr, Ca) [327]. LaNiO₃ sintetizado usando la ruta del ácido málico presentó una actividad frente a la RRO de 10 veces superior a la presentada por electrodos similares preparados por otros métodos [328]. Sin embargo, es menos activo para OER. Estudios de la OER sobre LaNi₁. xMxO₃ (M = Fe, Co, Cu, 0<x<0.5) preparados por sol-gel usando el mismo ácido, se determinaron que la sustitución metálica tiene poco efecto en la rugosidad del electrodo y en el mecanismo de reacción [329]. Manganitas de La sintetizadas entre 400-500 °C v sustituidas por Sr presentaron buena actividad frente a OER con pendientes de Tafel entre 90-140 mV/dec. La sustitución de La por Sr mejora notablemente la electrocatálisis de OER [330,331]. Sin embargo, los mismos autores encuentran resultados opuestos cuando utilizan $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ preparado por sol gel usando el ácido poliacrílico [332]. Mediante el método de combustión usando nitratos y compuestos azida (ODH) o azina (TFTA) fue posible preparar $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ que para x = 0.8 presenta actividad bifuncional para el electrodo de O₂ comparable a las ortoferritas [333]. Si se sustituye el cobaltato de lantano en los sitios A por Sr el área electroquímicamente activa y la actividad electrocatalítica de OER aumentan. Si por el contrario la sustitución se efectúa en los sitios B, tiene un efecto adverso aún para Cr, Mn, Fe, Cu [334]. Una serie de perovskitas fue estudiada como electrocatalizadores del electrodo de aire, particularmente LaNiO₃, La_{0.1}Ca_{0.9}MnO₃, La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃ mediante un régimen de polarizaciones intermitentes. Para la RRO se encontraron actividades similares y pendientes de Tafel de 120 mV/dec [335].

Pirocloros

Diversos óxidos de estructura pirocloro han sido estudiados como electrocatalizadores de reacciones orgánicas e inorgánicas. Por ejemplo el rutenato de plomo sobre Nafion (NPME) electrocataliza la oxidación de cisteína a cistina [336, 337], la oxidación de hipoxantina [338], la RRO por Pb₂Ru₂O_{6.5} [339] y Pb₂Ru_{1.95}Pb_{0.05}O₇ [340], y Bi₂Sn₂O₇ utilizado como sensor de H₂, Co, CH₄ [341]. Métodos de síntesis del tipo Pechini y dispersión de polvos cerámicos en dispersiones sol-gel permiten mejorar la actividad electrocatalítica frente a los métodos convencionales de Bi₂Ru₂O₇ [342] y PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ [343] respectivamente. Óxidos de Pb y Rb de estructura pirocloro preparados por precursores cítricos amorfos presentan mayor área superficial que los obtenidos mediante el método de hidróxidos mejorando así la actividad electrocatalítica frente al electrodo de aire [344].

3.13. REFERENCIAS

- 1. Trasatti S (ed) (1980/1981) Electrodes of conductive metallic electrodes, partes A y B. Elsevier, Amsterdam.
- 2. Krishtalik LI (1981) Electrochim Acta 26:329.
- Gautier JL (1983), En: Arvía AJ, Marschoff CM (eds.) Electrocatálisis, tópicos especiales. FECIC, Buenos Aires, p 442.
- 4. Trasatti S (1984) Electrochim. Acta 29:1503.
- 5. Matsumoto Y, Sato E (1986) Mater Chem Phys 14:397.
- 6. O'Sullivan EJM, Calvo EJ (1987), En: Compton RG (ed) Chemical kinetics, vol 27 Reactions at Metal Oxides Electrodes. Elsevier, Amsterdam. p 247.
- 7. Trasatti S (1990), En: Wendt H (ed) Electrochemical hydrogen technologies. Elsevier, Amsterdam, p 104.
- 8. Trasatti S (1991) Electrochim Acta 36:225.
- 9. Gautier JL (1991) IX Cong Iberoam Electrochem Conferencias. Univ La Laguna, Tenerife, España, p 223.
- Trasatti S (1994), En: Lipkowkski J, Ross PN (eds) Electrochemistry of novel materials. VCH Pub, New York, cap 5, p 207.
- 11. Poillerat G (1994) J Physique IV 4:107.
- 12. Kumagai N, Tamachi T, Bingda T, Tanno K (1994) J Appl Electrochem 24:1176.
- Cuffini SL, Macagno VA, Carbonio RE, Melo A, Trollund E, Gautier JL (1993) J Solid State Chem 105:161.
- 14. Reller A, Williams T (1989) Chemistry in Britain 12:1227.
- 15. Saidi MY, Barker J, Koksbang R (1996) Electrochim Acta 41:199.
- 16. Hill RJ, Craig JR, Gibbs GV (1979) Phys Chem Minerals 4:317.
- 17. Longo JM, Raccah PM, Goodenough JB (1969) Mat Res Bull 4:191.
- 18. Fierro J (1990) Catalysis Today 8:153.
- 19. Boggio R, Carugati A, Lodi G, Trasatti S (1985) J Appl Electrochem 15:335.
- 20. Gnanamuthu DS, Petrocelli JV (1967) J Electrochem Soc 114:1036.
- Damjanovic A, Genshaw MA, Bockris JO'M (1966) J Chem Phys 45:4057.
- Bagotskii VS, Tarasevich MR, Filinovskii VY (1969) Elektrockimiya 5:1218.
- 23. Wroblowa HS, Chi- Pan Y, Razumney G (1976) J Electroanal Chem 69:125.

- 24. Appleby AJ, Savy M (1978) J Electroanal Chem 92:15.
- 25. Zurilla RW, Sen NK, Yeager E (1978) J Electrochem Soc 125:1103.
- 26. Anastasijevic NA, Vesovic V, Adzic RR (1987) J Electroanal Chem 229:305.
- 27. Evans UR (1969) Electrochim Acta 14:197.
- 28. Yeager E (1984) Electrochim Acta 29:1527.
- 29. Tarasevich MR y Efrevov BN (1980). En: Trasatti S (ed) Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A. Elsevier, Amsterdarm, p 221.
- Kinoshita K (1994) Electrochemical oxygen technology. John Willey and Sons, New York, p 61.
- 31. Bockris JO'M, Otagawa T (1983) J Phys Chem 87:2960.
- 32. Bockris JO'M, Otagawa T (1984) J Electrochem Soc 131:290.
- 33. Bockris JO'M, Otagawa T, Young V (1983) J Electroanal Chem 150:633.
- 34. Miles MH, Huang YH, Srinivasan S (1978) J Electrochem Soc 125:1931.
- 35. Matsumoto Y, Manabe H, Sato E (1980) J Electrochem Soc 127:811.
- Ferreira AC, González ER, Ticianelli EA, Avaca LA, Matvienko B (1988) J Appl Electrochem 18:894.
- Haenen J, Visscher W, Barendrecht E (1986) J Electroanal Chem, a) 208:273, b) 208:297 c) 208:323.
- 38. Tseung ACC, Jasem S (1977) Electrochim Acta 22:31.
- 39. Rasiyah P, Tseung ACC (1983) J Electrochem Soc 130:365.
- 40. Rasiyah P, Tseung ACC (1984) JElectrochem Soc 131:803.
- 41. Rasiyah P, Tseung ACC, Hibbert DB (1982) J Electrochem Soc 129:1724.
- 42. Mehandru SP, Anderson AB (1989) J Electrochem Soc 136:158.
- 43. Iwakura C, Honji A, Tamura H (1981) Electrochim Acta 26:1319.
- Akashi T, TsujiT, OnodaY (1967), En: Kuczynski GC, Hooton NA, Gibbon CF (eds) Sintering and related phenomena. Gordon and Breach, New York, p 747.
- Hagenmuller P (1972) Preparative methods in solid state chemistry. Academic Press, NuevaYork.
- Honig JM, Rao CNR (1981) Preparation and characterization of materials. Academic Press, New York.
- 47. West AR (1984) Solid state chemistry and its applications, cap 2. John Wiley and Sons, Chischester.
- 48. Rao CNR, Gopalakrishnan J (1986) New directions in solid state chemistry. Cambridge University Press Cambridge.
- 49. Rao CNR, Gopalakrishnan J (1987) Acc Chem Res 20:228.

- Carbonio RE, Fierro C, Tryk D, Scherson D, Yeager E (1988) J Power Sources 22:387.
- 51. King WJ, Tseung ACC (1974) Electrochim Acta 19:485.
- Priestnall MA, Steele BCH(1989), En: Singhal SC (ed) 1st. Int symp solid oxide fuel cells. The Electrochem Soc. Inc. Pennington, Nueva Jersey, p 157.
- 53. Marcilly C, Courty P, Delmon B (1970) J Am Ceram Soc 53:56.
- 54. Metlin YG, Tretyakov YD (1994) J Mater Chem 4:1659.
- 55. Johnson DW (1985) Am Ceram Soc Bull 64:1597.
- 56. Boldyrev VV (1990) Reactivity of Solids 8:231.
- 57. Ganaphati I, Ramanan A, Gopalakrishnan J, Rao CNR (1986) J Chem Soc Chem Comm 1:62.
- Cava RJ, Murphy DW, Zahorak SM (1983) Solid State Ionics 28/ 30:2315.
- 59. Divilgalpitiya WMR, Frindt RF, Morrison SR (1989) Science 246:369.
- 60. Rao CNR, Nagarajan R, Vijayaraghavan R (1993) Supercond Sci Technol 6:1.
- 61. Rao CNR (1993) Mat Sci Eng B18:1.
- 62. Vidyasagar K, Gopalakrishnan J, Rao CNR (1984) Inorg Chem 23:1206.
- 63. Vidyasagar K, Gopalakrishnan J, Rao CNR (1985) J Solid State Chem 58:29.
- 64. Bradley DC, Mehrotra RC, Gaur DP (1979) Metal alkoxides, cap. 6. Academic Press, Londres.
- 65. Bradley DC (1989) Chem Rev 89:1317.
- Sheen SR, Hsu YJ, Chen DH, Ho JS, Shei CY, Chang, CT (1991) Mater Lett 10:489.
- 67. Shei CY, Liu RS, Chang CT, Wu PT (1990) Mater Lett 9:605.
- 68. Mitchel TE, Clarke DR, Embury JD, Cooper AR (1989) J Metals 41:6.
- 69. Chen F, Luo S, Li N, Li C, Jie B, Yin D (1989) Mod Phys Lett B 3:301.
- 70. Xu Q, Bi L, Peng D, Memg G, Zhou G, Mao Z, Fan C, Zhan Y (1990) Supercond Sci Technol 3:564.
- Mojaev AP, Pershin VI, Shabatin VP (1989) J All Union Mendeleev Chem Soc 34:504.
- 72. Krishnaraj P, Lelovic M, Eror NG, Balanchandran U (1993) Physica C 32: L1211.
- 73. Song K, Liu H, Dou S, Sorrell C (1990) J Am Ceram Soc 73:1771.
- 74. Tseung ACC, Bevan HL (1970) J Mat Sci 5:604.
- 75. King WJ, Tseung ACC (1974) Electrochim Acta 19:493.

- 76. Tseung ACC, Bevan HL (1973) J Electroanal Chem 45:429.
- 77. Yeung KLK, Tseung ACC (1978) J Electrochem Soc 125:878.
- Jacobson AJ (1992) In: Cheetham AK, Day P (eds) Solid state chemistry. Clarendon Press, Oxford.
- 79. Rice CE, Jackal JL (1982) J Solid State Chem 41:308.
- 80. Pechini M(1967) US Patent 3330697.
- Liu W, Farington GC, Chaput F, Dunn B (1996) J Electrochem Soc 143: 879.
- 82. Lessing PA (1989) Ceram Bull 68:1002.
- 83. Chu Ch-T, Dunn B (1987) J Am Ceram Soc 70:C375.
- 84. Marcilly C, Courty P, Demon B (1970). J Am Ceram Soc 53:56.
- 85. Jang DH, Shin YS, Oh SM(1996) J Electrochem Soc 143:2204.
- 86. Yi G, Sayer M (1991) Ceramic Bull 70:1173.
- Brinker CJ, Hurd AJ, Frye GC, Ward KJ, Ashley CS (1990) Non Cryrst Solids 121:294.
- 88. Livage J, Henry M, Sanchez C (1988) Prog Solid State Chem 18:227.
- 89. Takahashi Y, Naganawa H (1978) J Ceram Soc Jpn 95:1054.
- 90. Keller JT, Dinesh K, Grawal A (1988) Adv Ceramic Mat 3:120.
- El Baydi M, Tiwari SK, Singh RN, Rehspringer JL, Chartier P, Koenig JF, Poillerat G (1995) J Solid State Chem 116:157.
- Singh RN, Tiwari SK, Singh SP, Singh NK, Poillerat G, Chartier P (1996) J Chem Soc Faraday Trans 92:2593.
- 93. El Baydi M, Poillerat G, Rehspringer JL, Gautier JL, Koenig JF, Chartier P (1994) J Solid State Chem 109:281.
- 94. Spinolo G, Ardizzone S, Trasatti S (1997) J Electroanal Chem 423:49.
- Gautier JL, Ramos C, Meza E, Gancedo R (1998) Advances in science of technological innovative materials. En: Vicenzine P (ed) Advanced energy technologies, Techna Srl paper 24.
- 96. Noguchi S, Mizuhashi M (1981) Thin Solid Films 77:99.
- 97. Singh RN, Hamdani M, Koenig JF, Poillerat G, Gautier JL, Chartier P (1990) J Appl Electrochem 20:442.
- Bahadur L, Hamdani M, Koenig JF, Chartier P (1986) Solar Energy Materials 14:107.
- Ríos E, Poillerat G, Koenig JF, Gautier JL, Chartier P (1995) Thin Solid Films 264:18.
- Restovic A Poillerat G Koenig JF, Chartier P, Gautier JL (1991) Thin Solids Films 199:139.
- 101. Hamdani M. (1983) Tesis Universidad de Estrasburgo.

- 102. Rao CNR (1994) Pure Appl Chem 66:1765.
- Tohne N, Tatsumisago M, Minami T, Adachi M, Kowaka Y, Okiuyama K (1991) J Am Ceram Soc 74:2117.
- 104. Chadda S, Ward TL, Carim A, Kodas TT, Ott K, Kroeger D (1991) Aerosol Sci 22:601.
- 105. Zhu H, Lau YC, Pfender E (1990) J Superconduc 3:171.
- 106. Holnke D, Schmatz DJ, Hurley MD (1984) Thin Solid Films 118:301.
- Schumacher LC, Holzhueter IB Hill IR, Dignam MJ (1990) Electrochim Acta 35:975.
- 108. Cook JG, Van der Meer MP (1986) Thin Solid Films 144:165.
- 109. Miedzinska KME, Hollebone BR, Cook JG (1987) J Phys Chem Solids 48:649.
- Nkeng P, Poillerat G, Koenig JF, Chartier P, Lefez B, Lopitaux J, Lenglet M (1995) J Electrochem Soc 142:1777.
- 111. Chialvo AC, Triaca WE, Arvía AJ (1983) J Electroanal Chem 146:93.
- Visintin A, Chialvo AC, Triaca WE, Arvía AJ (1987) J Electroanal Chem 225:227.
- Kessler T, Visintin A, Chialvo MR, Triaca WE, Arvía AJ (1989)J Electroanal Chem 261:315.
- Kessler T, Visintín A, Triaca WE, Arvía AJ, Gennero de Chialvo MR (1991) J Appl Electrochem 21:516.
- 115. Gennero de Chialvo MR, Chialvo AC (1990) Electrochim Acta 35:437.
- 116. Potvin E, Brossard L (1995) J Appl Electrochem 25:462.
- 117. Brossard L (1991) Mat Chem Phys 28:213.
- 118. Gautier JL, Trollund E, Ríos E, Nkeng P, Poillerat G (1997) J Electroanal Chem 428:47.
- 119. Ruch J, Koenig JF, Brenet J (1972) J Power Sources 4:437.
- 120. Gautier JL, Pérez D (1981) Rev Latino-Am Met Mat 1:116.
- 121. Tseung ACC, Yeung KLK (1978) J Electrochem Soc 125:1003.
- 122. Comninellis Ch, Vercesi GP (1991) J Appl Electrochem 21:335.
- 123. Gautier JL (1985) Cont Cient Tec II:25.
- 124. Gautier JL, Cabezas C (1983) J Electroanal Chem 159:137.
- 125. Gautier JL, Cabezas C, Barbato S (1981) Electrochim Acta 26:1377.
- 126. Gautier JL, Brenet J, Trollund E (1983) Electrochim Acta 28:1153.
- 127. Trollund E, Gautier JL (1984) Cont Cient Tec 65:17.
- 128. Gautier JL, Trollund E (1986) Bol Soc Chil Quim 31:85.
- Gautier JL Bustos P, Trollund E, Brenet J (1983) Electrochim Acta 28:1889.

- 130. Trollund E, Chartier P, Gautier JL (1990) Electrochim Acta 35:1303.
- Ivanova AS, Dzisko VA, Moroz ÉM, Noskova SP (1985) Kinet Katal 26:1193.
- Gautier JL, Fuentealba R, Cabezas C (1981) Zeits Phys Chem NF 126:71.
- 133. Gautier JL, Ortiz J, Zelada G, Poillerat G (1989) J Chim Phys 86:1889.
- 134. Gautier JL, Zapata S, Ortiz J (1987) J Appl Cryst 20:445.
- Gautier JL, Brenet J, Fuentealba R(1987) CR Acad Sci Paris Serie II 305:957.
- Gautier JL, Restovic A, Derory A, Poillerat G, Chartier P (1997) Bol Soc Chil Quim 42:147.
- 137. Ponce J, Zelada G, Gautier JL (1990) Bol Soc Chil Quim 35:243.
- 138. Restovic A, Gautier JL (1994) J Braz Chem Soc 5:223.
- 139. Nguyen-Cong H, Chartier P, Brenet J (1977) J Appl Electrochem 7:383.
- Gautier JL, Barbato S, Brenet J (1987) CR Acad Sci Paris Serie II 305:957.
- 141. Ríos E, Gautier JL, Poillerat G, Chartier P (1998) Electrochim Acta 44:1491.
- 142. Paul A, Basu S (1974) Trans J Br Ceramic Soc 73:167.
- 143. Navrotsky A, Kleppa OJ (1967) J Inorg Nucl Chem 29:2701.
- 144. Shanon RD, Prewitt CT (1969) Acta Cryst B25:925.
- 145. Poix P (1965) Bull Soc Chim Fr 1: 1085.
- 146. Ríos E, Zelada G, Marco J, Gautier JL (1998) Bol Soc Chil Quim 43:447.
- 147. Kita H, Henmi N, Shimazu K, Hattori H, Tanabe K (1981) J Chem Soc Faraday Trans 77:2451.
- 148. Daghetti A, Lodi G, Trasatti S (1983) Mater Chem Phys 8:1.
- 149. Lyklema J (1984) J Colloid Interface Sci 99:109.
- 150. Boggio R, Carugati A, Trasatti S (1987) J Appl Electrochem 17:828.
- 151. Ardizzone S, Spinolo G, Trasatti S (1995) Electrochim Acta 40:2683.
- 152. Wolfram T, Morin FJ, Hurst R (1976) Nat Bur Standards SP 455, Electrocatalysis at non- metallic surfaces Gaithersburg, Md.
- 153. Goodenough JB, Manoharam R, Paranthaman M (1990) J Am Chem Soc 112:2076.
- 154. Trasatti S (1990) Croat Chem Acta 63:313.
- Gautier JL, Restovic A Poillerat G, Chartier P (1997) Eur J Solid State Inorg Chem 34:367.

- 156. Ponce J, Respringer JL Poillerat G, Gautier JL (2001) Electrochim Acta 46:3373.
- Nikolov I, Darkaoui R, Zhecheva E, Stoyanova R, Dimitrov N, Vitanov T (1997) J Electroanal Chem 429:157.
- 158. Ardizonne S, Fregonara G, Trasatti S (1990) Electrochim Acta 35:263.
- 159. Carugati A., Lodi G, Trasatti S (1983) J Electroanal Chem 143:419.
- 160. Burke LD, Murphy OJ (1979) J Electroanal Chem 96:19.
- 161. Trasatti S, Petrii OA (1991) Pure Appl Chem 63:771.
- 162. Savinell RF Zeller RL, Adams JA (1990) J Electrochem Soc 137:489.
- 163. Restovic A, Poillerat G, Chartier P, Gautier JL (1994) Electrochim Acta 39:1579.
- Nkeng P, Marlier S, Koenig JF, Chartier P, Poillerat G, Gautier JL (1998) Electrochim Acta 43:893.
- 165. Chartier P, Hitz C, Koenig JF (1997) Electrochim Acta 42:3471.
- 166. Eltantawy JM, Arnold PW (1973) J Soil Sci 24:230.
- 167. Allen G, Paul M (1995) Appl Spectroscopy 49:451.
- Lenglet M, Lopitaux J, Terrier L, Chartier P, Koenig JF, Nkeng, P, Poillerat G (1993) J Physique IV 3:477.
- 169. Grimes NW, Collett AJ (1971) Phys Stat Sol (B) 43:591.
- Chen YY, Gracia M, Gancedo R, Gautier JL (resultados no publicados).
- 171. Bonsdorf G, Schaffer K, Langbein H (1997) Eur J Solid State Inorg Chem 34:1051.
- 172. Lenglet M, Guillamet R, Dürr J, Gryffroy D, Vandenberghe RE (1990) Solid State Comm 74:1035.
- 173. Battle PD, Cheetham AK, Goodenough JB (1979) Mat Res Bull 14:1013.
- 174. Sinha SA, Sanjana NR, Biwas AB (1957) Acta Cryst 10:439.
- 175. Larson EG, Arnott RJ, Wickham DG (1962) J Phys Chem Solids 23:1771.
- 176. Boucher B, Buhl R, Perrin M (1969) Acta Cryst B25:2326.
- 177. Bhandage GT, Keer HV (1976) J Phys C Solid State Phys 9:1325.
- 178. Macklen ED (1986) J Phys Chem Solids 47:107.
- 179. Golestani-Fard F, Azimi S, Mackenzie JD (1987) J Mater Sci 22:2847.
- 180. Islam MS, Catlow CRA (1988) J Phys Chem Solids 49:119.
- 181. Legros R, Metz R, Rousset A (1990) J Mater Sci 25:4410.
- Ponce J, Ríos E, Rhespringer, Poillerat G, Chartier P, Gautier JL (1999) J Solid State Chem 145:23.

- 183. Gautier JL, Marco J, Gracia M, Gancedo R (en redacción).
- 184. De Faria LA, Prestat M, Koenig JF, Chartier P, Trasatti S (1998) Electrochim Acta 44:1481.
- 185. Larramona G, Gutiérrez C, Pereira I, Nunes MR, Da Costa FMA (1989) J Chem Soc Faraday Trans I 85:907.
- 186. Gautier JL, Restovic A, Chartier P (1988) Bol Soc Chil Quim 33:209.
- 187. Nkeng P, Koenig JF, Gautier JL, Chartier P, Poillerat G (1996) J Electroanal Chem 402:81.
- Singh RN, Koenig JF, Poillerat G, Chartier P (1991) J Electroanal Chem 314:241.
- Tagawa H, Mizusaki J, Arai Y, Kuwayama Y, Tsuchiya S, Takeda T, Sekido S (1990) Denki Kagaku 58:512.
- Kirillov ST, Raevski IP, Borov AA, Shonov VY, Khasabov AG (1989). Ferroelectrics 100:121.
- Stevenson JW, Nasrallah MM, Anderson HU, Sparlin DM, (1993) J Solid State Chem 102:175.
- Stevenson JW, Nasrallah MM, Anderson HU, Sparlin DM (1993) J Solid State Chem 102:185.
- Hammouche A, Siebert E, Hammou A, Kleitz M (1991) J Electrochem Soc 138:1212.
- 194. Karlsson G (1985) Electrochim. Acta 30:1555.
- 195. Van Herle J, Mc Evoy AJ, Thampi KR (1996) Electrochim Acta 41:1447.
- 196. Siebert E, Hammouche A, Kleitz M (1995) Electrochim Acta 40:1741.
- 197. Iroi T, Hara T, Uchimoto Y, Ogumi Z, Takehara Z (1997) J Electrochem Soc 144:1362.
- 198. Lee HY, Cho WS, Oh SM, Wiemhofer HD, Gopel W (1995) J Electrochem Soc 142:2659.
- 199. Phillips MB, Sammes NM, Yamamoto O (1996) J Mat Sci 31:1689.
- 200. Esaka T, Kamata M, Ohnishi M (1996) J Appl Electrochem 26:439.
- 201. Morimoto H, Esaka T, Kamata M (1996) Denki Kagaku 64:1084.
- Huang KQ, Feng M, Goodenough JB, Schmerling M (1996) J Electrochem Soc 143:3630.
- Hyodo T, Hayashi M, Miura N, Yamazoe N (1996) J Electrochem Soc 143:L266.
- Tu HY, Takeda Y, Imanishi N, Yamamoto O (1997) Solid State Ionics 100:283.

- Lee CK, Striebel KA, Mclarnon FR, Cairns EJ (1997) J Electrochem Soc 144:3801.
- Jain AN, Tiwari SK, Singh RN, Chartier P (1995) J Chem Soc Faraday Trans 91:1871.
- 207. Tiwari SK, Chartier P, Singh RN (1995) J Electrochem Soc 142:148.
- 208. Tiwari SK, Singh SP, Singh RN (1996) J Electrochem Soc 143:1505.
- 209. Singh RN, Jain AN, Tiwari SK, Poillerat G, Chartier P (1995) J Appl Electrochem 25:1133.
- Tiwari SK, Koenig JF, Poillerat G, Chartier P, Singh RN (1998) J Appl Electrochem 28:114.
- 211. Chi EO, Kwon YU, Mho S (1997) Bull Korean Chem Soc 18:972.
- 212. Ishihara T, Matsuda H, Takita Y (1994) J Electrochem Soc 141:3444.
- 213. Bhuvanesh NSP, Gopalakrishnan J (1997) J Mat Chem 7:2297.
- 214. Matsumoto Y, Sato E (1980) Electrochim Acta 25:585.
- 215. Kobussen AGC, Willems H, Broers GHJ (1982) J Electroanal Chem 142:67 y 142:85.
- Wattiaux A, Grenier JC, Pouchard M, Hagenmuller P (1986) Nouv J Chimie 10:247.
- Wattiaux A, Grenier JC, Pouchard M, Hagenmuller P (1987) J Electrochem Soc 134:1714.
- 218. Efremov BN, Tarasevich MR (1981) Elektrokhimiya 17:1672.
- 219. Hamdani M, Koenig JF, Chartier P (1988) J Appl Electrochem 18:561.
- 220. Singh RN, Koenig JF, Poillerat G., Chartier P (1990) J Electrochem Soc 137:1408.
- 221. Gennero de Chialvo MR, Chialvo AC (1993) Electrochem Acta 38:2247.
- 222. Conway BE, Liu TC (1987) Ber Bunsenges Phys Chem 91:461.
- 223. Khrushcheva EI, Moravskaya OV, Shumilova NA, Asttakhov II (1974) Elektrokhimiya 11:1886.
- 224. Bagotsky VS, Shumilova NA, Khrushcheva EI (1976) Electrochim Acta 21:919.
- Trunov AM, Domnikov AA, Reznikov GL, Yuppets FR (1979) Elektrokhimiya 15:783.
- 226. Singh RN, Tiwari SK, Chartier P (1990) Indian J Chem 29A:837.
- 227. Vartires J, Popescu V, Mihelis A, Spataru N (1987) Rev Roumanie Chem 32:551.
- 228. Garavaglia R, Mari CM, Trasatti S (1983) Surf Technol 19:197.
- 229. Pirovano C, Trasatti S (1984) J Electroanal Chem 180:171.

- 230. Trunov AM (1986) Elektrokhimiya 22:1093.
- 231. Burke LD, McCarthy MM (1988) J Electrochem Soc 135:1175.
- 232. Valeri S, Battaglin G, Lodi G, Trasatti S (1986) Colloid Surf 19:387.
- Heller-Ling N, Prestat M, Gautier JL, Koenig JF, Poillerat G, Chartier P (1997) Electrochim Acta 42:197.
- 234. Nguyen Cong H, Brenet J (1980) J Appl Electrochem 10:433.
- 235. Ortiz J, Gautier JL (1995) J Electroanal Chem 391:111.
- 236. Restovic A, Poillerat G, Chartier P, Gautier JL (1995) Electrochim Acta 40:2669.
- 237. Ríos E, Chen YY, Gautier JL (1999) Bol Soc Chil Quim 44:239.
- 238. Douch J, Addi AA, Hamdani M (1998) Annal Chimie Sci Mat 23:575.
- 239. Addi AA, Douch J, Hamdani M (1998) Annal Chimie Sci Mat 23:589.
- 240. Lee YS, Hu CC, Wen TC (1996) J Electrochem Soc 143:1218.
- 241. Tavares AC, Bochatay L, Da Silva Pereira MI, Da Costa FMA (1996) Electrochim Acta 41:1953.
- 242. Da Silva Pereira MI, Da Costa FMA, Tavares AC (1994) Electrochim Acta 39 1571.
- 243. Musiani MM, Furnaletto F, Guerreiro P (1997) J Electroanal Chem 440:131.
- 244. Musiani MM, Furnaletto F, Guerreiro P (1998) J Electrochem Soc 145:555.
- 245. Gautier JL, Restovic A, Chartier P (1989) J Appl Electrochem 19:28.
- 246. Heller-Ling N, Poillerat G, Koenig JF, Gautier JL, Chartier P (1994) Electrochim Acta 39:1669.
- 247. Brett CMA, Oliveira-Brett AMCF (1986). En: Bamford CH, Compton RG (eds) Comprehensive chemical kinetics, vol 26. Elsevier, Amsterdam, p355.
- 248. Compton RG, Unwin PR (1989), En: Compton RG, Hamnett A (eds) in Comprehensive hemical Kinetics, vol 29. Elsevier, Amsterdam, pg173.
- 249. Gautier JL, Ortiz J, Heller-Ling N, Poillerat G, Chartier P (1998) J Appl Electrochem 28:827.
- 250. Guillot B, Buguet S, Kester E (1997) J Mat Chem 7:2513.
- 251. Kester E, Guillot B, Villette C, Tailhades P, Rousset A (1997) Thermochim Acta 297:71.
- 252. Singh NK, Tiwari SK, Anitha KL, Singh RN (1996) J Chem Soc Faraday Trans I 92:2397.
- 253. Vago ER, Calvo EJ, Stratmann M (1994) Electrochim Acta 39:1655.

- 254. Vago ER, Calvo EJ (1995) J Chem Soc Faraday Trans 91:2323.
- Manoharan R, Paranthaman M, Goodenough JB (1990) Eur J Solid State Inorg Chem 26:155.
- 256. Edgell RG, Goodenough JB, Hamnett A, Naish CC (1983) J Chem Soc Faraday Trans I 79:893.
- 257. Zen JM, Manoharan R, Goodenough JB (1992) J Appl Electrochem 22:140.
- 258. Kellerman DG, Gorshkov VS (2001) Rus J Electrochem 37:1227.
- 259. Chanel C, Fritsch S, Drouet C, Rousset A, Sarrion MLM, Mestres L Morales M (2000) Mat Res Bull 35:431.
- 260. Lenglet M (2000) Mat Res Bull 35:531.
- Kim JG, Pugmire DL, Battaglia D, Langel MA (2000) Appl Surf Sci 165:70.
- 262. Dezsi I, Szucs I, Svab E (2000) J Radianal Nucl Chem 246:15.
- 263. Ghigna P, Barbi GB, Chiodelli G, Spinolo G, Malavasi L, Flor G (2000) J Sol State Chem 153:231.
- 264. Danilkevitch MI, Makoed II (2000) Phy Stat Solidi B 222:541.
- 265. Wei SH, Zhang SB (2001) Phys Rev B 6304:5112.
- 266. Fortunato G, Oswald HR, Reller A (2001) J Mat Chem 11: 905.
- Marinkovic ZV, Mancic L, Maric R, Milosevic O (2001) J Eur Ceram Soc 21:2051.
- 268. Taoiguchi I, Song D, Wakihara M (2002) J Power Sources 109:333.
- Schmidt W, Weidenthaler C (2001) Microporous and mesoporous Mat 48:89.
- Kosova NV, Devyatkina ET, Kozlova SG (2001) J Power Sources 97:406.
- Soiron S, Rougier A, Aymard L, Tarascon JM (2001) J Power Sources 97:402.
- Nikumbh AK, Nagawade AV, Gugale GS, Chaskar MG, Bakare PP (2002) J Mat Sc 37:637.
- Lavina B, Salviulo G, Della Giusta A (2002) Phys Chem Minerals 29:10.
- 274. Wei QM, Li JB, Chen YJ, Han YS (2002) Mat Chem Phys 74:340.
- 275. Asenjo J, Amigo R, Krotenko E, Torres F, Tejada J, Brillas E, Sardin C (2001) J NanoScience and NanoTechnology 1:441.
- Waerenborgh JC, Figueiras J, Mateus A, Golcalves M (2002) Eur J Mineral 14:437.

- Kubawata S, Kishimoto A, Tanaka T, Yoneyama H (1994) J Electrochem Soc 141:10.
- 278. Kubawata S, Masui S, Yoneyama H (1999) Electrochim Acta 44:4593.
- Ríos E, Nguyen-Cong H, Marco JF, Gancedo JR, Chartier P, Gautier JL (2000) Electrochim Acta 45:4431.
- Tavares AC, Pereira MID, Mendonca MH, Nunes M, Costa FM, Sa CM (1998) Electrochim Acta 449:91.
- Tavares AC, Cartaxo MAM, Pereira MID, Costa FM (1999) J Electroanal Chem 464:187.
- 282. Wen TC, Kang HK (1998) Electrochim Acta 43:1729.
- Bocca C, Barbucci A, Delucchi A, Cerisola G (1999) Int J Hydrogen Ener 24:21.
- 284. Musiani M, Guerriero P (1998) Electrochim Acta 44:1499.
- 285. Castro EB, Gervasi CA, Vilche JR (1998) J Appl Electrochem 28:835.
- 286. Fradette N, Marsan B (1998) J Electrochem Soc145:2320.
- 287. Fatih K, Marsan B (1997) Can J Chem-Rev Can Chim 75:1597.
- Nissinen T, Valo T, Gasik M, Rantanen J, Lampinen M (2002) J Power Sources 106:109.
- 289. Ríos E, Chartier P, Gautier JL (1999) Solid State Sci 1:267.
- Addi AA, Douch J, Hamdani M (1999) J Chimie Physique et Physico Chimie Biologique 96:1198.
- 291. Singh JP, Singh NK, Singh RN (1999) Int J Hydrogen Ener 24:433.
- 292. Ríos E, Chen YY, Gracia M, Marco JF, Gancedo JR, Gautier JL (2001) Electrochim Acta 47:559.
- 293. Restovic A, Ríos E, Barbato S, Ortiz J, Gautier JL (2002) J Electroanal Chem (en prensa).
- 294. Nguyen-Cong H, El Abbassi K, Chartier P (2000) Electrochem Sol State Lett 3:192.
- 295. Nguyen-Cong H, El Abbassi K, Chartier P(2002) J Electrochem Soc 149:A525.
- 296. Nguyen-Cong H, de la Garza Guadarrama V, Gautier JL, Chartier P (2002) J New Mat Electrochem Systems 5:35.
- 297. Gautier JL, Marco JF, Gracia M, Gancedo JR, de la Garza Guadarrama V Nguyen-Cong H, Chartier P (2002) Electrochim Acta, en prensa.
- 298. Longhi M, Formaro L (1999) J Electroanal Chem 464:187.
- 399. Hu CC, Chen CA (1999) J Chin Inst Chem Eng 30:431.
- Singh NK, Singh RN (1999) Indian J Chem A: Inorg Bio-Inorg Phys Theor Anal Chem 38:491.

- Lapham DP, Colbeck I, Schoonman J, Kamlag Y (2001) Thin Solid Films 391:17.
- 302. Serebrennikova I, Birss VI (2001) J Mat Sci 36:4331.
- Rashkova V, Kitova S, Konstantinov I, Vitanov T (2002) Electrochim Acta 47:1555.
- 304. Grenier JC, Bassat JM, Doumerc JP, Etourneau J, Fang Z, Fournes L, Petit S, Pouchard M, Wattiaux A (1999) J Mat Chem 9:25.
- 305. Schaak RE, Mallouk TE (2002) Chem Materials 14:1455.
- 306. Sohn JM, Woo SI (2002) Catal Lett 79:45.
- 307. Gersten B, Lencka M, Riman R (2002) Chem Materials 14:1950.
- 308. Kao CF, Yang Cl (1999) J Eur Ceram Soc 19:1365.
- 309. Kirchnerova J, Klvana D (1999) Sol State Ionics 123:307.
- Stashans A, Chimborazo J (2002) Phil Magazine B-Phys Cond Mat 82:1145.
- Huang YH, Yan CH, Zhang L, Wang ZM, Gao S, Liao CS, Xu GX (2001) J Appl Phys 90:4609.
- Porta P, Cimino S, De Rossi S, Faticanti M, Minelli G, Pettiti I (2001) Mat Chem Phys 71-165.
- Waerenborgh JC, Figueiredo FM, Frade JR, Colomer MT, Jurado JR (2001) J Phys Cond Mat 13:8171.
- 314. Wang KY, Song WH, Dai JM, Ye SL, Wang SG, Fang J, Chen JL, Gao BJ Du JJ, Sun YP (2001) J Appl Phys 90:6263.
- 315. Kim HJ, Choo WK, Lee CH (2001) J Eur Ceram Soc 21:1775.
- 316. Kuscer D, Holc J, Hrovat M, Kolar D (2001) J Eur Ceram Soc 21:1817.
- Perez-Cacho J, Blasco J, García J, Sánchez R (2000) J Sol State Chem 150:145.
- 318. Thangadurai V, Huggins RA, Weppner W (2002) J Power Sources 108:64.
- 319. Lopez MCB, Rand B, Riley FL (2000) J Eur Ceram Soc 20:107.
- Vashook V, Vasylechko L, Ullmann H, Guth U (2002) J Alloys and Compounds 340:263.
- 321. Li GB, Kuang XJ, Tian SJ, Liao FH, Jing XP, Uesu Y, Kohn K (2002) J Solid State Chem 165:381.
- Schaak RE, Fatal D, Schottenfeld JA, Mallouk TE (2002) Chem Materials 14:442.
- 323. Gonzalez M, Elizalde MP, Banos L, Poillerat G, Davila MM (1999) Electrochim Acta 45:741.
- 324. Gutierrez D, Pena O, Duran P, Moure C (2002) J Eur Ceram Soc 22:567.

- 325. Jiang SP, Zhang JP, Zheng XG (2002) J Eur Ceram Soc 22:361.
- 326. Vernoux P, Djurado E, Guillodo M (2001) J Am Ceram Soc 84:2289.
- Takeda Y, Sakaki Y, Tu HY, Phillips MB, Imanishi N, Yamamoto O (2000) Electrochem 68:764.
- Singh RN, Tiwari SK, Sharma T, Chartier P, Koenig JF (1999) J New Mat Electrochem Syst 2:65.
- Nemudry a, Goldberg EL, Aguirre M, Alario-Franco MA (2002) Solid State Sci 4:677.
- Sharma T, Singh NK, Tiwari SK, Singh RN (1998) Indian J Eng Mat Sci 5:38.
- Jain AN, Tiwari S, Singh RN (1998) Indian J Chem A: Inorg Phys Teor Anal Chem 37:125.
- 332. Singh NK, Lai B, Singh RN (2002) Int J Hydrogen Ener 27:885.
- Suresh K, Panchapagesan TS, Patil KC (1999) Solid State Ionics 126:299.
- 334. Singh RN, Lai B (2002) Int J Hydrogen Ener 27:45.
- 335. Bursell M, Pirjamali M, Kiros Y (2002) Electrochim Acta 47:1651.
- 336. Zen JM, Kumar AS, Chen JC (1999) Chem Lett 8:743.
- 337. Zen JM, Kumar AS, Chen JC (2001) Anal Chem 73:1169.
- 338. Zen JM, Lai YY, Ilangovan G, Kumar AS (2000) Electroanal 12:280.
- 339. Prakash J, Tryk DA, Yeager EB (1999) J Electrochem Soc 146:4145.
- Raghuveer V, Kumar K, Viswanathan B (2002) Indian J Eng Mat Sci 9:137.
- Malinovskaya TD, Aparnev AI, Egorov YP, Yukhin YM (2001) Russ J Appl Chem 74:1864.
- 342. Kahoul A, Nkeng P, Hammouche A, Naamoune F, Poillerat G (2001) J Sol State Chem 161:379.
- 343. Xia DL, Liu MD, Zeng YK, Li CR, Chen S, Liu SB, Huang YQ (2001) J Mat Sci Mat in Electronics 12:587.
- 344. Lee CK, Sohn HJ (2002) Met Mat Int 8:215.

Capítulo 4 POLÍMEROS CONDUCTORES

Olga P. Márquez y Jairo Márquez

RESUMEN La catálisis electroquímica con polímeros ha tomado un gran auge en las últimas dos décadas, motivado principalmente por el desarrollo de los polímeros conductores. En este capítulo pretendemos dar al lector una visión general del campo de los polímeros conductores, su preparación, modificación y aplicaciones. Por ello, se transita secuencialmente por su síntesis, mecanismos de formación de depósitos y oligómeros, su uso en la modificación de electrodos y su propia modificación con partículas metálicas, el dopaje, mecanismos de conducción y métodos más comunes para su estudio, aplicaciones en catálisis y otras áreas del conocimiento científico para tratar de dar respuesta a problemas de la sociedad y la industria. Esperamos haber satisfecho los objetivos de este capítulo, dentro de las limitaciones de enfocarlo hacia los resultados obtenidos en nuestro grupo, aunque ha sido imposible no mencionar contribuciones importantes de otros colegas.

ABSTRACT A great number of Electrocatalysis studies, related to conducting polymers, has been done within the last two decades. In this chapter, we intend to give the reader a general view of conducting polymers. A survey is presented through the synthesis, mechanisms of deposit and oligomer formation, mechanisms of conduction and the most common methods for their study, applications in catalysis and related areas, to offer a response to problems of our society and the industry. We hope to have satisfied the aim of this chapter, within the limitations of focussing it towards the results produced by our group. Although, it has been impossible not to mention relevant contributions of some colleagues.

Los autores deseamos dejar constancia de nuestro agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo: a la Universidad de Los Andes (ULA), de Mérida, Venezuela; al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT), de Venezuela, a todos aquellos miembros del grupo de Electroquímica de la ULA que han laborado con nosotros en los últimos doce años, y a los centros e institutos con los cuales hemos compartido estas investigaciones: el grupo del profesor Toribio F. Otero (Universidad del País Vasco); el grupo del profesor Claude Lamy (Universidad de Poitiers, Francia); el grupo del profesor Claudio Gutiérrez (Instituto Rocasolano, Madrid, España); el Laboratorio del Dr. Reynaldo O. Lezna del INIFTA (La Plata, Argentina), y el grupo del Dr. Maher Kalaji (Universidad de Wales, Bangor, Gales, U. K.). Finalmente deseamos dedicar este capítulo a la memoria de nuestro querido colega Bernard Beden quien dejara una importante contribución a nuestro grupo y a toda la comunidad científica y con quien compartimos insustituibles momentos.

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

4.1. INTRODUCCIÓN GENERAL



Una reacción electroquímica ocurre por intercambio de electrones entre un donante y un receptor. Si ello ocurre en una fase, la transferencia electrónica es homogénea, pero si ocurre en una interfaz, hablamos de una transferencia electrónica heterogénea. Para poder explicar los procesos electrocatalíticos, es preciso entender lo que ocurre en la interfaz.

En este capítulo estaremos involucrados con transferencias electrónicas heterogéneas entre una fase sólida y una líquida y con la conducción iónica y electrónica en polímeros. La fase sólida puede ser proveedora o receptora de electrones, dependiendo si el medio electrolítico es receptor o proveedor electrónico.

Para una transferencia electrónica sencilla:

$$M \stackrel{h}{\checkmark} M^{n+} + ne^{-1}$$
(4.1)

donde M es la especie electroactiva y n es el número de electrones transferidos, las velocidades de reacción anódica y catódica (V_a y V_c) son:

$$V_a = k_a e^{-\frac{\Delta G_a^{\#}}{RT}} \qquad V_c = k_c [M^{n+}] e^{-\frac{\Delta G_c}{RT}}$$
(4.2)

donde k_a y k_c son las correspondientes constantes de velocidad. Para pasar de reaccionantes a productos es preciso vencer la barrera de energía de activación, ΔG . La figura 4.1 muestra los perfiles energéticos para reacciones reversibles e irreversibles.

Esa barrera energética está asociada a la barrera de potencial que hay que vencer para que ocurra una reacción electroquímica, y por lo tanto es posible afectar la velocidad de la reacción de transferencia de carga a través de la interfaz. Esas reacciones pueden estar precedidas de quimisorción de las especies reaccionantes y la extensión de esa quimisorción estará afectada por la naturaleza del medio electrolítico y



Figura 4.1. Barreras de energía de activación para procesos (a) reversibles y (b) irreversibles, mostrando las posiciones relativas de los reaccionantes, complejos activados y productos, en comparación con la distancia existente entre la superficie electródica y el plano externo de Helmholtz.

del material y la estructura del electrodo. La barrera de potencial estará afectada por la distribución de esas y todas las especies cargadas presentes en la interfaz.

Para una reacción electródica, la ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad con la energía de activación aparente, $\Delta G^{\#}$:

$$k = A_e^{\frac{\Delta G^{\#}}{RT}} \tag{4.3}$$

donde A es el factor preexponencial.

La energía de activación está relacionada al potencial, E:

Reducción:
$$\Delta G_c^{\#} = \Delta G_{c,0}^{\#} + \alpha_c nFE$$

Oxidación: $\Delta G_a^{\#} = \Delta G_{a,0}^{\#} + \alpha_a nFE$ (4.4)

Como la corriente producida por una reacción electroquímica es proporcional a la constante de velocidad, una gráfica de densidad de corriente *versus* el inverso de la temperatura absoluta nos permite, mediante la relación de Arrhenius, estimar la energía de activación aparente del proceso. La figura 4.2 muestra la dependencia de la energía de activación y el potencial de la temperatura absoluta. Sólo extrapolando a temperatura infinita, se observa una convergencia en la velocidad de la reacción.



Figura 4.2. Variación de la energía de activación aparente de un sistema electroquímico, con el potencial.

Es por esto que cuando variamos el potencial electródico, estamos afectando la constante de velocidad de la reacción, lo que nos permite catalogar al electrodo como un excelente catalizador. Como el potencial aplicado está asociado a la energía que hay que suministrar al sistema electroquímico para que ocurra la reacción y la corriente producida es proporcional a la velocidad de la reacción, es preciso lograr un compromiso entre estos dos parámetros para lograr las mejores condiciones catalíticas. En el caso de sistemas orgánicos, el proceso es más complicado que el que hemos descrito, ya que la corriente podría estar afectada por:

I. Transferencia electrónica en varias etapas.

II. Especies que pudiesen adsorberse en la superficie, minimizando su área efectiva.

III. Reacciones químicas acopladas que pudiesen consumir todo o parte de las especies formadas durante la transferencia electrónica.

La catálisis electroquímica es actualmente un área extensa (reflejada en este libro) y en pleno desarrollo. La incorporación de polímeros en la electrocatálisis se ha intensificado en las últimas dos décadas (motivado principalmente por la aparición de los polímeros conductores) y actualmente está en pleno auge. Tradicionalmente se ha descrito el proceso de polimerización en tres etapas fundamentales [1]: iniciación, propagación y terminación. La iniciación es la etapa que está íntimamente relacionada con la catálisis del proceso y puede ocurrir mediante las siguientes rutas:

- 1. Radicales libres.
- 2. Aniónica.
- 3. Catiónica.
- 4. Organometálica (catalizador Ziegler-Natta).

Se puede observar que las rutas 1 a 4 podrían realizarse vía electroquímica con un grado razonable de selectividad, utilizando los electrodos como electrocatalizadores, con la ventaja de trabajar a menores temperaturas en fase heterogénea, minimizando el efecto de aumento de viscosidad del medio y la dificultad en la remoción del monómero, ocasionada por las altas temperaturas usadas en los procesos de polimerización efectuados en fase homogénea.

La polimerización electroquímica es un área interdisciplinaria que integra las ciencias de los materiales, la electroquímica y los polímeros (esquema 4.I); sus aplicaciones y las de sus productos. De igual manera, abarca los campos de aplicación de esas disciplinas [2].

Los métodos electroquímicos han mostrado ser una herramienta poderosa en el desarrollo y caracterización de nuevos materiales y en algunos casos, herramientas únicas e insustituibles. Dentro de esta extensa área de los nuevos materiales podemos ubicar los denominados metales sintéticos o polímeros conductores [3]. Estos son generalmente polímeros orgánicos los cuales, bajo determinadas condiciones, pueden tener una alta conductividad eléctrica que permita ubicarlos en el intervalo de conductores metálicos o de los semiconductores. Los polímeros conductores tienen en común un sistema conjugado π -extendido, con enlaces simples y dobles alternados a lo largo de la cadena.

La polimerización electroquímica ha mostrado su utilidad en aspectos tales como:

- Síntesis de nuevos materiales polímeros.

- Síntesis de polímeros conductores.

- Inicio selectivo de la polimerización con control selectivo del potencial.

- Polimerización selectiva intramolecular e intermolecular.

- Estudio de la cinética, termodinámica y mecanismos de reacción.

- Influencia de los parámetros electroquímicos en la polimerización.



Esquema 4. I

 Control de la velocidad de reacción por programación del perfil corriente-tiempo.

- Control de la distribución de pesos moleculares.

 Control o modificación de la arquitectura molecular por control de los parámetros de la electrólisis.

 Inducción y variación de la estereoregularidad por adsorción sobre la superficie del electrodo o complejación con sales presentes en el medio electrolítico.

 Modificación de las propiedades de polímeros por entrecruzamiento, ramificación, degradación, formación de bloques inducidos por vía electroquímica.

 Modificación de propiedades de polímeros conductores por cambios en el dopaje.

 Modificación de electrodos con polímeros y de polímeros con micropartículas.

4.2. POLARONES, BIPOLARONES Y SOLITONES

Aquellas especies orgánicas que poseen un sistema conjugado π tienen la habilidad de poder delocalizar cargas eléctricas y electrones libres. Esos electrones pueden moverse a lo largo de los átomos constituyentes de la molécula, causando en su vecindad la inducción de cargas, provocando así una distorsión de la distribución de las cargas eléctricas, generando entonces una región de polarización que se desplaza junto con el electrón en movimiento; después que el electrón atraviesa una sección de la cadena (caso de polímeros), esa región retorna a la normalidad. Ese sistema que contiene un electrón que se desplaza junto con su carga eléctrica inducida, es lo que conocemos como polarón.

Un polarón se comporta como una partícula cargada negativamente que posee una masa mayor a la de un electrón aislado, debido a su interacción con los átomos vecinos en la molécula.

El polarón podría intercambiar otro electrón en un segmento diferente de la cadena polimérica, generando así un polarón independiente. Podría también intercambiar un electrón en el mismo segmento del polarón original, produciendo una especie di-iónica, la cual conocemos como bipolarón.

En el lenguaje familiar a los químicos, un polarón no es más que un ion radical, de manera que un catión radical correspondería a un polarón positivo y, en consecuencia, un dicatión sería un bipolarón positivo, mientras que un anión radical sería un polarón negativo que al reducirse pasaría a formar un dianión o bipolarón negativo.

Si el polímero tiene dos estructuras de resonancia equivalentes, el bipolarón podría desdoblarse en dos iones independientes, generando una especie con spin neto igual a cero, conocida como solitón. De manera que los solitones se forman sólo cuando existen estados degenerados.

Puesto que los polarones, bipolarones y solitones pueden moverse a lo largo de una cadena polimérica induciendo cambios geométricos, ellos han sido definidos como cuasipartículas, las cuales son consideradas como portadoras de carga.

La figura 4.3 muestra la formación de polarones positivos en una cadena polimérica conjugada.

El origen de la conductividad de muchos polímeros surge de la ganancia o pérdida de electrones de la estructura molecular, quedando una carga negativa o positiva, la cual sería compensada por el contraión



Figura 4.3. Oxidación de una cadena conjugada, mostrando algunas estructuras de resonancia.

del electrólito soporte para alcanzar la electroneutralidad. Se dice entonces que el polímero ha sufrido un dopaje (el concepto de dopaje será ampliado posteriormente).

Es muy importante el entendimiento de esas cuasipartículas en función de diagramas de orbitales moleculares, siendo de gran utilidad para los electroquímicos el uso de técnicas espectroscópicas acopladas tales como: UV-visible, IR, raman y resonancia paramagnética electrónica (EPR), algunas de las cuales discutiremos brevemente más adelante en este capítulo (para más detalles, véase el volumen II).

Las propiedades eléctricas de los materiales están determinadas por su estructura electrónica y la conducción en metales es explicada satisfactoriamente por la teoría de bandas. Un número n de orbitales atómicos (oA) se combinan para formar n orbitales moleculares (oM) en los cuales se ubican los electrones inicialmente presentes en los oA. El gradiente de energía entre el nivel más alto ocupado (banda de valencia, BV) y el nivel más bajo desocupado (banda de conducción, BC) se conoce como la banda prohibida o brecha de banda. La magnitud de esa banda prohibida, en adición al nivel de ocupación en BV y BC permiten clasificar los materiales como aislantes, semiconductores y conductores. Si las bandas están completamente llenas o completamente vacías, o si la banda prohibida es muy grande, no habrá conducción (materiales aislantes). Si la situación es tal que la banda prohibida es relativamente pequeña, permitiendo que ocurra excitación de electrones desde la BV hacia la BC, habrá una conductividad eléctrica razonable (semiconductores). Cuando no existe la brecha de banda o cuando las bandas de conducción o valencia están cercanas y parcialmente llenas, hay una alta conductividad correspondiente a los metales. La figura 4.4 ilustra el diagrama de la teoría de bandas para explicar la conductividad de materiales, aunque hay que hacer notar que este modelo no puede explicar algunos hechos observados con los polímeros conductores.



Figura 4.4. Diagrama mostrando las bandas prohibidas relativas y su relación con la conductividad del material.

4.3. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA

La síntesis electroquímica de un polímero conductor tiene sus singularidades, sin embargo, hay un elevado número de factores comunes en sus síntesis que han sido expuestos por Funt y Tanner [1] y que deben ser tomados en cuenta al momento de su preparación. En principio se asume que, excepto por el paso de iniciación, la polimerización electroquímica procederá por el mismo mecanismo que la polimerización térmica para el mismo monómero en un medio ambiente similar. Los aparatos y las técnicas son idénticos a aquellos utilizados en otras síntesis electroorgánicas [4]. La experimentación normalmente se inicia con una evaluación voltamétrica en el medio electrolítico seleccionado, que nos permitirá definir los parámetros electroquímicos para la electrólisis posterior. Tanto en esta etapa, como en la síntesis misma, se requiere un estricto control de variables electroquímicas (tabla 4.1) y de aspectos tales como pureza del medio, presencia o no de agentes protonantes, oxígeno, atmósfera inerte, presencia de separadores en el reactor, etc. [5-7]. A nivel de laboratorio, las siguientes consideraciones son secuencialmente atendidas:

- El reactor incorpora un electrodo de referencia para un estricto control del potencial del electrodo.

- Se han seleccionado electrodos apropiados a la síntesis deseada.

 El medio de reacción (solvente y electrólito soporte) es de alta pureza, conductividad apropiada y compatible químicamente con el resto del sistema.

 La celda es de compartimientos separados y la experimentación puede ser realizada bajo atmósfera inerte.

- Se utiliza un alto valor área de electrodo/volumen de solución.

Otros elementos a tomar en cuenta son la polaridad y propiedades solubilizantes del solvente y la presencia o no de otros agentes químicos.

Variables usuales	Variables electroquímicas
Concentración de:	Potencial del electrodo
1. Solvente/electrolito soporte	Naturaleza del electrodo
2. Sustrato	Densidad de corriente
3. Otros componentes	Campo eléctrico
	Adsorción
Control de:	7
1. Temperatura	Diseño de la celda:
2. Presión	a) En compartimientos
3. pH	b) Con separador poroso o membrana
4. Tiempo	c) Estática o con flujo
	Conductividad de la solución

Tabla 4.1 Variables a considerar en reacciones electroquímicas

En el laboratorio comúnmente se sintetiza el polímero mediante una voltametría cíclica repetitiva o bien por electrólisis a potencial o corriente constantes. El primer procedimiento ha resultado ser más apropiado en la mayoría de los casos en la preparación de electrodos recubiertos con el polímero. La velocidad de barrido de potencial es, en este caso, baja y los límites de potencial son los apropiados para evitar sobreoxidación del polímero y modificaciones en su estructura y propiedades. En forma ilustrativa se presentan las voltametrías cíclicas para pirrol, anilina y dimetoxibencenos (figuras 4.5-4.7).

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS



Figura 4.5. Voltametría cíclica de (a) pirrol en TFBTEN $(0.1M) / CH_3CN y$ (b) Anilina en HClO₄ (1N), tomadas a 50 mV s⁻¹, sobre Pt.



Figura 4.6. Voltametría cíclica de (a) Veratrol y 1,3-dimetoxibenceno 5 mM, en TFBTBuN/CH₃CN registradas a 100 mV s⁻¹, sobre Pt.

4.3.1. Síntesis de polipirrol (P_n)

Los poliheterociclos y entre ellos el pirrol y sus derivados constituyen en la actualidad compuestos representativos modelo en el campo



Figura 4.7. Voltametría cíclica del 1,4-DMB en TFBTBuN / CH_3CN sobre Pt, registrada a 100 mV s $^{\cdot 1}$.

de los polímeros conductores. El pirrol fue exitosamente electropolimerizado por Díaz et al. [8] y son numerosos los trabajos posteriores sobre la generación de nuevos materiales y películas con diversos usos y aplicaciones, con este compuesto como precursor. Actualmente se conoce que el polipirrol puede ser sintetizado en medio acuoso y en medio orgánico y que la naturaleza del medio electrolítico, así como su acidez, afectan las propiedades eléctricas y mecánicas del polímero. El polipirrol puede ser preparado mediante barridos de potencial, experimentos potenciostáticos/galvanostáticos y de pulsos en medios ácidos, neutros y básicos. El monómero es destilado al vacío y almacenado bajo nitrógeno. Las soluciones preparadas son desoxigenadas antes y durante los experimentos. El polipirrol se forma, en medio acuoso cuando el potencial del electrodo de trabajo es superior a los 0.60 V/SCE. No es conveniente que el potencial aplicado exceda 1.00 V, a fin de evitar daños irreversibles en la película. Dos vías de reacción (esquema 4.II) para la generación del polímero han sido postuladas [9]:

La evidencia que se tiene de sistemas similares con formación de polímeros no conductores sugiere que el mecanismo (a) debería prevalecer en sistemas diluidos y a altos sobrepotenciales, mientras que el mecanismo (b) prevalecería en condiciones opuestas.



Esquema 4.II

En condición de dopado, el polímero está formando una sal con el contraión del electrólito soporte utilizado, y bajo esa condición, es buen conductor de la electricidad [10-19].

$$P_n + D^- \longrightarrow (P_n)^{X_+} D_X^- + X e^-$$

El esquema 4.III ilustra las posibles vías de terminación en el crecimiento de las cadenas [20].

Esquema 4.III



4.3.2. Síntesis de poliveratrol (PV)

La oxidación electroquímica de metoxibencenos en medio anhidro de acetonitrilo tetrafluoroborato de tetrabutilamonio sobre platino, conduce a la formación de películas poliméricas [21-29]. El 1,2-dimetoxibenceno (veratrol) produce especies mono, di y trirradicales catión de trifenileno en el intervalo de potencial 0.00 V a 2.40 V/(Ag/Ag⁺ (10⁻³ M)) en acetonitrilo. Sobre la superficie del platino crece, con un alto rendimiento orgánico y en corriente, un material verde de naturaleza fibrilar, estable, paramagnético, conductor, insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos y agua. Ese material fibrilar (poliveratrol) está formado por unidades radical catión del hexametoxitrifenileno asociadas con contraiones de tetrafluoroborato. La síntesis de poliveratrol en otros medios electrolíticos (diferentes electrólitos soporte) produce cambios morfológicos y en las propiedades del polímero, sin embargo, la presencia del radical trifenileno es un evento común. La integración de la información obtenida por técnicas electroquímicas, espectroscópicas, espectrométricas, térmicas y de análisis elemental permitieron el establecimiento de un esquema general de reacción (esquema 4.IV) para la formación del poliveratrol (en la sección de dimetoxibencenos se puede apreciar mejor) [30].





4.3.3. Síntesis de polianilina (Pani)

La polianilina es sintetizada por vía electroquímica sobre electrodo de platino en medio acuoso 0.1 M en H₂SO₄ [31]. Mediante un ciclado repetitivo de potencial en el intervalo -0.20 V a + 0.80 V/SCE se obtiene un depósito uniforme, homogéneo, adherente y estable. Ahora se sabe que la polianilina existe en cuatro formas interconvertibles y que

sólo una de ellas es conductora [32-34]. El esquema 4.V nos muestra la vía de interconversión entre las estructuras poliméricas: 1A, 2A son derivados de la amina mientras que 1S y 2S son derivados de sales de amonio.

Las películas de poli-(2,5-dimetoxianilina, PDMA) [35], se preparan por ciclado repetitivo de potencial en el intervalo -0.30 V a + 0.60 V/(Ag /AgCl), usando: (a) un electrodo de platino en H₃PO₄, como se ilustra en la figura 4.8 y (b) sobre un electrodo de acero, utilizando el mismo procedimiento, en el intervalo -0.20V a + 0.80 V/(Ag/AgCl) (figura 4.9).



Figura 4.8. Crecimiento de una película de PDMA sobre un electrodo de Pt, mediante ciclos consecutivos de potencial. [2,5- DMA]= 0.2 M, v = 50 mV s⁻¹.


Figura 4.9. Crecimiento de una película de PDMA sobre un electrodo de Acero, mediante ciclos consecutivos de potencial. [2,5-DMA] = 0.2 M, v = 50 mV s⁻¹.

Muchos otros polímeros conductores han sido sintetizados vía electroquímica, ellos no serán considerados en esta sección y se le sugiere al lector consultar la literatura especializada para ampliar el tema [3, 5-7].

Esquema 4.V



4.4. MECANISMO DE FORMACIÓN DE DEPÓSITOS

Las técnicas electroquímicas (estáticas, pulsos y barrido), espectroscópicas (absorción, transmisión, reflexión), ópticas (microscopía electrónica de barrido, micrografía de transmisión electrónica, fuerza atómica), espectroelectroquímicas (UV-visible, infrarrojo, resonancia de spin electrónico, resonancia magnética nuclear, etc.) y físicas (nanobalanza de cuarzo, impedancia electroquímica, etc.) han sido utilizadas para investigar la electrodeposición de películas poliméricas sobre sustratos conductores. En general, se ha encontrado que el paso inicial en la formación de estas películas es un proceso de nucleación y como primera aproximación, se ha encontrado también la aplicabilidad de los modelos existentes de nucleación y crecimiento a la formación de películas metálicas y a la formación de estas películas poliméricas.

El espesor promedio de estas películas puede ser determinado a partir de las leyes de Faraday [36].

$$d = \frac{qV_m}{nF\rho} \tag{4.5}$$

donde:

q = Densidad de carga de polimerización.

V_m = Volumen molar del monómero.

- n = Número de electrones involucrados en la reacción de polimerización.
- F = Constante de Faraday.
- ρ = Factor de rugosidad.

4.4.1. Películas de polipirrol

El análisis de los transitorios de corriente en el sistema 23 mM polipirrol/1 M KNO₃ sobre platino, realizado por Asavapiriyanont *et al.* [37] con el modelaje para cristalización metálica, les permitió sugerir un mecanismo de nucleación instantánea con crecimiento tridimensional para la formación de la película pirrólica. El estudio de N-metilpirroles [38] los condujo también a proponer la nucleación instantánea con crecimiento tridimensional y el posterior crecimiento hacia el seno de la solución. La formación de poli-N-metilpirrol se lleva a cabo, en estas condiciones, con control difusional mientras que la deposición de polipirrol ocurre bajo control mixto.

Estudios más recientes [39] indican que el nacimiento del polímero sobre la superficie del electrodo ocurre luego de la saturación de la solución en su vecindad con oligómeros mientras que el crecimiento continúa a través de la adición sucesiva de unidades monoméricas a las cadenas poliméricas depositadas. Fermín *et al.* [9] encontraron que la velocidad de expansión de la fase polimérica está controlada por su resistencia óhmica durante el crecimiento, sugiriendo que el crecimiento ocurre mediante la oxidación lenta del polímero depositado, seguida por la rápida adición de monómeros.

$$(P)_{\eta'_{s}} \xrightarrow{lento} (P)^{+\bullet}_{\eta'_{s}}$$
 (4.6)

$$P(ac.) + (P)_{n/s}^{*\bullet} \xrightarrow{rapido} P_{(n+1)/s} + e^{-} + 2H^{+}$$
(4.7)

4.4.2. Películas de polianilina

Se han observado dos estados diferentes de crecimiento y en la formación de polianilina [36]. La cronoamperometría muestra un máximo de corriente a tiempos cortos y un crecimiento exponencial de corriente a tiempos largos, la aparición de ese máximo a tiempos cortos, se asocia a un proceso de nucleación y crecimiento de una nueva fase hasta adquirir un recubrimiento total. La aplicación de la teoría [40] a estos resultados, muestra correspondencia con un proceso de nucleación progresiva y crecimiento bidimensional de islas.

Progresiva con islas 2D:

$$\frac{I}{I_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \exp\left(-\frac{2\left(t^3 - t_m^3\right)}{3 t_m^3}\right)$$
(4.8)

Instantánea con clusters 3D:

$$\frac{I}{I_m} = \frac{t}{t_m} \exp\left(-\frac{1(t^2 - t_m^2)}{2t^2}\right)$$
(4.9)

El espesor promedio de 200 nm para esta primera capa (mucho mayor al esperado para el crecimiento de una capa en dos dimensiones) indica que el crecimiento lateral de las islas de polianilina es mucho mayor que el crecimiento perpendicular a la superficie.

El crecimiento exponencial en corriente a tiempos largos, puede asociarse a un crecimiento unidimensional de agujas con ramificaciones [40].

En soluciones concentradas de anilina (≥ 0.1 M), el análisis cronoamperométrico a tiempos cortos, corresponde a un proceso de nucleación instantánea, es decir, hay una transición de nucleación progresiva a instantánea cuando se incrementa la concentración de anilina en el medio electrolítico. El análisis de estos resultados en términos de la velocidad de nucleación en el estado estacionario y la constante de velocidad de crecimiento, condujeron a Bade *et al.* [36] a concluir que la nucleación no es un paso electroquímico en el proceso total de polimerización y esa pudiera ser la situación cuando ocurre una oligomerización en las proximidades de la interfaz electrodo-electrólito y el posterior crecimiento de la película de polímero procede sólo después de la precipitación sobre la superficie electródica.

4.4.3. Películas de polimetoxibencenos

La oxidación electroquímica de metoxibencenos ha sido estudiada desde 1964 [41-49]. Ellos forman películas poliméricas cuando son oxidados sobre un electrodo de platino en acetonitrilo seco-sales de tetraalquil amonio. Un hecho común en estos compuestos es la formación de bicapas, aunque su morfología varía entre ellos. Cuando 1,2-dimetoxibenceno (veratrol) es oxidado sobre platino en acetonitrilo, se deposita sobre el electrodo un material verde, conductor, con un rendimiento orgánico de 98%. Bechgaard y Parker [42] reportaron, en 1972, la formación de un trímero de veratrol por oxidación electroquímica en acetonitrilo, en presencia de ácido trifluoroacético. Más tarde, la formación de esa especie fue confirmada [22]. La microscopía electrónica revela la presencia de dos capas, la primera compacta, observable al microscopio electrónico, que se ajusta a un modelo de nucleación instantánea y crecimiento 2D, su formación puede ser explicada bajo la premisa de que la oxidación del veratrol sobre platino es favorecida con respecto a la oxidación del depósito obtenido. Luego crece una segunda capa por nucleación instantánea y crecimiento unidimensional (1D), en una secuencia periódica de eventos, que dan origen a un arreglo fibrilar, no ramificado, capaz de orientarse en la dirección del campo eléctrico [45].

Con el 1,3-dimetoxibenceno (MDMB) también se forma una bicapa [25], la primera es una película dorada, uniforme, adherente, compacta, con espesor promedio de 50 nm, y sobre la cual crece otra película porosa, gruesa, estable, poco adherente, de color marrón. Estudios microgravimétricos y coulombimétricos permitieron definir ecuaciones cinéticas semiempíricas para la formación de estas capas [46]:

$$R_{p} = k (MDMB)^{0.3} (Electrólito)^{0.4} t_{pol} < 10 s$$

$$R'_{p} = k' (MDMB)^{0.9} (Electrólito)^{0.5} t_{pol} > 10 s$$
(4.10)

donde R_p y R_p ' son unidades de formación del polímero en cada capa.

Estudios espectroscópicos acoplados, in situ, con técnicas electroquímicas [29], ponen en evidencia la electropolimerización del 1,4-dimetoxibenceno (PDMB), observándose a bajos potenciales (< 800 mV/ (Ag/Ag⁺)) la formación de un catión adsorbido a la superficie electródica que puede desorberse posteriormente para formar especies oligoméricas en solución o reaccionar con otra molécula en la superficie electródica para formar un radical dímero. A potenciales mayores, el proceso de electropolimerización continúa conduciendo a un polímero 2D. A mayores concentraciones de PDMB (10^{-1} M), este proceso es acelerado, formándose un depósito pardo rojizo, producto de la polimerización 3D. El primer depósito es más compacto mientras que el segundo es de tipo coliflor.

4.5. MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN

Tal como fue planteado por Funt y Tanner [1], excepto por el paso de iniciación, la polimerización electroquímica procederá por los mismos mecanismos que la polimerización térmica para el mismo monómero en un medio ambiente similar. En la síntesis de polímeros conductores, en general preparados por oxidación de moléculas orgánicas aromáticas, el paso de iniciación es la formación del radical catión, bien por transferencia electrónica directa al electrodo o por reacción del monómero con especies intermediarias electrogeneradas. Una característica particular de la polimerización electroquímica es la posibilidad que ofrece de cambiar el curso de una reacción por inversión de la corriente o por aplicación de una corriente alterna.

4.5.1. Polimerización del pirrol

La reacción de polimerización es iniciada por remoción de un electrón del monómero pirrol, la oxidación del anión del electrólito soporte no es normalmente considerada pues ellos no sufren oxidación a potenciales de + 0.80 V en H₂O.

$$P \quad -e^- \to P^{+\bullet} \tag{4.11}$$

El siguiente paso es la formación del dímero por una secuencia EQE (Electroquímica-Química-Electroquímica) [2] de reacción.

$$P^{+\bullet} + P \to P^+ _ P^{\bullet} \xrightarrow{-2H^+, -e^-} P_P \tag{4.12}$$

A bajas concentraciones de pirrol pudiera ocurrir la dimerización del radical catión.

$$P^{+\bullet} + P^{+\bullet} \to P^+ _ P^+ _ \stackrel{-2H^+}{\longrightarrow} P_P \tag{4.13}$$

y la posterior extensión de la cadena

$$(P_P) - e^- \to (P_P)^{+\bullet} \tag{4.14}$$

$$(P_P)^{**} + P \to (P_P P)^{**} \xrightarrow{-2H^* - e^-} (P_P P) \qquad (4.15)$$

En general:

$$nP - 2ne^{-} \rightarrow (P_P_P_P)_{n/4} + 2nH^{+}$$
 (4.16)

La formación de polipirrol neutro es un proceso bielectrónico. El grado de oxidación de la película puede ser estimado a partir de una gráfica de [pirrol] *versus* la carga (Q), y asociación del exceso de carga con la oxidación posterior de la cadena polimérica. El resultado se confirma por preparación de una película de carga conocida y estudio pos-

terior del voltagrama en una solución libre de pirrol; los picos en la proximidad de 0.0 V y la carga asociada se atribuyen al ciclado de la película entre su forma neutra y oxidada. También por análisis químico se determina la relación monómero/anión en la película y el requerimiento de balance de carga permite estimar el grado de oxidación del polímero.

Los estudios espectroscópicos sugieren que el polipirrol está constituido por cadenas unidas fundamentalmente por los carbonos α (figura 4.10) [50]. En solución, se han detectado oligómeros de hasta 9 unidades repetitivas [9, 51]. Estudios elipsométricos [52] reportan una longitud promedio de 34 unidades repetitivas por deposición electroquímica de soluciones acuosas. La determinación del peso molecular para el polímero del β , β '-dimetilpirrol por técnicas radioquímicas [53] se ubica en el intervalo de 100 a 1000 unidades repetitivas, dependiendo de las condiciones de polimerización.



Figura 4.10. Estructura del polipirrol mostrando longitud y ángulos de enlace (ref. 50).

4.5.2. Polimerización de la anilina

El negro de anilina fue preparado por primera vez el siglo pasado cuando Letheby [54] observó la formación de un producto verde oscuro, granular, producto de la oxidación electroquímica de la anilina sobre un electrodo de platino en medio acuoso de ácido sulfúrico. La literatura [55-58] acepta la formación inicial de un radical catión intermediario que se acopla posteriormente a una especie neutra o catiónica y crece formando oligómeros (posiblemente en la vecindad del electrodo) hasta precipitación sobre la superficie electródica seguida de un crecimiento 1D. Las formas más importantes de acoplamiento son: cabeza-cola o sustitución 1-4 y, en menor grado, cola-cola, en este último caso para producir bencidina. El esquema 4.VI muestra una propuesta general de reacción:

Esquema 4.VI

 $\left[\bigcirc N_{H}^{H} \longrightarrow \left[\bigcirc N_{H}^{H} \right]^{\ddagger} \\ \left[\bigcirc N_{H}^{H} \right]^{\ddagger} + \left[\bigcirc N_{H}^{H} \right]^{\ddagger} \longrightarrow \left[\bigcirc N_{H}^{H} + 2H^{\ast} \\ \bigcirc N_{H}^{H} \bigcirc N_{H}^{H} + 2H^{\ast} \\ \bigcirc N_{H}^{H} \bigcirc N_{H}^{H} + 2H^{\ast} \\ \bigcirc N_{H}^{H} \bigcirc N_{H}^{H} + 2H^{\ast} \\ \downarrow^{\frown} \\$

La oxidación de anilina en medio ácido conduce a la formación del octámero emeraldina, producto electroactivo y conductor. Se han reportado cuatro formas representativas de la polianilina [59, 60] codificadas polímeros 1A y 2A (derivados de la amina) y polímeros 1S, 2S (derivados de sales de amonio). Estas formas son interconvertibles por vía química y electroquímica.



Base emeraldina.



Leucoemeraldina (sal blanca, aislante).



Emeraldina (base azul, aislante).



Emeraldina (sal verde, conductora).



Pernigranilina (base púrpura, aislante).

4.5.3. Polimerización de metoxibencenos

La oxidación electroquímica de los dimetoxibencenos se inicia con la formación del radical catión del monómero, acoplamiento con la especie neutra (o catiónica) y posterior crecimiento en una secuencia de pasos de transferencia electrónica y desprotonación. El veratrol forma un trímero por este mecanismo y el depósito, que en realidad es una sal orgánica (denominada en nuestro laboratorio como poliveratrol), está constituido por una asociación unidireccional de unidades triméricas acopladas secuencialmente con el contraión del electrólito soporte. Un esquema general de reacción, basado en evidencias espectroscópicas y espectrométricas [30, 61, 62], se presenta en el esquema 4.VII:

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

Esquema 4.VII



El poli-1,3-dimetoxibenceno (poli-MDMB) fue caracterizado espectroscópicamente [28, 61] y los resultados del análisis elemental fueron correlacionados con cálculos teóricos basados en la estructura más probable [28]. La integración de esta información condujo a la conclusión de que los anillos aromáticos en el polímero tienen un patrón de sustitución en posiciones 1, 3, 4, 6, con retención de los grupos metoxi. La inclusión de aniones del electrólito soporte en la matriz polimérica fue confirmada por energía dispersiva de rayos X (EDX). La estructura propuesta para el polímero se presenta en el esquema 4.VIII:



Esquema 4.VIII

El 1,4-dimetoxibenceno forma un depósito pardo-rojizo formado por asociación del poli-1,4-dimetoxibenceno (PDMB) con el contraión (BF₄⁻) del electrólito soporte, cuando es oxidado en CH₃CN/TFBTBN sobre platino. Estudios espectroscópicos y análisis elemental, así como la utilización de espectroelectroquímica *in situ* permitieron la identificación de especies intermediarias de reacción, la propuesta de un esquema de reacción y la elucidación de fragmentos poliméricos. El análisis por cromatografía de permeación de geles (GPC) mostró dos bandas de distribución de pesos moleculares para la fracción soluble en THF (\approx 7%) del poli-PDMB. En la primera zona se identificaron oligómeros de peso molecular 5M, 2M y M (M = masa molar del monómero) y un peso molecular promedio de 770 M en la segunda zona. El peso molecular de la fracción insoluble (\approx 93%) se estima sobre los 3600 M [61]. Muchas bandas espectrales fueron identificadas y asignadas [29], algunas se muestran en el esquema 4.IX:

Esqueina 4.12	Esc	luema	4.]	IX
---------------	-----	-------	-----	----



A baja concentración y bajo potencial ($E < 800 \text{ mV}/(Ag/Ag^+)$), se forma el radical catión por oxidación del PDMB,

$$C_6H_4(OR)_2 \longrightarrow \left[C_6H_4(OR)_2\right]^+ e^- \longrightarrow \left[C_6H_3(OR)_2\right]^+ + H^+ e^-$$

Este radical catión adsorbido puede desorberse y pasar a formar oligómeros en solución o reaccionar con otra molécula en la superficie del electrodo (bandas IR a 1664 y 1233 cm⁻¹, particularmente observadas con polarización s) para formar un dímero radical.

$$C_{6}H_{4}(OCH_{3})_{2}$$
 + $(C_{6}H_{4}(OCH_{3})_{2})^{+}$ - $(C_{6}H_{3}(OCH_{3})_{2} - C_{6}H_{3}(OCH_{3})_{2})^{+}$

A potenciales mayores (1.20 V) el proceso de electropolimerización continúa (depósito 2D); un aumento en la concentración de PDMB (10⁻¹ M) acelera el proceso y se forma un depósito pardo rojizo (polimerización 3D) con la estructura:



4.6. Electrodos modificados con polímeros conductores

En el entendido de que la reacción de polimerización procede vía radical catión (oxidación anódica) debemos tener en cuenta que la reacción será sensible a la nucleofilicidad del medio, lo que impone limitaciones en la elección del solvente y el electrólito, por ello, muchos estudios han sido realizados en solventes apróticos que tienen baja nucleofilicidad. Con relación al electrólito, hay que tener en cuenta su solubilidad, grado de disociación y nucleofilicidad. Sales con aniones nucleofilicos fuertes (hidróxidos, alcóxidos, cianuro, acetato, benzoato) no producen películas de buena calidad (estables, adherentes, flexibles, conductoras, inertes). La naturaleza del electrodo de trabajo es también crítica y el parámetro más importante a considerar es su inercia electroquímica, por lo que han sido muy utilizados los electrodos de platino y oro [63-78].

4.6.1. Electrodos con polipirrol

Películas de alta calidad fueron reportadas por Díaz *et al.* [8] y por Kanazawa *et al.* [64, 66] bajo condiciones galvanostáticas, en un medio electrolítico de acetonitrilo/tetrafluoroborato de tatraetilamonio (TFBTA). La adherencia de la película a la superficie del electrodo de platino fue mejor en presencia de pequeñas porciones de agua (< 10%). En la actualidad, se preparan películas de polipirrol sobre un gran número de sustratos, bajo condiciones potenciostáticas y galvanostáticas. En medio acuoso también se preparan películas de polipirrol sobre un gran número de sustratos y, ya es un clásico el trabajo de Dall'Olio *et al.* [67] quienes reportaron el negro de polipirrol, conductor, en solución acuosa de ácido sulfúrico. En un trabajo más amplio, Asavapiriyanont *et al.* [37] reportaron la formación de películas de polipirrol en medio acuoso ácido, básico y neutro y plantearon una correlación entre los resultados experimentales, las condiciones de síntesis, las propiedades y el mecanismo detallado de formación de las películas.

En general, puede establecerse que la aplicación sobre un electrodo, de un potencial positivo del orden de los 0.60 V/SCE, en un medio acuoso que contiene pirrol, resulta en la formación de una película de polipirrol que puede apreciarse a simple vista. La apariencia y color de la película dependen de la concentración de pirrol, pH, potencial y tiempo de oxidación, pero en general las películas gruesas son negras, mientras que las delgadas son amarillentas. La aplicación de potenciales muy altos produce películas de menor conductividad y poca adherencia.

4.6.2. Electrodos con polianilina

Las películas de polianilina pueden ser producidas por oxidación electroquímica de anilina vía potenciostática, galvanostática, con barrido de potencial o con pulsos de potencial. Las películas son depositadas, por ejemplo, a partir de una solución acuosa 0.1 M en anilina y 0.5 M en ácido sulfúrico, a temperatura ambiente, por aplicación de un potencial anódico de + 0.40 V/SCE, o mediante un proceso de ciclado de potencial en el intervalo –0.20 V a + 0.50 V/SCE. La polianilina preparada por técnicas de pulsos, presenta una morfología granular, poco adherente, atribuida a un crecimiento acelerado, aleatorio del polímero. Un resultado semejante se esperaría en la síntesis de polianilina con técnicas de barrido de potencial a altas velocidades (> 200 mVs⁻¹). La preparación de polianilina en procesos cíclicos a bajas velocidades de barrido de potencial es lenta en comparación con las otras técnicas, sin embargo, el depósito es de mayor uniformidad y adherencia [70]. La preparación de polianilina a potenciales altos produce sobreoxidación del polímero y empobrecimiento de sus propiedades. En su síntesis se obtienen como productos secundarios la bencidina y el 4-aminodifenilamina [63].

4.6.3. Electrodos con dimetoxibencenos

Se conoce que los metoxibencenos forman películas sobre un electrodo cuando son oxidados, vía electroquímica, en acetonitrilo seco, en presencia de sales de tetraalquilamonio. La formación y estabilidad de la película depende del medio electrolítico utilizado (por ejemplo, en perclorato, la película se redisuelve a altos sobrepotenciales) [62] y de las condiciones anhidras del medio (en presencia de agua, prevalece la formación de la acetamida) [76] y las propiedades físicas de la película varían con la naturaleza del material electródico (por ejemplo, adherencia).

La película puede ser preparada potenciostáticamente y con barridos de potencial. Así, por ejemplo, si se aplica un potencial constante de +1.60 V/(Ag/AgNO₃ (10⁻² M)) o se cicla el potencial en el intervalo 0.00 V, + 1.80 V/(Ag/Ag⁺), de un electrodo de platino, sumergido en una solución 0.1 M de dimetoxibenceno en tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TFBTBuN)/acetonitrilo, se obtiene un depósito conductor sobre la superficie del sustrato. Al igual que con otros polímeros electrosintetizados, la utilización de condiciones suaves de polimerización, por ejemplo: barridos lentos y bajos sobrepotenciales, producen películas con mayor adherencia y uniformidad; resultados similares se obtienen con la utilización de temperaturas bajas (~0 °C) durante su preparación.

El 4- metilanisol (4-MA) se oxida a 1.40 V/SCE en tetrafluoroborato de tetrabutilamonio 0.1 M en CH₃CN con formación de un intermediario rojo (catión radical) que difunde al seno de la solución (VC en figura 4.11). A 1.95 V se observan múltiples señales de oxidación, con formación de un depósito dorado sobre la superficie del electrodo. La formación de un dicatión radical a estos altos sobrepotenciales agiliza la formación del depósito. A altas velocidades de barrido de potencial, el primer pico se desdobla, probablemente debido a la oxidación del dímero formado [78].



Figura 4.11. Voltametría cíclica de 4-metil anisol 0.1 M en CH₃CN sobre Pt.

4.7. CONDUCTIVIDAD Y DOPAJE

Hemos llegado a un punto en que podemos detectar diferencias entre aislantes, semiconductores y conductores. Podríamos mencionar algunas características que permiten discriminar entre ellos:

1. Los conductores tienen conductividad de 10^5 S cm⁻¹ o mayores, la cual disminuye al aumentar la temperatura.

2. Los aislantes tienen conductividad del orden de 10^{-28} S cm⁻¹, la cual aumenta con la temperatura.

3. Los semiconductores tienen conductividad intermedia entre conductores y aislantes, la cual aumenta con la temperatura.

La figura 4.12 muestra el diagrama energético para un polímero altamente conjugado. La energía asociada con la formación de polarones, bipolarones y solitones está comprendida en la banda prohibida. En el caso de los bipolarones, además de niveles energéticos pueden observarse bandas.



Figura 4.12. Diagrama mostrando la modificación de la banda prohibida con el dopaje.

4.7.1. Conductividad eléctrica



Si aplicamos la ley de Newton (F = m a):

 $e_{\mathcal{E}_x} = m^* \frac{dv_{ix}}{dt}$ este término es igual para todos los electrones (4.17)

$$ne_{\mathcal{E}_x} = m^* \frac{d_{\mathcal{V}_{ix}}}{dt} \tag{4.18}$$

$$v = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} v_{ix} \tag{4.19}$$

v = velocidad neta de desplazamiento de los electrones en el eje x (en la dirección del campo eléctrico), n = número de electrones.

En ausencia de un campo eléctrico, la posición promedia de los electrones no cambia a pesar de su movimiento aleatorio.

En presencia de un campo eléctrico, la posición en la dirección del campo cambia y el electrón se desplaza en esa dirección, produciendo un flujo neto de carga y, por ende, el paso de una corriente eléctrica.

De acuerdo con la ecuación (4.18), la velocidad de desplazamiento debería aumentar linealmente con el tiempo, si el campo eléctrico es constante, lo cual no concuerda con los resultados experimentales. Esto se explica, si suponemos que los electrones encuentran obstáculos en su trayectoria y que después de cada colisión, se pierde la memoria del movimiento previo, haciéndose éste aleatorio, lo que ocasiona que la velocidad de desplazamiento varíe con el tiempo. En promedio, las co-lisiones ocurren cada intervalo de tiempo, τ , el cual se conoce como tiempo de relajación de la partícula.

El momento **m*v** se destruye en cada colisión según:

$$v' = \frac{m^* v}{\tau} \tag{4.20}$$

la cual está asociada a la fuerza que frenaría los electrones en su trayectoria:



En el estado estacionario, $m^* \frac{dv}{dt} = 0$, quedando: $e\varepsilon_x - \frac{m^*v}{\tau} = 0 \Rightarrow e\varepsilon_x = \frac{m^*v}{\tau}$ MATERIALES: ASPECTOS FUNDAMENTALES Y APLICACIONES, VOL. Ia

$$v = \frac{e \tau \varepsilon_x}{m^*} \tag{4.22}$$

Si definimos el flujo de corriente eléctrica, j, como:

$$\mathbf{j} = \mathbf{n} \, \mathbf{e} \, \mathbf{v} \tag{4.23}$$

$$\mathbf{j} = \mathbf{n}\mathbf{e}^2 \varepsilon_x \frac{\tau}{m^*} \tag{4.24}$$

Sabemos que la conductividad, σ , está representada como:

$$\sigma = \frac{j}{\varepsilon_x} \tag{4.25}$$

Sustituyendo la ecuación (4.24) en la ecuación (4.25):

$$\sigma = n e^2 \tau / m^* \tag{4.26}$$

En la conductividad de los polímeros, además del número de portadores de carga, hay que tomar en cuenta la movilidad de los mismos. La movilidad de los portadores de carga es directamente proporcional al grado de cristalinidad del material, de manera que la tendencia de los investigadores es tratar de preparar los polímeros con cadenas muy bien alineadas y con alto grado de orientación.

Al igual que en los semiconductores inorgánicos, se puede hablar de polímeros semiconductores de tipo-n (cuando el dopaje es reductivo) y el de tipo p (cuando el dopaje es oxidativo).

4.7.1.1. Efecto de la temperatura

Si todos los electrones tienen una energía promedio y viajan con una velocidad constante aleatoria, v; si l es la distancia media entre colisiones:

$$l = v \tau \tag{4.27}$$

De la teoría cinética clásica sabemos que:

$$\frac{m * v^2}{3} = kT$$
(4.28)

k =Constante de Boltzmann.

T = Temperatura absoluta.

Si despejamos τ de la ecuación (4.27) y lo sustituimos en la ecuación (4.26) nos queda:

$$\sigma = \frac{ne^2 l}{(3m * k T)^{\frac{1}{2}}}$$
(4.29)

Se consigue experimentalmente que la resistividad, ρ (= σ^{-1}) para los metales varía de acuerdo con:

$$\rho = \rho(T) + \rho_0$$

 ρ_0 =Contribución a la resistividad independiente de la temperatura, dependiente de la naturaleza del metal, su perfección o deformación.

 ρ (T) = Es una función dependiente de la temperatura: a temperaturas cercanas a la ambiente (≈ 20 °C), varía linealmente con la temperatura absoluta, mientras que a bajas temperaturas, ρ (T) varía con T⁵.

Para los semiconductores

$$\rho = \rho_0 \ e^{E/RT} \tag{4.30}$$

donde:

 ρ = Resistividad específica del material.

- ρ_0 = Constante extrapolada como la resistividad a temperatura infinita.
- E = Valor de la banda prohibida.

Si tomamos logaritmos,

$$\log \rho = \log \rho_0 + E/RT \tag{4.31}$$

Para un experimento realizado a diferentes temperaturas, una gráfica de log ρ versus $\frac{1}{T}$ nos permite medir E, de la pendiente, y ρ_0 del intercepto.

La forma más simple de medir la resistividad específica de un material es utilizando el método de las cuatro puntas, colocando una película delgada y compacta de la muestra sobre una superficie aislante previamente equipada con cuatro contactos eléctricos de oro, como se muestra en la figura 4.13. Se aplica una corriente pequeña entre los contactos



Figura 4.13. Arreglo sencillo del método de las cuatro puntas (a), comúnmente usado para la medida de conductividad de un material y el método de Van der Pauw (b). V es la diferencia de potencial, i es la corriente, d es el espesor de la película y s es la separación entre las puntas de prueba.

externos, midiendo la diferencia de potencial entre los contactos internos y, mediante la ley de ohm, se calcula la resistencia.

Determinación del poliveratrol sintetizado a 1.65 V, a 20 °C y 1 °C. Los valores fueron de 3.5 x 10⁻³ S cm⁻¹ y 8.7 x 10⁻⁴ S cm⁻¹, respectivamente [62].

4.7.2. Conductividad iónica

En este caso, la carga es transportada por iones, comúnmente por el anión dopante de una sal iónica cuya interacción con la cadena polimérica debe ser relativamente débil, para que ocurra el movimiento iónico. Normalmente la presencia de un solvente facilita el proceso de conducción, excepto para los electrólitos sólidos donde el mismo polímero tiene propiedades solvatantes. Si la interacción entre iones polímerodopantes es muy fuerte, se forman pares iónicos neutros no conductores bajo la influencia de un campo eléctrico. El parámetro que describe la conducción de estos materiales es la conductancia, Ω :

$$\Omega = \sigma \frac{A}{L} \tag{4.32}$$

donde A = área de la sección transversal y L = Longitud del conductor.

La conductancia, en adición a la conductividad, σ , incorpora el efecto de factores morfológicos y estructurales tales como: cristalinidad, tensión, selectividad de solvatación y otros factores que afectan las propiedades conductoras de estos materiales. Un sistema típico de conducción iónica, lo constituye el complejo polióxido de etileno con sales de metales alcalinos. Se ha establecido para estos electrólitos sólidos que la mayor conductividad iónica sólo ocurre en la fase amorfa y generalmente estos complejos amorfos se forman de polímeros precursores amorfos. Los métodos usados para el estudio de propiedades conductoras de polímeros iónicos son esencialmente los mismos que aquellos aplicados a soluciones electrolíticas. La tabla 4.2 muestra ejemplos de electrólitos sólidos y polímeros electrólitos.

Tabla 4.2. Ejemplos de polímeros conductores iónicos

Nafión		
Polióxido de etileno/LiClO ₄		
Polietilenimina/NaI		
Copolímero polióxido de propileno/poliuretano + LiClO ₄		
Eter corona/polifosfaceno/NaClO ₄ , LiClO ₄		
Diisocianatos/polióxido de propileno trioles		

4.7.3. Dopaje

El dopaje [79-91] es la situación mediante la cual, un polímero conjugado sufre un cambio de estado de oxidación asociado a un cambio en las propiedades del material (por ejemplo, variación en conductividad). Pequeñas cantidades de dopante producen grandes cambios en las propiedades del material dopado, lo que permite establecer una analogía con el concepto de dopaje conocido para los semiconductores inorgánicos tales como silicio y germanio, los cuales forman redes cristalinas en las cuales cada átomo comparte un electrón con cada uno de sus vecinos más cercanos y, al introducir una impureza con un electrón adicional reemplazando una fracción de esos átomos en la red, esos electrones extra estarán disponibles para la conducción eléctrica.

En el lenguaje familiar de los químicos, un polímero conductor dopado no es más que una sal con un par iónico, uno de los cuales es un buen conductor de la electricidad (el polímero) y el otro es el contraión de una sal presente en el medio. Cuando hablamos de dopaje de polímeros conductores nos referimos al pasaje de dicho polímero de un estado aislante a un estado conductor. El polímero puede doparse o desdoparse mediante la aplicación de una diferencia de potencial que permita la difusión del ion dopante fuera de la estructura polimérica.

El dopaje en polímeros conjugados es esencialmente una reacción de transferencia de carga que origina la oxidación o reducción parcial del polímero, con el consecuente cambio en las propiedades electrónicas del material. La oxidación parcial del polímero conjugado es conocida como dopaje-p y la reducción parcial como dopaje-n. El requisito de neutralidad eléctrica exige la presencia de un contraión denominado dopante, generalmente proveniente del medio electrolítico (electrólito soporte).

Material dopado-p:

$$P_x^{y+} + xyA^- \rightarrow \left(P^{y+}A_y^-\right)_x$$

Material dopado-n:

$$P_x^{y-} + xyM^+ \to \left(M_y^+ P^{y-}\right)_x$$

Tanto la oxidación como la reducción implican remoción o adición de electrones π , estando este proceso acompañado por relajación de las cadenas poliméricas, produciendo subniveles dentro de la banda prohibida sin producir ruptura de los enlaces σ y por lo tanto, la integridad de la cadena polimérica es preservada [80]. El polímero dopado es una sal iónica, uno de cuyos iones, el polímero, es conductor de la electricidad. Los polímeros conductores pueden ser dopados y desdopados por aplicación de un potencial eléctrico y, en consecuencia, el ion dopante difunde hacia o desde la estructura polimérica. En el polípirrol oxidado, el polímero tiene cargas positivas balanceadas por aniones dopantes. Estos aniones son expulsados de la película del polímero (desdopado) cuando se le aplica un potencial negativo y la película es reducida a su estado neutro, mientras que cuando se le aplica un potencial positivo, la película neutra se oxida (dopado) e incorpora aniones del medio.

En el estado no dopado, el polipirrol es neutro, transparente con coloración verdosa. Cuando está dopado es opaco, oscuro, casi negro.



ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

Algunos autores han estudiado aspectos del dopaje en pirrol tales como modificación de la geometría y estructura electrónica, mecanismo de las reacciones rédox en polipirrol dopado e intercambio de calor en el proceso de dopaje y sobreoxidación. El primer aspecto fue estudiado en polímeros con estados fundamentales no degenerados; como resultado, con dopantes electrodonantes aparecieron cargas extra en la cadena del polímero, que provocaron una evolución en la red de una estructura aromática hacia una estructura quinoide. Se formaron defectos de carga asociados a deformaciones de la red tales como: bipolarones, aparecieron nuevos estados electrónicos en la banda prohibida relativos al estado no dopado (éstos dieron origen a bandas bipolarónicas de décimas de eV de ancho). El proceso de oxidación-reducción de películas de polipirrol es capacitivo puro en niveles de alto dopaje, mientras que es difusiva en el polímero neutro [83], la conductividad iónica de la película es determinada por la concentración de exceso de electrólito libre dentro de la película, los aniones que balancean la carga del polímero, no contribuyen a la conductividad iónica. La oxidación del polipirrol, de medidas microcalorimétricas, es endotérmica y dependiente del potencial, la mayor contribución energética debida a la generación de los portadores de carga en la matriz polimérica; los cambios de calor fueron susceptibles a la presencia de reacciones adicionales tales como disociación del solvente, cambios de dopaje y sobreoxidación.

El dopaje en polianilina, metoxibencenos y otros polímeros conductores ha sido extensivamente estudiado. La transición de aislante a polímero de máxima conductividad por dopaje de polianilina (5 S cm⁻¹) ha sido explicado en términos de protonación seguida por una reacción rédox interna productora de bipolarones inestables que generan posteriormente polarones [90, 91].

Para el poliveratrol se ha encontrado una capacidad de carga de la película entre 10 y 11.5 % estableciéndose una relación entre la carga del dopaje obtenida de la voltametría cíclica y la carga de obtención del depósito (\approx 100%) por cronoamperometría [78]. La capacidad de carga es máxima a 1.45 V y es mínima a potenciales de deposición del polímero cercanos a 1.60 V por reducción en longitud y fusión de cadenas poliméricas e incremento en la resistencia. La figura 4.14a muestra la voltametría cíclica de una película de poliveratrol obtenida a 1.20 V en solución 0.1 M de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio en acetonitrilo. Se observan dos picos de oxidación y dos de reducción asociados al



Figura 4.14. (a) Señal voltamétrica de poliveratrol depositado a 1.20 V en TFBTBuN 0.1 M en acetonitrilo. (b) Señal voltamétrica de Poliveratrol depositado a diferentes potenciales en tetrafluoroborato de tetrabutilamonio 0.1 M en acetonitrilo.

monocatión y dicatión radical. La no reversibilidad de las señales puede ser debida a: 1) que el transporte de carga a través de la matriz sea lento, 2) limitaciones en la velocidad de entrada y salida de contraiones a la matriz polimérica, 3) cambios del volumen del polímero por hinchamiento, 4) cambios estructurales dentro de la película sólida. Para el poliveratrol, los procesos de transporte de carga y difusión de contraiones son competitivos en velocidad bajo las condiciones estudiadas. Un incremento en la masa del depósito, trae consigo un incremento de las corrientes de pico, tanto en la región de oxidación como de reducción por el aumento de los centros rédox en el polímero (figura 4.14 b) [78].

Estudios realizados con el poli-(4-metilanisol), muestran una mayor capacidad de carga de la película, reversibilidad y estabilidad en el intervalo de potencial de -2.00 V a + 2.00 V y la velocidad de oxidación de la película varía con la temperatura del depósito (figura 4.15). La conductividad, sin embargo, es inferior a la del poliveratrol. La figura 4.16 muestra la respuesta de una película de poli-p-metoxianilina sobre Pt y acero.



Figura 4.15. Efecto de la temperatura en la velocidad de oxidación de una película de poli-4-MA.



Figura 4.16. Respuesta voltamétrica en H_3PO_4 1M, de P-DMA crecida sobre Pt y acero.

4.7.4. Relación estructura-conductividad

En general se ha encontrado que, derivados sustituidos de monómeros, que generan polímeros conductores, tienen conductividad diferente a la de aquellos polímeros derivados del monómero sin sustituir [92-98]. Se han reportado numerosos polímeros pirrólicos, N y β sustituidos. Díaz *et al.* [92] han atribuido el descenso en conductividad de polipirroles N- sustituidos al efecto estérico de los sustituyentes que, entre otras cosas, pueden alterar la planaridad anillo-anillo a lo largo del polímero, desestabilizando la conjugación en la cadena polimérica. Sustituyentes voluminosos en posiciones β del pirrol también presentarían este efecto (tabla 4.3).

La generación de copolímeros pirrol/derivado de pirrol conduce a materiales de conductividades intermedias. Millán [20] encontró que la presencia de grupos cetoácidos enlazados directamente al anillo pirró-

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

Derivado del Polipirrol	σ (S. cm ⁻¹)
Polipirrol	29 - 100
N-metil-	10-3
N-etil	2x10 ⁻³
β-metil	13
β-etil	6
β, β'-dimetil	10
β , β '-dibencil	10-3

Tabla 4.3. Conductividad de derivados del polipirrol

lico en posición β , producen películas poliméricas de baja conductividad. La conductividad de la película es afectada por un incremento en el espaciamiento anillo pirrólico-grupo funcional, disminuyendo a medida que el espaciamiento incrementa.

En los estudios realizados con metoxibencenos, efectos estéricos y distorsiones en las cadenas poliméricas, parecen ser los factores más influyentes. A continuación se presentan valores de conductividad relativa (tabla 4.4):

Polímero	Conductividad (S cm ⁻¹)	Referencias
poli-(p-metoxianilina)	≈ 1	94
poli-(p-dimetoxibenceno)	$10^{-2} - 1$	6
poli-(Veratrol)	$10^{-2} - 10^{-4}$	45, 62
poli-(m-dimetoxibenceno)	2.5 x 10 ⁻⁴	28, 95
poli-(p-metilanisol)	< 10 ⁻⁴	78

Tabla 4.4. Conductividad de derivados de poli-(metoxiaromáticos)

Cuando se requiere realizar medidas más exactas de conductividad en polielectrólitos, se utiliza el método de frecuencia variable. En este caso se mide la impedancia en la celda de prueba, utilizando la expresión:

$$Z = R - \frac{i}{\omega C} + i\omega L \tag{4.33}$$

donde:

 $i=\sqrt{-1}$, R = Resistencia, C = Capacitancia, L = Inductancia, ω = Frecuencia angular.

Los términos de la derecha de la ecuación representan los componentes resistivo, capacitivo e inductivo. En la práctica, los datos se representan en forma gráfica: componente real (resistivo) *versus* componente imaginario (capacitivo), el componente inductivo normalmente puede ser ignorado. Ello permite la construcción de un circuito equivalente, la determinación de la resistencia del electrólito y su conductividad, conocida la constante de la celda.

4.8. DEPÓSITOS METÁLICOS SOBRE POLÍMEROS CONDUCTORES

La generación de sitios catalíticamente activos sobre electrodos modificados con polímeros, es posible por varios métodos:

i. Por la unión de la molécula que contiene los sitios catalíticamente activos al monómero y posterior electropolimerización sobre el electrodo sustrato.

ii. Oclusión de suspensiones coloidales o incorporación electrostática del componente activo durante la electrosíntesis del polímero.

iii. Por electrodeposición del catalizador sobre la matriz polimérica.

iv. Anclaje del catalizador en la matriz polimérica vía química o electroquímica.

La electrodeposición de partículas metálicas sobre electrodos modificados con polímeros, ha ganado interés por su aplicación potencial en el área de la electrocatálisis [99-109]. Técnicas electroquímicas de barrido, estáticas y pulsos han resultado ser exitosas en la preparación de estos depósitos. La presencia de la estructura polimérica previene la aglomeración y coalescencia durante la deposición y estabiliza las micropartículas sobre el electrodo. El tamaño y la dispersión de las partículas parece ser controlable a través de los parámetros electroquímicos. La vía electroquímica de deposición permite la formación de codepósitos o un procedimiento secuencial para la formación de partículas multielementales. La oxidación selectiva de estas partículas puede adicionalmente producir partículas metal/óxido metálico. Con polímeros porosos, se puede conseguir alguna selectividad basada en el tamaño del poro, con el uso de agentes entrecruzantes. Weisshaar y Kuwana [103] han establecido una especie de regla, todavía por confirmar, los metales que normalmente forman núcleos sobre defectos superficiales y crecen bidimensionalmente sobre un sustrato, forman partículas tridimensionales en presencia del polímero. Los conductores modificados con partículas uniformemente distribuidas en su seno han mostrado una mayor actividad catalítica que aquellos polímeros modificados sólo en la interfaz polímero/electrólito [105]. En la literatura se encuentran numerosos trabajos de modificación de polímeros conductores con electrodepósitos de partículas metálicas: pirrol, anilina, metoxibencenos, v otros, Como ejemplo, se reporta la electrodeposición de partículas de cobre sobre una matriz de poli-(1,3-dimetoxibenceno, PMDMB). Se realiza previamente una voltametría para definir el intervalo de potenciales de trabajo (deposición por barrido) o el potencial a ser aplicado (experimento potenciostático). El cobre es electrodepositado sobre Pt / PMDMB a partir de una solución 5 x 10⁻² M de CuSO₄/0.5 M KHSO₄ a -0.35 V/(Ag/ AgCl). El tiempo de electrólisis se optimiza por microscopía electrónica. El electrodo así preparado fue utilizado en experimentos de reducción de CO₂ con resultados interesantes [104, 109].

De interés también en la electrocatálisis es la incorporación de complejos de los metales de transición en el polímero; ello puede realizarse por la incorporación de un anión complejo como contraión durante la polimerización electroquímica, por electropolimerización del monómero con sustituyentes de complejos de los metales de transición y por la formación de codepósitos complejo metálico/polímero conductor. Mediante polimerización anódica se ha preparado una película del copolímero pirrol/[Ru (2,2²-bipiridina)₂ (3- pirrol-1-metilpiridina)Cl]⁺, el contenido de rutenio puede ser incrementado por un aumento de la relación complejo metálico/pirrol en la solución electrolítica y por un incremento en el potencial de polimerización. La incorporación del complejo de rutenio en el polipirrol incrementa su conductividad iónica y decrece su conductividad electrónica.

4.9. Métodos espectroelectroquímicos en el estudio de polímeros conductores

Es muy importante, para la elucidación de mecanismos de reacciones electroquímicas, hacer un seguimiento de las especies intermediarias para identificar, cuantificar y obtener información cinética de formación y desaparición de esas especies en una reacción electroquímica. Las técnicas espectroscópicas acopladas a los experimentos electroquímicos, ofrecen una excelente alternativa para el estudio de la interfaz a niveles moleculares, pudiéndose detectar cambios de la superficie electródica ocasionados por fracciones de recubrimiento de una monocapa. El desarrollo de equipos de respuesta muy rápida, ha sido de gran utilidad en la detección de especies reactivas de tiempo de vida media muy corta, permitiéndonos así entender los eventos que ocurren muy temprano en las reacciones. El uso de técnicas diferenciales y de polarización permiten detectar fracciones muy pequeñas de una monocapa de especies con bandas fuertes de absorción.

Son muchas las técnicas usadas hoy en día para estudios espectroelectroquímicos [110-117], pero en esta sección nos limitaremos a aquellas usadas en nuestro laboratorio: UV-visible, infrarrojo y resonancia paramagnética electrónica.

4.9.1. UV-visible

Esta técnica ha sido la más ampliamente usada en estudios espectroelectroquímicos y consiste en enfocar un haz de luz monocromática, algunas veces polarizado paralela o perpendicularmente al plano de incidencia sobre la superficie electródica, a un ángulo de incidencia conocido, midiendo la intensidad del haz reflejado en función de la longitud de onda (λ) dentro del intervalo de UV-visible, potencial o tiempo. La figura 4.17 muestra un diagrama del ensamblaje de un experimento



Figura 4.17. Arreglo experimental para espectroscopía UV-visible in situ.

de UV-visible. Consiste en una fuente de luz intensa (altamente estabilizada), monocromador, polarizador con celda y fotodetector. Las medidas se realizaron con una celda equipada con dos ventanas de cuarzo que permiten un ángulo de incidencia de 60°, con su arreglo de 3 electrodos (el de trabajo es un disco de platino pulido a espejo). El detector utilizado permitió tomar espectros cada 30 ms y consiste en un sistema óptico de arreglo de diodos OMA III (*Optical Multichannel Analyzer*) el cual permite:

i. Registro y almacenaje de espectros corridos simultáneamente con un cronoamperograma o voltagrama.

ii. Obtención de transitorios ópticos a diferentes longitudes de onda.

iii. Relajación espectroelectroquímica a circuito abierto a una determinada longitud de onda.

La técnica se utiliza para medir los espectros de especies a diferentes etapas de la reacción, a fin de obtener información cualitativa y cuantitativa de intermediarios y productos. Simultáneamente se obtiene información cinética y mecanística.

El proceso de polimerización anódica involucra la formación de un catión radical, el cual es susceptible de perder un protón para producir un radical libre, perder otro electrón para formar un ion carbonio, combinarse con una unidad monomérica neutra o con otro radical para formar un dímero el cual, si es electroactivo permite la iniciación de la polimerización. La técnica de espectroscopía UV-visible nos permite hacer un seguimiento de estos procesos.

Las figuras 4.18-4.20 muestran los espectros UV-visible obtenidos para orto, meta y paradimetoxibenceno. En la figura 4.18 se observa que al potencial del primer pico voltamétrico (1.20 V), la señal mayoritaria se observa a 520 nm. Esta banda la hemos asignado a la formación del catión radical del veratrol. El estudio del pico voltamétrico indica la participación de dos electrones en el proceso, correspondiendo al color rojo de la especie que difunde a ese potencial, desde la superficie electródica hacia el seno de la solución. A tiempos largos, se observa la formación de poliveratrol cuya señal se observa a 640 nm.



Figura 4.18. Espectros de Reflectancia UV-visible *in situ*, tomados a varios valores de potencial, para detectar las especies intermediarias absorbentes en la reacción de oxidación de veratrol en TFBTBuN (0.1 M)/ CH₃CN.



Figura 4.19. Espectro de reflectancia UV-visible *in situ*, tomado durante la oxidación anódica del 1,3-DMB sobre Pt en CH₃CN / TFBTBuN (0.1 M). Se hizo un ajuste por deconvolución, a seis bandas Gausiana a 330, 375, 417, 470, 527 y 595. E =1.64 V.



Figura 4.20. Espectros de reflectancia UV-vis tomados *in situ*, durante la electrooxidación del 1,4-DMB sobre Pt en CH₃CN/NaClO₄

4.9.2. Infrarrojo

Esta técnica acoplada a sistemas electroquímicos se tornó de gran interés en la década de los 80 cuando el grupo de Bewick reportó [111] acerca de las especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo mediante técnicas de reflectancia especular modulada, y espectros de adsorbatos en el orden de una submonocapa.

El experimento consiste en hacer incidir radiación IR a través de una película delgada del analito residente, entre la superficie del electrodo y la ventana óptica. La película del analito debe ser tan delgada que permita minimizar interferencias debidas al solvente. Si se presiona la superficie del electrodo pulido a espejo contra la ventana óptica, se pueden lograr espesores de 10μ a 1μ . Para obtener una buena relación señal/ruido es preciso que el ángulo de incidencia sea muy cercano al ángulo de Brewster del material de la ventana óptica para lograr que la reflectividad de la luz polarizada alcance un mínimo, lo cual implica que la transmisión de energía a través de la ventana sea máxima.

Se pueden tomar espectros IR con un monocromador dispersivo o con transformadas de Fourier (FTIR). El uso de FTIR permite mayor rapidez en las medidas, una alta potencia para la detección y alta precisión en la medida de la frecuencia debido al uso de un láser interno de referencia. El arreglo para realizar los experimentos está ilustrado en la figura 4.21.

La figura 4.22 muestra los espectros de FTIR tomados para los polidimetoxibencenos, y las asignaciones de bandas están resumidas en las tablas 4.5 y 4.6.



Figura 4.21. Arreglo para los experimentos de espectroscopía de IR in situ.



Figura 4.22. Espectros de reflectancia de: (a) Poliveratrol (*ex situ*), (b) poli–MDMB (*ex situ*) y (c) del poli-PDMB (*in situ*).

Poliveratrol	1,3-dimetoxibenceno	
[asignación de bandas]	[asignación de bandas]	
2984]	3000[v (C-H)] arom.	
2962 [v (C-II)] arom.	2963	
2935[V (CH ₃)] _{asim.}	$[2926] [V (C-H)]_{alif.}$	
2830[V (C-H ₃)] _{sim.}	2830	
1632	1635	
$ 1532\rangle [V (C=C)]_{arom}$	$\begin{bmatrix} 1605 \\ 1504 \end{bmatrix}$ [V (C=C)] arom	
1473	1584	
1453[δ (CH ₃)] _{arom}	1529	
1399[δ (CH ₃)] _{simet.}	14502	
1274[v (C-O)]	1379[v (CH ₃]	
1220 1167	1206[v (C-O-C)] _{asim.}	
$ 1165 \rangle [p (=CH)]_{arom}$	1028 [V (C-O-C)] _{sim.}	
11555	830 [V (C-H)] arom.	
1061[V (C-O)]	1	
$787[\gamma (=CH)]_{arom.}$		
$\begin{bmatrix} 633 \\ 549 \end{bmatrix} \qquad [\delta' \text{ (anillo)}]$		

Tabla 4.5. Bandas observadas para poli-dimetoxibencenos

Tabla 4.6. Bandas observadas durante la oxidación del 1,4- dimetoxibenceno

Catión radical	Oligómeros	Película polimérica	
2968 2943 2880 2844 [V (C-H)]	1663 [ν (C=C)] _{arom.} 1635 [ν (C-C)] 1511[ν (C-C)] 1467[ν (C=C)] _{arom.}	$ \begin{array}{c} 1663\\ 1635\\ 1592\\ 1498\\ 1467 \end{array} [V (C=C)]_{arom.} $	
1511[v (C-C)]	1262[v (C-O)]	1.079	
1467[v (C=C)] _{asim.}	$1238 \\ 1147 $ [V (C-O-C)] _{asim.}	1377[v (C-CH ₃)]	
1238[V (C-O-C)] _{asim.}	114/5	1262[v (C-O)]	
1038[v (C-O-C)] _{sim.}	D-C)] _{sim.} 1147[v (C-O-C)] _{sim.}		
		1040[v (C-O-C)] _{sim.}	

En la obtención del poliveratrol, los resultados de FTIR mostraron que durante la oxidación se mantuvo la aromaticidad y los grupos –OCH₃ permanecieron en el producto final. El desplazamiento de la frecuencia (respecto al veratrol sin reaccionar) sugirió una interacción asociativa. Las bandas atribuidas a los modos de deformación de C-H aromáticos
se modificaron significativamente por pérdida de enlaces C-H durante el crecimiento del depósito. Esto se explicó por el acoplamiento de anillos aromáticos para formar un sistema más grande de anillos con grupos –OCH₃ en posiciones orto y para, dejando 2 hidrógenos adyacentes en cada anillo bencénico, o bien con una sustitución para, más simétrica, dejando sólo un hidrógeno aislado en posición para relativa. Esto nos permitió saber que el veratrol no polimerizaba formando una cadena lineal, sino que, en una etapa inicial, se formaba el catión radical del hexametoxitrifenileno, el cual constituía la unidad monomérica que luego crecía en la superficie del electrodo en forma de fibrillas.

En el caso del 1,3-DMB también se evidenció la retención de los –OCH₃. La desaparición de la banda a 762 cm⁻¹, con respecto al monómero, indica que ya no hay sólo sustitución 1,3-, lo cual implica que hay un crecimiento del polímero formando una cadena lineal.

Para el 1,4-DMB se hizo un seguimiento in situ durante la polimerización a circuito abierto y los resultados de muestran en la tabla 4.7.

Número de	
onda (cm ⁻¹)	Asignación
3070	(C-H) _{arom.}
3014	Sobretono de deformación del -CH ₃
2953	Estiramiento (-CH)arom.
2938	
2911	Vibraciones que generan bandas tripletes
2836	
2589	Grupos –OCH3 unidos al anillo aromático
2557	
2481	
2057	Sobretonos debidos a sustitución para- en el anillo aromático
1969	
1637	
1520	Vibraciones de estiramiento en el plano de enlaces C=C aromáticos
1469	
1454	Deformación asimétrica y simétrica de CH ₃ (OCH ₃)
1440	
1297	V (CO)
1264	V (CO)
1241	β (=CH)
1250	Estiramiento (C-O-C) _{sim.}
1040	Estiramiento (C-O-C) _{asim.}

Tabla 4.7. Bandas de IR de transmisión observadas durante la polimerización a circuito abierto del 1,4-dimetoxibenceno

La presencia de las bandas mostradas, evidencia la existencia de especies adsorbidas perpendicularmente a la superfície del electrodo, a través del grupo –OCH₃.

En el p-DMB se evidenció por infrarrojo un cambio de orientación de las moléculas cuando se varía la concentración del monómero: a bajas concentraciones, el enlace involucra la donación de electrones del orbital π de las especies adsorbidas hacia orbitales vacíos del metal con una retrodonación *d-p* π del orbital *d* del metal al orbital vacío π^* del adsorbato, indicando que la molécula se adsorbe en forma planar sobre la superfície del electrodo, mostrando una simetría D_{2v}, la cual pasa a C_{2v} a concentraciones más altas. Estos ejemplos nos dan una idea de la potencialidad de esta técnica espectroscópica acoplada para la caracterización de las especies y la elucidación de mecanismos de reacción (véase el capítulo 12, vol. Ib).

4.9.3. Resonancia de spin electrón o resonancia paramagnética electrónica

Si tenemos un electrón desapareado con un spin neto $(\pm s)$, un campo magnético que actúa ordenando el sistema de spin, y un campo de radiación electromagnética (microondas) que interacciona con los electrones, debemos tomar en cuenta las interacciones (spin electrónico-campo magnético) y (spin electrónico-spin nuclear) para la conservación de la energía, basados en los criterios de resonancia, los cuales implican que la energía de la radiación electromagnética, hv, debe ser igual a la energía del campo magnético, gBH (donde g es el factor espectroscópico de desdoblamiento, H es la intensidad del campo magnético, en Gauss y β es una constante conocida como el Magnetón de Bohr y tiene un valor de 0.9273x10⁻²⁰ erg G⁻¹). Para mejor conveniencia experimental, se fija un valor de frecuencia de microondas y se varía el campo magnético hasta conseguir la situación de resonancia. El área bajo la curva que representa la banda de absorción, nos indica el número de spins presentes en la muestra. La forma del espectro nos proporciona información cualitativa del tipo de interacción del spin electrónico con sus alrededores, del spin electrónico con el núcleo con el cual interactúa y el grado de deslocalización del electrón. Generalmente la señal que se obtiene tiene la forma de una lorenziana o gausiana y los espectros son reportados mejor como la primera derivada de esas curvas. Cuando no hay interacciones entre el spin del electrón desapareado y su ambiente o cuando la concentración de la muestra es muy alta, la señal que se observa es un singulete; de lo contrario, observaremos multiplicidad en las líneas conocidas como líneas hiperfinas (hfs). Los químicos usamos esta técnica para el estudio de radicales orgánicos involucrados en electroquímica, fotoquímica, radioquímica, pirólisis y química de polímeros. Aunque hay muchas otras aplicaciones en química, no las mencionaremos por estar fuera del objetivo de este libro.

La figura 4.23 muestra el diagrama de energía para el caso más simple que es la presencia de un electrón en un campo magnético externo H (P_A y P_E representan la probabilidad de transición electrónica para absorción y emisión, respectivamente).



Figura 4.23. Diagrama energético para el nivel de spín $\frac{1}{2}$ de un electrón libre y representación esquemática de los spíns.

El electrón desapareado interacciona con sus alrededores hasta alcanzar el equilibrio térmico, y la relación de probabilidad de transición será:

$$\mathbf{P}_{\mathrm{F}} / \mathbf{P}_{\mathrm{A}} = \mathbf{e}^{(\varepsilon/k\mathrm{T})} = \mathbf{e}^{(g\beta \mathrm{H}/k\mathrm{T})}$$
(4.34)

donde k es la constante de Boltzmann ($1.380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

El factor g es característico de cada especie. Para un electrón libre, g tiene un valor de 2.00232. Todos los valores de g reportados para moléculas orgánicas oscilan entre 2.0007 y 2.0120. La figura 4.24 muestra como la diferencia de energía entre los niveles es directamente proporcional a la fuerza del campo magnético aplicado.



Figura 4.24. Diagrama energético mostrando el desdoblamiento para un sistema de spín electrónico en presencia de un campo magnético.

Para optimizar la transición, se puede polarizar, aplicando un campo magnético de referencia, $H_1 \perp H$ causando que el momento magnético inicial sufra un torque por la aplicación de H_1 y podría ser intensificado cuando H_1 y s rotan a la misma frecuencia.

Un polarón tiene, por ser una especie paramagnética, spin ½, por lo que se espera que produzca una señal EPR, por el contrario, un bipolarón no posee spin neto y, por ende, no podremos observar señal de resonancia. El polarón posee un electrón localizado en un nivel de energía y la interacción de ese electrón con sus alrededores implica la formación de una banda semillena, la cual es responsable de las propiedades metálicas del material polimérico.

La espectroscopía de resonancia paramagnética (figura 4.25) es de gran utilidad en el estudio in situ de polímeros conductores, puesto que nos permite:

i. Detectar la presencia de polarones y cuantificar la concentración de spins.

ii. Seguir la cinética de formación y desaparición de los polarones, realizando un experimento con la aplicación al ET del potencial de oxidación durante un tiempo determinado y registrando la señal durante ese



Figura 4.25. Diagrama de bloque de un sistema de resonancia paramagnética electrónica (EPR).

tiempo, pudiéndose así cuantificar la concentración de polarones. Luego, se abre el circuito y se hace un seguimiento de la variación de la concentración con el tiempo (como la concentración es proporcional al área bajo la curva de la línea principal, si éstas son angostas se puede tomar la altura en lugar del área).

iii. Detectar la formación de bipolarones para ello, se hace un experimento de dopaje, midiendo la concentración de spins (C_s) (número de spins por unidad de volumen) en función de la concentración de dopante (C_d) (número de carga de dopante por unidad de volumen).

La caída de la relación C_s/C_d con el tiempo, es indicativa de la formación de bipolarones.

El paramagnetismo del poliveratrol fue confirmado tomando un espectro de EPR a una muestra sólida del material a temperatura ambiente, observándose un singulete fuerte con g = 2.0032, sin estructura hiperfina (figura 4.26a) indicativo de un electrón libre localizado, sin interacción con el spin nuclear de los protones. El número de spins fue cuantificado (2.4 x 10¹⁹ spins g⁻¹). Este valor fue más bajo que el esperado de 1.47 x 10²¹ spins g⁻¹, debido probablemente al acoplamiento de spins de algunas unidades muy cercanas, por el principio de exclusión de Pauli. Un resultado muy similar fue obtenido para el poli-MDMB. En el caso del poli-



Figura 4.26. Espectros EPR de poli-dimetoxibencenos: (a) Poliveratrol (estado sólido), (b) Catión radical de 1,4-dimetoxibenceno (in situ), (c) Oligómeros del 1,4- dimetoxibenceno (*in situ*) y (d) poli- (1,4-dimetoxibenceno) (estado sólido).

PDMB, se hizo un seguimiento in situ durante la oxidación del monómero en un electrodo de Pt polarizado a un potencial fijo a diferentes concentraciones en acetonitrilo/tetrafluoroborato de tetrabutilamonio 0.1 M. A bajas concentraciones del polímero y a potenciales mayores que 0.90 V/(Ag/Ag⁺), se observó un espectro con 9 líneas hiperfinas (g = 2.013) (figura 4.26b), correspondiente al catión radical del PDMB. La estructura hiperfina se justifica por la superposición de dos radicales con el mismo valor de g pero con entornos diferentes: Al aumentar el potencial del electrodo a 1.20 V el espectro fue más complejo (figura 4.26c) con cerca de 27 líneas hiperfinas probablemente debido a una mezcla de radicales de oligómeros.



Cinco líneas de intensidades relativas: 1: 4: 6: 4: 1 interactuando con los cuatro protones equivalentes del anillo aromático.

Cuatro líneas de intensidades relativas: 1: 3: 3: 1, por la interacción con tres protones equivalentes.

A concentraciones más altas de PDMB y potencial de 1.20 V, se observó un singulete de 0.75 G de ancho (más ancho que el de la muestra del polímero en estado sólido). Este ensanchamiento de la señal es atribuible a la velocidad de interconversión entre los radicales I y II. En este experimento se observó la presencia del polímero depositado sobre el electrodo de trabajo (figura 4.26d).

4.10. Electrocatálisis

Muchos materiales electrocatalíticos están basados en metales nobles o metales de transición puros, formando aleaciones o combinados formando óxidos o macrociclos. Para incrementar su actividad catalítica, estos materiales son usualmente dispersos sobre un sustrato apropiado. La superficie de contacto electrocatalizador-sustrato es incrementada considerablemente si el sustrato base lo constituye un polímero conductor, de esta manera también se amplía sustancialmente la superficie de interacción catalizador-material electroactivo [118-139]. Desde un punto de vista de seguridad y confianza, estos electrocatalizadores deben ser resistentes a cambios abruptos de tipo mecánicos, térmicos y eléctricos.

4.10.1. Oxidorreducción de oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno ha sido ampliamente estudiada y aún permanece en un alto grado de complejidad, no controlable a satisfacción y un tema muy interesante de estudiar por su aplicación en celdas de combustible. El uso de electrodos modificados con polímeros conductores ofrece una gama de resultados interesantes que contribuyen al entendimiento del fenómeno. El O₂ puede ser reducido electroquímicamente a H_2O_2 y posteriormente a H_2O . Se nos plantean dos problemas en el proceso rédox del oxígeno, en primer lugar la conversión directa de O₂ a H_2O por vía electroquímica, obviando el paso intermediario altamente energético de formación de peróxido, el otro, la inhibición en el desprendimiento de oxígeno por electrólisis del agua, para ampliar las posibilidades de electrosíntesis en medio acuoso [119]. La figura 4.27 muestra la respuesta obtenida para el desprendimiento de oxígeno sobre electrodos de Pt y Pt/PV. Algunos resultados se muestran en la tabla 4.8.



Figura 4.27. Reacción de desprendimiento de oxígeno sobre platino (Pt), y poliveratrol (PV) en varios medios electrolíticos. PV (f) = PV sintetizado a 0 °C.

Polímero	Medio	Productos
Polimetacril-P*	H ₂ SO ₄ , 0.05 M	H ₂ O
Polipirrol, Fe[Pc(SO ₃ ⁼) ₄]	NaOH 0.1 M	H ₂ O
Poliveratrol	$(NH_4)_2C_2O_4$	Inhibición de O2

Tabla 4.8. Reducción de oxígeno sobre electrodos modificados con polímeros

* P = 1-vinil-2 pirrolidona, copolímero de -NH-\$\$\phi-(Fe^{III} porf.).

4.10.2. Reducción de dióxido de carbono

La reducción electroquímica del dióxido de carbono sobre electrodos modificados se ha estado desarrollando, hacia la búsqueda de altos rendimientos y de productos de interés petroquímico, mayor selectividad hacia su formación y bajo consumo de energía. Un estudio de la reducción del dióxido de carbono sobre electrodo de platino modificado con poliveratrol en medio acuoso, mostró en general un incremento en la formación de productos (incluyendo desprendimiento de hidrógeno) y un porcentaje de conversión mayor, comparado con la reducción sobre platino puro. También se observó un corrimiento en el potencial de reducción hacia valores menos catódicos [124]. En otro estudio se incorporaron micropartículas de cobre a la matriz de poli-(MDMB) e igualmente hubo desplazamiento del potencial de reducción del CO₂ hacia valores menos catódicos y la formación de otros productos de reacción, comparado a lo obtenido sobre el electrodo de lámina de cobre [104] (tabla 4.9).

Electrodo	Medio (M)	Productos (%)	Ref.
Pt	NH ₄ Cl (0.1)	CH ₉ (0.1), CO(13.1), CH ₃ OH(2.3), H ₂ (51.2)	124
Pt/PV	NH ₄ Cl (0.1)	CH ₉ (0.4), CO(15), CH ₃ OH(0.7), H ₂ (53)	124
Cu	(COONH ₄) ₂ (0.33)	CH ₄ , H ₂	104
Pt/poli-(MDMB)	(COONH ₄) ₂ (0.33)	CH4, H2	104
Pt/poli-(MDMB)/Cu	(COONH ₄) ₂ (0.33)	CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₄ , CO	104

Tabla 4.9. Reducción de CO2 sobre electrodos modificados

4.10.3. Reducción de hidrógeno

El hidrógeno ha sido reconocido como un combustible valioso, sustituto potencial de hidrocarburos y conocido por todos por la utilidad que ha tenido en celdas de combustible para vehículos espaciales. También es importante en procesos de hidrogenación catalítica y más recientemente en la hidrogenación electrocatalítica (HEC), proceso en el cual el hidrógeno reactivo adsorbido es formado por electrólisis del agua. Un esquema general de reacción se presenta a continuación:

$$H_{2}O + e^{-} + M \xrightarrow{-OH^{-}} MH \xrightarrow{-OH^{-}} H_{2} + OH^{-} + M$$

$$MH \xrightarrow{-OH^{-}} H_{2} + 2M$$

$$MH + MR \xrightarrow{-H_{2}^{-}} RH_{2} + 3M$$

$$R = \operatorname{orgánico}$$

La eficiencia de uno u otro proceso está determinada por la competencia entre ellos y depende de su cinética relativa, naturaleza del sustrato y variables electroquímicas.

4.10.4. Oxidación de metanol

El metanol es un almacenador de energía y tiene un uso potencial en celdas de combustible. Su oxidación está siendo estudiada con intensidad [126, 127]; el metanol se combina con una molécula de agua en el ánodo para formar CO_2 y seis protones que se combinan luego en el cátodo con oxígeno para formar agua. La catálisis de oxidación de metanol es de gran importancia puesto que el combustible metanol tiene las ventajas atractivas de bajo costo, alta densidad de energía, fácil transporte y almacenaje. La reacción anódica requerida es la reacción directa de metanol a CO_2 . El proceso se realiza en un medio electrolítico ácido y, por tanto, se requiere como ánodo un material catalítico no corroíble. Los polímeros conductores pueden constituir, por ejemplo, el sustrato para codepósitos nobles Pt/Ru, los cuales han mostrado buena actividad electrocatalítica para este proceso.

 $CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$

4.10.5. Otras reacciones rédox

Son muchas las reacciones electroquímicas que se estudian sobre electrodos modificados con polímeros; en algunos, el electrodo constituye un catalizador, por ejemplo, poliviniltrifenilamina se ha usado para la oxidación de carboxilatos, la cual ocurre a 500 mV menos que en platino puro. La preparación de electrodos catalizadores es una de las áreas con mayor potencialidad e interés en electroquímica. La incorporación de partículas metálicas, su inmovilización, la modificación y anclaje de grupos funcionales, los estudios de dopaje, copolimerización, etc., se realizan principalmente con ese fin.

En otros casos, el electrodo mismo es objeto de estudio, por ejemplo, la permeación de especies en él, discriminación entre especies permeantes, etc.

Razones económicas también inducen la utilización de electrodos modificados con polímeros, por ejemplo en el proceso de transferencia de carga de especies en solución, el uso de materiales poco costosos y área superficial muy grande, los hace atractivos.

La aparición y desarrollo de técnicas ópticas y gravimétricas avanzadas, ofrecen un inmenso panorama para nuevas investigaciones.

4.11. FOTOCONDUCTIVIDAD Y POLÍMEROS CONDUCTORES

Es de todos conocidos que la fotoconductividad se define como el cambio en conductividad de un sólido cuando éste es irradiado con luz. Los fotones incidentes podrían generar la formación de portadores de carga o perturbar la movilidad de portadores existentes en el material, aumentando así la conductividad. Cuando un haz de luz incide sobre la muestra, la corriente aumenta con la iluminación y, por ende, disminuye la resistividad. Esa fluctuación de corriente se llama fotocorriente.

Si tenemos una densidad n de portadores cuya carga eléctrica es q y su movilidad μ y, suponiendo que hay sólo un tipo de portador, la conductividad, σ , estará dada por la simple expresión:

$$\sigma = q \,\mu \,n \tag{4.35}$$

Al hacer incidir fotones sobre el material, se produce una densidad adicional (Δn) de portadores fotogenerados, produciendo un gradiente de conductividad ($\Delta \sigma$) que podría expresarse como:

$$\Delta \sigma = q \mu \quad (\Delta n) \tag{4.36}$$

Muchos polímeros orgánicos conjugados tienen un comportamiento semiconductor asociado a los orbitales moleculares π deslocalizados a lo largo de la cadena polimérica [140-152]. Aunque hay suficiente evidencia en la literatura que nos permite sostener que los polímeros dopados pueden llegar a ser tan conductores como metales, todavía no existe un modelo confiable que pueda explicar el mecanismo de conductividad de las cuasipartículas que conforman los portadores de carga de estos materiales, ya que los spins y las masas efectivas de éstas suelen ser muy diferentes a aquellos de los electrones y huecos considerados en los modelos propuestos para semiconductores.

La fotoconductividad de los polímeros preparados en nuestro laboratorio [149] se ha medido utilizando una muestra del material de diámetro y espesor de unos pocos milímetros compactada a una presión menor a 3 toneladas métricas, con contactos eléctricos fijos sobre el soporte donde se coloca la muestra (figura 4.28). El soporte se coloca en un criostato con ventana de cuarzo, equipado de un programador de temperatura. La muestra es irradiada con luz enfocada en la rendija de salida de un monocromador en los intervalos (250 nm-800 nm) y (800 nm-2000nm), barriendo a una velocidad de 10 nm/min, utilizando luz blanca o un lá-



Figura 4.28. (a) celda y (b) arreglo experimental utilizado para medir la fotocorriente en polímeros conductores.

ser de potencia variable. Las medidas de fotoconductividad se realizan aplicando una diferencia de potencial (2.00 V) a la muestra, midiendo con un electrómetro, la fotocorriente en función del tiempo. Las medidas deben realizarse en un cuarto oscuro para asegurar que la luz incidente proviene exclusivamente del monocromador. La figura 4.29 muestra respuestas observadas para el poliveratrol.



Figura 4.29. Respuesta de la fotocorriente observada al exponer una muestra de Poliveratrol a radiación Láser.

4.12. OTRAS APLICACIONES

4.12.1. Polímeros electrólitos

Son fases conductoras iónicas, basadas en la disolución de sales en polímeros ion-coordinantes (libres de solventes de bajo peso molecular). Esta nueva clase de materiales es de gran importancia en el área de las baterías recargables y están siendo ampliamente investigados [153-156]. También tienen aplicación en síntesis de polímeros conductores electrónicos y para el estudio del comportamiento rédox de metalocenos [157,158]. Se está a la búsqueda de formación de polímeros con diferentes grupos coordinantes de modo que, las interacciones ion-polímero puedan ser variadas, con los consecuentes cambios en conductancia y número de transporte. El desarrollo de conductores de protones, basados en la interacción polímero–ácido anhidro es de interés en celdas de combustible y dispositivos electrónicos. Los complejos anhidros de polióxido de etileno (POE) con ácido fosfórico, POE (H₃PO₄)_x son estables y muestran buena conductividad [159]. El POE forma complejos cristalinos con muchas sales, [155, 160-162].

4.12.2. Baterías

El hecho de que algunos polímeros conductores presenten reversibilidad electroquímica sin degradación apreciable, los hace potencialmente útiles en el área de almacenamiento de energía eléctrica [163-172]. Esto implica que en ellos se puede almacenar energía, la cual puede ser requerida a conveniencia. Se han construido baterías empleando cátodos y ánodos de poliacetileno y, más recientemente, con cátodos de polipirrol, politiofeno y polianilina [163-165]. En nuestro laboratorio se han realizado pruebas con electrodos de poliveratrol [78]. En una celda, por ejemplo, con cátodo de polianilina y ánodo de litio en un medio electrolítico LiClO₄/carbonato de propileno [166] se esperaría que durante la etapa de descarga, fluyan electrones del ánodo al cátodo a través del circuito externo y esto produce la reducción de la polianilina dopada P a su estado neutro (desdopada). Los aniones dopantes son liberados al medio y paralelamente el ánodo de litio se disuelven. Para el recargado de la celda se aplica un potencial externo inverso, que oxida la polianilina a su estado dopado P (el polímero incorpora aniones dopantes desde el medio electrolítico) y el ion litio se deposita sobre el ánodo. El proceso de descarga se representa por la ecuación:



4.12.3. Electrocromismo

Los polímeros conductores son atractivos para la preparación de dispositivos electrocrómicos por la variedad de coloraciones que presentan, dependiendo de su estado rédox. En adición, estos compuestos tienen función memoria, ilimitado ángulo visual (excluyendo cristales líquidos) y no restricciones geométricas en la preparación de dispositivos. Su máxima limitación se debe a la lentitud del proceso de restablecimiento de un estado determinado, sin embargo, algunos usos prácticos no son muy afectados por esta limitación (por ejemplo, pantallas ópticas) y están en desarrollo. Otras dificultades para compuestos electrocrómicos son la poca adherencia al electrodo ITO (Indium-Tin Oxide) y la irreversibilidad de reacciones electródicas sobre él (el electrodo de ITO es un electrodo ópticamente transparente de uso común en la preparación de estos dispositivos), en estos casos los polímeros conductores pueden también ser la solución al actuar como soporte de estos materiales electrocrómicos. El 1-amino-4-bromoantroquinona-2-sulfonato (ABr) fue incorporado en la polianilina (PANI), la cual fue previamente depositada sobre ITO. La película ABr-PANI exhibió una variedad de colores: incolora (0.00 V), verde (0.20 V), violeta (0.30 V), fue estable, adherente y electroquímicamente reversible [173]. Más detalles sobre este aspecto se tratan en el capítulo 5 de este volumen.

4.12.4. Corrosión

Polímeros conductores (por ejemplo, PANI) han sido utilizados como protectores de corrosión de metales [174-179]. PANI fue electrodepositada sobre acero inoxidable ferrítico y se encontró que la película conductora ofreció efectivamente protección anódica de la superficie en medio ambiente ácido. El compuesto poli-o-fenetidina (derivado de PANI) resultó ser un eficiente inhibidor de la corrosión del hierro [177], también de cobre y plata, bajo condiciones de polarización y elevadas temperaturas, en que los inhibidores convencionales fallan [178].

4.12.5. Sensores

Los polímeros conductores pueden ser utilizados como elementos activos en sensores teniendo en cuenta que su conductividad eléctrica depende del estado de oxidación del polímero y que éstos constituyen una fuente de electrones para balancear procesos rédox utilizados como sensores. Una alternativa al proceso de preconcentración, en química analítica, para una posterior cuantificación es la acumulación de carga resultante de su oxidación / reducción a niveles mesurables. Un ejemplo representativo es la propuesta de medida de la variación de la conductividad del polifurano en presencia de humedad (sensor de humedad) [180]. El área de sensores ha sido ampliamente discutida en otra sección de este libro.

Los polímeros conductores también tienen aplicaciones como transistores electroquímicos [181, 182], diodos [183], triodos [183], protección de electrodos reactivos [184], etc.

No es posible culminar este capítulo sin hacer alusión a que hay técnicas que no se discutieron (puesto que el objetivo de este capítulo es reflejar la investigación que realizan los autores) pero que son de gran utilidad en el área de polímeros conductores como es, por ejemplo, la espectroscopía de impedancia electroquímica.

4.13. LISTA DE ABREVIATURAS

- BC Banda de conducción
- BV Banda de valencia
- E Potencial eléctrico
- ET Electrodo de trabajo
- ER Electrodo de referencia
- F Faraday
- G[≠] Energía de Activación
- I Densidad de corriente
- I_m máximo de densidad de corriente
- *k* constante de velocidad

MDMB meta-dimetoxibenceno

η sobrepotencial

pirrol
polipirrol
polianilina
polidimetoxianilina
paradimetoxibenceno
poliveratrol
constante de los gases ideales
cambio de reflectancia normalizado
electrodo saturado de calomel
tiempo a máxima densidad de corriente
temperatura absoluta
tetrafluoroborato de tetraetilamonio
tetrafluoroborato de tetrabutilamonio
voltio
coeficiente de transferencia
velocidad de barrido de potencial
conductividad

 λ longitud de onda

4.14. Addendum

A. Otras síntesis

Síntesis de polianilina sulfonada n-dopable [A1]. Se realizó la homopolimerización electroquímica de ácido metanílico en una mezcla 4:1 de acetonitrilo / agua con un 100% de polianilina sulfonada de alto peso molecular. Los resultados muestran que el polímero es soluble en agua, dimetilformamida y es un conductor eléctrico y n-dopable.

Polimerización electroquímica de anilina en macroporos ordenados de carbón [A2]. La anilina puede ser polimerizada electroquímicamente en la superficie interna de una matriz 3D de macroporos ordenados de carbón. Este tipo de arreglo tiene una aplicación potencial en dispositivos electrónicos y fotoelectrónicos.

Síntesis electroquímica de polímeros conductores en dióxido de carbono supercrítico (CO₂-sc) [A3]. Se pueden sintetizar materiales conductores poliméricos en presencia de CO₂-sc. Se obtienen diferentes morfologías y características superficiales, comparado a los procedi-

mientos sintéticos usuales. Se consideran estas propiedades ventajosas en aplicaciones ópticas, dieléctricas y anticorrosivas.

Movilidad de transportadores altamente cargados, en arreglos de polímeros organometálicos conjugados [A4]. Un rápido transporte de carga en y entre polímeros conjugados es importante, en la explotación de estos materiales en dispositivos electrónicos, ello puede lograrse con la introducción de enlazantes conjugados entre macromoléculas también conjugadas. Arreglos organometálicos pueden ser preparados vía reacciones de intercambio de ligantes [A5] y luego se procede a la incorporación de los enlazantes conjugados. La movilidad de carga en estos sistemas es alta, del orden de 10⁻¹ cm² V⁻¹ s⁻¹ y puede conducir a una nueva generación de dispositivos semiconductores.

Preparación de polímeros cilíndricos [A6]. Se han preparado polímeros coordinados cilíndricos vía electroquímica, por unión de unidades ditiofeno con unidades [Ru(terpy)₂]. Los sitios rédox activos son acumulados por voltametría cíclica repetitiva. Se espera también que el metal incorporado modifique la conductividad y las propiedades ópticas y electrónicas.

B. Conductividad. Ejemplos

Conductividad eléctrica en poliveratrol [B1]. La conductividad eléctrica del poliveratrol puede ser explicada de una manera similar a la propuesta para polímeros rédox [B2]. Ocurre inicialmente una transferencia electrónica, superficie electródica-polímero, del tipo Butler-Volmer, luego un transporte de carga en la fibra, que es explicado por un mecanismo cuasidifusional que involucra un desplazamiento físico de centros rédox, acoplado a un salto electrónico entre centros, finalmente ocurre el transporte de carga entre fibras.

Polímeros electroluminiscentes en fase solución [B3]. Se reporta la existencia de electroluminiscencia en fase solución del polímero emisivo 9,9-dioctylfluoreno. El mecanismo de operación es por inyección directa electrónica, desde los electrodos, a las bandas receptoras del polímero disuelto. La conductividad se explica vía tres contribuciones: El salto electrónico entre sitios, en la cadena polimérica; corrimiento, difusión y convección de cadenas poliméricas cargadas y la transferencia electrónica entre cadenas. Estos dispositivos electroluminiscentes son de interés potencial en aplicaciones optoelectrónicas.

Nanoalambres moleculares organometálicos conteniendo centros dirutenio [B4]. Los sistemas lineales con una conjugación- π extendida son candidatos para la construcción de alambres moleculares. La introducción de enlaces metal-metal en las cadenas conjugadas permiten e incrementan la transferencia electrónica a lo largo del esqueleto polimérico.

DNA conductor [B5]. Se puede inyectar carga a bases DNA, la cuál es transferida entre ellas. Se inyecta una carga positiva a una base guanina y ésta migra en una reacción de saltos múltiples. Los intermediarios de este proceso de difusión son principalmente guaninas y adeninas.

C. Otros ejemplos

El crecimiento de brochas de polielectrólitos [C1]. Se han preparado brochas de polielectrólitos por fisisorción de copolímeros tipo bloque o vía quimisorción de polímeros funcionalizados. Por esta vía se introducen nuevas características y propiedades superficiales. El método ideal para estas preparaciones debería permitir el completo control del espesor, densidad y composición de la película. Las brochas policatiónicas, polianiónicas y con polielectrólitos tienen aplicaciones como biosensores y recubrimientos "inteligentes".

Nanotubos de carbón para cables y soporte para polímeros electrocatalizadores [C2]. Se pueden preparar largos nanotubos en alta escala, complejos arreglos y métodos económicos. Algunas síntesis se han realizado bajo condiciones catalíticas con subsecuente carbonización, también por tratamiento con HF y otras [C3]. Estos materiales son considerados buenos candidatos para cables macroscópicos, por sus propiedades mecánicas, anisotrópicas, ópticas y otras. Ellos tienen aplicación para el almacenamiento de gas, dispositivos electrónicos, alambres cuánticos, soporte para catalizadores y compositos.

Cristales líquidos fotopolimerizables y conductores [C4]. Se reporta la preparación de un cristal líquido polimerizable novedoso con una alta movilidad electrónica en la fase C esmética a temperatura ambiente. Estas especies tienen potencialidad como capa transportadora orgánica, para diodos orgánicos transmisores de luz.

Polímeros híbridos de coordinación orgánico / inorgánico [C5]. La combinación de oro (1+) con ligandos ditiolato y difosfina, es una vía para la deposición de recubrimientos poliméricos. Estos materiales pue-

den contener propiedades catalíticas, eléctricas, ópticas, magnéticas, físicas y quimiosensibles.

Mineralización de moléculas flexibles de polielectrólitos [C6, C7]. Se pueden metalizar moléculas lineales, flexibles de polielectrólitos en arreglos de clusters. Pd (2+) puede ser coordinado con poli (2-vinilpiridina) previamente depositada en una superficie Si-wafer o mica, vía una reacción de intercambio iónico. Posteriormente Pd (2+) es reducido por borano de dimetilamina. Como resultado se obtiene un arreglo de nanopartículas metálicas en forma de alambre, con diámetros de 2-5 nm y longitudes de 50-700 nm. Estos nanoalambres tienen potencialidad para nanodipositivos, son de gran importancia para nanoobjetos y para el análisis de moléculas polares y cargadas.

4.15. Referencias

- Funt BL, Tanner J, (1975), En: Weinberg NL (ed) Techniques of Electroorganic Synthesis Part II) John Wiley and Sons Publishers USA.
- 2. Márquez J, Márquez, OP, (1992) Memorias del V Enc Nac de Electroquímica, Mérida.
- 3. Díaz AF, (1991), En: Lund H y Baizer M (eds) Organic Electrochemistry. Marcel Dekker NY.
- 4. Funt, B.L (1991), En Lund H, Baizer M (eds) Organic Electrochemistry. Marcel Dekker, NY .
- 5. Kaner RB (1990), En: Linford RG (ed) Electrochemical Science and Technology of Polymers Part II. Elsevier Publishers, London.
- Bockris JO'M, Miller D (1991), En: Reidel, D (ed) Conducting Polymers. Dordrecht.
- 7. Márquez OP, Márquez J (1992) Trends in Electrochem 1:287.
- 8. Díaz AF, Kanazawa KK, Gardini GP (1979) J Chem Soc Chem Comm 197:635.
- 9. Fermín DJ, Mostany J, Scharifker BR 1993) Curr Top In Electrochem 2:131.
- Herrasti P, Alves CR, Ocón P, Avaca LA (1996) XII Cong SIBAE IX Enc. Nac. E. Q., Mérida, Venezuela.
- 11. Torresi RM, Córdoba de Torresi S I, Matencio T, de Paoli, M-A (1995) Synth Met 72:283.
- 12. Maia G, Ticianelli EA, Nart FC (1994) Z Phys Chem 186:245.

- 13. Loveday DC, Huyene M, Ferraris JP (1997) Synth Met 84:245.
- Aguirre MJ, Retamal B, Ureta-Zañartu MS, Zagal J, Córdoba R, Schrebler R, Biaggio SR (1992) J Electroanal Chem 328:349.
- 15. Yang Y, Lin ZG (1994) Synth Met 64:43.
- 16. Yohanes T, Inganas O (1996) J Electrochem Soc 143:2310.
- 17. Li Z, Dong S (1992) Electrochim Acta 37:1003.
- 18. Shaolin M, Caifen X (1993) Synth Met 59:243.
- 19. Otero TF, Santamaría C (1992) Electrochim Acta 37:297.
- 20. Millan EJ (1996) Ph.D. Thesis, Electrochemistry Group. University of Southampton.
- Márquez OP (1982) PhD Thesis, Electrochemistry Group, University of Southampton.
- 22. Márquez OP, Márquez J, Ortiz R (1993) J Electrochem Soc 140:2163.
- 23. Le Berre V, Simonet J (1984) J Electroanal Chem 169:325.
- 24. Le Berre V, Angely V, Simonet-Guesges N, Simonet J (1991) New J Chem 13:131.
- Martínez Y, Ortiz R, Márquez OP, Márquez J, Perdomo G, Otero TF (1994) J Electrochem Soc 141:1109.
- 26. Bargon J, Mohmand S, Waltman RJ, (1983) IBM-J Res Dev 27:330.
- 27. Ortiz R, Martínez Y, Márquez J, Márquez OP, Otero TF, Rodriguez J, Santamaría C (1994) J Electroanal Chem 370:177.
- Martínez Y, Hernández R, Kalaji M, Márquez J, Márquez OP (1998) Synth Met 93:9.
- 29. Choy M, Márquez OP, Márquez J, Hahn F, Beden B, Crougneau P, Rakotondrainibe A, Lamy C (1997) Synth Met 88:187.
- Borrás C, Weinhold E, Cabrera W, Márquez OP, Márquez J, Lezna RO (1997) J Electrochem Soc 11:3871.
- 31. Díaz AF, Logan JA (1980) J Electroanal Chem 11:111.
- Otero TF, Villanueva S, Bengoechea M, Brillas E, Carrasco J (1997) Synth Met 84:183.
- 33. Mac Diarmid AG (1997) Synth Met 84:27.
- de Giovani T, Biaggio SR (1996) XII Cong SIBAE- IX Enc Nac EQ. Mérida, Venezuela.
- 35. Ortiz R, Márquez OP, Márquez J (Resultados no publicados).
- 36. Bade K, Tsakova V, Schultze JW (1992) Electrochim Acta 37:2255.
- Asavapiriyanont S, Chandler GK, Gunawardena A, Pletcher D (1984) J Electroanal Chem 177:229.

- Asavapiriyanont S, Chandler GK, Gunawardena GA, Pletcher D (1984) J Electroanal Chem 177:245.
- 39. John R, Wallace GG (1991) J Electroanal Chem 306:157.
- Harrison J, Thirsh H (1971), En: Bard AJ (ed) Electroanalytical Chemistry, vol 5. New York.
- 41. Zweig A, Hodgson WG, Jura WH (1964) J Am Chem Soc 86:4124.
- 42. Bechgaard K, Parker VD (1972) J Am Chem Soc 94:4749.
- Le Berre V, Angely L, Simonet J, Mousset G, Bellec M (1987) J Electroanal Chem 218:173.
- Márquez OP, Márquez J, Choy M, Ortiz R (1994) Electrochim Acta 39:1927.
- Márquez OP, Fontal B, Márquez J, Ortiz R, Castillo R, Choy M, Lárez C (1995) J Electrochem Soc 142:707.
- Otero TF, Santamaría C, Rodriguez J, Martínez Y, Ortiz R, Márquez OP, Márquez J (1994) J Electroanal Chem 370:171.
- Córdova R, del Valle MA, Arratia A, Gómez H, Schrebler R (1994) J Electroanal Chem 377:75.
- Vara JM, Ocón P, Herrasti P, Otero TF, Salvarezza R, Arvía AJ (1996) XII Cong SIBAE- IX Enc Nac EQ. Mérida-Venezuela.
- Ocón P, Herrasti P, Vara JM, Salvarezza RC, Arvía AJ (1994) J Phys Chem 98:2418.
- 50. Brédas JL, Thémans B, André JM (1983) Phys Rev B 27:7827.
- Scharifker BR, García Pastoriza E, Marino W (1991) J Electroanal Chem 300:85.
- 52. Christensen PA, Hammet A (1991) Electrochim Acta 36:1263.
- Street CB (1986) Handbook of Conducting Polymers, vol. 1, cap. 8, New York.
- 54. Letheby H (1962) J Chem Soc 15:161.
- Mohilner DM, Adam RN, Argensinger WJ (1962) J Am Chem Soc 84:3618.
- 56. Noufi R, Nozik AJ, White J, Warren LF (1982) J Electrochem Soc 129:2261.
- 57. Britenbach M, Heckner KH (1971) J Electroanal Chem 29:309.
- Ohsaka T, Ohnuki Y, Oyama N, Katagiri G, Kamisako K (1984) J Electroanal Chem 161:399.
- MacDiarmid AG, Chiang JC, Halpern M, Huang WS, Mu SL, Somarisi NLD, Wu W, Yaniger SI (1985) Mol Cryst Liq Cryst 121:173.
- 60. Downard AJ, Pletcher D (1986) J Electroanal Chem 206:139.

- Cabrera W (1997) Tesis Doctoral, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- 62. Weinhold E (1998) Tesis Doctoral, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- 63. Díaz AF, Bargon J (1986), En: Handbook of Conducting Polymers. Marcel Dekker, New York.
- 64. Kanazawa KK, Díaz AF, Gill WD, Grant PM, Street GB, Gardini GP, Kwak JF (1980) Synth Met 1:329.
- Skotheim TA (1986), En: Handbook of Conducting Polymers. Marcel Dekker, New York.
- Kanazawa KK, Díaz AF, Geiss RH, Gill WD, Kwak J-F, Logan JA, Rabolt JF, Street GB (1979) JCS Chem Comm 635.
- Dall 'Olio A, Dascola V, Varacca V, Bocchi V (1968) CR Acad Sci Ser C 267:433.
- 68. Hyodo K, MacDiarmid AG (1985) Synth Met 11:167.
- 69. Bacon J, Adams RN (1968) J Am Chem Soc 90:6596.
- 70. Fernández L, Choy M, Márquez OP, Márquez J (Resultados no publicados).
- 71. Kobayashi T, Yoneyama H, Tamura H (1984) J Electroanal Chem 161:419 y 177:293.
- 72. Genies E, Tsintavis C (1985) J Electroanal Chem 195:109.
- 73. Koening V, Schultze JW (1988) J Electroanal Chem 242:243.
- 74. Stilwell D, Su-Moon Park (1988) J Electrochem Soc 135:2497.
- 75. Tsakova V, Milcher A (1991) Electrochim Acta 36:1579.
- 76. Márquez OP (1986) Rev Roum Chim 31:637.
- de Oliveira CLF, Mendoca FC, Ticianelli EA, Torresi RM (1996) XII Cong SIBAE-IX Enc Nac EQ. Mérida-Venezuela.
- Borrás C (1998) Tesis Doctoral, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- 79. Brédas JL, Street GB (1985) Acc Chem Res 18:309.
- 80. Bloor D (1989), En: Allen GJ, Bevington C (ed) Comprehensive Polymer Science, cap. 22. Pergamon Press.
- 81. Kanatzidis MG (1990) Special Report 3:36.
- 82. Brédas JL, Themans B, Fripiat JG, André TM, Chance RR (1984) Phys Rev B 29:6761.
- 83. Cai Z, Martin CR (1991) J Electroanal Chem 300:35.
- 84. Reynolds JR, Chien JCW (1983) J. de Physique C3:171.

- Street GB, Lindsay SA, Nazzal AI, Wynne KT (1985) Mol Cryst Liq Cryst 118:137.
- Wernet W, Mikenbush M, Wegner G (1985) Mol Cryst Liq Cryst 118:193.
- 87. Chiang JC, Mac Diarmid, AG (1986) Synth Met 13:193.
- Torresi RM, Torrresi SI, Gabrielli C, Keddam M, Takenouti H (1993) Synth Met 61:291.
- 89. Zhang D, Wang JH, Yang SC (1989) Synth Met 29:251.
- 90. Epstein AJ, Ginder JM, Zuo F, Woo H, Tanner DB, Ritcher AF, Angllopoldos M, Huang WS, MacDiarmid AG (1987) Synth Met 21:63.
- Stafstrom S, Brédas JL, Epstein AJ, Woo HS, Tanner DB, Huang WS, MacDiarmid AG (1987) Phys Rev Lett 59:1464.
- Díaz AF, Castillo J, Kanazawa KK, Logan JA, Salmon M, Fajardo O (1982) J Electroanal Chem 133:233.
- 93. Kanazawa KK, Díaz AF, Krounbi MT, Street GB (1981) Synth Met 4:119.
- 94. Ortiz R, Márquez OP, Márquez J (Artículo en redacción).
- Martínez Y (1998) Tesis Doctoral, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- Izquierdo MC, de la Plaza A, Sánchez de la Blanca E, Hernández-Fuentes I (1996) XII Cong SIBAE-IX Enc Nac EQ. Mérida-Venezuela.
- Cordoba de Torresi SI, Torresi RM, Matencio T, de Paoli M-A (1996) XII Cong SIBAE-IX Enc Nac EQ. Mérida-Venezuela.
- Rodriguez Nieto FJ, Tucceri RI, Posadas D (1996) XII Cong SIBAE -IX Enc Nac EQ. Mérida- Venezuela.
- 99. Bidan G, Genies EM, Lapkowski M (1998) J Chem Soc Chem Comm 533.
- 100. Bose CSC, Rajeshwar K (1992) J Electroanal Chem 333:235.
- 101. Holdcroft S, Funt L (1988) J Electroanal Chem 240:89.
- 102. Leone A, Marino W, Scharifker BR (1992) J Electrochem Soc 139:438.
- 103. Weisshaar DE, Kuwana T (1984) J Electroanal Chem 163:395.
- 104. Pérez B, Martínez Y, Márquez J, Choy M, Márquez OP, (1995) Int Sym Electrochem Sci & Tech Hong Kong L59.
- 105. Chem CC, Bose CSC, Rajeswar K (1993) J Electroanal Chem 350:161.
- 106. Chandler G, Pletcher D (1986) J Appl Electrochem 16:62.
- Thyssen A, Bogerdin A, Schultze JW (1987) Makromol Chem Macromol Symp 8:143.

- 108. Tsakova V, Milchev A (1991) Electrochim Acta 36:1151.
- Pérez B (1998) Tesis Lic Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela.
- 110. Wertz JE, Bolton JR (1972) Electron Spin Resonance-Elementary Theory and practical Applications. McGrawhill, New York.
- 111. Bewick A, Mellor JM, Pons BS (1980) Electrochim Acta 25:931.
- Rakotondrainibe A, Spinelli A, Beden B, Lamy C (1993) Spectrosc. Int 5:20.
- 113. Edens GJ, Gao X, Weaver MJ (1994) J Electroanal Chem 375:357.
- 114. Beden B (1984) Spectra 2000 13:19 y 13:31.
- 115. Lamy C, Crouigneau P (1983) J Electroanal Chem 150:545.
- Cabrera W, Lezna R, Borrás C, Márquez OP, Márquez J (1995) Int Symp Electrochem Sci & Tech, Hong Kong L65.
- 117. Gale Q (1998) Spectroelectrochemistry, Theory and Practice. Plenum Press New York.
- 118. Tamizhmani G, Capuano GA (1994) J Electrochem Soc 141:968.
- 119. Márquez OP, Márquez J, Weinhold E, Millán E (1994) Electrochim Acta 39:1927.
- Wan GX, Shigehara K, Tsuchida E, Anson FC (1984) J Electroanal Chem 179:239.
- 121. Audebert P, Bidan G, Lapkowski M (1986) J Chem Soc Chem Comm 887.
- 122. Elzing A, Van Der Putten A, Visscher W, Barendrecht E (1987) J Electroanal Chem 233:113.
- 123. Vork FTA, Barendrecht E (1990) Electrochim Acta 35:135.
- Márquez J, Márquez OP, Choy M, Ovalles C, García JJ (1994) Informe final Proyecto EQ. CO₂-ULA, Lab. de Electroquímica, Mérida - Venezuela.
- 125. Cheong AK, Lasia A, Lessard J (1994) J Electrochem Soc 141:975.
- 126. (a) Coutanceau C, Crouigneau P, Léger J-M, Lamy C (1994) J Electroanal Chem 379:389 (b) (a) Coutanceau C, Crouigneau P, Léger J-M, Lamy C (1995) J Electroanal Chem 386:173.
- Laborde H, Léger J-M, Lamy C (1994) J Appl Electrochem 24:1019 y 24:219.
- 128. Keita B, Bouaziz D, Nadjo L (1988) J Electroanal Chem 255:303.
- 129. Grzeszczuk M (1994) Electrochim Acta 39:1809.
- 130. Divisek J, Schmitz H, Steffen B (1994) Electrochim Acta 39:1723.
- 131. Wendt H (1994) Electrochim Acta 39:1749.

- 132. Etchenique R, Danilowicz C, Battaglini F, Calvo EJ (1996) XII Cong SIBAE-IX Enc Nac EQ. Mérida-Venezuela.
- 133. Pernaut JM, Soares CC, Belchior JC (1997) J Braz Chem Soc 8:175.
- 134. Galvin ME (1997) JOM-J of the Mineral Metal & Materials Soc 49:52.
- 135. Salvarezza RC (1996) XII Cong SIBAE-IX Enc Nac EQ. Mérida-Venezuela.
- 136. Barbero C (1996) XII Cong SIBAE-IX Enc Nac EQ. Mérida-Venezuela.
- Battaglini C, de Giovani WF(1996) XII Cong SIBAE-IX Enc Nac EQ. Mérida-Venezuela.
- 138. Laborne H, Léger J-M, Lamy C, Garnier F, Yassan A (1990) J Appl Electrochem 20:524.
- Schrebler R, del Valle MA, Merino M, Gómez H, Córdova R (1996) XII Cong SIBAE-IX Enc Nac EQ. Mérida-Venezuela.
- 140. Gerischer H (1972), En: Eyring H, Henderson D, Jost W (eds) Physical Chemistry Vol IXA. Academic Press, New York, London.
- 141. Morrison SR (1980) Electrochemistry of Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes. Plenum Press, New York.
- 142. Pleskov YV, Gurevich YY (1986) Semiconductor Photoelectrochemistry. Consultants Bureau, New York.
- 143. Gerischer H (1966) J Electrochem Soc 113:1174.
- 144. Gerischer H (1977) J Electrochem Soc 82:133.
- Morrison SR (1977) The Chemical Physics of Surfaces. Plenum Press, New York.
- 146. O'Regan B, Gratzel M (1991) Nature 353:737.
- Hagfeldt A, Vlachopoulos N, Grätzel M (1994) J Electrochem Soc 141:82.
- 148. Yohannes T, Ingarias O (1996) J Electrochem Soc 143:2310.
- 149. Fontal B, López A, Márquez OP, Márquez J (1994) XI Cong SIBAE, Agua de Lindoia, Brasil.
- 150. Yu G, Heeger AJ (1997) Synth Met 85:1183.
- 151. Miguelino FLC, de Paoli M-A, Genies EM (1994) Synth Met 68:91.
- 152. das Neves S, de Paoli M-A (1996) XII Cong SIBAE-IX Enc Na. EQ. Mérida-Venezuela.
- 153. Vincent CA (1990), En: Limford RG (ed) Electrochemical Science and technology of Polymers. Elsevier Publishers, New York.
- 154. Fenton DE, Parker JM, Wright PV (1973) Polymer 14:589.
- 155. Vincent CA (1987) Progr Solid State Chem 17:145.
- 156. Armand MB (1986) Ann Rev Mat Sci 16:245.

- Watanabe M, Shibuya H, Sanui K, Ogata N (1987) Polymer Preprints Japan 36:745.
- 158. Watanabe M, Ogata N (1988) Brit Polymer J 20:181.
- 159. Donoso P, Gorecki W, Berthier C, Defendini F, Armand MB (1987) First International Symposium on Polymer Electrolytes, St Andrews.
- 160. Bruce PG, Krok F, Vincent CA (1988) Solid State Ionics 27:81.
- 161. Papke BL, Ratner MA, Shriver DF (1982) J Electrochem Soc 129:1434.
- Fauteux D, Lupien MD, Robitaille CD (1987) J Electrochem Soc 134:2761.
- 163. Díaz AF, Kanazawa KK (1982), En: Miller JS (ed) Extended Linear Chain Compounds. Plenum Press, pg 417.
- 164. Chung TC, Kaufman JH, Heeger AJ, Wudl F (1984) Phys Rev B 30:702.
- 165. Genies EM, Syed AA, Tsintavis C (1985) Mol Cryst Liq Cryst 121:181.
- Kitani A, Izumi J, Yano J, Hiromoto Y, Sasaki K (1984) Bull Chem Soc Japan 57:2254.
- Barbero C, Miras MC, Kotz R (1996) XII Cong SIBAE-IX Enc Nac EQ. Mérida-Venezuela.
- De Pinto MIS, Mishima HT, de Mishima BAL (1997) J Appl Electrochem 27:831.
- 169. De Oliveira CLF, Ticianelli VA, Gonzalez ER (1996) XII Cong SIBAE-IX Enc Nac EQ. Mérida-Venezuela.
- 170. Schrebler R, Veas C, Merino M, Curi P, Gómez H, Córdova R (1996) XII Cong SIBAE- IX Enc Nac EQ. Mérida-Venezuela.
- 171. Patil AO, Heeger AJ, Wudl F (1988) Chem Rev 88:183.
- 172. Kobayshi T, Yoneyama H, Tamura H (1984) J Electroanal Chem 161:419.
- 173. Yano J (1997) J Electrochem Soc 144:477.
- 174. de Berry DW (1985) J Electrochem Soc 132:1022.
- Wrobleski DA, Benicewicz BC, Thompson KG, Bryan CJ (1994) ACS Polymer Preprints 35:265.
- 176. Lu WK, Elsenbaumrer R, Wessling B (1995) Synth Met 71:2163.
- 177. Sathiyanarayanan S, Dhawan SK, Trivedi DC, Balakrishnan K (1992) Corr Sci 33:1831.
- 178. Brusic V, Angelopoulos M, Graham T (1997) J Electrochem Soc 144:436.
- Santos Jr JR, Motheo AJ (1996) XII Cong SIBAE-IX Enc Nac EQ. Mérida-Venezuela.

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

- 180. Ohsawa T, Kaneto K, Yoshino K (1984) Japan J Appl Phys 23:L663.
- 181. Paul EW, Ricco AJ, Wrighton MS (1985) J Phy Chem 89:1441.
- 182. Kaneto K, Yoshino K, Invishi Y (1983) Japan J Appl Phy 22:L412.
- 183. Pickup PG, Murray RW (1984) J Electrochem Soc 131:833.
- 184. Noufi R, Nozik AJ, White J, Warren LF (1982) J Electrochem Soc 129:2261.
- A1. Krishnamoorthy K, Contractor AQ, Kumar A (2002) Chem Comm 3:240.
- A2. Lei Z, Zhang H, Ma S, Ke Y, Li J, Li F (2002) Chem Comm 7:676.
- A3. Anderson PE, Badlani RN, Mayer J, Mabrouk PA (2002) J Am Chem Soc 124:10284.
- A4. Huber C, Bangerter Caseri F, Weder WC (2001) J Am Chem Soc 123:3857.
- A5. Kokil I, Shiyanovskaya KD, Singer C, Weder (2002) J Am Chem Soc 124:9978.
- A6. Hjelm J, Constable EC, Figgemeir E, Hagfeldt A, Handel R, Housecroft CE, Mukhtar E, Schofield E (2002) Chem Comm 3:284.
- B1. Márquez J, Weinhold E, Márquez OP (2002) 53rd ISE Meeting, Düsseldorf, Gemany.
- B2. Prigogine I, Rice SA (1996) Polymeric Systems. J Wiley & Sons, Inc, NY, Cap V, 297.
- B3. Edel JB, De Mello AJ, De Mello JC (2002) Chem Comm 17:1954.
- B4. Wong KT, Lehn J-M, Peng SM, Lee GH (2000) Chem Comm 22:2259.
- B5. Giese B, Biland A (2002) Chem Comm 7:667.
- C1. Osborne VL, Jones DM, Huck WTS (2002) Chem Comm 17:1795.
- C2. Zhu H, Jiang B, Xu C, Wu D (2002) Chem Comm 17:1858.
- C3. Moriguchi I, Koga Y, Matsukura R, Teraoka Y, Kodama M (2002) Chem Comm 17:1844.
- C4. Vlachos P, Kelly SM, Mansoor B, Neill OM (2002) Chem Comm 8:874.
- C5. Hunks WJ, Jennings MC, Puddephatt RJ (2002) Chem Comm 17:1834.
- C6. Minko S, Kirity A, Gorodyska G, Stamm M (2002) J Am Chem Soc 124:1536.
- C7. Hirsch R (2000) J Am Chem Soc 122:12053.

Capítulo 5

PROPIEDADES ÓPTICAS DE POLÍMEROS CONDUCTORES: ELECTROCROMISMO Y FOTOELECTROQUÍMICA

Silmara das Neves¹, Wilson A. Gazotti², Liliana Micaroni³, Emerson M. Girotto⁴, Milena Martini⁵ y Marco-Aurelio De Paoli⁵

RESUMEN La ciencia que describe las propiedades ópticas de los polímeros conductores es altamente interdisciplinaria, amplia en su alcance, interesante y de importantia en las varias tecnologías emergentes. Presentamos, en este capítulo, los principios básicos del electrocromismo y las propiedades fotoelectroquímicas de los polímeros conductores, incluyendo su desarrollo histórico. Asimismo, describimos las aplicaciones basadas en estos conceptos.

ABSTRACT The science describing optical properties of conducting polymers is highly interdisciplinary, broad in scope, interesting and of importance to various emerging technologies. We present, in this chapter, the basic principles of electrochromism and photoelectrochemical properties of the conducting polymers, including their historical development. Furthermore we describe their major technological applications based on these scientific principles.

5.1. POLÍMEROS CONDUCTORES

Principalmente a partir de la Segunda Guerra Mundial, materiales poliméricos han sido muy utilizados en diversos campos de aplicación. La integración de los polímeros en las áreas más diversas se debe a la gran diversidad de propiedades que se pueden obtener mediante modificación de sus estructuras y a su bajo costo y estabilidad en condiciones medioambientales. Un indicador de la utilización de los polímeros en todos los ramos de la industria es el crecimiento de su producción a

¹ LCAM, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade São Francisco, São Paulo, SP, Brasil.

² Laboratório de Ciências Químicas, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Departamento de Química, Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.

⁴ Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil.

⁵ Laboratório e Polímeros Condutores e Reciclagem, Instituto de Química, Unicamp, 13083-970 Campinas, SP, Brasil. lo largo de los años: así, por ejemplo, la industria de polímeros sintéticos en los Estados Unidos creció con una tasa anual del 13% entre 1935 y 1987 [1].

En la industria eléctrica los polímeros eran utilizados, inicialmente, para sustituir aislantes a base de papel, grasas y aceites debido a su baja densidad y características altamente aislantes [2]. Con el crecimiento de la industria automotriz y electrónica, fue necesario encontrar materiales que reunieran características plásticas y de conductividad eléctrica. Para ellos se añadieron cargas conductoras (e. g., negro de humo, fibras metálicas o de carbono) a una matriz polimérica [3]. Estos compósitos fueron llamados polímeros conductores extrínsecos, y debido a su bajo costo y alta conductividad eléctrica pasaron a ser utilizados para obtener una protección antiestática de circuitos electrónicos y un blindaje contra la radiación electromagnética.

Una nueva clase de materiales poliméricos conductores que presentaban conductividad eléctrica sin la adición de cargas fue descubierta en la década de los setenta. Éstos fueron llamados polímeros conductores intrínsecos. Si bien éstos ya eran conocidos desde el siglo pasado, sus propiedades conductoras fueron tomadas en cuenta solamente en 1977, cuando Shirakawa *et al.* [4] observaron que el tratamiento del poliacetileno con determinadas sustancias provocaba un aumento de varias ordenes de magnitud en su conductividad eléctrica. Este trabajo fue el marco inicial en la investigación de materiales poliméricos con conductividad intrínseca, y desde entonces el término "dopaje" ha sido usado para representar la transición aislante-conductor de estos materiales. En realidad, este proceso es una oxidación o reducción con la inserción/excalación de un contraión.

La investigación en esta área se ha expandido intensamente: solamente en 1998, una investigación rápida del ISI Database (Institut of Scientific Information), utilizando como palabras claves los polímeros conductores más estudiados (polipirrol, polianilina y politiofeno), mostró que 988 trabajos habían sido publicados. Entre los sistemas conocidos como conductores, los más estudiados son el poliacetileno, el polipirrol, la polianilina y el politiofeno [5].

De una manera general, estos polímeros están constituidos de cadenas conteniendo dobles enlaces C = C conjugados, siendo la estructura del poliacetileno (figura 5.1) el modelo básico de un polímero que presenta conductividad eléctrica. El poliacetileno, altamente conductor (10⁶ S cm⁻¹), fue preparado en 1987 por Naarman y Teophilou [6]; sin embargo, la instabilidad en el medio ambiente de este material causada por la rápida reacción de sus dobles enlaces con el oxígeno, motivaron la búsqueda de otros polímericos conductores. La clase de los poliheterocíclicos es la que se presentó como una alternativa de materiales conductores más estables.

El "pirrol negro", observado desde el siglo XIX como el producto de la oxidación del pirrol y obtenido electroquímicamente por Dall'Olio *et al.* [7] en 1968 como un polímero formado por depósito anódico del pirrol sobre un electrodo de platino, fue uno de los sistemas poliheterocíclicos que comenzaron a ser investigados como posible conductor electrónico. Díaz *et al.* [8] y Kanazawa *et al.* [9] realizaron estudios sistemáticos de la síntesis electroquímica del polipirrol. En los años siguientes un gran número de investigadores se interesaron en el estudio de este material como un conductor electrónico [10].



Figura 5.1. Estructura de las unidades repetitivas de algunos polímeros conductores intrínsecos.

Otro polímero heterocíclico que recibió la atención de los investigadores fue el politiofeno (figura 5.1) y sus alquil y β -aril derivados [11]. Este grupo de materiales presenta una fuerte variación cromática en función del potencial aplicado y es estable al medio ambiente. Por otra parte, es posible preparar politiofenos solubles, mediante la inclusión de grupos sustituyentes de la cadena larga en la posición β del anillo monomérico [12].

Otra clase importante de polímeros conductores heterocíclicos está compuesta por la polianilina y sus derivados. La preparación de la poli-

anilina fue descrita por primera vez por Letheby [13] en 1862 y sus propiedades electrocrómicas fueron también observadas en el siglo pasado por Goppelsröder [14]. Actualmente, este material es extensivamente estudiado e informaciones sobre las condiciones de síntesis y sus propiedades pueden ser obtenidas en dos artículos de revisión [15,16].

El gran interés en el estudio de los polímeros conductores deriva de las diversas aplicaciones potenciales que estos materiales pueden tener, entre las cuales destacan: baterías [17], sensores [18], dispositivos electrocrómicos [19], capacitores, celdas fotoelectroquímicas, diodos emisores de luz [20], agentes para disipación de electricidad estática y blindaje contra radiaciones electromagnéticas [21,22], y músculos artificiales [23]. A pesar de la vasta lista de aplicaciones y de los estudios dedicados para entender sus propiedades, los polímeros conductores aún no han sido explorados comercialmente y pocos son los ejemplos de su utilización comercial. Entre éstos se puede citar la producción de la polianilina y algunas de sus mezclas por la Neste Chemicals (Finlandia), Allied Chemicals (Estados Unidos) y Zipperling & Kessler (Alemania). Otros ejemplos son la utilización de polímeros conductores en baterías recargables para calculadoras y marcapasos cardiacos [24], y como recubrimiento anti-estático en películas fotográficas [25].

Además de la conductividad eléctrica, los polímeros presentan otras propiedades interesantes desde el punto de vista comercial. Una es la variación cromática provocada en estos materiales mediante la variación de su estado de oxidación. Por otro lado, el carácter semiconductor de estos materiales hace que presenten propiedades fotoelectroquímicas interesantes.

Según Brédas, la conductividad en los polímeros conductores puede ser explicada por analogía a los semiconductores inorgánicos, o sea, por el modelo de bandas [26]. Así, el grupo de n estados energéticos ocupados de más alta energía se denomina Banda de Valencia (BV) mientras que el grupo de n estados energéticos desocupados de más baja energía se forman la banda de conducción (BC). Tales bandas pueden ser comparadas a los orbitales HOMO y LUMO de las moléculas, respectivamente. La diferencia de energía entre las dos bandas es una región o brecha llamada banda prohibida, con energía E_g [27], requerida para promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

También por analogía a los semiconductores inorgánicos, el proceso por el cual un polímero pasa del estado aislante a conductor se llama dopaje, por eso, en los polímeros la concentración de dopantes es mucho mayor y tiene una reacción de oxidación-reducción de oxígeno. En el dopaje, hay una formación de cargas que estan contra balanceadas por los iones del dopante. Así, si el polímero conductor tuviera un exceso de cargas negativas en su cadena, daría lugar a la entrada de cationes en su estructura. En este caso, la conductividad es debida al movimiento de los electrones en la banda de conducción y el polímero dopado es de tipo n. De manera inversa, si los portadores mayoritarios fuesen los vacantes en la cadena polimérica, éstos serían contra balanceados por la entrada de aniones en su estructura y la conducción se daría por el movimiento de las vacancias en la banda de valencia, siendo el polímero dopado del tipo p.



Figura 5.2. Representación de los solitones en el poliacetileno: a) positivo, b) neutro, c) negativo.

En 1979, Su *et al.* [28] propusieron un modelo para la conductividad del poliacetileno que está basado en la formación de defectos en las cadenas, los cuales generan la formación de niveles de energía dentro de la banda prohibida. Tales defectos, los solitones, no son más que cargas deslocalizadas en la cadena. Mediante oxidación o reducción se pueden producir solitones iónicos y constatar que la conducción de los electrones abarca solamente a las bandas totalmente llenas en el estado fundamental (figura 5.2).

Para otros polímeros, como el polipirrol y la polianilina, se verificó que la conducción no podía ser explicada por la formación de solitones. Esto ocurre porque en estos materiales, las formas de resonancia no poseen la misma energía. En el caso de la polianilina, se debe aún considerar la existencia de átomos de nitrógeno entre los anillos fenílicos de la cadena, que aumentan su flexibilidad, produciendo la formación de varios estados aislantes. Por otra parte, la formación de la estructura quinónica implica la pérdida de un protón. Por lo tanto, la conductividad de la polianilina también depende del pH [29].

Las estructuras quinónicas poseen mayor afinidad electrónica y menor energía de ionización que las formas benzénicas. Así, para esos materiales se verificó que la localización de cargas en la cadena polimérica solamente sería favorable si fuese asociada a fuertes distorsiones del retículo. Las cargas formadas en esos materiales fueron entonces denominadas polarones y bipolarones [26].

Cuando se quita un electrón de la cadena, la localización de la carga es favorecida si la ganancia de energía fuese mayor que la energía de distorsión de la cadena polimérica. En este caso se forma un catión radical con spín = 1/2, llamado polarón.

Si se quita un segundo electrón de la cadena, existen dos posibilidades: a) que esta situación ocurra en otro punto de la cadena, formando otro polarón, o b) que el segundo electrón sea removido del polarón ya existente, formando un dicatión bipolarón. Para que ésta última situación ocurra, la ganancia de energía en la formación del bipolarón debe ser mayor que la repulsión coulómbica entre las cargas del mismo signo. Los polarones son ionizados más fácilmente que la cadena polimérica, y es por ello que un alto grado de dopaje haya una formación preferencial de bipolarones mientras que con grados bajos de dopaje, la formación de polarones se ve favorecida.

El mecanismo de conductividad no ha sido explicado totalmente como lo fue el modelo de bandas. Este modelo se aplica más al comportamiento de algunos polímeros que a otros. Algunos efectos no son aún totalmente comprendidos, como el efecto de la co-planaridad de los anillos, el papel desempeñado por el contraión (dopante), la uniformidad de dopaje, etc. Recientemente, Matveeva propuso que la conductividad ocurre debido al transiente de los portadores de carga (polarones y bipolarones) entre las cadenas poliméricas [30]. En este caso, tres elementos contribuyen a la movilidad de los portadores: a) el transporte en una misma cadena; b) el transporte entre dos cadenas adyacentes, y c) el transiente de los portadores entre dos partículas del polímero. Cuanto mayor sea E_g, menor será la concentración de polarones y bipolarones. Así, la conductividad eléctrica solamente ocurre si el polímero posee un cierto grado de dopaje que permita la generación de estados electrónicos en la banda prohibida. Esto causaría un aumento de la concentración de los portadores de carga, aumentando su conductividad eléctrica.

5.2. Electrocromismo

El electrocromismo puede ser definido como la alteración de las propiedades ópticas inducidas en determinados materiales por procesos electroquímicos reversibles. En la práctica, cuando un material electrocrómico se polariza en una celda electroquímica, la alteración cromática es acompañada de inserción/excalación de iones. Este fenómeno se observa en la gran mayoría de óxidos de metales de transición y corresponde a la alteración de la valencia del catión [31]. Desde la observación de esta propiedad en películas finas de WO₃ y MoO₃ en 1969 [32], los materiales electrocrómicos han sido extensamente estudiados, principalmente los óxidos inorgánicos [33].

El gran interés en el estudio de materiales electrocrómicos deriva de la posibilidad de la utilización de estos dispositivos ópticos cuya alteración de la coloración sea perceptible al observador desde cualquier ángulo, lo contrario de lo que ocurre con los cristales líquidos. Las principales áreas de utilización de estos dispositivos son: la construcción civil, usando las llamadas "ventanas electrocrómicas" para el control de la luminosidad y calor en ambientes internos de edificios, y la industria automotriz, con la fabricación de espejos retrovisores de automóviles.

Los polímeros conductores son reconocidos como materiales electrocrómicos desde los primeros estudios sistemáticos de sus propiedades electroquímicas, por ejemplo, el electrocromismo del polipirrol fue reportado en el inicio de la década de los ochenta por Díaz et al. [34]. El fenómeno de electrocromismo en polímeros conductores también puede explicarse por el modelo de bandas. El cambio de color provocado por el dopaje y/o la oxidación de los polímeros conductores se debe a las modificaciones en la estructura electrónica de las bandas. El carácter unidimensional del sistema polimérico favorece energéticamente la localización de la carga en la cadena polimérica debido al dopaje y a la relajación del retículo. Esa localización genera defectos que producen nuevos estados electrónicos en la banda prohibida, los cuales permiten nuevas transiciones electrónicas [35]. El dopaje (y/u oxidación) desplaza la banda de absorción en la dirección de energías más bajas, y el contraste de color entra las formas dopada y no dopada depende de Eg del polímero no dopado. Polímeros con $E_g > 3$ eV son transparentes o ligeramente coloreados en su forma no dopada, y altamente coloreados en su forma dopada. Como estos materiales presentan alto contraste cromático entre sus formas transparentes y coloreada, con una alta velocidad de alteración cromática entre estas formas, son candidatos ideales para utilizarse en dispositivos electrocrómicos. La estabilidad electrocrómica de estos materiales es influenciada por el contraión y puede ser incrementada mediante el uso de dopantes voluminosos como el dodecilsulfato [36]. Un ejemplo de la variación espectral obtenida en polímeros conductores se ilustra en la figura 5.3 [37].



Figura 5.3. Espectros de absorción de la poli(*o*-metoxianilina) medidos durante un experimento de voltametría cíclica. a) -0.3 V; b) -0.1 V; c) 0 V; d) 0.3 V; e) 0.5 V; f) 0.6 V; g) 0.7 V, y h) 0.8 V/ ECS. ([37] con permiso de Elsevier Science Ltd.).

5.3. DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS CON POLÍMEROS CONDUCTORES

El electrocromismo es un fenómeno que puede ser tecnológicamente explorado en la fabricación de dispositivos electrocrómicos (DEC). Un ejemplo comercial son los espejos retrovisores para automóviles donde el principio de funcionamiento es la reflexión de la luz. Tales sistemas deben ser transparentes en la región del visible y poder cambiar de color con la aplicación de un determinado potencial. Los DEC están constituidos de, por lo menos, cuatro componentes: a) el electrodo auxiliar; b) el electrólito (que puede ser sólido o líquido); c) dos materiales electrocrómicamente activos depositados en el sustrato (funcionan como
electrodos de trabajo y auxiliar), y d) el substrato (material conductor ópticamente transparente que funciona como electrodo y que da estabilidad dimensional al dispositivo). Los materiales electrocrómicamente activos son la parte más sensible del dispositivo va que es necesario que el paso de la luz no sea interferido por la absorción de uno de ellos. El electrodo de trabajo debe mantener su transparencia con la aplicación de un determinado potencial, por ejemplo, en un proceso de oxidación, el electrodo complementario también debe estar en forma transparente al mismo potencial, pero bajo un proceso de reducción electroquímica. En la terminología electrocrómica, para la construcción de un DEC, uno de los materiales electrocrómicamente activos debe poseer coloración anódica (oscurecerse en el estado oxidado) y el otro coloración catódica (oscurecerse en el estado reducido). A los electrodos complementarios se les conoce también como electrodos a) primario, es decir, aquel que posee el mayor contraste óptico generalmente funcionando como electrodo de trabajo, y b) secundario, el electrodo auxiliar [38].

Los polímeros conductores tradicionales ($E_g \sim 3 \text{ eV}$) poseen una coloración exclusivamente anódica, y por este motivo su uso en dispositivos electrocrómicos fue inicialmente asociado a materiales de coloración catódica, como el WO₃. La tabla 1 presenta la alteración cromática observada en algunos polímeros. Recientemente, el descubrimiento de algunos derivados de politiofeno, siendo transparentes en la forma oxidada y coloreados en la forma reducida, con banda prohibida de baja energía, al igual que la producción comercial de electrodos transparentes de poli(tereftalato de etileno), PET, posibilitaron la construcción de artículos únicamente plásticos (*"all plastic devices"*) [39-41]. Uno de estos derivados de tiofeno, el PEDT[®] (poli(3,4-etilenodioxitiofeno)), producido por Bayer es utilizado por la empresa AGFA Co. como recubrimiento antiestático de películas fotográficas. Actualmente sus aplicaciones se han extendidos al desarrollo de electrólitos sólidos para

Tabla 1. Colores de las formas reducidas y totalmente oxidadas de algunos polímeros conductores con coloración anódica

	Polímero	Color	
		Reducido	Totalmente oxidado
	Polipirrol	Amarillo transparente	Azul-negro
	Polianilina	Amarillo transparente	Azul oscuro
	Poli(3-metiltiofeno)	Rojo	Azul claro

condensadores, en el área de los conductores en circuitos impresos [42] y biosensores [43].

El interés en DEC a base de polímeros intrínsecamente conductores se debe al hecho de que éstos poseen un número significante de ventajas, tales como un alto contraste óptico con una variación continua de transmitancia, ninguna dependencia con el ángulo de visión, memoria óptica, estabilidad UV, largo intervalo de temperatura de trabajo y bajo costo. Estas características son ventajosas sobre las bien conocidas deficiencias del cristal líquido, colocando a los DEC a base de polímeros conductores en una posición privilegiada para la producción de paneles de gran ángulo visual [44].

Los requisitos principales de un DEC son: a) Una alta eficiencia electrocrómica (η): la carga inyectada en el material debe tener el valor más bajo posible para que ocurra una variación cromática; b) Un corto tiempo de respuesta (τ): es el tiempo que el material necesita para cambiar su coloración en respuesta al potencial externo aplicado; c) Estabilidad al uso: el material debe ser estable después del mayor número posible de ciclos de carga/descarga, y d) Memoria óptica prolongada: es el tiempo que el material mantiene su coloración a circuito abierto después de la aplicación de un potencial. Asociado a η está el contraste cromático (u óptico, Δ %T), que debe ser suficiente en la región del espectro visible (por arriba de 30%). Por tanto, el Δ %T, el tiempo de respuesta y la estabilidad son parámetros "claves" para la producción de materiales electrocrómicos de rendimiento satisfactorio. Es claro que también debe considerarse el costo para la preparación de los electrodos y del dispositivo.

A pesar de las características atractivas de los polímeros conductores y de casi dos décadas de investigación y desarrollo hechos por un gran número de investigadores, aún no ha sido suficiente la promoción del desarrollo de dispositivos a gran escala con el fin de introducirlos en el mercado. Esto es debido a la carencia de materiales con eficiencia electrocrómica y estabilidad satisfactoria para propiciar la fabricación de dispositivos con tiempo de vida prolongado y tiempo de respuesta apropiado. El polipirrol, dopado con aniones anfifilicos orgánicos y con diferentes cationes, ha sido estudiado intensamente en los últimos años [45-48]. Los procesos rédox de algunos sistemas conteniendo estas especies ya fueron estudiados en nuestro grupo donde se constató que el anión surfactante permanece intercalado en la matriz polimérica debido a su carácter bipolar, volviéndose el polímero flexible, estable, electroactivo y conductor [49-54].

Como puede verse en la tabla 1, el poli(3-metiltiofeno), PMeT, presenta una coloración menos intensa en la forma oxidada que el polipirrol y la polianilina. Esto ocurre porque el PMeT posee menor E_g (~ 2.3 eV) en comparación con estos materiales. Desde la década de los ochenta, varios estudios se realizaron para obtener polímeros conductores con características diferenciadas, a partir de la polimerización de monómeros funcionalizados. Así, la polimerización de derivados funcionalizados puede conducir a la formación de polímeros con menor E_g que presenten su forma reducida fuertemente colorida y su forma oxidada transparente o levemente coloreada. Esta propiedad permite la utilización de polímeros conductores también como materiales de coloración catódica. Dentro de esta clase de materiales, se pueden destacar los poli(alquilbi y tertiofenos) [55] y los poli(etileno-dioxitiofenos) [56].

La espectrovoltametría cíclica (EVC) es también una herramienta útil para la caracterización de dispositivos electrocrómicos [41,57-61]. Los potenciales catódico y anódico aplicados para que haya el cambio de color en el dispositivo deben ser seleccionados de tal forma que ocurra el máximo contraste óptico con la mínima carga para que ocurra el fenómeno. Este hecho se refleja directamente en la economía energética del funcionamiento del dispositivo.

Los avances tecnológicos en la fabricación de substratos conductores transparentes y electrólitos, proporcionaron muchos progresos en el área del desarrollo de dispositivos electrocrómicos. Los apartados que siguen presentan algunos ejemplos de trabajos realizados en nuestro laboratorio mostrando ese desarrollo, además de eso podemos encontrar una vasta literatura sobre el tema abordando el área de los polímeros conductores y óxidos inorgánicos [31,40a,62].

5.3.1. Dispositivo rígido con electrólito líquido

Los DEC fueron inicialmente montados utilizándose como electrodo transparente el vidrio ITO (vidrio recubierto con una capa fina de óxido de estaño dopado con indio; ITO = "*indium doped tin oxide*") y con electrólitos líquidos. Obviamente, la construcción de un dispositivo con electrólito líquido requiere de cuidados adicionales con relación al montaje, además de la necesidad de sellar para evitar la evaporación o contaminación del mismo. Duek [63] utilizó una solución acuosa ácida (HCl, pH = 2,4) de KCl 1,0 M como electrólito en el montaje de un dispositivo de 1.0 cm² usando la polianilina (PAni) y el azul de prusia [64] como materiales electrocrómicamente activos. Se hicieron medidas espectroelectroquímicas en la región del espectro visible (650 nm). El PAni presentó coloración verde a 0.45 V/ECS y el azul de prusia (AP) mostró coloración azul a 0.6 V/ECS. Un transitorio de potencial de 1.6 V/ECS es suficiente para llevar el PAni a un estado transparente y el azul de prusia (AP) a una coloración verde claro. La figura 5.4 muestra la variación de color del dispositivo a 650 nm después de 4.2 x 10³ ciclos de coloración/transparencia. Se puede observar que el dispositivo muestra un Δ %T de aproximadamente 32% aún después de un gran número de ciclos, mostrando una buena estabilidad.



Figura 5.4. Variación óptica del dispositivo registrada durante la voltametría cíclica (20 mVs⁻¹) después de 4200 ciclos de transparencia/oscurecimento [63].

5.3.2. Dispositivo rígido con electrólito sólido

Los problemas de sellado pueden resolverse con la utilización de electrólitos sólidos.

Gazotti et al. [57] montaron un dispositivo utilizando la Poli (ometoxianilina) (PoAnis) dopada con ácido p-tolueno sulfónico y una mezcla ("blend") compuesta de poli(4,4'-dipentoxi-2,2'-bitiofeno) (P(ET2)) con poli(epicloridrina-*co*-óxido de etileno), P(EPI-EO). El proceso de coloración del primer material es anódico y del segundo catódico. La PoAnis fue depositada por recubrimiento spín ("*spin coating*") y el P(ET2) fue depositado electroquímicamente sobre electrodos transparentes de vidrio-ITO, previamente recubiertos con una película de P(EPI-EO) conteniendo LiClO₄. La mezcla P(EPI-EO)/LiClO₄ se estudió con detalle en nuestro grupo con el propósito de utilizarlo como electrólito sólido [65] como ya fue usado para el montaje de algunos dispositivos electro-crómicos [41,57,59,60]. El dispositivo fue montado en condiciones atmosféricas. La figura 5.5 muestra los espectros Vis-NIR medidos bajo polarizaciones de –1.5 y +1.5 V/P(ET2)/P(EPI-EO). Ese intervalo de potencial es suficiente para causar un contraste visual perceptible, ca. 32% a 620 nm y 15% a 1300 nm.



Figura 5.5. Espectros en la región Vis/NIR del dispositivo en la forma transparente (a, b) a -1.5 V y en la forma oscura (c, d) a 1.5 V. Las líneas sólidas corresponden al dispositivo completo y las líneas punteadas a los electrodos separados ([57], con permiso de Wiley-VCH).

El tiempo de respuesta del DEC puede ser verificado a través de la medición de Δ %T en función del tiempo en un experimento simple cronoamperométrico como lo muestra la figura 5.6.

Podemos observar que, durante la etapa de oscurecimiento, el $\%T_{620nm}$ alcanza un valor constante de 6% después de 1.4 s y durante la etapa de transparencia, el $\%T_{620nm}$ alcanza 41% después de 0.8 s. Esto indica



Figura 5.6. Respuesta óptica del dispositivo (620 nm) para los transitorios dobles de potencial en 1.5 y -1.5 V. (—) primer ciclo, y (- -) 3000° ciclo ([57], con permiso de Wiley-VCH).

que la cinética de reducción del PoAnis-TSA y la oxidación del P(ET2) es más rápida que el proceso inverso. La estabilidad del DEC fue verificada para la aplicación de 3000 transitorios dobles de potencial. La línea punteada de la gráfica en la figura 5.6 representa el $%T_{620nm}$ después del 3000° transitorio. Podemos verificar la excelente estabilidad del DEC montado en condiciones atmosféricas, así mismo, después de un gran número de ciclos de carga/descarga podemos observar una disminución de menos de 1% del Δ %T y el tiempo de respuesta permanece inalterado.

5.3.3. Dispositivo flexible con electrólito líquido

La posibilidad de utilizar los DEC sobre superficies curvas nos condujo al desarrollo de DEC flexibles. Girotto y de Paoli [66] hicieron una comparación entre dos DEC de transmisión usando electrólitos líquido y sólido. En el montaje de los DEC se utilizaron el poli(etileno dioxitiofeno) dopado con poli(estireno sulfonato), PEDT/PSS, y el polipirrol dopado con dodecilsulfato y un colorante, índigo carmín (PPI/IC/DS) [67] depositados sobre electrodos transparentes de poli(tereftalato de etileno) (PET) recubiertos con una capa fina de ITO, llamado de ITO-PET. Estos electrodos son producidos comercialmente por la Innovative Sputtering Technology, Bélgica. Como electrólito líquido se usó el carbonato de propileno (CP) con LiClO₄. Las películas electroactivas fueron preparadas sobre electrodos de ITO-PET. Las caracterizaciones iniciales del PEDT/PSS y del PPI/IC/DS fueron hechas separadamente en una solución electrolítica de CP+LiClO₄ 0.1 M. Este estudio inicial tuvo la finalidad de definir los potenciales rédox de los materiales ópticamente activos, optimizar el contraste óptico y ajustar la carga de oxidación y de reducción a través del control del espesor de las películas. Para un buen funcionamiento del dispositivo es necesario que las cargas de oxidación y de reducción de los materiales sean las más cercanas posibles (con una desviación máxima de 10%).

Las películas de PEDT/PSS fueron preparadas por moldeo sobre electrodos de ITO-PET-60[®] ($60\Omega/$) debidamente limpios usando una cinta adhesiva como espaciador (ca. 43 µm) y limitativo del área (1.0 cm²). Las cargas fueron medidas mediante la cronoamperometría usándose un alambre de plata como referencia y un alambre de platino como electrodo auxiliar. Películas de PPI/IC/DS fueron sintetizadas electroquímicamente sobre electrodos de ITO-PET. Sin embargo, los DEC montados con electrólitos líquidos necesitan una etapa de sellado durante el montaje para evitar la evaporación y/o fuga de la solución electrolítica. Los autores [66] optaron por pasar directamente a la caracterización de un prototipo. Después del montaje del dispositivo con cerca de 420 µm de espesor total, la voltametría cíclica fue hecha en un amplio intervalo de potencial (2.5 a 4.0 V PPI/IC/DS vs. PEDT/PSS) para determinar que intervalo de potencial mínimo era suficiente para una buena variación de color (figura 5.7).

Para ejecutar las demás pruebas, se seleccionaron los potenciales de decoloración de -1.5 V y de oscurecimiento de +1.5 V para proporcionar un buen contraste óptico entre las formas reducida y oxidada. La estabilidad fue probada para la aplicación de 500 transitorios dobles de potencial entre -1.5 V y +1.5 V con 15 s de duración. A través de estos experimentos se calcularon la eficiencia electrocrómica (η), los tiempos de respuesta (τ) y la variación cromática (Δ %T). Este DEC mostró $\eta_{640nm} \approx 730$ cm² C⁻¹, $\tau_{decoloración} = 7$ s, $\tau_{oscurecimiento} = 4$ s y Δ %T_{máx} = 47%.

La figura 5.8 muestra los espectros de la forma clara y de la forma oscura del dispositivo, en donde podemos visualizar el contraste óptico en función de la longitud de onda. El dispositivo posee una buena



Figura 5.7. Variación de la transmitancia en 640 nm simultánea a la voltametría cíclica (-2.5 a 4.0 V vs. PEDT/PSS) de un dispositivo electrocrómico PET–ITO | PPi | IC | DS | | CP + LiClO₄ | | PEDT-PSS | ITO-PET montado con electrólito líquido [66].



Figura 5.8. Espectros de transmitancia de la forma transparente (-1.5V) y oscura (+1.5V) para el dispositivo PET-ITO | PPi | IC | DS | | CP+LiClO₄ | | PEDT-PSS | ITO-PET en función de la longitud de onda [66].

variación de color (30-60%) en la región del espectro comprendido entre 600 y 700 nm.

También se hicieron experimentos para probar la memoria óptica del DEC (figura 5.9). La persistencia de la coloración en el DEC también

es un aspecto importante, ya que está relacionado directamente a factores de costo de utilización. La memoria óptica del dispositivo es considerada razonable ya que después de ca. 1 hora el color se mantiene constante y con un buen contraste óptico.



Figura 5.9. Variación del color después de la aplicación de los potenciales a circuito abierto mostrando la memoria óptica del dispositivo [66].

5.3.4. Dispositivo flexible con electrólito sólido

En la literatura reciente, podemos notar que los trabajos que implican el montaje de dispositivos electrocrómicos se concentran principalmente en la producción de DEC de área grande, flexibles y con dispositivos autoalimentados (*"self-powered"*), una descripción más detallada será dada en el apartado siguiente. Para aplicaciones comerciales, los DEC a base de electrólitos sólidos poseen algunas ventajas sobre aquellos a base de electrólitos líquidos. Dentro de esas ventajas destaca la siguiente: el montaje DEC sin que sea necesaria la etapa de sellado, disminuye el costo y elimina los problemas de fugas. Patentes sobre dispositivos plásticos flexibles basados en el uso de óxidos inorgánicos y/o polímeros conductores pueden encontrarse en la literatura [68,69]. En un trabajo reciente [70], describimos el montaje de un DEC flexible, en condiciones atmosféricas, utilizando solamente materiales poliméricos. Se utilizaron mezclas poliméricas preparadas a partir de los materiales electrocrómicos P(ET2) y Poli(N,N'-dimetilbipirrol) (P(NNDMBP) con P(EPI-EO). El electrólito sólido utilizado fue una mezcla de P(EPI-EO) con LiClO₄. Los materiales electrocrómicos fueron inicialmente caracterizados separadamente y se observó que las mezclas correspondientes a los polímeros puros presentan una mayor estabilidad durante los ciclos de carga/descarga y mayor eficiencia electrocrómica. Los espectros de la forma clara y oscura del DEC se muestran en la figura 5.10.



Figura 5.10. Espectros del dispositivo en la región Vis/ NIR en su forma oscura (-----) y en su forma transparente (-----) ([70], con permiso de Elsevier Science Ltd.).

Podemos observar que los DEC poseen un Δ %T por arriba del 40% en la región del espectro visible y ca. del 15% en 2000 nm. Una de las posibles aplicaciones de los DEC que presenta variación de %T en la región de la radiación infrarroja es la "ventana inteligente". Dependiendo de la latitud geográfica donde el DEC será usado, es importante que éste sea capaz de modular radiaciones visible e infrarroja proporcionando control de calor y luminosidad. La estabilidad y la cinética electrocrómica del DEC fue determinada para la aplicación de transitorios repetitivos dobles de potencial (espectrocronoamperometría) entre 0.55 y - 0.55 V (P(NNDMBP)/P(EPI-EO) vs. P(ET2)/P(EPI-EO)) simultáneamente a la medición de la transmitancia a 620 nm, como se muestra en la figura 5.11.



Figura 5.11. 1° (I), 200° (II), 500° (III), 800° (IV) y 1000° (V) ciclos de carga/descarga del dispositivo para la aplicación de 0.55 y -0.55 V/ECS ([70], con permiso de Elsevier Science Ltd.).

Podemos verificar que la etapa de decoloración del primer ciclo rédox (curva I) es más rápida que la etapa de oscurecimiento. Los tiempos de respuesta de decoloración y oscurecimiento son de 5 y 7s, respectivamente. Después de 500 ciclos de carga/descarga (o de decoloración/ oscurecimiento) el contraste óptico disminuye de 38 a 27% y después permanece constante. Los autores [70] atribuyeron este hecho a los posibles procesos de reticulación de los polímeros que dificultan la difusión iónica.

5.4. Combinando la fotoelectroquímica con el electrocromismo

Uno de los desarrollos recientes en el área de dispositivos electroópticos es la asociación de materiales que poseen propiedades fotoelectroquímicas con materiales con propiedades electrocrómicas. Estos sistemas, que pueden cambiar de color bajo un estímulo electroquímico cuando se iluminan, son denominados fotoelectrocrómicos. Éstos pueden ser usados en el montaje de dispositivos fotoelectrocrómicos (DFEC) [71]. Básicamente existen dos tipos de operación de los DFEC. En el primero, llamado *fotoactivable*, el potencial necesario para promover el electrocromismo es suministrado por una fuente externa que es activada solamente por un sistema fotodetector que puede formar parte del dispositivo. En el segundo llamado *autosuficiente o fotodireccionado* la iluminación de una de las partes del sistema produce el potencial fotovoltaico requerido para producir el electrocromismo.

Un fotoconductor o una fotocelda puede funcionar como detector luminoso. Incluso el propio electrodo electrocrómico, que es parte del DFEC o un "sandwich" entre un material electrocrómico y un fotoconductor, puede operar como tal. En realidad, los DFEC no producen un fotovoltaje suficiente para provocar una variación de color, por eso, muchos trabajos han sido desarrollados utilizando celdas fotoelectrocrómicas donde el fotovoltaje se compensa por la aplicación externa de un potencial constante [72-75].

5.5. El efecto fotoelectroquímico

En los últimos 40 años, hubo un progreso considerable en la comprensión de la interfaz semiconductor/electrólito y en el desarrollo de celdas fotoelectroquímicas para la conversión de energía solar en energía eléctrica o química, principalmente usándose semiconductores inorgánicos [76]. Tales estudios fueron basados en el hecho de que los semiconductores presentan fotocorriente cuando se iluminan con luz de energía mayor a la energía de su banda prohibida (E_g). Estos estudios fueron impulsados cuando estos fotoefectos fueron investigados experimentalmente por Fujishima y Honda [77]. Los autores demostraron la fotodescomposición del agua en hidrógeno y oxígeno iluminando una celda conteniendo electrodos de TiO₂ y un metal inmerso en medio acuoso (conversión de energía luminosa en energía química). Además de este trabajo inicial, la crisis energética ocurrida en la década de los setenta fue otro factor determinante en la investigación de nuevos materiales para celdas de conversión de energía [78].

En dispositivos fotoelectroquímicos, un semiconductor se utiliza como colector de luz [79]. La absorción de la luz resulta en la fotoexcitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, así los huecos se generan en la banda de valencia. Para que se obtenga la separación de cargas, es necesaria la presencia de un campo eléctrico. Este se obtiene a través del contacto del semiconductor con otro material que posea una función de trabajo diferente (en términos químicos esto se conoce como una energía de ionización) que puede ser otro semiconductor o una solución electrolítica [79]. En el caso de semiconductores inorgánicos cristalinos estos procesos están descritos por el modelo de bandas de energía [80]. Entre tanto, la descripción de sistemas formados por semiconductores poliméricos v moleculares es mucho más compleja debido a: a la ausencia de un retículo cristalino tridimensional, a las diferentes interacciones intra- e intermoleculares, al desorden estructural localizado, a la presencia de regiones amorfas y cristalinas v a las impurezas químicas [79]. Consecuentemente, la estructura de bandas de energía de semiconductores poliméricos es mucho más compleja en relación con la de los semiconductores inorgánicos cristalinos o amorfos; A pesar de esto, y debido a la falta de un modelo adecuado, la teoría del modelo de bandas puede dar por lo menos una comprensión cualitativa de los procesos fundamentales que ocurren cuando materiales poliméricos y orgánico-moleculares son irradiados. Una representación más conveniente de la estructura de bandas de estos materiales comprende una distribución continua de los estados electrónicos localizados. En este contexto, la banda prohibida se define por la existencia de una región del espectro en la cual la densidad de estados es mínima [81].

Una celda fotoelectroquímica está constituida por dos electrodos en contacto con un electrólito, donde uno de los electrodos es capaz de absorber la luz y convertirla en energía eléctrica o química. Tal celda puede dividirse en dos clases [82,83]:

a) Celda fotoelectroquímica o fotovoltaica, en la cual el electrólito contiene un par rédox apropiado para el electrodo que produce fotocorriente. En este caso, la reacción que ocurre en el electrodo auxiliar es la inversa de la que ocurre en el electrodo semiconductor. El resultado de este proceso es el flujo de corriente en el circuito externo (fotocorriente), o sea, en esta celda la energía radiante es transformada en energía eléctrica.

b) Celda de fotoelectrosíntesis, en la cual el electrólito contiene dos pares rédox y hay variación química en el electrólito (las especies que se oxidan y se reducen son diferentes).

Como ya se mencionó, el efecto fotoelectroquímico de los semiconductores se puede explicar por el modelo de bandas. El concepto del nivel o energía de Fermi es importante en fotoelectroquímica, una vez que las variaciones en el potencial del electrodo correspondan a variaciones en la posición del nivel de Fermi con respecto a un nivel de referencia [76]. El nivel de Fermi, E_F , es la energía en la cual la probabilidad de que un nivel de energía este ocupado es de 1/2. En semiconductores el nivel de Fermi está localizado en la banda prohibida variando de posición en función del dopaje [78,82,84].

Cuando un electrodo esta en contacto con un electrólito que contiene un par rédox, el E_F del electrodo varía debido a la transferencia de carga en la interfaz electrodo/electrólito hasta que se alcance el equilibrio termodinámico, su valor se equilibra al potencial rédox en la solución (E°). Las comparaciones entre E_F y E° se han hecho con respecto al nivel del vacío. La figura 5.12 muestra el diagrama de los niveles del semiconductor y del electrólito, antes y después del contacto (en equilibrio).

Uno de los modelos más utilizados en la explicación de los procesos de electrodos que ocurren con el semiconductor en una celda fotoelectroquímica, fue propuesto por Gerischer [85,86]. Este modelo se basa en el concepto de niveles de energías fluctuantes en el electrólito y en que la transferencia de electrones se da por tunelamiento, entre los niveles ocupados de una fase hacia los niveles isoenergéticos desocupados de la otra fase [78.85]. En el caso de un semiconductor de tipo p que posee $E_F < E^\circ$, el equilibrio es provocado por el desplazamiento de electrones de la solución hacia el semiconductor (se adquiere una carga negativa) formando una capa de empobrecimiento, o sea, una región en el semiconductor de empobrecimiento de los portadores mayoritarios. Esa región, en la cual la falta de carga mayoritaria es distribuida en el semiconductor, se llama región de carga espacial. El campo eléctrico resultante en esa región produce una variación en la energía de las bandas del semiconductor, $q\phi(x)$, que es representada por la curvatura de sus bandas. La figura 5.12 ilustra este fenómeno, donde $\phi(x)$ es el potencial en el punto x del semiconductor y W la anchura de la región de carga espacial (del orden de 1000 Å). En el caso de un semiconductor tipo p en el cual $E_F > E^\circ$, los electrones fluyen del semiconductor hacia el electrólito y esa transferencia de carga provoca una región con exceso de portadores mayoritarios en el electrodo, llamándose capa de acumulación. Si $E_F = E^\circ$, no hay transferencia de carga ni tampoco curvatura de bandas y esa situación es la de banda plana. Las mismas consideraciones son válidas para un semiconductor de tipo n, por eso las capas de acumulación y de empobrecimiento se forman en las situaciones inversas [78,84].



Figura 5.12. Diagrama de los niveles electrónicos de un semiconductor de tipo p y del electrólito: a) Antes del contacto, y b) Después del contacto (en equilibrio).

Las situaciones descritas anteriormente son para el caso del sistema de circuito abierto y dependen apenas de las posiciones relativas de $E_F y E^\circ$. Para una misma interfaz semiconductor/electrólito, dependiendo de la polarización, se pueden obtener las diferentes condiciones de empobrecimiento, acumulación y de banda plana, ya que E_F es alterado por el potencial aplicado al electrodo semiconductor con respecto a un electrodo de referencia.

Cuando un semiconductor en contacto con un electrólito se ilumina con luz de mayor energía que su energía de banda prohibida, E_g , los fotones son absorbidos y los electrones son excitados de la banda de valencia hacia la banda de conducción, creándose así pares electrónhueco en la región de carga espacial del electrodo, resultando una ganancia de energía libre por el sistema. La concentración de portadores mayoritarios prácticamente no se altera bajo iluminación, pero la concentración de los portadores minoritarios varía significativamente [85].

Una cierta fracción de los pares electrón-hueco, principalmente los que se forman próximos a la región de carga espacial, se recombinan resultando en la generación de calor [76]. Sin embargo, en condiciones de formación de una zona de empobrecimiento, el campo eléctrico presente en la región de carga espacial facilita la separación del par electrónhueco. Esto produce un flujo G de portadores minoritarios en dirección de la superfície del semiconductor y un contraflujo de portadores mayoritarios en dirección del seno del semiconductor. Los portadores minoritarios son captados por el par rédox, que los transporta al electrodo auxiliar a través de procesos difusionales. El número de fotones absorbidos por el semiconductor va a depender de su coeficiente de absorción. En condiciones potenciostáticas, el fotoefecto se refleja por el pasaje de la corriente eléctrica (fotocorriente) en el circuito externo. Estas consideraciones se basan en el modelo propuesto por Gärtner [87], donde se supone que no existen recombinaciones entre los portadores de carga y que la transferencia de carga no es la etapa determinante del proceso.

La fotocorriente se define, por tanto, como la corriente eléctrica que se detecta en consecuencia del pasaje de los portadores minoritarios fotogenerados en el semiconductor hacia el electrólito. La figura 5.13 ilustra un semiconductor tipo p, bajo iluminación, con un flujo G de portadores minoritarios para la superficie del semiconductor. Los electrones (portadores minoritarios) provocan una reacción en el electrólito y las especies reducidas se oxidan nuevamente en el electrodo auxiliar, liberando electrones para el circuito externo. En este caso se observa una fotocorriente catódica. En términos generales, la fotocorriente depende de la velocidad de los procesos de recombinación superficial de los portadores (K_r) y de la velocidad de la reacción de transferencia de carga (K₁) [88]. En condiciones de circuito abierto, la energía luminosa absorbida por el semiconductor provoca una alteración en el potencial de circuito abierto de la celda, llamado fotopotencial. La figura 5.13 representa el principio de una celda fotoelectroquímica regenerativa, donde no hay alteración química en el electrólito y la potencia eléctrica es suministrada al circuito a través del fotopotencial y de la fotocorriente generados por el electrodo semiconductor [86].

El comportamiento de un semiconductor de tipo n en contacto con una solución conteniendo un par rédox con potencial localizado en la región de la banda prohibida es análogo al de un semiconductor de tipo p. En este caso, el campo eléctrico presente en la región de carga espacial, hace que los huecos se muevan hacia la superficie y los electrones a través del seno del material. Así, bajo irradiación, un semiconductor de tipo-n provoca la foto-oxidación del par rédox y origina una fotocorriente anódica.



Figura 5.13. Representación del pasaje de fotocorriente en una celda fotoelectroquímica.

5.6. PROPIEDADES FOTOELECTROQUÍMICAS DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES

Los semiconductores inorgánicos con pequeñas energías E_g (por ejemplo, Si o GaAs) se usan para la construcción de celdas fotoelectroquímicas y presentan una alta eficiencia de conversión. La baja estabilidad a la fotocorrosión es un problema en el uso de estos materiales en celdas comerciales [89]. Además, en el cálculo de la eficiencia de una celda fotoelectroquímica se incluye la diferencia entre la energía producida por la celda y la energía consumida para su producción. Semiconductores inorgánicos que presentan alta eficiencia de fotoconductividad, como el silicio monocristalino o policristalino, también presentan procesos de producción con alto consumo energético. De esta manera, nuevos materiales con costos energéticos de producción más bajos se están investigando para aumentar la ganancia energética final de las celdas fotoelectroquímicas.

La utilización de polímeros conductores como semiconductores es una alternativa viable para minimizar los costos de producción y aumentar la estabilidad de las celdas fotoelectroquímicas. Además, los polímeros conductores pueden ser parcialmente oxidados o reducidos. Esto permite ajustar la banda prohibida, E_g, y, por consecuencia, modular la fotocorriente generada. Aunque los fotoefectos, en polímeros conductores, fueron ya observados en la década de los sesenta, fue a partir de los años ochenta que éstas propiedades dejaron de ser "curiosidades científicas" y se volvieron objetos de estudios sistemáticos con mira a la comprensión y al uso de los polímeros conductores como electrodos fotoactivos en celdas fotoelectroquímicas [90]. El poliacetileno fue el primer polímero conductor estudiado como fotoelectrodo en celdas fotoelectroquímicas formadas a partir de la unión polímero/electrólito. Sus características fueron estudiadas a partir de la curva corriente-potencial bajo iluminación utilizando un electrólito acuoso [91]. Se investigó el efecto del dopaje electroquímico sobre sus propiedades fotoelectroquímicas [92]. Las propiedades fotoelectroquímicas de diversos polímeros conductores como el polipirrol, poli(p-fenileno), polianilina y politiofeno y derivados también han sido investigadas.

Los estudios del comportamiento fotoelectroquímico del politiofeno y derivados fueron inicialmente realizados por Glenis *et al.* [93], quienes verificaron que el politiofeno en el estado reducido en contacto con un electrólito no acuoso presenta fotocorriente catódica. Según estos autores, la fotocorriente depende del método empleado en la síntesis y de la estructura del polímero. Partiendo del hecho que la fotocorriente del poli(3-metiltiofeno), PMeT, es mayor que la del politiofeno. Kaneto *et al.* [94] analizaron el efecto de la iluminación del politiofeno en contacto con una solución de Pb(ClO₄)₂ en acetonitrilo. La baja eficiencia de conversión (0.03%) fue atribuida a la resistencia de la película o a la dificultad de la transferencia de carga en la interfaz polímero/electrólito. Se observó que la fotocorriente del PMeT depende del anión usado en la síntesis [93]. Comparando BF₄⁻, PF₆⁻ y ClO₄⁻ se obtuvo una mejor fotorrespuesta del PMeT con iones BF₄⁻ [95].

Micaroni y de Paoli [96] investigaron la respuesta fotoelectroquímica del PMeT bajo iluminación policromática utilizando un banco óptico esquematizado en la figura 5.14. Un amplificador ("*lock-in*") fue utilizado para detectar la fotocorriente [97]. El PMeT fue sintetizado galvanostáticamente con una densidad de carga de 300 mCcm⁻². Las medidas de fotocorriente (figura 5.15), fueron hechas durante un barrido de potencial con la película de PMeT en contacto con un electrólito no desareado (acetonitrilo conteniendo tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (C₄H₉)₄NBF₄)). La fotocorriente fue observada en la región de potencial en la cual el polímero se encuentra en estado reducido y con propieda-



Figura 5.14. Esquema del equipo utilizado para las medidas de fotocorriente. CE, ET y ER son el electrodo auxiliar, de trabajo y de referencia, respectivamente.



Figura 5.15. Curva de fotocorriente en función del potencial para la película de PMeT ($0.7 \mu m$ de espesor sobre Pt) a 20 mVs⁻¹, bajo irradiación policromática (130 mWcm⁻²). Electrólito: (C₄H₉)₄NBF₄ 0.1 M/CH₃CN. Frecuencia de incidencia de luz: 5 Hz ([96], con permiso de Elsevier Science B.V.).

des semiconductoras. La generación de una fotocorriente catódica indica que el polímero se comporta como un semiconductor de tipo p, de acuerdo con otros trabajos reportados en la literatura [93,98]. El potencial donde se inicia la fotocorriente (0.18 V/(Ag/AgCl)) fue identificado como el potencial de banda plana del PMeT [96]. De acuerdo con la teoría descrita anteriormente para un semiconductor de tipo p, la polarización catódica en relación con el potencial de banda plana aumenta la curvatura de las bandas, por tanto la región de carga espacial. De esta manera, la fotocorriente aumenta debido al incremento del campo eléctrico intrínseco en la unión, que impide la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados [78].

También fue analizado el efecto de la especie rédox sobre el electrólito [96]. La fotocorriente fue obtenida con el PMeT en contacto con un electrólito no desareado y sin adición de una especie rédox en la solución. Cuando las medidas fueron hechas bajo N_2 y con el electrólito desareado no se observó fotocorriente. Los resultados indicaron que la irradiación del polímero provoca una reacción de fotorreducción del oxígeno disuelto en la solución. Con la adición de la p-benzoquinona en el electrólito desareado, y haciendo las medidas bajo N_2 , se observaron valores de fotocorriente similares a los obtenidos con el electrólito no desareado.

Estudios del PMeT en contacto con soluciones acuosas conteniendo KI, $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ o metilviológeno (MV²⁺) mostraron que la mejor fotorrespuesta fue obtenida con MV²⁺ [99]. Esta especie rédox también fue bastante adecuada para el poliacetileno [92] y poli(*p*-fenileno) [100]. En ausencia de una especie rédox en solución ocurre la reducción fotoelectroquímica del oxígeno disuelto en el electrólito [101-104].

El estudio de la dependencia de la fotocorriente con el espesor de la película polimérica permite conocer el espesor óptimo de la película para realizar las medidas fotoelectroquímicas. Este estudio fue hecho para películas de PMeT preparadas con la misma densidad de corriente y diferentes densidades de carga [96]. El espesor de las películas, medidas con un rugosímetro, varía de 0.1 a 2.1 µm. Se observó un aumento de la fotocorriente hasta un espesor de 0.7 µm, seguido de una disminución o sea, que el valor máximo de la fotocorriente se observó cuando la película de PMeT tenía un espesor de 0.7 µm. Para explicar este efecto, se hicieron análisis espectroelectroquímicos y morfológicos de las películas con diferentes espesores. Con el incremento del espesor de la película aumenta la absorción de la luz y de la fotocorriente. La disminución de la fotocorriente con un espesor mayor que 0.7 µm está relacionada a la morfología de las películas. Ésta es más irregular en las películas como fue verificada por microscopía electrónica de barrido [96]. Películas de poli(3-hexiltiofeno), irradiadas con luz monocromática de 435 nm, presentaron un comportamiento similar con un valor máximo de eficiencia cuántica para un espesor de $0.2 \mu m$. El cálculo de la profundidad de penetración de la luz a 435 nm mostró que más del 90% de la luz incidente se absorbe en los primeros 280 nm. En películas más gruesas, los huecos fotogenerados deben recorrer un camino más largo, a través de la película, para alcanzar el sustrato conductor (electrodo). Este fenómeno aumenta las posibilidades de recombinación [105].

Los procesos de recombinación en los semiconductores pueden ser analizados por la dependencia de la fotocorriente con la intensidad de la luz incidente. Se hicieron medidas de fotocorriente del PMeT ($0.7 \mu m$ de espesor) en contacto con el electrólito en función de la intensidad láser de Ar⁺ (de 3 x 10⁻⁴ a 30 mWcm⁻²) [106]. Se observó una dependencia cuasilineal de la fotocorriente con la intensidad de la luz incidente indicando la ocurrencia de la recombinación de los portadores fotogenerados en centros de recombinación (trampas) [106-108].

El espectro de fotocorriente (la fotocorriente en función de la longitud de onda), se utiliza bastante en el estudio fotoelectroquímico de la interfaz semiconductor/electrólito. La figura 5.16 contrasta los espectros de absorción y de fotocorriente de la película de PMeT en el estado reducido y en contacto con una solución de $(C_4H_9)_4NBF_4 0.1M$ en



Figura 5.16. Espectro de absorción y espectro de fotocorriente de la película de PMeT (200 mCcm⁻²), en estado reducido. E = -0.2 V/ Ag/AgCl. Sustrato: ITO-PET (capa de óxido deestaño dopado con indio sobre poliéster). Electrólito: (C₄H₉)₄NBF₄ 0.1 M/CH₃CN. El espectro de fotocorriente fue normalizado en relación con el espectro de la lámpara. ([96],con permiso de Elsevier Science B.V.).

acetonitrilo. Esta semejanza entre los espectros indica que el contacto fotoactivo está entre el polímero y el electrólito [93]. A partir de estos espectros es posible determinar la energía de la banda prohibida (E_g) del material. Haciendo una gráfica de ($I_{ph}hv$)² vs hv, donde I_{ph} y hv son la fotocorriente y la energía del fotón incidente, respectivamente, se determina por extrapolación el valor de E_g para el PMeT (1.9 eV). Este valor esta de acuerdo con los resultados de otros autores [109,110].

En general, la respuesta espectral de fotocorriente reproduce bien el coeficiente de absorción molar del material sobre el electrodo cuando su absorbancia es pequeña (< 1) [111]. En el caso de películas finas de PMeT, preparadas con densidades de carga menores que 100 mCcm⁻² (0.2 µm de espesor), la respuesta espectral es independiente de la dirección de irradiación de la película, ya sea si se hace a través del sustrato transparente (irradiación SE) o a través del electrólito (irradiación EE) [96]. En películas de PMeT más gruesas (0.7 µm de espesor), preparadas con una densidad de carga de 300 mCcm⁻², los valores de fotocorriente bajo irradiación EE son mayores que bajo irradiación SE (figura 5.17). También el espectro bajo irradiación SE muestra un máximo a menor energía con respecto al espectro bajo irradiación EE y al espectro de



Figura 5.17. Espectros de fotocorriente de la película de PMeT (0.7 μ m de espesor) bajo irradiaciones EE y SE. E = -0.2 V/ Ag/ AgCl. Sustrato: ITO-PET (capa de óxido de estaño dopado con indio sobre poliéster). Electrólito: (C₄H₉)₄NBF₄ 0.1 M/CH₃CN. Los espectros fueron normalizados en relación con el espectro de la lámpara ([96], con permiso de Elsevier Science B.V.).

absorción de la misma película. La diferencia entre los espectros de fotocorriente puede explicarse por la presencia de la región de carga espacial en la interfaz polímero/electrólito. Todos los fotones incidentes penetran la región de carga espacial cuando la irradiación es EE pero, para la irradiación SE, solamente los fotones con menor energía, los cuales tienen profundidad de penetración igual al espesor de la película, penetran la región de carga espacial [106].

En el estudio fotoelectroquímico de los polímeros conductores se deben considerar algunas propiedades de estos materiales con respecto a las de un semiconductor cristalino. La superficie porosa de estas películas provoca una penetración del electrólito en la red polimérica dificultando la definición de la interfaz polímero/electrólito. Las diferentes respuestas de los espectros de fotocorriente (bajo irradiación EE y SE) de películas poliméricas de diferente espesor permitirán una interpretación del proceso de separación de las cargas en el polímero. Para ello se utilizará el modelo para semiconductores nanocristalinos [112, 113], que considera la formación de una región de carga espacial deslocalizada en la película polimérica mojada por el solvente y diferentes cinéticas de transferencia de carga y transporte de masa en la película [96].

Recientemente se propuso un modelo en el cual la región de carga espacial se forma en la interfaz sustrato/polímero y el proceso total sería la fotoreducción/desdopaje del polímero [114]. Este modelo fue aplicado a otro sistema [115] donde también se realizó un estudio sobre la localización de los procesos fotoactivados en el polibitiofeno a través de la dependencia de las propiedades eléctricas y ópticas en función del espesor de la película (10-100 nm). Los resultados indicaron que la barrera Schottky (véase el capítulo 7 de este volumen) se localiza en la interfaz polímero/electrólito [110,116].

Las fotocaracterísticas de la unión polianilina/electrólito han sido investigadas con vista a su utilización como material fotoactivo de bajo costo en celdas solares de gran área [117,118]. En comparación con los trabajos sobre sus propiedades ópticas y fotofísicas, son relativamente pocos los estudios realizados sobre el comportamiento fotoelectroquímico de la polianilina (PAni). La mayoría de las publicaciones están relacionadas con la respuesta del PAni bajo radiación policromática intensa con escalas de tiempo de fotorrespuesta del orden de segundos o minutos. Según Kalaji *et al.* [119] muchos autores en esta área tienen dificultades de distinguir fotocorrientes verdaderas de efectos secundarios como, por ejemplo, el aumento del transporte de masa provocado por el calentamiento del electrodo y de la solución. De la misma manera, tampoco queda claro, en la mayoría de las publicaciones, si los fotoefectos electrónicos son debidos a los fenómenos fotovoltaicos (barrera de superficie) o a los fenómenos de fotoconductividad (generación de portadores en el seno).

Kaneko v Nakamura [120] fueron los primeros, en 1985, en detectar la fotorrespuesta de la polianilina. Kaneko y Nakamura [120] y Nakamura y Kaneko [121] reportaron que las películas de PAni polimerizadas en soluciones de pH neutro se comportaban como semiconductores de tipo p. Sin embargo, las películas crecidas en soluciones ácidas (pH < 7.0) presentaban una fotorrespuesta lenta e inestable. Phillips *et al.* [122] observaron que la fotoactividad del PAni depende del estado de oxidación de las películas. Aunque muchos autores han determinado fotocorrientes catódicas, Shen y Tian [118] verificaron que la señal de fotocorriente del PAni depende del potencial de polarización, tanto en presencia como en ausencia de pares rédox. Desilvestro y Haas [117] observaron un rápido aumento seguido de un decaimiento de la fotocorriente en la región de potencial donde el PAni está en su estado conductor. Ellos atribuyeron esa corriente a la fotoexcitación de la sal de esmeraldina protonada. La transferencia de electrones del electrodo extingue el estado excitado y la señal de fotocorriente decae. La baja eficiencia cuántica es debida a que los portadores de carga minoritarios tienen un tiempo de vida muy corto o a la presencia de una barrera Schottky muy estrecha en la interfaz polímero/solución. Bajo la acción de la irradiación visible e infrarroja Geniès y Lapkowski [123] obtuvieron transientes rápidos de fotocorriente que fueron atribuidos a la rápida modificación de las propiedades eléctricas del Pani. Por otra parte tiempos de respuesta más prolongados fueron relacionados con la invección de los electrones o de los huecos a las especies en la solución. Yaohua y Shaolin [124] estudiaron el comportamiento fotoelectroquímico de la polianilina en función del potencial aplicado y del pH de las soluciones. El comportamiento fotoelectroquímico de la polianilina en contacto con medios electrolíticos orgánicos y acuosos fue investigado por Miquelino et al. [125]. El fenómeno fue analizado mediante técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría de películas finas bajo incidencia de luz modulada. El PAni presentó fotocorriente electroquímica de mayor intensidad y estabilidad en medio orgánico comportándose como un

semiconductor de tipo p y respondiendo a los pulsos luminosos en la región del infrarrojo.

De acuerdo con el modelo propuesto por Micaroni y de Paoli [96], la conversión de la energía fotoelectroquímica en películas de polímeros conductores depende del equilibrio entre dos procesos que ocurren con cinéticas diferentes cuando el sistema se irradia:

a) La transferencia de las cargas a través de la migración de lagunas en la película polimérica por el mecanismo de salto (*"hopping"*) hacia el sustrato (electrodo de trabajo).

b) El transporte de masa que ocurre con la difusión de las especies reducidas a través de la película del polímero hinchado hacia la interfaz película/electrólito.

Siendo así, das Neves y de Paoli [126] variaron la morfología de las películas de polianilina con la finalidad de cambiar la velocidad de los procesos de transporte de carga. Bajo estas condiciones investigaron comparativamente la respuesta fotoelectroquímica de las películas de PAni y de compósitos PAni/membrana porosa (acetato de celulosa). El comportamiento fotoelectroquímico en función de esas películas puede observarse en la figura 5.18. Los valores de fotocorriente presentados corresponden a la substracción de las corrientes de la voltametría cíclica obtenida bajo irradiación de las corrientes de la voltametría medida en la oscuridad (Ihv_(Ei) – Iosc_(Ei)), denominada voltametría diferencial. Esta substracción permite la separación de la fotocorriente generada por el par rédox y por la película polimérica.

¿Comparando la respuesta fotoelectroquímica de las películas, es evidente el aumento de la intensidad y la mejor definición de la fotocorriente obtenida con los compósitos: la polianilina sobre la matriz de acetato de celulosa microporoso? El valor de la fotorrespuesta, cerca de 500 μ A.cm⁻², también fue muy superior con respecto a los resultados de la literatura [101,105,119]. Esto se debe a la porosidad de la membrana de acetato de celulosa que permite una mejor humidificación de la película. De esta forma, el área superficial del polímero expuesta al electrólito es mayor en relación con una película de polímero depositada directamente sobre el sustrato. Los procesos de transferencia de carga, transporte de masa, y consecuentemente, el efecto fotoelectroquímico son exaltados.

En todas las películas investigadas hay una inversión de la señal de la fotocorriente del PAni en función del potencial aplicado. En el pro-

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS



Figura 5.18. Voltametría diferencial presentada para las películas de Pani (a), de los compósitos Pani/AC (b) y Pani-polvo/AC (c) durante el proceso de oxidación (—) y en el proceso de reducción (----). Electrólito HCl 1.0 M/ NaCl 3.0 M conteniendo el par rédox KI 0.2 mM/I₂ 0.02 mM; velocidad de barrido de 5 mV/s, irradiación con luz policromática (30 mW cm⁻²) ([126], con permiso de Elsevier Science B.V.).

ceso de oxidación, la polianilina se comporta como un semiconductor de tipo n, provocando la foto-oxidación del par rédox con la aparición de una fotocorriente anódica. Disminuyendo el potencial aplicado, o sea, promoviendo la reducción del PAni, éste material se comporta como un semiconductor de tipo p ocasionando la fotorreducción del par rédox o la aparición de una fotocorriente catódica. Esta inversión de comportamiento fue atribuida a una variación de la energía relativa de los niveles electrónicos de la polianilina, o sea, de su banda prohibida. Esta variación es función del aumento o disminución del carácter quinónico de la cadena polimérica y de la formación de estados electrónicos localizados en el interior de la banda prohibida (polarones y bipolarones) cuando se varía el potencial aplicado [127].

Esta misma inversión de comportamiento del semiconductor también fue constatada en películas conteniendo apenas 4% (m/m) de polianilina intercalada en un material lamelar [128]. En la figura 5.19 se presenta la voltametría diferencial del compósito SnP-C/Fe/PAni obtenido a través de la polimerización de la anilina en el espacio interlamelar del hués-



Figura 5.19. Respuesta fotoelectroquímica del compósito SnP-C/Fe/Pani en el electrólito HClO₄ 0.1M/LiClO₄ 0.1M e KI 0.2 mM/I₂ 0.02 mM como par rédox; velocidad de barrido de 5 mV/s, irradiación con luz policromática (30 mW.cm⁻²). En detalle, los voltamogramas obtenidos bajo luz y en la oscuridad a partir de los cuales se obtiene el voltamograma diferencial ([128], con permiso de Elsevier Science B.V.).

ped 2-carboxietilfosfonato de estaño (IV) (SnP). La síntesis ocurre en medio ácido después de la incorporación de Fe⁺³ en el huésped [129].

A potenciales más positivos que 0.45V/(Ag/AgCl) se observa una fotocorriente anódica indicando que el PAni en el compósito se comporta como un semiconductor de tipo-*n* (figura 5.19). En el proceso de reducción (E < 0.45 V) se observa una fotocorriente catódica indicando que en esta situación el PAni se comporta como un semiconductor de tipo *p*. Simultáneamente, el pasaje de carga puede implicar oxidación y reducción de una parte de la cadena polimérica con movimientos del contraión (y protones) hacia el exterior de la película, balanceando así las cargas. Entre 0.40 y 0.45 V, donde la respuesta de fotocorriente desaparece, se verificó una situación análoga a la de un semiconductor en potencial de banda plana, donde los procesos de recombinación de los portadores de carga (par electrón-hueco) son favorecidos.

En 1983, Inoue y Yamase [130] observaron fotocorrientes catódicas en películas de polipirrol sintetizadas en presencia de ClO₄⁻. Las películas fueron iluminadas con luz poli- o monocromática en una celda conteniendo una solución acuosa de CuCl₂ 1mM y 0.1 M NaClO₄. Las curvas corriente-potencial obtenidas en la oscuridad y bajo iluminación mostraron la generación de fotocorriente a potenciales más negativos que 0.3 V/ECS. El aumento fotoinducido del pico anódico, atribuido a la oxidación de Cu⁺ a Cu²⁺, fue interpretado como la habilidad del polímero de funcionar como fotoánodo activo para reacciones en solución. El espectro de fotocorriente obtenido con la película polarizada a –1.0 V/ ECS coincide con el espectro de absorción del polipirrol. A partir del aumento de la absorción debida a las transiciones π - π * y de la fotocorriente a longitudes de onda < 550 nm, la banda prohibida del polímero fue determinada, E_g ≈ 2.2 eV.

Los efectos del tipo y concentración del electrólito en las medidas de las propiedades fotoelectroquímicas del polipirrol fueron observados en 1985 con películas sintetizadas galvanostáticamente en presencia de perclorato de tetraetilamonio en acetonitrilo y recubiertas con aluminio [131]. Las mediciones realizadas en medio acuoso mostraron que la irradiación con luz policromática de la película de 0.1 µm (irradiación EE) produce una fotocorriente catódica característica de un semiconductor de tipo p, en tanto que la irradiación aplicada por el lado del sustrato ópticamente transparente (irradiación SE) no induce fotorrespuesta apreciable. El aumento de fotocorriente en electrólitos más concentrados fue interpretado como una posible participación del mismo en el proceso fotoelectroquímico. Este efecto fue confirmado con las curvas generadas de fotocorriente-potencial utilizando diferentes electrólitos.

Yang y Lin [132] realizaron medidas fotoelectroquímicas *in situ* durante la electropolimerización del pirrol en diferentes estadios de crecimiento de la película. La solución utilizada fue 0.1 M de pirrol + 0.1 M LiClO₄ en metanol conteniendo 2.0 mM de H₂O. Medidas de fotocorriente-potencial confirmaron la presencia de fotocorriente catódica, pero con una disminución de más del 50% en el segundo ciclo voltamétrico. A través del espectro de fotocorriente obtenido con la ayuda de un amplificador ("*lock-in*") se determinó el valor de $E_g = 2.6$ eV. La diferencia encontrada con relación a la determinación hecha por Inoue y Yamase [130] fue atribuida al efecto del anión utilizado. La mejor correlación del tipo de transición electrónica fue encontrada para una transición directa. Medidas de fotocorriente transitoria durante el proceso de crecimiento de la película permitieron una correlación entre los diferentes estadios de crecimiento y la fotocorriente producida.

Los cálculos de las energías de los orbitales moleculares involucrados en los ciclos rédox del polipirrol realizados por Brédas [133] v Brédas et al. [134] indicaron la existencia de una estructura de bandas que evoluciona entre una estructura semejante a la de un semiconductor con banda prohibida grande cuando el polipirrol es reducido (3.2 eV) la otra estructura tipo metálica cuando es oxidado. Cuando el polipirrol es reducido completamente puede compararse a un semiconductor intrínseco con el nivel de Fermi localizado aproximadamente a la mitad de la banda prohibida en el equilibrio. Con la oxidación moderada de las cadenas aparecen estados intermediarios, en la región de la banda prohibida, llamados polarones. El polarón de energía más baja posee carga positiva con spín S = 1/2 y es el nivel polarónico más alto o nivel catiónico antienlazante que corresponde a un estado vacío neutro. El aumento de la oxidación causa la formación de bipolarones (dicationes diamagnéticos), termodinámicamente más favorables que dos polarones, al mismo tiempo que la diferencia de energía entre las bandas de valencia y de conducción aumenta [133-138].

El polipirrol sintetizado con aniones de radio iónico pequeño experimenta gran variación de volumen entre sus estados reducidos y oxidados [139-144]. Esta relajación de las cadenas en el material oxidado tiene lugar a partir de la repulsión coulómbica de las cargas positivas presentes en el polímero. La inserción de los aniones del electrólito, para compensar las cargas del polímero oxidado y mantener la electroneutralidad del sistema, favorece el hinchamiento del material. Esto ocurre debido a la abertura de canales a través de los cuales el electrólito puede penetrar en el interior de la película polimérica. En estas condiciones las macromoléculas están en contacto íntimo con la solución electrolítica en todo el volumen del material, tal como sucede con los semiconductores nanoestructurados. El proceso inverso tiene lugar durante la reducción del material. Los contraiones son expelidos y las cadenas neutras se acercan nuevamente causando la contracción del material Este es el principio de operación de los músculos artificiales que están siendo desarrollados con polipirrol dopado con aniones pequeños [145]. Cuando el polipirrol se sintetiza en presencia de aniones anfifilicos, tales como el dodecilsulfato y el dodecilbenzenosulfonato, estos aniones permanecen reticulados en el volumen libre del polímero cuando éste está reducido ya que su extremidad apolar es compatible con las cadenas neutras. El equilibrio de cargas se establece por la inserción de cationes y aniones del electrólito [146-149].

La conducción electrónica macroscópica en un polímero debe acontecer no sólo por el salto ("*hopping*") de cargas a lo largo de las cadenas sino también entre las macromoléculas [86,150]. En este sentido el salto de las cargas entre las macromoléculas puede compararse al movimiento de portadores minoritarios entre las cristalitas de los semiconductores inorgánicos nanoparticulados. El modelo de semiconductores nanoestructurados puede ser utilizado para interpretar los diferentes espectros de fotocorriente obtenidos cuando se irradia un polímero hinchado a través del contacto electrólito-polímero y del contacto sustrato-polímero. En este caso, factores de difusión relativos al transporte de masa en el polímero y la presencia o no de una región de carga espacial deben considerarse [96,151].

Los electrodos nanoestructurados están compuestos por partículas con diámetro típico de 5 a 50 nm parcialmente sintetizadas para formar una película mecánicamente estable [152]. En películas formadas por partículas coloidales de TiO₂ (diámetro medio = 16 nm; espesor = 0.5 a 7 µm) el proceso de separación de cargas no puede explicarse por los conceptos válidos aplicables a una película fina de un sólido ideal. Las formas de los espectros de fotocorriente son exactamente opuestas a las obtenidas con electrodos mono y policristalinos. En las películas coloidales la generación de fotocorriente es más eficiente cerca del sustrato conductor, como se ha observado mediante las medidas con iluminación SE. El menor rendimiento cuántico bajo iluminación por el lado del electrólito EE se explica por la pérdida por recombinación durante el transporte de los electrones fotogenerados en las regiones más distantes al sustrato conductor del electrodo (figura 5.20). El máximo rendimiento cuántico, $\Phi_{EE,max}$, en el espectro de fotocorriente, puede entenderse ya que los valores más grandes de longitud de onda penetran más profundamente en la película en analogía con la interpretación dada para la iluminación SE de las películas ideales [153].



Figura 5.20. Modelo utilizado para la separación de cargas fotogeneradas en semiconductores nanoparticulados (tipo p) mostrando la separación de cargas en un cristalito individual y el efecto de la distancia entre el cristalito en el cual el par electrón-laguna y el sustrato son formados.

La distribución del potencial eléctrico y el mecanismo de transporte de carga son poco conocidos en este tipo de electrodo. En estos electrodos porosos no ocurre una caída significativa del campo eléctrico entre el centro y la superfície de una partícula individual, debido al tamaño reducido de la misma y a la baja densidad de donadores [154]. A pesar de eso, fue demostrado que la generación eficiente de fotocorriente puede tener lugar en este tipo de electrodo, el cual puede explicarse por la captura eficiente de huecos por las especies rédox en solución. En la figura 5.20, el portador minoritario (–) es transferido al electrólito

y el mayoritario (+) atraviesa varias partículas cristalinas hasta llegar al sustrato. La transferencia rápida del portador fotogenerado disminuye la probabilidad de recombinación [155].

El número de electrones que alcanza el sustrato no sólo depende de las propiedades de transporte del electrodo coloidal, sino también de la probabilidad del electrón para alcanzar al sustrato conductor sin recombinarse con un hueco. La recombinación tiene lugar en los defectos de la red en el interior del material y en las fronteras de las cristalitas al igual que vía los estados de superficie [153]. El movimiento de un electrón en el electrodo poroso de TiO₂ es cerca de 1000 veces más lento que en el rutilo cristalino [154]. Este valor muy bajo fue explicado por la disminución de la movilidad de los electrones debido al salto entre los defectos de la red y el cruzamiento de la frontera de las cristalitas durante la migración de los electrones. Debido al alto cociente superficie/ volumen de la película coloidal, los efectos de superficie se amplifican. Los estados superficiales pueden funcionar como centros de recombinación y causar una pérdida importante de la fotocorriente debido a la recombinación de los electrones durante su viaje hacia el sustrato conductor. Además, los estados superficiales pueden contribuir al aumento de la eficiencia cuántica [153].

A través de medidas de espectros de fotocorriente en películas de polipirrol dopadas con un surfactante aniónico, el dodecilsulfato, Martini [156] determinó dos transiciones electrónicas indirectas: 2.8 y 1.6 eV (figura 5.21). Estas fueron atribuidas a las transiciones entre niveles energéticos dentro de la banda prohibida. La fotocorriente máxima de una película sintetizada sobre Pt ocurre a ~ 380 nm.

La irradiación EE de una película de polipirrol dodecilsulfato (DS) sintetizado con 190 mC cm⁻² produce un espectro de fotocorriente que coincide con el espectro de absorción del material reducido. La irradiación SE produce fotocorriente con menor intensidad (figura 5.22). La irradiación SE da origen a fotocorrientes a partir de longitud de onda (λ) > 440 nm, con un máximo en 490 nm. La disminución del espesor de la película provoca una superposición de las fotorespuestas EE y SE, confirmando el efecto observado anteriormente en películas de PMeT [96].

Los espectros de fotocorriente también fueron utilizados para determinar el potencial de banda plana E_{BP} del polipirrol-DS en contacto con el electrólito acuoso (figura 5.23). La ecuación 5.1 utilizada en la determinación del E_{BP} de semiconductores inorgánicos muestra que una



Figura 5.21. Gráfica de $(J_{ph}hv)^{1/2} vs hv$ obtenida para una película de PPy-DS sintetizada con 19 mC cm⁻² sobre Pt. Electrólito: KCl 0.1 mol L⁻¹ + CrCl₃ 5.0 mmol L⁻¹ (aq.). E = -0.8 V/Ag/AgCl. Espectro normalizado para el espectro de la lámpara [156].



Figura 5.22. Espectros de fotocorriente de dos películas de polipirrol-DS sintetizadas con 19 y 190 mC.cm⁻² de carga de síntesis, bajo irradiación por el lado del electrólito (EE), y por el lado del sustrato ópticamente transparente (SE). E = -0.8 V/(Ag/AgCl). Sustrato: ITO-PET. Electrólito: KCl 0.1 mol L⁻¹ + CrCl₃ 5.0 mmol L⁻¹ (aq.). Espectro normalizado para el espectro de la lámpara [156].



Figura 5.23. Fotocorriente en función del potencial obtenido para una película de polipirrol-DS sintetizada con 95 mC cm⁻² iluminada con luz monocromática de cuatro longitudes de onda. Sustrato: ITO-PET. Electrólito: KCI 0.1 mol.L⁻¹ + CrCl₃ 5.0 mmol.L⁻¹. Medidas normalizadas para el espectro de la lámpara [156].

gráfica de J_{ph}^2 en función del potencial aplicado es lineal en la región del E_{BP} , cuando el semiconductor se irradia con luz de longitud de onda próxima a la banda de absorción. Este valor puede obtenerse en la intersección de la recta con el eje E.

$$\boldsymbol{J}_{ph}^{2} = \left(\boldsymbol{e}\boldsymbol{I}_{0}\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{w}_{0}\right)^{2} \left(\boldsymbol{E}_{BP} - \boldsymbol{E} - \frac{\boldsymbol{k}\boldsymbol{T}}{\boldsymbol{e}}\right)$$
(5.1)

La ecuación (5.1) es válida cuando el espesor w de la capa de empobrecimiento es grande, o sea cuando existe una gran variación del potencial a través de la capa de empobrecimiento. El valor de w calculado para una película de polipirrol-DS sintetizado con 190 mC cm⁻² de carga (23.3 nm) es comparable al espesor de la región de empobrecimiento calculado para películas de poli(ditiofeno) [157].

El potencial de banda plana y la densidad de los portadores N_D del polipirrol-DS fueron determinados por espectroscopía de impedancia electroquímica usando el método de Mott-Schottky [156, 158]. El valor de $E_{BP} = -0.37 \text{ V/(Ag/AgCl)}$ (figura 5.24) concuerda con el valor determinado por los espectros de fotocorriente (figura 5.23), sin embargo, el valor de $N_D = 7.5 \times 10^{21}$ se considera elevado para un semiconductor



Figura 5.24. Gráfica de Mott-Schottky obtenida para una película de polipirrol-DS de 19 mC cm⁻² en la oscuridad e irradiada con luz policromática, a partir de las medidas de impedancia a altas frecuencias. Sustrato: Pt. Electrólito: KCl 0.1 mol.L⁻¹ + CrCl₃ 5 x 10⁻³ mol.L⁻¹ [158].

 $(10^{16} \sim 10^{18})$ [3]. Bajo irradiación policromática la densidad de portadores sufre un aumento de 1.4 veces. Esta densidad elevada de portadores refleja una pequeña curvatura de las bandas y fotocorrientes bajas bajo iluminación debido a la limitación de la región del campo eléctrico y de la separación de pares fotogenerados.

El polipirrol y otros polímeros intrínsecamente conductores pueden sintetizarse por deposito fotoelectroquímico sobre sustratos semiconductores inorgánicos sólidos y coloidales. En este tipo de síntesis los huecos fotogenerados en la banda de valencia del semiconductor iluminado oxidan las moléculas del monómero en la solución de síntesis causando la polimerización [159,160]. Las propiedades físicas de los polímeros resultantes pueden diferir mucho en relación a las de aquellos sintetizados electroquímicamente.

Un estudio comparativo entre las propiedades del polipirrol electro y fotoelectrosintetizado sobre partículas de TiO_2 en suspensión en la presencia de diferentes aniones dopantes indicó que el polipirrol se forma en toda la superficie de las partículas y que el depósito fotoelectroquímico es más homogéneo sobre las partículas. Esto genera un material mucho menos poroso que el que se obtiene mediante la síntesis electroquímica, y por lo tanto menos estable térmicamente [161]. El anión dopante influencia el rendimiento de la fotoelectrodeposición del polipirrol sobre TiO₂ coloidal pero la conductividad y la morfología del material sobre las partículas no parecen modificarse. Medidas de conductividad indican la disminución de 6.6x10⁻⁶ S.cm⁻¹ en el TiO₂ puro y de 2.0 x 10⁻⁷ S.cm⁻¹ en el TiO₂/polipirrol con cualquier anión. En este experimento la luz fue apenas usada para la polimerización. Muchos artículos describen una polimerización fotoasistida en la cual se controla el potencial del electrodo, conservándolo cercano pero por debajo del potencial de polimerización del pirrol. La luz suministra la energía suplementaria para la reacción. Un ejemplo de este tipo de síntesis es el depósito de polipirrol sobre CdTe (superficie (111), 0.01-10 Ω .cm) a un potencial de 0.3 V/ECS a partir de una solución de pirrol 0.5 M v LiClO₄ 0.1 M en acetonitrilo, asistido por iluminación con lámpara de tungsteno-halógeno 100 mW.cm⁻². El depósito del polipirrol fue hecho con el objeto de proteger el CdTe contra la fotocorrosión en electrólito conteniendo polisulfato y poliiodato [162].

El proceso de formación de imágenes localizadas por efecto de la incidencia de luz sobre los electrodos semiconductores inmersos en solución es interesante para la aplicación en relojes solares, microelectrónica y sistemas de impresión. Un haz láser de He-Ne fue usado para depositar polipirrol a partir de una solución de pirrol y AgClO₄ sobre la superfície de n-Si, con la formación de moldes y depósito simultáneo de Ag en la superfície catódica. Esta técnica de depósito permite la formación de moldes precisos de polímero sobre la superfície semiconductora [163]. Un experimento de fotoelectrosíntesis de politiofeno y polipirrol realizado sobre n-Si ($\rho = 1-10 \Omega$ cm, superfície (100)) en solución de AgClO₄ en acetonitrilo e iluminación láser He-Ne 25 mW, mostró que la resolución de los depósitos localizados depende del tipo de polímero, de la intensidad de la luz, de la cantidad de electricidad y del potencial del electrodo [164].

El sustrato también interfiere con la síntesis del polímero. El depósito fotoelectroquímico de polipirrol sobre ZnO presenta 1/3 de la eficiencia en comparación con su depósito sobre TiO₂ porque el ZnO iluminado se disuelve fácilmente. El ZnO puede ser eliminado por irradiación ultravioleta en solución acuosa neutra. Este aspecto adquiere importancia cuando se trabaja con materiales orgánicos y biológicos que necesitan ser manipulados en condiciones suaves. Por lo tanto, este método es una herramienta para la producción de moldes orgánicos y para la funcionalización de superficies de electrodos [159,165].
Experimentos de co-depósito de polímeros y partículas semiconductoras fueron publicados por Yoneyama *et al.* [166] y Beck *et al.* [167]. Partículas de TiO₂ (anatasia, 21 nm) fueron incorporadas a la película de PAni durante la electrosíntesis. La película puede ser fotoreducida y electrooxidada en solución de HCl 1.0 M conteniendo 20% en volumen de metanol a circuito abierto. Las áreas expuestas a la luz se volvieron amarillas posibilitando la formación de imágenes durante más de dos semanas a circuito abierto sin pérdida de contraste en más de 100 ciclos de escritura-borrado [166].

La sensibilización por colorantes orgánicos e inorgánicos de semiconductores como el n-TiO₂ ha recibido mucha atención debido a la posibilidad de obtener celdas fotovoltaicas cuva eficiencia de conversión de energía luminosa en energía eléctrica excede 10% [168,169]. Las celdas fotoelectroquímicas, que utilizan un semiconductor sensibilizado por un colorante, se basan en el principio de que los procesos de absorción de la luz y separación de cargas ocurren de una manera diferente. La absorción de la luz se hace por la monocapa de colorante (S) adsorbida químicamente en la superficie del material semiconductor. Después de haber sido excitado (S^{*}) por un fotón de luz, el colorante transfiere un electrón a la banda de conducción del semiconductor, fenómeno conocido como proceso de inyección. El campo eléctrico presente en el seno del material permite la extracción del electrón que queda separado del hueco por la interfaz semiconductor/colorante. El par rédox presente en el electrólito transfiere electrones al colorante oxidado (S⁺), siendo entonces reducido en el electrodo auxiliar por el electrón que fue inyectado a la banda de conducción cerrando así el circuito. El potencial máximo que este dispositivo podría producir, corresponde a la diferencia entre el potencial rédox del mediador y el nivel de Fermi del semiconductor. Este sistema presenta una ventaia fundamental en relación a los sistemas donde los semiconductores son excitados directamente. La excitación del colorante, y a su vez la inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor, se hace utilizando la radiación en la región visible del espectro posibilitando un mejor aprovechamiento del espectro solar.

Nogueira *et al.* [170,171] estudiaron la sensibilización del TiO₂ nanocristalino por un polímero conductor, el poli(*o*-metoxianilina) (PoAni), dopado con un ácido funcionalizado, el ácido *p*-toluenosulfónico (TSA). La celda fue montada usando como electrólito una solución I_2 y sal de iodo en acetonitrilo. El polímero conductor PoAni-TSA adsorbido en la estructura del TiO_2 por una interacción ácido-base de Lewis, presenta sus procesos electroquímicos desplazados a potenciales negativos. Su comportamiento fotoelectroquímico como colorante fue investigado, mostrando que es capaz de absorber la luz en un amplio intervalo espectral e inyectar electrones en la banda de conducción del TiO_2 , sugiriendo el siguiente mecanismo de fotosensibilización:

$$PoAni-TSA + hv \rightarrow PoAni-TSA^{*}$$
(5.2)

$$PoAni-TSA^* + TiO_2 \rightarrow TiO_2(\acute{e}) + PoAni-TSA^+ \bullet$$
 (5.3)

$$PoAni-TSA^{+}\bullet + I^{-} \rightarrow PoAni-TSA + I\bullet$$
(5.4)

El tiempo de respuesta del colorante al estímulo de la luz fue lento y la fotocorriente no estaba limitada por la difusión del par rédox. En un arreglo de tres electrodos en electrólito $5.0 \text{ mM I}_2/50.0 \text{ mM I}^2$ en acetonitrilo, se obtiene una fotocorriente de $180 \,\mu\text{A cm}^2$.

5.6.1. Dispositivos fotoelectroquímicos usando electrólitos sólidos

Una alternativa para superar las limitaciones de desempeño y estabilidad provocados por la presencia de una fase líquida en dispositivos de fotoconversión es el montaje de dispositivos con electrólitos sólidos.

La primera descripción sobre celdas fotovoltaicas utilizando politiofeno y sus derivados fue publicada por Glenis *et al.* en 1984 [172]. En ese trabajo se describe la construcción de una fotocelda Al/politiofeno/Au con una eficiencia cuántica de 4% bajo 0.8 μ W.cm⁻² de irradiación monocromática (470 nm).

Es de esperarse que un semiconductor con las características de la polianilina también posea características fotovoltaicas. De hecho, películas obtenidas a través de la oxidación de anilina y otras aminas aromáticas en presencia de piridina en acetonitrilo presentaron propiedades fotovoltaicas en uniones sólidas. Valores de fotocorriente entre 0.15 y $0.25 \ \mu A.cm^{-2}$ fueron obtenidos para películas con aproximadamente 800 Å de espesor [173]. Las mediciones fotovoltaicas de diodos Schottky constituidos por Al/PAni/ITO presentaron una eficiencia de conversión de

cerca de 1%, disminuyendo con el aumento de la intensidad de la luz incidente. También se constató que el dopaje ácido de la polianilina puede aumentar la eficiencia de la conversión fotovoltaica [174].

Wang et al. [175, 176] reportaron la utilización de polímeros conjugados en dispositivos de multicapas emisores de luz donde la polianilina fue utilizada como material rédox. Dichos dispositivos pueden tener varias configuraciones, involucrando 3, 4 o hasta 5 capas de materiales. La configuración de 5 capas se conoce como scale (emisora de luz ac configurada simétricamente, del inglés "Symmetrically Configured Ac Light-*Emitting*") y consiste en una capa electroluminescente "en sandwich" entre dos capas de polímero rédox que son capaces de aceptar electrones v huecos. Esta estructura se encuentra a su vez en forma de "sandwich" entre dos electrodos conductores, uno de los cuales es preferencialmente transparente [177]. Polímeros electroluminiscentes como la poli (p-piridina) o el poli(p-piridil vinileno) fueron utilizados como material emisor. La polianilina en la forma de base esmeraldina fue utilizada como material rédox e ITO y el aluminio como electrodos. Se constató que la polianilina facilita la invección de carga de los electrodos para el polímero emisor mejorando el funcionamiento del dispositivo.

En este contexto, Das Neves [178] montó un dispositivo fotoelectroquímico sólido constituido por una película de compósito de polianilina/acetato de celulosa [126] y un electrólito polimérico seco que contenía el par rédox I₂/I⁻, constituido por el copolímero poli(epicloridrina-coóxido de etileno) (PEPI-PEO), comercializado bajo el nombre de Epychlomer-C por la DAISO. Este copolímero posee una temperatura de transición vítrea de aproximadamente –40 °C y es amorfo a temperatura ambiente. Una conductividad iónica del orden de 10⁻⁴ S.cm⁻¹ a temperatura ambiente se obtiene cuando LiClO₄ se disuelve dentro de la matriz del copolímero. La ausencia de solvente elimina los problemas causados por fugas o evaporaciones del solvente.

Experimentos de fotocronoamperometría, es decir, medidas de la corriente en función del tiempo después de un transitorio de luz, fueron realizados con el dispositivo polarizado a potenciales de 0.0; 1.0; -1.0; 1.5 y -1.5 V. La fotocorriente determinada para cada potencial se representa en la figura 5.25.

Como se puede observar en la figura 5.25, el dispositivo fotoelectroquímico sólido permite adecuar su fotorrespuesta a un objetivo previamente establecido. De la misma forma que en las uniones líquidas, la polianilina se comporta como un semiconductor de tipo p o n en función del potencial aplicado.



Figura 5.25. Fotocronoamperometría del dispositivo sólido de polianilina/acetato de celulosa, polarizado catódicamente (reducción del PAni). a) Anódicamente (oxidación del Pani); b) A circuito abierto; c) Intensidad de la irradiación incidente a la posición de la película igual a 2.4 mW.cm⁻²; área irradiada en el dispositivo de 1 cm² [178].

5.7. Conclusión

A pesar de que los polímeros conductores sean muy buenos candidatos para ser utilizados en la elaboración y montaje de dispositivos electrocrómicos, es importante tomar en cuenta ciertos factores. Los parámetros limitantes, a veces llamados "cruciales", para la aplicación comercial de materiales y DEC, son: tiempo de respuesta y estabilidad. Estos pueden obtenerse mediante materiales adecuados para el estudio de los efectos del método de síntesis, derivados, uso de sensibilizadores, sustratos y electrólitos. El uso de electrólitos líquidos puede conducir a una disminución del tiempo de respuesta debido a que la dificultad impuesta por el transporte de masa en la interfaz material/electrólito es menor. La selección del tipo de sustrato (flexible o rígido) dependerá de la aplicación deseada. Así, por ejemplo, para aplicaciones como ventanas inteligentes se requerirá un DEC rígido mientras que para recubrir superficies planas se requerirá un DEC flexible.

Otro factor importante es la preparación de películas electrocrómicas sobre sustratos de área grande. Generalmente los prototipos se montan sobre un área de 1.0 cm² cuyo manejo y control son más simples. Actualmente dispositivos a base de WO₃ con un área de 2 m² [179] se encuentran comercialmente disponibles (Pilkington Deutschland GmbH). Para películas preparadas por recubrimiento spin ("*spin coating*"), recubrimiento por inmersión ("*dip coating*") o por moldeo ("*casting*"), depositadas electroquímicamente es necesario una celda de grandes dimensiones. Esto le daría a este sistema complejo características de control reproducibles.

Obviamente, las oportunidades comerciales en el desarrollo de DEC son muy grandes. El mercado mundial para espejos retrovisores electrocrómicos fue del orden de 1 billón de dólares en 1998 y se estima llegar a tener un mercado de 7 billones de dólares por año para "ventanas inteligentes" a partir del año 2000.

Podemos afirmar, por tanto, que en un futuro próximo los polímeros conductores y los electrólitos sólidos serán los protagonistas en el arte de preparar dispositivos electrocrómicos bajo medida ("*tailoring*") adecuándose así para aplicaciones tecnológicas.

Con relación al interés por la utilización de la radiación solar como fuente de energía alternativa, se registra un crecimiento significativo en las últimas dos décadas, por razones económicas. Este hecho está relacionado a la crisis del petróleo de 1973, cuando los estudios en esa área recibieron gran impulso en los Estados Unidos y Europa. La producción mundial de energía fotovoltaica creció de 4 MW en 1980 hasta más de 60 MW en 1991. A partir de la crisis en 1973, el costo de los módulos de energía solar por watt-pico producido (Wp) disminuyó 10 veces, alcanzando hoy en el mercado internacional un valor inferior a US\$ 4 por Wp. Lo cual significa que cada kWh de energía producida, incluyendo costos, es menor de US\$ 0.28. Se espera que efectos de producción en escala reduzcan tales cifras hacia valores competitivos de US\$ 1.00 por Wp o 0.08 por kWh en la próxima década. Para fines comparativos, las energías convencionales cuestan hoy entre US\$ 0.06 a US\$ 0.12 por kWh, sin tomar en cuenta los costos asociados de recuperación ambiental [180].

A partir de los años 80, nuevos materiales para la composición de celdas solares desarrollados como dispositivos innovadores han evolucionado hacia un estadio de producción a escala piloto. Hoy, un gran número de opciones prometedoras para desarrollos futuros están disponibles en el mercado. Sin embargo, la utilización de esta tecnología como una fuente de energía competitiva, aún no es posible, principalmente porque la eficiencia requerida sólo se ha obtenido a nivel de los laboratorios de investigación. Parte de las dificultades que impiden el amplio uso de esta tecnología se deben a la explotación barata de la energía nuclear y de los combustibles fósiles. Sin embargo, aunque la tecnología de celdas solares aún no haya alcanzado la madurez necesaria y su productividad no supere más del 5 a 7% de la producción total de energía durante las próximas dos décadas, representa una tecnología real y prometedora para el futuro.

5.8. LISTA DE ABREVIATURAS

- η eficiencia electrocrómica
- τ tiempo de respuesta
- λ longitud de onda
- Δ %T contraste cromático
 - $\phi(x)$ potencial en el punto x del semiconductor
 - (-) portador minoritario
 - (+) portador mayoritario
 - AC acetato de celulosa

AP	azul de prusia
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
СР	carbonato de propileno
DEC	dispositivos electrocrómicos
DFEC	dispositivos foto electrocrómicos
DS	dodecilsulfato
E°	potencial rédox en la solución
E _{BP}	potencial de banda plana
ECS	electrodo de calomelano saturado
EE	irradiación de la película través del electrólito
E_{F}	nivel de Fermi
Eg	energía de banda prohibida
EVC	espectrovoltametría cíclica
G	flujo de portadores minoritarios
hv	energía del fotón incidente
Ihv _(Ei)	corrientes de la voltametría cíclica obtenida
	bajo irradiación
Iosc _(Ei)	corrientes de la voltametría medida en la oscuridad,
I_{ph}	fotocorriente
ITO	indium doped tin oxide
K_r	velocidad de los procesos de recombinación
	superficial de los portadores
K_t	velocidad de la reacción de transferencia de carga
N _D	densidad de los portadores
P(EPI-EO)	poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)
P(ET2)	poli(4,4'-dipentoxi-2,2'-bitiofeno)
P(NNDMBP)	Poli(N,N'-dimetilbipirrol)
PAni	polianilina
PEDT/PSS	poli(etileno dioxitiofeno) dopado con
	poli(estireno sulfonato)
PEDT [®]	(poli(3,4-etilenodioxitiofeno))
PEPI-PEO	copolímero poli(epicloridrina-coóxido de etileno)
PET	poli(tereftalato de etileno)
PMeT	poli(3-metiltiofeno),
PoAnis	poli(o-metoxianilina)
PPI/IC/DS	polipirrol dopado con dodecilsulfato y un colorante,
	índigo carmín

367

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

- q\u00e9(x) variaci\u00f3n en la energ\u00e3a de las bandas del semiconductor
 S colorante
 - S* colorante excitado por un fotón de luz
 - S⁺ colorante oxidado
- SCALE Symmetrically Configured Ac Light-Emitting
 - SE irradiación de la película través del sustrato transparente
 - SnP carboxietilfosfonato de estaño (IV)
 - TSA ácido *p*-toluenosulfónico
 - W anchura de la región de carga espacial

5.9. Referencias

- 1. Alper J, Nelson GL (1989) Polymeric Materials Chemistry for the Future ACS, Washington.
- 2. De Paoli M-A, Menescal RK(1986) Quím Nova 9:133.
- 3. Wnek GE (1986), En: Skotheim, TA (ed) Handbook of Conducting Polymers. Vol 1, Marcel Dekker Inc, New York, pg 205.
- Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid, AG, Chang, CK, Heeger, AJ (1977) J Chem Soc, Chem Commun 578.
- 5. Zoppi, RA, De Paoli, M-A (1993) Quím Nova 16:560.
- 6. Naarman, H, Teophilou, N (1987) Synth Met 22:1.
- 7. Dall'Olio A, Dascola Y, Varacca V, Bocchi V (1968) Compt Rend C267:433.
- 8. Díaz AF, Kanazawa KK, Gardini GP (1979) J Chem Soc Chem Commun 635.
- 9. Kanazawa KK, Diaz AF, Geiss RH, Gill WD, Kwak JF, Rabolt JF, Street GB (1979) J Chem Soc Chem Commun 854.
- 10. Geniés EM, Bidan G, Diaz AF (1983) J Electroanal Chem 149:101.
- 11. Tourillon G (1986), En: Skotheim TA (ed), Handbook of Conducting Polymers, vol 1, Marcel Dekker Inc, New York, pg 293.
- 12. Kim BS, Fukuoka H, Gong HP, Osada Y (2001) Eur Polym J 37:2499.
- 13. Letheby H (1862) J Am Chem Soc 15:161.
- 14. Goppelsröder F (1876) Compt Rend 82:228.
- 15. Negi YS, Adhyapak PV (2002) J Macrom Sci Polym Rev C42:35.
- 16. Mattoso LH (1996) Quím Nova 19:388.
- 17. Otero TF, Cantero I (1999) J Power Sources 82: 838.

- Gerard M, Chaubey A, Malhotra BD (2002) Biosens Bioelectron 17:345.
- Arbizzani C, Mastragostino M, Scrosati B (1997), En: Nalwa HS (ed) Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. vol 4, John Wiley & Sons, New York, pgs 604-608.
- 20. Burroughes JH, Bradley DDC, Brown AR, Marks RN, Mackay K, Friend RH, Burn PL, Holmes, AB (1990) Nature 347:539.
- 21. Courric S, Tran VH (2000) Polym Adv Tech 11:273.
- 22. Faez R, Martin IM, De Paoli M–A, Rezende MC (2001) Synth Met 119:435.
- 23. Otero TF, Sansinena JM (1998) Adv Mater 10:491.
- 24. Matsunaga T, Daifuku H, Nakajima T, Kawagoe T (1990) Polym Adv Technol 1:33.
- 25. Groenendaal BL, Jonas F, Freitag D, Pielartzik H, Reynolds JR (2000) Adv Mater 12:481.
- 26. Brédas JL, Street GB(1985) Acc Chem Res 18:309.
- 27. Morrison SR (1980) Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Plenum Press New York.
- 28. Su WP, Schrieffer JR, Heeger AJ (1979) Phys Rev Lett 42:1698.
- 29. Ginder JM, Epstein AJ (1990) Phys Rev B 41:10674.
- 30. Matveeva ES (1996) Synht Met 79:127.
- Goff AH (1997), En: Nalwa HS (ed) Handbook of Conductive Molecules and Polymers. vol 3, John Wiley & Sons, New York, pg 746.
- 32. Deb SK (1969) Appl Opt Supp 1 3:192.
- 33. Oi T (1986) Ann Rev Mater Sci 16:185.
- 34. Diaz A, Castillo J, Logan J, Lee WY (1981) J Electroanal Chem 129:115.
- Mastragostino M, Arbizzani C, Ferloni P, Marinangeli A (1992) Solid State Ionics 53-56:471.
- De Paoli M-A, Panero S, Passerini S, Scrosati B (1990) Adv Mater 2:480.
- 37. Gazotti WA, Faez R, De Paoli M-A (1996) J Electroanal Chem 415:107.
- Monk PMS, Mortimer RJ, Rosseinsky DR (1995) Electrochromism: Fundamentals and Applications. Verlag Chemie, Weinheim.
- Arbizzani C, Mastragostino M, Meneghello L, Morselli M, Zanelli A (1996) J Appl Electrochem 26:121.
- De Paoli MA, Nogueira AF, Machado DA, Longo C (2001) Electrochim Acta 46:4243.

- 41. De Paoli M-A, Casalbore-Miceli G, Girotto EM, Gazotti WA (1999) Electrochim Acta 44:2983.
- 42. Jonas F, Morrison JT (1997) Synth Met 85:1397.
- 43. Yamato H, Ohwa M, Wernet W (1995) J Electroanal Chem 397:163.
- 44. Bange K, Gambke T (1990) Adv Mater 2:10.
- Wernet W, Monkenbusch M, Wegner G (1985) Mol Cryst Liq Cryst 18:193.
- 46. Wegner G (1986) Makromol Chem Makromol Symp 1:151.
- 47. Wernet W, Monkenbusch M, Wegner G (1984) Makromol Chem Rapid Commun 5:157.
- Girotto EM, Gazotti WA, Tormena CF, De Paoli MA (2002) Electrochim Acta 47:1351.
- De Paoli M-A, Pernault JM, Peres RCD, Juliano VF (1989) J Electroanal Chem 274:225.
- 50. De Paoli M-A, Peres RCD, Torresi R (1992) Synth Met 48:259.
- 51. De Paoli M-A, Peres RCD, Pernault JM (1989) Synth Met 28:59.
- 52. De Paoli M-A, Peres RCD, Pernault JM (1991) J Polym Sci Polym Chem Ed 29:225.
- De Paoli M-A, Panero S, Scrosati B, Peres RCD, Juliano VF (1993) Electrochim Acta 38:869.
- 54. De Paoli M-A, Panero S, Paserini S, Scrosati B (1990) Adv Mater 2:480.
- 55. Zotti G, Gallazzi MC, Zerbi G, Meille SV (1995) Synth Met 73:217.
- 56. Cutler CA, Bouguettaya M, Reynolds JR (2002) Adv Mater 14: 684.
- Gazotti WA, Casalbore-Miceli G, Geri A, De Paoli, M-A (1998) Adv Mater 10:60.
- 58. Tassi EL, De Paoli M-A (1994) Electrochim Acta 39:2481.
- 59. Duek EAR, De Paoli M-A, Mastragostino M (1993) Adv Mater 5:650.
- Rocco AM, De Paoli M-A, Zanelli A, Mastragostino M (1997) Electroanal Chem 435:217.
- 61. Gazotti WA, De Paoli MA, Casalbore-Miceli G, Geri A, Zotti G (1999) J Appl Electrochem 29:753.
- Scrosati B (ed) (1996) Proceedings of First International Meeting on Electrochromism, Special Issue of Solar Energy Mater Solar Cells vol 39.
- 63. Duek EAR (1993) Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brazil.
- 64. Un estudio detallado sobre la historia y uso del azul de Prusia como electrodo electrocrómico puede leerse en la referencia [38] pg 101.

- Gazotti WA, Spinace MAS, Girotto EM, De Paoli M-A (2000) Solid State Ionics 130:281.
- 66. Girotto EM, De Paoli MA (1999) J Braz Chem Soc 10:394.
- 67. Girotto EM, De Paoli M-A (1998) Adv Mater 10:790.
- Antinucci B, Chevalier B, Ferriolo A (1995) Solar Energy Mat Sol Cells 39:271.
- 69. Yu PC, Backfisch D, Rukavina TG (1995) US Patent 5471338 A28.
- Gazotti WA, Casalbore-Miceli G, Geri A, Berlin A, De Paoli M-A (1998) Adv Mater 10:1522.
- 71. Idem a la referencia [38] pg 192.
- 72. Monk PMS, Duffy JA, Ingram MD (1993) Electrochim Acta 38:2759.
- 73. Ohtani B, Atsumi T, Nishimoto S, Kagiya T (1988) Chem Lett 295.
- 74. Reichman B, Fan F-RF, Bard AJ (1980) J Electrochem Soc 127:333.
- 75. Butler MA (1984) J Electrochem Soc 131:2185.
- 76. Bard AJ (1984) J Electroanal Chem 168:5.
- 77. Fujishima A, Honda H (1972) Nature 238:37.
- Finklea HO (1986) Semiconductor Electrodes Elsevier, New York, pg 1 - 42.
- 79. Wöhrle D, Meissner D (1991) Adv Mater 3:129.
- Sze SM (1981) Physics of Semiconductor Devices 2a ed, John Wiley & Sons, New York.
- Grovenor CRM (1992), En: Cantor B (ed) Microelectronic Materials, Graduate Student Series in Materials Science and Engineering. IOP Publishing, London, Cap I Semiconducting Materials, pgs 1-47.
- Bard AJ, Faulkner LR (1980) Electrochemical Methods: Fundaments and Applications John Wiley & Sons, New York, pgs 629 - 641.
- 83. Nozik AJ (1978) Ann Rev Phys Chem 29:189.
- Morrison SR (1980) Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes Plenum Press, New York, pgs 1-78.
- 85. Gerischer H (1990) Electrochim Acta 35:1977.
- Gerischer H (1981) The Principles of Photoelectrochemical Energy Conversion, En: Cardon S, Gomes WP, Dekeyser W (eds) Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion Plenum Press, New York, 1981, pg 199.
- 87. Gärtner WW (1959) Phys Rev 116:84.
- 88. Wilson RH (1977) J Appl Phys 48:4292.

- Inganäs O, Lundström I, Skotheim TA (1986), En: Skotheim TA (ed) Handbook of Conducting Polymers vol 1, Marcel Dekker Inc, New York, pg 525.
- Kanicki J (1986), En: Skotheim TA (ed) Handbook of Conducting Polymers vol 1, Marcel Dekker Inc, New York, 1986, pg 544.
- 91. Chen SN, Heeger AJ, Kiss Z, MacDiarmid AG (1980) Appl Phys Lett 36:96.
- 92. Nosaka Y, Norimatsu K, Miyama H (1983) Chem Lett 801.
- 93. Glenis S, Tourillon G, Garnier F (1984) Thin Solid Films 122:9.
- 94. Kaneto K, Ishii G, Yoshino K (1985) Jpn J Appl Phys 24:L320.
- 95. De Saja JA, Tanaka K (1988) Phys Stat Sol 108:K109.
- 96. Micaroni L, De Paoli M-A (1996) Solar Energy Mat Solar Cells 43:79.
- 97. Chazaviel J-N (1988) Electrochim Acta 33:461.
- Youm I, Cadene M, Laplaze D, Lincot D, Vedel J (1992) J Chim Phys 89:1105.
- Peramunage D, Tomkiewicz M, Ginley DS (1987) J Electrochem Soc 134:1384.
- 100. Kamat K, Basheer RA Chem (1984) Phys Lett 103:503.
- 101. Li Z, Dong S (1992) Electrochim Acta 37:1003.
- 102. Meixiang W (1992) Chinese J Polym Sci 10:8.
- Abrantes LM, Castillo LM, Fleischmann M, Hill JR, Peter LM, Mengoli G, Zotti G (1984) J Electroanal Chem 177:129.
- 104. Zotti G, Schiavon G, Mengoli G (1985) Mol Cryst Lig Cryst 121:341.
- 105. El-Rashiedy OA, Holdcroft S (1996) J Phys Chem 100:5481.
- Micaroni L, Dini D, Decker F, De Paoli, M-A (1999) J Solid State Electrochem 3:352.
- 107. Fang Y, Chen S-A, Chu ML (1992) Synth Met 52:261.
- 108. Glenis S, Horowitz G, Garnier F (1984) Thin Solid Films 111:93.
- 109. Stöckert D, Kessel R, Schultze JW (1991) Synth Met 41-43:1295.
- Morgenstern T, König U, Schultze JW (1995) Mater Sci Forum 191:213.
- Lukkari J, Alanko M, Pitkänen V, Kleemola K, Kankare J (1994) J Phys Chem 98:8525.
- 112. Södergren S, Hagfeldt A, Olsson J, Lindquist S-E (1994) J Phys Chem 98:5552.
- 113. Hagfeldt A, Grätzel M (1995) Chem Rev 95:49.
- Semenikhin OA, Ovsyannikova EV, Alpatova NM, Rotenberg ZA, Kazarinov VE (1994) Russian J Electrochem 30:666.

- 115. Abrantes LM, Correia JP (1996) Electrochim Acta 41:1747.
- 116. Morgenstern T, König U (1994) Synth Met 67:263.
- 117. Desilvestro J, Haas O (1991) Electrochim Acta 36:361.
- 118. Shen PK, Tian Z (1989) Electrochim Acta 34:1611.
- Kalaji M, Nyholm L, Peter LM, Rudge AJ (1991) J Electroanal Chem 310:113.
- 120. Kaneko M, Nakamura H (1985) J Chem Soc Chem Commun 346 .
- 121. Nakamura H, Kaneko M (1987) Chem Abstr 105, 236748n.
- 122. Phillips SD, Yu G, Cao Y, Heeger AJ (1989) Phys Rev B 39:10702.
- 123. Geniès EM, Lapkowski M (1988) Synth Met 24:69.
- 124. Yaohua D, Shaolin M (1991) Electrochim Acta 36:2015.
- Miquelino FLC, De Paoli M-A, Geniès EM (1994) Synth Met 68:91.
- 126. Das Neves S, De Paoli M-A (1998) Synth Met 96:49.
- 127. Brédas JL (1985) J Chem Phys 82:3808.
- Maia DJ, das Neves S, Alves OL, De Paoli M-A (1999) Electrochim Acta 44:1945.
- 129. Maia DJ, Alves OL, De Paoli M-A (1997) Synth Met 90:37.
- 130. Inoue T, Yamase T (1983) Bull Chem Soc Jpn 56:985.
- 131. Kaneko M, Okuzumi K, Yamada A (1985) J Electroanal Chem 183:407.
- 132. Yang Y, Lin ZG (1994) Synth Met 64:43.
- 133. Brédas JL (1985) Mol Cryst Liq Cryst 118:49.
- 134. Brédas JL, Scott JC, Yakushi K, Street GB (1984) Phys Rev B 30:1023.
- 135. Genies EM, Pernaut J-M (1985) J Electroanal Chem 191:111.
- Lögdlund M, Lazzaroni R, Stafström S, Salaneck WR, Brédas J-L (1989) Phys Rev Lett 63:1841.
- 137. Devreux F, Genoud F, Nechtschein M, Villeret B (1987) On Polaron and Bipolaron Formation in Conducting Polymers, En: Kuzmany H, Mehring M, Roth S (eds) Electronic Properties of Conjugated Polymers. Springer Series in Solid State Science, vol 76.
- 138. Scott JC, Pfluger P, Krounbi MT, Street GB (1983) Phys Rev B 28:2140.
- 139. Otero TF, Grande H (1996) J Electroanal Chem 414:171.
- 140. Otero TF, Grande H, Rodríguez J (1996) Electrochim Acta 41:1863.
- 141. Otero T, Grande H, Rodríguez J (1997) J Phys Chem B 101:3688.
- 142. Otero TF, Grande H, Rodríguez J (1996) Synth Met 76:285.
- 143. Otero TF, Grande H, Rodríguez J (1996) Synth Met 76:293.

- 144. Otero TF, Grande H, Rodríguez J (1996) Synth Met 83:205.
- Sansiñena JM, Olazábal V, Otero TF, Polo da Fonseca CN, De Paoli M-A (1997) Chem Commun 2217.
- 146. Matencio T, De Paoli M-A, Peres RCD, Torresi RM, Cordoba de Torresi SI (1994) J Braz Chem Soc 5:191.
- 147. Peres RCD, De Paoli M-A, Torresi RM (1992) Synth Met 48:259.
- Torresi RM, Córdoba de Torresi SI, Matencio T, De Paoli M-A (1995) Synth Met 72:283.
- Matencio T, De Paoli M-A, Peres RCD, Torresi RM, Cordoba de Torresi SI (1995) Synth Met 72:59.
- 150. Inganäs O, Lundström I (1984/85) Synth Met 10:5.
- 151. Martini M, De Paoli, M-A (2000) Solar Ener Mat Solar Cells 60:73.
- Boschloo GK, Goossens A, Schoonman J (1997) J Electroanal Chem 428:25.
- Hagfeldt A, Björkstén U, Lindquist S-E (1992) Solar Ener Mat Solar Cells 27:293.
- O'Regan B, Moser J, Anderson M, Grätzel M (1990) J Phys Chem 94:8720.
- 155. Hodes G, Howell IDJ, Peter LM (1992) J Electrochem Soc 139:3136.
- 156. Martini M (1998) Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.
- 157. Morgenstern T, König U (1994) Synth Met 67:263.
- 158. De Paoli M-A, Micaroni L, das Neves S, Fonseca CNP, Martini M (1998) Proceedings of 4th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Rio de Janeiro, Brazil, pg 118.
- 159. Okano M, Itoh K, Fujishima A, Honda K (1986) Chem Lett 469.
- Okano M, Itoh K, Fujishima A, Honda K (1987) J Electrochem Soc 134:837.
- 161. Fox MA, Worthen KL (1991) Chem Mater 3:253.
- 162. Gupta A, Murthy ASN (1992) Solar Ener Mat Solar Cells 28:113.
- 163. Yoneyama H, Kitayama M (1986) Chem Lett Chem Soc Jpn 657.
- 164. Yoneyama H, Kawai K, Kuwabata S (1988) J Electrochem Soc 135:1699.
- 165. Okano M, Itoh K, Kikushi E, Fujishima A (1987) J Appl Phys 62:2143.
- Yoneyama H, Takahashi N, Kuwabata S (1992) J Chem Soc Chem Comm 716.
- 167. Beck F, Dahlhaus M, Zahedi N (1992) Electrochim Acta 37:1265.
- Nazeruddin MK, Kay A, Rodicio I, Humphry-Baker R, Grätzel M (1993) J Am Chem Soc 115:6392.

- 169. Clark WDK, Sutin N (1977) J Am Chem Soc 99:4676.
- 170. Nogueira AF (1998) Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Brazil.
- 171. Nogueira AF, De Paoli M-A, Alonso-Vante N (1999) Synth Met 105:23.
- 172. Glenis S, Horowitz G, Tourillon G, Garnier F (1984) Thin Solid Films 111:93.
- Geniès EM, Boyle A, Lapkowski M, Tsintavis C (1990) Synth Met 36:139.
- 174. Chen S-A, Fang Y (1993) Synth Met 60:215.
- 175. Wang YZ, Gebler DD, Lin LB, Blatchford JW, Jessen SW, Wang HL, Epstein A (1996) Appl Phys Lett 68:894.
- Wang HL, MacDiarmid AG, Wang YZ, Gleber DD, Epstein AJ (1996) Synth Met 78:33.
- 177. Chem S-A, Fang, Y (1993) Synth Met 60:215.
- 178. Das Neves S (1997) Tese de Doutorado, Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas, Brazil.
- 179. Becker H, Wittkopf H (1998) Proceedings of Third International Meeting on Electrochromics, 8D, London, 7-9 September.
- 180. Pereira EB, Colle S (1997) Ciência Hoje 22:24.

Capítulo 6

ELECTROCATÁLISIS SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON COMPLEJOS MACROCÍCLICOS. REDUCCIÓN DE OXÍGENO Y DE CO₂

José H. Zagal, María Jesús Aguirre, Mauricio Isaacs y Jorge Pavez

RESUMEN En este capítulo se discuten las propiedades electrocatalíticas de electrodos modificados (carbones v grafitos) con complejos macrocíclicos en la electrorreducción del oxígeno molecular en medios acuosos. Se discuten las propiedades de compleios con ligandos tales como porfirinas y ftalocianinas, principalmente con los metales hierro y cobalto. Se discute la influencia del potencial rédox en la actividad catalítica. En general se ha encontrado que los complejos de hierro presentan mayor actividad que los de cobalto y además, los primeros promueven la reducción de oxígeno vía 4 electrones para dar agua. Por otra parte los complejos de cobalto sólo promueven la reducción de oxígeno vía dos electrones para dar agua oxigenada como producto principal. Una excepción a esto son las tetracianofenilporfirinas de cobalto con 4 sustituventes CNRu(NH₃)₅ en la periferia del ligando, que promueven la reducción del oxígeno vía 4-electrones para dar agua. Lo mismo se observa para porfirinas de cobalto cofaciales con dos centros metálicos separados a una distancia determinada, lo que ilustra la importancia de contar con dos sitios de adsorción para el O₂ para inducir la ruptura de la unión O-O. También se discute la actividad electrocatalítica de electrodos modificados con películas poliméricas que contienen compleios macrocíclicos o películas poliméricas obtenidas mediante la polimeración misma de los complejos que en general son tetraaminoporfirinas o tetraaminoftalocianinas de metales de transición. En algunos casos las actividades de estos electrodos modificados con materiales poliméricos son mayores que las observadas con electrodos modificados con monocapas de monómeros, atribuyéndose la mayor actividad de las especies poliméricas a un aumento de la cantidad de sitios activos y a otros efectos electrónicos. También se discute la actividad de electrodos modificados con compleios macrocíclicos que han sido tratados térmicamente. Estos tratamientos aumentan la actividad y la estabilidad de los electrodos. También se demuestra que en estos electrodos "pirolizados", para que se obtenga una máxima actividad es necesario que se mantenga la estructura N₄ alrededor del metal. También se discute en este capítulo la reducción electrocatalítica de CO2 activada tanto con complejos inmovilizados sobre superficies

JHZ agradece financiamiento Fondecyt (proyectos 1970653, 1000218 y 801006), Cátedra Presidencial en Ciencias y Dicyt-Usach. MJA agradece financiamiento Fondecyt (proyecto 1010695) y Dicyt-Usach. MI agradece beca doctoral Conicyt. JP agradece financiamiento Fondecyt (proyecto 2990110) y beca doctoral Conicyt.

Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago de Chile, Chile.

electródicas como por complejos presentes en el electrólito. Se discute la actividad de complejos con ligandos tales como fosfinas, bipiridina, porfirinas y ftalocianinas y complejos polimetálicos, buscando correlacionar la estructura de los complejos con la actividad y los productos de reacción.

ABSTRACT In this chapter we discuss the electrocatalytic properties of electrodes modified with macrocyclic complexes for the reduction of molecular oxygen in aqueous media. The activity of complexes like porphyrins and phthalocyanines with metals like iron and cobalt is analyzed in terms of the redox potential and the reaction products. In general, iron complexes show greater activity that the corresponding cobalt complexes. Further, iron complexes tend to promote the reduction of O_2 via 4 electrons to give water. Instead, cobalt complexes promote the reduction of O_2 via 2 electrons to give peroxide as the main product. An exception is represented by cobalt tetracvanophenylporphyrins with $4 CNRu(NH_3)_5$ substituents on the periphery of the ligand which promote the 4-electron reduction of molecular oxygen. The same is true for co-facial cobalt porphyrins, where the cobalt-cobalt separation is crucial for promoting the rupture of the O-O bond. We also discuss the electrocatalytic activity of electrodes modified with polymeric films, which contain macrocyclic complexes entrapped within the film or polymeric films that are constituted by complexes that have been electropolymerized. These polymerized complexes in general are formed from tetramino porphyrins and tetraaminophthalocyanines. In general the activity of electrodes modified with polymeric films is greater that those modified with monolayers of metal complexes. This is attributed to an increase in the amount of active sites and to other electronic effects. We also discuss the activity of electrodes that have been modified with macrocyclic complexes and that have been treated thermally. Thermal treatment increases both the activity and the stability of the electrodes. Maxiumum activity is only achieved if the N_4 moietv is retained around the metal. In this chapter we also discuss the catalytic activity of metal complexes for the electrochemical reduction of CO₂. In this case the complexes are used either confined to the electrode surface or dissolved in the electrolyte. The complexes involve ligands such as phosphines, bipyridines, porphyrins and phthalocyanines. Correlations between structure of the complexes and catalytic activity and nature of products are discussed.

6.1. INTRODUCCIÓN

El término "electrodos modificados" comenzó a usarse a mediados de la década de los setenta por Moses, Wier y Murray [1]. Se buscaba con esto aumentar la reactividad de un electrodo mediante la incorporación en la superficie de éste de moléculas con propiedades específicas para promover una reacción de transferencia de carga determinada. A partir de esos trabajos pioneros [1-3], esta área de la electroquímica ha experimentado un desarrollo constante tanto por las aplicaciones en electrocatálisis como en electroanálisis [3-11]. En general se encontró que la reactividad de una molécula, o complejo metálico, para una determinada reacción no se modifica sustancialmente cuando esta mo-

lécula, por algún método adecuado, se confina o inmoviliza sobre la superficie de un electrodo determinado. La superficie del electrodo (que sirve como soporte) actúa en este caso sólo como una fuente o pozo de electrones y además permite modular, mediante el potencial aplicado, diferentes estados de oxidación de un centro activo en la molécula inmovilizada. Esta molécula a su vez sirve como mediadora en la transferencia electrónica en una reacción determinada, actuando entonces como un electrocatalizador.

Debido al gran avance en las investigaciones llevadas a cabo en las últimas dos décadas, cualquier superficie de electrodo tratada con moléculas o sustancias extrañas que cambian sus propiedades, podría denominarse "un electrodo modificado" ya que el uso de este término se ha ampliado y generalizado mucho. Estas sustancias pueden ser moléculas orgánicas, complejos metálicos, polímeros conductores, depósitos metálicos a subpotencial, etc. Por lo tanto, centraremos esta discusión en torno a superfícies modificadas con complejos metálicos macrocíclicos que sirvan como mediadores de reacciones electródicas como son la reducción de oxígeno molecular, la reducción de CO₂ y otras reacciones de interés.

6.2. Electrorreducción de oxígeno molecular

El O_2 se reduce en medio acuoso mediante dos caminos principales: una reducción vía 2 electrones a peróxido (Reacción 6.1, en medio ácido) y una vía 4 electrones a agua (Reacción 6.2, en medio ácido):

$$O_2 + 2 H^+ + 2 e \leftrightarrows H_2O_2 = 0.68 V/ENH$$
 (6.1)

$$O_2 + 4 H^+ + 4 e \leftrightarrows 2 H_2 O E^\circ = 1.23 V/ENH$$
 (6.2)

Para aprovechar al máximo la capacidad oxidante del oxígeno, cuando se utiliza en el cátodo de una celda de combustible, es necesario que la reducción ocurra vía 4 electrones. Sin embargo, en la mayoría de los materiales electródicos, la reducción ocurre vía 2 electrones (oro, mercurio, muchos óxidos metálicos, grafito, etc.). Esto se atribuye, en parte, a la alta energía de disociación del enlace O-O (118 kcal mol⁻¹) en la molécula de O₂. La reducción del dioxígeno para dar agua ocurre con ruptura de la unión O-O y puede involucrar la interacción de ambos átomos de oxígeno simultáneamente con dos sitios activos de la superficie del electrodo. De este modo disminuye la energía del enlace O-O y se favorece su ruptura ya que los electrones aceptados por el oxígeno ocupan orbitales antienlazantes π^* (figura 6.1).



Figura 6.1. Estructura electrónica de la molécula de oxígeno.

Por otra parte, el dioxígeno es una molécula triplete en su estado basal, de manera que su interacción con moléculas singuletes es desfavorable. A priori, puede determinarse que el uso de una molécula que actúa como catalizador donde el estado basal no sea singulete, favorecería la reducción de esta molécula.

En el platino la reducción ocurre preferentemente vía 4 electrones. Probablemente, en esta superficie está favorecida una interacción de tipo "puente" [11], que involucra dos sitios metálicos (figura 6.2) ya que la separación de dos átomos de Pt en ciertas orientaciones cristalográficas es óptima para la reacción. Por lo tanto, es de mucho interés



Figura 6.2. Posibles configuraciones de la molécula de oxígeno adsorbida sobre una superficie metálica.

desarrollar catalizadores de bajo costo, que disminuyan el sobrepotencial para esta reacción, y que en lo posible, catalicen la reacción a través de un mecanismo que involucre 4 electrones. En el marco de los electrodos modificados con complejos macrocíclicos, son pioneros los trabajos desarrollados por Jasinski [12,13] quien encontró que la ftalocianina de Co mostraba actividad catalítica para la reducción de O₂. En ese mismo marco, los trabajos de Anson y colaboradores de los últimos años sobre la catálisis de la electro-reducción de oxígeno sobre electrodos modificados, abarcan un amplio espectro que va desde la catálisis mediante enzimas [14,15] hasta la utilización de polímeros [16,17]. La figura 6.3 muestra las estructuras de los complejos macrocíclicos más estudiados en la literatura, tanto para la reducción de oxígeno como para otras reacciones.



Figura 6.3. Estructuras de algunos complejos macrocíclicos que han sido estudiados como electrocatalizadores.

6.2.1. El mecanismo rédox

La unión de la molécula de oxígeno con un centro activo, que está representado por el metal central en un complejo macrocíclico, involucra una interacción con los orbitales d del metal, y por lo tanto está influida por la densidad electrónica en dichos orbitales. Dos posibles interacciones se ilustran en la figura 6.4



Figura 6.4. Posibles interacciones entre los orbitales de la molécula de oxígeno y los orbitales del metal en un complejo macrocíclico.

La formación del enlace M-O₂ involucra predominantemente, la donación de densidad electrónica desde orbitales d del metal a orbitales antienlazantes del oxígeno. Por esto, varios autores han observado que existe una correlación entre la actividad catalítica de los complejos metálicos macrocíclicos y el potencial del par rédox M(III)/(II) en el complejo [18-26]. Los pasos cruciales en la reducción de O₂ están dados por el siguiente esquema simplificado:

 $\begin{array}{ll} M(II) + O_2 & \Rightarrow & [M(III)^+O_2^-] \\ [M(III)^+O_2^-] & \Rightarrow & productos + M(III) \\ M(III)^+ + e^- & \Leftrightarrow & M(II) \end{array}$

De acuerdo con este esquema, el potencial rédox M(III)/M(II) determina la actividad electrocatalítica. El potencial rédox del metal va a depender de muchos factores: naturaleza del mismo, naturaleza del ligando macrocíclico, presencia de sustituventes donores o aceptores en el macrociclo, y presencia de un sustituyente axial en la 5^a posición. Este sustituyente axial puede estar dado por algún grupo funcional en la superficie del carbón o grafito, usados generalmente como sustratos. Cuando se compara la actividad electrocatalítica de diferentes complejos metálicos versus su potencial rédox M(III)/(II), varios autores han obtenido curvas que tienen forma de volcán [21-23]. Estos resultados parecen sugerir que el potencial del par rédox M(III)/M(II) debe estar ubicado en una ventana de potenciales para obtener máxima actividad. es decir, un potencial rédox demasiado negativo (centro metálico M(II) muy fácilmente oxidable) o un potencial rédox demasiado positivo (centro metálico M(II) difícil de oxidar) no favorecen la reacción. Sin embargo, en estudios más recientes [24,25] se ha mostrado evidencia que en lugar de relaciones tipo volcán, existen relaciones lineales entre el potencial rédox M(III)/M(II) v la actividad catalítica. Más aún. compleios de metales con configuración electrónica d⁴ a d⁶ (Cr(II), Mn(II) v Fe(II)) forman una familia separada de la de los complejos de cobalto [24, 25]. Esto se ilustra en las figuras 6.5 y 6.6.



Figura 6.5. Gráfica E a corriente constante vs. el potencial del par rédox M(III)/(II) en la ftalocianina, para la reducción de O_2 catalizada por estos complejos.



Figura 6.6. Gráfica de log k vs. el potencial del par rédox M(III)/(II) en la ftalocianina, para la reducción de O_2 catalizada por estos complejos.

La figura 6.5, por ejemplo, muestra una gráfica de potencial a corriente constante versus el potencial rédox M(III)/M(II) para la reducción de oxígeno sobre diferentes complejos macrocíclicos adsorbidos sobre grafito. Se ven claramente dos líneas rectas constituidas por dos familias de complejos: una constituida por ftalocianinas y ftalocianinas sustituidas de Cr. Mn y Fe y hierro tetrapiridinoporfirazina y otra que involucra ftalocianinas y ftalocianinas sustituidas de cobalto. Esta figura es esencialmente una gráfica de "fuerza motriz" versus "fuerza motriz" va que tanto el potencial aplicado como el potencial rédox son una medida de este parámetro, y por lo tanto la pendiente debería ser igual a uno. Sin embargo, ambas pendientes dan valores cercanos a 0.8. Randin, en gráficas similares, también observó pendientes menores que uno [18]. Ulstrup [26]. explicó esto con un formalismo teórico en que atribuve esta desviación a la excitación de modos intramoleculares de frecuencia relativamente baja en el rango de sobrepotenciales catódicos para la reducción de O₂ sobre metaloftalocianinas. Si el potencial rédox representa la "fuerza motriz" de la reacción, entonces una gráfica de log i o de log k (donde k es la constante de velocidad a un dado sobrepotencial) versus el potencial rédox debería ser también una recta, va que esto es equivalente a una gráfica de Tafel. La figura 6.6 muestra tal gráfica, de acuerdo con la referencia [25]. Aquí aparecen nuevamente dos familias de electrocatalizadores y las pendientes son 0.15 y 0.16 V/década respectivamente. Curiosamente estos valores, aunque con signo opuesto no están lejanos de la pendiente hipotética de -0.120 V/década que se observa para una reacción controlada por una etapa lenta que involucra la transferencia de un primer electrón.

En general, como ha sido demostrado por Lexa, Savéant et al. [27-291 en una serie de trabajos, una correlación entre potencial rédox del catalizador y la actividad catalítica de una reacción de transferencia de carga sólo debería observarse para reacciones de esfera externa ya que para reacciones de esfera interna, las velocidades observadas son mayores que las que puede predecir el potencial rédox del catalizador. Esto fue demostrado por Savéant et al. [27-29] para la reducción de haluros de alquilo catalizada por porfirinas metálicas en solución y por varios compuestos orgánicos, donde se diferencia claramente la catálisis por mecanismo de esfera interna de la catálisis vía esfera externa. Sin embargo, estos resultados fueron obtenidos usando el catalizador en solución, cuyo estado de oxidación activo M(I) es regenerado en la superficie del electrodo. La transferencia de electrones entre el catalizador y el haluro de alquilo, en este caso, ocurre en fase homogénea y no en la superficie del electrodo. En el caso de la reducción de O₂, que es una reacción de esfera interna, la transferencia de carga ocurre en la superficie del electrodo modificado con el complejo metálico. Esto puede explicar la aparente contradicción entre lo propuesto por Savéant y lo encontrado para la reducción de O₂ y observado por varios autores [18-25]. Sin embargo, en la figura 6.6 la velocidad del proceso disminuye con la fuerza motriz del catalizador ya cuanto más negativo sea el potencial rédox de la ftalocianina (mayor poder reductor) menor será la actividad para la reducción del oxígeno molecular. Esto esencialmente no contradice lo propuesto por Savéant ya que si la reducción de oxígeno fuera un proceso de trasferencia de carga de esfera externa, la velocidad del proceso debería aumentar con la fuerza motriz del catalizador. Una explicación teórica para el signo positivo de las pendientes de las gráficas de la figura 6.6 es que el traslape de los orbitales frontera involucrados en la interacción entre el centro metálico y la molécula de oxígeno disminuye, al aumentar el poder reductor del catalizador. Es decir lo que es favorable del punto de vista termodinámico es desfavorable del punto de vista del traslape de orbitales, lo que afecta la energía de activación de la reacción. Esto ha sido sugerido en un trabajo

reciente, utilizando el concepto de dureza molecular donor-aceptor para falociainas de cobalto [30].

Otro aspecto interesante de las figuras 6.5 y 6.6 es que las ftalocianinas de Fe y de Mn, que pertenecen a una familia, promueven la reducción de O₂ vía 4 electrones para dar H₂O a bajos sobrepotenciales, en cambio las ftalocianinas de cobalto sólo catalizan la reacción vía 2 epara dar peróxido [22-25.31-45]. De hecho, en la figura 6.5, una familia esta separada de otra por casi 0.8 V en la escala de potenciales rédox. Esto indica, por ejemplo, que en los complejos macrocíclicos de hierro y de manganeso, la reducción del centro metálico de M(III) \Rightarrow M(II) es un requisito suficiente para activar la molécula de oxígeno. En contraste, para los compleios de cobalto, este es un requisito necesario pero no suficiente para el mismo proceso. Entonces la reducción de O₂ sobre complejos de cobalto requiere de un sobrepotencial adicional para inducir el fenómeno catalítico ya que las corrientes de reducción se observan a potenciales relativamente lejanos (mucho más negativos) que el potencial rédox del par Co(III)/Co(II). Esto parece indicar que la interacción de la molécula de O₂ con los centros Co es muy diferente de la interacción de ésta, como por ejemplo, con los centros Fe. Esto explicaría porque en el primer caso sólo se obtiene H₂O₂ (mecanismo de 2 e⁻), en cambio en el segundo se observa un mecanismo de 4 electrones a potenciales cercanos al par rédox Fe(III)/Fe(II). Todavía no existe en la literatura una explicación clara a estas observaciones.

6.2.2. Interacción metal-oxígeno

Para los complejos macrocíclicos MN₄, la interacción entre el metal y los nitrógenos puede describirse como una coordinación σ del par solitario del nitrógeno con donación al metal y una retrodonación π entre orbitales d- π del metal y orbitales p- π del nitrógeno. La mezcla entre los orbitales d- π del metal con los orbitales p del nitrógeno proporciona un mecanismo de retrodonación de densidad electrónica desde el metal al anillo macrocíclico, disminuyendo la densidad electrónica del metal. La coordinación alrededor del metal produce el desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales d por efecto del campo ligando. Cuanto más pequeño es el anillo macrocíclico, y por lo tanto más corta las distancias metal-nitrógeno, más intenso es el efecto del campo ligando. El anillo de la ftalocianina es mayor que el anillo porfirínico. La molécula

de oxígeno tiene 2 electrones desapareados en el estado basal (véase la figura 6.1) ubicados en un orbital π^* antienlazante doblemente degenerado. La unión del oxígeno con el centro metálico puede visualizarse sobre la base de dos contribuciones: a) una unión de tipo σ formada por el solapamiento entre un orbital π^* del oxígeno y un orbital dz² del metal y b) una retrodonación de tipo π , por interacción entre un orbital del metal d π (dyz o dxz) con orbitales π^* antienlazantes ocupados parcialmente. Esta última interacción produce un debilitamiento de la unión O-O, como se ilustra en la figura 6.4.

En la naturaleza, la ruptura de la unión O-O ocurre raramente en un paso simple. Por ejemplo, en procesos enzimáticos, con frecuencia, una segunda enzima u otro grupo de la misma se coordina con la molécula de O2 y se facilita la reacción. Como veremos más adelante, esto lo demostraron los trabajos pioneros de los grupos de Anson y de Collman con porfirinas cofaciales con dos centros metálicos. Cuando se estudian reacciones que involucran al O₂ en la fase homogénea con modelos como las porfirinas, con frecuencia se observa la formación de dímeros tipo peroxo como intermediarios [46]. Después de la ruptura de la unión O-O. el átomo de oxígeno se estabiliza interactuando con un centro metálico en estado de alta valencia. Un sitio Fe pentacoordinado es susceptible de coordinar dioxígeno. Un sitio hexacoordinado es totalmente inerte, mientras que un centro tetracoordinado sufre una rápida oxidación irreversible [47]. Aunque esto se ha observado en solución, es posible que ocurra en un complejo inmovilizado sobre una superficie del electrodo. La inactividad del hierro hexacoordinado se explica por el hecho que la ftalocianina de hierro tetrasulfonada Fe-TSPc no presenta ninguna actividad en presencia de iones cianuro [48]. La adsorción y coordinación de los grupos CN⁻ bloquea completamente los sitios activos para la reducción de O₂.

6.2.3. Reducción de oxígeno activado por complejos de cobalto

La reducción de oxígeno catalizada por complejos de cobalto (excepto resultados publicados por el grupo de Anson [49-52]) siempre conduce a la producción prácticamente cuantitativa de peróxido de hidrógeno vía el mecanismo de 2-electrones, como se discutió anteriormente. La actividad de diferentes ftalocianinas sustituidas varía de acuerdo con los sustituyentes en el anillo macrocíclico pero el mecanismo no cambia, observándose pendientes de Tafel cercanas a 0.120 V/década en todo el rango de potenciales estudiados.

La actividad de las ftalocianinas de cobalto comparadas con las de hierro es generalmente menor [53]. Sin embargo, se observa exactamente lo opuesto para las porfirinas [54]. Más aún, cuando estos últimos electrodos modificados se tratan térmicamente, el orden de actividad se invierte [55]. La estabilidad de los electrodos modificados con complejos de cobalto es generalmente mayor, comparada principalmente con los complejos de hierro [53] antes y después de los tratamientos térmicos [56]. La actividad de los complejos de cobalto aumenta en presencia de grupos básicos [53, 57-59], los que supuestamente se coordinan al centro metálico. Los grupos básicos aumentan la densidad electrónica sobre el metal y disminuyen el potencial del par rédox Co(III)/Co(II), aunque esto podría contradecir la tendencia observada en la figura 6.6. La presencia de tales grupos axiales también aumenta la estabilidad del electrodo modificado [57, 59]. La reducción del oxígeno sobre sitios de cobalto no se inhibe por adsorción competitiva de iones CN⁻[48]. Sin embargo, la adsorción de CN⁻ en ausencia de oxígeno desplaza el potencial del par rédox Co(III)/Co(II) hacia valores más negativos.

Como se supone que la reducción de O2 sobre complejos macrocíclicos metálicos involucra sólo un sitio a la vez, lo que conduce inevitablemente a la formación de peróxido de hidrógeno, los grupos de Collman y de Anson [60-63], en trabajos pioneros informaron sobre la reducción de oxígeno catalizada por complejos de cobalto cofaciales, con los dos anillos macrocíclicos separados, como se ilustra en la figura 6.7 [60-63]. Al variar la distancia de separación entre los dos macrociclos, se encontró que la directa reducción de O₂ a agua vía 4 electrones ocurre cuando los dos anillos están separados por ca. 4 Å, lo que aparentemente permite la formación de un puente Co-O-O-Co dentro de la cavidad del complejo cofacial (figura 6.8). Aunque en medio ácido se observa la formación de agua, en medio alcalino sólo se observó la formación de peróxido [63, 64]. Resultados similares se obtuvieron con complejos cofaciales de cobalto como los que se ilustran en la figura 6.9-1 [65] v otras ftalocianinas di y polinucleares de cobalto [66]. Las diferencias en selectividad, dependiente del pH, se atribuyeron a varios factores [64], aunque la adsorción de O₂ en una estructura tipo puente parece ser un requisito para que la reacción ocurra vía 4 e⁻ para dar agua. La



Figura 6.7. Estructura de las unidades y de la estructura de complejos cofaciales de cobalto y de mezclas de cobalto con otro elemento.



Figura 6.8. Esquema de reacción de complejos cofaciales de Anson para la reducción de oxígeno.



Figura 6.9. (1) Complejos cofaciales de cobalto puenteados por grupos antraceno. (2) ejemplo de complejo plano binuclear de cobalto.

densidad electrónica localizada en los centros de cobalto contribuye al debilitamiento de la unión O-O y su eventual ruptura. El potencial del par rédox Co(III)/(II) debe tener entonces un valor apropiado cercano al potencial donde comienza la reducción de O_2 [64]. Como el potencial de este par rédox tiene una dependencia con el pH, esto podría explicar la formación de peróxido de hidrógeno (mecanismo de 2 electrones) aunque se formen estructuras tipo puente.

La reducción de O_2 sobre compuestos planos dinucleares de cobalto [67] (figura 6.9-2) da peróxido de hidrógeno en medio ácido pero forma agua en medio alcalino. Esto puede explicarse suponiendo que el ion superóxido O_2^- es un intermediario. En medio ácido sería protonado rápidamente, lo que conduciría a la formación de H_2O_2 . En cambio, en medio alcalino, el superóxido es más estable y esto puede favorecer o permitir la formación de estructuras tipo puente, lo que finalmente favorece la ruptura de la unión O-O para dar agua [64]. La principal diferencia entre los compuestos dinucleares de cobalto cofaciales y los planos, es que en los primeros se favorece la formación de puentes tipo trans. En cambio, en los complejos dinucleares planos se favorece un puente de configuración cis. Esto también podría explicar las diferencias en reactividad de ambos sistemas con el pH.

Un mecanismo dual (que involucra dos centros metálicos) para la reducción de oxígeno se ha utilizado también para explicar la reactividad de electrodos fabricados con grandes proporciones de naftalocianinas de cobalto en negro de carbón y tratados térmicamente [68, 69]. Estos autores encontraron que se obtiene una óptima actividad para dos monocapas del complejo de cobalto, y una reducción de oxígeno que, en promedio, involucra el consumo de por lo menos 3.5 electrones por molécula de oxígeno. En general, los tratamientos térmicos parecen optimizar el efecto del ligando en torno al metal central. Esto es debido a que el ligando se modifica pero se mantiene la estructura N₄. Sin embargo, los grupos de Anson y de Collman *et al.* [60] encontraron que la distancia entre los dos centros de cobalto debe ajustarse a 4 Å para obtener agua. Estos autores opinan que es cuestionable que se puedan obtener estructuras que coincidan con esta separación entre los centros de cobalto sólo con un tratamiento térmico.

El uso de dos centros activos metálicos diferentes que conducen a una alta selectividad en el producto de reacción (H_2O o H_2O_2) ha sido sugerido por Bettelheim *et al.* [70] para capas electropolimerizadas de tetraaminofenil porfirinas de cobalto y de manganeso. En medio alcalino se obtiene menos peróxido de hidrógeno con los complejos de Co y de Mn comparado con el complejo que sólo tiene cobalto. Esto parece ser el resultado de la actividad enzimática de catalasa que poseen los centros que contienen manganeso.

En una serie de trabajos de Anson *et al.* [49-52,71] se estudió la actividad electrocatalítica de porfirinas de cobalto con ligandos periféricos que contienen complejos aminos de Ru(II). Así, se estudió la transferencia electrónica múltiple en la catálisis de O₂ por una porfirina de Co (mesotetrakis)(4-piridil) la cual tenía coordinados 4 grupos pentaamino de Ru [49]. En este trabajo se determinó que la reacción entre la porfirina de Co y complejos de Ru, en filmes Nafion, sobre electrodos de grafito genera un complejo: CoP[pyRu(NH₃)₅]⁴⁺⁸. Este complejo, inmovilizado

en el filme de Nafion, logra contacto electrónico con el electrodo bajo el recubrimiento a través de saltos electrónicos entre complejos de Ru advacentes +3/+2 coordinados con los sitios piridínicos. Los cuatro grupos $[pyRu(NH_3)_5]^{+3/+2}$ en cada molécula tienen una muy baja interacción y tienen prácticamente el mismo potencial formal. El complejo completo actúa como catalizador de la reducción de oxígeno a agua en condiciones donde una simple mezcla de porfirina de cobalto con pentaamino Ru o con piridilpentaamino de Ru no opera de la misma forma. Esto indica una transferencia electrónica intramolecular de 4 electrones desde los cuatro grupos Ru coordinados al oxígeno ligado al centro Co(II). El voltamograma del complejo producto estable, que corresponde al par +12/+8, muestra un solo pico reversible más o menos difusional (poco más de 59 mV de diferencia entre el pico anódico y el catódico) a 0.17 V/ECS, atribuible a la transferencia simultánea, pero independiente, de un electrón por grupo Ru. Los electrones saltan al electrodo sin requerir un mediador móvil rédox en la membrana de Nafion, pero el proceso es lento. En cuanto a la catálisis de reducción de O₂, solamente con Nafion, la reacción ocurre a potenciales bastante negativos. En el filme de Nafion con $CoP(pv)_4$ la reacción se desplaza a potenciales más positivos con corrientes mucho menores debidas probablemente a la inhibición de los sitios activos del electrodo por la presencia de la porfirina. Cuando se tiene el complejo completo, aparece una reducción de O2 importante v a potenciales muy positivos, que corresponde a los centros Ru reducidos. Se determinó que el paso determinante de la velocidad no es el suministro de electrones de los centros Ru al aducto, sino la formación del aducto. En este caso se concluye que los 4 grupos de Ru reducidos a un mismo potencial transfieren sus 4 electrones simultáneamente, por medio de una transferencia intramolecular, al O₂ coordinado al centro del Co. De este modo, el complejo porfirínico rutenado, sin el centro metálico de Co no es un catalizador para la reducción de O2. La iniciación de la reducción catalítica a potenciales donde procede la primera reducción de los centros de Ru es consistente con la proposición de que ocurren efectos electrónicos en el centro del Co transmitidos vía retroenlace por los centros de Ru reducidos. Esta hipótesis está avalada por estudios de la actividad catalítica de porfirinas de Co que contienen tres grupos Ru(NH₃)₅⁺² coordinados a ligandos cianofenilos (3-cianofenilos) [52]. Cuando se adsorbe sobre grafito, los 3-cianofenilos derivados actúan como electrocatalizadores vía 2 electrones y los 4-cianofenilos (que también contienen tres grupos rutenados), vía 4 electrones. Esto indica que los retro-enlaces entre los grupos Ru y el anillo de porfirina son más importantes en la actividad electrocatalítica que la transferencia electrónica intramolecular. La coordinación de grupos de Ru a ligandos (grupos ácidos que "cuelgan" del anillo de porfirina) pueden convertir la porfirina de Co en un electrocatalizador de la reducción directa de O₂ a agua vía 4 electrones. De esta manera, los retroenlaces (entre Ru(II) y el anillo de porfirina) parecen ser más importantes en la actividad catalítica que la transferencia intramolecular de Ru(II) a moléculas de O₂ coordinadas al Co (II). Se ha demostrado [72] que el retroenlace de centros de Ru pentaaminos (II) coordinados a sitios ciano en 3 o en 4 cianopiridinas, es mucho mayor en esta última (la 4 ciano). Las estructuras se muestran en la figura 6.10.



Figura 6.10. Porfirinas de cobalto sustituidas con grupos Ru(NH₃)s²⁺ como catalizadores para la reducción de O₂, según Anson *et al.* [51].

De esta manera, se postula que para porfirinas, sería lo mismo. La transmisión de la densidad electrónica del retroenlace al centro del Co en el anillo porfirínico se incrementaría en ambos isómeros cuando aumenta la acidez (del ligando) producto de la formación del aducto Co-O₂. Sin embargo, la reducción subsecuente del aducto impide observar cualquier diferencia en el potencial formal de ambos isómeros antes y después de la formación del aducto. La razón por la cual las interacciones electrónicas permiten una reducción de 2 o 4 electrones en cada caso no está clara. Sin embargo, parece que ocurre un cambio en las velocidades relativas de ruptura de enlace Co-O₂ y en la aceptación de electrones que provienen del electrodo por parte del enlace. Es decir, el O₂ parcialmente reducido sería la clave. El grado de retroenlace sería sensible a la naturaleza de los ligandos insaturados.

En estudios posteriores, se prepararon recubrimientos para electrodos de grafito mediante porfirinas de Co mesotetrakis(4-piridil), Co(py)₄, en el cual se coordinó un grupo Ru(NH₃)₅ en cada grupo piridínico [50], que permiten la reducción de O₂ a agua en condiciones donde la porfirina de Co sin rutenar genera sólo peróxido. Se determinó que la función de los complejos de Ru no era simplemente la de servir de donadores de electrones[51]. La función del Ru es más compleja que el solo hecho de dar electrones [52] aunque no se ha llegado aún a una conclusión definitiva.

Kobayashi *et al.* [73] han encontrado que la selectividad de la ftalocianina de cobalto puede modificarse colocando 2 grupos dicarboximido en los anillos bencénicos de la unidad indólica. Sin embargo, en el caso particular de ftalocianinas en la cual todos los hidrógenos periféricos están sustituidos por átomos de F o grupos CN (CoPcF₁₆ y CoPc(CN)₈), estos sustituyentes sólo afectan la actividad pero no la selectividad [74]. En el caso particular de las naftalocianinas de Co, adsorbidas sobre grafito, la modificación de la estructura periférica del ligando no aumenta la actividad catalítica para la reducción de O₂, comparada con la actividad de la CoPc [75]. Sólo bajo tratamiento térmico, la naftalocianina presenta una actividad electrocatalítica igual o mayor. El efecto de estos tratamientos se discutirá más adelante.

Un caso particularmente interesante, dentro de los complejos de cobalto que presentan actividad catalítica para la reducción de oxígeno, es el de la vitamina B_{12} , que es un complejo de cobalto (cianocobalamina) con un ligando macrocíclico que corresponde a la corrina. Esta especie se adsorbe fuertemente sobre electrodos de grafito [76] o de carbón vítreo [77] y presenta una actividad electrocatalítica bastante alta para la reducción de O_2 vía 2 electrones para dar peróxido, a bajos sobrepotenciales. Sin embargo, a altos sobrepotenciales, el O_2 se reduce vía 4 electrones para dar agua, lo que coincide con la reducción del centro Co(II) a Co(I) [76-78]. Esto no se observa ni con ftalocianinas ni con porfirinas mononucleares de cobalto. En este caso, no está claro todavía como ocurre la ruptura de la unión O-O a altos sobrepotenciales, ya que este sistema está poco estudiado a pesar de la importancia biológica de la vitamina B_{12} y su posible participación en reacciones que involucran al O_2 en sistemas vivos.

6.2.4. Actividad catalítica de complejos de hierro para la reducción de oxígeno

Los complejos de hierro presentan, en general, mayor actividad electrocatalítica que los complejos de cobalto para la reducción de oxígeno. Además, en medio alcalino promueven la ruptura de la unión O-O para dar H₂O, a pesar que sólo existe un centro activo (metal) por molécula y por lo tanto la formación de estructuras tipo puente puede ser descartada. Se supone que la ruptura de la unión O-O sólo puede ocurrir en especies diméricas tipo peroxo dada la facilidad para estos complejos de hierro de formar dímeros [79-81]. Se ha supuesto que la especie Fe-O₂es un complejo activado para la ruptura de la unión O-O [31, 32]. Otra explicación para el mecanismo de 4 e sobre complejos de hierro es que en realidad la reacción ocurre solamente vía 2 electrones para dar peróxido y que los sitios Fe son muy eficientes para la descomposición o reducción del peróxido que sólo sería un intermediario. Otra alternativa involucra la unión del oxígeno a un sitio metálico y también a un nitrógeno del ligando [82]. A continuación discutiremos en más detalles estas ideas, sugeridas por varios autores.

La reducción de O₂ sobre ftalocianinas tetrasulfonadas adsorbidas a nivel de monocapas sobre grafito muestra siempre 2 ondas en la curva de polarización [22, 31, 32, 79]. La onda de mayor magnitud que aparece a potenciales más negativos genera bastante peróxido, aunque nunca en cantidades cuantitativas, es decir, parte del oxígeno a esos potenciales se reduce vía 4 electrones para dar agua. Si embargo a bajos sobrepotenciales, donde aparece la preonda, sólo produce agua y no se detecta peróxido por la técnica del electrodo de disco-anillo rotatorio [22,31,32]. Es interesante que esta preonda casi no aparece a cubrimientos bajos de FeTSPc sobre grafito [31]. Se ha sugerido que la preonda se debe a estructuras diméricas sobre las cuales puede formarse puentes Fe-O-O-Fe [79]. Por otra parte, existe evidencia espectroscópica (de electrorreflectancia visible) [81] que indica que la onda principal sólo involucra especies monoméricas. Sin embargo, considerando que existen dos zonas de potencial bien distinguibles donde ocurre la reducción de oxígeno sobre sitios Fe, los resultados se pueden explicar sin recurrir a un mecanismo de 2 sitios [31]. La reacción a bajas polarizaciones depende fuertemente del pH y el orden de la reacción en iones OHes -1. Esto significa que la velocidad de la reacción está controlada por la cantidad de sitios Fe(II) sobre la superficie del electrodo, los que deben generarse mediante la reacción:

$$Fe (III)-OH + e^{-} \Leftrightarrow Fe (II) + OH^{-}$$
(6.3)

A polarizaciones más altas el proceso cambia, las pendientes de Tafel aumentan de -0.040 V a -0.120 V/década y el proceso se hace independiente del pH. A esos potenciales más elevados la concentración de sitios Fe(II) es constante en la superficie y la formación del ion superóxido pasa a ser la etapa determinante de la velocidad. Estas observaciones permiten explicar, en general, la cinética de los procesos, órdenes de reacción y pendientes de Tafel pero no explica realmente la ausencia del peróxido de hidrógeno a polarizaciones bajas.

Para complejos de cobalto, se ha encontrado que alterando las propiedades electrónicas del ligando se puede modificar la selectividad de la reacción. La coordinación axial en estos casos sólo modifica la actividad pero no la selectividad. En contraste, en el caso de los complejos de hierro, la coordinación axial puede modificar por ejemplo el aducto de oxígeno [83]. La mayoría de los modelos de adsorción predice que para un aducto de un complejo de hierro sin ligando axial el aducto de oxígeno se encuentra cargado negativamente:

$$Fe(II) Pc + O_2 \implies Fe(III) - O_2^-$$
(6.4)

mientras que en presencia de un ligando básico:

$$H_{3}N-Fe(II)Pc + O_{2} \implies H_{3}NFe(II)PcO_{2}$$
(6.5)

En este último caso, la formación del aducto involucra menor transferencia de carga [83]. La menor densidad de carga en el oxígeno, en el caso de la presencia de un ligando axial, puede aumentar la vida del aducto o del intermediario. Más aún, este ligando puede avudar a estabilizar el intermediario Fe = O. De este modo la coordinación axial influve fuertemente en la densidad eléctrica del centro Fe y el O₂ ligado que puede por lo tanto influir sobre la selectividad de la reacción. Sin embargo, la presencia de un ligando axial dador puede desplazar el potencial rédox Fe(III)/Fe(II) en el sentido catódico y por lo tanto reducir la actividad con base en lo discutido al principio de este capítulo. También se ha sugerido que sólo en aquellos complejos de hierro en los cuales el metal está directamente ligado a la superficie, el carbón o el grafito presentan actividad para la reducción de O₂. Si esto involucra grupos electrodadores en el carbón, se podría esperar que no sólo se estabilice el aducto de oxígeno sino también una especie hipotética Fe(N) = Oque de hecho se forma en soluciones acuosas. Desafortunadamente, el efecto causado por el uso de distintos sustratos sólo ha sido investigado para Co-Pc [84].

La naturaleza del ligando macrocíclico también influye en el mecanismo de la electrorreducción de O2. Un estudio comparativo con distintas porfirinas [85] ha revelado cambios en la selectividad cuando se usa FeTPP y FeTPyP (hierro tetrafenilporfirina y hierro tetrapiridinoporfirazina). La principal diferencia es que el ligando TPvP no promueve la reducción del peróxido. Es posible que los sitios Fe formen sólo peróxido y actúen simultáneamente como un sitio catalítico para su descomposición o para su reducción [19, 86]. La energía de disociación de la unión O-O en el peróxido de hidrógeno es de 147 kJ mol⁻¹ [23]. Por otra parte, los sitios Fe(II) son conocidos por su actividad catalasa [46]. Se ha encontrado, para varios complejos metálicos de Fe en medio acuoso, que existe una correlación entre el aumento de la constante de velocidad de la descomposición de peróxido y el aumento de la reactividad para la reducción de O₂, antes y después del tratamiento térmico [87]. FeTPP tratada térmicamente y depositada sobre carbón vítreo (probablemente polimerizada) reduce al peróxido en lugar de descomponerlo [88]. Esto se dedujo de experimentos efectuados con el electrodo de disco-anillo rotatorio con y sin polimerización del disco, en donde se encuentra el complejo. Se encontró que la cantidad de peróxido que se descompone, comparada con la cantidad de oxígeno y de peróxido re-
ducidos, es tan pequeña que puede prácticamente descartarse. La reducción de oxígeno sobre mezclas de CoTSPc y de FeTSPc en medio alcalino ha mostrado que la cantidad de peróxido producido es proporcional a la fracción de CoTSPc presente en la mezcla adsorbida [32]. Como la reducción de O₂ es de primer orden en el número de sitios Fe se concluye que se puede descartar un mecanismo dual. Más aún, estos resultados han demostrado que el peróxido generado sobre los sitios Co no se descompone o reduce sobre los sitios Fe. La reducción de O₂ sobre FeTPyPc (hierro tetrapiridinoporfirazina) en general da resultados muy similares a aquellos obtenidos sobre ftalocianinas de hierro [89]. Se observan dos ondas, una preonda a bajas polarizaciones donde el proceso procede enteramente vía 4 e⁻ para dar agua v la otra a altas polarizaciones produce peróxido. Esto concuerda también con un cambio de pendiente de Tafel de -0.060 V a -0.120 V/década. En este caso, los autores [89], han atribuido el mecanismo de 4 electrones con rupturas de la unión O-O a la participación del ligando. Ellos suponen, que el oxígeno se une en el centro metálico a uno de los dos nitrógenos altamente electronegativos. Este tipo de geometría puede asistir la invección de carga a los orbitales antienlazantes del O₂ desde el ligando. desestabilizando la unión O-O y facilitando su ruptura [89]. A potenciales más negativos, en los que se reduce el ligando, tal tipo de coordinación estaría desfavorecida. La adsorción de O₂ asistida por nitrógenos del ligando ha sido también postulada para complejos de cobalto. En el caso de las porfirinas cofaciales que sólo contienen solamente un centro de Co, también se observa una reducción selectiva de O₂ a agua [80]. Esto se ha atribuido a la coordinación del oxígeno a un cobalto y a un nitrógeno de ligando opuesto.

6.2.5. Comentarios

En general se puede decir que la reducción de O_2 sobre complejos metálicos macrocíclicos del tipo N_4 (complejos de cobalto y otros metales de transición) ocurre preferencialmente vía un mecanismo de 2 electrones para producir peróxido. Los complejos de hierro promueven la reducción de O_2 vía 4 electrones en medio alcalino a bajos potenciales. Esto también es cierto para las ftalocianinas de Mn. Todavía no es claro en el caso de los complejos de hierro ya que ocurre la ruptura de la molécula de O_2 en un centro metálico. Muchas posibilidades han sido

sugeridas y no existe un acuerdo entre los distintos autores ni tampoco hay evidencia experimental adicional que aclare este fenómeno. Lo mismo es válido para las porfirinas de cobalto con 4 sustituyentes rutenio-amonio reportado por el grupo de Anson [49-52]. Estos últimos autores sugieren que la ruptura de la unión O-O se atribuye a un efecto de retrodonación por un efecto electrónico debido a procesos rédox que ocurren en la periferia del anillo.

Los resultados obtenidos con complejos dinucleares cofaciales o planos demuestran que un mecanismo que involucra dos sitios activos sin duda conduce, en algunos casos, cuando la separación interfacial (o entre los dos núcleos) es la adecuada, a un mecanismo de reducción de O_2 vía 4 electrones para dar agua [60-63].

Los complejos de hierro son, en general, más selectivos que los de cobalto. Para explicar este fenómeno se han postulado 2 mecanismos. Un mecanismo dual, que involucra dos sitios (uno de hierro y otro de nitrógeno en la periferia [82], y un mecanismo que sólo involucra un sitio [31]. En algunos casos los complejos de FeN₄ son activos para la descomposición del peróxido. lo que refleja su más alta actividad catalítica para la reducción de O₂[86]. Sin embargo, esta explicación no es válida para todos los complejos de hierro [22-24,31-32]. A pesar de los datos reportados en la literatura todavía no es posible establecer un mecanismo consistente. Una mejor comprensión de los aspectos fundamentales de la interacción del O₂ que conduce a la ruptura de la unión O-O contribuiría a diseñar meiores electrocatalizadores. La mavoría de los estudios se han realizado en monocapas adsorbidas de estos complejos [22-24,31,32,41-45,82] y pocos estudios fundamentales se han hecho en electrodos de gran área con complejos tratados térmicamente donde en general, la actividad observada es mayor [7]. Este último aspecto no se discutirá aquí, ya que esta fuera del alcance de este capítulo.

Finalmente, el potencial rédox del metal en los complejos influencia sin duda la actividad electrocatalítica pero los resultados publicados discrepan [7,18,19,84]. Algunos autores han publicado relaciones lineales entre actividad (medida con corriente a potencial constante) *versus* el potencial rédox [18,24,25], mientras que otros han reportado relaciones tipo volcán [7,21,22,84]. No queda claro todavía si estas relaciones son lineales o tipo volcán. En el último caso, ello implicaría que existiría un rango de potenciales rédox donde la velocidad aumenta con la fuerza motriz del catalizador y otra donde esta disminuye. Un aumento de la velocidad con la fuerza motriz del catalizador contradice lo postulado por Savéant [27-29] para reacciones de esfera interna. Se puede concluir que desde el punto de vista fundamental, a pesar de que la reducción de oxígeno ha sido ampliamente estudiada en la literatura, todavía existen muchos aspectos fundamentales poco claros sobre la interpretación de los resultados.

6.2.6. Electrodos modificados con polímeros conductores que contienen complejos macrocíclicos

La mayoría de los trabajos publicados sobre este tema han involucrado la reducción del oxígeno molecular. Películas de polímeros conductores tales como el polipirrol [90,91] y la polianilina [92-94] pueden ser obtenidas en forma electroquímica sobre diferentes superficies de electrodos tanto en soluciones acuosas como orgánicas. Estas películas poliméricas conductoras presentan propiedades muy interesantes. Por ejemplo, en el estado oxidado son conductoras y en el estado reducido y/o neutro son aislantes. No se darán más detalles sobre estos sistemas ya que sus propiedades son discutidas en detalle y en profundidad en otros capítulos de este libro (véanse los capítulos 4 y 5).

En soluciones acuosas, es posible incorporar complejos macrocíclicos dentro de matrices de polímeros conductores tales como las tetrasulfoftalocianinas de cobalto [95] y de hierro [96-98], CoTSPc y FeTSPc respectivamente, usando estos compleios aniónicos como contra-iones durante el proceso de electropolimerización. Este procedimiento permite al catalizador estar altamente dispersado, prácticamente a nivel molecular dentro de la matriz polimérica, presentando gran estabilidad frente a la reducción de O₂ [96-98]. Estudios espectroscópicos UV-visible de reflectancia diferencial [97] han demostrado que mediante esta técnica es posible monitorear el crecimiento de una película de polipirrol y además detectar simultáneamente la incorporación de FeTSPc dentro de la matriz polimérica. Mediante ésta técnica fue posible diferenciar el espectro del polímero del espectro de la ftalocianina. Por otra parte, en trabajos que usaron espectroscopía de resonancia de espín electrónico. ESR, para películas de polipirrol que contienen CoTSPc, se pudo también diferenciar la respuesta del polímero (señal aguda) de la respuesta del complejo (señal ancha). En relación con la CoTSPc incorporado en polipirrol, Coutanceau et al. [98] pudieron comprobar, mediante estudios de reflectancia diferencial UV-visible, que la electrorreducción del oxígeno sobre estas películas efectivamente ocurre por adsorción de la molécula de O₂ en el centro metálico con transferencia simultánea de carga desde el metal al oxígeno, lo que concuerda con el mecanismo rédox descrito al comienzo de este capítulo. En este caso se comprobó que se forma la especie $Co(III)TSPcO_2^{-}$ antes de la etapa que involucra la transferencia de un electrón del electrodo al oxígeno. Coutanceau et al. [98] también encontraron, usando espectroscopía ESR, que el pirrol contribuye al proceso electrocatalítico facilitando la electrorreducción del peróxido formado por la reducción del O2. Estos autores observaron que la señal ESR es máxima cuando el potencial aplicado es cercano a aquel en el cual el electrodo modificado CoTSPc/polipirrol es activo para la reducción de H₂O₂. Esto también ha sido reportado por Jakobs et al. [99,100] quienes comprobaron, mediante la técnica del electrodo rotatorio de disco anillo, que la película de polipirrol es activa para la reducción de oxígeno a agua (4 electrones) vía la formación de H₂O₂ como intermediario

6.2.7. Electrodos modificados con polímeros obtenidos a partir de complejos macrocíclicos de metales de transición como electrocatalizadores

La modificación de la superficie del electrodo con materiales poliméricos obtenidos a partir de complejos macrocíclicos ofrece buenas ventajas con respecto al uso de electrodos modificados con monocapas adsorbidas. La especie polimérica muestra mayor estabilidad química y electroquímica, además de incrementar notablemente el número de sitios activos disponibles.

La polimerización electroquímica de complejos macrocíclicos metálicos fue llevada acabo por primera vez por Macor y Spiro [101]. Estos autores describieron la preparación de electrodos modificados con películas poliméricas mediante la electrooxidación de ésteres vinílicos dimetilos de varias metaloporfirinas. Ellos obtuvieron películas gruesas, electroactivas y estables en solventes orgánicos y acuosos en un amplio rango de pH. Macor y Spiro postularon [101] que el depósito de las películas ocurría a través de una polimerización catión-radical inducida por los sustituventes vinilos periféricos del anillo porfirínico. En esta misma dirección White v Murray [102] describieron la formación electrooxidativa de películas poliméricas de tetraaminofenilporfirinas metálicas (MTAPP) v libres de metal (H₂TAPP) sobre electrodos de platino. En este trabajo. la caracterización electroquímica y espectroscópica de las películas de poli-H₂(o-TAPP), poli-Ni(o-TAPP) y, poli-Co(o-TAPP), mostró que cada complejo porfirínico difiere en su patrón voltamétrico de crecimiento oxidativo, extendiéndose esta diferenciación a la porfirina libre de metal. Esta observación otorga una función importante al metal central del anillo porfirínico. No obstante, los autores postulan que estos patrones de crecimiento de la película se asemejan a la electropolimerización de anilina, iniciada por la oxidación irreversible del sustituvente aminofenilo del anillo porfirínico produciendo cationes radicales que posteriormente se acoplan para ir generando la red polimérica. La caracterización espectroscópica y electroquímica de estas películas arroja resultados muy similares a los obtenidos para las respectivas especies monoméricas, lo que estaría indicando que el sistema π de la porfirina se mantiene intacto durante v después de la electropolimerización. Esta cualidad tendría origen en la falta de coplanaridad de los anillos fenilo y porfirínico en las tetraaminofenilporfirinas, razón por la cual el sistema π porfirínico es relativamente insensible a la formación de la matriz polimérica.

Los primeros estudios electrocatalíticos en electrodos modificados con películas poliméricas de compleios macrocíclicos de metales de transición, fueron realizados por Bettelheim *et al.* [103]. El estudio abordó la electrorreducción de oxígeno molecular sobre electrodos de carbón vítreo modificado con una película de Co(o-TAPP) electropolimerizada en acetonitrilo. Estos electrodos exhibieron dos ondas voltamétricas estables en soluciones acuosas ácidas y básicas, ambas atribuidas a procesos rédox CoIII/CoII. La primera de ellas, ubicada a potenciales más positivos, predomina en películas delgadas (de sólo algunas monocapas equivalentes), mientras que al incrementar el recubrimiento superficial (es decir, el espesor de la película) aparece la segunda onda a potenciales más negativos. Los autores asocian estas ondas al mismo proceso rédox CoIII/CoII que ocurre en sitios de distinta conformación dentro de la matriz polimérica. De acuerdo con lo anterior, el proceso electrocatalítico para la reducción de oxígeno fue diferente para películas poliméricas de distintos espesores, aunque en todos los casos se reportó un proceso de cuatro electrones para la reducción de oxígeno.

Sin embargo, los porcentajes de detección de H_2O_2 bajan del 26% para películas delgadas al 9% en películas más gruesas. Es decir, para ambos espesores el producto principal de la reducción es agua. Los resultados de la caracterización electroquímica de estas películas y los correspondientes a la reducción de oxígeno en las mismas no han sido confirmados.

Basándose en los trabajos de Bettelheim *et al.* [103], Li y Guarr [104] describieron por primera vez la electropolimerización oxidativa de tetraaminoftalocianinas de Co y Ni (CoTAPc, NiTAPc) sobre electrodos de carbón vítreo a partir de soluciones de los respectivos monómeros en DMSO. Ciclando repetitivamente a potenciales anódicos suficientes para alcanzar la oxidación irreversible del grupo amino unido al anillo ftalocianina, se produjo la polimerización oxidativa del monómero, lográndose depositar una película sobre el electrodo que muestra conductividad electrónica en un amplio rango de potencial. Los mismos autores depositaron también las películas de poli-MTAPc sobre electrodos de vidrio conductor (In/SnO₂) [105]. Estos electrodos mostraron cambios rápidos y reversibles de color en función del potencial de reducción aplicado. Esta propiedad los hace muy buenos candidatos para ser usados en dispositivos electrocrómicos.

La oxidación electrocatalítica de hidracina sobre electrodos de carbón vítreo modificados con poli-CoTAPc también ha sido reportada por Peng y Guarr [106]. En este estudio se muestra que las corrientes límites en experimentos cinéticos de electrodo de disco rotatorio son independientes del espesor de la película polimérica de CoTAPc a una concentración dada de hidracina. Por otra parte, electrodos modificados con poli-FeTAPc mostraron ser excelentes catalizadores y sensores amperométricos de hidracina [107]. Posteriormente, Qi et al. [108] utilizaron un electrodo modificado con poli-CoTAPc como sensor amperométrico electrocatalítico para la determinación de varios compuestos tioles en cromatografía líquida. Los electrodos mostraron una muy buena estabilidad con límites de detección del orden de los picomoles. Se informó por Qi y Baldwin [109], una oxidación selectiva de tioles, como la cisteína y el glutatión reducido, a disulfuros en electrodos de carbón vítreo reticulado (RVC) que contenían películas de CoTAPc. El mecanismo de un electrón por molécula de tiol propuesto para la oxidación para dar los correspondientes disulfuros fue confirmado con medidas coulombimétricas, HPLC y, RMN ¹³C.

La electrorreducción de oxígeno sobre electrodos modificados con poli-CoTAPc fue recientemente reportada por Tse et al. [110]. En este trabajo se comparó la actividad electrocatalítica del electrodo modificado con la especie polimérica de CoTAPc con la respectiva monomérica. El estudio muestra una notoria diferencia para ambas superficies. Mientras que la superficie con la especie monomérica es inestable y cataliza la reducción de oxígeno a través de un proceso de dos electrones, la especie polimérica presenta alta estabilidad en un amplio rango de pH y un proceso de cuatro electrones para la reducción de oxígeno. Este proceso no depende significativamente del espesor de la película polimérica. Esto último difiere de lo reportado por Bettelheim et al. [103], quienes en la misma reacción sobre electrodos modificados con poli-Co(o-TAPP) encontraron que el espesor sí determina el proceso. Para tratar de explicar esta diferencia es importante tomar en cuenta los resultados de la caracterización electroquímica que se presenta en el estudio de Tse et al. [110] de la superficie modificada con la especie polimérica. A pH ácido de 1.65, la voltametría cíclica muestra tres ondas con un buen grado de reversibilidad. La onda ubicada a potenciales más negativos es asignada al proceso CoII/CoI. lo que está de acuerdo con la literatura. Sin embargo, las ondas ubicadas a potenciales más positivos fueron asignadas a procesos rédox que ocurrirían centrados en el anillo de la ftalocianina y no en el metal. Esto está en desacuerdo con la asignación que hace Bettelheim et al. [103] para la poli-Co(o-TAPP) en las mismas condiciones de pH, en donde atribuve ondas similares a procesos rédox centrados en el metal.

Respecto al mecanismo de electropolimerización de las tetraaminoftalocianinas metal coordinadas, Li y Guarr [104] postularon que el crecimiento de la película es causado por el acoplamiento de especies radicalarias centradas en el anillo y generadas en la superficie del electrodo. Subsecuentes análisis electroquímicos y de espectroscopía vibracional han apoyado, en términos generales, esta hipótesis [111-113]. Sin embargo, basándose en datos de espectroscopía Raman, Zheng *et al.* [114] han sugerido que la electropolimerización de CuTAPc procede vía la formación de uniones tipo azo. Otros trabajos han propuesto diversos mecanismos de electropolimerización, aunque no se ha llegado aún a conclusiones definitivas [104,115-119]. Dentro del campo de la electropolimerización, El Mouahid *et al.* [120] mostraron el seguimiento UV-visible de la electropolimerización de la tetra-o-aminoporfirina de Co, Co(o-TAPP), crecida en carbón vítreo. En este trabajo se utiliza la reflectancia diferencial UV-visible para seguir la electropolimerización y para el estudio de la electrorreducción de O₂ sobre el mismo electrodo modificado, se confirma que la especie activa para la reducción de O₂ es el Co (II). La espectroscopía de reflectancia permite estudiar las bandas características B y Q, que presentan estos complejos, correspondientes a transiciones π - π * del ligando macrocíclico. Se confirmó, por ejemplo, que las bandas de absorción no se desplazan durante la electropolimerización y que corresponden a la formación de un catión radical- π (CoTAPP⁺) formado durante el barrido positivo de potencial. Comparado con el espectro de la poliporfirina libre de metal (H₂TAPP), se aprecia que en este último caso no aparece una banda a 505 nm, correspondiente a una banda típica de transferencia de carga Metal–Ligando (M→L), que pone en evidencia al metal central.

En el campo de los biosensores, Kang et al. [121] mostraron una interesante aplicación de un polímero de tetraaminoftalocianato de Co (II). Sobre este polímero se inmovilizó glucosa oxidasa, y por encima se depositó una película de polifenol. En electrodos modificados de esta naturaleza se unen las características electroactivas del polímero de Co y las de la enzima, en un sistema sinérgico que aumenta la estabilidad, actividad y especificidad del electrodo, convirtiéndolo en un biosensor altamente eficiente. Del mismo modo, Allen et al. [122] desarrollaron un electrodo sensible al ion nitrito, basado en una ftalocianina de Co. El polímero muestra incluso la capacidad de reaccionar con nitrito selectivamente en presencia de nitrato. También, Tse et al. [123] utilizaron una politetraaminoftalocianina de Co para la detección del ion sulfuro. Este electrodo es capaz de actuar en un amplio rango de pH y los resultados obtenidos son cuantitativos. También en el ámbito de la bioinorgánica, se ha podido mostrar que se puede fabricar un sensor de NADH a base de electrodos modificados con algunas polimetaloftalocianinas debido a que presentan una actividad electrocatalítica para la oxidación de este sustrato [124]. Este polímero presenta la ventaja adicional de evitar adsorciones indeseables de intermediarios o productos de reacción que eventualmente podrían envenenar la superficie. En general, los estudios realizados hasta la fecha parecen confirmar que el polímero es más estable que el monómero y más eficiente como electrocatalizador en un rango más amplio de pH.

También los polímeros de macrocíclos de Ni han recibido atención, principalmente en el campo de la electrocatálisis [125]. Aunque poco se ha investigado sobre los mecanismos de transferencia de carga en estos sistemas, puede mencionarse un interesante estudio [126] sobre polímeros de tetraaminoftalocianinas de Ni (p-NiTAPc), donde se investiga la transferencia electrónica heterogénea. El estudio indica que el polímero actúa como un semiconductor tipo n. v entrega un electrón a un sustrato presente en la solución a una velocidad controlada por difusión. Sin embargo, la velocidad de transferencia electrónica es función del espesor de la capa polimérica. Estos resultados se pueden interpretar suponiendo un modelo de electrodo poroso, en que la transferencia ocurre en la interfaz polímero-solución. La gran capacitancia que muestra este sistema se debe a que los poros internos del polímero, que no son accesibles para el reactante pero sí para el electrólito, actúan como elementos resistivos. La mejor catálisis que muestra el polímero se explica, no debido a un aumento en la velocidad de transferencia de carga, sino debido a una disminución de los factores que retardan la velocidad e involucran la superficie del electrodo.

Finalmente, conviene hacer mención a un importante estudio sobre polímeros de ftalocianinas de Co [127] que involucra la detección de dos iones Co de diferente energía en el interior del polímero. Este trabajo, que mide las propiedades electroquímicas y espectroelectroquímicas de este polímero, podría explicar las "anomalías" observadas en la electrocatálisis de reducción de oxígeno [128] comparadas con el monómero. En el polímero, que sería una mezcla bi y tridimensional, el cobalto estaría parcialmente reducido (aun a potenciales correspondientes a Co(II) en el monómero), debido a una coordinación de la nube π con el ion. Debido a esta reducción parcial, la transferencia electrónica desde el polímero estaría incrementada, comparada con el monómero.

6.2.8. Electrodos modificados con complejos macrocíclicos tratados térmicamente

Como se ha señalado anteriormente, se ha encontrado que el tratar térmicamente complejos macrocíclicos soportados sobre sustratos de carbón de alta área, en general conduce a un aumento de la actividad catalítica de estos materiales para la reducción de oxígeno. Estos procedimientos fueron discutidos por primera vez por Jahnke *et al.* [129]. Dichos tratamientos no sólo mejoran la actividad electrocatalítica sino que aumentan la estabilidad de estos electrodos, cuando se utilizan durante períodos largos en medios agresivos (pH extremos). Mavor información sobre la aplicación de estos materiales en celdas de combustible se encuentra en una revisión bibliográfica reciente [130]. En general, para la pirólisis se usan temperaturas entre 450 y 900 °C en atmósfera inerte de nitrógeno o argón [130-133]. El aumento de actividad de estos electrodos modificados por efecto del tratamiento térmico se ha atribuido a la formación de un nuevo sitio activo modificado o a la activación de sitios ya preexistentes en la superficie del electrodo. No existe todavía acuerdo entre distintos autores sobre la naturaleza de estos sitios activos [79, 134-137]. La cantidad de sitios activos que se forman parece ser función de la temperatura del tratamiento, siempre que ésta no sea muy alta. Temperaturas muy altas conducen a una descomposición y degradación de los complejos metálicos y esto produce una pérdida en la actividad catalítica. En algunos casos se han detectado óxidos metálicos como producto de la pirólisis. Algunos autores atribuyen esto a la desintegración de los sitios activos. Es posible que se formen partículas metálicas al destruirse la estructura de los compleios. En presencia de la atmósfera inerte, esto conduce a la formación de especies metálicas cerovalentes. Los óxidos pueden entonces transformarse en partículas metálicas en una atmósfera reductora, las cuales se oxidan espontáneamente en presencia de aire. Como soportes de estos catalizadores se han estudiado una gran variedad de materiales tales como negros de carbón, y materiales grafíticos. Para estos materiales, el área superficial y la reactividad disminuyen al pasar de carbones a grafitos. La presencia del soporte de carbón grafito es muy importante ya que no sólo sirve como conductor eléctrico, sino que afecta la actividad del complejo metálico [137]. Se supone que existe una interacción entre el complejo y el sustrato de carbón. En aquellos casos en que esta interacción es débil, los complejos son más susceptibles a sufrir una descomposición con el tratamiento térmico [138]. Durante la pirólisis el complejo metálico no permanece intacto. Se ha encontrado, usando espectroscopía de masas de pirólisis, que el centro metálico desempeña un papel muy importante en la estabilidad térmica del ligando [139]. Parece ser que un paso crucial que ocurre durante la pirólisis es la remoción de un eventual ligando axial [140]. Este ligando sufre entonces una descomposición. En el caso de las tetrafenilporfirinas, se encontró que el grupo fenilo es el primero que desaparece de la estructura del ligando [141]. Se supone que el aumento de la estabilidad del catalizador, después del tratamiento térmico, resulta de la remoción de las partes más reactivas del ligando. Son éstas las que pueden ser atacadas por el peróxido generado durante la reducción del oxígeno. De este modo, se evita uno de los procesos que influye en la desactivación de estos catalizadores, esto es, la descomposición del ligando [56].

Para explicar el aumento de actividad debido al tratamiento térmico se han propuesto varios modelos, todos ellos discutibles. Van der Putten et al. [43] han propuesto un modelo que se basa en un aumento del grado de dispersión del catalizador por efecto de la pirólisis. Este modelo se basó en la observación que con el tratamiento térmico ocurren cambios específicos en el área superficial. Esto ha sido comprobado observando cambios en las áreas BET de los electrodos tratados térmicamente [141.142]. De acuerdo con Van der Putten *et al.* [43]. ocurre un proceso de redispersión durante el tratamiento térmico en el cual la temperatura desempeña un papel complejo ya que por un lado puede ocasionar daños al catalizador, pero por el otro lado aumenta el área total al desbloquear sitios o poros que estarían cubiertos con partículas del complejo cuando recién se prepara la mezcla carbón-complejo metálico. De acuerdo con estos autores, la actividad aumenta sólo si se retiene la estructura M-N₄. Abraham *et al.* [143] han encontrado evidencias de un fenómeno de redispersión para ftalocianinas de cobalto absorbidas sobre carbón poroso v tratadas térmicamente. La idea de la redispersión también ha sido adoptada por Widelöv et al. [133, 140] basada en estudios de XPS y espectroscopía Mössbauer. Este autor encontró que en las primeras etapas de la pirólisis aumenta la proporción M:C en la superficie. Este aumento se explicó suponiendo que parte del complejo metálico sublima v se redeposita o se readsorbe sobre la superficie de carbón. Sin embargo, el modelo de la redispersión no explica el aumento en la estabilidad y no da una buena descripción del proceso de tratamiento térmico. Pero es muy probable que ocurre una mejoría en la dispersión o una mejoría en la unión del complejo con el soporte durante las primeras etapas de la pirólisis. Probablemente esto ocurre por sublimación y readsorción [137] o por transición de especies fisisorbidas al estado quimisorbido [138].

Otro modelo que ha sido propuesto para explicar los aumentos de actividad por el tratamiento térmico se basa esencialmente en el hecho de que los complejos metálicos pueden polimerizar a altas temperaturas [122] formando así una red o estructura tridimensional que de alguna forma se entremezcla con la estructura superficial del grafito o carbón. Sin embargo, se sabe [144] que la polimerización sólo ocurre cuando el complejo metálico no está soportado. Cuando se compara la actividad del complejo polimerizado (por ejemplo, CoTAA) con la actividad del complejo tratado térmicamente sin el soporte, se encuentra que la actividad del último (por unidad de masa de catalizador) es mucho más alta. Esto le resta credibilidad al modelo basado en la polimerización del catalizador por efecto de la temperatura [129].

Se ha propuesto también un modelo que se basa en el principio de que se retiene la unidad M-N₄ después de la pirólisis Esto fue sugerido por primera vez por van Veen et al. [145, 146]. En este modelo se propone que el tratamiento térmico promueve una reacción entre el quelato y el carbón subyacente de tal manera que se modifica la estructura electrónica del metal central reteniéndose el ambiente N4, coordinado al metal. En este caso se estima que la estabilidad aumenta porque los sectores reactivos del ligando están unidos a la estructura del carbón y por lo tanto más protegidos al ataque oxidativo. Como la actividad electrocatalítica está relacionada con el potencial rédox del metal [18-25], la actividad con el tratamiento térmico puede aumentar porque se modifica la densidad electrónica en torno al metal y por lo tanto se modifica también el potencial del par rédox. Por otra parte, la descomposición y reordenamiento de la estructura del ligando reduce sus propiedades aceptoras π . lo que conduce a un aumento en la densidad electrónica del metal. Este parece ser el efecto dominante en complejos macrocíclicos de cobalto. Por otra parte los metales fácilmente oxidables pueden formar uniones metal-carbono, lo que provoca un descenso en su densidad electrónica. Este parece ser el efecto dominante en complejos de Fe y de Ru. Experiencias con EXAFS han demostrado que estas suposiciones son correctas [146, 147] ya que demuestran que el número de coordinación, en porfirinas de cobalto soportadas en carbón es 4, lo que indica que se mantiene la estructura N4 en torno al metal y esta modifica la densidad electrónica del metal central respecto al complejo original antes del tratamiento térmico. Además, se encontró que con tratamientos hasta 550 °C el cobalto permanece en un ambiente plano cuadrado N₄ y a esta temperatura de tratamiento se obtiene la actividad máxima. Debido a la reacción de los anillos pirrólicos con la superficie del carbón, el complejo queda quimisorbido, con retención de la estructura CoN₄. A temperaturas altas los sitios CoN₄ se descomponen parcialmente para formar partículas metálicas. En medio ácido, estas partículas se disuelven [149], pero en medio alcalino forman óxidos e hidróxidos de cobalto que presentan alguna actividad catalítica pero mucho menor que la que presentan los electrodos que retienen la estructura CoN₄. La importancia de la retención de la estructura MN₄ ha sido reconocida por otros autores [150, 151]. Por ejemplo, en estudios de xPS se encontró que las uniones Fe-N persisten aun hasta tratamientos a 800 °C en atmósfera de argón [150-153].

Como conclusión de lo reportado por diversos autores se puede decir que el tratamiento térmico modifica de algún modo la densidad electrónica en torno al metal en el complejo. La retención de la estructura MN_4 es importante. Es poco probable que los óxidos metálicos que se pueden formar sean los sitios activos. Estos en general presentan menos actividad que aquellos en los cuales el metal está todavía coordinado. Es posible que estos óxidos presenten alguna actividad en medio alcalino, pero en medio ácido es muy probable que se disuelvan totalmente. Es posible que algunas partículas metálicas u óxidos permanezcan protegidos por capas de grafito [154] y no sean disueltas en ácido, pero también es cierto que esas partículas no estarían accesibles para la adsorción de O_2 y por lo tanto no tendrían la actividad para la reducción de oxígeno.

Finalmente, se puede concluir que la idea de la existencia de una unidad MN_4 modificada, producto del tratamiento térmico, es la más aceptada por la mayoría de los autores para explicar tanto el aumento en la actividad catalítica como el aumento en la estabilidad de los electrodos tratados térmicamente [137, 151-161].

6.3. Electroactivación de CO₂ por complejos metálicos

El aumento sostenido de CO_2 en la atmósfera terrestre, proveniente del uso de combustibles fósiles, y la dependencia de la economía mundial de este tipo de combustibles permite predecir problemas futuros muy serios por el llamado "efecto invernadero". Una forma de resolver este problema es tratar las emanaciones provenientes de los procesos industriales, de manera de mantener constante el contenido de este gas en la atmósfera. Este "tratamiento de emanaciones" debe entonces necesariamente considerar la reducción del CO_2 a algún estado más reactivo que permita su reutilización. Sin embargo, la reducción química o electroquímica del CO_2 es difícil debido a la alta estabilidad termodinámica del dióxido de carbono, pues, siendo el último producto de la oxidación del carbón, posee un ΔG° muy negativo (–394 kJ/mol). La reducción electroquímica del CO_2 no es favorable ni del punto de vista termodinámico ni del cinético. Esto último involucra altos sobrepotenciales para el proceso [162].

Los potenciales rédox estándar (E°) para la reducción del CO₂ son los siguientes:

$$CO_2 + e^- \leftrightarrows CO_2^- \qquad E^\circ = -1.9V \text{ vs. ENH}$$
 (6.6)

$$\operatorname{CO}_2^{-2} + e^- \leftrightarrows \operatorname{CO}_2^{-2} \qquad \qquad \operatorname{E}^\circ = -1.2 \operatorname{V} vs. \operatorname{ENH}$$
(6.7)

El alto valor observado en la ecuación (6.6) se atribuye a un cambio en la geometría molecular, de lineal a angular, que contribuye notablemente el incremento de la energía de activación del proceso [163].

Se ha estudiado la electro-reducción de CO₂ sobre cátodos metálicos (cobre, oro, plata, acero inoxidable y otros) [164], siendo el cobre el más interesante por la generación de metano como uno de los productos principales. Sin embargo, para estas superfícies, no desaparece el requerimiento de altos sobrepotenciales para que la reacción ocurra y se mantenga. El interés en disminuir el sobrepotencial ha llevado, en los últimos años, a estudiar la reducción electroquímica de CO₂ catalizada por complejos de metales de transición. En general, estos estudios [163] incluyen:

- I Complejos fosfinas.
- II Complejos con ligandos 2,2'-bipiridina y otros relacionados
- III Clusters metálicos y otros complejos polimetálicos
- IV Complejos con ligandos porfírinas, ftalocianinas y otros ligandos N-macrociclos.

Estos estudios han mostrado que algunos complejos de metales de transición, adsorbidos sobre un electrodo o en solución, catalizan la reducción de CO₂ muy selectivamente, [165-181]. Muchas veces, los complejos en solución son "activados electroquímicamente" y se ha

comprobado que sólo una parte del total del complejo es activo frente a la reacción de reducción de CO_2 . Esa parte corresponde a la fracción del complejo que se adsorbe sobre el electrodo durante el proceso de activación electroquímica. Es así como la mayoría de los complejos activos tienen una geometría planar que facilita su adsorción sobre superficies electródicas. Entre ellos, se destacan los complejos de Ni(II)Ciclam con los cuales se han observado altas densidades de corriente, y desplazamientos importantes en el potencial de la reacción de reducción de $CO_2[182-188]$.

Las propiedades electrocatalíticas que presentan estos complejos de metales de transición frente a la reacción de electrorreducción del CO₂, dependen tanto del metal central como del ligando utilizado. Por ejemplo, complejos de Co y de Ni con ligandos macrocíclicos [178, 185, 189], fosfinas de Pd [190], y complejos piridínicos de Re [191], Ru [192] y Rh [193] generan CO. Las fosfinas de Rh [194], ftalocianinas y otros macrociclos de Co y Ni [194, 195] y complejos bipiridínicos de Ru [196] promueven la generación de HCO2-. También en esta reacción, la naturaleza, número v posición de sustituventes en el ligando macrociclo modifican la actividad catalítica del compleio frente a esta reacción. Dentro del grupo I, pueden destacarse los complejos de bis trifenilfosfina del tipo $[M(PPh_3)_2L]X$ donde M = Pd o Co, y L = quinolina, bipiridina o fenantrolina sustituidas y X = Cl, Br o ClO₄ [165], que son electroactivos para la reducción de CO₂ en acetonitrilo y mezclas acetonitrilo:agua. En condiciones anhidras, el CO es el principal producto, con una alta eficiencia en la corriente. En presencia de agua, se obtienen CO v ácido fórmico, además de H₂. Dependiendo de la naturaleza del ligando fosfina, se obtienen velocidades de reacción altas y potenciales relativamente más positivos. Los resultados obtenidos usando acetonitrilo-8% de agua indican que, aunque en todos los casos estudiados se genera CO v HCO². la cantidad de CO aumenta y la de ion formiato disminuye cuando aumenta la propiedad donadora del ligando en el complejo. Para estos complejos, los estudios electroquímicos muestran una reducción de 2 electrones para el metal lo que permite proponer el siguiente mecanismo:

1. (Condiciones anhidras.) $[M(PPh_3)_2L]^{+2} + 2e^- \rightarrow [M(PPh_3)_2L]^0$ $[M(PPh_3)_2L]^0 + 2CO_2 \rightarrow [M(PPh_3)_2L(CO)]^{+2} + CO_3^{-2}$ $[M(PPh_3)_2L(CO)]^{+2} + 2CO_2 + 2e^- \rightarrow [M(PPh_3)_2L]^{+2} + 2CO + CO_3^{-2}$

ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS

2. (En presencia de agua.) $[M(PPh_3)_2L]^{0} + CO_2 \rightarrow [M(PPh_3)_2L(COO)]$ $[M(PPh_3)_2L(COO)] + H_2O \rightarrow [M(PPh_3)_2L(COOH)]^+ + OH^ [M(PPh_3)_2L(COOH)]^+ + H_2O \rightarrow [M(PPh_3)_2L]^{+2} + HCOOH + OH^-.$

Como ejemplo del grupo III, es interesante el estudio de la electrorreducción de CO₂ por $[Ir_2(dimen)_4]^{+2}$ [168] en solvente orgánico, donde dimen es el 1.8-diisocianometano. En este estudio se utilizaron dos sales, hexafluorofosfato y tetrafenilborato del complejo. En ambos casos se encontró bicarbonato y formiato como productos de reacción. El formiato aparece de una reducción de 2 electrones del CO₂ que produce formiato libre v un complejo de formiato con $[Ir_2(dimen)_4]^{+2}$. El bicarbonato aparece de la reacción de hidróxido (que proviene de agua residual) con CO2. Las dos sales del complejo muestran una electroquímica distinta. La sal de tetrafenilborato se oxida irreversiblemente a 0.7V/(Ag/ AgCl) y la de hexafluorofosfato se oxida irreversiblemente a 0.93V. La dependencia de la respuesta de este complejo binuclear con el anión del electrólito se explica sobre la base de una fuerte interacción axial entre los metales oxidados y el anión. Por otra parte, la corriente de oxidación también es muy diferente. La corriente para la sal de tetrafenilborato es 4 veces más grande que la del hexafluorofosfato y puede deberse a la oxidación del anión tetrafenilborato. Los resultados de voltametría cíclica para ambas sales muestran que el proceso de reducción del CO₂ ocurre después del primer proceso rédox de la sal. De esta manera, se puede postular el siguiente mecanismo:

 $[Ir_2(dimen)_4]^{+2} + e \rightarrow [Ir_2(dimen)_4]^+$ $[Ir_2(dimen)_4]^{+1} + e \rightarrow [Ir_2(dimen)_4]^0$

Formación de Formiato: $[Ir_2(dimen)_4]^0 + CO_2 \rightarrow [Ir_2(dimen)_4(CO_2)]$ $[Ir_2(dimen)_4(CO_2)] + [H^+] \rightarrow [Ir_2(dimen)_4(HCO_2)]^+$ $[Ir_2(dimen)_4(HCO_2)]^+ \rightarrow HCO_2^- + [Ir_2(dimen)_4]^{+2}$

Formación de Bicarbonato: $[Ir_2(dimen)_4]^0 + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^- + [Ir_2(dimen)_4]^{+2}$ $OH^- + CO_2 \rightarrow HCO_3^-$

Es probable que la unión entre el complejo y el CO_2 sea Ir-C y no Ir-O, ya que de otro modo, probablemente se obtendría oxalato.

También dentro del grupo III, aunque podría clasificarse asimismo dentro del grupo II, es relevante la investigación de la electrorreducción de CO₂ en compleios mixtos metal-bimetal del tipo: {[(bpv)₂ Ru (BL)]₂ Ir Cl_2 }⁺⁵ donde bpy: 2.2'-bipiridina v BL : 2.3-bis (2-piridil) quinoxalina (dpg) o bien: 2.3-bis (2-piridil)benzoquinoxalina (dpb) [197]. En este complejo, los dos Ru remotos sirven para modelar las propiedades rédox del centro catalítico Ir(III) (BL)₂Cl₂. Se observa que se requiere la reducción previa del Ir para la catálisis y se obtienen eficiencias en corriente del 99% para la producción de CO con altos rendimientos, muy superiores a los obtenidos usando $[Ir(BL)_2Cl_2]^+$, que producen formiato. Esto es un ejemplo de un nuevo tipo de catalizadores en que las propiedades rédox del sitio catalítico pueden modificarse a través de una coordinación remota con otro metal, sin variar el entorno de coordinación del sitio Ir. Sin embargo, la mayoría de los estudios se centra en complejos con ligandos dentados que contienen nitrógeno, en especial, complejos de Ni [182-188], es decir, sistemas que constituyen ejemplos del grupo IV.

Por ejemplo, complejos NiL⁺ donde L = ligando tetraazamacrociclo de 14 miembros con diferentes N y C-sustituyentes: H, metilo, etanol y ácido acético [197] (véase la figura 6.11).



Figura 6.11. Complejos de NiL+, donde L = ligando tetraazamacrociclo de 14 miembros con diferentes sustituyentes [197].

Los estudios realizados con $[NiL^i]^{+2}$ y CO_2^{--} como agente reductor permiten predecir el comportamiento de los complejos frente a la reducción de CO_2 , obteniéndose constantes de velocidad del orden de la velocidad de difusión, excepto en aquellos complejos donde podría esperarse impedimento estérico para una reacción de esfera interna. El mecanismo que se ajusta a las velocidades encontradas y a los potenciales (intervalo de pH en que el potencial del par rédox corresponde a una reacción exotérmica), es el siguiente:

$$NiL^{i+}CO_2 + 2H_3O^+ + e^- \rightarrow NiL^{i2+} + CO + 3H_2O$$

alternativamente:

$$NiL^{i+}CO_2 + NiL^{i+} + 2H_3O^+ \rightarrow 2NiL^{i+2} + CO + 3H_2O$$

Sin embargo, se esperan diferencias claras en este caso para la reducción electroquímica y la que se obtiene a través de la técnica de radiólisis, ya que en esta última se reduce al complejo tal como se encuentra en solución, aunque no sea en su conformación más estable. En cambio, electroquímicamente, la conformación del complejo mono y divalente debe ser similar para que tenga lugar la transferencia de carga, que es precisamente lo que ocurre [198].

Los complejos tetraaza de Ni(II) son eficientes catalizadores para la reducción de CO₂ a CO a potenciales ca. -1.41V/SCE [182, 186]. El más importante, por su actividad electrocatalítica, es el complejo de Ni (II) ciclam. Los estudios realizados en un complejo isociclam de Ni⁺² [167] donde el ligando es L: 1,4,7,11-tetra-azaciclotetradecano, muestran que este complejo es buen catalizador para la reducción de CO₂ a CO aunque es inferior al [Ni (ciclam)]⁺², ya que aunque el proceso es similar al que se obtiene utilizando el [Ni (ciclam)]⁺² (reducción de 2 electrones), la corriente obtenida es menor.

Por otra parte, también se han realizado investigaciones en una serie de complejos de Ni(II) azaciclam con grupos sustituyentes [169] (véase la figura 6.12). Los estudios electroquímicos muestran que los pares rédox Ni(III)/Ni(II) y Ni(II)/Ni(I) están influenciados por la naturaleza del sustituyente, efecto que puede interpretarse como una interacción π entre el metal central y el quinto átomo de N del anillo azaciclam. Los complejos solubles en agua son catalíticos para la reducción de CO₂,



Figura 6.12. Complejos Ni(II) azaciclam con grupos sustituyentes que catalizan la reducción de CO₂ [168].

con una eficiencia comparable a la del Ni(ciclam)⁺². Esta eficiencia está relacionada fuertemente con las características estructurales del marco del (ciclam) y del azaciclam: un ciclo de 14 miembros formando una secuencia 5.6.5.6 de anillos quelatos. Cualquier variación de este orden geométrico varía o disminuve la actividad electrocatalítica. El rodear un Ni por un ciclo de 14 miembros tetraamino (ciclam), permite estabilizar estados de Ni(I) y Ni(III) que de otra forma serían inestables. El azaciclam, con un grupo de 5 N, conserva la estructura del ciclam, y el quinto N no se coordina al metal. Los compleios muestran una actividad similar a la del Ni(ciclam)⁺², indicando que el reemplazo de un CH_2 por un grupo amido no produce deterioro en la actividad electrocatalítica. Los resultados muestran además que el efecto atractor del grupo amido desplaza el potencial del par rédox Ni(II)/Ni(I) y la reducción de CO₂ a CO ocurre a un potencial menos negativo que el obtenido para el Ni(ciclam)⁺². El efecto de los sustituventes en el potencial no ocurre como causa de una coordinación al centro metálico sino debido a una variación en la densidad electrónica del metal. Los datos de potenciales de media onda muestran que el reemplazo de un grupo del medio --CH2- del ciclam (anillo quelato de 6 miembros) por un fragmento R distinto afecta notoriamente el potencial de media onda del par Ni(III)/Ni(II) para los azaciclam. En particular, el reemplazo por un N-CH3 no genera cambios en el potencial del par, pero la inserción de un grupo carboxamido lo incrementa de 100 a 130 mV. Un incremento aún más elevado se observa con un grupo sulfamido. Este efecto se debería a la interacción π entre el centro metálico y el grupo amido del ligando azaciclam. Por otra parte, el potencial del par está relacionado con la estabilidad de los estados de oxidación involucrados. Se sabe que el Ni(II) (d⁸) es capaz de transferir carga a través de un mecanismo $(d-\pi)$ a un orbital molecular π^* del grupo amido, lo cual está especialmente favorecido para distancias cortas entre Ni(II)-Nitrógeno. En la oxidación, la densidad de carga del centro metálico decrece y el grado de donación π a R también decrece. Esto hace que disminuva la estabilidad global del complejo trivalente y el potencial se hace más positivo. La desestabilización del estado trivalente y el desplazamiento del potencial del par Ni(III)/Ni(II) es más grande cuando el sustituyente es un grupo sulfonamido, donde la donación π M-N es más importante. Los efectos estéricos también pueden ser importantes en el desplazamiento del potencial. Por ejemplo, el par rédox para Ni(III)/Ni(II) en derivados de ciclam C-sustituidos [187] se encuentra desplazado a potenciales más positivos que en el complejo análogo de ciclam, efecto que se ha atribuido a interacciones no enlazantes entre los grupos metilo en el esqueleto carbonado y los ligandos axiales (por ejemplo, moléculas de solvente). También se ha descrito un efecto similar para complejos de Ni(II) de 14 miembros en que uno o dos de los ciclos hexano se han fundido en un marco ciclam [199]. En los complejos estudiados en este caso, es difícil predecir el efecto estérico. Aunque los sustituyentes en el amido, R' o R" pueden ser grandes, la gran distancia al centro metálico y la rigidez relativa del grupo amido evita interacciones con grupos axiales coordinados (moléculas de solvente). y aparentemente, en este caso, influye poco. El par Ni(II)/Ni(I) también se ve afectado por la inserción del grupo amido aunque en menor proporción que para el otro par Ni(III)/(II). Los valores de los potenciales de media onda para el par Ni(II)/Ni(I) están desplazados 50-90 mV hacia valores menos negativos que los del ciclam. Este desplazamiento a valores positivos puede entenderse del modo siguiente: Hay una variación de la intensidad de la interacción metal-ligando π asociada con el cambio en el estado de oxidación. En este caso, la contribución π debe estabilizar el estado (I) más que el estado (II). De esta manera, es más fácil acceder al estado (I) y por tanto, la reducción requiere un potencial menos negativo. La reducción de CO₂ ocurre a potenciales bastante negativos, i.e. 2V/SCE. El Ni(II) ciclam es muy eficiente y selectivo (utilizando un electrodo de Hg, en solución acuosa) generando solamente CO. En este caso se detectó la formación de [Ni^Iciclam(CO)]⁺, lo que indica que

el [Ni¹ciclam]⁺¹ desempeña un papel fundamental. De este modo, los complejos que estabilicen la formación de Ni(I) serían catalizadores eficientes.

Dentro del grupo IV, también es interesante mencionar estudios de reducción de CO2 en ftalocianinas de Co y de Ni (MPc) con los complejos adsorbidos sobre platino [200, 201]. En estos estudios, se observa la reducción del dióxido en un paso único, posterior a la formación de un complejo con el CO₂. Usando los mismos complejos adsorbidos sobre carbón [195], el producto de reacción es ácido fórmico a pH cercanos a 4 y metanol a pH bajos. En el caso de la ftalocianina de Co, la disminución del sobrepotencial requerido para que ocurra la reacción, es de 0.30V. En esta flalocianina, el mecanismo de reducción [200, 202, 203] involucra intermediarios del tipo hidruros de cobalto. El proceso de reducción involucra dos pasos [203]; en el primero se reduce el anillo ligando de Pc⁻² a Pc⁻³ y en el segundo, se forma un hidruro del Co, reducido de (II) a (I). Este hidruro forma un producto de inserción con el CO₂ [189, 204, 205]. Estos estudios, sin embargo no son concluyentes pues implican que ocurre primero la reducción del anillo ligando v luego la del Co (II), lo cual se contradice con los resultados voltamétricos encontrados por una gran mayoría de autores, sobre estas ftalocianinas. Por otra parte, un estudio sistemático sobre la reducción de CO₂ en ftalocianinas de una serie de metales representativos y de transición [206] muestran que el producto de reacción es una función clara del metal. Para metales del grupo VII B, el producto es CO, para Sn, In y Pb, el producto mayoritario es ácido fórmico. El Cu, Ti y Ga generan metano. Esta diferencia se debe a la variación en la configuración electrónica del metal [207]. La figura 6.13 ilustra los orbitales en la interacción entre el CO₂ y la ftalocianina metálica. Así, si como intermediario se genera monóxido enlazado al metal a través de un enlace σ enlazante, se generará metano. Si el metal posee como electrones más externos, electrones s o p, no puede ocurrir una ocupación electrónica del LUMO y por tanto, no puede activarse una reducción posterior del CO₂ a CO. La transferencia electrónica desde la ftalocianina al CO₂ originará CO₂, que a su vez, ocasionará la formación de ácido fórmico. Para que ocurra una reducción de CO₂ a CO se requiere un номо fuertemente donador de electrones en MPc⁻¹ producto de un LUMO aceptor de electrones en la MPc neutra. Este análisis se complica bastante para el caso de ftalocianinas sustituidas en el anillo macrociclo. Sin embargo, algunos estu-



Figura 6.13. Orbitales moleculares involucrados en la interacción entre la molécula de CO₂ y la metaloftalocianina de acuerdo a Furuya el al. [208].

dios teóricos arrojan bastante luz sobre la relación que existe entre la orientación de la interacción del CO2 con el metal, y el tipo de producto obtenido [208].

Finalmente, puede proponerse un quinto grupo de electrodos modificados: aquellos en que un complejo interacciona con un polímero anclado en la superficie electródica, que puede ser parte del mismo complejo, o bien una matriz que retiene al complejo.

Los complejos de 4-vinil y 6-vinilterpiridina (4-v-tpy; 6-v-tpy) de Cr, Ni, Co, Fe, Ru y Os [168, 169], pueden electropolimerizarse sobre un electrodo de grafito y exhiben una gran actividad en la electrorreducción de CO₂. El formaldehído es prácticamente el único producto. La magnitud de la catálisis depende del centro metálico y de la localización de los grupos vinilos en el ligando. Los complejos más interesantes desde el punto de vista de la catálisis son aquellos que muestran pares rédox del metal a potenciales negativos. Los complejos de la primera serie de transición son más activos y más estables. La presencia de aniones coordinados inhibe la electrocatálisis, siendo el anión HPO4⁻², un inhibidor total. En general, los complejos son más activos electropolimerizados que en solución y el más catalítico es el complejo de Fe. También, se ha estudiado la ftalocianina de cobalto, CoPc, depositada sobre una membrana de poli-4-vinilpiridina, PVP [177] que muestra que así se obtiene mayor actividad catalítica en la electrorreducción de CO_2 que la que se obtiene sin el polímero. Este efecto se debería a una donación electrónica desde el grupo piridínico a un Co por una coordinación axial y por la propiedad intercambiadora de protones del PVP y el aumento de concentración local de CO_2 en la capa de PVP debido a interacciones hidrofóbicas o ácido-base. El producto de reacción es CO y H_2 .

En un ámbito más reciente, se ha optado por modificar químicamente las superficies de carbón vítreo, el cual se oxida anódicamente en etanol, generando radicales aminopiridilos, donde se enlaza químicamente tetrafenilporfirina de Co. Los resultados obtenidos en esa investigación son sorprendentes: cuando el complejo modifica la superficie electródica por "casting", no hay electrocatálisis de reducción de CO₂. Sin embargo, cuando el complejo se ancla químicamente a la superficie se obtiene, al mismo potencial, una apreciable corriente de reducción de dióxido de carbono.

6.4. LISTA DE ABREVIATURAS

DMSO	Dimetilsulfóxido.
ECS	Electrodo de calomelano saturado.
ENH	Electrodo normal de hidrógeno.
ESR	Espectroscopía de resonancia de espín electrónico.
EXAFS	Absorción extendida de rayos X de estructura fina.
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución.
НОМО	Orbital ocupado de más alta energía.
LUMO	Orbital desocupado de más baja energía.
NADH	Nicotinamida adenin dinucleótido reducida.
Pc	Ftalocianina.
PVP	Poli-4-Vinilpiridina.
RMN-13C	Resonancia magnética nuclear del carbono 13.
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
σ	Orbital molecular sigma.
π	Orbital molecular pi.

6.5. Referencias

- 1. Moses PR, Wier P, Murray RW (1975) Anal Chem 47:1882.
- 2. Snell KD, Keenan AG (1979) Chem Soc Rev 8:259.
- 3. Murray RW (1984), En: Bard AJ (ed) Electroanalytical Chemistry Series of Advance, vol 13. Marcel Dekker, New York, p 191.
- 4. Barendrecht EJ (1990) J Appl Electrochem 20:175.
- 5. Wang J (1991) Electroanalysis 3:255.
- 6. Baldwin RP, Thomsen KN (1991) Talanta 38:1.
- 7. Zagal JH (1992) Coord Chem Rev 119:89.
- Anson FC (1993), En: Pombeiro AJL, Mc Cleverty IA (eds) Molecular Electrochemistry of Inorganic, Bioinorganic y Organometallic Compounds. Kluwer, Dordrecht, pg 381.
- 9. Astruc D (1995) Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry. VHC, Publishers Inc, pg 479.
- Cox JA., Tess ME, Cummings TE (1996). En: Zangen M (ed) Reviews in Analytical Chemistry, vol XV. Freund Publishing House London, pg 173.
- Yeager E, Scherson D, Simic-Glavaski B (1984). En: McIntyre JDE, Weaver M, Yeager EB (eds) Chemistry and Physics of Electrocatalysis. The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington NJ pg 247.
- 12. Jasinski R (1964) Nature 201:1212.
- 13. Jasinski R (1965) J Electrochem Soc 112:526.
- 14. Buttry D, Anson FC (1984) J Am Chem Soc 106:59.
- 15. Lee CW, Gray HB, Anson FC, Malstrom BG (1984) J Electroanal Chem 172:289.
- 16. Shigehara K, Oyama N, Anson FC (1981) J Am Chem Soc 103:2552.
- 17. Martigny P, Anson FC (1982) J Electroanal Chem 139:383.
- 18. Randin JP (1974) Electrochim Acta 19:83.
- 19. Beck F (1977) J Appl Electrochem 7:239.
- 20. Van Veen JAR, Visser C (1979) Electrochim Acta 24:921.
- 21. Van Veen JAR, van Baar JF, Croese CJ, Coolegem JGF, de Wit N, Colijn HA (1981) Ber Bunsenges Phys Chem 85:693.
- Zagal JH, Páez M, Tanaka AA, dos Santos JR, Linkous CA (1992) J Electroanal Chem 339:13.
- 23. Zagal JH, Páez M, Fierro C (1987). En: Srinivasan S, Wagner S, Wrobloba (eds) Electrode Materials and Processes for Energy Conver-

sion and Storage, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ pg 198.

- Zagal JH, Aguirre MJ, Basáez L, Pavez J, Padilla L, Toro-Labbé A (1995). En: Anson FC, Adzic RR, Kinoshita K (eds) Oxygen Electrochemistry. The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ pg 95.
- 25. Zagal JH, Gulppi M, Isaacs M, Cárdenas-Jirón G, Aguirre MJ (1998) Electrochim Acta 44:1349.
- 26. Ulstrup J (1977) J Electroanal Chem 79:192.
- 27. Lexa D, Savéant JM, Su KB, Wang DL (1987) J Am Chem Chem 109:6464.
- Lexa D, Savéant JM. Schüfer HJ, Su KB, Vering B, Wang DL (1990) J Am Chem Soc 112:6162.
- 29. Lexa D, Savéant JM, Wang DL (1986) Organometallics 5:1428.
- 30. Zagal J H, Cárdenas-Jirón G I (2000) J Electroanal Chem 487:96.
- 31. Zagal JH, Bindra P, Yeager E (1980) J Electrochem Soc 127:1506.
- 32. Zagal JH, Páez M, Sturm J, Ureta-Zañartu S (1984) J Electroanal Chem 181:295.
- 33. Sen RK, Zagal JH, Yeager E (1977) Inorg Chem 16:3379.
- 34. Zagal J, Sen RK, Yeager E (1977) J Electroanal Chem 83:207.
- 35. Behret H, Binder M, Sanstede G, Scherer GG (1981) J Electroanal Chem 117:29.
- 36. Behret H, Clauberg W, Sandstede G (1979) Ber Bunsenges Phys Chem 83:139.
- Van den Brink F, Barendrecht E, Visscher W (1980) J Electrochem Soc 127:2003.
- Van den Brink F, Visscher W, Barendrecht E (1983) J Electroanal Chem 157:283.
- 39. Van den Brink F, Visscher W, Barendrecht E (1983) J Electroanal Chem 157:305.
- 40. Van den Brink F, Visscher W, Barendrecht E (1984) J Electroanal Chem 172:301.
- 41. Van den Brink F, Visscher W, Barendrecht E (1984) J Electroanal Chem 175:279.
- Van der Putten A, Elzing A, Visscher W, Barendrecht E (1987) J Electroanal Chem 221:95.
- Van der Putten A, Elzing A, Visscher W, Barendrecht E (1986) J Electroanal Chem 205:223.

- 44. Elzing A, van der Putten A, Visscher W, Barendrecht E (1987) J Electroanal Chem 233:113.
- 45. Van del Putten A, Visscher W, Barendrecht E (1985) J Electroanal Chem 195:63.
- 46. Balch AL (1992) Inorg Chim Acta 198:200.
- 47. Sheldon RA, Kochi JK (1981) Metal-catalyzed oxidations of organic compounds, Academic Press, New York.
- 48. Gupta S, Fierro C, Yeager E (1991) J Electroanal Chem 306:239.
- 49. Shi C, Anson FC (1991) J Am Chem Soc 113:9564.
- 50. Steiger B, Shi C, Anson FC (1993) Inorg Chem 32:2107.
- 51. Shi C, Anson FC (1992) Inorg Chem 31:5078.
- 52. Shi C, Anson FC (1994) Inorg Chim Acta 225:215.
- Simándi LI (1992) Catalytic activation of dioxygen by metal complexes. Kluwer Academic Press, Dordrecht.
- Ikeda O, Fukuda H, Tamura H (1986) J Chem Soc Faraday Trans I 82:1561.
- 55. Van Veen JAR, van Baar JF, Kroese KJ (1981) J Chem Soc Faraday Trans I 77:2827.
- 56. Van Veen JAR, Colijn HA (1981) Ber Bunsenges Phys Chem 85:700.
- Zeng ZY, Gupta SL, Huang H, Yeager EB (1991) J Appl Electrochem 21:973.
- 58. Chan RJ, Su YO, Kuwana T (1985) Inorg Chem 24:3777.
- 59. Atoguchi T, Aramata A, Kazusaka A, Enyo M (1991) J Chem Soc Chem Comm 156.
- Collman JP, Marrocco M, Denisevich P, Koval C, Anson FC (1979) J Electroanal Chem 101:117.
- Collman JP, Denisevich P, Konai Y, Marrocco M, Koval C, Anson FC (1980) J Am Chem Soc 102:6027.
- Ngameni E, Laouénan A, L'Her M, Hinnen C, Hendricks NH, Collman JP (1991) J Electroanal Chem 301:207.
- Dury RR, Bencosme CS, Collman JP, Anson FC (1983) J Am Chem Soc 105:2710.
- Van der Putten A, Elzing A, Visscher W, Barendrecht E, Harcourt RD (1988) J Mol Struct (Theochem) 180:309.
- 65. Chang CK, Liu HYK, Abdalmuhdi YI (1984) J Am Chem Soc 106:2725.
- Janda P, Kobayashi N, Auburn PR, Lam H, Leznoff CC, Lever ABP (1989) Can J Chem 67:1109.

- Van der Putten A, Elzing A, Visscher W, Barendrecht E (1986) J Chem Soc Chem Comm 477.
- 68. Biloul A, Coowar FK, Contamin O, Scarbeck G, Savy M, van den Ham D, Riga J, Verbist JJ (1993) J Electroanal Chem 350:189.
- Biloul A, Contamin O, Scarbeck G, Savy M, Palys B, Riga J, Verbist J (1994) J Electroanal Chem 365:239.
- 70. Bettelheim A, Ozer D, Harth R, Ydgar R (1990) J Electroanal Chem 281:147.
- 71. Anson FC, Ni CL, Savéant JM (1985) J Am Chem Soc 107:3442.
- 72. Xie Y, Anson, FC (1996) J Electroanal Chem 404:209.
- 73. Kobayashi N, Sudo K, Osa T (1990) Bull Chem Soc Jpn 63:571.
- Ouyang J, Shigehara K, Yamada A, Anson FC (1991) J Electroanal Chem 297:489.
- Isaacs M, Aguirre MJ, Toro-Labbé A, Costamagna J, Páez M, Zagal, JH (1988) Electrochim Acta 43:1821.
- 76. Zagal JH, Páez M, Páez C (1987) J Electroanal Chem 237:145.
- 77. Qiu Q, Dong S (1993) Electrochim Acta 38:2297.
- 78. Zagal JH, Aguirre MJ, Páez MA (1997) J Electroanal Chem 437:45.
- 79. Elzing A, van der Putten A, Visscher W, Barendrecht E (1987) J Electroanal Chem 233:99.
- Van der Putten A, Elzing A, Visscher W, Barendrecht E (1986) J Electroanal Chem 214:523.
- Elzing A, van der Putten A, Visscher W, Barendrecht E, Hinnen C (1990) J Electroanal Chem 279:137.
- Tanaka AA, Fierro C, Scherson DA, Yeager E (1989) Mat Chem Phys 22:431.
- Elzing A, van der Putten A, Visscher W, Barendrecht E (1990) Recl Trav Chim Pays-Bas 109:31.
- 84. Van Veen JAR, Visser C (1979) Electrochim Acta 24:921.
- 85. Shigehara K, Anson FC (1982) J Phys Chem 86:2776.
- 86. Bettelheim A, Chan RJH, Kuwana T (1980) J Electroanal Chem 110:93.
- 87. Van Veen, JAR, van Baar JF (1982) Rev Inorg Chem 4:293.
- Ikeda O, Fukuda H, Tamura M (1986) J Chem Soc Faraday Trans I 82:1561.
- Tanaka AA, Fierro C, Scherson DA, Yeager E (1989) Mat Chem Phys 22:431.
- Díaz AF, Kanazawa KK, Gardini GP (1979) J Chem Soc Chem Comm 635.

- 91. Qiu Y, Reynolds JR (1992) J Polym Sci Polym Chem Edm 30:1315.
- 92. Stilwell DE, Park SM (1988) J Electrochem Soc 135:2254.
- 93. Stilwell DE, Park SM (1988) J Electrochem Soc 136:688.
- Mohilner DM, Adams RN, Argersinger WJ (1982) J Am Chem Soc 84:3618.
- Coutanceau C, Crouigneau P, Léger J-M, Lamy C (1994) J Electroanal Chem 379:389.
- 96. El Hourch A, Belcadi S, Moisy P, Crouigneau P, Léger J-M, Lamy C (1992) J Electroanal Chem 339:1012.
- El Hourch A, Rakotondrainibe A, Beden B, Léger J-M, Lamy C, Tanaka AA, González ER (1994) Electrochim Acta 39:889.
- Coutanceau C, Rakotondrainibe A, Crouigneau P, Léger J-M, Lamy C (1995) J Electroanal Chem 386:173.
- Jakobs RCM, Janssen LJJ, Barendrecht E (1985) Electrochim Acta 30:1085.
- Jakobs RCM, Janssen LJJ, Barendrecht E (1985) Electrochim Acta 30:1433.
- 101. Macor KA, Spiro TG (1983) J Am Chem Soc 105:5601.
- 102. White BA, Murray RW (1985) J Electroanal Chem 189:345.
- 103. Bettelheim A, White BA, Murray RW (1987) J Electroanal Chem 217:271.
- 104. Li H, Guarr TF (1989) J Chem Soc Chem Comm 832.
- 105. Li H, Guarr TF (1991) J Electroanal Chem 297:169.
- 106. Peng Q, Guarr TF (1994) Electrochim Acta 39:2629.
- 107. Ardiles P, Trollund E, Isaacs M, Amigo F, Canales JC, Canales J, Aguirre MJ (2001) J Molec Catal A: Chem 165-169.
- 108. Qi X, Baldwin RP, Li H, Guarr TF (1991) Electroanalysis 3:119.
- 109. Qi X, Baldwin RP (1996) J Electrochem Soc 143:1283.
- 110. Tse Y-H, Jya P, Lam H, Zhang JJ, Pietro J, Lever ABP (1997) J Porphyrins Phthalocyanines 1:3.
- 111. Guarr TF (1997) Electropolymerized Phthalocyanines and their Applications. En: Nalwa HS (ed) Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers vol 4. John Wiley & Sons, Cap 8, pg 461.
- 112. Xu F (1994) PhD Thesis, University of Kentucky.
- 113. Peng Q (1994) PhD Thesis, University of Kentucky.
- 114. Zheng B, Zhan M, Chen Z (1992) Xiamen Daxue Xuebao, Ziran Kexueban 31:392.
- 115. Li H (1994) PhD Thesis, York University.

- Zheng B, Zhan M, Chen Z (1992) Xiamen Daxue Xuebao Ziran Kexueban 31:392.
- 117. Tachikawa H, Dai Z, Sun Z (1994) J Polym Mater Sci Eng 71:378.
- Geniès E, Boyle M, Lapkowski M, Tsintavis C (1990) Synth Met 36:139.
- 119. Wudl F, Angus OR, Fu Jr FL, Allemy PM, Vachon DJ, Nowak M, Liu ZX, Heeger AJ (1987) J Am Chem Soc 109:3677.
- El Mouahid O, Rakotondrainibe A, Crouigneau P, Léger J-M, Lamy C (1998) J Electroanal Chem 455:209.
- 121. Kang T-F, Shen G-L, Yu R-Q (1997) Analytical Letters 30:647.
- Allen JR, Florido A, Young SD, Daunert S, Bachas L (1995) Electroanalysis 7:710.
- 123. Tse Y-H, Jya P, Lam H, Lever ABP (1995) Anal Chem 67:981.
- 124. Xu F, Li H, Cross SJ, Guarr TF (1994) J Electroanal Chem 368:221.
- 125. Alatorre A, Manríquez J, Bravo JL, Gutiérrez S, Bedioui F (1998) Libro de Resúmenes, XIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, Viña del Mar, pg 305.
- 126. Mu XH, Schultz FA (1993) J Electroanal Chem 361:49.
- 127. Ortiz B, Park S-M, Doddapaneni N (1996) J Electrochem Soc 143:1800.
- 128. Tse YH, Ph D Thesis (1994) York University.
- 129. Jahnke H, Schönborn M, Zimmermann G (1976) Top Current Chem 65:133.
- 130. Zagal JH (2003) En : Vielstich W, Gasteigert H, Lamm H (eds) Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications Vol.2 John Wiley & Sons, pg 544.
- 131. Taresevich MR, Radyushkina KA (1989) Mat Chem Phys 22:502.
- 132. Dhar HP, Darby R, Young VY, White RE (1985) Electrochim Acta 30:423.
- Blomquist J, Lang H, Larsson R, Widelöv A (1992) J Chem Soc Faraday Trans I 88:2007.
- 134. Yeager E (1984) Electrochim Acta 29:1527.
- 135. Wiesener K, Ohms D, Neumann V, Franke R (1989) Mat Chem Phys 22:457.
- 136. Vasudevan P, Santosh N, Mann N, Tyagi S (1990) Transition Met Chem 15:81.
- Van Veen JAR, Colijn MA, Van Baar JF (1988) Electrochim Acta 33:801.
- 138. Widelöv A (1993) Electrochim Acta 38:2493.

- Scherson D, Tanaka AA, Gupta SL, Tryk D, Fierro C, Hölze R, Yeager EB, Latimer RP (1986) Electrochim Acta 31:1247.
- Sheng TC, Rebensdorf B, Widelöv A, Larsson R (1992) J Chem Soc Faraday Trans 88:477.
- 141. Gruenig G, Wiesener K, Gamburzer S, Iliev I, Kaisheva A (1983) J Electroanal Chem 159:155.
- 142. Wiesener K (1986) Electrochim Acta 31:1073.
- Abraham KM, Alamgir M, Willstaedt EB, Kiroy WP (1992) Electrochim Acta 37:531.
- 144. Widelöv A, Larsson R (1992) Electrochim Acta 37:187.
- 145. Van Veen JA, Rvan Baar JF, Kroese KJ (1981) J Chem Soc Faraday Trans I 77:2827.
- 146. Van Veen JAR, Colijn HA (1981) Ber BunsengesPhys Chem 85:700.
- 147. Van Wingerden B, van Veen JAR, Mensh CTJ (1988) J Chem Soc Faraday Trans I 84:65.
- Joyner RW, van Veen JAR, Sachtler WMH (1982) J Chem Soc Faraday Trans I 78:1021.
- 149. Gojkovic SL, Gupta S, Savinell RF (1988) J Electrochem Soc 145:3493.
- Sawaguchi T, Itabashi T, Matsue T, Uchida L (1990) J Electroanal Chem 279:279.
- 151. Savy M, Coowar F, Riga J, Verbist JJ, Bronoël G, Besse S (1990) J Appl Electrochem 20:260.
- Biloul A, Coowar F, Contamin O, Scarbeck G, Savy M, van den Ham D, Riga J, Verbist JJ (1990) J Electroanal Chem 289:189.
- 153. Biloul A, Coowar F, Contamin O, Scarbeck G, Savy M, van den Ham D, Riga J, Verbist JJ (1992) J Electroanal Chem 328:219.
- 154. Ladonceur M, Lalye G, Guay D, Dodelet JP, Dignard-Bailey L, Trudeau ML, Schulz R (1993) J Electrochem Soc 140:1974.
- Dignard-Bailey L, Trudeau ML, Joly A, Schulz R, Lalye G, Guay D, Dodelet JP (1994) J Mater Res 9:3203.
- 156. Lalye G, Tamizhmani G, Côte R, Dignard-Bailey L, Trudeau ML, Schulz R, Guay D, Dodelet JP (1995) J Electrochem Soc 142:1162.
- 157. Lalye G, Faubert G, Côte R, Dodelet JP, Weng LT, Bertry, P (1996) J Power Sources 61:227.
- 158. Fournier J, Lalye G, Côte R, Guay D, Dodelet JP, Weng LT, Bertry P (1997) Electrochim Acta, 42:1379.
- 159. Faubert G, Côte R, Guay D, Dodelet JP, Dénès G, Bertry P (1998) Electrochim Acta 43:341.

- 160. Dong S, Jiang R (1987) Ber Bunsenges Phys Chem 91:479.
- Ohms D, Gupta S, Tryk DA, Yeager E, Wiesener K (1990) Z Phys Chemie Leigzig 271:451.
- Costamagna J, Ferraudi G, Matsuhiro B, Campos-Vallete M, Canales J, Villagrán M, Vargas J, Aguirre MJ (2000) Coord Chem Rev 196:125.
- Keen FR (1993), En: Guard BP, Sullivan HE, Krist K (eds) Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide. Elsevier Sci Pub.
- 164. Shinatsuchi R, Hoyami G (1996) J Electrochem Soc 143:582.
- 165. Mostafa-Hossain AGM, Nagaoka T, Ogura K (1997) Electrochim Acta 42:2577.
- 166. Kang SG, Kim MS, Kim SJ, Ryu K (1996) Polyhedron 15:1840.
- 167. Hay RW, Kinsman B, Smith CI (1995) Polyhedron 14:1249.
- 168. Cheng SC, Blaine CA, Hill MG, Mann KR (1996) Inorg Chem 35:7704.
- Abbà F, de Santis G, Fabbrizzi L, Licchelli M, Manotti-Lanfredi AMP, Pallavicini P, Poggi A, Ugozzoli F (1994) Inorg Chem 33:1366.
- Mejeritskaia E, Luo F, Kelly CA, Koch B, Gundlach M, Blinn EL (1996) Inorg Chim Acta 246:295.
- 171. Lam KM, Wong KY, Yang SM, Che CM (1995) J Chem Soc Dalton Trans 1103.
- 172. Bhugun I, Lexa D, Savéant JM (1996) J Am Chem Chem 118:1769.
- 173. Abe T, Taguchi F, Yoshida T, Tokita S, Schnupfeil G, Wöhrle D, Kaneko M (1996) J Molec Catal A 112:55.
- 174. Arana C, Yan S, Keshavarz KM, Potts KT, Abruña HD (1992) Inorg Chem 31:3680.
- 175. Ramos Sende JA, Arana CR, Hernández L, Potts KT, Keshevarz KM, Abruña HD (1995) Inorg Chem 34:3339.
- 176. Arana C, Keshavarz M, Potts KT, Abruña HD (1994) Inorg Chim Acta 225:285.
- 177. Yoshida T, Kamato K, Tsukamoto M, Iida T, Schletwein D, Wöhrle D, Kaneko M (1995) J Electroanal Chem 385:209.
- 178. Mostafa-Hossain AGM, Nagaoka T, Ogura K (1996) Electrochim Acta 41:2773.
- 179. Ogura K, Endo N, Nakayama M, Ootsuka H (1995) J Electrochem Soc 142:4026.
- Ogura K, Nakayama M, Kusumoto C (1996) J Electrochem Soc 143:3606.

- 181. Abe T, Yoshida T, Taguchi F, Imaya H, Kaneko M (1996) J Electroanal Chem 412:125.
- Beley M, Collin JP, Ruppert R, Sauvage J-P (1986) J Am Chem Chem 108:7461.
- 183. Collin JP, Jouaiti A, Sauvage, J-P (1988) Inorg Chem 27:1986.
- 184. Beley M, Collin JP, Ruppert R, Sauvage J-P (1984) J Chem Soc Chem Comm 1315.
- 185. Pearce DJ, Pletcher D (1986) J Electroanal Chem 197:317.
- 186. Fischer B, Eisenberg R (1980) J Am Chem Chem 102:7361.
- 187. Lovecchio FV, Gore ES, Busch DH (1974) J Am Chem Chem 96:3109.
- 188. Petit J-P, Chartier P, Beley M, Deville JP (1989) J Electroanal Chem 269:267.
- 189. Lieber CM, Lewis NS (1984) J Am Chem Soc 106:5033.
- 190. Dubois DL, Miedaner A (1987) J Am Chem Soc 109:113.
- 191. Hawecker J, Lehn, J-M, Ziessel R (1984) J Chem Soc Chem Comm 328.
- 192. Ishida H, Tanaka K, Tanaka T (1987) Organometallics 6:181.
- 193. Bolinger CM, Sullivan BP, Conrad D, Gilbert JA, Story N, Meyer TJ (1985) J Chem Soc Chem Comm 796.
- 194. Slater S, Wagenknetcht JH (1984) J Am Chem Soc 106:5367.
- 195. Kapusta S, Hackerman N (1984) J Electrochem Soc 131:1511.
- 196. Ishida H, Tanaka H, Tanaka K, Tanaka T (1987) J Chem Soc Chem Comm 131.
- 197. Nallas GNA, Brewer KJ (1996) Inorg Chim Acta 253:7.
- Zilbermann I, Winnik M, Sagiv D, Rotman A, Cohen AH, Meyerstein D (1995) Inorg Chim Acta 240:503.
- 199. Kobiro K, Nakayama A, Hiro T, Suwa M, Tobe Y (1992) Inorg Chem 31:676.
- 200. Meshitsuka S, Ichikawa M, Tamaru K (1974) J Chem Soc Chem Comm 158.
- 201. Hiratsuka H, Takahashi K, Sasaki H, Toshima S (1977) Chem Lett 1137.
- 202. Tanabe H, Ohno K (1987) Electrochim Acta 32:1121.
- Christensen PA, Hamnett A, Muir AVG (1988) J Electroanal Chem 241:361.
- 204. Eisenberg R, Fischer B (1980) J Am Chem Soc 102:7361.
- Grant JL, Goswami K, Spreer LO, Otvos JM, Calvin JM (1987) J Chem Soc Dalton Trans 2105.

MATERIALES: ASPECTOS FUNDAMENTALES Y APLICACIONES, VOL. Ia

- 206. Furuya N, Matsui K (1989) J Electroanal Chem 181:271.
- 207. Furuya N, Matsui K (1991) Electrochim Acta 36:1309.
- 208. Isaacs M, Canales JC, Aguirre JM, Estiú G, Caruso F, Ferraudi G, Costamagna J (2002) Inorg Chim Acta 339 :224.