

**Análisis por microscopía electroquímica de
barrido de superficies electroactivas y
desarrollo-caracterización de electrodos
basados en un tejido de fibra de carbono**

JAVIER FERNÁNDEZ SÁEZ

EDITORIAL
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Colección Tesis Doctorales

© Javier Fernández Sáez

© 2014, de la presente edición: Editorial Universitat Politècnica de València
Telf.: 963 877 012 / www.lalibreria.upv.es

ISBN: 978-84-9048-240-7 (versión impresa)

Queda prohibida la reproducción, distribución, comercialización, transformación, y en general, cualquier otra forma de explotación, por cualquier procedimiento, de todo o parte de los contenidos de esta obra sin autorización expresa y por escrito de sus autores.

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO DE
SUPERFICIES ELECTROACTIVAS Y DESARROLLO-CARACTERIZACIÓN
DE ELECTRODOS BASADOS EN UN TEJIDO DE FIBRA DE CARBONO**

TESIS DOCTORAL

Autor: Javier Fernández Sáez

Director de Tesis: Dr. D. Francisco Javier Cases Iborra (U.P.V.)

Mayo 2014

AGRADECIMIENTOS

Al escribir la última página de la tesis que, paradojas de la vida, aparece al principio, quiero agradecer al profesor Dr. D. Francisco Javier Cases Iborra, director de la tesis, su dedicación y sensibilidad hacia mis circunstancias personales a lo largo de todos estos años. Quiero también agradecer al profesor Dr. D. José Antonio Bonastre Cano su cercanía; a mis compañeros de laboratorio Javi y Ana toda su colaboración y apoyo; y a D^a Inmaculada Mora su diligencia. Son muchos los nombres y gratas las vivencias que, al echar la vista atrás, me vienen a la memoria; un afectuoso saludo a todos. Finalmente, quiero agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación (contratos CTM2010-18842, CTM2011-23583) y a la Universitat Politècnica de València (Vicerrectorado de Investigación PAID-06-10, contrato 003-233) el apoyo financiero.

¡Ah!, y a mi familia muchos besos.

a mi padre

RESUMEN

ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO DE SUPERFICIES ELECTROACTIVAS Y DESARROLLO-CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS BASADOS EN UN TEJIDO DE FIBRA DE CARBONO

Una parte importante del trabajo desarrollado en la presente tesis está basado en la puesta a punto y aplicación de la técnica de la microscopía electroquímica de barrido (SECM). Con esta técnica se han caracterizado electroquímicamente superficies sobre las que se han sintetizado una serie de materiales electroactivos desarrollados por nuestro grupo de investigación. Dichos materiales se sintetizan sobre diferentes sustratos con el fin de disponer de electrodos de trabajo con aplicación en el contexto del tratamiento electroquímico de aguas residuales contaminadas con colorantes azoicos, provenientes de procesos de tintura en industrias textiles. Entre las superficies desarrolladas se incluyen:

- Ánodos dimensionalmente estables (DSAs) fabricados a partir de una superficie de Ti recubierta de SnO_2 (Ti/SnO₂), dopada con Sb (Ti/SnO₂-Sb) y estabilizada con Pt (Ti/SnO₂-Sb-Pt).
 - Un tejido de poliéster (PES) recubierto de polipirrol (PPy) dopado con antraquinona sulfonato (PES/PPy-AQSA) o fosfotungstato (PES/PPy-PW₁₂O₄₀³⁻).
 - Un tejido de PES recubierto de polianilina (PANI) sintetizada en medios sulfúrico (PES/PANI-HSO₄⁻) y clorhídrico (PES/PANI-Cl⁻).
 - Un hilo de Pt recubierto de PANI con Pt electrodispersado (Pt/PANI-Pt).
 - Un tejido de fibra de carbono recubierto de PANI (C/PANI) con o sin Pt electrodispersado (C/PANI-Pt).
 - Un tejido de PES recubierto con óxido de grafeno (GO) o con su forma reducida (RGO).
-

Los análisis locales efectuados a las superficies anteriormente descritas permitieron determinar su electroactividad frente a los pares redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ seleccionados como mediadores. Las curvas experimentales de aproximación obtenidas con el sistema en modo *feedback*, se compararon con las curvas teóricas establecidas por la teoría SECM para un substrato conductor (*feedback* +) y un substrato aislante (*feedback* -). Las imágenes SECM en 2D y 3D permitieron observar la distribución de la actividad electroquímica superficial para las diferentes muestras. Los resultados obtenidos con la microscopía SECM se utilizaron para validar los procedimientos de síntesis del material electroactivo en lo concerniente a su electroactividad y a la homogeneidad de su distribución.

Las superficies textiles presentan una topografía muy irregular en comparación con la superficie metálica de un DSA. Aspecto especialmente reseñable en las muestras textiles es la influencia que ejerce la topografía del substrato textil en la imagen SECM de la electroactividad con el microelectrodo moviéndose a altura constante con respecto al substrato. En este sentido, las imágenes SECM obtenidas sobre las muestras textiles muestran como la electroactividad superficial reproduce el patrón geométrico del tejido. La influencia en la actividad electroquímica de aspectos tales como: tiempo de vida útil/corrosión en el caso de los DSAs, tipo de dopante/pH en el caso de la superficie PES/PPy, influencia del pH en las muestras de PES/PANI, el estado de oxidación de la especie electroactiva y la influencia del mediador (par redox) en el caso del grafeno, ha quedado puesta de manifiesto claramente en los estudios efectuados con la microscopía SECM.

Una segunda parte importante del trabajo realizado en la presente tesis, se desarrolla como continuación a los trabajos que el grupo de investigación viene realizando dentro del contexto del tratamiento electroquímico de colorantes azoicos en disolución acuosa. Así, en el capítulo 2 de la presente tesis, se estudia el desarrollo, caracterización y aplicación de una serie de electrodos fabricados a partir de un tejido activo de fibra de carbono. El objetivo que persigue el desarrollo de estos electrodos está en su aplicación a procesos industriales tales como: la electrooxidación de moléculas relativamente sencillas como por ejemplo metanol o, de acuerdo con nuestra línea de investigación, para el tratamiento electroquímico de aguas contaminadas con colorantes azoicos provenientes de los procesos de tintura en industrias textiles.

Entre los electrodos textiles de fibra de carbono desarrollados en el capítulo 2 de la presente tesis se incluyen:

- Electrodos textiles de carbono sin modificar.
- Electrodos textiles de carbono modificados con Pt disperso.
- Electrodos textiles de carbono recubiertos de PPy o PANI.
- Electrodos textiles de carbono recubiertos de PPy o PANI con Pt disperso.

Dos tipos de geometrías se eligieron a la hora de fabricar los electrodos de fibra de carbono anteriormente citados. Los electrodos monodimensionales (WE1D) fueron preparados a partir de una hebra tomada del propio tejido. Los electrodos bidimensionales (WE2D) se prepararon a partir de una banda de (1 cm x 3 cm) cortada del tejido de carbono.

Por medio de la voltametría cíclica (CV) y utilizando los WE1D se establecieron las condiciones de síntesis para la fabricación de los WE2D modificados. Además, por medio de la CV se estudió la respuesta electroquímica de los WE1Ds en diferentes sistemas electroquímicos tales como: una disolución de H_2SO_4 , una disolución de CH_3OH/H_2SO_4 y una disolución de amarante/ H_2SO_4 . Para este último sistema, además, se utilizó un electrodo de carbono vítreo (GCE) ya que proporcionaba una respuesta voltamétrica más precisa que la obtenida con los WE1Ds.

En la caracterización electroquímica que se realizó a los electrodos WE2D, la microscopía SECM jugó un papel relevante. Con la configuración 2D no era posible obtener voltagramas precisos que nos permitieran observar el comportamiento electroquímico de los diferentes WE2D modificados. Con la microscopía SECM, sí se pudo medir la actividad electrocatalítica de las diferentes superficies validándose, entonces, las condiciones de síntesis utilizadas. Algunas de estas condiciones, como los rangos de potencial, se habían establecido previamente para los WE1D. Así, la microscopía SECM se muestra como alternativa a la CV para la medida de la electroactividad superficial y de la distribución del material electrocatalítico para este tipo de muestras. Además de la caracterización electroquímica, se realizó también una caracterización morfológica de las superficies electródicas mediante la toma de

imágenes por medio de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y del microscopio estereoscópico.

El estudio voltamétrico efectuado para el sistema amarante/ H_2SO_4 con los electrodos textiles WE1D y el electrodo GCE permitió el establecimiento de los potenciales de trabajo a los que realizar la electrólisis de oxidación y de reducción a potencial controlado con los electrodos WE2D, WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt.

Con los electrodos de trabajo anteriores, se llevan a cabo diferentes electrólisis de electroreducción y electrooxidación a una disolución de amarante en medio sulfúrico utilizando una célula en forma de "H" con separación de compartimentos.

El seguimiento del proceso de degradación de la molécula de amarante y por ende de la decoloración de la disolución, se efectuó por medio de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y las espectroscopías UV-visible, fluorescencia de emisión e infrarroja por transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR).

Los resultados de eficiencia obtenidos en las electrólisis confirman la elección de los potenciales de trabajo seleccionados. El porcentaje de decoloración tanto con las electroreducciones como con las electrooxidaciones se sitúa por encima del 90 %. También se comprobó que la presencia de platino trae consigo una significativa reducción del tiempo de electrólisis para la electrooxidación a 900 mV. Los análisis de los espectros UV, de fluorescencia de emisión y FTIR-ATR permitieron establecer diferencias significativas en relación con el tipo de proceso electroquímico (electroreducción/electrooxidación), tipo de electrodo (modificado/no modificado) y la presencia/ausencia de cloruros en el medio de reacción.

Con este trabajo se establece una metodología de cara a futuros estudios con otros colorantes azoicos utilizando electrodos basados en el tejido de fibra de carbono.

RESUM

**ANÀLISIS PER MICROSCÒPIA ELECTROQUÍMICA D'ESCANEIG DE
SUPERFÍCIES ELECTROACTIVES I DESENVOLUPAMENT-
CARACTERITZACIÓ D'ELÈCTRODES BASATS EN UN TEIXIT DE FIBRA
DE CARBONI**

Una part important del treball desenrotllat en la present tesi es basa en la posada al punt i aplicació de la tècnica de la microscòpia electroquímica d'escaneig (SECM). Amb esta tècnica es van a caracteritzar electroquímicament superfícies sobre les quals s'han sintetitzat una sèrie de materials electroactius desenrotllats pel nostre grup d'investigació. Els dits materials se sintetitzen sobre diferents substrats amb la finalitat de disposar d'elèctrodes de treball amb aplicació dins del context del tractament electroquímic de les aigües residuals contaminades amb colorants azoics provinents dels processos de tintura en indústries tèxtils. Entre les superfícies modificades amb estos materials electroactius s'inclouen:

- Ànodes dimensionalment estables (DSAs) fabricats a partir d'una superfície de Ti recoberta de SnO₂ (Ti/SnO₂), dopat amb Sb (Ti/SnO₂-Sb) i estabilitzada amb Pt (Ti/ SnO₂-Sb-Pt).
- Un teixit de polièster (PES) recobert amb polipirrol (PPy) dopat amb antraquinona sulfonat (PES/PPy-AQSA) o fosfotungstat (PES/PPy- PW₁₂O₄₀³⁻).
- Un teixit de PES recobert de polianilina (PANI) sintetitzada als migs sulfúric (PES/PANI-HSO₄⁻) i clorhídric (PES/PANI-Cl⁻).
- Un fil de Pt recobert de PANI amb Pt electrodispersat (Pt/PANI-Pt).
- Un teixit de fibra de carboni recobert de PANI (C/PANI) amb o sense Pt electrodispersat (C/PANI-Pt).
- Un teixit de PES recobert d'òxid de grafé (GO) o de la seua forma reduïda (RGO).

Les anàlisis locals efectuats sobre les superfícies anteriorment citades vam permetre la determinatzió de la seua electroactivitat en relació amb els parells redox Fe(CN)₆^{3-/4-} i Ru(NH₃)₆^{3+/2+} seleccionats com a mediadors.

Les corbes experimentals d'aproximació, obtingudes amb el sistema en mode *feedback*, van ser comparades amb les corbes teòriques establides per la teoria SECM per a un substrat conductor (*feedback* +) i un substrat aïllant (*feedback* -). Les imatges SECM en 2D i 3D van permetre observar la distribució de l'activitat electroquímica superficial per a les diferents mostres. Els resultats obtinguts amb la microscòpia SECM van permetre la validació dels procediments de síntesi del material electroactiu pel que fa a la seua electroactivitat i a la homogeneïtat de la seua distribució.

Les superfícies tèxtils presenten una topografia molt irregular en comparació amb la superfície metàl·lica d'un DSA. Aspecte especialment ressenyable en les mostres tèxtils va ser la influència de la topografia del substrat tèxtil en la imatge SECM de l'electroactivitat obtinguda amb l'elèctrode movent-se a altura constant sobre la superfície del substrat. Com es puc observar en les imatges SECM, l'electroactivitat superficial reproduïx el patró geomètric del teixit.

La influència en l'activitat electroquímica d'aspectes com ara temps de vida útil/corrosió en el cas dels DSAs, tipus de dopant/pH en el cas de la superfície PES/PPy, influència del pH en les mostres de PES/PANI, l'estat d'oxidació de l'espècie electroactiva i la influència del mediador (parell redox) en el cas del grafé, ha quedat posada clarament de manifest amb els anàlisis efectuats amb la microscòpia SECM.

Una segona part important del treball desenrotllat en la present tesi, apareix com una continuació dels treballs que vénen sent realitzats pel nostre grup d'investigació dins del context del tractament electroquímic de colorants azoics en dissolució aquosa. Així, en el capítol 2 de la present tesi s'estudia el desenrotllament, caracterització i aplicació d'una sèrie d'elèctrodes fabricats a partir d'un teixit actiu de fibra de carboni. L'objectiu del desenrotllament dels dits elèctrodes està en la seua aplicació a processos industrials com per exemple: l'electrooxidació de molècules relativament senzilles tipus metanol o, d'acord amb la nostra línia d'investigació, per al tractament electroquímic d'aigües contaminades amb colorants azoics provinents dels processos de tintura en indústries tèxtils.

Entre els elèctrodes tèxtils de fibra de carboni desenrotllats en el capítol 2 de la present tesi, s'inclouen:

- Elèctrodes tèxtils de carboni sense modificar.
- Elèctrodes tèxtils de carboni amb Pt dispers.
- Elèctrodes tèxtils de carboni recoberts de PPy o PANI.
- Elèctrodes tèxtils de carboni recoberts de PPy o PANI amb Pt dispers.

Dos tipus de geometries es van triar per a desenrotllar els elèctrodes de fibra de carboni. Els elèctrodes monodimensionals (WE1D) van ser preparats a partir d'un bri presa del propi teixit. Els elèctrodes bidimensionals (WE2D) van ser preparats a partir d'una banda de (1 cm x 3 cm) tallada del propi teixit. Ambdós mostres s'uniren a fils de coure de diferent grossor per mitjà d'una resina conductora a base de plata.

Per mitjà de la voltametria cíclica (CV) i utilitzant els WE1D es van establir les condicions de síntesi per als elèctrodes WE2Ds modificats. També es va estudiar la resposta electroquímica dels WE1Ds en diferents sistemes electroquímics com: una dissolució de H_2SO_4 , una dissolució de CH_3OH/H_2SO_4 i una dissolució de amarant/ H_2SO_4 . Per a este últim sistema, a més, es va utilitzar un elèctrode de carboni vítri (GCE) ja que proporcionava una resposta voltamétrica més precisa a la obtinguda amb els WE1Ds.

En la caracterització electroquímica prèvia que es va realitzar als elèctrodes WE2D, la microscòpia SECM va jugar un paper rellevant. Com amb la configuració 2D no va ser possible obtindre una informació voltamétrica adequada per a la caracterització dels diferents WE2D modificats, la microscòpia SECM va permetre validar a *posteriori* les condicions de síntesi utilitzades algunes de les quals van ser, com amb el rang de potencials, prèviament establides per als WE1D. Així, la microscòpia SECM es mostra com una alternativa a la CV per a la mesura de l'electroactivitat superficial i de la distribució del material electrocatalític per a este tipus de mostres.

A part de la caracterització electroquímica, es va realitzar una caracterització morfològica de les superfícies electròdiques per mitjà de la presa d'imatges amb la microscòpia electrònica d'escaneig (SEM) i amb el microscopi estereoscòpic.

L'estudi voltamétric efectuat per al sistema amarant/ H_2SO_4 amb els electrodes tèxtils WE1D i el electrode GCE va permetre l'establiment dels potencials de treball als quals realitzar l'electròlisis d'oxidació i de reducció amb els elèctrodes WE2D, WE2D/Pt i WE2D/PANI-Pt.

Amb els elèctrodes de treball anteriors es duen a terme diferents electròlisis d'electroreducció i d'electrooxidació a una dissolució d'amarant en mig sulfúric utilitzant una cèl·lula en forma de "H" amb separació de compartiments.

El seguiment del procés de degradació de la molècula d'amarant i per tant de la decoloració de la dissolució, es va efectuar per mitjà de la cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) i les espectroscòpies UV-visible, fluorescència d'emissió i infraroja per transformada de Fourier amb reflexió total atenuada (FTIR-ATR).

Els resultats d'eficiència obtinguts en les electròlisis confirmen l'elecció dels potencials. El percentatge de decoloració obtingut tant amb les electroreduccions com amb les electrooxidacions se situa per damunt del 90 %. També es va comprovar que la presència de Pt comporta una significativa reducció del temps d'electròlisi per a l'electrooxidació a 900 mV. Els anàlisis dels espectres UV, de fluorescència d'emissió i FTIR-ATR van permetre observar diferències significatives relatives al tipus de procés utilitzat (electroreducció/electrooxidació), tipus d'elèctrode (modificat/no modificat) i la presència/absència de clorurs en el mig de reacció.

Amb este estudi s'estableix una metodologia de treball per a futures investigacions utilitzant elèctrodes basats en el teixit de fibra de carboni.

ABSTRACT

**ANALYSIS BY SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY OF
ELECTROACTIVE SURFACES AND DEVELOPMENT-
CHARACTERIZATION OF TEXTILE FIBER CARBON ELECTRODES**

An important part of the work carried out in the present thesis is based on the development and application of the scanning electrochemical microscopy (SECM). By means of this technique, surfaces coated with different electroactive materials developed by our research group, were analyzed. The electroactive materials are synthesized on different substrates in order to get working electrodes for the electrochemical treatment of wastewater polluted with azo dyes from dyeing processes in textile industries. Among the modified surfaces with electroactive materials are included:

- Dimensionally stable anodes (DSAs) prepared from a Ti surface coated with SnO₂ (Ti/SnO₂), Sb-doped (Ti/ SnO₂-Sb) and Pt-stabilized (Ti/ SnO₂-Sb-Pt).
- Polyester fabric (PES) coated with polypyrrol (PES/PPy) and doped with anthraquinone sulfonate (PES/PPy-AQSA) or phosphotungstate (PES/PPy-PW₁₂O₄₀³⁻).
- PES textile coated with polyaniline (PES/PANI) synthesized in sulphuric (PES/PANI-HSO₄⁻) and chlorhidric (PES/PANI-Cl⁻) acid solutions.
- Thread of Pt coated with PANI and electrodispersed Pt (Pt/PANI-Pt).
- Activated carbon fiber textile coated with PANI (C/PANI) and or without electrodispersed Pt (C/PANI-Pt).
- PES textile coated with graphene oxide (GO) and its reduced form (RGO).

Local analyses carried out on these surfaces allowed us to determine their electroactivity in relation to Fe(CN)₆^{3-/4-} and Ru(NH₃)₆^{3+/2+} redox couples selected as mediators.

Experimental approach curves, obtained in *feedback* mode, were compared to the theoretical ones in accordance with SECM theory for a conducting substrate (*feedback* +) or an isolating substrate (*feedback* -). By means of 2D and 3D SECM images was possible to observe the distribution of the electrochemical activity in the different samples. The results allowed us to validate the synthesis processes in accordance with their electroactivity and the homogeneous distribution. A notable aspect was the influence on the SECM images of the topography of the textile substrate. In this case, the superficial electroactivity reproduces the geometrical pattern of the fabric.

The influence on the electrochemical activity of aspects such as: life time /corrosion for DSAs, kind of dopant/pH for PES/PPy samples, influence of pH for PES/PANI samples, oxidation state of the electroactive material and the influence of the mediator (redox couple) for graphene, has been clearly noticed in SECM studies.

A second important part of the work developed in this thesis, appears as a continuation of the researches that are being carried out by our research group. Thus, in chapter 2 of the present thesis is studied the development, characterization and application of electrodes made from activated carbon fiber fabric. The objective of the development of these electrodes is based on their applications to industrial processes such as: electrooxidation of relatively simple molecules type methanol or, in accordance with our line of research, for the electrochemical treatment of water polluted with azo dyes from textile industry dyeing processes. Among the carbon fabrics developed in chapter 2, are included:

- Unmodified carbon textile electrodes.
- Carbon textile electrode modified with dispersed Pt.
- Carbon textile electrodes coated with PPy or PANI.
- Carbon textile electrodes coated with PPy or PANI with dispersed Pt.

Two geometries were chosen to develop the carbon fiber electrodes. The one-dimension electrodes (WE1D) were prepared from a yarn taken out from the fabric. The two-dimension electrodes (WE2D) were made from a band (1 cm x 3 cm) cut from the carbon fabric.

By means of cyclic voltammetry (CV) and using the WE1D electrodes, the synthesis conditions for the modified WE2D electrodes were established. The electrochemical behavior of the WE1Ds was studied by using the CV in different electrochemical systems such as: H_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ and amaranth/ H_2SO_4 solutions. For this last system, a glassy carbon electrode (GCE) was also used. The reason for this election was to obtain more accurate voltammetric information of the amaranth oxidation/reduction processes than with WE1D electrodes.

In the electrochemical characterization of WE2Ds, SECM microscopy played an important role. It was not possible to obtain proper voltammetric information of the synthesis processes for WE2D electrodes. Thus, SECM results allowed us to validate the synthesis conditions, some of them previously established for WE1D. In this sense, SECM appears as an alternative to CV for the measurement of the surface electroactivity and the distribution of the electrocatalytic material for these kinds of samples.

On the other hand, micrographs and stereoscopic images from the different electrodes were taken by the scanning electronic microscopy (SEM) and the stereoscopic microscope.

The voltammetric study carried out with amaranth/ H_2SO_4 with the textile electrodes WE1D and GCE allowed us to choose the working potentials for the oxidation/reduction electrolysis carried out with the non modified WE2D and WE2D/Pt, WE2D/PANI-Pt modified electrodes.

With the WE2Ds electrodes different electroreductions/electrooxidations were carried out for the amaranth solution in sulphuric medium in an "H" shaped cell with separated compartments. The amaranth degradation process, what it is to say, the decolorization of the amaranth solution, was studied by means of high performance liquid chromatography (HPLC) and UV-visible, fluorescence emission and Fourier transform infrared with attenuated total reflection (FTIR-ATR) spectroscopies.

The charge efficiency of the electrolysis confirms the choice of potentials. The percentage of color removal obtained for both electroreduction and the electrooxidation processes was above 90%. It was also found that the presence of dispersed platinum brought a significant time of electrolysis reduction for the electrooxidation at 900 mV.

ABSTRACT

On the other hand, UV region, fluorescence emission and FTIR-ATR spectra allowed us to observe the differences concerning the type of processes (electroreduction/electrooxidation), type of electrode (unmodified/modified electrodes) and presence/absence of chlorides in the reaction medium. With this study, it was established a work methodology for future researches with others azo dyes, using electrodes based on the carbon fiber fabric.

PREÁMBULO

CUESTIONES INICIALES

Los estudios realizados en la presente tesis doctoral se incluyen dentro de las investigaciones desarrolladas por el grupo de investigación en electrocatálisis, síntesis electroquímica y caracterización de polímeros del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (DITEXPA). Una primera línea de investigación se basa en el desarrollo, caracterización y aplicación de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Pt (DSA) al tratamiento electroquímico de disoluciones con colorantes azoicos dentro del contexto del tratamiento de efluentes procedentes de los procesos de tintura en industrias textiles. Una segunda línea de investigación basa sus estudios en la síntesis y caracterización de polímeros conductores (PPy, PANI) con o sin Pt disperso sobre un substrato textil no conductor de PES. El objetivo de dicha investigación es el de desarrollar electrodos de trabajo en los que el material electroactivo se dispusiera sobre un substrato de naturaleza textil. Entre las razones para el desarrollo de electrodos basados en substratos textiles están las siguientes:

- Las posibilidades de diseño que ofrecen los tejidos son más amplias que las que ofrecen las superficies metálicas.
- Las superficies textiles, frente a las superficies metálicas, ofrecen una mayor superficie activa por unidad de área geométrica y menor masa.
- La fabricación de tejidos se realiza mediante procesos técnicamente más sencillos y económicamente más favorables que en la fabricación de superficies metálicas.

Al igual que con los DSA, estos electrodos se han utilizado como electrodos de trabajo dentro de la línea de investigación sobre el tratamiento electroquímico de colorantes azoicos.

HIPÓTESIS DE TRABAJO Y OBJETIVOS

En el contexto anterior, surgen las dos hipótesis de trabajo básicas sobre las que se fundamenta la presente tesis. En la primera hipótesis se plantea el disponer de una técnica de electroanálisis para la caracterización superficial de las muestras que en ese momento eran objeto de estudio (DSA, PES/PPy, PES/PANI con o sin Pt disperso) y que aportase una información novedosa a las técnicas electroquímicas más tradicionales basadas en la medida de impedancia y la voltametría. Así, en el año 2009 se adquiere el equipo de microscopía SECM. Buscábamos por lo tanto:

- Una técnica nueva de análisis superficial que nos permitiera medir la electroactividad y la distribución del material electroactivo en una amplia variedad de superficies (metálicas, textiles, etc.).
- Una técnica versátil en el sentido de que nos posibilitara el análisis electroquímico de las muestras sin tener que polarizarlas o muestras que, una vez transformadas en electrodos, no nos proporcionaran una información voltamétrica precisa.
- Una técnica que estuviera operativa en el menor tiempo posible ya que las investigaciones estaban bastante avanzadas y se necesitaba disponer de resultados lo antes posible.

La segunda hipótesis de trabajo toma como base el desarrollo de electrodos textiles para el tratamiento electroquímico de colorantes azoicos. Las investigaciones recogidas en el capítulo 2 de la presente tesis se inician en el 2011, con la adquisición de un tejido de fibra de carbono activada. El tejido de fibra de carbono, a diferencia del PES, es un material electroactivo en medio acuoso. Este hecho permite, siguiendo la metodología de trabajo establecida en el caso de tejido de PES, la modificación electroquímica de su superficie con polímeros conductores (PPy, PANI) y con Pt disperso para dotarla de nuevas propiedades electrocatalíticas.

Las superficies de tejido de carbono modificadas se caracterizarán morfológicamente (mediante SEM y la toma de imágenes estereoscópicas) y electroquímicamente con las técnicas SECM y CV en diferentes medios de reacción tales como: una disolución de H_2SO_4 , una disolución de CH_3OH/H_2SO_4 y una disolución de amarante/ H_2SO_4 .

Con la información obtenida para el sistema amarante/ H_2SO_4 se llevarán a efecto electrólisis de oxidación y reducción a potencial controlado en presencia o ausencia de cloruros. El colorante amarante se seleccionó para este estudio ya que presenta la estructura básica de otros colorantes azoicos más complejos tales como *C. I. reactive black 5* o *C. I. reactive orange 4* objetos de futuras investigaciones.

Dos objetivos fundamentales se persiguen con los experimentos de electroreducción/electrooxidación de la disolución de amarante:

- Comparar el proceso de degradación de la molécula de amarante en función de la carga total pasada y del tiempo de electrólisis teniendo en cuenta el tipo de electrodo, potencial de trabajo y presencia o ausencia de cloruros en el medio de reacción.
- Correlacionar los espectros UV, de fluorescencia de emisión y FTIR-ATR de las muestras tomadas al final de las electrólisis con el fin de observar las diferencias entre los procesos de electroreducción/electrooxidación, tipo de electrodo y la presencia o ausencia de cloruros en el medio de reacción.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

La presente tesis doctoral se estructura en dos capítulos que llevan por título “MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO” y “DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS BASADOS EN UN TEJIDO DE FIBRA DE CARBONO”. Estos capítulos se desarrollan siguiendo el formato propio de un artículo científico en revista especializada. Aparece un primer apartado dedicado a describir los antecedentes y las reseñas bibliográficas más relevantes para la documentación previa y justificación a *posteriori* de los resultados experimentales. Un segundo apartado se dedica a la parte experimental del trabajo. En este apartado se describen las técnicas utilizadas, metodología empleada, equipos, reactivos, etc. En un tercer apartado se analizan los resultados obtenidos y se establecen unas conclusiones parciales a partir de los mismos. En un cuarto apartado se establecen las conclusiones generales del capítulo en cuestión. Al final de cada capítulo se muestra el listado de las reseñas bibliográficas.

Se ha incluido una sección referente a los trabajos en realización, experiencias futuras y nuevas líneas de investigación. En el apéndice se indican los reactivos utilizados incluyendo el grado de pureza y el proveedor.

**ÍNDICE DE LOS
CAPÍTULOS 1 Y 2**

CAPÍTULO 1. MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO

I. TRANSFONDO HISTÓRICO	1
II. EQUIPO	1
III. PRINCIPIOS DE LA MICROSCOPIA SECM	4
A. Microelectrodos	4
B. Modelo <i>feedback</i> y curvas de aproximación	6
C. Teoría SECM aplicada a substratos “suficientemente” grandes y no polarizados (<i>unbiased</i>)	7
D. Expresión analítica de las curvas de aproximación <i>feedback</i> + y - para un microelectrodo de radio exterior r_g	9
F. Obtención de imágenes SECM en 2D y 3D	13
IV. CASOS PRÁCTICOS	
A. Caracterización SECM de ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb y Ti/SnO ₂ -Sb-Pt	16
A. 1. Antecedentes	16
A. 2. Experimental	17
A. 2. 1. Preparación de ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb y Ti/SnO ₂ -Sb-Pt	17
A. 2. 2. Obtención de las curvas de aproximación e imágenes SECM para Ti/SnO ₂ -Sb y Ti/SnO ₂ -Sb-Pt	18
A. 3. Resultados y conclusiones	19
A. 3. 1. Curvas de aproximación e imágenes SECM para Ti/SnO ₂ -Sb y Ti/SnO ₂ -Sb-Pt	19

A. 3. 2. Curvas de aproximación e imágenes SECM para una superficie de Ti/SnO ₂ y un ánodo de Ti/SnO ₂ -Sb-Pt que ha concluido su tiempo vida útil	21
B. Caracterización SECM de un tejido de PES recubierto de PPy-PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻ y PPy-AQSA	25
B. 1. Antecedentes	25
B. 2. Experimental	28
B. 2. 1. Síntesis química de PES/PPy-PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻ y PES/PPy-AQSA	28
B. 2. 2. Microscopía SECM	30
B. 3. Resultados y conclusiones	31
B. 3. 1. Curvas de aproximación e imágenes SECM para PES/PPy-PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻ y PES/PPy-AQSA después del tratamiento a pH ácido y básico	31
C. Caracterización SECM de un tejido de PES recubierto de PANI	34
C. 1. Antecedentes	34
C. 2. Experimental	35
C. 2. 1. Síntesis química de PANI sobre PES	35
C. 2. 2. Microscopía SECM	37
C. 3. Resultados y conclusiones	38
C. 3. 1. Curvas de aproximación e imágenes SECM para PES/PANI-HSO ₄ ⁻ y PES/PANI-Cl ⁻ a pH 2.5 y 5.5	38

D. Caracterización SECM de hilos de Pt recubiertos con PANI y Pt electrodispersado (Pt/PANI-Pt)	40
D.1. Experimental	42
D.1. 1. Preparación de los electrodos	42
D. 1. 1. 1. Preparación de hilos de Pt/PANI	42
D. 1. 1. 2. Preparación de los hilos de Pt/PANI-Pt.....	42
D. 2. Microscopía SECM	43
D. 3. Resultados y conclusiones	44
D. 3. 1. Curvas de aproximación SECM sobre un hilo de Pt/PANI-Pt polarizado	44
E. Caracterización SECM de un tejido de PES recubierto con óxido de grafeno reducido (RGO)	46
E. 1. Antecedentes	46
E. 2. Experimental	47
E. 2. 1. Síntesis de RGO	47
E. 2. 2. Microscopía SECM	49
E. 3. Resultados y conclusiones	49
E. 3. 1. Curvas de aproximación e imágenes SECM	49
V. CONCLUSIONES	54
VI. BIBLIOGRAFÍA	55

CAPÍTULO 2. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS BASADOS EN UN TEJIDO DE FIBRA DE CARBONO

I. INTRODUCCIÓN	61
II. EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS	65
A. El tejido de fibra de carbono como base para la fabricación de electrodos textiles	65
B. Electrodo textiles monodimensionales de fibra de carbono (WE1D)	68
B. 1. Motivación	68
B. 2. Experimental	69
B. 2. 1. Fabricación de WE1D	69
B. 2. 2. Equipo	70
B. 3. Electropolimerización	72
B. 3. 1. Síntesis de PANI	72
B. 3. 2. Síntesis de PPy	73
B. 4. Electrodispersión de Pt	73
B. 4. 1. Electrodo textil WE1D	74
B. 4. 2. Electrodo modificado con PANI (WE1D/PANI)	75
B. 4. 3. Electrodo modificado con PPy (WE1D/PPy)	76
B. 5. Caracterización voltamétrica	77
B. 5. 1. Disolución de ácido sulfúrico 0.5 M	77
B. 5. 1. 1. Electrodo WE1D/Pt	77
B. 5. 1. 2. Electrodo WE1D/PANI	78
B. 5. 1. 3. Electrodo WE1D/PPy	79

B. 5. 1. 4. Electrodo WE1D/PANI-Pt	80
B. 5. 1. 5. Electrodo WE1D/PPy-Pt	81
B. 5. 2. Disolución de CH ₃ OH/H ₂ SO ₄	82
B. 5. 2. 1. Electrodo WE1D/Pt	82
B. 5. 2. 2. Electrodo WE1D/PANI-Pt	84
B. 5. 2. 3. Electrodo WE1D/PPy-Pt	86
B. 5. 3. Disolución de amarante/ H ₂ SO ₄	88
B. 5. 3. 1. Electrodo WE1D	89
B. 5. 3. 2. Electrodo GCE	90
B. 5. 3. 3. Electrodo WE1D/Pt y GCE/Pt	92
C. Electrodo textiles bidimensionales de fibra de carbono (WE2D)	94
C. 1. Motivación	94
C. 2. Fabricación de electrodos WE2D	95
C. 3. Experimentación y resultados	95
C. 3. 1. Célula y electrodos	95
C. 3. 2. Síntesis sobre WE2D	96
C. 3. 2. 1. Electrodispersión de Pt	96
C. 3. 2. 2. Electropolimerización de anilina y electrodispersión de Pt	98
C. 3. 3. Caracterización voltamétrica	100
C. 3. 4. Caracterización cronoamperométrica en CH ₃ OH/H ₂ SO ₄	101
C. 3. 5. Caracterización por microscopía SECM	102

D. Estudio sobre la degradación electroquímica de amarante	103
D. 1. Introducción	103
D. 2. Experimental	104
D. 3. Resultados de las electrólisis a potencial controlado	108
D. 3. 1. Reducción con electrodos WE2D y WE2D/Pt	108
D. 3. 1. 1. Electrodo WE2D	108
D. 3. 1. 2. Electrodo WE2D/Pt	111
D. 3. 2. Oxidación con WE2D, WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt	113
D. 3. 3. Análisis por fluorescencia	117
D. 3. 4. Análisis por FTIR-ATR	119
D. 3. 5. Estabilidad estructural de WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt	120
III. CONCLUSIONES	122
IV. BIBLIOGRAFÍA	123

I. TRANSFONDO HISTÓRICO

La invención del microscopio de efecto túnel por G. Binning y H. Rohrer a principios de los años ochenta [1] coincide en el tiempo con la aparición, a finales de los setenta y principios de los ochenta, de un tipo de electrodo conocido con el nombre de microelectrodo [2]. Los microelectrodos son unos electrodos de reducido tamaño, con dimensiones no superiores a unas decenas de micras, que son relativamente inmunes al mecanismo de convección y que proporcionan una corriente estacionaria bien definida. Desde su aparición, diferentes grupos de investigación utilizaron estos electrodos como sondas en movimiento para medir la concentración de diversas especies químicas en localizaciones específicas [3] y para examinar o modificar superficies electrónicas [4, 5]. La unión de estos dos hechos forma la idea de la creación de la microscopía electroquímica de barrido (SECM). El desarrollo de la microscopía SECM tomará como referencia los trabajos de investigación realizados sobre la utilización de los microelectrodos en electroquímica y los conocimientos adquiridos en la concepción del microscopio de efecto túnel como son, por ejemplo, la aplicación de elementos piezoeléctricos para el posicionamiento del microelectrodo. No obstante, el desarrollo de la microscopía SECM tal y como hoy la conocemos, sólo fue posible con la introducción del concepto de *feedback* por A. J. Bard y su grupo de investigación en la Universidad de Austin Texas (1989) [6, 7].

II. EQUIPO

El microscopio electroquímico de barrido utilizado en el presente trabajo fue fabricado por Sensolytics GMBH (Sensolytics GMBH 09374) y comercializado por Gomensoro S. A. El equipo SECM consta de los siguientes elementos:

- Un posicionador anclado a una base de 50 x 30 cm que consta de:
 - Un motor de recorrido micrométrico (*steppermotor*) en los tres ejes xyz, con un desplazamiento máximo de 25 x 25 x 25 mm y una resolución de 1/32 μm .
 - Un *holder* para la sujeción de los microelectrodos.

- Una célula electroquímica (Sensolytics *Standardcell*) de 2 ml de capacidad.

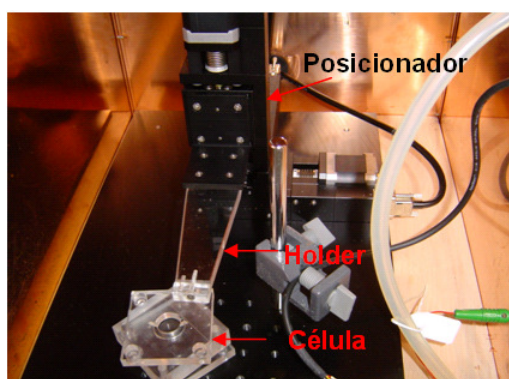


Figura. 1. Imagen de los elementos del equipo SECM: posicionador, *holder* y célula electroquímica.

- Este conjunto se encuentra en el interior de una caja de Faraday diseñada para evitar las posibles interferencias electromagnéticas externas.



Figura. 2. Imagen del equipo SECM. A la izquierda se muestra la caja de Faraday y a la derecha el bipotenciostato.

- Un *set* de microelectrodos de Pt (pureza 99.99 %) en forma de disco con 10, 25 y 100 μm de diámetro interno. El material electródico se encuentra aislado en el interior de un vástago de vidrio (borosilicato) en forma de aguja que forma el cuerpo del electrodo. De acuerdo con la información enviada por Dr. Enrichsen de Sensolytics, la longitud de todos los electrodos es de 85 mm y un $\text{RG} = 20$. El término RG se calcula teniendo en cuenta las dimensiones de la punta del microelectrodo en forma de disco.

Así, RG define como el cociente entre el radio exterior de la punta de vidrio, r_g , y el radio interior de la superficie de Pt, a .

- Las conexiones eléctricas se realizan mediante hilo de cobre. En la figura 3 se muestran los microelectrodos empleados en esta investigación junto con una foto ampliada de la punta (*tip*) del microelectrodo de 25 μm .

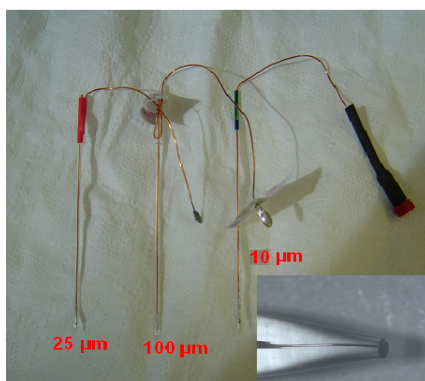


Figura. 3. Imagen de los microelectrodos utilizados en el presente trabajo. En el *inset* se muestra una foto ampliada de la punta del microelectrodo de 25 μm de diámetro.

- Un microelectrodo auxiliar de Pt (un hilo de 250 μm en forma de serpentín).

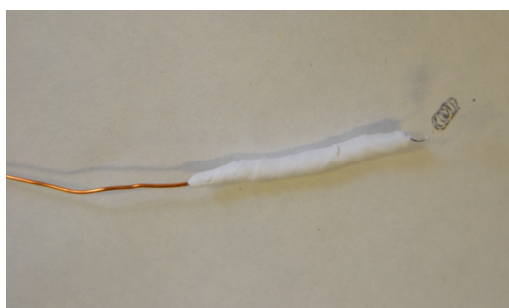


Figura. 4. Imagen del electrodo auxiliar de Pt (diámetro 250 μm).

- Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (KCl 3 M) de Crinsom Instrument S. A., que se pone en contacto con la disolución de la célula electroquímica a través de un capilar de Luggin.

- Una unidad de control equipada con un PC industrial y un bipotenciostato (ver figura 2). El bipotenciostato proporciona un rango de potenciales de ± 2 V, una resolución de 1 mV y una corriente máxima de ± 10 mA. Permite operar con dos electrodos de trabajo y utilizar técnicas electroquímicas tales como voltametría de barrido lineal, voltametría cíclica, voltametría diferencial de pulsos y amperometría. El rango de corriente se encuentra entre 1 nA y 10 mA (8 rangos de corriente disponibles) con una resolución de 0.1 % de rango de corriente (1 pA detectable) y una exactitud ≤ 0.5 % a 10 nA y ≤ 1 % a 1 nA.

III. PRINCIPIOS DE SECM

A. Microelectrodos

En esta sección se explica el comportamiento de un microelectrodo en una célula electroquímica. Supongamos que tenemos un microelectrodo en forma de disco inmerso en una disolución conteniendo un electrolito y una especie electroactiva en su forma oxidada, Ox, junto con un contraelectrodo y un electrodo de referencia. Cuando se aplica al microelectrodo un potencial suficientemente más negativo que el potencial formal del par redox, Ox/Red, se produce la reducción de Ox en la superficie del microelectrodo a una velocidad controlada por difusión y una corriente catódica circula a través de él. Por otro lado, para evitar que los productos de la reacción de oxidación en el electrodo auxiliar alcancen al microelectrodo, ambos electrodos se encuentran separados una distancia prudencial. El valor límite de la corriente vendrá controlado por la velocidad de transferencia de materia por difusión de la forma oxidada, Ox, desde el seno de la disolución a la superficie del microelectrodo, donde su concentración es esencialmente cero. Para un microelectrodo en forma de disco de radio a y rodeado de una cubierta aislante de vidrio, la corriente de difusión estacionaria, cuando la punta del microelectrodo se encuentra suficientemente alejada de cualquier superficie, viene dada por la siguiente expresión:

$$i_{T,\infty} = 4nFDac_0 \quad (1)$$

Donde n es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, Ox , c_0 es su concentración en el seno de la disolución y F es la constante de Faraday. De un modo similar, para microelectrodos con otra geometría (hemisférica o cónica) también se puede obtener una expresión de $i_{T, \infty}$ [8]. No obstante, casi todos los experimentos SECM se llevan a cabo con electrodos en forma de disco ya que son los que muestran una mayor sensibilidad. Debido a que el flujo por difusión $\left(\cong \frac{DC}{a}\right)$ de Ox a la superficie del microelectrodo es bastante grande, la corriente es relativamente inmune a los efectos convectivos que se pudieran dar en la disolución como consecuencia del movimiento del microelectrodo. Además, la corriente de difusión alcanza el estado estacionario en un espacio de tiempo $\left(\cong \frac{a^2}{D}\right)$ relativamente corto. Estos dos hechos, hacen que el microelectrodo utilizado como electrodo en movimiento en el seno de una disolución pueda considerarse como un sistema en estado estacionario. Finalmente, puesto que las corrientes que se miden en el microelectrodo son del orden de pA o nA, la caída óhmica en la disolución durante el paso de la corriente es generalmente despreciable. Una gráfica de la respuesta de un microelectrodo, en el seno de una disolución, frente al potencial aplicado se muestra en la figura 5.

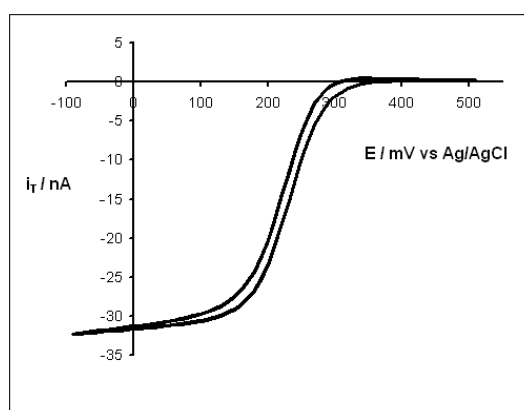


Figura. 5. Voltograma cíclico de un microelectrodo de Pt en forma de disco de 25 μm de diámetro interno en una disolución $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 0.01 M y KCl 0.1 M a una velocidad de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Como puede observarse, se obtiene una curva característica en forma de “S” en la que se observan claramente las zonas de corriente estacionaria (zonas de difusión) para la

reducción inicial de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y la oxidación posterior del $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ generado en el microelectrodo.

Cuando el microelectrodo se acerca a una superficie, conocida generalmente como sustrato, se produce una perturbación en el valor de la corriente estacionaria, $i_{T, \infty}$. Esta perturbación puede provocarse por obstaculización de la difusión de la especie electroactiva hacia el electrodo o a algún efecto electroquímico que modifique la concentración de la especie electroactiva en las inmediaciones del microelectrodo. Es precisamente la medida de dicha perturbación en lo que se basa la microscopía SECM.

B. Modelo *feedback* y curvas de aproximación

Los principios generales del modo *feedback* se muestran en la figura 6.

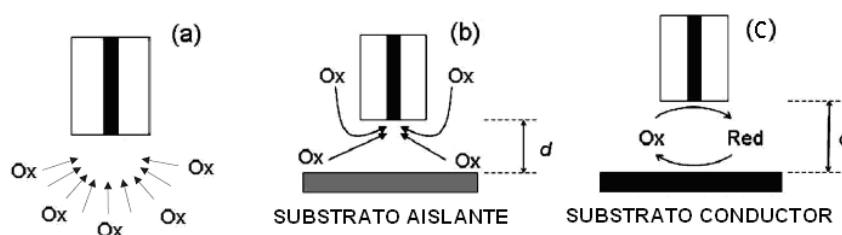


Figura. 6. Principios básicos de microscopía SECM: (a) microelectrodo alejado del sustrato; la corriente del sistema viene dada por $i_{T, \infty}$. (b) microelectrodo próximo a un sustrato aislante; difusión parcialmente impedida, $i_T < i_{T, \infty}$. (c) microelectrodo próximo a un sustrato conductor; la corriente en el microelectrodo se incrementa, $i_T > i_{T, \infty}$.

En esta figura 6 se observan tres situaciones. En la primera (a) no hay ninguna superficie próxima al microelectrodo que disturbe la difusión libre de Ox al microelectrodo y la corriente medida, $i_{T, \infty}$, vendrá dada por la expresión recogida en la ecuación (1). En la situación (b) la difusión se ve parcialmente impedida por un sustrato aislante, en este caso la corriente medida en el microelectrodo es más pequeña que $i_{T, \infty}$. Finalmente, en el tercer caso (c) el microelectrodo se encuentra dentro de la influencia de un sustrato conductor que se encuentra a un potencial capaz de reoxidar la especie electroactiva produciéndose un *feedback* de Ox. Este hecho produce un incremento en el valor de la corriente medida en el microelectrodo de tal forma que $i_T > i_{T, \infty}$. De acuerdo con la teoría general de microscopía SECM, las dos últimas situaciones

se denominan *feedback* - (caso b) y *feedback* + (caso c). El efecto *feedback* se intensifica a medida que el microelectrodo se acerca a la superficie del sustrato.

La variación de la corriente, i_T , con la distancia al sustrato se puede representar gráficamente. En la figura 7 se presentan ejemplos de *feedback* - y +. En las gráficas se representa la corriente normalizada, I_T , frente a la distancia normalizada L que vienen definidas como $(i_T/i_{T, \infty})$ y (d/a) respectivamente donde d es la distancia entre microelectrodo y sustrato.

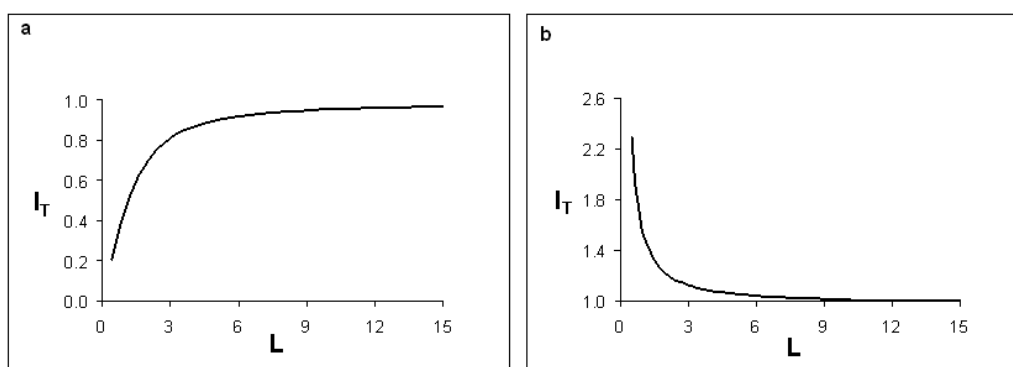


Figura. 7. (a) Curva de aproximación (*feedback* -) de un microelectrodo de Pt de 25 μm de diámetro interno, obtenida en una disolución $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 0.01 M y KCl 0.1 M sobre una superficie de vidrio. El microelectrodo se polarizó a 0 mV vs Ag/AgCl. Velocidad de aproximación: 10 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Curva de aproximación (*feedback* +) de un microelectrodo de Pt de 25 μm de diámetro interno, obtenida en una disolución $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 0.01 M y Na_2SO_4 0.1 M a pH = 2.5 sobre una superficie de Pt. El microelectrodo se polarizó a -300 mV vs Ag/AgCl. Velocidad de aproximación: 10 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

C. Teoría SECM aplicada a sustratos “suficientemente” grandes y no polarizados (*unbiased*)

La microscopía de barrido SECM es una técnica electroanalítica que permite obtener información acerca de la topografía, conductividad eléctrica y actividad electroquímica de una gran variedad de sustratos [9-11]. Una característica que destaca especialmente es su versatilidad [12]. La versatilidad hace que, a diferencia de otras técnicas electroanalíticas, la microscopía SECM no requiera que el sustrato esté conectado a un circuito eléctrico externo [13]. De acuerdo con el modelo descrito en la figura 6c, el potencial de un sustrato que no está externamente polarizado es tal que el flujo neto de corriente a través de la interfase sustrato/disolución es cero y viene dado por la expresión:

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left[\frac{c_0 - c(r, d)}{c(r, d)} \right] \quad (2)$$

Donde E^0 es el potencial formal del par redox y c_0 es la concentración inicial de la forma electroactiva en el seno de la disolución a $t = 0$. Dicho potencial recibe el nombre de potencial a circuito abierto (OCP).

Un proceso de transferencia electrónica heterogéneo que tiene lugar en un substrato conductor *unbiased* puede ser estudiado siguiendo el modelo *feedback* descrito en el apartado anterior. Supongamos un microelectrodo en forma de disco y posicionado dentro de la zona de influencia de un substrato plano y conductor. El microelectrodo se encuentra polarizado a un potencial tal que la forma oxidada del mediador, Ox, se reduce en un proceso rápido y controlado por difusión. La forma reducida del mediador, Red, se difunde hacia la superficie del substrato y reacciona en la porción de superficie situada directamente debajo del microelectrodo. La regeneración del mediador se pone de manifiesto con el incremento de la corriente que circula por el microelectrodo, i_T . La regeneración estacionaria del mediador va unida a los procesos de transporte electrónico en el substrato y reducción de la forma oxidada, Ox, en la superficie exterior del substrato (ver figura 8).

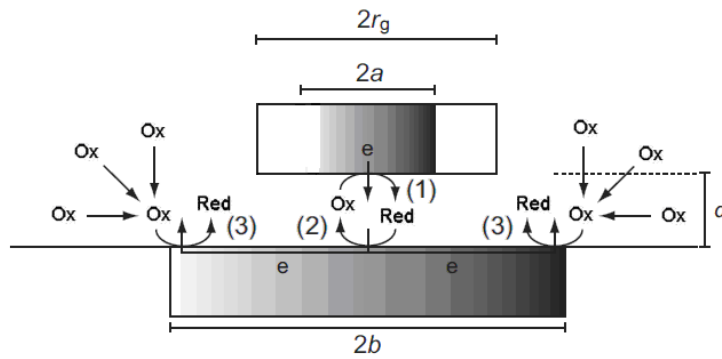


Figura 8. Esquema del modelo *feedback* + para un microelectrodo en forma de disco posicionado sobre un substrato conductor que se encuentra a su OCP. $2r_g$ es el diámetro de microelectrodo incluyendo la cubierta aislante, $2a$ es el diámetro interno del microelectrodo y $2b$ es el diámetro del substrato (se ha supuesto que tiene forma de disco también). (1) Es el proceso de reducción de la especie oxidada, Ox, en el microelectrodo, (2) es el proceso de regeneración del mediador en el substrato y (3) es la reducción de la forma oxidada del mediador en la superficie exterior del substrato.

Cuando el área del sustrato en relación con el tamaño del microelectrodo es suficientemente grande, 1000 veces por lo menos más grande que el área del microelectrodo (*tip*) [14], el OCP se mantiene suficientemente positivo para conducir la regeneración de la forma oxidada del mediador, Ox , a la difusión límite. Es por esto por lo que a medida que el microelectrodo se acerca a la superficie del sustrato la corriente i_T crece produciéndose una curva basada en el modelo *feedback* +.

D. Expresión analítica de las curvas de aproximación para *feedback* + y - para un microelectrodo de radio exterior r_g

En la figura 9 se presenta de forma esquemática la geometría del problema de la difusión SECM en coordenadas cilíndricas. La coordenada r es paralela a la superficie del sustrato y perpendicular al microelectrodo. Por el contrario, la coordenada z es perpendicular al sustrato y paralela al microelectrodo. La región en la que se produce la difusión de las especies puede ser considerada como un cilindro cuyo eje principal se toma en la dirección del eje z . Como origen del sistema de coordenadas cilíndrico se toma el centro del microelectrodo.

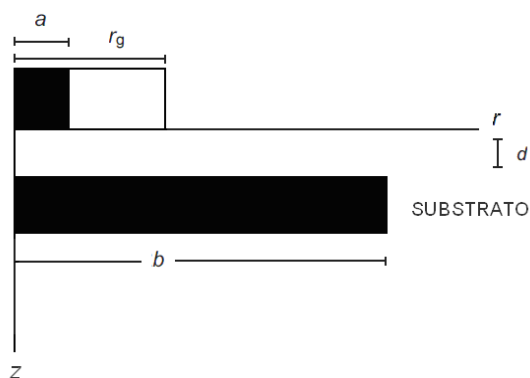


Figura 9. Geometría del problema de difusión SECM en un sistema de coordenadas cilíndrico.

La ecuación general para un problema de difusión dependiente del tiempo en coordenadas cilíndricas viene dada por la expresión:

$$\frac{\partial c(r, z)}{\partial t} = \frac{\partial^2 c(r, z)}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial c(r, z)}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c(r, z)}{\partial r^2} \quad (3)$$

$$0 < t, 0 \leq r, 0 < z < d$$

Donde d es la distancia entre microelectrodo y sustrato y c es la concentración del mediador.

La teoría SECM desde el punto de vista cuantitativo se ha desarrollado para diferentes regímenes de medidas y mecanismos electroquímicos. Los diferentes modelos operacionales SECM tales como, *feedback*, *tip generation/substrate collection*, medidas en estado estacionario o dependientes del tiempo, requieren descripciones teóricas diferentes. La resolución del problema de difusión SECM de forma cuantitativa se ha desarrollado en base a procedimientos numéricos [15-22] y en base a procedimientos de aproximación analítica [23, 24]. En muchos casos, las aproximaciones analíticas permiten un análisis más fácil de los resultados experimentales.

Las ecuaciones analíticas son muy importantes en el presente trabajo ya que nos permitirán conocer la distancia a la que se encuentra el microelectrodo con respecto al sustrato y tener una referencia precisa de la actividad electroquímica de los diferentes sustratos por comparación con los modelos de *feedback* para un sustrato aislante o conductor.

Para procesos controlados por difusión y en estado estacionario tipo “*nernstiano*”, la ecuación de corriente normalizada frente a distancia normalizada para el *feedback* - adquiere la forma mostrada en la ecuación 4 [25].

$$I_T(L) = \left(\frac{1}{k_1 + \frac{k_2}{L} + k_3 \exp\left(\frac{k_4}{L}\right)} \right) \quad (4)$$

En la tabla 1 se muestran los valores de los coeficientes k_i en función del valor de RG. Como puede observarse existe una notable dependencia entre el valor de dichos coeficientes y el tamaño del microelectrodo.

RG	k_1	K_2	k_3	k_4
1002	0.13219	3.37167	0.8218	-2.34719
100	0.27997	3.05419	0.68612	-2.7596
50.9	0.30512	2.6208	0.66724	-2.6698
20.1	0.35541	2.0259	0.62832	-2.55622
15.2	0.37377	1.85113	0.61385	-2.49554
10.2	0.40472	1.60185	0.58819	-2.37294
8.13	0.42676	1.46081	0.56874	-2.28548
5.09	0.48678	1.17706	0.51241	-2.07873
3.04	0.60478	0.86083	0.39569	-1.89455
2.03	0.76179	0.60983	0.23866	-2.03267
1.51	0.90404	0.42761	0.09743	-3.23064
1.11	-1.46539	0.27293	2.45648	8.99E-7

Tabla 1. Valores de k_i en función de RG de la ecuación 4.

Para el modelo de *feedback* + y un microelectrodo de radio exterior r_g , la ecuación de la corriente normalizada elegida en el presente trabajo se basa en la aproximación introducida por *Pade* [23]. Dicha aproximación se muestra en la ecuación número 5.

$$I_T(L) = k \left(\frac{1 + \frac{1.5647}{L} + \frac{1.31685}{L^2} + \frac{0.4919707}{L^3}}{1 + \frac{1.123}{L} + \frac{0.6263951}{L^2}} \right) \quad (5)$$

En la tabla 2, se muestran los valores de k para los diferentes valores de RG y L.

RG	k	L
>10	1	Para todo L
=10	0.9742	Para todo L
=2	0.9098	Para todo L
=1.5	0.9218	$L \geq 1$
	0.8565	$L < 1$
=1.1	0.9156	$L \geq 1$
	0.7811	$L < 1$

Tabla 2. Parámetros relativos a la ecuación 5.

Para observar la correspondencia entre las expresiones analíticas propuestas, teniendo en cuenta las características geométricas de nuestros electrodos, se realizaron dos experiencias SECM sobre dos superficies distintas consideradas como aislante y conductora ideal. La primera es una superficie de vidrio y la segunda una superficie conductora de Pt de 0.785 cm². Se utilizaron dos mediadores redox reversibles distintos Fe(CN)₆³⁻ y Ru(NH₃)₆³⁺. La muestra de Pt no se conecta a fuente de alimentación alguna quedando a su OCP. De acuerdo con las ecuaciones anteriormente expuestas y el tamaño de los microelectrodos con un RG = 20 (ver página 3), las dos ecuaciones teóricas para los *feedbacks* + y - quedan de la siguiente manera:

Feedback +

$$I_T(L) = \left(\frac{1 + \frac{1.5647}{L} + \frac{1.31685}{L^2} + \frac{0.4919707}{L^3}}{1 + \frac{1.123}{L} + \frac{0.6263951}{L^2}} \right) \quad (6)$$

Feedback -

$$I_T(L) = \left(\frac{1}{0.35541 + \frac{2.02590}{L} + 0.62832 \exp\left(\frac{-2.55622}{L}\right)} \right) \quad (7)$$

En la figura 10 se muestran las curvas de aproximación obtenidas. Como puede observarse, las curvas experimentales obtenidas se ajustan a las curvas analíticas de acuerdo con los modelos teóricos propuestos.

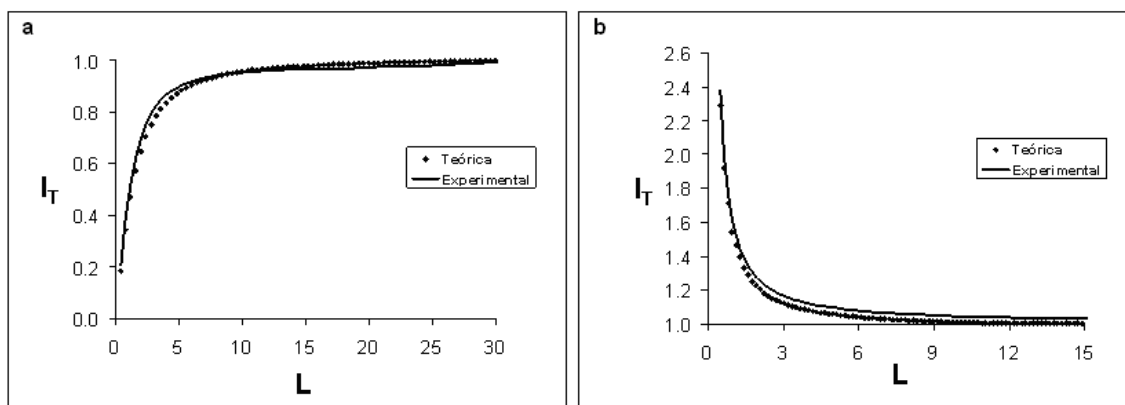


Figura. 10. (a) Curvas de aproximación teórica y experimental para un *feedback* - obtenidas con un microelectrodo de Pt de 25 μm de diámetro interno en una disolución Fe(CN)_6^{3-} 0.01 M y KCl 0.1 M sobre una superficie de vidrio. (b) Curvas de aproximación teórica y experimental para un *feedback* + obtenidas con un microelectrodo de Pt de 25 μm de diámetro interno en una disolución de $\text{Ru(NH}_3)_6^{3+}$ 0.01 M y Na_2SO_4 0.1 M a $\text{pH} = 2.5$ sobre una superficie de Pt.

F. Obtención de imágenes SECM en 2D y 3D

La obtención de imágenes en 2D y 3D es una de las principales aplicaciones de la microscopía SECM. Este tipo de imágenes se obtienen midiendo la corriente del microelectrodo en modo *feedback* cuando se desplaza por el plano xy . Las imágenes obtenidas aparecen en un sistema de coordenadas cartesianas en el que se representa la corriente del microelectrodo, i_T , frente a la posición, plano xy . Las imágenes SECM del presente trabajo se obtuvieron con el procedimiento a altura constante, es decir, con el microelectrodo en una posición fija con respecto al eje z . Para el posicionamiento inicial del microelectrodo se tiene en cuenta las características del substrato. Así, si la superficie es metálica, se puede tocar manualmente y con extremo cuidado la superficie del substrato estableciéndose así el cero geométrico. Por otro lado, si la superficie es un tejido recubierto con un polímero conductor o grafeno, dicho contacto no es posible ya que se malograría la superficie y se contaminaría el microelectrodo. En este caso, lo que principalmente se busca es posicionar el microelectrodo dentro de la influencia del substrato pero a una distancia suficiente para evitar el contacto al desplazarse. La posición inicial del microelectrodo se fija con bastante exactitud haciendo coincidir las curvas de aproximación experimentales y las expresiones analíticas de los modelos *feedback* + y - teóricos.

El movimiento del microelectrodo se puede realizar siguiendo dos tipos de trayectorias conocidas con los nombres de *meander* y *comb*. En la primera, el microelectrodo se desplaza por el eje x una cierta distancia para, de acuerdo con el valor de Δy , desplazarse por el eje y. Una vez efectuado este desplazamiento, el microelectrodo recorre el camino de vuelta siguiendo la trayectoria del eje x. En el caso del modo *comb* el microelectrodo va y vuelve siguiendo el eje x. Una vez finalizado el recorrido de vuelta, el microelectrodo se desplaza un Δy para volver hacer el recorrido de ida y vuelta siguiendo el eje x. Si la corriente, i_T , se mide tanto en el camino de ida como en el de vuelta estaríamos ante el modo *comb* propiamente dicho. Si la corriente sólo se mide en el camino de ida, el modo se denomina *fast comb*. En la figura 11, se representan las dos trayectorias posibles seguidas por el microelectrodo en su desplazamiento por el plano xy.

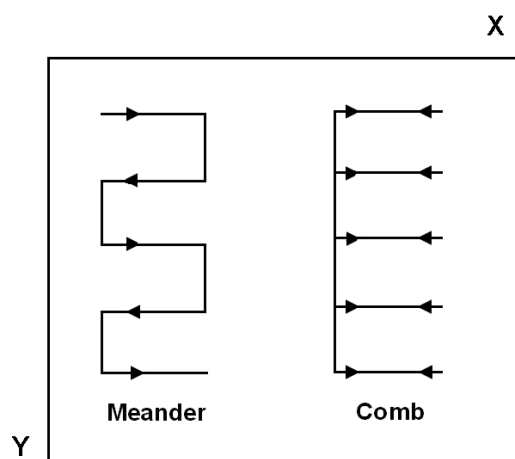


Figura. 11. Trayectorias seguidas por el microelectrodo en su desplazamiento por el plano xy.

La ventaja del modo *comb* reside en el hecho de que, al medir la corriente de ida y vuelta, (cada línea es barrida dos veces), se eliminan las pequeñas perturbaciones que de un modo fortuito pudieran producirse durante el desplazamiento del microelectrodo.

A modo de ejemplo, en la figura 12, se muestra una imagen en 2D obtenida con un microelectrodo de Pt de 10 μm de diámetro interno sobre una placa *test* de silicio recubierta con una capa de oro y parcialmente recubierta con un material fotoresistor siguiendo un patrón en forma de surcos. Cuando el microelectrodo, en su movimiento por el plano xy, se encuentra sobre la capa de oro, se observa un *feedback* + y por tanto las corrientes medidas en el microelectrodo son mayores que $i_{T, \infty}$ ($i_T > i_{T, \infty} = -15.0 \text{ nA}$).

Por otro lado, cuando el microelectrodo se encuentra sobre el material fotoresistor (aislante), se observa un *feedback* - siendo las corrientes medidas en este caso menores que $i_{T, \infty}$ ($i_T < i_{T, \infty} = -15.0 \text{ nA}$).

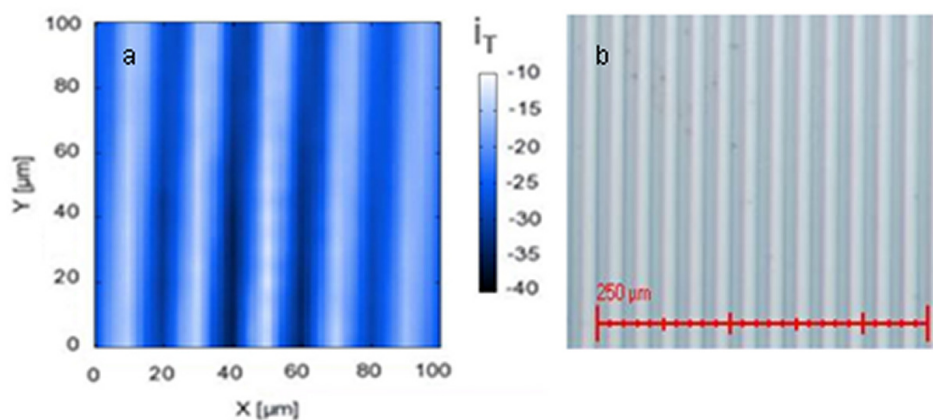


Figura. 12. (a) Imagen SECM en 2D obtenida sobre una plaquita de silicio recubierta de oro y con unas líneas verticales de material fotoresistor. Un microelectrodo de Pt de 10 μm de diámetro interno se posicionó 5 μm sobre la superficie del sustrato, en una disolución $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 0.01 M y KCl 0.1 M. La velocidad de barrido fue de 20 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. El microelectrodo se polarizó a 0 mV. (b) Imagen obtenida con un microscopio estereoscópico de la placa test.

IV. CASOS PRÁCTICOS

A. Caracterización SECM de ánodos de Ti/SnO₂-Sb y Ti/SnO₂-Sb-Pt

A. 1. Antecedentes

Las superficies que van a ser objeto de análisis en este apartado corresponden a un cierto tipo de electrodo dimensionalmente estable (DSA) desarrollado a partir de una superficie de titanio recubierta con SnO₂ que a su vez se dopa con Sb y a la que se añade Pt para mejorar su tiempo de vida útil. Estos ánodos presentan una gran estabilidad química y electroquímica, una alta conductividad, baja resistividad y un alto sobrepotencial hacia el desprendimiento de oxígeno y cloro [26]. Esta última propiedad los hace especialmente útiles a la hora de oxidar contaminantes orgánicos en disolución acuosa sin que la reacción de formación de oxígeno compita con la reacción de oxidación de la materia orgánica [26]. En base a lo anterior, y dentro del contexto del tratamiento electroquímico de especies contaminantes del medio ambiente, se están llevando a cabo estudios de degradación electroquímica de colorantes de tipo azoico con este tipo de electrodos. Los colorantes azoicos se encuentran frecuentemente en los efluentes de las industrias textiles procedentes de los procesos de tintura [27, 28].

En la degradación electroquímica de colorantes azoicos mediante procesos oxidativos, la presencia de Cl⁻ en el medio puede utilizarse para mejorar el proceso decoloración mediante la formación de ClO⁻. Como contrapartida, la producción de una cantidad significativa de ClO⁻ reduce el tiempo de vida útil de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb [29]. No obstante, la vida útil de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb se puede mejorar introduciendo pequeñas cantidades de Pt en el recubrimiento [29].

La caracterización estructural de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb y Ti/SnO₂-Sb-Pt se ha efectuado utilizando técnicas de rayos X tales como la difracción de rayos X (XRD) y la extendida de estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS) [30]. Para la determinación de la composición y el estado químico de este tipo de superficies se han utilizado las técnicas de energía dispersiva de rayos X (XPS) y la espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS) [26, 31].

Otro tipo de caracterización tiene por objeto conocer el comportamiento electroquímico y la estabilidad de los ánodos de SnO₂ dopados.

Así por ejemplo, el comportamiento electroquímico de estos electrodos se ha estudiado por medio de la técnica de la voltametría cíclica (CV) y la reacción de desprendimiento de oxígeno. Dicha reacción permitió analizar la estabilidad de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb y Ti/SnO₂/Sb-Pt. Curvas de potencial con respecto al tiempo se obtuvieron, en este caso, a densidad de corriente constante [26].

La microscopía SECM se ha utilizado recientemente en el estudio de electrodos desarrollados a partir de un material base que posteriormente se dopa. Un ejemplo de lo anterior, lo constituyen los electrodos de diamante dopados con boro (BDD). Las imágenes SECM obtenidas permiten distinguir entre áreas electroquímicamente inactivas de otras aisladas de muy elevada conductividad. Por otro lado, las curvas de aproximación permiten establecer una correlación entre el grado de dopaje y la actividad electroquímica de la superficie [32]. Otro ejemplo, lo constituyen los electrodos de dióxido de estaño dopado con indio, SnO₂/In. Los estudios SECM en modo *feedback* realizados sobre estos electrodos permiten observar el efecto de los diferentes mediadores empleados en la forma de las curvas de aproximación. Por otro lado, las imágenes SECM obtenidas permiten establecer la uniformidad de la superficie electródica [33].

A. 2. Experimental

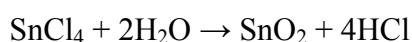
A. 2. 1. Preparación de ánodos de Ti/SnO₂-Sb y Ti/SnO₂-Sb-Pt

La preparación de los electrodos de SnO₂ dopados con Sb se realizó siguiendo un método estándar de descomposición térmica de precursores sobre un sustrato de titanio. Placas de titanio (1 cm x 1 cm) fueron previamente tratadas para eliminar la capa superficial pasivante de TiO₂. Este tratamiento previo consiste en varias etapas entre las que se incluyen:

- Desengrasado con acetona mediante ultrasonidos durante 10 minutos.
- Hervido de las superficies de Ti durante 1 hora a ebullición en una disolución de ácido oxálico al 10 %.
- Enjuague con agua ultrapura de 18.2 mΩ·cm a 25 °C.

Una vez efectuado este tratamiento previo, se procede a la aplicación de la disolución de precursores. La disolución de precursores se compone de: 10 % de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, un 1 % de SbCl_3 y, para las muestras con Pt, un 0.252 % $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Todos ellos fueron disueltos en etanol adicionando la mínima cantidad de HCl para promover su disolución. La disolución de precursores se aplica sobre la superficie de Ti tratada por medio de un pincel. El siguiente paso consta de dos etapas:

- Formación del óxido térmico: Para la formación del óxido térmico, una vez seca la disolución etanólica de precursores, los electrodos se introdujeron en un horno a 400 °C durante 10 minutos. En esta fase del procedimiento es donde tiene lugar la descomposición de la sal y la formación del óxido metálico de acuerdo con la reacción siguiente [34, 35]:



Las etapas de pintado y secado se repiten hasta conseguir un incremento en peso de aproximadamente $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ que se considera óptimo para el funcionamiento del electrodo [36].

- Tratamiento térmico final: Este último tratamiento se realiza a 600 °C durante 1 hora y tiene por objeto la mejora de las propiedades eléctricas de la capa de óxidos superficiales.

A. 2. 2. Obtención de las curvas de aproximación e imágenes SECM para Ti/SnO₂-Sb y Ti/SnO₂-Sb-Pt

Para la investigación realizada en este apartado se utilizó un microelectrodo de 25 μm de diámetro interno. Los substratos se encuentran *unbiased* a su potencial OCP. El mediador reversible seleccionado para este estudio fue el anión ferricianuro $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ya que proporcionaba un OCP de 0.3 V vs Ag/AgCl evitándose la aparición de procesos catódicos en la superficie del substrato que provocarían la reducción de los óxidos de titanio con el consiguiente daño al electrodo [26]. El microelectrodo se polarizó a 0 mV para reducir el mediador a la corriente de difusión límite, $i_{r, \infty}$.

Para posicionar el electrodo se utiliza el procedimiento consistente en tocar cuidadosamente la superficie del sustrato con el microelectrodo para definir el cero geométrico. En este caso, las curvas I_T vs L se obtienen con el microelectrodo alejándose de la superficie y siguiendo la dirección del eje z hasta alcanzar un valor de i_T constante.

Para la obtención de las imágenes SECM, el electrodo se posiciona inicialmente sobre la superficie del sustrato (dentro del campo) a una altura pertinente teniendo en cuenta las curvas de aproximación obtenidas anteriormente. Es decir, a partir de un determinado valor de I_T se obtiene el valor de L y por lo tanto la distancia entre el sustrato y el microelectrodo. La trayectoria seguida por el microelectrodo responde al modo *comb* a altura constante.

Las diferentes muestras SECM analizadas en esta sección se prepararon pegando las superficies de Ti/SnO₂, Ti/SnO₂-Sb y Ti/SnO₂-Sb-Pt a portaobjetos de vidrio con una resina de tipo epoxídico. Todos los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno (N₂ Premier X50S). Las disoluciones se preparan utilizando agua ultrapura proporcionada por el equipo Elix 3 Millipore-Milli-Q Advantage A10 con una resistividad cercana a los 18.2 MΩ·cm.

A. 3. Resultados y conclusiones

A. 3. 1. Curvas de aproximación e imágenes SECM para Ti/SnO₂-Sb y Ti/SnO₂-Sb-Pt

Varias curvas de aproximación, que no se incluyen ya que no diferían significativamente de las representadas, se obtuvieron sobre puntos diferentes de la superficie elegidos de un modo aleatorio. En la figura 13, se muestran los resultados obtenidos para las superficies Ti/SnO₂-Sb y Ti/SnO₂-Sb-Pt. Dichas curvas se presentan junto con la curva prevista para el modelo teórico de *feedback* + acorde con la ecuación (6).

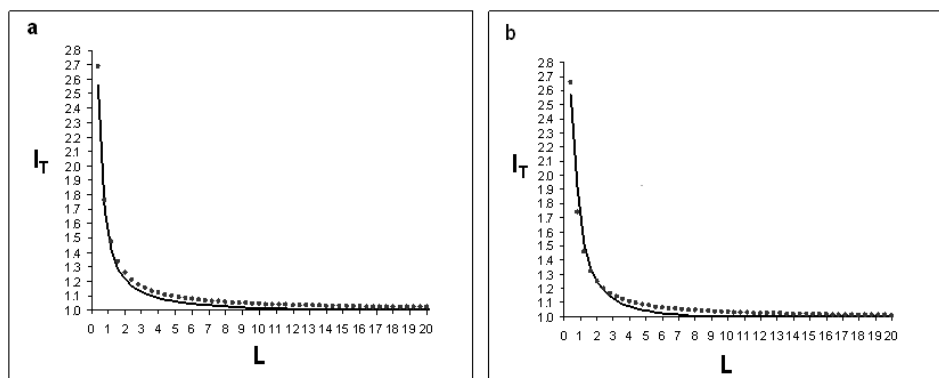


Figura 13. Curvas de aproximación obtenidas con un microelectrodo de Pt de 25 μm de diámetro interno en una disolución $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 0.01 M y KCl 0.1 M sobre: (a) una superficie de Ti/SnO₂-Sb y (b) sobre una superficie de Ti/SnO₂-Sb-Pt ambas de 1 cm² (área geométrica). Ambas superficies se encuentran *unbiased* a un OCP de 300 mV vs Ag/AgCl. El microelectrodo se polarizó a 0 mV vs Ag/AgCl y se aproximó al substrato a una velocidad de 10 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. En ambas gráficas se representa la curva teórica del *feedback* + según la ecuación 6 (**).

A la vista de estos resultados, se concluye que las curvas obtenidas reproducen con exactitud el modelo teórico para una distancia normalizada mínima de hasta $L = 0.4$ (o en términos de distancia de separación entre microelectrodo y substrato $d = 5 \mu\text{m}$). Los resultados mostrados indican que las superficies de Ti/SnO₂-Sb y Ti/SnO₂-Sb-Pt se comportan como conductoras y su tamaño es suficientemente grande para llevar a cabo la reoxidación del mediador a difusión límite.

En la figura 14, se muestran dos imágenes bidimensionales SECM obtenidas sobre las superficies de Ti/SnO₂-Sb y Ti/SnO₂-Sb-Pt. En las condiciones experimentales de este estudio, se obtuvo un valor para la corriente de difusión límite, $i_{T, \infty} = -34.1 \text{ nA}$. Como puede observarse en la figura 14, la corriente medida en el microelectrodo, i_T , se mantiene en todo momento por encima de ese valor. Por lo tanto, el *feedback* + se mantiene a lo largo de toda la superficie escaneada no existiendo zonas no conductoras que originarían *feedback* -.

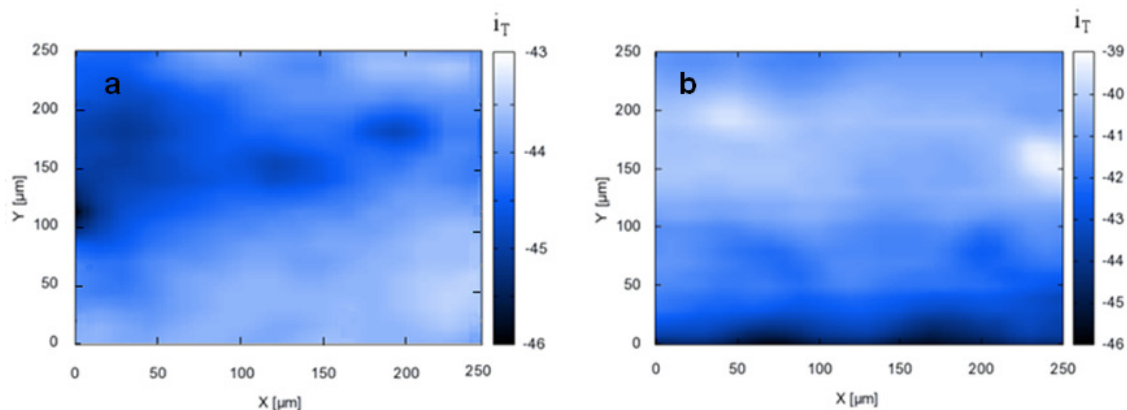


Figura. 14. Imágenes SECM obtenidas sobre las superficies de 1 cm^2 (área geométrica) de (a) Ti/SnO₂-Sb y (b) Ti/SnO₂-Sb-Pt en una disolución Fe(CN)₆³⁻ 0.01 M y KCl 0.1M. El microelectrodo de Pt de 25 μm se situó a una altura inicial de 20 μm sobre la superficie del sustrato. La velocidad de barrido fue de $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la escala de intensidades aparece representada la corriente medida con el microelectrodo sin normalizar. En términos de corriente normalizada estaríamos hablando de una variación comprendida entre [1.26 y 1.34] para el Ti/SnO₂-Sb y de [1.14 a 1.34] para el Ti/SnO₂-Sb-Pt. Este resultado lo que nos está indicando es que el recubrimiento es muy homogéneo en ambas superficies, que no existen defectos y que por lo tanto la actividad electrocatalítica se mantiene uniforme.

A. 3. 2. Curvas de aproximación e imágenes SECM para una superficie de Ti/SnO₂ y un ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Pt que ha concluido su tiempo vida útil

Como se indicó anteriormente los DSAs de Ti/SnO₂-Sb-Pt se han utilizado eficientemente en procesos electrolíticos para la degradación electroquímica de colorantes azoicos implicados en la contaminación de aguas residuales industriales procedentes de industrias textiles. En concreto, uno de los estudios efectuados por nuestro grupo de investigación se centró en la electrólisis anódica del colorante *C. I. Reactive Orange 4* [29]. Dichas electrólisis se realizaron bajo condiciones galvanostáticas en presencia de sulfatos y cloruros. Con el uso, llega un momento en que las propiedades electrocatalíticas del ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Pt se pierden. Durante las electrólisis galvanostáticas este efecto se observa fácilmente por el rápido aumento que experimenta el potencial como consecuencia del aumento de la resistencia del electrodo.

A los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Pt desactivados se les realizó un análisis superficial por medio de las técnicas de energía dispersiva de rayos X y la microscopía de barrido de electrones (EDX-SEM) [29]. Este análisis permitió obtener imágenes superficiales del electrodo Ti/SnO₂-Sb-Pt desactivado y de su composición elemental. En la figura 15 se muestran las imágenes SEM obtenidas para un Ti/SnO₂-Sb-Pt activo y otro Ti/SnO₂-Sb-Pt que había concluido su vida útil. Dos zonas claramente diferenciadas e inactivas se observan en la superficie de Ti/SnO₂-Sb-Pt inactivo: una donde el recubrimiento aparece aparentemente inalterado y otra donde se ha producido el decaído de la capa de óxidos. El porcentaje de titanio en el interior de la fractura es del 96.89 % [29].

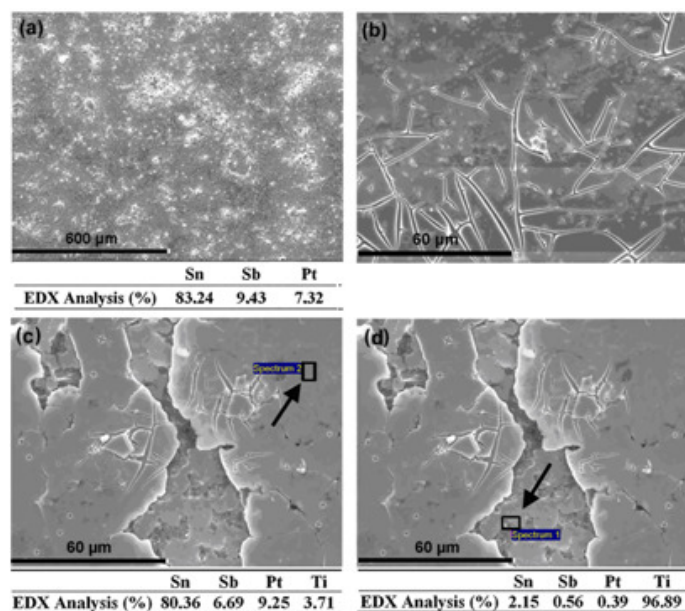


Figura. 15. Imágenes SEM obtenidas con una resolución de 600x y 60x para (a, b) un ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Pt activo y (c, d) un Ti/SnO₂-Sb-Pt desactivado. Los porcentajes de la composición atómica obtenidos por EDX-SEM también han sido incluidos.

Una explicación plausible a la pérdida de actividad en la zona aparentemente inalterada (figura 15c) podríamos encontrarla en la formación de una capa pasivante de TiO₂ entre el soporte de Ti y la capa de óxidos [31]. Además, el análisis elemental de la capa aparentemente no afectada mostró la presencia de un cierto porcentaje de titanio en su composición.

Según la literatura, esto podría ser debido a la difusión de especies iónicas de titanio procedentes de la oxidación del soporte durante la polarización anódica y a la reducción del espesor de la capa de SnO₂ [31].

En el estudio SECM de esta sección se analizó una superficie de Ti/SnO₂ y la superficie de un ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Pt que había llegado al final de su vida útil. En la figura 16, se muestran las curvas de aproximación obtenidas junto con la curva teórica del *feedback* - de acuerdo con la ecuación (7).

$$I_T(L) = \left(\frac{1}{0.35541 + \frac{2.02590}{L} + 0.62832 \exp\left(\frac{-2.55622}{L}\right)} \right)$$

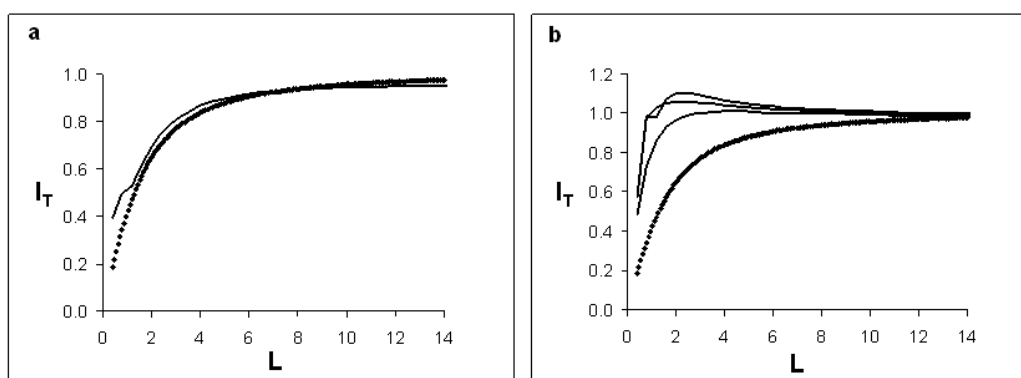


Figura. 16. Curvas de aproximación de un microelectrodo de Pt de 25 μm de diámetro interno obtenidas sobre (a) una superficie de Ti/SnO₂ y (b) una superficie de Ti/SnO₂-Sb-Pt desactivado. La disolución empleada fue Fe(CN)₆³⁻ 0.01 M y KCl 0.1 M. El microelectrodo se polarizó a 0 mV vs Ag/AgCl. Velocidad de aproximación 10 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. En ambas se representa la curva del *feedback* - según el modelo teórico (...).

La curva de aproximación correspondiente a Ti/SnO₂ muestra un comportamiento de *feedback* - indicando que la superficie no es capaz de llevar a cabo la reoxidación del anión ferrocianuro, Fe(CN)₆⁴⁻, generado en el microelectrodo. La curva de aproximación del Ti/SnO₂-Sb-Pt desactivado muestra el cambio de tendencia esperable de *feedback* + (cuando la superficie Ti/SnO₂-Sb-Pt es activa) a *feedback* -.

Observando la forma de las curvas hasta $L = 3$, parece que existieran zonas con vestigios de su anterior electroactividad. No obstante, cuando el microelectrodo se aproxima a una distancia $L = 2 \sim d = 25 \mu\text{m}$, el substrato es incapaz de reoxidar el mediador a una velocidad suficientemente rápida, lo que trae consigo la caída de la corriente y el consiguiente *feedback* -.

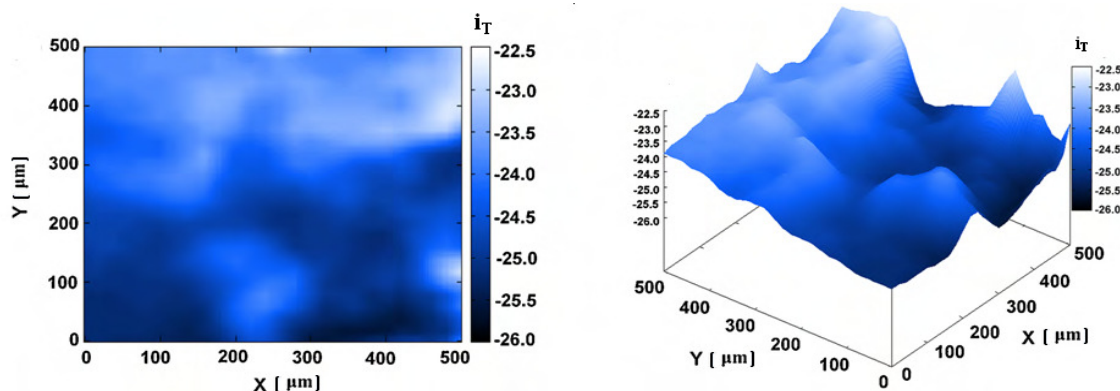


Figura. 17. Imágenes SECM en 2D y 3D obtenidas a circuito abierto en una disolución $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 0.01 M y KCl 0.1 M sobre una superficie de 1 cm^2 (área geométrica) de un ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Pt desactivado. El microelectrodo de Pt de $25 \mu\text{m}$ se situó a una altura de $10 \mu\text{m}$ sobre la superficie del substrato. La velocidad de barrido fue de $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ y las imágenes se obtuvieron siguiendo el modo *comb* y a altura constante.

En la figura 17 se muestran las imágenes SECM en 2D y 3D obtenidas sobre la superficie de un ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Pt desactivado. Como puede observarse, la corriente del microelectrodo, i_T , se mantiene por debajo del valor $i_{T, \infty} = -33.9 \text{ nA}$ de lo que se deduce que el *feedback* - afecta a toda la superficie escaneada. La variación de la corriente en términos de corriente normalizada es de [0.66 a 0.77]. Si se compara este resultado con los valores obtenidos para las superficies activas de Ti/SnO₂-Sb [1.26 a 1.34] y Ti/SnO₂-Sb-Pt [1.14 a 1.34], se concluye que no existe diferencia apreciable. Ahora bien, si se observa la distribución de i_T en la superficie de Ti/SnO₂-Sb-Pt desactivado se constata una mayor dispersión, es decir, la variación de corriente i_T se produce entre puntos situados a menor distancia que en los electrodos activos.

Este hecho podría justificarse en términos de una mayor irregularidad superficial en el Ti/SnO₂-Sb-Pt desactivado que en las superficies activas de Ti/SnO₂-Sb y Ti/SnO₂-Sb-Pt.

B. Caracterización SECM de un tejido de PES recubierto de PPy-PW₁₂O₄₀³⁻ y PPy-AQSA

B. 1. Antecedentes

Una propiedad que ha recibido gran atención en el desarrollo de los nuevos materiales textiles es la conductividad eléctrica. La creación de un tejido con propiedades conductoras ha sido abordada desde diferentes puntos de vista. Así por ejemplo, en bibliografía, se pueden encontrar los siguientes procedimientos:

- Inserción de fibras metálicas en la matriz del tejido.
- Metalización química de fibras de poliacrilonitrilo [37].
- Extrusión de fibras de poliuretano con partículas conductoras de derivados de carbono [38].

Una de las líneas de investigación de nuestro grupo de trabajo es la síntesis de polímeros conductores sobre materiales textiles con el fin de dotarlos de propiedades conductoras y electrocatalíticas. Además, un substrato textil recubierto de un polímero conductor resulta, por su elevada área, un excelente soporte para la deposición de otros materiales con propiedades electrocatalíticas como por ejemplo, nanopartículas de Pt [39, 40]. Uno de los métodos utilizados para fabricar tejidos conductores es la síntesis química de un polímero conductor de polipirrol (PPy) sobre el substrato textil [41-49]. Entre las aplicaciones de un material textil recubierto con PPy se pueden citar:

- Materiales con propiedades antiestáticas [41].
- Fabricación de sensores de gas y sensores biomecánicos [42, 43].
- Aplicaciones en electroterapia [44, 45].
- Fabricación de dispositivos con propiedades calefactoras [46-48].

- Fabricación de dispositivos para la atenuación de la radiación de microondas [49].
- Como material electrodico en tratamiento de aguas contaminadas con Cr^{6+} [50], nitritos [51] o colorantes azoicos [52].

Durante el proceso de polimerización de PPy se forman cargas positivas en su estructura (polarones y bipolarones). Estas cargas positivas se compensan con aniones que actúan como contraiones para mantener la electroneutralidad de la estructura polimérica. Aniones de pequeño tamaño como Cl^- han sido utilizados como contraiones, pero su estabilidad dentro de la estructura polimérica es baja [49]. Cuando el contraión es expulsado se produce el dedopado del polímero, proceso que trae consigo una gran pérdida de sus propiedades conductoras. Para evitar este fenómeno se han utilizado aniones voluminosos con un gran peso molecular. La razón del aumento del tamaño del contraión reside en limitar la difusión de los mismos con la consiguiente ganancia en estabilidad estructural del PPy [53]. En la literatura aparecen citados los siguientes contraiones:

- Ácido antraquinona sulfónico (AQSA) [42, 47, 49, 54-57].
- Ácido dodecilbenceno sulfónico (DBSA) [41, 55].
- Ácido p-toluensulfónico (PTSA) [42, 49, 55, 58].
- Ácido naftalenosulfónico (NSA) y ácido naftalenodisulfónico (NDSA) [43, 49, 55].
- Ácido bencenosulfónico (BSA) [44, 59].
- Ácido antraquinona disulfónico [60, 61].

No obstante, existe muy poca información sobre el uso de aniones de naturaleza inorgánica. En este sentido, una de las líneas de investigación de nuestro grupo de trabajo se basa en la utilización del anión fosfotungstato ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) [57] como contraión inorgánico en la síntesis de PPy. El anión fosfotungstato es un polioxometalato (POM) voluminoso y de elevada carga [62] que presenta un coeficiente de difusión bajo por lo que el intercambio con los iones presentes en el medio se encuentra limitado.

Además, el anión $PW_{12}O_{40}^{3-}$ presenta propiedades catalíticas [63, 64]. En la figura 18, se muestra una imagen de la estructura primaria del anión fosfotungstato.

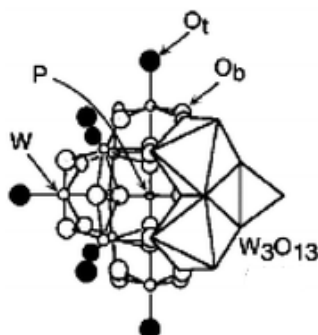


Figura 18. Imagen de la estructura del anión fosfotungstato.

Entre las técnicas instrumentales utilizadas para la caracterización del polímero PPy- $PW_{12}O_{40}^{3-}$ cabe citar [65]:

- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), empleada con el fin de cuantificar la cantidad de contraión $PW_{12}O_{40}^{3-}$ presente en la matriz polimérica y la proporción de dopaje (N^+/N).
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), cuyos resultados dan, respectivamente, información de la morfología y de la composición elemental de la zona sometida a estudio.

Para medir el comportamiento electroquímico del PPy- $PW_{12}O_{40}^{3-}$ se han utilizado las técnicas basadas en la medida de la impedancia (EIS) y la voltametría cíclica (CV) que proporcionan datos de resistividad superficial y del comportamiento voltamétrico de las muestras analizadas [65, 66].

La microscopía SECM ha sido utilizada en el estudio de superficies recubiertas con PPy. Así por ejemplo, por medio de la microscopía SECM, se ha estudiado el transporte iónico y la transferencia electrónica en una película de PPy dopada con diferentes contraiones [67].

La dependencia de la conductividad eléctrica con el potencial aplicado de una película de PPy dopado con fluoroborato de tetrabutilamonio y sintetizado sobre un disco de Pt, también ha sido estudiada por medio de la microscopía SECM operando en modo *feedback* [68].

B. 2. Experimental

B. 2. 1. Síntesis química de PES/PPy-PW₁₂O₄₀³⁻ y PES/PPy-AQSA

El tejido de poliéster utilizado como substrato fue proporcionado por la empresa Viatex S. A. con las siguientes características: densidad superficial, 140 g·m⁻²; 20 hilos de urdimbre por cm (urdimbre de 167 dtex de densidad lineal); 60 hilos de trama por cm (trama de 500 dtex de densidad lineal). El espesor del tejido es ~ 170 µm. El tamaño de las muestras utilizadas para efectuar la síntesis fue de aproximadamente 6 cm x 6 cm.

Las muestras de PES se desengrasan con acetona en baño de ultrasonidos y posteriormente se enjuagan con agua. La concentración de pirrol en la disolución de CH₃CN fue 2 g·l⁻¹ y las relaciones molares de los reactivos empleados en el baño de síntesis fueron: pirrol / FeCl₃ / H₃PW₁₂O₄₀ (1 / 2.5 / 0.2) y pirrol / FeCl₃ / AQSA (1 / 2.5 / 0.6). La síntesis química PPy consta de varias etapas:

- Adsorción del pirrol y de los contraiones por parte de las muestras de poliéster sumergidas en un volumen de 200 ml durante 30 minutos en un baño de hielo con agitación.
- Incorporación gota a gota de 50 ml de la disolución de FeCl₃. Se dejan transcurrir 150 minutos con agitación para que la oxidación y polimerización del monómero tengan lugar.
- Lavado con agua para eliminar el PPy en exceso que no se unió a las fibras.
- Secado de las muestras a temperatura ambiente durante 24 horas.

Transcurrido este tiempo las muestras se pesaron con el fin de comprobar si se había producido un incremento en peso del 10 % lo que equivale a la formación de una capa de polímero con un espesor de unos 600 nm.

En la figura 19a se muestra una imagen SEM de una muestra del tejido de PES/PPy- $PW_{12}O_{40}^{3-}$ junto con la composición elemental de la superficie obtenida por EDX. Se observan diferentes bandas de W y la presencia Fe proviene del oxidante $FeCl_3$ utilizado durante la síntesis del polímero. En la micrografía se observa un total recubrimiento de la superficie de PES. Aparecen también ciertos agregados de PPy que no pudieron ser eliminados de la superficie.

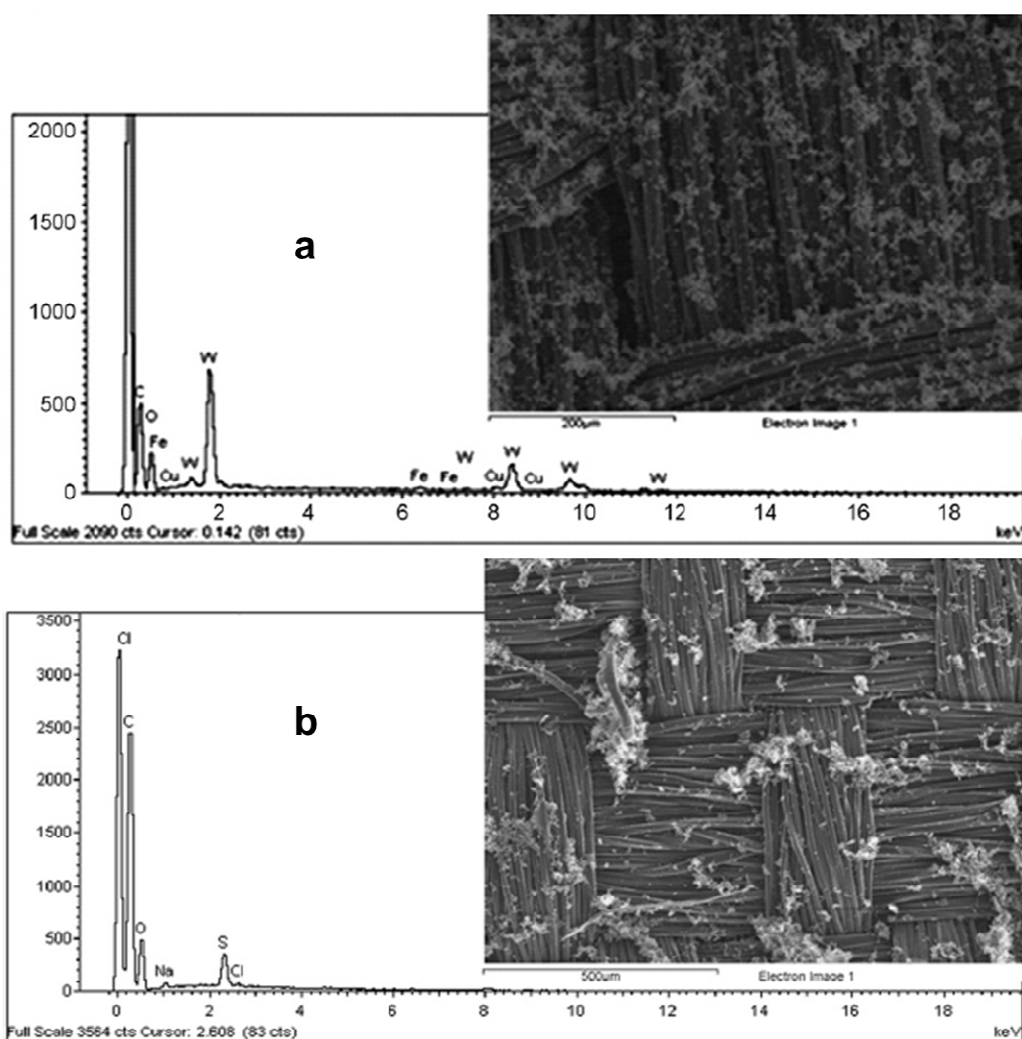


Figura. 19. Micrografía y análisis EDX de una muestra de (a) PES/PPy- $PW_{12}O_{40}^{3-}$ y (b) PES/PPy-AQSA.

El análisis por EDX de la figura 19b muestra una banda a 2 keV de S presente en el anión AQSA. Al igual que en el caso anterior, el PPy recubre completamente la superficie de PES y de nuevo se observan ciertos agregados resistentes al proceso de lavado.

B. 2. 2. Microscopía SECM

Debido a que las muestras textiles a analizar presentan una superficie que no es plana, (con los tomos y dejes característicos de un tejido de calada) se escogió un microelectrodo de 100 μm . Con este tamaño de electrodo se obtiene, para un valor de L dado y frente a los otros microelectrodos más pequeños, una distancia a la superficie del sustrato mayor. Este hecho permite posicionar el microelectrodo a una distancia del sustrato lo suficientemente grande para evitar el contacto en su movimiento a lo largo del plano xy durante la toma de imágenes SECM. Las muestras a analizar tienen un tamaño de aproximadamente 0.5 cm x 0.5 cm y se pegan a los portaobjetos con una resina de tipo epoxídico. El mediador seleccionado para este estudio fue el catión hexaaminorutenato (III), $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, ya que el potencial de semionda correspondiente a la oxidación de la forma reducida del mediador, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, en la superficie oxidada del PPy es del orden de 200 mV más positivo que el potencial *standard* del par redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ [67].

Para la obtención de las curvas de aproximación, el microelectrodo polarizado a - 400 mV vs Ag/AgCl (zona de difusión pura), se acerca con extremo cuidado a la superficie del sustrato hasta que se observa un cambio nítido de tendencia en la corriente medida, i_T . Para la obtención de las imágenes SECM, el microelectrodo se situó sobre la superficie a una altura pertinente teniendo en cuenta la información obtenida de las curvas de aproximación. En este caso, a diferencia del procedimiento seguido con las superficies de los DSAs, es necesario evitar el contacto de la punta del microelectrodo con la superficie del sustrato. De producirse este contacto se malograría la muestra y se contaminaría la superficie de Pt del microelectrodo. En la figura 20 se muestra el voltagrama del par redox $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ obtenido con el microelectrodo de 100 μm .

Todos los experimentos se llevaron a cabo en una atmósfera inerte de nitrógeno (N_2 Premier X50S). Las disoluciones se preparan utilizando agua ultrapura proporcionada por el equipo Elix 3 Millipore-Milli-Q Advantage A10 con una resistividad cercana a los 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$.

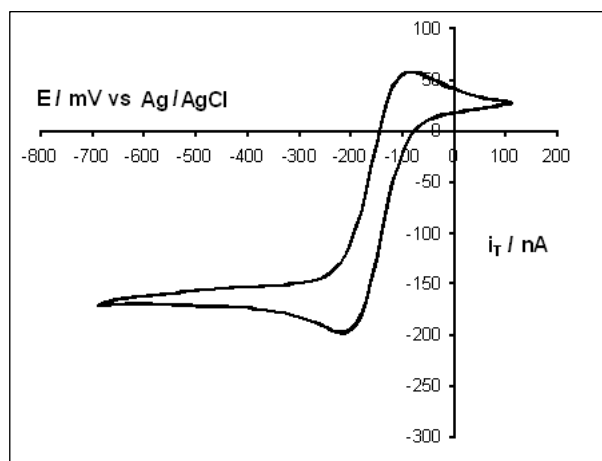


Figura. 20. Voltagrama cíclico obtenido con un microelectrodo de Pt en forma de disco de 100 μm de diámetro interno en una disolución $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 0.01 M y KCl 0.1 M a una velocidad de 50 mV s^{-1} .

Para realizar el estudio de estabilidad con el pH, muestras de PES/PPy- $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ y PES/PPy-AQSA se introducen en disoluciones de H_2SO_4 y NaOH 0.1 M durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, las muestras se enjuagan con agua ultrapura y se secan en un desecador

B. 3. Resultados y conclusiones

B. 3. 1. Curvas de aproximación e imágenes SECM para PES/PPy- $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ y PES/PPy-AQSA después del tratamiento a pH ácido y básico

En la figura 21 se muestra una selección de las curvas de aproximación registradas sobre puntos, elegidos aleatoriamente, de una superficie de PES/PPy- $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ que había sido tratada a $\text{pH} \sim 1$ (figura 21a) y a $\text{pH} \sim 13$ (figura 21b). También se incluye una curva de aproximación obtenida sobre una superficie de PES sin polimerizar. Debido a la irregularidad de la superficie textil, las curvas de aproximación presentan diferencias dependiendo del punto de la superficie escogido. Por este motivo, en cada gráfico, se representan tres curvas de aproximación representativas.

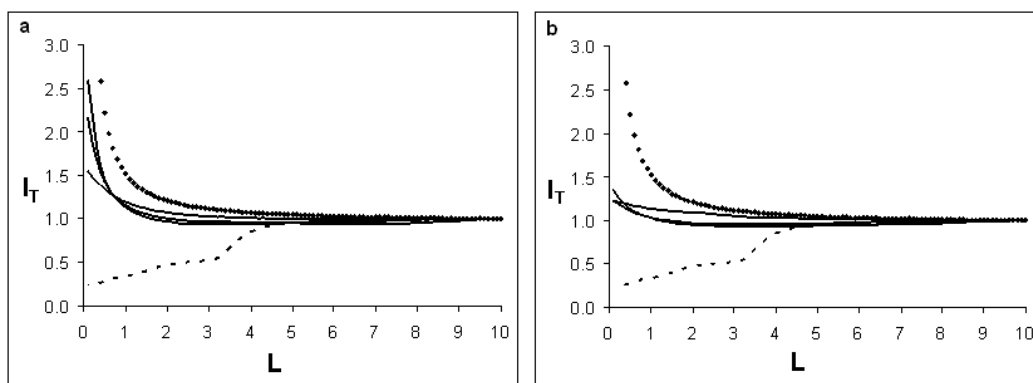


Figura. 21. Curvas de aproximación para (a) PES (---) y PES/PPy-PW₁₂O₄₀³⁻ tratada a pH = 1 durante una 1 hora; (b) PES (---) y PES/PPy-PW₁₂O₄₀³⁻ tratada a pH = 13 durante una 1 hora. También se incluye el modelo teórico de *feedback* + (**). Dichas curvas se obtuvieron con un microelectrodo de Pt de 100 μm en una disolución Ru(NH₃)₆³⁺ 0.01 M y KCl 0.1 M a una velocidad de aproximación de 10 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. El microelectrodo se polarizó a un potencial de -400 mV vs Ag/AgCl.

A la vista de los resultados, se observa una pérdida significativa de la actividad del polímero al ser tratado en la disolución fuertemente alcalina pH \sim 13 de NaOH 0.1 M. Dos son las razones que explicarían este hecho: por un lado, la desprotonación del PPy que tiene lugar a pH \sim 10 [69] y la descomposición del contraion fosfotungstato, PW₁₂O₄₀³⁻, a valores de pH fuertemente básicos [70]. No obstante, la pérdida de la actividad del textil conductor no es absoluta si la comparamos con la del textil sin recubrir.

En la figura 22 se muestran las curvas de aproximación obtenidas sobre muestras de PES/PPy-AQSA modificadas a pH ácido y básico. Al igual que en el caso anterior se presentan tres curvas representativas. Como puede observarse, existe un ligero decrecimiento del *feedback* + y por ende de la actividad electroquímica para la muestra tratada a pH = 13. La razón a este comportamiento, si lo comparamos con la muestra de PES/PPy-PW₁₂O₄₀³⁻, reside en que aunque se ha producido la desprotonación del PPy, el contraion AQSA no se ha visto afectado en este caso. Es decir, aunque el PPy se ha desprotonado a pH \sim 13, el anión orgánico AQSA no se ha descompuesto y el textil conductor continúa activo.

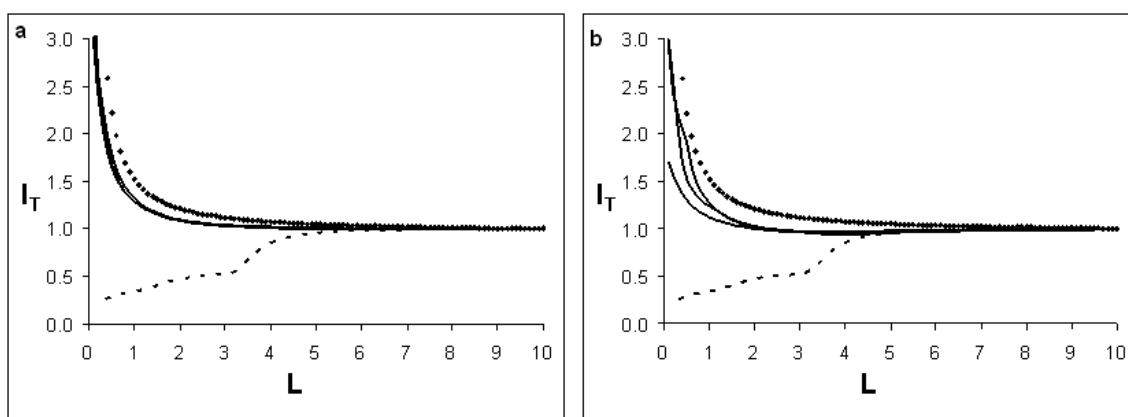


Figura. 22. Curvas de aproximación para (a) PES (---) y PES/PPy-AQSA tratada a pH = 1 durante una 1 hora; (b) PES (---) y PES/PPy-AQSA tratada a pH = 13 durante una 1 hora. También se incluye el modelo teórico de *feedback* + (...). Las curvas fueron obtenidas un microelectrodo de Pt de 100 μm en una disolución de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 0.01 M y KCl 0.1 M a una velocidad de aproximación de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. El microelectrodo se polarizó a un potencial de -400 mV vs Ag/AgCl.

Por medio de la microscopía SECM, se obtuvieron imágenes 2D y 3D sobre este tipo de superficies. En el caso de muestras textiles, el efecto de la topografía sobre la corriente i_T medida resulta característico. Una imagen SEM de PES/PPy- $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ se muestra en la figura 23 superpuesta con la imagen SECM en 2D.

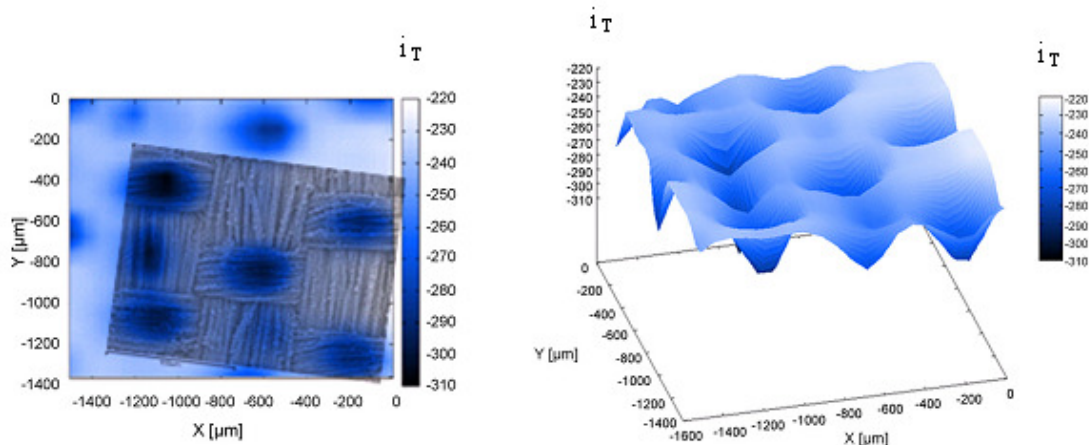


Figura. 23. Imágenes SECM en 2D y 3D con una micrografía SEM del substrato textil superpuesta. Dichas imágenes fueron obtenidas con el microelectrodo desplazándose a “altura constante”, con el método *comb*, sobre una muestra de PES/PPy- $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, 0.25 cm^2 área geométrica a su OCP. Un microelectrodo de Pt de 100 μm de diámetro interno se posicionó inicialmente a una distancia aproximada de 50 μm sobre la superficie del substrato, en una disolución $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 0.01 M y KCl 0.1 M. La velocidad de barrido fue de $200 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

De los resultados de la figura 23 podemos concluir que:

- El valor de $i_{T, \infty}$ para el microelectrodo de 100 μm fue de $i_{T, \infty} = -146 \text{ nA}$. Teniendo en cuenta que las i_T medidas durante el barrido de la superficie presentan valores superiores [-220, -310], se observa una situación de *feedback* + a lo largo de la superficie escaneada.
- Por otro lado al hacerse el barrido a “altura constante” la distancia entre sustrato y microelectrodo varía de acuerdo con la topografía del tejido. Este hecho hace que los diferentes grados de *feedback* + obtenidos reproduzcan la forma del tejido de PES.

C. Caracterización SECM de un tejido de PES recubierto de PANI

C. 1. Antecedentes

Dentro del contexto del desarrollo de tejidos con conductividad eléctrica basados en polímeros conductores se desarrolló un tejido de PES recubierto con PANI. En la bibliografía es posible encontrar diferentes artículos sobre la polimerización de PANI utilizando diferentes tejidos. Así, se pueden citar tejidos de: PES [71-74], nylon 6 [71, 75, 76], lana [74, 77], acrílicos [74, 77] y algodón [74, 77, 78]. Entre las posibles aplicaciones de un tejido recubierto de PANI recogidas en la bibliografía se encuentran:

- En sensores de amoníaco [75].
- Como material aislante de la radiación electromagnética [72, 78].
- En dispositivos para la disipación de carga estática [79].
- En ciertos dispositivos electromecánicos [73].
- Para recuperación de metales preciosos [76].

Puesto que el tejido de PES es un material no conductor, la síntesis de PANI se realizó siguiendo un procedimiento químico de oxidación de la anilina con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Durante la síntesis de polímeros conductores, al igual que ocurría con el PPy, en la estructura de la PANI se forman cargas positivas que son responsables de la conducción electrónica (polarones y bipolarones).

Estas cargas son compensadas por contraiones para mantener el principio de electroneutralidad. En la síntesis de PANI, los contraiones empleados provienen de los ácidos utilizados en el medio. En nuestro trabajo se utilizaron los ácidos HCl y H₂SO₄. Para la caracterización de muestras PES/PANI se han utilizado diversas técnicas instrumentales [80]. Así, para la caracterización química se ha utilizado las técnicas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR), energía dispersiva rayos X (EDX) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Con esta última técnica se pudo medir, también, el nivel de dopado del polímero (N^+/N_{total}). La morfología de los recubrimientos se ha observado mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM). Por otro lado, las propiedades electroquímicas en disolución de PES/PANI se han puesto de manifiesto mediante medidas de impedancia electroquímica (EIS) y por medio de la voltametría cíclica (CV).

El análisis por microscopía SECM de muestras de tejido recubiertas con PANI se realizó siguiendo la misma metodología que en el análisis de las muestras de PES/PPy. En la parte experimental del presente apartado se indicarán bajo que parámetros se obtuvieron las curvas de aproximación y las imágenes SECM, junto con las conclusiones que se pueden extraer de las mismas.

C.2. Experimental

C. 2. 1. Síntesis química de PANI sobre PES

El tejido de PES utilizado en esta sección es el mismo que el utilizado para la polimerización de PPy (ver apartado B. 2. 1). Para la preparación de muestras de tejido se cortaron trozos de tejido de 6 cm x 6 cm que se desengrasaron previamente con acetona en un baño de ultrasonidos. Para la preparación del medio de síntesis se preparó una disolución acuosa de anilina a una concentración de 2 g·l⁻¹. Como relación óptima entre monómero y agente oxidante se elige el valor de 1.25 de acuerdo con lo recogido en la referencia [81]. La síntesis de PANI tiene lugar en medio ácido eligiéndose los ácidos H₂SO₄ o HCl a una concentración 0.2 M.

El procedimiento de síntesis consta de varias etapas que se describen a continuación:

- Adsorción de la anilina y el ácido por el tejido de PES durante 30 minutos a temperatura ambiente.
- Se agregan 50 ml de la disolución de oxidante $K_2S_2O_8$ gota a gota durante un periodo de 180 minutos sin agitación mecánica. Cabe mencionar que la polimerización de anilina tiene un periodo de inducción [81] que depende de la concentración de reactivos; en las condiciones experimentales empleadas en el presente trabajo este tiempo de inducción dura aproximadamente 10 minutos.
- Después del tiempo de reacción, el tejido recubierto de PANI fue lavado con una disolución acuosa de ácido (H_2SO_4 o HCl ambos en una concentración 0.2 M) para eliminar la PANI que no se ha fijado a las fibras.
- Finalmente las muestras se pesaron obteniéndose un incremento del 6 % para el tejido PES/PANI- HSO_4^- y del 2 % para el de PES/PANI- Cl^- .

En la figura 24 se muestra los resultados del análisis por EDX de las muestras de PES/PANI- HSO_4^- y PES/PANI- Cl^- .

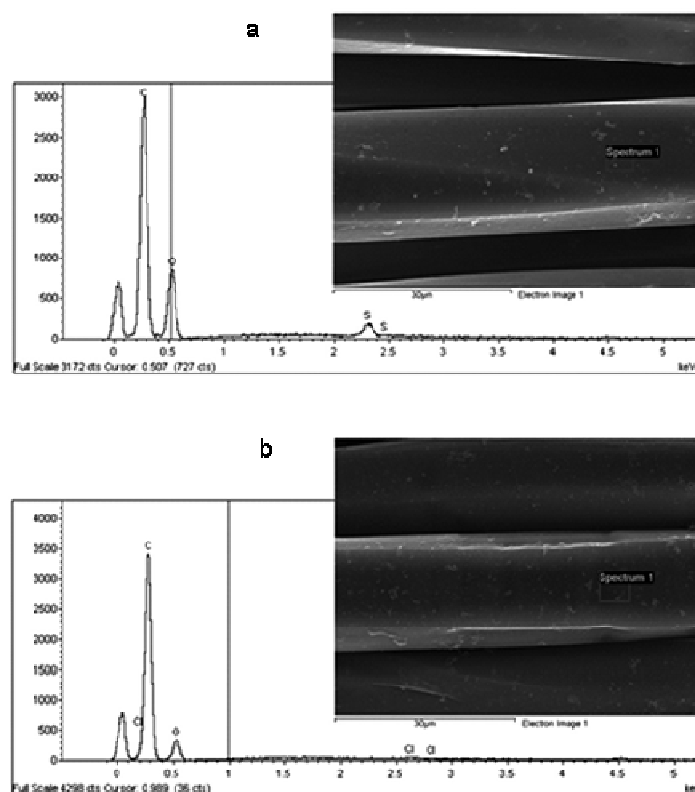


Figura 24. Micrografías y análisis EDX de (a) PES/PANI- HSO_4^- y (b) PES/PANI- Cl^- .

En la figura 24a aparece una banda correspondiente a S a 2.307 keV debida a la incorporación del anión HSO_4^- como contraión en la estructura de la PANI. En el caso de PES/PANI- Cl^- , la presencia de la banda a 2.622 keV indica la incorporación del Cl^- como ión dopante en la estructura del polímero.

En la figura 25 se muestran las micrografías SEM de las muestras PES/PANI- HSO_4^- y PES/PANI- Cl^- . Se observa una gran diferencia entre ambas. La PANI- HSO_4^- presenta una estructura globular en forma de copos. La estructura de PES/PANI- Cl^- es más suave y con menor tamaño de grano. A diferencia de lo que ocurría con las muestras de PPy no se observan agregados después del lavado de las muestras.

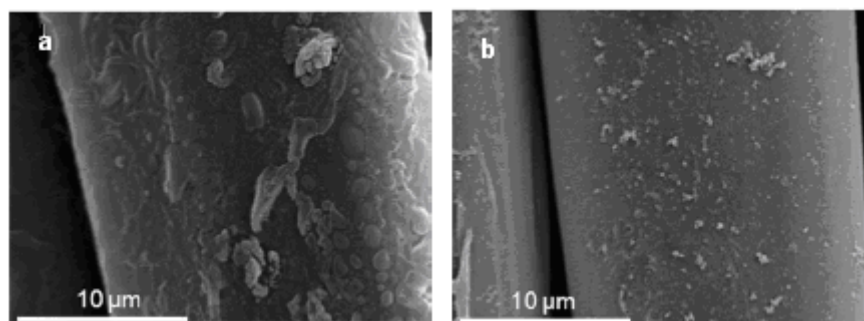


Figura 25. Micrografías SEM 5000x de (a) PES/PANI- HSO_4^- y (b) PES/PANI- Cl^- .

C. 2. 2. Microscopía SECM

Las medidas SECM se realizaron tanto a muestras de tejido PES/PANI- HSO_4^- como a muestras de tejido PES/PANI- Cl^- . Las curvas de aproximación I_T vs L en modo *feedback* se obtuvieron en una disolución de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 0.01 M y Na_2SO_4 o NaCl , 0.1 M para las muestras de PES/PANI- HSO_4^- o PES/PANI- Cl^- , respectivamente. La electroactividad de las muestras se analizó a valores de pH de 2.5 y 5.5. El pH de las disoluciones se ajustó, respectivamente, con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$ y HCl/NaOH para las muestras de PES/PANI- HSO_4^- y PES/PANI- Cl^- , respectivamente. De nuevo, para el análisis de las muestras textiles, se utilizó un microelectrodo de Pt de 100 μm de diámetro interno polarizado a un potencial de -300 mV vs Ag/AgCl para llevar a efecto la reducción del mediador a la corriente de difusión límite, $i_{T, \infty}$. Los experimentos SECM se realizan en atmosfera inerte de N_2 y con las disoluciones desaireadas.

C. 3. Resultados y conclusiones

C. 3. 1. Curvas de aproximación e imágenes SECM para PES/PANI-HSO₄⁻ y PES/PANI-Cl⁻ a pH 2.5 y 5.5

En la figura 26 se muestra una selección de curvas de aproximación obtenidas sobre diferentes puntos escogidos aleatoriamente a lo largo de las superficies de PES/PANI-HSO₄⁻ y PES/PANI-Cl⁻ a un pH = 2.5. Como puede observarse, las curvas describen una situación de *feedback* + y su trayectoria se ajusta a la ecuación teórica prevista para el modelo de *feedback* + (ver ecuación 6). Este hecho indica que las superficies de las muestras están recubiertas homogéneamente con PANI y que el polímero presenta unas propiedades electrocatalíticas muy buenas con una cinética heterogénea rápida a la hora de reoxidar el mediador.

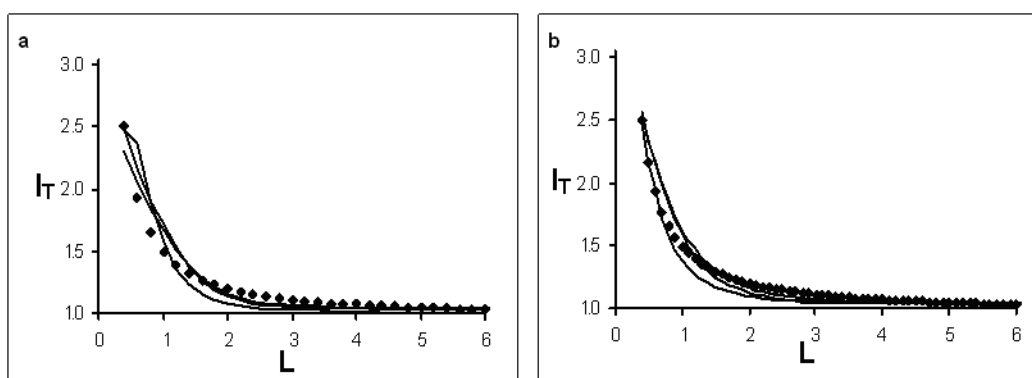


Figura 26. Curvas de aproximación a pH 2.5 para (a) PES/PANI-HSO₄⁻ y (b) PES/PANI-Cl⁻. También se han incluido la curva del modelo teórico de *feedback* + (•••). Las curvas de aproximación se obtienen con un microelectrodo de Pt de 100 μm de diámetro interno en una disolución Ru(NH₃)₆³⁺ 0.01 M en Na₂SO₄ o KCl de 0.1 M para PES/PANI-HSO₄⁻ y PES/PANI-Cl⁻, respectivamente. El microelectrodo se polarizó a -300 mV vs Ag/AgCl. La velocidad de aproximación fue de 10 μm·s⁻¹.

En la figura 27 se muestran las curvas de aproximación para las muestras de PES/PANI-HSO₄⁻ y PES/PANI-Cl⁻ a pH = 5.5. Se observa un cambio en el comportamiento electroquímico del material. Las curvas de aproximación muestran una situación de *feedback* - con valores de $I_T < 1$. La razón por la que la PANI pierde su electroactividad está en la desprotonación a valores de pH > 4. En bibliografía aparece recogida una estimación de la pérdida de conductividad que es de 10 órdenes de magnitud [82].

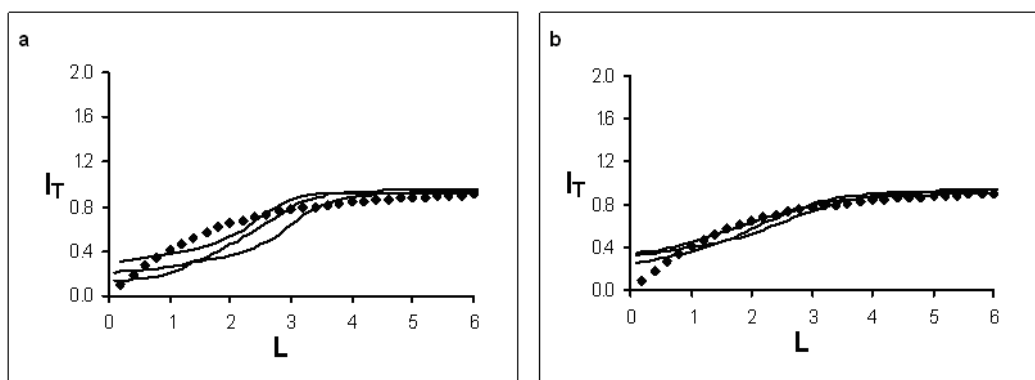


Figura 27. Curvas de aproximación a $\text{pH} = 5.5$ para (a) PES/PANI-HSO_4^- y (b) PES/PANI-Cl^- . También se han incluido la curva del modelo teórico de *feedback* - (---). Las curvas de aproximación se obtienen con un microelectrodo de Pt de $100\ \mu\text{m}$ de diámetro interno en una disolución $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ $0.01\ \text{M}$ en Na_2SO_4 o KCl de $0.1\ \text{M}$ para PES/PANI-HSO_4^- y PES/PANI-Cl^- , respectivamente. El microelectrodo se polarizó a $-300\ \text{mV}$ vs Ag/AgCl . La velocidad de aproximación fue de $10\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Finalmente, para concluir este apartado, en la figura 28 mostramos una imagen SECM en 3D de la muestra PES/PANI-Cl^- a $\text{pH} = 2.5$.

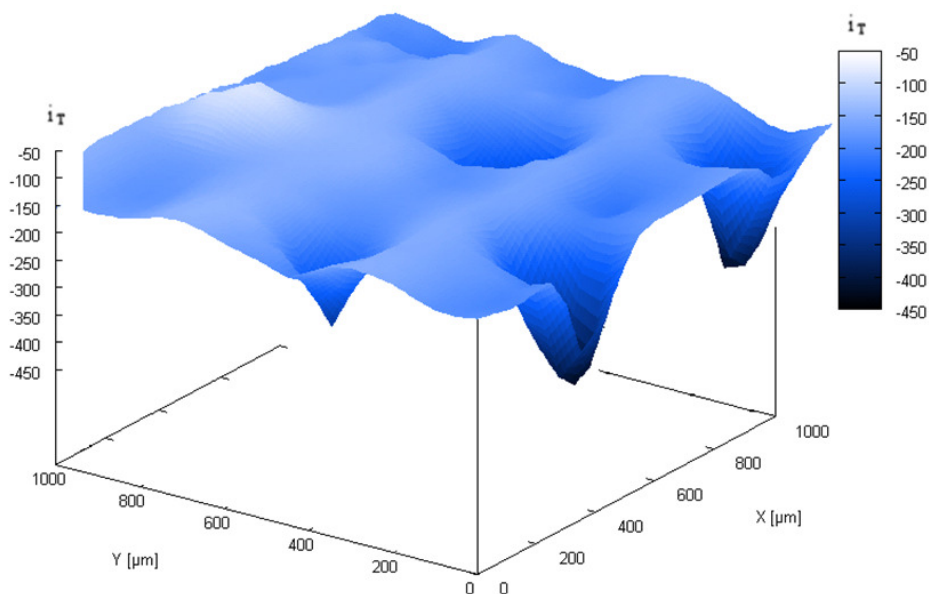


Figura 28. Imagen SECM de una muestra de PES/PANI-Cl^- en 3D obtenida en una disolución de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ $0.01\ \text{M}$ y KCl de $0.1\ \text{M}$ a $\text{pH} = 2.5$. El microelectrodo de Pt de $100\ \mu\text{m}$ de diámetro interno se posicionó inicialmente sobre la superficie del sustrato a una distancia aproximada de $60\ \mu\text{m}$. El microelectrodo se desplaza a “altura constante” siguiendo una trayectoria *comb* a $100\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

El valor de la corriente de difusión límite en este caso es $i_{T, \infty} = -137$ nA. Como se puede observar existe un “defecto” en la superficie del tejido ($i_T = -50$ nA) lo que origina un *feedback*- en esa zona. Esta situación puntual muestra la ventaja de la microscopía SECM a la hora de medir localmente la electroactividad de una superficie. El resto de la superficie muestra una situación de *feedback* + con valores de $i_T > i_{T, \infty}$. Análogamente a lo que se observó con las muestras de PES/PPy, la influencia de la topografía en la variación de la corriente del microelectrodo i_T , es notoria. La imagen de la actividad electroquímica sobre la superficie del substrato reproduce la topografía del tejido. Las partes más elevadas del tejido producen un aumento de la corriente ya que la distancia entre microelectrodo y substrato disminuye. Por otro lado, las partes más bajas del tejido generan corrientes menores porque la distancia entre el microelectrodo y el substrato aumenta.

D. Caracterización SECM de hilos de Pt recubiertos con PANI y Pt electrodispersado (Pt/PANI-Pt)

La primera parte del presente capítulo, dedicada a fundamentos y a la explicación de casos prácticos de aplicación de la microscopía SECM, se ha centrado en un tipo de muestras que comparten dos características: una la de ser muestras “suficientemente” grandes y otra la de no estar conectadas a fuente de alimentación externa (*unbiased*). No obstante, dentro del contexto de la utilización de materiales recubiertos de PANI, se fabricó un tipo de muestra basado en un hilo de Pt recubierto de PANI sintetizada electroquímicamente y sobre la que se había electrodispersado Pt. En este caso, la correspondencia entre muestra de análisis para microscopía SECM y electrodo es inmediata. Por este motivo, en este apartado, los análisis SECM se hicieron con el substrato polarizado. El término “suficientemente” grande carece de importancia en este caso ya que no es necesario exigir un tamaño de muestra “suficientemente” grande para que la superficie exterior (la que no está situada directamente debajo del microelectrodo) adquiera un potencial suficiente para reducir/oxidar el mediador presente en el seno de la disolución (ver el proceso 3 de la figura 8).

La dispersión de Pt sobre diferentes sustratos ha sido empleada como un procedimiento para aumentar la electroactividad de dichas superficies ya que a las propiedades electrocatalíticas y conductoras del Pt se une un aumento del área específica por la presencia de nanopartículas de Pt. Se han utilizado diferentes sustratos en los que depositar nanopartículas de Pt. Cabe citar en ellos al grafeno [83], a los nanotubos de carbono [84], a las nanofibras de carbono [85], al grafito [86], al tejido de carbono [87], al Ti [88] y a los polímeros conductores [89-94].

Varios métodos se han empleado para depositar las partículas de Pt [95]. No obstante, los métodos electroquímicos son los más utilizados por ser más eficientes y de fácil control. Los métodos electroquímicos se pueden realizar a potencial controlado (potenciostáticos) [86, 88, 90, 91, 93, 95] o por medio de una voltametría cíclica (potenciodinámicos) [85, 89, 91, 92].

Un soporte de Pt recubierto de un material polimérico resulta ser especialmente adecuado para realizar la electrodeposición de partículas de Pt, ya que la superficie polimérica, al poseer una estructura porosa presenta una gran área superficial junto con una buena conductividad. Tanto PANI [89, 91, 93, 95] como PPy [90, 92, 94] se han utilizado como sustratos para la electrodeposición de Pt.

Entre las técnicas instrumentales utilizadas para la caracterización de este tipo de electrodos, figura la técnica de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica permite la observación de la morfología superficial y de la distribución de las nanopartículas de Pt [96, 97]. Además, las medidas obtenidas con la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDX) permitieron conocer la composición elemental de la superficie [96, 97].

La microscopía SECM ha sido utilizada en este apartado con el fin de estudiar la electroactividad de electrodos de Pt modificados con PANI. En bibliografía, mediante esta técnica, se han estudiado las características morfológicas de la PANI, el mecanismo de intercambio de protones y el conocimiento de los productos generados en un proceso de degradación anódica [98].

D. 1. Experimental

D. 1. 1. Preparación de los electrodos

D. 1. 1. 1. Preparación de hilos de Pt/PANI

La síntesis potenciodinámica de PANI sobre hilos de Pt, se realizó en una disolución de anilina 0.1 M y H₂SO₄ 0.5 M. La célula electroquímica empleada adopta la configuración de cuatro electrodos; dos contraelectrodos (CE) de acero inoxidable, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M KCl) y un hilo de Pt como electrodo de trabajo (WE) de 0.5 mm de diámetro y con una pureza del 99.99 %. El motivo por el que se utilizaron dos CE es el de crear una mejor distribución del campo eléctrico alrededor del WE. Previamente al proceso de síntesis, el WE recibe un tratamiento térmico en llama de acuerdo con el método desarrollado por Clavilier [99]. Como es habitual en todos los experimentos realizados en el presente capítulo, se llevaron a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno (N₂ Premier X50S). Las disoluciones se preparan utilizando agua ultrapura proporcionada por el equipo Elix 3 Millipore-Milli-Q Advantage A10 con una resistividad cercana a los 18.2 MΩ·cm. La síntesis potenciodinámica de PANI se realice ciclando 13 veces el potencial entre -125 mV y 875 mV a 50 mV·s⁻¹. En estas condiciones el espesor del recubrimiento se estima en ~ 0.4 μm [89] que se considera óptimo para la posterior síntesis de platino

D. 1. 1. 2. Preparación de los hilos de Pt/PANI-Pt

La electrodeposición de Pt sobre electrodos de Pt/PANI se realizó en una disolución de ácido hexacloroplatínico, H₂PtCl₆·6H₂O, 5 mM en H₂SO₄ 0.5 M. En este caso se utilizó la misma configuración de célula con cuatro electrodos que en la síntesis de PANI. La dispersión de Pt fue realizada potencioestáticamente a un potencial de -105 mV vs Ag/AgCl. La zona de deposición de Pt sobre el electrodo de Pt/PANI fue controlada recubriéndola con cinta de teflón[®]. La deposición continuó durante el tiempo necesario para lograr pasar cargas de 300, 600, 900 y 1200 mC·cm⁻². Estudios realizados (que no se incluyen en el presente trabajo) concluyen que 600 mC·cm⁻² es la densidad de carga necesaria para dispersar la cantidad óptima de Pt con menor tamaño de nanopartícula.

En la figura 29 se muestra una micrografía SEM de la superficie de un electrodo de Pt/PANI-Pt obtenido potencioestáticamente tras pasar una carga de $600 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($300 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)

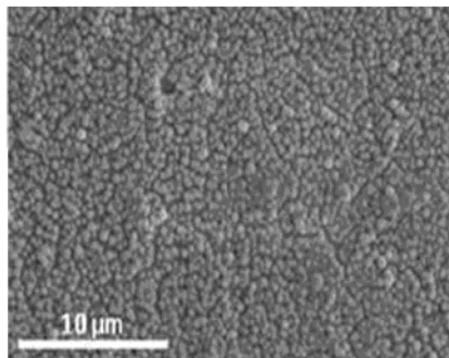


Figura. 29. Micrografía SEM de un electrodo de Pt/PANI-Pt obtenido potencioestáticamente tras pasar una carga de $600 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $-105 \text{ mV vs Ag/AgCl (3M KCl)}$.

D. 2. Microscopía SECM

Las medidas SECM obtenidas en el presente estudio se realizaron con un microelectrodo de Pt de $25 \mu\text{m}$ de diámetro interno. Los hilos de Pt/PANI-Pt se doblan formando un ángulo recto y se pegan a los portaobjetos con una resina de tipo epoxi. Debido a la geometría cilíndrica del sustrato, la posición inicial del microelectrodo se obtuvo acercando verticalmente el microelectrodo en la dirección z hasta conseguir entrar en la zona de influencia del sustrato *feedback* +. A continuación, el microelectrodo se mueve horizontalmente hasta obtener el punto de máxima ganancia en corriente. Este será el punto óptimo sobre el que se van a obtener las diferentes curvas de aproximación.

Los experimentos SECM se realizaron en una disolución $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 0.01 M y Na_2SO_4 0.1 M ajustando el pH a 2.5 y 5.5. El potencial de polarización del microelectrodo fue de $-300 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ ya que a este potencial la reducción del $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ se realiza en condiciones de difusión pura a su $i_{T, \infty}$. De acuerdo con el voltograma de la figura 30, para el electrodo de Pt/PANI, se eligió a un potencial de polarización de $600 \text{ mV vs Ag/AgCl}$.

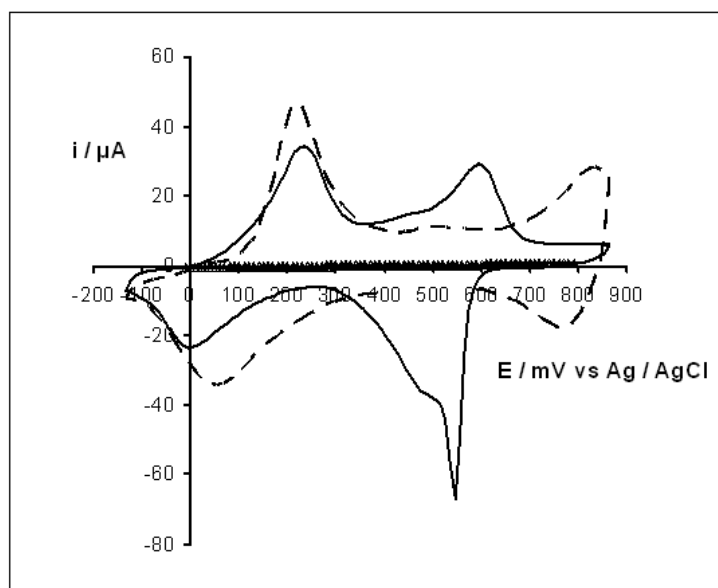


Figura. 30. Voltagrama cíclico de un electrodo de Pt/PANI en una disolución de Na_2SO_4 0.1 M a los valores de pH de 0.3 (----), 2.5 (—) y 5.5 (ΔΔΔΔ). Velocidad de barrido: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Como puede observarse en los voltagramas de la figura 30, el electrodo de Pt/PANI a un pH de 5.5 se encuentra desactivado. Para comprobar la influencia del Pt disperso, se realizará una experiencia SECM con los dos electrodos de Pt/PANI y de Pt/PANI-Pt a pH = 2.5 y 5.5 polarizados a 600 mV vs Ag/AgCl.

D. 3. Resultados y conclusiones

D. 3. 1. Curvas de aproximación SECM sobre un hilo de Pt/PANI-Pt polarizado

Las curvas de aproximación de la figura 31 obtenidas para el electrodo de Pt/PANI a un pH = 2.5 muestra una clara situación de *feedback* + con un buen ajuste con la curva teórica prevista según el modelo para un *feedback* +. Por el contrario, a un valor de pH = 5.5, se observa un cambio total en las propiedades conductoras del electrodo. Este cambio de comportamiento se debe a la pérdida de electroactividad como consecuencia de la desprotonación de la PANI y de ahí el *feedback* - observado. De nuevo se observa un buen ajuste entre la curva experimental y la teórica prevista por el modelo para el *feedback* -.

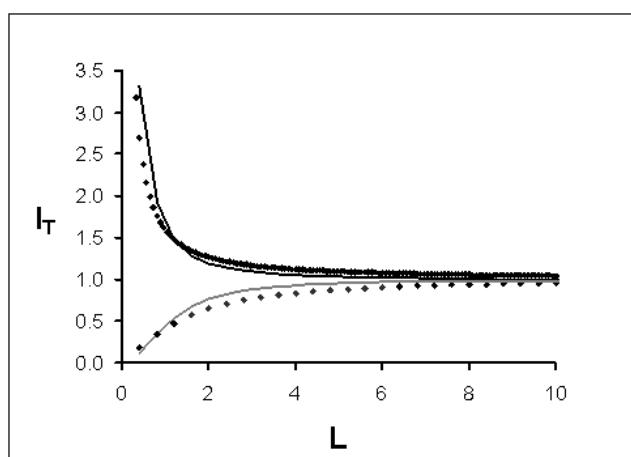


Figura. 31. Curva de aproximación sobre un electrodo en forma de hilo de Pt/PANI polarizado a 600 mV vs Ag/AgCl en una disolución $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 0.01 M y Na_2SO_4 0.1 M a pHs 2.5 (—) y 5.5 (—). La velocidad de aproximación fue de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. El microelectrodo de $25 \mu\text{m}$ se polarizó a -300 mV vs Ag/AgCl. También se incluyen las curvas de los modelos teóricos de los *feedback* + y - (•••).

Por otro lado, en la figura 32 se muestra la curva de aproximación obtenida sobre el electrodo de Pt/PANI-Pt a pH = 5.5.

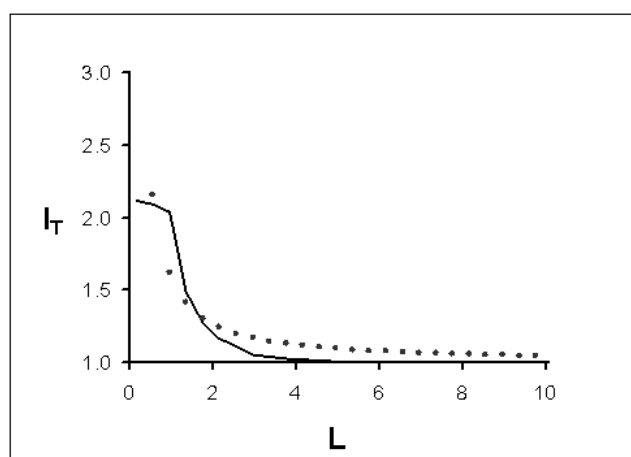


Figura. 32. Curva de aproximación sobre un electrodo en forma de hilo de Pt/PANI-Pt que se encuentra polarizado a 600 mV vs Ag/AgCl en una disolución $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 0.01 M y Na_2SO_4 0.1 M a pH 5.5 (—). La velocidad de aproximación fue de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. El microelectrodo de $25 \mu\text{m}$ se polarizó a -300 mV vs Ag/AgCl. La curva del modelo del *feedback* + también aparece representada (•••).

El cambio en el comportamiento electroquímico del electrodo se entiende por el cambio de interfase que se ha originado por la presencia de las nanopartículas de Pt sobre el electrodo original de Pt/PANI.

Este resultado avalaría, desde el punto de vista electroquímico, el grado de homogeneidad y uniformidad del recubrimiento observado en la micrografía SEM (figura 29).

E. Caracterización SECM de un tejido de PES recubierto con óxido de grafeno reducido (RGO)

E. 1. Antecedentes

El grafeno es un material que ha recibido una gran atención durante los últimos años gracias a sus propiedades electrónicas, mecánicas y térmicas [100-107]. Diferentes métodos se han utilizado para la producción de grafeno. La exfoliación mecánica fue el primer método utilizado para producir capas de grafeno [100], no obstante, la cantidad de grafeno obtenida era mínima comparada con la que se obtiene con métodos químicos [108-109]. No obstante para la producción a gran escala de materiales basados en el grafeno se han propuesto *composites* de grafeno [110].

Como ya se indicó en los apartados dedicados a la síntesis de PPy y PANI sobre PES, el empleo de tejidos como soporte para materiales conductores presenta numerosas ventajas entre las que se pueden citar su flexibilidad, sus propiedades mecánicas, su ligereza y la gran área superficial que proporcionan.

No existe mucha información en lo concerniente a la fabricación de materiales textiles recubiertos con grafeno. Yu *et al.* [111] depositaron grafeno directamente sobre el tejido y posteriormente electrodepositaron MnO₂ con la idea de fabricar supercondensadores. Otra estrategia consiste en conseguir que láminas de óxido de grafeno (GO) se adsorban sobre el tejido y posteriormente reducir las mediante Na₂S₂O₄ [112] o hidrazina [113]. Las láminas de GO son adsorbidas por la superficie del material textil mediante fuerzas de atracción entre los grupos funcionales presentes en la superficie del tejido (grupos C-O y C=O) y los grupos oxidados presente en las láminas de GO.

Para la caracterización de las láminas de grafeno se han utilizado técnicas instrumentales tales como la microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [114].

Además, por medio de la voltametría cíclica se han estudiado las propiedades electroquímicas del grafeno utilizando diferentes pares redox tales como $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ y $\text{Fe}^{3+/2+}$ [114]. Recientemente, nuestro grupo de investigación, ha publicado dos artículos sobre el grafeno para cuya caracterización estructural y electroquímica se han empleado las técnicas de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la microscopía electrónica de barrido de (SEM), la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), la voltametría cíclica y la microscopía electroquímica de barrido (SECM) objeto del presente trabajo [115, 116].

E. 2. Experimental

El tejido de PES es el mismo que el utilizado como sustrato de los polímeros conductores en los apartados anteriores. No obstante, a modo de recordatorio, las volvemos a indicar en este apartado: densidad superficial, $140 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$; 20 hilos de urdimbre por cm, (urdimbre de 167 dtex de densidad lineal); 60 hilos de trama por cm, (trama de 500 dtex de densidad lineal). El tamaño de las muestras utilizadas para efectuar la síntesis fue de aproximadamente 6 cm x 6 cm.

Por otro lado, como ha sido habitual a lo largo de todas las experiencias realizadas en el presente capítulo, las disoluciones se desoxigenan manteniéndose una atmósfera inerte de nitrógeno y se preparan con agua ultrapura de $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$.

E. 2. 1. Síntesis de RGO

El sustrato textil recubierto con la forma reducida del óxido de grafeno (RGO) se obtuvo siguiendo el procedimiento de Fugetsu *et al.* [112]. Los pasos seguidos son los siguientes:

- Se prepara una disolución que contiene GO en una concentración $3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ mezclando los polvos de GO monocapa con agua en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos.

- El textil de PES se introduce en la disolución anterior durante 30 minutos hasta obtener el teñido del tejido. El tejido así obtenido se deja secar a temperatura ambiente durante 24 horas.
- Se lleva a efecto la reducción del GO en una solución que contiene $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ a una temperatura aproximada de 90°C .

Repetiendo el procedimiento anterior un número de veces, se obtuvieron muestras con un diferente número de capas de RGO que se denominan PES/G_i, siendo “i” el número de capas. Siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente pero sin efectuar la reducción, se sintetizó una muestra cubierta con óxido de grafeno (PES/GO) para comparar los diferentes resultados.

En la figura 33 se muestra una micrografía de un tejido de PES recubierto de 1 y 4 capas de grafeno a distintas resoluciones.

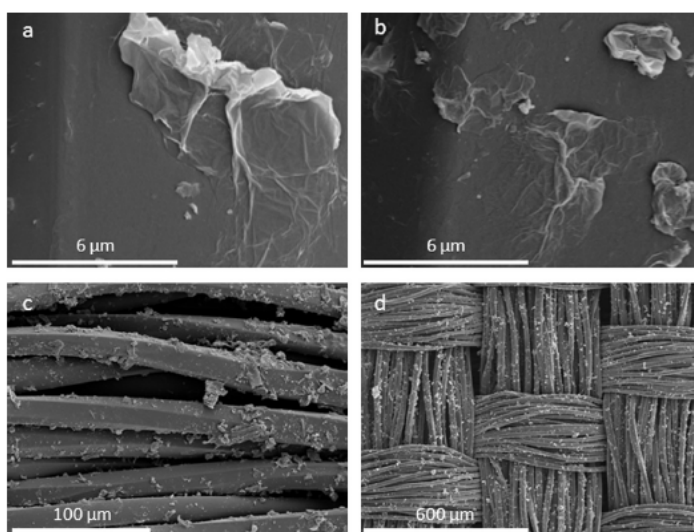


Figura. 33. Micrografías SEM de (a) PES/G1 (10000x), (b) PES/G1 (10000x), (c) PES/G4 (500x) y (d) PES/G4 (100x).

Observar por medio de la microscopía SEM las láminas de grafeno sobre las fibras de PES resulta difícil. Como puede observarse en las figuras 33a y b, la lámina de grafeno aparece recogida en ciertos puntos y eso posibilita su observación. Este efecto ha sido descrito en la literatura para composites de grafeno-poliestireno [117].

Las figuras 33c y d muestran las micrografías SEM obtenidas cuando las fibras de PES se hallan completamente recubiertas con RGO.

E. 2. 2. Microscopía SECM

Para la obtención de las curvas de aproximación y las imágenes SECM se siguen las mismas consideraciones que las establecidas anteriormente en los estudios SECM efectuados con muestras textiles recubiertas de polímeros conductores. En la parte dedicada a la presentación de resultados se indican las variables experimentales utilizadas. Indicar que en este apartado se han utilizado los mediadores $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ para observar la respuesta electroquímica de la superficie del grafeno.

E. 3. Resultados y conclusiones

E. 3. 1. Curvas de aproximación e imágenes SECM

En la figura 34 se muestra una selección de las curvas de aproximación obtenidas sobre una superficie recubierta con una lámina de GO.

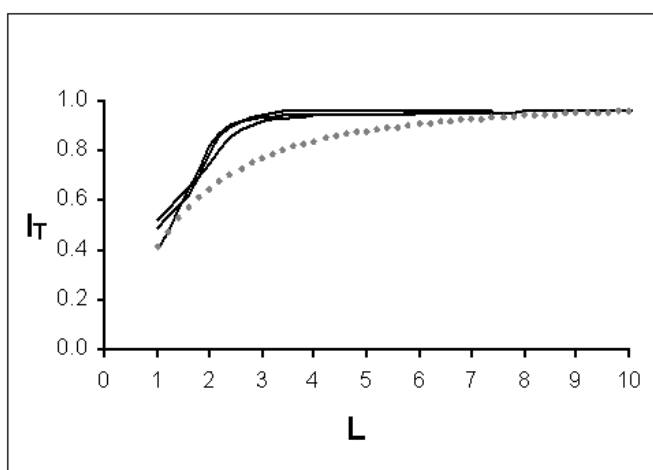


Figura. 34. Curvas de aproximación sobre una superficie PES/GO. Las curvas se obtuvieron con un microelectrodo de Pt en forma de disco de 100 μm en una disolución de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 0.01 M en KCl 0.1 M. El microelectrodo se encuentra polarizado a un potencial de - 400 mV vs Ag/AgCl. La velocidad de aproximación fue de 10 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. También se incluye la curva teórica para el *feedback* - puro (***).

Como puede observarse, cuando el microelectrodo se aproxima a la superficie siguiendo la dirección del eje z , se produce un decrecimiento de la corriente normalizada $I_T < 1$. Este hecho es indicativo de que la superficie de GO no es capaz de reoxidar la forma reducida del mediador, creándose una situación de *feedback* -. Este resultado puede explicarse por la ruptura de la conjugación sp^2 en la estructura del grafeno lo que se traduce en la naturaleza no conductora de la especie GO [118].

En la figura 35 se muestra una selección de las curvas obtenidas para una superficie de PES/G4. El motivo de recubrir la superficie con 4 capas de grafeno es el de tener la completa seguridad del total recubrimiento da la superficie de PES. En este caso, además, se utilizan los mediadores $Ru(NH_3)_6^{3+}$ y $Fe(CN)_6^{3-}$ para observar si se producen diferencias en el análisis SECM.

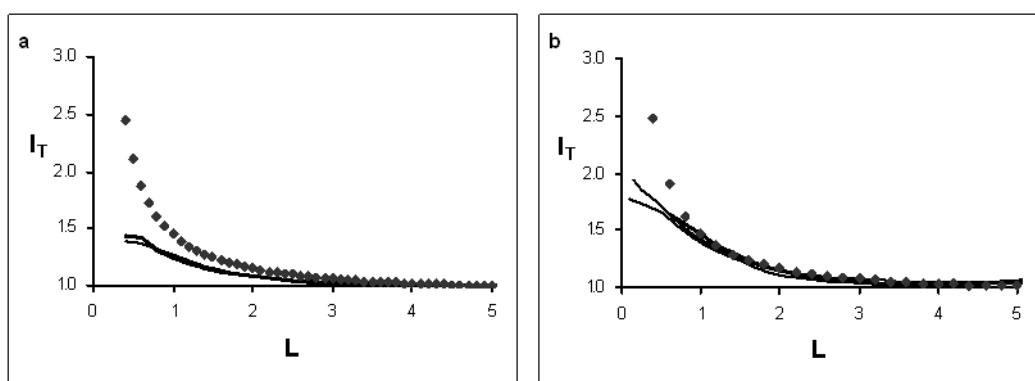


Figura. 35. Curvas de aproximación sobre una superficie PES/G4. Las curvas se obtuvieron con un microelectrodo de Pt en forma de disco de $100 \mu m$ en una disolución (a) $Ru(NH_3)_6^{3+}$ $0.01 M$ en KCl $0.1 M$ y (b) $Fe(CN)_6^{3-}$ $0.01 M$ en KCl $0.1 M$. El microelectrodo se encuentra polarizado a los potenciales de $-400 mV$ para $Ru(NH_3)_6^{3+}$ y $0 mV$ vs $Ag/AgCl$ para $Fe(CN)_6^{3-}$. Las velocidades de aproximación fueron de $10 \mu m \cdot s^{-1}$. También se incluye la curva teórica para el *feedback* + puro (***).

Si se comparan las curvas de aproximación obtenidas para la muestra recubierta con 4 capas de RGO con las obtenidas para la muestra PES/GO, se observa un cambio significativo de tendencia. Cuando el microelectrodo se acerca a la superficie de la muestra PES/G4, la curva de la corriente normalizada experimenta una tendencia creciente $I_T > 1$. Esto indica que la superficie, a su OCP, es capaz de reoxidar las formas reducidas del mediador $Ru(NH_3)_6^{2+}$ y $Fe(CN)_6^{4-}$.

Si se comparan las curvas de aproximación de las figuras 35a y b, se observa que la ganancia en corriente es mayor para el mediador $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Una explicación a este hecho se encontraría en los estudios realizados por Tang *et al.* [114]. Estos autores han cuantificado el valor de la constante de transferencia electrónica, k_{app}^0 , para los mediadores $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ utilizando un electrodo de carbono vítreo recubierto de RGO que fue sintetizado siguiendo un procedimiento químico que implica oxidación de grafito, exfoliación ultrasónica y reducción química [119]. Según este trabajo, los valores de k_{app}^0 son $0.49 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y $0.18 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ para $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ de ahí que la ganancia en corriente de las curvas de aproximación para el mediador $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sea mayor. Como la ganancia en corriente es mayor para el mediador ferricianuro, el siguiente experimento, consistente en observar el efecto del aumento del número de capas de recubrimiento, se efectuará con este mediador ya que proporciona una mayor sensibilidad.

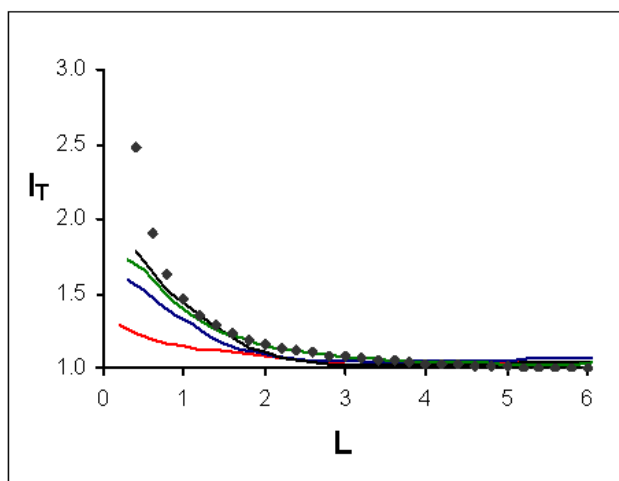


Figura. 36. Curvas de aproximación sobre superficies de PES/G1 (—), PES/G2 (—), PES/G3 (—), PES/G4 (—). Las curvas se obtuvieron con un microelectrodo de Pt en forma de disco de $100 \mu\text{m}$ en una disolución $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 0.01 M en KCl 0.1 M . El microelectrodo se encuentra polarizado a 0 mV vs Ag/AgCl . Las velocidades de aproximación fueron de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. También se incluye la curva teórica para el *feedback* + puro (•••).

Como puede observarse en la figura 36, a medida que se incrementa el número de capas se incrementa la electroactividad de la superficie de la muestra PES/Gi. Esto se debe a que se incrementa el grado de recubrimiento de la superficie no conductora de PES y la interconexión entre capas de grafeno superpuestas.

No obstante, para PES/G3 y PES/G4, no se observa gran diferencia lo cual nos permite establecer como correcto la superposición de 4 capas durante el procedimiento de síntesis.

En base a las curvas de aproximación mostradas anteriormente, se obtuvieron imágenes SECM en 2D y 3D para las muestras analizadas. Así, en la figura 37 se muestran las imágenes SECM de una muestra de PES/GO. Como puede observarse, las variaciones de corriente reflejan la influencia de la topográfica, pero en este caso, dentro de una situación de *feedback* -.

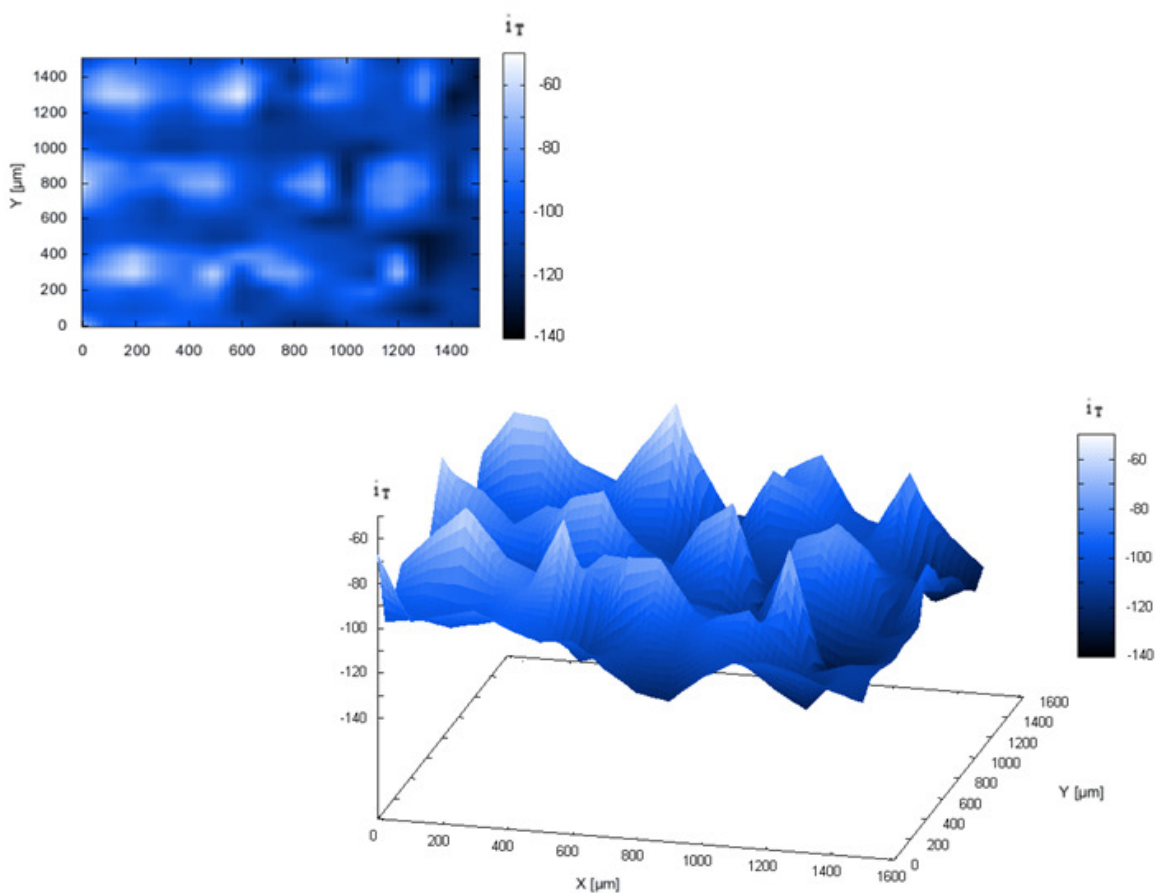


Figura 37. Las imágenes SECM en 2D y 3D fueron obtenidas con un microelectrodo de Pt de 100 μm desplazándose a “altura constante”, siguiendo una trayectoria *comb*, sobre una muestra de PES/GO. La velocidad de barrido fue de 200 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La disolución utilizada fue $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 0.01 M en KCl 0.1 M. El microelectrodo estaba polarizado a un potencial de - 400 mV vs Ag/AgCl.

La obtención de estas imágenes resulta más difícil ya que la variación de la corriente es menor que en el *feedback* +. Este hecho se debe a que el margen que se tiene para posicionar el microelectrodo dentro del campo, teniendo en cuenta que el microelectrodo al moverse lateralmente no debe tocar la superficie, es más pequeño. La corriente de partida con el electrodo posicionado dentro de la influencia del substrato era de $i_T = -86.6$ nA para un valor de $i_{T, \infty} = -143$ nA. Las variaciones de corriente siempre se mantienen por debajo del valor de corriente límite de difusión como es propio de un *feedback* -.

En la figura 38 se muestran las imágenes SECM en 2D y 3D de una muestra de PES/G4.

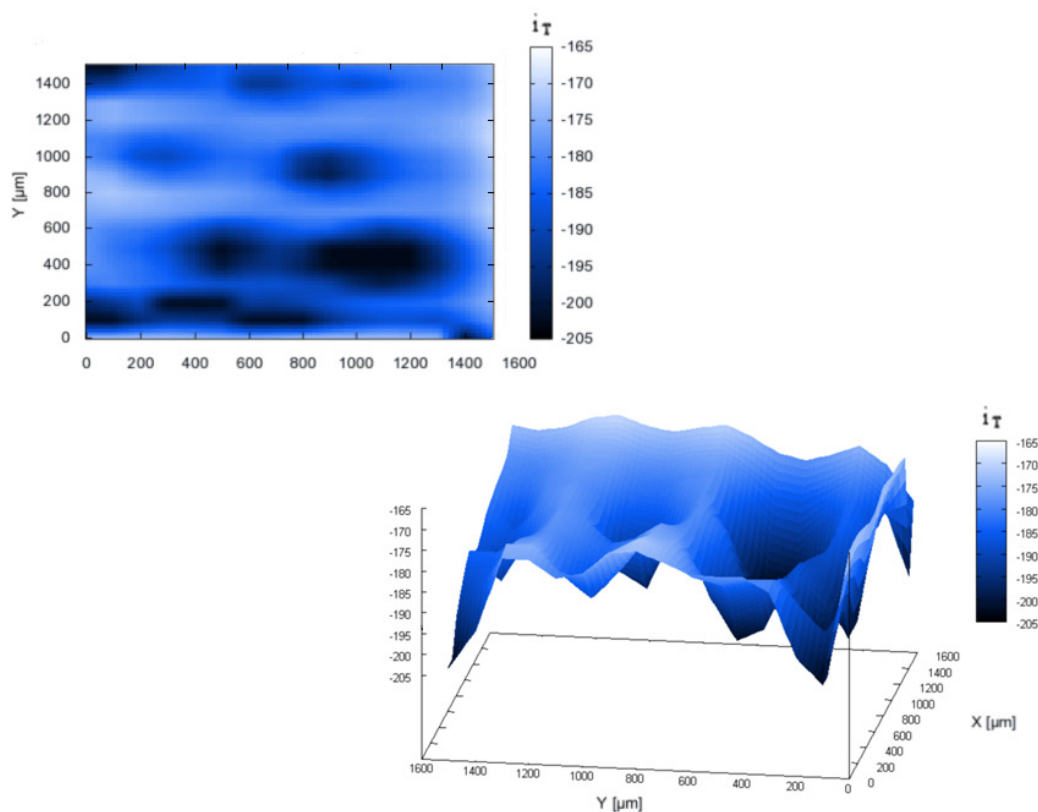


Figura 38. Las imágenes SECM en 2D y 3D fueron obtenidas con un microelectrodo de Pt de $100 \mu\text{m}$ desplazándose a “altura constante”, siguiendo una trayectoria *comb*, sobre una muestra de PES/G4. La velocidad de barrido fue de $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La disolución utilizada fue $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 0.01 M en KCl 0.1 M. El microelectrodo estaba polarizado a un potencial de 0 mV vs Ag/AgCl .

En este caso, la corriente de partida con el electrodo posicionado dentro de la influencia del substrato fue de $i_T = -179$ nA para un valor de $i_{T, \infty} = -160$ nA.

Las variaciones de corriente siempre se mantienen por encima del valor de corriente límite de difusión como es propio de un *feedback* +. Esto nos está indicando que el recubrimiento es homogéneo y que no se producen imperfecciones o defectos sobre la superficie que originarían distorsiones en la electroactividad de la muestra analizada.

V. CONCLUSIONES

- La microscopía SECM ha sido aplicada con éxito en el análisis de una serie de superficies de distinta naturaleza y comportamiento electroquímico. Se han estudiado superficies de: DSAs con base de Ti recubiertas con SnO₂-Sb y SnO₂-Sb-Pt, de PES recubiertas de polímeros conductores de PPy y PANI y de un material novedoso de carbono, el grafeno. En el próximo capítulo se incluirán los resultados del análisis SECM sobre muestras de un tejido de fibra de carbono activado modificado con PANI y Pt siguiendo la estrategia de la variación del pH utilizada en el análisis del hilo de Pt/PANI-Pt.
- La microscopía SECM ha permitido obtener una información cuantitativa de la actividad electrocatalítica de las superficies estudiadas bien en forma de curvas de aproximación o a través de imágenes SECM 2D y 3D.
- Esta técnica ha mostrado una gran versatilidad a la hora de su aplicación. En este sentido, no se requiere una preparación complicada de las muestras a estudiar, ni su polarización, el tiempo requerido para la obtención de resultados es relativamente corto y es una técnica que se integró rápidamente con otras técnicas electroquímicas y fisicoquímicas utilizadas en nuestros trabajos. Prueba de ello son los resultados publicados recientemente en revistas científicas especializadas en los que la microscopía SECM aparece perfectamente reflejada.
- El equipo utilizado ha mostrado una gran fiabilidad y un sencillo manejo. Las medidas efectuadas mostraban una gran reproducibilidad y exactitud que se pone de manifiesto en la concordancia de los resultados obtenidos con los modelos teóricos planteados por la teoría SECM.

VI. BIBLIOGRAFÍA

1. G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, **1982**, 55, 726.
2. M. A. Dayton, J. C. Brown, K. J. Stutts, R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, **1980**, 52, 946.
3. (a) R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, S. Winguist, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 844; (b) R. C. Engstrom, T. Meaney, R. Tople, R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 2005.
4. C. W. Lin, F-R. F. Fan, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, 134, 1038.
5. M. J. Heben, M. M. Dovek, N. S. Lewis, R. M. Penner, C. F. Quate, *J. Microsc.*, **1988**, 152, 651.
6. A. J. Bard, F-R. F. Fan, J. Kwak, O. Lev, *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 132.
7. J. Kwak, A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 1221.
8. F-R. F. Fan, J. Fernández, B. Liu, J. Mauzeroll, *Handbook of Electrochemistry*, **2007**, Elsevier B. V., 479.
9. A. J. Bard, M. V. Mirkin, Eds. *Scanning Electrochemical Microscopy*; Marcel Dekker: New York, **2001**.
10. A. L. Barker, M. Gonsalves, J. V. Macpherson, C. J. Slevin, P. R. Unwin, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 358, 223-240.
11. S. Amemiya, J. Guo, H. Xiong, D. Gross, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 386, 458-471.
12. A. J. Bard, C. G. Zoski, *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 346A-352A.
13. A. J. Bard, F-R. F. Fan, J. Kwak, O. Lev, *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 132-138.
14. H. Xiong, J. Guo, S. Amemiya, *Anal. Chem.*, **2006**, 79, 2735-2744.
15. A. C. Michel, R. M. Wightman, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem. B*, **1988**, 33, 1267.
16. P. R. Unwin, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B*, **1991**, 7814, 95.
17. J. Galceran, D. J. Gavaghan, J. S. Rollet, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 394, 17.
18. J. A. Alden, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 9606.
19. D. J. Gavaghan, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 456, 13.
20. Q. Fulian, A. C. Fisher, G. Denuault, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4387.
21. Q. Fulian, A. C. Fisher, G. Denuault, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4393.
22. D. Shop, A. Szabo, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 160, 27.

23. L. Rajendran, S. P. Ananthi, J. Electroanal. Chem., **2004**, 561, 113-118.
24. J. Galceran, J. Cecília, E. Companys, J. Salvador, J. Puy, J. Phys. Chem. B, **2000**, 103, 7993.
25. A. J. Bard, M. V. Mirkin, Eds., *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker: New York, **2001**.
26. F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J. L. Vázquez, A. Aldaz, F. Cases, J. Appl. Electrochem., **1998**, 28, 607.
27. A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases, Chemosphere, **2009**, 75, 1329.
28. A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases, J. Hazard. Materials, **2009**, 172, 187.
29. A. I. del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases, Electrochem. Acta, **2010**, 55, 7282
30. F. Montilla, E. Morallón, A. de Battisti, S. Barison, S. Daolio, J. L. Vázquez, J. Phys. Chem. B, **2004**, 108, 5044.
31. F. Montilla, E. Morallón, A. de Battisti, S. Barison, S. Daolio, J. L. Vázquez, J. Phys. Chem. B, **2004**, 108, 15976.
32. K. B. Holt, A. J. Bard, Y. Show, G. M. Swain, J. Phys. Chem. B, **2004**, 108, 15117.
33. A. K. Neufeld, A. P. O'Mullane, J. Solid State Electrochem., **2006**, 10, 808.
34. Ch. Comninellis, G. P. Verseci, J. Appl. Electrochem., **1991**, 21, 335.
35. B. Correa Lozano, Ch. Comninellis, A. de Battisti, J. Appl. Electrochem., **1996**, 26, 683.
36. F. Montilla, E. Morallón, A. de Battisti, S. Barison, S. Daolio, J. L. Vázquez, J. Phys. Chem. B, **2004**, 108, 5036.
37. D. Akbarov, B. Baymuratov, P. Westbroek, R. Akbarov, K. Declerck, P. Kiekens, J. Appl. Electrochem., **2006**, 36, 411.
38. A. Bhattacharyya, M. Joshi, Fiber. Polym., **2011**, 12, 734.
39. K. Bouzek, K.-M. Mangold, K. Jüttner, J. Appl. Electrochem., **2001**, 31, 501.
40. L. Li, Y. Zhang, J.-F. Drillet, R. Dittmeyer, K.-M. Juttner, Chem. Eng. J., **2007**, 133, 113.
41. P. Lekpittaya, N. Yanmicroelectrodot, B. P. Grady, E. A. O'Rear, J. Appl. Polym. Sci., **2004**, 92, 2629.

42. D. Kincal, A. Kumar, A. Child, J. Reynolds, *Synth. Met.*, **1998**, 92, 53.
43. J. Wu, D. Zhou, C. O. Too, G. G. Wallace, *Synth. Met.*, **2005**, 155, 698.
44. K. W. Oh, H. J. Park, S. H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 88, 1225.
45. S. H. Kim, K. W. Oh, J. H. Bahk, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 91, 4064.
46. N. V. Bhat, D. T. Seshadri, M. N. Nate, A. V. Gore, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 102, 4690.
47. E. Hakansson, A. Kaynak, T. Lin, S. Nahavandi, T. Jones, E. Hu, *Synth. Met.*, **2004**, 144, 21.
48. J. P. Boutrois, R. Jolly, C. Petrescu, *Synth. Met.*, **1997**, 85 (1997) 1405.
49. H. Kuhn, A. Child, W. Kimbrell, *Synth. Met.*, **1995**, 71, 2139.
50. F. J. Rodriguez, S. Gutierrez, J.S. Ibanez, J.L. Bravo, N. Batina, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 2018.
51. Y. Tian, J. Wang, Z. Wang, S. Wang, *Synth. Met.*, **2004**, 143, 309.
52. A. Lopes, S. Martins, A. Morao, M. Magrinho, I. Gonzalves, *Port., Electrochim., Acta*, **2004**, 22, 279.
53. K. G. Neoh, T. T. Young, E. T. Kang, K. L. Tan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 64, 519.
54. T. Lin, L. Wang, X. Wang, A. Kaynak, *Thin Solid Films*, **2005**, 479, 77.
55. F. Ferrero, L. Napoli, C. Tonin, A. Varesano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 102, 4121.
56. S. Garg, C. Hurren, A. Kaynak, *Synth. Met.*, **2007**, 157, 41.
57. J. Molina, A. I. del Río, J. Bonastre, F. Cases, *Eur. Polym. J.*, **2008**, 44, 2087.
58. H. S. Lee, J. Hong, *Synth. Met.*, **2000**, 113, 115.
59. E. Gasana, P. Westbroek, J. Hakuzimana, K. De Clerck, G. Priniotakis, P. Kiekens, D. Tseles, *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 201, 3547.
60. L. Dall'Acqua, C. Tonin, A. Varesano, M. Canetti, W. Porzio, M. Catellani, *Synth. Met.*, **2006**, 156, 379
61. L. Dall'Acqua, C. Tonin, R. Peila, F. Ferrero, M. Catellani, *Synth. Met.*, **2004**, 146, 213.
62. P. Gómez-Romero, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 163.
63. P. Kormali, T. Triantis, D. Dimotikali, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, 68, 139.
64. B. M. Devassy, F. Lefebvre, S. B. Halligudi, *J. Catal.*, **2005**, 231, 1.

65. J. Molina, J. Fernández, A. I. Del Rio, J. Bonastre, F. Cases, *Appl. Surf. Science*, **2011**, 257, 10056.
66. J. Molina, J. Fernández, A. I. Del Rio, J. Bonastre, F. Cases, *Polym. Degr. Stability, Science*, **2010**, 95, 2574.
67. M. Arca, M. V. Mirkin, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 5040.
68. J. Kwak, Ch. Lee, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 1481.
69. M. Krzysztow, *Electroanalysis*, **2006**, 18, 1537.
70. Z. Zu, R. Tain, C. Rhodes, *Can. J. Chem.*, **2003**, 81, 1044.
71. R. V. Gregory, W. C. Kimbrell, H. H. Kuhn, *Synth. Met.*, **1989**, 28, 823.
72. S. K. Dhawan, N. Singh, S. Venkatachalam, *Synth. Met.*, **2002**, 129, 261.
73. B. Kim, V. Koncar, C. Dufour, *Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 101, 1252.
74. R. Hirase, T. Shikata, M. Shirai, *Synth. Met.*, **2004**, 146, 73.
75. K. H. Hong, K. W. Oh, T. J. Kang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, 37.
76. G. Tsekouras, S. F. Ralph, W. E. Price, G. C. Wallace, *Fibers Polym.*, **2004**, 5, 1.
77. M. Nouri, M. H. Kish, A. A. Entezami, M. Edrisi, *Iran Polym. J.* **2000**, 9, 49.
78. A. C. Aksit, N. Onar, M. F. Ebeoglugil, I. Birlik, E. Celik, I. Ozdemir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 113, 358.
79. S. K. Dhawan, N. Singh, S. Venkatachalam, *Synth. Met.*, **2002**, 125, 389.
80. J. Molina, M. F. Esteves, J. Fernández, J. Bonastre, F. Cases, *Eur. Polym. J.*, **2011**, 47, 2003.
81. N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokes, M. Omastová, *Eur. Polym. J.*, **2007**, 43, 2331.
82. A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **2002**, 125, 11.
83. X. W. Liu, J. J. Mao, P. D. Liu, X. W. Wei, *Carbon*, **2011**, 49, 477.
84. Z. Zhu, J. Wang, A. Munir, H. S. Zhou, *Electrochim. Acta*, 2010, 55, 8517.
85. Z. Lin, L. Ji, X. Zhang, *Mater. Lett.*, **2009**, 63, 2115.
86. F. Gloaguen, J. M. Léger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogela, *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 1805.
87. P. Yu, J. Yan, J. Zhang, L. Mao, *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9, 1139.
88. H. B. Hassan, *J. Fuel Chem. Technol.*, **2009**, 37, 346.
89. L. Niu, Q. Li, F. Wei, X. Chen, H. Wang, *Synth. Met.*, **2003**, 139, 271.
90. K. Bouzek, K. M. Mangold, K. Jüttner, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, 31, 501.

91. L. Niu, Q. Li, F. Wei, S. Wu, P. Liu, X. Cao, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 578, 331.
92. J. Li, X. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, B1074.
93. H. Laborde, J. M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, **1994**, 24, 219.
94. L. Li, Y. Zhang, J. F. Drillet, R. Dittmeyer, K. M. Jüttner, *Chem. Eng. J.*, **2007**, 133, 113.
95. S. D. Domínguez, J. A. Pardilla, A. B. Murcia, E. Morallón, D. C. Amorós, *J. Appl. Electrochem.*, **2008**, 38, 259.
96. J. Molina, J. Fernández, A. I. Del Rio, J. Bonastre, F. Cases, *Eur. Polym. J.*, **2011**, 257, 1056.
97. J. Molina, J. Fernández, A. I. Del Rio, J. Bonastre, F. Cases, *Polym. Degr. Stability Science*, **2010**, 95, 2574
98. E. Salamifar, M. A. Mehrgardi, M. F. Mousavi, *Electrochim. Acta*, **2009**, 54, 4638.
99. J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 107, 211.
100. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, *Science* **2004**, 306, 666.
101. A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 183.
102. A. K. Geim. *Science*, **2009**, 324, 1530.
103. A. H. Castro, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, **2009**, 81, 109.
104. H. B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, J. B. Oostinga, L. M. K. Vandersypen, A. F. Morpurgo, *Nature* **2007**, 446, 56.
105. M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 132.
106. C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, *Carbon*, **2010**, 48, 2127.
107. V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, *Prog. Mater. Sci.*, **2011**, 56, 1178.
108. S. Park, R. S. Ruoff, *Nature Nanotechnol.*, **2009**, 4, 217.
109. T. Zhou, F. Chen, C. Tang, H. Bai, Q. Zhang, H. Deng, Q. Fu, *Composites Sci. Technol.*, **2011**, 71, 1266.
110. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, J. R. Potts, *Graph. Polymer*, **2011**, 52, 5.

111. G. Yu, L. Hu, M. Vosgueritchian, H. Wang, X. Xie, J. R. McDonough, X. Cui, Y. Cui, Z. Bao, *Nano Letters*, **2011**, 11, 2905.
112. B. Fugetsu, E. Sano, H. Yu, K. Mori, T. Tanaka, *Carbon*, **2010**, 48, 3340.
113. W. Gu, Y. Zhao, *Adv. Mat. Res.*, **2011**, 331, 93.
114. L. Tang, Y. Wang, Y. Li, H. Feng, J. Lu, J. Li, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 2782.
115. J. Molina, J. Fernández, J. C. Inés, A. I. del Río, J. Bonastre, F. Cases, *Electrochim. Acta*, **2013**, 93, 44.
116. J. Molina, J. Fernández, A. I. del Río, J. Bonastre, F. Cases, *Appl. Surf. Science*, **2013**, 279, 46.
117. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, H. M. Kohlhaas, E. J. Zimmey, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature*, **2006**, 440, 282.
118. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39, 228.
119. N. I. Kovtyukhova, P. J. Olliver, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, A. D. Gorchinskiy, *Chem. Matter.*, **1999**, 11, 171.

I. INTRODUCCIÓN

Una de las líneas de investigación del grupo de trabajo en electrocatálisis, síntesis electroquímica y caracterización de polímeros del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (DITEXPA) se basa en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades electrocatalíticas. Así por ejemplo, a partir de Ti en forma de lámina o en forma de malla, se desarrollaron ánodos dimensionalmente estables (DSAs) de Ti/SnO₂-Sb y Ti/SnO₂-Sb-Pt que se utilizaron como ánodos en estudios sobre el tratamiento electroquímico para la degradación de colorantes azoicos en disolución acuosa [1-6]. Un tejido de poliéster (PES) adquirió propiedades conductoras mediante el recubrimiento con polímeros conductores de polianilina (PANI) y/o polipirrol (PPy) [7-10]. Recientemente un material novedoso de carbono, el grafeno, se ha conseguido depositar sobre un tejido de poliéster dotándole de conductividad eléctrica [11, 12]. Por otro lado, la electrodispersión de partículas de Pt constituye otro procedimiento electroquímico que tiene por objeto, como se verá en los estudios realizados en el presente capítulo, dotar a las superficies tratadas de propiedades electrocatalíticas diferentes de las iniciales.

La utilización de tejidos como substrato para depositar materiales con propiedades electrocatalíticas, tales como polímeros conductores y Pt, se fundamenta en su versatilidad. En este sentido:

- Las posibilidades de diseño que ofrecen los tejidos son más amplias que las que ofrecen las superficies metálicas.
- Las superficies textiles, frente a las superficies metálicas, ofrecen una mayor superficie activa por unidad de área geométrica y menor peso.
- La fabricación de tejidos se realiza mediante procesos técnicamente más sencillos y económicamente más favorables que los utilizados en la fabricación de superficies metálicas.

La empresa Carbongen S. A., nos proporcionó un tejido de fibra de carbono activo con propiedades hidrofílicas como material para desarrollar nuestras investigaciones dentro de las líneas de trabajo indicadas anteriormente.

Un tejido de fibra de carbono presenta una propiedad que lo distingue de otros tejidos. Dicha propiedad es la conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica permite un tratamiento superficial electroquímico. Los materiales textiles no conductores, para adquirir conductividad eléctrica y poder ser utilizados como electrodos, requieren de un tratamiento químico previo. El tratamiento electroquímico presenta, frente al tratamiento químico, las ventajas siguientes:

- Las condiciones experimentales son más fáciles de controlar.
- El consumo de reactivos es menor con lo que se abarata el coste de producción.
- Desde un punto de vista medioambiental, los procesos electroquímicos son más limpios ya que utilizan electrones como reactivo.

En este capítulo, se van a desarrollar diferentes electrodos basados en el tejido de fibra de carbono que se caracterizarán electroquímicamente de cara a conocer sus propiedades y por ende sus posibles aplicaciones. Para la caracterización de dichos electrodos, se utilizan diferentes disoluciones. Algunas disoluciones, como por ejemplo la disolución acuosa de ácido sulfúrico, son típicas en la caracterización electroquímica de electrodos. Otros medios se eligen, no sólo porque proporcionan una respuesta característica que resulta útil a la hora de contrastar el comportamiento electroquímico de los electrodos textiles, sino también, pensando en los posibles campos de aplicación de dichos electrodos. Por este motivo se eligen las disoluciones de metanol y de amarante, (*Amaranth, FD&C Red No. 2, E123, C.I. Food Red 9, Acid Red 27, Azorubin S, or C.I. 16185*), en medio sulfúrico. La disolución con el colorante se escoge dentro del contexto de otra de las líneas de investigación de nuestro grupo de trabajo que centra sus estudios en el tratamiento electroquímico de aguas procedentes de industrias textiles, y en concreto, en el tratamiento electroquímico de aguas textiles contaminadas con colorantes de tipo azoico.

En este sentido, se ha escogido al amarante como colorante representativo de la familia de colorantes monofuncionales no reactivos de tipo azo. La estructura química del amarante se muestra en la figura 1.

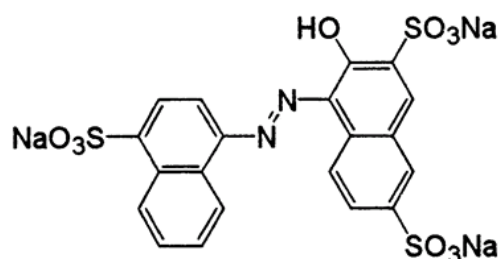


Figura. 1. Estructura química del colorante azoico amarante.

Los colorantes de tipo azoico son sustancias químicas muy solubles en agua que, aun a bajas concentraciones, producen una coloración muy intensa en los efluentes de industrias textiles pudiendo resultar en ocasiones tóxicos o mutagénicos para la vida acuática. El amarante también ha sido utilizado en otros procesos industriales para dar color rojo a bebidas, jarabes y dulces. No obstante, estudios recientes han demostrado su citotoxicidad y citoestaticidad [13]. Desde 1976 este colorante fue prohibido en los Estados Unidos de América por *Food and Drug Administration (FDA)* como sospechoso de ser carcinogénico.

En bibliografía, y dentro del contexto electroquímico, el amarante ha sido objeto de estudio desde diferentes puntos de vista. Así, Wang *et al.* abordaron el desarrollo de un sensor electroquímico de amarante basado en una película de nanotubos de carbono (MWNT) que aumentaba apreciablemente la señal de dicho sensor [14]. Panduranga *et al.* eligieron la molécula de amarante para estudiar el efecto de ciertos surfactantes en el comportamiento electroquímico de un electrodo de pasta de carbono [15]. Desde el punto de vista del tratamiento, degradación o descomposición electroquímica del amarante, autores como Jain *et al.* llevaron a efecto estudios voltamétricos y polarográficos con el fin de estudiar el comportamiento electroquímico del colorante sobre Pt [16]. La descomposición electrolítica de una disolución de amarante con electrodos de diamante fue analizada por Hattory *et al.* [17] en términos de decoloración, reducción de la cantidad de carbono orgánico total y análisis de productos intermedios y finales.

Fan *et al.* estudiaron la degradación electroquímica en condiciones galvanostáticas y potencioestáticas del amarante utilizando un electrodo de fibra de carbono activada. El electrodo de fibra de carbono se presenta como una alternativa novedosa a otras formas más tradicionales de electrodos de carbono [18, 19].

Por otro lado, la reacción de oxidación de metanol catalizada por Pt ha sido ampliamente estudiada dentro del ámbito de las pilas de combustible. Aunque en principio esta aplicación no forma parte de las líneas de investigación de nuestro grupo de trabajo, la reacción de oxidación del metanol fue escogida para estudiar el comportamiento de nuestros electrodos textiles de fibra de carbono modificados con Pt electrodispersado ya que es una reacción catalizada por Pt y que ha sido ampliamente estudiada. Así por ejemplo, Niu *et al.* investigaron el comportamiento electrocatalítico de un electrodo con Pt electrodispersado sobre una superficie de Pt modificado a su vez con un recubrimiento de PANI [20]. Diferentes métodos de electrodispersar Pt, entre los que se incluyen el potencioestático, el potenciodinámico y el método de doble potencial, fueron ensayados. Zhiani *et al.* estudiaron la electrooxidación de metanol en un electrodo con Pt electrodispersado sobre una superficie de carbono modificado con nanofibras de PANI dentro de la línea de investigación de las pilas de combustible [21]. Un método simple para la electrodeposición controlada de nanopartículas metálicas con propiedades catalíticas sobre una superficies de carbono fue descrito por Ando *et al.* [22]. La oxidación electrocatalítica de metanol y moléculas C1 (CH₃OH, HCHO, HCOOH y CO) fue investigada sobre un electrodo de Pt modificado con PANI por Laborde *et al.* [23]. La utilización de PPy como substrato para la dispersión de partículas de Pt en relación con la reacción de oxidación de metanol ha sido descrita por Bouzek *et al.* [24]. Por su parte, Manoharan *et al.* [25] analizaron, dentro del contexto de las pilas de combustible, las posibilidades de evitar la formación de especies inhibitoras sobre la superficie de Pt durante la oxidación de metanol. Finalmente, para concluir estos ejemplos bibliográficos, citamos a Singh *et al.* por sus estudios sobre la reacción de oxidación de metanol con electrodos de Pt disperso sobre *nanocomposites* de nanotubos de carbono [26].

II. EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS

A. El tejido de fibra de carbono como base para la fabricación de electrodos textiles

El tejido de carbono activo se presenta como una lámina de tamaño folio con la referencia HST 1110. En la tabla 1 se muestran las características técnicas de tejido de carbón activo.

<i>Parámetros</i>	<i>Unidades</i>	<i>Valores</i>
Peso	g/m²	105 ± 5
BET^a	m²/g	1100 ± 100
Índice de yodo^b	mg I₂/g	1100 ± 50
Permeabilidad^c	mm/s	728 ± 44
Espesor^d	mm	0.505 ± 0.016
Fuerza de tracción^e. <i>Urdimbre</i>	N	230 ± 23
Fuerza de Tracción^e. <i>Trama</i>	N	120 ± 18
Elongación. <i>Urdimbre</i>	%	4.60 ± 1.19
Elongación. <i>Trama</i>	%	8.28 ± 0.40
LOI^f	%	48

Tabla 1. Parámetros técnicos del tejido de carbono HST 1110.

(a) BET: Brunauer, Emmet and Teller. Resultados obtenidos aplicando esta ecuación estadística para la isoterma de adsorción de N₂ a -196 °C, (b) ASTM D 4607-86, determinación fotométrica, (c) UNE EN ISO 9237:1996, (d) UNE EN ISO 5084:1997, (e) UNE EN ISO 13934-1:1999, (f) UNE EN ISO 4589-2:2001.

En la figura 2 se muestra una imagen estereoscópica del tejido con un *inset* donde se muestra una micrografía SEM de las fibras de carbono. Como puede observarse, los hilos que forman la trama y la urdimbre están formados por dos cabos de fibras de carbono entrelazadas. Las fibras no se encuentran tensionadas fuertemente y algunas aparecen retorcidas o sueltas. También se observan espacios vacíos entre los hilos de trama y urdimbre.

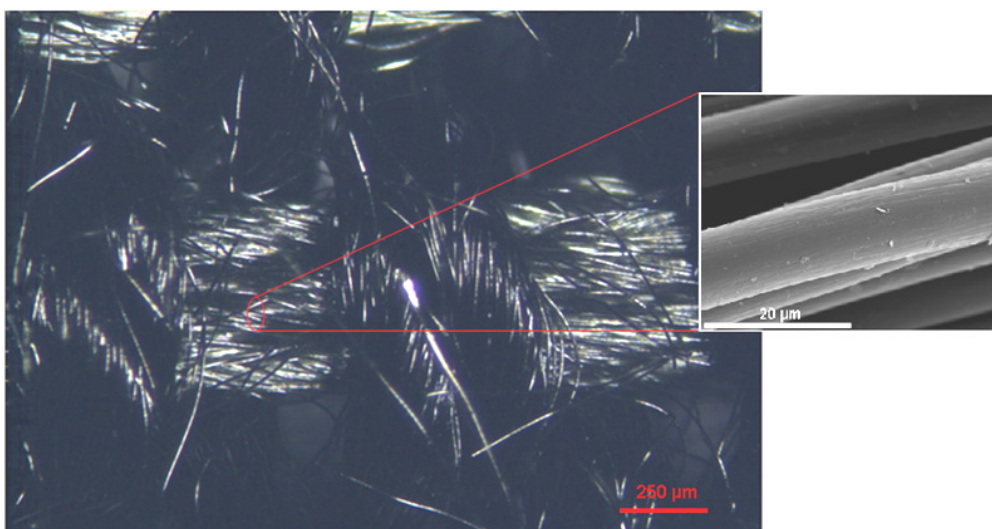


Figura 2. Imagen estereoscópica del tejido de fibra de carbono. En el *inset* se muestra una micrografía SEM de las fibras de carbono.

Las micrografías SEM fueron tomadas con un microscopio de barrido Jeol JSM-6300. Las muestras se recubrieron previamente con oro dispersado con un *sputter coater* Bal-Tec SCD 005.

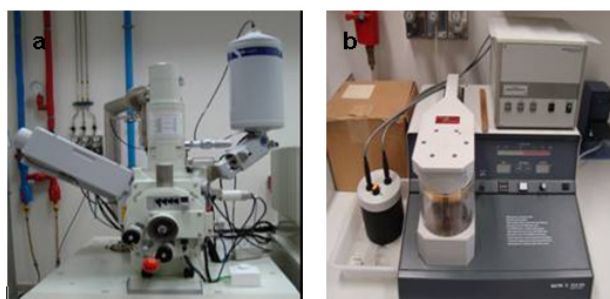


Figura 3. (a) Imagen del microscopio de barrido Jeol JSM-6300. (b) Imagen del *sputter coater* Bal-Tec SCD 005.

Las imágenes estereoscópicas del tejido que se presentan en el presente capítulo se obtuvieron con un microscopio estereoscópico de la marca Zeiss modelo SteREO Discovery V8. Este microscopio realiza una serie de imágenes a distintas alturas, es decir, con distintos enfoques, para finalmente componer la imagen resultante de todas ellas. En la figura 4 se muestra una imagen del microscopio estereoscópico.

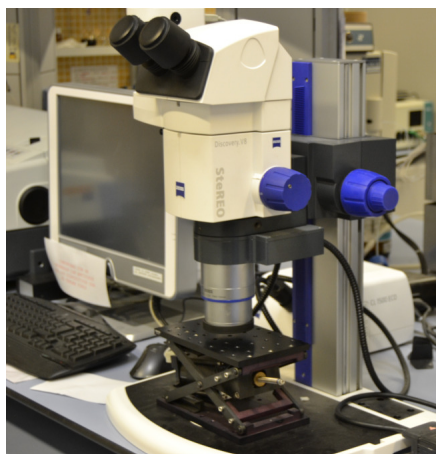


Figura 4. Imagen del microscopio estereoscópico modelo SteREO Discovery V-8.

De acuerdo con la información técnica remitida por la empresa, las propiedades hidrofílicas del tejido se obtuvieron con un tratamiento en ácido nítrico. Con objeto de caracterizar la superficie químicamente, una muestra del tejido fue analizada mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflexión horizontal total atenuada (FTIR-ATR) con un espectrofotómetro FTIR NICOLET 6700.

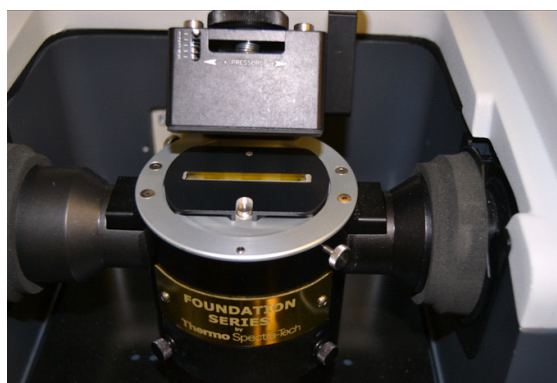


Figura 5. Accesorio para el análisis por FTIR-ATR del tejido de carbono. Se observa la superficie plana transparente amarilla del prisma de ZnSe.

Debido a que la estructura del tejido presenta espacios vacíos, la contribución del aire no purgado no se pudo eliminar. No obstante, tres bandas asociadas a la presencia de grupos carboxilo en la superficie del carbono se pueden observar. En la figura 6 se muestra el espectro obtenido. Las tres bandas características son:

- Una banda ancha centrada alrededor de 1000 cm^{-1} asociada a la vibración C–O.
- Una banda ancha centrada alrededor de 1450 cm^{-1} asociada a la deformación del enlace O–H.
- Una banda ancha alrededor de 1700 cm^{-1} asociada a la vibración de tensión de C=O.

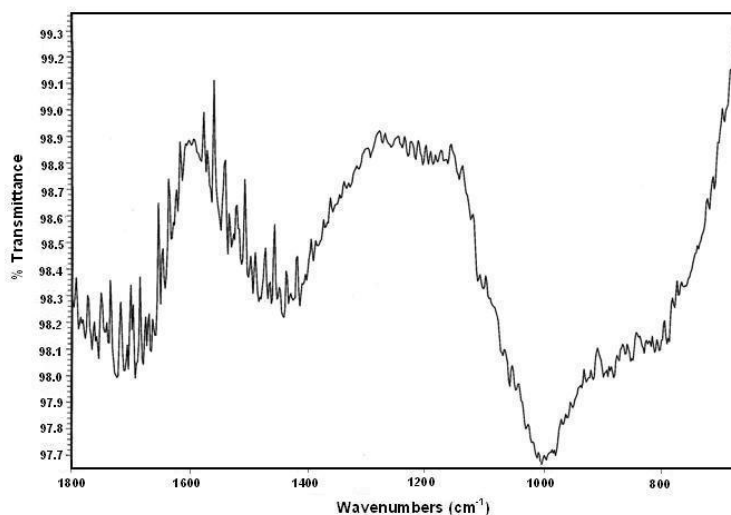


Figura 6. Espectro FTIR-ATR de una muestra del tejido de carbono HST-1110. Resolución 4 cm^{-1} , 400 barridos.

B. Electrodo textiles monodimensionales de fibra de carbono (WE1D)

B. 1. Motivación

Para poder caracterizar voltamétricamente el tejido textil de fibra de carbono se necesitaba disponer de electrodos de trabajo (WE) fabricados a partir de él. Por este motivo se recurrió a la fabricación de los electrodos WE1D. Con este tipo de electrodos se pudieron obtener los voltagramas característicos de los diferentes procesos sometidos a estudio.

Los electrodos textiles bidimensionales (WE2D), como se verá más adelante, no nos permitían obtener voltagramas en los cuales se pudieran apreciar los picos asociados a los diferentes procesos electroquímicos. Por este motivo, en esta primera parte, serán los electrodos WE1D los utilizados.

B. 2. Experimental

B. 2. 1. Fabricación de WE1D

Para la fabricación de los electrodos WE1D se extrajo un hilo de dos cabos del tejido. Este hilo se pegó, a su vez, a un hilo de cobre de 200 μm de diámetro con la resina conductora CircuitWorks[®] Conductive Epoxy de Chemtronics[®] que contiene plata en su composición. La unión se endurece en un horno a 90 °C durante 20 minutos. Para aislar la soldadura de la disolución de trabajo, ésta se recubrió con cinta de teflón. Finalmente, el hilo de fibra de carbono se cortó con una longitud de 5 mm. En la figura 7 se muestra una imagen de este tipo de electrodo.

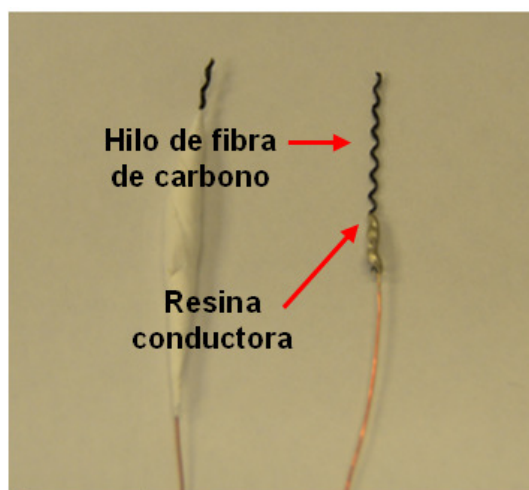


Figura 7. Imagen del electrodo de fibra de carbono monodimensional (WE1D).

B. 2. 2. Equipo

En este apartado describimos el equipamiento utilizado en los experimentos voltamétricos:

- El equipo utilizado en voltametría es un potencióstato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT302 con programa informático General Purpose Electrochemical System (GPES) versión 4.9.



Figura 8. Potenciostato/galvanostato PGSTAT302 empleado para las medidas de voltametría cíclica.

- Célula electroquímica: Para los ensayos voltamétricos con WE1D se utilizó una célula troncocónica de vidrio de las que se utilizan habitualmente en voltametría.



Figura 9. Célula electroquímica y dispositivo de cierre-sujeción utilizados en las experiencias voltamétricas con WE1D.

La limpieza de las células electroquímicas, cuando han contenido sustancias de naturaleza orgánica, se realiza siguiendo el procedimiento siguiente: las células se sumergen en disolución de KMnO_4 en medio básico (NaOH) durante 24 horas. A continuación, se sacan de la disolución oxidante y se lavan con agua oxigenada diluida y levemente acidificada (H_2SO_4). Finalmente las células se enjuagan abundantemente con agua ultrapura.

- Electrodo auxiliares: Para los experimentos con WE1D se utilizaron dos barras de acero inoxidable de calidad AISI-316 en forma de aguja con un grosor máximo de 4 mm. Los electrodos de acero inoxidable fueron sometidos a un proceso de limpieza consistente en: un pulido mecánico mediante una lija mil hojas (tamaño de grano 80), desengrasado con acetona por inmersión en baño con ultrasonidos, pulimentado con polvo de alúmina de $0.05 \mu\text{m}$ (Buehler) y lavado con agua ultrapura por inmersión en baño de ultrasonidos.
- Electrodo de referencia: Electrodo de Ag/AgCl (3M KCl).
- Reactivos: Todos los reactivos utilizados son de la máxima pureza posible.
- Nitrógeno: El nitrógeno N_2 (premier X50S) se utiliza para desoxigenar las disoluciones y para, aprovechando el borboteo, homogeneizar las disoluciones y ayudar a disolver ciertas sustancias como la anilina.
- Agua: Se utiliza agua ultrapura suministrada por el sistema Millipore-Milli-Q Advantage A10 con una resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$.
- IR: La caída óhmica de los electrodos textiles se mide y se corrige de acuerdo con el software proporcionado por el manual de control del GPES.

B. 3. Electropolimerización

En esta sección se describen los procedimientos seguidos para electropolimerizar polianilina (PANI) y polipirrol (PPy) sobre un electrodo WE1D.

B. 3. 1. Síntesis de PANI

La elección del método potenciodinámico utilizado en el presente apartado se fundamenta en los estudios efectuados por Choi *et al.* [27] en los que se demuestra que el polímero obtenido potenciodinámicamente presenta una mejor adherencia, mejores propiedades ópticas y unas características morfológicas superiores a las del polímero sintetizado potenciostáticamente.

Para la polimerización sobre un electrodo textil WE1D, se utilizó una disolución acuosa de anilina 0.1 M recién destilada y H₂SO₄ 0.5 M. La electropolimerización se llevó a cabo ciclando el potencial entre [-125, 875] mV a una velocidad 20 mV·s⁻¹. En la figura 10 se muestran los voltagramas obtenidos durante 10 ciclos de electropolimerización. Como puede observarse, la corriente medida durante el proceso se incrementa con el número de ciclos.

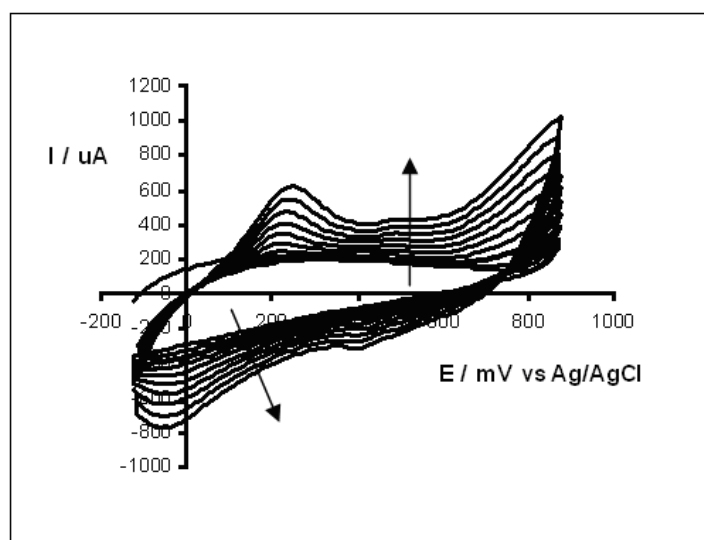


Figura 10. Voltagramas cíclicos registrados durante la electropolimerización de un WE1D en una disolución de anilina 0.1 M y H₂SO₄ 0.5M. Velocidad de barrido de 20 mV·s⁻¹.

B. 3. 2. Síntesis de PPy

La electropolimerización de pirrol sobre un electrodo WE1D se realiza en una disolución orgánica de pirrol 0.1 M y ácido fosfotúngstico hidratado ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$) 0.01 M en acetonitrilo. En la figura 11a se muestran los voltagramas obtenidos durante 10 ciclos de electropolimerización. Para mayor claridad, en la figura 11b se muestra el voltagrama del décimo ciclo registrado. El rango de potenciales fue establecido entre [500, 1300] mV y la velocidad de barrido $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

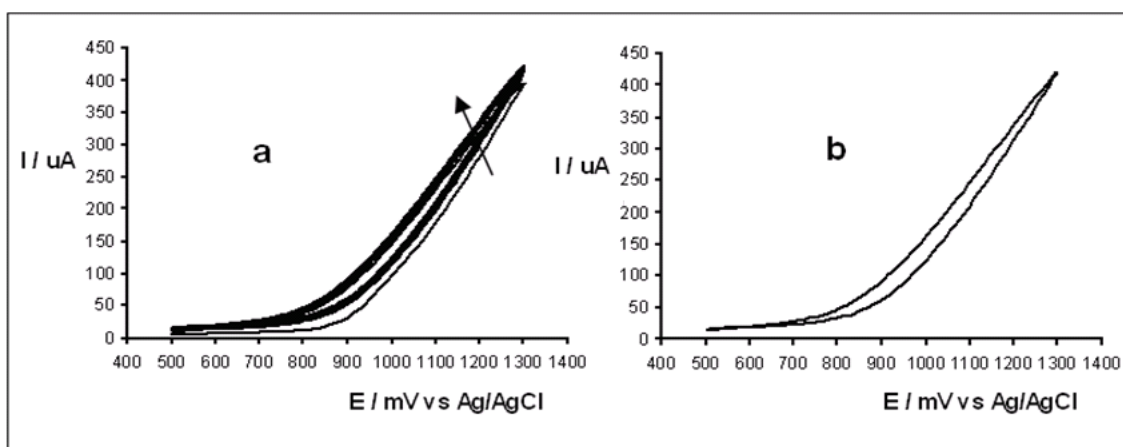


Figura 11. (a) Voltagramas cíclicos registrados durante la electropolimerización de un electrodo WE1D. (b) Voltagrama cíclico del décimo barrido. Los voltagramas fueron obtenidos en una disolución de pirrol 0.1 M y $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ 0.01 M en acetonitrilo. Velocidad de barrido de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

B. 4. Electrodispersión de Pt

En esta sección se describe el procedimiento general seguido para electrodispersar Pt en los electrodos textiles. La elección del procedimiento empleado se justificará observando el comportamiento voltamétrico de los electrodos así modificados y el incremento de la actividad electrocatalítica correspondiente.

B. 4. 1. Electrodo textil WE1D

La electrodispersión de Pt se realiza ciclando el potencial voltamétricamente. Este procedimiento permitió, por un lado, el control preciso de las condiciones experimentales de síntesis, y por otro, en función de la cantidad de Pt que se necesitaba, dotar a los WE1D de una actividad electrocatalítica observable en los voltagramas efectuados. El número de ciclos de electrodispersión fue la variable elegida para controlar, de un modo indirecto, la cantidad de Pt dispersada. La disolución utilizada es $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5mM en H_2SO_4 0.5M. El rango de potenciales se establece entre [-250, 400] mV y la velocidad de barrido $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

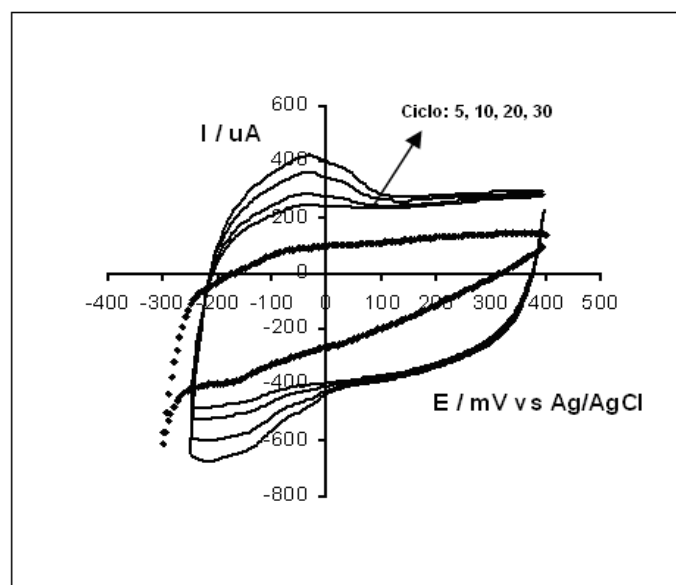


Figura 12. Voltagramas obtenidos durante el proceso de platización de un electrodo de carbono textil WED1. El primer ciclo (♦) se desarrolló entre [-300, 400] mV vs Ag/AgCl. Los ciclos 5, 10, 20 y 30 se desarrollaron entre [-250, 400] mV vs Ag/AgCl. Velocidad de barrido $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

En la figura 12 se muestran los voltagramas correspondientes al quinto, décimo, vigésimo y trigésimo ciclo del proceso de platización de un WE1D. También se incluye un ciclo previo obtenido en el rango de potenciales [-300, 400] mV con el fin de establecer el potencial límite del proceso de platización. Este potencial se fija en el punto de inflexión de la curva a -250 mV, justo al final del hombro que comienza a partir de -160 mV. Se considera que a partir de -250 mV la reacción de desprendimiento

de hidrógeno se hace patente. Por otro lado, del incremento de la de la corriente con el número de ciclos de platinización, se deduce el aumento de las propiedades electrocatalíticas del electrodo frente a los procesos superficiales característicos del Pt en este rango de potenciales.

B. 4. 2. Electrodo modificado con PANI (WE1D/PANI)

En esta sección, se presentan los voltagramas obtenidos durante la electrodispersión de Pt sobre un electrodo de fibra de carbono que había sido modificado previamente mediante electropolimerización de anilina durante 10 ciclos.

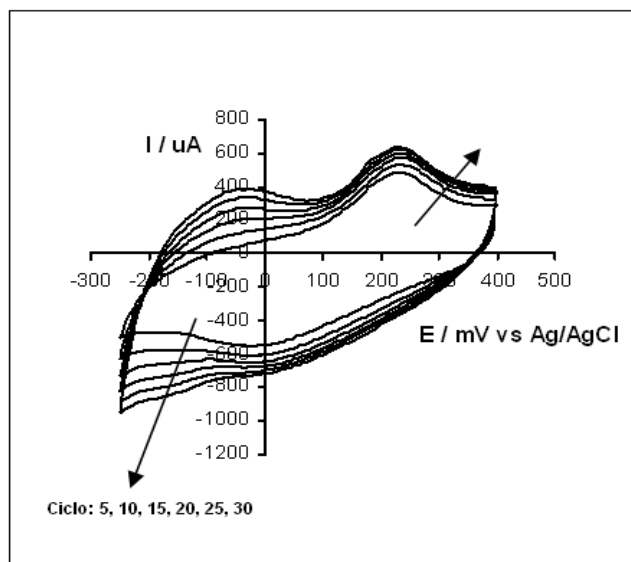


Figura 13. Voltagramas obtenidos durante el proceso de platinización de un electrodo de carbono textil modificado con 10 ciclos de PANI. El número de ciclo correspondiente aparece indicado en la figura. Los voltagramas se desarrollaron entre [-250, 400] mV vs Ag/AgCl análogamente al rango de potenciales utilizado en la electrodeposición de Pt directamente sobre carbono. Velocidad de barrido 10 mV·s⁻¹

En la figura 13 se muestra el voltagrama correspondiente al quinto, décimo, decimoquinto, vigésimo, vigesimoquinto y trigésimo ciclo del proceso de electrodispersión de Pt. Como puede observarse, se produce un incremento de la corriente con el número de ciclos de platinización acorde a lo ya observado con el electrodo de carbono sin modificar.

La presencia de PANI se pone de manifiesto con la presencia del pico correspondiente a la transformación de leucoemeraldina en emeraldina a 250 mV.

B. 4. 3. Electrodo modificado con PPy (WE1D/PPy)

En este apartado se muestran los voltagramas obtenidos durante la dispersión de Pt sobre un electrodo textil de carbono previamente modificado con 10 ciclos de PPy. El resultado es análogo a lo observado en los voltagramas anteriores en lo referente al incremento de la corriente con el número de ciclos de platinización. Las propiedades catalíticas del Pt disperso se ponen de manifiesto por la aparición de los procesos característicos sobre la superficie de Pt en el rango de [-100, 100] mV.

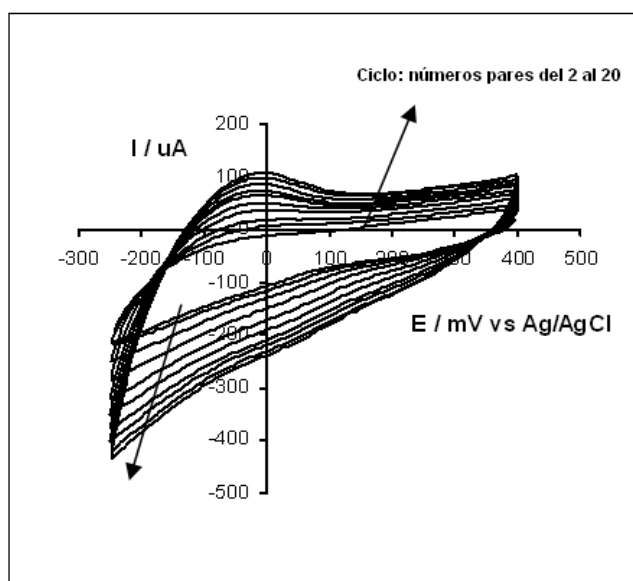


Figura 14. Voltagramas obtenidos durante el proceso de platinización durante 20 ciclos sobre un electrodo de carbono textil modificado con 10 ciclos de PPy. Se presentan los ciclos pares. Los voltagramas se desarrollaron entre [-250, 400] mV vs Ag/AgCl. Velocidad de barrido $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

B. 5. Caracterización voltamétrica

B. 5. 1. Disolución de H₂SO₄ 0.5 M

Como se indicó en la introducción del presente capítulo, se va a utilizar una disolución de ácido sulfúrico 0.5 M con el fin de estudiar voltaméricamente el comportamiento electroquímico de los electrodos fabricados en la sección precedente. La disolución sulfúrica es un medio habitualmente empleado en la caracterización de electrodos con Pt en su composición.

B. 5. 1. 1. Electrodo WE1D/Pt

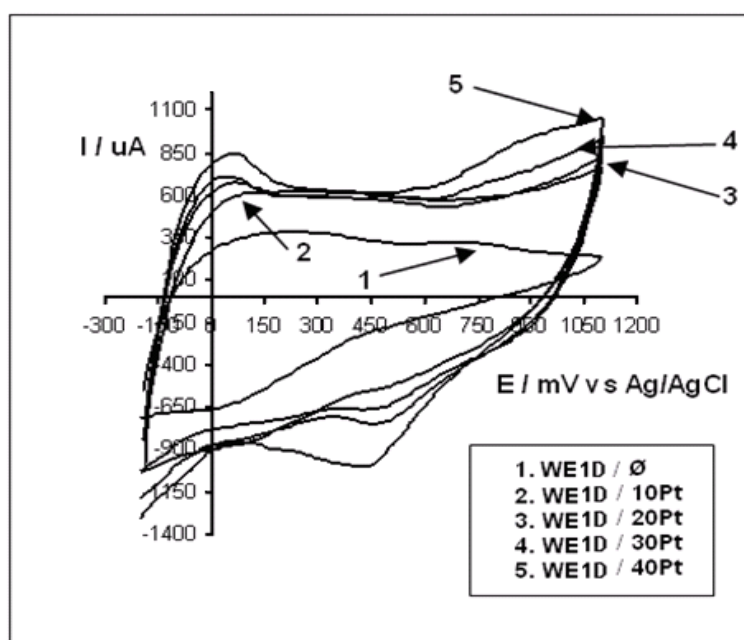


Figura 15. Voltagramas cíclicos de WE1D modificados por electrodispersión de Pt durante 10, 20, 30 y 40 ciclos en una disolución de H₂SO₄ 0.5 M. Velocidad de barrido 20 mV·s⁻¹.

En la figura 15 se muestran los voltagramas obtenidos con electrodos WE1D modificados con 10, 20, 30 y 40 ciclos de Pt electrodispersado en una disolución de H₂SO₄ 0.5 M. La información que proporcionan dichos electrodos es perfectamente contrastable en la bibliografía [26-28]. El rango de potenciales se estableció entre [-250, 1000] mV.

Los voltagramas entre [-250, 150] mV exhiben la zona asociada a los procesos característicos que ocurren sobre la superficie de Pt en ese rango de potenciales [26]. El pico catódico entorno a los 450 mV se debe a la reducción de los óxidos de Pt. El pico ancho con forma de hombro entre, aproximadamente, [650, 900] mV se asocia a la oxidación del Pt según Kinoshita *et al.* [29].

B. 5. 1. 2. Electrodo WE1D/PANI

En la figura 16 se muestra el voltagrama en una disolución de H₂SO₄ 0.5 M de un WE1D modificado por electropolimerización de anilina durante 10 ciclos. Tres picos característicos pueden observarse: el pico a 250 mV corresponde a la conversión de leucoemeraldina a emeraldina, el hombro entre [550, 600] mV se asocia a la reacción redox de los productos de degradación (hidroquinona a quinona) y el pico a 850 mV se debe la transformación de emeraldina en pernigranilina [30, 31]. En base a estos resultados, se concluye que los 10 ciclos de electropolimerización son suficientes para producir un cambio de comportamiento electroquímico en la superficie del electrodo de fibra de carbono adquiriendo las propiedades del polímero conductor.

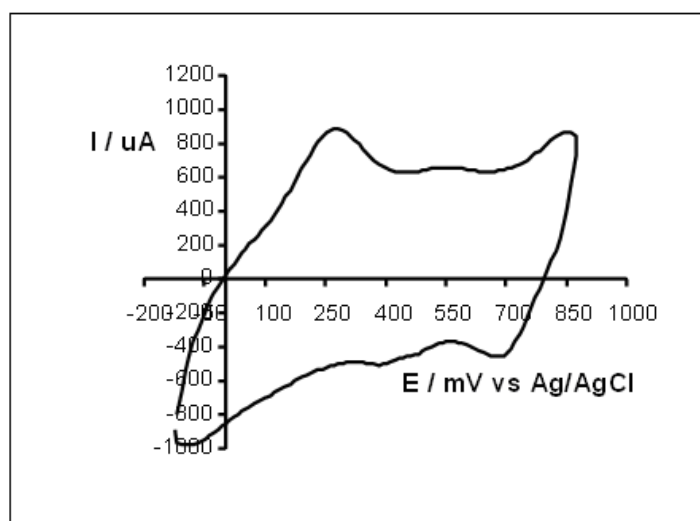


Figura 16. Voltagrama cíclico de un electrodo textil de fibra de carbono recubierto de PANI después de 10 ciclos de electropolimerización en una disolución de H₂SO₄ 0.5 M. Velocidad de barrido 20 mV·s⁻¹.

B. 5. 1. 3. Electrodo WE1D/PPy

Cuando se planteó la caracterización voltamétrica en medio sulfúrico de un electrodo WE1D modificado con PPy, se tuvo en cuenta en cuenta lo expuesto en las siguientes referencias bibliográficas. Park *et al.* [32, 33] describieron la rápida degradación experimentada por el PPy en medio sulfúrico 1 M cuando se alcanzan potenciales superiores a 800 mV vs Ag/AgCl. Por otro lado, nuestro grupo de investigación cuenta con experiencia en la caracterización electroquímica de recubrimientos de PPy/fosfotungstato sobre acero al carbono [34]. En base a lo anterior, la caracterización voltamétrica de los WE1D modificados con PPy se efectuó en una disolución de LiClO₄ 0.01 M en acetonitrilo. En el voltagrama de la figura 17 se muestran los dos primeros ciclos voltamétricos (los ciclos siguientes reproducían el segundo barrido).

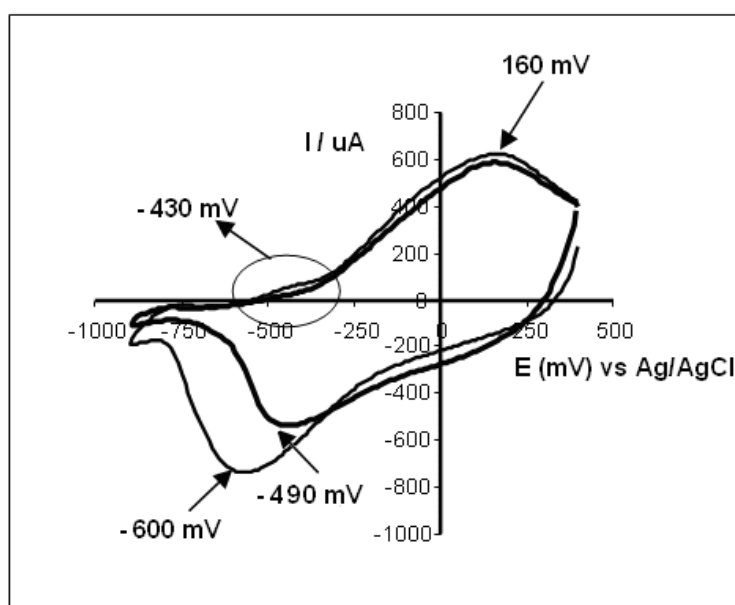


Figura 17. Voltagramas del 1^{er} (—) y 2^o (—) barridos, obtenidos con un electrodo textil de fibra de carbono recubierto de PPy después de 10 ciclos de electropolimerización en una disolución de LiClO₄ 0.01 M en acetonitrilo. Velocidad de barrido 20 mV·s⁻¹.

La relación existente entre la naturaleza del polímero y la respuesta voltamétrica es explicada por Otero *et al.* [35] en sus estudios sobre caracterización física, espectroscópica y electroquímica del material híbrido PPy/fosfotungstato. Así, el pico de reducción a -600 mV, en el primer ciclo, se debe a la reducción del componente

electrosoluble formado principalmente por oligómeros polipirrólicos e iones polioxometalato. Dicha reducción deja un material de naturaleza híbrida insoluble. El hombro a -430 mV, en el sentido de los potenciales crecientes, está asociado a la oxidación de las formas reducidas del polioxometalato en disolución y el amplio pico a 160 mV se asocia a la oxidación del material insoluble que implica cambios en la estructura polimérica desde el estado polarón al bipolarón. El pico a -490 mV en el segundo ciclo hacia potenciales decrecientes se debe a la reducción del material insoluble en su forma oxidada. A la vista a estos resultados, se puede concluir que con el WE1D/PPy se puede analizar voltaméricamente el comportamiento electroquímico del PPy en medio sulfúrico y por ende justificar el procedimiento de síntesis utilizado.

B. 5. 1. 4. Electrodo WE1D/PANI-Pt

En la figura 18 se muestra el efecto que sobre el comportamiento electroquímico de un electrodo WE1D de fibra de carbono modificado con 10 ciclos de PANI tiene depositar una cantidad significativa de Pt (20 ciclos).

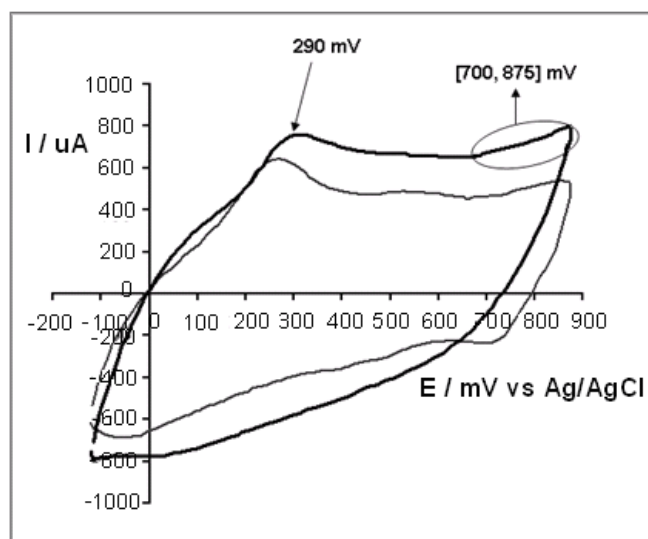


Figura 18. Voltagramas característicos de un electrodo WE1D modificado con 10 ciclos de PANI (—) y otro electrodo WE1D modificado con 10 ciclos de PANI y 20 ciclos de Pt (—) en una disolución de H_2SO_4 0.5 M. Velocidad de barrido $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Este valor se elige teniendo en cuenta los resultados voltamétricos obtenidos en la figura 15 sobre la caracterización de electrodos WE1D modificados con Pt disperso en medio sulfúrico. En dichos voltagramas, se observa que con 20 ciclos de platinización se podían identificar claramente los procesos asociados con la presencia Pt en medio sulfúrico. Es por este motivo por lo que 20 ciclos se consideran adecuados para disponer de una cantidad suficiente de Pt disperso para modificar las propiedades electrocatalíticas del electrodo WE1D/PANI.

Como puede observarse en los voltagramas de la figura 18, el pico correspondiente a la transformación de leucoemeraldina a emeraldina aparece ligeramente desplazado a 290 mV y no es posible distinguir el pico de la pernigranilina ni el hombro correspondiente a los productos de degradación de hidroquinona a quinona entre [550, 650] mV. La zona correspondiente a la reacción de formación de óxidos de Pt aparece entre [750, 875] mV.

B. 5. 1. 5. Electrodo WE1D/PPy-Pt

En la figura 19 se muestran los voltagramas de caracterización de un electrodo de carbono modificado con 10 ciclos de PPy y 20 ciclos de Pt electrodepositado potenciódinamicamente. Como puede observarse se han elegido dos rangos de potenciales. En la figura 19a se muestra claramente la desactivación del electrodo en el rango de potenciales entre [550, 1000] mV como consecuencia de la pérdida de actividad del PPy. Este resultado está en consonancia con lo establecido por Park *et al.* [32] donde la película de PPy preparada sobre un electrodo de Pt en forma de disco sufría una rápida degradación a potenciales superiores a 800 mV vs Ag/AgCl en una disolución H₂SO₄ 1.0 M. En el voltagrama de la figura 19b se observa claramente el efecto del Pt disperso en la reacción catalítica del desprendimiento de hidrógeno a partir de un potencial de -225 mV vs Ag/AgCl. Al igual que en el caso anterior para el electrodo WE1D/PANI-Pt, se observa como los 20 ciclos de electrodeposición han originado una dispersión de partículas de Pt suficiente para transformar las propiedades WE1D/PPy.

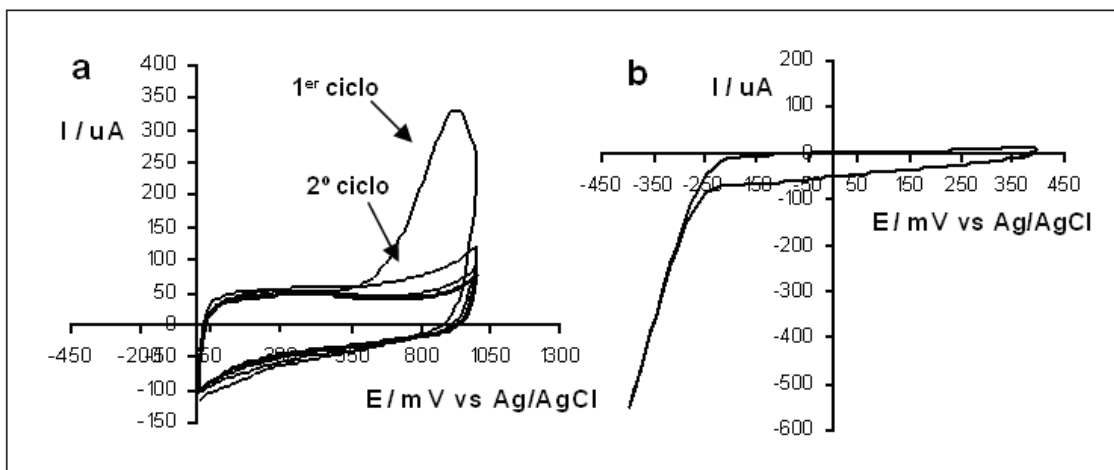


Figura 19. Voltagramas de un electrodo de carbono textil modificado con 10 ciclos de PPy y 20 ciclos de Pt en una disolución de H_2SO_4 0.5 M en los rangos de potencial (a) [0, 1000] mV y (b) [-400, 400] mV Velocidad de barrido $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

B. 5. 2. Disolución de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$

Como se indicó en la introducción, en esta sección se presenta un estudio voltamétrico de la reacción de oxidación del metanol catalizada por el Pt disperso de los WE1D/Pt. Este estudio nos dará información sobre el comportamiento de los diferentes electrodos y de su actividad electrocatalítica.

B. 5. 2. 1. Electrodo WE1D/Pt

En las figuras 20a y b se muestran, respectivamente, los voltagramas obtenidos para un electrodo WE1D de carbono modificado con 10 y 15 ciclos de Pt electrodispersado en una disolución de CH_3OH 0.5 M y H_2SO_4 0.5 M. En los voltagramas de la figura 20a se observan los dos picos de oxidación característicos de la oxidación de CH_3OH . El pico de oxidación I se produce como consecuencia de la oxidación de las especies quimisorbidas provenientes de CH_3OH . El pico de oxidación II se asocia, principalmente, con la eliminación de especies de carbono CHO que no se oxidaron completamente en el barrido hacia potenciales crecientes.

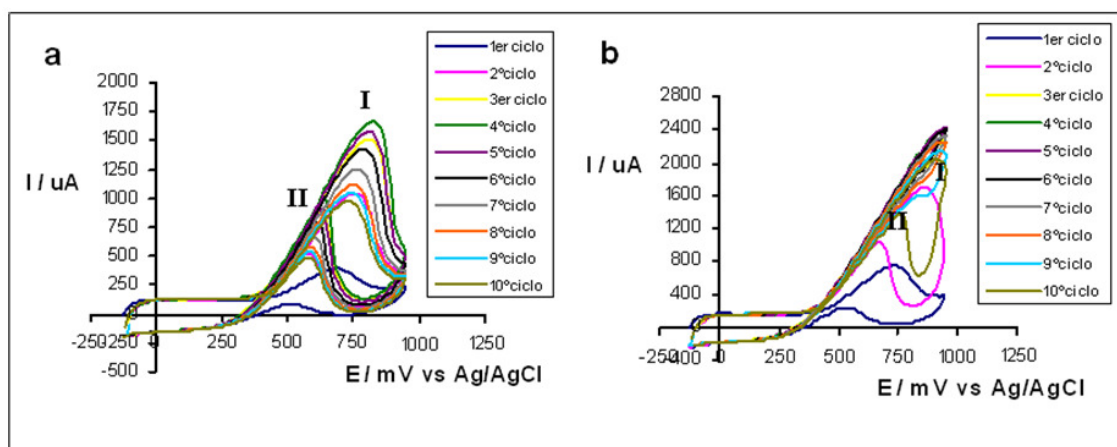


Figura 20. (a) Voltagramas de un electrodo WE1D modificado con 10 ciclos de Pt y (b) con 15 ciclos de Pt. Ambos voltagramas se obtuvieron en una disolución de CH_3OH 0.5 M y H_2SO_4 0.5 M. Velocidad de barrido $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La aparición del pico de oxidación II indicaría que sobre la superficie de Pt no existen átomos de oxígeno activo suficientes para oxidar todas las especies carbonosas CHO generadas en el primer barrido. No obstante, dado el pequeño tamaño del pico II, la cantidad de especies CHO remanentes es baja. En los voltagramas de la figura 20b se observa el efecto de modificar el WE1D con 15 ciclos de Pt electrodispersado. A medida que se van desarrollando los diferentes barridos se observa la transformación de las curvas de tal manera que los dos picos de oxidación tienden a desaparecer a partir del tercer ciclo. Esta situación podría deberse a la completa oxidación de las especies orgánicas quimisorbidas sin que la formación de las especies CHO tenga lugar, obteniéndose una respuesta voltamétrica en la que no se observa rasgo distintivo alguno. No obstante, a partir del octavo ciclo, de nuevo aparecen los dos picos de oxidación. Este hecho probablemente se debe a que en la superficie de Pt se produce, de nuevo, un desequilibrio en la proporción de especies orgánicas quimisorbidas y oxígenos activos OH_{ads} lo que origina la formación de especies de carbono parcialmente oxidadas CHO.

B. 5. 2. 2. Electrodo WE1D/PANI-Pt

En la figura 21 se muestra el tercer ciclo de los voltagramas obtenidos con una serie de electrodos WE1D modificados con 10 ciclos de PANI y 2, 10, 15, 20 y 25 ciclos de Pt electrodispersado. En dichos voltagramas se observan los dos picos característicos de la oxidación del CH_3OH . Dichos voltagramas permiten, además, observar un hecho diferenciador con lo expuesto en la sección anterior (figura 20). Este hecho diferenciador es la ausencia de las curvas sin rango distintivo (picos de oxidación) a pesar del incremento substancial del número de ciclos de platinización.

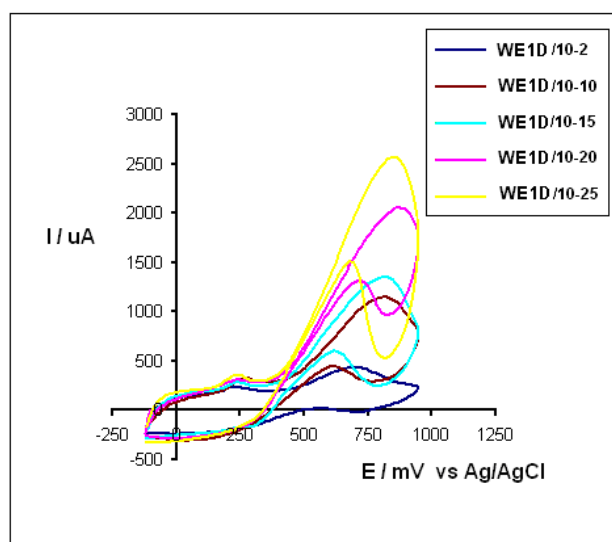


Figura 21. (a) Voltagramas del 3^{er} barrido de un electrodo de carbono textil modificado con 10 ciclos de PANI y 2, 10, 15, 20 y 25 ciclos de Pt. Todos los voltagramas se obtuvieron en una disolución de CH_3OH 0.5 M y H_2SO_4 0.5 M. Velocidad de barrido $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

De los estudios precedentes realizados en la disolución equimolar $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M se deduce la influencia que tiene la naturaleza de los electrodos utilizados en la respuesta voltamétrica obtenida.

En el siguiente estudio se pone de manifiesto que el comportamiento de los electrodos, y por tanto su respuesta voltamétrica frente a la oxidación del CH_3OH , no sólo depende de su naturaleza sino también de la concentración de CH_3OH . Para la realización de los siguientes experimentos se parte de:

- Dos electrodos WE1D modificados con 20 ciclos de Pt electrodispersado y 10 ciclos de PANI con 20 ciclos de Pt electrodispersado.
- Para el electrodo de carbono modificado con 20 ciclos de Pt, la disolución inicial de CH_3OH es 0.1 M en H_2SO_4 0.5 M. Justo en el momento en el que se realiza el último barrido a esa concentración, se añade la cantidad de CH_3OH necesaria para alcanzar una concentración 0.5 M.
- Para el electrodo WE1D modificado con 20 ciclos de Pt y 10 ciclos de PANI, la disolución inicial es CH_3OH 0.5 M en H_2SO_4 0.5 M. De nuevo, justo en el momento en el que se realiza el último barrido a esa concentración, se añade la cantidad de CH_3OH necesaria para alcanzar una concentración 2.5 M.

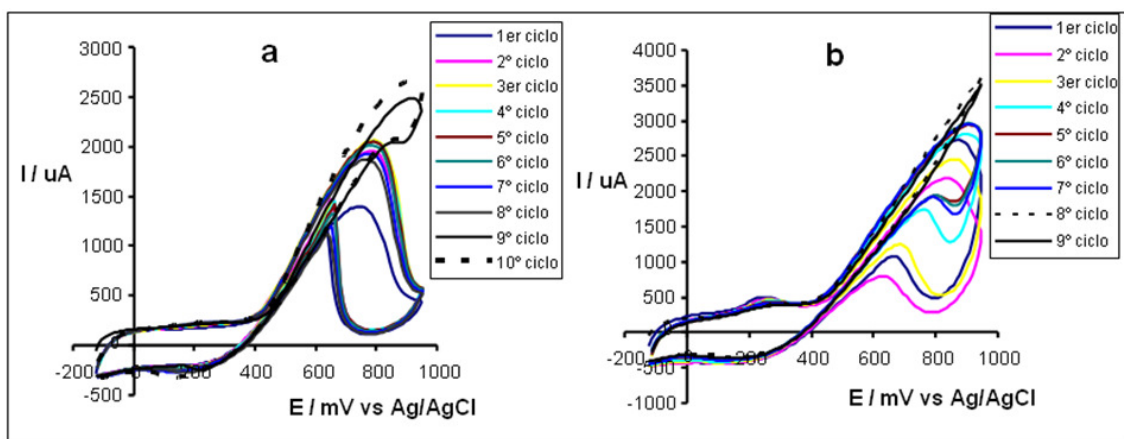


Figura 22. (a) Voltagramas de los 8 primeros ciclos del electrodo de carbono modificado con 20 ciclos de Pt en una disolución de CH_3OH 0.1 M y H_2SO_4 0.5 M. Los ciclos 9 y 10 se obtienen en las mismas condiciones que los anteriores pero añadiendo CH_3OH hasta alcanzar una concentración 0.5 M. (b) Voltagramas de los 7 primeros ciclos del electrodo de carbono modificado 10 ciclos de PANI y con 20 ciclos de Pt en una disolución de CH_3OH 0.5 M y H_2SO_4 0.5 M. Los ciclos 8 y 9 se obtienen en las mismas condiciones que los anteriores pero añadiendo CH_3OH hasta alcanzar una concentración 2.5 M. Velocidad de barrido $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la figura 22a se pone de manifiesto el efecto de utilizar una concentración de CH_3OH 0.1 M. A pesar de que el electrodo se ha fabricado con 20 ciclos de Pt, todos los ciclos presentan los dos picos de oxidación característicos. Cuando la concentración de CH_3OH se incrementa hasta 0.5 M (disolución equimolar), el pico de oxidación II se minimiza hasta casi desaparecer en el décimo ciclo. Este resultado es coherente con lo presentado en el apartado B. 5. 2. 1., figura 20. En la figura 22b se observa, también, el efecto decisivo en la forma de las curvas del incremento de la concentración de CH_3OH hasta el valor de 2.5 M. En este caso, es la concentración de CH_3OH y no el número de ciclos lo que modifica la forma de las curvas voltamétricas. A una concentración 2.5 M de CH_3OH tiene lugar una oxidación directa de las moléculas quimisorbidas sobre la superficie de Pt. Es decir existe una proporción de moléculas quimisorbidas y oxígenos activos adecuada para que se produzca una oxidación total de las moléculas de CH_3OH .

B. 5. 2. 3. Electrodo WE1D/PPy-Pt

El objetivo de la investigación expuesta en el presente apartado es estudiar voltaméricamente el comportamiento electroquímico de un electrodo WE1D modificado con PPy y Pt electrodispersado frente a la reacción de oxidación de CH_3OH . En la figura 23a se muestra el voltagrama de un electrodo modificado con 10 ciclos de PPy y 10 ciclos de Pt en una disolución equimolar 0.5 M. En dicho voltagrama se observa una gran diferencia entre el primer barrido y el resto. Este efecto ya se observó cuando se caracterizó este tipo de electrodo modificado en medio sulfúrico (ver figura 19). El pico a 980 mV en el primer ciclo desaparece en el segundo y tercer ciclo con una pérdida significativa de actividad. Un hombro ancho, en torno a 750 mV, asociado a la reacción de oxidación del CH_3OH se observa en los dos primeros ciclos para desaparecer en el tercero. En la figura 23b se muestra el comportamiento de un electrodo similar al anterior pero modificado con 20 ciclos de Pt electrodispersado. A diferencia del caso anterior, no se observa el pico asociado al PPy. Sí se observa en los tres ciclos el hombro asociado a la oxidación del CH_3OH .

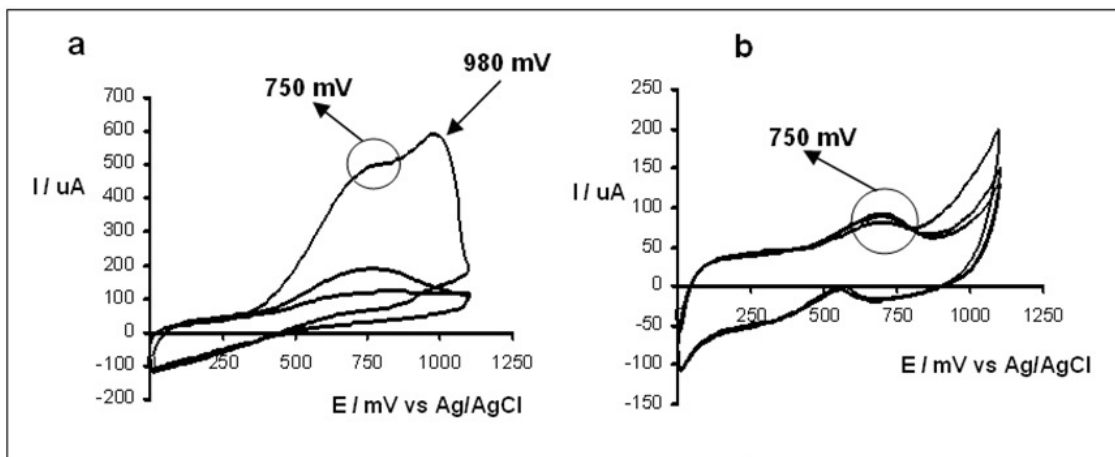


Figura 23. (a) Voltagramas con los tres primeros ciclos de un electrodo WE1D modificado con 10 ciclos de PPy y 10 ciclos de Pt electrodispersado en una disolución equimolar 0.5 M $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Velocidad de barrido $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Voltagramas con los tres primeros ciclos de un electrodo WE1D modificado con 10 ciclos de PPy y 20 ciclos de Pt electrodispersado en una disolución equimolar 0.5 M $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Velocidad de barrido $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A diferencia del electrodo modificado con PANI, el incremento del número de ciclos de Pt no supone un incremento de la actividad catalítica del electrodo en relación con la oxidación de CH_3OH . De este comportamiento electroquímico, se deduce que la actividad del electrodo viene condicionada por la presencia de PPy.

En la figura 24 se muestra el voltagrama de un electrodo WE1D modificado con 10 ciclos de PPy y 20 ciclos de Pt en una disolución de CH_3OH 2.5 M y H_2SO_4 0.5 M. De forma análoga a lo observado con el electrodo modificado con PANI y Pt la influencia de la concentración de CH_3OH es decisiva en la respuesta voltamétrica del electrodo. En el primer ciclo se observan los dos picos característicos asociados a la oxidación del CH_3OH a 880 mV y 870 mV siendo destacable el hecho de que prácticamente están superpuestos lo que es indicativo del bajo nivel de envenenamiento del Pt dispersado. Por otro lado en el segundo y tercer ciclo se observa una ligera disminución de la actividad electrocatalítica y la aparición de las curvas sin rasgo distintivo representativas de la oxidación directa del CH_3OH .

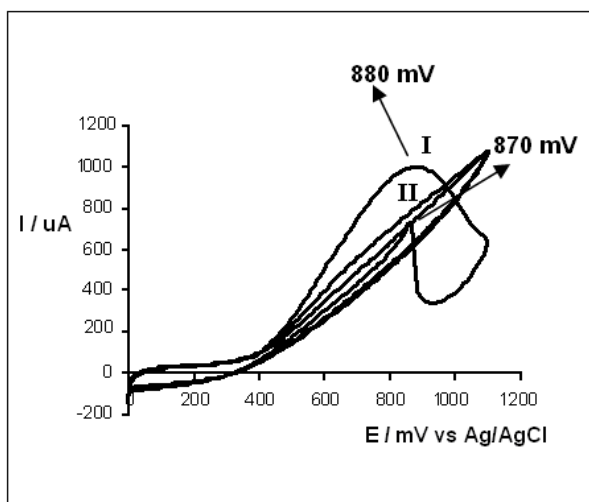


Figura 24. Voltagramas con los tres primeros ciclos de un electrodo WE1D modificado con 10 ciclos de PPy y 20 ciclos de Pt electrodisperso en una disolución 2.5 M CH₃OH y 0.5 M H₂SO₄. Velocidad de barrido 1 mV·s⁻¹.

A modo de resumen, los experimentos con CH₃OH en medio sulfúrico, demuestran que los electrodos textiles modificados con polímeros conductores y platino disperso son electrocatalíticos. Por lo tanto, permiten plantear la hipótesis de su utilización para estudiar el proceso electrooxidativo de una molécula orgánica mucho más compleja como el colorante azoico amarante. Como se verá, esta molécula plantea diferencias significativas en relación con el análisis voltamétrico de los procesos de electroreducción y electrooxidación.

B. 5. 3. Disolución de amarante/H₂SO₄

Como se indicó en la introducción del presente capítulo, los estudios realizados con amarante se incluyen dentro de una de las líneas de investigación de nuestro grupo de trabajo. La metodología seguida en el estudio de la oxidación de CH₃OH con los electrodos WE1D modificados se aplica ahora al sistema amarante/H₂SO₄.

B. 5. 3. 1. Electrodo WE1D

Las particularidades encontradas en el comportamiento voltamétrico de un electrodo de carbono textil se ponen claramente de manifiesto en el presente apartado. Siguiendo la metodología empleada hasta ahora, se realizó un estudio voltamétrico en una disolución de amarante 600 mg·l⁻¹ en H₂SO₄ 0.5 M con un electrodo textil WE1D.

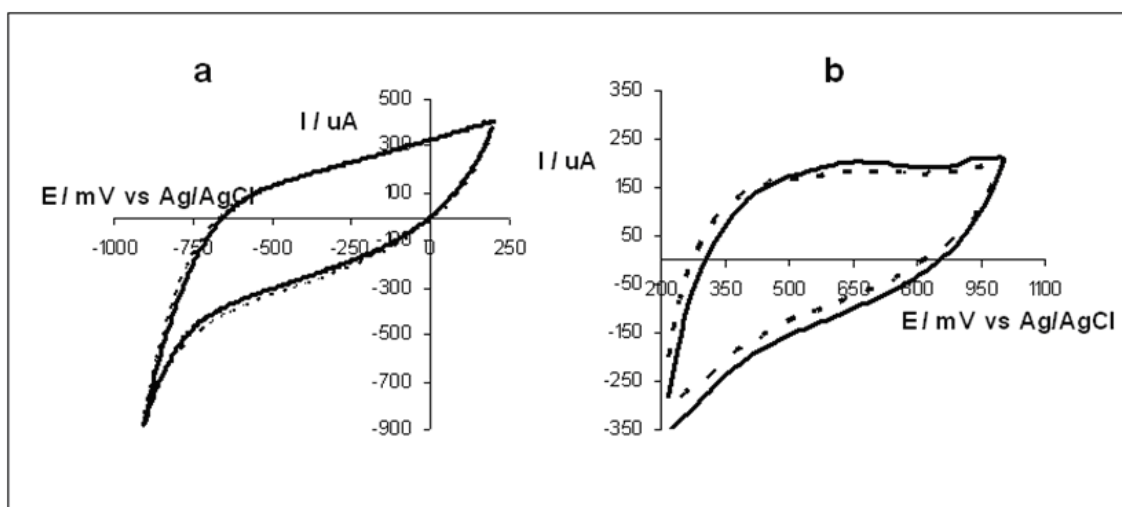


Figura 25. Voltagramas de la (a) reducción y (b) oxidación de una disolución de amarante 600 g·l⁻¹ en H₂SO₄ 0.5 M. Los voltagramas se obtienen con un electrodo WE1D de fibra de carbono. Velocidad de barrido 10 mV·s⁻¹. En trazo discontinuo se muestra el voltagrama del fondo (disolución H₂SO₄ 0.5 M) para ambos procesos.

Un primer aspecto reseñable es el hecho de no poder diferenciar en la reducción los voltagramas correspondientes al fondo (disolución H₂SO₄ 0.5 M) y la disolución con amarante (ver figura 25a). En los voltagramas correspondientes a la oxidación, sí parece que en el rango de potenciales entorno a los 900 mV, existe diferencia entre los voltagramas del fondo y de la disolución (ver figura 25b). No obstante dicha diferencia es sutil. Teniendo en cuenta que posteriormente se van a efectuar electrólisis a potencial controlado, planteamos un estudio voltamétrico con un electrodo de carbono vítreo (GCE).

B. 5. 3. 2. Electrodo GCE

El electrodo GCE utilizado en este apartado tiene forma de barra cilíndrica de 3 mm de diámetro. El procedimiento experimental de preparación del GCE para voltametría conlleva los siguientes pasos:

- El GCE se pule con alúmina de 0.05 μm .
- Lavado con agua.
- Tratamiento en un baño de ultrasonidos para eliminar los posibles restos de alúmina.

En la figura 26 se muestran los voltagramas correspondientes a la reducción y oxidación de la disolución de amarante 600 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Como puede observarse, los picos asociados a la reducción y a la oxidación de la molécula de amarante son claramente visibles a diferencia de lo acontecido con el electrodo textil WE1D. Los potenciales para el pico de reducción y oxidación están en el entorno de 0 mV y 900 mV respectivamente. En la figura 27 se muestra el voltagrama a un rango de potenciales más amplio para incluir la oxidación y la reducción de la molécula de amarante en el mismo voltagrama. Se observa que a 460 mV aparece un pico característico proveniente de la oxidación de alguna especie formada durante la reducción previa de la molécula de amarante. La justificación de esta afirmación aparece recogida en el voltagrama de la figura 28 donde el rango de potenciales se ha limitado hasta los 700 mV.

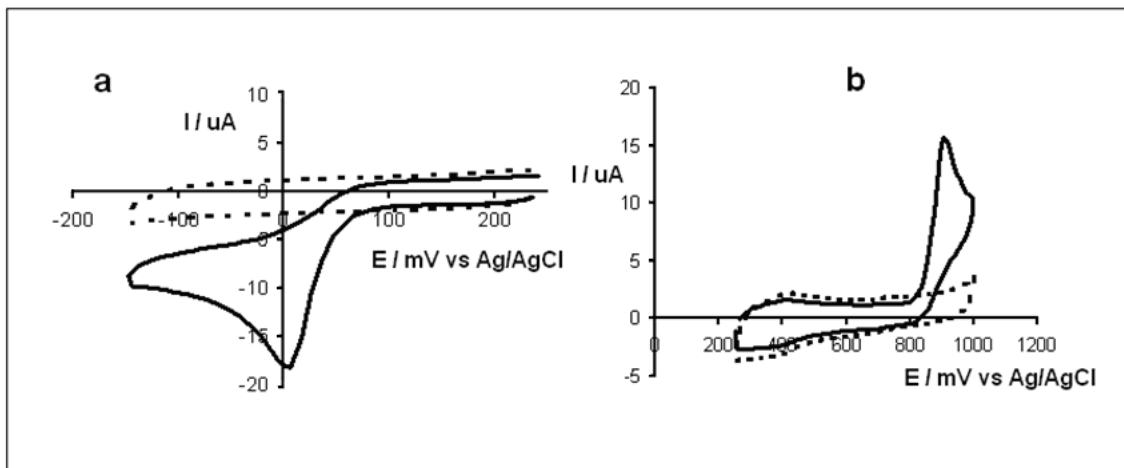


Figura 26. Voltagramas de la (a) reducción y (b) oxidación de una disolución $600 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de amarante en H_2SO_4 0.5 M . Los voltagramas se obtienen con un electrodo GCE de 3 mm de diámetro. Velocidad de barrido $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En trazo discontinuo se muestra el voltagrama del fondo (disolución H_2SO_4 0.5 M).

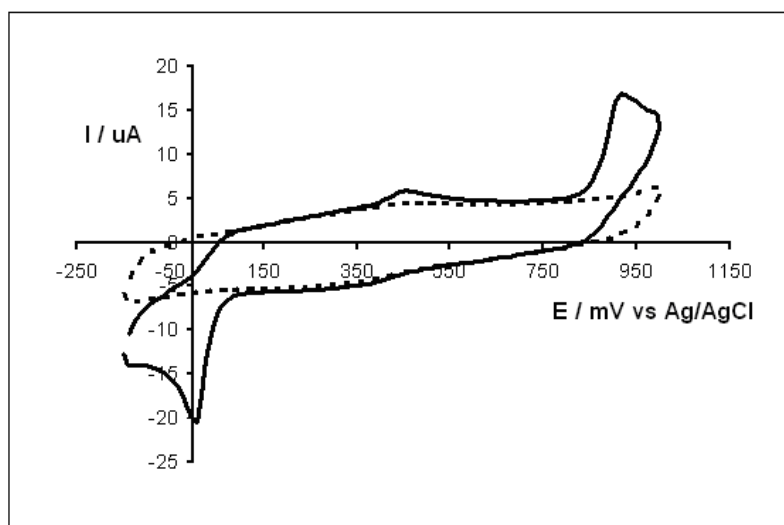


Figura 27. Voltagramas de la reducción y de la oxidación de una disolución de amarante $600 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ en H_2SO_4 0.5 M . Los voltagramas se obtienen con un electrodo GCE. Velocidad de barrido $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En trazo discontinuo se muestra el voltagrama del fondo (disolución H_2SO_4 0.5 M).

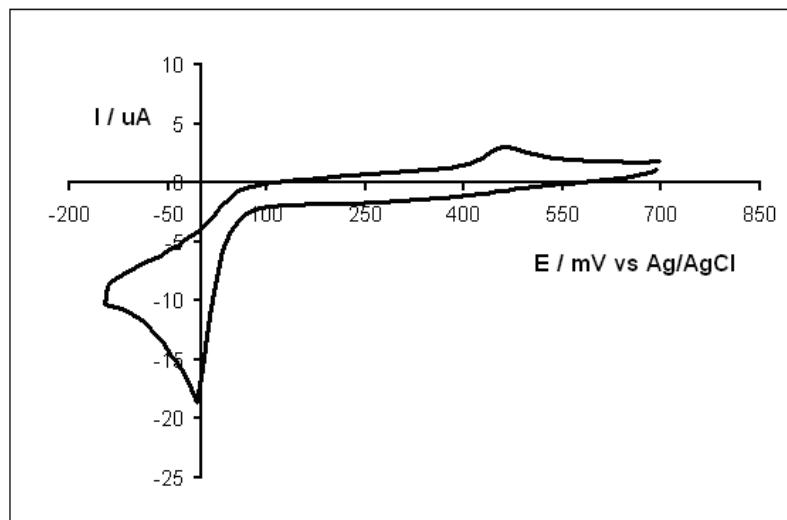


Figura 28. Voltagramas de la reducción y de la oxidación en el rango de potenciales [-150, 700] mV de una disolución de amarante $600 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ en H_2SO_4 0.5 M. Los voltagramas se obtienen con un electrodo GCE. Velocidad de barrido $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Como puede observarse, el pico a 460 mV aparece tras la reacción de reducción aun cuando la oxidación de amarante no ha tenido lugar. Si se observa también el voltagrama de la figura 26b para la oxidación, el pico a 460 mV no aparece. Estos hechos justifican la afirmación efectuada sobre el origen del pico a 460 mV.

B. 5. 3. 3. Electrodo WE1D/Pt y GCE/Pt

En este apartado, se analiza el efecto de dispersar Pt sobre el electrodo GCE. El motivo de utilizar este electrodo, como ya se indicó anteriormente, se debe a la imposibilidad de obtener voltagramas con picos característicos asociados a los procesos de oxidación/reducción del amarante con el electrodo de fibra textil de carbono. El procedimiento de electrodispersión de Pt es similar al empleado con el WE1D pero con 10 ciclos de electroplatinización.

Con el fin de comparar los dos electrodos, en este apartado se incluye también el voltagrama de un WE1D modificado con Pt disperso. En la figura 29 se muestra dicho voltagrama.

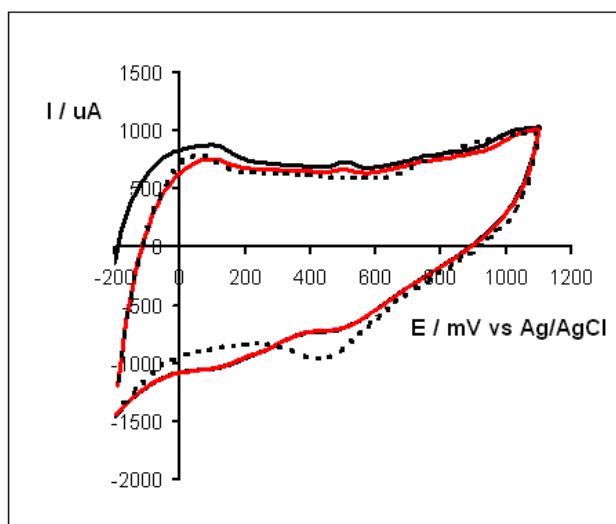


Figura 29. Voltagramas de la reducción y de la oxidación en el rango de potenciales [-200, 1100] mV de una disolución de amarante $600 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ en H_2SO_4 0.5 M. Los voltagramas fueron obtenidos con un WE1D modificado con 20 ciclos de Pt disperso. Los ciclos representados corresponden al primer y segundo barrido (color rojo). El voltagrama con trazo discontinuo corresponde al fondo (disolución H_2SO_4 0.5 M). Velocidad de barrido $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Como puede observarse, y sólo de una manera sutil, aparece el pico característico a 460 mV. Otro pico que se puede identificar claramente se debe a la presencia de Pt disperso y corresponde a la reducción de sus óxidos a 450 mV. Ningún otro pico asociado a la reducción/oxidación de la molécula de amarante es visible.

En la figura 30 se muestran los voltagramas obtenidos con el electrodo GCE/Pt. Como puede observarse, los picos asociados a la molécula de colorante aparecen solapados con los característicos del Pt en medio sulfúrico. Así el pico a 900 mV se solapa con la zona de formación de los óxidos de Pt; el pico a 0 mV de la reducción del amarante aparece dentro de la zona asociada a los procesos característicos sobre una superficie de Pt a ese potencial. El pico característico asociado a la oxidación de cierta especie generada durante la reducción de la molécula de amarante a 460 mV también es visible.

Además, el tamaño de este pico no se observa modificado por la presencia de Pt disperso.

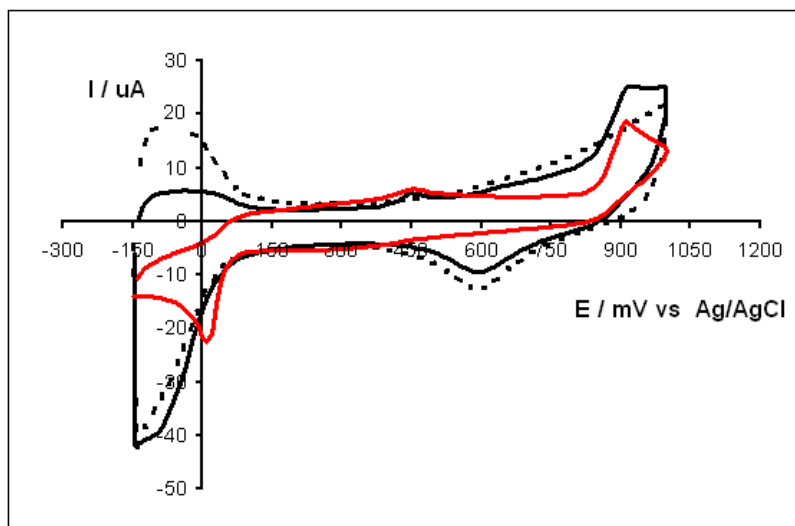


Figura 30. Voltagramas de la reducción y de la oxidación en el rango de potenciales [-150, 1000] mV de una disolución $600 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de amarante en H_2SO_4 0.5 M. El voltagrama coloreado (—) fue obtenido con un GCE sin modificar. El voltagrama con línea continua negra (—) es el obtenido con el electrodo GCE/Pt. El voltagrama con trazo discontinuo (---) corresponde al fondo (disolución H_2SO_4 0.5 M) y fue obtenido con el electrodo GCE /Pt. Velocidad de barrido $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

C. Electrodo textiles bidimensionales de fibra de carbono (WE2D)

C. 1. Motivación

En esta sección se describe el comportamiento de los electrodos WE2D cuando se utilizaron como electrodos de trabajo en voltametría. Históricamente los electrodos WE2D fueron los que primero se ensayaron. No obstante, ante la imposibilidad de obtener con estos electrodos voltagramas en los que poder observar los picos característicos asociados a los diferentes procesos, se fabricaron los electrodos WE1D. Varios ejemplos del comportamiento voltamétrico de los electrodos WE2D se recogen en los siguientes apartados.

C. 2. Fabricación de los electrodos WE2D

Los electrodos WE2D se preparan cortando una tira de 1 cm x 3 cm del tejido de fibra de carbono que se pega con la resina conductora a un hilo de cobre con un extremo aplanado de 2 mm de diámetro. La soldadura se seca en el horno a 90 °C y se protege con cinta de teflón. Una gota de resina epoxídica no conductora sella el contacto eléctrico en el pliegue del tejido (ver figura 31).

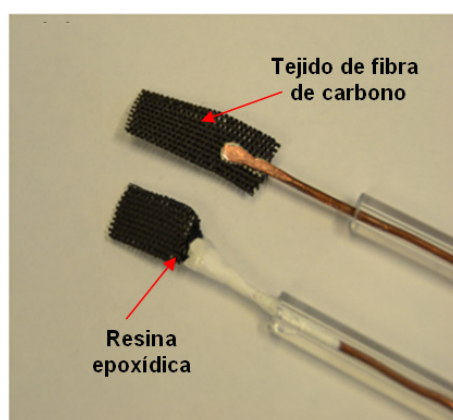


Figura 31. Imagen del electrodo de fibra de carbono bidimensional (WE2D).

C. 3. Experimentación y resultados

C. 3. 1. Célula y electrodos

Los procesos voltamétricos llevados a cabo con electrodos WE2D requieren una célula voltamétrica diferente a la utilizada con los electrodos WE1D. Las características de la nueva célula son:

- La célula troncocónica se sustituye por un vaso de precipitados de vidrio de 250 ml de capacidad.
- Como contraelectrodo se utiliza una malla de acero inoxidable de forma cilíndrica de 4.5 cm de alto por 3.5 cm de ancho. En la figura 32 se muestran los dos contraelectrodos de acero inoxidable utilizados en el presente capítulo.

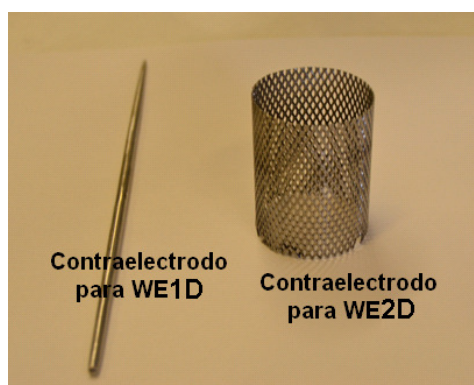


Figura 32. Contraelectrodo de acero inoxidable en forma de aguja utilizado con los electrodos WE1D y contraelectrodo de acero inoxidable en forma de malla cilíndrica utilizada con los electrodos WE2D.

El electrodo textil se sitúa dentro del cilindro para conseguir una buena simetría para la distribución del campo eléctrico.

- En este montaje se utiliza el mismo pasagases para el nitrógeno y el mismo sistema de cierre que el utilizado para la célula troncocónica pero cerrando todos los orificios no necesarios para conseguir la mayor estanqueidad posible.

C. 3. 2. Síntesis sobre WE2D

C. 3. 2. 1. Electrodispersión de Pt

En la figura 33 se muestran los voltagramas obtenidos durante la electrodispersión de partículas de Pt durante 20 ciclos. En la figura sólo se muestran los ciclos pares. Como puede observarse no aparece en ellos ningún pico característico aunque, a medida que se incrementa el número de ciclos, los voltagramas tienden a evolucionar a corrientes más altas.

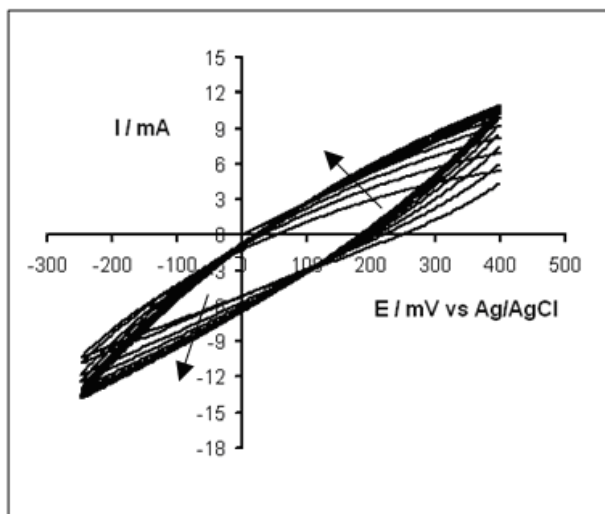


Figura 33. Voltagramas obtenidos durante el proceso de electrodispersión de Pt durante 20 ciclos en el rango de potenciales de [-250, 400] mV a partir de una disolución $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5mM y H_2SO_4 0.5 M. La superficie recubierta de Pt corresponde aproximadamente a las dos caras de 1 cm x 1 cm cada una de un electrodo textil WE2D. Velocidad de barrido $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

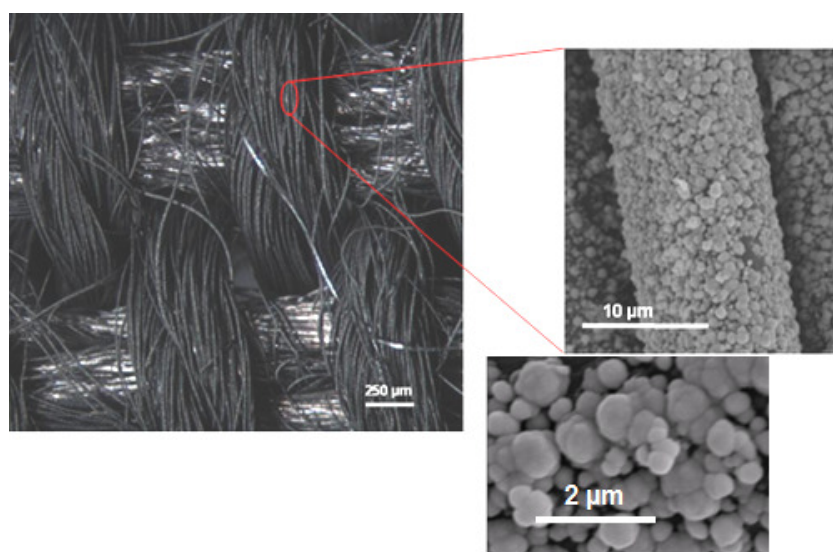


Figura 34. Imagen obtenida con un microscopio estereoscópico de un electrodo WE2D modificado con 20 ciclos de Pt de acuerdo con el procedimiento descrito en este apartado. También se incluyen unas micrografía SEM 2500x y 25000x del mismo electrodo donde se muestran las partículas de Pt electrodispersadas.

En la figura 34, se muestra una foto obtenida con el microscopio estereoscópico y un *inset* con una micrografía SEM de la fibra platinizada. Como puede observarse, las

partículas de Pt dispersadas tapizan las fibras de una forma homogénea sin aglomeraciones ni zonas sin recubrir.

C. 3. 2. 2. Electropolimerización de anilina y electrodispersión de Pt

En la figura 35, se muestra los voltagramas obtenidos durante el proceso de polimerización de anilina sobre un electrodo WE2D. De nuevo se observa la falta de picos voltamétricos característicos; se produce un incremento de la corriente con el número de ciclos y existe un punto de inflexión a partir de los 875 mV que es el potencial al cual finalizaba la síntesis de PANI en los electrodos textiles WE1D. Los valores del número de ciclos y la velocidad de barrido se han optimizado en base a:

- Que no se produzca una presencia masiva de polímero sobre la superficie textil. La presencia masiva de PANI es fácilmente visible ya que ésta se desprende de la superficie textil cuando el electrodo se sumerge en una disolución de ácido sulfúrico 0.5 M con una agitación suave.
- A velocidades de síntesis mayores es imposible observar forma alguna en los voltagramas. Además, a una velocidad de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ no se observaba la presencia polímero sobre la superficie del electrodo WE2D.

Siguiendo la misma metodología, un electrodo WE2D previamente modificado con 5 ciclos de PANI fue sometido a una electrodispersión de partículas de Pt durante 20 ciclos voltamétricos a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El voltagrama de la síntesis no difería del presentado en la figura 33 para el electrodo WE2D no modificado y por eso no se incluye.

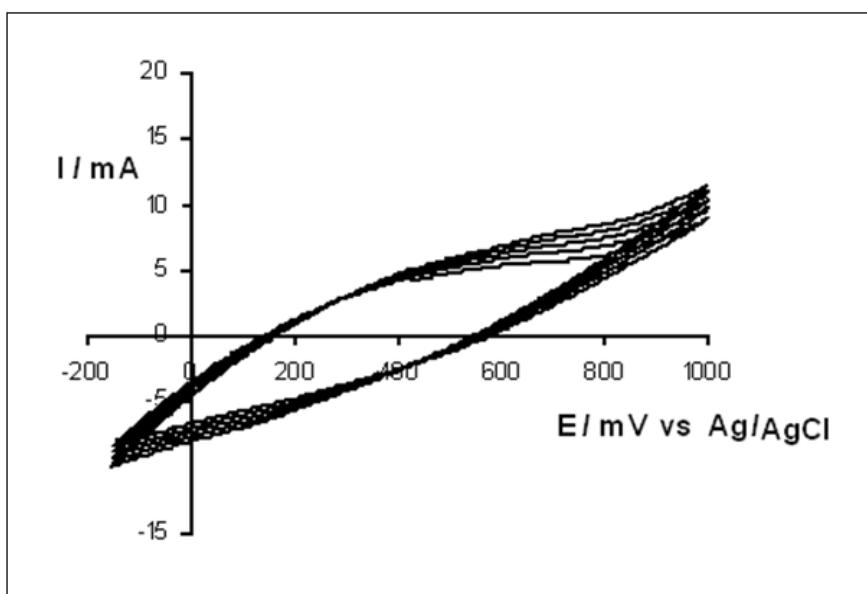


Figura 35. Voltagramas obtenidos durante el proceso de electropolimeración de anilina sobre un electrodo WE2D durante 5 ciclos en el rango de potenciales de [-125, 1000] mV a partir de una disolución de anilina 0.1 M y H₂SO₄ 0.5 M. La superficie recubierta de PANI corresponde aproximadamente a las dos caras de 1 cm x 1 cm cada una de un electrodo textil WE2D. Velocidad de barrido 5 mV·s⁻¹.

La utilización del microscopio estereoscópico no permitió obtener imágenes con una resolución suficiente para poder distinguir la PANI sobre la superficie textil. Por este motivo en la figura 36, presentamos únicamente micrografías SEM de los WE2D modificados con PANI y PANI-Pt. Como puede observarse en la figura 36a, la estructura del polímero, obtenida en las condiciones experimentales anteriormente reseñadas, presenta una morfología tubular. Por otro lado, la figura 36b muestra que la dispersión de las partículas de Pt se realiza preferentemente sobre la superficie del polímero previamente sintetizado. También se observan partículas de menor tamaño, que comienzan a crecer, sobre la superficie de carbono entre los intersticios dejados sin recubrir por la PANI.

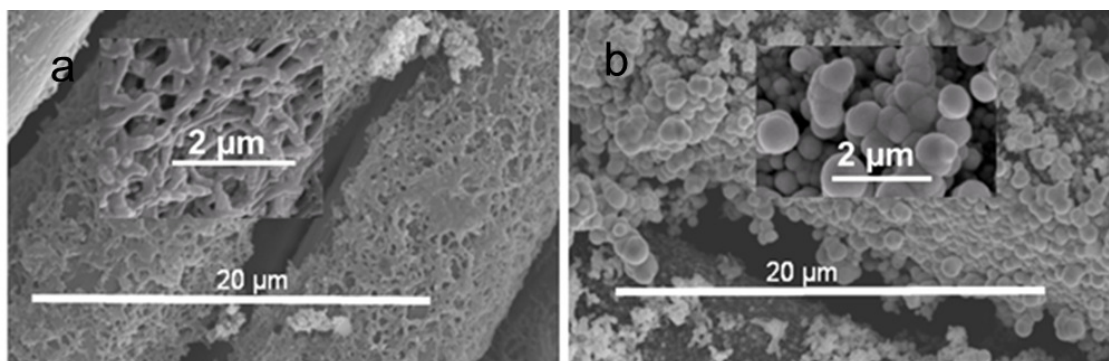


Figura 36. Micrografías SEM 3000x y 25000x de: (a) un electrodo WE2D modificado tras la polimerización de anilina sobre su superficie durante 5 ciclos de síntesis y (b) un electrodo WE2D modificado con PANI durante 5 ciclos de síntesis y 20 ciclos de electrodispersión de Pt.

C. 3. 3. Caracterización de voltamétrica

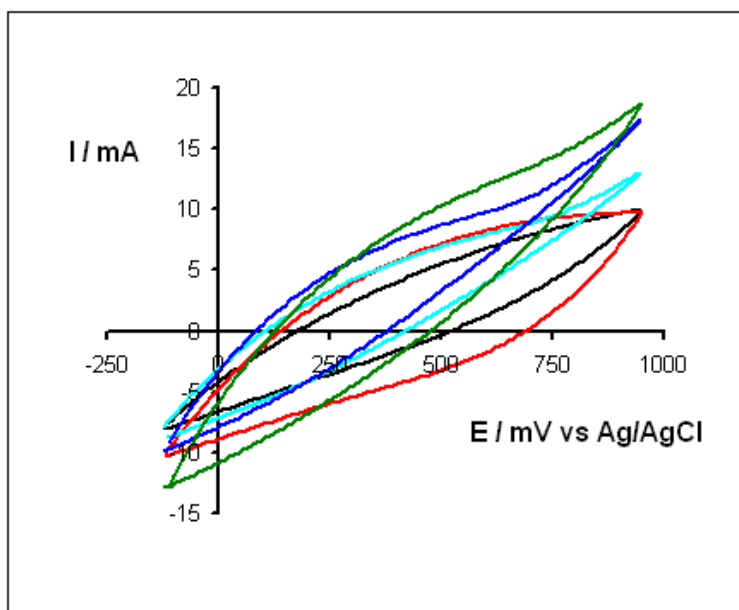


Figura 37. Voltagramas obtenidos durante la caracterización de: (—) un electrodo WE2D sin modificar en una disolución H_2SO_4 0.5 M, (—) un electrodo WE2D recubierto con 20 ciclos de Pt electrodispersado en una disolución H_2SO_4 0.5 M, (—) un electrodo WE2D recubierto con 20 ciclos de Pt electrodispersado en una disolución equimolar $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M, (—) un electrodo WE2D recubierto con 20 ciclos de Pt electrodispersado en una disolución CH_3OH 2.5 M y H_2SO_4 0.5M y (—) un electrodo WE2D recubierto con 5 ciclos de PANI y 20 ciclos de Pt electrodispersado en una disolución CH_3OH 2.5 M y H_2SO_4 0.5 M. Velocidad de barrido $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Al igual que en los procesos de síntesis, la caracterización voltamétrica de los electrodos WE2D tampoco proporciona una adecuada información. En la figura 37 se muestra una colección de voltagramas obtenidos con electrodos WE2D modificados con PANI y/o Pt en los sistemas electroquímicos H_2SO_4 0.5 M y $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Como puede observarse, aparece un punto de inflexión en la curva entorno a los 630 mV y que estaría asociado con la oxidación de la molécula del metanol. No obstante, e insistiendo en la idea que queremos mostrar con este tipo de experiencias, no es posible observar los picos voltamétricos característicos asociados a los diferentes procesos tal y como éramos capaces de ver cuando utilizábamos los electrodos textiles WE1D.

C. 3. 4. Caracterización cronoamperométrica en $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$

Con la información voltamétrica obtenida con los electrodos WE1D, se van a efectuar una serie de experiencias cronoamperométricas que nos permitan obtener información sobre el comportamiento electroquímico de los electrodos WE2D modificados. La reacción elegida en este apartado será la reacción de oxidación del metanol en medio sulfúrico 0.5 M. Para la realización de estos experimentos se escogen los siguientes electrodos: un electrodo textil sin modificar, un electrodo WE2D recubierto con 20 ciclos de Pt electrodispersado y un electrodo WE2D recubierto con 5 ciclos de PANI y 20 ciclos de Pt electrodispersado. El potencial de electrólisis se fija a 875 mV. En la figura 38, las curvas cronoamperométricas ponen de manifiesto el hecho de que a mayor concentración de metanol mayor valor de corriente obtenido. No obstante, no se observa una gran diferencia en cuanto a los valores de corriente obtenidos con el electrodo modificado con PANI y Pt del modificado sólo con Pt. Una posible explicación estaría en la gran superficie activa que presenta el tejido de fibra de carbono y que no se ve significativamente alterada por la presencia del polímero. Otro aspecto, es el diferente comportamiento electroquímico de los electrodos WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt frente a reacción de oxidación del metanol como se pudo ver en los estudios voltamétricos realizados con los electrodos WE1D modificados para el sistema $\text{CH}_3\text{OH}/\text{sulfúrico}$.

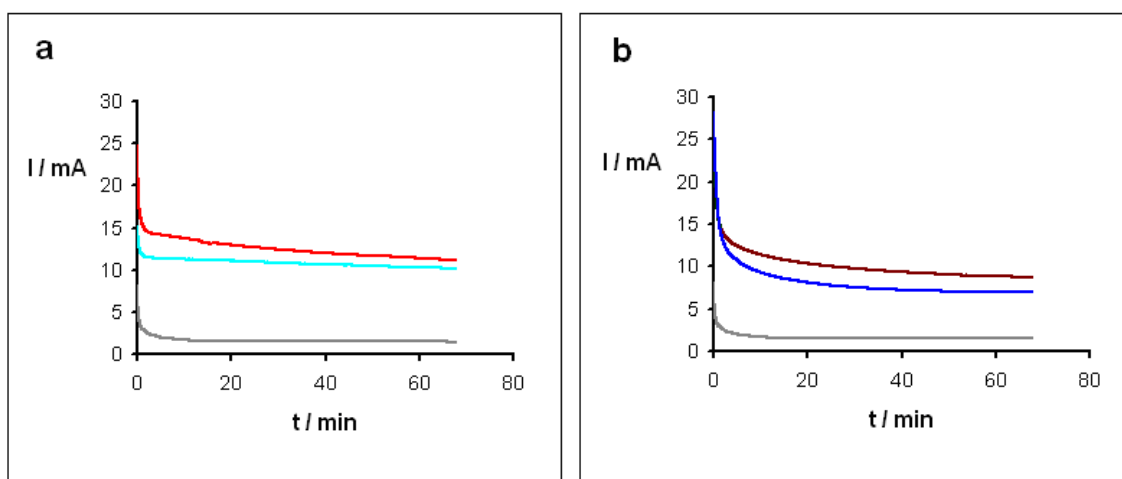


Figura 38. (a) Curvas amperométricas realizadas con un electrodo WE2D/Pt obtenido mediante 20 ciclos de electrodeposición de Pt en una disolución equimolar $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M (—) y una disolución de CH_3OH 2.5 M en H_2SO_4 0.5 M (—). (b) Curvas amperométricas realizadas con un electrodo WE2D/PANI-Pt obtenido con 5 ciclos de PANI y 20 ciclos de Pt electrodispersado en una disolución equimolar $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M (—) y una disolución de CH_3OH 2.5 M en H_2SO_4 0.5 M (—). El potencial de oxidación al que fueron realizadas las experiencias fue 875 mV vs Ag/AgCl. Las curvas amperométricas obtenidas para un electrodo WE2D sin modificar en una disolución CH_3OH 2.5 M en H_2SO_4 0.5 M (—) también han sido incluidas.

C. 3. 5. Caracterización por microscopía SECM

En este apartado llevamos a efecto un análisis SECM de un WE2D de fibra de carbono, un WE2D modificado con PANI (WE2D/PANI) y otro electrodo modificado con PANI y Pt disperso (WE2D/PANI-Pt). Con estos análisis vamos comprobar la bondad de las condiciones experimentales de síntesis establecidas para los WE2D. Para la preparación de las muestras y demás procedimientos experimentales se siguen las mismas consideraciones que las efectuadas para el análisis de las muestras de PES recubiertas de PANI (ver sección C. 3. 2. 2.). En la figura 39 se muestran las curvas de aproximación obtenidas a valores de pH 2.5 y 5.5. La figura 39a muestra como las curvas de aproximación se ajustan al modelo teórico de *feedback* + cuando el pH de la disolución es 2.5. Por contra, cuando el pH se sitúa a un pH = 5.5, pH al cual la PANI sufre desactivación, la curva de aproximación sobre WE2D/PANI permanece horizontal.

Por otro lado, cuando se electrodeposita Pt sobre la superficie del polímero, la superficie de la muestra WE2D/PANI-Pt permanece conductora a pH = 5.5 lo que indicaría que las micropartículas de Pt recubren eficazmente la superficie de PANI creando una nueva interfase con la disolución del mediador.

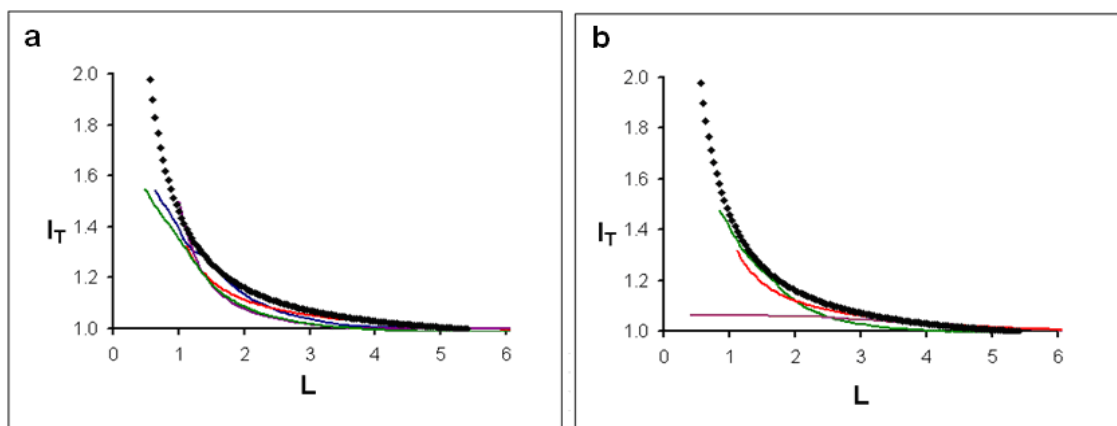


Figura 39. (a) Curvas de aproximación a pH 2.5 para: WE2D (—), WE2D/Pt (—), WE2D/PANI (—) y WE2D/PANI-Pt (—). (b) Curvas de aproximación a pH 5.5 para: WE2D/Pt (—), WE2D/PANI (—) y WE2D/PANI-Pt (—). También se han incluido la curva del modelo teórico de *feedback* + (•••). Las curvas de aproximación se obtuvieron con un microelectrodo de Pt de 100 μm de diámetro interno en una disolución $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 0.01 M y Na_2SO_4 0.1 M. El microelectrodo se polarizó a -300 mV vs Ag/AgCl. La velocidad de aproximación fue de $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

D. Estudio sobre la degradación electroquímica de amarante

D. 1. Introducción

En esta sección se va a estudiar el comportamiento electroquímico de los electrodos WE2D, WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt para los procesos de oxidación y de reducción de la molécula de amarante. Para este fin, se realizaron una serie de electrólisis a potencial controlado en una célula de compartimentos separados en forma de “H” a partir de una disolución de amarante en medio H_2SO_4 en presencia o ausencia de Cl^- . La elección de los potenciales se fundamenta en el estudio voltamétrico realizado previamente con los electrodos textiles WE1D, WE1D/Pt, GCE y GCE/Pt.

El seguimiento del proceso se realiza mediante toma de muestras que se analizaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y de las que se obtuvieron sus espectros UV-visible. Además, las muestras inicial y final fueron analizadas mediante las espectroscopías de fluorescencia de emisión y FTIR-ATR. También se les midió su demanda química de oxígeno (DQO).

D. 2. Experimental

En esta sección se presentan los materiales y equipos empleados:

- Célula electroquímica: Como célula electroquímica se utiliza una célula en forma de H en la que los compartimentos anódico y catódico se encuentran separados por una membrana de tipo catiónico Nafion 117 (Du Pont). Dentro de cada compartimento se introduce un agitador magnético. En la figura 40 se muestra una imagen con los componentes de la célula electroquímica.

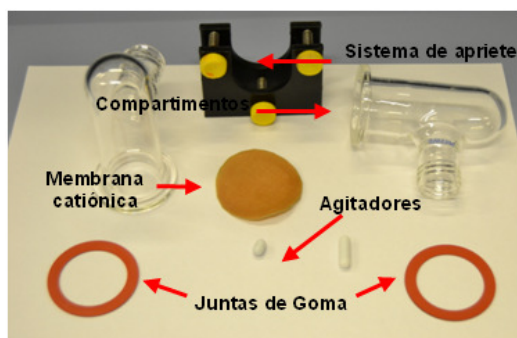


Figura 40. Figura de los componentes de la célula electroquímica en H.

- Electrodo: Como electrodos de trabajo se han utilizado electrodos WE2D, WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt preparados según el criterio presentado en la sección C del presente capítulo. De toda la superficie electródica, una sección de 0.5 cm x 1 cm del electrodo se introduce en la disolución. Como contraelectrodo se utiliza un hilo de Pt enrollado en espiral con una superficie de 1 cm².

Se utilizaron dos electrodos de referencia de Ag/AgCl (3 M KCl) que se ponen en contacto eléctrico con las disoluciones por medio de un tubo capilar provisto de llave.

- Disoluciones: En un compartimento de la célula se introduce una disolución de amarante $60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ en medio sulfúrico 0.5 M. El otro compartimento se llena con una disolución de ácido sulfúrico 0.5 M. El volumen de disolución empleado en ambas es de 55 ml. El motivo por el que se escoge una concentración de colorante 10 veces más pequeña que la utilizada en los estudios voltamétricos es la de adecuar la duración de los tiempos de las electrólisis.
- Equipo de análisis por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC): El seguimiento de las electrólisis se realiza con un equipo de análisis cromatográfico, Hitachi Elite Lachrom Chromatographic System equipado con un detector de diodos Array. La columna cromatográfica es una Lichrosphere 100 RP-18C con un empaquetamiento de $5 \mu\text{m}$. En la figura 41 se muestra una figura del equipo cromatográfico utilizado en el presente trabajo.

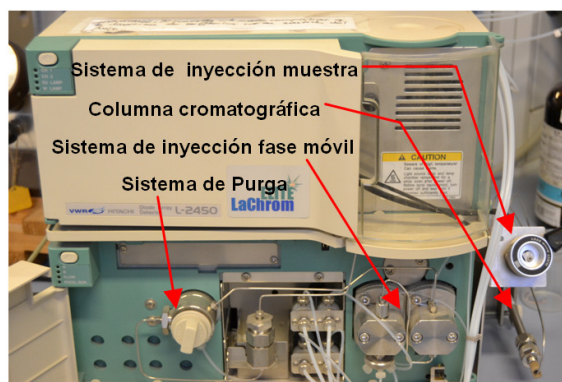


Figura 41. Equipo utilizado en cromatografía líquida de alta resolución.

La composición de la fase móvil fue metanol (eluyente A)/disolución tampón $\text{H}_2\text{KPO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (eluyente B) de $\text{pH} = 6.9$. El flujo de fase móvil se estableció en $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La cantidad de muestra introducida en la columna por el sistema de inyección del equipo es de $30 \mu\text{l}$.

El programa de elución utilizado consiste en establecer un gradiente inicial 15 % metanol/85 % de tampón que se modifica progresivamente a 30 % metanol/70 % durante 10 minutos. A partir de la medida del área correspondiente al pico cromatográfico de la molécula de amarante a 520 nm, se calculó el porcentaje de degradación de la molécula de amarante de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\% = 100 * \frac{(A_0 - A)}{A_0}$$

Donde A_0 es el área correspondiente al pico cromatográfico de la molécula de amarante en la muestra inicial y A es el área correspondiente al pico cromatográfico de la molécula de amarante en las muestras tomadas durante las electrólisis.

A partir de las muestras tomadas durante las diferentes electrólisis se obtuvieron los espectros UV-visible en el rango de [200, 900] nm. En este caso, la muestra llega al detector sin pasar por la columna cromatográfica que se substituye por un tubo de acero inoxidable. El eluyente en este caso es metanol puro.

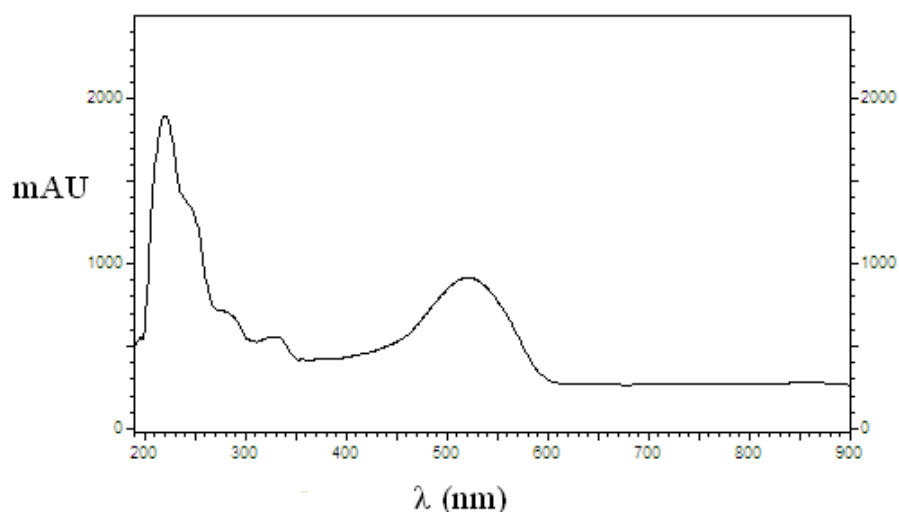


Figura 42. Espectro UV-visible de un espectro obtenido a partir de una disolución de amarante 60 mg·l⁻¹.

En la figura 42 se muestra el espectro obtenido a partir de la disolución inicial de amarante $60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Como se puede observar en el espectro UV-visible, a 520 nm aparece el pico de absorción asociado al grupo azo que es a su vez el grupo cromóforo de la molécula de amarante.

- Espectros de emisión de fluorescencia: Los análisis por fluorescencia de emisión se realizaron con un espectrofluorímetro QuantamasterTM de Photon Technology International (PTI), comercializado por Microbeam S. A. Las muestras inicial y final se diluyen 1:3 con ácido sulfúrico 0.5 M y se excitan a una longitud de onda de 280 nm teniendo en cuenta la longitud de onda de máxima absorción en la región UV (250 nm) incrementada en 30 nm para evitar la radiación parásita de la lámpara de xenón. Seguidamente se obtiene el espectro de emisión en el rango de [0-1050] nm. En la figura 43 se muestra una imagen de este equipo.



Figura. 43. Imagen del espectrofluorímetro utilizado en el presente trabajo.

- Para la obtención de los espectros FTIR-ATR se utiliza el espectrofotómetro FTIR NICOLET 6700, pero en este caso el accesorio para ATR presenta una ranura para muestras líquidas. En la figura 44 se muestra la imagen del prisma y la ranura en la que se deposita la disolución a analizar.

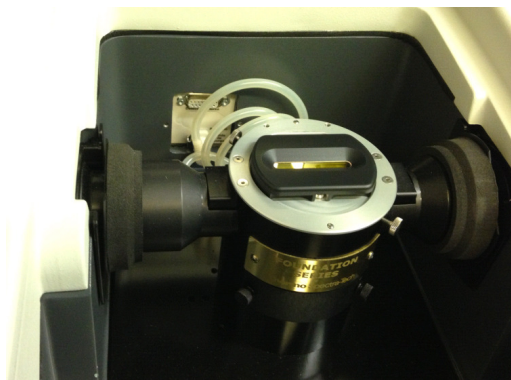


Figura 44. Imagen del dispositivo utilizado en espectroscopía FTIR-ATR para el análisis de muestras líquidas.

- Medidas de la demanda química de oxígeno, DQO: Las medidas de DQO se llevaron a cabo con un analizador Spectroquant[®] de acuerdo con las normas ISO 15705 y US Standard Methods 5220 D. Alícuotas de 3 ml de la muestra a analizar se neutralizan con hidróxido sódico 3M y se llevan a un volumen de 5 ml con agua ultrapura.

D. 3. Resultados de las electrólisis a potencial controlado

D. 3. 1. Reducción con electrodos WE2D y WE2D/Pt

D. 3. 1. 1. Electrodo WE2D

En la figura 45 se muestran las curvas del porcentaje de degradación de la molécula de amarante para las electrólisis de reducción a los potenciales de 0 mV, -500 mV y -800 mV. El potencial de 0 mV corresponde al pico de reducción de la molécula de amarante en el voltograma realizado con el electrodo GCE (ver figura 26a). Los valores de potencial a -500 mV y -800 mV corresponden a zonas diferenciadas en el voltograma realizado con el electrodo textil WE1D (ver figura 25a).

El porcentaje de degradación se expresa en función de la carga total pasada por unidad de volumen Q ($A \cdot h \cdot l^{-1}$) y del tiempo de electrólisis t (h). Como puede observarse en la figura 45a, la electrólisis efectuada a 0 mV es la más eficiente ya que a igual cantidad de carga total pasada es con la que se obtiene un mayor porcentaje de degradación. Este resultado es coherente con el resultado voltamétrico obtenido con el electrodo GCE ya que 0 mV es el valor de potencial correspondiente al pico de reducción característico de la molécula de amarante. Al mismo tiempo, este resultado valida la propuesta de utilizar un electrodo GCE como electrodo testigo para la elección de los potenciales de electrólisis para el WE2D.

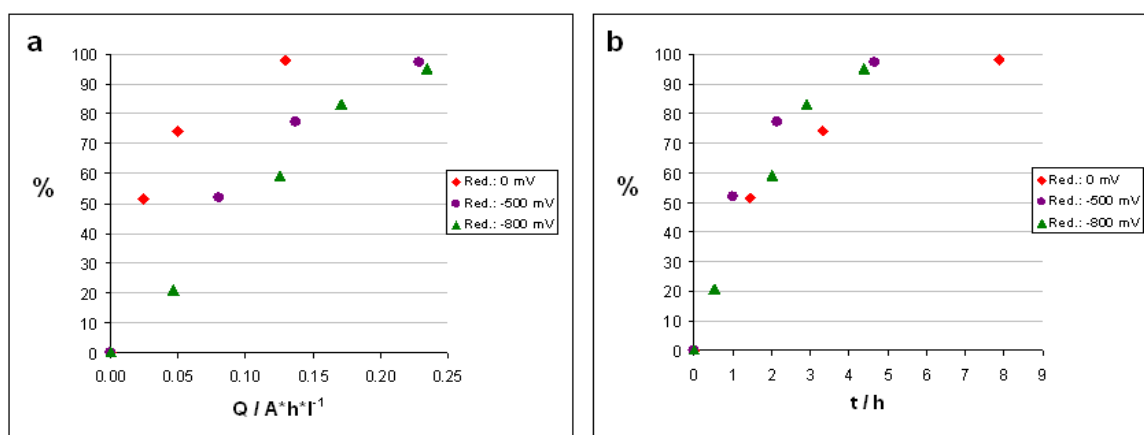


Figura 45. (a) Curvas del porcentaje de degradación de la molécula de amarante frente la carga total pasada durante las electrólisis de reducción a 0 mV, -500 mV, -800 mV. (b) Curvas del porcentaje de degradación de la molécula de amarante frente al tiempo de electrólisis. La concentración inicial de la disolución de amarante fue $60 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ y el electrodo de trabajo utilizado fue un WE2D.

En la figura 45b se muestra la gráfica del porcentaje de degradación de la molécula de amarante frente al tiempo de electrólisis. Como puede observarse, a partir de un porcentaje de degradación de entorno al 50 %, la electrólisis a 0 mV tarda más tiempo en degradar la molécula de amarante. Este hecho es indicativo de que la transferencia de carga para la reducción de la molécula de amarante en las electrólisis a -500 mV y -800 mV se realiza más rápidamente que en la electrólisis a 0 mV.

Siguiendo con la presentación de los resultados obtenidos para las electrólisis de reducción, en la figura 46 se presentan los espectros UV-visible en el rango de longitudes de onda de [200, 900] nm obtenidos a partir de muestras tomadas durante el proceso de degradación de la molécula de amarante a los valores de carga y tiempos indicados en las gráficas de la figura 45. Como se puede ver en todas las electrólisis, el pico de absorción a 520 nm (correspondiente al grupo cromóforo de la molécula de amarante) desaparece. Este resultado es indicativo de que tanto a 0 mV como a -500 mV y -800 mV es posible decolorar totalmente la disolución inicial de amarante. También se observa una disminución de la intensidad de los picos a 220, 250, 290 y 330 nanómetros en las tres electrólisis, correspondiendo la disminución más significativa a la electrólisis efectuada a -800 mV. No obstante, dichos picos conservan su identidad, es decir, no se modifica su forma ni se encuentran desplazados.

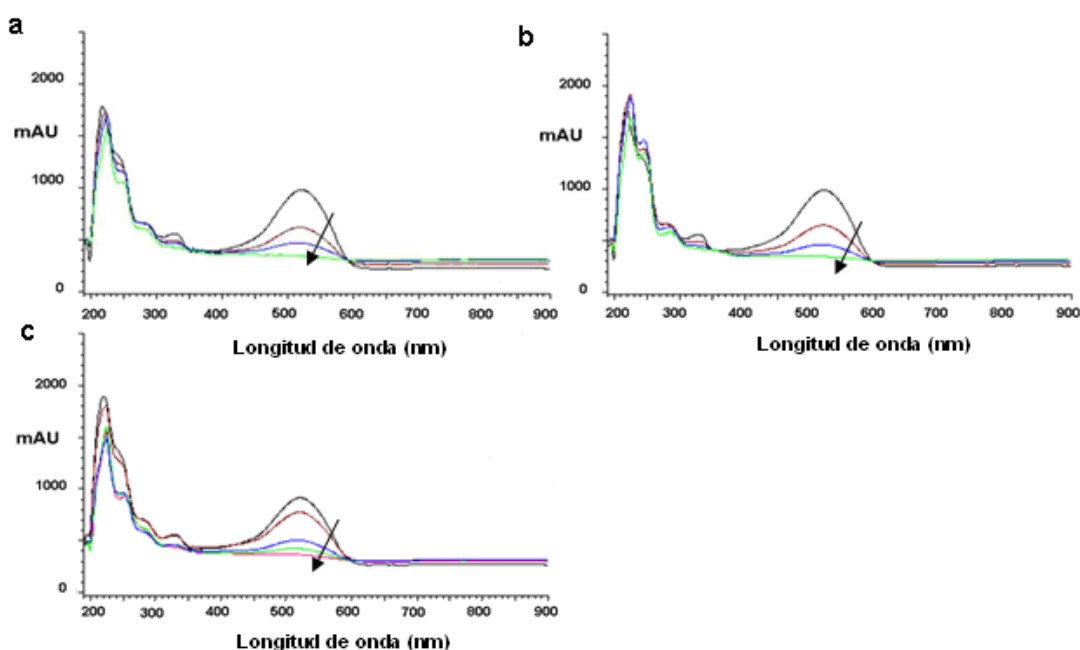


Figura 46. Figura de la evolución de los espectros UV-visible para las electrólisis de reducción a los potenciales (a) 0 mV, (b) -500 mV y (c) -800 mV. El espectro con trazo negro corresponde a la muestra inicial de amarante $60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Una vez realizado el análisis espectroscópico, se midió la DQO de las muestras inicial y final tras pasar una carga total de $0.40 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{l}^{-1}$. Los resultados obtenidos nos indican que ni la electrólisis a 0 mV ni la efectuada a -500 mV producen una variación significativa de la DQO. Para la electrólisis a -800 mV se observa una disminución de la DQO del 15 %. Teniendo en cuenta que la desviación estándar del método colorimétrico empleado es del $\pm 5.4 \%$, concluimos que las electrólisis de reducción llevadas a efecto en las condiciones experimentales anteriormente descritas, no producen una variación significativa de la DQO.

D. 3. 1. 2. Electrodo WE2D/Pt

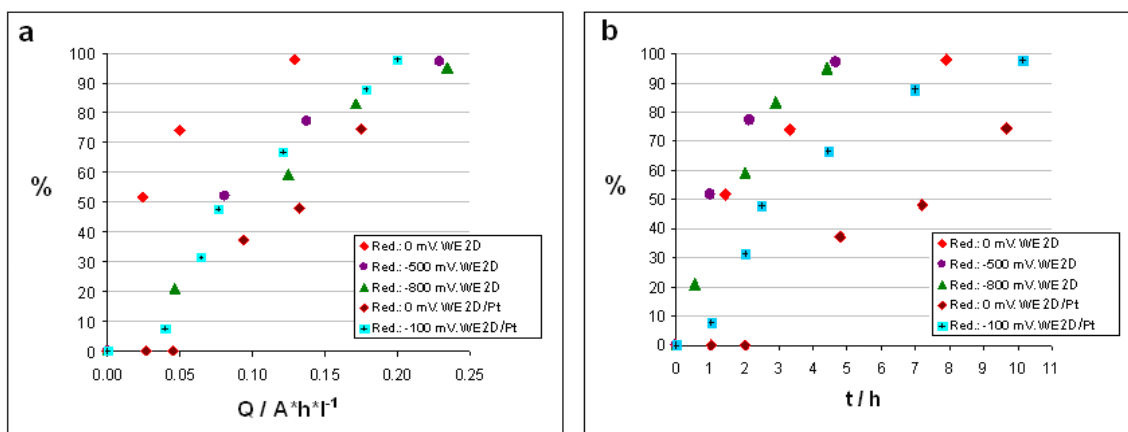


Figura 47. (a) Curvas del porcentaje de degradación de la molécula de amarante frente a la carga total pasada y (b) frente al tiempo de electrólisis. Las electrólisis de reducción a 0 mV, -500 mV, -800 mV se realizan con un electrodo WE2D y las efectuadas a 0 mV, -100 mV con un electrodo WE2D/Pt. La concentración inicial de la disolución de amarante fue $60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

En la figura 47 se muestran los resultados obtenidos para las electrólisis de reducción con un electrodo WE2D/Pt. También se presentan los resultados anteriores con el WE2D con el fin de comparar ambos electrodos. El potencial de -100 mV se elige en base al resultado voltamétrico obtenido con el electrodo GCE/Pt (ver figura 30). En dicho voltograma se observaba un desplazamiento del pico voltamétrico del orden de -100 mV con respecto al voltograma obtenido con el GCE sin modificar.

Este desplazamiento del pico voltamétrico se traduce en la mayor eficiencia de la electrólisis a -100 mV con respecto a la efectuada a 0 mV (ver figura 47a) para el WE2D/Pt. Además, la electrólisis con el WE2D/Pt a -100 mV (y obviamente para la efectuada a 0 mV) presenta una pérdida de eficiencia con respecto a la electrólisis de reducción efectuada con el WE2D a 0 mV. Este resultado es coherente con los resultados voltamétricos obtenidos para el GCE/Pt en el que se observa un solapamiento de la reducción del amarante con los procesos propios del Pt en medio ácido sulfúrico a -100 mV. La eficiencia de la electrólisis a -100 mV para el WE2D/Pt es comparable a la obtenida con el WE2D en las electrólisis a -500 mV y -800 mV.

Por otro lado, la evolución del porcentaje de transformación de la molécula de amarante frente al tiempo de electrólisis (figura 47b) indica que la presencia de Pt disperso no produce un incremento en la velocidad de degradación de la molécula de amarante. Se puede afirmar, por tanto, que las electrólisis efectuadas con el WE2D/Pt son más lentas que las efectuadas con el electrodo WE2D sin modificar.

Al igual que en la sección anterior, en la figura 48, presentamos los espectros UV-visible de las electrólisis a 0 mV y -100 mV desarrollados a partir de muestras tomadas a los tiempos y las cargas recogidas en la figura 47. En dichos espectros, se observa la esperada reducción del pico correspondiente al grupo cromóforo de la molécula de amarante a 520 nm. En la figura 48b se identifica una disminución de la intensidad de la zona espectral del UV similar a la observada en la electrólisis a -800 mV con WE2D sin modificar. De nuevo los picos pertenecientes a la zona del UV mantienen su identidad.

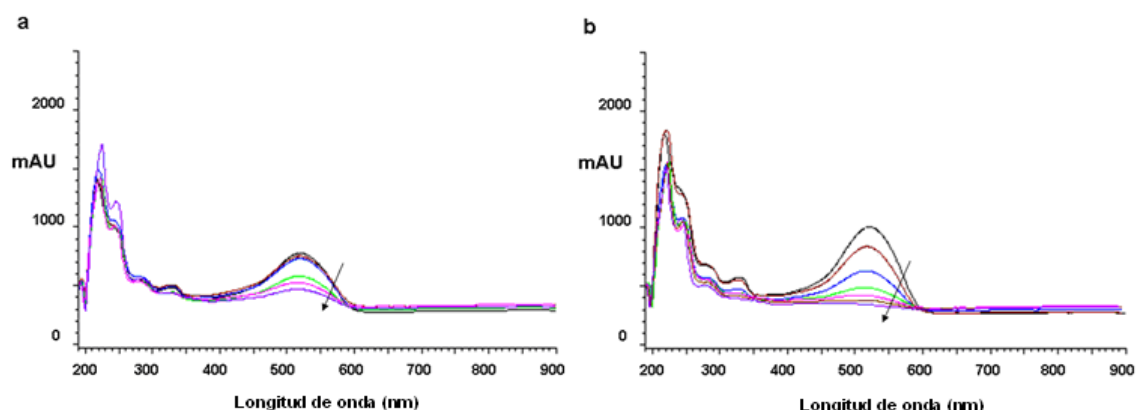


Figura 48. Figura de la evolución de los espectros UV-visible para las electrólisis de reducción a los potenciales (a) 0 mV, (b) -100 mV obtenidos con un WE2D/Pt. El espectro con trazo negro corresponde a la muestra inicial de amarante $60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

La variación del valor de DQO de las muestras inicial y final para una carga total pasada de $0.40 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{l}^{-1}$ no es significativa para la electrólisis a 0 mV y es del 27% para la electrólisis a -100 mV .

D. 3. 2. Oxidation con WE2D, WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt

En esta sección, siguiendo la metodología de las electrólisis de reducción, presentamos los resultados obtenidos para una electrólisis de oxidación a 900 mV para los electrodos WE2D, WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt (la elección de este potencial se basa en el estudio voltamétrico precedente; ver figuras 25b, 26b, 29 y 30). Además, para los electrodos modificados con Pt disperso, se presentan los resultados de las electrólisis llevadas a cabo en presencia de Cl^- a una concentración de $0.3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Esta concentración se consideró adecuada para influir en los procesos de formación/reducción de óxidos de platino de acuerdo con los estudios realizados por Sala *et al.* [36] and Guillaume *et al.* [37].

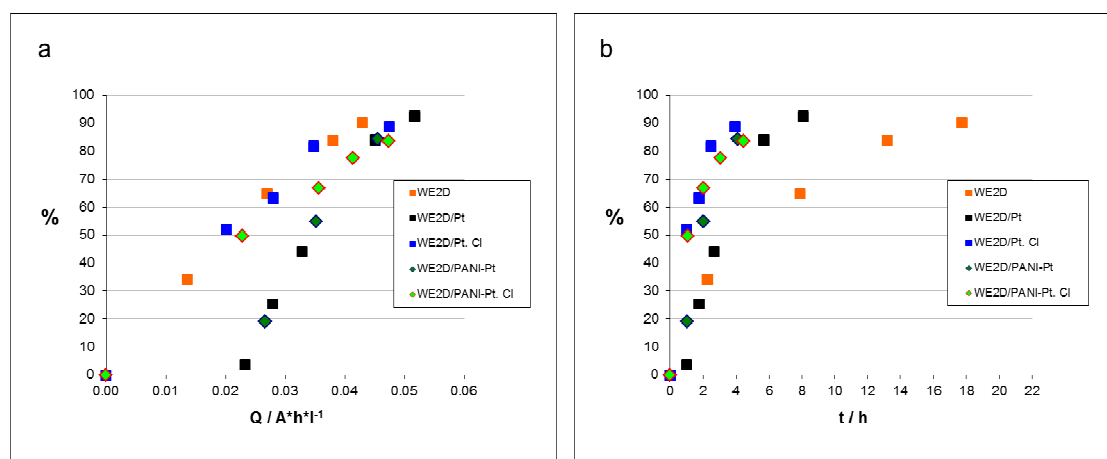


Figura 49. (a) Curvas del porcentaje de degradación de la molécula de amarante frente a la carga total pasada y (b) frente al tiempo de electrólisis. Las electrólisis de oxidación se efectuaron a un potencial de 900 mV para los electrodos WE2D, WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt en ausencia y presencia de Cl^- a una concentración de $0.3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. La concentración inicial de la disolución de amarante fue $60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

En la figura 49 se muestran las curvas del porcentaje de degradación de la molécula de amarante en función de la carga total pasada y del tiempo de electrólisis. Las conclusiones que se pueden extraer son las siguientes:

- En la figura 49a, las eficiencias de las electrólisis con WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt son inferiores a las obtenidas con el WE2D sin modificar. Este resultado es coherente con lo observado en el estudio voltamétrico realizado con el electrodo GCE/Pt (figura 30) en el que se muestra como el pico asociado al proceso de oxidación de la molécula de amarante aparece solapado con los procesos típicos de la superficie de Pt a un potencial de 900 mV. Por otro lado, en la figura 49b, se observa claramente que la presencia de Pt disperso acorta significativamente los tiempos de electrólisis. Este hecho es indicativo de la mejora de las propiedades electrocatalíticas de los electrodos WE2D al ser modificados con Pt disperso.
- Los electrodos WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt presentan un periodo de tiempo, al inicio de las electrólisis de oxidación, en el cual la eficiencia del proceso de degradación de la molécula de amarante es muy baja. A diferencia de lo que ocurría con electrodos modificados con Pt en reducción, en las electrólisis de oxidación, este efecto es transitorio ya que no compromete el posterior comportamiento del electrodo a la hora de oxidar la molécula de amarante. En todos los casos el porcentaje de degradación es superior al 90 % para un valor de carga de $\sim 0.055 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{l}^{-1}$. Una explicación a este hecho estaría en que al principio de las electrólisis, con los electrodos modificados con Pt, la carga pasada no se invierte directamente en el proceso de degradación de la molécula de amarante sino en procesos transitorios que acontecen sobre la superficie de Pt. En el caso de la reducción, los procesos sobre la superficie de Pt en los que interviene el protón dentro del rango $[-100, 0] \text{ mV}$ se mantienen de forma competitiva a lo largo de toda la electrólisis provocando la pérdida de eficiencia en el proceso de electroreducción de la disolución de amarante.
- Cuando en la disolución están presentes los iones Cl^- , la pérdida inicial de eficiencia en los electrodos modificados con Pt, no aparece. En este caso, la eficiencia de la electrólisis de oxidación a 900 mV para los electrodos WE2D y WE2D/Pt son comparables, siendo algo inferior para la realizada con el electrodo WE2D/PANI-Pt.

Una posible explicación a este hecho estaría en el efecto retardante e inhibitor de los cloruros presentes en el medio en los procesos de oxidación/reducción de los óxidos de platino [36, 37].

Al igual que en los casos de reducción, las muestras tomadas durante las electrólisis de oxidación se analizan con el fin de obtener los espectros UV-visible. En la figura 50 se muestran los espectros UV-visible obtenidos de acuerdo con los valores de la figura 49 junto con el de la muestra final tras pasar una carga de $0.07 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{l}^{-1}$.

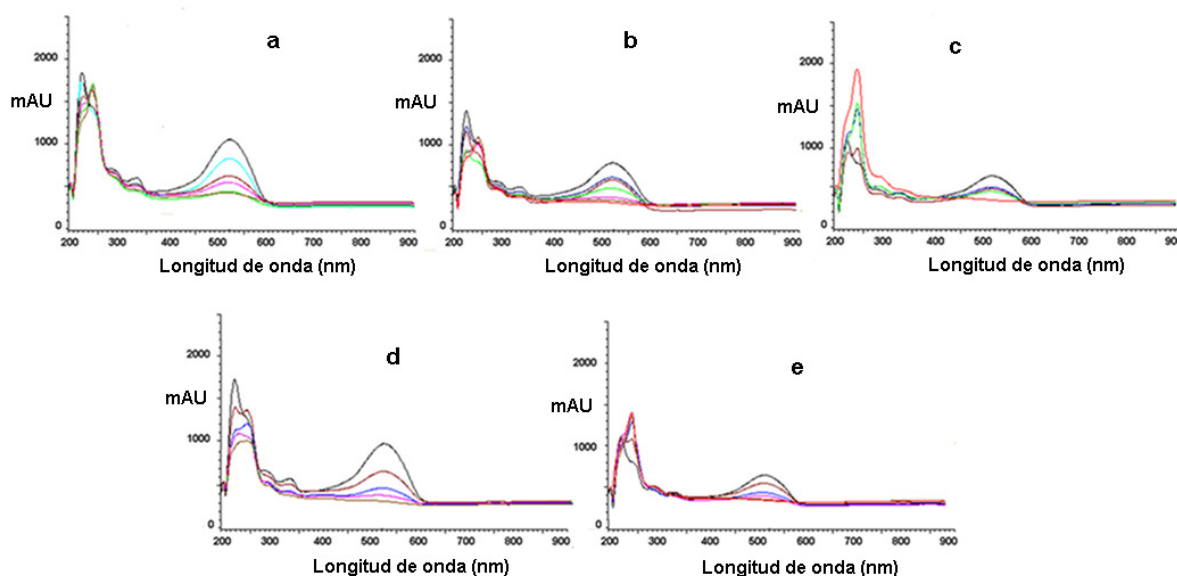


Figura 50. Figura de la evolución de los espectros UV-visible para las electrooxidaciones efectuadas con un (a) WE2D, (b) WE2D/Pt, (c) WE2D/Pt en presencia de Cl^- , (d) WE2D/PANI-Pt y (e) WE2D/PANI-Pt en presencia de Cl^- .

De acuerdo con lo mostrado en la figura 50, el proceso oxidativo produce la degradación del grupo azoico (pico a 520 nm y cromóforo de la molécula de amarante) y por ende la decoloración paulatina de las muestra hasta su completa decoloración. Los picos característicos a 299 nm y 330 nm también presentan una disminución de intensidad. A diferencia de lo que ocurría en las electrólisis de reducción, los picos a 220 nm y 250 nm experimentan cambios y no mantienen esa disminución de intensidad paulatina. Para el WE2D/Pt en presencia de Cl^- se observa un crecimiento paulatino del pico a 250 nm.

Al igual que en las electrólisis de reducción, se efectuó un análisis de DQO. En este caso, la carga final pasada fue de $0.07 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{l}^{-1}$. De dicho análisis se concluye que no hay variación apreciable de la DQO entre muestras las muestras inicial y final.

En las figura 50d y e se muestran los espectros UV-visible para las oxidaciones efectuadas con el electrodo de WE2D/PANI-Pt en ausencia y presencia de Cl^- . Como puede observarse, el pico correspondiente al grupo cromóforo de la molécula de amarante desaparece paulatinamente en ambas electrólisis. Para los espectros obtenidos con el WE2D/PANI-Pt (figuras 50d y e) la variación de los picos a 220 nm y 250 nm es claramente significativa en relación con pérdida de intensidad y en la forma de los picos.

Otro hecho significativo aparece en la figura 50e. En este caso, el pico a 250 nm experimenta un incremento de intensidad al igual que ocurría en la electrólisis de oxidación con WE2D/Pt en presencia de Cl^- . Este hecho podría interpretarse por la formación de alguna especie intermedia promovida por el Cl^- adsorbido sobre la superficie de Pt.

Por otro lado, las electrólisis efectuadas con WE2D/PANI-Pt, al igual que ocurría con las electrólisis de oxidación con WE2D/Pt, tampoco muestran variaciones significativas de DQO.

Antes de iniciar el análisis de las muestras finales mediante las espectrometrías de fluorescencia de emisión y FTIR-ATR, en la figura 51 presentamos una imagen en la que se compara visualmente la perdida de color que ha experimentado la disolución inicial de amarante como consecuencia de los diferentes tratamientos.

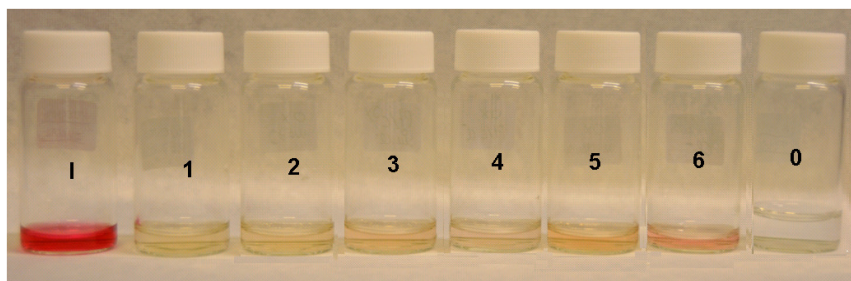


Fig. 51. Comparativa de la diferente coloración de las muestra después del tratamiento frente a la muestra inicial (I) y el blanco (0). (1) Reducción a 0 mV con WE2D, (2) Oxidación con WE2D, (3) Oxidación con WE2D/Pt, (4) Oxidación con WE2D/Pt en presencia de Cl^- , (5) Oxidación con WE2D/PANI-Pt, (6) Oxidación con WE2D/PANI-Pt en presencia de Cl^- .

D. 3. 3. Análisis por fluorescencia

En este apartado, con el fin de profundizar en el estudio de las electrólisis efectuadas, se presentan los espectros de emisión por fluorescencia de las muestras inicial y final. Como artículo de referencia se han utilizado los trabajos de Puchtler *et al.* [38] sobre la relación entre la estructura de los colorantes azoicos y su fluorescencia.

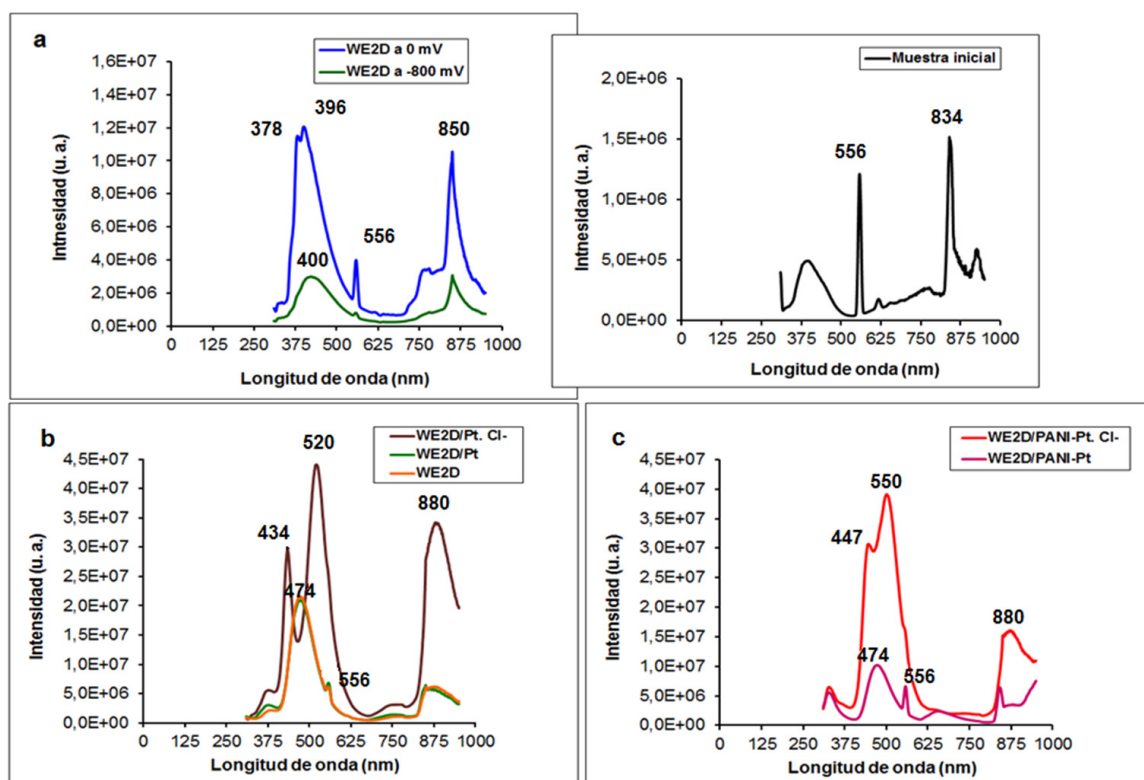


Figura 52. Figura de los espectros de emisión fluorescente de las muestras inicial y final correspondientes a: (a) electrólisis de reducción a los potenciales de 0 mV y -800 mV realizadas con un electrodo WE2D; (b) electrólisis de oxidación a 900 mV realizadas con los electrodos WE2D, WE2D/Pt y WE2D/Pt en presencia de Cl^- ($0.3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$); (c) WE2D/PANI-Pt en ausencia y presencia de Cl^- ($0.3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). Las muestras se excitaron previamente a una longitud de onda de 280 nm.

Los espectros de emisión correspondientes a las muestras tomadas al final de las electroreducciones a 0 mV y -800 mV se muestran en la figura 52a. En el *inset* se muestra el espectro de emisión para la disolución inicial de amarante.

Si se comparan los espectros, se observan picos coincidentes a 850 nm y 556 nm. El pico a 400 nm para la electrólisis a -800 mV aparece ligeramente dividido entre 378 nm y 396 nm en la muestra final de la electrólisis a 0 mV. Existe, además, una marcada diferencia de intensidad entre ambos espectros. Este hecho podría ser explicado por la presencia de una menor cantidad de fluoróforos en la muestra final de la electrólisis realizada a -800 mV como consecuencia de una mayor degradación. Esta afirmación es coherente con lo observado en el espectro UV de la figura 46c.

La figura 52b muestra los espectros correspondientes a la electrooxidación a 900 mV con WE2D, WE2D/Pt en ausencia y presencia de Cl⁻. Un nuevo pico a 475 nm se observa en estos espectros en comparación con los de las muestras procedentes de la electroreducción. Otro hecho significativo es el de que las electrooxidaciones con WE2D y WE2D/Pt generan espectros de fluorescencia similares. De estos hechos, se podría concluir que los mecanismos de electroreducción y electrooxidación de la molécula de amarante son diferentes y que las electrooxidaciones con WE2D y WE2D/Pt, sin embargo, siguen mecanismos similares. En la figura 52c se muestran los espectros de las electrooxidaciones llevadas a efecto con los electrodos de WE2D/PANI-Pt en presencia y ausencia de Cl⁻. El espectro obtenido en ausencia de Cl⁻ es similar al obtenido para la electrooxidación con WE2D y WE2D/Pt pero menos intenso. Este resultado indicaría una mayor degradación de la muestra para la electrooxidación realizada con el electrodo WE2D/PANI-Pt. Consistente con esta afirmación, en los análisis UV realizados con WE2D/PANI-Pt (ver Fig. 50d), los picos a 220 nm y 250 nm mostraban una significativa pérdida de intensidad en relación con lo observado en los espectros UV para WE2D y WE2D/Pt. De un modo similar a lo observado en el espectro de la figura 52b para el electrodo WE2D/Pt en presencia de Cl⁻, una amplia banda con dos picos, esta vez, a 447 nm y 500 nm muy intensa es observada. Este hecho es indicativo de la participación de los iones Cl⁻ en el proceso de electrooxidación, originándose especies diferentes (probablemente cloradas) al final del proceso de electrooxidación. De nuevo, si se comparan los espectros de fluorescencia con los espectros UV de la figuras 50c y e se observa una correlación entre ambos resultados ya que en los espectros UV en presencia de cloruros, el pico a 250 nm mostraba un aumento de intensidad.

D. 3. 4. Análisis por FTIR-ATR

Siguiendo la metodología establecida con las espectroscopías UV-visible y de fluorescencia, con la espectroscopía FTIR-ATR se pretende profundizar en el conocimiento de las electrólisis de oxidación y de reducción. Con esta técnica se consiguió observar la evolución de los grupos sinfónicos y del grupo azo en función del tipo de proceso, tipo de electrodo y presencia o ausencia de cloruros. Los espectros se obtuvieron con una resolución de 8 cm^{-1} con 400 barridos utilizando un prisma de ZnSe. Para la asignación de las bandas se han utilizado como referencia los análisis de IR y FT-Raman de la molécula de amarante llevados cabo por M. Snehalatha *et al.* [39] a partir del compuesto en fase sólida. En nuestros análisis, las muestras se encuentran en fase acuosa. Este hecho es determinante a la hora de obtener los espectros FTIR-ATR y en el análisis de la información que proporcionan. Cada uno de los espectros mostrados a continuación, se obtuvieron restando la contribución del fondo a la señal obtenida. La figura 53 muestra los diferentes espectros obtenidos.

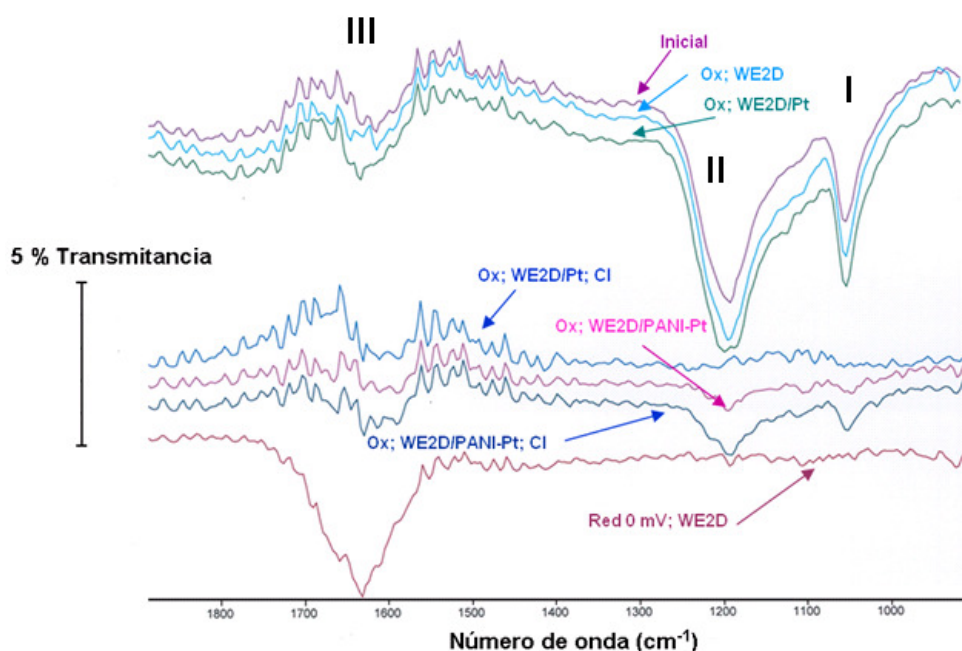


Figura 53. Espectros FTIR-ATR obtenidos para las muestras finales provenientes de los procesos de electroreducción y electrooxidación con diferentes electrodos y en presencia/ausencia de Cl⁻. La resolución fue 8 cm^{-1} y se obtuvieron tras 400 barridos utilizando un prisma multirebote de ZnSe.

Como puede observarse en el espectro de la molécula de amarante, aparecen dos bandas asociadas a las tensiones de vibración del grupo SO_3 y a la deformación del anillo naftalénico a 1050 cm^{-1} (I) y a 1190 cm^{-1} (II). También se identifica una banda menos intensa entorno a los 1625 cm^{-1} (III) que podría estar relacionada con tensión del enlace imina ($\text{C}=\text{N}$ -) presente en la forma tautomérica de la molécula de amarante. Los espectros correspondientes a la oxidación con WE2D y WE2D/Pt muestran las mismas bandas. Este resultado nos indica que las especies resultantes mantienen relativamente intacta su estructura aromática junto con los grupos sinfónicos y el enlace $\text{C}=\text{N}$ -. Ahora bien, si se analiza el resultado de la electrólisis con WE2D/Pt en presencia de Cl^- las bandas (I) y (II) han desaparecido. Este resultado podría interpretarse por el hecho de que en presencia de Cl^- , el proceso electrooxidativo trae consigo la degradación de la estructura aromática y de los grupos sinfónicos. Este resultado está en concordancia con lo observado en los espectros UV y de fluorescencia en la que se detectaban la presencia de especies nuevas, probablemente cloradas. Los espectros correspondientes a las electrooxidaciones con el electrodo WE2D/PANI-Pt muestran, de nuevo, la ausencia de grupos sinfónicos. En este caso, la ausencia de grupos sinfónicos en ausencia de Cl^- estaría en concordancia con los resultados de los espectros UV y fluorescencia en los que se observaba una mayor degradación de la molécula de amarante lo que traería consigo la destrucción de los grupos sinfónicos. Finalmente si observamos el espectro correspondiente a la reducción a 0 mV , dos aspectos significativos aparecen. El primero es la desaparición de las bandas correspondientes a los grupos sinfónicos. Este hecho es coherente con la capacidad que tienen dichos grupos a reducirse. El segundo tiene que ver con el ensanchamiento y aumento en intensidad de la banda entorno los 1630 cm^{-1} . Este resultado estaría relacionado con la flexión del enlace N-H de un grupo amino primario generado con la ruptura (reducción) del grupo azo.

D. 3. 5. Estabilidad estructural de WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt

En la figura 54 presentamos dos imágenes estereoscópicas de un electrodo WE2D/Pt y de un WE2D/PANI-Pt después de haber sido usados como electrodos de trabajo en una electrooxidación en presencia de Cl^- .

Con el electrodo WE2D/Pt usado en la electroreducción y los de WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt usados en las electrooxidaciones en ausencia de Cl^- se obtienen imágenes similares.

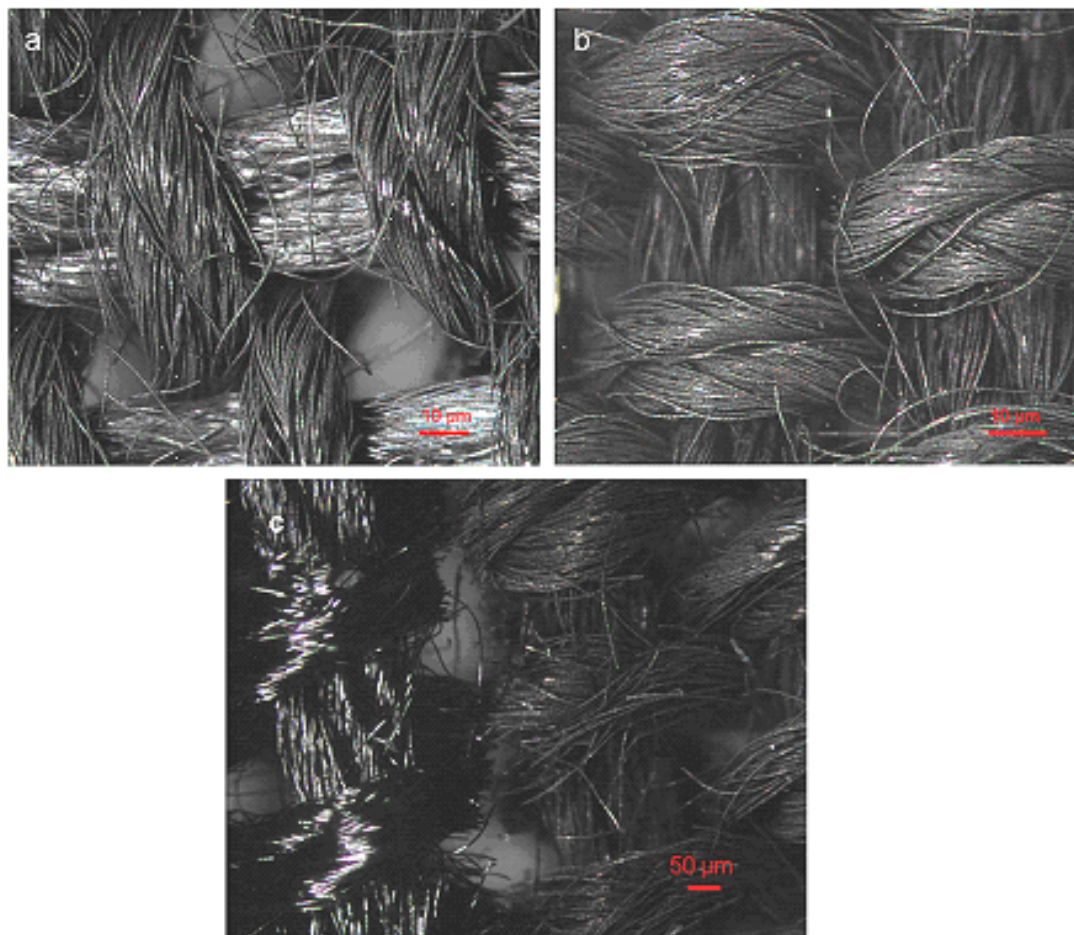


Figura 54. Imágenes estereoscópicas de un (a) WE2D/Pt, (b) WE2D/PANI-Pt después de haber sido usados como electrodos de trabajo en las electrólisis de oxidación en presencia de Cl^- y (c) composición de un WE2D y de un WE2D/PANI-Pt usado en la electrólisis de oxidación en presencia de Cl^- .

Como se puede observar, las imágenes muestran que el recubrimiento no se ha alterado con lo cual podemos concluir que los electrodos modificados presentan una buena estabilidad estructural de cara a su utilización como electrodos de trabajo en estos procesos. En la figura 54c se muestra una imagen en la que se comparan las fibras del tejido sin recubrir y las del tejido correspondiente al electrodo WE2D/PANI-Pt usado en

la electrólisis de oxidación en presencia de Cl^- . Como puede observarse, la diferencia entre ambas superficies es muy clara. Este resultado nos permite confirmar la hipótesis de que los electrodos modificados presentan una buena estabilidad estructural durante los procesos de electrooxidación de la disolución de amarante.

III. CONCLUSIONES

- El tejido textil de fibra de carbono ha mostrado unas buenas propiedades electrocatalíticas en disolución acuosa. Este hecho lo convierte en un sustrato adecuado para ser recubierto con materiales electroactivos por medios electroquímicos con el fin de dotarle de nuevas propiedades.
- Todos los electrodos fabricados en el presente capítulo han mostrado sus propiedades electroquímicas en los diferentes sistemas electroquímicos en los que fueron ensayados. Este hecho valida, indirectamente, los procedimientos de síntesis propuestos.
- Especial atención fue prestada al sistema amarante/ H_2SO_4 . Las electrólisis realizadas con electrodos WE2D permitieron extraer las siguientes conclusiones:
 - Los electrodos WE2D sin modificar son capaces de decolorar completamente la disolución de amarante en las electrólisis a potencial controlado de oxidación y de reducción.
 - Los datos de potencial obtenidos de los estudios voltamétricos efectuados con el electrodo GCE a la disolución inicial de amarante permitieron realizar las electrólisis de reducción y oxidación con una eficiencia en corriente óptima.
 - La presencia de Pt en los electrodos WE2D/Pt y WE2D/PANI-Pt produce un incremento apreciable en la velocidad de reacción para la electrólisis de oxidación a 900 mV frente al electrodo no modificado.
 - Tanto las electrólisis de reducción como de oxidación se han mostrado capaces de decolorar la disolución inicial de amarante apreciándose una ligera reducción de la DQO para el proceso de reducción.

- Los análisis de fluorescencia y FTIR-ATR han permitido demostrar la influencia en las electrólisis de oxidación de la presencia de Cl⁻ en el medio de reacción.

IV. BIBLIOGRAFÍA

1. A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases, *Chemosphere*, **2009**, 75, 1329.
2. A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases, *J. Hazard. Materials*, **2009**, 172, 187.
3. F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J. L. Vázquez, A. Aldaz, F. Cases, *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, 28, 607.
4. A. I. del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases, *Electrochem. Acta*, **2010**, 55, 7282.
5. F. Montilla, E. Morallón, A. de Battisti, S. Barison, S. Daolio, J. L. Vázquez, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 5044
6. F. Montilla, E. Morallón, A. de Battisti, S. Barison, S. Daolio, J. L. Vázquez, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 15976.
7. J. Molina, J. Fernández, A. I. Del Río, J. Bonastre, F. Cases, *Polym. Degr. Stability Science*, **2010**, 95, 2574.
8. J. Molina, J. Fernández, A. I. Del Río, J. Bonastre, F. Cases, *Appl. Surf. Science*, **2011**, 257, 10056.
9. J. Molina, J. Fernández, A. I. Del Río, J. Bonastre, F. Cases, *Synthetic Metal*, **2011**, 161, 953.
10. J. Molina, M. F. Esteves, J. Fernández, J. Bonastre, F. Cases, *European Polymer Journal*, **2011**, 47, 2003.
11. J. Molina, J. Fernández, J. C. Inés, A. I. del Río, J. Bonastre, F. Cases, *Electrochim. Acta*, **2013**, 93, 44.
12. J. Molina, J. Fernández, A. I. del Río, J. Bonastre, F. Cases, *Appl. Surf. Science*, **2013**, 279, 46.
13. P. Mpountoukas, A. Pantazaki, E. Kostareli, P. Christodoulou, D. Kareli, S. Poliliou, C. Mourelatos, V. Lambropoulou, T. Lialiaris, *Food Chem. Toxicol.*, **2003**, 48, 2934.

14. P. Wang, X. Hu, Q. Cheng, X. Zhao, X. Fu, K. Wu, *J. Agric. Food Chem.*, **2010**, 58, 12112.
15. M. Panduranga Char, E. Niranjana, B. E. Kumara Swamy, B. S. Sherigara, K. Vasantakumar Pai, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2008**, 3, 588.
16. R. Jain, N. Sharma, K. Radhapyari, *J. Appl. Electrochem.*, **2009**, 39, 577.
17. S. Hattori, M. Doi, E. Takahashi, T. Kurosu, M. Nara, S. Nakamatsu, Y. Nishiki, T. Furuta, M. Iida, *J. Appl. Electrochem.*, **2003**, 33, 85.
18. L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, F. Yang, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B 137, 1182.
19. L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, F. Yang, *Dyes and Pigments*, **2008**, 76, 440.
20. L. Niu, Q. Li, F. Wei, S. Wu, P. Liu, X. Cao, *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, 578, 331.
21. M. Zhiani, B. Rezaei, J. Jalili, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2010**, 35, 9298.
22. Y. Ando, K. Sasaki, D. Su, R. Adzic, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, 84 (8), 862.
23. H. Laborde, J. M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, **1994**, 24, 219.
24. K. Bouzek, K. M. Mangold, K. Jüttner, *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, 31, 501.
25. R. Manoharan, J. Prabhuram, *J. Power Sources*. **2001**, 96, 220.
26. R. N. Singh, R. Awasthi, S. K. Tiwari, *Open Catal. J.*, **2010**, 3, 50.
27. S-J. Choi, S-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, 149, E26.
28. M. Umeda, M. Kokubo, M. Mohamedi, I. Uchida, *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 1367.
29. K. Kinoshita, D. R. Ferrier, P. Stonehart, *Electrochim. Acta*, **1978**, 23, 45.
30. T. C. Wen, L. M. Huang, A. Gopalan, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, D9.
31. W. C. Chen, T. C. Wen, A. Gopalan, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, E427.
32. D-Soo Park, Y-Bo Shim, S-Moon Park, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 609.
33. D-Soo Park, Y-Bo Shim, S-Moon Park, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 2749.
34. J. Bonastre, R. Lapuente, P. Garcés, F. Cases, *Synthetic Metals*, **2009**, 159, 1723.

35. T. F. Otero, S. A. Cheng, D. Alonso, F. Huerta, J. Phys. Chem. B, **2000**, 104, 10528.
36. M. Sala, A. I. del Rio, J. Molina, F. Cases, M. C. Gutierrez-Bouzán, Int. J. Electrochem. Sci., **2012**, 7, 12470.
37. P. L. A. Guillaume, K. K. Honoré, T. Albert, L. Outtara, Int. J. Pure Appl. Sci. Technol., **2013**, 14(1), 33.
38. H. Puchtler, F. Sweat, S. Gropp, J. R. Microscop. Soc., **1967**, 87 (first published online in 2011) 309.
39. M. Snehalatha, C. Ravikumar, N. Sekar, V. S. Jayakumar, I. Hubert Joe, J. Raman Spectrosc. **2008**, 39, 928.

**TRABAJOS EN REALIZACIÓN,
EXPERIENCIAS FUTURAS Y
NUEVAS LÍNEAS DE
INVESTIGACIÓN**

TRABAJOS EN REALIZACIÓN, EXPERIENCIAS FUTURAS Y NUEVAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Lo realizado en la presente tesis nos permite en este punto establecer una serie de consideraciones de cara a futuros trabajos que a continuación se describen:

- Se ha planteado la evolución del equipo SECM con la introducción de la opción *shear force* lo que permitiría utilizar microelectrodos más pequeños y que el barrido superficial se realizara manteniendo constante la distancia substrato-microelectrodo. Por otro lado, se va a estudiar la posibilidad de ampliar las opciones del potencióstato/galvanostato para obtener medidas de impedancia por medio del equipo SECM (*AC-SECM mode*) lo que permitiría aumentar la resolución del análisis a la hora de distinguir materiales con una actividad electroquímica similar.
 - Siguiendo la metodología del capítulo 2 con los tejidos de carbono, se está efectuando un estudio de degradación electroquímica de colorantes azoicos más complejos como proción MX2R (con grupo triclorotriazínico) y remazol black (bifuncional con grupo vinilsulfónico) en proyectos fin de carrera y fin de master.
 - En relación con el estudio de las electrólisis, se considera muy pertinente disponer de una técnica de análisis que permita la determinación estructural de las especies generadas en dichas electrólisis. Se ha planteado la posibilidad de recurrir a la cromatografía iónica-espectroscopía de masas como técnica de análisis ya que la cromatografía de gases no resulta factible debido a la escasa volatilidad de los compuesto amino-sulfónicos y su tendencia a descomponerse a altas temperaturas.
 - Recientemente se han iniciado estudios relativos al grafeno. Se han planteado nuevas líneas de investigación en las que se estudiará el desarrollo y caracterización de nuevos electrodos basados en este compuesto, teniendo en cuenta su aplicación posterior en el tratamiento electroquímico de colorantes azoicos.
-

ANEXO

Listado de productos químicos y reactivos utilizados en la presente tesis:

- Acetona ((CH₃)₂CO) Normapur de Prolabo con grado de pureza analítico.
- Sal sódica del ácido 2-antraquinonasulfónico monohidratada (C₁₄H₇NaO₅S·H₂O) de Aldrich 97 %.
- Ácido clorhídrico (HCl) 37 % de Merck con grado de pureza analítico.
- Ácido fosfotúngstico hidrato (H₃O₄₀PW₁₂·aq) de Fluka con grado de pureza analítico.
- Ácido hexacloroplatínico hexahidrato (H₂PtCl₆·6H₂O) de Merck para síntesis.
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) 95-97 % de Merck con grado de pureza analítico.
- Alúmina (0.05 μm) de Buehler.
- Amarante (C₂₀H₁₁N₂Na₃O₁₀S₃) de Fluka.
- Anilina (C₆H₅NH₂) de Merck con grado de pureza analítico.
- Cloruro de antimonio (III) (SbCl₃) de Fluka con grado de pureza analítico.
- Cloruro de estaño (IV) pentahidrato (SnCl₄·5H₂O) de Aldrich con grado de pureza analítico.
- Cloruro férrico anhidro (FeCl₃) de Merck para síntesis.
- Cloruro de hexaaminorutenio (III) (Ru(NH₃)₆Cl₃) con una pureza del 98 % de Acrös Organics.
- Cloruro potásico (KCl) de Scharlau con grado de pureza analítico.
- Cloruro sódico (NaCl) de Fluka con grado de pureza analítico.
- Ditionito sódico (Na₂S₂O₄) de Merck con grado de pureza analítico.
- Ferricianuro potásico (K₃Fe(CN)₆) de Acrös Organics con grado de pureza analítico.
- Ferrocianuro potásico trihidrato (K₂Fe(CN)₆·3H₂O) de Acrös Organics con grado de pureza analítico.
- Hidrógenofosfato sódico dihidrato (Na₂HPO₄·2H₂O) de Merck con grado de pureza analítico.
- Dihidrógenofosfato sódico monohidrato (NaH₂PO₄·H₂O) de Merck con grado de pureza analítico.
- Hidróxido sódico (NaOH) de Merck con grado de pureza analítico.
- Metanol (CH₃OH) de LiChrosolv para HPLC.

- Óxido de grafeno de Nanoinnova Technologies.
- Perclorato de litio trihidratado ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de Panreac con grado de pureza analítico.
- Permanganato potásico (KMnO_4) de Scharlau purísimo.
- Peroxisulfato sódico ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) de Merck con grado de pureza analítico.
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) 30 % w/v (100 vol.) Pa de Panreac.
- Pirrol ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) de Merck para síntesis.
- Sulfato sódico anhidro (Na_2SO_4) de Merck con grado de pureza analítico.