



FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

ESTUDIO ELECTRO Y FOTOELECTROCATALÍTICO DE PASTAS
BASADAS EN MATERIALES CARBONOSOS, LÍQUIDOS IÓNICOS Y
PORFIRINAS. ACTIVIDAD FRENTE A LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO,
EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO Y OXIDACIÓN DE ÁCIDO GÁLICO

LEYLA DENISSE GIDI CHOMALÍ

**Tesis para optar al Grado
Académico de Doctor en Química**

**Director de Tesis : Dr. Galo Ramírez Jofré
Directora de Tesis : Dra. María Jesús Aguirre**

Santiago, enero 2020

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

**“ESTUDIO ELECTRO Y FOTOELECTROCATALÍTICO DE PASTAS
BASADAS EN MATERIALES CARBONOSOS, LÍQUIDOS IÓNICOS Y
PORFIRINAS. ACTIVIDAD FRENTE A LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO,
EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO Y OXIDACIÓN DE ÁCIDO GÁLICO”**

Tesis presentada por:

LEYLA DENISSE GIDI CHOMALÍ

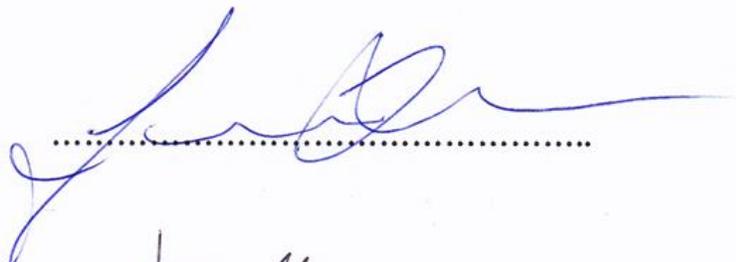
Para optar al Grado Académico de Doctor en
Química.

APROBADA POR:

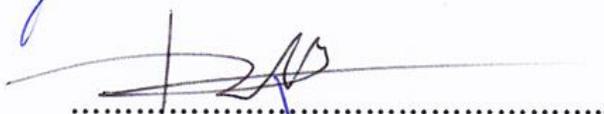
Dr. ALEJANDRO ÁLVAREZ LUEJE
Universidad de Chile
Prof. Examinador



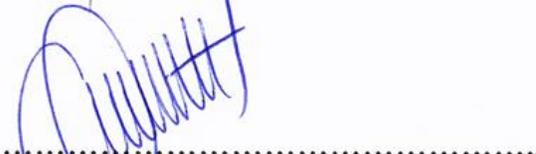
Dr. JUAN GUERRERO NUÑEZ
Universidad de Santiago de Chile
Prof. Examinador



Dr. RODRIGO DEL RÍO QUERO
Pontificia Universidad Católica de Chile
Prof. Examinador



Dr. GALO RAMÍREZ JOFRÉ
Pontificia Universidad Católica de Chile
Director de Tesis



Dra. MARÍA JESÚS AGUIRRE QUINTANA
Universidad de Santiago de Chile
Directora de tesis



ENERO - 2020

DEDICATORIA

A todos aquellos que luchan por darle un sentido social y ecológico a la ciencia, y la dirigen hacia la construcción de un mundo mejor.

A la gran “Familia Unida” y a mis amados padres Jorge y Vivi por su inagotable cariño.

A David por enseñarme que la amistad sincera trasciende los límites de la vida.



AGRADECIMIENTOS

La ciencia se construye en base a una suma de aportes, en donde cada granito de arena contribuye al desarrollo de una investigación sólida y contundente, la cual permite generar un impacto científico trascendental en beneficio de la sociedad y de la naturaleza.

Dentro de quienes han aportado significativamente al desarrollo de esta investigación doctoral, quisiera destacar a mis directores de tesis, el Dr. Galo Ramírez y la Dra. María Jesús Aguirre, por su dedicación en cada etapa de este trabajo. Mis directores de tesis fueron un pilar fundamental, no solamente en el desarrollo y discusión de ideas, sino que también hicieron notar su valiosa presencia con sabios consejos aplicables tanto en lo académico como en lo personal.

Quisiera realzar además, el aporte de la comisión evaluadora compuesta por el Dr. Alejandro Álvarez de la Universidad de Chile, el Dr. Juan Guerrero de la Universidad de Santiago de Chile y el Dr. Rodrigo del Río de la Pontificia Universidad Católica de Chile, por sus acertados comentarios y recomendaciones que permitieron enriquecer notablemente este estudio.

Agradezco además, a la Dirección de Investigación y Postgrado (DIPOG) de la Facultad de Química y de Farmacia y a la Vicerrectoría de Investigación (VRI) de la Pontificia Universidad Católica de Chile, por el apoyo otorgado a través de beneficios y becas durante la realización este trabajo, así como también, a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) por el financiamiento entregado mediante de la Beca de Doctorado Nacional n° 21170542, y a los proyectos FONDECYT n° 1170340 y n° 1160324 de mis directores de tesis.

Aprecio de corazón a todos los que han sido integrantes del grupo de investigación del Laboratorio de Electrocatálisis (LEC) de la Pontificia Universidad Católica de Chile, dirigido por el Dr. Galo Ramírez y a los integrantes de los laboratorios asociados, dirigidos por la Dra. María Angélica del Valle, Dr. Juan Francisco Armijo, Dr. Rodrigo del Río y Dr. Christian Espinosa, en donde conocí a personas maravillosas que marcaron profundamente mi estadía y me hicieron sentir un poquito más cerca de casa.

También agradezco a los integrantes del Laboratorio de Polímeros Conductores (LPC) de la Universidad de Santiago de Chile, dirigido por la Dra. María Jesús Aguirre por recibirme tan gratamente durante los experimentos que ahí fueron realizados, y al equipo del Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología a cargo de la Dra. Carmen Arévalo, de la Universidad de La Laguna de Tenerife, España, por hacerme sentir acogida durante mi estadía en el extranjero, permitiendo además fortalecer notablemente esta investigación.

Finalmente, agradezco al excepcional trabajo de la Gran Alexandra, por poner el conocimiento a libre disposición de la comunidad científica y de todas las personas que tienen ansias de sabiduría.

ABREVIACIONES

<i>A</i>	Área electroactiva
<i>A</i>	Ampere
ATR-IR	Espectroscopía infrarroja acoplada a reflectancia total atenuada
<i>C</i>	Capacitancia
C_H	Concentración de hidrógeno
C_o	Concentración de especie electroactiva
$Co^{II}OEP$	Octaetilporfirina de cobalto (II)
CPE	Elemento de fase constante
CV	Voltametría cíclica
DCM	Diclorometano
DRX	Difracción de rayos X
D_o	Coefficiente de difusión de la especie electroactiva
<i>E</i>	Potencial
E°	Potencial de reducción
EDX	Microanálisis de rayos X
E_o	Potencial de pie de onda
E_p	Potencial de pico
$E_{p/2}$	Potencial de pico medio
<i>F</i>	Constante de Faraday
$Fe^{III}OEP$	Octaetilporfirina de hierro (III)
FESEM	Microscopía electrónica de barrido con cátodo de emisión de campo
GA	Ácido gálico
Gph	Grafeno
Gr	Grafito

H_{ad}	Hidrógeno adsorbido
HER	Reacción de evolución de hidrógeno
i	Densidad de corriente
I	Corriente
IL	Líquido iónico
I_L	Corriente límite
I_p	Corriente de pico
L	Inductancia
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
n	Número de electrones transferidos
N	Número de moles de catalizador
n_a	Número de electrones transferidos en el paso determinante de la reacción
NMR	Resonancia magnética nuclear
OPyPF ₆	Hexafluorofosfato de N-octilpiridinio
ORR	Reacción de reducción de oxígeno
Q	Carga
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga
RDE	Electrodo de disco rotatorio
RHE	Electrodo normal de hidrógeno
R_s	Resistencia a la disolución
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SWV	Voltametría de onda cuadrada
t	Tiempo
TON	Número de recambio del catalizador
V	Voltios

W	Elemento de Warburg
α	Coefficiente de transferencia de carga
υ	Velocidad de barrido
ω	Velocidad de rotación

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
Sección 1 - Marco teórico	2
1.1. Crisis energética-ambiental	2
1.1.1. Reacción de reducción de oxígeno (ORR)	4
1.1.2. Reacción de evolución de hidrógeno (HER)	6
1.2. Determinación de antioxidantes	7
1.2.1. Oxidación de ácido gálico	8
1.3. Electrodo basados en nuevos materiales	9
1.3.1. Electrodo de pasta de carbono	10
1.3.2. Complejos aza-macrocíclicos como electrocatalizadores	12
1.3.3. Líquidos iónicos en electrodo de pasta de carbono	16
Sección 2 - Hipótesis de trabajo	19
Sección 3 - Objetivos de estudio	20
1.4. Objetivo general	20
1.5. Objetivos específicos	21
CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL	22
2.1. Obtención de materiales y sistemas electródicos	23
2.2. Caracterización de materiales y sistemas electródicos	25
2.3. Estudio de los sistemas frente a reacciones electroquímicas	26
2.4. Fundamento de las técnicas empleadas	30
2.4.1. Espectroscopía infrarroja	30
2.4.2. Difracción de rayos X	31
2.4.3. Espectroscopía Raman	32

2.4.4. Caracterización morfológica.....	33
2.4.5. Voltametría cíclica.....	34
2.4.6. Voltametría de onda cuadrada.....	36
2.4.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	37
2.4.8. Electrodo de disco rotatorio.....	38
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
Sección 1 - Síntesis y caracterización del líquido iónico.....	40
3.1. Síntesis del líquido iónico.....	40
3.2. Caracterización del líquido iónico.....	41
Sección 2 - Caracterización de materiales y sistemas electródicos.....	44
3.3. Caracterización de materiales carbonosos.....	44
3.3.1. Espectroscopía infrarroja.....	44
3.3.2. Difracción de rayos X.....	45
3.3.3. Espectroscopía Raman.....	47
3.4. Caracterización de las pastas carbonosas.....	49
3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).....	50
3.4.2. Microscopía electrónica de barrido (FESEM-EDX).....	56
3.4.3. Difracción de rayos X.....	61
3.4.4. Espectroscopía Raman.....	65
3.4.5. Determinación el área electroactiva.....	66
Sección 3 - Reacción de reducción de oxígeno.....	71
3.5. Efecto de los materiales carbonosos.....	71
3.6. Efecto del líquido iónico.....	73
3.7. Efecto de la modificación con porfirinas.....	75
3.8. Caracterización eléctrica y electroquímica.....	81
3.9. Estudios cinéticos.....	85

Sección 4 - Reacción de evolución de hidrógeno	91
3.10. Efecto de la modificación con porfirinas	91
3.11. Efecto del líquido iónico	106
3.12. Efecto de la incorporación de MWCNT	114
Sección 5 - Oxidación de ácido gálico	120
3.13. Optimización de pH	120
3.14. Efecto de la modificación con porfirinas	123
3.15. Efecto del material carbonoso	124
3.16. Efecto del líquido iónico	124
3.17. Estudios cinéticos	126
3.18. Estudios electroanalíticos	130
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	135
REFERENCIAS	139
ANEXOS	147
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA	157

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Parámetros de distancia entre capas (d), tamaño de partícula (d') y número de capas en muestras carbonosas, obtenidos mediante DRX.....	47
Tabla 3.2. razón I_D/I_G obtenida mediante espectroscopía Raman para los materiales carbonosos usados.....	49
Tabla 3.3. Composición de los electrodos de pastas carbonosas.....	50
Tabla 3.4. Composición superficial de las pastas carbonosas aglutinadas con aceite mineral. Promedio y desviación estándar del porcentaje en peso considerando 5 puntos.....	53
Tabla 3.5. Composición superficial de las pastas carbonosas aglutinadas con aceite mineral. Promedio y desviación estándar del porcentaje atómico considerando 5 puntos.....	53
Tabla 3.6. Composición superficial de las pastas carbonosas aglutinadas con IL. Promedio y desviación estándar del porcentaje en peso considerando 5 puntos.....	54
Tabla 3.7. Composición superficial de las pastas carbonosas aglutinadas con IL. Promedio y desviación estándar del porcentaje atómico considerando 5 puntos.....	54
Tabla 3.8. Datos porcentuales en peso para el sistema Gr/IL/Co.....	59
Tabla 3.9. Datos porcentuales en peso para los sistemas MWCNT y MWCNT/IL.....	61
Tabla 3.10. Datos obtenidos desde el estudio de la velocidad de barrido, a través de las gráficas $\text{Log}(I_p)$ vs $\text{Log}(v)$ y I_p vs $v^{1/2}$, y la determinación del área electroactiva (A).....	70
Tabla 3.11. Valores de potencial de pie de onda (E_0) y resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) para los sistemas en estudio frente a la ORR, obtenidos de la figura 3.23.....	84
Tabla 3.12. Valores de $[(1 - \alpha)n_a]^{1/2}$ para los sistemas en estudio.....	86
Tabla 3.13. Datos obtenidos desde estudio de velocidad de barrido, a través de las gráficas $\text{Log}(I_p)$ vs $\text{Log}(v)$ y I_p vs $v^{1/2}$, y determinación del número de electrones transferidos.....	87
Tabla 3.14. Pendientes experimentales y número de electrones transferidos obtenidos por RDE. Pendiente teórica $2e^- = 0,010 \text{ (mA}\cdot\text{rpm}^{1/2})^{-1}$ y pendiente teórica $4e^- = 0,020 \text{ (mA}\cdot\text{rpm}^{1/2})^{-1}$	89
Tabla 3.15. Comparación de sistemas reportados frente a la electrocatálisis de la ORR.....	90
Tabla 3.16. Potencial de pie de onda (E_0) y valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) obtenidos de la figura 3.30.....	98

Tabla 3.17. Valores de pendiente de Tafel para los sistemas en estudio.....	101
Tabla 3.18. Concentración de hidrógeno C_H generado después de 2 horas de electrólisis, valor de C_H normalizado por hora y por área electroactiva.....	103
Tabla 3.19. Cantidad de catalizador (N) y número de recambio del catalizador (TON) para los sistemas Gr/Co-Fe y Gr/Co-Fe 560 nm.....	105
Tabla 3.20 Valores de q y $f(\%)$ para los sistemas Gr/Co-Fe y Gr/Co-Fe 560 nm.....	106
Tabla 3.21. Valores de potencial de pie de onda (E_O) y Resistencia a la Transferencia de Carga (Rct) obtenidos desde la figura 3.37.....	107
Tabla 3.22. Valores de potencial de pie de onda (E_O) y Resistencia a la Transferencia de Carga (Rct) para los sistemas en estudio.....	110
Tabla 3.23. Concentración de hidrógeno C_H generado después de 2 horas de electrólisis, valor de C_H normalizado por hora y por área electroactiva.....	112
Tabla 3.24. Cantidad de catalizador (N) y número de recambio del catalizador (TON) para los sistemas Gr/IL/Co y Gr/IL/Co 395 nm.....	113
Tabla 3.25. Valores de q y $f(\%)$ de los sistemas Gr/IL/Co y Gr/IL/Co 395 nm.....	113
Tabla 3.26. Valores de potencial de pie de onda (E_O) y Resistencia a la Transferencia de Carga (Rct) para los electrodos de pasta de grafito y MWCNT en ausencia y presencia de líquido iónico.....	116
Tabla 3.27. Concentración de hidrógeno C_H generado después de 2 horas de electrólisis, valor de C_H normalizado por hora y por área electroactiva, N y TON.....	118
Tabla 3.28. Valores de q y $f(\%)$ para el sistema MWCNT/IL.....	119
Tabla 3.29. Comparación de potencial de pie de onda (E_O) y número de recambio del catalizador (TON) con sistemas similares.....	119
Tabla 3.30. Curvas de calibrado sin adición de estándar. Valores de corriente de pico (I_p) para las 6 repeticiones de cada concentración de GA y sus respectivos parámetros estadísticos.....	131
Tabla 3.31. Curvas de calibrado con adición de estándar. Valores de corriente de pico (I_p) para las 6 repeticiones de cada concentración de GA y sus respectivos parámetros estadísticos.....	131
Tabla 3.32. Parámetros de rango lineal, límite de detección (LOD) y sensibilidad de sistemas reportados en literatura.....	134

Tabla A1. Microanálisis EDX para la superficie de aluminio, modificada con Co ^{II} OEP. Magnificación: 500, 1000, 5000 y 15000X.....	149
Tabla A2. Microanálisis EDX para la superficie de aluminio, modificada con Fe ^{III} OEP. Magnificación: 500, 1000, 5000 y 15000X.....	150
Tabla A3. Parámetros obtenidos para los sistemas electródicos frente a la HER. Rs es resistencia a la disolución, Rct es resistencia a la transferencia de carga, L es inductancia y CPE es elemento de fase constante.....	151
Tabla A4. Valores de longitud de onda (λ) e intensidad de las lámparas empleadas en el estudio fotoelectrocatalítico.....	152

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.....	4
Figura 1.2. Fórmula estructural del ácido gálico (GA).....	8
Figura 1.3. Formas alotrópicas de distintos materiales carbonosos. a) Diamante, b) grafito, c) fullereno, d) grafeno, e) nanotubos de carbono.....	10
Figura 1.4. Organización estructural de los nanotubos de carbono (CNTs) según su conformación a) en una pared (SWCNT) o b) pared múltiple (MWCNT).....	12
Figura 1.5. Fórmula estructural de una porfirina metálica (M = metal central).....	13
Figura 1.6. Diagrama representativo del proceso de excitación de un fotocatalizador.....	15
Figura 1.7. Fórmula estructural de una octaetilporfirina metálica (M = metal central).....	15
Figura 1.8. Fórmula estructural del líquido iónico OPyPF ₆	17
Figura 2.1. Esquema de un electrodo de pasta de carbono aglutinado con el líquido iónico OPyPF ₆ , modificado con octaetilporfirinas metálicas.....	32
Figura 2.2. Representación del sistema empleado para realizar estudios fotoelectroquímicos.....	36
Figura 3.1. Esquema general de síntesis del líquido iónico en 2 pasos: a) cuaternización de piridina y b) intercambio aniónico.....	41
Figura 3.2. Asignación de señales obtenidas por espectrometría ¹ H NMR, ¹³ C NMR y DEPT, para el catión del líquido iónico.....	42
Figura 3.3. Espectros de ATR-IR para diferentes materiales carbonosos a) grafito, grafeno y MWCNT, b) óxido de grafito.....	45
Figura 3.4. Difractogramas (DRX) para distintos materiales carbonosos.....	46
Figura 3.5. Espectros Raman para los materiales carbonosos usados.....	48
Figura 3.6. Comparación de imágenes obtenidas por SEM, para los sistemas a) Gr b) Gph, c) MWCNT, d) Gr/MWCNT, e) Gr/Gph, f) Gph/MWCNT, g) Gr/IL, h) Gph/IL, i) MWCNT/IL, j) Gr/MWCNT/IL, k) Gr/Gph/IL, l) Gph/MWCNT/IL. Magnificación: 1000X.....	52

Figura 3.7. Imágenes obtenidas mediante FESEM de los sistemas a) Gr y b) Gr/Co. Magnificación: 2500X.....	57
Figura 3.8. Imágenes obtenidas mediante FESEM de los sistemas a) Gr/IL y b) Gr/IL/Co. Magnificación: 2500X.....	57
Figura 3.9. Imágenes obtenidas por FESEM de los sistemas a) MWCNT y b) MWCNT/IL a 20000X. c) MWCNT y d) MWCNT/IL a 60000X.....	58
Figura 3.10. Análisis EDX para el sistema Gr/IL/Co. Magnificación: 6525X.....	59
Figura 3.11 Análisis EDX para los sistemas a) MWCNT y b) MWCNT/IL.....	60
Figura 3.12. Difractogramas (DRX) de los sistemas Gr/IL, Gr/IL/Co y sus componentes....	63
Figura 3.13. Difractogramas (DRX) de los MWCNT en polvo y del sistema MWCNT/IL.....	64
Figura 3.14. Espectros Raman para los sistemas MWCNT y MWCNT/IL.....	66
Figura 3.15. Estudio de velocidad de barrido para los sistemas Gr, Gr/IL y sus respectivas modificaciones con porfirinas, frente a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ 0,09 M ($9 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^3$) saturado de argón. $\nu = 0,02 - 0,12 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	68
Figura 3.16. Estudio de velocidad de barrido para los sistemas MWCNT, MWCNT/IL y MWCNT/IL*, frente a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ 0,09 M ($9 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^3$) saturado de argón. $\nu = 0,02 - 0,12 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	69
Figura 3.17. Perfiles voltamétricos de los sistemas carbonosos aglutinados con aceite mineral en NaOH 0,1 M en saturación de Ar y O ₂ . $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	72
Figura 3.18. Perfiles voltamétricos para los sistemas carbonosos aglutinados con IL en NaOH 0,1 M saturación de Ar y O ₂ . $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	74
Figura 3.19. Perfiles voltamétricos para los sistemas carbonosos aglutinados con aceite mineral y con IL en NaOH 0,1 M saturación de O ₂ . $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	75
Figura 3.20. Perfiles voltamétricos del sistema Gr y sus modificaciones con Co ^{II} OEP, Fe ^{III} OEP y mezcla Co-Fe en NaOH 0,1 M saturación de Ar y O ₂ . $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	78
Figura 3.21. Perfiles voltamétricos para el sistema Gr/IL y sus modificaciones con porfirinas, en NaOH 0,1 M, en saturación de O ₂ . $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	79
Figura 3.22. Perfiles voltamétricos empleando a) Gr, b) Gr/IL y sus respectivas modificaciones con porfirinas, en NaOH 0,1 M saturado de O ₂ . $\nu = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$	80

Figura 3.23. Perfiles voltamétricos ($v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) y gráficas de Nyquist (100000 Hz – 1 Hz y perturbación en $E_{p/2}$ de cada sistema), en NaOH 0,1 M saturado de O_2	83
Figura 3.24. Circuito equivalente empleado en estudios de impedancia electroquímica.....	84
Figura 3.25. Estudio de velocidad de barrido para los sistemas Gr/IL/Co y Gr/IL/Co-Fe en NaOH 0,1 M saturado de O_2	85
Figura 3.26. (a) Curvas de polarización y (b) gráficas de Koutechy-Levich obtenidas por RDE para los sistemas Gr/Co y Gr/Co-Fe en NaOH 0,1 M saturada de O_2 . $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$. $\omega = 200 - 1000 \text{ rpm}$	89
Figura 3.27. a) Perfiles voltamétricos y b) gráfico de Nyquist frente a la HER, empleando electrodos de pasta de grafito y sus modificaciones con porfirinas. Buffer fosfato a $\text{pH} = 7$, en saturación de Ar. $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$	92
Figura 3.28. Circuito equivalente empleado en caracterización de los sistemas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.....	93
Figura 3.29. Espectros UV-vis a) en disolución y b) en sólido, de octaetilporfirina de cobalto 0,025 mM, octaetilporfirina de hierro 0,025 mM y mezcla de ambas porfirinas 0,025 mM de cada una, en DCM/hexano 2:8.....	95
Figura 3.30. Voltamogramas y gráficos de Nyquist para los sistemas a) Gr/Co, b) Gr/Fe y c) Gr/Co-Fe, en ausencia y presencia de luz. Buffer fosfato 0,1 M $\text{pH} = 7$ saturado de Ar. $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$	97
Figura 3.31. Comparación de a) perfiles voltamétricos y b) espectros de impedancia electroquímica de los sistemas modificados en presencia de luz. Buffer fosfato a $\text{pH} = 7$ en saturación de Ar. $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$	99
Figura 3.32. Pendiente de Tafel para el sistema Gr/Co-Fe irradiado a 560 nm, medido en buffer fosfato $\text{pH} = 7$, a $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	100
Figura 3.33. Estudio de estabilidad de la corriente en función del tiempo de electrólisis a -1,3 V del sistema Gr/Co-Fe 560 nm, durante 2 horas en buffer fosfato a $\text{pH}=7$	101
Figura 3.34. Carga (q) vs tiempo (t) durante 2 horas de electrólisis para los sistemas Gr/Co-Fe y Gr/Co-Fe 560 nm.....	103
Figura 3.35. Curva de calibrado obtenida por cromatografía gaseosa empleando hidrógeno extra puro (99,999%).....	103
Figura 3.36. Perfiles voltamétricos frente a la HER, empleando los sistemas Gr y Gr/IL. Buffer fosfato a $\text{pH} = 7$ en saturación de Ar. $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$	106

Figura 3.37. a) Perfiles voltamétricos y b) gráfico de Nyquist frente a la HER, empleando sistemas Gr/IL y sus modificaciones con porfirinas. Buffer fosfato a pH = 7, en saturación de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$	107
Figura 3.38. a) Perfiles voltamétricos y b) gráfico de Nyquist frente a la HER y circuito equivalente usado. Buffer fosfato a pH = 7, en saturación de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$	108
Figura 3.39. a) Perfiles voltamétricos y b) gráfico de Nyquist frente a la HER. Buffer fosfato a pH = 7, en saturación de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$	109
Figura 3.40. Pendiente de Tafel para el sistema Gr/IL/Co medido en buffer fosfato pH = 7, $\nu = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	110
Figura 3.41. Estudio de estabilidad de la corriente en función del tiempo de electrólisis a -1,3 V, durante 2 horas para el sistema Gr/IL/Co 395 nm. Buffer fosfato a pH=7	111
Figura 3.42. Carga (q) vs tiempo (t) durante 2 horas de electrólisis para los sistemas Gr/IL/Co y Gr/IL/Co 395 nm.....	112
Figura 3.43. a) Perfiles voltamétricos ($\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) y b) gráfico de Nyquist ($E = -1,3 \text{ V}$) frente a la HER, para los electrodos de pasta de grafito y MWCNT en ausencia y presencia de líquido iónico. Buffer fosfato 0,1 M pH = 7.....	115
Figura 3.44. Estudio de estabilidad del sistema MWCNT/IL. a potencial fijo de -1,3 V, durante 2 horas. Buffer fosfato 0,1 M pH = 7.....	116
Figura 3.45. Pendiente de Tafel del sistema MWCNT/IL obtenida desde la curva de polarización a $\nu = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	117
Figura 3.46. Carga (q) vs tiempo (t) durante 2 horas de electrólisis para el sistema MWCNT/IL.....	118
Figura 3.47. Electrodo de pasta de grafito frente a la oxidación de ácido gálico 1 mM en buffer B-R en el intervalo de pH 2 - 7, en atmósfera inerte de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. a) gráfico I vs. E y b) gráfico I_p vs. pH.....	121
Figura 3.48. Electrodo de pasta de grafito frente a la oxidación de ácido gálico 1 mM en buffer B-R en el intervalo de pH 2 - 3, en atmósfera inerte de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. a) gráfico I vs. E y b) gráfico I_p vs. pH.....	121
Figura 3.49. Oxidación de ácido gálico 1 mM en buffer B-R pH = 2. $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	122
Figura 3.50. Oxidación de ácido gálico 1 mM mediada por el sistema Gr y sus modificaciones con porfirinas en buffer B-R pH = 2. $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	123

Figura 3.51. Perfiles de voltametría cíclica y onda cuadrada para la oxidación de ácido gálico 1 mM mediada por pastas de grafito y MWCNT en buffer B-R pH = 2. $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	124
Figura 3.52. Perfiles de voltametría cíclica frente para la oxidación de ácido gálico 1 mM mediada por los sistemas Gr, MWCNT, Gr/IL* y MWCNT/IL*, en buffer B-R pH = 2. $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$	125
Figura 3.53. Efecto del cambio de la velocidad de barrido (entre 0,02 y 0,12 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) frente a la oxidación de GA 0.1 mM empleando el sistema MWCNT/IL. Buffer B-R a pH =2 en atmósfera inerte de Ar.....	126
Figura 3.54. Gráficas Log(Ip) vs Log(ν) obtenidas desde la figura 3.54, considerando a) el primer proceso de oxidación de GA centrado en 0,65 V y b) el segundo proceso de oxidación de GA centrado en 1 V.....	127
Figura 3.55. Gráficas Ip vs $\nu^{1/2}$ obtenidas desde la figura 3.54, considerando a) el primer proceso de oxidación de GA centrado en 0,65 V y b) el segundo proceso de oxidación de GA 0,1 mM centrado en 1 V.....	128
Figura 3.56. Mecanismo de oxidación de ácido gálico.....	129
Figura 3.57. curvas de calibrado a) sin adición de estándar (pendiente = $2,912\cdot 10^{-8} \pm 9,553\cdot 10^{-10}$, intercepto = $9,582\cdot 10^{-8} \pm 2,478\cdot 10^{-8}$), b) con adición de estándar de 50 μM , frente a la oxidación de ácido gálico.....	132
Figura A1. Espectro ^1H NMR para el líquido iónico OPyPF ₆ en cloroformo deuterado....	147
Figura A2. Espectro ^{13}C NMR para el líquido iónico OPyPF ₆ en cloroformo deuterado...	147
Figura A3. Espectro DEPT para el líquido iónico OPyPF ₆ en cloroformo deuterado.....	148
Figura A4. Espectro ^{19}F NMR para el líquido iónico OPyPF ₆ en cloroformo deuterado....	148
Figura A5. Imágenes SEM para la superficie de aluminio, modificada con Co ^{II} OEP. Magnificación: a) 500X, b) 1000X, c) 5000X y d) 15000X.....	149
Figura A6. Imágenes SEM para la superficie de aluminio, modificada con Fe ^{III} OEP. Magnificación: a) 500X, b) 1000X, c) 5000X y d) 15000X.....	150
Figura A7. Pendientes de Tafel para los sistemas en estudio frente a la HER, en buffer fosfato pH = 7, a $\nu = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	153
Figura A8. Señales obtenidas por cromatografía gaseosa de las inyecciones cada 1 h empleando el sistema Gr/Co-Fe. De izquierda a derecha la primera señal es de hidrógeno, la segunda de nitrógeno y la tercera de oxígeno.....	153

- Figura A9.** Perfil voltamétrico del sistema Gr/Co-Fe empleado en la determinación cromatográfica. Buffer fosfato a pH = 7 en saturación de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$154
- Figura A10.** Perfil voltamétrico del sistema Gr/IL/Co empleado en la determinación cromatográfica. Buffer fosfato a pH = 7 en saturación de Ar. $\nu = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$154
- Figura A11.** Perfil voltamétrico del sistema MWCNT/IL empleado en la determinación cromatográfica. Buffer fosfato a pH = 7 en saturación de Ar. $\nu = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$155
- Figura A12.** Electrodo de pasta de grafito frente a la oxidación de ácido gálico 1 mM en buffer B-R en el intervalo de pH 2 - 10, en atmósfera inerte de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$155
- Figura A13.** Optimización del método según frecuencia, incremento y amplitud en estudios de SWV frente a GA 1 mM en buffer B-R a pH = 2 en saturación de argón.....156

RESUMEN

Las técnicas electroquímicas permiten desarrollar electrodos eficientes frente a reacciones de interés energético y medioambiental con potencial uso en energías renovables, como en el caso de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Ambas reacciones pueden participar en sistemas de generación de energía eléctrica limpia y sustentable, otorgando vías catalíticas más favorables. Estas técnicas electroquímicas también permiten estudiar sensores activos frente a algunos analitos de interés en el área de alimentos, como por ejemplo en la detección y cuantificación del antioxidante ácido gálico (GA). Algunos materiales carbonosos tales como el grafito, grafeno y los nanotubos de carbono presentan excelentes características mecánicas y eléctricas, y son interesantes candidatos para mediar reacciones electroquímicas a través de electrodos de pastas carbonosas. Estas pastas aumentan su actividad cuando utilizan líquidos iónicos (IL) como aglutinantes, debido su elevada conductividad iónica. Además, la actividad de estos sistemas puede verse incrementada cuando se emplean porfirinas metálicas, las cuales funcionan como electrocatalizadores eficientes. Su actividad depende en gran parte del metal central y dentro de este contexto, las octaetilporfirinas de cobalto ($\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$) y de hierro ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{OEP}$), muestran una respuesta electro y fotoelectrocatalítica atractiva hacia diversas reacciones electroquímicas tanto de reducción como de oxidación. En base a estos antecedentes, en este trabajo de tesis se realizó la generación de electrodos fabricados a partir de grafito, grafeno y nanotubos de carbono, empleando al IL hexafluorofosfato de *N*-octilpiridinio como aglutinante y catalizador, y se realizó la modificación de las superficies electródicas con $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OEP}$ y mezclas de ambos complejos. Los electrodos diseñados fueron estudiados mediante técnicas de caracterización fisicoquímicas, para obtener información detallada acerca de su estructura, composición y morfología. Luego, se estudió la respuesta electroquímica y fotoelectrocatalítica de los sistemas. Dentro de las combinaciones, se encontraron materiales con gran actividad hacia la electrocatálisis de la ORR y de la HER. La HER además muestra una actividad fotoelectrocatalítica importante, mientras que la ORR no mejora su respuesta en presencia de luz. Por último, se realizó la evaluación de los sistemas como sensores amperométricos en la detección y cuantificación GA, estableciéndose los parámetros electroanalíticos correspondientes.

ABSTRACT

Electrochemical techniques allow to develop efficient electrodes against reactions of energetic and environmental interest with potential use in renewable energy, as in the case of the oxygen reduction reaction (ORR) and the hydrogen evolution reaction (HER). Both reactions can participate in systems for generating clean and sustainable electricity, providing more favorable catalytic pathways. These electrochemical techniques also allow the study of active sensors against some analytes of interest in the food area, such as in the detection and quantification of the antioxidant gallic acid (GA). Some carbonaceous materials such as graphite, graphene and carbon nanotubes have excellent mechanical and electrical characteristics, and also are interesting candidates for mediating electrochemical reactions through carbon paste electrodes. These pastes increase their activity when they use ionic liquids (IL) as binder, due to their high ionic conductivity. In addition, the activity of these systems can be increased when metal porphyrins are used, which are efficient electrocatalysts. Its activity depends largely on the central metal and in this context, cobalt ($\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$) and iron ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{OEP}$) octaethylporphyrins show an attractive electro and photoelectrocatalytic response towards various electrochemical reactions both reduction and oxidation. Based on this background, in this thesis work, the generation of electrodes made of graphite, graphene and carbon nanotubes was carried out, using *N*-octylpyridinium hexafluorophosphate as a binder and catalyst, and the modification of the electrode surface was performed with $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OEP}$ and mixtures of both complexes. The designed electrodes were studied using physicochemical characterization techniques, in order to obtain detailed information about their structure, composition and morphology. Then, the electrochemical and photoelectrocatalytic response of the systems was studied. Within the combinations, materials with great activity towards the electrocatalysis of ORR and HER were found. HER also shows an important photoelectrocatalytic activity while the ORR does not improve its response in the presence of light. Finally, the evaluation of the systems as amperometric sensors in the detection and quantification GA was performed, establishing the corresponding electroanalytical parameters.



FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

Capítulo I

Introducción

DIRECCION DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

I. INTRODUCCIÓN

Sección 1 - Marco teórico

Existen dos grandes tópicos de preocupación actual que pueden ser abordados desde la electroquímica: La crisis energética-ambiental y la cuantificación de compuestos antioxidantes presentes en matrices alimenticias. Por una parte, los temas energéticos y medioambientales pueden ser tratados desde la perspectiva de la electrocatálisis, con la finalidad de desarrollar materiales que puedan producir electricidad invirtiendo un bajo costo energético. Por otro lado, a través de técnicas electroanalíticas, se puede trabajar en la determinación del contenido de antioxidantes presentes en diversos productos comestibles y bebestibles.

1.1. Crisis energética-ambiental

La industrialización se considera inevitable para favorecer el progreso económico de las poblaciones en el mundo. Además, los avances científicos y tecnológicos están incrementando aceleradamente la producción de bienes en masa, provocando así una creciente demanda de energía [1]. Es así como la electricidad se ha vuelto crucial en la sociedad moderna. Sin embargo, el impacto de su producción en el medio ambiente es una de las principales causas del calentamiento global. Lo anterior trae consigo la amenaza del cambio climático además del agotamiento de las fuentes de energía fósil basada en carbón, gas y petróleo [2], alterando el ciclo natural del carbono [3].

El cambio climático es considerado uno de los desafíos clave para la supervivencia no solamente de la humanidad, sino que también de la mayoría de los seres vivos del planeta. Arrhenius (1896) describió y cuantificó el efecto invernadero. Este efecto se debe a que el dióxido de carbono (CO_2) se libera a la atmósfera cuando se queman los combustibles fósiles. A diferencia de otros gases en donde las moléculas tienen dos átomos tales como el oxígeno

y el hidrógeno, el CO₂ deja pasar la radiación electromagnética de alta frecuencia, como la luz solar, pero refleja la radiación de calor infrarrojo de baja frecuencia [4]. La problemática radica principalmente en que estos gases no se disipan ni desaparecen, sino que simplemente se mueven de una zona a otra, permaneciendo dentro de la biosfera durante miles de años [1]. En las últimas décadas, los beneficios derivados de la explotación de los combustibles fósiles no renovables han disminuido drásticamente. Se estima que, si los humanos continúan consumiendo dichos recursos naturales al ritmo actual, en un futuro cercano el planeta ya no podrá abastecer la creciente demanda energética [5–7].

El año 2015 se firmó el histórico acuerdo de París entre 195 países [8]. El acuerdo apunta a limitar el calentamiento global a 1,5° C con el objetivo a largo plazo de mantener el aumento promedio global a menos de 2° C por encima de su valor previo a la industrialización. La idea es en una primera instancia reducir, y finalmente eliminar el uso de estos combustibles, lo que requiere del desarrollo de tecnologías alternativas de producción de energía. La creciente conciencia del impacto del clima llama a desarrollar sistemas amigables con el medio ambiente, como por ejemplo edificios con huella ecológica baja, celdas fotovoltaicas, medios de transporte que funcionen con hidrógeno, uso de paneles solares, energía eólica, entre otros.

La generación de energía limpia a través de recursos renovables como lo son las tecnologías solares y eólicas depende en gran medida de factores climáticos, así como también de la disponibilidad de sistemas de almacenamiento de energía a gran escala. En este contexto, es imprescindible desarrollar otras tecnologías como, por ejemplo, las ligadas a la electroquímica, que brindan oportunidades atractivas para la producción y almacenamiento de energía a gran escala [9-11].

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos similares a las baterías y producen energía eléctrica a partir de reacciones electroquímicas. Una celda de combustible se compone de un cátodo donde ocurre una reacción de reducción de una especie oxidante y un ánodo en donde ocurre la oxidación de un combustible [12]. Ambos electrodos deben estar conectados a través de un circuito externo. Dentro de los distintos tipos de celdas de

combustible, la tecnología de membrana de intercambio de protones (PEM por sus siglas en inglés), ha sido una de las más desarrolladas [13].

Tal como se observa en la figura 1.1, la clave para el diseño del sistema de celda de combustible PEM es la construcción de electrodos, que incluyan un cátodo para la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR) y un ánodo para la Reacción de Oxidación de Hidrógeno (HOR). El hidrógeno en este caso actúa como elemento combustible [14-15].

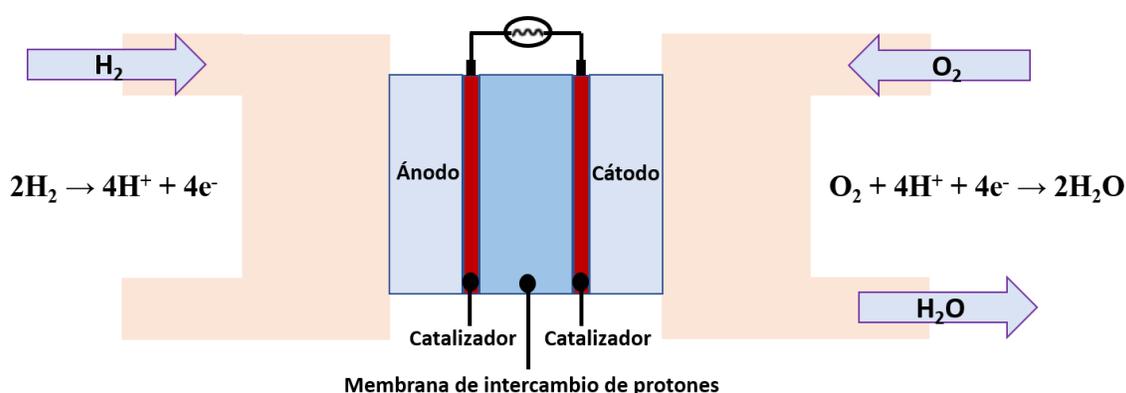


Figura 1.1. Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.

1.1.1. Reacción de reducción de oxígeno (ORR)

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) es parte fundamental en las técnicas de conversión de energía limpia y eficiente [16] y ocupa un lugar especial en el campo de la electrocatálisis. Esta reacción puede ocurrir en medio ácido a través de un camino de 4 electrones para producir directamente agua (ecuación 1.1) o bien, a través de una reducción parcial de dos electrones con la generación de peróxido de hidrógeno como producto de reacción (ecuación 1.2). Además, el peróxido de hidrógeno generado en la ecuación 1.2 se puede reducir a agua a través de un intercambio de dos electrones más (ecuación 1.3).



Por otro lado, cuando la reacción ocurre en medio alcalino, se generan las especies deprotonadas: el proceso vía 4 electrones produce iones hidroxilo (ecuación 1.4), mientras que si ocurre vía 2 electrones se generan intermediarios de tipo peroxo junto con la formación de iones hidroxilo (ecuación 1.5). Este intermediario peroxo, se puede reducir intercambiando dos electrones más para producir finalmente iones hidroxilo (ecuación 1.6).



Cuando la reducción se genera a través de 4 electrones transferidos, debe ocurrir la ruptura del enlace O=O, el cual presenta una alta energía de disociación de 498 kJ/mol [17, 18]. Lo anterior puede involucrar la interacción simultánea de dos átomos de oxígeno con dos sitios activos de la superficie del electrodo. De este modo disminuye la energía del enlace O=O en la molécula de oxígeno favoreciendo su ruptura [19].

La vía de reducción depende de las propiedades inherentemente electroquímicas de los catalizadores empleados [20,21]. Incluso en algunos casos menos comunes, se puede catalizar la reducción de oxígeno vía un electrón a iones superóxido [22]. Para poder darles

uso en los sistemas de conversión de energía mencionados, es esperable tener una selectividad de la trayectoria de reducción de 4 electrones transferidos para un catalizador dado [20]. Sin embargo, la producción electroquímica de H₂O₂ es una reacción de interés para ciertas aplicaciones in situ como la desinfección con agua [23]. Por esta razón, el H₂O₂ también puede ser visto como un producto de reacción valioso.

A pesar de la extensa cantidad de estudios al respecto, la ORR continúa siendo un desafío en la actualidad en el campo de la electroquímica, debido a la compleja cinética inherente al proceso y a la necesidad de buscar electrocatalizadores que tengan un mejor desempeño para reducir oxígeno a través de materiales menos costosos.

1.1.2. Reacción de evolución de hidrógeno (HER)

Considerando el modelo de celda de combustible tipo PEM de la figura 1.1, mientras el oxígeno se reduce en el cátodo, de manera simultánea debe oxidarse el hidrógeno en el ánodo, generando protones (H⁺) y liberando electrones (e⁻) (ecuación 1.7). Esta reacción además libera energía. En el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones provenientes del electrodo, y con los iones H⁺ del electrolito, para formar agua (ecuación 1.8). Las reacciones se producen continuamente y los electrones producidos en el ánodo se dirigen hacia el cátodo, mientras que los iones H⁺ atraviesan el electrolito [24].



Para que este tipo de procesos pueda ocurrir, se requiere de una fuente proveedora de hidrógeno. Durante varias décadas, ha existido interés dirigido a la comprensión de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y el desarrollo de materiales para la producción eficiente de este recurso, que corresponde a uno de los portadores de energía más limpios y prometedores [25-27], y que actualmente se obtiene a partir de fuentes no renovables como los combustibles fósiles o mediante electrólisis del agua (ecuación 1.9) [28]. Sin embargo, la producción de hidrógeno por vías electroquímicas es muy costosa en términos energéticos.



Tanto la ORR como la HER suelen llevarse a cabo sobre electrodos de platino, ya que este metal funciona de manera muy eficiente como catalizador [28], pero se tiene la desventaja de su alto costo económico debido a la escasa abundancia de este metal en el planeta [28-30]. Para hacer que las celdas sean comercialmente competitivas, éstas, deberían tener un costo razonable y ser capaces de proporcionar altas densidades de corriente. Por lo tanto, es imprescindible trabajar en la obtención de nuevos materiales como alternativa a los que son empleados en la actualidad, que otorguen vías catalíticas más favorables, que sean efectivos, amigables con el medio ambiente y más baratos.

1.2. Determinación de antioxidantes

Los antioxidantes, son una parte esencial de la dieta humana y son de gran interés debido a sus efectos beneficiosos para la salud [31]. Entre sus propiedades destaca la capacidad de prevenir o retardar la oxidación de moléculas (generalmente sustratos biológicos). En nuestro organismo existen especies reactivas denominadas radicales libres los cuales inician la oxidación de estos sustratos biológicos, desencadenando procesos de envejecimiento o distintos tipos de cáncer [32]. Los compuestos antioxidantes tienen la

cualidad de reaccionar con los radicales libres y de esta forma evitar que estas especies generen reacciones de oxidación adversas para nuestro organismo. Entre los diversos tipos de antioxidantes se encuentran los que son de carácter fenólico, como la rutina, quercetina, y ácido gálico por nombrar algunos.

1.2.1. Oxidación de ácido gálico

El ácido gálico (GA, figura 1.2), cuya nomenclatura IUPAC es ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico, se encuentra generalmente en hojas de té [33], trigo, arroz, maíz [34] y en frutas como uvas, manzana, arándanos, bananas, entre otras [34-36]. Corresponde a un ácido fenólico natural y puede ser usado en el tratamiento de diversas enfermedades al presentar propiedades antialérgicas, antivirales, fungicidas, citotóxicas frente a células cancerígenas, además de su potente actividad antioxidante [37]. El ácido gálico extraído desde semillas de uva inhibe el crecimiento de las células con cáncer de próstata [38], induciendo su apoptosis o muerte celular programada. Además, puede participar en la liberación de insulina por células pancreáticas, beneficiando también a pacientes diabéticos [39].

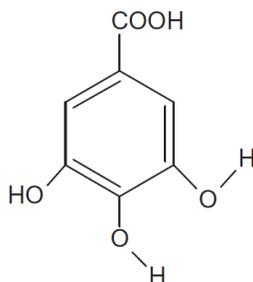


Figura 1.2. Fórmula estructural del ácido gálico (GA).

Una correcta determinación y cuantificación de antioxidantes como el ácido gálico desde fuentes alimenticias puede facilitar la elección de una dieta adecuada y rica en compuestos beneficiosos para la salud. Por otra parte, su detección es útil sobre todo si se aplica en productos vegetales, con la finalidad de utilizar sus extractos de forma clínica para tratar las enfermedades anteriormente mencionadas.

Los antioxidantes fenólicos se pueden determinar por vías electroquímicas debido a que son especies fácilmente oxidables. Los métodos electroquímicos ligados al electroanálisis de antioxidantes pueden ser mejorados utilizando materiales electródicos que sean estables, reproducibles y robustos. Además, es deseable que permitan un incremento de la respuesta en corriente, con la finalidad de optimizar parámetros analíticos asociados a la sensibilidad y a los límites de detección y cuantificación.

1.3. Electrodo basados en nuevos materiales

La ciencia de los materiales es un campo científico multidisciplinario que estudia las propiedades fisicoquímicas y la estructura de diversos materiales. Los avances científicos y tecnológicos requieren el desarrollo de sistemas cada vez más específicos, por lo tanto, su diseño debe apuntar a una aplicación concreta. El diseño y confección de electrodos basados en materiales innovadores puede ser de gran utilidad en el estudio de reacciones de interés electroquímico, sobre todo si estos materiales mejoran las características mecánicas, eléctricas y químicas de los electrodos. Dentro de este contexto, los materiales basados en carbono son altamente atractivos en aplicaciones electrocatalíticas y electroanalíticas.

1.3.1. Electrodo de pasta de carbono

El carbono es uno de los materiales más abundantes de la tierra, así como también, uno de los elementos más versátiles de la tabla periódica [40]. Su estructura electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2$) le otorga propiedades químicas excepcionales, ya que a través de la formación de sus orbitales híbridos (sp , sp^2 y sp^3) puede formar moléculas con enlaces simples, dobles y triples. Esto explica su existencia en distintas formas alotrópicas (figura 1.3) destacando el diamante, grafito, fullereno, grafeno y nanotubos de carbono, cada uno de ellos con propiedades significativamente diferentes. Mientras que el diamante con cuatro orbitales sp^3 es extremadamente duro, el grafito con su hibridación de tres orbitales sp^2 planos y un orbital p perpendicular al plano, es de textura blanda, caracterizándose por su facilidad para ser exfoliado.

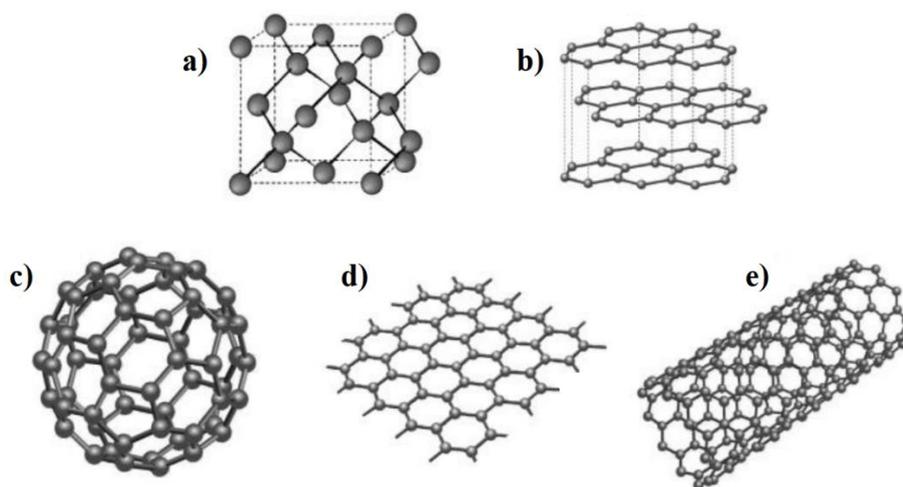


Figura 1.3. Formas alotrópicas de distintos materiales carbonosos. **a)** Diamante, **b)** grafito, **c)** fullereno, **d)** grafeno, **e)** nanotubos de carbono.

Debido sus interesantes propiedades, algunos materiales a base de carbono son empleados para mediar algunas reacciones electroquímicas. Dentro de estos materiales, el carbón vítreo es uno de los más usados por su bajo costo, gran ventana de potencial de trabajo y alta reproducibilidad [41]. El grafito y sus materiales relacionados a él tienen extraordinarias características que incluyen la capacidad de transportar corriente eléctrica, soportar altas temperaturas y exhibir interesantes propiedades mecánicas [42]. Cuando el grafito en polvo es mezclado con algún aglutinante como silicona, parafina o aceite mineral, se obtienen los electrodos de pasta de carbono, utilizados para llevar a cabo distintas reacciones electroquímicas. Últimamente se ha estudiado el efecto de la incorporación de grafeno y nanotubos de carbono en los electrodos de pasta de carbono.

Según la definición IUPAC, el grafeno corresponde a una red de átomos de carbono unidos entre sí [43] y se ha definido como el alótropo 2D del carbono, ya que es en esencia una capa grafénica que contiene sólo un átomo de grosor que está ganando importancia en el campo de la ciencia de los materiales [42,43], ya que presenta mayor conductividad y velocidad de transferencia electrónica en relación con grafito. El grafeno puro presentaría sus capas grafénicas de forma suficientemente distantes unas de otras como para que no existiese interacción entre ellas. Estas capas aisladas se caracterizan por generar movilidades de carga muy altas, presentar alta conductividad eléctrica y térmica, además de ser transparentes, flexibles y resistentes [44].

Los nanotubos de carbono (CNT) son una forma de material de carbono con propiedades mecánicas y eléctricas únicas: excelente conductividad eléctrica y térmica, flexibilidad mecánica y área superficial significativamente grande, por lo que se consideran componentes ideales para enriquecer la química de electrodos [45]. Se pueden considerar como el resultado del plegado de capas de grafeno en cilindros de carbono y pueden estar compuestos de una pared (SWCNT) o de pared múltiple (MWCNT) (ver figura 1.4). Los CNT se caracterizan por llevar un impulso de electrones en una sola dirección [46] debido a su estructura cilíndrica, por lo que se han convertido en un material altamente atractivo en el desarrollo de sensores, biosensores, supercapacitores, celdas solares y diversos dispositivos electrónicos [47].

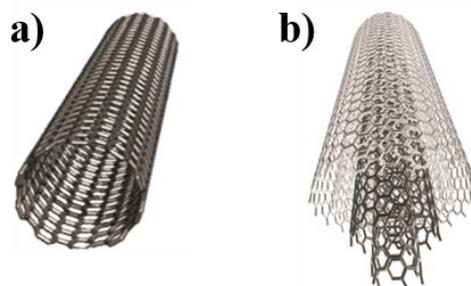


Figura 1.4. Organización estructural de los nanotubos de carbono (CNTs) según su conformación **a)** en una pared (SWCNT) o **b)** pared múltiple (MWCNT).

En los estudios electroquímicos basados en pastas carbonosas, el electrodo de pasta de grafito ha sido el más ampliamente utilizado para estudiar diversas reacciones [48], sin embargo, existen trabajos más innovadores en los que se ha utilizado electrodos de grafeno [42], CNT [49] o bien, los llamados “materiales híbridos”, los cuales están compuestos por más de un material a base de carbono, como por ejemplo, los sistemas grafito-grafeno [50], grafito-CNT [51], o grafeno-CNT [52].

1.3.2. Complejos aza-macroclícos como electrocatalizadores

Un ligando macroclíco se puede definir como “una estructura cíclica que posea un mínimo de tres heteroátomos que puedan actuar como dadores en un anillo de al menos nueve miembros”. [53] Estos ligandos pueden enlazar a un metal dentro de su cavidad central formando así un complejo metálico. El estudio de los complejos macroclícos es de gran interés en la química de coordinación, debido a su presencia en muchos complejos biológicos naturales, como en el caso de la clorofila [54], hemoglobina [55] y vitamina B12 [56]. El interés por estos sistemas en la química se atribuye a sus múltiples aplicaciones industriales y en varios procesos biológicos, como la fotosíntesis, el transporte de oxígeno, entre otras [57,58]. Aquellos macroclícos del tipo MN_4 incluyen 4 átomos de nitrógeno en su estructura

y son capaces de formar complejos estables con una gran variedad de metales, dando origen a los complejos aza-macrocíclicos metálicos, dentro de los que destacan las porfirinas.

Las porfirinas (figura 1.5) tienen cuatro anillos de pirrol unidos a través de puentes metino y en el centro pueden coordinar un metal. Son de geometría plana y constan de 18 electrones π en su anillo [59]. La extensa deslocalización de los electrones π de las porfirinas da lugar a una destacable conducción de electrones.

Estos materiales son adecuados como sistemas moleculares para modificar superficies de los electrodos para el diseño de sensores electroquímicos. Se ha podido comprobar que la actividad de las porfirinas varía sustancialmente con el tipo de metal utilizado, siendo muy activos los metales de transición tales como Fe, Co, Ni, Mn, entre otros. [59] La atractiva actividad redox de las porfirinas metálicas se debe a que pueden coordinar ligandos a través de sus posiciones axiales libres, presentando una importante actividad catalítica frente a ciertas reacciones de interés [60,61]. Específicamente los macrociclos de Co y Fe han demostrado ser más efectivos que otros metales de transición en la electrocatálisis de la ORR [62-67], además de ser eficientes en la electrocatálisis de la HER [65-67].

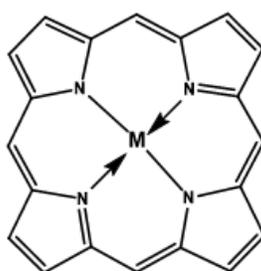


Figura 1.5. Fórmula estructural de una porfirina metálica (M = metal central).

A las porfirinas se les considera pigmentos, debido a que sus derivados muestran un color característico. Dentro de este contexto, los macrociclos metálicos coloreados son capaces de absorber luz visible y generar la separación de estados electrónicos, permitiendo así que ocurran procesos de fotoelectrocatalisis, como en el caso del estudio de HER, mediada por porfirinas de Co [68]. De este modo, el uso de la luz frente a reacciones fotoelectrocatalíticas, empleando estas moléculas, es viable y favorece algunos procesos redox.

El espectro de absorción UV-visible característico de una porfirina, consta de una banda Soret o banda B, cercana a 400 nm y de gran intensidad. Entre 450 y 700 nm se suelen apreciar cuatro bandas Q, de menor intensidad. La banda Soret corresponde a una transición electrónica desde el estado basal de la porfirina hasta el segundo singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_2$), mientras que las bandas Q son el resultado de una transición electrónica desde el estado basal hasta el primer singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_1$). La disipación de la energía vía conversión interna es tan rápida, que solo se observa fluorescencia desde el primer singlete excitado hasta el estado basal de menor energía ($S_1 \rightarrow S_0$) [69].

De acuerdo con la figura 1.6, la actividad fotoelectrocatalítica de las porfirinas consiste en la absorción de radiación $h\nu$, capaz de promover la transición electrónica desde el orbital HOMO hasta el orbital LUMO. Luego de producirse la transición del electrón, se genera la especie fotocatalizadora excitada con un electrón lábil, es decir, muy fácil de ser extraído, catalizando de esta forma fenómenos de reducción de otra especie. Al mismo tiempo, se genera una vacante electrónica (h^+), que puede recibir un electrón, catalizando también procesos de oxidación de otra especie [70].

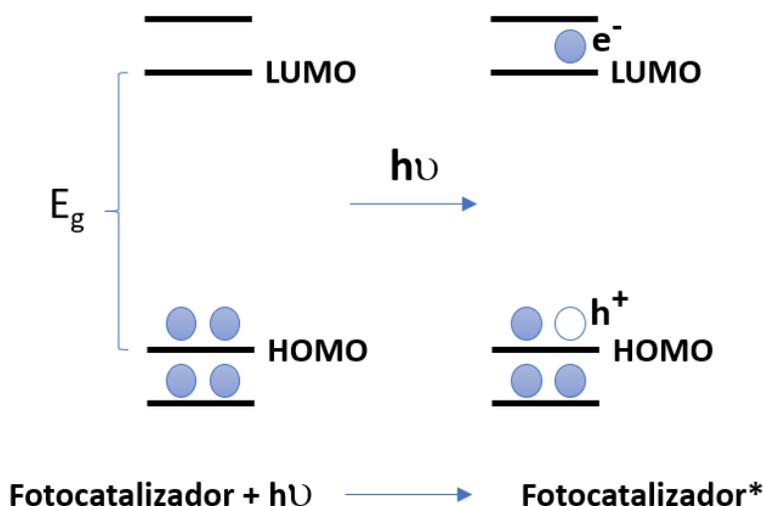


Figura 1.6. Diagrama representativo del proceso de excitación de un fotocatalizador.

Las porfirinas pueden estar sustituidas por ciertos grupos, dando origen a una gran variedad de derivados porfirínicos. Las octaetilporfirinas metálicas (figura 1.7) presentan 8 etilos como grupos sustituyentes. Tienen la ventaja de ser comerciales, lo que implica que no es necesario realizar su síntesis en el laboratorio. Además, su estructura evita la formación de polímeros como en el caso de otras porfirinas sustituidas. Lo anterior permite que sean materiales interesantes para modificar las superficies de los electrodos.

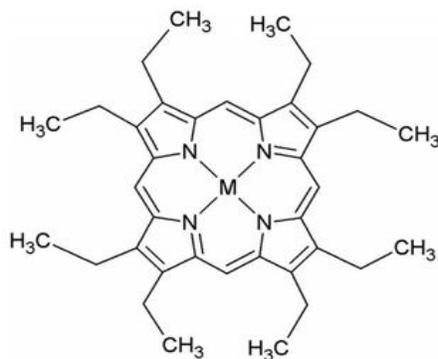


Figura 1.7. Fórmula estructural de una octaetilporfirina metálica (M = metal central).

1.3.3. Líquidos iónicos en electrodos de pasta de carbono

Un líquido iónico (IL) es un fluido constituido por iones, considerándose como sales con una temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua (100°C) y en algunos casos a temperatura ambiente. Su estructura involucra un catión orgánico y un anión inorgánico. Un factor trascendental es la compatibilidad ambiental que ofrecen. Esto es consecuencia de sus propiedades fisicoquímicas específicas como bajo punto de fusión, baja presión de vapor, su baja inflamabilidad, capacidad de disolver una gran cantidad de compuestos, alta polaridad, elevada conductividad, y alta estabilidad electroquímica.

Todo lo anterior, los convierte en materiales altamente atractivos en áreas industriales, en la generación de catalizadores, así como también, en determinaciones electroanalíticas, para el desarrollo electroquímico de sensores amperométricos [71]. Al principio, este tipo de compuestos fueron desarrollados para ser usados como electrolitos, gracias a sus ya mencionadas propiedades fisicoquímicas. Hoy en día se considera el uso de los líquidos iónicos como una clase nueva de disolvente, pudiendo incluso sustituir a los disolventes orgánicos convencionales en algunos procesos de separación o en reacciones en dos fases.

Algunos líquidos iónicos tienen baja toxicidad en seres vivos y se biodegradan fácilmente, por lo que su uso a gran escala tendría un menor impacto sobre el medio ambiente. Debido a su baja volatilidad, disminuyen las emisiones atmosféricas tóxicas de los disolventes orgánicos comúnmente empleados. Otra ventaja para el medio ambiente es que son reutilizables. Se ha determinado que los líquidos iónicos son una buena opción como aglutinantes en electrodos de pasta de carbono, ya que su carácter conductor produciría un aumento en los valores de corriente en comparación con el uso de otros aglutinantes, como aceite mineral o parafina. Específicamente los líquidos iónicos basados en hexafluorofosfato de octilpiridinio (OPyPF₆) han presentado resultados favorables [72].

El líquido iónico OPyPF₆ se presenta en estado sólido a temperatura ambiente como cristal blanco, con aspecto de cera y un punto de fusión cercano a 65°C. Como se muestra en la figura 1.8, su catión está formado por una molécula de piridina cuaternizada con un grupo octilo y su contra anión es hexafluorofosfato (PF₆⁻).

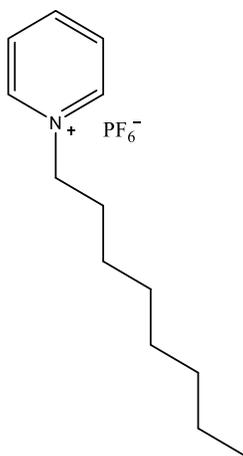


Figura 1.8. Fórmula estructural del líquido iónico OPyPF₆.

A modo de ejemplo del uso de líquidos iónicos en electroanálisis y electrocatálisis, en el estudio de antioxidantes fenólicos, se han generado sistemas que complementan las características de los materiales carbonosos, con las propiedades de los líquidos iónicos, llegando a obtener sensores de alta selectividad, como en los sistemas que contienen CNT, óxido de níquel, y bromuro de 1-metil-3-butilimidazolio [73] para la determinación selectiva de quercetina en muestras reales.

En cuanto a las aplicaciones en energías renovables, se ha estudiado la actividad de distintos líquidos iónicos frente a la ORR, mediante el desarrollo de eficientes electrocatalizadores que contienen derivados de líquidos iónicos versátiles basados en imidazolio con un anión halogenado coordinado a hierro [74] o en la generación de electrodos consistentes en nanopartículas de platino monodispersas en un líquido iónico, soportado sobre materiales carbonosos como SWCNT [75]. Por otra parte, para llevar a cabo la HER,

existen trabajos que reportan el uso de MWCNT funcionalizados con bromuro de 1-aminopropil-3-metilimidazolio como líquido iónico [76].

Considerando estos precedentes, en este trabajo se plantea la fabricación de electrodos de pastas carbonosas que incluyen grafito, grafeno y/o MWCNT, con la finalidad de incluir al líquido iónico OPyPF₆ dentro del sistema, a modo de aglutinante. Se propone modificar las pastas carbonosas con octaetilporfirinas metálicas de cobalto y hierro (Co^{II}OEP y Fe^{III}OEP) para estudiar la ORR, HER y oxidación de GA, mediante técnicas voltamétricas y de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). También se plantea realizar una caracterización de los materiales utilizados en la confección de electrodos por espectroscopía infrarroja acoplada a reflectancia total atenuada (ATR-IR), un estudio cristalográfico por difracción de rayos X (DRX), un análisis través de Raman y una caracterización morfológica de los electrodos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM y FESEM) acoplada a microanálisis de rayos X (EDX).

Sección 2 – Hipótesis de trabajo

En base a los antecedentes mencionados, se espera mejorar las propiedades electroquímicas y eléctricas de los electrodos de pasta de carbono, al emplear distintos materiales carbonosos como grafito, grafeno y nanotubos de carbono en la confección de sistemas electródicos de bajo costo, robustos y estables. El uso de líquidos iónicos como aglutinante mejorará sus propiedades frente a la reacción de reducción de oxígeno, evolución de hidrógeno y oxidación de ácido gálico.

Las octaetilporfirinas interaccionarán con los materiales carbonosos a través de su nube π , mejorando la actividad electro y fotoelectroquímica de los sistemas en reacciones de oxidación y de reducción. La variación del metal central generará cambios frente a la respuesta de las reacciones electroquímicas y el uso de mezclas de octaetilporfirinas de Co(II) y Fe(III) mejorará la actividad electrocatalítica en relación con el uso de los complejos aza-macro-cíclicos de forma independiente.

Sección 3 - Objetivos de estudio

1.4. Objetivo general

Desarrollar nuevos materiales electródicos compuestos por un sustrato fabricado con pastas carbonosas de grafito, grafeno y MWCNT, incorporando el líquido iónico hexafluorofosfato de *N*-octilpiridinio como aglutinante y la modificación con octaetilporfirinas de Co(II) y Fe(III), con la finalidad de estudiar el efecto electrocatalítico frente a las reacciones de reducción de oxígeno, evolución de hidrógeno y oxidación de ácido gálico.

1.5. Objetivos específicos

- Sintetizar y purificar el líquido iónico hexafluorofosfato de *N*-octilpiridinio y caracterizarlo a través de análisis espectrales de resonancia magnética nuclear y punto de fusión.
- Fabricar electrodos de materiales a base de carbono como grafito, grafeno, nanotubos de carbono o mezclas de ellos, agregando el líquido iónico hexafluorofosfato de *N*-octilpiridinio a modo de aglutinante, para contrastarlos con sistemas aglutinados con aceite mineral (aglutinante convencional).
- Modificar los sustratos fabricados con una disolución de octaetilporfirina de cobalto (Co^{II}OEP), de hierro (Fe^{II}OEP) y con una mezcla de ambas.
- Realizar una caracterización fisicoquímica de los sistemas mediante ATR-IR, XRD, Raman y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX y FESEM-EDX).
- Analizar la respuesta electrocatalítica de los sistemas generados frente a la ORR como reacción de prueba. Determinar las propiedades eléctricas y electroquímicas, y realizar la elección de los sustratos más conductores, estables, reproducibles y robustos.
- Estudiar la actividad electro y fotoelectrocatalítica de los mejores sistemas frente a la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y realizar la cuantificación de hidrógeno producido a través de cromatografía gaseosa.
- Optimizar aquellos sistemas que presenten comportamiento de sensor amperométrico frente a ácido gálico.
- Realizar una evaluación de los parámetros cinéticos para las reacciones que muestren mejor respuesta electroquímica.



FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

Capítulo II

Parte experimental

DIRECCION DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

I. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Obtención de materiales y sistemas electródicos

La caracterización del líquido iónico se realiza empleando un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) BRUKER AVANCE III HD-400, disponible en la Unidad Central de Instrumentación de la Facultad de Química UC. Se estudian las señales de espectroscopía ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, DEPT y ^{19}F -RMN. El punto de fusión de los líquidos iónicos se determina recogiendo una pequeña porción de estos con ayuda de un capilar de vidrio. La medida se lleva a cabo en un equipo Stuart Scientific MELTING POINT APPARATUS SMP3.

Los electrodos de pasta de carbono se preparan en un mortero, mezclando el material carbonoso en polvo con aceite mineral o con el líquido iónico hexafluorofosfato de *N*-octilpiridinio (OPyPF₆) en proporción 70:30 en masa, debido a que esta composición ha mostrado los mejores resultados [77]. Bajo campana de extracción, se realiza la adición de pequeñas porciones de dietiléter al mortero, para homogenizar la mezcla hasta obtener una pasta, mientras el dietiléter se evapora a temperatura ambiente.

Con las pastas obtenidas, se llenan los electrodos huecos de teflón, procurando compactar completamente. Luego los electrodos son llevados a estufa a 90°C durante 2 horas. Se caracteriza la respuesta voltamétrica, área electroactiva, y se realiza una selección de mejores sistemas obtenidos.

Para realizar la modificación de las mejores superficies electródicas, se prepara una disolución de octaetilporfirina metálica (Co^{II}OEP, Fe^{III}OEP o mezcla de ambas) en concentración 0,2 mM en mezcla de disolventes DCM/hexano en proporción 2:8 y se disuelve mediante la ayuda de un baño ultrasónico.

En este caso, el DCM es requerido para disolver a las porfirinas y el hexano para cambiar la polaridad de la mezcla, ayudando a mantener el grado de compactación de los electrodos de pasta al momento de realizar la modificación.

La modificación se realiza adicionando 10 μL de dicha disolución sobre la superficie del electrodo. Luego de 5 minutos, se remueve el exceso de la superficie por arrastre, lavando cuidadosamente con agua ultra-pura, obteniéndose finalmente sistemas como el de la figura 2.1.

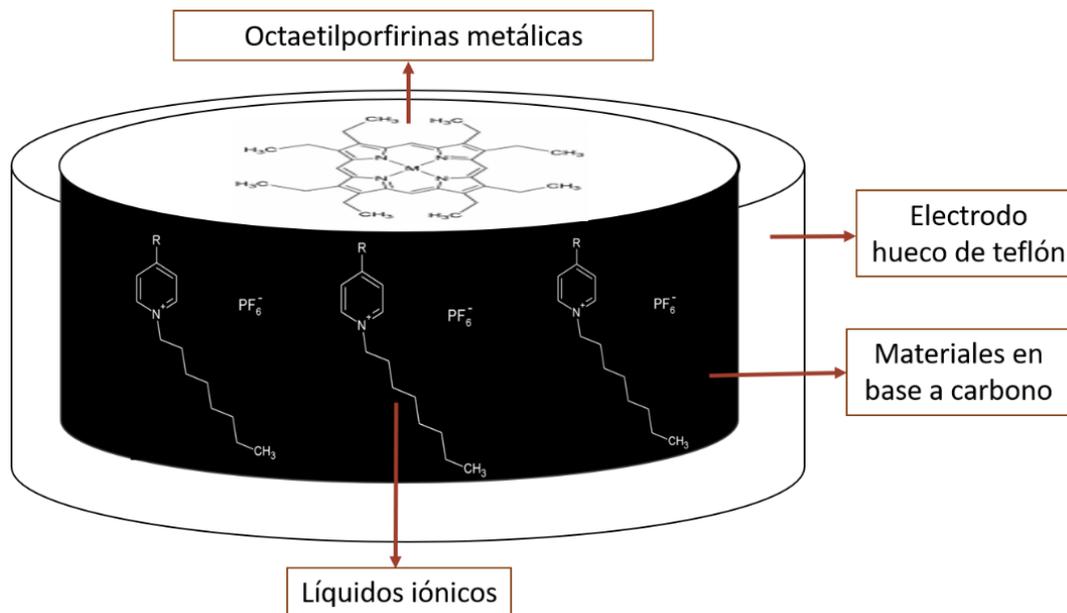


Figura 2.1. Esquema de un electrodo de pasta de carbono aglutinado con el líquido iónico OPyPF_6 , modificado con octaetilporfirinas metálicas.

2.2. Caracterización de materiales y sistemas electródicos

Para realizar la caracterización de materiales carbonosos, se emplea espectroscopía de infrarrojo acoplada a una técnica de Reflexión Total Atenuada (ATR-IR). Se analiza una pequeña cantidad de muestra, colocándola directamente sobre el prisma del espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier modelo Tensor 27 Bruker, con una fuente MIR y con el accesorio de ATR modelo Platinum ATR Bruker con cristal de diamante, que permite obtener espectros en la región IR entre 4000 y 400 cm^{-1} . Este equipo está disponible en el Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Laguna (SEGAI-ULL).

La identificación de fases cristalinas para la determinación de la distancia interplanar, el tamaño de partícula y el número de capas de los materiales carbonosos se determina a través de Difracción de Rayos X (DRX), empleando el difractómetro Panalytical X'Pert MPD, disponible en el Servicio Integrado de Difracción de Rayos X (SIDIX) del SEGAI-ULL, operando con un haz de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) de radio y ángulo de incidencia de 200 mm y 6° respectivamente, generado a 40 kV y 30 mA. Los barridos se realizan a una velocidad de $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ para valores de 2θ entre 10° y 80° .

Luego, para estudiar los electrodos fabricados con distintos aglutinantes y con las respectivas modificaciones, se empleó un difractómetro Bruker D8 Advance disponible en la Facultad de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile, operando con un tubo de rayos X de $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$; $\text{K}\beta$ generado a 30 rpm, 40 kV y 40 mA. Los barridos se realizan con un tiempo de paso de 1,0 y 3,0 segundos, para valores de 2θ entre $10^\circ - 80^\circ$ y $20^\circ - 80^\circ$ e incremento de $0,02^\circ$. La técnica emplea un detector de centelleo.

Los espectros Raman se obtienen aplicando una pequeña cantidad de muestra sobre un portamuestras de vidrio del sistema Raman Renishaw Invis Reflex con un microscopio confocal Leica DM ubicado en el Departamento de Física Fundamental y Experimental de la Universidad de La Laguna (ULL). Los espectros se obtienen empleando el láser ion Ar de 514 nm como fuente de excitación a 0,5 mW de potencia.

Para obtener información morfológica y la composición química de la superficie de las muestras, se utiliza un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) Jeol JSM 6300 acoplado a un microanalizador de Energía Dispersiva de rayos X (EDX) 6699 ATW de Oxford Instruments Microanalysis Group, con detector de silicio dopado con litio, ventana ATW y potencial de medida de 20 keV. Este instrumento se encuentra disponible en el Servicio de Microscopía Electrónica (SME) del SEGAI-ULL.

También se emplea un microscopio electrónico de barrido con cátodo de emisión de campo (FE-SEM), acoplado a análisis de composición por dispersión de energía de rayos X (EDX), para obtener imágenes de mayor resolución. Este instrumento se encuentra disponible en el Centro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados (CIEN-UC), en la Facultad de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

2.3. Estudio de los sistemas frente a reacciones electroquímicas

Para estudiar la ORR, se utiliza la técnica de voltametría cíclica en un potenciostato CHI750D. En los estudios se utiliza una celda de tres compartimientos separados por membranas porosas. El compartimiento del electrodo de referencia de Ag/AgCl contiene una disolución de KCl 3 M. Los compartimientos del electrodo de trabajo y del electrodo auxiliar de platino, contienen una disolución acuosa de NaOH 0,1 M previamente burbujeada con oxígeno, durante 20 minutos.

La caracterización eléctrica del sistema frente a la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR), se realiza mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIS, por medio del uso de un potenciostato CHI750D. Se emplea un intervalo de frecuencias de 100000 Hz a 1 Hz, con una amplitud de 0,005 V. La perturbación se realiza en $E_{p/2}$ en una disolución de NaOH 0,1 M previamente saturada con oxígeno gaseoso durante 20 minutos.

Para llevar a cabo las mediciones de Electrodo de Disco Rotatorio, se cuenta con un sistema RDE con control de velocidad PINE modelo AFEGRIPT, que consta de un disco hueco. El disco hueco se llena con las pastas carbonosas, se compacta y se estabiliza en una disolución de NaOH 0,1 M saturada de argón, aplicando 10 ciclos de barrido de potencial entre 0,2 y -0,9 V a una velocidad de barrido de potencial de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Luego, usando los mismos límites de potencial, se aplica un barrido lineal de potencial en una disolución de NaOH 0,1 M saturada de oxígeno a distintas velocidades de rotación, empleando una velocidad de barrido de potencial de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El mismo procedimiento se realiza para medir las pastas carbonosas modificadas con porfirinas.

El estudio de la actividad de los sistemas electródicos frente a la HER se lleva a cabo en una celda fotoelectroquímica de tres compartimientos: el compartimiento del electrodo de referencia de Ag/AgCl, contiene una disolución de KCl 3 M, y los compartimientos del electrodo de trabajo y del electrodo auxiliar de platino, contienen una disolución acuosa de buffer fosfato 0,1 M a pH = 7, previamente saturada con argón, durante 20 minutos. La celda está provista de una ventana de cuarzo que permite irradiar directamente al electrodo de trabajo a diferentes longitudes de onda durante los estudios fotoelectrocatalíticos.

La caracterización eléctrica del sistema frente a la HER, se realiza mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIS, por medio del uso de un potenciostato CHI750D. Se utiliza un potencial fijo equivalente al potencial de pie de onda, y se emplea un intervalo de frecuencias de 100000 Hz a 1 Hz, con una amplitud de 0,005 V. Las medidas se realizan en una disolución de buffer fosfato 0,1 M a pH = 7, previamente burbujeada con argón durante 20 minutos, y dentro de una caja metálica cerrada que actúa como jaula de Faraday.

Los estudios de impedancia fotoelectroquímica se realizan del mismo modo descrito, pero irradiando al electrodo de trabajo a través de la ventana de cuarzo de la celda fotoelectroquímica, con una longitud de onda determinada.

Los estudios fotoelectrocatalíticos se realizan en una caja cerrada en donde se conecta la celda electroquímica equipada con una ventana de cuarzo, a través de la cual se irradia la superficie de los electrodos modificados, tal como se muestra en la representación de la figura 2.2. Este sistema contiene un monocromador con 9 lámparas de diferentes longitudes de onda (λ) entre 380 nm y 660 nm (tabla A4 de los anexos). La distancia entre el monocromador y la superficie del electrodo es de 10 cm.

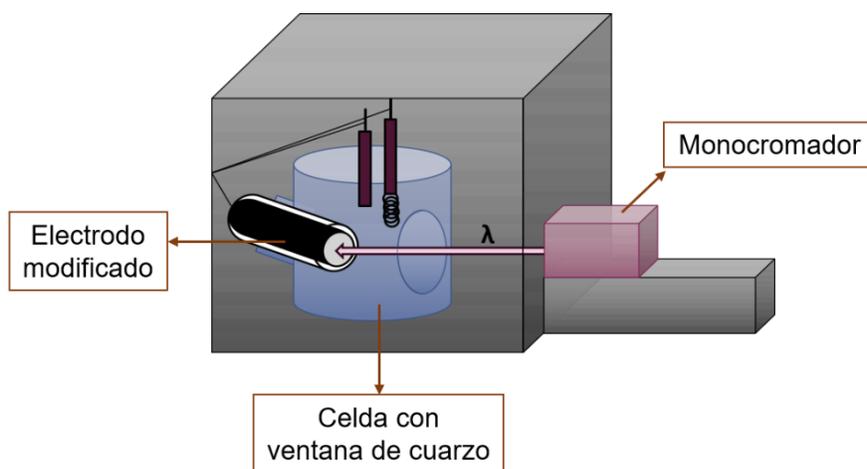


Figura 2.2. Representación del sistema empleado para realizar estudios fotoelectroquímicos.

Los estudios de espectroscopía UV de las porfirinas se realizan en un equipo UV-2600 UV-VIS SPECTROPHOTOMETER SHIMADZU equipado para medir disoluciones en celdas de cuarzo (paso óptico de 1 cm), y también para medir sólidos depositados sobre una placa de vidrio. Se emplean disoluciones de octaetilporfirinas de Co, Fe y mezcla Co-Fe 0,025 mM en la mezcla de disolventes DCM/hexano 2:8 en volumen.

Para llevar a cabo estudios de espectroscopía UV-Visible en sólido, se realizan depósitos de disolución porfirínica agregando gotas sobre una superficie de vidrio y dejando evaporar el disolvente, tal como ocurre sobre la superficie de los electrodos fabricados. Las mediciones se realizan entre 350 y 700 nm, tomando puntos cada 1 nm.

La estabilidad de los electrodos frente a la HER se determina a través de cronoamperometría, en donde se estudia la corriente a través del tiempo, empleando un potencial fijo establecido para cada sistema en particular, para asegurar que a ese potencial esté ocurriendo la electrólisis del agua. Los análisis se realizan en la celda fotoelectroquímica de 3 compartimientos descrita anteriormente, en buffer fosfato a $\text{pH} = 7$, saturando previamente con argón durante 20 minutos.

Para determinar la cantidad de hidrógeno gaseoso producido por los electrodos fabricados, se utiliza una celda de electrólisis tipo H de 2 compartimientos completamente sellada. La producción de hidrógeno ocurre en el compartimiento del electrodo de trabajo, utilizando un potencial fijo establecido, mientras se genera oxígeno de forma simultánea en el compartimiento del contraelectrodo. Ambos compartimientos contienen una disolución de buffer fosfato a $\text{pH} = 7$ (en saturación de argón) y están separados por un puente salino con agar al 2,5% m/V en KCl 1 M.

Durante la electrólisis, la disolución se mantiene en agitación magnética para favorecer que las burbujas de hidrógeno difundan hasta el espacio superior de la celda llamado *Head Space*. Cada 1 hora se extrae con una jeringa, un volumen de gas de 50 μL que se analiza mediante cromatografía de gases, empleando un equipo DANI-Instruments® Gas Chromatograph.

El estudio de la actividad de los sistemas frente a la oxidación de ácido gálico (GA) se lleva a cabo en una celda electroquímica de un compartimiento que contiene al contraelectrodo de platino, el electrodo de referencia Ag/AgCl y el electrodo de trabajo. Se preparan distintas concentraciones de GA en una disolución de buffer Britton-Robinson (B-R) 0,1 M y se satura con argón durante 20 minutos antes de realizar las medidas.

El pH del Buffer B-R inicialmente es 1,78 y posteriormente se ajusta a valores entre 2 y 10 mediante adiciones de NaOH 1 M; 3 M y 5 M. Los sistemas se estudian a través de voltametría cíclica (CV) y voltametría de onda cuadrada (SWV), usando un potenciostato CHI750D.

2.4. Fundamento de las técnicas empleadas

2.4.1. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR) se utiliza para identificar ciertos compuestos o para determinar estructuras químicas. Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, se producen vibraciones intramoleculares que poseen una frecuencia igual a la frecuencia de la radiación absorbida. Como consecuencia de estas vibraciones, se generan señales, cuyas frecuencias corresponden a la vibración de un enlace específico.

Esta técnica se emplea comúnmente en la identificación de los grupos funcionales de un determinado material. Existen datos que se encuentran tabulados [78], los cuales ofrecen una relación directa entre el número de onda (cm^{-1}) y el grupo funcional que vibra en ese intervalo del espectro. Dependiendo del tipo de enlace del grupo funcional (simple, doble o triple) y del tipo de átomos, se generan bandas de absorción características en diferentes zonas del rango IR. De acuerdo con esto, los datos de una muestra desconocida se pueden comparar con los espectros IR de los estándares conocidos, facilitando así su identificación.

Entre las ventajas que presenta la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) por sobre la espectroscopía IR convencional, destacan los tiempos de escaneo más cortos, una resolución estable en toda la región de números de onda, la insensibilidad a la luz difusa y el alto rendimiento energético.

Por otra parte, la espectroscopía IR acoplada a un elemento de reflectancia total atenuada (ATR), se suele emplear en la caracterización estructural de compuestos y materiales, y se basa en el hecho de que la radiación IR se propaga a través de un medio ópticamente denso. La luz incidente de la fuente IR ingresa en un cristal ATR transmisor de alto índice de refracción, el cual permite una reflexión interna total. [77].

2.4.2. Difracción de rayos X

Los sistemas en estudio también pueden ser analizados mediante otras técnicas de caracterización fisicoquímicas como la difracción de rayos X (DRX). Cuando los rayos X inciden sobre el entorno ordenado de un material cristalino, se da lugar al fenómeno de difracción. La técnica se basa en el hecho de que gran parte de los sólidos presentan formas cristalinas, cuyos átomos, iones o moléculas forman patrones regulares que se repiten en tres dimensiones. Cuando un haz de rayos X golpea capas atómicas paralelas en ciertos ángulos de incidencia (θ), los cristales generan la reflexión. Mediante un barrido de ángulos de incidencia, los rayos X interactúan con las sustancias cristalinas, dando como resultado patrones de difracción altamente específicos. Como consecuencia de esto, cada compuesto cristalino produce su propio patrón, lo que permite determinar composiciones y estructuras de las muestras que se analizan [79,80].

Un equipo de XRD se compone de una fuente de rayos X, un porta muestras y un detector. Un haz estrecho de rayos X golpea la sustancia cristalina y se dispersa en patrones que dependen de las densidades electrónicas de las partes diferentes del cristal. Mediante un barrido de ángulos de incidencia sobre la muestra, el detector registra la intensidad medida en función del ángulo de difracción. Por medio de una conversión matemática de las señales, se obtienen los espectros de difracción típicos, denominados difractogramas. Estos difractogramas consisten en diagramas que contienen las intensidades medidas en función del ángulo 2θ (en grados) [79].

2.4.3. Espectroscopía Raman

Esta técnica de caracterización se fundamenta en el efecto Raman, en el cual, los fotones se dispersan inelásticamente en las moléculas de un material, proporcionando, información química y estructural del mismo, de manera rápida.

Cuando un haz de luz de frecuencia ν_0 incide sobre un material, gran parte de los fotones se dispersan elásticamente, es decir, con la misma frecuencia que la de los fotones incidentes ($\nu_1 = \nu_0$), lo que se conoce como dispersión *Rayleigh*. Sólo una pequeña fracción de fotones se dispersa de forma inelástica, originándose la dispersión Raman, en la que dichos fotones incidentes muestran distintos valores de frecuencia con respecto a los fotones dispersados.

La dispersión Raman se denomina inelástica, porque la energía se transfiere entre el fotón y la molécula, lo que hace que el fotón cambie su frecuencia y la molécula cambie su estado. El cambio de frecuencia es lo que se explora en espectroscopía Raman, con el objetivo de extraer conclusiones sobre los estados moleculares, para así determinar los cambios en los estados vibracionales que permiten deducir la estructura o conformación de las sustancias investigadas. Más específicamente, todos los espectros presentados aquí son mediciones de la dispersión de *Stokes*, donde el fotón pierde energía, con lo cual la molécula se excita a un estado vibracional más alto. El caso opuesto, donde la energía se transfiere desde la molécula en un estado excitado al fotón, se denomina dispersión *anti-Stokes* [81].

En un espectro Raman se representa la intensidad de fotones dispersados por la muestra en unidades arbitrarias (u.a.) en función del cambio en la frecuencia que se ha experimentado (desplazamiento Raman en cm^{-1}).

2.4.4. Caracterización morfológica

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se puede visualizar y caracterizar las superficies de determinados materiales, proporcionando información morfológica y topográfica de las superficies de estos. Cuando un haz de electrones genera un barrido sobre la superficie que se desea analizar, ocurre una interacción en la que se producen una serie de radiaciones.

Cuando se requiere una mayor resolución en la obtención de imágenes, es posible utilizar un microscopio de barrido electrónico con cátodo de emisión de campo (FESEM), el cual, al igual que en el caso de la microscopía SEM, puede estar acoplado a un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX).

El análisis del espectro de los rayos X emitidos, cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra, permite identificar la composición elemental del material en estudio. La obtención de rayos X característicos, como resultado de la interacción de los electrones con la materia, permite determinar la composición de la muestra, mientras se observa su imagen de manera simultánea, además de obtener la relación atómica y en peso de los elementos presentes en un material determinado [82]. Uno de los requisitos fundamentales que deben cumplir es que la muestra debe ser capaz de conducir la corriente eléctrica, para así evitar que se cargue electrostáticamente al ser irradiada.

2.4.5. Voltametría cíclica

Las técnicas voltamétricas se utilizan para estudiar y caracterizar reacciones electroquímicas, basándose en la variación controlada de un potencial aplicado (E) y la medición de la intensidad de corriente resultante (I) [83]. En la obtención de un voltamograma cíclico, los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción de uno o varios analitos. La respuesta se obtiene al graficar la corriente leída al potencial asociado en un gráfico llamado voltamograma cíclico. Las oxidaciones se presentan como picos cuando se barre hacia valores positivos de potencial, mientras que los picos de reducción ocurren al hacer el barrido de potencial en la dirección contraria.

La voltametría cíclica permite obtener un registro de las zonas de potencial donde ocurren reacciones de reducción y de oxidación, de tal manera que es posible obtener información acerca de qué tan favorable es un sistema en términos energéticos. Existe una corriente faradaica que se debe a la reacción del electrodo, la cual se registra en la zona relevante al potencial aplicado, en donde ocurre la reacción electroquímica.

También existe una contribución capacitiva debido a que, en el barrido de potencial, la doble capa cambia. Esta contribución incrementa con el aumento de la velocidad de barrido (v) [83]. Esta técnica permite electrolyzar una especie e invertir el potencial para comprobar la formación de su par redox. Al variar la velocidad de barrido se puede estudiar la cinética de las reacciones. La ecuación de Randles – Sevcik (ecuación 1.10) se emplea en el caso de una reacción reversible:

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n^3 \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C \cdot v^{\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

Aquí, I_p es la intensidad de corriente de pico, n es número de electrones transferidos, A es el área superficial del electrodo, D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, C la concentración de la especie electroactiva y v es velocidad de barrido de potencial. Para un sistema reversible la gráfica de I_p vs $v^{1/2}$ presenta el perfil de una línea recta, cuya pendiente permite extraer información analítica importante, como el número de electrones intercambiados o el valor del coeficiente de difusión de la especie electroactiva. Cuanto más rápida es la velocidad de barrido, mayor es la intensidad de corriente de pico, mientras el sistema continúe siendo reversible; sin embargo, si el proceso ocurre por adsorción, la intensidad de corriente de pico es directamente proporcional a la velocidad de barrido en lugar de su raíz cuadrada [84].

Para especies irreversibles, la ecuación de Randles-Sevcik se modifica debido a la corrección de términos cinéticos y se expresa de acuerdo con la ecuación 1.11:

$$I_p = (2,99 \cdot 10^5) \alpha^{1/2} \cdot n \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (1.11)$$

Se emplea el término cuasirreversibilidad para las reacciones que muestran limitaciones cinéticas de electrotransferencia, donde la reacción inversa debe ser considerada [84].

Desde los voltamogramas se pueden realizar gráficas de Tafel que se obtienen desde curvas de polarización. Estas gráficas relacionan el potencial aplicado (E) con el logaritmo de la corriente ($\text{Log}(I)$). Las pendientes de estas gráficas permiten determinar el mecanismo de las reacciones electroquímicas. Además, con la variación de la velocidad de barrido se puede determinar información cinética, como por ejemplo el tipo de control de la reacción (por adsorción o por difusión) o el número de electrones transferidos en cada proceso redox [83,85].

2.4.6. Voltametría de onda cuadrada

Existen también técnicas voltamétricas como la voltametría de onda cuadrada (SWV), la cual es útil en estudios de electroanálisis, ya que, dentro de otras ventajas, permite disminuir el componente capacitivo de la corriente [83,85]. De esta forma es posible mejorar los parámetros analíticos.

Fundamentalmente, consiste en un barrido de potencial en el tiempo mediante escalones. Los escalones son de un cierto ancho en mV y alto en las mismas unidades. Cada punto se mide con una determinada frecuencia en s^{-1} . En SWV, la corriente es medida durante intervalos de tiempo muy cortos en la parte final de la onda positiva, y en la parte final de la onda negativa de cada onda cuadrada. La diferencia entre las intensidades de corriente se registra en función del potencial en el escalón.

Durante cada impulso catódico llega una alta concentración de analito, que se reduce en la superficie del electrodo, y durante el impulso anódico el analito que acaba de reducirse se oxida. Así, se obtiene un voltograma que presenta mayor sensibilidad que otras técnicas voltamétricas, ya que la intensidad de corriente global resulta en la suma de la corriente anódica (oxidación) y la catódica (reducción). Dado que las dos corrientes tienen signos opuestos, su diferencia es mayor que la de cualquiera de las dos corrientes por separado. Así, la señal en SWV aumenta y la onda adquiere forma de pico, lo que permite una mejor resolución de las señales vecinas [86].

2.4.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) permite realizar una caracterización eléctrica de los electrodos. Esta técnica se fundamenta en la aplicación de una señal de corriente alterna sobre un electrodo.

La forma más común de realizar el procedimiento experimental se basa en la aplicación de un potencial (E) sobre un electrodo en un circuito de corriente alterna y se determina su respuesta en corriente (I) a diferentes valores de frecuencia. De esta forma, se obtiene una serie de valores de impedancia, correspondientes a cada frecuencia estudiada [88]. La relación entre E e I en un circuito de corriente alterna emplea la impedancia (Z) como constante de proporcionalidad (ecuación 1.13), de forma análoga a los sistemas regidos por la ley de Ohm en donde la constante de proporcionalidad es la resistencia (R) (ecuación 1.14).

Los espectros de impedancia se analizan mediante la utilización de circuitos denominados circuitos eléctricos equivalentes, que contienen componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Estos elementos se combinan de tal manera que sean capaces de reproducir los espectros de impedancia obtenidos, otorgando un sentido físico a éstos [83,88].

$$E = I \cdot Z \quad (1.13)$$

$$E = I \cdot R \quad (1.14)$$

2.4.8. Electrodo de disco rotatorio

El electrodo de disco rotatorio (RDE) consiste en un electrodo diseñado para realizar trabajos de voltametría hidrodinámica, y son útiles en la determinación de mecanismos redox. El RDE consiste en un disco del material del electrodo incrustado en una varilla aislante, de tal forma que no haya fugas de la disolución entre el material del electrodo y el aislante. La barra se conecta directamente a un motor que permite que se realicen giros a una cierta frecuencia en revoluciones por minuto (rpm) [87].

Los electrodos de disco rotatorio pueden ser estudiados a través de la ecuación de Koutecky-Levich (1.12)

$$\frac{1}{i_{app}} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{0,062 \cdot n \cdot F \cdot C_o \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}}} \quad (1.12)$$

donde i_{app} es la densidad de corriente medida o aparente, i_K es la densidad de corriente cinética, i_L es la densidad de corriente límite, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, C_o es la concentración de la especie electroactiva, D es el coeficiente de difusión, ω es la velocidad de rotación del electrodo y ν es la velocidad cinemática. Del inverso de la corriente versus el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación se obtiene una recta, y el número de electrones transferidos se puede extraer desde su valor de pendiente.



FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

Capítulo III

Resultados y discusión

DIRECCION DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sección 1 - Síntesis y caracterización del líquido iónico

3.1. Síntesis del líquido iónico

La síntesis del IL hexafluorofosfato de *N*-octilpiridinio (OPyPF₆) se realiza de acuerdo con un método general de síntesis de líquidos iónicos en dos pasos [89]. El primer paso (figura 3.1-a) corresponde a la cuaternización de piridina, empleando 1-bromooctano, para formar bromuro de *N*-octilpiridinio. El segundo paso (figura 3.1-b) corresponde al intercambio aniónico entre el ion bromuro y el ion hexafluorofosfato.

Se realiza el primer paso de la síntesis, correspondiente a la cuaternización de la piridina (124 mmoles), para producir bromuro de *N*-octilpiridinio (OPyBr). Para esto se adicionan 10 mL de piridina, 21,5 mL de 1-bromooctano (124 mmoles) y 20 mL de acetonitrilo a un balón de vidrio equipado con una barra de agitación magnética. La reacción se lleva a cabo en un sistema de reflujo, por 48 horas, a 100°C en atmósfera de argón. Una vez finalizada la reacción, se evapora el solvente. El producto se seca a 90°C, durante 15 horas. Se obtienen 31,4 g de OPyBr (115 mmoles). Rendimiento = 93%.

El segundo paso de reacción corresponde al intercambio aniónico y se realiza mezclando 12,5 g de OPyBr (46 mmoles) y 8,7 g de KPF₆ (47 mmoles) en un balón de vidrio equipado con una barra de agitación magnética. Se añaden 20 mL de diclorometano y 20 mL de agua, y se deja en agitación a temperatura ambiente por 2 horas. Luego, se adiciona el contenido del balón a un embudo de decantación, se colecta la fase orgánica, se lava con agua hasta tener respuesta negativa a la formación de precipitado por adición de AgNO₃, con lo que se corrobora la ausencia de bromuro en la solución. El solvente se evapora obteniéndose como producto final un sólido blanco con aspecto de cera. El producto se purifica por recristalización en etanol al 95%. Finalmente, se seca en estufa a 90°C por 24 horas, obteniéndose 14,2 g de OPyPF₆ (42 mmoles). Rendimiento = 91%.

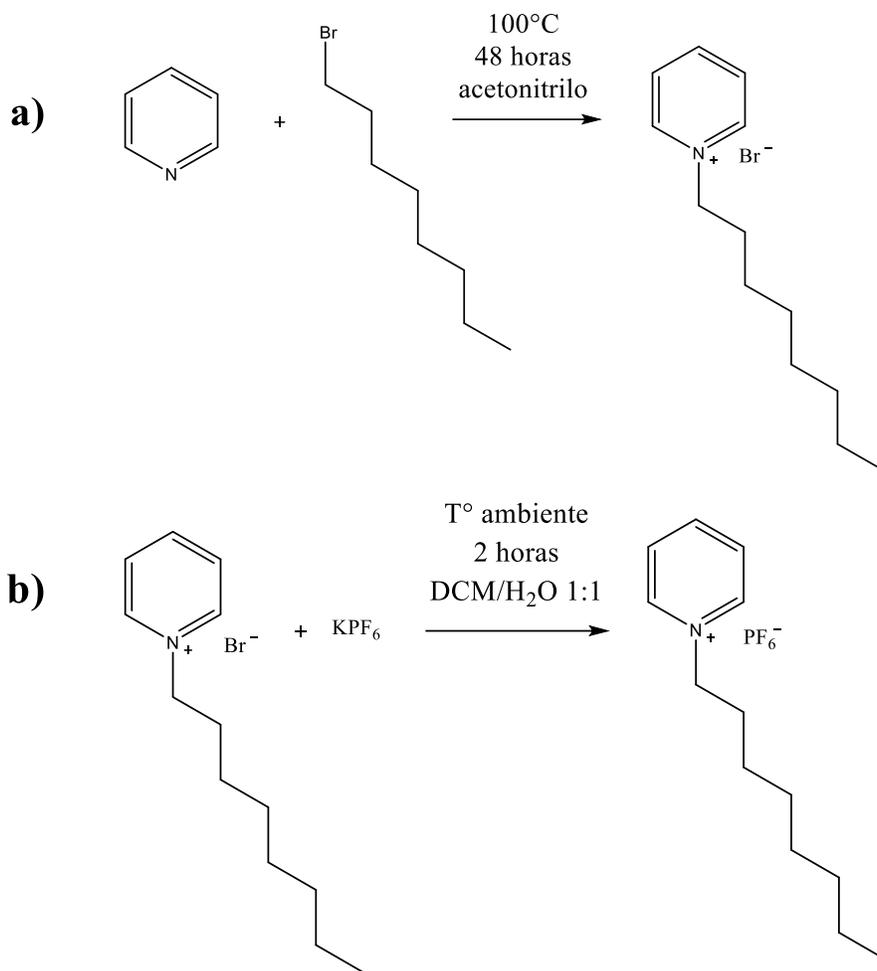


Figura 3.1. Esquema general de síntesis del líquido iónico en 2 pasos: **a)** cuaternización de piridina y **b)** intercambio aniónico.

3.2. Caracterización del líquido iónico

El líquido iónico se caracteriza mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NRM). Se estudian las señales del catión del líquido iónico OPyPF₆ (¹H NRM, ¹³C NRM, DEPT) (figuras A1-A3 de los anexos) y del anión del producto OPyPF₆ (¹⁹F-NRM) (figura A4). La asignación de señales se muestra en la figura 3.2.

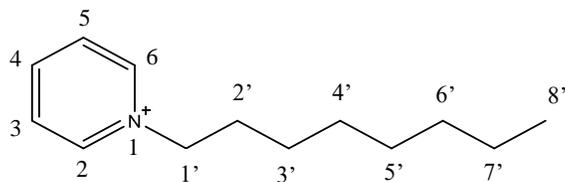


Figura 3.2. Asignación de señales obtenidas por espectrometría ^1H NMR, ^{13}C NMR y DEPT, para el catión del líquido iónico.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.63 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, H2 y H6), 8.43 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, H4), 7.97 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, H3 y H5), 4.51 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, 2 x H1'), 1.98 – 1.84 (m, 2H, 2 x H2'), 1.32 – 1.15 (m, 10H, 2 x H3'-H7'), 0.82 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, 3 x H8').

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 145.64, 144.07 (2C), 128.59 (2C), 62.57, 31.60, 31.36, 28.90, 28.81, 25.96, 22.53, 14.02.

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -72.23 (d, $^1J_{\text{P-F}} = 712.2$ Hz, PF_6).

En el espectro ^1H NMR se observan las señales de los protones del anillo de piridina (8,63-7,97ppm) además de los protones de la cadena alquílica (4,51-0,82 ppm). La señal a 1,56 ppm correspondería a la presencia de agua y en 7,23 ppm, a la presencia de cloroformo [90]. El espectro ^{13}C NMR muestra las señales de los átomos de carbono del anillo de piridina (145,64-128,59 ppm) y los átomos de carbono de la cadena alquílica (62,57-14,02 ppm).

En el espectro DEPT, las señales de los átomos de carbono del anillo de piridina mantienen la misma forma que en el espectro ^{13}C -RMN, debido a que son átomos del tipo -CH-, mientras que las señales de los átomos tipo -CH₂- de la cadena alifática aparecen en fase inversa.

Los espectros estudiados, muestran información acerca del catión del líquido iónico sintetizado. Para confirmar que el segundo paso de la reacción se ha llevado a cabo satisfactoriamente, se realiza un análisis de los núcleos de flúor. El espectro ^{19}F NRM muestra una señal en $-72,23$ que indica la presencia del anión PF_6^- , confirmando que el intercambio aniónico ha ocurrido satisfactoriamente. Se puede observar un doblete debido al acoplamiento de núcleos de P y F.

Este proceso también se corrobora a través del cambio de aspecto del producto, luego del segundo paso de la reacción. OPyBr se obtiene como un líquido viscoso transparente, mientras que OPyPF₆ se muestra como un sólido blanco con aspecto de cera. Además, para confirmar que luego del segundo paso de reacción no quedan residuos de OPyBr ni de 1-bromooctano, se adicionan gotas de AgNO₃ a una porción del producto sintetizado. Al no ocurrir formación de precipitado blanco (AgBr), se descarta la presencia de impurezas con contenido de bromo.

Otra forma de caracterizar al líquido iónico es a través de su punto de fusión, el cual determina el estado de la pureza de un producto químico. El intervalo de temperaturas en que ocurre la fusión de OPyPF₆ es $65 - 67^\circ\text{C}$, similar al valor reportado de 65°C [91]. Por último, a través de un análisis de Karl Fischer se determinó que el IL tiene un porcentaje de agua de un 0,4%.

3.3. Caracterización de materiales carbonosos

Con la finalidad de obtener información acerca de las propiedades y características estructurales de los materiales carbonosos a emplear (grafito, grafeno y MWCNT), se realiza una caracterización por métodos fisicoquímicos de manera previa a la confección de los electrodos de pastas carbonosas.

3.3.1. Espectroscopía infrarroja

Inicialmente, se realiza un estudio de Espectroscopía Infrarroja acoplada a Reflectancia Total Atenuada (ATR-IR). Esta técnica permite establecer los grupos funcionales presentes en los materiales carbonosos, lo que es de gran utilidad para definir las principales características estructurales de los materiales empleados en este trabajo.

La figura 3.3-a muestra las respuestas espectrales del grafito, grafeno y MWCNT, en donde no se generan bandas asociadas a grupos funcionales ricos en oxígeno. A modo de comparación, se presenta en la figura 3.3-b el espectro de una muestra de óxido de grafito, con las bandas características de sus grupos funcionales presentes, observándose la vibración del enlace O-H de los grupos hidroxilo entre 3000 y 4000 cm^{-1} , una banda entre 1670 y 1800 atribuida a la presencia de carbonilos (C=O), una banda entre 1500 y 1670 que correspondería a los enlaces dobles C=C aromáticos y entre 1000 y 1070 una banda que sería atribuible a los grupos epoxi (C-O-C).

Lo anterior indica que, si los materiales carbonosos empleados en este trabajo contienen algún tipo defecto en sus redes de átomos de carbono, estos no estarían relacionados con la presencia de dichos grupos funcionales.

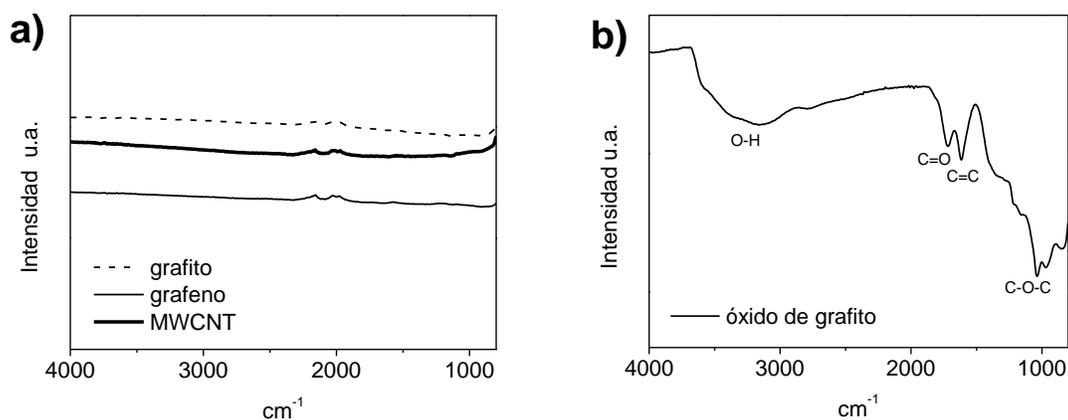


Figura 3.3. Espectros de ATR-IR para diferentes materiales carbonosos **a)** grafito, grafeno y MWCNT, **b)** óxido de grafito.

3.3.2. Difracción de rayos X

Además, para los tres materiales carbonosos en estudio, se realiza la caracterización mediante difracción de rayos X (DRX), con el objetivo de identificar sus fases cristalinas. Desde los difractogramas de la figura 3.4, se desprende que estos materiales desarrollan un pico cercano a 26°, asociado al plano C(002), característico de los materiales grafiticos [92].

La técnica de DRX permite determinar la distancia entre capas (d_{hkl}) de los materiales carbonosos, el tamaño medio de partícula, (d') y el número medio de capas de un material carbonoso a partir de la Ley de *Bragg* (ecuación 3.1) y la ecuación de *Debye-Scherrer* (ecuación 3.2) Los valores obtenidos para estos parámetros se resumen en la tabla 3.1.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (3.1)$$

$$d' = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (3.2)$$

En las ecuaciones, n es número entero, λ es la longitud de onda de la radiación empleada, θ es la posición angular del máximo de la línea de difracción y B es la anchura a mitad de altura del pico obtenido desde el difractograma [85].

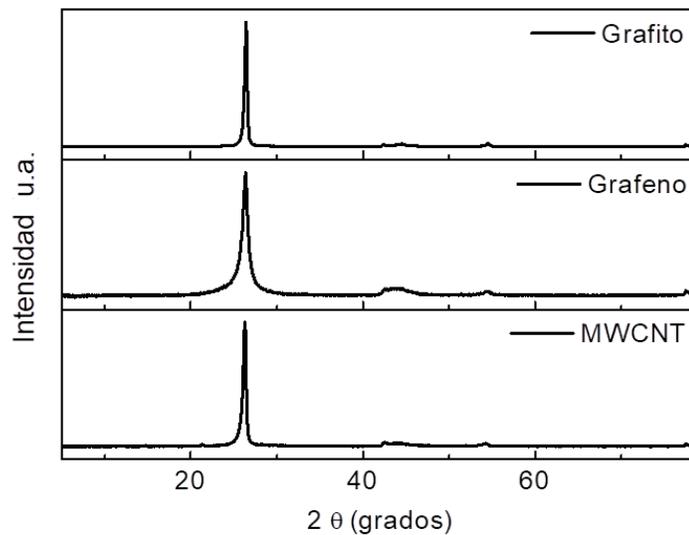


Figura 3.4. Difractogramas (DRX) para distintos materiales carbonosos.

En el caso del grafito, el difractograma presenta un pico estrecho a $2\theta = 26,44^\circ$. Conociendo la posición y el ancho de pico a media altura (B), se determina que la distancia C-C en el plano (002) es $d_{002} = 3,37 \text{ \AA} \sim 0,34 \text{ nm}$, el tamaño medio de partícula d' es $23,3 \text{ nm}$ y el número medio de capas es 68.

Por su parte, el grafeno presenta la señal del plano C(002) a $2\theta = 26,37^\circ$. En este caso la distancia entre sus planos es $d_{002} = 3,38 \text{ \AA} \sim 0,34 \text{ nm}$, el tamaño medio de partícula d' es $10,6 \text{ nm}$ y el número medio de capas por partícula de grafito es 27 . Se sabe que el grafeno en su forma ideal presenta un máximo de 3 capas de átomos de carbono, sin embargo, a partir de este estudio se obtiene un gran tamaño de partícula y un número elevado de capas en su estructura, lo que en este caso es esperable, debido a su disposición como nanoplacas de grafeno.

Los MWCNTs muestran un difractograma similar, con una señal posicionada en $2\theta = 26,27^\circ$ y una distancia entre sus planos basales $d_{002} = 3,39 \text{ \AA} \sim 0,34 \text{ nm}$. El tamaño medio de partícula d' es $18,9 \text{ nm}$ y el número medio de capas es 55 .

Tabla 3.1. Parámetros de distancia entre capas (d), tamaño de partícula (d') y número de capas, obtenidos mediante DRX.

Muestra	2θ (grados)	d (Å)	d' (nm)	n° capas
Grafito	26,44	3,37	23,3	68
Grafeno	26,37	3,38	10,6	27
MWCNT	26,27	3,39	18,9	55

3.3.3. Espectroscopía Raman

Los materiales gráficos correspondientes a alótropos de C del tipo sp^2 , incluyendo al grafito, grafeno y los MWCNT, exhiben espectros Raman con características particulares en donde cada espectro puede ser considerado como una “huella digital”.

En los espectros de la figura 3.5, se aprecian claramente las bandas D y G. La banda D, es conocida como banda de desorden o distorsión y se suele desarrollar entre 1300 y 1400 cm^{-1} , está influenciada por la cantidad de impurezas presentes y se asocia a la presencia de átomos de carbono de hibridación sp^3 . La banda G se localiza entre 1500 y 1600 cm^{-1} y se asocia a estructuras que contienen átomos de carbono de hibridación sp^2 , es decir, a estructuras gráficas con un mayor grado de orden [93].

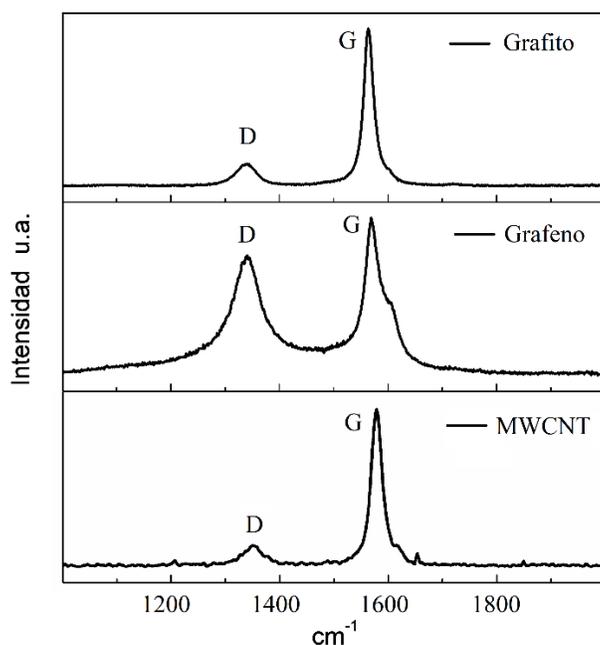


Figura 3.5. Espectros Raman para los materiales carbonosos usados.

El grado de desorden de los materiales carbonosos se establece a partir de la relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G), cuyos valores se muestran en la tabla 3.2. Se considera que un incremento del valor del parámetro I_D/I_G , indica mayor desorden en la muestra estudiada.

Los datos muestran que el grafeno tiene un valor para esta razón igual a 0,74, mayor que para el resto de los materiales carbonosos, indicando que la muestra de grafeno puede contener una mayor cantidad de defectos estructurales que el grafito ($I_D/I_G = 0,44$) y que los MWCNTs ($I_D/I_G = 0,13$). Así mismo, los MWCNTs muestran la razón I_D/I_G más baja, y por lo tanto presentarían menor desorden en comparación con el grafito y el grafeno.

De acuerdo con lo analizado anteriormente en los espectros ATR-IR de la figura 3.3, los defectos no estarían asociados a la presencia de grupos funcionales oxigenados. Dicha distorsión puede corresponder la ausencia de ciertos átomos de carbono de la red sp^2 , generando hibridaciones del tipo sp^3 [93].

Tabla 3.2. razón I_D/I_G obtenida mediante espectroscopía Raman para los materiales carbonosos usados.

Muestra	I_D/I_G
Grafito	0,44
Grafeno	0,76
MWCNT	0,13

Los valores son normalizados considerando $I_G = 1,00$ u.a.

3.4. Caracterización de las pastas carbonosas

Estos 3 materiales carbonosos (grafito, grafeno y MWCNT) se utilizan en la confección de electrodos de pasta de carbono, empleando como aglutinante el aceite mineral o el líquido iónico (IL) OPyPF₆. En total se generan 12 sistemas que se resumen en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Composición de los electrodos de pastas carbonosas.

Sistema	Componentes	Proporción en masa
Gr	grafito-aceite mineral	70:30
Gph	grafeno-aceite mineral	70:30
MWCNT	nanotubos-aceite mineral	70:30
Gr/Gph	grafito-grafeno-aceite mineral	35:35:30
Gr/MWCNT	grafito-nanotubos-aceite mineral	35:35:30
Gph/MWCNT	grafeno-nanotubos-aceite mineral	35:35:30
Gr/IL	grafito-OPyPF ₆	70:30
Gph/IL	grafeno-OPyPF ₆	70:30
MWCNT/IL	nanotubos-OPyPF ₆	70:30
Gr/Gph/IL	grafito-grafeno-OPyPF ₆	35:35:30
Gr/MWCNT/IL	grafito-nanotubos-OPyPF ₆	35:35:30
Gph/MWCNT/IL	grafeno-nanotubos-OPyPF ₆	35:35:30

3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Una vez realizada la fabricación de distintos electrodos de pasta, se analiza la superficie de los electrodos mediante SEM para obtener información morfológica, y a través de microanálisis de rayos X (EDX), para conocer información correspondiente a la composición química de las distintas superficies en estudio.

Las imágenes obtenidas a través de SEM para los sistemas sin modificar, es decir, a los que no se les ha depositado porfirinas (figura 3.6), muestran que todas las superficies son visiblemente diferentes en cuanto al tipo de aglomeración que se genera en presencia de grafito, grafeno y/o MWCNT. Estos últimos muestran claramente las estructuras alargadas características de los nanotubos de carbono. Además, se puede apreciar que existen notables diferencias morfológicas al variar el aglutinante (aceite mineral y OPyPF₆).

El microanálisis de rayos X (EDX) se realiza ajustando la imagen de la superficie de los electrodos a 1000 aumentos y se consideran 5 puntos: uno en el centro y cuatro en los bordes formando una cruz.

Se muestra el análisis por EDX para los electrodos de pastas carbonosas aglutinadas con aceite mineral, determinándose el promedio y desviación estándar de la composición a través de su porcentaje en peso (tabla 3.4) y de su porcentaje atómico (tabla 3.5). De manera análoga, se muestra el análisis para las pastas aglutinadas con IL en base al porcentaje en peso (tabla 3.6) y atómico (tabla 3.7).

Se obtiene que las superficies de los materiales carbonosos aglutinados con aceite mineral presentan un porcentaje mayoritario de carbono (superior al 94% en peso y superior al 95% atómico), proveniente principalmente desde los materiales carbonosos, y un porcentaje muy bajo de oxígeno. Este último correspondería a los átomos de oxígeno presentes en el aceite mineral, ya que el análisis de ATR-IR descrito anteriormente descartó la presencia de grupos funcionales ricos en oxígeno. Por su parte, las superficies aglomeradas con el líquido iónico presentan en su composición, presencia de átomos de P y F, los cuales conforman el anión del IL OPyPF₆.

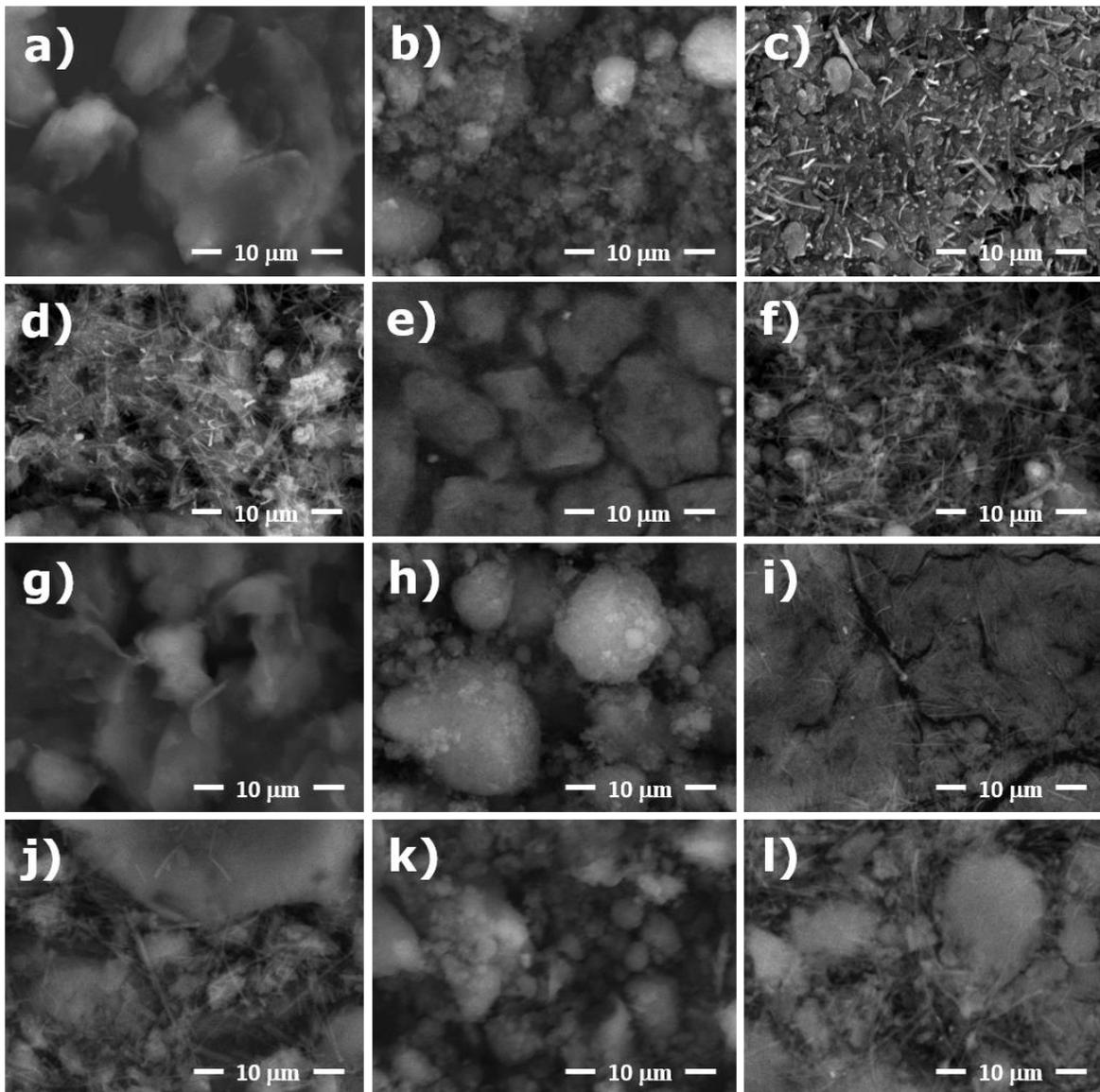


Figura 3.6. Comparación de imágenes obtenidas por SEM, para los sistemas a) Gr b) Gph, c) MWCNT, d) Gr/MWCNT, e) Gr/Gph, f) Gph/MWCNT, g) Gr/IL, h) Gph/IL, i) MWCNT/IL, j) Gr/MWCNT/IL, k) Gr/Gph/IL, l) Gph/MWCNT/IL. Magnificación: 1000X.

Tabla 3.4. Composición superficial de las pastas carbonosas aglutinadas con aceite mineral. Promedio y desviación estándar del porcentaje en peso considerando 5 puntos.

Sistema	% en peso C	% en peso O
Gr	97,04 ±0,43	3,16 ±0,26
Gph	94,31 ±0,43	5,51 ±0,43
MWCNT	96,22 ±0,49	4,20 ±0,27
Gr/Gph	95,86 ±0,28	4,14 ±0,28
Gr/MWCNT	96,74 ±0,35	3,26 ±0,35
Gph/MWCNT	96,09 ±0,41	4,12 ±0,27

Tabla 3.5. Composición superficial de las pastas carbonosas aglutinadas con aceite mineral. Promedio y desviación estándar del porcentaje atómico considerando 5 puntos.

Sistema	% atómico C	% atómico O
Gr	97,60 ±0,19	2,40 ±0,20
Gph	95,81 ±0,33	4,19 ±0,33
MWCNT	96,81 ±0,21	3,18 ±0,21
Gr/Gph	96,86 ±0,22	3,14 ±0,22
Gr/MWCNT	97,53 ±0,27	2,47 ±0,27
Gph/MWCNT	96,88 ±0,21	3,12 ±0,21

Tabla 3.6. Composición superficial de las pastas carbonosas aglutinadas con IL. Promedio y desviación estándar del porcentaje en peso considerando 5 puntos.

Sistema	% en peso C	% en peso O	% en peso F	% en peso P
Gr/IL	86,49 ±0,56	0,80 ±0,74	9,81 ±0,25	2,90 ±0,17
Gph/IL	83,75 ±0,43	2,53 ±0,28	10,41 ±0,50	3,31 ±0,15
MWCNT/IL	86,22 ±0,62	0,754 ±0,37	10,10 ±0,44	2,93 ±0,16
Gr/Gph/IL	83,28 ±0,53	1,93 ±0,52	11,61 ±0,58	3,17 ±0,34
Gr/MWCNT/IL	87,99 ±1,52	0,94 ±0,48	8,53 ±1,08	2,54 ±0,38
Gph/MWCNT/IL	85,05 ±0,74	1,14 ±0,24	10,57 ±0,64	3,24 ±0,09

Tabla 3.7. Composición superficial de las pastas carbonosas aglutinadas con IL. Promedio y desviación estándar del porcentaje atómico considerando 5 puntos.

Sistema	% atómico C	% atómico O	% atómico F	% atómico P
Gr/IL	91,60 ±0,51	0,64 ±0,59	6,57 ±0,17	1,19 ±0,07
Gph/IL	89,56 ±0,33	2,03 ±0,33	7,04 ±0,35	1,37 ±0,06
MWCNT/IL	91,43 ±0,44	0,60 ±0,29	6,77 ±0,31	1,20 ±0,07
Gr/Gph/IL	89,26 ±0,43	1,55 ±0,42	7,87 ±0,42	7,87 ±0,42
Gr/MWCNT/IL	92,54 ±1,08	0,75 ±0,38	5,68 ±0,76	1,03 ±0,16
Gph/MWCNT/IL	90,63 ±0,53	0,91 ±0,20	7,12 ±0,45	1,34 ±0,04

Las pastas carbonosas son modificadas adicionando 10 μL de una disolución de porfirina 0,2 mM preparada en mezcla de disolventes DCM/hexano 2:8 (en volumen). Para estos sistemas modificados, se realiza un microanálisis de rayos X (EDX), con la finalidad de detectar los metales centrales de los complejos (Co y Fe), mostrándose una respuesta negativa frente a la presencia de estos átomos. Esto puede deberse a la macroestructura de las porfirinas en estudio, que presentan una gran cantidad de átomos de carbono versus el único átomo metálico en la zona central.

Es importante considerar que la cantidad de porfirina de la gota que se agrega sobre los electrodos es relativamente baja (10 μL ; 0,2 mM). Por otra parte, las porfirinas se distribuyen sobre una superficie carbonosa que presenta gran porosidad (aparentemente sin formación de cúmulos), por lo que su distribución puede no ser homogénea. Considerando que las porfirinas están compuestas mayoritariamente por átomos de carbono, es difícil determinar su presencia sobre superficies que también son carbonosas, como en el caso del grafito, grafeno o MWCNT.

Para corroborar lo anterior, se realiza un depósito de porfirinas empleando 10 μL de igual concentración (0,2 mM) sobre una placa de aluminio. En la figura A5 de los anexos se muestran los depósitos de $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$ y en la figura A6 de los anexos, los depósitos de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{OEP}$ sobre aluminio. Sobre las placas de aluminio se aprecia la forma típica de sus cúmulos porfirínicos en forma de fibras. En ambas figuras se muestran cuatro aumentos diferentes, realizando acercamientos a estas estructuras que se encuentran sobre la superficie de aluminio.

La respuesta del análisis por EDX, se resume en la tabla A1 de los anexos para el caso de la modificación con $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$, y en la tabla A2 de los anexos para la modificación con $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OEP}$. Es posible observar que, al enfocar la imagen a 500 aumentos, en donde las estructuras porfirínicas de cobalto se encuentran relativamente lejos, el instrumento es capaz de detectar solamente átomos de aluminio y carbono, en donde estos últimos corresponderían solamente a los átomos de carbono de la porfirina de cobalto. Al realizar acercamientos, se detecta una mayor concentración de átomos de carbono, disminuyendo la cantidad de

aluminio. Además, al acercarse gradualmente a dichas estructuras de porfirina, se comienza a detectar la presencia de los átomos de cobalto, corroborando que estos están presentes en la muestra, a pesar de ser muy difícil su detección.

Del mismo modo, al realizar acercamientos hacia las estructuras de porfirinas de hierro, el contenido de carbono aumenta, mientras que el de aluminio disminuye gradualmente. Además, a 500 aumentos es posible determinar y cuantificar átomos de hierro. El contenido de hierro detectado sobre la placa de aluminio aumenta con los acercamientos realizados, lo que corrobora la presencia de estas porfirinas.

Con la finalidad de obtener más información acerca de las características morfológicas y de la composición química de las superficies electródicas en estudio, se realiza un análisis mediante FESEM, debido a que esta última técnica presenta mayor resolución que la microscopía SEM.

3.4.2. Microscopía electrónica de barrido (FESEM-EDX)

Las imágenes obtenidas mediante FESEM de la figura 3.7-a, muestran la superficie del electrodo de pasta de grafito (Gr) y en la figura 3.7-b el mismo sistema, pero modificado con porfirina de Co (Gr/Co). En este caso, a pesar de utilizar un microscopio que entrega mayor resolución (FESEM), tampoco es posible ver las estructuras alargadas típicas de las porfirinas en forma de fibras. Esto se puede atribuir a la superficie rugosa de los electrodos de pasta, los cuales incluyen gránulos y grietas que impedirían formar un depósito ordenado de los complejos, pero como se mencionó anteriormente, esto no significa una ausencia de las porfirinas en la pasta de carbono.

Luego, en la figura 3.8-a se presenta el electrodo de grafito aglutinado con líquido iónico (Gr/IL) y en la figura 3.8-b su respectiva modificación con porfirina de Co (Gr/IL/Co). En la figura 3.8-b sí se aprecia la modificación con dicha porfirina. El hecho de que estas estructuras alargadas en forma de fibras se generen de manera visible sobre el sistema Gr/IL y no sobre Gr, se puede atribuir al hecho de que el sustrato que contiene al líquido iónico se endurece de forma considerable en comparación con el sistema aglutinado con aceite mineral, siendo un sustrato o base de modificación más ordenado.

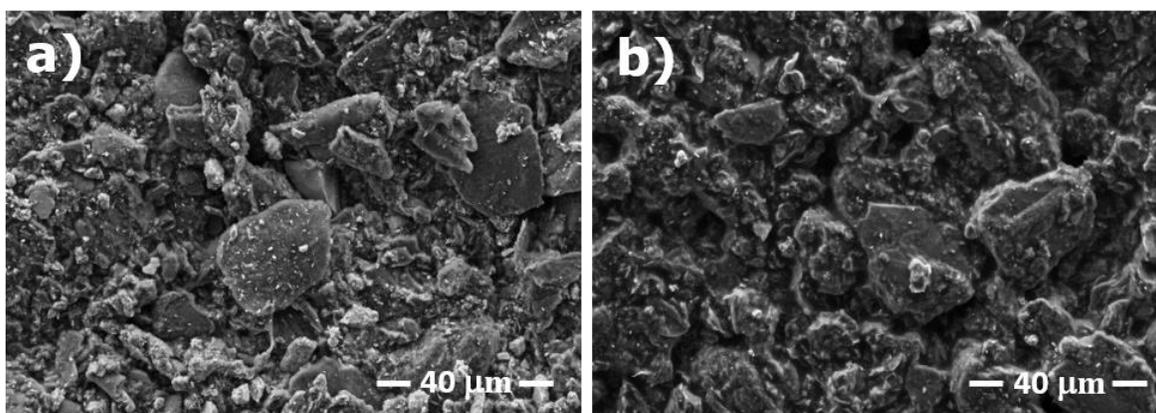


Figura 3.7. Imágenes obtenidas mediante FESEM de los sistemas a) Gr y b) Gr/Co. Magnificación: 2500X.

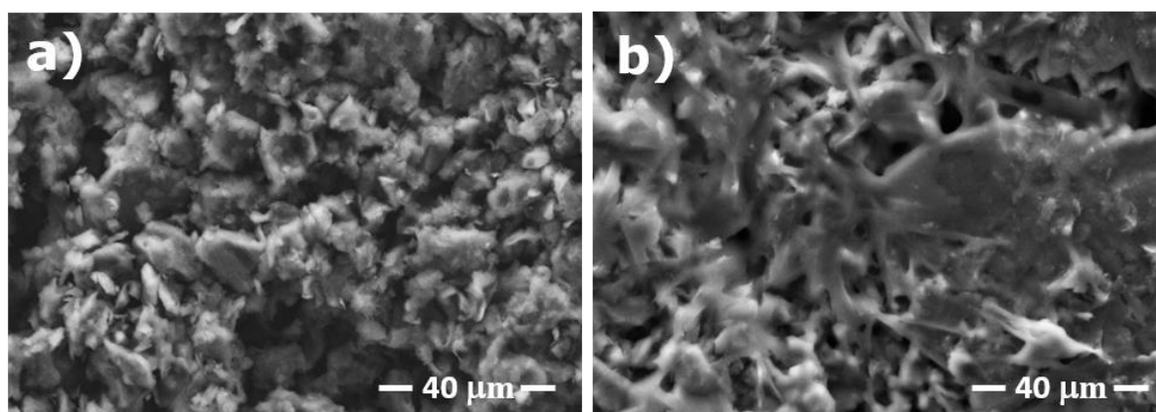


Figura 3.8. Imágenes obtenidas mediante FESEM de los sistemas a) Gr/IL y b) Gr/IL/Co. Magnificación: 2500X.

Por otra parte, la figura 3.9 entrega información morfológica del sistema MWCNT (figura 3.9-a) y del sistema MWCNT/IL (figura 3.9-b). En ambas imágenes se logra ver la forma de los nanotubos de carbono presentes en los electrodos de pasta, considerando una magnificación de 20000X.

También, al observar de forma detallada, se obtiene una mayor resolución de la imagen en el caso del sistema MWCNT/IL. Debido a que la conductividad de la muestra afecta de manera importante en la resolución de la imagen [94], se puede plantear que esta diferencia sería atribuible al efecto del aglutinante, ya que el líquido iónico es altamente conductor a diferencia del aceite mineral. La figura 3.9-c y 3.9-d presenta los mismos sistemas (MWCNT y MWCNT/IL respectivamente), pero con una magnificación de 60000X para ver la estructura de los nanotubos de carbono con mayor cercanía y claridad.

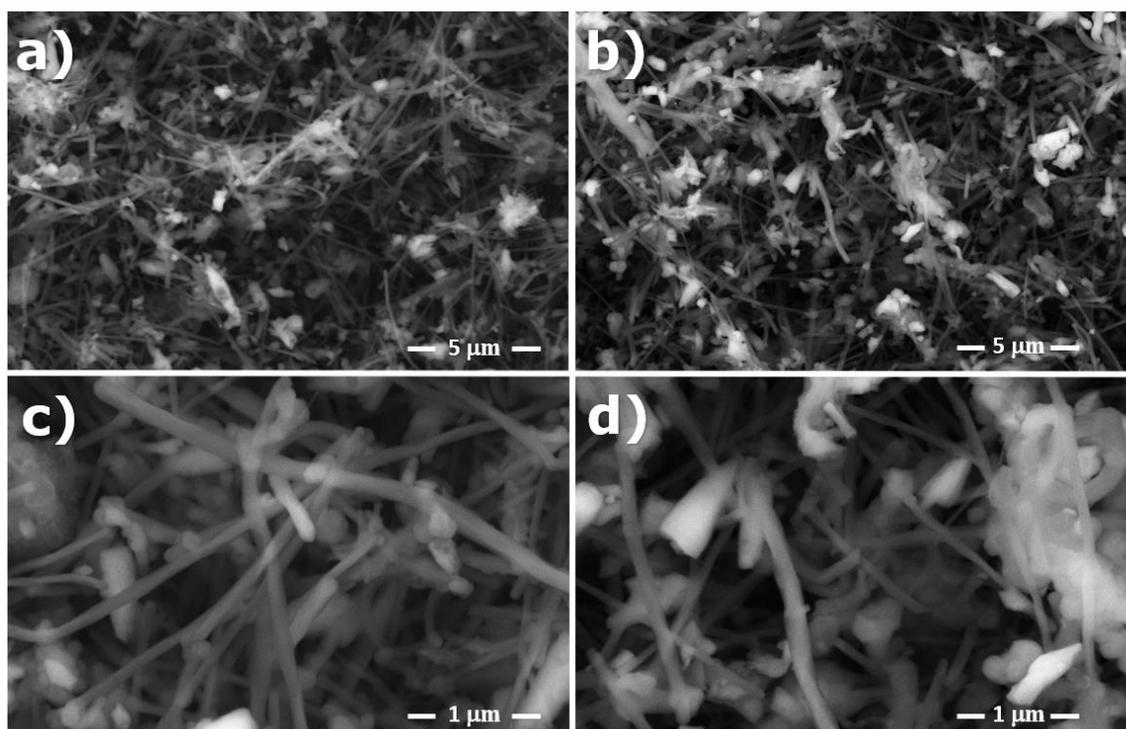


Figura 3.9. Imágenes obtenidas por FESEM de los sistemas **a)** MWCNT y **b)** MWCNT/IL a 20000X. **c)** MWCNT y **d)** MWCNT/IL a 60000X.

A través de FESEM acoplado a microanálisis de rayos X (EDX) se determina la composición química de la superficie de aquellos electrodos que, tal como se muestra en las secciones posteriores, muestran una mejor respuesta frente a las reacciones estudiadas.

El sistema Gr/IL/Co es estudiado en la figura 3.10, en donde se incluye la información de la composición en la zona seleccionada. Los datos de composición química a modo de porcentaje en peso se resumen en la tabla 3.11. En este caso se logra detectar contenido de Co de la porfirina metálica.

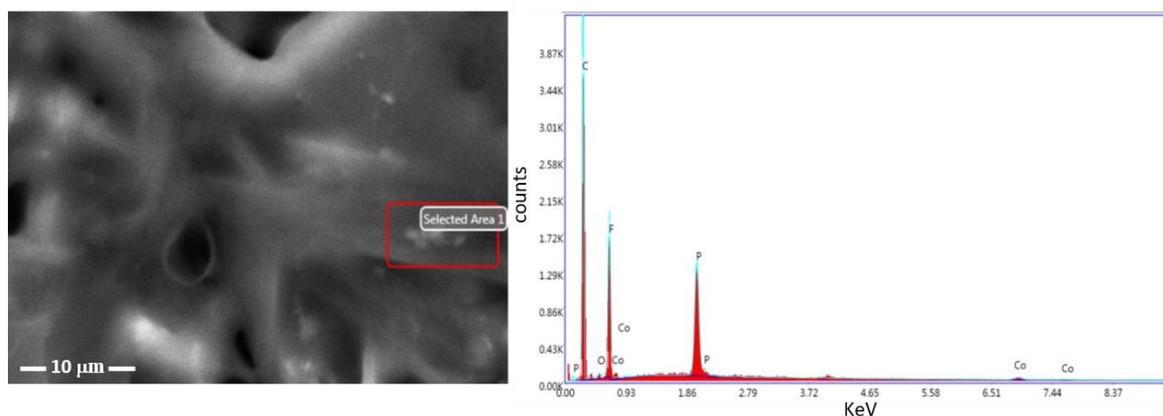


Figura 3.10. Análisis EDX para el sistema Gr/IL/Co. Magnificación: 6525X.

Tabla 3.8. Datos porcentuales en peso para el sistema Gr/IL/Co.

Magnificación	% C	% O	% F	% P	% Co
6525X	69,65	0,77	21,56	7,19	0,84

El porcentaje de Co obtenido (0,84%) es bajo, debido a que estos complejos contienen principalmente átomos de carbono y solamente un átomo de Co al centro de la macromolécula. Además, la cantidad de porfirina utilizada para realizar la modificación es baja (10 μ L, 0,2 mM). En este análisis, se detecta también contenido de P y F correspondiente al anión del líquido iónico OPyPF₆, utilizado como aglutinante en estos electrodos de pasta.

Además, en la figura 3.11 se presenta el estudio de los sistemas MWCNT (figura 3.11-a) y MWCNT/IL (figura 3.11-b), junto con los diagramas que indican el porcentaje en peso de cada elemento que compone la superficie de los electrodos. Los valores numéricos se muestran en la tabla 3.9, en donde la principal diferencia se encuentra en la presencia de átomos de flúor y fósforo en el sistema que incluye al líquido iónico, corroborando la presencia de este mismo a nivel superficial.

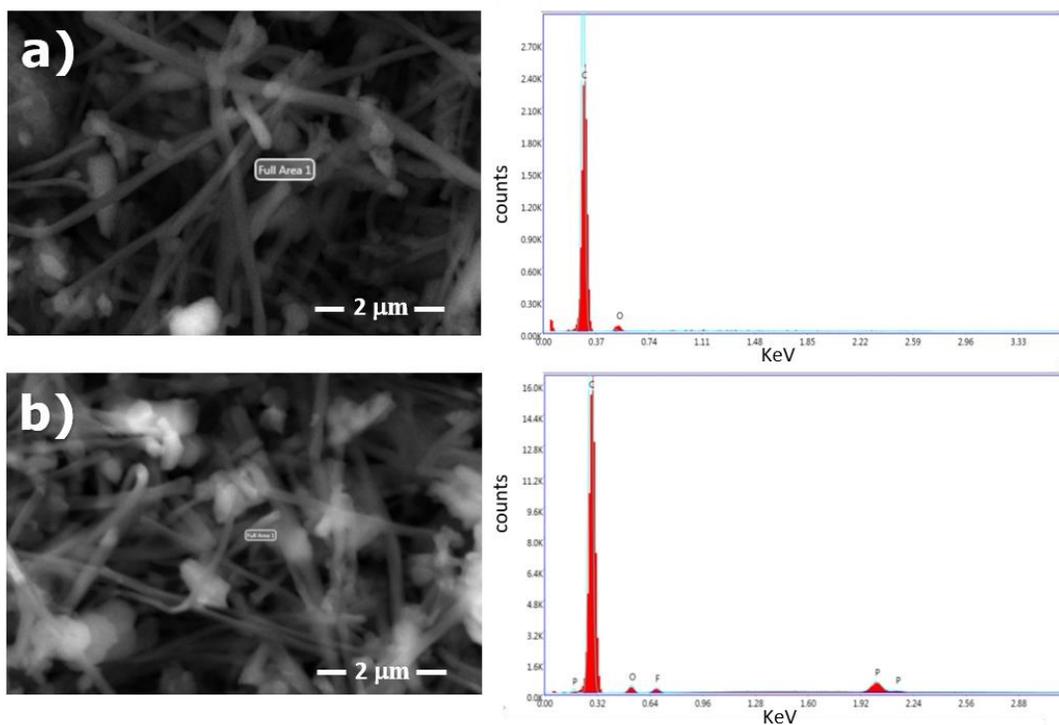


Figura 3.11 Análisis EDX para los sistemas a) MWCNT y b) MWCNT/IL.

Tabla 3.9. Datos porcentuales en peso para los sistemas MWCNT y MWCNT/IL.

Sistema	% C	% O	% F	% P
MWCNT	97,08	2,92	-	-
MWCNT/IL	89,90	6,38	2,19	1,53

3.4.3. Difracción de rayos X

Tal como se puede ver en las secciones posteriores, en el estudio de las reacciones de reducción de oxígeno, evolución de hidrógeno y oxidación de ácido gálico, se seleccionan sistemas electródicos que presentan una buena respuesta en términos electroquímicos y electrocatalíticos. Entre estos electrodos destacan Gr/IL/Co y MWCNT/IL. Para obtener más información acerca de la estructura cristalina de estos materiales y de los componentes que los conforman, se realiza el estudio de difracción de rayos X (DRX) de la figura 3.12.

La figura 3.12-a muestra señales correspondientes a las fases cristalinas del grafito en polvo. Se desarrolla un pico en $2\theta = 26,383^\circ$ asociado al plano C(002), característico de los materiales grafiticos. Este pico indica la presencia de una estructura hexagonal típica en materiales carbonosos [92].

En la figura 3.12-b se muestra el difractograma del líquido iónico OPyPF₆, de cuyas señales se desprende que la muestra posee alta cristalinidad que se ve reflejada en la alta intensidad de los picos de difracción con respecto a la línea base.

De acuerdo con el diagrama de difracción, la muestra de porfirina de Co de la figura 3.12-c, presenta baja cristalinidad debido a que se encuentra en estado amorfo. Esto se refleja en el ruido y en la baja intensidad de los picos de difracción.

Luego de estudiar los elementos que contiene el material fabricado, se analiza la figura 3.12-d, correspondiente al sistema Gr/IL sin porfirinas. Aquí se observan las señales típicas del grafito, con mayor intensidad que las señales del líquido iónico observadas principalmente entre 20° y 30° .

Por su parte, el sistema Gr/IL/Co (figura 3.12-e) muestra un difractograma muy similar al de Gr/IL, debido a que la baja cristalinidad de la porfirina de Co no permite observar los respectivos picos de difracción.

Finalmente, en la figura 3.12-d se presenta una comparación de los diagramas de difracción del grafito en polvo y de los sistemas Gr/IL y Gr/IL/Co. La figura inserta corresponde a un acercamiento entre 24° y 28° que permite analizar de manera más acabada el pico de difracción asociado al plano C(002) del grafito mencionado anteriormente y la influencia que ejerce la presencia del IL y de la porfirina de Co sobre esta señal. Aquí se aprecia que la intensidad de las señales es diferente para todos los casos, disminuyendo cuando se está en presencia de IL y de Co.

Por otra parte, en el caso de ambos sistemas, Gr/IL y Gr/IL/Co se genera un corrimiento de la señal hacia la derecha, centrándose en $26,400^\circ$ y $26,429^\circ$ respectivamente. Esto se puede deber a la tensión que ocurre en el material. A dicha tensión se le llama tensión de macrostress en donde las distancias dentro de la celda unidad varían su tamaño. Esto es el resultado de un cambio en la posición de los picos de difracción. En este caso, como el corrimiento de la señal ocurre hacia la derecha, el macrostress estaría comprimiendo a la celda unitaria, disminuyendo así los valores de los parámetros de red [95].

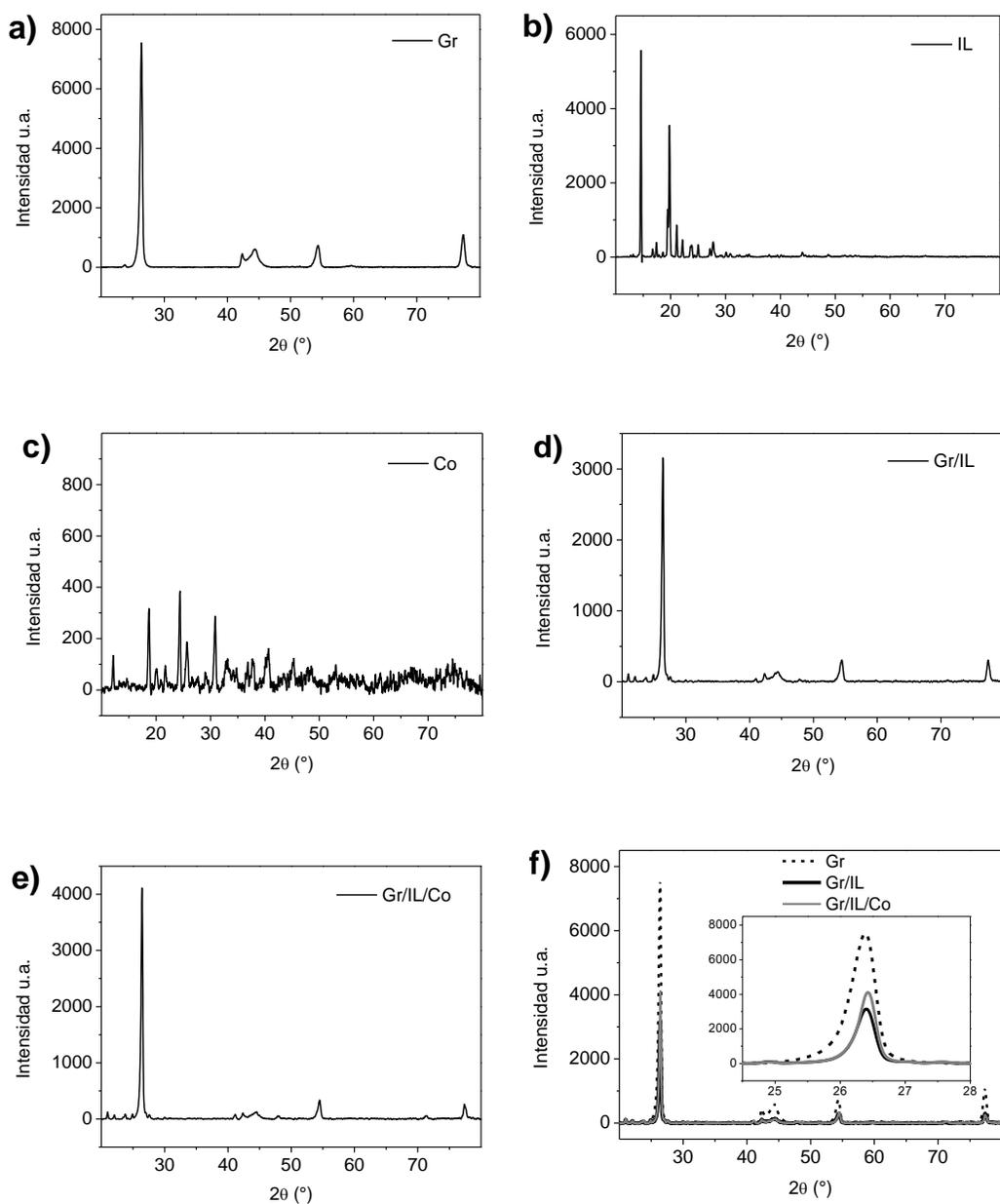


Figura 3.12. Difractogramas (DRX) de **a)** Gr grafito en polvo, **b)** IL OPyPF₆, **c)** Porfirina de Co, **d)** Sistema Gr/IL, **e)** sistema Gr/IL/Co y **f)** comparaciones.

De manera análoga y considerando que el sistema MWCNT/IL resulta ser un material eficiente y efectivo, se estudian los picos de difracción de los MWCNT en polvo, así como también para electrodo MWCNT/IL mostrado en la figura 3.13.

Se observa que la muestra de MWCNT en polvo (figura 3.13-a) corresponde a un difractograma típico de materiales carbonosos, similar al del grafito y presenta una banda principal de mayor intensidad que se encuentra en la posición angular $2\theta = 26,178^\circ$.

El difractograma de la figura 3.13-b correspondiente a MWCNT/IL, desarrolla los picos de difracción atribuibles a la presencia de los MWCNT y además, con menor intensidad se aprecian las señales asociadas al IL entre 20° y 30° .

En la figura 3.13-c se presenta la comparación de los dos sistemas, en donde la figura inserta da cuenta de un corrimiento del pico de difracción principal hacia la derecha, centrándose en $26,349^\circ$ y con menor intensidad. Este corrimiento hacia la derecha se asocia al macrostress que sufren los MWCNT en presencia del líquido iónico a través de un proceso de compresión de la celda unitaria.

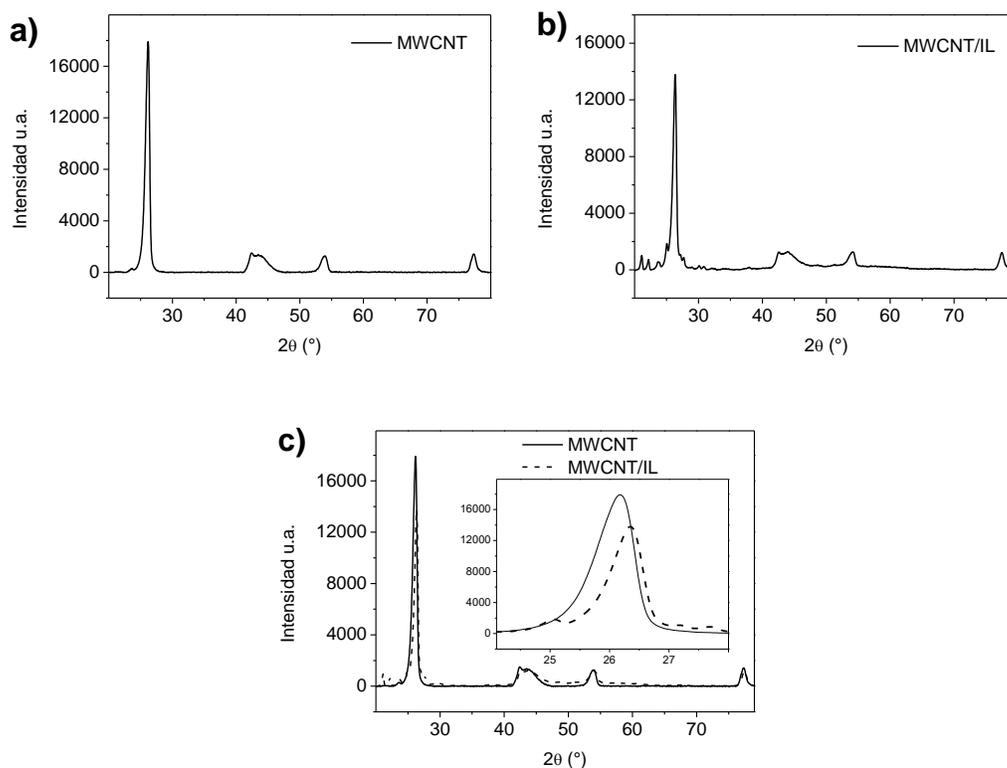


Figura 3.13. Difractogramas (DRX) de a) MWCNT en polvo, b) sistema MWCNT/IL y c) comparaciones.

3.4.4. Espectroscopía Raman

En la figura 3.14 se muestran las bandas obtenidas por Raman de los electrodos MWCNT y MWCNT/IL. Como se mencionó previamente en el apartado 3.1.2, los espectros Raman de los materiales carbonosos presentan bandas D y G asociadas al grado de desorden (hibridación sp^3) y orden (hibridación sp^2) respectivamente.

En la figura 3.14 se observan claramente las bandas D (1358 cm^{-1}) y G (1585 cm^{-1}). De acuerdo con la literatura, la banda G de los MWCNTs suele ser más intensa que en otros materiales carbonosos estudiados. Este efecto estaría asociado al gran estrés de compresión que sufren los enlaces C=C de las paredes de los nanotubos [96].

Los nanotubos de carbono de pared múltiple están compuestos por múltiples cilindros concéntricos de grafito y los espectros Raman dependen fundamentalmente de sus arreglos cristalinos. Tal como se mencionó anteriormente, la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) se considera como una medida del grado de grafitización (dependiente de la cantidad de defectos estructurales asociados a hibridaciones sp^3).

Los sistemas MWCNT y MWCNT/IL presentan la misma relación I_D/I_G (0.13), lo cual es esperable, ya que la presencia de IL no debería afectar el número de defectos presentes en la estructura de los MWCNTs.

Además, se muestra una tercera banda denominada 2D (2701 cm^{-1}). Esta banda es de interés, ya que la relación I_{2D}/I_D se considera como un indicador de orden a largo alcance [96,97], es decir, interacciones que ocurren entre nanotubos a una cierta distancia, y no dentro de su estructura interna. Tal como se observa en la figura 3.14, la banda 2D del sistema MWCNT/IL aumenta significativamente su intensidad en comparación con el sistema MWCNT. Así, la relación I_{2D}/I_D para los sistemas en ausencia de IL y en presencia de este aumenta de 5.9 a 10.1, indicando claramente que la variación del aglutinante usado influye notablemente en el orden a largo alcance de los sistemas estudiados.

Este efecto se puede deber al hecho de que el IL es altamente conductor, facilitando la interacción de los electrones π entre estructuras vecinas de nanotubos.

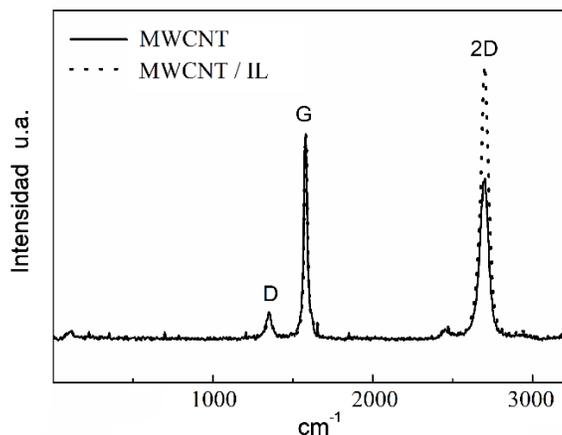


Figura 3.14. Espectros Raman para los sistemas MWCNT y MWCNT/IL.

3.4.5. Determinación del área electroactiva

Para determinar el área electroactiva de los electrodos fabricados, se realiza un estudio de velocidad de barrido entre 0,02 y 0,12 V·s⁻¹, utilizando la cupla redox Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆²⁻.

La figura 3.15 muestra el efecto de la variación de la velocidad de barrido en los sistemas Gr y Gr/IL y sus respectivas modificaciones con porfirinas, mientras que en la figura 3.16 se muestra el estudio para los sistemas MWCNT, MWCNT/IL y MWCNT/IL*.

El sistema MWCNT/IL* contiene un 70% de MWCNT y un 30% aglutinante. En este caso particular, el aglutinante es una mezcla de líquido iónico y aceite mineral 1:1 en masa. Como se explica posteriormente en la sección 5, este electrodo es fabricado de forma puntual para estudiar la oxidación de ácido gálico, en donde el sistema MWCNT/IL es muy capacitivo y no permite observar la respuesta redox de forma adecuada.

Con los valores de corriente de pico (I_p) y de la velocidad de barrido (ν), se grafica $\text{Log}(I_p)$ vs $\text{Log}(\nu)$, cuyas ecuaciones de la recta se resumen en la tabla 3.10. Dado que las pendientes son cercanas a 0,5, se considera que los sistemas están controlados por difusión [83]. Luego, al graficar I_p vs $\nu^{1/2}$, y empleando la ecuación de Randles-Sevcik para sistemas reversibles controlados por difusión (ecuación 3.3), se calcula el área electroactiva para todos los electrodos [83]:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot C_o \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \quad (3.3)$$

Aquí, la concentración de la especie electroactiva (C_o) es $9 \cdot 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, el coeficiente de difusión (D) es $6.5 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [85], el número de electrones transferidos (n) es 1 y A es el área electroactiva que se desea determinar. El valor de área geométrica para todos los sistemas es $0,031 \text{ cm}^2$.

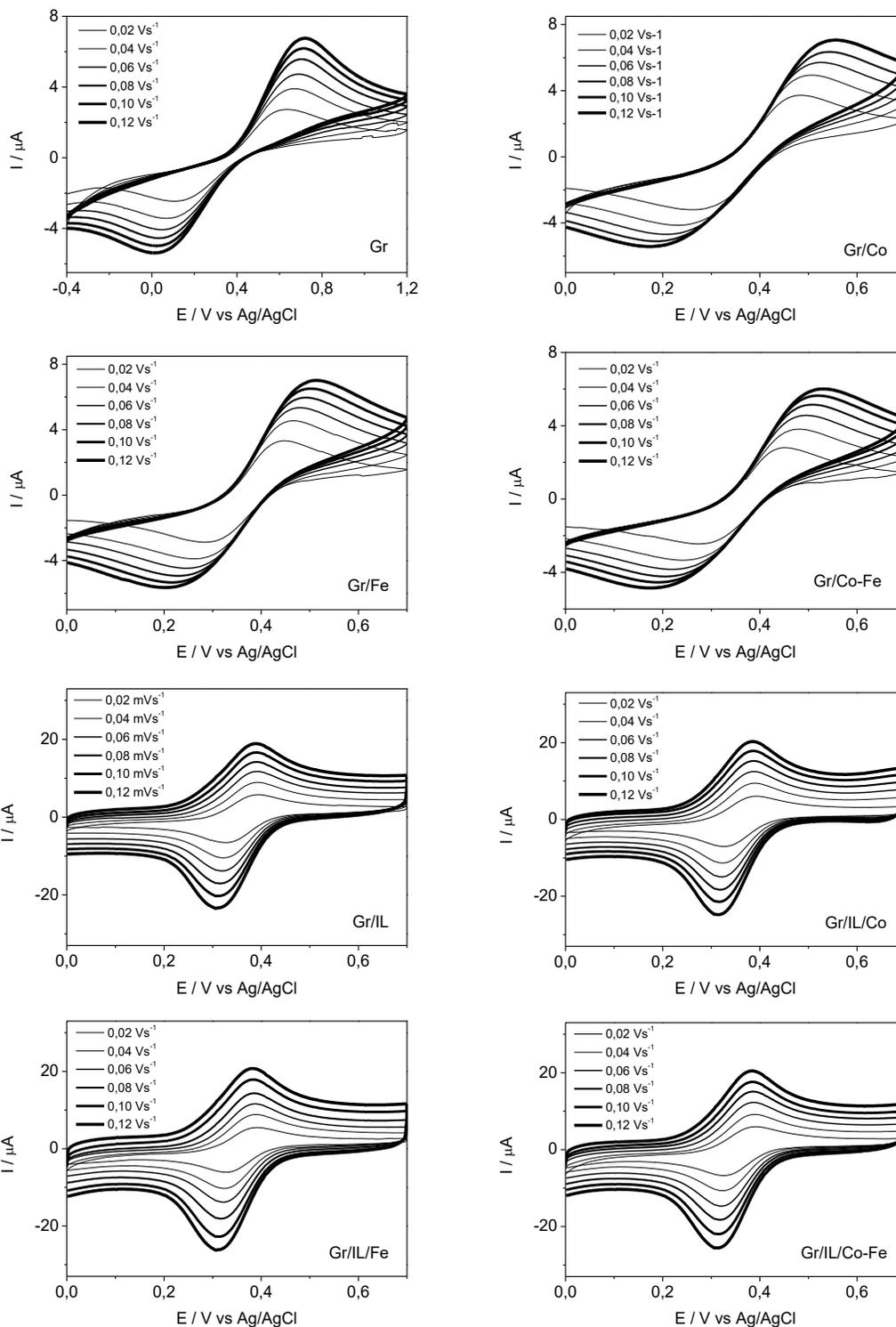


Figura 3.15. Estudio de velocidad de barrido para los sistemas Gr, Gr/IL y sus respectivas modificaciones con porfirinas, frente a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ 0,09 M ($9 \cdot 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{cm}^3$) saturado de argón. $\nu = 0,02 - 0,12 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

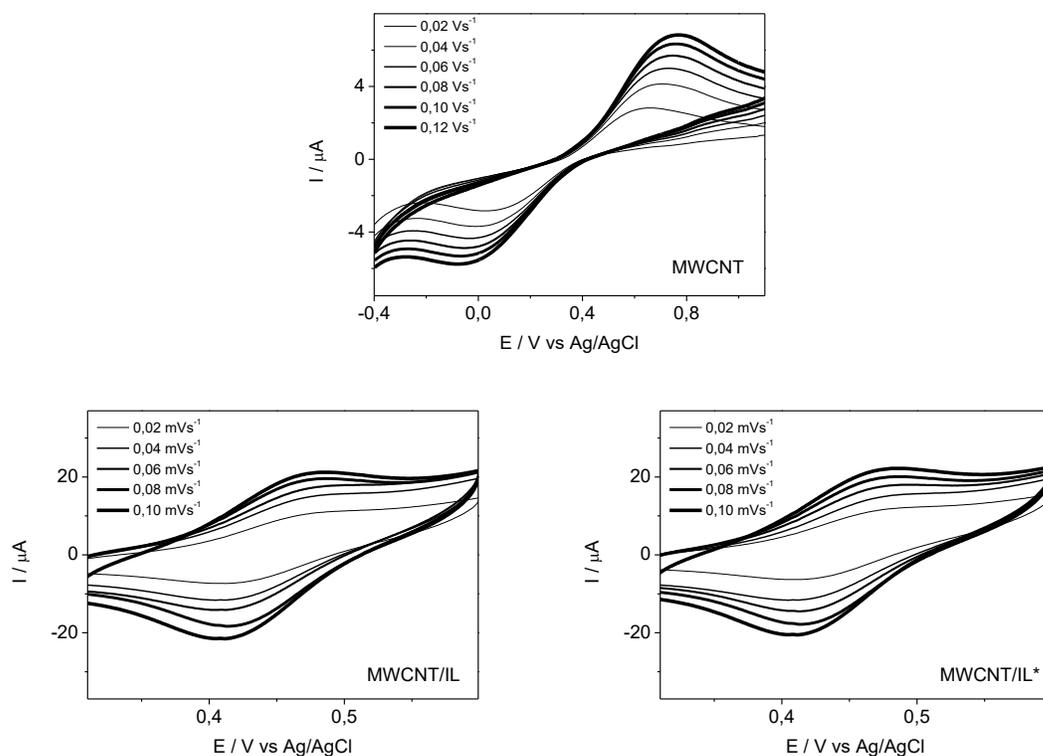


Figura 3.16. Estudio de velocidad de barrido para los sistemas MWCNT, MWCNT/IL y MWCNT/IL*, frente a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ $0,09 \text{ M}$ ($9 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^3$) saturado de argón. $\upsilon = 0,02 - 0,12 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

De acuerdo con la tabla 3.8, los electrodos que utilizan aceite mineral como aglutinante presentan áreas electroactivas muy similares al valor de área geométrica ($\approx 0,03 \text{ cm}^2$), mientras que aquellos sistemas que han incorporado al líquido iónico aumentan considerablemente su valor de área electroactiva, alcanzando valores cercanos a $0,1 \text{ cm}^2$.

Lo anterior puede significar que la presencia del líquido iónico estaría aumentando el número de sitios activos sobre la superficie de los sistemas, en donde ocurrirán las reacciones electroquímicas, influyendo directamente en el área electroactiva de los electrodos.

Tabla 3.10. Datos obtenidos desde estudio de la velocidad de barrio, a través de las gráficas $\text{Log}(I_p)$ vs $\text{Log}(v)$ y I_p vs $v^{1/2}$, y la determinación del área electroactiva (A).

Sistema	$\text{Log } I_p$ vs $\text{Log } v$	R^2	I_p vs $v^{1/2}$	R^2	A (cm ²)
Gr	$Y=0,507X+1,297$	0,999	$Y=19,69X-0,055$	0,999	0,032
Gr/Co	$Y=0,390X+1,235$	0,998	$Y=18,44X+0,177$	0,998	0,029
Gr/Fe	$Y=0,419X+1,238$	0,998	$Y=18,19X+0,822$	0,997	0,029
Gr/Co-Fe	$Y=0,456X+1,213$	0,999	$Y=16,80X+0,397$	0,998	0,027
Gr/IL	$Y=0,693X+1,914$	0,999	$Y=65,11X-4,013$	0,997	0,105
Gr/IL/Co	$Y=0,683X+1,933$	0,999	$Y=70,02X-4,358$	0,995	0,113
Gr/IL/Fe	$Y=0,722X+1,953$	0,999	$Y=69,70X-4,984$	0,991	0,112
Gr/IL/Co-Fe	$Y=0,682X+1,925$	0,999	$Y=69,10X-4,313$	0,995	0,112
MWCNT	$Y=0,492X+1,294$	0,996	$Y=19,49X+0,172$	0,996	0,031
MWCNT/IL	$Y=0,411X+1,744$	0,995	$Y=58,18X+3,127$	0,993	0,094
MWCNT/IL*	$Y=0,453X+1,797$	0,999	$Y=64,82X+1,571$	0,999	0,105

Sección 3 - Reacción de reducción de oxígeno

En este trabajo, la reacción de reducción de oxígeno (ORR) se emplea a modo de reacción de prueba, ya que además de ser experimentalmente fácil de realizar, ha sido ampliamente estudiada y se sabe que es una reacción centrada en el metal central de los complejos aza-macrocíclicos [98-100]. A continuación, se presenta un estudio electrocatalítico de los sistemas confeccionados frente a esta reacción.

3.5. Efecto de los materiales carbonosos

La figura 3.17 muestra los perfiles voltamétricos de los electrodos de pastas de grafito, grafeno y nanotubos de carbono de pared múltiple aglutinadas con aceite mineral, para obtener los sistemas Gr, Gph y MWCNT respectivamente, además de las posibles combinaciones entre ellos (Gr/Gph, Gr/MWCNT y Gph/MWCNT). Los voltamogramas presentan la respuesta frente a la ORR (en saturación de oxígeno) y se contrastan con la respuesta de los sistemas en atmósfera inerte de argón, es decir, en ausencia de oxígeno.

El sistema Gr genera una respuesta voltamétrica característica de este material, con un pico de reducción de oxígeno bien definido cercano a $-0,4$ V. Los sistemas que contienen grafeno (Gph, Gr/Gph, Gph/MWCNT) presentan una respuesta más capacitiva en relación con el resto de los electrodos y no desarrollan un proceso de reducción de oxígeno bien definido. Se observa en este caso, que los perfiles voltamétricos en presencia y en ausencia de oxígeno son relativamente similares.

Por su parte, el sistema MWCNT entrega un perfil con una gran respuesta en corriente para el proceso de reducción, cuyo potencial de pico se encuentra cercano a $-0,5$ V, cuando el sistema se encuentra en saturación de oxígeno. En atmósfera inerte, no se generan procesos relacionados con la ORR. Por último, el sistema Gr/MWCNT se muestra más capacitivo en relación con el sistema MWCNT. También se aprecia que al incluir grafito en la mezcla para

obtener el sistema Gr/MWCNT, la respuesta no muestra mejoras en términos de desplazamiento de potencial ni tampoco en términos de corriente. Con esto, los electrodos que entregan resultados más satisfactorios son los sistemas Gr y MWCNT.

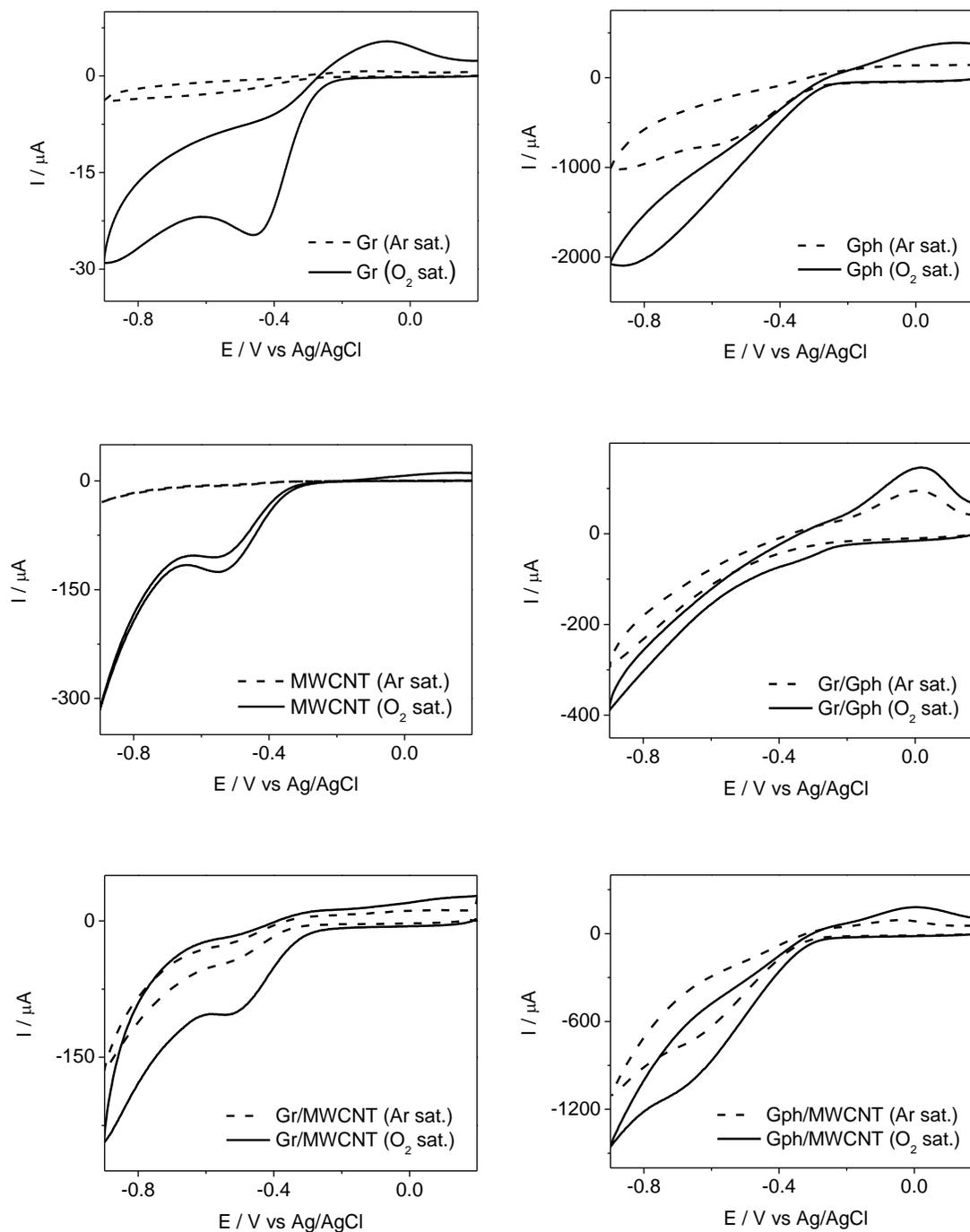


Figura 3.17. Perfiles voltamétricos de los sistemas carbonosos aglutinados con aceite mineral en NaOH 0,1 M en saturación de Ar y O₂. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.6. Efecto del líquido iónico

Una vez determinada la actividad electroquímica y electrocatalítica de los electrodos aglutinados con aceite mineral, se realiza el estudio de las pastas carbonosas aglutinadas con el IL sintetizado y caracterizado anteriormente.

Luego de fabricar los electrodos con pastas que contienen los tres materiales carbonosos, además de las mezclas de ellos, se emplean estos electrodos para determinar su actividad frente a la ORR en una disolución de NaOH 0,1 M, tanto en ausencia como en presencia de oxígeno.

Al sumergir los distintos sistemas en la disolución de NaOH 0,1 M, aquellos sistemas que contienen grafeno (Gph/IL, Gr/Gph/IL y Gph/MWCNT/IL) se desagregan, vaciándose el contenido de los electrodos sobre la disolución. Por esta razón, solo se presentan los perfiles voltamétricos de los sistemas que resisten el contacto con la disolución acuosa (figura 3.18).

Se puede observar que el sistema Gr/IL en atmósfera inerte no presenta procesos de reducción asociados a la ORR, mientras que, en saturación de oxígeno, se genera un pico de reducción bien definido, con un potencial de pico cercano a -0,3 V. Los sistemas que contienen MWCNT, se muestran activos frente a la ORR y son más resistivos que el electrodo de pasta de grafito. Por su parte, el sistema MWCNT/IL, genera un pico de reducción cercano a -0,35 V, al igual que el sistema Gr/MWCNT/IL que entrega un perfil voltamétrico similar.

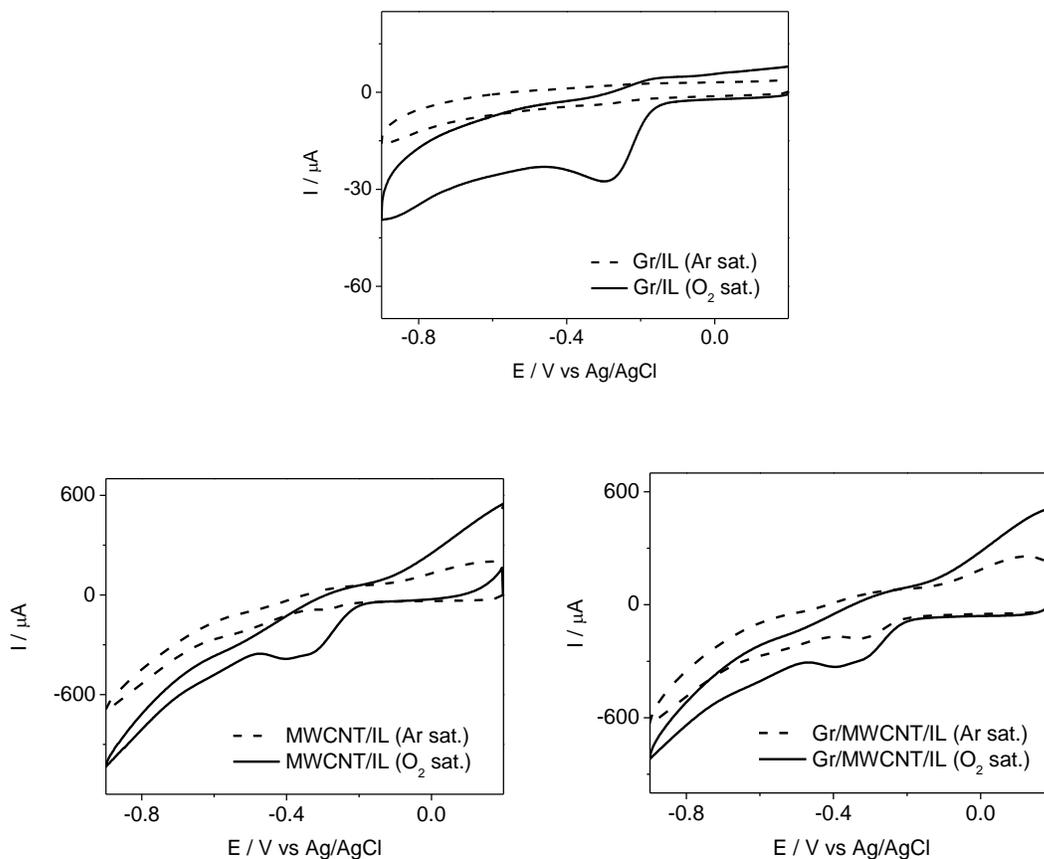


Figura 3.18. Perfiles voltamétricos para los sistemas carbonosos aglutinados con IL en NaOH 0,1 M saturación de Ar y O_2 . $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la figura 3.19 se realiza la comparación entre los sistemas carbonosos aglutinados con aceite mineral y aglutinados con IL. Los tres sistemas estudiados muestran un efecto electrocatalítico frente a la ORR cuando se emplea el IL como aglutinante, ya que, en todos los casos, se genera un desplazamiento de potencial importante hacia valores menos negativos, siendo energéticamente más favorables.

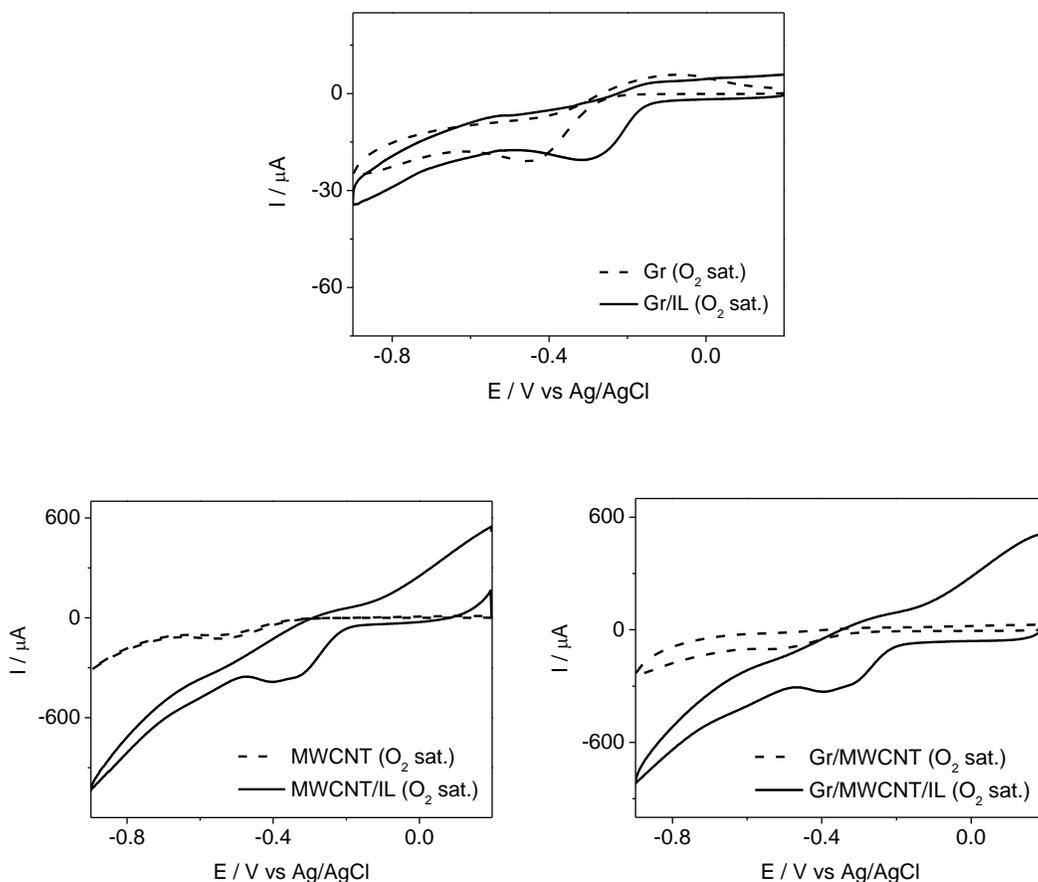


Figura 3.19. Perfiles voltamétricos para los sistemas carbonosos aglutinados con aceite mineral y con IL en NaOH 0,1 M saturación de O_2 . $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.7. Efecto de la modificación con porfirinas

Considerando los perfiles voltamétricos de los sistemas carbonosos aglutinados con aceite mineral y con IL, se realiza la modificación de los electrodos añadiendo una gota de disolución de porfirinas sobre su superficie. En este caso se emplean disoluciones de $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$ y $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OEP}$ 0,2 mM en una mezcla de disolventes DCM-hexano en proporción 2:8. Se prepara también una mezcla de ambas disoluciones de porfirinas, en proporción 1:1 en volumen.

Se emplea esta mezcla de disolventes (DCM-hexano 2:8), ya que el DCM además de disolver a las porfirinas, provoca la disolución no deseada del líquido iónico presente en la superficie del electrodo que se desea modificar. Por esta razón, se adiciona hexano a la mezcla, con la finalidad de producir una variación de la polaridad de la disolución, de tal forma que se disuelvan las porfirinas, pero no el IL del electrodo luego de la adición de una gota de disolución modificadora.

Al añadir una gota de disolución de porfirina (en DCM-Hexano 2:8) sobre las distintas superficies de pasta, los sistemas que contienen grafeno y/o MWCNT, tampoco resisten la modificación y la superficie pierde su grado de compactación. Las superficies que no se desagregan luego de la modificación con porfirinas corresponden a los sistemas Gr y Gr/IL.

Las respuestas voltamétricas del sistema Gr sin modificar y modificado con porfirinas se presentan en la figura 3.20, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno (saturación de O₂ y saturación de Ar respectivamente). En la figura 3.20 se puede apreciar que los electrodos de pasta de Gr son activos frente a la ORR y cuando se estudian en atmósfera inerte (saturación de Ar), insinúan un proceso de reducción de bajas corrientes, atribuibles a los procesos redox del centro metálico de las porfirinas.

Al emplear la disolución de Co^{II}OEP, generándose el sistema Gr/Co, ocurre un desplazamiento de potencial hacia valores menos negativos con un pico de reducción cercano a -0,35 V, favoreciendo su capacidad electrocatalítica y aumentando la respuesta en corriente en relación con el sistema sin modificar.

Cuando se emplea la disolución de Fe^{III}OEP, para generar el sistema Gr/Fe, el potencial se desplaza levemente hacia valores más negativos, obteniéndose un pico de reducción próximo a -0,5 V, pero aumentando la respuesta en corriente.

Cuando se utiliza la mezcla de porfirinas, para obtener el sistema Gr/Co-Fe, se observan dos procesos de reducción. El primer proceso presenta un potencial de pico cercano a -0,3 V, por lo que se puede asociar a una reducción que involucra al centro metálico de

Co^{II}. El segundo proceso presenta un potencial de pico cercano a -0,6 V, asociándose a una reducción mediada por el centro metálico de Fe^{III}. La existencia de estos dos procesos correspondería a transferencias de electrones en dos sitios activos de distinta naturaleza, debido a la presencia ambos centros metálicos (Co^{II} y Fe^{III}).

Es importante señalar que cuando se emplea el sistema Gr/Co-Fe, la aparición del primer proceso catódico es levemente desplazado hacia valores de potencial menos negativos. Según un estudio previo realizado empleando las mismas dos porfirinas sobre una superficie de carbón vítreo [101], este desplazamiento se debe a la presencia del complejo de Fe^{III} en la mezcla, que estaría mejorando las propiedades catalíticas del centro de Co^{III}, frente a la ORR, produciendo un efecto sinérgico que es considerablemente mayor en términos de desplazamiento de potencial, cuando se utilizan electrodos de carbón vítreo.

Una posible explicación para este fenómeno puede ser fundamentada en que la reacción redox entre Co^{III} y Fe^{II} es espontánea produciendo simultáneamente la reducción de Co^{III} a Co^{II} ($E^\circ = 1,92$ V) y la oxidación de Fe^{II} a Fe^{III} ($E^\circ = 0,77$ V) [85]. De esta manera, la interacción entre dos sitios cercanos de Fe^{II} y Co^{III} genera un movimiento de electrones desde el Fe hacia el Co.

Así, la mayor densidad de carga en el Co, producto de la interacción con el Fe a potenciales menores que los esperados en ausencia de Fe, permite una oxidación a menor potencial. De esta forma, se genera con mayor facilidad la especie intermediaria Co^{III}(O₂^{•-}), requiriendo solamente una interacción cercana entre ambos sitios metálicos.

Esta interacción puede darse a través de los ligandos de las porfirinas metálicas, ya que presentan un sistema de anillos aromáticos, que permitirían deslocalizar la carga de ambos centros a través de interacciones π [101]. Por lo tanto, la diferencia de los valores de E° de ambos metales, favorecería la interacción del centro de Co con el oxígeno, generando el desplazamiento del primer pico de reducción hacia potenciales menos negativos, debido al menor requerimiento energético para reducir la especie con ayuda del centro metálico de Fe.

Esto también explica el desplazamiento del segundo pico de reducción hacia valores negativos, debido a la dificultad para reducir a otra especie, ya que está traspasando su densidad de carga al Co^{III} [101].

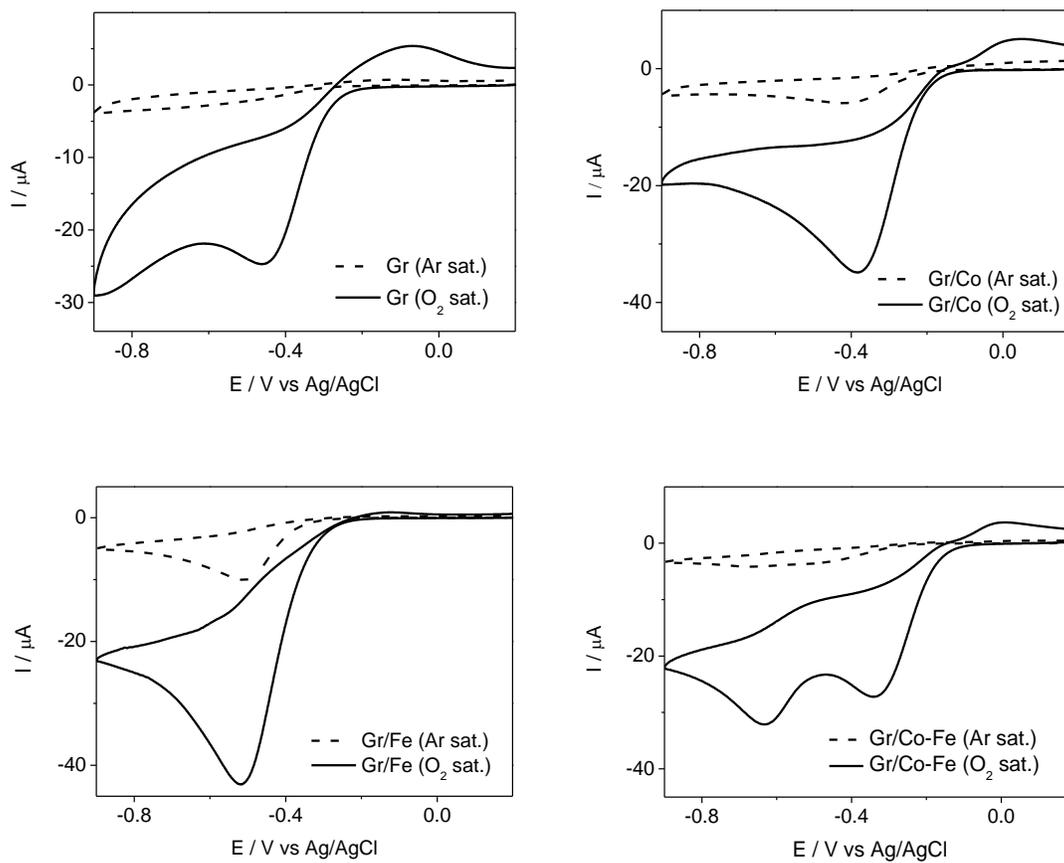


Figura 3.20. Perfiles voltamétricos del sistema Gr y sus modificaciones con $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OEP}$ y mezcla Co-Fe en NaOH 0,1 M saturación de Ar y O_2 . $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Posteriormente, se realiza la modificación de los electrodos de pasta de Gr aglutinadas con IL. Los perfiles voltamétricos para el sistema Gr/IL y sus respectivas modificaciones con porfirinas se presentan en la figura 3.21 tanto en presencia como en ausencia de oxígeno.

En la figura 3.21 se puede apreciar que, en atmósfera inerte de Ar, los sistemas no desarrollan procesos relacionados a la ORR. Aquellos sistemas que contienen Fe^{III}OEP (Gr/IL/Fe y Gr/IL/Co-Fe) muestran la insinuación de un proceso electroquímico entre -0,3 y -0,5 V y correspondería a la cupla Fe^{II}/Fe^{III} [85].

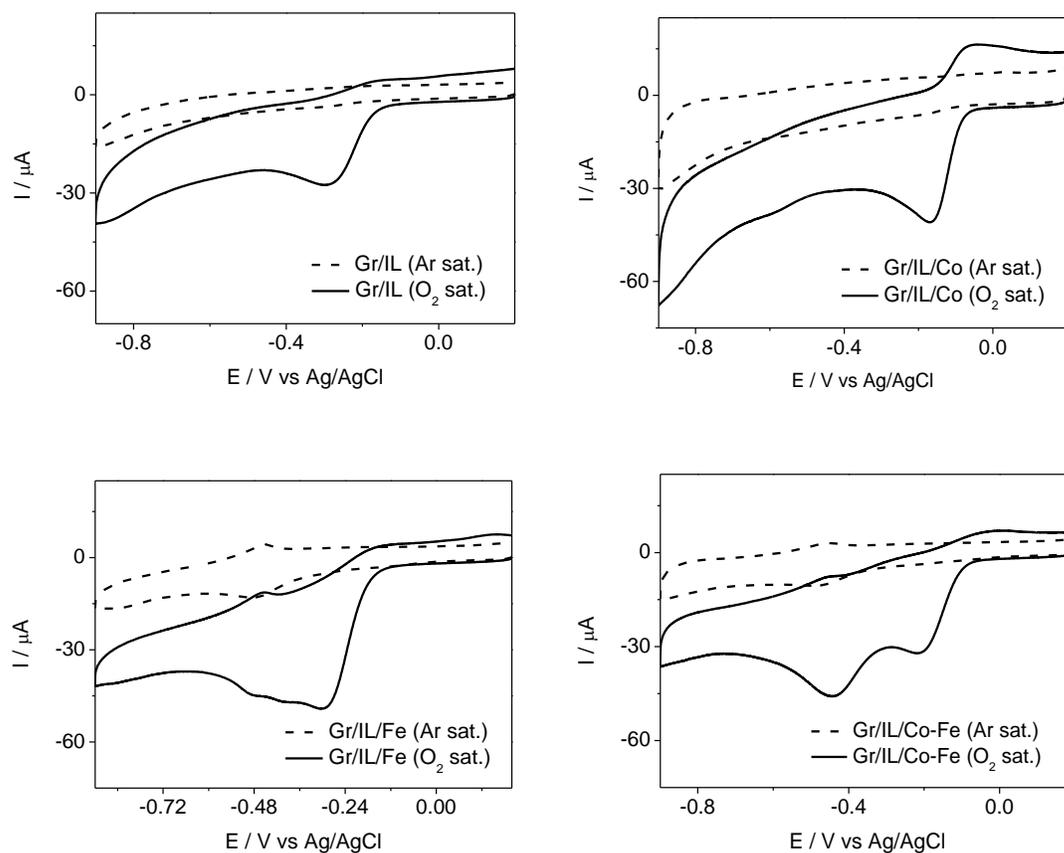


Figura 3.21. Perfiles voltamétricos para el sistema Gr/IL y sus modificaciones con porfirinas, en NaOH 0,1 M, en saturación de O₂. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

A modo de comparación, en la figura 3.22 se muestran las respuestas voltamétricas de los electrodos Gr, Gr/IL y sus respectivas modificaciones con porfirinas metálicas. De acuerdo con lo observado, los sistemas que contienen porfirinas catalizan la ORR en términos de desplazamiento de potencial hacia valores menos negativos (porfirina de Co y mezcla Co-Fe) y en términos de aumento de corriente (porfirina de Fe).

Para los sistemas que no contienen IL (figura 3.22-a), el sistema energéticamente más favorable es Gr/Co-Fe, seguido por Gr/Co, Gr y finalmente Gr/Fe, mientras que en el caso de los sistemas aglutinados con IL (figura 3.22-b), el sistema que muestra mayor desplazamiento de potencial es Gr/IL/Co, seguido por Gr/IL/Co-Fe y finalmente los sistemas Gr/IL/Fe y Gr/IL.

Es interesante destacar que, en ambos casos, cuando el sistema es modificado con la mezcla de porfirinas se producen dos procesos de reducción que se deben a la presencia de ambos centros metálicos de Co y de Fe, debido a la zona de potencial, tal como ha sido estudiado anteriormente, empleando la mezcla de complejos Co-Fe sobre una superficie de carbón vítreo [101].

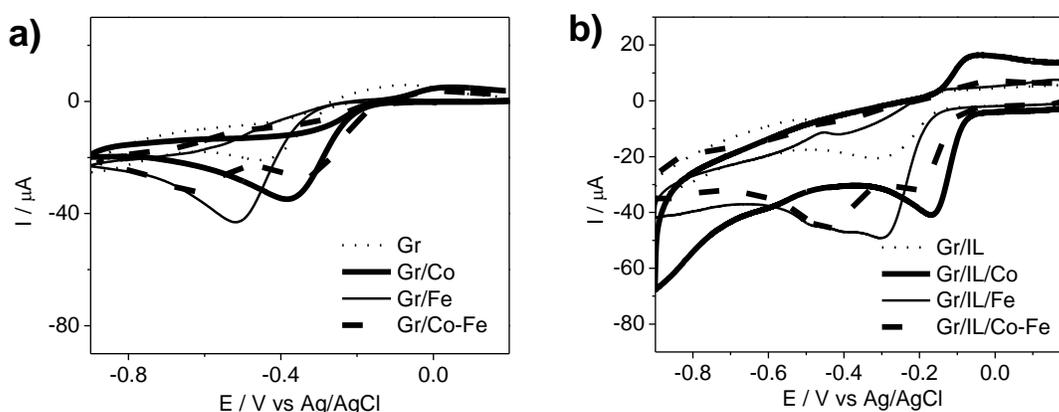


Figura 3.22. Perfiles voltamétricos empleando a) Gr, b) Gr/IL y sus respectivas modificaciones con porfirinas, en NaOH 0,1 M saturado de O₂. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.8. Caracterización eléctrica y electroquímica

En la figura 3.23 se muestran las respuestas voltamétricas de los sistemas en estudio frente a la ORR, además de los gráficos de Nyquist, en presencia de oxígeno, en un intervalo de frecuencias de 100000 Hz a 1 Hz y aplicando una perturbación en el potencial de pico medio $E_{p/2}$ de cada uno de los sistemas.

En la figura 3.23-a se muestran las respuestas de los electrodos de pasta de carbono en ausencia y presencia de IL, y en ausencia y presencia de porfirina de cobalto (Co). Las figuras 3.24-b y 3.24-c presentan los mismos sistemas, pero modificados con porfirina de hierro (Fe) y con la mezcla de porfirinas (Co-Fe) respectivamente.

En estos gráficos se aprecia que el electrodo Gr/IL muestra un desplazamiento de potencial para la ORR que indica que es más favorable energéticamente con respecto a Gr sin líquido iónico. También es posible observar que existe un efecto catalítico en términos de potencial, cuando se utilizan los sistemas Gr/Co y Gr/Co-Fe, con respecto a los electrodos que no han sido modificados con porfirinas.

Por su parte, el sistema Gr/Fe muestra efecto catalítico en términos de corriente. De la misma forma, se observa que estos efectos catalíticos son incrementados cuando los electrodos contienen al IL, dando cuenta así de un efecto sinérgico entre el IL y las porfirinas, siendo Gr/IL/Co el sistema más electrocatalítico con un potencial de pie de onda de -0,06 V frente a Ag/AgCl. Es importante mencionar que cuando los sistemas se miden en saturación de argón, es decir, en ausencia de oxígeno, no se observan procesos redox.

Las gráficas de Nyquist de la figura 3.23, están modeladas a través del circuito equivalente de la figura 3.24, en donde se observa una resistencia a la solución (R_s), una resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), un elemento de Warburg (W) debido a la difusión de especies, un capacitor (C) que da cuenta de la generación de una doble capa sobre la superficie del electrodo en contacto con la disolución y un elemento de fase constante (CPE) debido a una serie de condiciones que alejan al sistema de la idealidad, destacando principalmente los efectos de rugosidad y porosidad superficial característico de los electrodos de pasta de carbón, así como también, a reacciones que suceden en varios pasos [88,102].

Las gráficas de Nyquist de la figura 3.23 muestran semicírculos que dan cuenta de los valores de R_{ct} [102]. Los sistemas más electrocatalíticos son los que presentan semicírculos más pequeños. De esta forma y de manera coherente a lo obtenido por voltametría cíclica, el sistema Gr/IL presenta menor valor de R_{ct} en comparación con Gr. Lo mismo ocurre cuando la superficie de los electrodos es modificada con porfirinas.

Las gráficas de Nyquist también dejan evidencia del efecto sinérgico generado entre el IL y las porfirinas, ya que los sistemas que contienen ambos componentes, es decir, Gr/IL/Co, Gr/IL/Fe y Gr/IL/Co-Fe, son los que muestran semicírculos más pequeños, siendo Gr/IL/Co el electrodo que muestra menor valor de R_{ct} . Los potenciales de pie de onda (E_o) y los valores de R_{ct} se resumen en la tabla 3.11.

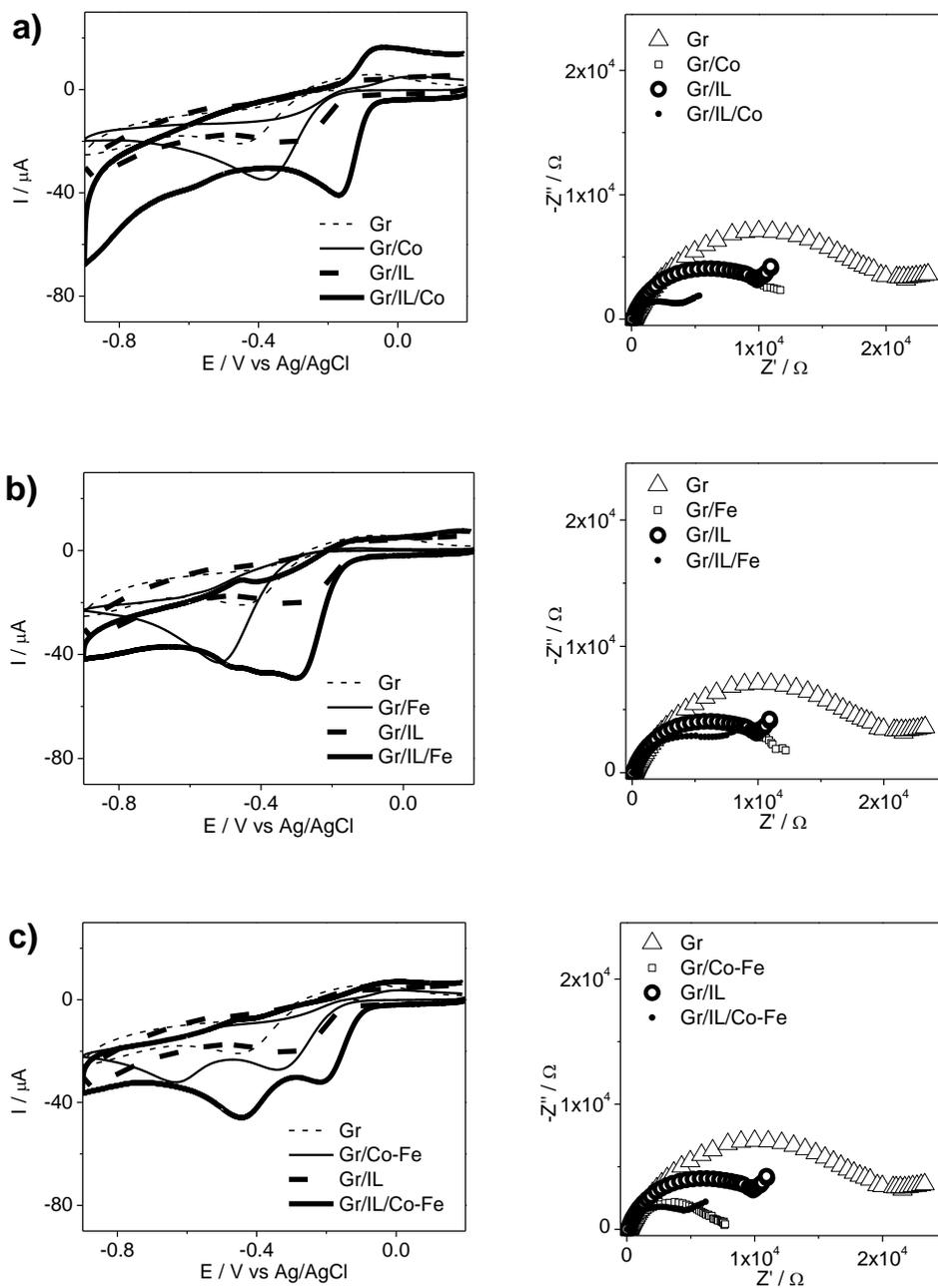


Figura 3.23. Perfiles voltamétricos ($v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) y gráficas de Nyquist ($100000 \text{ Hz} - 1 \text{ Hz}$ y perturbación en $E_{p/2}$ de cada sistema), en $\text{NaOH } 0,1 \text{ M}$ saturado de O_2 .

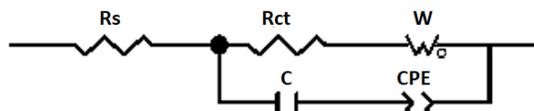


Figura 3.24. Circuito equivalente empleado en estudios de impedancia electroquímica.

Tabla 3.11. Valores de potencial de pie de onda (E_0) y resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) para los sistemas en estudio frente a la ORR, obtenidos de la figura 3.23.

Sistema	E_0 / V	R_{ct} / Ω
Gr	-0,26	21040
Gr/Co	-0,17	12270
Gr/Fe	-0,29	11900
Gr/Co-Fe	-0,13	6950
Gr/IL	-0,16	10950
Gr/IL/Co	-0,06	3650
Gr/IL/Fe	-0,16	7530
Gr/IL/Co-Fe	-0,08	4750

3.9. Estudios cinéticos

Considerando que los sistemas que muestran mayor actividad electrocatalítica son Gr/IL/Co ($E_0 = -0,06$ V) y Gr/IL/Co-Fe ($E_0 = -0,08$ V) se calcula el número de electrones transferidos con la finalidad de determinar mecanismos de reacción para la ORR. El cálculo se realiza a través del estudio de velocidad de barrido de la figura 3.25 y empleando la ecuación de Randles-Sevcik para sistemas irreversibles controlados por difusión (ecuación 3.4) [83]:

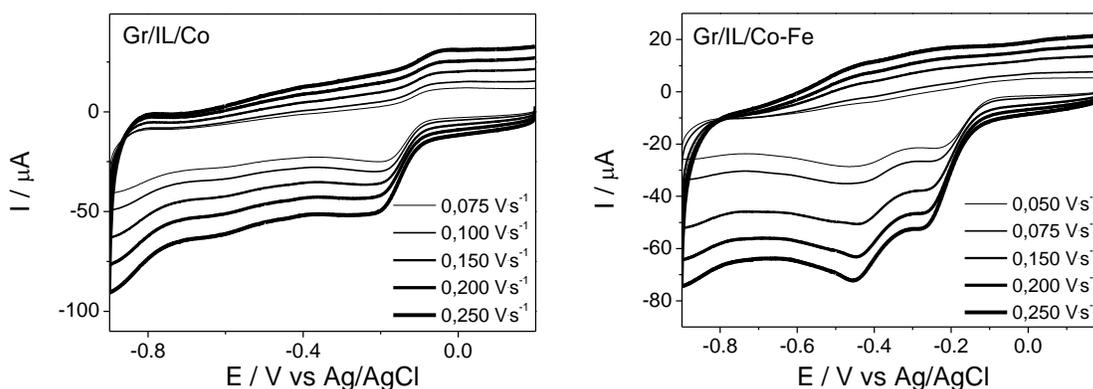


Figura 3.25. Estudio de velocidad de barrido para los sistemas Gr/IL/Co y Gr/IL/Co-Fe en NaOH 0,1 M saturado de O_2 .

$$I_p = (2.99 \cdot 10^5) n[(1 - \alpha)n_a]^{1/2} C_o A D_o^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.4)$$

Aquí, n es el número de electrones transferidos, α es el coeficiente de transferencia de carga, n_a es el número de electrones transferidos en el paso determinante de la reacción, C_o la concentración de saturación de oxígeno en medio acuoso ($3,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ o $3,54 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^3$) [103], A es el área electroactiva determinada desde los datos de la tabla 3.10 de la sección 2, empleando la cupla redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ ($A = 0,113 \text{ cm}^2$ para Gr/IL/Co y

0,112 cm² para Gr/IL/Co-Fe) y D_o es el coeficiente de difusión en medio acuoso a temperatura ambiente (2·10⁻⁵ cm²·s⁻¹) [104]. El valor de $[(1 - \alpha)n_a]^{1/2}$ es obtenido a través de la ecuación 3.5, basada en la diferencia entre el potencial de pico E_p y el potencial de pico medio E_{p/2}. [85,105] Los valores de $[(1 - \alpha)n_a]^{1/2}$ se resumen en la tabla 3.12.

$$(1 - \alpha)n_a = 0,0477 \text{ V} / (E_p - E_{p/2}) \quad (3.5)$$

Tabla 3.12. Valores de $[(1 - \alpha)n_a]^{1/2}$ para los sistemas en estudio.

Sistema	$[(1 - \alpha)n_a]^{1/2}$
Gr/IL/Co	0,8197
Gr/IL/Co-Fe (primera reducción)*	0,7871
Gr/IL/Co-Fe (segunda reducción)**	1,0296

*Proceso de reducción centrado en -0.25 V

**Proceso de reducción centrado en -0.45 V

En la tabla 3.13 se resumen los datos obtenidos desde el estudio de velocidad de barrido frente a la ORR de la figura 3.25 y la determinación del número de electrones transferidos. Para el sistema Gr/IL/Co, se obtiene que el número de electrones transferidos es cercano a 3. Esto indica que existiría un mecanismo de reducción mixto a través de 2 y 4 electrones de forma simultánea, debido a la presencia de 2 sitios activos de distinta naturaleza [106].

Es conocido que los electrodos de materiales carbonosos suelen reducir oxígeno vía 2 electrones [107]. También se ha determinado que la octaetilporfirina de Co es capaz de reducir oxígeno mediante un intercambio de 4 electrones [108,109]. Por lo tanto, se estaría generando al mismo tiempo peróxido de hidrógeno y agua como productos de reacción.

En este contexto, estudios proponen que, al aumentar la cantidad de complejos de Co sobre el electrodo, el número de electrones transferidos debería acercarse más a 4 que a 2 [106].

De forma análoga, para el sistema Gr/IL/Co-Fe el número calculado de electrones transferidos es cercano a 3 en ambos procesos de reducción. Esto quiere decir que en los dos procesos observados ocurre un mecanismo de reducción mixto, a través de una transferencia simultanea de 2 y 4 electrones.

De esta forma, el peróxido de hidrógeno generado en el primer proceso de reducción (centrado en -0,25 V) se reduciría posteriormente a agua en el segundo proceso de reducción (centrado en -0,45 V). Esto significa que al utilizar el sistema Gr/IL/Co-Fe se obtiene agua como producto final de reacción, ya sea de forma directa o generando peróxido de hidrógeno como intermediario.

Tabla 3.13. Datos obtenidos desde estudio de velocidad de barrido, a través de las gráficas $\text{Log}(I_p)$ vs $\text{Log}(v)$ y I_p vs $v^{1/2}$, y la determinación del número de electrones transferidos.

Sistema	$\text{Log}(I_p)$ vs $\text{Log}(v)$; R^2	I_p vs $v^{1/2}$; R^2	e^-
Gr/IL/Co	$Y=0,594X+2,062$; 0,996	$Y=115,2X-7,015$; 0,994	2,7
Gr/IL/Co-Fe (primera reducción)*	$Y=0,545X+2,041$; 0,996	$Y=111,1X-3,697$; 0,994	2,7
Gr/IL/Co-Fe (segunda reducción)**	$Y=0,578X+2,199$; 0,997	$Y=157,6X-7,892$; 0,995	2,9

*Proceso de reducción centrado en -0,25 V

**Proceso de reducción centrado en -0,45 V

Para corroborar esta información, se realizaron los estudios de electrodo de disco rotatorio (RDE) para los sistemas Gr/Co y Gr/Co-Fe (figura 3.26), variando la velocidad de rotación del electrodo de trabajo entre 200 y 1000 rpm.

En este caso se estudia el efecto de las porfirinas y no del líquido iónico para realizar la determinación del número de electrones transferidos, ya que, si el líquido iónico está presente y se aumenta la velocidad de rotación, el electrodo pierde estabilidad y reproducibilidad. Por esta razón no es posible realizar estudios de electrodo de disco rotatorio usando sistemas que incluyen al líquido iónico.

Las curvas de polarización (figura 3.26-a) dan origen a gráficos de Koutechy-Levich (figura 3.26-b), las cuales relacionan el inverso de la corriente límite (I_L) con la velocidad de rotación (ω) [106]. En las curvas teóricas para la reducción de oxígeno, la pendiente es $0,010 \text{ (mA}\cdot\text{rpm}^{1/2})^{-1}$ para una transferencia de 2 electrones y $0,020 \text{ (mA}\cdot\text{rpm}^{1/2})^{-1}$ para una transferencia vía 4 electrones.

Además, se presenta la curva experimental a $-0,65 \text{ V}$ en donde el sistema Gr/Co muestra una pendiente de $0,0133 \text{ (mA}\cdot\text{rpm}^{1/2})^{-1}$ y el cálculo de electrones transferidos arroja un valor igual a 2,7. Para el sistema Gr/Co-Fe, la pendiente es $0,0173 \text{ (mA}\cdot\text{rpm}^{1/2})^{-1}$ con un cálculo de electrones transferidos igual a 3,5 (tabla 3.14).

Lo anterior indica que, tanto en presencia como en ausencia del líquido iónico, los sistemas modificados con porfirina de Co y con la mezcla Co-Fe tienden a reducir oxígeno a través de un mecanismo de reducción mixto. Además, en el caso de la mezcla Co-Fe, la reducción total es más cercana a un mecanismo de 4 electrones.

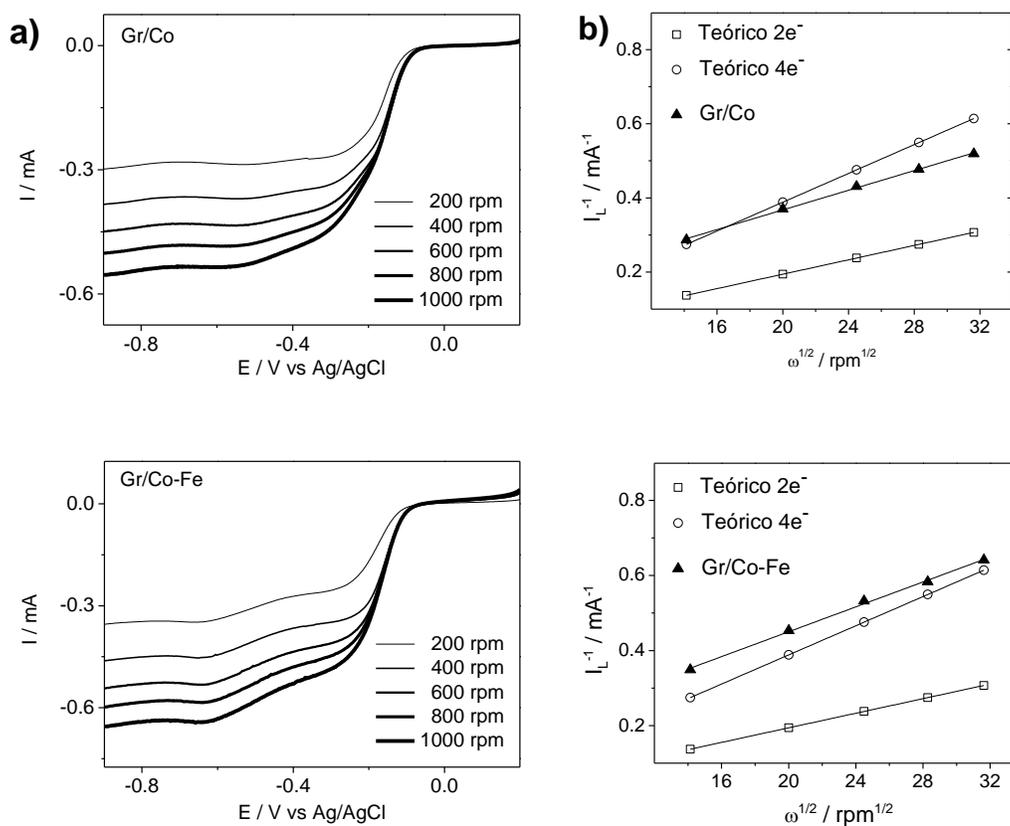


Figura 3.26. a) Curvas de polarización y b) gráficas de Koutechy-Levich obtenidas por RDE para los sistemas Gr/Co y Gr/Co-Fe en NaOH 0,1 M saturada de O₂. $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$. $\omega = 200 - 1000 \text{ rpm}$.

Tabla 3.14. Pendientes experimentales y número de electrones transferidos obtenidos por RDE. Pendiente teórica $2e^- = 0,010 \text{ (mA}\cdot\text{rpm}^{1/2})^{-1}$ y pendiente teórica $4e^- = 0,020 \text{ (mA}\cdot\text{rpm}^{1/2})^{-1}$.

Sistema	Pendiente experimental (mA·rpm ^{1/2}) ⁻¹	e ⁻
Gr/Co	0,0133	2,7
Gr/Co-Fe	0,0173	3,5

Además, en la tabla 3.15 se muestra una comparación de los materiales generados (Gr/IL/Co y Gr/IL/Co-Fe) con sistemas similares frente a la ORR en medio alcalino. Aquí se observa que los materiales fabricados en este trabajo son favorables energéticamente en términos de potencial de pie de onda al ser comparados con otros materiales reportados en literatura.

Tabla 3.15. Comparación de sistemas reportados frente a la electrocatálisis de la ORR.

Material	Medio	Eo / V	e ⁻	Referencia
CoTPyP/PSS-rGO ^a	KOH 0,1 M	-0,15 vs. Ag/AgCl (0,81 vs. RHE)	3,61-3,67	[110]
CoP-CMP800 ^b	KOH 0,1 M	-0,10 vs. Ag/AgCl (0,86 vs. RHE)	3,83-3,86	[111]
GC/Co ^c	NaOH 0,1 M	-0,20 vs. Ag/AgCl (0,76 vs. RHE)	-	[101]
GC/Co ^c -Fe ^d	NaOH 0,1 M	-0,13 vs. Ag/AgCl (0,83 vs. RHE)	≈ 4	[101]
GCo _x /Co ^c	NaOH 0,1 M	0,05 vs. Ag/AgCl (1,01 vs. RHE)	≈ 4	[109]
GCo _x + GPHo _x /Co ^c	NaOH 0,1 M	-0,08 vs. Ag/AgCl (0,88 vs. RHE)	≈ 4	[109]
Fe-N-C + [BMMIM][NTf2]	NaOH 0,1 M	≈ 0,9 vs. RHE	-	[112]
Gr/IL/Co ^c	NaOH 0,1 M	-0,06 vs. Ag/AgCl (0,90 vs. RHE)	≈ 3	Este trabajo
Gr/IL/Co ^c -Fe ^d	NaOH 0,1 M	-0,08 vs. Ag/AgCl (0,88 vs. RHE)	≈ 4	Este trabajo

^aÓxido de grafeno reducido modificado con porfirina de cobalto sobre poli(sodio-*p*-estirenosulfonato).

^bPorfirina de cobalto – Polímeros mesoporosos conjugados.

^cOctaetilporfirina de cobalto (II)

^dOctaetilporfirina de hierro (III)

Sección 4 - Reacción de evolución de hidrógeno

Con los materiales electródicos fabricados y caracterizados, se realizó previamente el estudio de la ORR, en donde la finalidad era determinar los mejores sustratos frente a esta reacción de prueba y sus modificaciones. Se obtuvo la respuesta en términos de electrocatálisis, propiedades eléctricas y electroquímicas, así como también la reproducibilidad de los sistemas generados. Frente a la ORR, las mejores respuestas fueron obtenidas para los sistemas fabricados a partir de grafito y MWCNT, aglutinados con aceite mineral y líquido iónico, y sus respectivas modificaciones con porfirinas de Co, Fe y mezcla de ambas (Co-Fe). Considerando lo anterior, se emplean estos sistemas para estudiar de la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Además, en esta sección se realizan estudios fotoelectrocatalíticos para determinar el efecto de la aplicación de luz a determinadas longitudes de onda directamente sobre la superficie de los mejores sistemas.

3.10. Efecto de la modificación con porfirinas

En primer lugar, se estudia el electrodo de grafito aglutinado con aceite mineral (Gr) y sus respectivas modificaciones con porfirinas metálicas (Co, Fe y mezcla Co-Fe) frente a la HER, obteniéndose los perfiles voltamétricos y el estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica de la figura 3.27.

En la figura 3.27-a se observa que los sistemas Gr/Co y Gr/Co-Fe muestran mayor actividad electrocatalítica en términos de potencial, seguidas por Gr/Fe y finalmente por Gr sin modificar. Esto demuestra que las porfirinas son capaces de catalizar la HER y que además existe un efecto del metal central.

Por otra parte, la figura 3.27-b muestra el gráfico de Nyquist para los sistemas en estudio. Se considera que, a semicírculos más pequeños, la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} es menor, lo que indica de forma indirecta que los sistemas son más conductores que aquellos que muestran mayor R_{ct} [113,114].

Aquí es posible notar que los sistemas que muestran menor R_{ct} son Gr/Co-Fe y Gr/Co, seguidos por Gr/Fe y finalmente Gr sin modificar. Los valores de potencial de pie de onda y resistencia a la transferencia de carga se resumen en la tabla 5.1.

Para todos los sistemas en este estudio, se emplea el circuito equivalente de la figura 3.28, en donde se presenta la resistencia a la disolución (R_s), resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), una inductancia (L) debido a la presencia de intermediarios en la superficie del electrodo asociados a procesos de adsorción y desorción [115,116], y un elemento de fase constante (CPE). Los valores de los parámetros mencionados se resumen en la tabla A3 de los anexos.

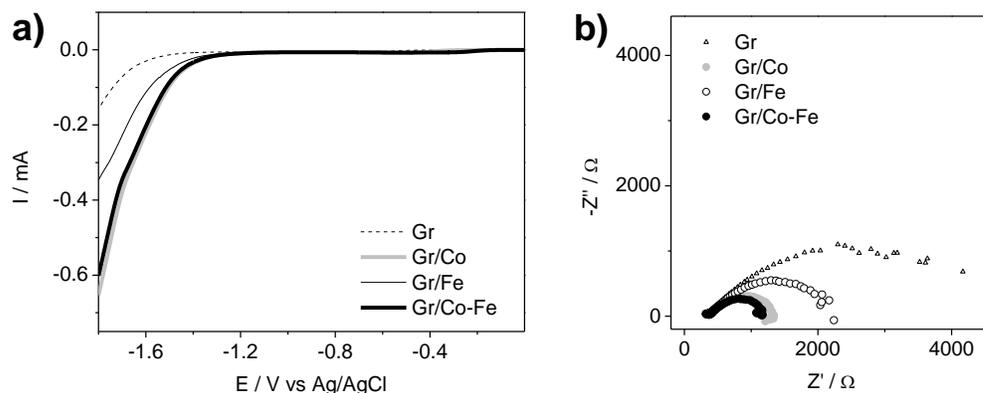


Figura 3.27. a) Perfiles voltamétricos y **b)** gráfico de Nyquist frente a la HER, empleando electrodos de pasta de grafito y sus modificaciones con porfirinas. Buffer fosfato a $\text{pH} = 7$, en saturación de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

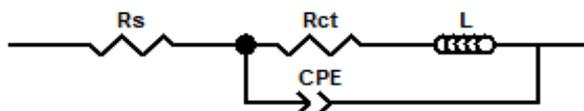


Figura 3.28. Circuito equivalente empleado en caracterización de los sistemas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.

La figura 3.29 muestra los espectros de absorción UV-vis de las porfirinas metálicas de Co, Fe y mezcla Co-Fe. En figura 3.29-a se aprecia la banda Soret de las tres disoluciones en estudio entre 350 y 450 nm. Esta banda corresponde a una transición electrónica desde el estado basal de la porfirina hasta el segundo singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_2$) [69] y es de mayor intensidad que las bandas Q, las cuales se desarrollan entre los 460 y 670 nm como resultado de una transición electrónica desde el estado basal hasta el primer singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_1$) [69].

Es posible notar que, la mezcla Co-Fe muestra características de la porfirina de Co y de la porfirina de Fe. Por ejemplo, la banda Soret de la porfirina de Fe es más intensa que la de la porfirina de Co. Por su parte, la mezcla Co-Fe presenta una banda Soret con una intensidad levemente mayor que la de la porfirina de Fe, que puede deberse a una contribución de la porfirina de Co.

En el caso de las bandas Q, las tres disoluciones muestran un comportamiento diferente, dando a entender que existe un efecto del metal central en las transiciones $\pi-\pi^*$ correspondientes a estas bandas.

Por otra parte, se realiza el estudio de espectroscopía UV-Visible en sólido de la figura 3.29-b, para tener una idea del comportamiento de las porfirinas depositadas sobre vidrio, simulando la modificación sobre sustratos electródicos luego de la evaporación de la mezcla de disolventes DCM/hexano 2:8.

En este caso, entre 350 y 450 nm se muestran bandas de absorción en donde la mezcla Co-Fe tiene mayor similitud con la porfirina de Co. Luego, entre 500 y 600 nm, la mezcla presenta un comportamiento intermedio y finalmente entre 600 y 700 nm existe una banda que se asemeja a la porfirina de Fe, la cual no se observa en la porfirina de Co.

Ambos estudios, demuestran que la mezcla Co-Fe presenta características provenientes de ambas porfirinas metálicas tanto en disolución como adsorbidas sobre vidrio. Esto es interesante considerando que, si se generan variaciones en las bandas de absorción al encontrarse como mezcla, también podrían generarse variaciones al realizar estudios fotoelectrocatalíticos frente a la HER.

Además, los espectros de los complejos depositados sobre vidrio (figura 3.29-b) muestran que las bandas Soret y Q son desplazadas hacia el rojo. Este efecto batocrómico puede ser empleado para determinar el tipo de estructura de los agregados moleculares. Estos agregados moleculares pueden ser del tipo J (borde con borde) o del tipo H (cara con cara). En el caso de las porfirinas, se ha estudiado que los agregados tipo H, generan un desplazamiento de la banda Soret al azul, mientras que los agregados tipo J desplazan esta banda hacia el rojo [117-119].

El desdoblamiento de la banda Soret indicaría que existen dos poblaciones de porfirinas: por un lado, se estarían generando formas monoméricas y por otro lado se estarían formando agregados que en este caso son del tipo J, de acuerdo con el efecto batocrómico mencionado.

El desplazamiento de las bandas Soret y Q, asociado a la formación de agregados del tipo J, pueden hacer posible que la excitación electrónica de las porfirinas ocurra a menor energía, facilitando la actividad fotoelectrocatalítica de los sistemas.

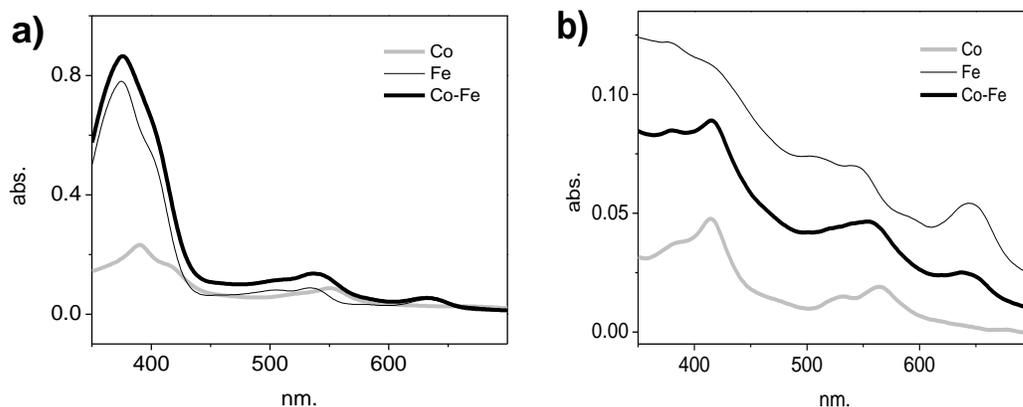


Figura 3.29. Espectros UV-vis **a)** en disolución y **b)** en sólido, de octaetilporfirina de cobalto 0,025 mM, octaetilporfirina de hierro 0,025 mM y mezcla de ambas porfirinas 0,025 mM de cada una, en DCM/hexano 2:8.

Una vez estudiados los espectros UV-vis en disolución y en sólido, se analiza la respuesta voltamétrica de los electrodos modificados con dichos complejos, tanto en ausencia como en presencia de luz. Para esto, los sistemas son irradiados con 9 lámparas que presentan diferentes longitudes de onda e intensidades, tal como se resume en la tabla A4 de los anexos.

De acuerdo con los espectros de absorción, se espera obtener un cambio de la actividad fotoelectrocatalítica al emplear lámparas, cuyas longitudes de onda (λ) correspondan con las bandas de absorción de los espectros de la figura 3.29.

La figura 3.30 presenta la respuesta de los sistemas modificados en ausencia y en presencia de luz considerando la longitud de onda que genera un mayor desplazamiento de potencial hacia valores menos negativos. Estas longitudes de onda que generan un menor potencial de pie de onda (E_0), se pueden relacionar con las bandas de absorción Soret y Q de las porfirinas depositadas sobre vidrio (figura 3.29-b) tal como se explica a continuación.

De acuerdo con la figura 3.30-a, el sistema Gr/Co muestra una mejor respuesta en términos de corriente y potencial cuando la superficie del electrodo modificado se irradia a 420 nm. Este valor coincide con el segundo máximo de la banda Soret desdoblada de la porfirina de Co. De la misma forma, en el caso del sistema Gr/Fe, la mejor respuesta en cuanto a desplazamiento de potencial se obtiene a 495 nm, cuyo valor concuerda con la primera banda Q, que además es la más intensa en el espectro de absorción de la porfirina de Fe. Finalmente, en el caso de la mezcla Co-Fe, el mayor desplazamiento de potencial se produce irradiando a 560 nm, valor que coincide con la banda Q más intensa del espectro de absorción de la mezcla de complejos.

El hecho de que la mezcla Co-Fe muestre mejor respuesta a una longitud de onda distinta a la empleada en los sistemas Gr/Co y Gr/Fe, indicaría que la interacción de ambos centros metálicos podría estar provocando una diferencia en el gap energético entre los orbitales HOMO y LUMO, que se traduciría finalmente en un mayor efecto fotoelectrocatalítico.

Es interesante notar que, estas tres longitudes de onda a las que ocurre un mayor efecto fotoelectrocatalítico presentan intensidades de 250, 350 y 200 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ respectivamente (tabla A4 de los anexos). Estos valores son relativamente bajos si se compara con las lámparas de 395 o 660 nm, cuyas intensidades son de 800 y 650 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, sin embargo, a pesar de que a estas longitudes de onda hay una mayor cantidad de luz para ser absorbida por las porfirinas, el desplazamiento de potencial es poco significativo, determinándose que en este caso el efecto fotoelectrocatalítico sería independiente de la intensidad de irradiación (figura 3.30) [120].

De acuerdo con los gráficos de Nyquist de la figura 3.30, todos los sistemas modificados disminuyen su resistencia a la transferencia de carga cuando se encuentran en presencia de luz, lo cual indica que no solo se genera un efecto fotoelectrocatalítico, sino que también se logran mejorar las características conductoras de los electrodos. La tabla 3.16 resume los valores de potencial de pie de onda (E_0) y resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) para estos sistemas.

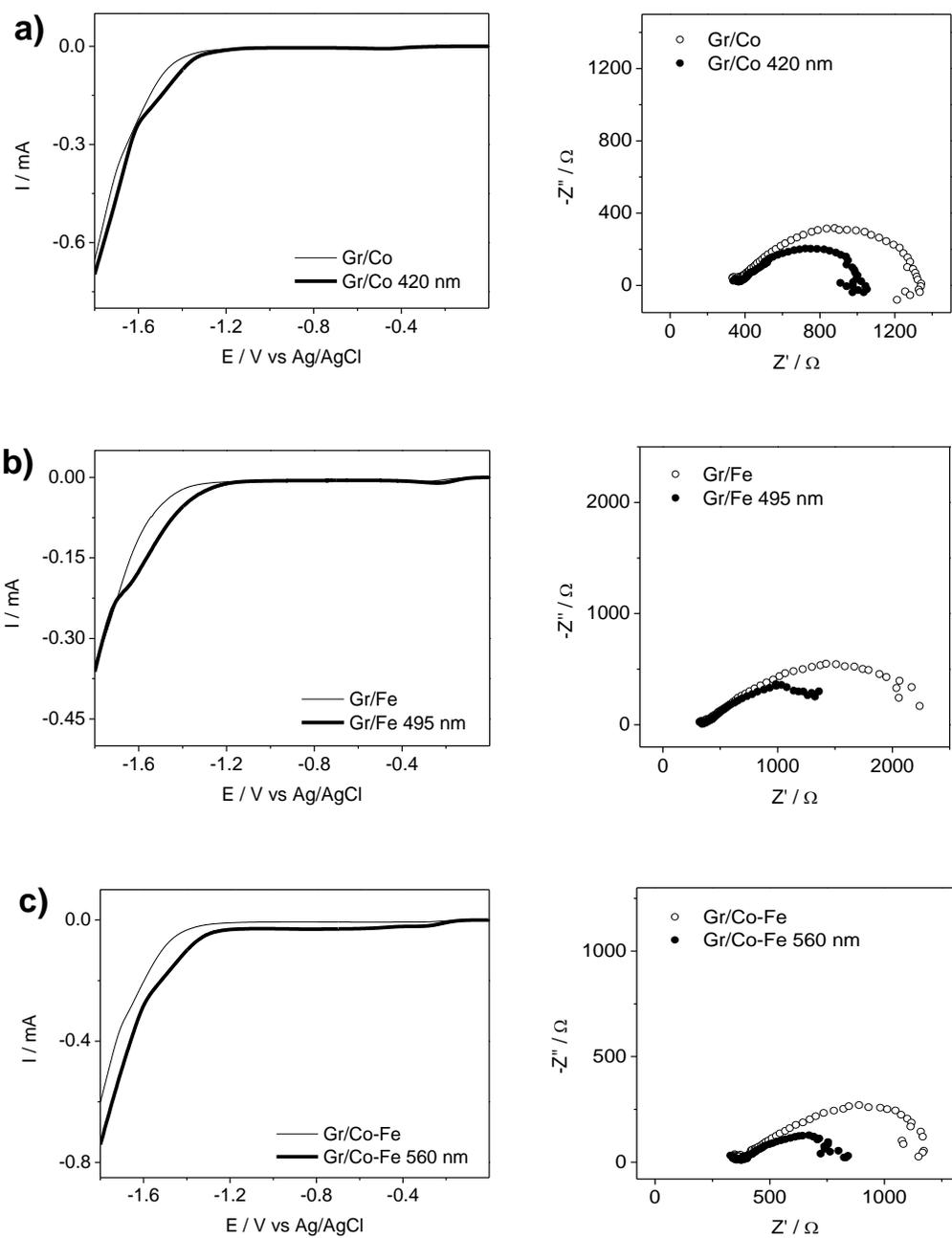


Figura 3.30. Voltamogramas y gráficos de Nyquist para los sistemas **a)** Gr/Co, **b)** Gr/Fe y **c)** Gr/Co-Fe, en ausencia y presencia de luz. Buffer fosfato 0,1 M pH = 7 saturado de Ar.
 $\upsilon = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabla 3.16. Potencial de pie de onda (E_0) y valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) obtenidos de la figura 3.30.

Sistema	E_0 / V	R_{ct} / Ω
Gr/Co sin luz	-1,34	1010
Gr/Fe sin luz	-1,44	1950
Gr/Co-Fe sin luz	-1,36	850
Gr/Co irradiado	-1,29	745
Gr/Fe irradiado	-1,25	1050
Gr/Co-Fe irradiado	-1,23	510

Con la finalidad de realizar un análisis comparativo de la actividad fotoelectrocatalítica de las porfirinas metálicas, se presentan las respuestas voltamétricas de los 3 electrodos modificados e irradiados con luz (Gr/Co, Gr/Fe y Gr/Co-Fe) en la figura 3.31-a.

Es destacable que cuando se está en presencia de luz, el sistema modificado con mezcla Co-Fe muestra un mayor desplazamiento de potencial en comparación con los sistemas modificados con porfirina de Co y de Fe de forma independiente. Este efecto da cuenta de que ambos centros metálicos potencian sus propiedades fotoelectrocatalíticas frente a la HER cuando se irradia la superficie del electrodo a 560 nm.

A través del gráfico de Nyquist de la figura 3.31-b se corrobora este efecto, ya que la mezcla también mejora su capacidad conductora al realizar estudios de impedancia en presencia de luz, mostrando menor resistencia a la transferencia de carga.

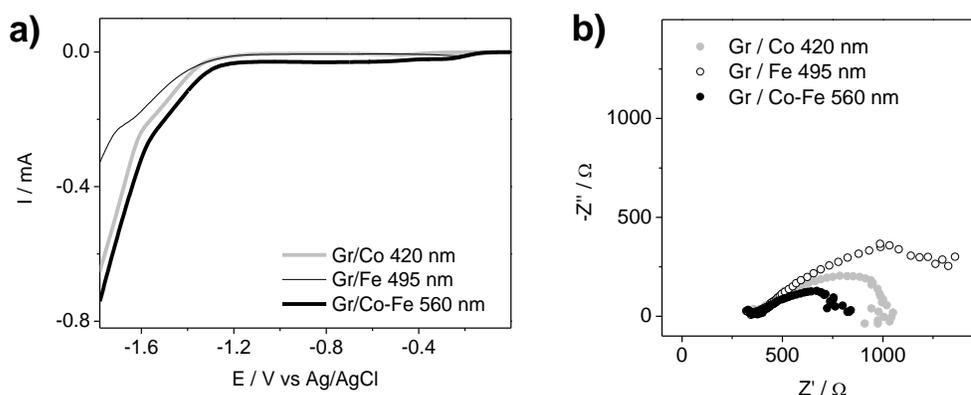


Figura 3.31. Comparación de **a)** perfiles voltamétricos y **b)** espectros de impedancia electroquímica de los sistemas modificados en presencia de luz. Buffer fosfato a pH = 7 en saturación de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Considerando que el electrodo modificado Gr/Co-Fe muestra buena respuesta electrocatalítica y propiedades eléctricas, las cuales mejoran aún más cuando se irradia con luz a 560 nm, se escoge este sistema para analizar el mecanismo de la reducción electroquímica para la generación de hidrógeno gaseoso.

La vía de reducción se determina a través del valor de la pendiente de Tafel (figura 3.32). Se espera obtener un valor mayor a 100 mV por década, ya que pendientes de Tafel cercanas a 160 mV por década en electrolito acuoso a pH neutro se ha observado anteriormente cuando se utilizan catalizadores similares [68,121].

La pendiente de Tafel obtenida para el sistema Gr/Co-Fe irradiado a 560 nm es de 145 mV por década y es consistente con el mecanismo de Volmer-Heyrovsky [117,122].

En el análisis es necesario considerar la reacción como un proceso multietapas: primero ocurre la descarga o adsorción de H^+ (ecuación 3.6), seguido por un proceso de dos pasos para producir H_2 . H_2 puede ser formado por la unión de H_{ad} con un ión H^+ en la superficie del catalizador (ecuación 3.7) o bien, H_{ad} se puede combinar con otro H_{ad} (ecuación 3.8), de acuerdo con los pasos de Volmer, Heyrovsky y Tafel respectivamente [123]. Aquí, la ecuación 3.7 correspondería a la etapa determinante de la reacción [123].



La tabla 3.17 presenta los valores de pendientes de Tafel para el resto los sistemas estudiados, cuyos gráficos se encuentran en la figura A7 de los anexos. En todos los casos las pendientes son mayores a $140 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ y por lo tanto se registrarían por el mecanismo de Volmer-Heyrovsky.

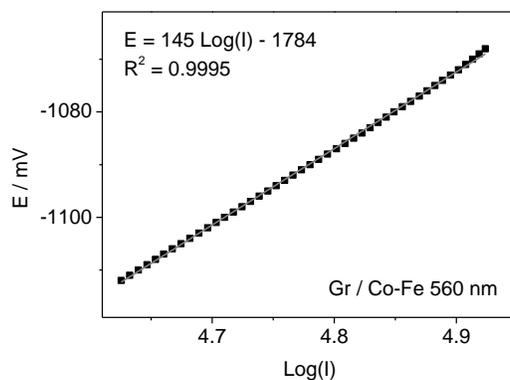


Figura 3.32. Pendiente de Tafel para el sistema Gr/Co-Fe irradiado a 560 nm, medido en buffer fosfato $\text{pH} = 7$, a $\nu = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabla 3.17. Valores de pendiente de Tafel para los sistemas en estudio.

Sistema	Pendiente de Tafel ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)
Gr	140
Gr/Co	190
Gr/Fe	164
Gr/Co-Fe	184
Gr/Co-Fe 560 nm	145

Además, se estudia la estabilidad de la corriente a lo largo del tiempo a un potencial fijo de $-1,3$ V. En el estudio cronoamperométrico de la figura 3.33 es posible notar que, a lo largo del experimento, la corriente se mantiene constante, indicando que el sistema es estable durante las 2 horas en que se realiza el estudio. La respuesta muestra algunas variaciones de corriente que se pueden explicar a través de la constante generación de burbujas de H_2 , que producirían cambios importantes a nivel superficial.

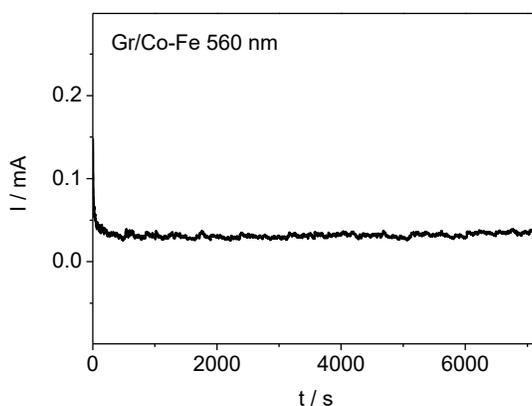


Figura 3.33. Estudio de estabilidad de la corriente en función del tiempo de electrólisis a $-1,3$ V del sistema Gr/Co-Fe 560 nm, durante 2 horas en buffer fosfato a $\text{pH}=7$.

Por último, para determinar la cantidad de hidrógeno gaseoso producido por el sistema Gr/Co-Fe, se realiza una electrólisis a potencial fijo de -1,3 V, empleando una celda electroquímica de dos compartimientos completamente sellada.

En esta celda, un compartimiento contiene un electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo de trabajo (Gr/Co-Fe) de mayor área electroactiva ($0,446 \text{ cm}^2$) que el usado en el resto de los análisis. El segundo compartimiento contiene un contraelectrodo de platino sobre el que ocurre la producción de oxígeno gaseoso.

Tanto la generación de H_2 como de O_2 se corroboran visualmente mediante la formación de burbujas sobre el electrodo de trabajo y contraelectrodo respectivamente. La electrólisis se realiza durante 2 horas para el sistema tanto en ausencia como en presencia de luz (560 nm), observándose un aumento continuo de la carga en el tiempo (figura 3.34).

Cada una 1 hora se obtiene una inyección de $50 \mu\text{L}$ de gas desde el compartimiento del electrodo de trabajo y se estudia mediante cromatografía gaseosa, obteniéndose los cromatogramas (figura A8 de los anexos).

La concentración de hidrógeno gaseoso (C_H) se calcula a través de la realización de una curva de calibrado (figura 3.35), cuya ecuación de la recta es $A \text{ (mV)} = 604,45 C_H \text{ (}\mu\text{mol)} - 21,19$; $R^2 = 0,991$. Esta curva es obtenida inyectando distintos volúmenes de hidrógeno extra puro (99,995%) en el cromatógrafo de gases. Los valores concentración de hidrógeno producido (C_H) en μmol y en $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, obtenidos por cromatografía gaseosa se encuentran en la tabla 3.18.

Se estableció que la generación de hidrógeno después de 2 horas de electrólisis utilizando el sistema Gr/Co-Fe es de $55,8 \mu\text{moles}$, que corresponden a $27,9 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$. Normalizando a través del área electroactiva ($0,446 \text{ cm}^2$), se determina que el sistema genera $62,6 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ de hidrógeno. Así mismo, el sistema irradiado produce $70,9 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

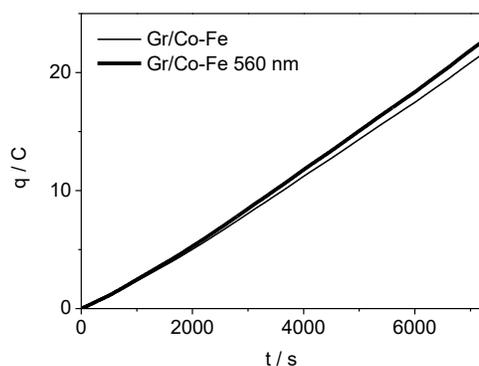


Figura 3.34. Carga (q) vs tiempo (t) durante 2 horas de electrólisis para los sistemas Gr/Co-Fe y Gr/Co-Fe 560 nm.

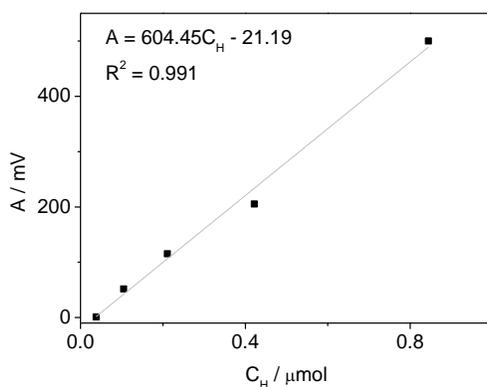


Figura 3.35. Curva de calibrado obtenida por cromatografía gaseosa empleando hidrógeno extra puro (99,999%).

Tabla 3.18. Concentración de hidrógeno C_H generado después de 2 horas de electrólisis, valor de C_H normalizado por hora y por área electroactiva.

Sistema	$C_H / \mu\text{mol}$	$C_H / \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$
Gr / Co-Fe	55,8	62,6
Gr / Co-Fe 560 nm	63,3	70,9

El número de recambio del catalizador (TON) se determina de acuerdo con la ecuación a través de la relación entre los moles de H₂ determinados por cromatografía gaseosa y los moles de catalizador [120].

La cantidad de catalizador depositada en el electrodo se determina considerando la relación entre la corriente eléctrica, la carga y el tiempo de la ecuación 3.9 y la Ley de electrólisis de Faraday (ecuación 3.10) [124], aplicadas a los voltamogramas de los sistemas Gr/Co-Fe y Gr/Co-Fe 560 nm, usados en la determinación cromatográfica (figura A9 de los anexos).

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (3.9)$$

Aquí, Q es la carga, I es la magnitud de la corriente ($1,08 \cdot 10^{-4}$ A), y t es el tiempo. El tiempo se obtiene de la relación entre la magnitud del potencial (1,3 V) y la velocidad de barrido potencial ($0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$). De esta manera, $Q = 1,41 \cdot 10^{-3}$ C.

$$Q = N \cdot F \cdot n \quad (3.10)$$

N es el número de moles de catalizador depositados en el electrodo, F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) [124], n es el número de electrones involucrados en la reacción (2 para la HER). De esta manera, se determina que la cantidad de catalizador es $7,29 \cdot 10^{-9}$ moles y, por lo tanto, el número de recambio del catalizador es igual a 7660.

De forma análoga, cuando el sistema es irradiado a 560 nm la corriente es $1,3 \cdot 10^{-4}$ A (figura A10 de los anexos) y $Q = 1,69 \cdot 10^{-3}$ C. Así el número de moles de catalizador es $8,75 \cdot 10^{-9}$ y el por lo tanto el TON es 8100. Los valores de N y TON se encuentran en la tabla 3.19.

Dado lo anterior, cuando el sistema es irradiado a 560 nm, no solo se obtiene una mejor respuesta electrocatalítica en términos de E_0 , sino que también se cuantifica una mayor cantidad de hidrógeno y el TON aumenta.

Tabla 3.19. Cantidad de catalizador (N) y número de recambio del catalizador (TON) para los sistemas Gr/Co-Fe y Gr/Co-Fe 560 nm.

Sistema	N / mol	TON
Gr/Co-Fe	$7,29 \cdot 10^{-9}$	7660
Gr/Co-Fe 560 nm	$8,75 \cdot 10^{-9}$	8100

La eficiencia faradaica $f(\%)$ se calcula a través de la ecuación 3.11 donde C_H es el número de moles de hidrógeno producido, n es el número de electrones transferidos (2 en el caso de la HER), F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) y q es la carga después de 2 horas de electrólisis obtenidas desde la figura 3.34. Los valores de q y $f(\%)$ se resumen en la tabla 3.20. Aquí, ambos sistemas Gr/Co-Fe y Gr/Co-Fe 560 nm muestran valores similares de $f(\%)$, siendo estos mayores al 50%.

$$f(\%) = \frac{C_H \cdot n \cdot F}{q} \cdot 100 \quad (3.11)$$

Tabla 3.20. Valores de q y $f(\%)$ para los sistemas Gr/Co-Fe y Gr/Co-Fe 560 nm.

Sistema	q (C)	$f(\%)$
Gr/Co-Fe	21,2	51
Gr/Co-Fe 560 nm	22,6	54

3.11. Efecto del líquido iónico

Una vez estudiado el efecto de la modificación con porfirinas sobre el electrodo de grafito aglutinado con aceite mineral (Gr), se estudia el efecto del aglutinante, reemplazando el aceite mineral por el líquido iónico OPyPF₆, para obtener el electrodo Gr/IL.

En la figura 3.36 se puede observar que el líquido iónico presenta actividad catalítica frente a la reacción de evolución de hidrógeno, ya que existe un gran desplazamiento de potencial hacia valores menos negativos, en comparación con el sistema aglutinado con aceite mineral. Por otra parte, se aprecia un aumento de las corrientes capacitivas y faradaicas.

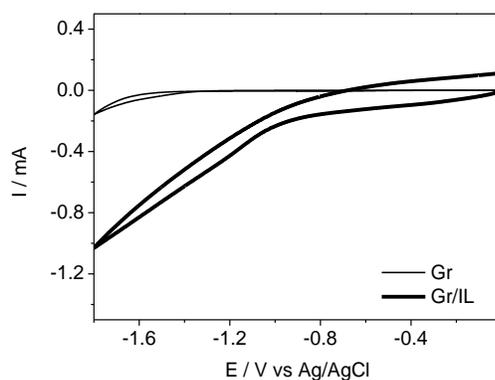


Figura 3.36. Perfiles voltamétricos frente a la HER, empleando los sistemas Gr y Gr/IL. Buffer fosfato a pH = 7 en saturación de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

La figura 3.37 muestra el efecto de la modificación con porfirinas sobre el electrodo de grafito aglutinado con líquido iónico Gr/IL. De acuerdo con la figura 3.37-a, las 3 modificaciones muestran un desplazamiento de potencial similar en comparación con el sistema sin modificar, siendo el sistema Gr/IL/Co levemente más activo.

Los gráficos de Nyquist (figura 3.37-b), cuyos valores de R_{ct} se encuentran en la tabla 3.21, son coherentes con los resultados obtenidos por voltametría cíclica, siendo el sistema Gr/IL/Co el electrodo que muestra mejor respuesta aplicando ambas técnicas.

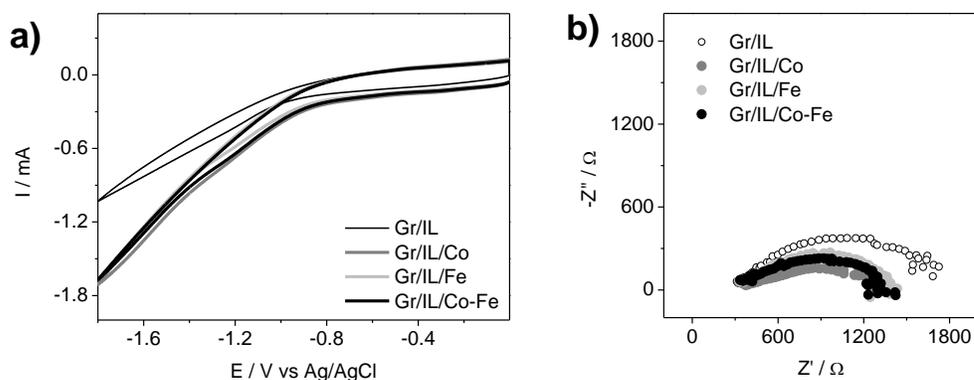


Figura 3.37. a) Perfiles voltamétricos y b) gráfico de Nyquist frente a la HER, empleando sistemas Gr/IL y sus modificaciones con porfirinas. Buffer fosfato a pH = 7, en saturación de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabla 3.21. Potencial de pie de onda (E_0) y Resistencia a la Transferencia de Carga (R_{ct}) obtenidos desde la figura 3.37.

Sistema	E_0 / V	R_{ct} / Ω
Gr/IL	-0,99	1510
Gr/IL/Co	-0,91	960
Gr/IL/Fe	-0,92	1085
Gr/IL/Co-Fe	-0,92	1055

A modo de comparación, y para dejar en evidencia el efecto tanto del IL como de la porfirina de Co, se muestra el estudio comparativo de la figura 3.38, en donde se presenta la respuesta de los sistemas Gr, Gr/Co, Gr/IL y Gr/IL/Co mediante voltametría cíclica y a través de impedancia electroquímica.

En la figura 3.38-a se aprecia que el sistema Gr/IL/Co es el que presenta mayor actividad electrocatalítica en términos de potencial, seguido por Gr/IL, Gr/Co y finalmente por Gr. Esto demuestra que tanto el IL como la porfirina de Co son capaces de catalizar la HER y que además existe un efecto sinérgico entre ambos materiales, debido a que el electrodo que contiene a ambos componentes (Gr/IL/Co) muestra mayor desplazamiento de potencial hacia valores positivos en comparación con los sistemas que contienen solo uno de estos componentes.

Por otra parte, la figura 3.38-b muestra los gráficos de Nyquist para los mismos sistemas. Se observa que el sistema que muestra menor R_{ct} es Gr/IL/Co, seguido por Gr/IL, Gr/Co y Gr. Este resultado es coherente con el estudio voltamétrico, estableciéndose para este caso en particular una relación entre actividad catalítica y capacidad conductora de los electrodos.

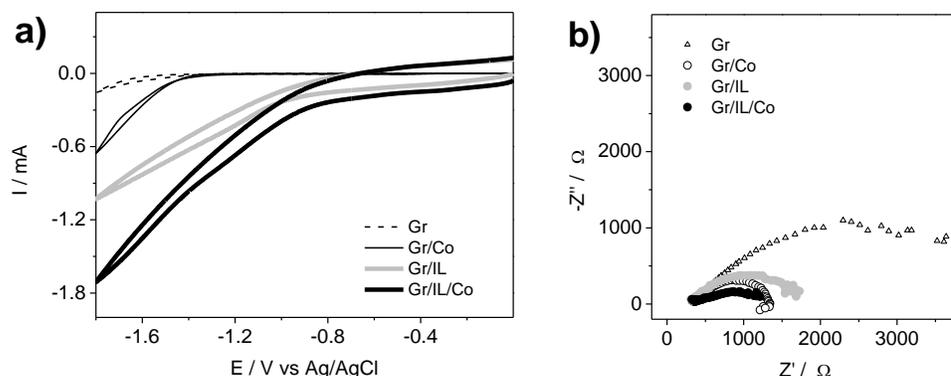


Figura 3.38. a) Perfiles voltamétricos y b) gráfico de Nyquist frente a la HER y circuito equivalente usado. Buffer fosfato a pH = 7, en saturación de Ar. $v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Considerando que Gr/IL/Co es el sistema que presenta mayor actividad electrocatalítica y sabiendo que la porfirina de Co tiene la capacidad de absorber luz en el rango UV-vis (figura 3.29), se realiza el estudio de la HER sobre este electrodo modificado a través de voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica, en ausencia de luz y en presencia de ella empleando las 9 longitudes de onda presentadas en la tabla A4 de los anexos.

Anteriormente se había establecido que la actividad fotoelectrocatalítica de las octaetilporfirinas metálicas es independiente de la intensidad de las lámparas [120], siendo determinante el valor de la longitud de onda aplicada.

Al irradiar la superficie del electrodo modificado, se observa un mayor efecto en términos de actividad electrocatalítica (figura 3.39-a) y también en cuanto a sus propiedades conductoras (figura 3.39-b) cuando se emplea una longitud de onda de 395 nm.

Es importante mencionar que esta longitud de onda coincide con la banda Soret del espectro de absorción de la porfirina de Co de la figura 3.29. En la tabla 3.22 se resumen los valores de potencial de pie de onda y resistencia a la transferencia de carga para todos los sistemas en estudio.

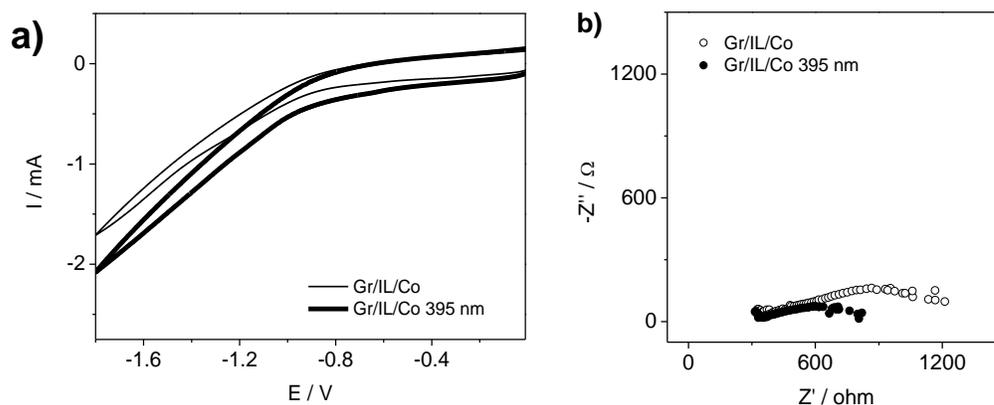


Figura 3.39. a) Perfiles voltamétricos y **b)** gráfico de Nyquist frente a la HER. Buffer fosfato a pH = 7, en saturación de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabla 3.22. Valores de potencial de pie de onda (E_0) y Resistencia a la Transferencia de Carga (R_{ct}) para los sistemas en estudio.

Sistema	E_0 / V	R_{ct} / Ω
Gr	-1,46	3950
Gr/Co	-1,34	1010
Gr/IL	-0,99	1510
Gr/IL/Co	-0,91	960
Gr/IL/Co 395 nm	-0,89	545

Debido a que el electrodo modificado Gr/IL/Co muestra una elevada actividad electrocatalítica, las cuales mejoran aún más cuando se irradia con luz a 395 nm, se escoge este sistema para estudiar el mecanismo de la HER. El análisis se realiza a través del valor de la pendiente de Tafel (figura 3.40). El sistema Gr/IL/Co muestra un valor de pendiente de Tafel de 148 mV por década. Este valor es consistente con el mecanismo de Volmer-Heyrovsky (ecuaciones 3.6 – 3.8) [120,121].

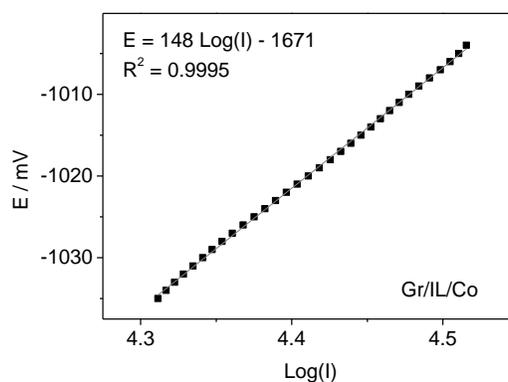


Figura 3.40. Pendiente de Tafel para el sistema Gr/IL/Co medido en buffer fosfato pH = 7, $\nu = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Este sistema además presenta la ventaja de ser estable, mostrando corrientes relativamente constantes en el tiempo durante un periodo de 2 horas al aplicar un potencial controlado de -1,3 V (figura 3.41).

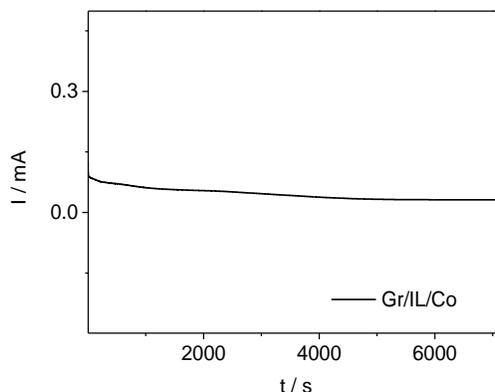


Figura 3.41. Estudio de estabilidad de la corriente en función del tiempo de electrólisis a -1,3 V, durante 2 horas para el sistema Gr/IL/Co 395 nm. Buffer fosfato a pH=7.

De manera similar a lo realizado con el sistema Gr/Co-Fe, se determina la cantidad de hidrógeno gaseoso producido por el sistema Gr/IL/Co, mediante electrólisis a potencial fijo de -1,3 V. El electrodo de trabajo empleado (Gr/IL/Co) es de mayor área electroactiva (1.83 cm^2) que el usado en el resto de los análisis.

Tanto la generación de H_2 como de O_2 se corroboran visualmente mediante la formación de burbujas sobre los electrodos. La electrólisis se realiza durante 2 horas y cada una 1 hora se obtiene una inyección de $50 \mu\text{L}$ de gas desde el *Head Space* ($49,8 \text{ mL}$ de volumen total) del compartimiento del electrodo de trabajo. La concentración de hidrógeno (C_{H}) se calcula a través de la curva de calibrado de la figura 3.35. Los valores de C_{H} , obtenidos por cromatografía gaseosa se encuentran en la tabla 3.23.

Tabla 3.23. Concentración de hidrógeno C_H generado después de 2 horas de electrólisis, valor de C_H normalizado por hora y por área electroactiva.

Sistema	C_H (μmol)	C_H ($\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$)
Gr/IL/Co	56,5	15,4
Gr/IL/Co 395 nm	57,3	15,7

Luego de 2 horas de electrólisis, los sistemas Gr/IL/Co y Gr/IL/Co 395 nm producen 56,5 y 57,5 μmol de H_2 , correspondientes a 15,4 y 15,7 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente. La cantidad de catalizador depositado sobre el electrodo se determina tal como se realizó con el sistema Gr/Co-Fe, es decir, considerando la relación entre corriente, carga y tiempo de la ecuación 3.9 y la ley de Faraday de la electrólisis (ecuación 3.10), aplicada al voltamograma del sistema Gr/IL/Co de gran área electroactiva (figura A10 de los anexos).

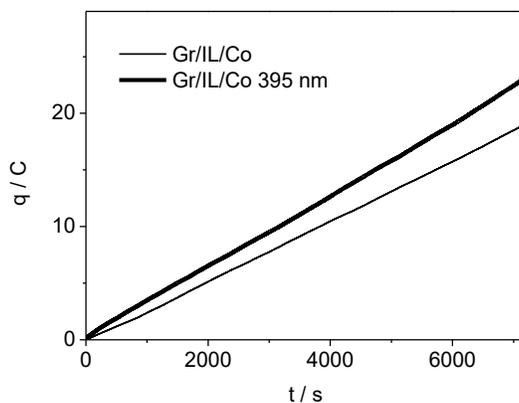


Figura 3.42. Carga (q) vs tiempo (t) durante 2 horas de electrólisis para los sistemas Gr/IL/Co y Gr/IL/Co 395 nm.

La magnitud de las corrientes faradaicas son $1,91 \cdot 10^{-4}$ y $1,8 \cdot 10^{-4}$ A para los sistemas en ausencia y en presencia de luz, obteniéndose cargas de $1,74 \cdot 10^{-3}$ y $1,62 \cdot 10^{-3}$ C respectivamente. Así, se calcula la cantidad de catalizador (N) junto con el número de recambio del catalizador (TON), cuyos valores se encuentran en la tabla 3.24.

Además, la tabla 3.25 muestra los valores de carga después de dos horas de electrólisis (q) (obtenidos desde la figura 3.42) y las eficiencias faradaicas $f(\%)$ para los sistemas Gr/IL/Co y Gr/IL/Co 395 nm (ecuación 5.6). Ambos sistemas muestran valores similares de $f(\%)$, los cuales se encuentran sobre el 50%.

Tabla 3.24. Cantidad de catalizador (N) y número de recambio del catalizador (TON) para los sistemas Gr/IL/Co y Gr/IL/Co 395 nm.

Sistema	N / mol	TON
Gr/IL/Co	$9,01 \cdot 10^{-9}$	6342
Gr/IL/Co 395 nm	$8,40 \cdot 10^{-9}$	6827

Tabla 3.25. Valores de q y $f(\%)$ de los sistemas Gr/IL/Co y Gr/IL/Co 395 nm.

Sistema	q / C	$f(\%)$
Gr/IL/Co	19,1	57
Gr/IL/Co 395 nm	21,7	51

3.12. Efecto de la incorporación de MWCNT

El estudio voltamétrico de la figura 3.43-a muestra la actividad electrocatalítica de los sistemas que contienen MWCNT y/o IL, y su respectiva comparación con las pastas de Gr. Se observa que el sistema MWCNT/IL presenta gran actividad electrocatalítica, determinada por el potencial de pie de onda desplazado hacia valores más cercanos a 0 V (vs Ag/AgCl).

La respuesta del sistema MWCNT/IL en términos de desplazamiento de potencial, es seguida por los sistemas Gr/IL, MWCNT y finalmente Gr. Es interesante notar que el efecto de MWCNT/IL ($E_0 = -0,30$ V) es considerablemente mayor en relación con el resto de los sistemas que contienen sólo uno de sus componentes (MWCNT, $E_0 = -0,80$ V y Gr/IL, $E_0 = -0,99$ V). Esto indica que cuando ambos componentes se mezclan dentro de una pasta carbonosa, se potencian sus propiedades electrocatalíticas frente a la HER, obteniéndose un material altamente favorable en términos energéticos.

Los electrodos también son estudiados a través de espectroscopía de impedancia electroquímica en disolución de buffer fosfato 0,1 M a pH = 7 previamente purgada con Ar. El gráfico de Nyquist de la figura 3.43-b muestra semicírculos desde los cuales se obtienen los valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) que se resumen en la tabla 3.26. Los valores de los parámetros que incluye el circuito equivalente (figura 3.28) se encuentran en la tabla A3 de los anexos.

Se observa que el sistema MWCNT/IL muestra menor R_{ct} que el resto de los sistemas, seguido por MWCNT, Gr/IL y Gr. Esto significa que MWCNT/IL presenta mejores propiedades eléctricas que el resto de los materiales fabricados, debido a que muestra mayor carácter conductor frente a la HER, permitiendo un flujo favorecido de la corriente eléctrica a través de él.

Lo anterior estaría relacionado con dos factores importantes: Los nanotubos de carbono presentan una disposición estructural basada en cilindros concéntricos que permitirían un impulso de electrones en una sola dirección [125]. Adicionalmente, en vez de usar un aglutinante convencional con propiedades aislantes (como la parafina o aceite mineral) se está utilizando OPyPF₆, cuyo carácter iónico incrementa la capacidad conductora de la pasta carbonosa.

El comportamiento eléctrico de los electodos muestra una dependencia con su carácter electrocatalítico frente a la HER, ya que a medida que los sistemas disminuyen su R_{ct} (figura 3.43-b), muestran un desplazamiento de potencial hacia valores más cercanos a 0 V (figura 3.43-a).

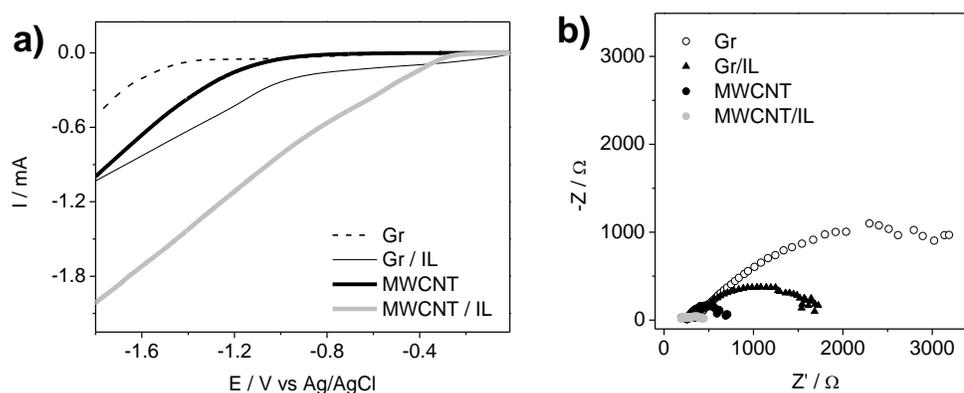


Figura 3.43. a) Perfiles voltamétricos ($v = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) y b) gráfico de Nyquist ($E = -1,3 \text{ V}$) frente a la HER, para los electodos de pasta de grafito y MWCNT en ausencia y presencia de líquido iónico. Buffer fosfato 0,1 M pH = 7.

Tabla 3.26. Valores de potencial de pie de onda (E_o) y Resistencia a la Transferencia de Carga (R_{ct}) para los electrodos de pasta de grafito y MWCNT en ausencia y presencia de líquido iónico.

Sistema	E_o / V	R_{ct} / Ω
Gr	-1,46	3950
Gr/IL	-0,99	1510
MWCNT	-0.80	425
MWCNT/IL	-0.30	385

El sistema MWCNT/IL se utiliza para realizar un estudio de estabilidad frente a la producción de hidrógeno. La figura 3.44 muestra un estudio de cronoamperometría, en donde se controla la estabilidad de la corriente a través de un tiempo de 2 horas. Inicialmente se observa un decaimiento de la corriente y alrededor de los 2500 s el electrodo se estabiliza mostrando una respuesta que se mantiene constante. Se observa que a este potencial existe generación de burbujas sobre la superficie del electrodo lo cual corrobora de manera visual que estaría ocurriendo la producción de hidrógeno gaseoso.

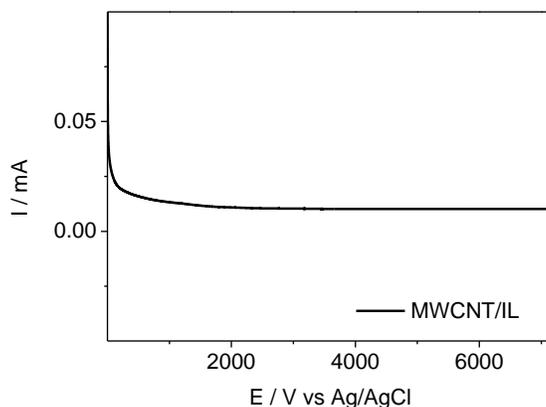


Figura 3.44. Estudio de estabilidad del sistema MWCNT/IL. a potencial fijo de -1,3 V, durante 2 horas. Buffer fosfato 0,1 M pH = 7.

Además, se determina la pendiente de Tafel desde una curva de polarización obtenida a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (figura 3.45). La pendiente de Tafel es el parámetro cinético utilizado en la determinación de la vía de reacción de cualquier catalizador frente a la HER, incluyendo aquellos libres de metal. [126].

Cuando se emplea el sistema MWCNT/IL el valor de la pendiente de Tafel es 130 mV por década, lo que indica que la HER también procede a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky (ecuaciones 3.6 – 3.8), considerando la combinación de H_{ad} con H^+ como la etapa determinante de la reacción.

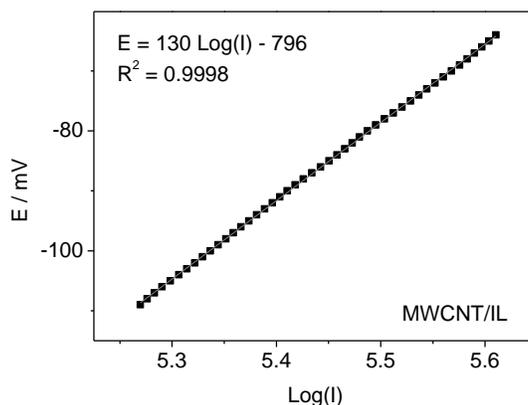


Figura 3.45. Pendiente de Tafel del sistema MWCNT/IL obtenida desde la curva de polarización a $\nu = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Finalmente, y tal como fue realizado anteriormente con otros sistemas, se determina la cantidad de hidrógeno gaseoso producido por MWCNT/IL. Se realiza la electrólisis a potencial fijo de $-1,3 \text{ V}$ y utilizando un electrodo de trabajo de mayor área electroactiva ($1,52 \text{ cm}^2$), cuyo perfil voltamétrico se encuentra en la figura A11 de los anexos.

Las concentraciones de hidrógeno (C_{H}) calculadas desde la curva de calibrado de la figura 3.35 se resumen en la tabla 3.27. De acuerdo con la tabla 3.28, luego de las 2 horas de electrólisis la producción del electrodo es de $42 \mu\text{moles}$ de hidrógeno.

Considerando el tiempo y área electroactiva, el sistema MWCNT/IL produce 13,82 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ de hidrógeno. La cantidad de catalizador es $2,58\cdot 10^{-9}$ moles y el número de recambio del catalizador (TON) es 16274. Los valores de TON de los sistemas estudiados en este trabajo son mayores que los de sistemas similares que se encuentran reportados en literatura (tabla 3.29).

Tabla 3.27. Concentración de hidrógeno C_H generado después de 2 horas de electrólisis, valor de C_H normalizado por hora y por área electroactiva, N y TON.

Sistema	C_H (μmol)	C_H ($\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	N / mol	TON
MWCNT/IL	42	13.82	$2,58\cdot 10^{-9}$	16274

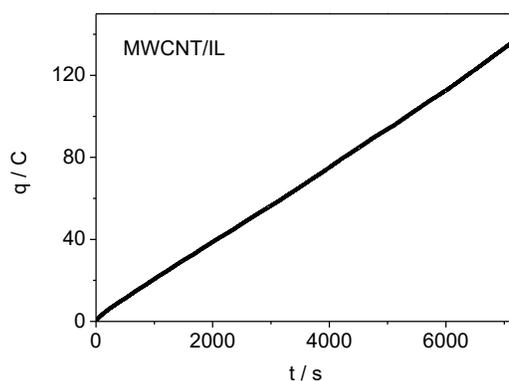


Figura 3.46. Carga (q) vs tiempo (t) durante 2 horas de electrólisis para el sistema MWCNT/IL.

Tabla 3.28. Valores de q y $f(\%)$ para el sistema MWCNT/IL.

Sistema	q / C	$f(\%)$
MWCNT/IL	137,42	58

Tabla 3.29. Comparación de potencial de pie de onda (E_0) y número de recambio del catalizador (TON) con sistemas similares.

Sistema	pH	E / V vs Ag/AgCl	E / V vs RHE	TON	Ref.
Pt/C comercial	≈ 7	≈-0,66*	≈-0,05	-	[127]
[Co(TPP)](COOH) ₄	≈ 7	-0,92	-0,31*	51,8	[128]
[Co(TPP)](SO ₄ H) ₄	≈ 7	-0,75	-0,14*	104,1	[128]
[Co(TPP)](H) ₄	≈ 7	-1,08	-0,47*	6,4	[128]
[Co(TPP)](NH ₂) ₄	≈ 7	-1,01	-0,40*	46	[128]
GC + Fe(PFTPP)Cl	≈ 7	-1,3	-0,7*	8	[129]
[Co(bpyPY2Me)(CH ₃ CN)(CF ₃ SO ₃)](CF ₃ SO ₃)	≈ 4	-1,11	-0,50*	4200	[130]
GC ox + Cu(II)OEP	≈ 7	-1,20	-0,59*	3300	[68]
GC + Cu(II)OEP	≈ 7	-1,29	-0,68*	6500	[68]
GC + 4AP + Co(II)OEP	≈ 7	-1,17	-0,56*	6000	[68]
dinuclear cobalt(II)etriazenido complex	4.6	≈-1,1	-0,5*	4367	[131]
dinuclear cobalt(II)etriazenido complex	7	≈-1,3	-0,7*	4367	[131]
Gr/Co-Fe	≈ 7	-1,36	-0,75*	7660	Este Trabajo
Gr/Co-Fe 560 nm	≈ 7	-1,23	-0,64*	8100	Este Trabajo
Gr/IL/Co	≈ 7	-0,91	-0,30*	6343	Este Trabajo
Gr/IL/Co 395 nm	≈ 7	-0,87	-0,28*	6827	Este Trabajo
MWCNT/IL	≈ 7	-0,30	0,31*	16274	Este Trabajo

*Valores transformados entre electrodos de Ag/AgCl y RHE.

3.13. Optimización de pH

En una primera instancia, se utiliza el electrodo de pasta de grafito aglutinado con aceite mineral (Gr) a modo de blanco. Este sistema se emplea para realizar un estudio de variación de pH, con la finalidad de establecer parámetros óptimos de pH frente a la reacción de oxidación de ácido gálico (GA). Este estudio se lleva a cabo en una disolución de buffer Britton-Robinson (B-R) 0,1 M, debido a que presenta una gran ventana de pH sin perder su capacidad tamponante, además de ser fácil de preparar [132].

La figura 3.47-a muestra las respuestas voltamétricas en el intervalo 2 – 7 unidades de pH. En la figura 3.47-b se muestran las corrientes de pico (I_p) vs el pH. En ambas gráficas se observa que a condiciones ácidas ($\text{pH} = 2$) se obtiene un mayor valor de corriente.

Al aumentar gradualmente la alcalinidad, hasta $\text{pH} = 6$, se genera un efecto electrocatalítico determinado por un corrimiento de potencial hacia valores menos positivos. Sin embargo, mientras mayor es el efecto electrocatalítico, menor es la corriente leída, lo cual es desfavorable en estudios de electroanálisis.

El estudio de pH completo en el intervalo 2 – 10 unidades de pH, se muestra en la figura A12 de los anexos, en donde se aprecia que a valores de pH mayores a 7, hay una pérdida de la definición del pico de oxidación y disminuyen los valores de corriente, además de observarse un desplazamiento de potencial hacia valores más positivos.

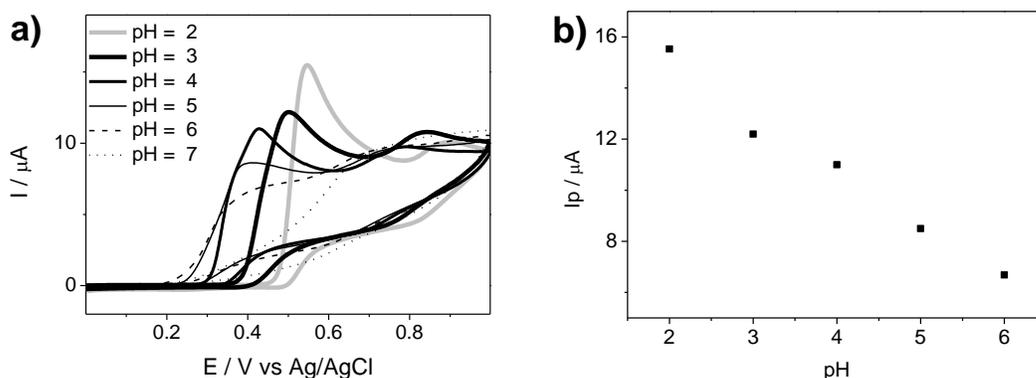


Figura 3.47. Electrodo de pasta de grafito frente a la oxidación de ácido gálico 1 mM en buffer B-R en el intervalo de pH 2 - 7, en atmósfera inerte de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. **a)** gráfico I vs. E y **b)** gráfico I_p vs. pH.

Considerando que la mejor respuesta en corriente se observa en condiciones ácidas, se realiza el estudio de la variación del pH en el intervalo 2 - 3, ajustando los valores cada 0,25 unidades de pH (figura 3.48). Desde esta figura se establece que el valor óptimo para realizar este estudio es pH = 2.

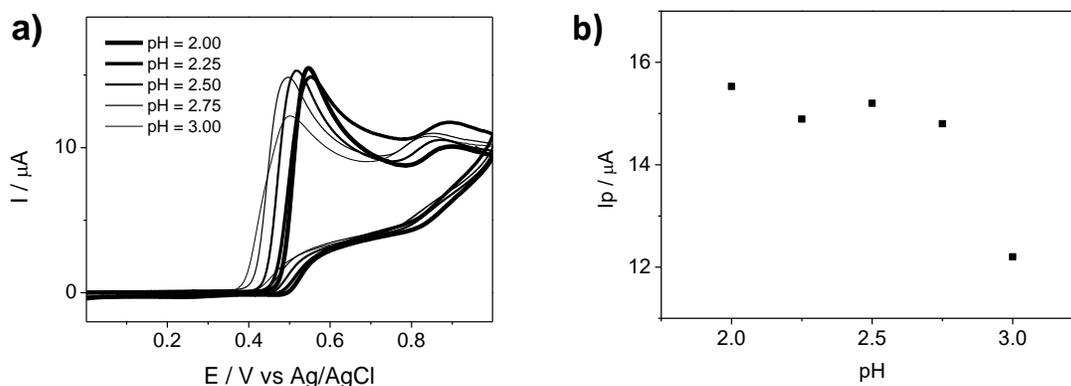


Figura 3.48. Electrodo de pasta de grafito frente a la oxidación de ácido gálico 1 mM en buffer B-R en el intervalo de pH 2 - 3, en atmósfera inerte de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. **a)** gráfico I vs. E y **b)** gráfico I_p vs. pH.

En la figura 3.49 se presenta el perfil voltamétrico para un electrodo de pasta de grafito aglutinado con aceite mineral (Gr), frente a la reacción de oxidación de GA 1 mM, además de la respuesta del sistema en ausencia de analito, en buffer B-R a pH = 2.

La respuesta del analito entrega un perfil típico para este proceso, con dos picos anódicos, debido a la oxidación de dos grupos hidroxilo presentes en el anillo aromático de la estructura ácido gálico (figura 1.2 del capítulo 1). Además, se observa que, en ausencia de analito, el electrodo no muestra picos de oxidación en ventana de potencial estudiada. Luego de determinar las condiciones óptimas de pH, se estudian otros sistemas electródicos para definir el efecto de la incorporación de porfirinas, otros materiales carbonosos y del líquido iónico (IL) OPyPF₆.

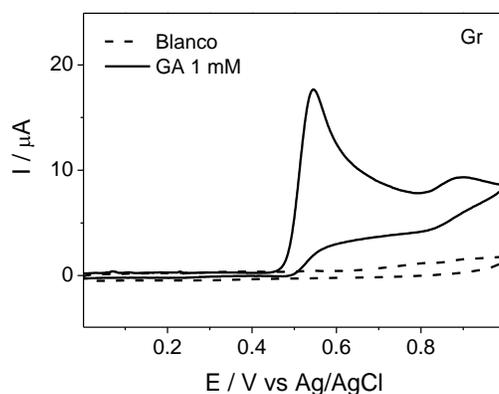


Figura 3.49. Oxidación de ácido gálico 1 mM en buffer B-R pH = 2. $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

3.14. Efecto de la modificación con porfirinas

La figura 3.50 muestra el efecto de la modificación del electrodo de pasta de grafito, con las porfirinas $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OEP}$ y con una mezcla de ambas porfirinas en proporción 1:1. Es posible observar que, en este caso las porfirinas en estudio, incluida la mezcla, disminuyen la corriente de pico en a la determinación del analito, generándose un efecto de pasivación del electrodo en relación con sistema sin modificar.

Esto indica que las porfirinas no serían buenas candidatas para realizar estudios electroanalíticos en la determinación de este antioxidante fenólico en específico. Probablemente las porfirinas al no ser activas frente a la oxidación de GA, bloquean los sitios del electrodo que sí son activos frente a esta reacción.

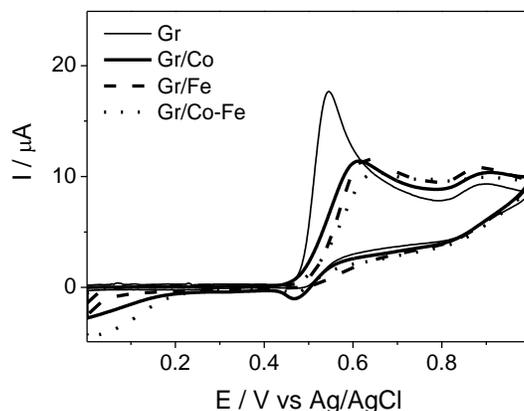


Figura 3.50. Oxidación de ácido gálico 1 mM mediada por el sistema Gr y sus modificaciones con porfirinas en buffer B-R pH = 2. $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

3.15. Efecto del material carbonoso

Se fabricaron los electrodos de pasta de grafito (Gr), grafeno (Gph) y nanotubos de carbono (MWCNT). Al realizar las mediciones de estos 3 electrodos frente a GA, el sistema Gph presentó una respuesta muy capacitiva, sin poder observarse procesos redox bien definidos. Por lo tanto, la figura 3.51 presenta los perfiles voltamétricos de los sistemas Gr y MWCNT. El sistema MWCNT mejora considerablemente la respuesta, con una I_p significativamente mayor que la del sistema Gr.

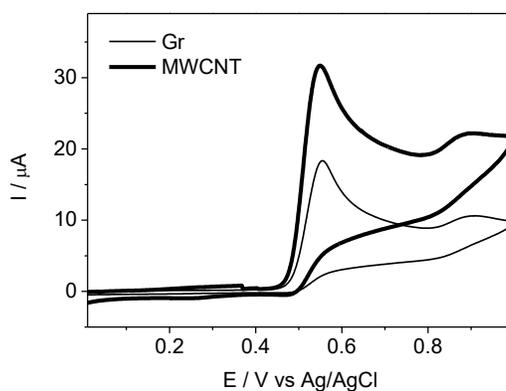


Figura 3.51. Perfiles de voltametría cíclica y onda cuadrada para la oxidación de ácido gálico 1 mM mediada por pastas de grafito y MWCNT en buffer B-R pH = 2. $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

3.16. Efecto del líquido iónico

Luego, se realiza la determinación de GA 1 mM, comparando el desempeño de los sistemas Gr y MWCNT con y sin adición de IL (figura 3.52). el sistema MWCNT/IL presentó una respuesta muy capacitiva, por lo tanto, para disminuir este efecto se empleó como

aglutinante una mezcla de IL y aceite mineral (proporción 1:1 en masa), obteniéndose los electrodos Gr/IL* y MWCNT/IL*.

Se aprecia que el sistema MWCNT/IL* muestra el mayor incremento de corriente, seguido por Gr/IL*, MWCNT y por último Gr. Por lo tanto, los sistemas que incluyen la mezcla de IL con aceite mineral son mejores candidatos para ser usados como sensores amperométricos, siendo el sistema MWCNT/IL* el más destacable. Los valores de corriente de pico (I_p) de cada sistema están resumidos en la tabla 1.

La presencia de IL podría estar aumentando la cantidad de sitios activos frente a esta reacción, lo cual se ve reflejado en el aumento del área electroactiva de los electrodos (tabla 3.10 de la sección 2). Además, en los sistemas Gr y MWCNT, el aglutinante es solamente aceite mineral, el cual es aislante de la corriente eléctrica, mientras que los sistemas Gr/IL* y MWCNT/IL* incluyen OPyPF₆, cuyo carácter iónico incrementa la conductividad de los electrodos. Por otra parte, los nanotubos de carbono presentan una estructura basada en cilindros alargados. Esta disposición permitiría un impulso de electrones en una sola dirección [125], mejorando las propiedades electroquímicas y eléctricas de los sistemas.

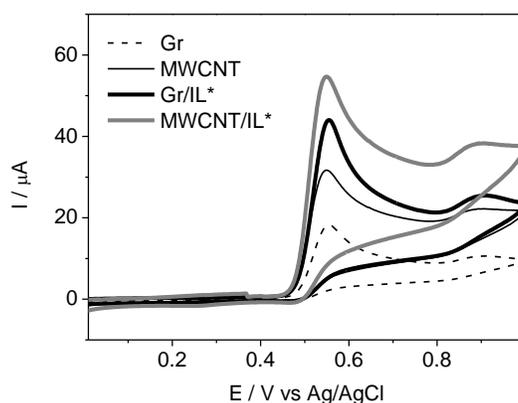


Figura 3.52. Perfiles de voltametría cíclica frente para la oxidación de ácido gálico 1 mM mediada por los sistemas Gr, MWCNT, Gr/IL* y MWCNT/IL*, en buffer B-R pH = 2. $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

3.17. Estudios cinéticos

La figura 3.53 muestra el efecto de la variación de la velocidad de barrido, empleando el sistema MWCNT/IL* en una disolución de GA 0,1 mM a pH = 2. Las velocidades utilizadas son 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 y 0,12 V·s⁻¹, observándose un aumento de las corrientes con el incremento de la velocidad de barrido. Con la finalidad de obtener información acerca del mecanismo de la reacción, se estudian los dos procesos de oxidación (el primero centrado en 0,65 V y el segundo centrado en 1 V).

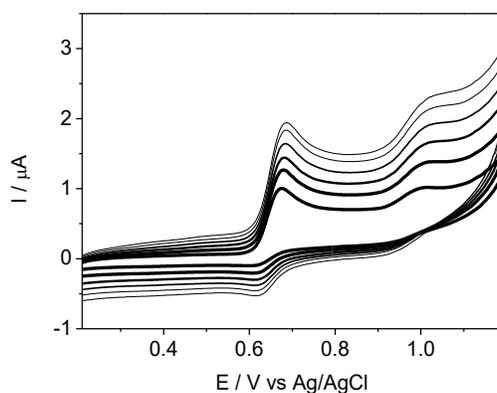


Figura 3.53. Efecto del cambio de la velocidad de barrido (entre 0,02 y 0,12 V·s⁻¹) frente a la oxidación de GA 0.1 mM empleando el sistema MWCNT/IL*. Buffer B-R a pH =2 en atmósfera inerte de Ar.

La figura 3.54 muestra las gráficas que relacionan el logaritmo de la corriente de pico con el logaritmo de la velocidad de barrido para los procesos de oxidación de GA, el primero centrado en 0,65V (figura 3.54-a) y el segundo centrado en 1 V (figura 3.54-b). Se observa que para ambos casos la pendiente es más cercana a 0,5 que a 1, lo que indica que la reacción presentaría un control por difusión.

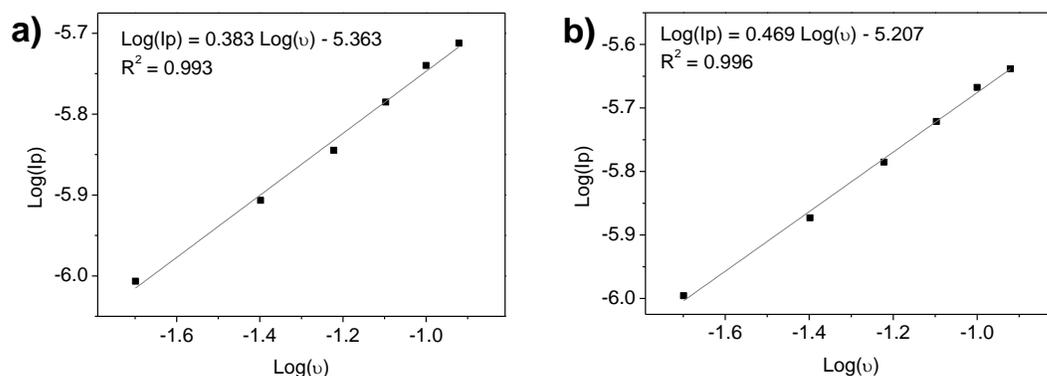


Figura 3.54. Gráficas $\text{Log}(I_p)$ vs $\text{Log}(v)$ obtenidas desde la figura 3.53, considerando **a)** el primer proceso de oxidación de GA centrado en 0,65 V y **b)** el segundo proceso de oxidación de GA centrado en 1 V.

Por otra parte, la figura 3.5 presenta las gráficas que relacionan los valores de corriente de pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido considerando los procesos de oxidación centrados en 0,65 V (figura 3.55-a) y en 1 V (figura 3.55-b). La relación I_p vs $v^{1/2}$ es de gran utilidad para determinar el número de electrones transferidos por medio de la ecuación de Randles-Sevcik para sistemas irreversibles controlados por difusión (ecuación 3.12) [77]:

$$I_p = (2,99 \cdot 10^5) n[(1 - \alpha)n_a]^{1/2} C_o A D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (3.12)$$

Aquí, n corresponde al número de electrones transferidos, α es el coeficiente de transferencia de carga, n_a es el número de electrones transferidos en el paso determinante de la reacción, C_o la concentración de GA ($1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), A es el área electroactiva ($0,105 \text{ cm}^2$ para MWCNT/IL*) y D_o es el coeficiente de difusión en medio acuoso ($4,24 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [133].

El valor de $[(1 - \alpha)n_a]^{1/2}$ es obtenido a través de la ecuación 3.13, correspondiente a la diferencia entre el potencial de pico E_p y el potencial de pico medio $E_{p/2}$. [79,105], siendo 1,212 para el primer proceso de oxidación y 0,933 para el segundo.

$$(1 - \alpha)n_a = 0,0477 \text{ V} / (E_p - E_{p/2}) \quad (3.13)$$

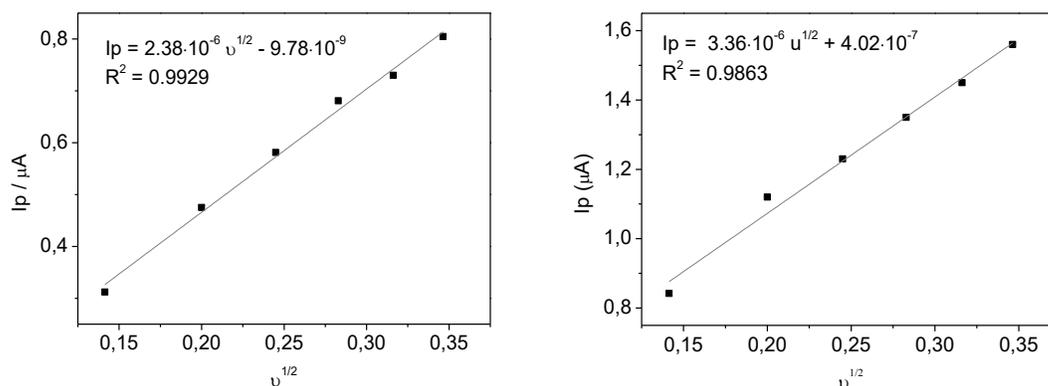


Figura 3.55. Gráficas I_p vs $v^{1/2}$ obtenidas desde la figura 3.53, considerando a) el primer proceso de oxidación de GA centrado en 0,65 V y b) el segundo proceso de oxidación de GA 0,1 mM centrado en 1 V.

Considerando que el valor de la pendiente para el primer proceso de oxidación es $2,38 \cdot 10^{-6}$ y reemplazando este valor en la ecuación de Randles-Sevcik, se calcula que el número de electrones transferidos es $1,29 \approx 1$. De forma análoga, como la pendiente para el segundo proceso de oxidación es $3,36 \cdot 10^{-6}$, se calcula un número de electrones transferidos igual a $1,19 \approx 1$.

Estos valores son consistentes con el mecanismo de oxidación de ácido gálico reportado en literatura [133]. De acuerdo con la figura 3.56, este mecanismo indica que inicialmente ocurre la transferencia del primer electrón, correspondiente al primer proceso de oxidación (0,65 V). Luego se produce la salida de un primer protón, generándose una

especie radicalaria, que entra en resonancia. Posteriormente ocurre la transferencia del segundo electrón (segundo pico anódico próximo a 1 V), seguido por la salida de un segundo protón.

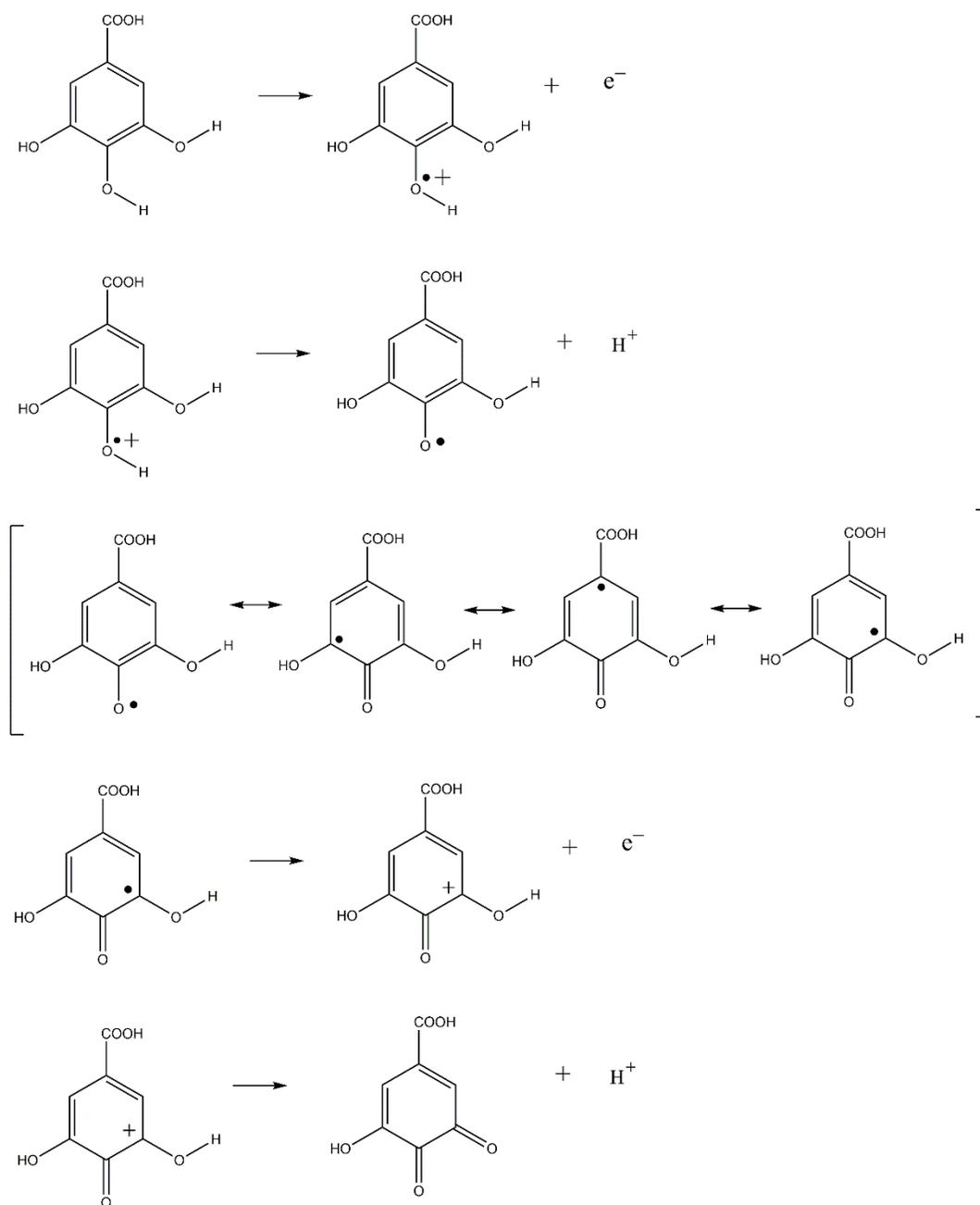


Figura 3.56. Mecanismo de oxidación de ácido gálico.

3.18. Estudios electroanalíticos

Dado el alto valor de corriente del sistema MWCNT/IL*, se selecciona este electrodo para realizar estudios electroanalíticos frente a GA 1 mM. Se emplea la técnica de voltametría de onda cuadrada (SWV) y la optimización del método según los parámetros empleados en SWV se muestra en la figura A 13 de los anexos.

Se determina que los parámetros óptimos son frecuencia = 6 Hz, Incremento = 1 mV y amplitud = 50 mV debido a que estos valores se obtiene un mayor aumento de la corriente de pico. Luego, se realizan curvas de calibrado (6 repeticiones para cada punto) empleando concentraciones de GA = 4,975; 9,901; 19,608; 38,462 y 74,074 μM , determinándose las corrientes de pico (I_p) de la tabla 3.30, junto con el promedio y la desviación estándar. Además, se realizan curvas de calibrado con adición de estándar (6 repeticiones por cada punto) empleando adiciones un patrón certificado de GA de 50 μM . los valores de I_p se resumen en la tabla 3.31, incluyendo los valores de promedio y desviación estándar.

A partir de estos datos, se obtienen las gráficas de la figura 3.57, representando las curvas de calibrado sin adición de estándar (figura 3.57-a) y con adición de estándar (figura 3.57-b). En ambas figuras se inserta un ejemplo de cada curva de calibrado (sin y con adición de estándar) obtenida a través de SWV.

Tabla 3.30. Curvas de calibrado sin adición de estándar. Valores de corriente de pico (I_p) para las 6 repeticiones de cada concentración de GA y sus respectivos parámetros estadísticos.

C / μM	I_{p1} / A	I_{p2} / A	I_{p3} / A	I_{p4} / A	I_{p5} / A	I_{p6} / A	Promedio	Desviación Estándar
4,975	$2,74 \cdot 10^{-7}$	$2,05 \cdot 10^{-7}$	$1,76 \cdot 10^{-7}$	$2,77 \cdot 10^{-7}$	$2,19 \cdot 10^{-7}$	$2,02 \cdot 10^{-7}$	$2,26 \cdot 10^{-7}$	$4,12 \cdot 10^{-8}$
9,901	$3,91 \cdot 10^{-7}$	$3,76 \cdot 10^{-7}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$4,19 \cdot 10^{-7}$	$4,25 \cdot 10^{-7}$	$4,44 \cdot 10^{-7}$	$4,09 \cdot 10^{-7}$	$2,50 \cdot 10^{-8}$
19,608	$5,83 \cdot 10^{-7}$	$6,73 \cdot 10^{-7}$	$6,50 \cdot 10^{-7}$	$6,70 \cdot 10^{-7}$	$5,94 \cdot 10^{-7}$	$6,13 \cdot 10^{-7}$	$6,31 \cdot 10^{-7}$	$3,91 \cdot 10^{-8}$
38,462	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$	$4,32 \cdot 10^{-8}$
74,074	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$2,38 \cdot 10^{-6}$	$2,32 \cdot 10^{-6}$	$2,21 \cdot 10^{-6}$	$2,28 \cdot 10^{-6}$	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$	$6,74 \cdot 10^{-8}$

Tabla 3.31. Curvas de calibrado con adición de estándar. Valores de corriente de pico (I_p) para las 6 repeticiones de cada concentración de GA y sus respectivos parámetros estadísticos.

C / μM	I_{p1} / A	I_{p2} / A	I_{p3} / A	I_{p4} / A	I_{p5} / A	I_{p6} / A	Promedio	Desviación Estándar
St	$1,59 \cdot 10^{-6}$	$1,63 \cdot 10^{-6}$	$1,60 \cdot 10^{-6}$	$1,55 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,54 \cdot 10^{-6}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$	$4,65 \cdot 10^{-3}$
St+4.975	$1,82 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^{-6}$	$2,88 \cdot 10^{-8}$
St+9.901	$1,93 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	$1,97 \cdot 10^{-6}$	$7,15 \cdot 10^{-8}$
St+19.608	$2,33 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$2,21 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$2,34 \cdot 10^{-6}$	$2,31 \cdot 10^{-6}$	$2,24 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$
St+38.462	$2,89 \cdot 10^{-6}$	$2,66 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-6}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$2,76 \cdot 10^{-6}$	$2,82 \cdot 10^{-6}$	$2,77 \cdot 10^{-6}$	$7,73 \cdot 10^{-8}$
St+74.074	$4,09 \cdot 10^{-6}$	$4,12 \cdot 10^{-6}$	$4,07 \cdot 10^{-6}$	$4,07 \cdot 10^{-6}$	$4,04 \cdot 10^{-6}$	$3,92 \cdot 10^{-6}$	$4,05 \cdot 10^{-6}$	$6,82 \cdot 10^{-7}$

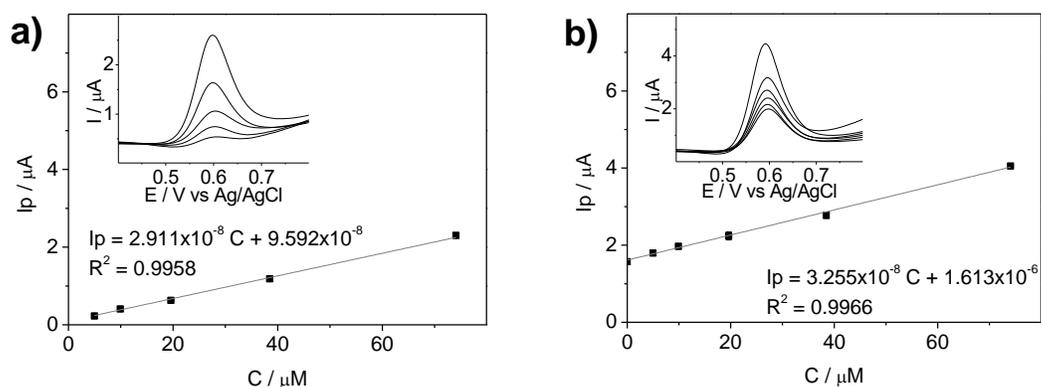


Figura 3.57. curvas de calibrado **a)** sin adición de estándar (pendiente = $2,912 \cdot 10^{-8} \pm 9,553 \cdot 10^{-10}$, intercepto = $9,582 \cdot 10^{-8} \pm 2,478 \cdot 10^{-8}$), **b)** con adición de estándar de $50 \mu\text{M}$, frente a la oxidación de ácido gálico.

Con el incremento de la concentración de ácido gálico, los picos de corriente muestran una mejor definición a un potencial cercano a $0,6 \text{ V}$. La curva de calibrado sin adición de estándar muestra una linealidad dada por su valor de $R^2 = 0,9957$, mientras que para la curva de calibrado con adición de estándar se obtiene un $R^2 = 0,9966$, ambos valores son muy cercanos a la unidad. Con los datos de la curva de calibrado de la figura 3.57-a se determinan los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) de acuerdo con las ecuaciones 3.14 y 3.15.

$$LOD = \frac{3\sigma}{pendiente} \quad (3.14)$$

$$LOD = \frac{3 \times 0,024}{0,029} = 2,5 \mu\text{M}$$

$$LOQ = \frac{10\sigma}{pendiente} \quad (3.15)$$

$$LOQ = \frac{10 \times 0,024}{0,029} = 8,3 \mu\text{M}$$

Para determinar el porcentaje de error del método analítico, se considera el promedio de I_p obtenido para una disolución preparada con una concentración de 50 μM de patrón certificado de ácido gálico ($1,57 \cdot 10^{-6} \mu\text{A}$, de acuerdo con la tabla 3) y se inserta en la curva de calibrado sin adición de estándar obtenida en la figura 3.57-a, cuya ecuación de la recta es $I_p = 2,912 \cdot 10^{-8} C + 9,582 \cdot 10^{-8}$. Reemplazando el valor, se calcula que C es 50,6 μM , con un error absoluto por exceso del 1,2%.

En ambas curvas de calibrado mostradas en la figura 3.57 se obtienen valores cercanos de pendiente, indicando que el incremento de corriente es similar cuando se incluye la adición de un estándar.

Por lo tanto, el error también puede ser calculado a través del método de la adición de estándar. La ecuación de la recta de la curva de calibrado con adición de estándar (figura 3.5-b) es $I_p = 3,255 \cdot 10^{-8} C + 1,613 \cdot 10^{-6}$. Si I_p se iguala a 0, el valor de C correspondería al corte de la recta en el eje de las abscisas en valores negativos, y su valor absoluto entregaría la concentración de analito (patrón) presente en la muestra.

Así, se determina una concentración de 49,6 μM . Dado que el patrón de ácido gálico tenía una concentración de 50 μM , entonces se calcula un error absoluto por defecto del 0,9%.

La tabla 3.32 muestra una comparación del electrodo estudiado (MWCNT/IL*) en relación con otros sistemas reportados en literatura frente a la oxidación de GA. Se presentan los parámetros de rango lineal, LOD y sensibilidad, además del método empleado en cada análisis analítico.

Se observa que el límite de detección del sistema MWCNT/IL* (2,5 μM) es alto si se compara con los estudios publicados, sin embargo, este valor se encuentra por debajo de las concentraciones de ácido gálico que presentan algunas matrices reales, como por ejemplo algunas muestras de vino [134]. Además, este electrodo de pasta tiene la ventaja de ser fácil de preparar y su costo económico es bajo. Por otra parte, el electrodo muestra una sensibilidad

de $0,029 \mu\text{A}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$, cuyo valor es comparable al de los otros sistemas que se presentan en esta tabla. Además, se obtiene un error absoluto bajo (0,9% usando el método de adición de estándar), por lo tanto, el sistema MWCNT/IL* puede ser aplicado en la detección y cuantificación de este analito en muestras reales. Es importante considerar que la tabla 3.32 presenta estudios realizados por diferentes métodos electroquímicos. Se observa una gran cantidad de trabajos reportados en los que se emplea voltametría de pulso diferencial (DPV), mientras que este trabajo se llevó a cabo a través de voltametría de onda cuadrada (SWV). Por otra parte, el valor más bajo de LOD se obtiene mediante amperometría, lo cual sugiere que los parámetros analíticos podrían estar influenciados no sólo por el material utilizado, sino que además por la técnica empleada.

Tabla 3.32. Parámetros de rango lineal, límite de detección (LOD) y sensibilidad obtenidos usando sistemas reportados en literatura.

Sistema	Rango lineal (μM)	LOD (μM)	Sensibilidad ($\mu\text{A}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$)	Método	Ref
PEI-rGO/GCE	0,58-58,78	0,411	2,17	LSV	[135]
PEP/GCE	1,0-20,0	0,663	-	ADSV	[136]
Thionine/NiHCF	4,99-1200	1,66	-	DPV	[137]
TiO ₂ /CPE	2,5-150	0,94	-	DPV	[138]
SiO ₂ /CPE	0,8-100	0,25	1,79	DPV	[139]
TNrGO/GCE	4,5-76	1,1	0,066	DPV	[140]
ASPCE	0,01-1799,6	0,031	0,0053	Amperometría	[141]
MIP-MWCNT-CPE	12-380	0,047	0,0021	DPV	[142]
MWCNT/IL*	4,975-74,074	2,5	0,029	SWV	Este trabajo



FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

Capítulo IV

Conclusiones

DIRECCION DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

IV. CONCLUSIONES

La metodología de síntesis del líquido iónico OPyPF₆ en dos etapas de reacción, permite obtener OPyBr en el primer paso con un 93% de rendimiento y OPyPF₆ en el segundo paso con un 91% de rendimiento. La caracterización por medio de espectroscopía ¹H-RMN, ¹³C-RMN, DEPT, ¹⁹F-RMN, a través del análisis del punto de fusión, y por medio de un análisis de Karl Fischer indica que se logra sintetizar el producto de manera satisfactoria.

La caracterización de los materiales carbonosos por métodos fisicoquímicos entrega información relevante con respecto a su estructura. Los estudios realizados mediante espectroscopía de infrarrojo-ATR indican que tanto el grafito, como el grafeno y los MWCNT no presentan grupos funcionales ricos en oxígeno. A través de difracción de rayos X (DRX) se determina la distancia entre capas, tamaño de partícula y número de capas de estos tres materiales, mientras que a través de espectroscopía Raman se estudian los defectos estructurales de los materiales carbonosos, obteniéndose a través de esta información que el grafeno presenta un mayor grado de desorden, mientras que los MWCNT muestran un menor grado de desorden.

Del análisis de microscopía de barrido electrónico SEM se obtiene que las superficies de los sistemas generados son diferentes, dependiendo de los materiales carbonosos y aglutinantes empleados. Cada material carbonoso muestra un tipo de aglomeración característico, el cual se puede identificar claramente en las mezclas de ellos y los MWCNT presentan visiblemente una forma alargada, típica de su estructura. El microanálisis de rayos X (EDX), indica que todos los electrodos de pasta contienen un porcentaje mayoritario de carbono, superior al 94% en peso, y un bajo porcentaje de oxígeno. Por EDX también se determina la presencia del anión PF₆⁻ en los electrodos aglutinados con OPyPF₆.

los estudios morfológicos obtenidos por FESEM entregan información valiosa acerca de la superficie de los sistemas en estudio, mostrando las principales diferencias que existen entre ellos. Se visualizan las estructuras de porfirinas sobre el sistema Gr/IL/Co y además es posible detectar contenido de Co a través de EDX. También se observa de forma clara la estructura de los nanotubos de carbono en sistemas MWCNT y MWCNT/LI y es posible detectar por EDX el contenido de F y P en aquellos sistemas que contienen al líquido iónico.

Los estudios de difracción de rayos X muestran difractogramas típicos para los materiales carbonosos grafito y MWCNT dando cuenta de su pureza y cristalinidad. El líquido iónico también es altamente cristalino, a diferencia de la porfirina de cobalto que muestra características más bien amorfas. Para el sistema Gr/IL/Co se detecta la presencia del líquido iónico, pero no de la porfirina de cobalto, sin embargo, se determina un efecto de compresión del sistema al incluir ambos componentes. Lo mismo ocurre con el sistema MWCNT/IL, dando cuenta de la influencia del líquido iónico en el electrodo.

Los estudios frente la reacción de reducción de oxígeno (ORR) como reacción de prueba, indican que, de los sistemas en estudio (ya sea aglutinados con aceite mineral o con OPyPF₆), aquellos fabricados con grafito son los que muestran resultados más satisfactorios. En cuanto al efecto del aglutinante, el líquido iónico presenta mayor actividad electrocatalítica en relación con los electrodos aglutinados con aceite mineral. Además, esta actividad electrocatalítica y la respuesta en corriente se ve incrementada cuando se utilizan porfirinas, en particular la de Co, dando cuenta de un efecto sinérgico frente a esta reacción.

De los estudios cinéticos frente a la ORR se obtiene que todos los sistemas están controlados por difusión. Las pastas de grafito aglutinadas con aceite mineral y OPyPF₆ promueven una reducción vía 2 electrones, al igual que los sistemas modificados con porfirina de Co. Los sistemas que contienen la mezcla de ambas porfirinas generan la reducción en dos pasos vía 2 electrones cada uno, produciendo finalmente agua con una transferencia total de 4 electrones.

En la electrocatálisis de la reacción de la HER se determina que las porfirinas metálicas generan un desplazamiento de potencial hacia valores negativos y disminuyen la resistencia a la transferencia de carga. Se establece que porfirinas son fotocatalíticamente activas al ser irradiadas con luz a determinados valores de longitud de onda. El electrodo modificado con la mezcla de porfirinas (Gr/Co-Fe) muestra un efecto sinérgico al ser irradiado a 560 nm. Este sistema produce $70,9 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ de H_2 con un TON igual a 8100 y una eficiencia faradaica del 54%.

Cuando se incluye al líquido iónico en los electrodos de pasta de grafito, aumenta la actividad catalítica del sistema, la que además incrementa al ser modificada con porfirina de Co. El sistema Gr/IL/Co, posee la cualidad de ser fotoelectrocatalíticamente activo cuando se irradia a 395 nm, con una producción de hidrógeno de $15,7 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, un TON 6827 y una eficiencia faradaica del 51%. El sistema MWCNT/IL es el electrodo más favorable energéticamente hacia a la HER, con un potencial de pie de onda de $-0,301 \text{ V}$. En este sistema se producen $13,82 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ de H_2 , un elevado valor de TON igual a 16274 y una eficiencia faradaica del 58%.

Por último, en la determinación de ácido gálico, el sistema MWCNT/IL* se utiliza como sensor en la realización de curvas de calibrado sin y con adición de estándar, con 6 repeticiones por cada concentración. El rango lineal es de 4.975 a 74.074 μM , con un $R^2 = 0,9958$ y los límites de detección y cuantificación son 2,5 y 8,3 μM respectivamente. Usando un patrón certificado de ácido gálico se determina que el método analítico muestra un error absoluto del 1,2%, mientras que por el método de adición de estándar el error absoluto es del 0,9%.

REFERENCIAS

- [1] I. Hanif, Impact of fossil fuels energy consumption, energy policies, and urban *sprawl* on carbon emissions in East Asia and the Pacific: A panel investigation, *Energy strategy reviews* 21 **2018** 16-24.
- [2] L. Stougie, *et al.*, Environmental, economic and exergetic sustainability assessment of power generation from fossil and renewable energy sources, *International Journal of Energy Research* 42.9 **2018** 2916-2926.
- [3] D. Frank, *et al.*, Effects of climate extremes on the terrestrial carbon cycle: concepts, processes and potential future impacts. *Global Change Biology* 21.8 **2015** 2861-2880.
- [4] J. Hassler, *et al.*, Integrated Assessment in a Multi-region World with Multiple Energy Sources and Endogenous Technical Change, *Work. Pap., Inst. Int. Econ. Stud., Stockholm Univ., Stockholm* **2017**.
- [5] I. Hanif, Impact of economic growth, nonrenewable and renewable energy consumption, and urbanization on carbon emissions in Sub-Saharan Africa, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**.
- [6] I. Hanif, Economics-energy-environment nexus in Latin America and the caribbean, *Energy* 141 **2017** 170–178.
- [7] I. Hanif, P. *et al.*, The importance of population control and macroeconomic stability to reducing environmental degradation: an empirical test of the environmental Kuznets curve for developing countries. *Environmental Development* 23 **2017** 1-9.
- [8] R.S. Dimitrov, The Paris agreement on climate change: Behind closed doors. *Global Environmental Politics* 16.3 **2016** 1-11.
- [9] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 **2014** 325-335.
- [10] X. Zhou, *et al.*, A review of graphene-based nanostructural materials for both catalyst supports and metal-free catalysts in PEM fuel cell oxygen reduction reactions. *Advanced Energy Materials* 4.8 **2014** 1301523.
- [11] L. Wen, F. Li, H-M. Cheng, Carbon nanotubes and graphene for flexible electrochemical energy storage: from materials to devices. *Advanced Materials* 28.22 **2016** 4306-4337.
- [12] S. Litster, G. McLean, PEM fuel cell electrodes. *Journal of power sources* 130.1-2 **2004** 61-76.
- [13] P.E. Dodds, *et al.*, Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review. *International journal of hydrogen energy*, 40.5 **2015** 2065-2083.
- [14] A.F. Ghenciu, Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems, *Current opinion in solid state and materials science*, 6. 5 **2002** 389-399.
- [15] Y. Wang, *et al.*, A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65 **2016** 961-977.
- [16] J. Suntivich, *et al.*, Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal–air batteries. *Nature chemistry* 3.7 **2011** 546.
- [17] C. Petrier, *et al.*, Oxygen-induced concurrent ultrasonic degradation of volatile and non-volatile aromatic compounds. *Ultrasonics sonochemistry* 14.2 **2007** 117-121.
- [18] A.A. Gewirth, *et al.*, Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: materials and challenges. *Inorganic chemistry* 49. 8 **2010** 3557-3566.

- [19] N.A. Vante, in *Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: Aspectos fundamentales y aplicaciones*, ed. J. H. Zagal, M. J. Aguirre, M. Isaacs, J. Pavez, **2003** buenos Aires.
- [20] C. Zhu, *et al.*, Highly efficient nonprecious metal catalysts towards oxygen reduction reaction based on three-dimensional porous carbon nanostructures. *Chemical Society Reviews*, 45.3 **2016** 517-531.
- [21] X. Ge, *et al.*, Oxygen reduction in alkaline media: From mechanisms to recent advances of catalysts. *ACS Catalysis* 5.8 **2015** 4643-4667.
- [22] J. Zhang, in *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layer*, ed C. Song, J. Zhang, Springer-Verlag, **2008**, London, ch. 2, 89-129.
- [23] P. Drogui, *et al.*, Hydrogen peroxide production by water electrolysis: application to disinfection. *Journal of applied electrochemistry* 31.8 **2001** 877-882.
- [24] X.R. Yuan, *et al.*, *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. Springer Science& Business Media, **2009**.
- [25] L. Zhang, *et al.*, Recent advances in palladium-based electrocatalysts for fuel cell reactions and hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 29 **2016** 198-219.
- [26] D. Strmcnik, *et al.*, Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials, *Nano Energy*, 29 **2016** 29-36.
- [27] S.E. Hosseini, *et al.*, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57 **2016** 850-866.
- [28] P.P. Patel, *et al.*, High Performance and Durable Cobalt Based Nanostructured Alloy As an Electro-Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Water Electrolysis. *Meeting Abstracts, The Electrochemical Society* 29 **2016** 1456-1456.
- [29] P.D. Tran, *et al.*, A noble metal-free proton-exchange membrane fuel cell based on bio-inspired molecular catalysts, *Chemical Science* 6.3 **2015** 2050-2053.
- [30] W.Z. Teo, *et al.*, Beyond platinum: Silver-catalyst based bubble-propelled tubular micromotors." *Chemical Communications* 52.23 **2016** 4333-4336.
- [31] F. Shahidi, *et al.*, Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects-A review, *Journal of Functional Foods* 18 **2015** 820-897.
- [32] A. Phaniendra, *et al.*, Free radicals: properties, sources, targets, and their implication in various diseases, *Indian Journal of Clinical Biochemistry* 30.1 **2015** 11-26.
- [33] Y.L. Su, *et al.*, Sensitive and selective determination of gallic acid in green tea samples based on an electrochemical platform of poly (melamine) film, *Analytica chimica acta* 901 **2015** 41-50.
- [34] Q. Wang, *et al.*, Effect of the structure of gallic acid and its derivatives on their interaction with plant ferritin, *Food Chem.* 15 **2016** 260-267.
- [35] K.W. Huang, *et al.*, Sensitivity enhancement in the colorimetric detection of lead (II) ion using gallic acid-capped gold nanoparticles: improving size distribution and minimizing interparticle repulsion. *Biosens. Bioelectron.* 25.5 **2010** 984-989.
- [36] Z. Liang, *et al.*, A simple, ultrasensitive sensor for gallic acid and uric acid based on gold microclusters/sulfonate functionalized graphene modified glassy carbon electrode, *Sens. Actuators B* 224 **2016** 915-925.
- [37] S. Choubey, *et al.*, Medicinal importance of gallic acid and its ester derivatives: a patent review. *Pharmaceutical patent analyst* 4.4 **2015** 305-315.

- [38] M. Kaur, *et al.*, Gallic acid, an active constituent of grape seed extract, exhibits anti-proliferative, pro-apoptotic and anti-tumorigenic effects against prostate carcinoma xenograft growth in nude mice. *Pharmaceutical research* 26.9 **2009** 2133-2140.
- [39] R. Latha, *et al.*, Insulin-secretagogue, antihyperlipidemic and other protective effects of gallic acid isolated from Terminalia bellerica Roxb. in streptozotocin-induced diabetic rats. *Chemico-biological interactions* 189.1-2 **2011** 112-118.
- [40] E.H. Falcao, *et al.*, Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* 82.6 **2007** 524-31.
- [41] A. Robbat, *et al.*, Pretreatment and Validation Procedure for Glassy Carbon Voltammetric Indicator Electrodes. *Anal. Chem.*, 57 **1985** 150-155.
- [42] M. Pumera, *et al.*, Electrochemistry of Graphene and Related Materials, *Chem. Rev.*, 114. 14 **2014** 7150-7188.
- [43] A.K. Bhowmick, A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science* 36 **2011** 638-670.
- [44] H. Lee, *et al.*, A graphene-based electrochemical device with thermoresponsive microneedles for diabetes monitoring and therapy. *Nature nanotechnology* 11.6 **2016** 566.
- [45] S.S. Islam, Carbon nanotubes in Li-ion batteries: A review. *Materials Science and Engineering: B* 213 **2016** 12-40.
- [46] P.L. McEuen, *et al.*, Electron Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes. *MRS bulletin* 29 **2004** 272-275.
- [47] Y.A. Kim, *et al.*, A Review of Double-Walled and Triple-Walled Carbon Nanotube Synthesis and Applications, *Appl. Sci.* 6.4 **2016** 109.
- [48] I. Svancara, *et al.*, Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. *Electroanalysis* 21.1 **2009** 7-28.
- [49] V. Federica, *et al.*, Carbon nanotube purification: preparation and characterization of carbon nanotube paste electrodes. *Analytical chemistry* 75.20 **2003** 5413-5421.
- [50] A. Taher, *et al.*, Graphene/graphite paste electrode incorporated with molecularly imprinted polymer nanoparticles as a novel sensor for differential pulse voltammetry determination of fluoxetine. *Biosensors and Bioelectronics* 81 **2016** 198-206.
- [51] N.I.T. Ramli, *et al.*, Physicochemical and electrochemical properties of carbon nanotube/graphite nanofiber hybrid nanocomposites for supercapacitor. *Journal of Power Sources* 328 **2016** 195-202.
- [52] D. Yu, *et al.*, Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1.2 **2009** 467-470.
- [53] Y. Liu, *et al.*, PEM fuel cell electrocatalysts based on transition metal macrocyclic compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 315 **2016** 153-177.
- [54] A. Kay, *et al.*, Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry* 97.23 **1993** 6272-6277.
- [55] W.J. Thomas, *et al.*, Free erythrocyte porphyrin: hemoglobin ratios, serum ferritin, and transferrin saturation levels during treatment of infants with iron-deficiency anemia. *Blood* 49.3 **1977** 455-462.
- [56] J.C. Barona-Castaño, *et al.*, Porphyrins as catalysts in scalable organic reactions. *Molecules* 21.3 **2016** 310.

- [57] R.M. Izatt, *et al.*, Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocyclic interaction. *Chem. Rev.* 85 **1985** 271-339.
- [58] H. Temel, *et al.*, Prepared and characterization of new macrocyclic Schiff bases and their binuclear copper complexes. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 69.3 **2008** 896-903.
- [59] C.R. Lambert, *et al.*, The effects of porphyrin structure and aggregation state on photosensitized processes in aqueous and micellar media. *Photochemistry and photobiology* 44.5 **1986** 595-601.
- [60] M. Biesaga, *et al.*, Porphyrins in analytical chemistry. A review. *Talanta* 51.2 **2000** 209-224.
- [61] K.M. Smith, ed. Porphyrins and metalloporphyrins. *Elsevier*, Amsterdam **1975**.
- [62] M. Thorseth, *et al.*, Cu complexes that catalyze the oxygen reduction reaction. *Coord. Chem. Rev.* 257 **2013** 130-139.
- [63] R.A. Sheldon, Catalytic activation of dioxygen by metal complexes. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 49.1 **1993** 229-230.
- [64] O. Ikeda, *et al.*, The effect of heat treatment on group VIII B porphyrins as electrocatalysts in the cathodic reduction of oxygen. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 82.5 **1986** 1561-1573.
- [65] C. Canales, *et al.*, Enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reaction: Supramolecular assemblies of metalloporphyrins on glassy carbon electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188 **2016** 169-176.
- [66] D. Akyüz, *et al.*, Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on reduced graphene oxide electrode decorated with cobalt phthalocyanine. *Applied Catalysis B: Environmental* 188 **2016** 217-226.
- [67] Y-Q. Zhong, *et al.*, A comparative study of electrocatalytic hydrogen evolution by iron complexes of corrole and porphyrin from acetic acid and water. *Transition Metal Chemistry* **2019** 1-8.
- [68] M. Natali, *et al.*, Efficient photocatalytic hydrogen generation from water by a cationic cobalt (II) porphyrin. *Chemical Communications* 50.15 **2014** 1842-1844.
- [69] L.B. Josefsen, R.W. Boyle, Photodynamic therapy and the development of metal-based photosensitisers, *Metal-based drugs* 2008 **2008**.
- [70] G. Ramirez, *et al.*, A supramolecular cobalt-porphyrin-modified electrode, toward the electroreduction of CO₂. *Journal of Coordination Chemistry* 57.3 **2004** 249-255.
- [71] N.V. Shvedene, *et al.*, Ionic liquids in Electrochemical sensors. *Russian Journal of General Chemistry* 78.12 **2008** 2507-2520.
- [72] A. Safavi, *et al.*, Electrocatalytic Oxidation of Tryptophan at Gold Nanoparticle-Modified Carbon Ionic Liquid Electrode. *Electroanalysis* 22.23 **2010** 2848-2855.
- [73] V.K. Gupta, *et al.*, NiO/CNTs Nanocomposite modified ionic liquid carbon paste electrode as a voltammetric sensor for determination of quercetin. *Int J Electrochem Sci.*, 10 **2015** 3657-3667.
- [74] F. He, *et al.*, Ionic liquid-derived Fe-N/C catalysts for highly efficient oxygen reduction reaction without any supports, templates, or multi-step pyrolysis. *Journal of Materials Chemistry A* 4.17 **2016** 6630-6638.
- [75] K. Yoshii, *et al.*, Highly durable Pt nanoparticle-supported carbon catalysts for the oxygen reduction reaction tailored by using an ionic liquid thin layer. *Journal of Materials Chemistry A* 4.31 **2016** 12152-12157.

- [76] T. Li, *et al.*, Ionic liquid functionalized carbon nanotubes: metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *RSC Advances* 6.16 **2016** 12792-12796.
- [77] L.C.S. Figueiredo-Filho, *et al.*, Exploring the electrochemical performance of graphitic paste electrodes: graphene vs. graphite. *Analyst*, 138.21 **2013** 6354-6364.
- [78] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill. Spectroscopic identification of organic compounds. *John Wiley & Sons, New York*, **1981**.
- [79] M. Volmer. Infrared spectroscopy in clinical chemistry, using chemometric calibration techniques. *Clin Chem.*, 47.7 **2001** 1287-1296.
- [80] M. Faraldos, C. Goberna, eds. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, **2011**.
- [81] N. O. B. Lüttschwager, *Raman Spectroscopy of Conformational Rearrangements at Low Temperatures*. Springer, Germany, **2014**.
- [82 87] J.I. Goldstein, *et al.*, *Scanningelectronmicroscopy and X-raymicroanalysis*. Springer, **2017**.
- [83] C. Brett, A.M. Oliveira, *Electrochemistry. Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc. **1993**.
- [84] A. Baeza, A. García, *Principios de Electroquímica Analítica*, Documentos de apoyo, Universidad Nacional Autónoma de México, **2011** 62-67.
- [85] J.A. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, New York, United States, **2000**.
- [86] D. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, 3º ed., Reverté, Barcelona, España 390-392, **2007**.
- [87] T.J. Schmidt, *et al.*, Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. *Journal of The Electrochemical Society* 145.7 **1998** 2354-2358.
- [88] X.R. Yuan, *et al.*, *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. Springer Science& Business Media, **2009**.
- [89] U. Domańska, *et al.*, Synthesis, physical, and thermodynamic properties of 1-alkyl-cyanopyridinium bis {(trifluoromethyl) sulfonyl} imide ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 56 **2013** 153-161.
- [90] H.E. Gottlieb, *et al.*, NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. *The Journal of organic chemistry* 62.21 **1997** 7512-7515.
- [91] S. Momeni, *et al.*, A simple green synthesis of palladium nanoparticles with Sargassum alga and their electrocatalytic activities towards hydrogen peroxide. *Applied biochemistry and biotechnology* 176.7 **2015** 1937-1949.
- [92] D. M. Moore, R. C. Reynolds, *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Vol. 332. New York: Oxford university press, **1989**.
- [93] A.C. Ferrari, *et al.*, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical review B* 61.20 **2000** 14095.
- [94] J. Cazaux, Recent developments and new strategies in scanning electron microscopy. *Journal of microscopy* 217.1 **2005** 16-35.
- [95] V.M. Hauk, M. Eckard. A useful guide for X-ray stress evaluation (XSE). *Advances in X-ray Analysis*. Springer US, **1984** 81-99.
- [96] S. Santangelo, *et al.*, Evaluation of crystalline perfection degree of multi-walled carbon nanotubes: Correlations between thermal kinetic analysis and micro-Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* 42 **2011** 593–602.

- [97] L. Bokobza, *et al.*, Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites. *Journal of Carbon Research* 1.1 **2015** 77-94.
- [98] F.C. Anson, *et al.*, Homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of dioxygen by a macrocyclic cobalt (III) complex, *Journal of the American Chemical Society*, 103.25 **1981** 7489-7496.
- [99] F.C. Anson, *et al.*, Electrode catalysis of the four-electron reduction of oxygen to water by dicobalt face-to-face porphyrins. *Journal of the American Chemical Society*, 102.19 **1980** 6027-6036.
- [100] J. Zagal, Electrocatalytic activity of metal phthalocyanines for oxygen reduction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 339.1-2 **1992** 13-30.
- [101] L. Gidi, *et al.*, Four-Electron Reduction of Oxygen Electrocatalyzed by a Mixture of Porphyrin Complexes onto Glassy Carbon Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 **2018** 1666-1682.
- [102] J.R. Macdonald, *et al.*, Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. *History* 1.8 **2005** 1-13.
- [103] American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), and Water Environment Federation (WEF), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, United Book Press, Baltimore, Maryland, **2012**.
- [104] M.J. Tham, *et al.*, Diffusion of oxygen and hydrogen in aqueous potassium hydroxide solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 74.8 **1970** 1747-1751.
- [105] C.P. Andrieux, *et al.*, Heterogeneous (chemically modified electrodes, polymer electrodes) vs. homogeneous catalysis of electrochemical reactions, *J. Electroanal Chem.* 93 **1978** 163.
- [106] R. McGuire Jr, *et al.*, Oxygen reduction reactivity of cobalt (II) hangman porphyrins. *Chem. Sci.* 1, **2010** 411.
- [107] C. Canales, *et al.*, Electrochemical activity of modified glassy carbon electrodes with covalent bonds towards molecular oxygen reduction. *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 **2015** 1684.
- [108] C. Canales, *et al.*, Glassy carbon electrodes modified with supramolecular assemblies generated by π -stacking of Cobalt (II) octaethylporphyrins. A 4 electrons-dioxygen reduction reaction occurring at positive potentials, *Electrochim. Acta* 173 **2015** 636.
- [109] C. Canales, *et al.*, Electro-Reduction of Molecular Oxygen Mediated by a Cobalt (II) octaethylporphyrin System onto Oxidized Glassy Carbon/Oxidized Graphene Substrate, *Catal.* 8 **2018** 629.
- [110] L. Jiang, *et al.*, Cobalt-porphyrin noncovalently functionalized graphene as nonprecious-metal electrocatalyst for oxygen reduction reaction in an alkaline medium, *J. Solid State Electrochem.* 19 **2015** 497.
- [111] Z-S. Wu, *et al.*, High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Cobalt Porphyrin-Based Conjugated Mesoporous Polymers, *Adv. Mater.* 26 **2014** 1450.
- [112] I. Martinaiou, *et al.*, Improved electrochemical performance of Fe-N-C catalysts through ionic liquid modification in alkaline media. *Journal of Power Sources* 375 **2018** 222-232.
- [113] X. R. Yuan *et al.*, *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, **2009**.
- [114] J. Mendoza, *et al.*, Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. *Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión*, **2008**.

- [115] O. Aaboubi, *et al.*, Hydrogen evolution activity of Ni–Mo coating electrodeposited under magnetic field control. *International Journal of Hydrogen Energy* 36.8 **2011** 4702-4709.
- [116] A.D. King, *et al.*, Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study. *Electrochimica Acta* 121 **2014** 394-406.
- [117] A. Lasia, *et al.*, Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes. *Electroanal. Chem.* 294 **1990** 123-141.
- [118] A.N. Frumkin, *Hydrogen overvoltage and adsorption phenomena*, in: P. Delahay. C.W. Tobias (Eds.) *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol 3, Interscience Publishers Inc, New York, 1963, p. 65-122.
- [119] P.V. Bernhardt, *et al.*, Electrochemistry of macrocyclic cobalt (III/II) hexaamines: electrocatalytic hydrogen evolution in aqueous solution. *Inorg. Chem.* 38 **1999** 5086-5090.
- [120] C. Canales *et al.*, Enhanced light-induced hydrogen evolution reaction by supramolecular systems of cobalt (II) and copper (II) octaethylporphyrins on glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta* 258 **2017** 850-857.
- [121] D. Voiry, *et al.*, Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS 2 nanosheets for hydrogen evolution. *Nature materials* 12.9 **2013** 850-855.
- [122] C.C. Văduva, *et al.*, Catalytic enhancement of hydrogen evolution reaction on copper in the presence of benzylamine. *International Journal of Hydrogen Energy* 36.12 **2011** 6994-7001.
- [123] N. Pentland, *et al.*, Hydrogen evolution reaction on copper, gold, molybdenum, palladium, rhodium, and iron mechanism and measurement technique under high purity conditions. *Journal of The Electrochemical Society* 104.3 **1957** 182-194.
- [124] K. Zeng, *et al.*, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36.3 **2010** 307-326.
- [125] P.L. McEuen, *et al.*, Electron Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes, *MRS bulletin*, 29 **2004** 272-275.
- [126] C.N.R. Rao, *et al.*, Borocarbonitrides as Metal-Free Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Adv. Mater.* **2018** 1803668.
- [127] P. Muthukumar, *et al.*, Copper Coordination Polymer Electrocatalyst for Strong Hydrogen Evolution Reaction Activity in Neutral Medium: Influence of Coordination Environment and Network Structure. *Catal. Sci. Technol.* **2019**.
- [128] B.B. Beyene, *et al.*, Electrochemical Hydrogen Evolution by Cobalt (II) Porphyrins: Effects of Ligand Modification on Catalytic Activity, Efficiency and Overpotential. *Journal of The Electrochemical Society* 165.9 **2018** H481-H487.
- [129] K. Alenezi, *et al.*, Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction Using mesotetrakis-(pentafluorophenyl) porphyrin iron (III) chloride. *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 **2017** 812 – 818.
- [130] R.S. Khnayzer, *et al.*, Towards a comprehensive understanding of visible-light photogeneration of hydrogen from water using cobalt (II) polypyridyl catalysts. *Energy Environ. Sci.* 7 **2014** 1477–1488.
- [131] L-L. Zhou, *et al.*, Electrochemical and photochemical-driven hydrogen evolution catalyzed by a dinuclear cobalt (II)–triazenido complex with high turnover number. *International Journal of Hydrogen Energy* 40.15 **2015** 5099-5105.
- [132] H.T.S. Britton, R. A. Robinson. CXCVIII.-Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. *Journal of the Chemical Society*, **1931** 1456-1462.

- [133] R. Abdel-Hamid, *et al.*, Electrochemical behavior of antioxidants: I. Mechanistic study on electrochemical oxidation of gallic acid in aqueous solutions at glassy-carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 657 **2011** 107–112.
- [134] I. Garaguso, *et al.*, Polyphenols content, phenolics profile and antioxidant activity of organic red wines produced without sulfur dioxide/sulfites addition in comparison to conventional red wines. *Food Chemistry* 179 **2015** 336–342.
- [135] L.H. Luo, *et al.*, Sensitive detection of gallic acid based on polyethyleneimine-functionalized graphene modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* 186 **2013** 84–89.
- [136] R. Abdel-Hamid, *et al.*, Adsorptive stripping voltammetric determination of gallic acid using an electrochemical sensor based on polyepinephrine/glassy carbon electrode and its determination in black teasample. *J. Electroanal. Chem.* 704 **2013** 32–37.
- [137] N.S. Sangeetha, *et al.*, A novel bimediator amperometric sensor forelectrocatalytic oxidation of gallic acid and reduction of hydrogen peroxide, *Anal. Chim. Acta* 828 **2014** 34–45.
- [138] J. Tashkhourian, *et al.*, Construction of a modified carbon paste electrode based on TiO₂ nanoparticles for the determination of gallic acid, *J. Solid State Electrochem.* 17 **2013** 157–165.
- [139] J. Tashkhourian, *et al.*, A sensitive electrochemical sensor for determination of gallic acid based on SiO₂ nanoparticle modified carbon paste electrode, *Mater. Sci. Eng. C* 52 **2015** 103–110.
- [140] D.M. Stanković, *et al.*, Design of titanium nitride- and wolfram carbide-doped RGO/GC electrodes for determination of gallic acid, *Anal. Biochem.* 539 **2017** 104–112.
- [141] N. Raja, *et al.*, Amperometric detection of gallic acid based on electrochemically activated screen printed carbon electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 **2017** 4620–4629.
- [142] S. Shojaei, *et al.*, An electrochemical nanosensor based on molecularly imprinted polymer (MIP) for detection of gallic acid in fruit juices, *Food Anal. Methods* 9 **2016** 2721–2731.

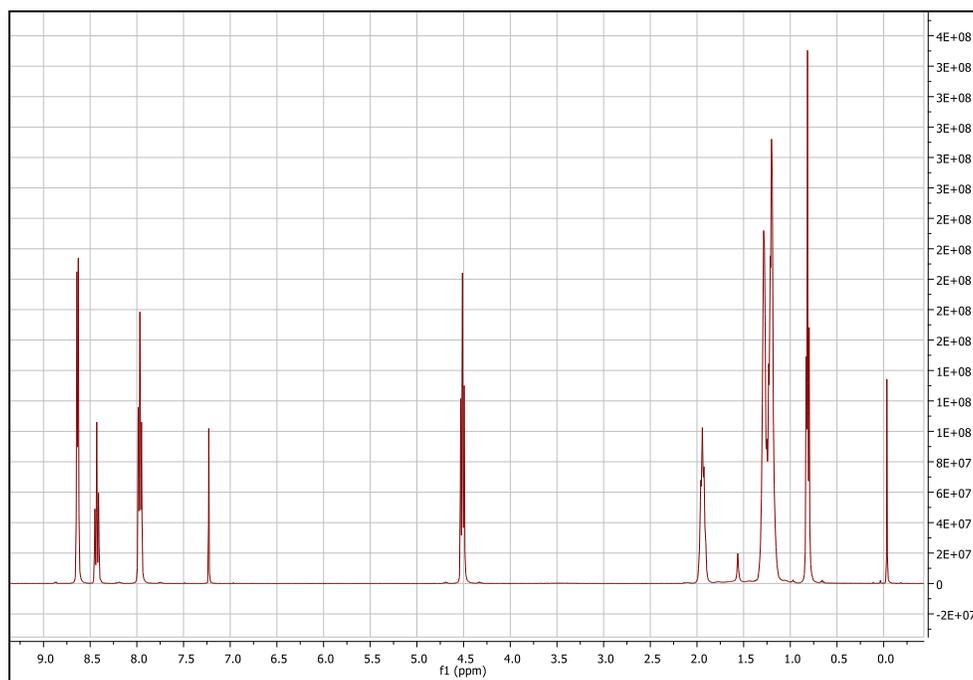


Figura A1. Espectro ^1H NMR para el líquido iónico OPyPF₆ en cloroformo deuterado.

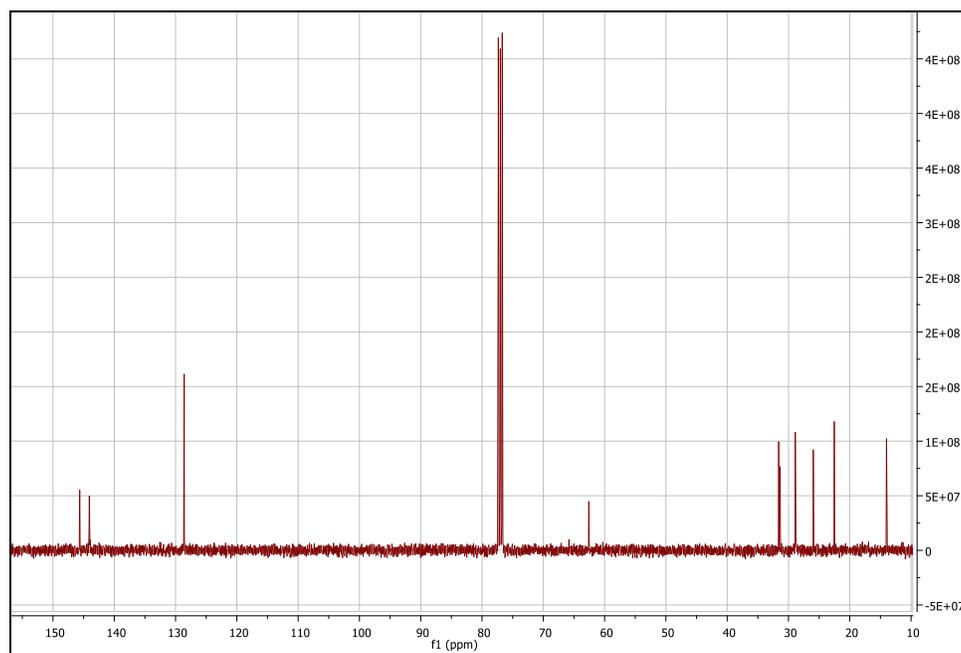


Figura A2. Espectro ^{13}C NMR para el líquido iónico OPyPF₆ en cloroformo deuterado.

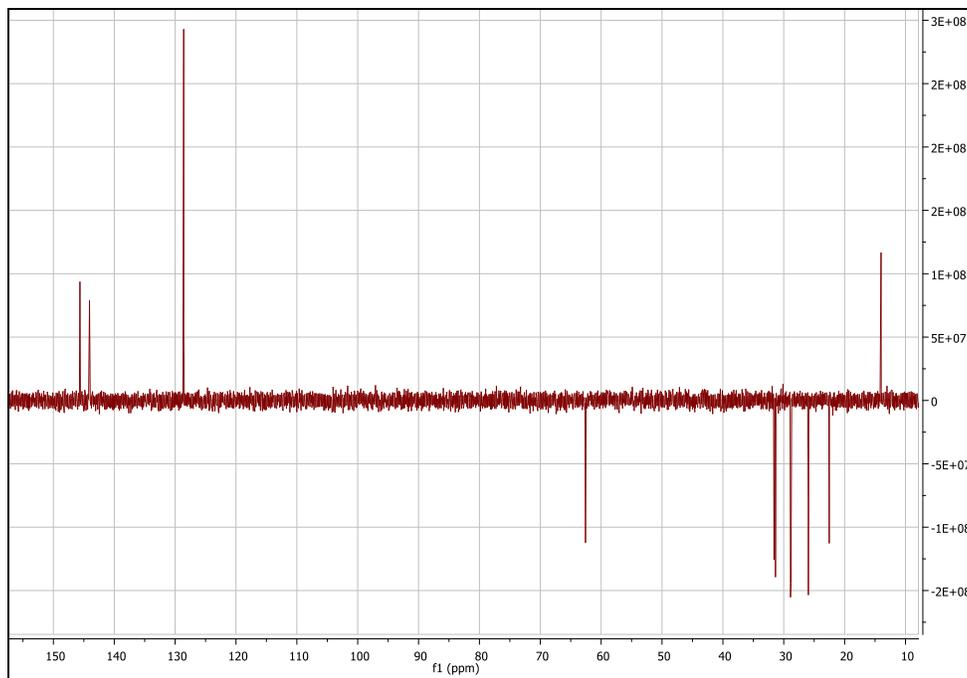


Figura A3. Espectro DEPT para el líquido iónico OPyPF₆ en cloroformo deuterado.

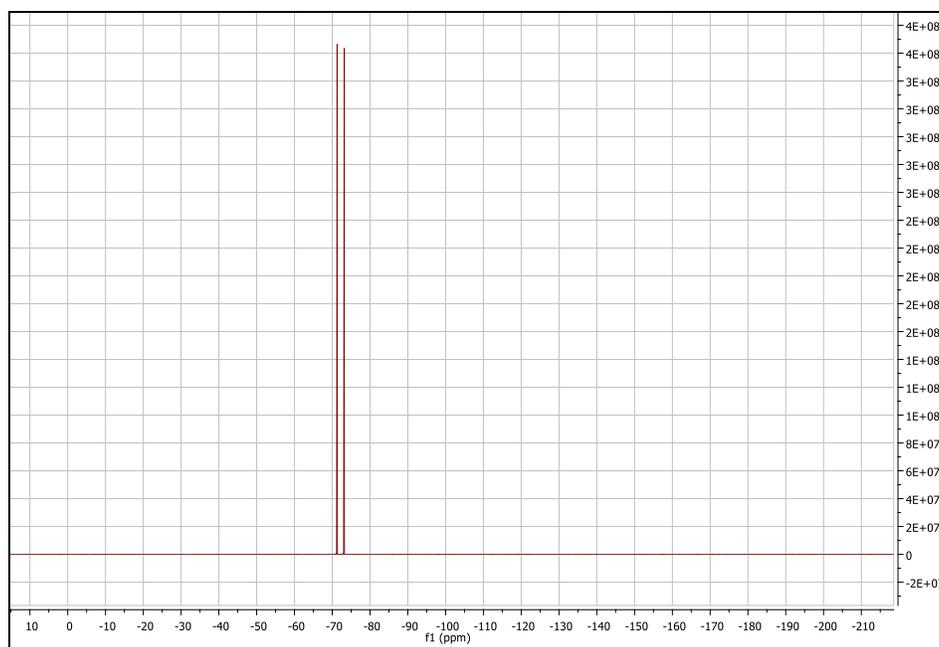


Figura A4. Espectro ¹⁹F NMR para el líquido iónico OPyPF₆ en cloroformo deuterado.

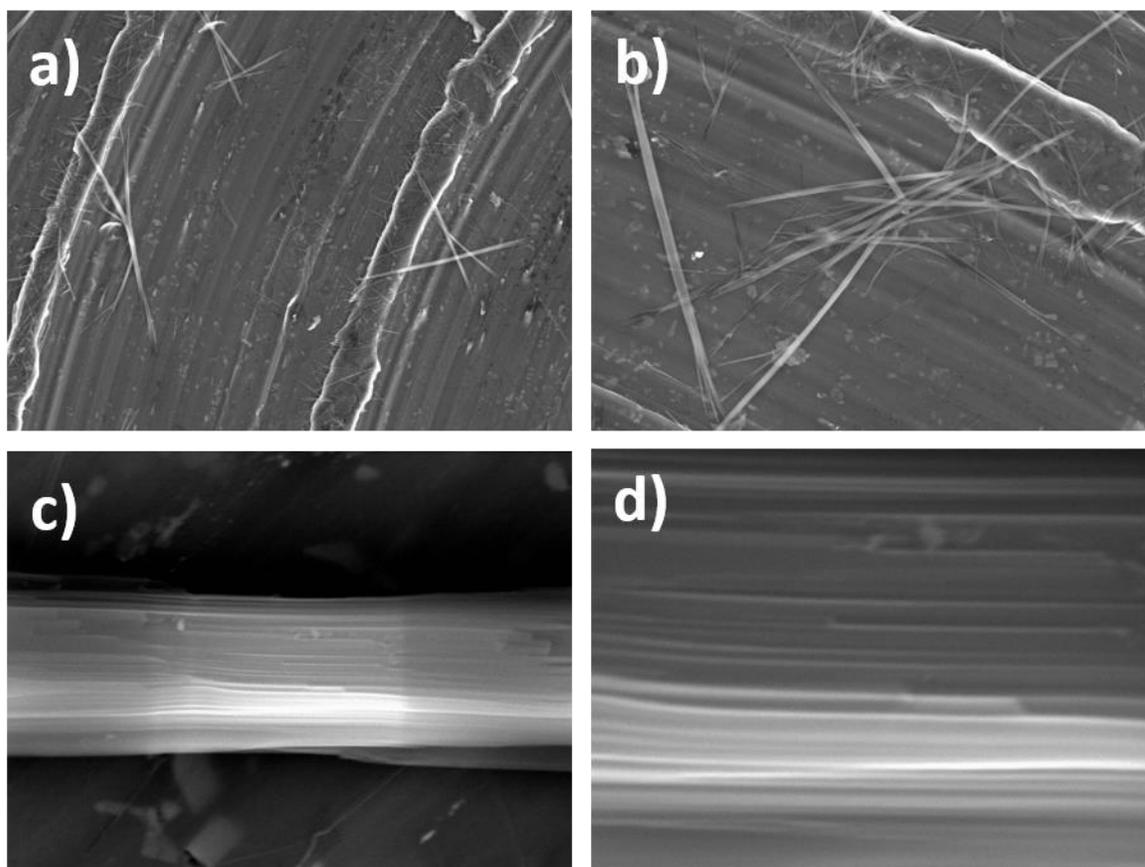


Figura A5. Imágenes SEM para la superficie de aluminio, modificada con $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$.
Magnificación: **a)** 500X, **b)** 1000X, **c)** 5000X y **d)** 15000X.

Tabla A1. Microanálisis EDX para la superficie de aluminio, modificada con $\text{Co}^{\text{II}}\text{OEP}$.
Magnificación: 500, 1000, 5000 y 15000X.

Magnificación	% Peso			% Atómico		
	Al	C	Co	Al	C	Co
500X	79,31	13,53	-	70,39	26,97	-
1000X	73,87	19,28	-	61,46	36,03	-
5000X	39,67	54,01	1,43	24,22	74,08	0,40
15000X	18,92	75,14	4,78	9,94	88,65	1,15

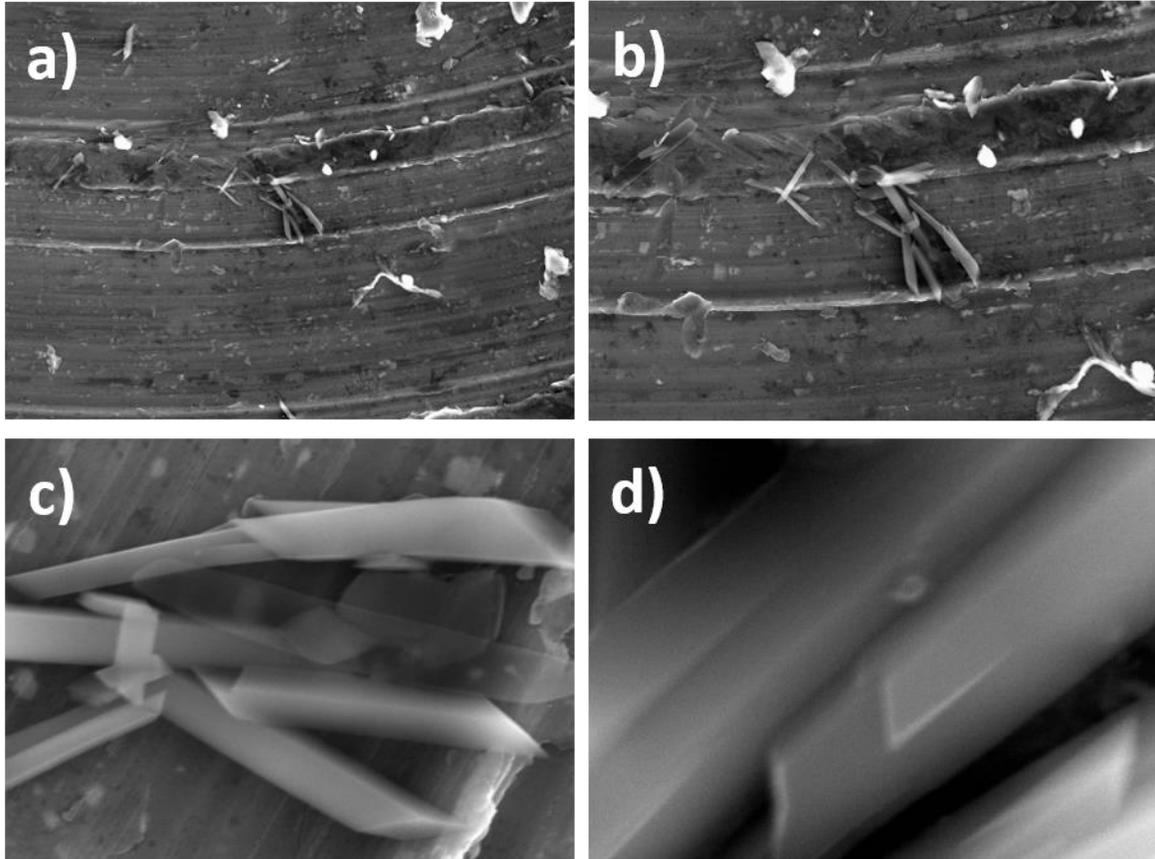


Figura A6. Imágenes SEM para la superficie de aluminio, modificada con $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OEP}$.
Magnificación: **a)** 500X, **b)** 1000X, **c)** 5000X y **d)** 15000X.

Tabla A2. Microanálisis EDX para la superficie de aluminio, modificada con $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OEP}$.
Magnificación: 500, 1000, 5000 y 15000X.

Magnificación	% Peso			% Atómico		
	Al	C	Fe	Al	C	Fe
500X	83,26	8,83	0,41	77,33	18,42	0,18
1000X	78,76	13,56	0,55	69,01	26,69	0,23
5000X	50,86	44,10	1,06	33,40	65,06	0,34
15000X	33,37	61,10	1,98	19,24	79,12	0,55

Tabla A3. Parámetros obtenidos para los sistemas electródicos frente a la HER. R_s es resistencia a la disolución, R_{ct} es resistencia a la transferencia de carga, L es inductancia y CPE es elemento de fase constante.

Sistema	R_s / Ω	R_{ct} / Ω	L	CPE-T	CPE-P
Gr	305	3950	1	$2 \cdot 10^{-3}$	0,60
Gr/Co	340	1010	1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,70
Gr/Co irradiado	355	745	1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,65
Gr/Fe	340	1950	1	$1 \cdot 10^{-4}$	0,65
Gr/Fe irradiado	370	1050	1	$2 \cdot 10^{-3}$	0,70
Gr/Co-Fe	390	850	1	$2 \cdot 10^{-3}$	0,70
Gr/Co-Fe irradiado	350	510	1	$2 \cdot 10^{-3}$	0,60
Gr/IL	310	1510	1	$2 \cdot 10^{-3}$	0,60
Gr/IL/Co	350	960	1	$2 \cdot 10^{-4}$	0,65
Gr/IL/Co irradiado	360	545	1	$1 \cdot 10^{-3}$	0,45
Gr/IL/Fe	330	1085	1	$2 \cdot 10^{-4}$	0,60
Gr/IL/Co-Fe	320	1055	1	$2 \cdot 10^{-4}$	0,55
MWCNT	260	425	1	$1 \cdot 10^{-2}$	0,85
MWCNT/IL	220	385	1	$1 \cdot 10^{-2}$	0,50

Tabla A4. Valores de longitud de onda (λ) e intensidad de las lámparas empleadas en el estudio fotoelectrocatalítico.

Lámpara / n°	λ / nm	Intensidad / $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$
1	380	150
2	395	800
3	420	250
4	495	350
5	520	150
6	560	200
7	610	50
8	620	150
9	660	650

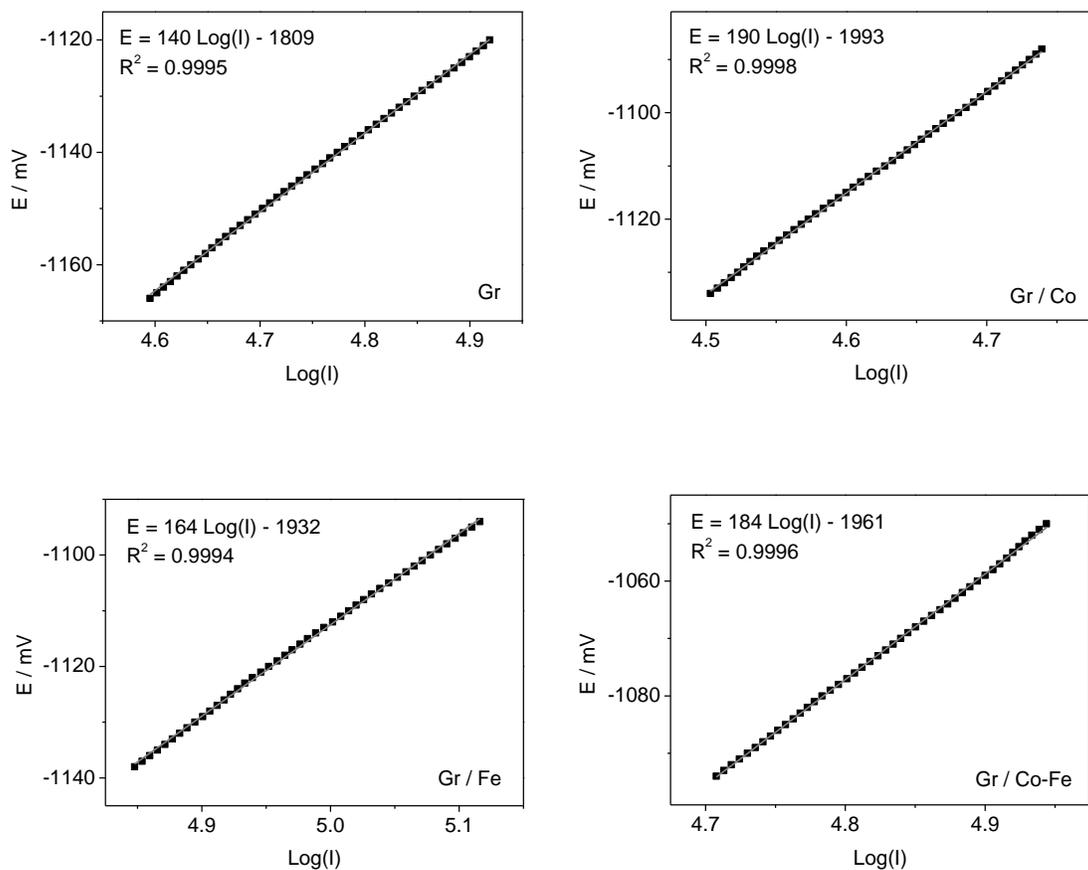


Figura A7. Pendientes de Tafel para los sistemas en estudio frente a la HER, en buffer fosfato pH = 7, a $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

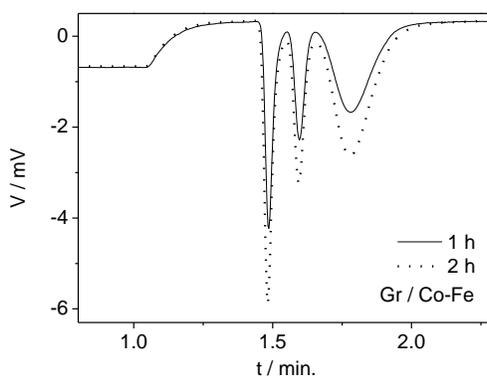


Figura A8. Señales obtenidas por cromatografía gaseosa de las inyecciones cada 1 h empleando el sistema Gr/Co-Fe. De izquierda a derecha la primera señal es de hidrógeno, la segunda de nitrógeno y la tercera de oxígeno.

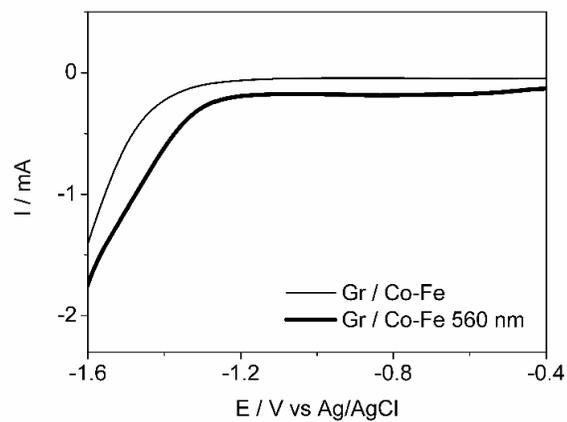


Figura A9. Perfil voltamétrico del sistema Gr/Co-Fe empleado en la determinación cromatográfica. Buffer fosfato a pH = 7 en saturación de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

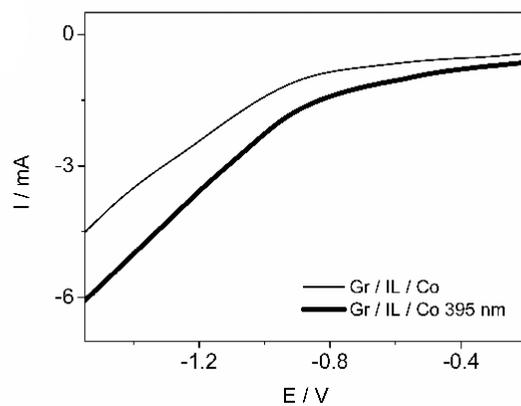


Figura A10. Perfil voltamétrico del sistema Gr/IL/Co empleado en la determinación cromatográfica. Buffer fosfato a pH = 7 en saturación de Ar. $\nu = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

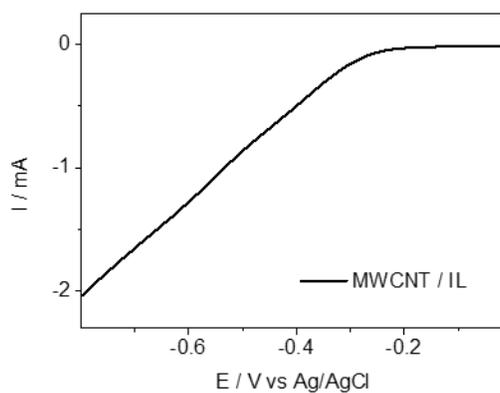


Figura A11. Perfil voltamétrico del sistema MWCNT/IL empleado en la determinación cromatográfica. Buffer fosfato a pH = 7 en saturación de Ar. $\nu = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

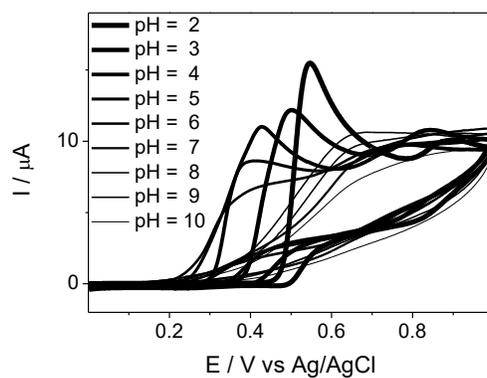


Figura A12. Electrodo de pasta de grafito frente a la oxidación de ácido gálico 1 mM en buffer B-R en el intervalo de pH 2 - 10, en atmósfera inerte de Ar. $\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

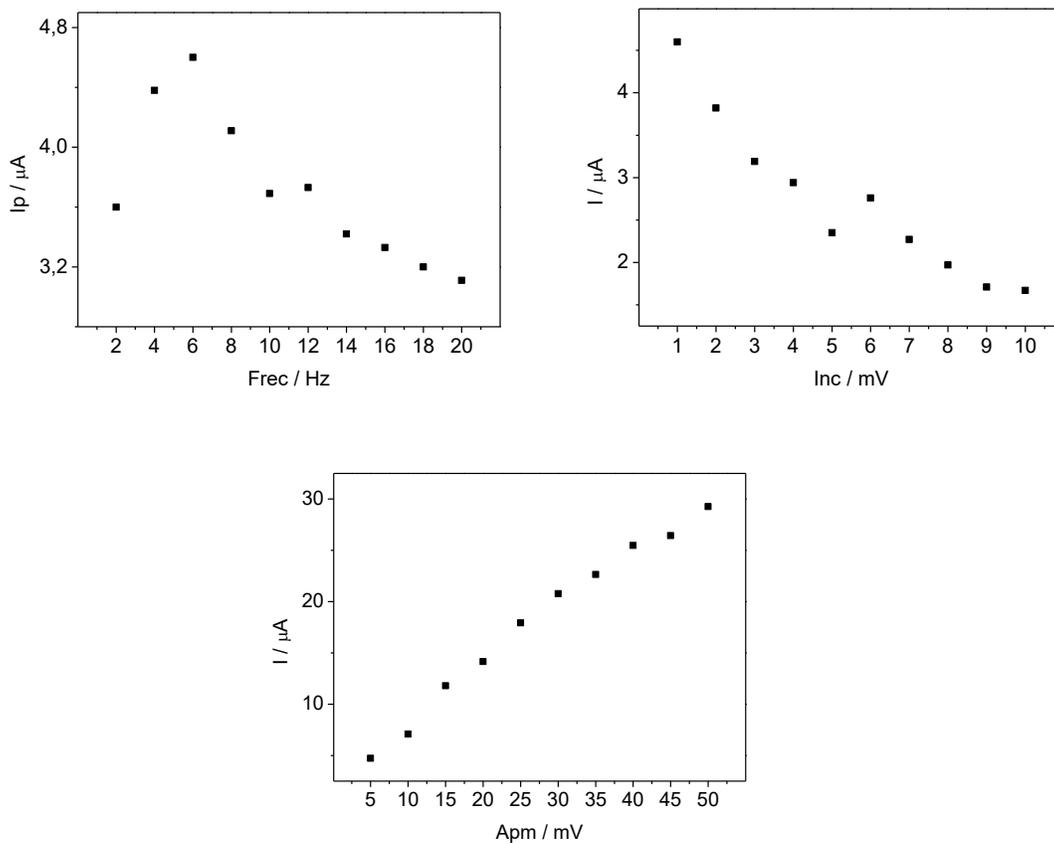


Figura A13. Optimización del método según frecuencia, incremento y amplitud en estudios de SWV frente a GA 1 mM en buffer B-R a $\text{pH} = 2$ en saturación de argón.

ARTÍCULOS PUBLICADOS

1. **L. Gidi**, J. Honores, R. Arce, M.C. Arévalo, M.J. Aguirre, G. Ramírez, Enhanced electrocatalysis of the oxygen reduction reaction using cobalt and iron porphyrin/ionic liquid systems. *Energy Technology* **2019** 1900698. DOI: 10.1002/ente.201900698
2. **L. Gidi**, J. Honores, J. Ibarra, R. Arce, M.J. Aguirre, G. Ramírez, Improved photoelectrocatalytic effect of Co(II) and Fe(III) mixed porphyrins on graphite paste electrodes towards hydrogen evolution reaction. *New J. Chem.* 43.32 **2019** 12727-12733. DOI: 10.1039/C9NJ02430A
3. **L. Gidi**, C. Canales, M.J. Aguirre, F. Armijo, G. Ramírez, Four-Electron Reduction of Oxygen Electrocatalyzed by a Mixture of Porphyrin Complexes onto Glassy Carbon Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 13.2 **2018** 1666-1682. DOI: 10.20964/2018.02.07

CONFERENCIAS NACIONALES

1. **XXXIII Jornadas Chilenas de Química, Puerto Varas, Chile, 2020**
“Estudio electroanalítico de ácido gálico empleando electrodos compositos de nanotubos de carbón y hexafluorofosfato de N-octilpiridinio”.
2. **VII Simposio de Electroquímica, Los Andes, Chile, 2018**
“Materiales carbonosos mixtos aplicados a electrocatalisis en la reducción de oxígeno”.
3. **VI Simposio de Electroquímica, El Quisco, Chile, 2016**
“Estudio del efecto electrocatalítico de distintos materiales carbonosos modificados con CoOEP frente a la RRO”.

CONFERENCIAS INTERNACIONALES

1. **XLVII Congreso Mundial de Química IUPAC, Paris, Francia, 2019**
“Photoelectrocatalytic study of hydrogen evolution reaction using ionic liquid / cobalt porphyrin systems”.
2. **VII Simposio Internacional de Química, Cayo Santa María, Cuba, 2019**
“Efecto fotoelectrocatalítico de porfirinas metálicas mixtas frente a la reacción de evolución de hidrógeno”.
3. **XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, El Cuzco, Perú, 2018**
“Síntesis de hexafluorofosfato de octilpiridinio y su aplicación en sistemas ‘grafito-líquido iónico-porfirina’ como electrocatalizadores de la ORR”.