



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“EXPLORACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN
DE GLICOLES Y TIOLES DE CADENA CORTA SOBRE
MONOCRISTAL DE ORO (110) MEDIANTE
IMPEDANCIA Y MODULACIÓN DE LA
CAPACITANCIA”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. RUBI RESÉNDIZ RAMÍREZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

FEBRERO, 2015

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q. RUBI RESÉNDIZ RAMÍREZ

DIRIGIDA POR

DR. RENÉ ANTAÑO LÓPEZ

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong

Presidente

Firma

Dr. Gabriel Trejo Córdova

Secretario

Firma

Dra. Erika Roxana Larios Durán

Vocal

Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Suplente

Firma

RESUMEN

La cinética de adsorción de Etilenglicol, 1,2, y 1,3 propanodiol y ácido mercaptopropionico se estudiaron por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Modulación de la Capacitancia Interfacial (MIC), técnicas electroquímicas que permiten registrar las variaciones en la capacitancia del sistema producidas por la adsorción de la molécula sobre un electrodo de oro monocristalino (110). Previamente se implementó un método novedoso de limpieza de la superficie, utilizando radicales $\text{OH}\cdot$, para garantizar la reproducibilidad necesaria en los sistemas. En el caso de los propanodiolos, se determinaron las constantes de tiempo características de los fenómenos de adsorción que evidencian una adsorción no específica de estas moléculas, además de una diferencia entre ellas, que muestra que la energía con que se adhieren a la superficie depende de la posición de los grupos hidroxilo en la molécula, dando paso a una adsorción más rápida cuando los grupos hidroxilo se encuentran posicionados en carbonos vecinos.

El estudio de etilenglicol se llevó a cabo en dos medios: ácido perclórico y ácido sulfúrico, corroborando con ello que la adsorción se lleva con mayor rapidez en ácido perclórico. Esto se atribuye a que los iones sulfato se adsorben sobre la superficie de oro, lo que provoca una competencia con la adsorción de las moléculas de etilenglicol.

En el caso del ácido mercaptopropiónico, se evidenció que se adsorbe de manera específica sobre la superficie de oro por lo que, no es posible observar relajaciones con la técnica de modulación de la capacitancia interfacial.

Abstract

The kinetics of adsorption of ethylene glycol, 1,2, and 1,3-propanediol and mercaptopropionic acid were studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Modulation of Interfacial Capacitance (MIC), electrochemical techniques that allow to register the changes in the capacitance system produced by the adsorption of the molecule on a monocrystalline gold electrode (110). A novel method of surface cleaning using $\text{OH}\cdot$ radicals was implemented for ensure the systems reproducibility. In the case of the propanediols, the time constants of adsorption phenomena were determined, evidencing a non-specific adsorption of the 1,2 y 1,3 propanediol molecules, and a difference between them showing that the energy with which they adhere to the surface depends on the position of the hydroxyl groups in the molecule, leading to a faster adsorption when the hydroxyl groups are positioned on neighboring carbons.

Ethyleneglycol study was conducted in two media: perchloric acid and sulfuric acid, thereby confirming that the adsorption is faster in perchloric acid. This is attributed to the adsorption of the sulfate ions on the gold surface, which causes competition with the adsorption of the ethylene glycol molecules.

In the case of mercaptopropionic acid, was evidenced that it is adsorbed specifically on the gold surface, due to, it is not possible to observe relaxations with modulation of interfacial capacitance.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del**

Dr. René Antaño López

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

A CIDETEQ por permitirme formar parte de su equipo.

A los sinodales, Dra. Roxana, Dr. Gabriel Trejo, Dr. Frade, Dr. Yunny. Por el tiempo invertido para la revisión de este trabajo, y por sus valiosos comentarios.

Al doctor René por todo su apoyo y enseñanza, y sobre todo por la paciencia que tuvo conmigo, como ya se lo dije es usted una gran persona.

A mi familia. Mario, Leticia, Ismael, Gloria y Yuni por siempre estar presente en las buenas y en las malas, dando todo su apoyo y amor incondicional. Mil gracias.

A Vidaly, porque con buena compañía las cosas resultan más fáciles.

A Elizabeth, Tania, Julio, Juan Carlos, Humberto, Lalo, Cristian, Alejandro. Con quienes empezamos juntos este proceso.

Contenido

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.....	0
1.1.1 ADITIVOS PARA ELECTRODEPOSITOS	1
1.1.2 INHIBIDORES DE CORROSIÓN	3
1.1.3 TIOLES Y GLICOLES	4
1.2 ADSORCIÓN.....	8
1.3 DOBLE CAPA ELECTRICA.....	9
1.4 POTENCIAL DE CARGA CERO (PZC)	10
1.5 PROCESOS FARÁDICOS Y NO FARÁDICOS	11
1.6 ELECTRODOS IDEALMENTE POLARIZABLES.....	12
1.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	12
1.7.1 IMPEDANCIA DE ADSORCIÓN	17
1.8 MODULACIÓN DE LA CAPACITANCIA INTERFACIAL	19
1.9 CONSTANTE DE TIEMPO CARACTERISTICA	22
1.10 ELECTRODO Au (110).....	23
1.11 TÉCNICAS DE LIMPIEZA DE MONOCRISTALES	27
1.11.1 MÉTODO DE TRATAMIENTO TÉRMICO (FLAME ANNEALING)	29
1.11.2 MÉTODO CON RADICALES OH•	29
1.12 JUSTIFICACIÓN	31
1.13 HIPÓTESIS	32
1.14 OBJETIVOS	32
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	33
2.1 GENERAL	34
2.1.1 EQUIPOS.....	35
2.1.2 ELECTRODOS	36
2.1.3 CELDA ELECTROQUÍMICA	37
2.2 ACONDICIONAMIENTO DE MONOCRISTALES	38
2.2.1 TRATAMIENTO TÉRMICO	38
2.2.2 RADICALES OH•	38
2.3 VOLTAMPEROMETRIA CÍCLICA	39
2.4 CURVAS CAPACITANCIA vs POTENCIAL.....	39
2.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	40
2.6 MODULACIÓN DE LA CAPACITANCIA INTERFACIAL	41
CAPITULO 3 RESULTADOS	43
3.1 ACONDICIONAMIENTO DEL ELECTRODO MONOCRISTALINO.....	44
3.1.1 CONCLUSIONES DEL ACONDICIONAMIENTO DE MONOCRISTALES.....	54
3.2 ELECTRODO Au (110) EN AUSENCIA DE ADITIVOS	55

3.2.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....	55
3.2.2 CURVAS CAPACITANCIA-POTENCIAL.....	57
3.2.3 EIS.....	58
3.2.4 MIC.....	60
3.3 INFLUENCIA DEL ELECTROLITO SOPORTE EN LA ADSORCIÓN DE ETILENGLICOL	63
3.3.1 ETILENGLICIL EN ÁCIDO SULFÚRICO.....	63
3.3.2 ETILENGLICOL EN ÁCIDO PERCLÓRICO.....	68
3.4 INFLUENCIA DE LA POSICIÓN DEL GRUPO HIDROXILO EN LA ADSORCIÓN DE PROPANODIOL.....	73
3.4.1 Adsorción de propanodiol sobre Au (110).....	73
CAPITULO 4. CONCLUSIONES GENERALES.....	89
Referencias.....	93

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 SUSTANCIAS ORGANICAS EN LA INDUSTRIA

En la industria, es común encontrar sustancias orgánicas como componentes principales de los procesos o bien, como componentes secundarios. Si nos enfocamos en el ramo electroquímico, existen dos grandes áreas en donde sustancias orgánicas se utilizan como aditivos para mejorar el desempeño de materiales. Estas áreas son electrodepuestos e inhibidores de corrosión.

1.1.1 ADITIVOS PARA ELECTRODEPOSITOS

La electrodeposición de metales es el proceso electroquímico industrial más importante en cuanto a volumen de producción e impacto económico se refiere. Este proceso consiste en recubrir con un metal casi cualquier sustrato. Para poder lograr la formación de un electrodeposito es necesario contar con: una fuente de voltaje, un ánodo, un cátodo y el electrolito (figura 1.1). Adicionar compuestos orgánicos en el electrolito, añade propiedades distintas al electrodeposito. Estos compuestos permiten mejorar la calidad de los recubrimientos para que sean competitivos en el mercado [1].

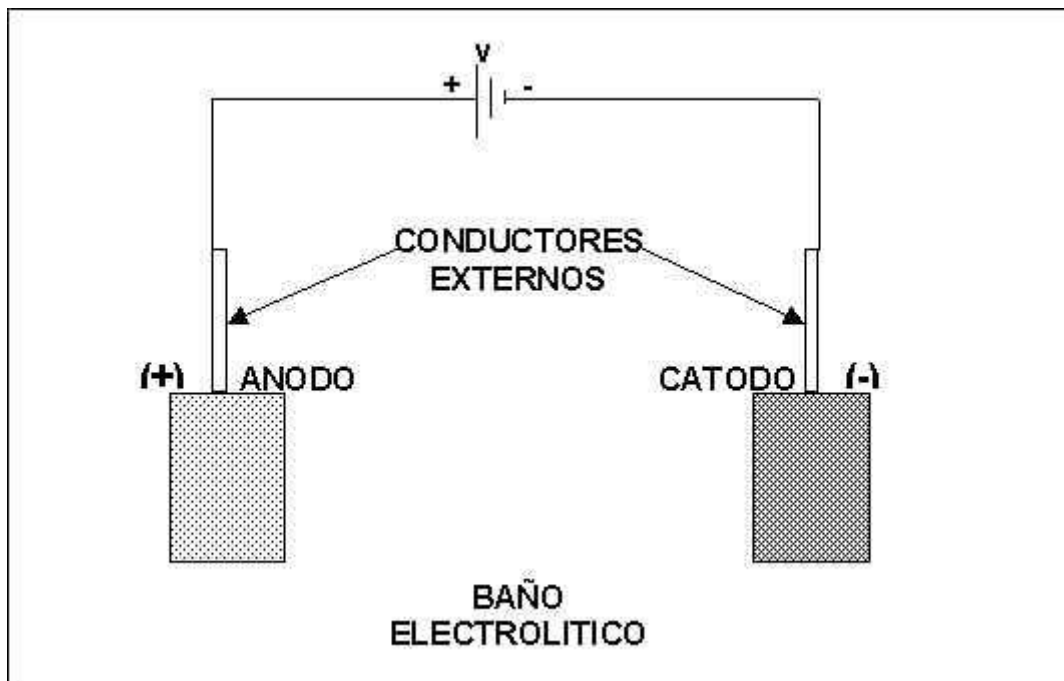


Figura 1.1 Esquema de montaje para realizar un electrodeposito.

Estos compuestos que se adicionan al electrolito se les conocen como aditivos, pueden ser tanto de naturaleza orgánica como inorgánica. Son adicionados al electrólito (baño) en cantidades generalmente pequeñas. Tienen la capacidad de modificar la textura cristalina del electrodeposición en cualquiera de las etapas del proceso. Se conoce que la forma en que actúan es adsorbiéndose en la superficie del sustrato o del propio electrodeposición que se forma.

Estos agentes de adición pueden cumplir objetivos diferentes, influyendo sobre distintos factores que afectan al proceso.

Se denominan abrillantadores cuando influyen, al ser adsorbidos irreversiblemente en puntos de baja sobretensión, en el crecimiento cristalino, modificando el tamaño de grano o bien orientando las caras cristalinas en una determinada dirección [2].

Se llaman nivelantes cuando, al ser adsorbidos reversiblemente en puntos de densidad de corriente elevada, inhiben el crecimiento en las puntas, dando más velocidad al crecimiento en los valles del cristal [1].

Se llaman humectantes cuando su misión es la de mojar la superficie catódica, reduciendo la tensión superficial de las burbujas de hidrógeno y facilitando su desprendimiento de esa superficie [1].

Se llaman agentes ductilizantes cuando, al ser ocluidos o adsorbidos selectivamente en el electrodeposición en formación, disminuyen o suprimen las tensiones internas asociadas a ciertos tipos de crecimiento cristalino [1].

Cuando el baño electrolítico para preparar un electrodeposición es ácido, se adiciona un refinador de grano (abrillantador), que tradicionalmente tiene polímeros incluidos tales como almidones, polietilenglicol, propilenglicol y sus derivados.

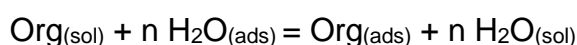
La investigación de cómo funcionan estos aditivos ha sido mayormente empírica [3], por lo que su mecanismo de interacción aún no es claro. Por tal motivo, explorar su cinética de adsorción resulta de gran interés.

Además de en electrodeposiciones el uso de polietilenglicol y propilenglicol es común en inhibidores de corrosión. Estos compuestos son los que se utilizaron en el presente trabajo.

1.1.2 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

La corrosión es un problema de interés general por lo que a lo largo de los años se han implementado y estudiado diferentes métodos para combatirla. Uno de estos métodos consiste en utilizar compuestos químicos que funcionan como inhibidores, estos compuestos son añadidos al electrolito que se pone en contacto con el metal a proteger. La protección que estos compuestos proporcionan es atribuida a su adsorción en la interfase metal-solución [4].

De acuerdo a Bockris [5], la adsorción de una molécula orgánica en una interfase metal-solución se puede escribir como una reacción de desplazamiento de la siguiente forma:



En donde n es el número de moléculas de agua removidas de la superficie del metal por molécula de inhibidor adsorbido.

Por lo que la adsorción de moléculas orgánicas se favorece cuando la energía de interacción entre la superficie del metal y el inhibidor es más grande que la energía de interacción entre la superficie del metal y las moléculas de agua.

Los compuestos orgánicos constituyen una fuente inagotable de inhibidores que, en sentido estricto, no pueden designarse como catódicos o anódicos. La eficiencia de estos suele depender de la longitud de la cadena que los conforma, pero la variación no obedece siempre a las mismas leyes. Por ejemplo, las aminas primarias aumentan su poder inhibidor con la longitud de la cadena, mientras que la eficacia de los mercaptanos alifáticos primarios y de algunos aldehídos disminuye con el tamaño de las moléculas [6]. Sin embargo, se puede generalizar que la efectividad de los inhibidores orgánicos aumenta con el número de grupos funcionales capaces de adsorberse sobre el metal, de forma que los polímeros suelen aventajar a sus monómeros.

Se ha mencionado el uso de glicoles (dioles), así como de tioles (también llamados mercaptanos [7]), como aditivos en electrodepositos o bien como inhibidores de corrosión. Por lo que es necesario entender la estructura básica de estos compuestos.

1.1.3 TIOLES Y GLICOLES

1.1.3.1 Glicoles

Los alcoholes son compuestos con grupos hidroxilos enlazados a átomos de carbono saturados con hibridación sp^3 .

Los alcoholes se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y tienen muchas aplicaciones industriales y farmacéuticas. Tienen aproximadamente la misma geometría que el agua. El ángulo de enlace R-O-H tiene más o menos el valor tetraédrico (109° en el metanol por ejemplo) y el átomo de oxígeno posee hibridación sp^3 . Dos de los orbitales sp^3 del oxígeno están unidos a otros átomos y los dos orbitales restantes están ocupados cada uno por dos electrones. El oxígeno lleva una carga negativa parcial, se dice que son moléculas polares.

Estos compuestos tienen puntos de ebullición elevados porque forman enlaces de hidrógeno en el estado líquido. Un átomo de hidrógeno-OH polarizado positivamente de una molécula es atraído por un par de electrones sin compartir de un átomo de oxígeno polarizado negativamente de otra molécula; el resultado es una fuerza débil que mantiene unidas las moléculas. Estas atracciones intermoleculares se deben rebasar para que una molécula quede libre del líquido y pase al estado de vapor, de modo que se eleva su temperatura de ebullición.

Los alcoholes ocupan una posición central en la química orgánica. Pueden prepararse a partir de muchas clases de compuestos (alquenos, halogenuros de alquilo, cetonas, esterres y aldehídos, entre otros) y se pueden transformar en un surtido igualmente amplio de compuestos.

Se denomina dioles a los compuestos que están formados por dos grupos hidroxilos. A un diol (especialmente un 1,2-diol) se le designa con frecuencia como glicol. El nombre común de un 1,2-diol, es el de alquenos correspondiente, seguido de la palabra glicol.

Los 1,2-dioles se pueden preparar por hidroxilación directa de un alqueno con OsO_4 , seguida por reducción con $NaHSO_3$. La reacción se efectúa con facilidad y ocurre con estereoquímica syn. También se pueden preparar por hidrólisis catalizada con ácido de los epóxidos. La apertura del epóxido es complementaria de la hidroxilación directa porque ocurre con estereoquímica anti.

La ramificación de los alcoholes aumenta la solubilidad en agua. Un incremento en el número de grupos –OH incrementa también las propiedades hidrofílicas y la solubilidad

Etilenglicol

El etilenglicol es un compuesto químico que pertenece al grupo de los dioles. Su estructura se muestra en la figura 1.2. Es utilizado como anticongelante en los circuitos de refrigeración de motores de combustión interna, como difusor de calor, para fabricar compuestos de poliéster, y como disolvente en la industria de la pintura y el plástico. Uno de los intereses de estudio de etilenglicol en electroquímica se debe a la solubilidad que presenta en medio acuoso y su alta reactividad, por lo que resulta buen candidato para ser utilizado como electrolito en celdas de combustible [2]. Presenta diversas cualidades como, baja toxicidad, baja penetración de membrana, alto punto de ebullición y alta densidad energética, además se ha probado ya en una celda de combustible alcalina y ha resultado dar un excelente potencial cuando se utiliza como combustible[8].

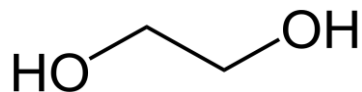


Figura 1.2 Estructura de etilenglicol

Méndez y colaboradores [2] realizaron el estudio de la adsorción de etilenglicol sobre un electrodo de platino mediante microbalanza de cristal de cuarzo y voltamperometría cíclica, en donde proponen la adsorción del etilenglicol mediante la oxidación del mismo hasta ácido glioxílico en tres pasos con la transferencia de 2 electrones en cada uno de ellos.

Mientras que Fan y colaboradores[9], estudiaron su adsorción en un electrodo de Pt (100) mediante espectroscopia FTIR, reportando una adsorción disociativa que incluye varios procesos: 1. adsorción de etilenglicol en la superficie de Pt(100); 2. disociación de etilenglicol que forma adsorbatos como CO_{ads} y H_{ads}; y 3. la oxidación de H_{ads}.

Es de interés también tener información sobre la manera en que se adsorbe la molécula tomando en cuenta que es neutra, sin llegar a aplicar un potencial que provoque su oxidación.

Propanodiol

Propanodiol o propilenglicol es un compuesto orgánico que cuenta, al igual que el etilenglicol, con dos grupos hidroxilo, es un líquido incoloro, ligeramente viscoso a temperatura ambiente. Se produce por la reacción de óxido de propileno con agua [10]. Su fórmula condensada $C_3H_8O_2$, y puede tener propiedades distintas dependiendo de la posición del grupo hidroxilo, ya sea en carbonos vecinos o en los carbonos de los extremos. Como se muestra en la figura 1.3.

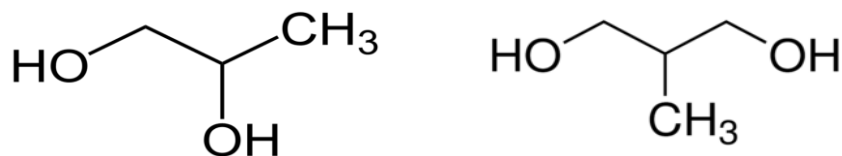


Figura 1.3. Estructura de 1,2 propanodiol y 1,3 propanodiol

Este compuesto es utilizado en una amplia gama de productos de consumo, incluyendo productos alimenticios, alimentos para animales, cosméticos y productos farmacéuticos, al igual que en aplicaciones industriales. Es utilizado como estabilizante, uno de sus usos más comunes es para hacer anticongelantes para motores y como solvente en la industria de pinturas y plásticos. Ya que es un producto no tóxico es empleado como aceite de fragancias que ayuda a traspasar la piel además que aporta propiedades de textura. Es un buen humectante por lo que se le adiciona a cosméticos, medicamentos y alimentos para ayudar a retener su contenido de humedad. Pero como ya se ha mencionado uno de sus usos más importante es como aditivo, dando lugar a estudiar su adsorción ya que es la manera en que actúa.

El hecho de estudiar el propanodiol en sus dos diferentes estructuras (1,2 propanodiol y 1,3 propanodiol) es con el objetivo de ver la influencia de la posición del grupo funcional en la molécula y cómo esto repercute en su adsorción.

1.1.3.2 Tioles

Muchos compuestos orgánicos con oxígeno tienen análogos que contienen azufre. El análogo con azufre de un alcohol se llama alcanotiol, o sencillamente tiol, o su nombre más antiguo, mercaptano. El grupo $-SH$ se llama grupo tiol o grupo sulfhidrilo. La figura 1.4 muestra la estructura del ácido mercaptopropionico que es utilizado en este trabajo.

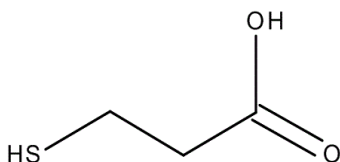


Figura 1.4 Estructura de ácido mercaptopropionico

La propiedad más característica de un tiol es su olor, la nariz humana es muy sensible a estos compuestos y puede detectar su presencia a niveles de 0.02 partes de tiol en mil millones de partes de aire. El olor de los zorrillos se debe, principalmente, a algunos tioles sencillos. Los tioles son ácidos sustancialmente más fuertes que los alcoholes y además son más volátiles que sus alcoholes análogos.

La nomenclatura de los tioles conserva el sistema utilizado para los alcoholes, con sufijo -tiol en lugar de -ol.

Por lo general los tioles se preparan a partir de halogenuros de alquilo por desplazamiento SN_2 con un nucleófilo de azufre como el anión hidrosulfuro, $-SH$.

Los tioles se pueden oxidar con Br_2 o I_2 para producir disulfuros, $RSSR$. La reacción se invierte con facilidad y un disulfuro se puede reducir de nuevo en tiol tratándolo con zinc y ácido [10].

En términos de adsorción los tioles tienen la característica de enlazarse a distintas superficies para formar capas densas y ordenadas sobre la superficie[11].

Al igual que para los glicoles, los tioles también son utilizados como aditivos en electrodeposiciones, dando lugar a electrodeposiciones con características más deseables para su aplicación como la resistencia a la corrosión y la brillantez del depósito.

A diferencia de los glicoles los tioles presentan una adsorción específica, se dice que el azufre contenido en su estructura forma un enlace químico con el metal, lo que provoca que la adsorción de estos sea específica e irreversible formando así capas autoensambladas, lo que los hace compuestos muy utilizados y estudiados para la modificación de electrodos [12, 13].

Diversos estudios electroquímicos se han concentrado en la estructura de las capas adheridas, en la transferencia electrónica a través de las monocapas autoensambladas [14] y en la deposición de metales sobre electrodos. Una de las aplicaciones importantes de este tipo de compuestos, es en la construcción de sensores biológicos activos y como ya se mencionó en la industria de electrodepositos son utilizados como aditivos para mejorar las propiedades de la película del metal depositado [11], así como también como inhibidores de corrosión.

La adsorción es el proceso mediante el que actúan las moléculas orgánicas en electrodepositos y como inhibidores de corrosión. Por lo que es importante empezar a describir el proceso de adsorción.

1.2 ADSORCIÓN

Se conoce como adsorción al fenómeno que ocurre cuando en una interfase formada por dos fases de diferente naturaleza existe la acumulación de cualquier especie perteneciente a una de las fases[15]. Podemos hablar de adsorción líquido-gas, sólido-gas y sólido-líquido. En la adsorción sólido-líquido la especie de la mezcla fluida (líquido) se adhiere sobre la superficie del sólido con el que está en contacto el fluido. Se le llama adsorbente o sustrato al sólido y a la especie que se adhiere sobre la superficie se le denomina adsorbato [15]. Este fenómeno es dependiente de la temperatura, la presión y la concentración del adsorbato, así como de la naturaleza del sustrato, y cuando forma parte de una celda electroquímica, del potencial y la corriente de la celda.

Si se trata de una interfase sólido-líquido en la cual el líquido es una solución electrolítica, da paso a que exista una competencia entre las moléculas del soluto y del solvente por los sitios disponibles en la superficie, y otra competencia entre las fuerzas superficiales y las fuerzas de solvatación de las moléculas[16].

Se distinguen dos tipos de adsorción:

Adsorción específica: En este tipo de adsorción la energía de interacción que se da entre el sustrato y el adsorbato es de alrededor de los 200kJ/mol. Esto es debido a la cercanía que puede existir entre el sustrato y el adsorbato. Las especies en disolución se desprenden de su capa de hidratación e interactúan directamente con la superficie del electrodo, por lo que la cercanía entre el sustrato y el adsorbato es máxima [17]. Este

tipo de adsorción puede no ser reversible. Cuando el adsorbato llega a formar un enlace químico con el sustrato se le conoce como quimisorción.

Adsorción no específica: cuando se trata de una adsorción no específica la energía de interacción entre sustrato y adsorbato es mucho menor, alrededor de 20KJ/mol. La adsorción no específica se presenta cuando la interacción más significativa entre electrodo-adsorbato es debida a la carga generada en la superficie del electrodo, como producto de la formación de la doble capa o de la polarización de la interfase. Por lo que la distancia entre los iones adsorbidos y la superficie del electrodo está controlada por la geometría de la especie hidratada, y puede ser fácilmente reversible.

En los sistemas electroquímicos la adsorción de iones y moléculas (adsorbato) sobre la superficie de electrodos (sustrato) es de gran importancia, este fenómeno puede acelerar o inhibir la transferencia de electrones en la interfase, y en la mayoría de los procesos se presenta como primer paso antes de que exista la transferencia electrónica. Así pues, de la distribución de cargas en la doble capa y la caída de potencial, comprendida desde la superficie del sustrato al seno de la solución, depende de la concentración de las especies [16].

La cantidad de especies adsorbidas es comúnmente dada en términos del recubrimiento: fracción recubierta θ (fracción de la superficie del electrodo cubierta por el adsorbato); y el exceso superficial Γ [18].

1.3 DOBLE CAPA ELECTRICA

Al poner en contacto un metal (electrodo) con un electrolito inmediatamente es formada una interfase. En la interfase se establece una diferencia de potencial entre ambas fases, y se da una separación de cargas: de un lado de la interfase se carga positivamente y del otro, negativamente. Al aplicar un potencial externo al sistema, sólo existirá un flujo de electrones a través de la interfase cuando el potencial aplicado sea lo suficientemente grande para que los electrones comiencen a fluir. Si el potencial es menor, la interfase se comporta como un capacitor, es decir, solo se almacena carga. En este caso, se dice también que el electrodo se comporta como idealmente polarizable [19]. La figura 1.5 esquematiza la doble capa eléctrica con la presencia de iones adsorbidos, específica y no específicamente.

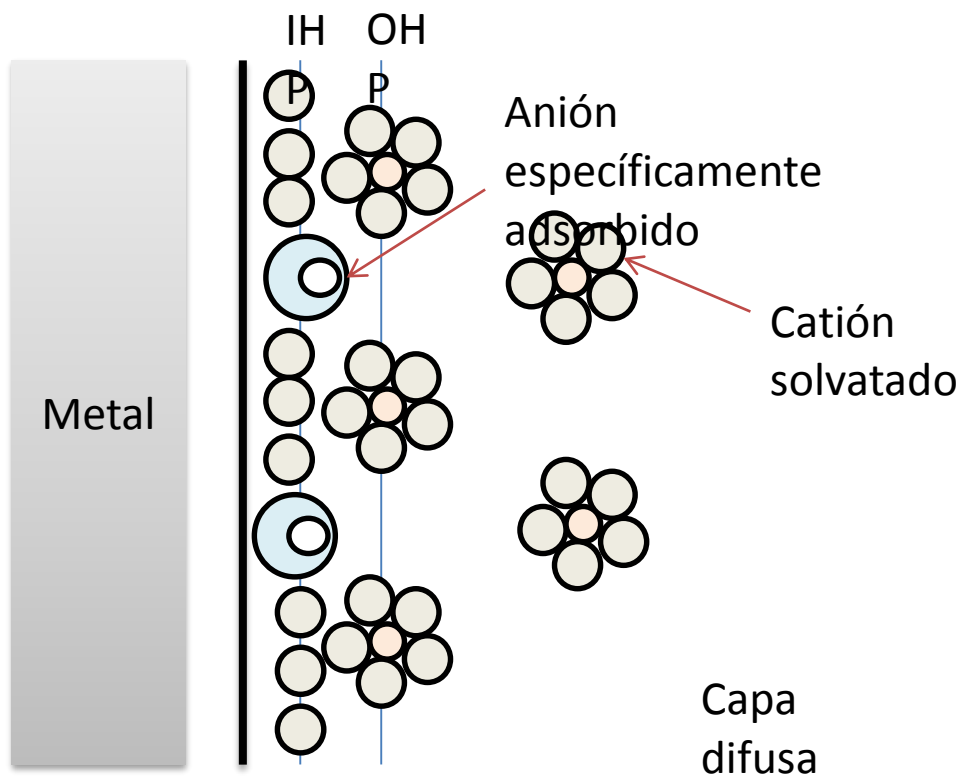


Figura 1.5 Esquema de la doble capa eléctrica con adsorción de iones [20]

1.4 POTENCIAL DE CARGA CERO (PZC)

El potencial de carga cero es un parámetro intrínsecamente relacionado con la distribución de carga en las interfases electroquímicas. Este parámetro se le atribuye al metal, pero no solo depende de la naturaleza del mismo, también depende de la solución con que esté en contacto, de la concentración y la pureza de esta. Por otro lado es muy importante la orientación cristalográfica del metal que se encuentra expuesta [21]. Por lo que en un electrodo policristalino el potencial de carga cero será el promedio de las fases expuestas y de los defectos superficiales.

El potencial de carga cero está definido como el potencial de la interfase al que el exceso de carga superficial es igual a cero. El exceso de carga superficial se refiere a la diferencia entre la concentración de cargas en la interfase y la del seno de la solución. El que el exceso de carga sea cero no implica que exista ausencia de cargas en la interfase, sólo indica que la concentración de cargas en la interfase es la misma que en el seno de la solución [22].

El potencial de carga cero puede ser obtenido de mediciones de capacitancia. Al obtener una curva de capacitancia vs potencial se identifica como el mínimo de la curva [20].

Este parámetro es importante en términos de adsorción, pues define dominios de potencial en los que se adsorbe preferentemente un tipo de adsorbato. Los iones tenderán a adsorberse a potenciales más catódico o más anódico según sea la carga del ión. Un catión se adsorberá a potenciales más catódicos del PZC ya que la interfase estará cargada negativamente por lo que serán atraídos los iones con carga positiva (cationes). Por el contrario a potenciales más anódicos que el PZC los aniones serán adsorbidos preferencialmente. Cuando se trata de moléculas neutras, como es el caso de las moléculas orgánicas empleadas en este trabajo, se adsorberán preferencialmente a potenciales cercanos al PZC [5].

1.5 PROCESOS FARÁDICOS Y NO FARÁDICOS

Los procesos que ocurren en un sistema electroquímico han sido clasificados como farádicos y no farádicos. Los farádicos son todos aquellos que contribuyen a que una reacción electroquímica se lleve a cabo en el sistema (ej. transferencia de carga); y los procesos no farádicos aquellos que no contribuyen a la reacción únicamente a los procesos capacitivos y de caída óhmica (ej. migración). Sin embargo, esta clasificación fue creada para poder realizar los estudios con mayor facilidad, sabiéndose que ambos tipos de procesos no son independientes uno de otro.

La adsorción puede ser definida como un proceso farádico o no farádico, en función del proceso global en que esté involucrada, ya que para que se lleve a cabo un intercambio electrónico, la adsorción de la especie generalmente aparece como primer paso, pero a su vez cuando es posible separar la adsorción de especies de las reacciones electroquímicas, se puede decir que se trata de un proceso no farádico.

Existen diversas técnicas que son sensibles a los cambios en la capacitancia de los procesos electroquímicos, una de ellas es la espectroscopia de impedancia electroquímica y otra más la modulación de la capacitancia interfacial. Que además son sensibles a los cambios que pudieran darse por la adsorción de moléculas en un sistema. Con la modulación de la capacitancia interfacial se ha podido demostrar la dependencia entre los procesos farádicos y no farádicos[17]. Es decir que los cambios que están

sucedido en los sitios activos de la interfase producen un efecto en los sitios no activos, o equivalentemente en la capacitancia del sistema.

1.6 ELECTRODOS IDEALMENTE POLARIZABLES

Se dice que un electrodo es idealmente polarizable, cuando no existe transferencia de carga a través de la interfase metal-solución a cualquier potencial impuesto. Sin embargo, no existe un electrodo que se comporte como idealmente polarizable dentro de la ventana de potencial disponible para la solución (dominio de electroactividad). Algunos sistemas se aproximan a esta idealidad, como el electrodo de mercurio en contacto con una solución de cloruro de potasio, en un rango de 2V. Existen más sistemas que tienen un comportamiento de este tipo, como lo es el Au en contacto con soluciones ácidas, su ventana puede ser mayor de 500mV. Es en esta zona, en donde únicamente la adsorción de especies tiene lugar, por lo que su contribución al sistema es puramente capacitivo. Para estudios de adsorción es viable utilizar técnicas que nos permitan monitorear los cambios en la capacitancia del sistema cuando una molécula se adsorbe.

Técnicas como impedancia y modulación de la capacitancia interfacial, nos permiten monitorear estos cambios, además que ya han sido utilizados para estudios donde se llevan a cabo estos procesos [17, 23, 24]. Si bien estas no son las únicas técnicas electroquímicas utilizadas, son las que se utilizan para la realización del presente proyecto. La descripción de estas técnicas se da a continuación.

1.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica de respuesta lineal, que consiste en aplicar una perturbación sinusoidal pequeña (comúnmente diez milivolts) al sistema en estado estacionario para observar la manera en que este sigue a la perturbación [20].

Esta técnica es ampliamente utilizada en varios campos de electroquímica, como en cinética de electrodos, estudios de la doble capa, baterías, corrosión, bioelectroquímica, entre otros [24].

La impedancia es una función de transferencia, que relaciona la respuesta del sistema con la perturbación que se le aplica en el dominio de Laplace. Si la perturbación es una

señal sinusoidal de corriente y su respuesta de potencial, la relación $\frac{\Delta E(s)}{\Delta I(s)}$ será la impedancia del sistema $Z(s)$ [25].

Existen dos maneras de realizar las mediciones:

- 1) Medir la impedancia a un potencial directo como función de la frecuencia aplicando una perturbación sinusoidal de potencial. A este método se le conoce como Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.
- 2) Medir la impedancia a una sola frecuencia perturbando el sistema con un barrido de potencial directo al cual se le superpone una señal sinusoidal. A este método se le conoce comúnmente como Voltametría AC.

Para realizar el análisis de los resultados para el caso de espectroscopia de impedancia electroquímica existen dos métodos, uno de ellos es por circuitos eléctricos y otro mediante la propuesta de mecanismos de reacción [25].

La interpretación de la impedancia por circuitos eléctricos consiste en modelar el sistema mediante circuitos equivalentes, formado por elementos pasivos, como resistores, capacitores e inductores. Estos elementos se asocian a los fenómenos electroquímicos.

Las resistencias se asocian con las reacciones en los electrodos o a la conductividad de medio (resistencia a la transferencia de carga y resistencia de la solución respectivamente). Los capacitores e inductores se asocian generalmente con el cargado de la doble capa y con los procesos de adsorción respectivamente.

Por otro lado la interpretación de la impedancia mediante mecanismos de reacción, requiere una descripción más profunda del proceso que se lleva a cabo, desde el punto de vista electroquímico. Para tal fin se requiere la elaboración de un modelo matemático que tome en cuenta tanto factores experimentales como las propiedades fisicoquímicas del sistema [24].

Cada uno de los elementos pasivos que se utilizan para los circuitos equivalentes, tienen una respuesta característica, que se representa en diagramas de Nyquist y Bode para su interpretación. El diagrama de Nyquist representa la impedancia en el plano complejo. Los diagramas de Bode (fase y módulo) representan la fase y el módulo de la impedancia

respecto a la frecuencia. Cada uno de los elementos a los que se asocian a los procesos electroquímicos tiene una respuesta características en los diagramas.

En la figura 1.6 se muestra los diagramas característicos para una resistencia de 900 Ohm, esta aparece como un punto en el diagrama de Nyquist a un valor de 900 en la componente real (Z'), y a un valor de cero en la componente imaginaria (Z''). En los diagramas de Bode no se tiene una variación con la frecuencia y se tiene un ángulo de fase de -90° y un valor de módulo de 900.

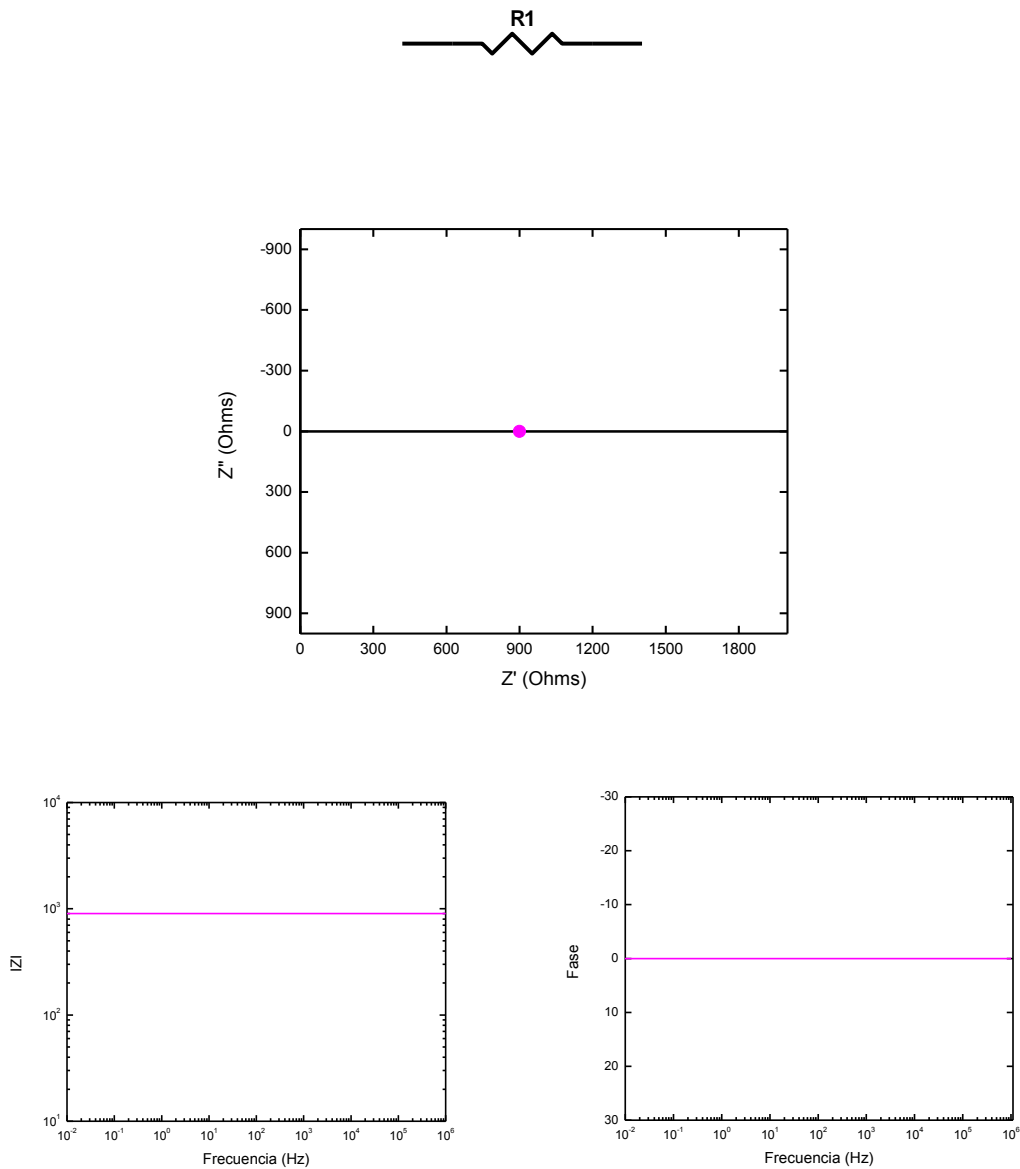


Figura 1.6 Representación de una resistencia de 900 ohm en diagramas de Nyquist y Bode.

En la figura 1.7 se muestran los diagramas característicos de un capacitor. En los procesos electroquímicos un capacitor lo encontraremos cuando apliquemos la técnica a potenciales donde el electrodo se comporta como idealmente polarizable. O bien es característico del cargado de la doble capa acoplado en paralelo con una resistencia.

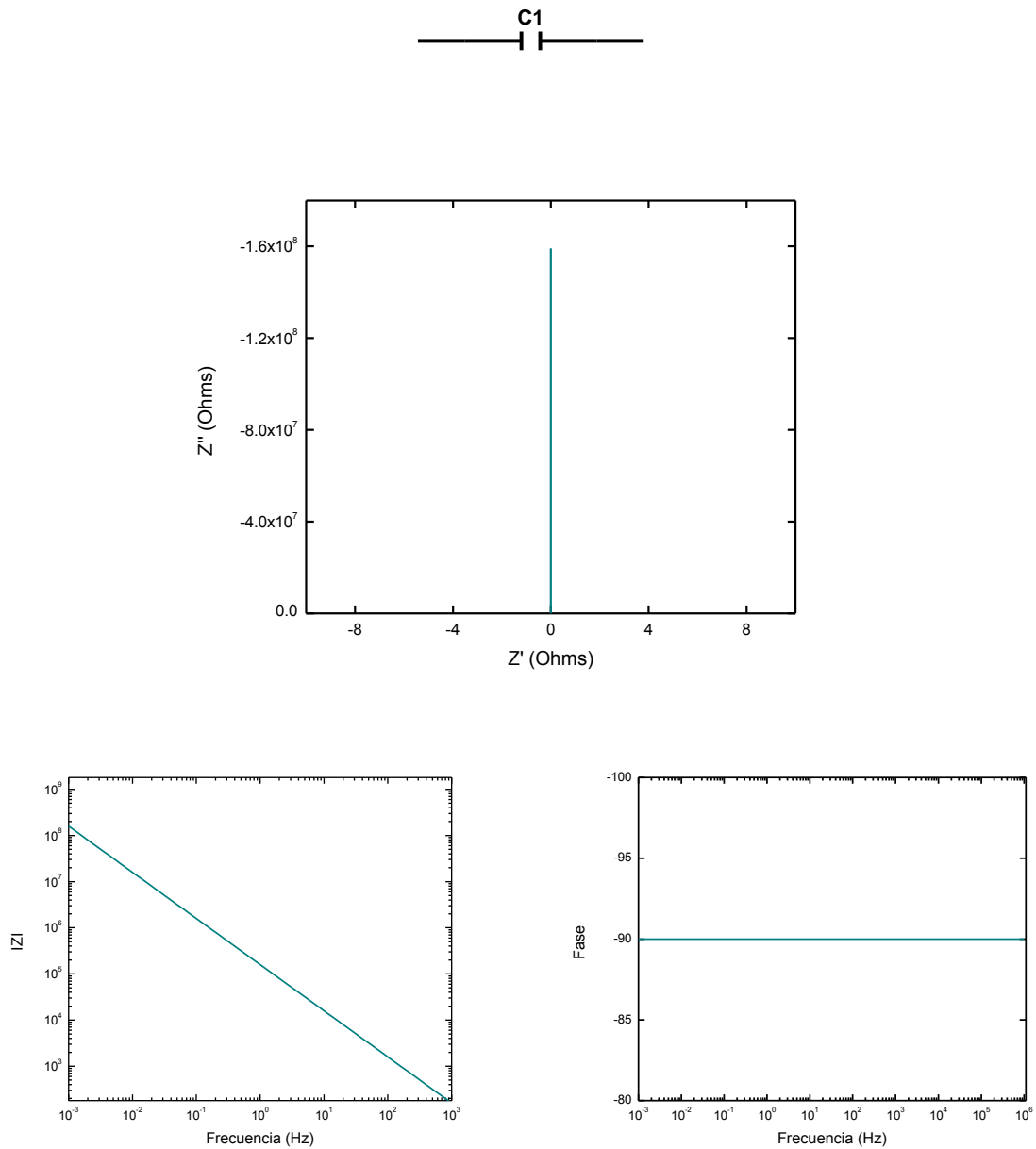


Figura 1.7. Representación de un capacitor de 1 microfaradio en diagramas de Nyquist y Bode.

Cuando tenemos una interfase metal-solución, los mínimos componentes eléctricos que podemos tener son mostrados en la figura 1.8. Donde encontramos la resistencia de la

solución en serie con un arreglo en paralelo de un capacitor y una resistencia, esta segunda resistencia representa la resistencia a la transferencia de carga a través de la interfase. También encontramos en la figura 1.8 los diagramas de una simulación del circuito mostrado.

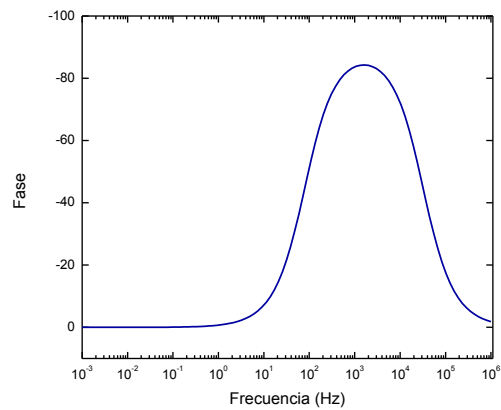
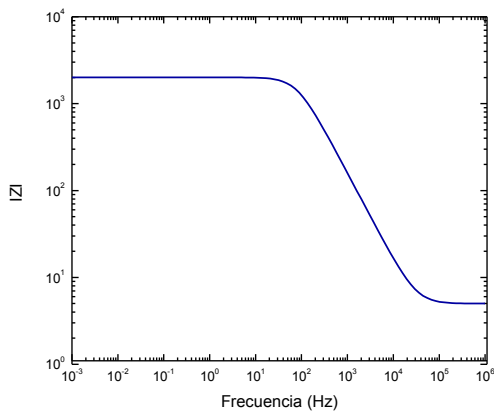
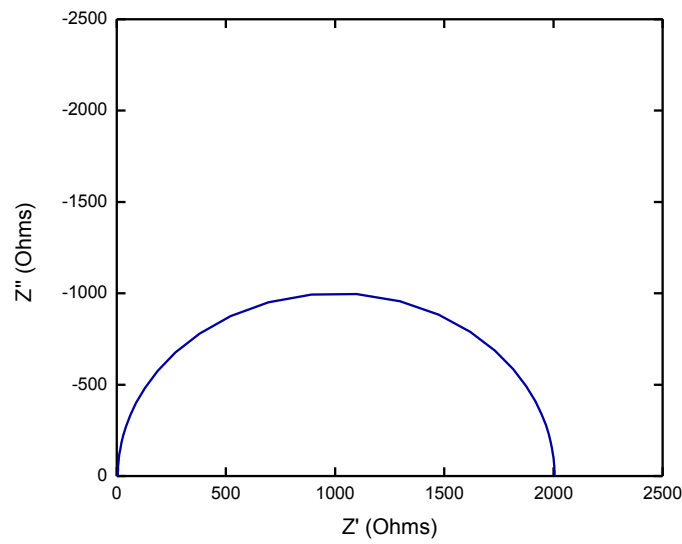
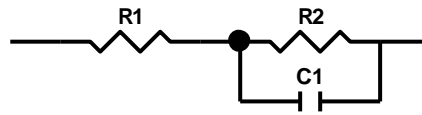


Figura 1.8 Circuito equivalente y diagramas de Nyquist y Bode para una interfase electroquímica simulada.

Cuando se obtienen resultados de una interfase electroquímica real, no siempre se puede trabajar a un amplio rango de frecuencias, esto dependerá de los equipos utilizados, así como de su arreglo de filtros y sensibilidad. Esto se es notorio cuando existen puntos dispersos que no siguen la tendencia de los puntos anteriores, por tal motivo es factible en algunos casos descartarlos.

Otro parámetro de importancia es la frecuencia característica de los sistemas, esta frecuencia se encuentra como la frecuencia máxima en un diagrama de Nyquist. Y que resulta de importancia para el presente trabajo.

Existen también interfases electroquímicas en donde no se lleva a cabo una reacción, como cuando se trabaja en ventanas de potencial que corresponden a la zona de comportamiento idealmente polarizable de un electrodo. Tal es el caso de los estudios de adsorción que tienen lugar en este trabajo. Por lo que se revisará la teoría de impedancia de adsorción.

1.7.1 IMPEDANCIA DE ADSORCIÓN

Este estudio está enfocado en la adsorción de especies orgánicas sobre el electrodo cuando no existe una reacción electroquímica, es decir, solamente se explorara la zona en donde nuestro electrodo se comporta como idealmente polarizable. Po lo que, es necesario conocer la teoría de impedancia de adsorción.

Teoría que se enfoca a la adsorción de especies en un sistema electroquímico, útil para determinar parámetros asociados a la adsorción.

Para poder entender su aplicación es necesario entender su principio. En un caso donde la especie A es adsorbida en la interfase bajo control cinético o de transferencia de masa. La velocidad neta de adsorción $v_a = d\Gamma_A/dt$ es función del potencial E, la concentración superficial c_A , y el exceso superficial Γ_A .

$$\Delta v_a = \left(\frac{\partial v_a}{\partial E}\right) \Delta E + \left(\frac{\partial v_a}{\partial c_A}\right) \Delta c_A + \left(\frac{\partial v_a}{\partial \Gamma_A}\right) \Delta \Gamma_A \quad (1.1)$$

La densidad de carga σ^M , en el lado del metal de la interfase depende del potencial E y del exceso superficial Γ_A de la sustancia adsorbida:

$$\Delta\sigma^M = \left(\frac{\partial\sigma^M}{\partial E}\right)_{\Gamma_A} \Delta E + \left(\frac{\partial\sigma^M}{\partial\Gamma_A}\right)_E \Delta\Gamma_A \quad (1.2)$$

Cuando existe un cambio en la densidad de carga del metal se genera un flujo de corriente transitorio. Cuando se aplica una perturbación al estado de equilibrio de la doble capa electroquímica se genera este flujo de corriente (Δj_c), que puede expresarse de la siguiente manera:

$$\Delta j_c = \frac{d(\Delta\sigma^M)}{dt} \quad (1.3)$$

De acuerdo a la ecuación 1.3 y 1.2 la corriente está compuesta por dos contribuciones, que corresponde a dos elementos eléctricos en paralelo.

El primer término de la ecuación 1.2 corresponde a la capacitancia de alta frecuencia:

$$C_{HF} = \left(\frac{\partial\sigma^M}{\partial E}\right)_{\Gamma_A} \quad (1.4)$$

El segundo término está compuesto por la impedancia de adsorción $Z_a = Y_a^{-1}$

$$Z_a(s) = \left(\frac{\partial\sigma^M}{\partial\Gamma_A}\right)^{-1} \left(\frac{\partial v_a}{\partial E}\right)^{-1} \left\{ 1 + \left(\frac{\partial v_a}{\partial c_A}\right) f_A(s) - \left(\frac{\partial v_a}{\partial\Gamma_A}\right) s^{-1} \right\} \quad (1.5)$$

La cual es una conexión en serie de tres elementos:

La resistencia de adsorción R_a

$$R_a = \left(\frac{\partial\sigma^M}{\partial\Gamma_A}\right)^{-1} \left(\frac{\partial v_a}{\partial E}\right)^{-1} \quad (1.6)$$

La transferencia de masa debida a la adsorción $Z_{mt,a}$

$$Z_{mt,a}(s) = R_a \left(\frac{\partial v_a}{\partial c_A}\right) f_A(s) \quad (1.7)$$

Y la capacitancia de adsorción C_a

$$C_a = -R_a \left(\frac{\partial v_a}{\partial \Gamma_A} \right)^{-1} \quad (1.8)$$

El proceso global del cargado de la doble capa es representado por el circuito equivalente donde $Z_a(s)$ es conectado en paralelo con C_{HF} , como se muestra en la figura 1.9.

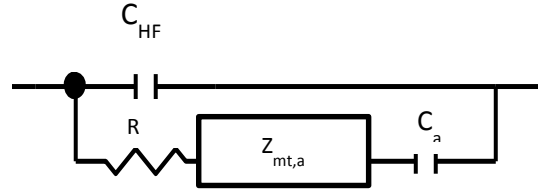


Figura 1.9 Circuito equivalente para la impedancia de adsorción.

En literatura, generalmente se representa la transferencia de masa como una difusión lineal semi infinita, por lo que $f_A(s) = (D_{As})^{-1/2}$, donde D_{As} es el coeficiente de difusión del adsorbato. De ahí que $Z_{mt,a}$ se representa por un elemento de Warburg [25], determinado por:

$$\sigma_a = R_a \left(\frac{\partial v_a}{\partial c_A} \right) (2D_A)^{-1/2} \quad (1.9)$$

Cuando aplicamos la teoría de adsorción se pueden realizar los ajustes por la teoría de circuitos equivalentes y también mediante mecanismos de adsorción.

1.8 MODULACIÓN DE LA CAPACITANCIA INTERFACIAL

La modulación de la capacitancia interfacial (MIC) es una técnica derivada de la espectroscopia de impedancia (EIS) que permite obtener datos experimentales del efecto de una perturbación de baja frecuencia (f_ω) sobre la capacitancia diferencial de la doble capa obtenida a alta frecuencia (f_Ω). La modulación es el proceso de hacer variar al menos una propiedad de una señal sinusoidal de alta frecuencia (señal portadora) con respecto a una segunda señal sinusoidal (señal moduladora). La modulación de la capacitancia consiste en la aplicación de dos señales sinusoidales simultáneas, una de alta frecuencia (Ω) constante y otra de baja frecuencia (ω) variable. La perturbación de alta frecuencia permite medir los cambios en la capacitancia que son originadas por la perturbación de baja frecuencia.

Estudios realizados por Antaño[23] y Larios Durán[17], han validado la técnica y demostrado que permite adquirir información cualitativa y cuantitativa novedosa relacionada con la dinámica de los procesos de adsorción, así como, la posibilidad de obtener de manera precisa valores de las constantes de tiempo características de la adsorción de la especie estudiada. Adicionalmente la técnica de modulación permite la determinación del PZC de la interfase, evidenciado por el cambio de cuadrante de la respuesta de modulación.

Tanto en impedancia como en modulación de la capacitancia se mide una función de transferencia que varía en función de la frecuencia: En EIS se mide $(\Delta E/\Delta I)$ para el caso de que la perturbación sea de corriente ó bien $(\Delta I/\Delta E)$ cuando la perturbación es de potencial, mientras que en MIC se mide la relación $(\Delta C_{\Omega}/\Delta E_{\omega})$, en donde ΔC_{Ω} representa la capacitancia diferencial de la doble capa obtenida a la frecuencia f_{Ω} . La representación gráfica de las dos técnicas se da mediante diagramas de Nyquist o diagramas de Bode.

Configuración de señales en MIC

Para realizar las mediciones se cuenta con los siguientes equipos: un detector sincrónico ó lock-in amplifier de Standford Research Systems SR830; un analizador de frecuencias con dos canales de entrada Solartron FRA 1260, un potencióstato PAR 263, un sumador de frecuencias y una tarjeta de adquisición de datos National Instruments.

El detector sincrónico cuenta con un generador de señales, en donde se produce la señal de alta frecuencia ($f_{\Omega}=1\text{kHz}$) y como una perturbación de potencial ΔE_{Ω} . Esta señal es enviada al sumador de frecuencias, al que también llega la señal de baja frecuencia ($f_{\omega}<100\text{Hz}$), que es generada en el FRA o en la tarjeta de adquisición de datos según sea el caso. El sumador de frecuencias se encarga de enviar una sola señal combinada (de las dos frecuencias) al potencióstato, que a su vez envía la señal al sistema a estudiar y recibe la respuesta. La respuesta de corriente ΔI es enviada al detector sincrónico el cual mide las componentes real e imaginaria de esta señal respecto a la señal de frecuencia que emitió, y produce una respuesta que es enviada al FRA o a la tarjeta, junto con la respuesta de potencial del potencióstato. El FRA o la tarjeta de adquisición de datos miden la función de transferencia $(\Delta C_{\Omega}/\Delta E_{\omega})$, obteniendo así los espectros de MIC. La figura 1.10 muestra el montaje experimental.

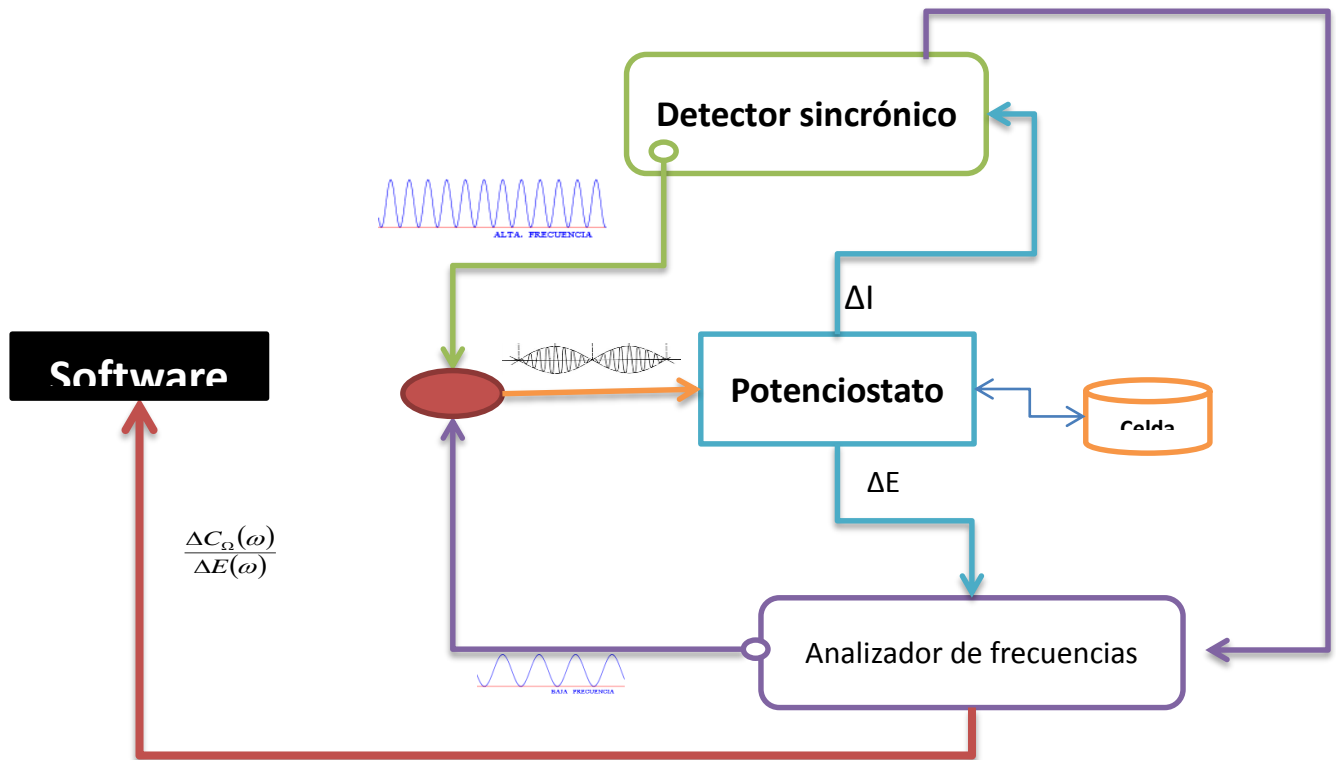


Figura 1.10. Montaje experimental para realizar mediciones de modulación de la capacitancia.

Al obtener la respuesta se obtiene la contribución del filtrado de los equipos involucrados en el montaje. Así la respuesta medida es:

$$\text{Respuesta medida} = \frac{\Delta C_{\Omega}(\omega)}{\Delta E_{\omega}} \cdot F(\omega)$$

En donde $F(\omega)$ es la contribución de los filtros. Para obtener la respuesta del sistema.

$$\text{Respuesta del sistema} = \frac{\frac{\Delta C_{\Omega}(\omega)}{\Delta E_{\omega}} \cdot F(\omega)}{F(\omega)}$$

$F(\omega)$ puede ser determinado experimentalmente, con un diodo semiconductor. Se realiza una medición de MIC con los mismos parámetros que se realiza la medición en el

sistema, para este caso el sistema será el diodo. La figura 1.11 muestra un ejemplo de la respuesta de MIC de un diodo.

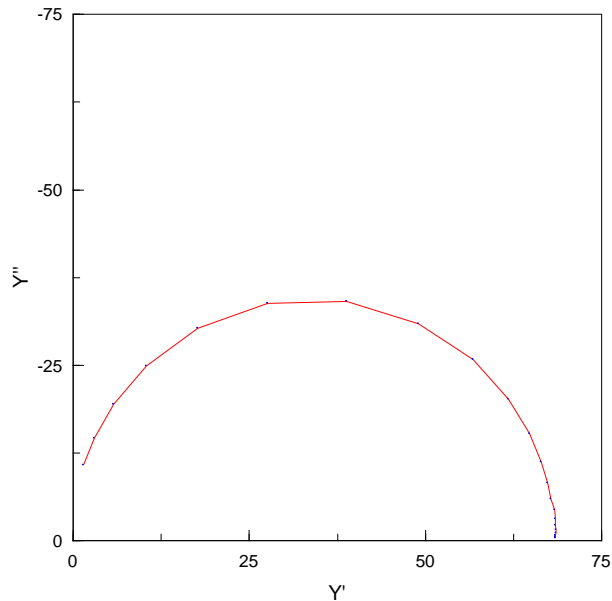


Figura 1.11 Respuesta experimental de MIC aplicada a un diodo

Con esta respuesta de diodo es posible corregir la respuesta medida, para únicamente obtener la respuesta del sistema.

Como ya se mencionó, con la respuesta de MIC, es posible asociar constantes de tiempo características a los procesos de adsorción desorción, cuando en la respuesta se tiene la formación de un bucle, por lo que resulta necesario plantear la relación entre estas y la cinética de adsorción.

Otra de las ventajas de esta técnica es que permite la determinación de PZC. Característico de un cambio de cuadrante en la respuesta del sistema.

1.9 CONSTANTE DE TIEMPO CARACTERISTICA

La constante de tiempo característica es un parámetro que puede ser asociado a todos aquellos sistemas que debido a una perturbación deben alcanzar un nuevo estado de

equilibrio. El tiempo que el sistema tarda en alcanzar este nuevo equilibrio se le conoce como tiempo de relajación [26]. La constante de tiempo característica hace alusión a este tiempo de relajación, por lo que nos permite caracterizar a los fenómenos de acuerdo a su rapidez.

El concepto de constante de tiempo lo podemos encontrar en las expresiones matemáticas que describen distintos fenómenos, tal es el caso del decaimiento radiactivo y el cargado de un capacitor por mencionar algunos. Se ha definido la constante de tiempo como el tiempo necesario para que una variable se modifique hasta el 63% de su valor de estado estacionario.

Usaremos el cargado de un capacitor para explicar el concepto matemático de constante de tiempo.

Para un arreglo RC. En un proceso de carga de un capacitor, éste no se carga instantáneamente, su carga evoluciona con el tiempo en forma exponencial. La constante de tiempo se relaciona con el tiempo necesario para cargar o descargar al capacitor en un 63%, de la forma

$$Q = Q_0 e^{-t/RC}. \quad (1.10)$$

Donde Q es la carga del capacitor y Q_0 es la carga inicial. La intensidad comienza valiendo Q_0/RC y disminuyendo en la forma:

$$\frac{d(Q)}{d(t)} = \frac{Q_0}{RC} \frac{1}{e^{t/RC}} = I = \frac{Q_0}{RC} e^{-t/RC} \quad (1.11)$$

De la ecuación 1.1 cuando el tiempo de cargado se iguala a RC, es este punto donde encontramos la constante de tiempo ($1/e=0.63$). Por lo que para representa un parámetro comparable en cada ecuación que obedezca a este tipo de ecuaciones de primer orden.

En impedancia y modulación de la capacitancia interfacial, podemos encontrar la constante de tiempo como el máximo indicado en el diagrama de Nyquist. De esta forma es posible determinar en ambas técnicas las constantes de tiempo y asociarlas así, a los procesos presentes en cada sistema.

1.10 ELECTRODO Au (110)

La mayoría de los estudios electroquímicos que utilizan electrodos sólidos emplean materiales policristalinos debido a los altos costos que representa un monocristal, podría también decirse que son de fácil manejo en comparación con un monocristal. Un electrodo policristalino está conformado por una variedad de pequeños dominios de diferentes fases cristalinas, por lo que todas éstas interactúan con el electrolito. Cada una de estas fases cristalinas presenta diferentes propiedades, como el PZC, por lo que la respuesta de un electrodo policristalino representa un promedio de un número de planos cristalográficos diferentes proporcional a la fracción que haya de cada una de ellas.

Lograr un mejor entendimiento de las interfases en electrodos sólidos es posible al emplear electrodos monocristalinos. Los estudios realizados sobre electrodos monocristalinos han demostrado que sus propiedades tienen una fuerte dependencia con el plano de orientación que se encuentra en contacto con la solución. Las propiedades catalíticas y adsorptivas no son la excepción.

Los electrodos monocristalinos juegan un papel importante en estudios fundamentales de electrocatálisis y electroquímica superficial. Los electrodos monocristalinos han sido empleados en estudios de adsorción-desorción, enlaces superficiales y otros procesos de superficie utilizados en electrocatálisis como modelos de estructuras ideales, ya que presentan superficies bien definidas y ordenadas[9].

En este trabajo se empleó un monocristal de oro. El oro tiene una configuración cristalográfica cúbica centrada en las caras (FCC). Los índices bajos en una estructura FCC son (100), (110) y (111). Los índices de Miller se obtienen de la intersección del plano de interés con los principales ejes (x , y , z) como se muestra en la figura 1.12. Los índices de Miller (hkl) son los enteros más pequeños h , k , y l , tales que $h:k:l = (1/p) : (1/q) : (1/r)$, donde p , q y r son las coordenadas de las intersecciones con los ejes x , y , y z respectivamente. En la figura 1.12 también se muestra la estructura atómica para los índices bajos de un cristal FCC, la coordenadas x , y , z y la cara fase expuesta para cada orientación.

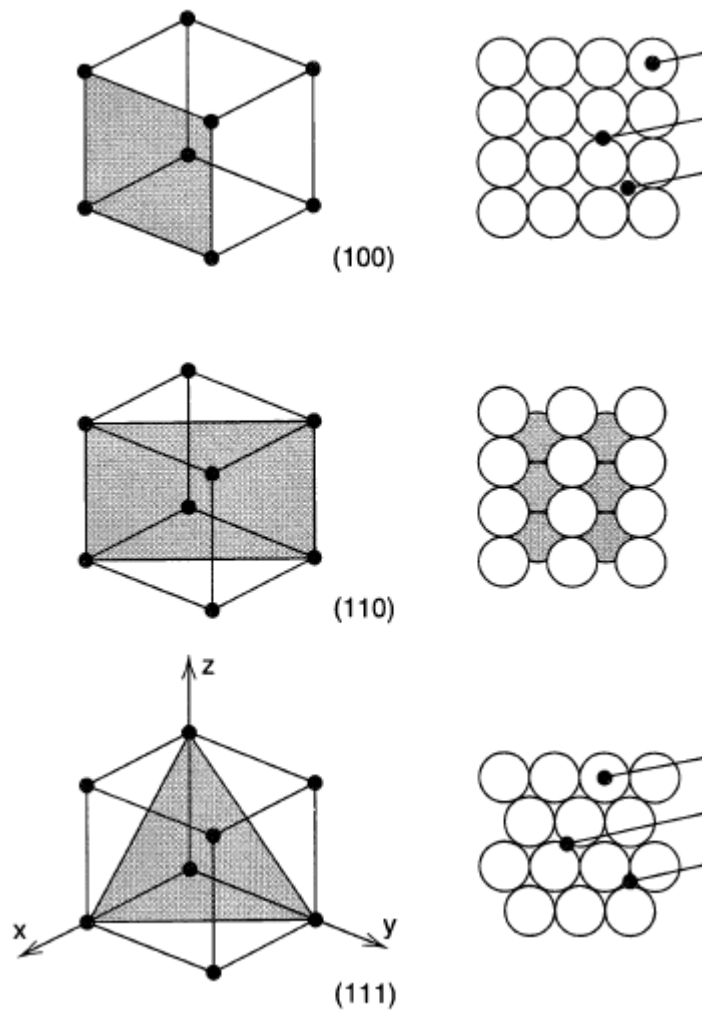


Figura 1.12 Estructura atómica para los índices bajos de una estructura FCC.[27]

El oro es uno de los materiales más utilizados en la industria electrónica, en óptica y en electroquímica, gracias a su resistencia a la oxidación y sus propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, entre otras[28].

En electroquímica el oro es utilizado como superficie electroactiva en donde se desarrollan estudios de sistemas químicos o biológicos. Sin embargo también se emplea oro como electrodo para estudios de adsorción y electrodeposición.

Se dice que las superficies de Au y Pt son mucho más estables en electrolitos acuosos cuando son reconstruidas.

La reconstrucción está relacionada con el desplazamiento lateral de los átomos en la superficie, por ejemplo, el Au (110) puede reconstruirse de (1x1) a (1x2). En la figura

1.13 se muestra el acomodo de los átomos antes y después de reconstruir la superficie de Au (100), (110) y (111). En el caso de Au (100) cambia de (1x1) a (hex), y en Au (111) de (1x1) a ($\sqrt{3} \times 22$). Se dice que las superficies de Au y Pt son mucho más estables en electrolitos acuosos cuando son reconstruidas. Esto ha permitido la determinación precisa de propiedades como el potencial de carga cero [21].

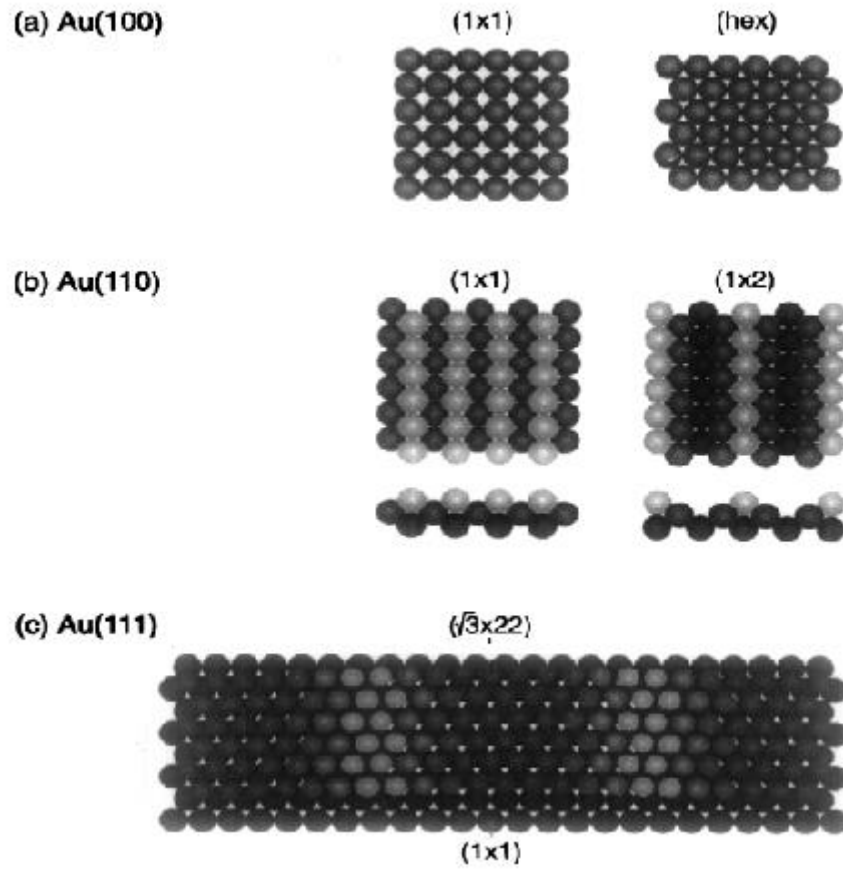


Figura 1.13 Representación gráfica de la reconstrucción de Au con diferentes Orientaciones [27].

Otra manera de lograr una reconstrucción en una superficie de Au (111), (100) y (110) es con la aplicación de un potencial lo suficientemente negativo en la superficie[21].

Esto ha permitido la determinación precisa de propiedades como su potencial de carga cero[21]. Sin embargo cuando la superficie Au (110) es reconstruida de (1x2) a (1x3) no muestra cambios significativos en la capacitancia de la doble capa.

En el caso específico de la interfase Au-electrolito, estudios han revelado que la aplicación de un potencial suficientemente negativo respecto al PZC provoca la reconstrucción de gran parte de la superficie en segundos o minutos [27].

Un factor primordial que se debe tomar en cuenta cuando se realizan estudios de adsorción, es la limpieza de la superficie en donde se llevará a cabo el estudio, ya que cualquier impureza puede ser detectada e interferir en los resultados.

1.11 TÉCNICAS DE LIMPIEZA DE MONOCRISTALES

Existen diversos estudios enfocados en la limpieza de electrodos en el área de electroquímica, ya que este es un paso determinante al realizar cualquier estudio electroquímico, ya sean estudios de electrodeósitos, recubrimientos o estudios de sistemas químicos o biológicos por mencionar algunos, ya que la calidad de la superficie del electrodo afectará las mediciones realizadas sobre ella.

Podemos referirnos a una superficie limpia cuando únicamente los átomos de la capa expuesta del metal interactúan con los componentes de la solución[29]. En la fase líquida esto implica tener un alto grado de pureza, tanto de soluto como del solvente, así como cuidar la limpieza del material utilizado para su preparación.

En todos los procesos electroquímicos la limpieza es de suma importancia. En los estudios de adsorción es crucial lograr y mantener la limpieza en los sistemas, ya que la existencia de cualquier impureza así como la heterogeneidad de la superficie alterarán los datos esperados.

Es por esto que dentro de los procesos de adsorción, uno de los mayores retos consiste en encontrar la reproducibilidad en los sistemas, es decir, lograr realizar los experimentos partiendo de las mismas condiciones, tanto de la solución como del metal, para obtener los mismos resultados, dentro de un margen de error aceptable.

Al momento de realizar la limpieza de la superficie, se busca tener un método que aporte diversas cualidades como lo son, homogeneidad de la superficie y limpieza y que no ponga en riesgo propiedades requeridas del electrodo como la orientación y la forma. Cumpliendo con estas condiciones se espera tener reproducibilidad en los experimentos. Aunque con un electrodo policristalino se requiere mantener los cuidados mencionados, en un electrodo con superficie monocristalina para estudios de adsorción, cuidar estos

aspectos se vuelve imprescindible para la obtención de resultados experimentales interpretables. Ya que las concentraciones utilizadas para este estudio son del orden de 10^{-6} M.

Lee M. Fisher y colaboradores [30] realizaron la comparación entre ocho métodos de limpieza para superficies de oro policristalinas, que implementan distintas técnicas y agentes involucrados. Una de ellas es la voltamperometría cíclica, con la que se realiza un barrido de potencial utilizando un arreglo de tres electrodos en distintas soluciones como: Hidróxido de Potasio; Ácido Sulfúrico y Ácido clorhídrico. Otras más que consisten en sumergir el electrodo por determinado tiempo y concentraciones en soluciones como; mezcla de Hidróxido de Potasio con Carbonato de Sodio y Borano Dimetilamina; mezcla de Ácido Nítrico 1M con Ácido Clorhídrico 3M; Hidróxido de Potasio y Peróxido de Hidrógeno; Ácido sulfúrico y Peróxido de Hidrógeno, y limpieza con ozono y luz ultravioleta. Encontraron que los métodos más aceptables para la limpieza de una superficie de oro son utilizar hidróxido de potasio y peróxido de hidrógeno, que consiste en sumergir la muestra por 10 min en una solución de KOH 50mM y H₂O₂ al 25%, y un ciclado en KOH 50mM de -200mV a -1200mV vs Ag/AgCl, seguidos del ciclado en ácido sulfúrico 50mM hasta obtener un voltamperograma sin cambios y reproducible.

Cuando el estudio se realiza en electrodos policristalinos el método usual es el pulido de la superficie, ayudado de agentes abrasivos adecuados a las necesidades..

Cuando se realiza un pulido mecánico sobre la superficie, este provoca un desordenamiento atómico sobre ella, además de que la superficie es contaminada por los productos utilizados para pulir. Se ha demostrado que el tratamiento térmico puede ser utilizado tanto para descontaminar como para ordenar la superficie. Este método ha resultado ser uno de los más utilizados, complementado así mismo con otros, como el ciclado en H₂SO₄

Sin embargo cuando se trabaja con monocristales, estos métodos no suelen ser suficientes, por lo que otros métodos, descritos a continuación, han sido desarrollados.

1.11.1 MÉTODO DE TRATAMIENTO TÉRMICO (FLAME ANNEALING)

El método de tratamiento térmico para preparar superficies de electrodos de platino ha tenido una gran influencia en la Electroquímica [21]. Este método fue propuesto por Clavilier y ha sido utilizado en distintos estudios de adsorción [9, 11, 31] ya que es considerado como un método de activación de la superficie de electrodos de platino.

El método de tratamiento térmico consiste en poner en contacto la superficie del electrodo con una flama controlada por un determinado tiempo para poder obtener el ordenamiento de los átomos en la superficie, y posteriormente realizar el enfriado de manera gradual ya que este paso influye en la calidad de la superficie. La naturaleza del gas no tiene un efecto especial, la única condición es la formación de una flama azul cuando el combustible contiene carbono, y obtener una llama de temperatura aproximada de 900°C. El proceso de enfriamiento es de suma importancia, ya que la superficie es más susceptible a contaminarse después de ser sometida a altas temperaturas. Por lo cual se recomienda realizarla en atmósfera controlada y que sea gradual, además proteger la superficie con una gota de agua cuando se traslade a la celda hasta ponerla en contacto con la solución[29].

Experimentalmente consiste en exponer la superficie a una flama para reordenar la superficie y lograr reproducibilidad en el sistema. La flama puede ser creada por gas oxígeno, argón, hidrógeno, gas natural, propano o butano. Algunos estudios [31-33] indican que el tratamiento realizado cuidadosamente con flama controlada da como resultado una superficie de platino bien definida sin presentar daños o contaminación de la superficie.

Otro punto importante de esta técnica es que ha demostrado que proporciona una reconstrucción en las superficies de oro y de platino monocristalinas,

1.11.2 MÉTODO CON RADICALES OH•

Este método es relativamente nuevo por lo que no ha sido ampliamente estudiado, Scholz y colaboradores reportaron en “Ataque de oro metálico con radicales hidroxilo” que los radicales OH• en reactivo Fenton disuelven rápidamente el oro de una superficie de oro mecánicamente pulida para dar lugar a una superficie más lisa, afirmando que los radicales disuelven preferencialmente a los átomos de oro que forman parte de pequeñas asperezas remanentes en la superficie, aun cuando ha sido cuidadosamente pulida[34].

Se infiere que la reacción de OH• con los átomos más ordenados de oro produce una capa de óxido de oro estable que puede ser reducida a oro sin pérdidas significantes de materia. La reacción termina después de disolver las asperezas [28].

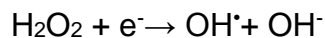
En dicho trabajo se muestra la disminución en las corrientes de respuesta de una voltamperometría cíclica respecto al tiempo de exposición del electrodo en el reactivo. Esto lo atribuyen a la disminución del área del electrodo en contacto con la solución, debido a la eliminación de asperezas, lo que produce una superficie más homogénea.

Se argumenta también una disminución de los sitios activos en la superficie.

Si bien el peróxido de hidrógeno es empleado en la limpieza de superficies[30, 35], los radicales OH• no habían sido reportados antes como los emplea F. Scholz, por lo que resulta un método interesante a estudiar para determinar su efectividad en el acondicionamiento de monocristales, a emplear en estudios de adsorción, y evaluar su efecto en la reproducibilidad de las mediciones.

Uno de los métodos para producir los radicales, como ya se mencionó, es el Reactivo Fenton. Esto mediante la reacción Fenton que es la que se produce al catalizar la descomposición del peróxido de hidrógeno con metales de transición, generalmente hierro, dando como resultado la generación de radicales OH•. Otro método consiste en la descomposición de peróxido de hidrógeno utilizando una celda electroquímica y aplicando un potencial lo suficientemente catódico para alcanzar la evolución de oxígeno en el sistema. La producción ha resultado efectiva en medio básico, utilizando el sulfato de sodio como electrolito soporte[36].

La reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno es la siguiente:



En este trabajo se utilizaron las dos técnicas para producir los radicales, y fueron evaluadas en un electrodo policristalino, para posteriormente utilizar la más adecuada en el electrodo monocristalino.

1.12 JUSTIFICACIÓN

Los tioles y glicoles son sustancias orgánicas utilizadas como aditivos en muchos campos industriales, una de las áreas donde tienen más impacto es cuando son utilizados como inhibidores de la corrosión. Otro de sus principales usos es como aditivos para aumentar la eficiencia de depósitos y recubrimientos, ya que estos aditivos influyen directamente en la estructura de crecimiento de los depósitos y dan propiedades como un aumento en la resistencia a la fricción y al rayado, además mejoran las propiedades eléctricas y ópticas de recubrimientos.

La forma en que actúan estas sustancias orgánicas sobre las superficies es mediante su adsorción, por lo que resulta de suma importancia conocer la forma en que se adsorben para que pueda ser optimizado su uso.

Aunque en la práctica se utilizan metales policristalinos, los estudios de la adsorción es necesario que se den desde un enfoque fundamental, para así entender mejor como ocurre el proceso de adsorción. Los policristales tienen en su superficie distintas orientaciones cristalográficas, por lo que

Si bien los metales utilizados en la práctica tienen estructuras policristalinas, es necesario realizar los estudios desde un enfoque fundamental para poder tener un mejor entendimiento de estos fenómenos, es decir, utilizando monocristales.

Los monocristales se caracterizan por tener una superficie homogénea lo cual no ocurre en policristales. Debido a las distintas orientaciones que presenta un policristal en su superficie, su energía superficial también presenta heterogeneidad. La adsorción de especies sobre una superficie depende de la orientación cristalográfica expuesta, así como, de los defectos superficiales. Por lo que estudiar la adsorción de especies en un policristal no puede ser generalizado y es necesario realizarse sobre monocristales.

1.13 HIPÓTESIS

La posición del grupo funcional -OH en los dioles de cadena corta influirá en su constante de tiempo característica de los procesos de adsorción sobre una superficie de Au(110), determinada mediante modulación de la capacitancia interfacial.

1.14 OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar las constantes de tiempo características de los fenómenos de adsorción de dioles de cadena corta sobre Au (110), para determinar la influencia de la posición del grupo -OH y del electrolito soporte utilizado en su cinética de adsorción.

Objetivos Particulares

Determinar el método adecuado para la limpieza y acondicionamiento del electrodo Au (110) para lograr la reproducibilidad del sistema.

Determinar los parámetros de medición y acondicionamiento de un electrodo de oro policristalino, para posteriormente trasladarlos a un electrodo monocristalino.

Determinar las constantes de tiempo asociadas a la cinética adsorción de una molécula en dos diferentes electrolitos soporte.

Determinar las constantes de tiempo asociadas a la cinética de adsorción de propanodiol cuando sus grupos funcionales se encuentran en la posición 1,2 y 1,3

Comparar las diferencias entre una adsorción específica y una no específica, estudiadas mediante técnicas de modulación.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

EXPERIMENTAL

2.1 GENERAL

En primera instancia se implementó un método adecuado para realizar el acondicionamiento del electrodo monocristalino que proporcionara reproducibilidad y limpieza de la superficie, que asegurara la integridad de un electrodo monocristalino de oro (110). Posteriormente se utilizaron 4 técnicas electroquímicas para explorar la cinética de adsorción de tres glicoles y un tiol sobre el electrodo Au (110). Las cuatro técnicas que se utilizaron se complementaron para interpretar los resultados, dichas técnicas son: voltamperometría cíclica (VC); espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS); curvas de capacitancia potencial (VAC) y modulación de la capacitancia interfacial (MIC).

Cada una de estas técnicas se utilizó para el estudio de las cuatro moléculas involucradas en este trabajo. La figura 2.1 muestra el esquema del desarrollo experimental de este proyecto.

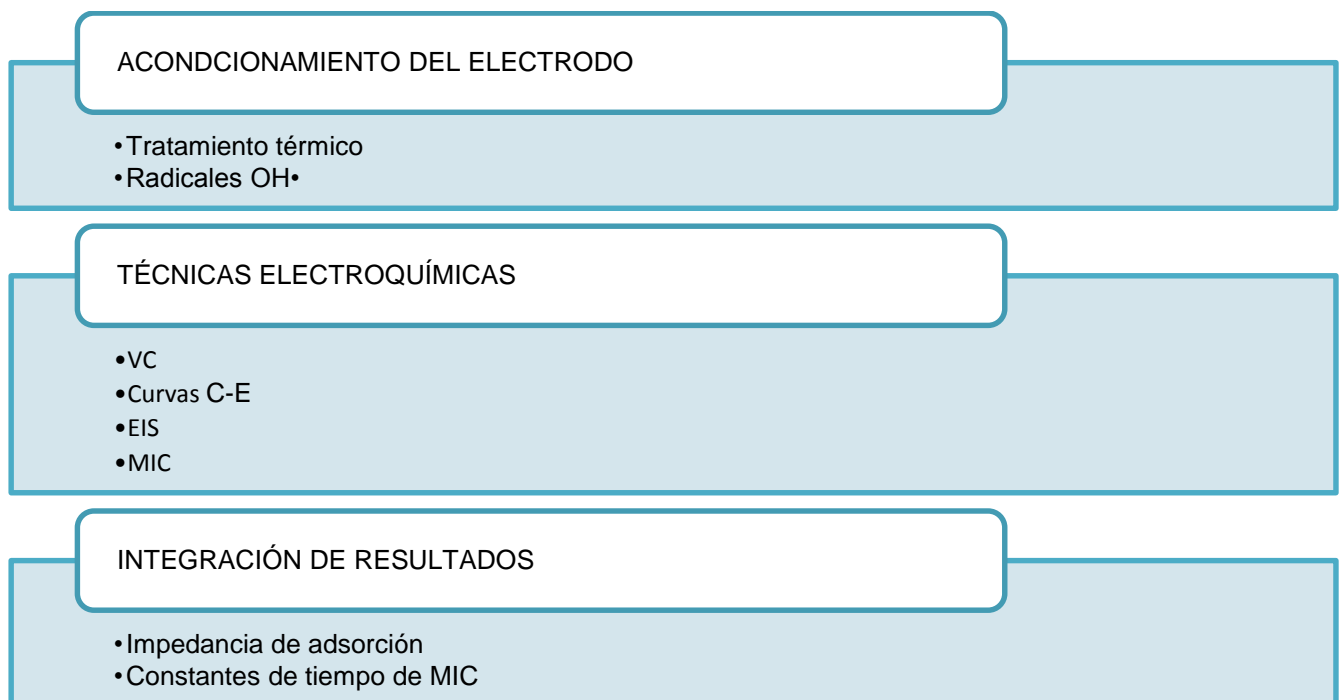


Figura 2.1. Esquema de metodología general utilizada

2.1.1 EQUIPOS

Se utilizaron dos potenciostatos marca Princeton Aplaid Research modelos 273 y 2273, una tarjeta de adquisición de datos National Instruments BNC 2110, un analizador de

frecuencias FRA Solartron SI 1260, un Lock-in Amplifier y un sumador de frecuencias que incluye atenuación de las señales. El acoplamiento utilizado para realizar las mediciones de MIC es el descrito en la sección 1.8, para el caso de voltamperometría cíclica se utilizó únicamente el potenciostato PAR 2273 con la ayuda del software Power Suite. Las mediciones de impedancia y las curvas de capacitancia-potencial se realizaron con el acoplamiento del potenciostato PAR 273 con el analizador de frecuencias FRA, con la ayuda del software Zplot.

2.1.2 ELECTRODOS

Para realizar el estudio se emplearon dos electrodos: uno policristalino y un monocristalino (110) ambos de Oro.

El electrodo de Au policristalino fue construido, de acuerdo al método reportado en [34], a partir de un alambre de Au con 99.99% de pureza. El método consiste en exponer el alambre a una flama de gas butano hasta lograr su fundición, lo que provoca la formación de una esfera uniforme adherida al alambre (figura 2.2). La esfera obtenida en este caso fue de 0.125cm de radio geométrico.



Figura 2.2 Electrodo de oro policristalino.

La geometría del electrodo monocristalino de Au (110) es un disco de 0.5 cm de radio y 0.1cm de espesor, pero solo se expone una parte de él de radio 0.4 cm por el diseño del portaelectrodo (figura 2.3). El electrodo monocristalino es comercial (Goodfellow Cambridge Limited), y fue adquirido con solo una superficie pulida.

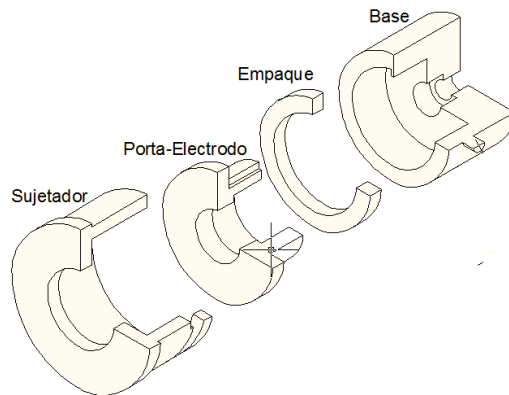


Figura 2.3 Diseño de portaelectrodo para Au (110).

2.1.3 CELDA ELECTROQUÍMICA

Se utilizó una celda convencional de tres electrodos como se muestra en la figura 2.4. El electrodo de referencia empleado fue de Sulfatos de mercurio $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ ($E^\circ = 660$ mV vs ENH), como contraelectrodo se utilizó un helicoide de platino y como electrodos de trabajo el monocristal de oro (110) para la mayoría de los casos y una esfera de oro policristalino.

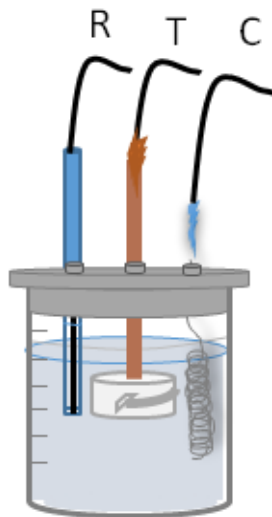


Figura 2.4 Celda electroquímica utilizada.

2.2 ACONDICIONAMIENTO DE MONOCRISTALES

Se utilizaron dos métodos de acondicionamiento: El primero, mediante un tratamiento térmico y el segundo, con radicales $\text{OH}\cdot$. Para el segundo método se estudiaron dos técnicas distintas.

2.2.1 TRATAMIENTO TÉRMICO

Este tratamiento se utilizó únicamente en el electrodo Au (110), debido a que es una técnica muy reportada y utilizada, por lo tanto, se cuenta con información al respecto.

El método consiste en someter la superficie del electrodo una temperatura cercana a su temperatura de fusión, un determinado tiempo para lograr así un ordenamiento en la superficie.

Se utilizó un soplete con una flama de gas butano para realizar el tratamiento. Se expuso el electrodo por un tiempo aproximado de un minuto a la flama, misma que se encontraba a una temperatura de alrededor de 900°C . Inmediatamente la superficie del electrodo de Au (110) se protegió con una gota de agua ultrapura, para poder ser trasladado hasta una atmosfera inerte de N_2 en donde permaneció por diez min para lograr enfriarlo, para después ser trasladado hasta la celda de trabajo. Donde se realizó el experimento correspondiente.

2.2.2 RADICALES $\text{OH}\cdot$

Para la producción de los radicales se utilizaron dos formas: Utilizando Reactivo Fenton y produciéndolos electroquímicamente.

Todas las disoluciones fueron preparadas con agua ultrapura $18.2\text{M}\Omega$. y se utilizó H_2O_2 al 30% como reactivo.

Las condiciones para ambos métodos fueron:

Reactivo Fenton. Se utilizó Na_2SO_4 0.1 M ajustado a pH 3 con H_2SO_4 0.5 M y con una concentración 1mM de Fe^{2+} y 10mM de H_2O_2 .

El electrodo se sumergió en la mezcla por periodos de cinco minutos, al momento de retirarlo de la mezcla y enjuagarlo se termina la reacción. La solución de peróxido de hidrógeno se agregó cada que se sumergía el electrodo.

Producción de radicales vía electroquímica. Se utilizó Na_2SO_4 0.1 M como electrolito soporte, H_2O_2 0.05 M. Se aplicó un potencial de -500mV vs ESS, basado en el potencial en el que el sistema de Na_2SO_4 con Au (110) se encuentra cerca de la evolución de oxígeno, condición reportada por Medel [36].

La aplicación del potencial se dio por periodos de diez minutos, tiempo en el cual se agota el peróxido de hidrógeno. Luego de diez minutos se saca el electrodo para remover las burbujas en caso de ser formadas y aplicar de nuevo 0.05M de H_2O_2 , hasta llegar a sesenta min de tratamiento.

2.3 VOLTAMPEROMETRIA CÍCLICA

Antes de realizarla se dio un tratamiento al electrodo con radicales $\text{OH}\cdot$ de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.2.2, posteriormente se enjuagó el electrodo y se pasó a la solución a estudiar, en donde se dejó veinte minutos de estabilización antes de lanzar el experimento. Este tiempo fue determinado monitoreando el potencial de circuito abierto del sistema, tiempo en el que la variación del mismo era menor a 10 mV.

Todos los experimentos se iniciaron del potencial de circuito abierto de cada uno de los sistemas y se realizó un barrido en sentido catódico para poder observar desde la formación de óxidos de oro y posteriormente reducirlos, a una velocidad de 50mV/s. El barrido se realizó en la mayoría de los casos de -300 mV a 1100 mV para observar el perfil reportado.

Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y fueron desaereadas con nitrógeno que se burbujeo en las soluciones por treinta minutos.

Para los sistemas $\text{Au}_{\text{policristalino}}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M, $\text{Au}(110)+\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M $\text{Au}(110)+\text{HClO}_4$ 0.5 M, $\text{Au}(110)+\text{HClO}_4$ 0.5 M+EG, $\text{Au}(110)+\text{HClO}_4$ 0.5 M +1,2 Propanodiol, $\text{Au}(110)+\text{HClO}_4$ 0.5 M+ 1,3 Propanodiol y $\text{Au}(110)+\text{HClO}_4$ 0.5 M + Ácido mercaptopropionico. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Las soluciones fueron desaereadas con nitrógeno por treinta minutos. Y preparadas con agua ultrapura 18.2M Ω .

2.4 CURVAS CAPACITANCIA vs POTENCIAL

De la misma forma para realizar las mediciones de voltamperometría cíclica, Antes de realizarla se dio un tratamiento al electrodo con radicales $\text{OH}\cdot$ de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.2.2, posteriormente se enjuagó el electrodo y se

pasó a la solución a estudiar, en donde se dejó veinte minutos de estabilización antes de lanzar el experimento. Este tiempo fue determinado monitoreando el potencial de circuito abierto del sistema, tiempo en el que la variación del mismo era menor a 10 mV.

Todos los experimentos se realizaron por duplicado. Se realizaron dos tipos de barrido: uno solo en sentido anódico; y otro cíclico comenzando en sentido anódico.

Se realizó un barrido de potencial de -700 mV a 600 mV respecto al electrodo de sulfato de mercurio, a una frecuencia de 1 KHz y una velocidad de barrido de 1mV/s en sentido anódico. Esto debido a que el potencial de circuito abierto del sistema se encuentra más cercano al extremo catódico, por lo que se decidió empezar el barrido en -700 mV. La amplitud de la señal aplicada fue 20 mV.

El barrido en ambos sentidos se realizó de -700 mV a 600 mV y hasta -700 mV un solo ciclo.

Los sistemas fueron. Au(110)+HClO₄ 0.5 M, Au(110)+HClO₄ 0.5 M+EG, Au(110)+HClO₄ 0.5 M +1,2 Propanodiol, Au(110)+HClO₄ 0.5 M+ 1,3 Propanodiol y Au(110)+HClO₄ 0.5 M + Ácido mercaptopropionico. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Las soluciones fueron desaeradas con nitrógeno por treinta minutos. Y preparadas con agua ultrapura 18.2MΩ.

2.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Antes de realizarla se dio un tratamiento al electrodo con radicales OH• de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.2.2, posteriormente se enjuagó el electrodo y se pasó a la solución a estudiar, en donde se dejó veinte minutos de estabilización antes de lanzar el experimento. Este tiempo fue determinado monitoreando el potencial de circuito abierto del sistema, tiempo en el que la variación del mismo era menor a 10 mV.

Las mediciones se realizaron por duplicado y solamente se reporta una representativa.

Los medios de estudio fueron Au(110)+HClO₄ 0.5 M, Au(110)+HClO₄ 0.5 M+EG, Au(110)+HClO₄ 0.5 M +1,2 Propanodiol, Au(110)+HClO₄ 0.5 M+ 1,3 Propanodiol y Au(110)+HClO₄ 0.5 M + Ácido mercaptopropionico. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Las soluciones fueron desaereadas con nitrógeno por treinta minutos. Y preparadas con agua ultrapura 18.2MΩ.

Los parámetros empleados fueron:

Amplitud: 20mV

Barrido de Frecuencias: 100 Hz – 1 Hz

7 puntos por década

Distintos potenciales de polarización.

2.6 MODULACIÓN DE LA CAPACITANCIA INTERFACIAL

Antes de realizarla se dio un tratamiento al electrodo con radicales OH• de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.2.2, posteriormente se enjuagó el electrodo y se pasó a la solución a estudiar, en donde se dejó veinte minutos de estabilización antes de lanzar el experimento. Este tiempo fue determinado monitoreando el potencial de circuito abierto del sistema, tiempo en el que la variación del mismo era menor a 10 mV.

Los medios de estudio fueron Au(110)+HClO₄ 0.5 M, Au(110)+HClO₄ 0.5 M+EG, Au(110)+HClO₄ 0.5 M +1,2 Propanodiol, Au(110)+HClO₄ 0.5 M+ 1,3 Propanodiol y Au(110)+HClO₄ 0.5 M + Ácido mercaptopropionico. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Las soluciones fueron desaereadas con nitrógeno por treinta minutos. Y preparadas con agua ultrapura 18.2MΩ.

Todas las mediciones se hicieron por duplicado y únicamente se reporta un resultado representativo.

Las mediciones para todos los casos se realizaron utilizando el montaje experimental que se muestra en la sección 1.8. Bajo las siguientes condiciones: 1000 Hz de frecuencia alta f_{Ω} y un barrido de 100 Hz a 0.1 Hz de frecuencia baja f_{ω} . Se aplicaron diferentes potenciales de polarización.

En el Lock-in Amplifier Se utilizó un filtro de 6dB, y una constante de tiempo de 10 milisegundos. Sensibilidades de 1V, 200mV y 100mV en distintos casos.

Al obtener la respuesta de modulación, se obtiene también la respuesta de los filtros de los equipos involucrados, por lo que es necesario realizar una normalización de los datos para obtener únicamente la respuesta del sistema. Esta normalización se realizó con la respuesta de un diodo de acuerdo al apartado 1.8 [37].

CAPITULO 3

RESULTADOS

3.1 ACONDICIONAMIENTO DEL ELECTRODO MONOCRISTALINO

Para encontrar el procedimiento adecuado para realizar el acondicionamiento del electrodo monocristalino fue necesario explorar dos opciones, que fueron el tratamiento térmico y mediante radicales $\text{OH}\cdot$. El tratamiento térmico es un método ampliamente utilizado en el acondicionamiento de monocristales [31], contrariamente a utilizar radicales $\text{OH}\cdot$ que aún no ha sido reportado para limpieza de monocristales. Por lo que para este último, se requirió realizar el estudio primero en un electrodo de superficie policristalina de Au y posteriormente sobre Au (110).

Los aspectos que fueron evaluados para elegir el procedimiento adecuado para realizar el acondicionamiento del electrodo monocristalino Au (110) fueron: limpieza superficial que incluye la eliminación de impurezas como las moléculas que se adsorben para el estudio, conservación de las características fundamentales del electrodo como su forma geométrica y reproducibilidad de la superficie en términos de la reproducibilidad de los resultados.

Para empezar a trabajar con el electrodo monocristalino se realizó una difracción de rayos X para asegurar la orientación preferencial. En la figura 3.1 se muestra el difractograma, en donde se observa que el pico dominante se encuentra a un valor de 64.57 de 2θ , característico de la orientación (110) de Au. El barrido se realizó en la zona en donde las señales de oro aparecen.

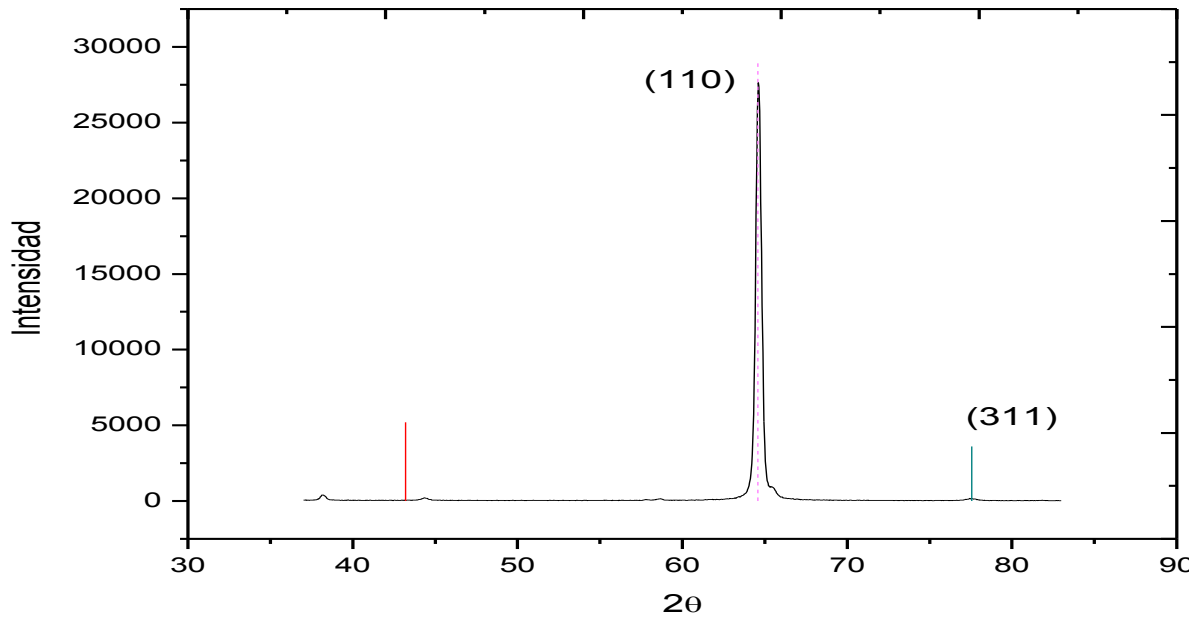


Figura 3.1 Difractograma de electrodo de Au (110).

El tratamiento térmico se realizó en el electrodo Au (110) de acuerdo al apartado 2.2.1, la técnica que se utilizó para verificar el desempeño del tratamiento fue una voltamperometría AC, Con el objetivo de identificar las condiciones iniciales de capacitancia en los sistemas. Parámetro que será medido y que tiene que ser reproducible.

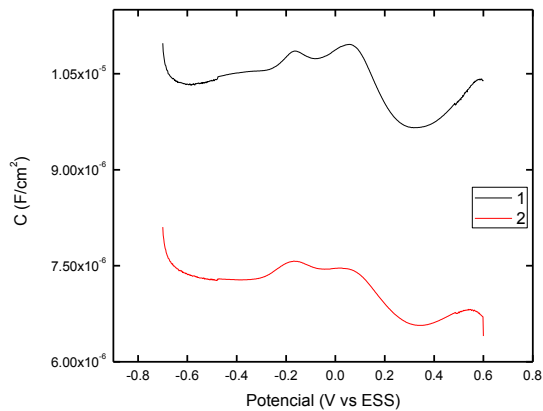


Figura 3.2 Curva C vs E, de Au (110) en HClO_4 0.1M, después de realizar tratamiento térmico. 1 y 2 mediciones independientes después de realizar tratamiento térmico.

La figura 3.2 muestra la curva de capacitancia vs. potencial para Au(110) en ácido perclórico 0.1 M. 1 y 2 muestran dos curvas independientes obtenidas después de

realizar el tratamiento térmico a la superficie del electrodo, esto con el fin de comprobar la reproducibilidad de la respuesta. Se observa un mínimo global a 300mV vs ESS, y otros dos mínimos locales a -70mV y -220mV. Sin embargo al potencial al que se presenta el mínimo global que se encontró, está en una zona muy cercana a la reducción de los óxidos de oro. Comparando los otros mínimos locales no se puede asociar al potencial de carga cero, este es reportado a -440 mV vs ESS por Kolb [27] y a -500 mV por Silva [38], para el sistema Au (110) con HClO₄. Por lo que podemos decir que esta técnica no favoreció la definición del potencial de carga cero de nuestro sistema de acuerdo a los valores reportados por otros autores. No obstante, se observa que ambos experimentos mostraron un comportamiento similar, es decir, mostraron la misma trayectoria, con una intensidad semejante y con una variación aproximada entre ellos de 2.5 μF/cm².

Estos resultados no favorables pueden deberse a distintos factores, uno de ellos es que no fue posible realizar el tratamiento térmico en atmósfera controlada, o bien, el tiempo de exposición a calor no fue el adecuado.

Para empezar a explorar los efectos de utilizar radicales OH• sobre la superficie de oro, se decidió comenzar utilizando un electrodo policristalino, que por sus características, representa un menor costo en caso de daño.

Se utilizó el electrodo policristalino para comparar las dos distintas formas de producir los radicales (Fenton y electroquímico), y estudiar qué tipo de consecuencias pudiera traer en la superficie del electrodo y en los resultados.

La aplicación de -500 mV vs. ESS de potencial, se dio por periodos de diez minutos, de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo anterior apartado 2.2.2 tiempo en el cual se agota el peróxido de hidrógeno[36]. Al cabo de diez minutos se saca el electrodo para remover las burbujas en caso de ser formadas y aplicar de nuevo 0.05M de H₂O₂.

Para el caso de reactivo Fenton, el electrodo se sumergió por periodos de 5 minutos en dicha solución.

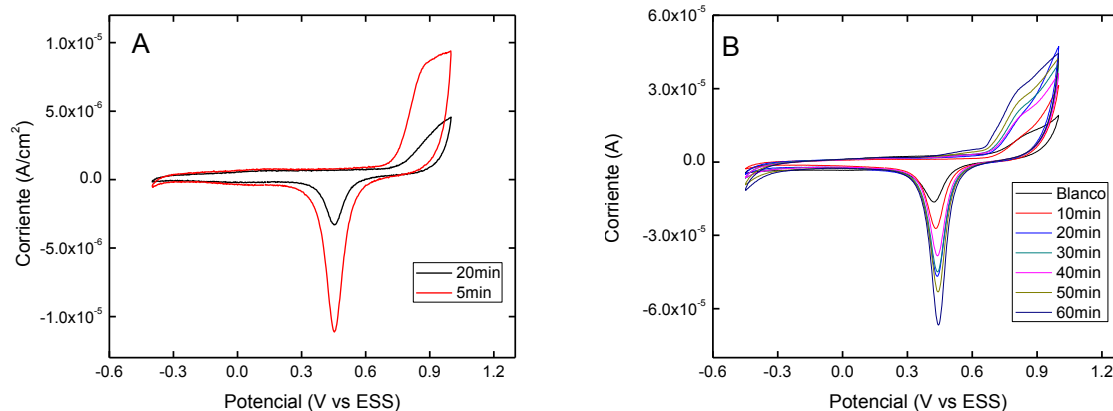


Figura 3.3 Voltamperogramas cíclicos de Au policristalino en H₂SO₄ 0.5M después de distintos tiempos de tratamiento. A) Reactivo Fenton. B) Producción electroquímica de radicales

La figura 3.3 muestra la respuesta del electrodo policristalino de Au, después de realizar el tratamiento con radicales OH•, a) utilizando reactivo Fenton y b) con la producción electroquímica de los radicales.

Al utilizar el reactivo Fenton se obtiene una disminución en la respuesta en corriente lo que coincide con lo reportado por Scholz[28]. Después de exponer el electrodo al reactivo Fenton por veinte minutos, se puede observar una disminución significativa de la corriente, que corresponde a más del 50% en el pico de reducción al igual que para el pico de oxidación. Por lo que podría decirse que existe una disminución en el área superficial, gracias a la disminución de asperezas sobre ella.

Contrariamente, al generar los radicales electroquímicamente se puede observar un aumento de la corriente proporcional al tiempo de exposición, que difiere con lo reportado por Scholz.

Sin embargo, también podríamos únicamente referirnos a una activación o bloqueo de los sitios activos en la superficie según el caso, ya que no existe, en terminos de disminución de asperezas, una explicación de porque alguno de los métodos podría disminuir las asperezas y el otro no. Lo anterior nos lleva a revisar definición de sitios activos.

El término sitio activo no tiene una sola definición en la literatura[39], al contrario se define de acuerdo al estudio que se realiza.

En una superficie pueden haber sitios activos para catálisis o reacciones químicas, por ejemplo oxidación o reducción, para la formación de burbujas de gas cuando la superficie está en contacto con una solución de gas supersaturado, para la precipitación de cristales cuando la superficie está en contacto con una solución supersaturada de sal, para el crecimiento de un óxido o para la formación de una picadura por una disolución corrosiva. Todos estos sitios activos son diferentes en naturaleza [39]. En nuestro caso llamaremos sitio activo al lugar en donde puede llevarse a cabo la oxidación o reducción de una especie.

Por lo que podemos decir que utilizando el método electroquímico para producir los radicales logramos un aumento de los sitios activos, mientras que al utilizar reactivo Fenton tenemos un bloqueo de los mismos. Asociado a las magnitudes de corriente observadas en las voltamperometrías cíclicas.

Para este estudio se prefiere tener una respuesta mayor de corriente, es decir, más sitios activos para que los cambios que se den en la capacitancia del sistema puedan ser detectados con mayor facilidad al realizar la modulación de la capacitancia. Además de que la probabilidad de tener trazas de compuestos no deseados sobre la superficie, provenientes de los componentes del reactivo Fenton, se reduce si se disminuyen los compuestos empleados para realizar la limpieza, por lo que también el método electroquímico es más favorable en este aspecto.

Otro punto importante es que de acuerdo a Kolb [27], al aplicar un potencial lo suficientemente negativo sobre la superficie del electrodo monocristalino por un tiempo dado, nos permite obtener una reconstrucción en la superficie. Es decir estaríamos obteniendo una superficie más estable y reproducible.

Otro aspecto importante es que las superficies que han sido expuestas a moléculas orgánicas que se adsorben sobre ellas, al ser sometidas a radicales $\text{OH}\cdot$, presentan una remoción de las mismas, esto debido a lo reactivos que resultan los radicales [7].

Por lo anterior, el método seleccionado para el acondicionar el electrodo monocristalino en este estudio es el de la producción electroquímica de radicales. Las pruebas

realizadas permitieron proponer un tiempo preliminar de tratamiento de treinta minutos. Como resultado reproducible se obtuvo la siguiente respuesta de voltamperometría mostrada en la figura 3.4.

En la figura 3.4 se puede observar que el tiempo de tratamiento de treinta minutos es adecuado para lograr reproducibilidad del voltamperograma y estabilidad en el sistema.

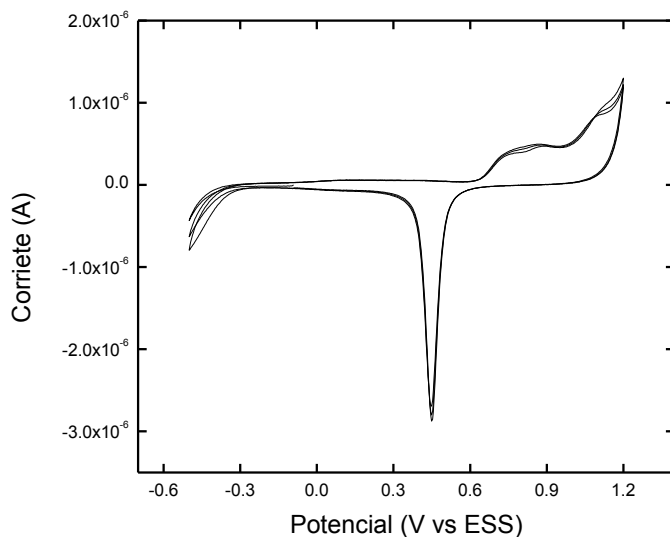


Figura 3.4 Voltamperograma de Au policristalino en H_2SO_4 después de 30 min de tratamiento con radicales $OH\cdot$

Posteriormente se procedió a evaluar la curva capacitancia-potencial para el electrodo Au (110) con los parámetros establecidos.

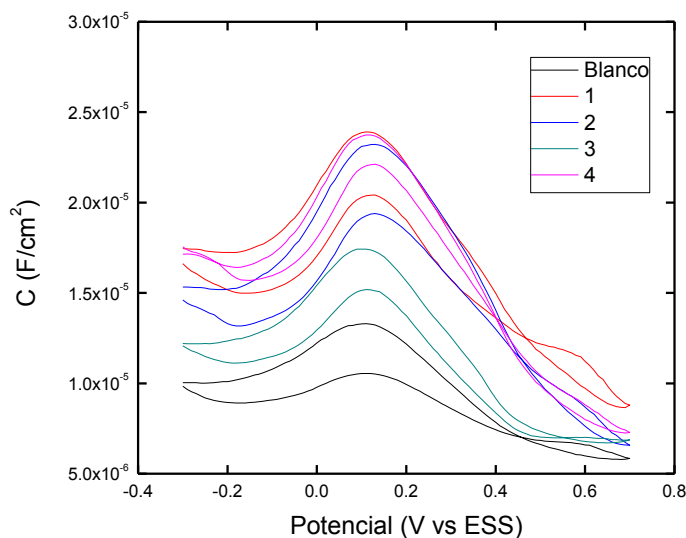


Figura 3.5 Curva C vs E de Au (110), en H₂SO₄ 0.5 M, 1-4 mediciones independiente después de treinta minutos de tratamiento con radicales OH•.

La figura 3.5 muestra la respuesta de Au (110) en H₂SO₄, en la cual se muestran cuatro curvas C vs. E, cada una se realizó después de aplicar al electrodo el tratamiento de treinta minutos con radicales OH•. La curva se realizó en sentido anódico y catódico a 1 KHz de frecuencia, esto con la finalidad para observar si existía modificación de la superficie después de aplicar una perturbación, lo cual ocurrió, se observa que la trayectoria de la curva no es la misma en sentido anódico que en catódico.

Las respuestas en cada uno de los experimentos son similares en cuanto a forma, aunque varían en magnitud entre 5×10^{-6} y 2.5×10^{-5} . Esta variación es aceptable para nuestros propósitos. Para poder corroborar la respuesta con bibliografía, se cambió el sistema, utilizando HClO₄ 0.1 M en lugar de H₂SO₄, y las condiciones del tratamiento de la superficie del monocristal se mantuvieron iguales.

La figura 3.6 muestra la respuesta de Au (110) en HClO₄, las etiquetas de la figura representan arbitrariamente un número de experimento, cada uno fue realizado independientemente después de aplicar al electrodo el tratamiento con radicales OH• por treinta minutos. La curva se realizó solamente en sentido anódico a 1kHz de frecuencia, esto se decidió después de observar que la trayectoria de la curva cambia cuando el barrido va de regreso o en sentido contrario al que inició.

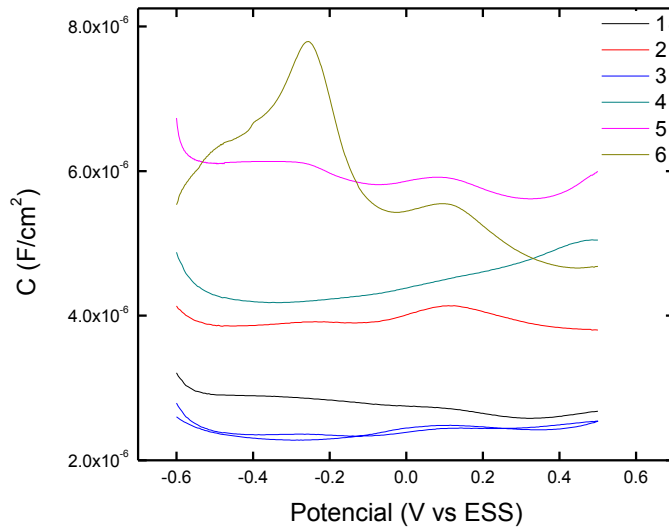


Figura 3.6 Curva C vs E de Au (110), en HClO₄ 0.1 M, 1-6 mediciones independientes después de treinta minutos de tratamiento.

Como se puede observar, en este sistema no existe suficiente reproducibilidad, los diferentes experimentos no mostraron la misma forma. Lo anterior sugirió ensayar con diferentes tiempos de tratamiento. Después de realizar más experimentos para conocer si existía un tiempo óptimo para este sistema, se encontró que al momento de realizar el tratamiento por 60 minutos se obtenía una mejor reproducibilidad, además de una definición de la curva similar a lo reportado por Silva y Martins [38]

La figura 3.7 muestra la respuesta de Au (110) en HClO₄, en la cual 1, 2 y 3 muestran el número de experimento, cada uno fue realizado independientemente y después de realizar al electrodo un tratamiento de sesenta minutos con radicales OH•. La curva se realizó en sentido anódico a 1KHz de frecuencia.

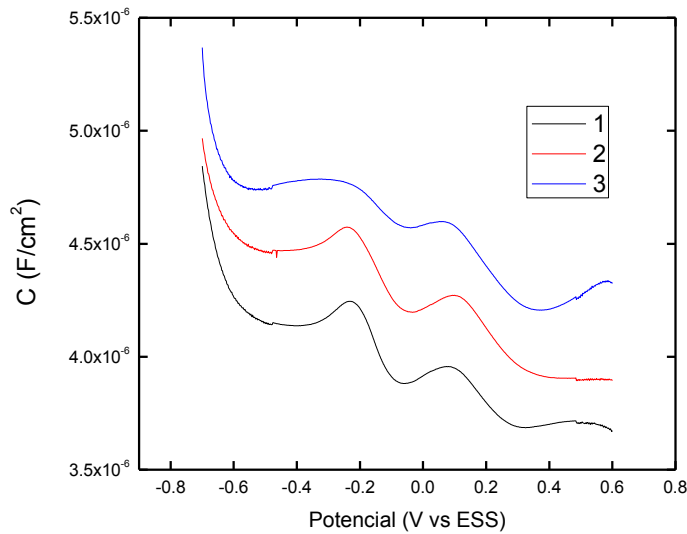


Figura 3.7 Curva C vs E de Au (110), en HClO₄ 0.1 M, barrido en sentido anódico de -700mV a 600 mV vs ESS, 1-3 mediciones independientes después de sesenta minutos de tratamiento.

De acuerdo a la respuesta, se observan tres mínimos en cada una de las curvas de la figura 3.7. En una curva de capacitancia potencial se puede determinar el potencial de carga cero (PZC), que corresponde al potencial del mínimo en la curva. Para este sistema el PZC se establecerá en -100mV vs ESS, que corresponde a uno de los tres mínimos observados en la curva. Los otros dos mínimos se encuentran uno a -500mV y otro más no bien definido a 300mV. En literatura se encuentran reportados dos valores distintos de PZC para Au (110): -440 y -550 mV [27, 38]. Estos valores no coinciden con el valor de -100 mV que estamos tomando respecto a nuestros resultados. Sin embargo nos basamos en este valor para realizar los experimentos posteriores.

Para poder discernir entre el método de tratamiento térmico y de radicales OH• es necesario realizar una comparación entre los dos métodos. Si se comparan las respuestas de C vs. E en ambos casos, figura 3.8, se puede observar que los picos aparecen a los mismos potenciales -500mV, -100mV y 300mV, pero en el tratamiento térmico el pico a -100mV es muy poco pronunciado comparado con la respuesta del método de radicales OH• que presenta una forma similar a lo reportado en literatura [38]. Aunque cabe señalar que con ninguno de los métodos se obtuvo el pico en los valores de PZC reportados.

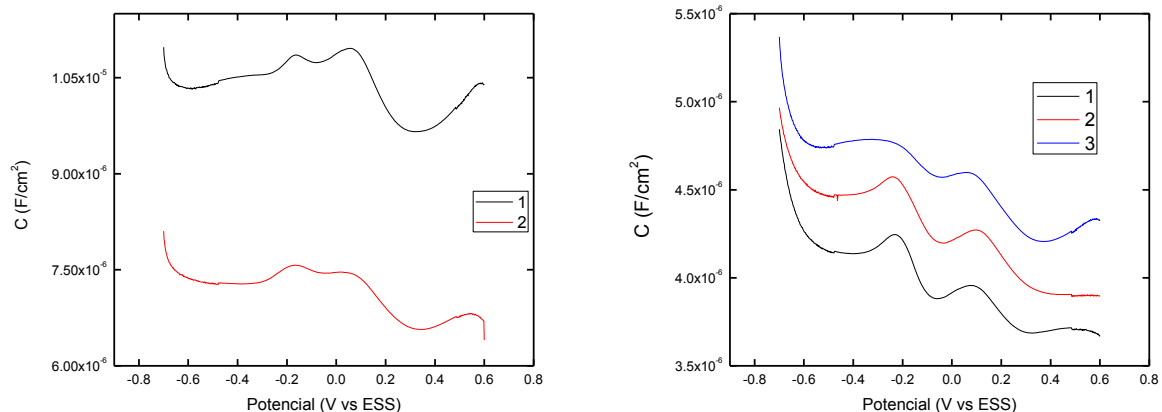


Figura 3.8 Curvas de C vs E, utilizando los dos tratamientos.

Si se toma en cuenta la variación que existe entre cada una de las curvas en los dos tratamientos, para el caso de utilizar radicales $\text{OH}\cdot$ la variación es aproximada de $1 \mu\text{F}$, mientras que con tratamiento térmico la variación des de $2.5 \mu\text{F}$. Esto resulta de suma importancia, ya que buscamos un método que nos permita obtener una superficie reproducible, tomando como base que no existan cambios en los valores de capacitancia.

Otro aspecto importante es el daño que pudiera sufrir el electrodo en caso de que el tratamiento no fuera aplicado de la manera correcta. Este aspecto resulta ser más significativo en el tratamiento térmico, ya que si el electrodo es expuesto a la flama por más tiempo del requerido podría fundirse, arriesgando así la orientación preferencial y su forma. Este riesgo no existe, para el tratamiento con radicales.

En base a estos resultados, el tratamiento adecuado para nuestro estudio, es empleando radicales $\text{OH}\cdot$ producidos vía electroquímica.

3.1.1 CONCLUSIONES DEL ACONDICIONAMIENTO DE MONOCRISTALES

Utilizar radicales $\text{OH}\cdot$ resultó ser una alternativa eficiente y novedosa para lograr la reproducibilidad del sistema.

La metodología más eficiente que se ensayó, no ha sido reportada en la literatura, por lo que es una nueva alternativa para ser utilizada en los estudios de superficies

monocristalinas así como policristalinas. Este método aporta muchos beneficios al sistema, cuando se trabaja con especies orgánicas que se adsorben a la superficie, y que son eliminadas satisfactoriamente por los radicales OH•.

El aumento de los sitios activos en la superficie fue evidenciada por el aumento en la corriente en los voltamperogramas al realizar tratamiento con radicales OH•. Por lo que este método fue elegido para emplearse en los consecuentes estudios de adsorción.

3.2 ELECTRODO Au (110) EN AUSENCIA DE ADITIVOS

Para poder comenzar el estudio de la adsorción de las distintas moléculas orgánicas, primero se realizó el estudio únicamente del sistema Au(110)+HClO₄ 0.5 M, lo que nos permitió obtener parámetros fundamentales para realizar el estudio de adsorción. Dichos parámetros son: potencial de circuito abierto; potencial de carga cero e intervalo de potencial donde el electrodo se comporta como idealmente polarizable.

3.2.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Se realizó el estudio de voltamperometría cíclica para el sistema Au (110) en HClO₄ 0.5M a una velocidad de barrido de 50mV/s. En la figura 3.9 se muestra el perfil característico para el sistema, el cual se dividió en cuatro zonas para su mejor entendimiento. La zona D muestra la formación de óxidos de oro, en la que pueden existir hasta 4 picos característicos, lo cual dependerá del límite de potencial anódico que se aplique. Los 3 primeros picos son característicos de la transferencia de un electrón, mientras que el cuarto pico caracteriza la transferencia de un segundo electrón. En este sistema en particular se obtuvieron solo dos picos marcados como I y II en la figura 3.9 que corresponden a la siguiente reacción [40]:



El primer pico de la zona D aparece a 650 mV vs ESS, este pico es característico de la orientación (110) que difiere de las otras dos orientaciones de índices bajos para Au [41].

En la zona C se observa el pico de reducción de los óxidos formados previamente en la zona D, este pico aparece a -450mV vs ESS. Mientras que la zona B indica la zona donde el electrodo es idealmente polarizable. En la zona A se presenta la reducción de los

protones solvatados que provocan un incremento en la corriente catódica. Esta corriente es mayor que la que se da en el Au(111) y (100)[41].

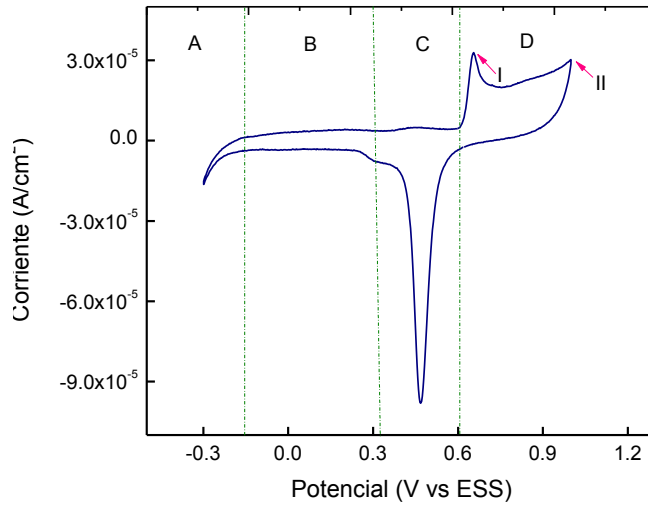


Figura 3.9 Voltamperograma cíclico de Au (110) en HClO₄ 0.5 M, a 50mV/s

En la figura 3.10 se muestra el perfil reportado para la estructura 110 de un electrodo de oro en ácido perclórico, este perfil difiere del mostrado en la figura 3.5 ya que corresponde a un electrodo de oro policristalino. El comportamiento de la figura 3.9 es similar al reportado, con esto corroboramos la orientación cristalina del electrodo.

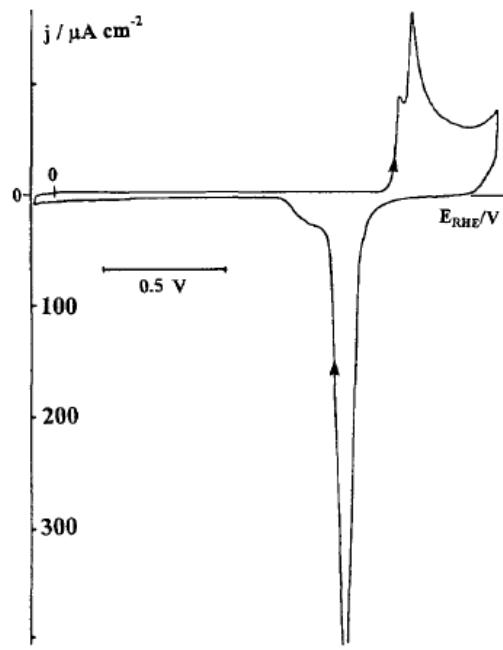


Figura 3.10 Voltamperograma cíclico para Au(110) en HClO_4 aproximadamente 7M 80 mV/s . potencial vs. ENH. referencia [41]

Es importante resaltar que el voltamperograma de la figura 3.9 se obtuvo después de realizar el tratamiento con radicales $\text{OH}\cdot$ por sesenta minutos y posteriormente una voltamperometría cíclica de cinco ciclos para obtener los picos correspondientes reproducibles y estables, ya que no aparecen en el primer ciclo.

3.2.2 CURVAS CAPACITANCIA-POTENCIAL

Se realizó también una curva de capacitancia vs. potencial para determinar el PZC, y así establecer los parámetros de medición posteriores. La curva se muestra en la figura 3.11.

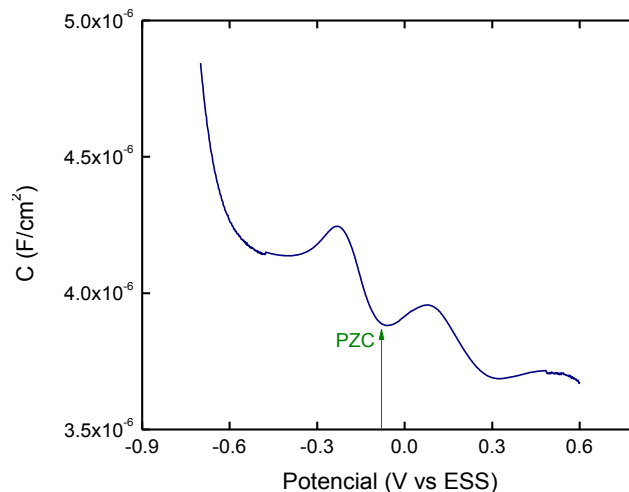


Figura 3.11 Curva C vs E para Au (110) en HClO₄ 0.1 M

La curva de capacitancia vs potencial para Au (110) en HClO₄ 0.1M se realizó después de dar tratamiento al electrodo con radicales OH• durante 60 minutos. En la figura 3.11 se observa un mínimo a un potencial de -100mV que estableceremos como el potencial de carga cero para este sistema. Como ya se había mencionado en el apartado anterior, no coincide con lo reportado y aunque en la figura se distingue el mínimo global en 300mV, este valor corresponde a la zona de un pico pequeño de reducción en el voltamperograma de la figura 3.9, por esta razón se descartó. Las prominencias en una curva de capacitancia vs potencial pueden asociarse con la adsorción y desorción de especies, dependiendo del potencial en el que se localicen. Recordando que la adsorción de especies neutras se favorece cerca del PZC, se tomará -100 mV como el PZC para los siguientes estudios a realizar.

Se definieron cinco potenciales de polarización para realizar el estudio de la adsorción de las moléculas orgánicas, tomando en cuenta la curva C vs E de la figura 3.11, del potencial de carga cero, se escogieron dos potenciales más anódicos y dos más catódicos del PZC, ya que como se mencionó, las moléculas orgánicas no cargadas se adsorben a potenciales cercanos al PZC. Los potenciales son -200, -150, -100, -50 y 0 mV. Estos potenciales corresponden al intervalo en el que está definida la curva del mínimo en la curva C vs E.

3.2.3 EIS

Los espectros de impedancia correspondientes son mostrados en la figura 3.12 para los distintos potenciales de perturbación. El sistema Au (110)+ HClO₄ 0.5 M debería comportarse como un capacitor ya que los potenciales que se aplicaron se encuentran en un rango donde no existe ninguna reacción electroquímica, sin embargo se observa la tendencia a formar un bucle a bajas frecuencias, más pronunciado a los potenciales más anódicos (0mV), este comportamiento puede ser atribuido a adsorción de moléculas o bien a la presencia de impurezas en la solución. Se presenta el gráfico para impedancias en diagrama de Nyquist.

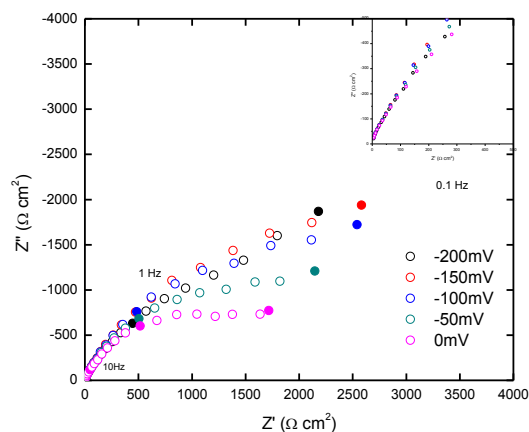


Figura 3.12 Diagrama de Nyquist para la respuesta de EIS del sistema Au (110)+HClO₄

La tabla 3.1 muestra los valores de las resistencias obtenidas para los ajustes de los espectros, estos se realizaron con método de circuitos equivalentes utilizando el circuito que se mostró en la figura 1.6. Los ajustes se realizaron con la ayuda del software Zview con un algoritmo complex.

Tabla 3.1. Resistencias y capacitancias de adsorción para el sistema Au (110)+ HClO₄

E polarización (mV)	Resistencia de adsorción (Ωcm²)	Capacitancia de adsorción (F/cm²)
0	1852	6.9x10 ⁻³
-50	1461	7.2x10 ⁻³
-100	3848	4.13x10 ⁻³
-150	4364	3.21x10 ⁻³
-200	1489	1.68x10 ⁻³

Para este sistema como se mencionó no se esperaba tener la formación de bucles, por lo que la respuesta se atribuyó a impurezas en la solución. Se obtuvieron los valores de resistencias y capacitancias de adsorción y como se observa en los valores obtenidos no existe una tendencia clara de que tipo de molécula se trate, ya que, no muestra tendencia respecto a los valores de polarización.

3.2.4 MIC

A su vez, se realizaron las mediciones de modulación de la capacitancia interfacial MIC, para el sistema Au (110) en HClO_4 0.5M, de acuerdo al apartado 2.6. y utilizando los potenciales de polarización establecidos en el apartado anterior de acuerdo al PZC que se definió.

En la figura 3.13 se tiene la respuesta para la modulación de la capacitancia, identificada como A) a la respuesta del sistema y de los filtros involucrados en la medición y como B) la respuesta del sistema ya corregida por la respuesta de los filtros.

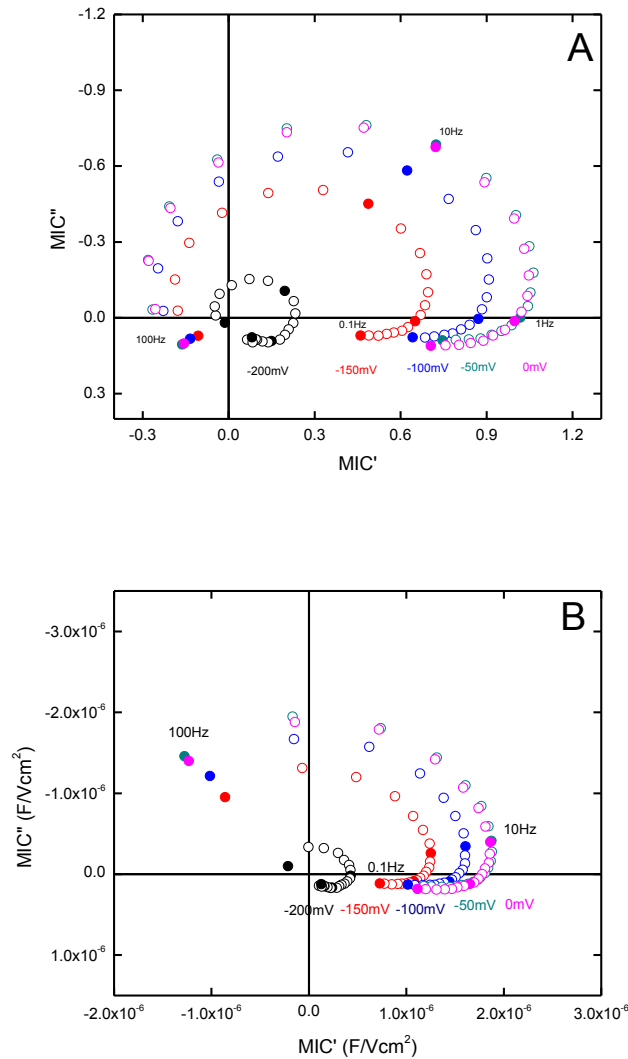


Figura 3.13 Diagrama de Nyquist para la respuesta de MIC de Au(110)+HClO4 0.5 M.
 A) sin corregir por los filtros y B) corregida por los filtros

Como se observa en el diagrama existe la formación de bucles que indica que la capacitancia del sistema varía con el potencial de polarización ya que estos van desplazándose a valores más positivos de la componente real con forme el potencial de polarización es más anódico. Se esperaba un cambio en el cuadrante de la respuesta, es decir, que la componente real pasara de valores positivos a valores negativos. Esto por los potenciales aplicados, basados en un PZC que determinamos como -100 mV, sin embargo no se observó.

De acuerdo a los principios de la técnica las respuestas a potenciales más catódicos del PZC (-150 y -200 mV) debieron aparecer a valores negativos de la componente real en los límites de baja frecuencia. Esto nos lleva a postular que el PZC tiene un valor más negativo de -200 mV, es decir, el PZC de nuestro sistema no es -100mV: sin embargo, este fue el que se siguió evaluando en los siguientes sistemas.

De estos resultados fue posible obtener dos constantes de tiempo para cada una de las respuestas. Hablamos de constantes de tiempo cuando un sistema presenta una relajación, es decir no sigue a la perturbación instantáneamente. Esta constante corresponde al tiempo característico al que se produce la adsorción de especies. En la tabla 3.2 se presentan las constantes de tiempo para este sistema, así como, la frecuencia correspondiente para cada uno de los potenciales de polarización.

Tabla 3.2 Constantes de tiempo y frecuencias características para el sistema Au (110) en HClO₄ 0.5 M.

E_{polarización}	τ₁ (s)	f (Hz)	τ₂(s)	f (Hz)
0	0.8090	0.196	0.002346	67.82
-50	0.9114	0.174	0.002344	67.90
-100	0.8276	0.192	0.002424	65.66
-150	0.7594	0.209	0.002292	79.42
-200	0.2098	0.758	0.002575	61.68

De acuerdo a la tabla 3.2, τ₁ representa la constante de tiempo que aparece a bajas frecuencias y τ₂ la constante de tiempo de altas frecuencias. Haciendo un análisis de los valores que corresponden a τ₂ se puede inferir que esta respuesta es debida a los filtros de los equipos involucrados ya que las constantes son muy cercanas, esto se puede dar debido a la corrección insuficiente de los filtros, esto puede mejorarse con una corrección teórica basada en la función de transferencia de los filtros. Los valores de τ₂ si muestran una dependencia del potencial, es decir, los iones perclorato presentan una adsorción no específica muy lenta sobre el electrodo, que concuerda con lo reportado [17].

Realizar el estudio sobre el electrodo de oro sin aditivos, nos da la pauta para el estudio de las moléculas orgánicas, así podemos comparar los cambios que existen en la

interfase provocadas por la adsorción y/o desorción de las moléculas orgánicas. Se establecieron también los potenciales a los cuales se trabajaría en presencia de aditivos.

3.3 INFLUENCIA DEL ELECTROLITO SOPORTE EN LA ADSORCIÓN DE ETILENGLICOL

Cuando se realizan estudios de adsorción de especies orgánicas, es importante elegir el electrolito soporte a utilizar, ya que, dependiendo de este puede favorecerse o no la adsorción de la especie deseada. En caso de no elegir el adecuado, puede traer como consecuencia que las moléculas mismas del electrolito sean las que se adsorban sobre la superficie, impidiendo o disminuyendo la adsorción de la especie deseada. Por lo que fue necesario realizar un estudio de dos ácidos diferentes para determinar si estos impactaban de manera favorable o no la adsorción de Etilenglicol.

Los electrolitos que se estudiaron fueron ácido sulfúrico y ácido perclórico.

3.3.1 ETILENGLICIL EN ÁCIDO SULFÚRICO.

Primero se realizó el estudio en ácido sulfúrico, se emplearon las 4 técnicas electroquímicas (VC, EIS, CvsE y MIC) para poder hacer la comparación.

En la figura 3.14 se muestra el voltamperograma con el perfil característico del sistema Au (110) en ácido sulfúrico 0.5 M (rojo) y la respuesta del sistema cuando se le añade etilenglicol 5×10^{-6} M (negro). En la figura se puede observar claramente el cambio que se da en el voltamperograma cuando contiene la molécula orgánica. El aumento de la corriente a partir de los 700mV y hasta 1200mV se le atribuye a la oxidación del etilenglicol. Esta oxidación provoca una corriente que se adiciona a la corriente generada por la producción de los óxidos de oro. A potenciales de 0 y hasta 450 mV aparecen los picos de reducción de los óxidos de oro y del etilenglicol, así también se distingue un corrimiento en el pico de reducción de los óxidos de oro causado por la presencia de las moléculas de etilenglicol que se adsorben.

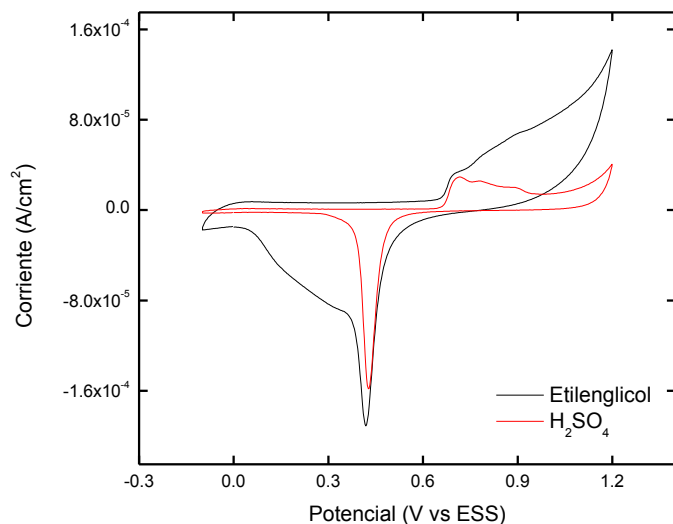


Figura 3.14 Voltamperograma cíclico para los sistemas Au (110) + H₂SO₄ y Au (110)+ H₂SO₄ +EG 5x10⁻⁶M, a una velocidad de barrido de 50mV/s

Se realizó también una curva de capacitancia vs potencial, para el sistema que contiene etilenglicol. La figura 3.15 muestra la respuesta donde se observan los picos a los mismos potenciales que se observaron en el estudio sin aditivo en ácido perclórico, no se tiene el estudio en ácido sulfúrico como blanco.

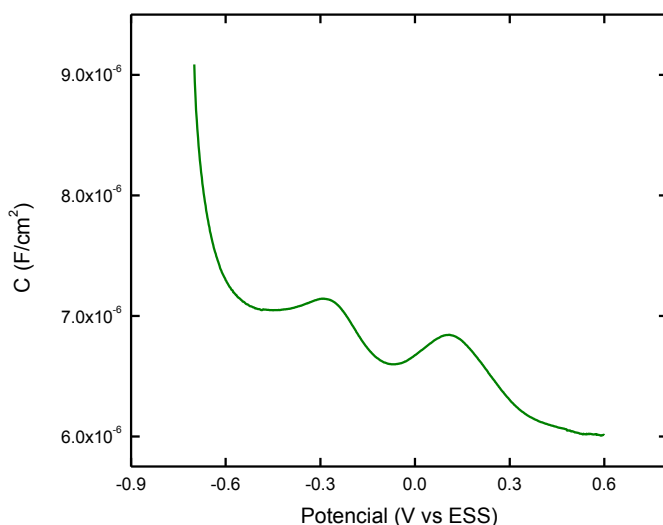


Figura 3.15 Curva Capacitancia vs Potencial para el sistema H₂SO₄ 0.5 M+ EG 5x10⁻⁶ M

Para realizar las mediciones de modulación de la capacitancia interfacial para este sistema, los potenciales de polarización fueron tomados respecto al potencial de circuito abierto del sistema Au(110) con ácido sulfúrico 0.5 M. El potencial de circuito abierto se midió con un multímetro, fue de -380 mV, por lo que se tomó un potencial más catódico y otro más anódico. Los potenciales aplicados fueron -500, -380 y -350 mV.

También se realizaron mediciones de impedancia al sistema, la figura 3.16 muestra la respuesta para impedancia en el diagrama de Nyquist.

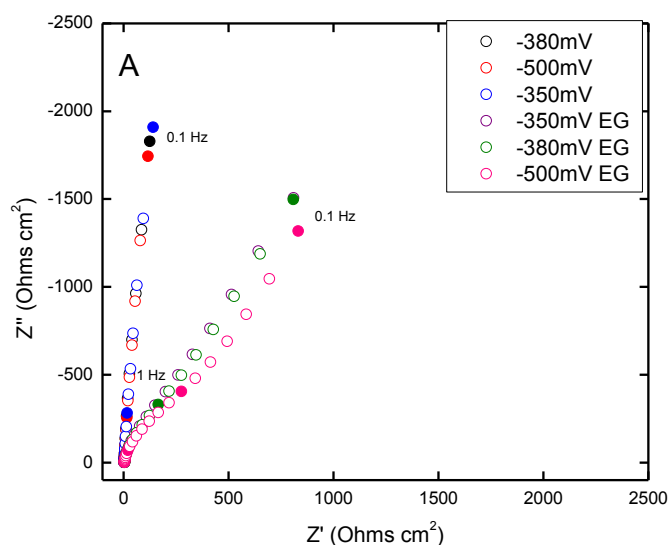


Figura 3.16 Diagrama de Nyquist para el sistema Au (110) H₂SO₄ con y sin EG. A) Impedancia, B) Admitancia

En la figura 3.16 se observan las respuestas de impedancia real e imaginaria en un diagrama de Nyquist, para los sistemas Au (110)+H₂SO₄ y Au (110)+H₂SO₄ + EG. en el que se puede apreciar la formación de un bucle o el inicio de este. La respuesta está asociada a la adsorción del etilenglicol sobre la superficie del electrodo. La adsorción de etilenglicol se lleva a cabo como molécula neutra. Permitiendo que el sistema cambie respecto al potencial de polarización aplicado.

La respuesta de impedancia nos permite determinar los valores de la resistencia de adsorción basadas en el circuito mostrado en la figura 1.6 y con la teoría de circuitos equivalentes y utilizando Zview. Los valores que se obtuvieron de los ajustes son

mostrados en la tabla 3.3. Cuando tenemos un potencial de polarización de -500mV tenemos una resistencia de adsorción de $312.7 \Omega\text{cm}^2$ que es el valor más bajo. Podemos deducir que el PZC se encuentra a un valor más catódico que -500mV, y que su resistencia de adsorción tendería a bajar conforme nos acercamos a él. Con el concepto de que las sustancias neutras se adsorben cerca del PZC. Y si hacemos una observación en la curva Capacitancia vs. Potencial, podemos ver que nos encontramos en la zona de uno de los mínimos que presenta la curva.

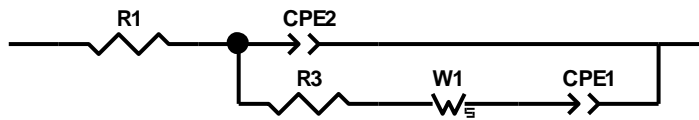


Tabla 3.3 Resistencias y capacitancias de adsorción para el sistema Au (110)+ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{EG } 2 \times 10^{-6} \text{ M}$.

E polarización (mV)	Resistencia de adsorción (Ωcm^2)	Capacitancia de adsorción (F/cm^2)
-350	5932	1.38×10^{-4}
-380	4237	1.23×10^{-4}
-500	312.7	5.58×10^{-5}

Hasta este momento no hemos determinado nada sobre la rapidez de adsorción de la molécula. Por lo que es necesario explorar ahora mediante MIC.

La figura 3.17 muestra la respuesta de modulación de la capacitancia, A) la respuesta con la contribución de los filtros de los equipos y B) la respuesta del sistema con la corrección de los filtros. Se distingue claramente también aquí la formación de un bucle a bajas frecuencia por lo que se asoció una constante de tiempo a cada una de las respuestas, las constantes de tiempo y las frecuencias características se muestran en la tabla 3.4

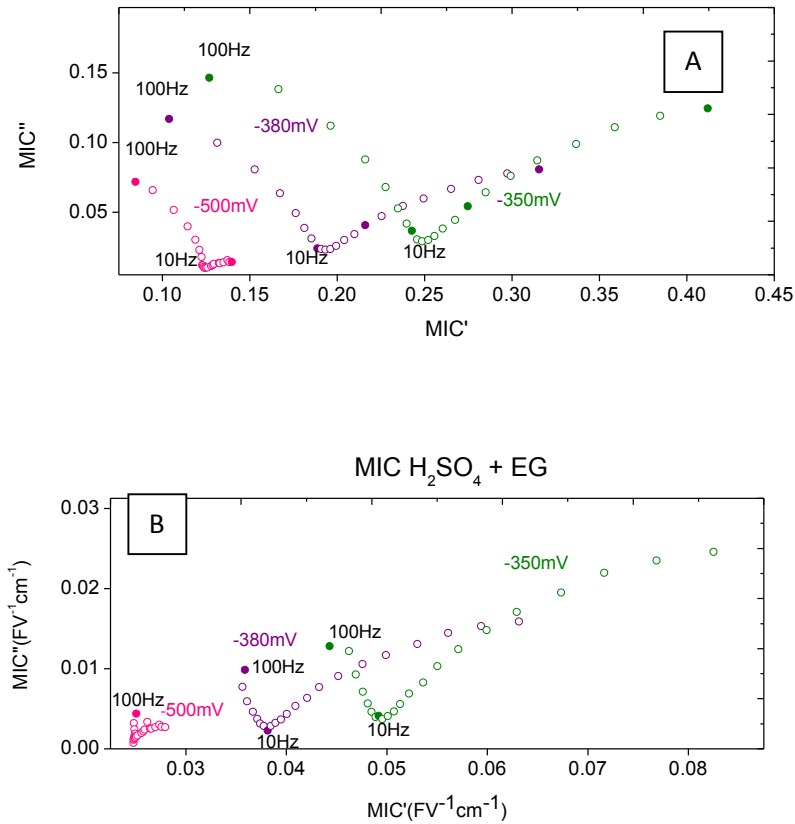


Figura 3.17 Respuesta de MIC para el sistema $H_2SO_4 + EG$, A) respuesta con filtros y b) respuesta sin filtros.

Tabla 3.4. Valores de constantes de tiempo y frecuencias características a los diferentes potenciales de polarización.

$E_{\text{polarización}}$	τ_1 (s)	f (Hz)
-500	0.963	0.165
-380	1.822	0.0874
-350	2.069	0.0769

La adsorción de etilenglicol es dependiente de la frecuencia y del potencial de polarización, mostrando una adsorción reversible, por lo tanto, no específica y lenta, ya que el semicírculo se puede distinguir a frecuencias menores a 10 Hz, arriba de esta frecuencia la respuesta puede ser aun de los filtros de los equipos.

Con las constantes de tiempo obtenidas, determinamos la rapidez con que ocurre el proceso de adsorción del etilenglicol. De acuerdo a los valores que se obtuvieron a -500 mV el proceso de adsorción es más rápido que para los otros dos potenciales de polarización. Esto concuerda con lo obtenido en impedancia, ya que a -500 mV se obtiene el valor de resistencia más bajo.

Otro parámetro que puede ser determinado por MIC, es el potencial de carga cero, ya que las respuestas de modulación al sobrepasar este valor, muestran un cambio de signo. Por lo que podemos inferir que el PZC para este sistema se encuentra en un potencial más catódico que -500 mV. Esto se puede reafirmar con la respuesta de la curva Capacitancia vs. Potencial, que muestra un mínimo a estos valores, por lo que el PZC debe estar muy cercano a -500 mV.

Si se comparan los valores de los límites de baja frecuencia con la curva de capacitancia potencial no coinciden por lo que es probable que existan fenómenos que sucedan a frecuencias más bajas es decir si se pudiera llegar a muy bajas frecuencias el sistema debería presentar más bucles, a los que se les asociaría una constante de tiempo, cada una de estas correspondería a un proceso de adsorción o desorción de la molécula de etilenglicol.

3.3.2 ETILENGLICOL EN ÁCIDO PERCLÓRICO.

Para realizar este estudio se utilizó la misma concentración de etilenglicol que en el caso con ácido sulfúrico (5×10^{-6} M), para el caso de la voltamperometría cíclica que se presenta en la figura 3.18, se puede notar la distorsión del perfil que es causado por la presencia de etilenglicol esto funciona para ambos ácidos utilizados. Se muestra el sistema con EG y sin EG.

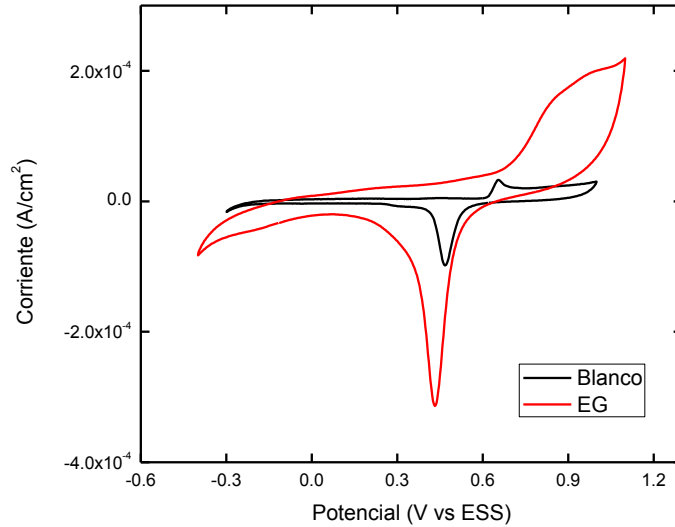


Figura 3.18 Voltamperograma cíclico para el sistema Au(111) en HClO₄ 0.5 M+EG 5x10⁻⁶ M.

La figura 3.19 muestra la curva capacitancia-potencial. En la curva B se puede observar que los valores de capacitancia del sistema disminuyen. En la curva A se observa como la curva ya no muestra los mínimos observados sin EG (blanco). Este comportamiento en la curva C vs E, se atribuye a la adsorción de especies. Lo que nos da indicios de que el ácido perclórico permite una adsorción más fuerte. Para confirmar y comparar la rapidez con que se adsorbe el EG es necesario complementar con EIS y MIC.

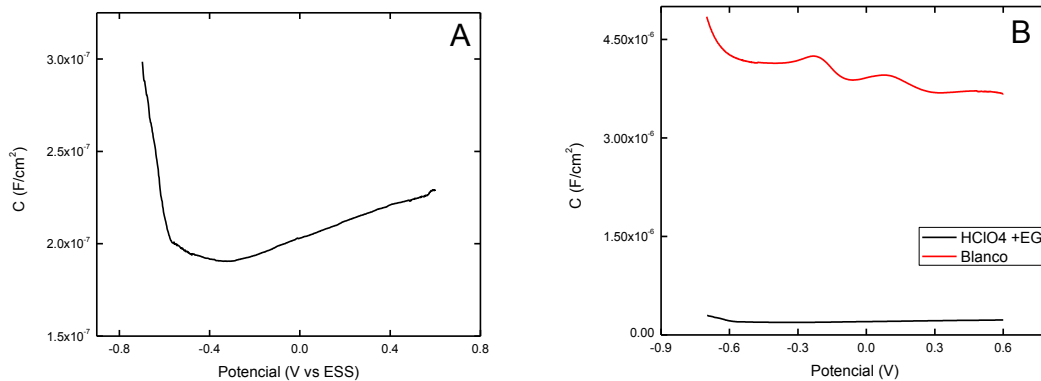


Figura 3.19 Curva Capacitancia-Potencial del sistema HClO₄+EG 5x10⁻⁶M. A) Respuesta solo del sistema y B) Respuesta del sistema y el blanco.

La figura 3.20 muestra los diagramas de Nyquist correspondientes al sistema, los potenciales utilizados fueron -200, -150, -100, -50 y 0 mV. Estos se determinaron respecto al PZC (-100mV) establecido. Aquí también se observa la formación de un bucle. Como ya se mencionó, la adsorción del etilenglicol esta reportada como no específica. De acuerdo a la teoría de impedancia de adsorción y con el circuito equivalente mostrado en la figura 1.6. Se realizaron los ajustes, y se muestran en la tabla 3.5.

Se muestra también el diagrama de Nyquist para la admitancia del sistema, del que se puede destacar que la respuesta a todos los potenciales de polarización no varía significativamente, tanto que en el diagrama no es posible distinguir una respuesta de la otra.

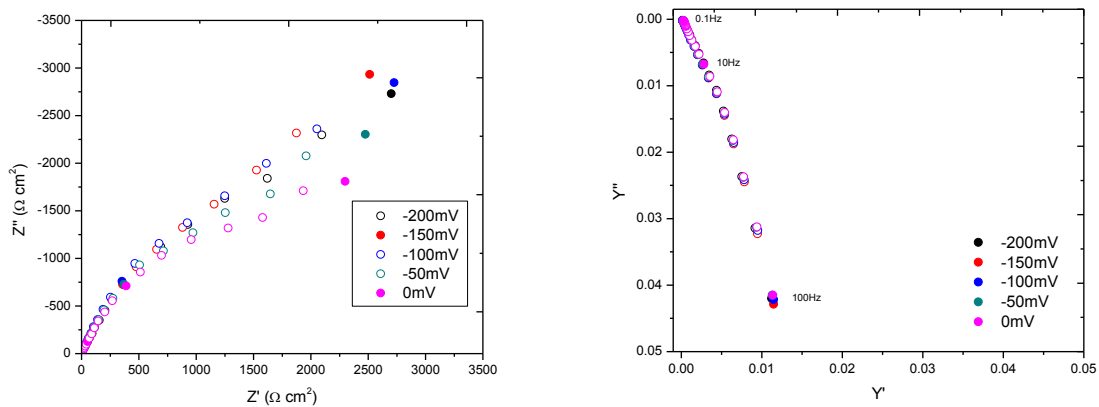


Figura 3.20 Diagramas de Nyquist para el sistema HClO_4 0.5M + EG 5×10^{-6} M, a) muestra la respuesta de impedancia y b) muestra la respuesta de admitanci

Tabla 3.5. Resistencias y capacitancias de adsorción para el sistema Au (110)+ HClO_4

E polarización (mV)	Resistencia de adsorción (Ωcm^2)	Capacitancia de adsorción (F/cm^2)
0	246.2	4.32×10^{-5}
-50	204.1	4.11×10^{-5}
-100	178.3	4.11×10^{-5}
-150	147.6	3.6×10^{-5}
-200	91.29	3.25×10^{-5}

Los valores de las resistencias muestran la misma tendencia que en ácido sulfúrico, a potenciales más catódicos la resistencia de adsorción es más pequeña. La modulación de la capacitancia interfacial complementará estos resultados.

La respuesta de modulación de la capacitancia interfacial se muestra en la figura 3.21 en donde A es la respuesta del sistema con los filtros de los equipos y B es la respuesta del sistema únicamente. Para este sistema también es posible asociar dos constantes de tiempo a la respuesta de MIC, ya que presenta la formación de dos bucles bien definidos.

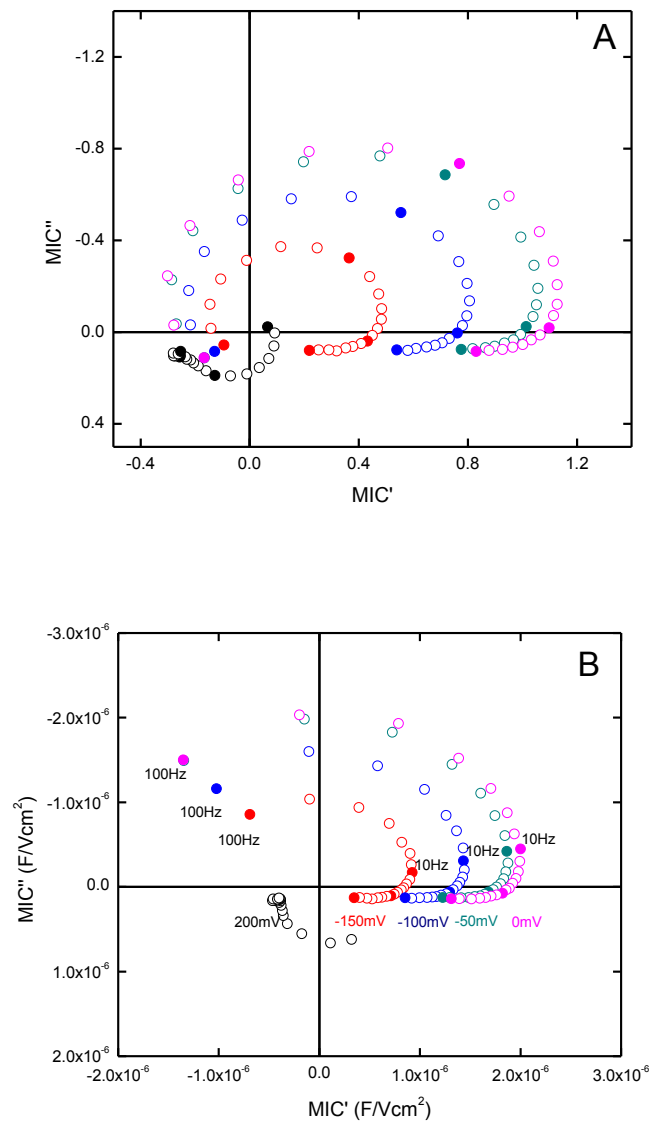


Figura 3.21 Respuesta de la MIC para el sistema HClO_4 0.5 M + EG 5×10^{-6} M.

La tabla 3.6 enlista las constantes de tiempo para este sistema, se tiene una constante de tiempo en el rango de frecuencias de 1 Hz a 3 Hz aproximadamente y otra en el rango de 3 Hz a 100 Hz. Al igual que en el estudio sin aditivos las constantes de tiempo de altas frecuencias son muy similares entre ellas, por lo que se les asocia con la respuesta de los filtros de los equipos y no a la respuesta del sistema, mientras que a bajas frecuencias se asocia a la respuesta del sistema.

Como se puede observar los valores de τ_1 , son más pequeños a potenciales más catódicos, es decir, la molécula de etilenglicol se adsorbe con mayor rapidez a -200mV.

Tabla 3.6 Constantes de tiempo y frecuencias características para la respuesta MIC del sistema $\text{HClO}_4 + \text{EG } 5 \times 10^{-6} \text{ M}$

E_{polarización}	τ_1 (s)	f (Hz)	τ_2(s)	f (Hz)
0	0.9848	0.161	0.002375	67.00
-50	0.9438	0.168	0.002291	69.46
-100	0.8828	0.180	0.002302	69.13
-150	0.7042	0.226	0.002264	70.27
-200	0.3513	0.453	0.002122	74.97

Esto mismo sucede cuando se utiliza ácido sulfúrico como electrolito soporte, pero lo que sí tiene una diferencia significativa son los valores, ya que al utilizar ácido sulfúrico los valores de las constantes de tiempo resultaron ser mayores, aun cuando se trataba de potenciales más catódicos.

Para realizar una comparación entre los resultados de MIC para el blanco y con EG en ácido perclórico se muestra en la tabla 3.7 los valores de τ_1 para ambos sistemas

Tabla 3.7 Constantes de tiempo y frecuencias características para el sistema Au (110) en HClO_4 0.5 M (blanco) y Au (110) en HClO_4 0.5 M+EG

E_{polarización}	Blanco		EG	
	τ_1 (s)	f (Hz)	τ_1(s)	f (Hz)
0	0.8090	0.196	0.9848	0.161
-50	0.9114	0.174	0.9438	0.168

-100	0.8276	0.192	0.8828	0.180
-150	0.7594	0.209	0.7042	0.226
-200	0.2098	0.758	0.3513	0.453

Los valores de τ_1 muestran una diferencia, aunque no es grande, se distingue que los valores de la constante de tiempo son mayores cuando en el sistema se encuentra EG. Este es un resultado favorable y confirma que lo que se está observando en la respuesta corresponde a la adsorción de las moléculas de EG sobre el electrodo.

El conjunto de técnicas utilizadas, demuestra que el etilenglicol presenta una adsorción no específica, es decir, reversible. Los valores obtenidos tanto en impedancia como en modulación concuerdan, por lo que podemos decir que el etilenglicol se adsorbe con mayor rapidez a potenciales de -500 para el caso con ácido sulfúrico y a -200 mV para el caso de ácido perclórico,

Resultó también que las moléculas responden más rápido a la perturbación cuando se encuentran en ácido perclórico, aunque no se utilizaron los mismos potenciales de polarización en ambos casos, es notorio que las constantes de tiempo en ácido perclórico son más pequeñas que en ácido sulfúrico, este comportamiento se constata con la respuesta de impedancia, para la que los valores de resistencia de adsorción son mayores en ácido sulfúrico.

Tomando en cuenta los picos de la curva C vs E son disminuidos, a diferencia que en ácido sulfúrico que todos los picos se muestran al igual que cuando no se tienen aditivos, esto es, que la adsorción de etilenglicol en ácido perclórico es más fuerte, evidenciado también en la respuesta de impedancia por los valores de resistencia.

3.4 INFLUENCIA DE LA POSICIÓN DEL GRUPO HIDROXILO EN LA ADSORCIÓN DE PROPANODIOL

3.4.1 Adsorción de propanodiol sobre Au (110)

El hecho de estudiar el propanodiol en sus dos diferentes estructuras (1,2 propanodiol y 1,3 propanodiol) es con el objetivo de ver la influencia de la posición del grupo funcional en la molécula y cómo esto repercute en su adsorción.

3.4.1.1 1,2 Propanodiol en ácido perclórico.

Al igual que para etilenglicol, se utilizaron cuatro técnicas de acuerdo a lo descrito en capítulo 2. Se empleó una solución $5 \times 10^{-6} \text{M}$ de 1,2 propanodiol en HClO_4 0.5 M. Después de los resultados obtenidos con el etilenglicol, se decidió hacer el estudio en ácido perclórico para no tener la influencia de los sulfatos y se obtuvo lo siguiente:

En la figura 3.22 se muestra el perfil obtenido de la voltamperometría cíclica, en el cual los potenciales de picos de reducción (420mV) y de oxidación (de 700 a 1100 mV) y los valores máximos de corriente se mantienen en el orden de 10^{-4} Amperes, sin embargo se puede observar que los picos de oxidación no se definen, esto se atribuye a que las moléculas de 1,2 propanodiol se encuentran en la superficie, y hacen más difícil la transferencia de electrones sin alcanzar a inhibirla.

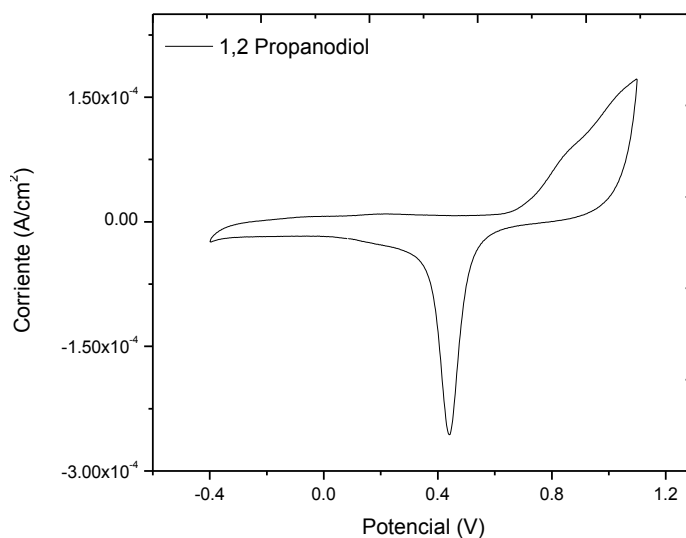


Figura 3.22 Voltamperograma cíclico para el sistema HClO_4 + 1,2 Propanodiol. Velocidad de barrido 50 mV/s

La curva capacitancia-potencial se presenta en la figura 3.23, en la que se observa la disminución en la definición de los picos comparada con la respuesta en ausencia de aditivos, respuesta esperada ya que las moléculas adsorbidas bloquean sitios activos en la superficie dando paso a una disminución en la capacitancia del sistema. Evidenciado por el valle que se forma entre -400mV y -100 mV.

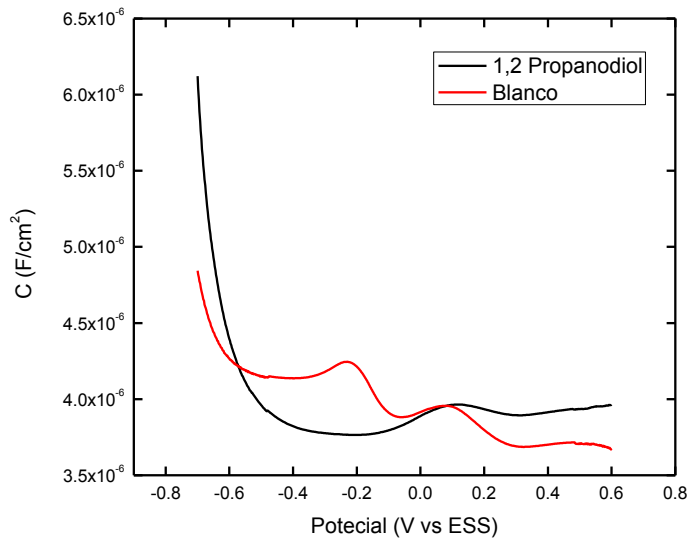
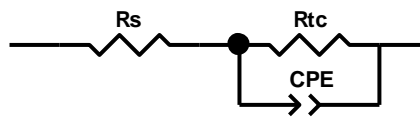


Figura 3.23 Curva Capacitancia-Potencial para el sistema HClO_4 + 1,2 Propanodiol.

Al realizar las mediciones de impedancia, se obtuvo la formación de bucles bien definidos, por lo que es notorio que existe un proceso de transferencia de carga. Esto puede atribuirse a algún remanente de la limpieza. Por tal razón no se puede hacer uso de la teoría de impedancia de adsorción, Figura 3.24. Aun así se hizo un ajuste de los resultados obtenidos, este ajuste se realizó con el arreglo presentando en la figura 3.24 para un sistema electroquímico en el que existe transferencia de carga. Y los resultados se muestran en la tabla 3.8.



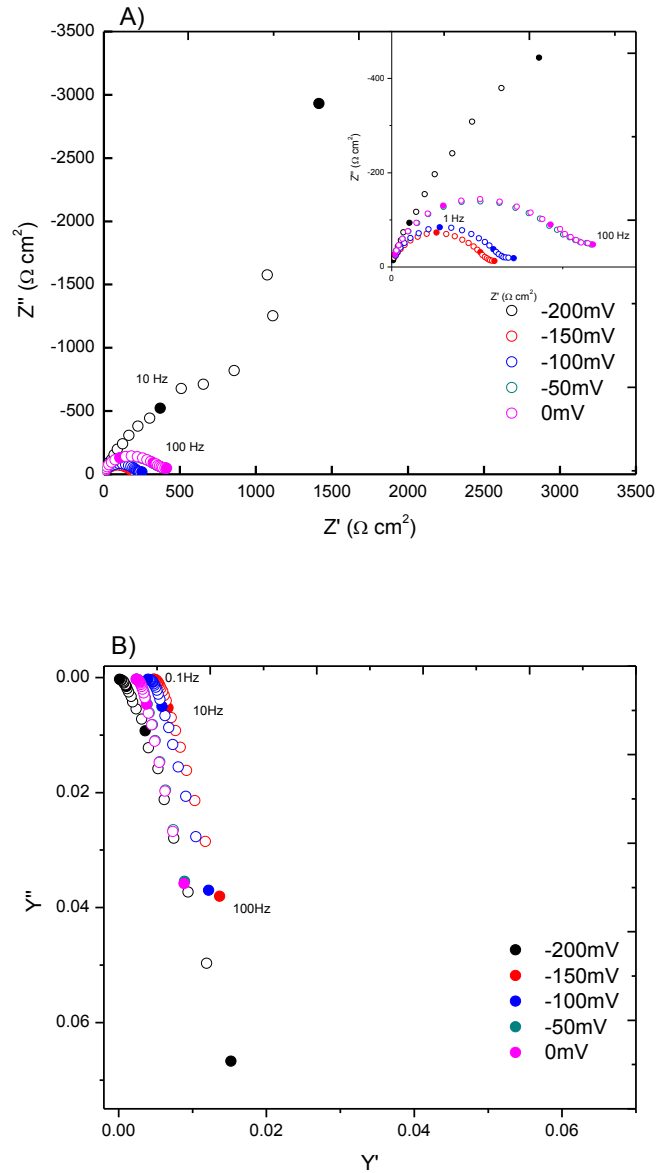


Figura 3.24 Diagramas de Nyquist para el sistema $\text{HClO}_4 + 1,2$ Propanodiol. A) Impedancia, B) Admitancia

Tabla. 3.8. Valores de ajuste de impedancia para el sistema $\text{HClO}_4 + 1,2$ Propanodiol.

$E_{\text{polarización}}$ (mV)	R_s (Ωcm^2)	Capacitancia (F/cm^2)	R_{tc} (Ωcm^2)	Chi^2
0	2.35×10^{-7}	1.24×10^{-4}	377.4	0.0112
-50	6.96×10^{-7}	1.26×10^{-4}	374.6	0.0107
-150	2.22×10^{-8}	1.27×10^{-4}	230.3	0.0114

-200	2.47×10^{-8}	1.47×10^{-4}	225.9	0.0071
-250	2.07×10^{-3}	2.99×10^{-4}	1706	0.0153

En la figura 3.25 A se presenta la respuesta del sistema obtenida mediante la aplicación de la MIC, antes de ser normalizada, es decir, con la respuesta de los filtros de los equipos involucrados en la medición, y en la 3.25 B la respuesta corregida, para preservar únicamente la del sistema. Al momento de eliminar los filtros de la respuesta se obtuvo un comportamiento distinto al de los otros sistemas estudiados. Para este caso no fue posible obtener constantes de tiempo ya que no es clara la formación de bucles bien definidos para ninguno de los potenciales de polarización.

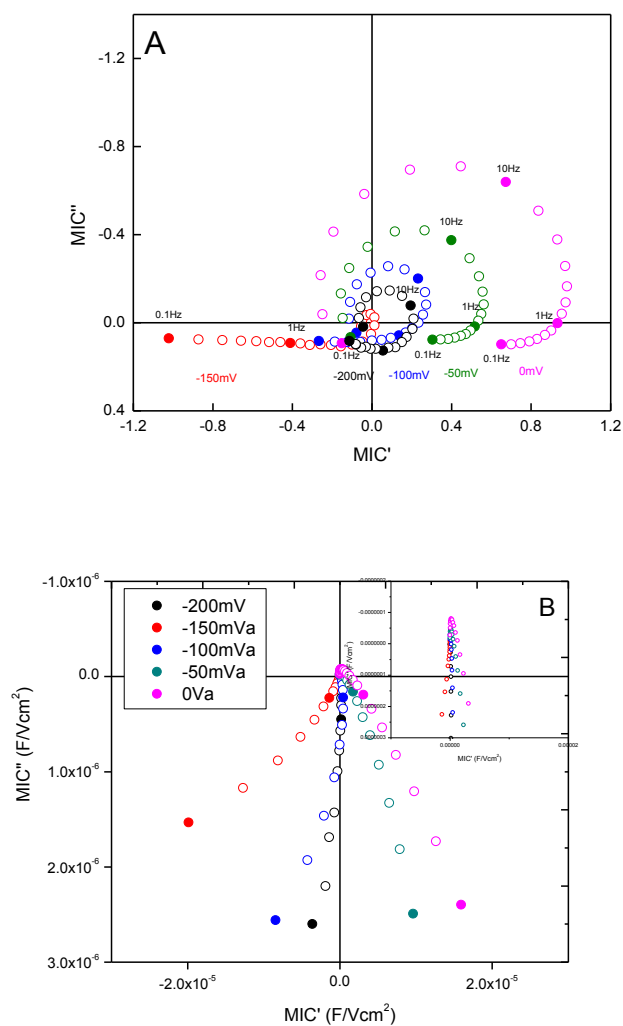


Figura 3.25 Respuesta de la MIC para el sistema $HClO_4+ 1,2$ Propanodiol. A) Respuesta con filtros, B) Respuesta del sistema sin filtros

Lo que nos indica que la adsorción de 1,2 propanodiol es muy lenta sobre el electrodo de Au (110), y su constante de tiempo se encuentra por arriba de 1 s, ya que la frecuencia más baja aplicada fue de 1 Hz.

3.4.1.2 1,3 Propanodiol en ácido perclórico.

Ahora bien analizar dos glicoles que contienen los mismos componentes y que solo se diferencie la posición de un grupo hidroxilo podrá darnos indicios de si la molécula presenta una adsorción distinta, es decir, si la orientación de la molécula provocará cambios en la capacitancia del sistema.

En la figura 3.26 se puede observar que al igual que para 1,2 propanodiol, los picos de reducción y oxidación se mantienen a los mismos potenciales que sin aditivo pero el voltamperograma presenta una distorsión, al no estar bien definidos los picos de oxidación y presentar valores de corriente más alejados de cero en la zona de comportamiento de electrodo idealmente polarizable (-400 a 400 mV).

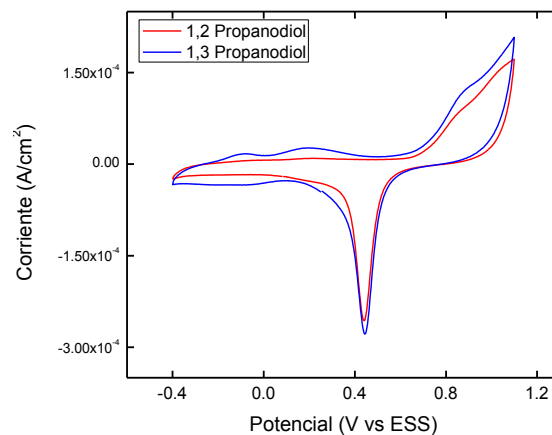


Figura 3.26 Voltamperometría cíclica para el sistema $\text{HClO}_4 + 1,3$ Propanodiol. Y $\text{HClO}_4 + 1,2$ Propanodiol Velocidad de barrido 50mV/s

La respuesta Capacitancia-Potencial se muestra en la figura 3.27. En esta se puede hacer una comparación del sistema sin aditivos con los dos sistemas que contienen la molécula de propanodiol. En estas curvas podemos apreciar que cuando tenemos presente la molécula de 1,3 propanodiol son apreciables los picos que aparecen en

ausencia de aditivo, sin embargo se muestran con menos intensidad. Para el caso de 1,2 propanodiol, se tiene la formación de un valle entre los potenciales de -100 mV y -550 mV, por lo que podemos decir que la adsorción de la molécula en la superficie bloquea sitios activos que no permite ver los cambios en la capacitancia.

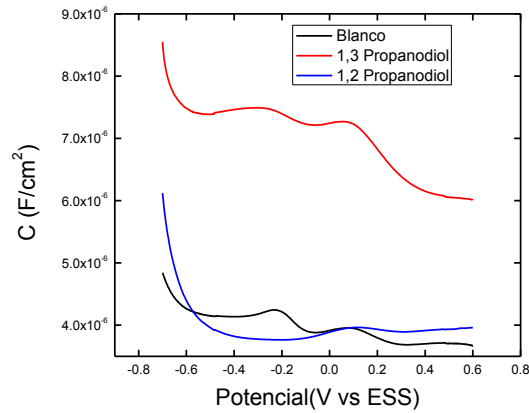
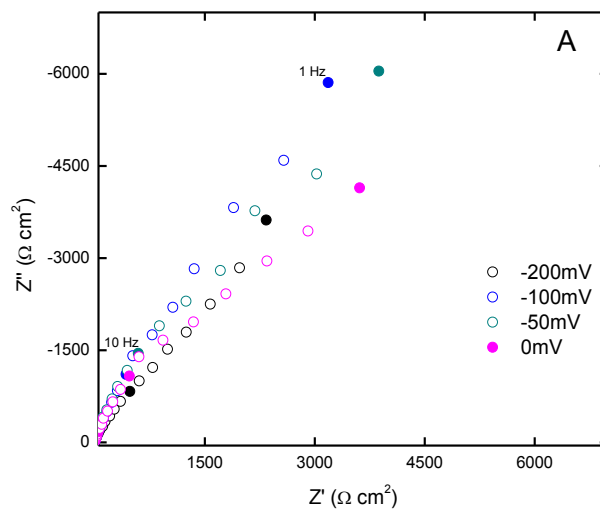


Figura 3.27. Curvas de Capacitancia-Potencial para 1,2 y 1,3 propanodiol y el blanco

Las respuestas de impedancia de este sistema mostradas en la figura 3.28 fueron medidas a los potenciales -200, -150, -100, -50 y 0mV. Se realizó un ajuste de acuerdo a la teoría de impedancia de adsorción usando el circuito de la figura 1.6. La respuesta de -150 mV fue atípica, por lo que no se incluyó en el ajuste.



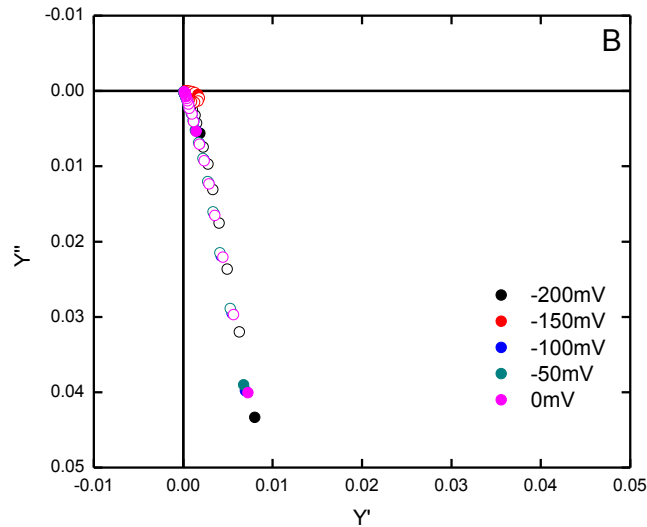


Figura 3.28 Diagramas de Nyquist para el sistema $\text{HClO}_4 + 1,3$ Propanodiol. A) Impedancia B) Admitancia

En la tabla 3.9. Se encuentran los valores de resistencia capacitancia de adsorción para el sistema. Los valores muestran una congruencia con el potencial de polarización. El 1,3 propanodiol a -200mV tiene el valor de resistencia más pequeño, a este potencial las moléculas tienen menos oposición a ser adsorbidas.

Tabla 3.9. Resistencias y capacitancias de adsorción para el sistema $\text{Au}(110) + \text{HClO}_4 + 1,3$ propanodiol

$E_{\text{polarización}}$ (mV)	Resistencia de adsorción (Ωcm^2)	Capacitancia de adsorción (F/cm^2)
0	8050	3.52×10^{-4}
-50	7916	3.6×10^{-4}
-100	2925	5.33×10^{-5}
-200	2428	1.74×10^{-4}

Para corroborar que la adsorción es más favorable a -200 mV , se realizaron las mediciones de modulación de la capacitancia interfacial, los resultados son mostrados en la figura 5.16, en la que A) representa la respuesta del sistema incluyendo los filtros

de los equipos involucrados en la medición y B) representa la respuesta únicamente del sistema. En 3.29 B) tenemos la formación de bucles correspondientes a cada potencial de polarización. A estos también fue posible atribuirles una constante de tiempo característica para cada potencial, los cuales se muestran en la tabla 3.10.

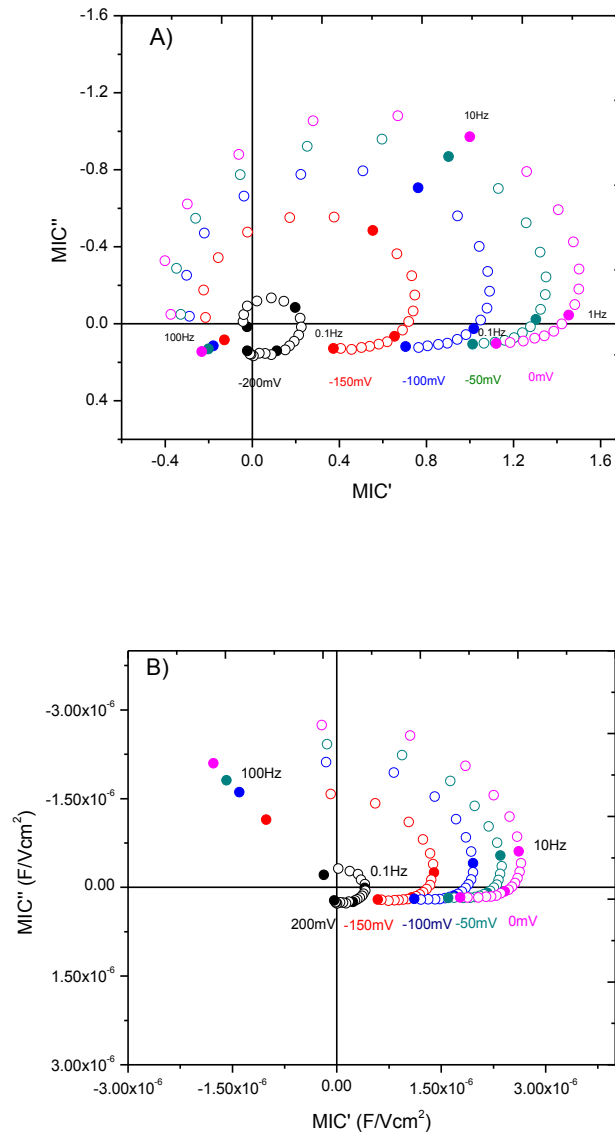


Figura 3.29 Respuesta de MIC para el sistema HClO₄+ 1,3 Propanodiol. A) Respuesta con filtros, B) Respuesta sin filtros

Estos valores de constantes de tiempo son esperados y concuerda con la teoría, la molécula de propanodiol se adsorbe con mayor rapidez a potenciales cercanos al PZC. Por lo que a valores más catódicos más pequeña es la constante de tiempo y por lo tanto su frecuencia característica es mayor.

Tabla 3.10. Constantes de tiempo de la respuesta MIC del sistema 1,3 Propanodiol + HClO_4

E polarización	t_1 (s)	f (Hz)	t_2 (s)	f (Hz)
0	1.0083	0.157	0.002337	68.09
-50	0.9267	0.171	0.002296	69.29
-100	0.7864	0.203	0.002290	69.48
-150	0.6798	0.234	0.002274	69.97
-200	0.2818	0.564	0.002334	68.16

Respecto a las curvas C vs E que se muestran en la figura 3.27 son evidentes las diferencias tanto en valores de capacitancia como en la forma de la curva. El hecho de que la curva no muestra todos los picos en el caso de 1,2 propanodiol, nos dice que su adsorción sobre la superficie es fuerte, provocando un bloqueo de los sitios activos que disminuye los cambios en la capacitancia del sistema, en cambio en 1,3 propanodiol se conservan los picos que se tienen en ausencia de aditivo aunque con menor intensidad.

Con respecto a las constantes de tiempo obtenidas, podemos inferir que para el caso de 1,2 propanodiol su adsorción está representada por una constante de tiempo menor a 0.01 s (frecuencia mayor 100 Hz) y que la respuesta que se observa corresponde a su desorción. Esto puede sustentarse con los resultados de la curva C vs E.

El hecho de que los dos grupos hidroxilos se encuentren situados en carbonos vecinos provoca que la molécula se adhiera con mayor rapidez a la superficie, lo que indica que la molécula se une a la superficie por el grupo -OH. Esto puede ser justificado ya que los potenciales de polarización aplicados son más anódicos que el potencial de carga cero, lo que causa una atracción por moléculas de signo contrario, es decir, con carga negativa. Si bien se mencionó que las moléculas se adsorben como especies neutras, lo más probable es que los grupos funcionales aún sientan la atracción por cargas opuestas. Por lo que resulta una adsorción más rápida del 1,2 Propanodiol de la que no

pudo ser determinada su constante de tiempo ya que se encuentra por debajo de los 0.001 segundo.

3.5 ADSORCIÓN DE ÁCIDO MERCAPTOPROPIONICO

Los tioles tienen la característica de presentar una adsorción específica sobre la superficie de oro, por lo que, elegimos ácido mercaptopropionico como molécula de estudio y así observar su comportamiento en las distintas técnicas electroquímicas.

La figura 3.30 muestra los perfiles de Au (110) en ácido sulfúrico 0.5 M con y sin ácido mercaptopropionico 2×10^{-6} M. Se utilizó ácido sulfúrico como electrolito soporte, como la adsorción del ácido mercaptopropionico es específica, el electrolito soporte no impide su adsorción, ya que se llega a formar un enlace entre el sustrato y el adsorbato y esta fuerza es mayor que la fuerza de adsorción de los iones sulfato. Por lo que para este caso no influye en el resultado. La fuerza de atracción entre el Au (100) y el ácido mercaptopropionico resulta ser mucho mayor que la atracción que pueda existir entre los iones sulfatos y el electrodo. Por lo que las moléculas de ácido mercaptopropionico desplazan las moléculas de agua y de sulfatos de la superficie y se acerca a la superficie del electrodo tanto como su radio se los permite, hasta formar un enlace del tipo covalente con el electrodo. Se observan los cambios entre un voltamperograma a otro, la presencia del tiol contribuye a la corriente farádica del sistema, provocando el aumento en la corriente de respuesta. Este aumento a la corriente es provocado por la oxidación del tiol.

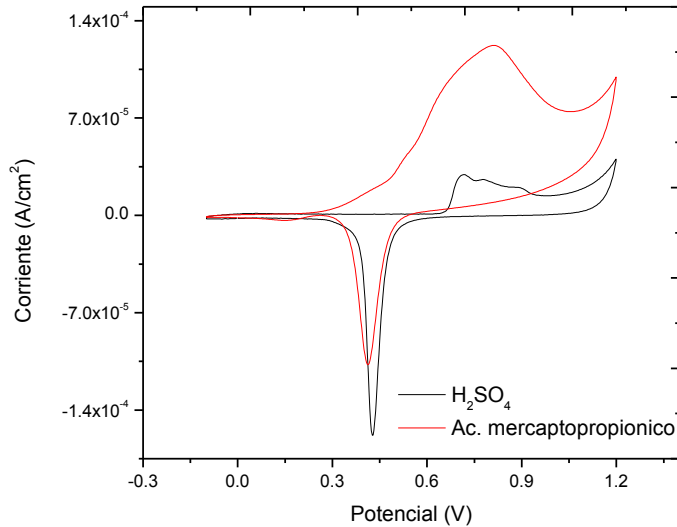


Figura 3.30 Voltamperograma cíclico para el sistema H_2SO_4 +Ac. Mercaptopropionico y H_2SO_4 . Velocidad de barrido 50mV/s.

De acuerdo a la figura 3.31 en la curva capacitancia-potencial se cuenta con una zona de quimisorción. Esta es característica está dada por el máximo presentado en la curva. En la curva C vs E se distingue un máximo a 400 mV asociado a la quimisorción que existe, era una respuesta esperada, ya que el ácido mercaptopropionico presenta una adsorción específica o bien quimisorción sobre el electrodo de oro [42]. Comparando con el voltamperograma, es claro que ahí también se observa el aumento en la corriente provocado por la molécula adsorbida, ambos barridos van en sentido anódico al momento que aparece esa respuesta.

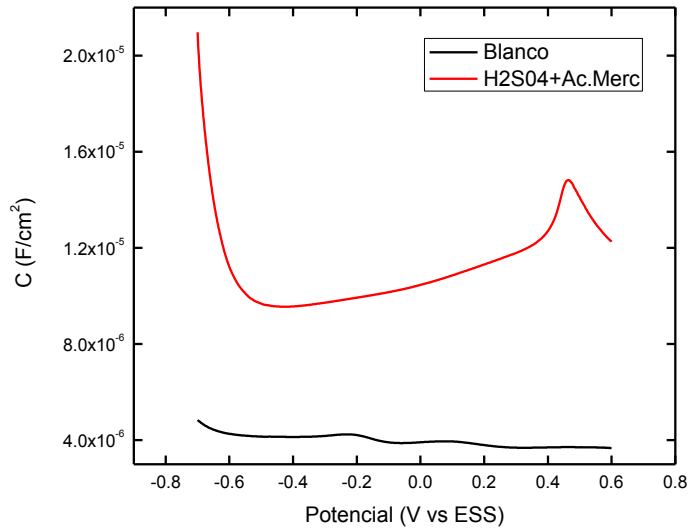


Figura 3.31 Curva Capacitancia-Potencial para el sistema H₂SO₄+Ac. Mercaptopropionico

La respuesta de impedancia que se muestra en la figura 5.33 corresponde a lo que se encuentra en literatura, ya que los tioles modifican las superficies donde se adsorben provocando un aumento considerable en la resistencia a la transferencia de carga del sistema. Aquí no podemos incluir la teoría de impedancia de adsorción, ya que no existirá molécula que se adsorbiera, porque ya se encuentra enlazada con el electrodo. Lo cual es evidenciado por la respuesta casi meramente capacitiva en el diagrama de Nyquist.

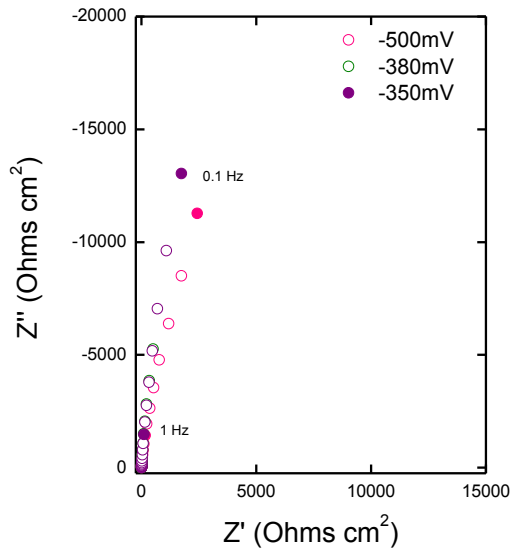


Figura 3.32 Diagrama de Nyquist para impedancia del sistema $H_2SO_4+Ac.$ Mercaptopropionico.

Tabla 3.11. Resistencias y capacitancias de adsorción para el sistema $Au(110)+HSO_4+Ac.$ Mercaptopropionico

$E_{polarización}$ (mV)	R_{tc} (Ωcm^2)	Capacitancia (F/cm^2)	χ^2
-350	344800	1.21×10^{-5}	0.02013
-380	103450	1.48×10^{-5}	0.000168
-500	90802	3.32×10^{-5}	0.015085

La respuesta del sistema en modulación de la capacitancia interfacial se muestra en la figura 3.33, donde A) es la respuesta del sistema con los filtros de los equipos y B) es la respuesta del sistema únicamente. La respuesta de este sistema es distinta a todas las anteriores: no hubo dependencia con las frecuencias por ejemplo. El sistema $Au(110)$. Aquí se distingue el cambio de signo en la parte real de la respuesta, lo que indica que el potencial de carga cero para el sistema $H_2SO_4+\text{Ácido Mercaptopropionico}$ se encuentra entre -380 mV y -500mV. Otra característica particular de este sistema es que la respuesta es independiente de la frecuencia, lo que confirma la adsorción específica

o quimisorción que presenta la molécula de ácido mercaptopropionico sobre la superficie de Au (110).

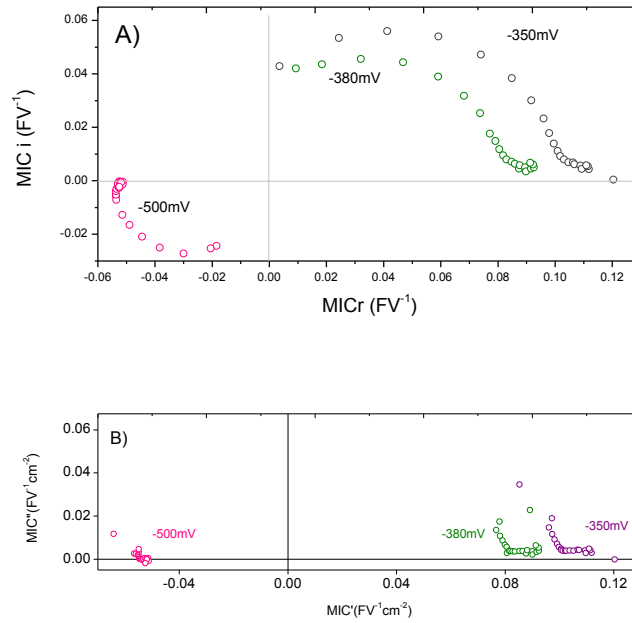


Figura 3.33 Respuesta de MIC para el sistema $H_2SO_4+Ac.$ Mercaptopropionico

Al utilizar ácido mercaptopropionico se comprobó que presenta una quimisorción sobre el electrodo de oro, lo que provoca una modificación en la superficie, modificando también sus propiedades como lo es el potencial de carga cero. El PZC se desplazó a potenciales más anódicos, se encuentra entre -500 y -380 mV.

Las cuatro técnicas que se utilizaron fueron consistentes con los resultados. Y fue evidente la diferencia en las respuestas de adsorciones específicas y no específicas.

CAPITULO 4. CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES

Se desarrolló un método de limpieza y acondicionamiento de la superficie de electrodos de oro. El acondicionamiento de un electrodo monocristalino de oro fue más adecuado al realizarse con radicales $\text{OH}\cdot$, producidos electroquímicamente. Esto se concluyó después de comparar dos técnicas más: tratamiento térmico y con radicales $\text{OH}\cdot$ producidos con reactivo Fenton.

La producción electroquímica de radicales $\text{OH}\cdot$ proporciona reproducibilidad y limpieza al sistema, conservando también las propiedades físicas del monocristal, tales como forma y orientación cristalográfica. Estas propiedades fueron de suma importancia en los estudios que se realizaron. Además que resulta ser novedoso ya que no ha sido aplicado para estos fines, lo que permite seguir desarrollando investigación sobre el tema.

Por otro lado los valores de constantes de tiempo características de los sistemas que se estudiaron, nos dieron información sobre la rapidez con que los glicoles y tioles pueden ser adsorbidos sobre la superficie de $\text{Au}(110)$, respondiendo a una perturbación de potencial. Este parámetro obtenido de Modulación de la Capacitancia Interfacial y sustentado con las técnicas de Voltamperometría cíclica, curvas de Capacitancia-Potencial y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica nos permite concluir lo siguiente:

La cinética de adsorción de etilenglicol se ve favorecida cuando se utiliza ácido perclórico como electrolito soporte, en comparación con ácido sulfúrico, ya que los valores de resistencia de adsorción y constantes de tiempo en MIC resultaron más pequeñas en ácido perclórico que en ácido sulfúrico. Esto es atribuido a que para el caso de ácido sulfúrico los sulfatos muestran una adsorción sobre la superficie, lo que provoca una competencia entre etilenglicol y los sulfatos, sumada a la competencia para desplazar las moléculas de agua. Por tal razón el EG responde a la perturbación más lento ya que tiene que vencer todas estas fuerzas para poder acercarse a la superficie.

Respecto al estudio de la posición del grupo funcional $-\text{OH}$, se determinó que la cercanía de los grupos funcionales favoreció su adsorción sobre la superficie de $\text{Au}(110)$, por lo que podemos decir que a mayor cercanía entre los grupos funcionales más rápido se adsorbe la molécula. Aunque no fue posible determinar una constante de tiempo para el

1,2 propanodiol, apoyándonos de la curva capacitancia-potencial pudimos inferir que sus constantes de tiempo asociadas a su adsorción son menores a 0.01 s.

La adsorción de ácido mercaptopropionico sobre la superficie de Au (110) es específica, esto fue evidenciado por las técnicas empleadas. La curva C vs E mostró un pico característico de una quimisorción y en MIC no fue posible determinar una constante de tiempo, ya que esta molécula en cuanto entra en contacto con el electrodo se adhiere a él y las perturbaciones impuestas no generan movimiento en la molécula.

Referencias

- [1] E. Julve Salvadó, *Electrodeposición y deposición química de metales preciosos* vol. 1. España, 2003.
- [2] A. Mendez Albores, "Estudio del Mecanismo de la Adsorción-Desorción de PEG2000 y EG sobre una Superficie de Pt en Medio Acido," Maestría en Electroquímica, CIDETEQ, Queretaro, 2008.
- [3] J. W. Dini, *ELECTRODEPOSITION The Materials Science of Coatings and Substrates*. United States of America: Noyes Publications, 1993.
- [4] G. TrabANELLI, "Fundamental and general aspects of inhibition science," in *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. vol. 1, A. Raman and P. Labine, Eds., ed Texas: NACE, 1993.
- [5] J. O. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Electroquímica moderna* vol. 2, 1979.
- [6] J. A. Gonzalez Fernandez, *Control de la corrosión: estudio y medida pro técnicas electroquímicas* vol. 1. España: Grafipren, S. A., 1989.
- [7] L. G. Wade Jr., *Química Organica*, Segunda ed., 1993.
- [8] Y. Huang, Y. Guo, and Y. Wang, "Ethylene glycol electrooxidation on core-shell PdCuBi nanoparticles fabricated via substitution and self-adsorption processes," *Journal of Power Sources*, vol. 249, pp. 9-12, 2014.
- [9] Y.-J. Fan, Z.-Y. Zhou, C.-H. Zhen, C.-J. Fan, and S.-G. Sun, "Kinetics of dissociative adsorption of ethylene glycol on Pt(1 0 0) electrode surface in sulfuric acid solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 4659-4666, 2004.
- [10] J. McMurry, *Química orgánica*: International Thomson Editores, 2001.
- [11] M. Petri, D. M. Kolb, U. Memmert, and H. Meyer, "Adsorption of mercaptopropionic acid onto Au(1 1 1): Part I. Adlayer formation, structure and electrochemistry," *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 175-182, 2003.
- [12] Z. Guofang, L. Xiuhui, Y. Jiandong, L. Xiujuan, and L. Xiaoquan, "Study of the adsorption kinetics of thiol-derivatized porphyrin on the surface of gold electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 605, p. 8, 2007.
- [13] L.-J. Wan, M. Terashima, H. Noda, and M. Osawa, "Molecular orientation an ordered structure of benzenethiol adsorbed on gold (110)," *J. Phys. Chem.*, vol. 104, p. 7, 2000.
- [14] V. Ganesh, R. R. Pandey, B. D. Malhotra, and V. Lakshminarayanan, "Electrochemical characterization of self-assembled monolayers (SAMs) of thiophenol and aminothiophenols on polycrystalline Au: Effects of potential cycling an mixed SAM formation," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 619-620, p. 11, 2008.
- [15] F. Rousseau, *Principios elementales de los procesos químicos*: Llimusa Wiley, 2004.
- [16] E. Tombácz, "Adsorption from Electrolyte Solutions," in *Adsorption Theory, Modeling, and Analysis*. vol. 1, J. Tóth, Ed., ed New York: Marcel Dekker, Inc., 2002, p. 878.
- [17] E. R. Larios Durán, "Estudio de procesos de adsorción sobre electrodos mediante técnicas de modulación," Doctorado, CIDETEQ, Queretaro, México, 2011.
- [18] W. Schmickler and E. Santos, *Interfacial Electrochemistry*: Springer, 2010.
- [19] S. Wolfgang, *Interfacial Electrochemistry*. New York: Oxford University Press, 1996.
- [20] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, Second ed. Austin, Texas, 2001.
- [21] A. S. Dakkaouri and D. M. Kolb, "Reconstruction of Gold Surfaces," in *Interfacial Electrochemistry*. vol. 2, A. Wieckowski, Ed., ed United States of America, 1999, pp. 151-174.
- [22] M. Kosmulski, *SURFACE CHARGING AND POINTS OF ZERO CHARGE* vol. 145. CALIFORNIA, 2009.

- [23] R. Antaño-Lopez, M. Keddam, and H. Takenouti, "A new experimental approach to the time-constants of electrochemical impedance: frequency response of the double layer capacitance," *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 3611-3617, 2001.
- [24] E. R. Larios Durán, "Estudio electrocinético de la adsorción de iones en electrodos líquidos y sólidos mediante técnicas de impedancia y modulación de la capacitancia," Maestría, CIDETEQ, Queretaro, México, 2007.
- [25] M. Sluyters-Rehbach, "Impedances of electrochemical systems; terminology, nomenclature and representation," *Pure & Applied Chemical*, vol. 66, p. 61, 1994.
- [26] B. JOHN O'M and R. AMULYA K. N., *MODERN ELECTROCHEMISTRY: IONICS*, SECOND ed. vol. 1. UNITED STATES OF AMERICA, 1998.
- [27] D. M. Kolb, "Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces," *Progress in Surface Science*, vol. 51, p. 65, 1996.
- [28] A. M. Nowicka, U. Hasse, M. Hermes, and F. Scholz, "Hydroxyl Radicals Attack Metallic Gold," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 1061-1063, 2010.
- [29] J. Clavilier, "Flame-Annealing and Cleaning Technique," in *Interfacial Electrochemistry*. vol. 2, A. Wieckowski, Ed., ed United States of America, 1999.
- [30] M. T. a. Lee M. Fischer, Arto R. Heiskanen, Noriyuki Masuda, Jaime Castillo, and J. É. Anders Bentien, Mogens H. Jakobsen, Anja Boisen, "Gold cleaning methods for electrochemical detection applications," *Microelectronic Engineering*, vol. 86, p. 4, 2008.
- [31] C. Prado, F. Prieto, M. Rueda, J. Feliu, and A. Aldaz, "Adenine adsorption on Au(1 1 1) and Au(1 0 0) electrodes: Characterisation, surface reconstruction effects and thermodynamic study," *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 13, 2007.
- [32] A. J. Motheo, J. R. Santos, A. Sadkowsky, and A. Hamelin, "The gold (210) perchloric acid interface: impedance spectroscopy," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 397, p. 4, 1995.
- [33] P. S. Andrea, O. J. Manuel, Antonio Rodes, and J. M. Feliu, "A comparative study of the adsorption and oxidation of L-alanine and L-serine on Au(1 0 0), Au(1 1 1) and gold thin film electrodes in acid media," *Electrochimica Acta*, vol. 89, p. 12, 2013.
- [34] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, and R. Durand, "Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes an electrochemical study of the palne surfaces cut in the direction of de {111} and {110} planes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 107, p. 5, 1980.
- [35] Y. Li, M. Hariharaputhiran, and S. V. Babu, "Chemical-mechanical polishing of copper and tantalum with silica abrasives," *Journal of Material Research*, vol. 16, p. 8, 2001.
- [36] A. Medel, A. Thiam, Y. Meas, and I. Sirés, "The role of counter electrode on the production of hidroxyl radicals," México, 2013.
- [37] R. Antaño López, "Sur une nouvelle methode de caracterisation des processus faradiques a partir de leur couplage avec la capacite de la double couche," Doctorado, Universite Pierre et Marie Curie, Paris, 2001.
- [38] F. A. Silva and A. Martins, "Capacitive and Voltammetric Responses from Stepped Faces of Gold," in *Interfacial Electrochemistry*. vol. 2, A. Wieckowski, Ed., ed United States of America, 1999, pp. 449-462.
- [39] G. Sievers, U. Hasse, and F. Scholz, "The effects of pretreatment of polycrystalline gold with OH• radicals on the electrochemical nucleation and growth of platinum," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 16, pp. 1663-1673, 2012/04/01 2012.
- [40] B. Piela and P. K. Wrona, "Capacitance of the gold electrode in 0.5 M H₂SO₄Capacitance of the gold electrode in 0.5 M H₂SO₄ solution: a.c. impedance studies," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 388, p. 11, 1994.
- [41] A. Hamelin, "Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces. Part 1. Behaviour at low-index faces," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 407, pp. 1-11, 1996.

- [42] M. Cohen-Atiya, A. Nelson, and D. Mandler, "Characterization of n-alkanethiol self-assembled monolayers on mercury by impedance spectroscopy and potentiometric measurements," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 593, pp. 227-240, 2006.