



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“ESTUDIO DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA POR
MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS”**

TESIS PRESENTADA POR:

M. en EQ. AARÓN RODRÍGUEZ LÓPEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN ELECTROQUÍMICA

NOVIEMBRE, 2012

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M. en EQ. AARÓN RODRÍGUEZ LÓPEZ

DIRIGIDA POR

DR. RENÉ ANTAÑO LÓPEZ

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong
Presidente

Firma

Dr. José de Jesús Perez Bueno
Secretario

Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Vocal

Firma

Dra. Silvia Gutiérrez Granados
Vocal

Firma

Dra. Dora Alicia Cortés Hernández
Vocal

Firma

RESUMEN

Se presenta un nuevo método de síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita aplicando pulsos asimétricos de potencial a electrodos base hierro en medio acuoso, tanto en ausencia como en presencia de surfactantes biocompatibles. Los resultados indican que el método produce nanopartículas quasi esféricas de magnetita de manera preferencial sobre la fase magemita. La presencia de los surfactantes provoca un mejor control en la distribución del tamaño de partícula.

Las nanopartículas de magnetita fueron caracterizadas electroquímicamente mediante voltamperometría lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica. Se discuten las reacciones asociadas a los picos de reducción u oxidación observados en los voltamperogramas. Se presentan también los resultados del ajuste sobre los espectros de impedancia mediante el enfoque de circuitos equivalentes. Así mismo, se realizó un ensayo basado en mecanismos de reacción.

ABSTRACT

A new electrochemical method to synthesize magnetite nanoparticles applying dissymmetric potential pulses to iron base electrodes in aqueous media, in both absence and presence of biocompatible surfactants, is presented. Results indicate that quasi spherical magnetite nanoparticles are produced in a preferential manner over maghemite phase. It is also shown that surfactants improve control of particle size distribution.

Magnetite nanoparticles were electrochemically characterized by using linear voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. Reactions associated to reduction and oxidation peaks observed by voltammetry are analyzed. Results on fitting impedance spectrum applying equivalent circuits are shown; also an assay based on reaction mechanism is presented.



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

*Si las palabras escritas no te las puedes creer
fue una inútil manera de marcarnos un son...*

ACS, 1993

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por el apoyo económico otorgado durante los estudios doctorales.

Al CIDETEQ por brindarme nuevamente la oportunidad de cursar un posgrado, en este caso el Doctorado en Electroquímica.

Al CONCyTEQ por el apoyo económico para poder asistir a congresos nacionales, en donde se difundieron los resultados de la investigación.

Al Centro Nacional de Metrología (CENAM) por todo el apoyo recibido para poder realizar este posgrado, particularmente a los directivos (Yoshito, Mariana, Velina) y personal del Área de Metrología de Materiales.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) del Instituto Politécnico Nacional, campus Juriquilla, a la facultad de metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) y al Instituto de investigaciones en materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por la colaboración lograda.

A los sinodales por sus invaluable aportaciones que enriquecieron la tesis.

A los amigos, maestros y compañeros de trabajo, que con sus comentarios y observaciones contribuyeron a finalizar esta empresa.

AGRADECIMIENTOS ESPECIALES

A **Dios**, quien tiene un plan para mí.

Nos queda el presente, que ya es suficiente, y no nos debe faltar...

A mis **amigos**, y sabiendo que voy a omitir a algunos, deseo mencionar a Locs, Dayanee, Leslie, Ulises, Irma, Gael, Bere, Enrique, Caro, Marifer, Ana, Alex, Eduardito. Joscan, Diana, Carlos, Karen, Rodo, Tere, Alex, Alondra, Cuara, Lidya, Rox, Johan, Daniel, Jorge, Chacón, Jaime, Jean, Julio, Kiko, Axel, Lety, Charly, Chela. Froylan, Pedro, Angel, Segoviano, Carbajal, Raúl, Flora, Adrián, Victor, Guiomar, Marco, Miriam, Sergios, Chua. Alberto, Carlos, Julio César, Leticia, Norma, Juan. Gracias por apoyarme en momentos difíciles, y por estar en los momentos agradables.

Nos queda la suerte, que si se balancea un poco, nos puede tocar...

A mis **hermanos** Eric y Milton, con quienes he compartido tantos momentos, y que durante el desarrollo de este posgrado siempre mostraron confianza y apoyo incondicional. A ustedes y a sus familias (Ana, Naysin, Anitzia; Gaby, Yajaira, Mildreth y Milton), muchas gracias.

Nos quedan amigos que no nos quieren cambiar...

A mis **padres** Alberto y María de los Ángeles, parte fundamental en mi desarrollo y huella imborrable en mi personalidad. Gracias porque en todo momento me apoyan, confían y motivan a cumplir metas de vida.

Nos quedan canciones, que llenen los corazones...

A mi **familia**. Mi esposa Alejandra quien siempre cree indiscutiblemente en mí, y en todo momento me apoya, sin ti no hubiera realizado este proyecto. A mis hijas Arandy y América que son una fuente interminable de motivación. Gracias.

Nos queda el mar y un buen pescado que comer a tu lado...

Hace varios años leí el libro *art of war* y no había conocido a alguien que personificara la palabra *consecuente*, hasta llegué a pensar que era una utopía; estaba equivocado. A mi **asesor**, Doctor René Antaño López, gracias por toda su confianza y enseñanzas. Espero tener el valor y la fuerza para seguir su ejemplo.

Nos queda la plaza, cuando la gente se vaya

ÍNDICE GENERAL

Sección	Página
1.- Introducción	1
2.- Antecedentes	4
2.1. Generalidades de la magnetita	4
2.2. Aplicaciones de la magnetita	7
2.3. Principales métodos de síntesis de magnetita	8
2.3.1. Microemulsión	8
2.3.2. Hidrotérmica	8
2.3.3. Descomposición térmica	9
2.3.4. Sol-Gel	9
2.3.5. Co-precipitación química	10
2.3.6. Electroquímico	11
2.4.- Efecto de la adición de surfactantes en la síntesis de magnetita	14
2.5.- Caracterización electroquímica de nanopartículas de magnetita	16
2.6.- Retos en la síntesis y caracterización electroquímica de nanopartículas de magnetita	17
2.7.- Referencias	18
3.- Hipótesis	21
4.- Objetivos	22
4.1.- Objetivo general	22
4.2.- Objetivos específicos	22
5.- Síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita	23
5.1.- Antecedentes	23
5.1.1.- Análisis crítico del mecanismo de síntesis	23
5.1.2.- Método propuesto mediante pulsos de potencial asimétricos	26
5.2.- Condiciones experimentales	28
5.2.1.- Verificación del funcionamiento del método	28
5.2.1.1.- Estudio voltamperométrico y cronoamperométrico	28
5.2.1.2.- Diseño de experimentos	28
5.2.1.3.- Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas de magnetita	29
5.2.1.3.1.- Difracción de rayos X (DRX)	29
5.2.1.3.2.- Microscopia electrónica de transmisión (MET)	30
5.2.1.3.3.- Espectroscopia de energía dispersa (EED)	30
5.2.1.4.- Electrodo auxiliar en uno y dos compartimentos	30
5.2.1.5.- Rendimiento gravimétrico del método de	31

pulsos de potencial	
5.2.2.- Síntesis con surfactantes biocompatibles	32
5.2.2.1.- Estudio voltamperométrico y cronoamperométrico	32
5.2.2.2.- Diseño de experimentos	32
5.2.2.3.- Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas de magnetita	33
5.2.2.3.1.- DRX, MET, EED	33
5.2.2.3.2.- Espectrocolorimetría	33
5.2.2.3.3.- Magnetismo de saturación (Ms)	33
5.3.- Resultados y discusión	34
5.3.1.- Comprobación del método	34
5.3.1.1.- Estudio voltamperométrico	34
5.3.1.2.- Estudio cronoamperométrico	36
5.3.1.3.- Diseño de experimentos	38
5.3.1.4.- Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas de magnetita	41
5.3.1.4.1.- DRX	41
5.3.1.4.2.- MET	44
5.3.1.4.3.- EED	48
5.3.1.5.- Electrodo auxiliar en uno y dos compartimentos	49
5.3.1.6.- Rendimiento gravimétrico del método de pulsos de potencial	56
5.3.2.- Síntesis con surfactantes biocompatibles	57
5.3.2.1.- Estudio voltamperométrico	62
5.3.2.2.- Estudio cronoamperométrico	64
5.3.2.3.- Diseño de experimentos	65
5.3.2.4.- Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas de magnetita	66
5.3.2.4.1.- DRX	67
5.3.2.4.2.- MET	69
5.3.2.4.3.- EED	76
5.3.2.4.4.- Espectrocolorimetría	77
5.3.2.4.5.- Magnetismo de saturación (Ms)	78
5.4.- Conclusiones del capítulo	80
5.5.- Referencias	82
6.- Caracterización electroquímica de las nanopartículas de magnetita	84
6.1.- Condiciones experimentales	84
6.2.- Resultados	85
6.2.1.- Muestra en ausencia de surfactante	86
6.2.1.1.- Polarización catódica	86
6.2.1.1.1.- Voltamperometría lineal	86
6.2.1.1.2.- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	87
6.2.1.2.- Polarización anódica	94
6.2.1.2.1.- Voltamperometría lineal	94
6.2.1.2.2.- EIS	96
6.2.2.- Muestra sintetizada con PEG a alta concentración, $E_a = 0.6 \text{ V vs SSE}$	102

6.2.2.1.- Voltamperometría lineal	102
6.2.2.2.- EIS	103
6.2.3.- Muestra comercial	107
6.2.3.1.- Voltamperometría lineal	107
6.2.3.2.- EIS	108
6.2.4.- Mecanismo de reacción con parámetros electroquímicos	113
6.3.- Conclusiones del capítulo	118
6.4.- Referencias	119
7.- Conclusiones y perspectivas	121
7.1.- Conclusiones	121
7.2.- Perspectivas	123
Artículos publicados	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 2.1.- Representación de la estructura cristalográfica de la magnetita. Azul: Fe ³⁺ tetraédrico; rojo: Fe ²⁺ y Fe ³⁺ octaédrico; verde: oxígeno	5
Figura 5.1.- Esquema del montaje experimental para la medición del potencial del EA en paralelo con la aplicación de los pulsos de potencial en el ET	31
Figura 5.2.- Esquema del montaje experimental para la aplicación del método de pulsos de potencial en compartimentos separados	31
Figura 5.3.- Voltamperometría lineal en sentido catódico obtenida para el electrodo de hierro en KCl, FeCl ₂ en KCl y FeCl ₃ en KCl (negro, azul y rojo respectivamente), velocidad de barrido de 2 mV s ⁻¹	34
Figura 5.4.- Voltamperometría lineal en sentido anódico obtenida para el electrodo de hierro en KCl, FeCl ₂ en KCl y FeCl ₃ en KCl (negro, azul y rojo respectivamente), velocidad de barrido de 2 mV s ⁻¹	35
Figura 5.5.-Comportamiento de la corriente al aplicar los pulsos de potencial catódicos de interés, a) 1.2 V y b) -1.4 V	36
Figura 5.6.-Comportamiento de la corriente al aplicar los pulsos de potencial anódicos de interés	37
Figura 5.7.- Comportamiento de la corriente al mayor sobrepotencial anódico durante el primer minuto	37
Figura 5.8.- Comportamiento típico del electrodo de trabajo durante los experimentos. Potencial durante el primer minuto (a), corriente durante el primer minuto (b) y corriente durante una hora (c)	40
Figura 5.9.- Difractograma obtenido de las muestras sintetizadas con el método de pulsos de potencial propuesto	42
Figura 5.10.- Comparación de los picos de difracción en el plano (3 3 1) de magnetita (línea roja a la izquierda) y magemita (línea azul a la derecha), contra el pico de difracción del mismo plano de una muestra sintetizada con un pulso anódico de -0.7 V vs SSE (5.8.a) y otra muestra producida con un pulso anódico de +0.3 V vs SSE (5.8.b)	43
Figura 5.11.- Imágenes obtenidas por MET. a) muestra 23, b) muestra 30	45
Figura 5.12.- Histogramas de los tamaños obtenidos para las muestras medidas por MET	47
Figura 5.13.- Espectro obtenido por EDS para la muestra sintetizada bajo las condiciones del consecutivo 23 de la tabla 5.2	48
Figura 5.14.- Comportamiento del potencial en los ET y EA durante el primer minuto de síntesis	50
Figura 5.15.- Comportamiento típico del potencial en el a) ET y	51

b) EA durante la aplicación de los pulsos de potencial	
Figura 5.16.- a) Comportamiento del potencial en el ET y AE al aplicar un barrido anódico en el ET, y b) Comparación de la fem obtenida mediante la ecuación 2 y de manera experimental	54
Figura 5.17.- Espectro de EIS para obtener la caída de potencial del puente salino	55
Figura 5.18.- Tensión superficial de los 3 surfactantes a diferente concentración	60
Figura 5.19.- Capacitancia de la doble capa de los 3 surfactantes a diferente concentración	61
Figura 5.20- Voltamperometrías lineales obtenidas para el electrodo de hierro en KCl 0.5 M en presencia de los 3 surfactantes a la concentración más alta, velocidad de barrido de 2 mV s^{-1}	62
Figura 5.21.-Comportamiento de la corriente al aplicar los pulsos de potencial de interés, a) pulso catódico, b) pulsos anódicos	64
Figura 5.22.- Difractogramas obtenidos para las muestras 1 y 13 de la tabla 5.10	67
Figura 5.23.- Imágenes obtenidas por MET. a) muestra 1, b) muestra 13, c) muestra 9	70
Figura 5.24.- Tamaño promedio y su desviación estándar estimados por DRX y MET	72
Figura 5.25.- Tamaño promedio y desviación estándar del PEG a diferente concentración	72
Figura 5.26.- Distribución del tamaño de partícula para las muestras sintetizadas con PEG a las 3 concentraciones, aplicando un pulso anódico de 0.6 V vs SSE	73
Figura 5.27.- Distribución del tamaño de partícula para las muestras sintetizadas con a) PVP y b) Ácido Oléico, a 2 concentraciones diferentes, aplicando un pulso anódico de 0.6 V vs SSE	74
Figura 5.28.- Distribución del tamaño de partícula al variar el pulso anódico en los 3 surfactantes (a) PEG, (b) PVP y (c) ácido oléico, a la concentración media	75
Figura 5.29.-Espectro obtenido por EDS para la muestra sintetizada bajo las condiciones del consecutivo 1	76
Figura 5.30.- Curvas de magnetización a temperatura ambiente	78
Figura 5.31.- Comportamiento de las curvas de magnetización para un magneto suave y duro	80
Figura 6.1.- Voltamperometría lineal en sentido catódico para las muestras con magnetita y el blanco, en Hcl 1M, 2 mV s^{-1}	86
Figura 6.2.- Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que funge como blanco a diferentes sobrepotenciales catódicos	88
Figura 6.3.- Diagrama de Bode-fase del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que funge como blanco a diferentes sobrepotenciales catódicos	89
Figura 6.4.- Circuitos equivalentes utilizados para ajustar los	90

datos experimentales	
Figura 6.5.- Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que contiene magnetita sintetizada en ausencia de surfactante, a diferentes sobrepotenciales catódicos	90
Figura 6.6.- Diagrama de Bode-fase del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que contiene magnetita a diferentes sobrepotenciales catódicos	91
Figura 6.7.- Dependencia de la C_{dc} y la R_{tc} con el sobrepotencial catódico. Electrodo con magnetita sin surfactante en HCl 1 M	93
Figura 6.8.- Dependencia de la C y la R atribuidos a la adsorción de iones Fe^{2+} con el sobrepotencial catódico. Electrodo con magnetita sin surfactante en HCl 1 M	94
Figura 6.9.- Voltamperometría lineal en sentido anódico para las muestras con magnetita y el blanco, en HCl 1M, 2 mV s^{-1}	95
Figura 6.10.- Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que funge como blanco a diferentes sobrepotenciales anódicos	96
Figura 6.11.- Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que funge como blanco a diferentes sobrepotenciales anódicos	97
Figura 6.12.- Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que contiene magnetita a diferentes sobrepotenciales anódicos	98
Figura 6.13.- Diagrama de Bode-fase del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que contiene magnetita a diferentes sobrepotenciales catódicos	98
Figura 6.14.- Dependencia de la C_{dc} y la R_{tc} con el sobrepotencial anódico. Electrodo con magnetita sin surfactante en HCl 1 M	100
Figura 6.15.- Dependencia de la C y la R atribuidos a la adsorción de especie férrica con el sobrepotencial catódico. Electrodo con magnetita sin surfactante en HCl 1 M	101
Figura 6.16.- Voltamperometrías lineales en sentido a) catódico y b) anódico, para el blanco y el EPC con la muestra de magnetita sintetizada en presencia de PEG, en HCl 1M, 2 mV s^{-1}	102
Figura 6.17.- Diagramas de Nyquist y Bode-fase de los espectros de impedancia obtenidos para el electrodo que contiene magnetita con PEG, a diferentes sobrepotenciales catódicos (a y b) y anódicos (c y d)	104
Figura 6.18.- Dependencia de las C_{dc} y R_{tc} . Sentido catódico (a y b para alta y baja frecuencia respectivamente), y sentido anódico (c y d para alta y baja frecuencia respectivamente). Electrodo con magnetita con PEG en HCl 1 M	105
Figura 6.19.- Voltamperometrías lineales en sentido a) catódico y b) anódico, para el blanco y el EPC con la muestra de magnetita comercial, en HCl 1M, 2 mV s^{-1}	108
Figura 6.20.- Diagramas de Nyquist y Bode-fase de los espectros de impedancia obtenidos para el electrodo que contiene magnetita comercial, a diferentes sobrepotenciales	109

catódicos (a y b) y anódicos (c y d)	
Figura 6.21.- Dependencia de las C y R. Sentido catódico (a y b para alta y baja frecuencia respectivamente), y sentido anódico (c y d para alta y baja frecuencia respectivamente). Electrodo con magnetita comercial en HCl 1 M	111
Figura 6.22.- Espectros de Nyquist (a) y Bode en fase (b) obtenidos experimentalmente (líneas punteadas) y simuladas de acuerdo al mecanismo propuesto (líneas continuas)	117

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 2.1.- Características generales de algunos óxidos e hidróxidos de hierro [1]	4
Tabla 2.2.- Valores obtenidos por Zhu y col. [33] al cambiar la razón molar de los iones de hierro durante la síntesis de coprecipitación química	10
Tabla 2.3.- Resultados reportados por Pascal y col. [35] para la síntesis electroquímica de magemita	11
Tabla 5.1.- Valores de pulso de potencial (vs SSE) y tiempo de duración seleccionados	38
Tabla 5.2.- Diseño de experimentos obtenido	39
Tabla 5.3.- Tamaño de cristal estimado a partir de los difractogramas	44
Tabla 5.4.- Tamaño estimado a partir de las imágenes de MET de algunas muestras representativas del producto obtenido	46
Tabla 5.5.- Composición típica para las muestras sintetizadas por el método de pulsos	49
Tabla 5.6.- rendimiento gravimétrico del método propuesto	56
Tabla 5.7.- Surfactantes seleccionados para realizar el estudio de síntesis de nanopartículas de magnetita aplicando el método de pulsos de potencial	59
Tabla 5.8.- Concentración seleccionada para cada surfactante	62
Tabla 5.9.- Valores de potencial identificados en donde ocurren señales en las voltamperometrías con los surfactantes presentes en la disolución	63
Tabla 5.10.- Condiciones experimentales sobre las cuales se realizó el diseño de experimentos	65
Tabla 5.11.- Diseño de experimentos para la síntesis en presencia de surfactantes	66
Tabla 5.12.- Tamaño de cristal estimado a partir de los difractogramas	68
Tabla 5.13.- Tamaño de partícula promedio y su desviación estándar, estimado a partir de las imágenes de MET	71
Tabla 5.14.- Resultados obtenidos con el espectrocolorímetro	77
Tabla 5.15.- Magnetismo de saturación obtenido para las diferentes muestras	79
Tabla 6.1.- Constantes de velocidad empleadas para las simulaciones	117

INTRODUCCIÓN

1.- Introducción.

La magnetita (Fe_3O_4) presenta una amplia gama de aplicaciones, siendo los principales ferrofluidos, dispositivos de almacenamiento de datos y recientemente, en el área biomédica [1-12]. En su tamaño nanométrico, al igual que cualquier otro material con estas dimensiones, las propiedades eléctricas, ópticas, químicas y magnéticas cambian respecto a su comportamiento macrométrico [13], razón por la cual recientemente ha tenido un nuevo auge su estudio a nivel internacional.

Para algunas aplicaciones, por ejemplo, en la elaboración de ferrofluidos o para las aplicaciones biomédicas, se necesita que las partículas de Fe_3O_4 presenten un tamaño nanométrico con poca dispersión, lo cual mejora el desempeño de la aplicación [1, 2, 10, 14].

Existen varios métodos para la síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 , por ejemplo el de microemulsión, síntesis hidrotérmica, co-precipitación química entre otros. Sin embargo, estos métodos presentan el inconveniente de tener poco control en el tamaño de partícula y en la distribución de este tamaño [3, 15-18]. Tratando de resolver esos problemas se ha propuesto la utilización de sustancias como por ejemplo los surfactantes y/o se han buscado métodos alternativos de síntesis, dentro de los cuales se encuentran los electroquímicos.

En cuanto a los métodos electroquímicos, se han reportado básicamente dos mecanismos para la formación de nanopartículas de Fe_3O_4 . Uno de ellos propone que el precursor de la Fe_3O_4 es el oxi-hidróxido lepidocrocita [13] y que la reacción para la formación de la Fe_3O_4 ocurre en el seno de la disolución al reducirse parcialmente el oxi-hidróxido. La segunda propuesta consiste en reducir parcialmente de manera electroquímica el hidróxido férrico [19]. Ambas propuestas presentan algunas incongruencias en el mecanismo planteado y necesitan más estudios fundamentales para aclararlas. Sin embargo, en los 2 mecanismos se involucra el transporte de masa de las especies involucradas en la reacción, ya sea de la superficie de los electrodos hacia el seno de la disolución, o de una interfase a otra, lo cual influye directamente en la eficiencia del proceso, energéticamente hablando.

Respecto a la caracterización electroquímica de las nanopartículas de Fe_3O_4 , es escaso el trabajo encontrado en las referencias. La técnica más comúnmente empleada es la voltamperometría, sin embargo no se ha logrado un completo entendimiento de su comportamiento electroquímico. Las reacciones propuestas para los picos de reducción y oxidación observados en voltamperometría son diversas [19-24], dependiendo de, entre otros factores, la forma de soportar la magnetita y el medio electrolítico en donde se realizan los estudios. No obstante que existen algunos reportes de caracterización de nanopartículas de Fe_3O_4 empleando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, los resultados son fuertemente influenciados por las condiciones en que se realizan [23, 25-27], complicando una comparación-correlación entre los resultados de diferentes trabajos.

Se plantea entonces con este trabajo de investigación, estudiar la síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 mediante método electroquímico, así como caracterizarlas mediante voltamperometría lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica.

A manera de antecedentes del presente trabajo de investigación, en el capítulo 2 se muestran los distintos usos de la magnetita, así como los diferentes métodos de síntesis y la forma en que ésta se ha caracterizado. A partir de estos antecedentes, en el capítulo 3 se presenta la hipótesis de trabajo y en el capítulo 4 se plantean los objetivos del mismo.

En el capítulo 5 se presenta la propuesta un nuevo método de síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita y su ensayo experimental en laboratorio. Este nuevo método está basado en las referencias bibliográficas y en resultados propios. Se presenta también el efecto de la adición de surfactantes sobre el tamaño y la forma de la distribución del tamaño de las nanopartículas.

En el capítulo 6 se discuten los resultados de la caracterización electroquímica mediante voltamperometría lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica de las reacciones de las nanopartículas de magnetita sintetizadas con el nuevo método propuesto. Se contrastan aquí los resultados obtenidos en ausencia y presencia de surfactantes biocompatibles y finalmente se comparan con los resultados obtenidos para una muestra de magnetita nanoparticulada comercial.

Por último, en el capítulo 7 se exponen las conclusiones y perspectivas de este trabajo de investigación.

- [1] L.A. García-Cerda, O.S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo, R. Saldívar-Guerrero, *Superficies y Vacío*, 16 (2003) 4.
- [2] P. Tartaj, M.d.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C.J. Serna, *Journal of physics D: applied physics*, 36 (2003) 16.
- [3] A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth, *Angewandte Chemie*, 46 (2007) 23.
- [4] K. Nishio, M. Ikeda, N. Gokon, S. Tsubouchi, H. Narimatsu, Y. Mochizuki, S. Sakamoto, A. Sandhu, M. Abe, H. Handa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310 (2007) 3.
- [5] B. Zhang, J. Xing, L. Huizhou, *Front. Chem. Eng. China*, 1 (2007) 6.
- [6] A. Angermann, J. Töpfer, *J Mater Sci*, 43 (2008) 8.
- [7] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 6.
- [8] A. Hajdú, E. Tombácz, E. Illés, D. Bica, L. Vékás, *Progress Colloid Polymers Science*, 135 (2008) 9.
- [9] T. Osaka, H. Iida, S. Tominaka, T. Hachisu, *Israel Journal of Chemistry*, 48 (2008) 15.
- [10] A.S. Teja, P.-Y. Koh, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55 (2009) 24.
- [11] Y. He, L. Huang, J.-S. Cai, X.-M. Zheng, S.-G. Sun, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 5.
- [12] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2 ed., WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- [13] S. Franger, P. Berthet, J. Berthon, *J. Solid State Electrochemistry*, 8 (2004) 6.
- [14] V.G. Belikov, A.G. Kuregyan, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 38 (2004) 4.
- [15] Y. Zhu, Q. Wu, *Journal of Nanoparticle Research*, 1 (1999) 4.
- [16] W. Tan, S. Santra, P. Zhang, R. Tapeç, J. Dobson, *Coated nanoparticles*, in, United States, 2003.
- [17] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nature Materials*, 3 (2004) 5.
- [18] Q. Wang, H. Yang, *Journal of Nanoparticle Research*, 11 (2009) 9.
- [19] T.-Y. Ying, S. Yiacoumi, C. Tsouris, *Journal of dispersion science and technology*, 23 (2002) 8.
- [20] P.D. Allen, N.A. Hampson, G.J. Bignold, *J. Electroanal. Chem.*, 99 (1979) 11.
- [21] P.D. Allen, N.A. Hampson, G.J. Bignold, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 11.
- [22] P. Encinas, L. Lorenzo, M.L. Tascón, M.D. Vázquez, P. Sánchez-Batanero, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 371 (1994) 6.
- [23] S. Joiret, M. Keddad, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, C. Rangel, H. Takenouti, *Cement & Concrete Composites*, 24 (2002) 9.
- [24] C.M. Das, M. Sudersanan, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003) 6.
- [25] P.D. Allen, N.A. Hampson, J.F. Tyson, G.J. Bignold, *Surface Technology*, 9 (1979) 6.
- [26] Y.I. Kuznetsov, D.B. Vershok, *Russian Journal of Electrochemistry*, 37 (2001) 5.
- [27] H.P. de Oliveira, C.A.S. Andrade, C.P. de Melo, *Journal of Colloid and Interface Science*, 319 (2008) 9.

ANTECEDENTES



2.- Antecedentes.

2.1. Generalidades de la magnetita.

Los óxidos e hidróxidos de hierro son componentes muy comunes que se encuentran en muchas partes en la naturaleza y que pueden sintetizarse fácilmente en el laboratorio. Debido a esta distribución de los óxidos de hierro en la naturaleza es que existen varias y muy diversas disciplinas del conocimiento que han abordado sus estudios. Por ejemplo: la mineralogía, geología, ciencia de suelos, geoquímica, biología, industria química, ambiental y medicina [1]. Los óxidos e hidróxidos de hierro están compuestos por hierro junto con oxígeno y/o hidróxido, y es el arreglo entre estas iones lo que les da diferentes propiedades. En la tabla 2.1 se presentan algunas de las características de los óxidos e hidróxidos de hierro más comunes [1, 2].

Tabla 2.1.- Características generales de algunos óxidos e hidróxidos de hierro [1].

Nombre	Fórmula química	Arreglo del cristal	Densidad (g cm ⁻³)	Color	Clasificación de magnetismo
Wüstita	FeO	Cúbico	5.9 - 5.99	Gris - negro	Antiferromagnético
Magemita	γ -Fe ₂ O ₃	Cúbico o tetragonal	4.87	Rojizo - café	Ferrimagnético
Hematita	α -Fe ₂ O ₃	Romboédrica o hexagonal	5.26	Rojo	Débilmente ferromagnético o antiferromagnético
	β -Fe ₂ O ₃	Entre magemita y hematita			
	ε -Fe ₂ O ₃	Entre magemita y hematita			
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Cúbico	5.18	Negro	Ferrimagnético
Lepidocrocita	γ -FeOOH	Ortorómbico	4.09	Naranja	Antiferromagnético
Goetita	α -FeOOH	Ortorómbico	4.26	Amarillo - café	Antiferromagnético
Akaganeita	β -FeOOH	Monoclínico		Amarillo - café	Antiferromagnético
Bernalita	Fe(OH) ₃	Ortorómbico	3.32	Verde oscuro	
	Fe(OH) ₂	Hexagonal		Blanco	

En la mayoría de los componentes, el hierro se encuentra en la forma trivalente (más estable) y sólo en tres compuestos se encuentra en estado de oxidación (+2): FeO, Fe(OH)₂ y Fe₃O₄.

La fórmula química de la magnetita (Fe₃O₄) también puede ser escrita como FeO·Fe₂O₃ (una parte de Wüstita y otra de hematita). El nombre dado por la IUPAC es óxido de hierro (II, III), aunque el segundo nombre más común es óxido ferroso-férrico. Este compuesto tiene una estructura cúbica con el grupo espacial *Fd3m* (figura 2.1).

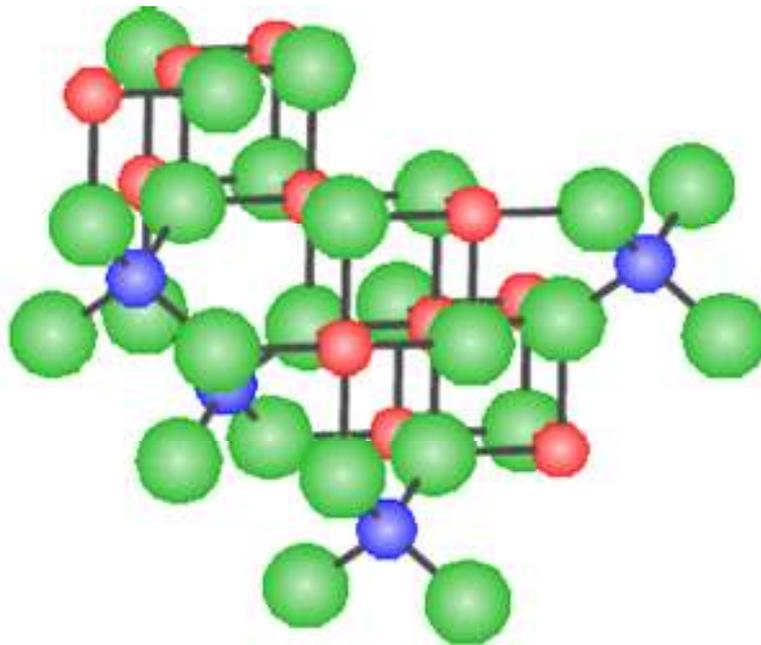


Figura 2.1.- Representación de la estructura cristalográfica de la magnetita.

Azul: Fe³⁺ tetraédrico; rojo: Fe²⁺ y Fe³⁺ octaédrico; verde: oxígeno.

La magnetita pertenece al grupo de los materiales ferritas en espinela, presentando una espinela inversa. Su fórmula también se puede escribir Y(XY)O₄, donde X = Fe^{II} y Y = Fe^{III}. Entre Fe^{II} y Fe^{III} se distribuyen ocho sitios tetraédricos, los iones férricos ocupan sitios tanto tetraédricos como octaédricos. La razón estequiométrica de Fe^{II} / Fe^{III} es de 0.5 [1, 3, 4].

Aunque la magnetita es un material que ha sido ampliamente estudiado debido a sus múltiples y diferentes aplicaciones, actualmente sigue siendo investigada, particularmente debido a que, al igual que cualquier otro compuesto en tamaño nanométrico, este óxido presenta propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas

diferentes a las encontradas en escala micrométrica o superior, siendo susceptible a nuevos estudios y usos [5-7].

Respecto a las propiedades magnéticas, una de las principales formas de clasificar los materiales es de acuerdo a como responden al someterlos a un campo externo, y se clasifican de la siguiente manera [5]:

- Diamagnético.- Los dipolos se oponen al campo magnético externo. La magnetización es negativa.
- Paramagnético.- Son magnéticos al aplicar un campo externo extremadamente grade, y al removerlo se quita este efecto inmediatamente.
- Ferromagnético.- Los dipolos permanentemente desapareados se alinean fácilmente al campo aplicado logrando magnetizaciones grandes.
- Ferrimagnético.- Algunos dipolos se alinean y otros se oponen, resultando en pequeñas magnetizaciones.
- Antiferromagnético.- Los momentos magnéticos producidos por los dipolos vecinos hace que se alinean en sentidos opuestos, provocando cero de magnetización.
- Superparamagnetismo.- Son materiales ferro o ferrimagnéticos que alcanzan un tamaño crítico, en donde se comportan como paramagnéticos.

La magnetita se encuentra clasificada como un material ferrimagnético. Otra característica importante de los materiales magnéticos es la magnetización de saturación, es decir, el magnetismo máximo al someterse a un campo magnético externo [5], que para el caso de la magnetita es la mayor para los óxidos de hierro, reportándose valores, en estado micrométrico, de 92 a 100 emu g⁻¹ [1].

2.2. Aplicaciones de la magnetita.

La magnetita tiene en la actualidad aplicaciones principalmente en el área ambiental, industrial y recientemente biomédica [8-17].

Cuando se emplea en los ferrofluidos (entendiéndose por ferrofluidos partículas ferromagnéticas suspendidas en un líquido), éstos contienen la magnetita nanométrica dispersa en un medio acuoso u orgánico. Un ferrofluido presenta un momento magnético al someterlo a un campo magnético externo, mejorando su estabilidad al emplear las partículas más pequeñas y de tamaño uniforme. Hoy en día se usan para sellar los discos duros de las computadoras o para separar metales que se encuentran en las aguas residuales [16, 18-20]. Tsouris y col. [18] utilizaron la magnetita para la remoción de cobre en agua residual, evidenciando el efecto del pH en el proceso, siendo más eficiente a pH más básico.

La magnetita también se emplea como catalizador en reacciones de importancia industrial, por ejemplo la síntesis de amoníaco, la desulfuración del gas natural, oxidación de alcoholes, entre otras. La magnetita se usa en pigmentos sintéticos de pinturas, cerámica y porcelana, debido a que es estable y resistente a ácidos o bases [1, 16].

En cuanto a las aplicaciones biomédicas, la magnetita llama mucho la atención por su biocompatibilidad y baja toxicidad en el cuerpo humano. Aunque no es motivo de este trabajo de tesis, se puede señalar que las pruebas de biocompatibilidad se realizan al usar las nanopartículas en un fluido corporal simulado que contiene una composición iónica casi idéntica a la del plasma sanguíneo, con el objetivo de conocer su comportamiento [8, 9, 21, 22]. En estas aplicaciones se desea que las partículas sean estables en agua, y la estabilidad coloidal depende, como es conocido, de las dimensiones de la partícula. Específicamente estas nanopartículas se han empleado en hipertermia, radioterapia, contraste de imágenes en resonancia magnética nuclear, acarreador de fármacos entre otros [8, 9, 13, 15, 16, 23-26].

2.3. Principales métodos de síntesis de magnetita.

Existen diversos métodos reportados en la literatura para sintetizar magnetita, a continuación se describen los principales.

2.3.1. Microemulsión.

Una microemulsión es una dispersión isotrópica de dos líquidos inmiscibles termodinámicamente estable, donde los microdominios de cualquiera de los dos líquidos están estabilizados por una película interfacial de moléculas de surfactante. En microemulsiones de agua en aceite, la fase acuosa es dispersada en microgotas (típicamente de 1 a 50 nm de diámetro) rodeadas por una monocapa de surfactante. El tamaño de la micela es determinada por la razón molar de agua con el surfactante [7].

Con esta técnica se han preparado muchos tipos de nanopartículas magnéticas, sin embargo, el tamaño de la partícula y la forma de las mismas tienen un intervalo muy amplio. Además se necesitan grandes cantidades de disolvente para producir una cantidad apreciable de material, razón por la cual es difícil de escalar, haciéndolo poco utilizado [27].

2.3.2. Hidrotérmica.

Este método consiste en transferencia de fases y mecanismos de separación en las interfaces del líquido, sólido y las fases de disoluciones presente durante la síntesis. Con este procedimiento se pueden preparar nanopartículas de magnetita con un tamaño dependiente de las condiciones de síntesis [28]. Está reportado que la reducción hidrotérmica ocurre cuando, por ejemplo el cloruro férrico, el etilenglicol, acetato de sodio y polietilenglicol (surfactante para evitar la aglomeración) son mezclados y calentados a 200 °C por un tiempo de 8 – 72 horas en una autoclave, de esta manera se obtienen esferas monodispersas en el intervalo de 200 – 800 nm [7]. Debido a la dificultad del método, el mecanismo de formación no está bien comprendido todavía, necesitando ser estudiado de manera más profunda.

2.3.3. Descomposición térmica.

Es posible obtener nanocristales magnéticos monodispersos al sintetizar por descomposición térmica componentes organometálicos en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición conteniendo surfactantes como estabilizadores. Los precursores organometálicos incluyen acetilacetonatos metálicos, cupferronatos metálicos, o carbonilos. Como surfactantes, normalmente se emplean los ácidos grasos, ácido oléico y hexadecilamina. En principio, los parámetros decisivos para controlar el tamaño y la morfología de las nanopartículas magnéticas son las proporciones iniciales de los reactivos (componente organometálico, surfactante y disolvente). Para tener un control preciso en estas características, también son importantes la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y otros [7].

Está reportado que la superficie de la magnetita puede ser modificada por otras moléculas funcionales (por ejemplo oleato de sodio) si están presentes durante la formación de los nanocristales de magnetita [29], sin embargo, el proceso es difícil de manipular, lo cual ha obstaculizado un uso más frecuente.

2.3.4. Sol-Gel.

El método de síntesis por sol-gel es una técnica que consiste en obtener, a partir de una disolución coloidal, el material de interés que típicamente pueden ser algún óxido metálico. Se le conoce como un procedimiento por vía húmeda porque se parte de una mezcla de sólidos en suspensión. Se ha empleado en la preparación de materiales que se utilizan con magnetita para aplicaciones biomédicas [30]. Lu y col. reportaron [31] un trabajo en donde lograron modificar las propiedades de nanopartículas de magnetita recubiertas con sílica amorfa alterando el proceso de síntesis por este método, particularmente mediante sol-gel modificaron el grosor de capa desde 2 hasta 100 nm, obteniendo características distintas.

Gill y Ballesteros [32] prepararon un trabajo sobre la encapsulación de materiales biológicos con diversos materiales mediante la técnica de sol-gel, empleando para ello polímeros u óxidos metálicos. Mencionan que el método de sol-gel con sílica y óxidos magnéticos presenta ventajas importantes y puede ser una técnica revolucionaria en el ámbito biológico.

2.3.5. Co-precipitación química.

La co-precipitación química es un método de síntesis de magnetita relativamente fácil; consiste en mezclar en una disolución acuosa sales de Fe^{2+} y Fe^{3+} , preferencialmente a pH básico, en una atmósfera inerte a temperatura elevada. Las características de las nanopartículas obtenidas depende fuertemente del tipo de sales empleadas, la razón de los iones $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, la temperatura de reacción, el pH de la disolución y la fuerza iónica del medio. Una vez que las condiciones de síntesis son fijadas, se tienen resultados reproducibles [7].

Zhu y col. [33] reportaron la síntesis de partículas de aproximadamente 6 nm de tamaño a partir de disolución acuosa básica sin emplear surfactantes. Se produjeron las nanopartículas a 80 °C manteniendo la agitación por un período de 2 horas, trabajando con dos razones molares de $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$: 0.5 y 1.0. Encontraron que al aumentar la razón de esos iones el tamaño de partícula se incrementa. Al medir la magnetización de saturación se encontró que ésta aumenta con el tamaño de partícula, indicando que puede deberse al superparamagnetismo. En ambos casos el valor de magnetización es menor que el de la magnetita en bulk, el cual es de 92-100 emu g^{-1} [1]. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 2.2:

Tabla 2.2.- Valores obtenidos por Zhu y col. [33] al cambiar la razón molar de los iones de hierro durante la síntesis de co-precipitación química.

Razón molar de $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$	Magnetización de saturación (emu/g)	Tamaño de partícula con XRD (nm)	Tamaño de partícula con TEM (nm)
0,5	37,50	5,9	5,5
1,0	60,57	12,8	12,5

Zhang y col. [34] obtuvieron nanopartículas de magnetita por este método mezclando FeCl_3 y FeCl_2 en relación molar 2:1, en una disolución acuosa de hidróxido de amonio (25 % fracción volumen) con agitación vigorosa a 80 °C por 1 hora. Estas partículas fueron recubiertas con poliestireno, y sus resultados muestran que la modificación superficial de las nanopartículas aumenta la estabilidad de la dispersión, ya que se incrementa la propiedad hidrofóbica de la superficie. De esta manera se reduce la agregación de las nanopartículas, lo cual es deseado para la mayoría de las aplicaciones. Estos autores reportan que el proceso de polimerización de las nanopartículas de magnetita no altera la estructura cristalina de éstas, sin embargo la

magnetización de saturación disminuye, atribuyéndose a la condición de tener un material sobre la superficie de la partícula.

2.3.6. Electroquímico.

Pascal y col. [35] reportan la síntesis electroquímica de nanopartículas de magemita, y aun cuando el producto no es magnetita, resulta interesante el hecho de que en sus condiciones, el tamaño de la nanopartícula puede ser controlado por la densidad de corriente impuesta (ver tabla 2.3).

Tabla 2.3.- Resultados reportados por Pascal y col. [35] para la síntesis electroquímica de magemita.

Densidad de corriente aplicada (mA/cm ²)	Tamaño de partícula promedio (nm)
1,5	7,4
12	4,8
25	3,2

Se observa en la tabla anterior que incrementando la densidad de corriente se disminuye el tamaño promedio. Indicando que la desviación estándar del tamaño medido es aproximadamente 20 % para todos los casos y que las partículas obtenidas presentan superparamagnetismo.

Tsouris y col. [36] describen en una patente un método y un aparato para producir electrolíticamente partículas magnéticas de alta pureza. De manera general, el proceso consiste en sumergir un par de electrodos metálicos en una disolución electrolítica y aplicar un voltaje entre los 2 electrodos por un período de tiempo suficiente para producir partículas de óxido del metal de los electrodos. Aunque la patente abarca una gran posibilidad de variables, provee un ejemplo para la producción de magnetita en donde los electrodos empleados son de acero al carbón separados en la celda electrolítica aproximadamente 5 cm (*habilidad del arte*). La disolución electrolítica es cloruro de sodio 0.04 M, y la temperatura de operación de 30 – 90 °C. Se propone la aplicación de un voltaje de entre 5 y 30 Volts, manteniendo durante el proceso una agitación continua, aunque sin agitación también se forma la magnetita.

Tsouris también reporta [18] la producción de partículas de magnetita por electrocoagulación a partir de electrodos de acero, en una disolución de cloruro de sodio y en otra disolución de agua residual. Las partículas producidas son posteriormente separadas por medio de un proceso de filtración magnética de alto gradiente (HGMS). Cuando se sintetiza la magnetita en presencia de otros iones en la disolución, la susceptibilidad magnética disminuye, evidenciando que algunos cationes y aniones interfieren en la formación de la magnetita. Estos autores reportan que la concentración de hierro y la susceptibilidad magnética se incrementan con la temperatura, voltaje y conductividad de la disolución de síntesis.

Ying y col. [19] describen la producción de magnetita por electrocoagulación. Muestra que la susceptibilidad magnética se incrementa con la temperatura, potencial eléctrico y conductividad de la disolución y que ésta disminuye cuando están presentes otros iones, lo cual confirma que algunos cationes y aniones interfieren con la formación de la magnetita; coincidiendo con lo reportado por Tsouris [18]. Ying propone un mecanismo de formación de magnetita en donde este producto se forma a partir de la reducción electroquímica de un hidróxido férrico.

Weng y col. [37] describen el proceso de la evolución microestructural de la magnetita nanocrystalina sintetizada por electrocoagulación. Indican que este material producido por electrocoagulación por medio de 2 electrodos de acero al carbón en una disolución de cloruro de sodio como electrolito, involucra 3 etapas: La primera es la formación y crecimiento de cristales coloidales defectuosos. La segunda es la aglomeración de los óxidos de cristalitos para formar aglomerados mesoporosos conteniendo predominantemente poros intercristalinos y alcanzar una estabilidad en el tamaño de los cristales. Finalmente, los cristalitos crecen en aglomerados teniendo un rápido incremento en el tamaño del cristal y una reducción de poros abiertos.

Franger y col. [38] reportan un estudio sobre la síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita en disoluciones acuosas alcalinas conteniendo agentes complejantes. Los electrolitos estudiados son: NaCl, Na₂SO₄, NaSCN, Na₂S₂O₃, y citrato de sodio. Estos autores encuentran que el emplear agentes complejantes mejora la síntesis (excepto para el citrato de sodio, probablemente por su alta constante de complejación), en cuanto a que disminuye el tamaño de grano a nivel nanométrico y aumenta la cinética de transferencia de carga. Proponen además que la formación de la magnetita es por medio de una reducción química de un oxi-hidróxido de hierro.

Vulicevic y col. [39] publicaron la síntesis de polvos de óxido de hierro en nanopartículas de manera electroquímica a temperaturas de 295-361 K y densidades de corriente de 200 – 1 000 mA/dm². En la celda electroquímica con disolución de cloruro de sodio colocaron 2 electrodos de acero al carbón con una separación de aproximadamente 3 cm. Concluyen que la temperatura de síntesis afecta el tamaño, además de que tanto la temperatura como la corriente reducen la aglomeración, sin embargo, no se observa una tendencia sencilla, ya que hay intervalos en donde esto no se cumple.

Franger y col. [6] hicieron una comparación sobre las propiedades fisicoquímicas de magnetita nanoparticulada sintetizada por 3 rutas diferentes: precipitación química (cloruros ferroso y férrico en hidróxido de sodio), síntesis electroquímica (electrodo de hierro de 4 cm², densidad de corriente de 12.5 mA/cm², en disolución alcalina de pH 10, conteniendo agentes complejantes) y reducción a alta temperatura (hematita a 1000 °C por 2 horas en flujo de gas CO/CO₂). Mencionan que la precipitación química presenta un producto intermedio entre magnetita y magemita. Comentan que es posible prevenir la oxidación agregando moléculas orgánicas para prevenir la oxidación del producto. Respecto a la síntesis electroquímica, obtiene partículas puras y homogéneas con momentos magnéticos parecidos al del material en tamaño micrometrico. Mencionan que la generación simultánea de hidrógeno en el contraelectrodo paralelo a la formación de magnetita en el electrodo de trabajo es importante, ya que permite que las partículas se estabilicen por el agente reductor.

Cabrera y col. [12] estudiaron la síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita, empleando placas de hierro de alta pureza como ánodo de sacrificio y como cátodo, Me₄NCl 0.04 M como electrolito soporte, y variando el potencial de 1 a 15 V y la densidad de corriente de 10 a 200 mA/cm². Obtuvieron partículas uniformes y esféricas de 20 a 30 nm de tamaño de partícula. Mencionan que la densidad de corriente no afecta fuertemente el tamaño de partícula promedio, el cual es de aproximadamente 20 nm, pero sí afecta la distribución de este tamaño de partícula. Este resultado difiere de lo reportado por Pascal [35], donde la densidad de corriente sí afecta el tamaño de partícula, atribuyéndolo a que las densidades de corriente empleadas por Pascal eran más pequeñas. Al aplicar potencial o corriente elevados se obtiene hierro metálico como producto indeseado. Indican que la distancia entre los electrodos es muy importante, ya que al estar separados por más de 5 cm, no ocurre la formación de

magnetita, atribuyéndolo a que la interface anódica no alcanza el valor de pH necesario para favorecer la reacción de interés.

Santos y col. [40] publicaron un estudio sobre la síntesis y comportamiento electroquímico de nanopartículas de magnetita. El electrolito soporte es una disolución acuosa de cloruro de hierro (II) en dimetil sulfóxido (variando las relaciones de agua – dimetil sulfóxido). A partir de componentes de hierro (II) producen nanopartículas de magnetita con superficie hidrofóbica y de tamaño controlado de aproximadamente 4 – 27 nm (el tamaño, pureza de fase y estabilidad en agua se controlan por la relación existente de agua – dimetil sulfóxido). Estos autores mencionan que para lograr la estabilidad, en la superficie de la nanopartícula se forma una pequeña capa de otro producto, por ejemplo un oxihidróxido, el cual no se puede detectar por técnicas comunes (como DRX), por lo que emplearon voltamperometría cíclica con un electrodo electroactivo de pasta de carbón para revelar la presencia de la fase oxihidróxido en la superficie de la nanopartícula. El proceso que describen para la formación de magnetita es: formación de un óxido verde, seguido de la formación de FeOOH, después adsorción del Fe(II) disponible en el núcleo del FeOOH, finalmente una autocatálisis de la especie con el Fe(II) adsorbido en FeOOH a Fe₃O₄. Concluyen que el proceso está controlado por la velocidad de la hidrólisis, y la disponibilidad de grupos hidroxilo parece depender de la cantidad presente de dimetil sulfóxido.

No obstante la contribución de estos y otros trabajos, es notorio el hecho de que no existe una sistematización en los estudios reportados, además de que se evidencia que la síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita no ha sido completamente entendida, siendo necesario realizar más estudios.

2.4.- Efecto de la adición de surfactantes en la síntesis de magnetita.

Los surfactantes son empleados comúnmente para pasivar la superficie de las nanopartículas durante o después de la síntesis y para evitar la aglomeración [1, 7, 22, 23, 34, 41, 42]. De manera general, estos surfactantes se anclan químicamente o se adsorben físicamente sobre las nanopartículas de magnetita para formar una capa, la cual crea fuerzas repulsivas que balancean las fuerzas de atracción debidas a fuerzas magnéticas o de van der Waals [7].

A este respecto, García Cerda y col. [23] emplearon ácido oléico como surfactante en una síntesis química de ferrofluidos con magnetita, evitando así la aglomeración de las nanopartículas. Prepararon las nanopartículas por coprecipitación química y los ferrofluidos mediante el método de peptización. Los líquidos portadores probados fueron el keroseno y el aceite comestible. Después de medir el diámetro interno de aproximadamente 500 partículas, reportaron un tamaño promedio de 9.5 nm, con una desviación estándar de 1.7 nm.

Hajdú y col. [22] reportan la síntesis de magnetita estabilizando las nanopartículas con ácido cítrico, fosfato u oleato de sodio, los cuales son además usados en aplicaciones médicas. Al intentar preparar los ferrofluidos encontraron que con el fosfato no fue posible estabilizarlos, mientras que el ácido cítrico y el oleato sí fueron agentes estabilizadores efectivos. Mencionan que el pH es determinante en la estabilidad de los ferrofluidos en cada caso, en el ácido se estabiliza hasta un pH de 5, mientras que con el oleato se estabiliza a un pH aproximado de 6.

Yue-hua y col. [43] publicaron que al emplear oleato de sodio como agente dispersante en concentración de 0.001 M, se tiene buena dispersión en medio ácido, pero al incrementar el pH por arriba de 6 esta propiedad disminuye considerablemente. Esto indica que la adición de algunos iones durante la preparación del ferrofluido puede mejorar también la estabilidad.

Pailleret y col. [41] indican el uso de dodecil sulfato de sodio como surfactante durante la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro dopadas con polipirrol, encontrando que este surfactante ayuda a evitar la formación de agregados. Mencionan también que este surfactante ayuda a incrementar la conductividad de la película que protege las nanopartículas. Sin embargo, mencionan que se necesitan más estudios para entender la aparente correlación existente entre la morfología de las nanopartículas y la conductividad de las mismas.

Para aplicaciones médicas los surfactantes deben ser biocompatibles, los más comúnmente empleados son oleato de sodio [28, 43], polietilenglicol [28, 44, 45], ácido oléico [23, 28, 46], dodecil sulfato de sodio [41, 46, 47], polivinilpirrolidona [48], dimetil sulfóxido [40]. Cada estructura proporciona propiedades distintas y la forma de interactuar con las nanopartículas es diferente también. Resulta interesante estudiar el comportamiento de las nanopartículas de magnetita sintetizadas electroquímicamente con los surfactantes ácido oléico, polietilenglicol y polivinilpirrolidona, ya que se espera

que sus grupos funcionales carboxilo, éter y amino, cuya estructura y tamaños tan distintos, ofrecerán características diferentes al producto.

2.5.- Caracterización electroquímica de nanopartículas de magnetita.

Se han desarrollado algunos estudios sobre el comportamiento electroquímico de la magnetita debido a que es de interés para caracterizar el sistema y principalmente ayudar a predecir y/o controlar algún proceso de interés en particular.

Allen y col. [49, 50] prepararon electrodos de una mezcla compacta de 30 % (m/m) de grafito y 70 % (m/m) de magnetita con agua tridestilada. Desarrollaron experimentos de voltamperometría en NaOH 1M, encontrando 2 picos catódicos asignados a la reducción de las especies de Fe^{3+} y Fe^{2+} presentes en la red de la magnetita. En el barrido en sentido contrario encontraron 2 picos anódicos asignados a las reacciones inversas.

Encinas y col. [51] prepararon electrodos de pasta de carbón empleando HCl como material de contacto entre el grafito y la magnetita. Realizó voltamperometrías en HCl 1M, reportando solamente 1 pico de reducción y 1 pico de oxidación atribuibles a la reducción u oxidación del Fe^{3+} o Fe^{2+} de la magnetita sólida, pero solo aparecen en el primer barrido. En los barridos posteriores, solamente se aprecian los picos de reducción / oxidación del par redox reversible $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, concluyendo que esto es debido a que estos iones se electrodisuelven después del primer barrido y se encuentran en la interfase electrolito-pasta de carbón.

Das y Sudersanan [52] emplearon la voltamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica para estudiar un recubrimiento de magnetita de 3.9 μm de grosor formado sobre una placa de acero al carbón. Los experimentos los realizaron en medios ácidos: ascórbico 0.01 M y picolínico 0.035 M. Reportan una gran interacción entre la magnetita y el medio ácido, sobre todo después de aproximadamente 3 horas, concluyendo que existe un período de activación, para después presentarse una disolución reductiva de la magnetita, provocada por una oxidación del ácido, particularmente en el caso del ácido ascórbico.

Santos y col. [40] prepararon magnetita por el método químico, y para estudiar el comportamiento electroquímico de éstas, prepararon electrodos de pasta de carbón

empleando Nujol como aglomerante. En las voltamperometrías en sentido catódico se observan 2 picos de reducción, atribuidos a la reducción de 2 especies de Fe^{3+} en diferente fase: magnetita y goetita. Mencionan que la goetita está presente en la superficie de la magnetita y actúa como una capa pasivante.

De Oliveira y col. [47] reportan un estudio de impedancia para caracterizar un sistema compuesto de polipirrol en disoluciones acuosas concentradas de dodecil sulfato de sodio conteniendo partículas de magnetita dispersas. Concluyen que el polipirrol puede envolver a la magnetita y protegerla, contribuyendo de esta manera a la estabilización de las partículas.

En cuanto a la caracterización electroquímica, se aprecia que tampoco existe una sistematización para su estudio, particularmente cuando se habla de magnetita en tamaño nanométrico. Por esta razón, es que resulta necesario realizar estudios básicos para tratar de contribuir al entendimiento de su comportamiento.

2.6.- Retos en la síntesis y caracterización electroquímica de nanopartículas de magnetita.

Con los trabajos mencionados anteriormente se puede apreciar que los esfuerzos actuales están encaminados para lograr un mejor control en el tamaño de partícula, ya que esta característica permitiría un uso más generalizado, específicamente se emplearían de manera más confiable en aplicaciones biomédicas. El segundo problema es que existe poca información sobre el comportamiento electroquímico de las nanopartículas de magnetita, lo cual ayudaría a tener un mejor entendimiento de las nanopartículas que a la vez permita mejorar el proceso de síntesis.

El presente trabajo de investigación plantea estudiar el efecto del potencial y la adición de surfactantes al sistema de síntesis sobre las características de las nanopartículas sintetizadas electroquímicamente, enfocándonos en el análisis del tamaño de partícula y la distribución de dicho tamaño, además del magnetismo de saturación y propiedades electroquímicas. Se espera que el producto sintetizado presente diferentes características de acuerdo a las diferentes condiciones de síntesis, que permita

plantear algunas correlaciones que ayuden a tener un mejor control en el proceso de síntesis.

A partir de los métodos descritos en la bibliografía se propone un nuevo método de síntesis que consiste en la aplicación de pulsos de potencial asimétricos, los cuales se prevé harán más eficiente el proceso de síntesis.

Con la realización del presente trabajo de investigación se aportará información que permitirá sintetizar nanopartículas de magnetita de tamaño controlado, útil para diversas aplicaciones, incluyendo las biomédicas. Las referencias bibliográficas más recientes nos indican que el material sintetizado que cumpla con las características de fases cristalográficas, tamaño, distribución de tamaño y magnetismo adecuados, pueden ser empleados en biomedicina, particularmente para el acarreo de fármacos o tratamientos de hipertermia.

Como ya se mencionó, en caso de usar surfactantes durante la síntesis, en aplicaciones biomédicas se deben emplear materiales biocompatibles. Aunque durante el desarrollo del proyecto no se plantean pruebas de biocompatibilidad, se planea utilizar surfactantes que, de acuerdo con las referencias, no presentan problemas de biocompatibilidad, permitiendo obtener información importante y encaminada a una aplicación a mediano plazo.

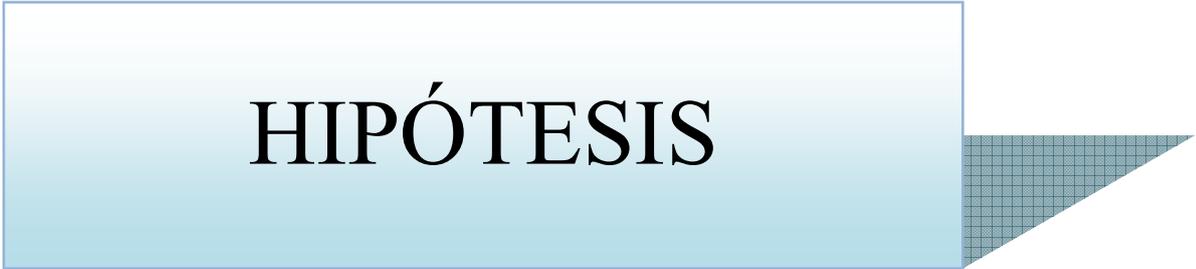
2.7.- Referencias.

- [1] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2 ed., WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] L.I. Cabrera Lara, *Síntesis Electroquímica y Caracterización de Nanopartículas de Magnetita. Generación de Materiales Híbridos*, in: Instituto de Investigaciones Científicas, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, 2008, pp. 323.
- [3] Z. Nagy, *Electrochemical Synthesis of Inorganic Compounds. A Bibliography*, Plenum Press, New York, 1985.
- [4] R.J. Harrison, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99 (2002).
- [5] D.R. Askeland, P.P. Phulé, *The Science and Engineering of Materials*, Thomson, Toronto, 2006.
- [6] S. Franger, P. Berthet, O. Dragos, R. Baddour-Hadjean, P. Bonville, J. Berthon, *Journal of Nanoparticle Research*, 9 (2007) 14.
- [7] A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth, *Angewandte Chemie*, 46 (2007) 23.
- [8] P. Tartaj, M.d.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C.J. Serna, *Journal of physics D: applied physics*, 36 (2003) 16.
- [9] G. Marinescu, L. Patron, D.C. Culita, C. Neagoe, C.I. Lepadatu, I. Balint, L. Bessais, C.B. Cizmas, *Journal of Nanoparticle Research*, 8 (2006) 7.
- [10] I. Martínez-Mera, M.E. Espinosa-Pesqueira, R. Pérez-Hernández, J. Arenas-Alatorre, *Materials Letters*, 61 (2007) 5.

- [11] A. Angermann, J. Töpfer, *J Mater Sci*, 43 (2008) 8.
- [12] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 6.
- [13] R.F.C. Marques, C. Garcia, P. Lecante, S.J.L. Ribeiro, L. Noé, N.J.O. Silva, V.S. Amaral, A. Millán, M. Verelst, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (2008) 5.
- [14] J. Chumming, L. Xiangqin, *J Solid State Electrochem*, 13 (2009) 6.
- [15] M. Ibrahim, K.G. Serrano, L. Noe, C. Garcia, M. Verelst, *Electrochimica Acta*, 55 (2009) 4.
- [16] A.S. Teja, P.-Y. Koh, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55 (2009) 24.
- [17] E.M. Múzquiz-Ramos, D.A. Cortés-Hernández, J.C. Escobedo-Bocardo, A. Zugasti-Cruz, *Ceramics International*, 38 (2012) 8.
- [18] C. Tsouris, D.W. DePaoli, J.T. Shor, M.Z.-C. Hu, T.Y. Ying, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177 (2001) 11.
- [19] T.-Y. Ying, S. Yiacoumi, C. Tsouris, *Journal of dispersion science and technology*, 23 (2002) 8.
- [20] T. Osaka, H. Iida, S. Tominaka, T. Hachisu, *Israel Journal of Chemistry*, 48 (2008) 15.
- [21] E.L. Pastor-Galeano, Contribución al estudio del comportamiento de silicio poroso nanoestructurado en fluidos corporales simulados para el desarrollo de nuevos materiales biocompatibles y biodegradables, in: *Física Aplicada*, Universitat Politècnica de València, Valencia, 2008.
- [22] A. Hajdú, E. Tombácz, E. Illés, D. Bica, L. Vékás, *Progress Colloid Polymers Science*, 135 (2008) 9.
- [23] L.A. García-Cerda, O.S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo, R. Saldívar-Guerrero, *Superficies y Vacío*, 16 (2003) 4.
- [24] V.G. Belikov, A.G. Kuregyan, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 38 (2004) 4.
- [25] S. Gustafsson, A. Fornara, F. Ye, K. Petersson, C. Johansson, M. Muhammed, E. Olsson, *Materials Science*, 2 (2008) 2.
- [26] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fählng, R. Felix, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 201 (1999) 7.
- [27] W. Tan, S. Santra, P. Zhang, R. Tapeç, J. Dobson, Coated nanoparticles, in, United States, 2003.
- [28] Q. Wang, H. Yang, *Journal of Nanoparticle Research*, 11 (2009) 9.
- [29] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nature Materials*, 3 (2004) 5.
- [30] E.M. Múzquiz-Ramos, D.A. Cortés-Hernández, J. Escobedo-Bocardo, *Materials Letters*, 64 (2010) 3.
- [31] Y. Lu, Y. Yin, B.T. Mayers, Y. Xia, *Nano Letters*, 2 (2002) 4.
- [32] L. Gill, A. Ballesteros, *Trends in Biotechnology*, 18 (2000) 15.
- [33] Y. Zhu, Q. Wu, *Journal of Nanoparticle Research*, 1 (1999) 4.
- [34] F. Zhang, Z. Su, F. Wen, F. Li, *Colloid Polym Sci*, 286 (2008) 5.
- [35] C. Pascal, J.L. Pascal, F. Favier, M.L.E. Moubtassim, C. Payen, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 7.
- [36] C. Tsouris, D.W. DePaoli, J.T. Shor, Method and apparatus to electrolytically produce high-purity magnetite particles, in, UT Battelle, LLC, US, 2001, pp. 9.
- [37] Y.-C. Weng, I.A. Rusakova, A. Baikalov, J.W. Chen, N.-L. Wu, *J. Mater. Res.*, 20 (2004) 6.
- [38] S. Franger, P. Berthet, J. Berthon, *J. Solid State Electrochemistry*, 8 (2004) 6.
- [39] L.J. Vulicevic, N. Ivanovic, N. Popovic, M. Novakovic, M. Popovic, M. Mitric, V. Andric, D. Babic, *Journal of Microscopy*, 232 (2007) 5.
- [40] F.J. Santos, L.C. Varanda, L.C. Ferracin, M.J. Jr., *J. Phys. Chem.*, 112 (2008) 6.
- [41] A. Pailleret, N.T.L. Hien, D.T.M. Thanh, C. Deslouis, *J. Solid State Electrochemistry*, 11 (2007) 9.
- [42] B. Zhang, J. Xing, L. Huizhou, *Front. Chem. Eng. China*, 1 (2007) 6.
- [43] H. Yue-hua, L. Jian-Ping, X. Jing, W. Dian-zuo, *J. Cent. South Univ. Technol.*, 15 (2008) 6.
- [44] T. Theppaleak, G. Tumcharern, U. Wichai, M. Rutnakornpituk, *Polym. Bull.*, 63 (2009) 12.
- [45] A. Skumiel, A. Jozefczak, H. T., Investigation of magnetic and hyperthermic effects in ferrofluids with PEG biocompatible surfactant, in: *11th Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions*, IOP Publishing Ltd, 2009, pp. 4.
- [46] X. Liu, M. Kaminski, Y. Guan, H. Chen, H. Liu, R.A. J., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2006) 6.
- [47] H.P. de Oliveira, C.A.S. Andrade, C.P. de Melo, *Journal of Colloid and Interface Science*, 319 (2008) 9.
- [48] H.L. Liu, S.P. Ko, J.H. Wu, M.H. Jung, J.H. Min, J.H. Lee, B.H. An, Y.K. Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310 (2007) 3.

- [49] P.D. Allen, N.A. Hampson, G.J. Bignold, *J. Electroanal. Chem.*, 99 (1979) 11.
- [50] P.D. Allen, N.A. Hampson, G.J. Bignold, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 11.
- [51] P. Encinas, L. Lorenzo, M.L. Tascón, M.D. Vázquez, P. Sánchez-Batanero, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 371 (1994) 6.
- [52] C.M. Das, M. Sudersanan, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003) 6.

HIPÓTESIS



3.- Hipótesis.

El tamaño de partícula de la magnetita y su distribución pueden ser controladas finamente durante la síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita, modificando el potencial y la naturaleza y concentración de surfactantes.

OBJETIVOS



4.- Objetivos.

4.1.- Objetivo general.

Estudiar la síntesis de nanopartículas de magnetita por métodos electroquímicos para optimizar su obtención con las propiedades adecuadas para aplicaciones biomédicas.

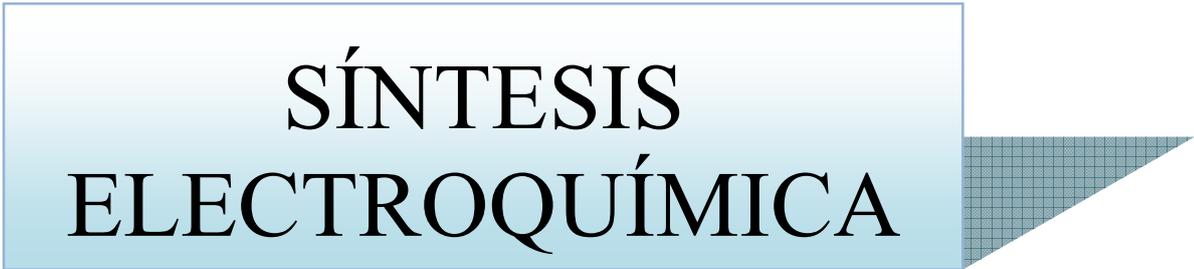
4.2.- Objetivos específicos.

- ❖ Proponer y realizar la síntesis de nanopartículas de magnetita por un método electroquímico de pulsos asimétricos.

- ❖ Estudiar el efecto del potencial y surfactantes biocompatibles sobre las características de las nanopartículas de magnetita.

- ❖ Caracterizar las nanopartículas de magnetita por métodos espectroscópicos, electroquímicos y propiedades magnéticas.

SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA



5.- Síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita.

5.1.- Antecedentes.

Ya se ha reportado la síntesis electroquímica de magnetita [1, 2] y también el uso de materiales que ayuden a proteger las partículas sintetizadas para evitar la oxidación y la aglomeración [3-6]; sin embargo, el análisis de estas referencias indica que hay varios aspectos que se pueden mejorar. Considerando esta información se propone el estudio sistemático del proceso de síntesis electroquímico para lograr un mejor entendimiento y proponer una optimización del mismo y después optimizar la síntesis adicionando surfactantes biocompatibles al medio electrolítico. El objetivo del estudio es obtener nanopartículas de magnetita estables químicamente, cuyo tamaño sea controlado y modulado, para que puedan emplearse en biomedicina.

5.1.1.- Análisis crítico del mecanismo de síntesis.

En las referencias bibliográficas se encuentran básicamente 2 propuestas de mecanismos de reacción para describir la formación de magnetita por método electroquímico. En los siguientes párrafos se describirán y se realizará una discusión sobre cada uno de ellos, enfatizando los puntos en donde existen algunas incongruencias y aquellos que sustentan la propuesta de un método diferente a los ya reportados, mismo que se describirá en la parte final de esta misma sección.

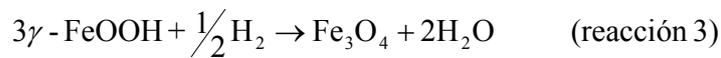
El *primer mecanismo* de reacción planteado sugiere que la magnetita es producida a partir de un oxihidróxido como especie intermedia. En su artículo sobre la síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita en disoluciones acuosas alcalinas empleando diversos agentes complejantes, Franger [2] indica que existen 3 reacciones involucradas durante la formación de la magnetita: En primer lugar existe la oxidación electroquímica del ánodo de hierro, para la formación de la especie intermediaria, el oxyhidróxido lepidocrocita (reacción 1).



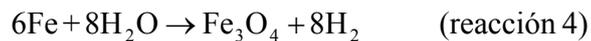
Esta reacción es favorecida debido a que se tiene la disolución en medio básico, lo que implica un exceso de iones hidroxilo. Simultáneamente, en el cátodo se realiza la electrólisis del agua (reacción 2), generando por cada mol de agua 1 mol de iones hidroxilo y medio mol de hidrógeno gaseoso.



De acuerdo al primer mecanismo, este gas hidrógeno es el que reduce parcialmente el oxihidróxido mediante una reacción química en el seno de la disolución para formar la magnetita, de acuerdo con la reacción 3.

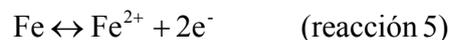


De manera que la reacción global es la indicada en la reacción 4:



Analizando esta propuesta de mecanismo, se tiene la dificultad de que el agente reductor es el hidrógeno en forma de gas, infiriendo que las burbujas de este gas deben viajar del cátodo hacia el seno de la disolución para reaccionar. Esta situación es poco probable debido a que, como es bien sabido, las burbujas usualmente coalescen rápidamente y abandonan el medio acuoso al separarse del electrodo.

El *segundo mecanismo* de reacción, propuesto por Ying [1] y apoyado por Cabrera [7], señala que la magnetita es formada mediante la reducción electroquímica del hidróxido férrico, el cual es la especie intermediaria. De acuerdo a este mecanismo, los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} son generados en el ánodo, tal como se indica en las reacciones 5 y 6.



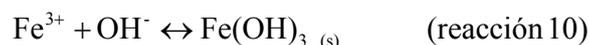
Simultáneamente, en el cátodo ocurren varias reacciones que incrementan el pH interfacial. En primer lugar se presenta la reducción del protón (reacciones 7 y 8) y en consecuencia el cambio local en la acidez de la solución, en la región cercana al electrodo:



Este mecanismo también indica que estas dos reacciones se realizan simultáneamente a la electrólisis del agua (reacción 9), en donde se genera gas hidrógeno e iones hidroxilo, lo que también incrementa el pH interfacial.



De acuerdo con Cabrera [7], los iones hidroxilo generados en el cátodo viajan a la superficie del ánodo por difusión, generando el medio básico necesario para la formación del hidróxido férrico, la cual se favorece cuando el pH de la disolución se incrementa hasta 9. Esta formación del intermediario ocurre mediante la reacción química 10:

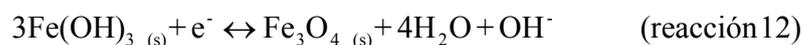


Enseguida, de acuerdo con esta propuesta de mecanismo, el hidróxido férrico debe viajar por difusión ahora hacia la superficie del cátodo, en donde si el pH de la disolución está entre 8 y 9, se puede reducir parcialmente capturando un electrón para formar la magnetita, mediante la reacción electroquímica 11:



Examinando esta segunda propuesta de mecanismo, nos encontramos con dos puntos que parecerían incongruentes:

1. El hidróxido férrico debe viajar por difusión hacia el cátodo para reducirse; pero este hidróxido es un material sólido (indicado en las reacciones de los autores), por lo cual es difícil imaginar que difunda en la disolución para llegar al cátodo sin precipitarse en el camino.
2. En la reacción de reducción del intermediario (reacción 11) se necesitan protones, los cuales son muy escasos en la interfase catódica, ya que se consumen en las reacciones 7 y 8. De hecho, en esta interfase existen mayoritariamente iones hidroxilo (reacción 9), por lo que esta reducción probablemente es mejor representada mediante la reacción 12:



Otro aspecto importante y que se menciona, tanto en los dos mecanismos descritos anteriormente, como en la patente de Tsouris [8], es el énfasis colocado en la separación de los electrodos, la cual se maneja como una “*habilidad del arte*”. Se destaca el hecho de que la distancia que separe los electrodos debe ser alrededor de 5 centímetros, demostrando incluso que a distancias mayores la magnetita no se formará [2]. Esto puede generarse, tanto por el aumento de la caída de potencial debida al electrolito entre los dos electrodos, como por el incremento en la distancia que tienen que recorrer las especies que se está suponiendo difunden entre los electrodos.

Con este análisis se pone en evidencia que existen aún aspectos no resueltos sobre el verdadero mecanismo de síntesis de la magnetita, de donde resulta importante realizar un estudio sistemático para tratar de aclarar el proceso. Al mismo tiempo, esta información nos sirve para proponer la formulación de un nuevo método de síntesis electroquímica de magnetita en tamaño nanométrico, el cual consiste en la aplicación de pulsos de potencial a electrodos de hierro, de manera que los electrodos de trabajo y auxiliar se desempeñen como ánodo y cátodo cíclicamente durante el tiempo de duración del experimento. La intención de esta metodología es facilitar los procesos de transporte de materia de ánodo a cátodo, mejorando el aprovechamiento de energía y generando la magnetita en ambos electrodos.

5.1.2.- Método propuesto mediante pulsos de potencial asimétricos.

Tomando como base el mecanismo propuesto por Ying [1] (el segundo mecanismo de los discutidos anteriormente), se ha propuesto un nuevo método que consiste en la aplicación de pulsos de potencial asimétricos, para que cada electrodo funcione alternadamente como ánodo y cátodo, y en consecuencia, las especies no tengan que difundir una larga distancia para reaccionar. Para describir el proceso de formación de la magnetita por esta nueva vía propuesta, se toman como base las reacciones mostradas en la sección anterior y el comportamiento se divide en pulso 1 y pulso 2.

- Pulso 1.- Durante el primer pulso se aplica un sobrepotencial anódico al electrodo de trabajo (ET), ocurriendo la formación consecutiva de los iones ferroso y férrico (reacciones 5 y 6). Aparte, pero simultáneamente, el electrodo auxiliar (EA) funciona como cátodo y genera gas hidrógeno e iones hidroxilo mediante la hidrólisis del agua (reacción 9). Los iones generados en las respectivas reacciones son abundantes en las interfases correspondientes y empiezan a difundir, debido al gradiente de concentración, hacia el seno de la disolución.
- Pulso 2.- Para realizar este segundo pulso se invierte la polaridad de los electrodos, de forma que ahora el ET funciona como cátodo y el EA trabaja como ánodo. En la interfase del ET se favorece ahora la formación de gas hidrógeno e iones hidroxilo (reacción 9), los cuales pueden reaccionar para formar una especie férrica, ya sea con el hierro del electrodo para formar el oxyhidróxido (reacción 1) o con los iones de hierro generados durante el pulso 1 y que se encuentran cercanos, para formar el hidróxido férrico (reacción 10). En esta propuesta se sugiere que esta especie férrica es reducida químicamente de manera parcial para formar la magnetita (reacción 3, la cual es posible ya que existe la presencia de gas hidrógeno en esa interfase) o electroquímicamente durante este mismo segundo pulso, ya sea que el intermediario sea el propio oxihidróxido (reacción 13) [9] o el hidróxido férrico (reacción 12).



Este método propuesto involucra una especie férrica distinta a las propuestas en los métodos más aceptados, y energéticamente hablando sería más eficiente que los métodos reportados debido a que se minimizan los efectos de transporte de materia de una interfase a otra considerados en los mecanismos descritos.

Ahora las preguntas obvias inmediatas son: ¿qué valores de potencial son los adecuados para realizar los pulsos? y ¿cuánto tiempo deben durar? Para responder estas interrogantes se plantearon estudios básicos voltamperométricos y cronoamperométricos que se describen a continuación.

5.2.- Condiciones experimentales.

5.2.1.- Verificación del funcionamiento del método.

5.2.1.1.- Estudio voltamperométrico y cronoamperométrico.

Se utilizó una celda convencional de 3 electrodos de 50 mL de capacidad. Los electrodos empleados fueron 1 cm² de una placa de hierro de alta pureza (marca Goodfellow, 99.5 % de pureza) como ET, como EA se utilizaron 4 cm² de Paladio de alta pureza (Strem Chemical, 99.95 % de pureza). Como electrodo de referencia (ER) se utilizó el de mercurio – sulfato mercurioso (SSE por sus siglas en inglés). El medio electrolítico empleado fue KCl 0.5 M. Cabe señalar que en el estudio voltamperométrico se utilizaron también disoluciones de FeCl₂ y FeCl₃. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica.

La distancia entre los electrodos se fijó a 3 cm para todos los experimentos.

Antes de cada experimento se dejaba estabilizar el potencial del sistema hasta que existiera un cambio menor a 10 mV por minuto, transcurriendo aproximadamente 5 minutos.

Se realizaron estudios voltamperométricos a 2 mV/s, tanto en sentido catódico como en anódico, en KCl solo y en sales de cloruro ferroso y férrico disueltos en la misma disolución de KCl con la intención de identificar y seleccionar los potenciales de reducción y oxidación de los iones de hierro. Para seleccionar el tiempo de duración de los pulsos se realizaron estudios cronoamperométricos.

5.2.1.2.- Diseño de experimentos.

Con la información sobre los potenciales y tiempos de duración de los pulsos, se generó un diseño de experimentos usando el programa JMP4 de SAS institute Co, empleando un modelo exponencial 2ⁿ, donde n es el número de variables involucradas, 4 en este caso: potencial anódico, potencial catódico, tiempo anódico y tiempo catódico. Se seleccionaron un valor superior y uno inferior para cada variable arriba mencionada, además de un punto intermedio. Finalmente se requirió cada experimento por duplicado, obteniendo así un diseño de experimentos de 34 pruebas.

El tiempo total de cada experimento se mantuvo constante a 1 hora de duración, realizando los ajustes necesarios en el número de ciclos que deberían aplicarse.

5.2.1.3.- Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas de magnetita.

Para obtener los polvos y poder realizar la caracterización fisicoquímica por las técnicas seleccionadas, el producto sintetizado en medio acuoso fue centrifugado (centrífuga Hermle, modelo Z206A) 3 veces con agua y 1 liofilizado final con etanol a 5 000 rpm durante 15 minutos en cada ocasión. La parte sólida se liofilizó (liofilizador Labconco, Freezone 2.5) durante 60 minutos y las muestras se almacenaron en viales sellados.

5.2.1.3.1.- Difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica fue empleada para identificar las fases cristalinas presentes en los polvos de óxidos de hierro, realizando el difractograma de 20° a 90° en 2θ, empleando un difractómetro Bruker D8 advance, con una lámpara de CuK_{α1}.

Con la finalidad de minimizar la posible oxidación de las fases presentes en el producto al estar en contacto con el aire, recordando que las partículas no están protegidas por ningún material (por ejemplo algún surfactante), la caracterización por DRX se realizó inmediatamente después de haber obtenidos los polvos.

Los difractogramas fueron empleados también para estimar el tamaño del cristal empleando la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{ecuación 1}$$

Donde d es la longitud promedio del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación (1.54060 Å), β es el ancho a media altura del pico y θ es la posición del máximo del pico de difracción.

5.2.1.3.2.- Microscopia electrónica de transmisión (MET).

Esta técnica se empleó para analizar el tamaño y la forma de las partículas, haciendo uso de un MET marca JEM, modelo 1230 JEOL. La preparación de muestra consistió en realizar una suspensión de los polvos sonicándolos durante 10 minutos en etanol y colocando una gota de esta suspensión en una rejilla de cobre recubierta con carbón. Se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente antes de colocar la muestra en la cámara del MET. El tamaño de partícula promedio y su distribución fue estimado al medir el diámetro de al menos 120 partículas, apoyados con el software comercial Digimizer.

5.2.1.3.3.- Espectroscopia de energía dispersa (EED).

Se utilizó el mismo equipo y mismas muestras que las utilizadas para la medición por MET, ya que están acoplados. Se midió por EED para obtener información sobre la presencia y proporción de elementos en la superficie de las partículas, lo cual puede contribuir a la identificación de las fases cristalográficas presentes en los polvos.

5.2.1.4.- Electrodo auxiliar en uno y dos compartimentos.

De manera convencional, es decir un compartimento, se utilizó una celda de 3 electrodos de 50 mL de capacidad. Los electrodos empleados fueron 1 cm² de una placa de hierro de alta pureza (marca Goodfellow, 99.5 % de pureza) como electrodo de trabajo (ET) y como electrodo auxiliar (EA). El medio electrolítico empleado fue KCl 0.5 M. Como electrodo de referencia (ER) se utilizó el electrodo de sulfatos saturado (SSE por sus siglas en inglés).

Para los experimentos en donde se desea conocer el comportamiento del EA, se introdujo en la misma celda un segundo electrodo de referencia de SSE, y se conectó a un multímetro Fluke 273 para monitorear y registrar el potencial de dicho electrodo.

La distancia entre los electrodos se fijó a 3 cm para todos los experimentos. Se cuidó también mantener la misma distancia entre los ET y ER que entre EA y el ER2.

En la figura 5.1 se presenta un esquema del montaje experimental para realizar este tipo de mediciones.

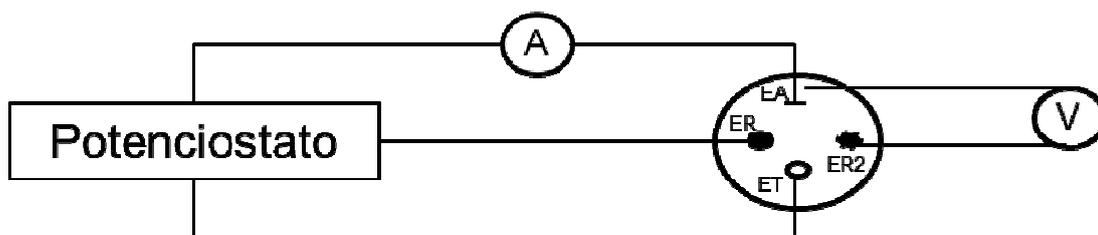


Figura 5.1.- Esquema del montaje experimental para la medición del potencial del EA en paralelo con la aplicación de los pulsos de potencial en el ET.

Donde A y V son medidores de corriente y diferencia de potencial respectivamente, ET, EA, ER y ER2 son la representación de los electrodos de trabajo, auxiliar, referencia y referencia 2 respectivamente.

Para las mediciones de potencial en compartimentos separados se empleó un puente de vidrio con agar salino, y las conexiones se realizaron tal como se describe en la figura 5.2.

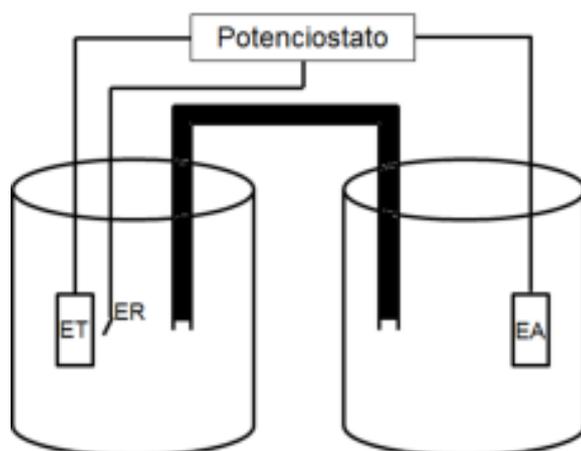


Figura 5.2.- Esquema del montaje experimental para la aplicación del método de pulsos de potencial en compartimentos separados.

5.2.1.5.- Rendimiento gravimétrico del método de pulsos de potencial.

Se utilizó una celda convencional de 3 electrodos de 50 mL de capacidad. Los electrodos empleados fueron 1 cm² de una placa de hierro de alta pureza (marca Goodfellow, 99.5 % de pureza) como ET y como EA. Como ER se utilizó el SSE. El medio electrolítico empleado fue KCl 0.5 M.

La distancia entre los electrodos se fijó a 3 cm para todos los experimentos.

Para realizar las mediciones de masa de los electrodos y el material sintetizado se empleó la balanza marca Precisa con alcance de 320 g, con certificado de calibración vigente. Se consideró como 100 % de eficiencia el hecho ideal de que toda la masa perdida por los electrodos de hierro se transformara en magnetita.

5.2.2.- Síntesis con surfactantes biocompatibles.

5.2.2.1.- Estudio voltamperométrico y cronoamperométrico.

Se realizaron los experimentos en las mismas condiciones descritas en la sección 5.2.1.1, pero al medio de KCl se le adicionaron tres surfactantes biocompatibles a tres concentraciones seleccionadas.

5.2.2.2.- Diseño de experimentos.

Con la información sobre los potenciales y tiempos de duración de los pulsos se generó un diseño de experimentos usando el programa jmp4 de SAS institute Co, empleando un modelo de 2^n , donde n es el número de variables involucradas, 3 en este caso: tipo de surfactante, concentración de surfactante y potencial anódico. Se seleccionaron un valor superior y uno inferior para cada variable, además de un punto intermedio. Finalmente se requirió un duplicado para cada experimento, obteniendo así un diseño de experimentos de 38 pruebas. Se consideraron como constantes el pulso catódico y su duración, así como el tiempo de duración del pulso anódico.

Para tener un punto de comparación más adecuado para los resultados en presencia de surfactantes, se realizaron 2 síntesis por separado de este diseño de experimentos, en donde se aplicaron los pulsos de potencial seleccionados pero en ausencia de surfactante. El tiempo total de cada experimento se mantuvo constante a 2 horas de duración.

5.2.2.3.- Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas de magnetita.

5.2.2.3.1.- DRX, MET, EED.

Para estos análisis se consideran las mismas condiciones experimentales que las descritas en la sección de verificación del método.

5.2.2.3.2.- Espectrocolorimetría.

Debido a que todos los polvos presentan una tonalidad de color negro diferente, se empleó esta técnica para cuantificar el color. El equipo utilizado es un espectrocolorímetro de esfera integrante, marca x-rite, modelo SP64, con un iluminante estándar D65 a 10 grados de visión. La muestra se coloca en un contenedor de vidrio y se pone en contacto con el sensor del equipo hasta que éste se estabiliza y arroja el resultado de la medición.

El equipo proporciona 3 coordenadas L , a y b , que ubican el color en una esfera. La coordenada L está directamente relacionada con el color negro, entre más cercano sea a cero, más negro es el color, pero es importante notar que esta coordenada es influenciada por los otros 2 valores. Por esta razón, aunque esta coordenada da una buena aproximación de cual color es negro, se realiza la operación matemática:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

Donde ΔE es una diferencia que engloba las 3 coordenadas y las diferencias ΔL , Δa y Δb se refieren a diferencias del valor reportado respecto a una referencia, en este caso al comparar contra el negro absoluto, las diferencias son contra 0 en las 3 coordenadas.

5.2.2.3.3.- Magnetismo de saturación (Ms).

Aunque todas las muestras responden a la fuerza de un imán, indicando que presentan magnetismo, la fuerza de atracción es diferente. Para caracterizar el grado de magnetismo se empleó esta técnica que cuantifica el magnetismo de cada polvo. La medición del magnetismo de saturación se realizó empleando un magnetómetro de muestra vibrante, marca LDJ, modelo 9600. Las muestras se colocaron en el sensor del equipo y se sometió a un campo máximo de 15 kOe.

5.3.- Resultados y discusión.

5.3.1.- Comprobación del método.

Como una primera etapa del proceso de estudio del sistema, se realizaron experimentos con la intención de comprobar que el método que se está proponiendo funciona y se generan efectivamente las nanopartículas de magnetita.

5.3.1.1.- Estudio voltamperométrico.

Los resultados del barrido en sentido catódico son mostrados en la figura 5.3.

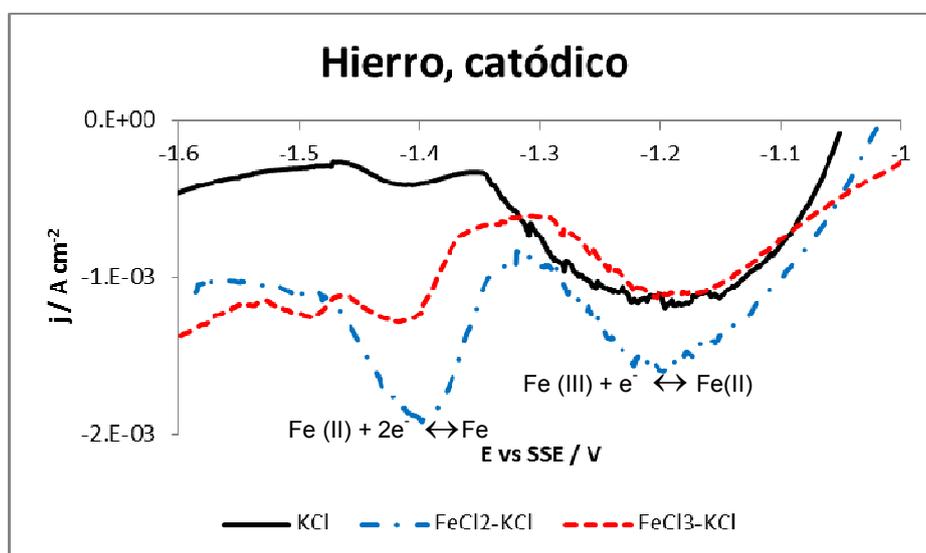


Figura 5.3.- Voltamperometría lineal en sentido catódico obtenida para el electrodo de hierro en KCl, FeCl₂ en KCl y FeCl₃ en KCl (negro, azul y rojo respectivamente), velocidad de barrido de 2 mV s⁻¹.

Es posible observar en las 3 curvas 2 picos discernibles. El primero de ellos es ancho y presenta un máximo a -1.2 V vs SSE. De acuerdo a la literatura esta señal es atribuible a la reducción del ión férrico a ferroso. El hecho de que el pico sea ancho se puede deber a la existencia de diferentes estructuras que contienen el ión férrico. El segundo pico es menos ancho y presenta el máximo a -1.4 V vs SSE. Esta señal se ha asignado a la reducción del ión ferroso a hierro metálico [10, 11].

La presencia de ambos picos en los voltamperogramas, tanto en ausencia, como en presencia de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en disolución, sugiere que el electrolito por sí mismo está oxidando ligeramente al hierro metálico del electrodo hasta especies férricas, dado que se deja estabilizar el sistema durante aproximadamente 5 minutos y la disolución tiene un pH de aproximadamente 5.8.

Basados en estos resultados, se seleccionaron 2 valores de potencial catódico para realizar un diseño de experimentos y evaluar el efecto del valor del pulso sobre la síntesis. Se seleccionaron -1.2 V y -1.4 V vs SSE como valores de ensayo para la variable de *potencial del pulso catódico*.

En la figura 5.4 se muestran los voltamperogramas obtenidos durante el barrido en sentido anódico.

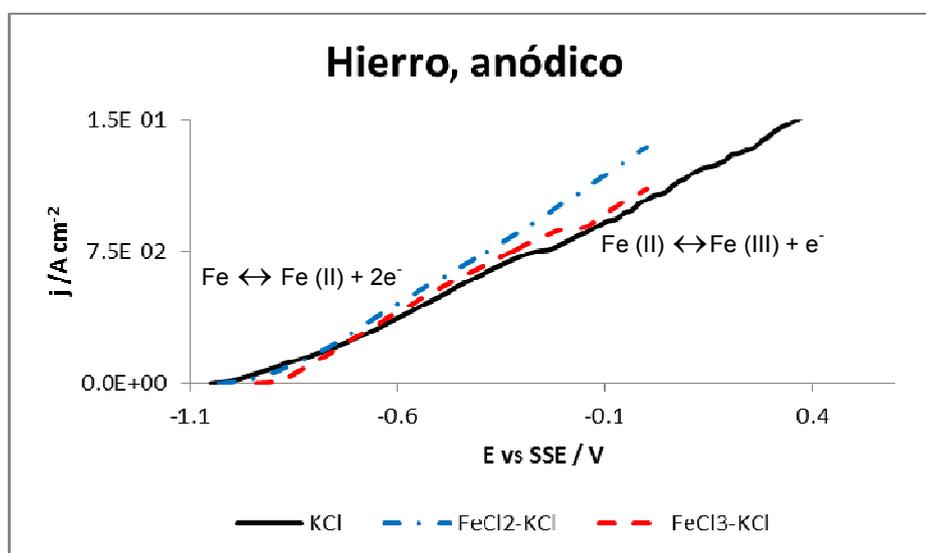


Figura 5.4.- Voltamperometría lineal en sentido anódico obtenida para el electrodo de hierro en KCl, FeCl_2 en KCl y FeCl_3 en KCl (negro, azul y rojo respectivamente), velocidad de barrido de 2 mV s^{-1} .

En estas gráficas no es posible observar ningún pico de oxidación claramente, sin embargo, sí es posible observar un ligero cambio de pendiente a aproximadamente -0.3 V vs SSE. Esto sugiere un probable cambio en el proceso de oxidación, posiblemente antes del cambio de pendiente se favorece la formación de iones de Fe^{2+} y después del cambio se favorece la formación de iones Fe^{3+} . Debido a que no es evidente la asignación de reacciones, como ya se ha asentado en la literatura [9-12], y con el propósito de

investigar el efecto de este potencial sobre la síntesis de magnetita, se seleccionaron valores de potencial alrededor de -0.3 V vs SSE, seleccionando -0.7 V y +0.3 V vs SSE. Es importante señalar que durante el transcurso de este experimento se observaron burbujas generadas en el EA, evidenciando también la electrólisis del agua.

5.3.1.2.- Estudio cronoamperométrico.

Se realizaron los estudios aplicando el potencial de interés al ET y observando el comportamiento de la corriente. En la figura 5.5 se muestra el resultado de los pulsos en sentido catódico. En la figura 5.5.a se presentan los resultados para un pulso de -1.2 V vs SSE y en la 5.5.b para el pulso de -1.4 V vs SSE.

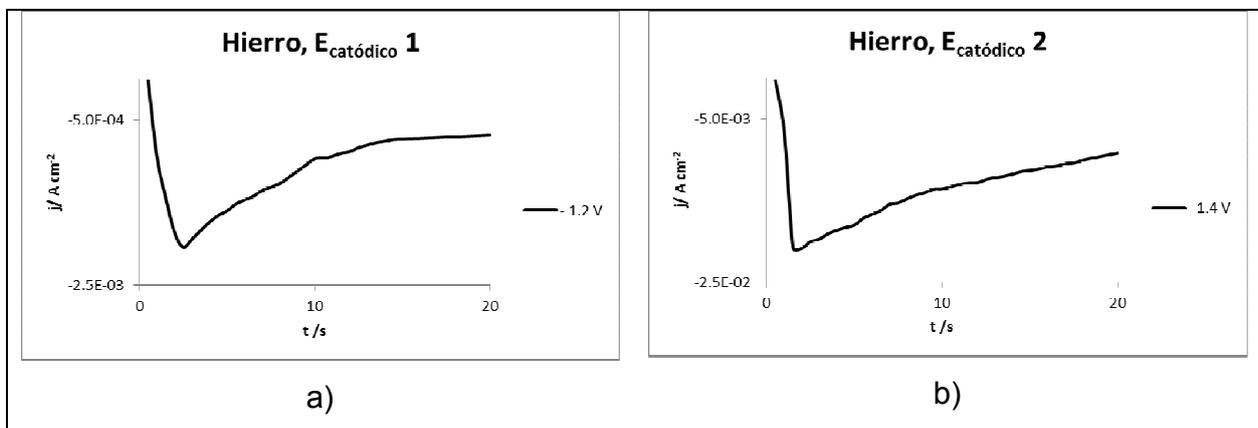


Figura 5.5.-Comportamiento de la corriente al aplicar los pulsos de potencial catódicos de interés, a) 1.2 V y b) -1.4 V.

Se aprecia en la figura 5.5 que al aplicar un mayor sobrepotencial se obtiene una mayor densidad de corriente y una pendiente de incremento de la misma más pronunciada, lo cual es lo esperado. Se observa también que, como era previsible, la corriente se incrementa abruptamente al inicio del experimento para después empezar a disminuir. Esto indica que el proceso está empezando a ser controlado por difusión, situación que se desea evitar en esta propuesta de método de síntesis. Por esta razón se seleccionaron tiempos de 1 y 3 segundos, respectivos a tiempos considerados suficientemente pequeños para mantener al sistema en control por transferencia de carga, y no por difusión.

En la figura 5.6 se observan los resultados de las cronoamperometrías realizadas en los potenciales anódicos seleccionados.

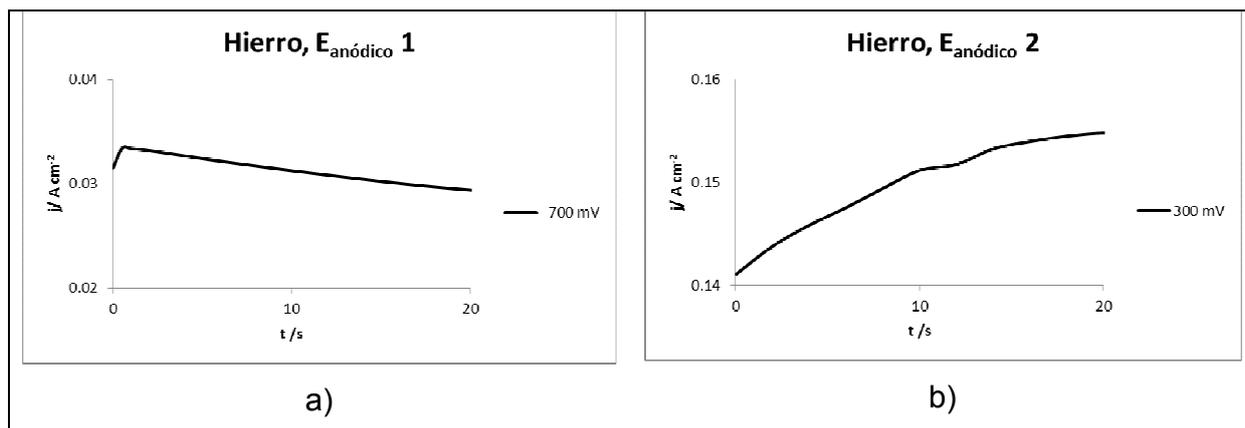


Figura 5.6.-Comportamiento de la corriente al aplicar los pulsos de potencial anódicos de interés.

En este caso, al igual que en los pulsos catódicos, al aplicar un mayor sobrepotencial se obtiene una mayor densidad de corriente. En la figura 5.6a se observa que la corriente se incrementa abruptamente para después empezar a disminuir, sin embargo en la figura 5.6b no se observa este comportamiento. A estos tiempos es posible ver solamente el inicio de una meseta de corriente, indicando que probablemente el proceso es más complicado y están ocurriendo más procesos de manera simultánea. Al hacer este experimento durante más tiempo, sí se aprecia la disminución de corriente, como se muestra en la gráfica de la figura 5.7.

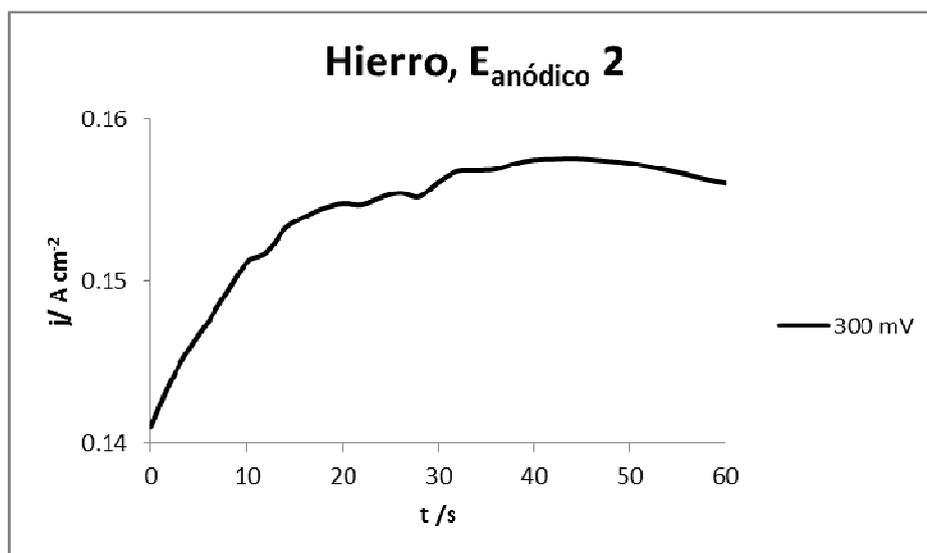


Figura 5.7.- Comportamiento de la corriente al mayor sobrepotencial anódico durante el primer minuto.

Como ya se comentó anteriormente, en esta propuesta de síntesis de magnetita se desea evitar en la medida de lo posible que el proceso sea limitado por difusión, razón por la cual se seleccionaron tiempo de 2 y 5 segundos como tiempos de trabajo para la aplicación de los pulsos anódicos.

5.3.1.3.- Diseño de experimentos.

Los valores de potencial de los pulsos y tiempo de duración de dichos pulsos seleccionados a partir de los estudios volta- y crono- amperométricos, son mostrados en la tabla 5.1.

Tabla 5.1.- Valores de pulso de potencial (vs SSE) y tiempo de duración seleccionados.

Catódico	Anódico
Pulso 1: -1.2 V vs SSE	Pulso 1: -0.7 V vs SSE
Pulso 2: -1.4 V vs SSE	Pulso 2: +0.3 V vs SSE
Tiempo 1: 1 s	Tiempo 1: 2 s
Tiempo 2: 3 s	Tiempo 2: 5 s

Con estas variables se desarrolló un diseño de experimentos, obteniendo el esquema de ensayos mostrado en la tabla 5.2.

Tabla 5.2.- Diseño de experimentos obtenido.

consecutivo	Patrón	E anódico /V	E catódico /V	t anódico /s	t catódico /s
1	-++	-0.7	-1.2	2	3
2	+---	0.3	-1.4	2	1
3	+++	0.3	-1.4	5	3
4	++-	-0.7	-1.2	5	1
5	---+	-0.7	-1.4	2	3
6	--++	-0.7	-1.4	5	3
7	+--+	0.3	-1.4	5	1
8	+++-	0.3	-1.2	5	1
9	+++	0.3	-1.4	5	3
10	-+++	-0.7	-1.2	5	3
11	++-	0.3	-1.2	2	1
12	+++	0.3	-1.2	2	3
13	-+-	-0.7	-1.2	2	1
14	+--	0.3	-1.4	2	3
15	-+++	-0.7	-1.2	5	3
16	0	-0.2	-1.3	3.5	2
17	+--	0.3	-1.4	5	1
18	+++	0.3	-1.2	2	3
19	--+	-0.7	-1.4	5	1
20	+--	0.3	-1.4	2	3
21	--++	-0.7	-1.4	5	3
22	---	-0.7	-1.4	2	1
23	++++	0.3	-1.2	5	3
24	++-	0.3	-1.2	2	1
25	++++	0.3	-1.2	5	3
26	---+	-0.7	-1.4	2	3
27	0	-0.2	-1.3	3.5	2
28	-++	-0.7	-1.2	2	3
29	-+-	-0.7	-1.2	2	1
30	++-	-0.7	-1.2	5	1
31	+++-	0.3	-1.2	5	1
32	+---	0.3	-1.4	2	1
33	--+	-0.7	-1.4	5	1
34	---	-0.7	-1.4	2	1

Los experimentos se realizaron siguiendo el diseño de experimentos mostrado en la tabla anterior. Como observación general respecto al desarrollo de estas pruebas, se puede comentar que la disolución inicialmente incolora, cambia a color café-rojizo-negro durante los primeros segundos de síntesis, principalmente en la región cercana a la interfase de los electrodos, y en mucha menor proporción en el seno de la disolución. Después de los primeros 5 minutos la disolución está prácticamente negra y al final del experimento la celda está llena de partículas en suspensión o precipitadas en el fondo.

En todas las condiciones ensayadas se obtuvieron precipitados, cuyo color predominante depende fuertemente de las condiciones de síntesis, encontrando que el color negro, característico de la magnetita [13], se observa predominantemente en algunas condiciones.

El pH de la disolución fue medido antes y después de los experimentos, encontrando que en promedio éste incrementa de 5.8 a 9.8 unidades de pH, atribuyéndose este incremento

a la electrólisis del agua, que ocurre en el contraelectrodo cuando éste funciona como cátodo [1, 7].

En la figura 5.8 se muestra el comportamiento típico del potencial y la corriente del electrodo de trabajo durante los experimentos. En la figura 5.8.a se grafica el potencial aplicado, que como se observa es muy uniforme debido a que es el potencial que se está imponiendo con la ayuda del potenciostato. En las figuras 5.8.b y 5.8.c se grafica la corriente, que es la respuesta medida, respecto al tiempo durante el primero minuto, y durante todo el experimento respectivamente.

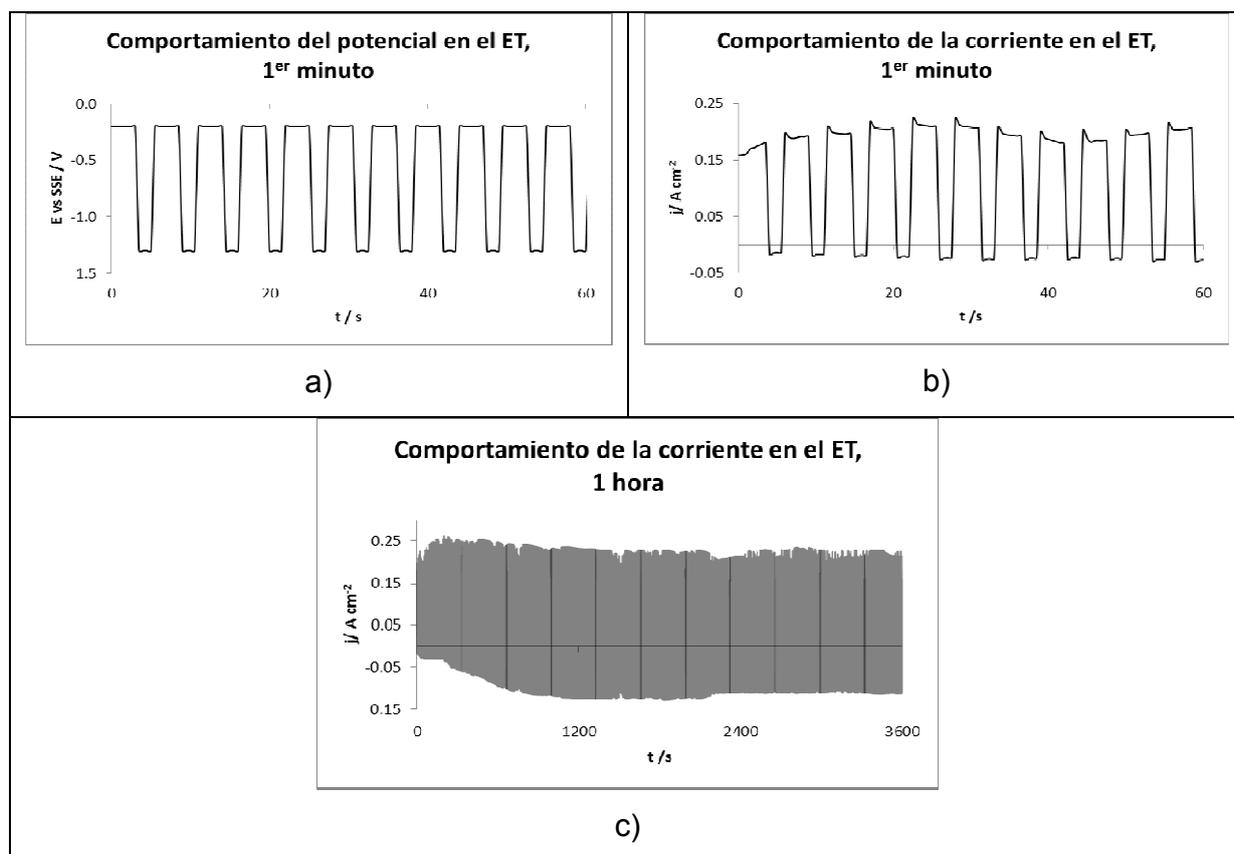


Figura 5.8.- Comportamiento típico del electrodo de trabajo durante los experimentos. Potencial durante el primer minuto (a), corriente durante el primer minuto (b) y corriente durante una hora (c).

Se puede observar claramente (figura 5.8.b) que después del primer pulso, la corriente presenta picos al inicio del pulso subsecuente (tanto anódicos como catódicos) para después disminuir, y casi al final de este pulso se incrementa nuevamente la corriente, indicando que se está empezando a realizar algún otro proceso que involucra la transferencia de carga.

Se aprecia también que la corriente anódica no sufre mayor cambio durante el tiempo del experimento, manteniéndose relativamente en la misma densidad de corriente y modificándose puntualmente probablemente como resultado de que algunas partículas se *desprenden* del electrodo. Sin embargo la corriente catódica presenta un incremento con el tiempo (figura 5.8.c), debido tal vez a que al inicio del experimento es poca la corriente generada por no haber materia para reducir, y conforme pasa el tiempo se forman partículas susceptibles de reducirse electroquímicamente cerca de la interfase (pudiendo ser el hidróxido férrico o el oxyhidróxido), necesitando aparentemente mayor cantidad de corriente.

5.3.1.4.- Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas de magnetita.

Los polvos obtenidos a partir de las diferentes condiciones de síntesis presentan diferentes colores, variando desde café hasta negro. Para realizar una caracterización de los mismos, se emplearon las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectroscopia de energía dispersa (EED), con el propósito de identificar la fase cristalográfica lograda, la forma y tamaño de las partículas, así como la composición elemental del material, respectivamente.

5.3.1.4.1.- DRX.

Para identificar las fases presentes en el producto, los difractogramas de los polvos se compararon con los patrones de difracción de magnetita, magemita, hematita, goethita y hierro metálico. No se detectó hierro metálico en ninguno de los polvos, indicando que no ocurrió la reacción secundaria para formar ese producto. Este resultado concuerda con lo reportado por Cabrera [7], quien encontró el hierro metálico en el material solamente cuando el potencial entre los electrodos era mayor a 6 V. Lo anterior se confirma con las voltamperometrías mostradas antes, en las cuales se observa que el hierro metálico sólo empieza a formarse significativamente para potenciales más catódicos que -1.4V. Si no se rebasa este potencial se impide la formación del hierro metálico, mejorando la eficiencia de la síntesis de magnetita.

En la figura 5.9 se presentan los difractogramas de dos muestras sintetizadas a distinta condición, cuyos polvos presentan tonalidades de color significativamente diferentes: La

muestra del consecutivo 21 de la tabla 5.2 con una tonalidad preferencialmente café, y la muestra con número consecutivo 23 de la misma tabla, con una tonalidad marcadamente color negro.

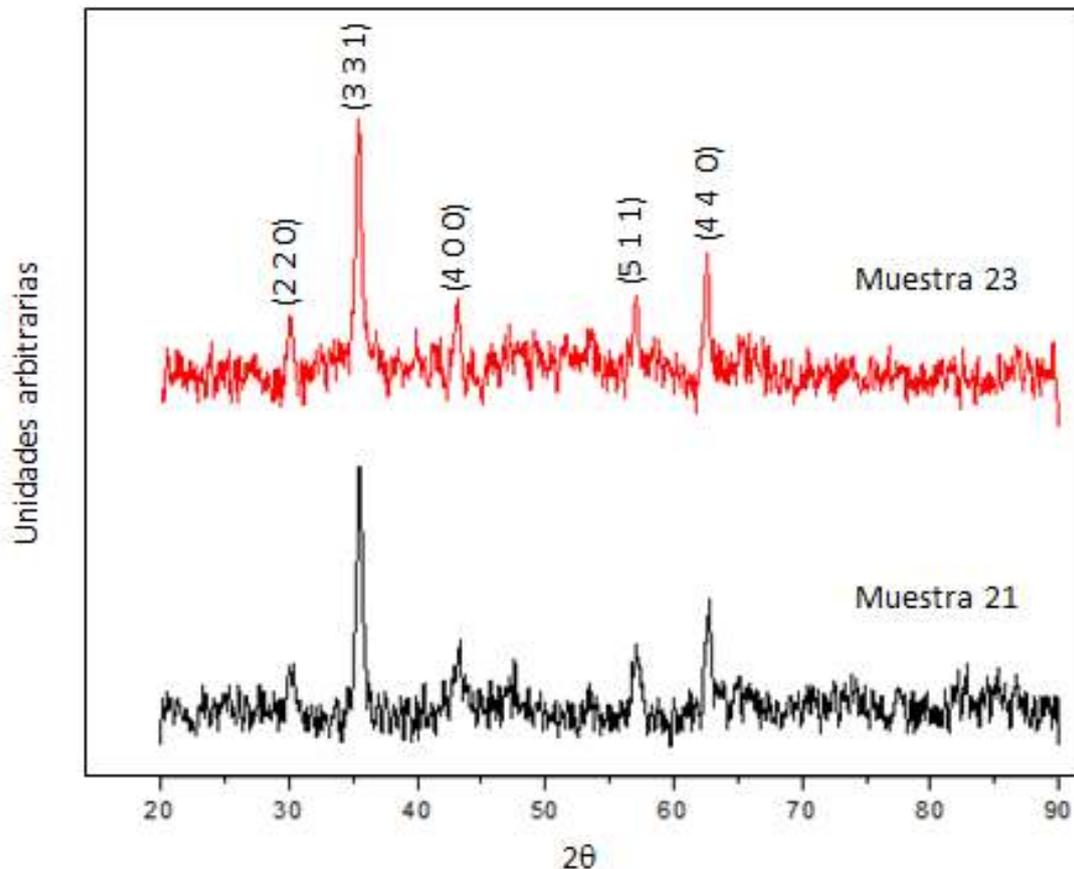


Figura 5.9.- Diffractograma obtenido de las muestras sintetizadas con el método de pulsos de potencial propuesto.

Al analizar los diffractogramas se encontró una coexistencia solamente entre magnetita y magemita para prácticamente todas las condiciones de síntesis, lo cual concuerda con lo ya reportado [7]. La identificación de estas fases en todos los polvos explica la tonalidad observada en los mismos, pues la magemita tiene una tonalidad café-rojiza y la magnetita un color negro (ver tabla 2.1).

Al realizar un análisis más detallado de los picos de difracción, se puede apreciar claramente que en los polvos sintetizados con el pulso anódico de menor sobrepotencial (figura 5.10.a), es evidente la coexistencia de ambas fases. Por otro lado, las señales para el material producido con el mayor sobrepotencial en el pulso anódico (figura 5.10.b), concuerda más con el valor 2θ de los picos de difracción característicos de la magnetita.

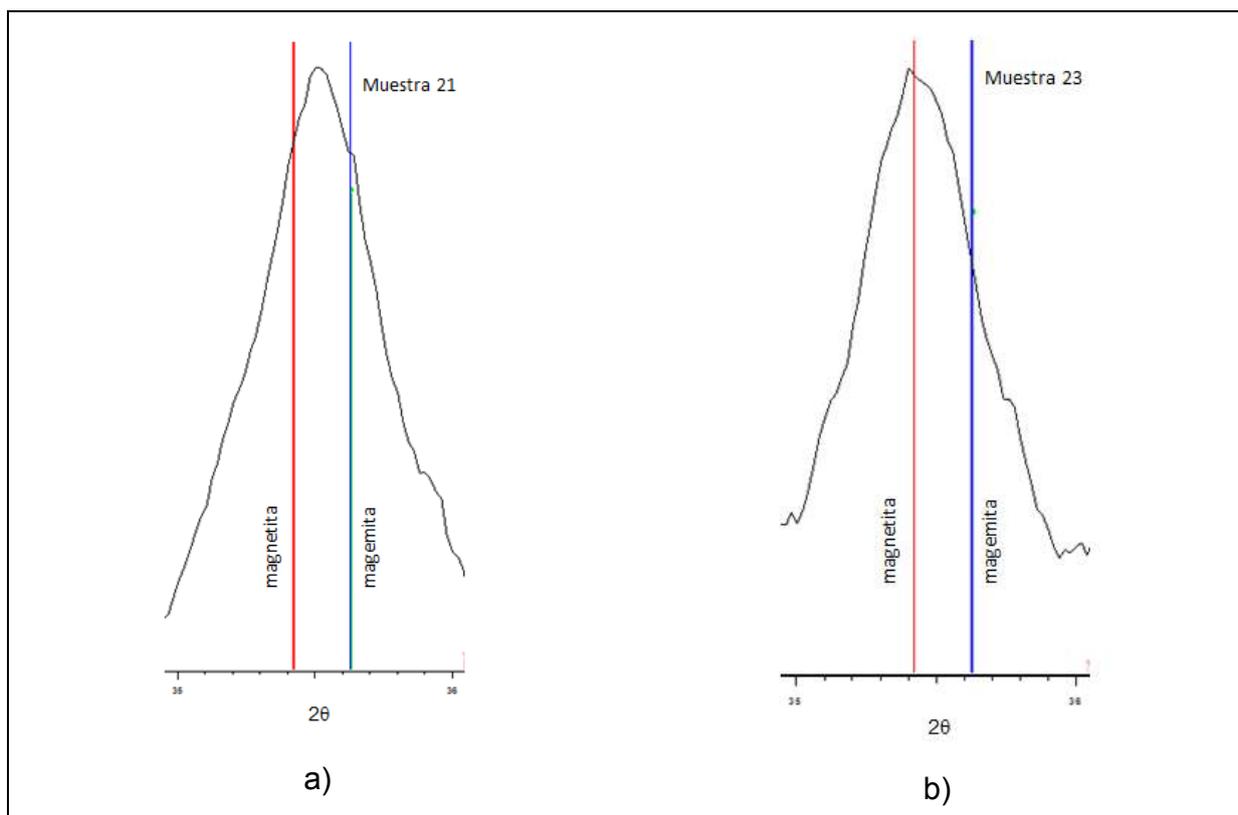


Figura 5.10.- Comparación de los picos de difracción en el plano (3 3 1) de magnetita (línea roja a la izquierda) y magemita (línea azul a la derecha), contra el pico de difracción del mismo plano de una muestra sintetizada con un pulso anódico de -0.7 V vs SSE (5.8.a) y otra muestra producida con un pulso anódico de +0.3 V vs SSE (5.8.b).

En las condiciones estudiadas, los patrones de difracción que se asemejan más al patrón de difracción característico de magnetita fueron obtenidos al sintetizar las nanopartículas con el potencial anódico mayor (0.3 V vs SSE), y durante el mayor tiempo de duración de este mismo pulso (5 s), sin que el pulso catódico (potencial o duración) tenga un efecto significativo. Este comportamiento puede ser atribuido al cambio de pH en la interfase al momento de realizar la reducción de la especie férrica (por ejemplo el hidróxido férrico), ya que está reportado que cuando el pH es menos básico se favorece la formación de magemita sobre la de magnetita [1, 7]. En nuestro sistema, al aplicar un mayor sobrepotencial anódico sobre el ET, el potencial del EA se desplazó hacia valores más negativos, provocando una mayor hidrólisis (reacción 9), produciendo entonces un pH interfacial más alto, y en consecuencia favoreciendo la síntesis de magnetita.

Con los difractogramas se estimó el tamaño del cristal haciendo uso de la ecuación de Scherrer, aplicada al pico del plano (3 1 1) y al menos a los de otros dos planos que presentaran buena definición. Los valores obtenidos del promedio y desviación estándar se presentan en la tabla 5.3.

Tabla 5.3.- Tamaño de cristal estimado a partir de los difractogramas.

Muestra	Tamaño estimado /nm		Muestra	Tamaño estimado /nm	
	Promedio	Desviación estándar		Promedio	Desviación estándar
1	19.7	5.0	18	24.0	4.8
2	21.7	0.5	19	19.9	1.7
3	13.7	0.7	20	23.7	4.8
4	22.0	4.7	21	15.3	2.9
5	22.7	4.8	22	22.0	0.9
6	20.2	5.3	23	22.2	3.1
7	17.5	3.8	24	16.3	3.9
8	38.6	6.0	25	20.2	2.8
9	19.1	2.4	26	16.0	1.6
10	22.9	4.6	27	28.2	5.0
11	19.9	5.6	28	21.5	4.4
12	24.3	4.9	29	23.6	3.9
13	22.2	5.9	30	18.7	2.2
14	23.8	5.5	31	16.7	2.7
15	22.9	6.1	32	20.7	5.1
16	23.7	4.3	33	24.1	1.3
17	23.1	2.7	34	19.6	2.6

Se observa que los valores del tamaño son del orden de nanómetros (nm), lo cual es uno de los principales objetivos del proyecto. El tamaño promedio varía desde 13 hasta 39 nm, con desviaciones estándar desde 0.5 hasta 6.1 nm.

Con los resultados de DRX se identificaron las fases presentes en los polvos obtenidos bajo diferentes condiciones de síntesis, concluyendo que la formación de la fase magnetita, interés de este proyecto de investigación, se favorece al aplicar un sobrepotencial anódico mayor durante el mayor tiempo estudiado en estos experimentos.

5.3.1.4.2.- MET.

Se muestran a continuación dos ejemplos de los productos obtenidos, que permiten ilustrar las imágenes características de los mismos. En la figura 5.11 se muestran las imágenes obtenidas para 2 muestras sintetizadas a diferente valor del pulso anódico; la figura 5.11.a corresponde a la muestra sintetizada a un pulso de potencial anódico de

+0.3 V vs SSE (consecutivo 23), mientras que en la figura 5.11.b se muestra la imagen de la muestra sintetizada con un pulso de potencial anódico de -0.7 V vs SSE (consecutivo 30).

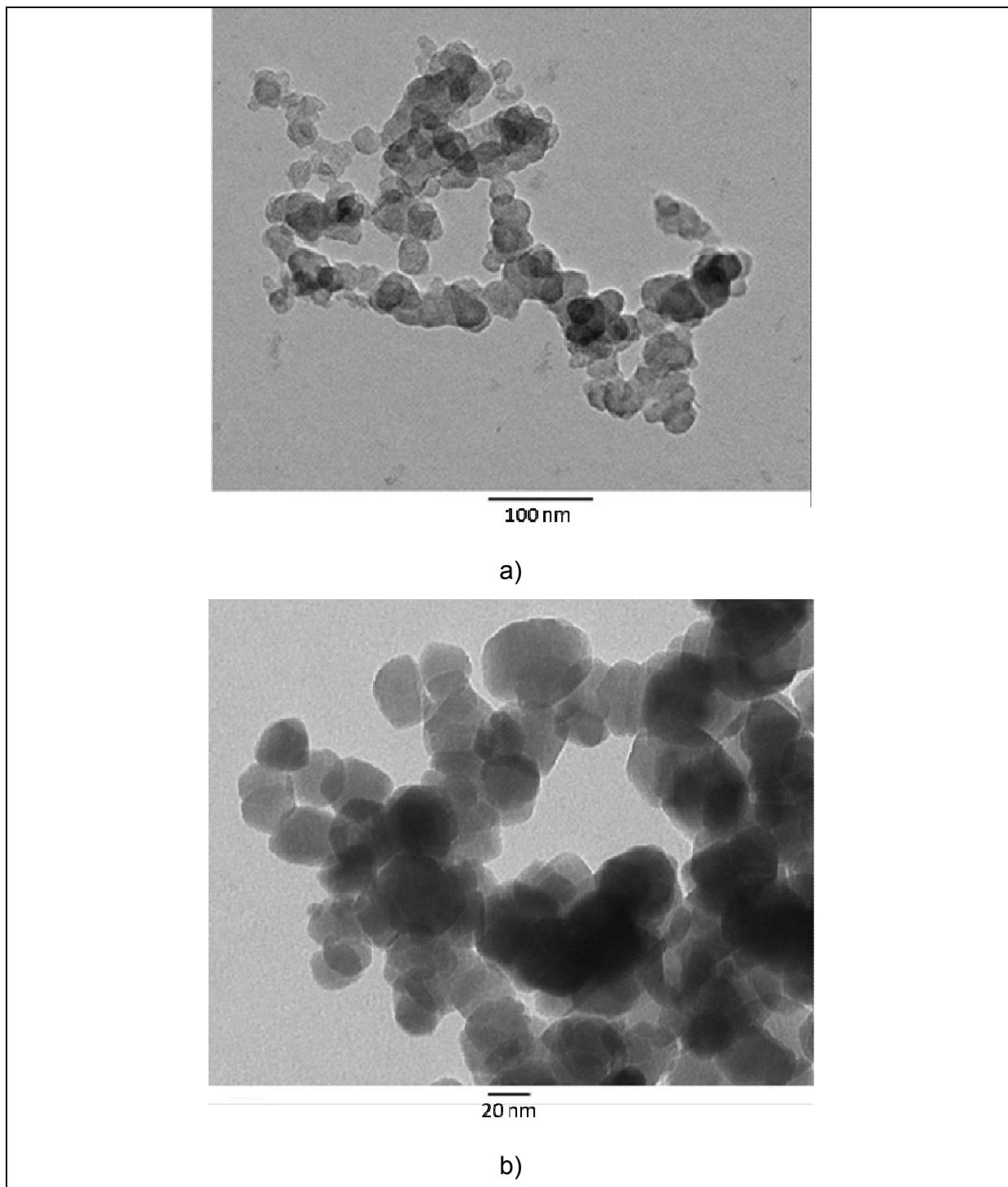


Figura 5.11.- Imágenes obtenidas por MET. a) muestra 23, b) muestra 30.

En primer lugar se confirma que las partículas obtenidas están en el orden de nanómetros, resultado previamente obtenido por DRX. Se aprecia en las imágenes de la figura 5.11 que las nanopartículas tienen una forma quasi esférica, lo cual ya había sido reportado en síntesis electroquímica de NP de Fe_3O_4 [7]. Aunque se aprecian agregados de partículas, fue posible realizar una estimación tanto del tamaño de partícula promedio como la desviación estándar del tamaño para algunas muestras, midiendo mediante software el diámetro de al menos 120 NP para cada muestra. Los resultados se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4.- Tamaño estimado a partir de las imágenes de MET de algunas muestras representativas del producto obtenido.

Muestra	Tamaño estimado /nm	
	Promedio	Desviación estándar
3	27.1	9.3
5	21.1	8.6
23	28.7	8.9
27	32.5	9.1
30	28.5	8.6

Se observa que los resultados obtenidos por MET concuerdan con los obtenidos por DRX, lo cual ha sido reportado por otros autores [2, 14, 15] para el caso particular de la magnetita. Aunque no se puede concluir contundentemente, se puede comentar que el tamaño promedio se puede controlar mediante las condiciones de síntesis, ya que a mayores sobrepotenciales el tamaño promedio permanece relativamente constante (muestras 3 y 23). Sin embargo, la desviación estándar es muy similar en todas las condiciones, situación que no se confirma al observar las imágenes, en las que cualitativamente se observan diferencias significativas en la dispersión del tamaño de partícula. Por esta razón se decidió calcular experimentalmente la distribución mediante histogramas de frecuencia, que da una idea más fina de la influencia de las condiciones de síntesis sobre el tamaño de partícula. En la figura 5.12 se presenta la distribución del tamaño de partícula de las muestras sintetizadas en diferentes condiciones de síntesis.

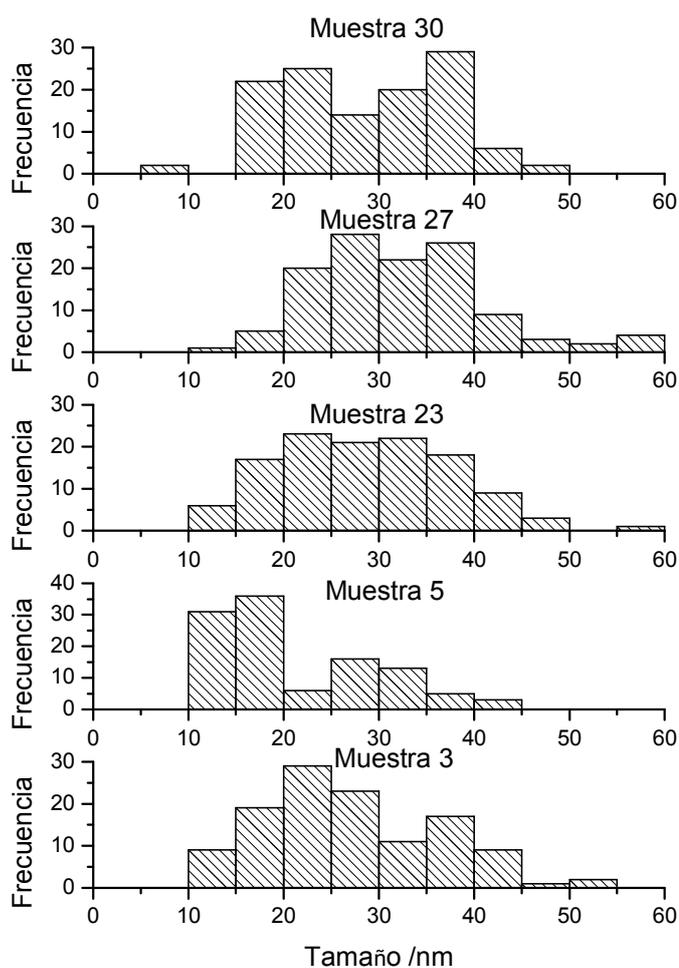


Figura 5.12.- Histogramas de los tamaños obtenidos para las muestras medidas por MET.

En esta figura es posible apreciar que la forma de la distribución del tamaño de partícula es distinta entre las muestras, situación que no es reflejada por la desviación estándar. Se aprecia curtosis negativa para la muestra 5, y aparentemente un comportamiento bimodal para las muestras 3 y 30. Ninguna condición de síntesis refleja una distribución tipo Gaussiana ideal; sin embargo, las muestras que más se asemejan a este tipo de distribución es la obtenida para las muestras 23 y 27, sintetizadas con un pulso anódico de 0.3 V y -0.2 V vs SSE respectivamente, mientras que las más alejadas son las muestras 5 y 30, ambas sintetizadas con el pulso del potencial anódico de -0.7 V vs SSE. Aunque no se puede identificar alguna tendencia clara sobre la distribución del tamaño de partícula, estos resultados indican que el pulso del potencial anódico o su duración podrían ayudar a “sintonizar” finamente la distribución del tamaño de partícula.

5.3.1.4.3.- EED.

Con estos resultados se determinó la composición elemental de las nanopartículas. Los resultados concuerdan de manera general con los resultados obtenidos por DRX, en donde para algunas condiciones se favorece la fase magnetita, y la composición química de la nanopartículas concuerda prácticamente con la composición de magnetita, y para otras se puede concluir que existe una competencia de fases.

En la figura 5.13 se presenta un espectro típico, en este caso es el obtenido para una muestra sintetizada con el método propuesto. Las condiciones de síntesis de esta muestra corresponden al consecutivo 23 de la tabla 5.2.

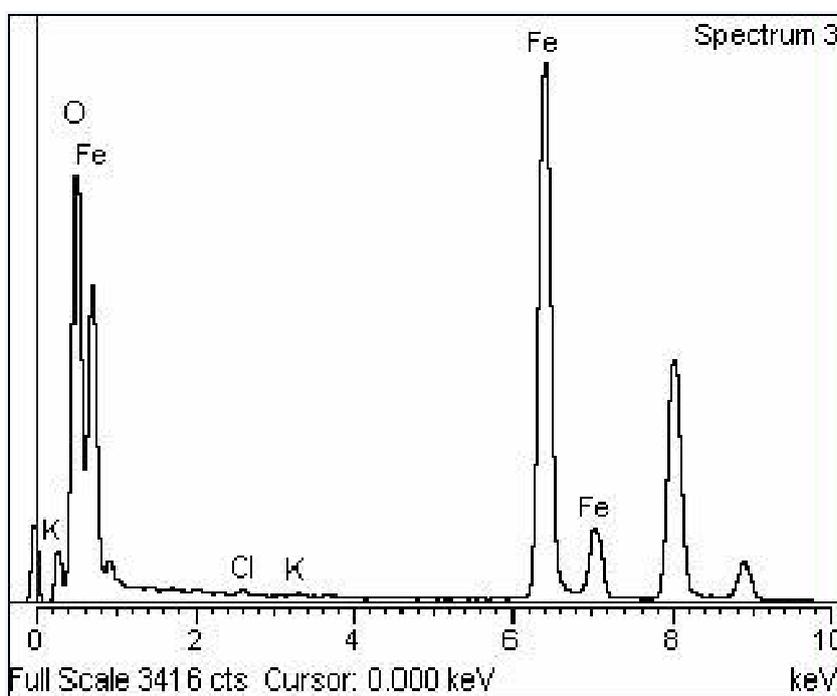


Figura 5.13.- Espectro obtenido por EDS para la muestra sintetizada bajo las condiciones del consecutivo 23 de la tabla 5.2.

Se observa en la figura 5.13, como era esperado, que en la superficie de las nanopartículas están presentes de manera mayoritaria el hierro y el oxígeno. Al hacer un análisis de las proporciones de estos elementos, se puede inferir acerca de la fase del óxido de hierro predominante. La proporción Fe/O para la magnetita es de 2.62, y de 2.33 para la magemita. Una composición también típica de las nanopartículas se muestra en la tabla 5.5.

Tabla 5.5.- Composición típica para las muestras sintetizadas por el método de pulsos.

Elemento	Composición (%)
Oxígeno	71.39
Cloruro	0.28
Potasio	0.17
Hierro	28.16
Total	100

En el ejemplo mostrado en la tabla anterior, la razón de la composición de esos materiales es de 2.54, la cual se asemeja más a la composición de magnetita, resultados que concuerda con lo encontrado por DRX.

Se observa también, tanto en la figura 5.13 como en la tabla 5.5, que están presentes los elementos cloruro y potasio, los cuales forman parte del medio electrolítico empleado durante la síntesis. Esta presencia se puede atribuir a un lavado insuficiente o a que estos elementos quedan ocluidos al momento de formarse las nanopartículas. Estos elementos no se observaron en todas las muestras, y en las que estaban presentes su contribución es menor al 1 % de la composición total. Los picos que se aprecian a 8 y 9 keV son asignados al cobre de la rejilla que funge como sustrato para realizar las mediciones.

5.3.1.5.- Electrodo auxiliar en uno y dos compartimentos.

Basados en lo reportado en las referencias bibliográficas [1, 7], en la sección anterior se comentó que las reacciones que ocurren en el EA son importantes para la síntesis de magnetita, particularmente cuando éste funciona como cátodo y ocurre la electrólisis del agua, con lo que además de formarse los iones hidroxilo necesarios para formar el precursor, se proporciona la basicidad necesaria en la interfase para formar la magnetita o magemita en la reacción de reducción del precursor. Si el pH no es suficientemente básico se favorece la formación de magemita. De nuestros resultados observamos que al aplicar un mayor sobrepotencial anódico en el ET se favorece la formación de magnetita y lo atribuimos a que hay un pH interfacial mayor cuando el pulso anódico tiene el mayor sobrepotencial.

Recordando que en un potenciostato en configuración de tres electrodos el potencial del EA se ajusta para alcanzar el potencial demandado en el electrodo de trabajo, se puede afirmar que el potencial del electrodo auxiliar depende del potencial solicitado al electrodo de trabajo.

Para conocer el comportamiento del electrodo auxiliar durante el proceso de síntesis aplicando el método de pulsos de potencial aquí propuesto, y determinar si efectivamente en este electrodo se forma también magnetita con las mismas características, se realizó un estudio en donde se registra el potencial de este electrodo simultáneamente a la aplicación de los potenciales seleccionados en el electrodo de trabajo.

En la figura 5.14 se muestra el comportamiento del potencial de los ET y EA durante la aplicación de los pulsos de potencial en el primer minuto de síntesis. La línea continua se refiere al potencial impuesto al electrodo de trabajo, y por lo tanto su valor es el definido por el usuario para ser controlado por el potenciostato. El trazo discontinuo es el potencial del contraelectrodo, del cual el usuario no tiene el control, ya que es el potenciostato que lo ajusta de acuerdo a lo que se requiera para fijar el potencial deseado en el electrodo de trabajo. Esto hace que, como se aprecia en la figura 5.14, el potencial del electrodo de trabajo sea una señal cuadrada casi sin distorsión, mientras que la del electrodo auxiliar presenta mayor distorsión. Se observa que la señal de potencial del electrodo de trabajo oscila entre -1.3 y -0.2 V vs SSE, mientras que el electrodo auxiliar cambia entre -2.1 y -1.0 V vs SSE.

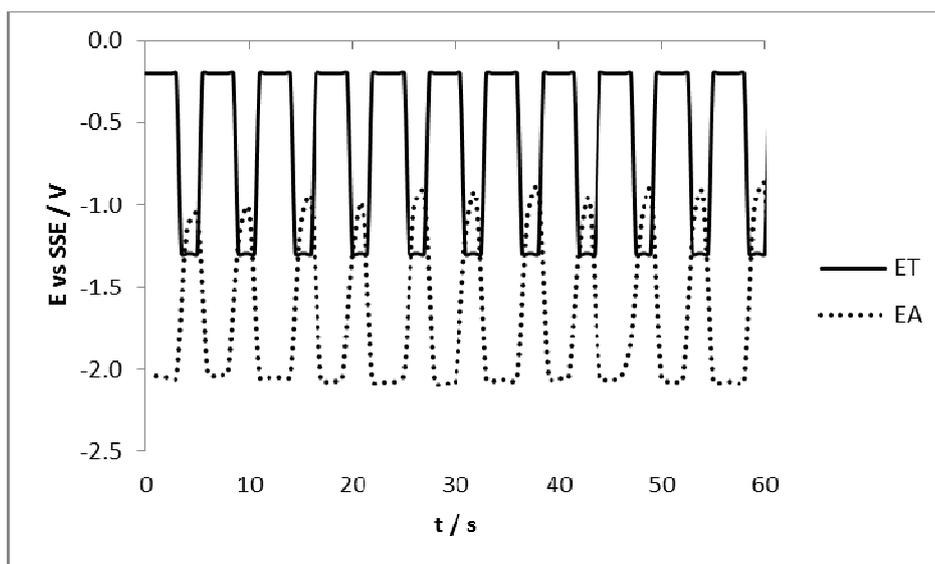


Figura 5.14.- Comportamiento del potencial en los ET y EA durante el primer minuto de síntesis.

De la figura 5.14 se puede deducir que el electrodo de trabajo es quien más genera iones de hierro en el sistema, ya que al comparar los potenciales cuando ambos electrodos funcionan como ánodo, el potencial de este electrodo es mayor que el del electrodo auxiliar. Se intuye también que el electrodo auxiliar es el que genera mayoritariamente los iones hidroxilo, al comparar los potenciales de ambos electrodos en su respectiva polarización catódica, es éste quien presenta el valor mayor, en la región de potencial donde hay reducción de protones.

El comportamiento mostrado en la figura 5.14, en donde los valores de potencial del electrodo auxiliar son prácticamente constantes, no se observa durante todo el tiempo de síntesis y cambia después de algunos minutos, particularmente cuando éste funciona como ánodo. En la figura 5.15 se muestra el comportamiento del potencial de los electrodos de trabajo y auxiliar durante el tiempo total de síntesis, cuando se aplica un pulso anódico de -0.2 V vs SSE durante 3.5 segundos y -1.3 V vs SSE durante 2 segundos como pulso catódico.

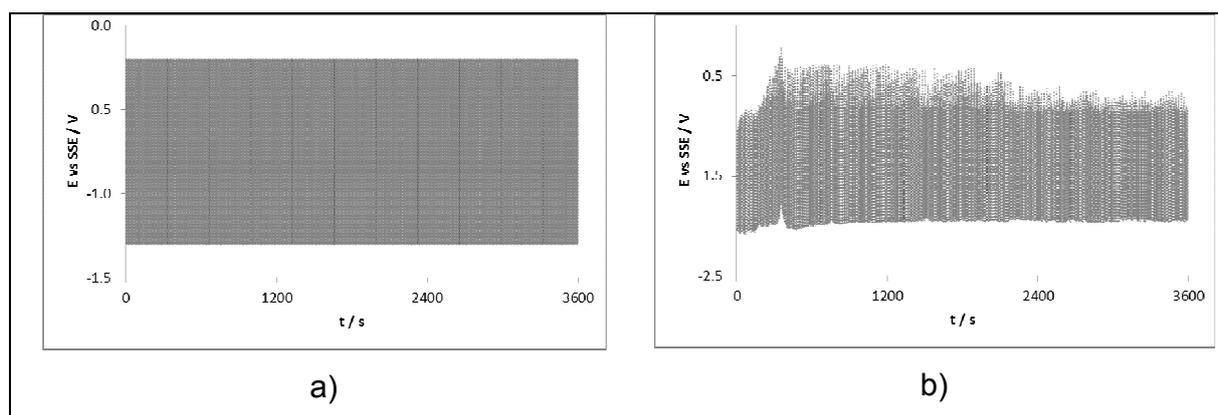


Figura 5.15.- Comportamiento típico del potencial en el a) ET y b) EA durante la aplicación de los pulsos de potencial.

Como se espera, el potencial del ET se mueve entre los potenciales solicitados mediante el potenciostato y su comportamiento es estable durante todo tiempo del experimento. Para el caso del EA, cuando éste funciona como cátodo (parte inferior de la gráfica) el potencial permanece prácticamente constante, sin embargo cuando funciona como ánodo (parte superior de la gráfica) se incrementa de -0.90 V a -0.45 V vs SSE durante los primeros 5 minutos, tiempo en el que se observa un cambio en la tonalidad de la disolución de incolora a café-rojiza. Aunque se necesitan más estudios para lograr un completo entendimiento del origen de este incremento y los abruptos cambios de valor en

el potencial de electrodo auxiliar, se puede considerar que puede deberse principalmente a dos causas:

1. Al inicio del experimento el valor del potencial anódico es pequeño porque se requiere una corriente pequeña para reducir las pocas partículas que existen en la interfase del ET. A tiempos más largos se forma la especie férrica (hidróxido férrico o el oxihidróxido) y se reduce electroquímicamente en el ET, requiriéndose más energía y por lo tanto se presenta una caída de potencial mayor, obligando a que el potencial en el EA, funcionando en ese momento como ánodo, se incremente también.
2. Cuando el ET funciona como cátodo, se presenta la electrólisis del agua en donde se generan burbujas de hidrógeno gas que coalescen y al dejar la superficie generan cambios importantes en el potencial. Adicionalmente, se puede presentar el bloqueo de la superficie del electrodo por los precipitados. Ambos procesos se reflejan en el EA que debe mover su potencial para que en el ET se siga polarizando de manera constante.

Con estos resultados, además de mostrar el comportamiento del potencial del EA, se pone de manifiesto su importancia en el proceso de síntesis de las nanopartículas de magnetita por el método de pulsos de potencial propuesto.

En este punto del trabajo es importante recordar la conclusión reportada por varios autores [2, 7, 8] respecto a la distancia de separación de los electrodos, ya que esta distancia la categorizan como "*habilidad del arte*". Incluso Franger [2] concluye que la síntesis de magnetita depende de la distancia de separación entre los electrodos, señalando que cuando el electrodo auxiliar está en un compartimento separado no se genera magnetita y sólo se forma el oxihidróxido. Basándose en los conceptos electroquímicos básicos de las distintas caídas de potencial que se presentan en una celda, se puede deducir que la distancia de separación entre electrodos va a influir principalmente en el valor de la caída de potencial en la solución: ésta será más grande conforme la distancia sea mayor. No obstante, conociendo el comportamiento de la curva

corriente-potencial de cada electrodo, y la resistencia de la disolución, se puede asumir también que la síntesis puede realizarse de manera similar con diferentes distancias entre los electrodos, si se logra corregir la caída de potencial total a utilizar.

Conociendo la importancia de la caída de potencial en los electrodos, se planteó conocer las contribuciones de las diferentes caídas de potencial que se presentan en la síntesis y demostrar que más que la distancia de separación de los electrodos, es importante conocer las contribuciones de caídas de potencial de cada región de la celda a la caída de potencial total de la celda, o fuerza electromotriz (fem).

A partir de la información obtenida en los experimentos del comportamiento de potencial en el electrodo auxiliar, al aplicar cierto potencial en el electrodo de trabajo se pueden conocer las contribuciones a la caída de potencial debidas a los electrodos, y se puede obtener el voltaje total, o fem [16], al aplicar la ecuación 2:

$$\text{Voltaje}_{total} = \eta_{anódico} + (-\eta_{catódico}) + \Sigma I \cdot R \quad \text{ecuación 2}$$

En esta ecuación, el tercer término de la derecha corresponde a la compensación por la caída óhmica debido a la resistencia de la disolución.

A partir de la ecuación 2 se obtiene el voltaje total aplicando los sobrepotenciales de cada electrodo y aplicando una corrección por la resistencia de la disolución. Cabe señalar que para apreciar fácilmente la contribución de cada electrodo, se requiere manejar las corrientes en valores absolutos.

En la figura 5.16.a se muestra la gráfica para el barrido anódico, y en la figura 5.16.b se compara el valor obtenido mediante la ecuación 2 contra el valor de la fem obtenido al realizar el experimento en configuración de 2 electrodos.

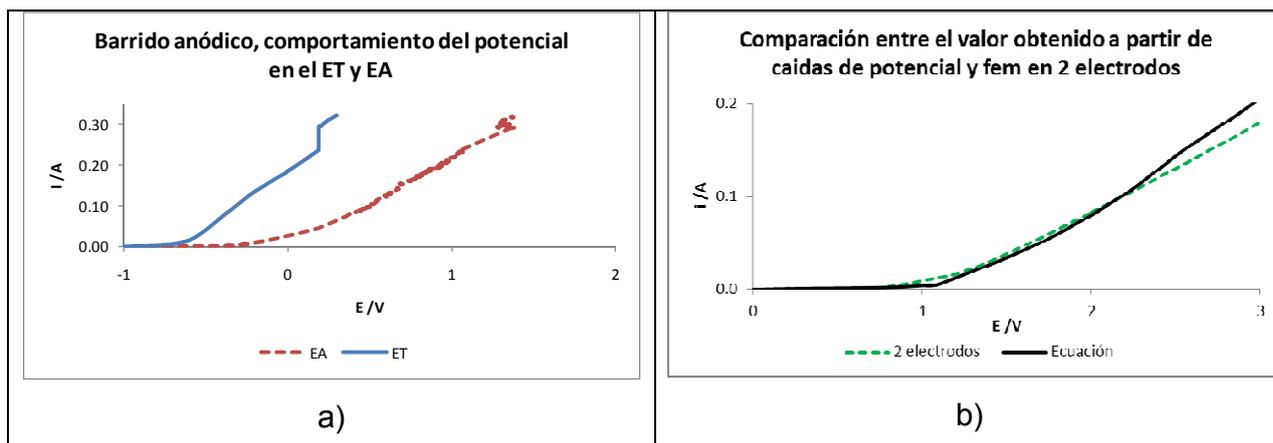


Figura 5.16.- a) Comportamiento del potencial en el ET y AE al aplicar un barrido anódico en el ET, y b) Comparación de la fem obtenida mediante la ecuación 2 y de manera experimental.

De estas figuras se puede concluir que para las condiciones de síntesis empleadas en nuestro sistema en donde se cuenta con KCl como electrolito soporte, la contribución de la resistencia de la disolución es despreciable, ya que ambas curvas son prácticamente iguales, indicando que las contribuciones principales son las caídas de potencial que ocurren en los electrodos (ecuación 2). Además, como era esperado, esta resistencia se hace más importante a potenciales más altos, de ahí la mayor desviación en esta región.

Una de las ventajas del método propuesto de aplicación de pulsos de potencial es precisamente que no necesita que las especies viajen de una interfase a otra, ya que al invertir la polaridad en un mismo electrodo se generan las especies necesarias en cada interfase para formar el producto deseado, de acuerdo a los mecanismos reportados. Por esta razón se pensaría que la síntesis de magnetita puede realizarse incluso en compartimentos separados. Para evaluar esta aseveración se planteó aplicar el método de síntesis de magnetita por pulsos de potencial en una celda con compartimentos separados.

Se aplicaron los pulsos de potencial que se habían trabajado en la celda de un compartimento para observar el proceso global de síntesis. En este caso, un pulso anódico de 0.3 V vs SSE y un pulso catódico de -1.3 V vs SSE. Se midió el pH al inicio y al final de estas pruebas, encontrando que el pH del compartimento del ET prácticamente no se modifica, mientras que el del EA sí presenta un incremento de 6.8 a 9.4 en promedio.

Con este patrón de potenciales no se obtuvieron las partículas obtenidas durante la síntesis en compartimentos separados, solo se observó un cambio en la tonalidad de la disolución inicialmente incolora a café-rojiza. Este resultado era esperado, ya que como se mencionó en la sección anterior la caída de potencial debida a la disolución y al puente salino es muy importante.

Para corregir la caída de potencial total por estas contribuciones, se midió la caída de potencial en el puente salino haciendo uso de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés), espectro mostrado en la figura 5.17.

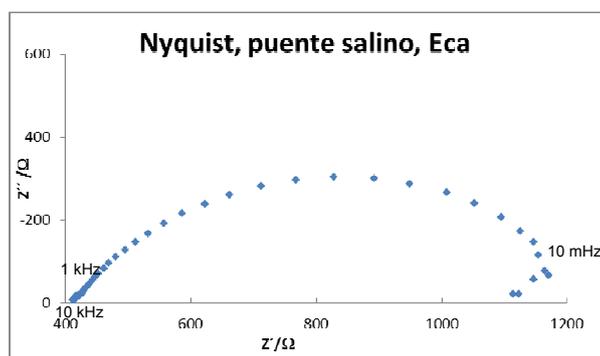


Figura 5.17.- Espectro de EIS para obtener la caída de potencial del puente salino.

Extrapolando hacia la parte real del espectro a altas frecuencias, se encontró que la resistencia del puente salino es de aproximadamente 400Ω , equivalente a aproximadamente 1 V cuando la corriente es 2.5 mA . Por esta razón se cambiaron las pulsaciones para aplicar ahora un pulso anódico de 0.3 V vs SSE y un pulso catódico de -2.3 V vs SSE, lo cual ya incluye el vencimiento de la caída óhmica debida al puente salino.

Realizando esta corrección para tomar en cuenta la caída de potencial debida al puente salino, se aplicó la metodología de síntesis con el potencial corregido y se observaron partículas negras en suspensión en ambos compartimentos, aunque en menor proporción que en 1 sólo compartimento, lo cual indica que probablemente existe formación de magnetita en el seno de la disolución, mediante la reacción química propuesta por Franger [2].

Las partículas no fueron analizadas para su caracterización, ya que la intención de estos experimentos fue comprobar únicamente que el método de pulsos propuesto puede

funcionar incluso colocando los electrodos en compartimentos separados. Se evidencia que para poder controlar un proceso es necesario conocer las contribuciones de caídas de potencial de cada componente del sistema y que no hay razón para considerar la distancia de 3 cm como el valor óptimo para la síntesis de las nanopartículas.

5.3.1.6.- Rendimiento gravimétrico del método de pulsos de potencial.

Al notar que existe diferente cantidad de materia generada, se planteó realizar un análisis de la eficiencia del método. Inicialmente se planteó hacer un cálculo considerando la corriente suministrada, sin embargo no fue posible realizar un análisis cuantitativo para conocer exactamente en cuales reacciones se emplea la energía, debido a que no se pudo cuantificar las fases cristalográficas presentes en el producto. Por esta razón se hizo un estudio para conocer el rendimiento del método considerando la gravimetría como técnica de medición.

En la tabla 5.6 se muestra la cantidad de masa que pierden los electrodos al ser sometidos al proceso de síntesis. En estos ejemplos es la repetición de la aplicación de un pulso anódico de -0.2 V vs SSE durante 3.5 segundos y un pulso catódico de -1.3 V vs SSE durante 2 segundos.

Tabla 5.6.- rendimiento gravimétrico del método propuesto.

Experimento número	Diferencia de masa ET (g)	Diferencia de masa EA (g)	Rendimiento (%)
1	0.039	0.005	63
2	0.029	0.001	67
3	0.025	0.002	58

En la tabla 5.6 se observa que el ET pierde mayor cantidad de masa, indicando que este electrodo es el que provee la mayor cantidad de iones para la formación de la magnetita. Este resultado, además de ser esperado dado que el ET permanece como ánodo más tiempo que el EA, concuerda con lo observado al registrar simultáneamente los potenciales de los electrodos de trabajo y auxiliar, en donde se encontró que el EA se

mueve a potenciales anódicos –pulso en el que se liberan iones hierro- mucho más pequeños que el ET. El EA prácticamente no pierde masa, encontrando diferencias antes y después de los experimentos debidas incluso a la propia incertidumbre de la balanza utilizada para pesar. Este resultado también esta en concordancia que deducciones previas, en donde se concluía que en este electrodo ocurren principalmente reacciones de reducción, generando especies sólidas, como la reducción de una especie férrica a magnetita, o electrolizando el agua.

También se muestra en la tabla 5.6 valores de rendimiento gravimétrico de aproximadamente 60 %, lo cual se debe a pérdidas de material en los procesos de lavado, principalmente en el centrifugado, ya que una parte del material se adhiere fuertemente a las paredes y para removerlo se necesita enjuagar con mucho disolvente, situación que no se recomienda para secar el material en la centrifuga. Este rendimiento puede incrementarse al mejorar el proceso de separación, pudiendo realizarlo por métodos en donde no haya pérdidas, por ejemplo evaporación o magnetismo.

5.3.2.- Síntesis con surfactantes biocompatibles.

Algunos de los métodos de síntesis más empleados para sintetizar materiales como la magnetita presentan el inconveniente de tener poco control en el tamaño de partícula y en la distribución de este tamaño [1, 3, 5, 17, 18], razón por la cual se ha estudiado el uso de aditivos ya sea durante o después de la síntesis ayuden a evitar la agregación o aglomeración de las partículas recién sintetizadas [19-21]. Se han empleado diversos materiales estabilizadores, variando desde agentes complejantes hasta surfactantes [2, 7, 15, 22].

Un surfactante es un material que interviene en la superficie de contacto entre dos fases al modificar la tensión superficial. Se dice que los surfactantes son moléculas anfifílicas porque se componen de una parte hidrofóbica y otra hidrofílica, de tal forma que al emplearse en la síntesis de materiales nanoestructurados en medio acuoso, la parte hidrofóbica queda en contacto con el material sintetizado y la parte hidrofílica queda expuesta al medio acuoso. De esta forma se generan fuerzas de repulsión suficientes para evitar la agregación de partículas, permitiendo tener un mejor control en el tamaño de partícula y en la distribución de este tamaño.

Aunque existen diversas formas de clasificar a los surfactantes, una de las más empleadas es la que se realiza según la carga de la molécula, clasificándolos de acuerdo a las siguientes definiciones:

Surfactante aniónico.- Contiene carga negativa en disolución acuosa.

Surfactante catiónico.- Contiene carga positiva en disolución acuosa.

Surfactante no iónico.- Carece de carga y no se disocia en el agua.

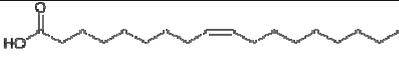
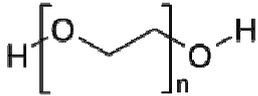
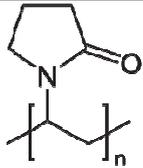
Surfactante anfótero.- Dependiendo del pH se comportan como aniónicos o catiónicos.

En este trabajo se planteó estudiar el efecto de surfactantes biocompatibles, con diferente grupo funcional y diferente peso molecular en la síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita por el método propuesto de pulsos de potencial, para mejorar su estabilidad y protegerlas de la oxidación.

Existe una amplia gama de surfactantes disponibles para ser empleados en la síntesis de magnetita, está reportado el uso de oleato de sodio [5, 23], polietilenglicol [21, 23, 24], ácido oléico [17, 23, 25], dodecil sulfato de sodio [4, 25, 26], polivinilpirrolidona [27], dimetil sulfóxido [28]. Sin embargo, considerando los resultados adquiridos hasta este momento, particularmente el tamaño de partícula del producto de aproximadamente 25 nm, lo cual, de acuerdo a lo reportado en la bibliografía [19, 29] es óptimo para utilizarse en aplicaciones biomédicas, se decidió utilizar surfactantes biocompatibles.

Con la intención de estudiar el efecto del grupo funcional y el peso molecular del surfactante, se seleccionaron 3 surfactantes con grupo funcional (carboxilo, éter y amino) y peso molecular diferentes, todos útiles para ser empleados en aplicaciones biomédicas. Los surfactantes seleccionados son mostrados en la tabla 5.7.

Tabla 5.7.- Surfactantes seleccionados para realizar el estudio de síntesis de nanopartículas de magnetita aplicando el método de pulsos de potencial.

Nombre	Peso molecular promedio	Representación esquemática
Ácido Oléico	232	
Polietilenglicol	1 000	
polivinilpirrolidona	10 000	

Se planteó estudiar también el efecto de la concentración de cada surfactante sobre el tamaño de partícula y la distribución de este tamaño. Para decidir las concentraciones a emplear, inicialmente se pensó probar 3 concentraciones: una a la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante, otra a una concentración mayor a la CMC, y la última a una concentración menor a la CMC.

Existen diferentes métodos para estimar la CMC de los surfactantes [30-33], entre los más comunes se encuentran el tensiómetro de Dunoy, espectrofotometría de UV-Vis y recientemente EIS. Se realizaron mediciones para tratar de estimar la CMC mediante tensión superficial y EIS.

En la figura 5.18 se muestran los resultados de la medición de tensión superficial de los 3 surfactantes medidos con un equipo medidor de ángulo de contacto.

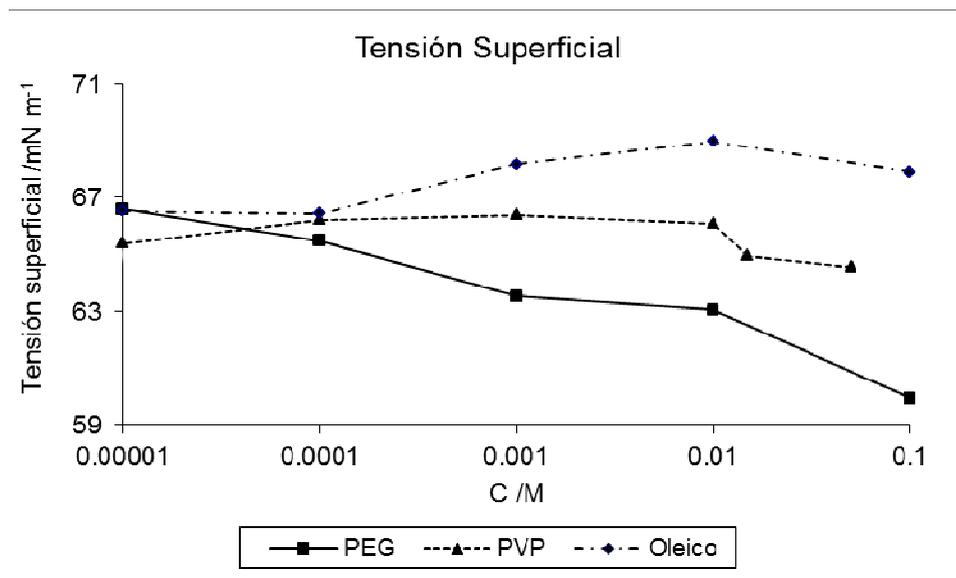


Figura 5.18.- Tensión superficial de los 3 surfactantes a diferente concentración.

Aunque no se observa claramente una meseta en la tensión superficial al incrementar la concentración del surfactante, lo cual indicaría la CMC de cada caso, sí es posible observar cambios en el valor al incrementar la concentración, indicando que la condición de atracción/repulsión para las partículas que se generen en la síntesis electroquímica será diferente.

Está reportado que en ausencia y en presencia de surfactantes en un medio acuoso la capacitancia de la doble capa formada por la disolución y los electrodos cambia, lo cual puede ser observado con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica [33]. En la figura 5.19 se muestran los resultados de capacitancia obtenidos por EIS, al emplear electrodos de Paladio y medir a potencial de circuito abierto en el intervalo de 10 kHz a 100 mHz, aplicando una perturbación sinusoidal de 10 mV.

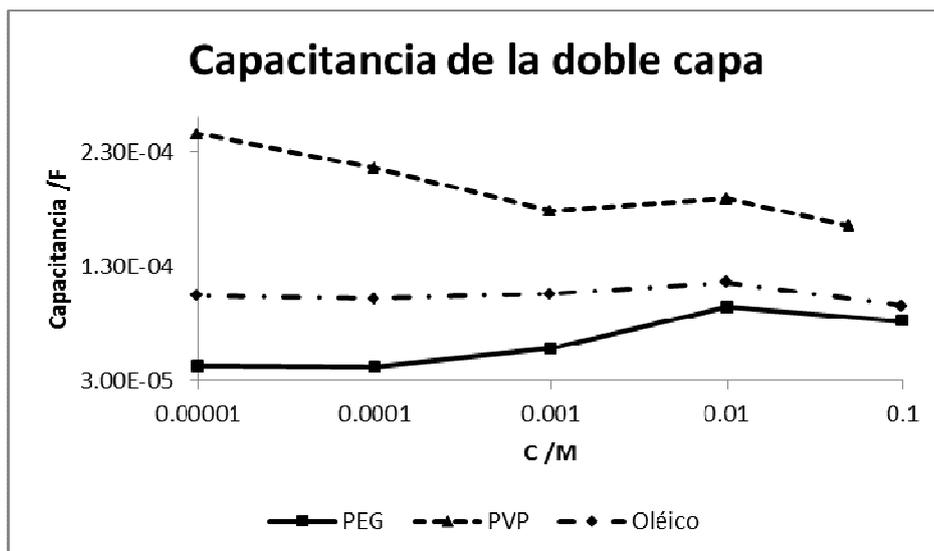


Figura 5.19.- Capacitancia de la doble capa de los 3 surfactantes a diferente concentración.

En la figura 5.19 se observan valores de capacitancia de la doble capa diferentes al incrementar la concentración del surfactante, sin embargo, tampoco se observa alguna meseta que pudiera indicar el valor de la CMC de cada condición. En el ácido oléico no se aprecia cambio en la tensión superficial, lo cual pudiera deberse a que este surfactante es difícil de disolver, y se observa una gran cantidad en la superficie, razón por la cual la medición por EIS mediante electrodos sumergidos no detecta cambios. En cuanto al PEG_{1 000} y al PVP_{10 000}, sí se aprecian cambios en la capacitancia al modificar la concentración, indicando también que la situación de atracción/repulsión entre partículas es diferente.

Con la intención de evaluar un intervalo amplio de concentración de los surfactantes, se decidió seleccionar 3 concentraciones que cubrieran el intervalo de las pruebas mostradas anteriormente, considerando entonces la concentración menor, mayor e intermedia para cada tensioactivo. Estas condiciones de estudio se muestran en la tabla 5.8.

Tabla 5.8.- Concentración seleccionada para cada surfactante.

Surfactante	Concentración /M		
	alta	media	baja
PEG ₁₀₀₀	1.E-01	1.E-03	1.E-05
PVP ₁₀₀₀₀	5.E-02	1.E-03	1.E-05
Ácido Oléico	1.E-01	1.E-03	1.E-05

Con estas concentraciones se cubre un amplio intervalo de concentración, y se espera que exista un efecto importante sobre la síntesis, particularmente en el control del tamaño de la partícula y en la distribución de este tamaño.

5.3.2.1.- Estudio voltamperométrico.

El comportamiento voltamperométrico es muy similar para todos los surfactantes a las 3 concentraciones seleccionadas. En la figura 5.20 se muestran los voltamperogramas del barrido en sentido catódico y anódico para los tres surfactantes estudiados, en su concentración más alta.

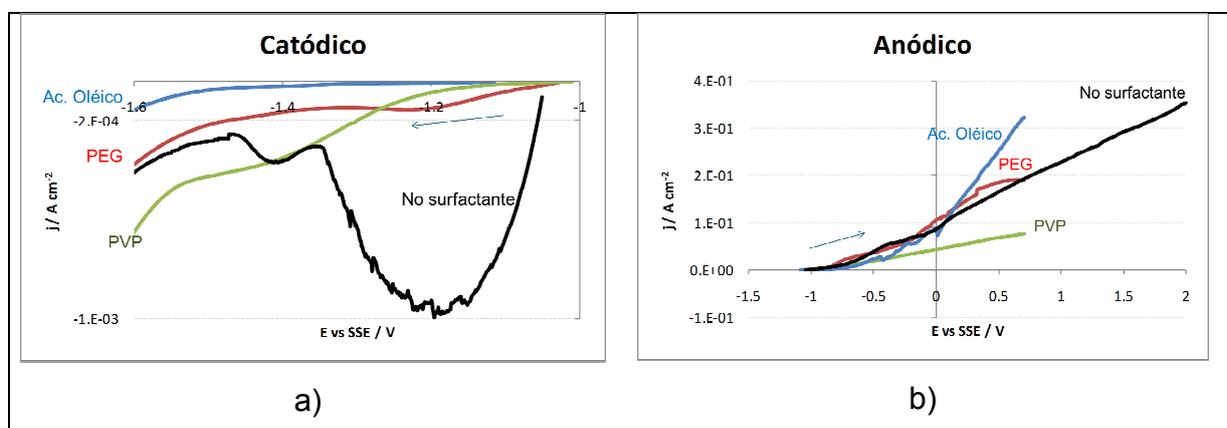


Figura 5.20- Voltamperometrías lineales obtenidas para el electrodo de hierro en KCl 0.5 M en presencia de los 3 surfactantes a la concentración más alta, velocidad de barrido de 2 mV s^{-1} .

Se observa en la figura 5.20 que el comportamiento electroquímico del sistema es muy parecido para los tres sistemas, y se asemeja al encontrado en ausencia de surfactantes. Este resultado indica que aun cuando los surfactantes modifican la tensión superficial en la interfase electrodo-electrolito, su influencia no es tan grande como para modificar

fuertemente la energética de los procesos de reducción u oxidación que ocurren en dicha interfase. Al analizar detalladamente los voltamperogramas se obtienen los valores de los picos de potencial o de los cambios de pendiente, los cuales se muestran en la tabla 5.9.

Tabla 5.9.- Valores de potencial identificados en donde ocurren señales en las voltamperometrías con los surfactantes presentes en la disolución.

SURFACTANTE	Concentración alta		Concentración media		Concentración baja	
	Catódico /V	Anódico /V	Catódico /V	Anódico /V	Catódico /V	Anódico /V
Ácido oléico	-1.2; -1.45	-0.60	-1.20; -1.45	-0.60	-1.20; -1.45	-0.60
PEG ₁₀₀₀	-1.22; -1.42	-0.70	-1.25; -1.45	-0.65	-1.34; -1.45	-0.70
PVP ₁₀₀₀₀	-1.42	-0.80	-1.25; -1.35	-0.65	-1.25; -1.46	-0.70

Para seleccionar los valores de los potenciales a los cuales se aplicarán los pulsos, es importante primero recordar 2 conclusiones obtenidas cuando la síntesis se realiza en ausencia de surfactantes:

- El valor del potencial catódico y el tiempo de duración de dicho pulso parece no tener mucha influencia en la formación de magnetita como fase mayoritaria, al menos en el intervalo estudiado.
- A sobrepotenciales anódicos mayores al punto medio, el cual es en este caso de -0.2 V vs SSE, sí se favorece la formación de magnetita como fase mayoritaria. De igual manera se favorece el proceso de interés cuando el pulso anódico tiene un tiempo de duración mayor.

Basándonos en los resultados de los voltamperogramas, en donde no se aprecian cambios importantes en la forma de los mismos al estar presentes los surfactantes, podemos extrapolar estas conclusiones y tomarlas en cuenta en la selección de los nuevos potenciales. De esta manera, se declara constante un solo potencial de pulso de potencial catódico a -1.5 V vs SSE, y las variables son dos valores del pulso de potencial anódico: -0.2 V y 0.6 V vs SSE. Con estos experimentos se pretende estudiar el efecto de modificar el pulso de potencial anódico, esperando que se continúe con la formación de magnetita como fase mayoritaria.

5.3.2.2.- Estudio cronoamperométrico.

Se realizaron los estudios aplicando el potencial de interés en el ET y se registró el comportamiento de la corriente. En la figura 5.21 se muestra el resultado de estas pruebas. En la 5.21.a se presentan los resultados para el pulso catódico, en la 5.21.b se muestra lo referente a los pulsos anódicos.

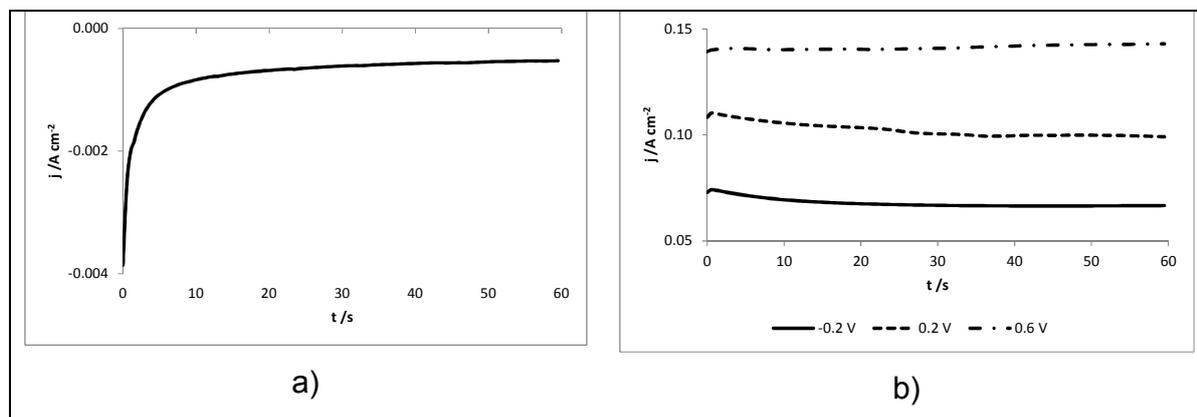


Figura 5.21.-Comportamiento de la corriente al aplicar los pulsos de potencial de interés, a) pulso catódico, b) pulsos anódicos.

Al aplicar el pulso catódico, el comportamiento concuerda con lo esperado y al igual que en ausencia de surfactantes, se presenta una corriente pequeña, debido a que no existe nada en el sistema que pueda reducirse significativamente a ese potencial. Respecto a los pulsos anódicos, se aprecia también que la densidad de corriente se incrementa al aumentar el sobrepotencial, lo cual era también esperado porque se están generando una mayor cantidad de iones a partir de la oxidación del electrodo de hierro.

Para seleccionar los tiempos de duración de los pulsos de potencial, se hicieron las siguientes consideraciones:

- Pulso catódico: en la figura 5.21.a se aprecia que la corriente alcanza un cierto valor constante a aproximadamente 8 segundos, razón por la cual, para asegurar que el proceso está limitado por transporte de carga y no de masa, se decide fijar el tiempo del potencial catódico en 5 segundos.
- Pulso anódico: en la figura 5.21.b se muestran los resultados a 3 pulsos diferentes y se aprecia que una corriente constante es alcanzada más rápido conforme el sobrepotencial es mayor. Por esta razón se consideró emplear el tiempo de

equilibrio del pulso de 0.6 V vs SSE, el cual es de 10 segundos. De esta manera se evita que el proceso se controle por difusión.

Con estos resultados se complementa la información necesaria para realizar un diseño de experimentos y evaluar el efecto de los surfactantes sobre la síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita aplicando el método propuesto de pulsos de potencial.

5.3.2.3.- Diseño de experimentos.

Los valores de potencial para los pulsos y los tiempos de duración de dichos pulsos seleccionados a partir de los estudios anteriores, así como las condiciones de los surfactantes del diseño de experimentos se muestran en la tabla 5.10.

Tabla 5.10.- Condiciones experimentales sobre las cuales se realizó el diseño de experimentos.

Surfactante	Concentración	Potencial catódico /V vs SSE	Tiempo pulso catódico /s	Potencial anódico /V vs SSE		Tiempo pulso anódico /s
PEG ₁₀₀₀	alta	-1.5	5	-0.2	0.6	10
	media					
	baja					
PVP ₁₀₀₀₀	alta					
	media					
	baja					
Ácido Oléico	alta					
	media					
	baja					

En la tabla 5.11 se muestra el diseño de experimentos que se generó basado en las condiciones mostradas en la tabla anterior.

Tabla 5.11.- Diseño de experimentos para la síntesis en presencia de surfactantes.

consecutivo	Surfactante	Concentración	Potencial Anódico /V	consecutivo	Surfactante	Concentración	Potencial Anódico /V
1	PEG	MEDIA	0.6	20	PEG	MEDIA	-0.2
2	OLEICO	BAJA	-0.2	21	PEG	MEDIA	-0.2
3	PEG	ALTA	0.6	22	PEG	ALTA	-0.2
4	PVP	BAJA	0.6	23	PVP	MEDIA	-0.2
5	PEG	ALTA	0.2	24	OLEICO	ALTA	-0.2
6	PEG	ALTA	0.6	25	PEG	BAJA	-0.2
7	PEG	ALTA	-0.2	26	OLEICO	BAJA	0.6
8	PEG	BAJA	0.6	27	PEG	ALTA	0.2
9	OLEICO	MEDIA	0.6	28	OLEICO	MEDIA	-0.2
10	PVP	BAJA	0.6	29	OLEICO	ALTA	0.6
11	PVP	BAJA	-0.2	30	OLEICO	MEDIA	0.6
12	PVP	ALTA	0.6	31	PEG	MEDIA	0.6
13	PVP	MEDIA	0.6	32	OLEICO	MEDIA	-0.2
14	OLEICO	BAJA	-0.2	33	PVP	BAJA	-0.2
15	PVP	MEDIA	-0.2	34	OLEICO	BAJA	0.6
16	PEG	BAJA	0.6	35	PVP	ALTA	0.6
17	OLEICO	ALTA	-0.2	36	PVP	MEDIA	0.6
18	PEG	BAJA	-0.2	37	PVP	ALTA	-0.2
19	OLEICO	ALTA	0.6	38	PVP	ALTA	-0.2

Se realizaron las pruebas siguiendo el diseño de experimentos mostrado en la tabla 5.11, para después realizar las 2 pruebas en ausencia de surfactantes. El procedimiento de aplicación de pulsos es el mismo al descrito en la sección de síntesis sin surfactantes. En todos los casos se favoreció el cambio del tono de la disolución inicialmente incolora hacia color negro, lo cual indica la formación de magnetita. Este resultado es esperado basándonos en los resultados sin surfactantes, pues como ya se mencionó a estos sobrepotenciales se favorece la formación de esta fase cristalográfica. Un caso particular se presentó con el ácido Oléico y la PVP a alta concentración, ya que gran parte de las partículas formadas se adhieren al surfactante, dificultando la obtención de los polvos porque es complicado lavar sin perder material, ocasionando la formación de una especie de película delgada al someter el producto al proceso de liofilizado.

5.3.2.4.- Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas de magnetita.

Inmediatamente obtenidos los polvos se caracterizaron por DRX para conocer la fase cristalográfica favorecida. Aunque en todas las condiciones se favorece la formación de un polvo color negro, es posible apreciar diferente tonalidad en ese color para las diferentes condiciones de síntesis, por esta razón se realizó una caracterización con un espectrocolorímetro para tener una medida cuantitativa del color de los polvos. MET y

EED fueron empleadas para conocer la forma y tamaño de las partículas sintetizadas y la composición superficial de las mismas respectivamente. Finalmente, se realizó una prueba para conocer el magnetismo de saturación (M_s) de los polvos, propiedad que indica el grado de magnetismo de las nanopartículas.

5.3.2.4.1.- DRX.

Se analizaron por esta técnica los difractogramas de cada condición de síntesis. En la figura 5.22 se muestran dos difractogramas típicos obtenidos para las muestras sintetizadas en presencia de surfactantes, en este caso para el consecutivo 1 de la tabla 5.10 (PEG a concentración media, con un pulso anódico de 0.6 V vs SSE) y el consecutivo 13 de la misma tabla (PVP a concentración media, con un pulso anódico de 0.6 V vs SSE).

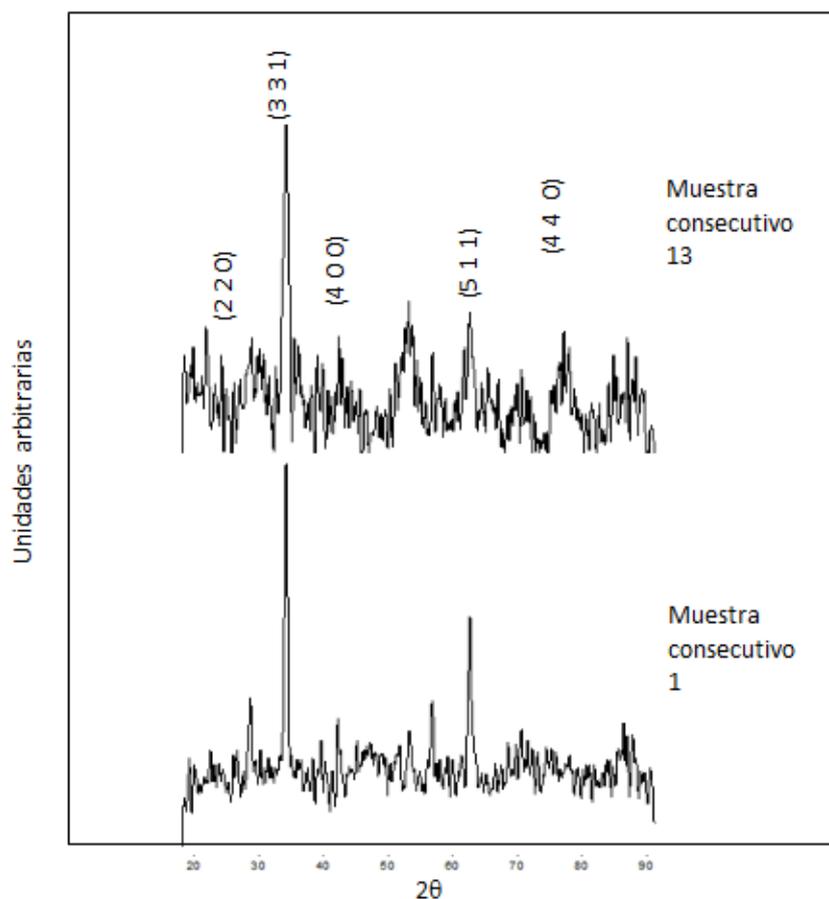


Figura 5.22.- Difractogramas obtenidos para las muestras 1 y 13 de la tabla 5.10.

Los difractogramas obtenidos se compararon contra los patrones de difracción de magnetita, magemita, hematita, goethita y hierro metálico. No se encontraron picos de difracción atribuibles al hierro metálico, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en ausencia de surfactantes. Los patrones de difracción se asemejan de nuevo a los patrones de difracción de las fases cristalográficas magnetita y magemita, evidenciando una coexistencia de dichas fases, aunque por el color de los polvos se puede indicar que la fase mayoritaria es magnetita. Este resultado concuerda con lo esperado, ya que de los primeros experimentos se concluyó que con esos valores de pulsos anódicos se favorecería la formación de magnetita sobre magemita.

Se observa claramente que los difractogramas presentan ruido, sin embargo, si fue posible realizar la comparación con los diversos patrones de difracción característicos de las diferentes fases de óxidos de hierro concluyendo que la fase mayoritaria es magnetita. Los espectros se utilizaron también para estimar el tamaño del cristal aplicando la ecuación de Scherrer. Los resultados se muestran en la tabla 5.12.

Tabla 5.12.- Tamaño de cristal estimado a partir de los difractogramas.

Consecutivo diseño de experimentos	Tamaño estimado /nm		Consecutivo diseño de experimentos	Tamaño estimado /nm	
	Promedio	Desviación estándar		Promedio	Desviación estándar
1	19.3	2.1	15	21.8	4.5
2	26.7	5.7	17	23.6	4.4
3	19.5	0.9	18	25.5	3.4
4	22.2	4.8	19	ND	ND
5	18.6	1.1	20	27.6	1.5
7	25.2	4.1	26	20.6	5.3
8	23.2	2.6	28	21.0	0.3
9	23.5	4.4	37	20.9	8.3
11	22.6	1.9	FD ⁺	20.9	4.3
12	14.2	0.1	FD ⁺⁺	24.4	2.8
13	22.9	0.2			

ND: No determinado por ruido en el difractograma.

FD⁺: Fuera del diseño de experimentos: Sin surfactante, pulso anódico de -0.2 V vs SSE.

FD⁺⁺: Fuera del diseño de experimentos: Sin surfactante, pulso anódico de 0.6 V vs SSE.

Para el consecutivo número 19, que es ácido Oléico a alta concentración con un potencial anódico de 0.6 V vs SSE, no fue posible obtener un difractograma de donde se pudiera estimar de manera confiable el tamaño del cristal, por esa razón se reporta como no determinado.

De manera general, el tamaño estimado indica nuevamente la obtención de nanopartículas. El tamaño promedio varía de 14 a 28 nm, con desviaciones estándar desde 0.1 hasta 8.3 nm. Al comparar estos resultados con los obtenidos en la síntesis sin surfactantes, se aprecia un intervalo más reducido en el tamaño promedio de las partículas. Dado que en la síntesis en ausencia de surfactantes se obtuvo un tamaño de partícula promedio desde 13 hasta 39 nm, se observa una disminución en el tamaño promedio en el límite superior del intervalo, lo cual concuerda con la teoría que indica que la adición de surfactantes evita la agregación de partículas, resultando en tamaños más pequeños.

Respecto a la distribución del tamaño de partícula, empleando el estimador estadístico de la desviación estándar, no se aprecia una mejoría al emplear surfactantes, resultado que no coincide con las deducciones anteriores. Por lo que se infiere que la desviación estándar no es el mejor estimador de la distribución de tamaño de partícula en estos casos específicos.

5.3.2.4.2.- MET.

Con la intención de evaluar el efecto del surfactante, y el potencial anódico en este nuevo diseño de experimentos, se analizaron 12 muestras con número consecutivo 1, 3, 4, 8, 9, 12, 13, 15, 19, 20, 26 y 28.

En la figura 5.23 se presentan las imágenes obtenidas de las muestras sintetizadas con un potencial anódico de 0.6 V vs SSE, a la concentración media de los 3 surfactantes. La figura 5.23.a es de la síntesis con PEG, la 5.23.b es en presencia de PVP y con ácido Oléico es la figura 5.23.c.

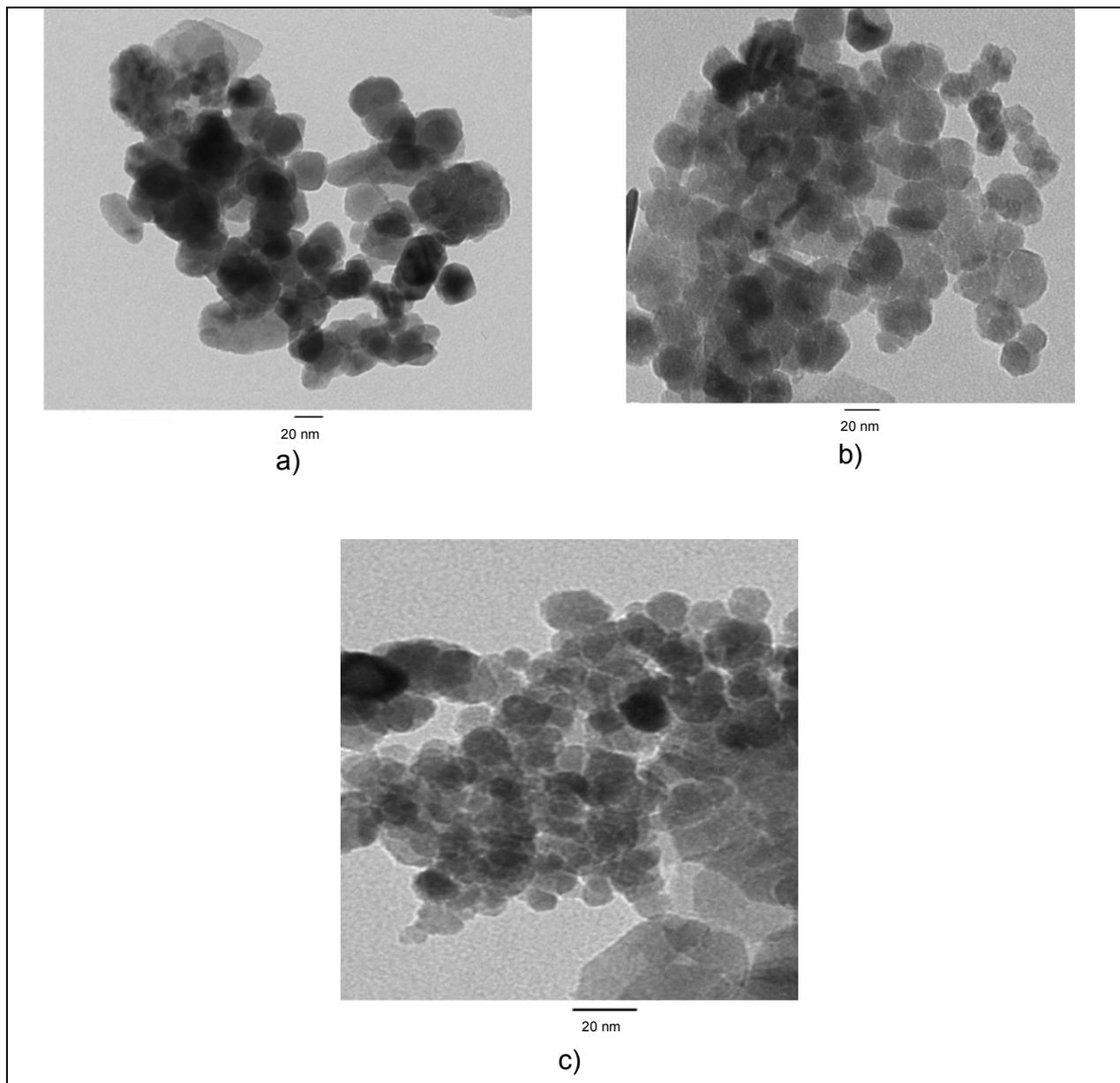


Figura 5.23.- Imágenes obtenidas por MET. a) muestra 1, b) muestra 13, c) muestra 9.

Se comprueba que el tamaño de las partículas sintetizadas en presencia de surfactantes es del orden de nanómetros. La forma sigue siendo quasi esférica. Es posible observar que también existen agregados de partículas, sin embargo, al comparar con las muestras obtenidas en ausencia de surfactante, se observa una mejor distribución de las partículas. Respecto a la distribución del tamaño, como era esperado, se aprecia que el tamaño de las partículas es más homogéneo que en ausencia de surfactantes. El tamaño de partícula promedio y la desviación estándar de ese tamaño, al medir al menos 120 partículas de cada muestra, se presenta en la tabla 5.13.

Tabla 5.13.- Tamaño de partícula promedio y su desviación estándar, estimado a partir de las imágenes de MET.

Consecutivo diseño de experimentos	Tamaño estimado /nm	
	Promedio	Desviación estándar
1	22.5	9.1
3	27.8	7.4
4	22.4	8.1
8	31	11
9	20.5	8.1
12	ND	ND
13	20.0	7.3
15	26.6	6.6
19	ND	ND
20	22.7	9.7
26	21.8	6.2
28	20.4	6.1

ND: No determinado.

No fue posible estimar el tamaño de partícula para las muestras con números 12 y 19 del consecutivo en el diseño de experimentos, debido a que no pudieron disolverse siguiendo el método establecido, y solo se observan agregados de donde no se puede estimar el diámetro de las partículas de manera confiable.

De manera general, los resultados obtenidos coinciden con los adquiridos por DRX. A manera de ejemplo, en la figura 5.24 se muestra una comparación de los tamaños estimados por ambas técnicas.

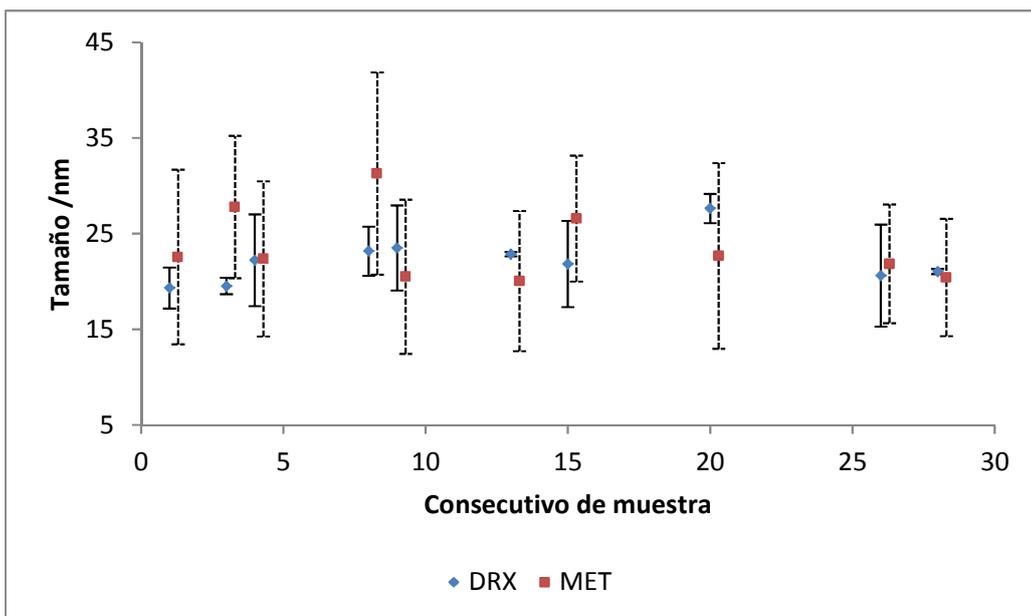


Figura 5.24.- Tamaño promedio y su desviación estándar estimados por DRX y MET.

Aparentemente, la adición de surfactantes no tiene efecto sobre el tamaño promedio de las partículas. Sin embargo, parece tener efecto sobre la distribución del tamaño de partícula. Al revisar los resultados de las muestras sintetizadas en presencia de PEG a un pulso anódico de 0.6 V vs SSE, se puede observar que al incrementar la concentración se disminuye la desviación estándar. Esto se muestra gráficamente en la figura 5.25.

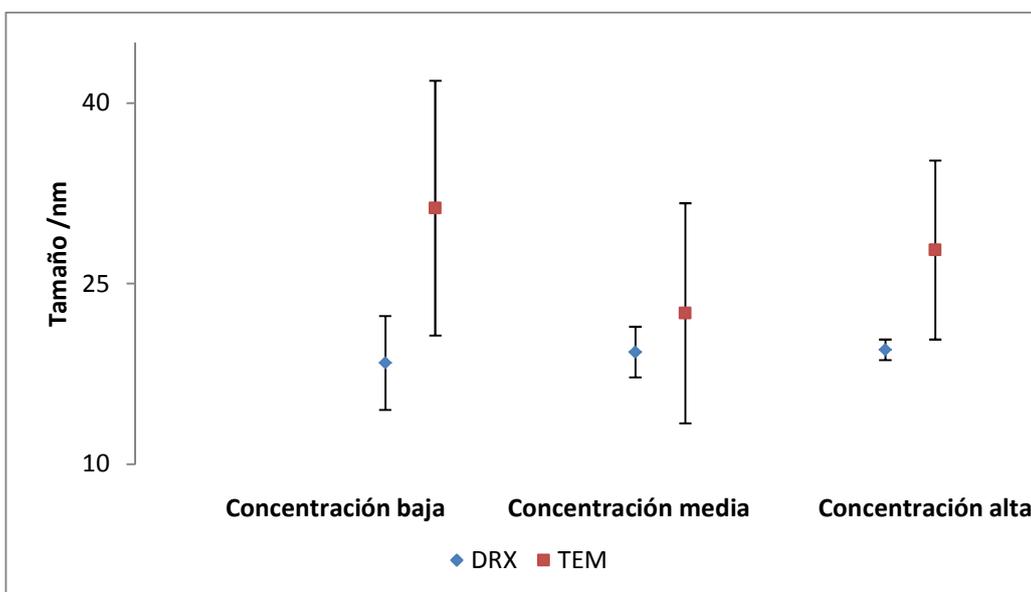


Figura 5.25.- Tamaño promedio y desviación estándar del PEG a diferente concentración.

Para observar mejor este efecto, se analizaron los resultados mediante histogramas, que evidencian el hecho de que la concentración del surfactante sí modifica la distribución del tamaño de partícula. En la figura 5.26 se muestran la distribución de los tamaños para los mismos datos mostrados en la figura anterior, pero en forma de histogramas.

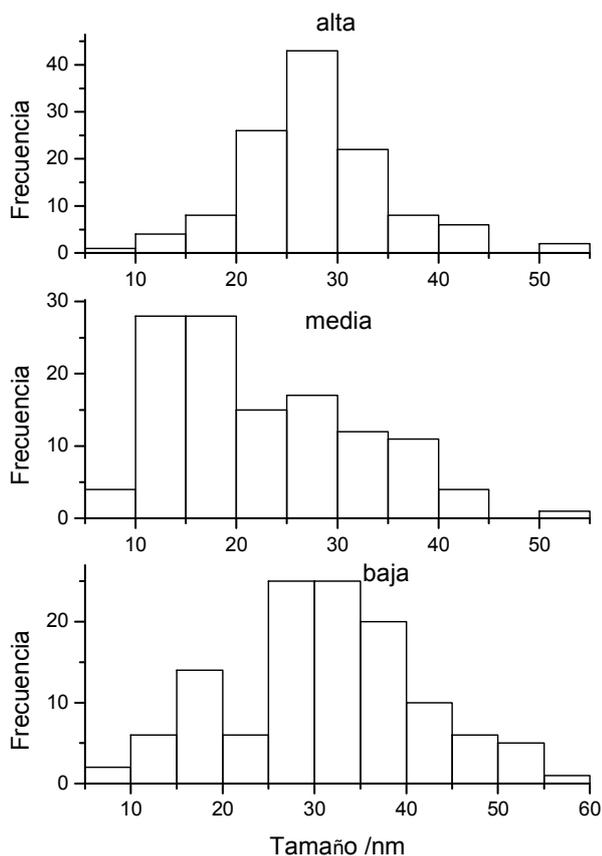


Figura 5.26.- Distribución del tamaño de partícula para las muestras sintetizadas con PEG a las 3 concentraciones, aplicando un pulso anódico de 0.6 V vs SSE.

En esta figura se aprecia claramente el efecto de incrementar la concentración del surfactante sobre la distribución del tamaño de partícula, logrando tamaños más homogéneos a concentraciones mayores. Como ya se comentó, al estar presentes los surfactantes en la síntesis se modifica la tensión superficial, generando fuerzas de repulsión que ayudan a controlar el tamaño de partícula. En este caso se pone en evidencia que si bien el tamaño de partícula promedio no se puede modificar, sí es posible controlar la distribución de ese tamaño con la adición de surfactantes, logrando

partículas de tamaño más homogéneo a concentraciones mayores, lo cual es útil y deseado para la mayoría de las aplicaciones de la magnetita.

Respecto a los otros 2 surfactantes, aunque no se obtuvieron resultados para la más alta concentración, es posible observar la misma tendencia que en el caso del PEG. Estos resultados se muestran en la figura 5.27.

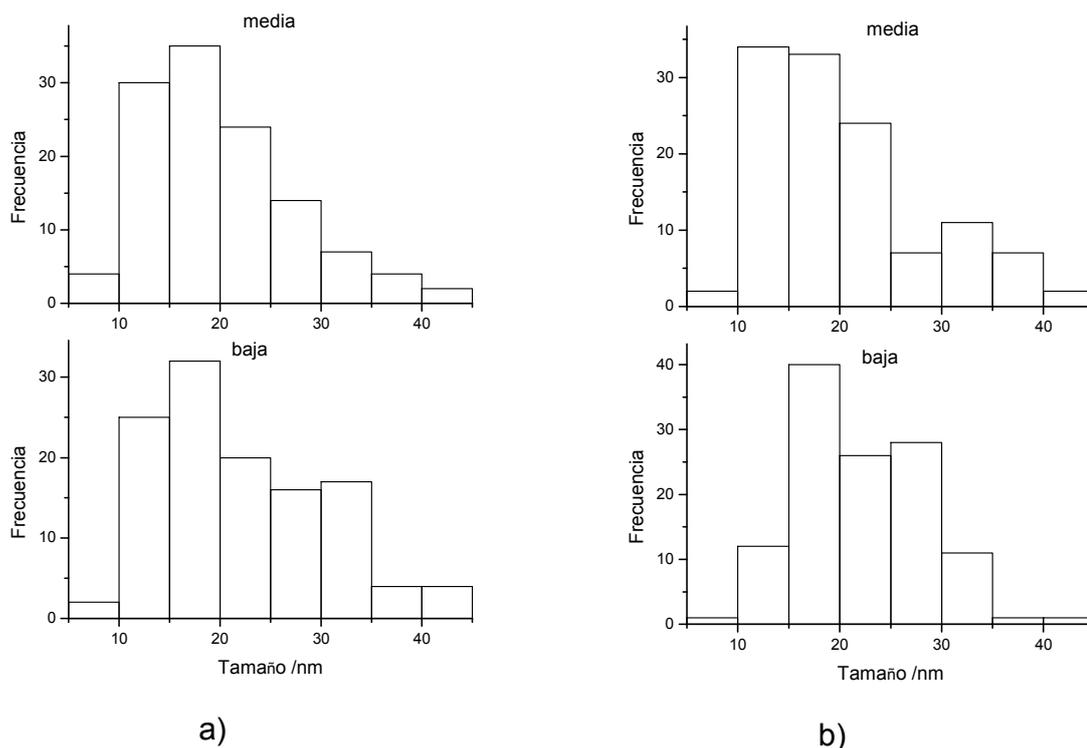


Figura 5.27.- Distribución del tamaño de partícula para las muestras sintetizadas con a) PVP y b) Ácido Oléico, a 2 concentraciones diferentes, aplicando un pulso anódico de 0.6 V vs SSE.

De manera general se puede concluir que, al menos en los surfactantes estudiados y a las concentraciones experimentadas, el adicionar una mayor cantidad de tensioactivo no afecta el tamaño promedio de las partículas con el método electroquímico propuesto, pero sí favorece tener una distribución del tamaño de la partícula más estrecha, ya que se presenta un tamaño más homogéneo.

En la tabla 5.12 también se muestran los resultados de las muestras sintetizadas en presencia de los 3 surfactantes a la concentración media, pero aplicando un pulso anódico de -0.2 V vs SSE. Se pone de manifiesto nuevamente que bajo estas condiciones

de síntesis, el pulso anódico no influye sobre el tamaño promedio de partícula. Respecto a la distribución del tamaño, los resultados se muestran en la figura 5.28.

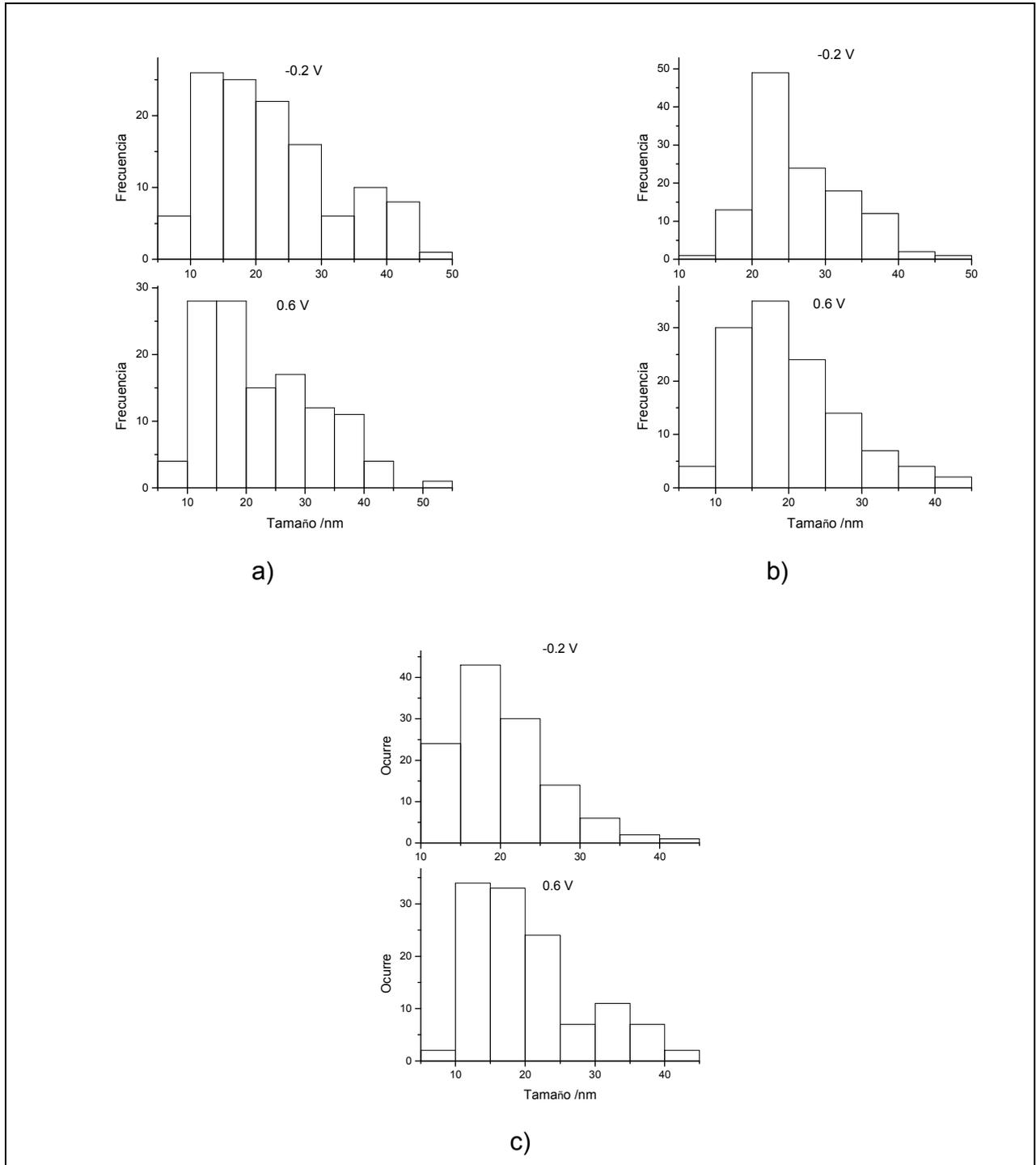


Figura 5.28.- Distribución del tamaño de partícula al variar el pulso anódico en los 3 surfactantes (a) PEG, (b) PVP y (c) ácido oléico, a la concentración media.

En la figura 5.28.a se muestran los resultados del PEG, en la 5.28.b los del PVP y los del ácido oléico en la 5.28.c. No se aprecia una tendencia clara en los resultados, sin embargo parece que existe una distribución más estrecha del tamaño a mayores sobrepotenciales, lo cual coincide con Pascal y Cabrera [7, 34], quienes encontraron que a mayor energía se obtenía una menor dispersión en el tamaño. No obstante, esta mejoría no es muy notable, por lo que se pueden obtener resultados muy parecidos en cuanto a la distribución del tamaño de las partículas aplicando una menor energía al sistema, lo cual contribuye a hacer más eficiente el proceso de producción.

5.3.2.4.3.- EED.

Se realizaron los análisis por esta técnica a las muestras que han sido medidas por MET. En la figura 5.29 se muestra un espectro típico de esta medición.

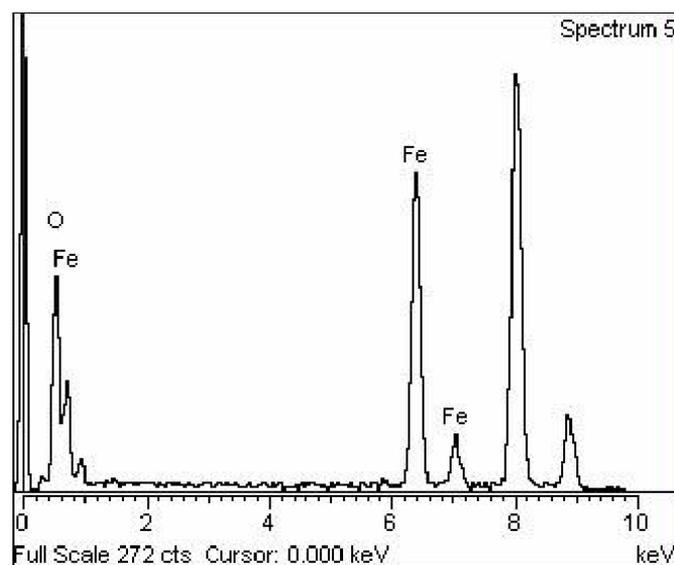


Figura 5.29.-Espectro obtenido por EDS para la muestra sintetizada bajo las condiciones del consecutivo 1.

En estas experiencias ya no se apreció en ningún caso la presencia de los iones del electrolito cloruro y potasio, señal de un lavado eficaz de las nanopartículas. Los picos que se aprecian a 8 y 9 keV son asignados al cobre del sustrato. Analizando las proporciones de hierro/oxígeno en las muestras, se encontró nuevamente que en algunas condiciones la razón de Fe/O se asemeja más a magnetita que en otras, sin embargo, no fue posible encontrar una tendencia clara.

5.3.2.4.4.- Espectrocolorimetría.

En la tabla 5.14 se muestran los resultados obtenidos con el espectrocolorímetro para algunas muestras.

Tabla 5.14.- Resultados obtenidos con el espectrocolorímetro.

Consecutivo diseño de experimentos	Coordenadas			ΔE
	L	a	b	
1	36.6	0.9	3.4	36.7
3	35.3	0.4	1.9	35.4
8	39.0	1.6	4.4	39.2
9	41.5	2.7	7.3	42.2
13	41.9	4.1	7.9	42.9
20	41.1	3.5	7.4	41.9

Se puede apreciar que los valores de ΔE más pequeños, que indican que el color del polvo es más negro, se presentan en las pruebas con número consecutivo 1, 3 y 8 en el diseño de experimentos. Estas 3 muestras corresponden a la síntesis en presencia del surfactante PEG, a la concentración media, alta y baja respectivamente, con la aplicación del pulso anódico de 0.6 V vs SSE. De acuerdo a estos resultados, el polvo con color más negro, indicativo de que se favoreció la formación de magnetita, es el consecutivo 3, que corresponde a la síntesis en presencia del PEG a la más alta concentración.

Está reportado [13] que al contacto con el aire la magnetita puede oxidarse a magemita rápidamente, ocasionando macroscópicamente un cambio de color de negro a café. El hecho de que a mayor concentración de surfactante se obtenga un color más negro puede atribuirse a que se realiza una mejor protección de la magnetita cuando la concentración del tensioactivo es mayor.

Los consecutivos 9 y 13 corresponden a la presencia de los surfactantes ácido oléico y PVP respectivamente a la concentración media, aplicando un pulso anódico de 0.6 V vs SSE. Los resultados son muy parecidos, aunque aparentemente existe una mayor protección por parte del ácido oléico. Esto, tal vez se deba a la forma en la que se puede acomodar el surfactante en la superficie de la nanopartícula, que puede ser más compacta en un caso que en otro, dependiendo principalmente de la estructura química del propio surfactante.

La muestra del consecutivo 20 corresponde al PEG a la concentración media aplicando un pulso de potencial anódico de -0.2 V vs SSE. El polvo es más negro que cuando se aplicó un mayor sobrepotencial en los otros 2 surfactantes a la misma concentración, lo cual indica que al menos en los potenciales estudiados el pulso anódico no influye de manera determinante para favorecer la obtención de magnetita.

5.3.2.4.5.- Magnetismo de saturación (M_s).

De acuerdo a las referencias bibliográficas [13] la magnetita en tamaño micrométrico presenta un magnetismo de saturación de 92-100 emu g^{-1} y la magemita uno de 60-80 emu g^{-1} . No obstante, se han reportado [7, 18] valores más pequeños al intervalo señalado anteriormente, indicando que se debe a los efectos de la escala nanométrica.

En la figura 5.30 se presentan los resultados obtenidos al realizar las pruebas con algunas muestras sintetizadas en presencia de surfactantes, además de las muestras sintetizadas en ausencia de surfactantes y se contrastan con los resultados obtenidos para una muestra de magnetita comercial.

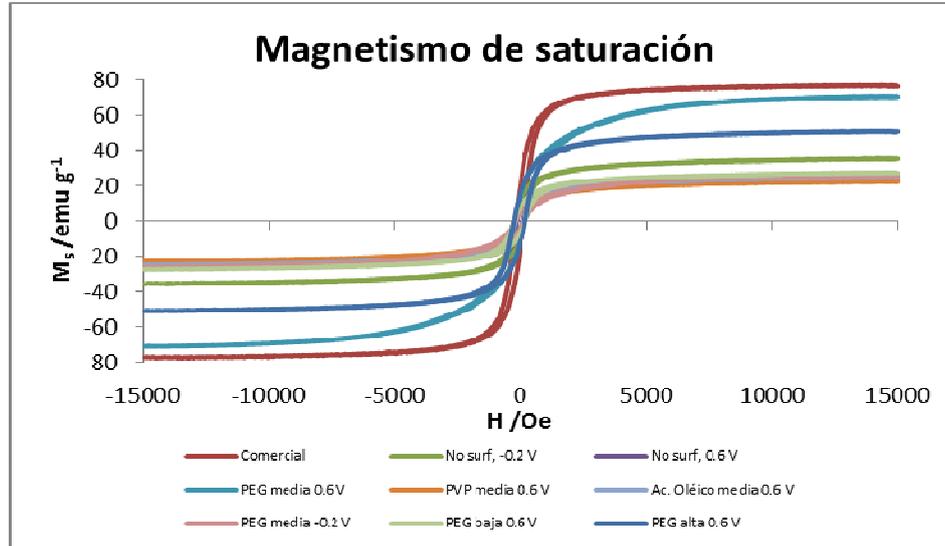


Figura 5.30.- Curvas de magnetización a temperatura ambiente.

Se observa que la magnetita comercial, la cual tiene un tamaño promedio de 20 nm, es la que presenta el mayor magnetismo de saturación, seguido por 2 muestras sintetizadas en presencia del PEG, a alta y media concentración consecutivamente. Estos resultados

coinciden con los obtenidos por espectrocolorimetría, ya que estas muestras son las que presentaron la mayor tonalidad en color negro. En todos los casos se alcanza la saturación antes de los 5 kOe. Los valores de magnetismo de saturación de las muestras se presentan en la tabla 5.15.

Tabla 5.15.- Magnetismo de saturación obtenido para las diferentes muestras.

Consecutivo diseño de experimentos	M_s (emu g ⁻¹)
1	70.8
3	50.8
8	27.4
9	24.9
13	22.7
20	26.1
Comercial	77.3
FD ⁺	35.7
FD ⁺⁺	26.7

El valor del magnetismo de saturación de las muestras con número consecutivo 1 y 3 son las más altas, y muy cercanas al valor de la magnetita comercial, similar a lo reportado por Cabrera [7]. El resto de las síntesis presentan valores parecidos entre ellos, pero alejados de la magnetita comercial, debido probablemente a una oxidación de magnetita a magemita. Con estos resultados, no es posible encontrar una correlación entre el tamaño de la partícula y el magnetismo de saturación.

Al aplicar el campo magnético en sentido inverso, los dominios se alinean ahora en el sentido contrario generándose un campo coercivo. Gráficamente se identifica por una histéresis de las curvas. De acuerdo a la magnitud de esta histéresis, los materiales se pueden clasificar como magnetos suaves, duros o semi duros [35]. En la figura 5.31 se muestra una curva de histéresis típica de un magneto suave y uno duro.

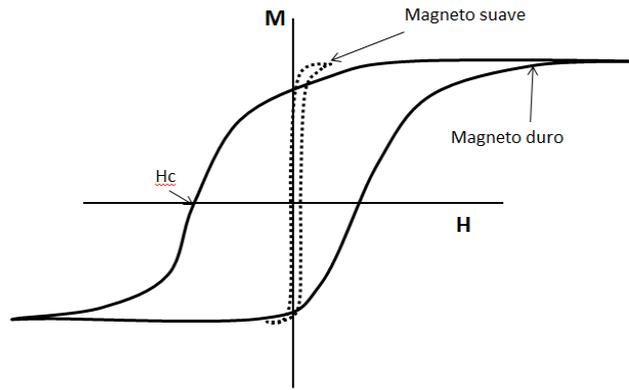


Figura 5.31.- Comportamiento de las curvas de magnetización para un magneto suave y duro.

Los resultados obtenidos en las muestras analizadas indican que el material sintetizado tanto en ausencia como en presencia de los surfactantes presenta baja coercitividad, por lo que se puede clasificar como magneto suave. Este tipo de magnetos tienen diversas aplicaciones, siendo las más importantes en el área eléctrico-electrónico [6, 35] y recientemente en el sector biomédico [6, 36].

5.4.- Conclusiones del capítulo.

1. Se realizó un análisis de los 2 principales mecanismos de formación de la magnetita propuestos en las referencias encontrando algunas incongruencias en ellos. Basados en las referencias y en nuestros resultados se propuso una nueva especie férrica involucrada en el mecanismo de formación de las nanopartículas de magnetita. Se propuso y ensayó el funcionamiento del nuevo método de síntesis que consiste en la aplicación cíclica de pulsos asimétricos de potencial a electrodos de base hierro, de manera que ambos electrodos funcionen como ánodo y cátodo de manera alternada, minimizando así los procesos de difusión de especies y haciendo, desde el punto de vista energético, más eficiente el proceso porque la magnetita se forma en ambos electrodos sin necesidad de que alguna especie difunda de una interfase a otra.

2. Se comprobó la funcionalidad del método logrando sintetizar magnetita o magemita (identificadas por DRX) de manera preferencial según el sobrepotencial y la duración del pulso anódico. Cuando el pulso anódico presenta el mayor sobrepotencial se genera magnetita de manera preferencial, y a menor

sobrepotencial se favorece la formación de magnetita, lo cual es atribuido al pH interfacial al momento de realizar la reducción parcial del precursor de la magnetita.

3. La magnetita generada en ausencia de surfactantes presenta una forma cuasi esférica y tiene un tamaño de partícula promedio de 20 a 30 nanómetros, presentando una desviación estándar de aproximadamente 9 nanómetros.
4. Se demostró que el EA proporciona la mayor cantidad de iones hidroxilo al sistema mediante la electrólisis del agua, y que el ET proporciona la mayor cantidad de iones hierro, en las condiciones ensayadas.
5. Mediante la aplicación del método de pulsos de potencial en compartimentos separados, se demostró que la distancia de separación entre los electrodos no es la variable más importante en la síntesis, siendo más afectado por el método y medio electrolítico.
6. El rendimiento gravimétrico del método se estimó en aproximadamente 60 %, debido a pérdidas en el momento de lavado principalmente. Este rendimiento puede mejorarse optimizando el proceso de separación de partículas, quizás mediante un método magnético.
7. Al adicionar los surfactantes seleccionados al sistema, PEG, PVP y ácido oléico, se obtiene una distribución de tamaño de partícula de magnetita en un intervalo más angosto al contrastar con los resultados en ausencia de surfactantes. Mediante el uso de histogramas se evidenció que la presencia de los surfactantes modifica la distribución del tamaño de partícula, resultando en nanopartículas con una distribución de tamaño más estrecho cuando la concentración del tensioactivo es mayor.
8. El mejor resultado en cuanto al magnetismo de saturación se obtiene con el surfactante PEG a alta concentración, ya que con éste se presentó el mayor magnetismo, indicativo de que está presente la magnetita en mayor cantidad que en las otras condiciones de síntesis. Aunque se necesitan más estudios para conocer las razones, se puede atribuir a que el grupo funcional de este surfactante protege mejor a las nanopartículas de la oxidación al contacto con el aire, o que el

PEG no se opone a la orientación de los campos magnéticos al perturbarse con el campo externo.

5.5.- Referencias.

- [1] T.-Y. Ying, S. Yiacoymi, C. Tsouris, *Journal of dispersion science and technology*, 23 (2002) 8.
- [2] S. Franger, P. Berthet, J. Berthon, *J. Solid State Electrochemistry*, 8 (2004) 6.
- [3] A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schuth, *Angewandte Chemie*, 46 (2007) 23.
- [4] A. Pailleret, N.T.L. Hien, D.T.M. Thanh, C. Deslouis, *J. Solid State Electrochemistry*, 11 (2007) 9.
- [5] H. Yue-hua, L. Jian-Ping, X. Jing, W. Dian-zuo, *J. Cent. South Univ. Technol.*, 15 (2008) 6.
- [6] A.S. Teja, P.-Y. Koh, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55 (2009) 24.
- [7] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 6.
- [8] C. Tsouris, D.W. DePaoli, J.T. Shor, Method and apparatus to electrolytically produce high-purity magnetite particles, in, UT Battelle, LLC, US, 2001, pp. 9.
- [9] S.T. Amaral, I.L. Müller, *J. Braz. Chem. Soc*, 10 (1999) 8.
- [10] P. Periasamy, B.R. Babu, S.V. Iyer, *Journal of Power Sources*, 58 (1996) 6.
- [11] S. Kesavan, T.A. Mozhi, B.E. Wilde, *Corrosion Science*, 45 (1989) 3.
- [12] P. Encinas, L. Lorenzo, M.L. Tascón, M.D. Vázquez, P. Sánchez-Batanero, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 371 (1994) 6.
- [13] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2 ed., WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- [14] Y. Zhu, Q. Wu, *Journal of Nanoparticle Research*, 1 (1999) 4.
- [15] I. Martínez-Mera, M.E. Espinosa-Pesqueira, R. Pérez-Hernández, J. Arenas-Alatorre, *Materials Letters*, 61 (2007) 5.
- [16] F. Walsh, *Un primer curso de Ingeniería Electroquímica*, Editorial Club Universitario, San Vicente, 2000.
- [17] L.A. García-Cerda, O.S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo, R. Saldívar-Guerrero, *Superficies y Vacío*, 16 (2003) 4.
- [18] S. Franger, P. Berthet, O. Dragos, R. Baddour-Hadjean, P. Bonville, J. Berthon, *Journal of Nanoparticle Research*, 9 (2007) 14.
- [19] P. Tartaj, M.d.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C.J. Serna, *Journal of physics D: applied physics*, 36 (2003) 16.
- [20] B. Zhang, J. Xing, L. Huizhou, *Front. Chem. Eng. China*, 1 (2007) 6.
- [21] T. Theppaleak, G. Tumcharern, U. Wichai, M. Rutnakornpituk, *Polym. Bull.*, 63 (2009) 12.
- [22] A. Hajdú, E. Tombácz, E. Illés, D. Bica, L. Vékás, *Progress Colloid Polymers Science*, 135 (2008) 9.
- [23] Q. Wang, H. Yang, *Journal of Nanoparticle Research*, 11 (2009) 9.
- [24] A. Skumiel, A. Jozefczak, H. T., Investigation of magnetic and hyperthermic effects in ferrofluids with PEG biocompatible surfactant, in: 11th Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, IOP Publishing Ltd, 2009, pp. 4.
- [25] X. Liu, M. Kaminski, Y. Guan, H. Chen, H. Liu, R.A. J., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2006) 6.
- [26] H.P. de Oliveira, C.A.S. Andrade, C.P. de Melo, *Journal of Colloid and Interface Science*, 319 (2008) 9.
- [27] H.L. Liu, S.P. Ko, J.H. Wu, M.H. Jung, J.H. Min, J.H. Lee, B.H. An, Y.K. Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310 (2007) 3.
- [28] F.J. Santos, L.C. Varanda, L.C. Ferracin, M.J. Jr., *J. Phys. Chem.*, 112 (2008) 6.
- [29] K. Nishio, M. Ikeda, N. Gokon, S. Tsubouchi, H. Narimatsu, Y. Mochizuki, S. Sakamoto, A. Sandhu, M. Abe, H. Handa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310 (2007) 3.
- [30] K.G. Furton, A. Norelus, *Journal of Chemical Education*, 70 (1993) 4.
- [31] A. Domínguez, A. Fernández, N. González, E. Iglesias, L. Montenegro, *Journal of Chemical Education*, 74 (1997) 5.

- [32] M. Deleu, M. Paquot, C. Blecker, Surface tension measurements on micellar systems, in: F.U.d.S.A.d. Gembloux (Ed.) Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, Inc., Gembloux, 2002, pp. 7.
- [33] S.S. Shah, A.W.H. Shah, K. Naeem, Surfactant-dye aggregates, in: Q.-i.-A. University (Ed.) Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, Inc., Islamabad, 2002, pp. 9.
- [34] C. Pascal, J.L. Pascal, F. Favier, M.L.E. Moubtassim, C. Payen, Chem. Mater., 11 (1999) 7.
- [35] D.R. Askeland, P.P. Phulé, The Science and Engineering of Materials, Thomson, Toronto, 2006.
- [36] T. Osaka, H. Iida, S. Tominaka, T. Hachisu, Israel Journal of Chemistry, 48 (2008) 15.

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA



6.- Caracterización electroquímica de las nanopartículas de magnetita.

Tanto la voltamperometría como la espectroscopia de impedancia electroquímica son técnicas ampliamente utilizadas para caracterizar el comportamiento electroquímico [1], ya sea en procesos de electrodeósitos, corrosión u otros [2-6]. En nuestro caso se desea aportar información, acerca del comportamiento electroquímico de las nanopartículas de magnetita sintetizadas empleando el método de pulsos de potencial asimétricos, puesto que la magnetita es susceptible de sufrir procesos de oxidoreducción que determinan su estabilidad química. Más aún, es conocido que los materiales nanoparticulados son usualmente más reactivos que en su forma masiva, por lo tanto la susceptibilidad de la magnetita a oxidarse puede verse aumentada a este nivel. Para la aplicación deseada, se requiere que el material presente suficiente estabilidad, por lo que un estudio electroquímico puede dar indicios de qué tan estable es el producto y predecir su comportamiento.

6.1.- Condiciones experimentales.

Se realizaron estudios de voltamperometría lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica a las muestras sintetizadas en ausencia y presencia de los 3 surfactantes seleccionados.

Se utilizó una celda convencional de 3 electrodos de 50 mL de capacidad. El ET fue un electrodo de pasta de carbón (EPC) con un área geométrica expuesta de 0.07 cm^2 , el cual tiene, entre otras ventajas, el facilitar la obtención de una superficie renovada fácil y continuamente. El EA fue una placa de Paladio de alta pureza (Strem Chemical 99.95 %), mientras que el electrodo de referencia era el SSE. Para simplificar el sistema en el estudio del comportamiento de la magnetita nanoparticulada se empleó como electrolito soporte HCl (grado reactivo) 1 M [7], el cual fue desoxigenado con N_2 de ultra alta pureza durante 15 minutos antes de cada experimento.

Se prepararon EPC para las muestras sintetizadas de acuerdo a los números consecutivos 1, 3, 8, 9, 13 y 20 en el diseño de experimentos obtenido con surfactantes, además de la muestra sintetizada bajo las mismas condiciones de pulso catódico y duración de pulso anódico, pero en ausencia de surfactante, aplicando un

pulso anódico de -0.2 V vs SSE. Adicionalmente se presentan los resultados de una muestra de magnetita comercial (Aldrich 98+%, con tamaño promedio de partícula de 20 nm), la cual, de acuerdo con la información que proporciona el proveedor, está recubierta con el surfactante PVP.

La preparación de los EPC se realizó mezclando fuertemente 0.7 g de grafito (Alfa Aesar 99.999 5%) con 0.15 g de aceite de silicón (Sigma-Aldrich DC 200) y 0.3 g de las nanopartículas de magnetita de las muestras mencionadas en el párrafo anterior, hasta obtener una pasta maleable que se coloca en el interior de un cilindro de plástico con un diámetro interno de 0.3 cm. Se preparó también un electrodo de la misma manera pero sin adicionar magnetita para que fungiera de blanco. El contacto eléctrico con la pasta se hace por medio de un alambre de cobre. Antes de cada experimento se renueva la superficie del electrodo expulsando 2 mm de la pasta y compactando la superficie de la pasta sobre una superficie sólida.

Antes de realizar los experimentos se deja estabilizar el sistema, aproximadamente durante 2 minutos.

Las voltamperometrías lineales se realizaron a baja velocidad de barrido (2 mV s^{-1}) con la intención de poder comparar los resultados con los experimentos de EIS, los cuales se deben realizar en estado estacionario.

Los experimentos de EIS se realizaron en un intervalo de frecuencia de 10 kHz a 10 MHz, aplicando una perturbación sinusoidal de 10 mV a diferentes potenciales, registrando en todos los experimentos 7 puntos por década.

6.2.- Resultados.

En esta sección se presentarán resultados de tres muestras. En primer lugar se presentan y discuten los resultados de la muestra sintetizada en ausencia de surfactante. Después, con el objetivo de comparar y contrastar estos resultados con las muestras sintetizadas en presencia de surfactantes, se exponen los resultados de la muestra del consecutivo 3 en el diseño de experimentos para las muestras con surfactantes, que corresponde al PEG a la concentración alta, aplicando un pulso anódico de 0.6 V vs SSE. Finalmente se presentan los resultados para la muestra comercial.

6.2.1.- Muestra en ausencia de surfactante.

En esta sección se describen los resultados obtenidos para la muestra sintetizada en ausencia de surfactante. Se presentaran en primer lugar los resultados por voltamperometría lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica obtenidos en polarización catódica, después se presentaran los resultados en polarización anódica.

6.2.1.1.- Polarización catódica.

6.2.1.1.1.- Voltamperometría lineal.

Se realizaron las voltamperometrías lineales en sentido catódico partiendo del potencial de circuito abierto, para los EPC con magnetita y para el electrodo que funge como blanco. Las curvas resultantes se muestran en la figura 6.1.

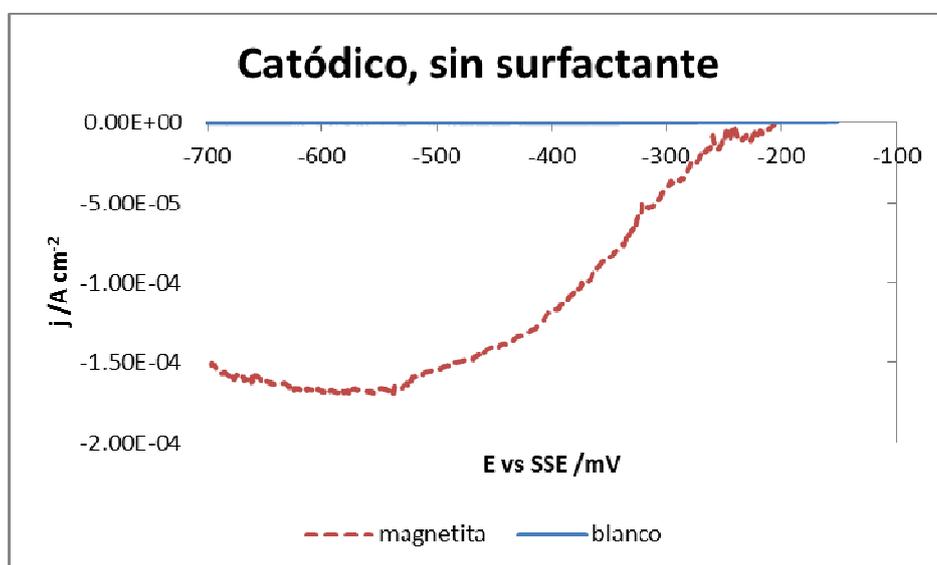
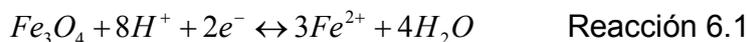


Figura 6.1.- Voltamperometría lineal en sentido catódico para las muestras con magnetita y el blanco, en HCl 1M, 2 mV s^{-1} .

Se observa en la figura anterior un pico de reducción ancho con el máximo a -550 mV vs SSE , aunque la corriente empieza a incrementarse desde -300 mV vs SSE aproximadamente. La anchura del pico puede deberse a un mecanismo complejo de reacción o a que varias reacciones ocurren a potenciales muy cercanos. Al comparar los valores de densidad de corriente obtenidos para el EPC con magnetita contra los valores registrados con el blanco, se obtienen valores 3 órdenes de magnitud mayor, lo cual demuestra que la respuesta que estamos observando es de la magnetita y que los elementos de la pasta no interfieren en la señal.

Se han reportado algunas reacciones catódicas para la magnetita en las referencias bibliográficas. En sus artículos sobre la electrodisolución de magnetita, Allen [8, 9] propone una reacción en medio ácido, donde el producto final son los iones Fe^{2+} . Joiret [10] realizó un estudio de películas de óxidos sobre hierro en NaOH 1 M y propone 2 posibles reacciones de reducción de la magnetita para formar $Fe(OH)_2$ y FeO . Ying [11] propone diversas reacciones para el sistema de hierro en agua, en una de ellas la magnetita reacciona con $8 H^+$, donde el producto final es $Fe(s)$ y agua. Sin embargo, la reacción involucra 8 electrones, lo cual demandaría mucha energía, por lo que se considera difícil de realizarse. Por otro lado, Das [1] realizó un estudio de un recubrimiento de magnetita sobre acero al carbón en medio ácido, proponiendo una reacción de reducción de la magnetita donde los productos finales son iones de Fe^{2+} y agua. Esta reacción involucra solamente 2 electrones, por lo que es más factible que ocurra. Fetisov [12] preparó EPC con microcristales de magnetita y en la reacción de reducción propone la formación de iones Fe^{2+} .

De acuerdo a estas referencias y considerando que el medio en donde estamos realizando nuestro estudio es ácido, el pico catódico observado en la voltamperometría lineal se asocia con la reacción 6.1[1].



6.2.1.1.2.- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Se realizaron las mediciones de EIS en el intervalo de potencial examinado mediante la voltamperometría lineal. Para garantizar el estado estacionario antes de iniciar la medición de la impedancia para cada experimento se aplicó el potencial de corriente directa durante 2 minutos.

Como era esperado, para el electrodo empleado como blanco las impedancias son muy altas, en el orden de $1 \times 10^{+6} \Omega cm^2$ en bajas frecuencias. En la figura 6.2 se muestra el diagrama de Nyquist evidenciando un comportamiento predominantemente capacitivo, excepto para los sobrepotenciales más altos.

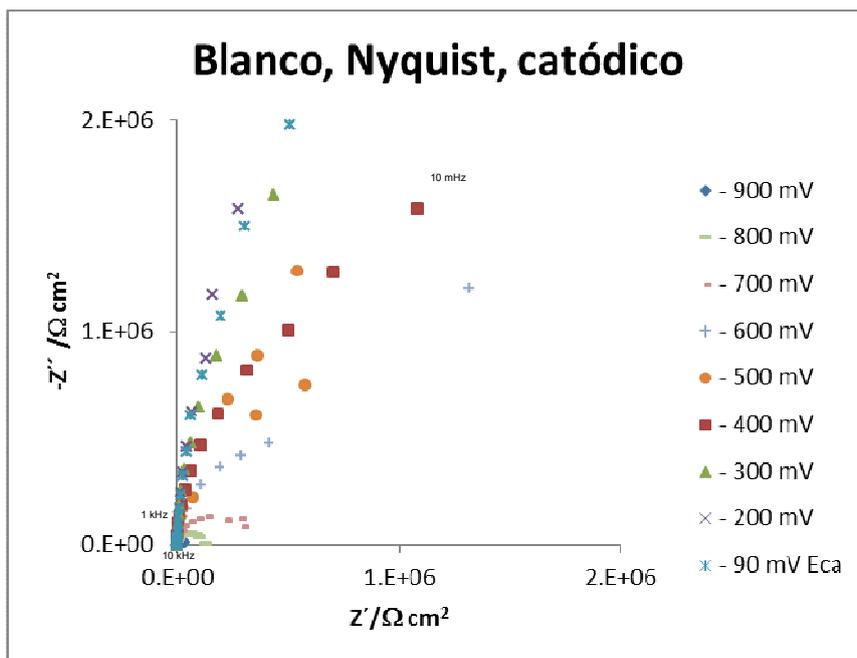


Figura 6.2.- Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que funge como blanco a diferentes sobrepotenciales catódicos.

Se aprecia que a partir de -700 mV se obtienen impedancias más pequeñas, esbozando el trazo cada vez más evidente de un semicírculo. Esto se atribuye a que se favorecen las reacciones de reducción de la pequeña cantidad de grupos oxidados que se encuentran en la superficie del grafito [13], sin embargo estas impedancias siguen siendo altas, en el orden de $1 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$.

Los resultados anteriores también se observan en el diagrama de Bode en fase, en la figura 6.3.

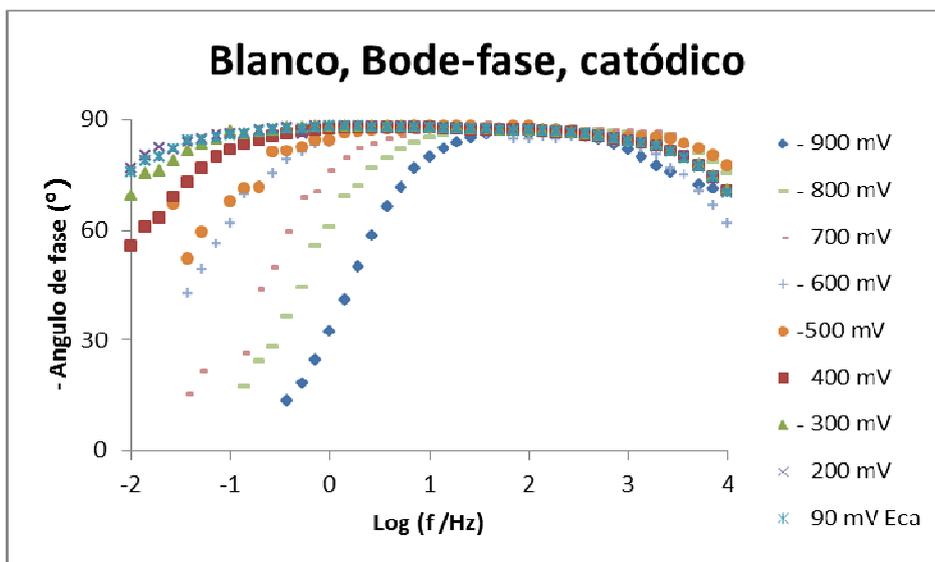


Figura 6.3.- Diagrama de Bode-fase del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que funge como blanco a diferentes sobrepotenciales catódicos.

Se aprecia en la figura anterior que la contribución capacitiva (-90°) predomina en casi todo el intervalo de frecuencia, aunque a partir de -700 mV se observa que este comportamiento capacitivo se reduce hasta aproximadamente 10 Hz.

Se conoce que la resistencia de la disolución se aprecia a las más altas frecuencias, y a las más bajas frecuencias se alcanza a observar una contribución de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) [14]. La R_{tc} observada se asocia con la velocidad de las reacciones que ocurren en la pequeña cantidad de grupos oxidados presentes en la superficie del grafito [13].

Con estos resultados conocemos hasta donde se puede estar seguro de que el soporte de pasta de carbón no interferirá en la respuesta de la magnetita durante la polarización catódica, es decir, hasta que valores de potencial y frecuencia podemos explotar los resultados atribuyéndoselos directamente a la magnetita nanoparticulada.

Estos resultados fueron ajustados por medio del circuito equivalente mostrado en la figura 6.4a, utilizando un algoritmo de Levenberg-Marquardt. En ese circuito, la resistencia del electrolito (R_1) está en serie con la R_{tc} (R_2) y en paralelo con un elemento de fase constante (CPE1), que representa en este caso la no idealidad de la capacitancia de la doble capa (C_{dc}).

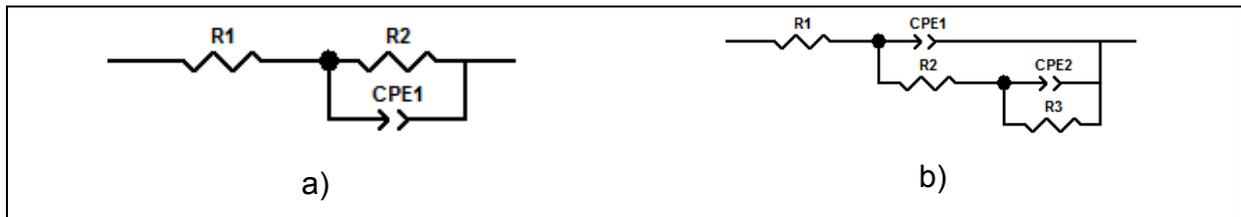


Figura 6.4.- Circuitos equivalentes utilizados para ajustar los datos experimentales.

Después de hacer los ajustes correspondientes, se encuentra que la capacitancia de este sistema cambia desde 5.6×10^{-6} hasta 2.9×10^{-6} F cm^{-2} (- 90 mV a - 900 mV vs SSE de polarización). Estos valores están en el intervalo esperado para una interfase electrodo sólido – disolución.

Considerando los resultados anteriores, se corrieron los experimentos de impedancia para el electrodo con la magnetita hasta una polarización catódica de -700 mV vs SSE. En la figura 6.5 se muestran los espectros obtenidos en Nyquist.

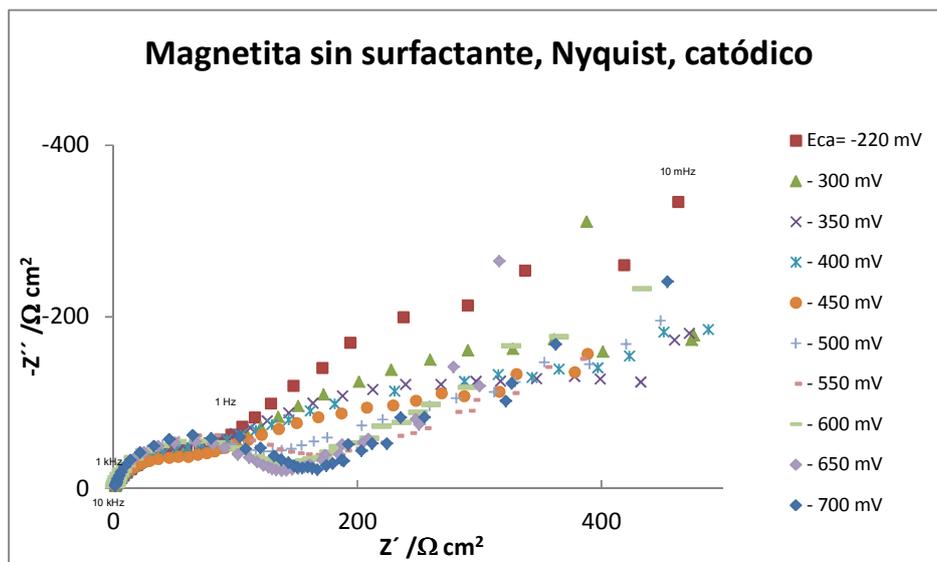


Figura 6.5.- Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que contiene magnetita sintetizada en ausencia de surfactante, a diferentes sobrepotenciales catódicos.

Se observa que cuando la magnetita estuvo presente en el electrodo, el potencial de circuito abierto se movió de -90 mV vs SSE a - 220 mV vs SSE. Las impedancias obtenidas en este caso son del orden de 1×10^3 Ωcm^2 , lo cual es 3 órdenes de magnitud inferior a lo obtenido para el electrodo que funge de blanco, siendo posible

atribuir los procesos a las nanopartículas de magnetita y no al soporte. Se aprecia en los diagramas de Nyquist hasta 2 semicírculos relativamente bien definidos correspondientes a dos constantes de tiempo diferentes. Estas constantes de tiempo se observan de manera más marcada en el diagrama de Bode-fase mostrado en la figura 6.6.

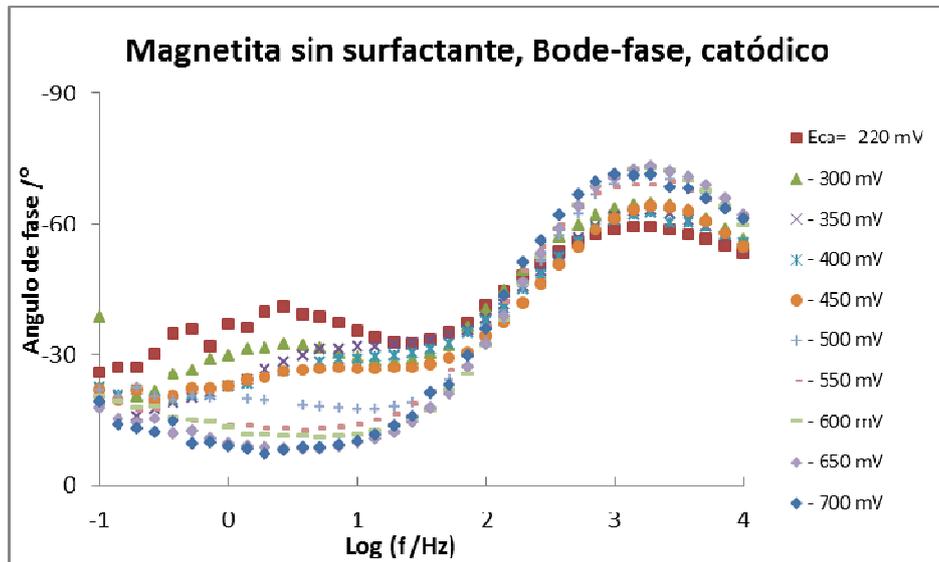


Figura 6.6.- Diagrama de Bode-fase del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que contiene magnetita a diferentes sobrepotenciales catódicos.

En la figura 6.6 se observa la existencia de los 2 procesos. Esos semicírculos se ajustaron con el circuito equivalente conformado por arreglos RC acoplados en paralelo, como se muestra en la figura 6.4b, comprendiendo 2 constantes de tiempo (τ) en todo el intervalo de potenciales estudiado. Los valores de la *Chi* cuadrada, estuvieron en el intervalo de 1×10^{-4} hasta 6×10^{-3} , en todos los experimentos.

En su trabajo sobre la capacitancia diferencial de la magnetita, Allen [2] reporta que, como era esperado, la capacitancia es afectada por el medio. Encontró un pico de capacitancia bien definido a 250 mV vs SHE, potencial similar al cual nosotros observamos un cambio en el comportamiento del sistema (figura 6.1).

Kusnetsov [15] estudió la magnetita formándola sobre electrodos de acero, en un buffer de boratos (pH 7.4), reportando que es posible evaluar los defectos del recubrimiento de magnetita a partir de un cambio en los picos en el diagrama de Bode-fase. Nuestros resultados presentan cambios en los picos de los espectros de Bode-fase, incluso a

pequeños cambios de polarización (50 mV), lo que nos confirma que los cambios observados se pueden atribuir al comportamiento de la magnetita.

En su estudio de películas de óxidos de hierro sobre hierro en NaOH 1 M, Joiret [10] observó dos constantes de tiempo. Aunque sus resultados no muestran una tendencia clara, la capacitancia de alta frecuencia varía de 5×10^{-5} a 1×10^{-3} F cm⁻², se asignó a la C_{dc} , mencionando que se puede deber a la rugosidad del recubrimiento. La capacitancia de las bajas frecuencias varió de 2.2×10^{-4} a 7.5×10^{-2} F cm⁻² y se atribuyó a diferentes procesos redox que ocurren en el electrodo.

de Oliveira [16] estudió mediante EIS partículas de surfactante-magnetita-polipirrol empleando electrodos de acero. Encontró solamente una constante de tiempo, y la atribuyó a la respuesta del compuesto en general, en donde el comportamiento electroquímico de la magnetita se mezcla con el comportamiento electroquímico del resto de compuestos.

Basados en los trabajos mencionados anteriormente, se hace la asignación de las constantes de tiempo (τ) con los procesos básicos de la siguiente manera:

- La τ de alta frecuencia, cuyo valor está alrededor de 0.01 s, se relaciona con la C_{dc} acoplada con la R_{tc} de la reacción de reducción de magnetita.
- La τ de baja frecuencia, cuyo valor está alrededor de 1.4 s, se atribuye a la adsorción de alguna especie intermediaria.

La contribución de altas frecuencias está presente en todo el intervalo estudiado. Como era esperado, el proceso se hace menos resistivo al incrementar la polarización, sin embargo a - 500 mV vs SSE se incrementa la resistencia a valores similares a los obtenidos en el potencial de circuito abierto.

La contribución de bajas frecuencias está presente también en todos los potenciales estudiados. Se hace menos resistiva al aumentar el sobrepotencial en todo el intervalo estudiado, lo cual está en concordancia con lo esperado.

Los resultados fueron ajustados de manera adecuada con el circuito equivalente mostrado en la figura 6.4b, utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt. Los valores de los componentes del circuito equivalente se emplearán para describir los cambios

originados al cambiar de potencial de polarización. En la figura 6.7 se presentan los resultados de la R_{tc} (línea punteada) y la C_{dc} (línea continua), asociados con el primer RC en paralelo anidado (CPE1 y R2), correspondiente a la τ de alta frecuencia.

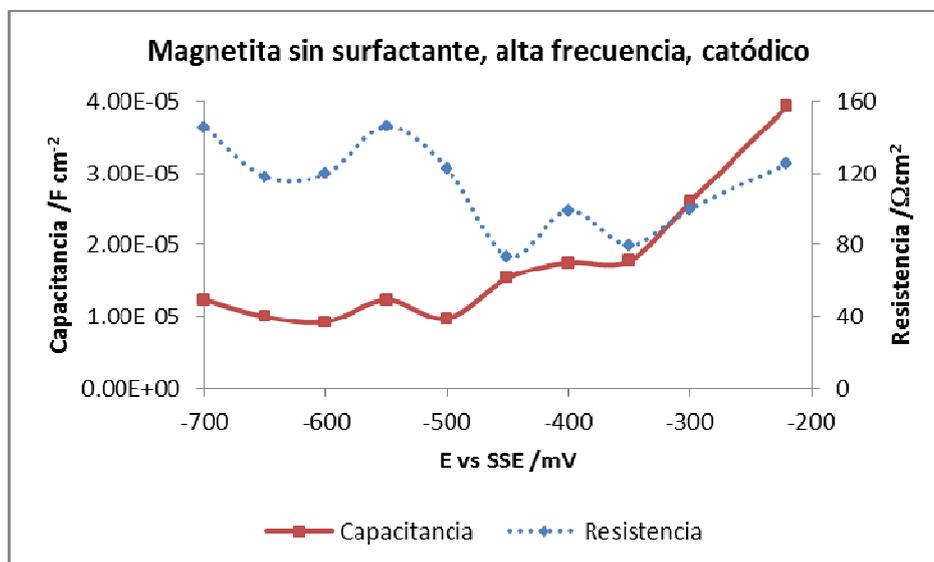


Figura 6.7.- Dependencia de la C_{dc} y la R_{tc} con el sobrepotencial catódico. Electrodo con magnetita sin surfactante en HCl 1 M.

Respecto a la R_{tc} se observa una tendencia a disminuir el valor de la resistencia, como es esperado para una R_{tc} al aumentar el sobrepotencial de polarización, sin embargo a -500 mV vs SSE se incrementa esta resistencia a valores similares o incluso superiores a los obtenidos en el potencial de circuito abierto. Esto significa que existe una disminución en la velocidad de reducción del ion Fe^{3+} a Fe^{2+} y aunque las causas no son claras, se puede atribuir a la dificultad de obtener los iones desde la estructura cristalina o a un bloqueo de la superficie del electrodo.

La C_{dc} presenta una cierta tendencia a disminuir, aunque a -350 mV vs SSE presenta un cambio de pendiente en dicha tendencia. Este potencial coincide con el potencial en donde se incrementa abruptamente la corriente en la voltamperometría lineal. La disminución en la C_{dc} puede indicar un bloqueo de la superficie del electrodo.

En la figura 6.8 se muestran los resultados de resistencia y capacitancia para la τ de bajas frecuencias, la cual es atribuida a la adsorción de especies intermediarias, en este caso alguna forma de los iones Fe^{2+} .

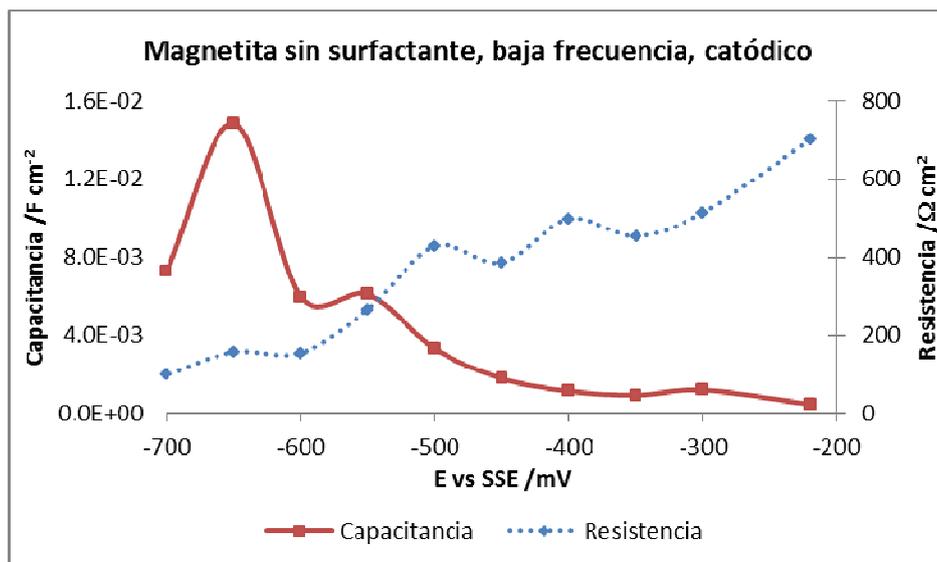


Figura 6.8.- Dependencia de la C y la R atribuidos a la adsorción de iones Fe^{2+} con el sobrepotencial catódico. Electrodo con magnetita sin surfactante en HCl 1 M.

La resistencia de este proceso disminuye de 700 a 100 Ωcm^2 al cambiar la polarización desde el potencial de circuito abierto a -700 mV vs SSE. Este resultado concuerda con la variación esperada cuando la superficie está siendo renovada, en este caso los iones generados abandonan la interfase.

En relación a la capacitancia, ésta presenta una tendencia a incrementarse desde 4.8×10^{-4} F cm^{-2} a potencial de circuito abierto, hasta valores del orden de 8×10^{-3} F cm^{-2} para el pulso catódico de mayor sobrepotencial. A mayor sobrepotencial, mayor capacitancia, indicando probablemente que existe una mayor cantidad de iones adsorbidos en la superficie del electrodo.

6.2.1.2.- Polarización anódica.

6.2.1.2.1.- Voltamperometría lineal.

En la figura 6.9 se muestran los voltamperogramas obtenidos para los EPC con magnetita y para el electrodo que funge como blanco, realizado en sentido anódico a partir del potencial de circuito abierto.

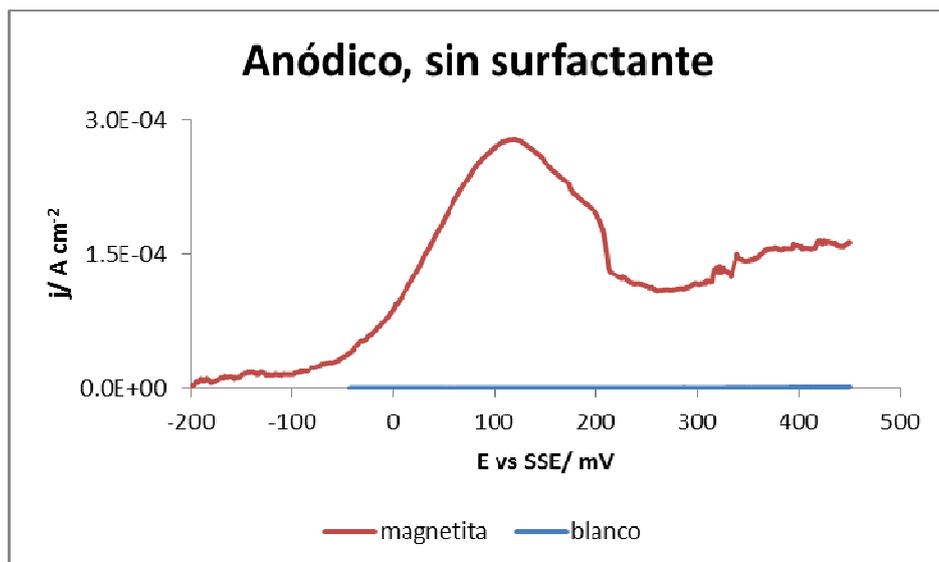
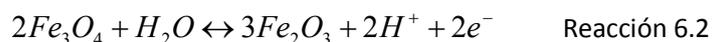


Figura 6.9.- Voltamperometría lineal en sentido anódico para las muestras con magnetita y el blanco, en HCl 1M, 2 mV s^{-1} .

En este caso también se obtuvieron densidades de corriente de 3 órdenes de magnitud superiores a las conseguidas en ausencia de la magnetita. Se observa un pico ancho, con un máximo de pico a 100 mV vs SSE. Después del potencial 300 mV vs SSE se aprecia un incremento de la corriente, asociada a la electrólisis del agua.

De acuerdo con la literatura, existen diferentes reacciones de oxidación de la magnetita que pudieran ocurrir. Allen [2] propone una reacción anódica en donde el producto final es Fe_2O_3 . Ying [11] y Cabrera [17] reportan una reacción reversible en donde el producto final es $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, pero sus estudios se realizaron en medio neutro o básico. Joiret [10] propone la formación electroquímica del $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ o del $\alpha\text{-FeOOH}$. Das [1] sugiere una reacción de oxidación en medio ácido donde el producto final es Fe_2O_3 .

Basados en estas referencias y considerando el medio ácido de nuestros experimentos, el pico de oxidación observado en la voltamperometría se asocia con la reacción 6.2 [1].



6.2.1.2.2.- EIS.

Se realizaron las mediciones de EIS en el intervalo de potencial examinado mediante la voltamperometría lineal. Para garantizar el estado estable antes de iniciar la medición de la impedancia, para cada experimento se aplicó el potencial de corriente directa durante 2 minutos.

Como era esperado, para el electrodo empleado como blanco las impedancias son muy altas, en el orden de $1 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ para el intervalo de baja frecuencia. En la figura 6.10 se muestra el diagrama de Nyquist evidenciando un comportamiento predominantemente capacitivo.

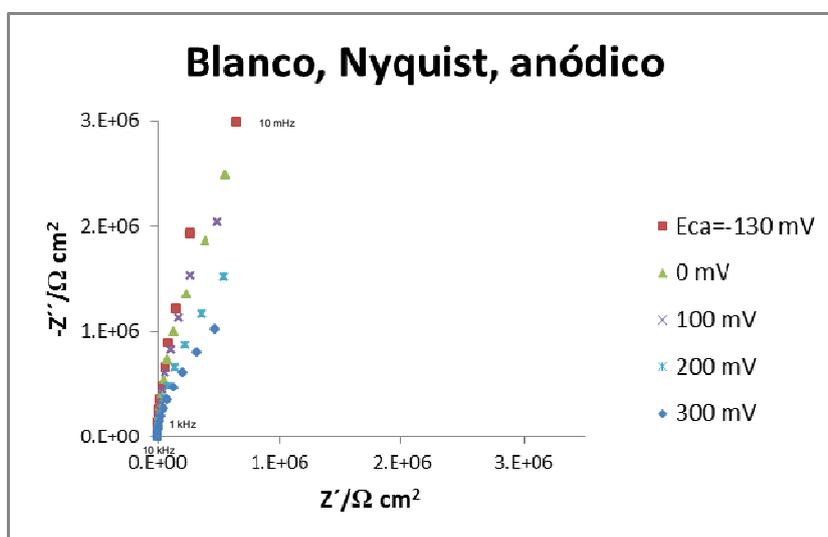


Figura 6.10.- Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que funge como blanco a diferentes sobrepotenciales anódicos.

Este comportamiento se aprecia claramente en el diagrama de Bode en fase (figura 6.11), donde se puede observar el comportamiento predominantemente capacitivo en casi todo el intervalo de frecuencia estudiado.

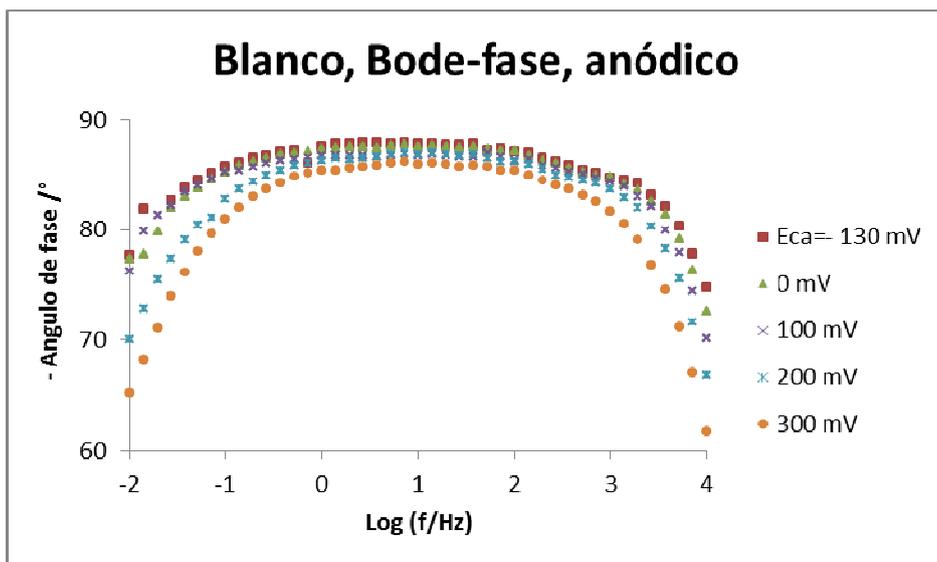


Figura 6.11.- Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que funge como blanco a diferentes sobrepotenciales anódicos.

En la figura 6.11 se aprecia a altas frecuencias la contribución de la resistencia de la disolución, y a las más bajas se observa la contribución de la resistencia a la transferencia de carga, atribuida a las reacciones incipientes de algunas impurezas presentes en la superficie del grafito [13].

Con estos resultados se asegura que el soporte de la pasta de carbono no interfiere en la respuesta de impedancia de la magnetita durante la polarización anódica.

Los espectros fueron ajustados haciendo uso del circuito equivalente mostrado en la figura 6.4a y del algoritmo de Levenberg-Marquardt. La capacitancia del sistema cambia de 3.7×10^{-6} a 1.1×10^{-5} F cm⁻², al cambiar la polarización desde el potencial de circuito abierto hasta 300 mV vs SSE. Al igual que en la polarización catódica, los valores de capacitancia están en el intervalo esperado para interfase de electrodo sólido – disolución.

En la figura 6.12 se muestran los resultados obtenidos por EIS para la muestra con magnetita al polarizar anódicamente.

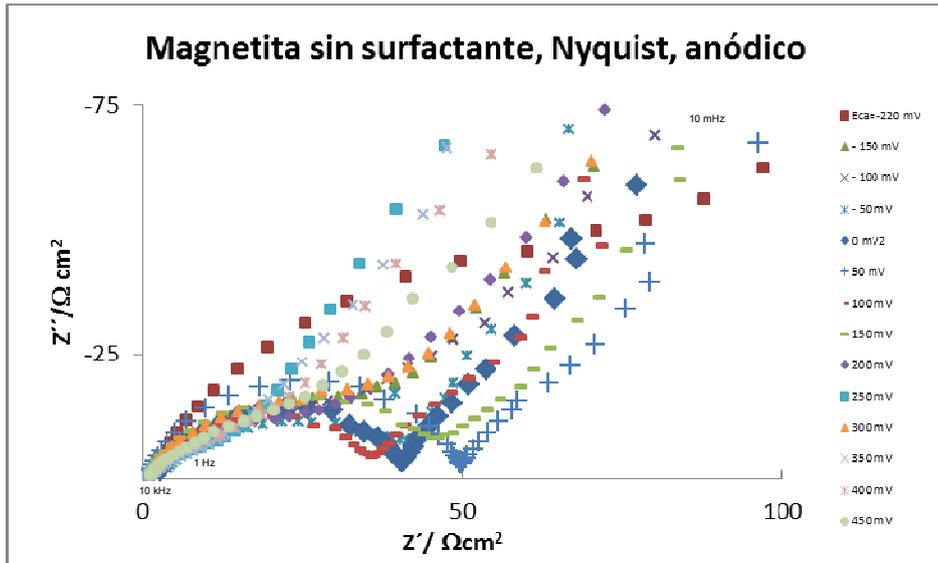


Figura 6.12.- Diagrama de Nyquist del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que contiene magnetita a diferentes sobrepotenciales anódicos.

Se observa en la figura anterior que existen dos semicírculos relativamente bien definidos, los cuales se asocian nuevamente a los pares RC anidados del circuito equivalente mostrado en la figura 6.4b. Estos acoplamientos se observan también en el diagrama de Bode en fase mostrado en la figura 6.13.

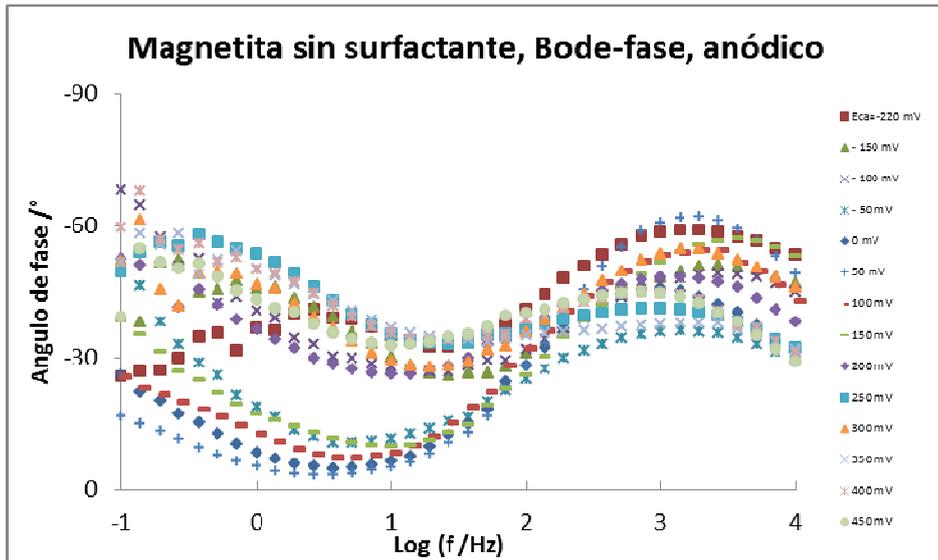


Figura 6.13.- Diagrama de Bode-fase del espectro de impedancia obtenido para el electrodo que contiene magnetita a diferentes sobrepotenciales catódicos.

Se observan claramente en este diagrama de Bode fase la existencia de dos constantes de tiempo a frecuencias muy diferentes.

Allen [2] encontró un pequeño pico de capacitancia a 900 mV vs SSE, potencial al que nosotros observamos una transición reflejada en cambios importantes, tanto en la capacitancia como en la resistencia.

Park [18] estudió por EIS el crecimiento de películas porosas de magnetita sobre acero al carbón. Midió la impedancia al potencial de circuito abierto y a potenciales anódicos, empleando FeCl_2 0.001 M y NaCl 1 M como electrolito. Encontró una resistencia interfacial a altas frecuencia (> 1 kHz) casi constante para todos los experimentos, pero encontró semicírculos muy dispersos y achatados a bajas frecuencias.

Joiret [10] no encontró una tendencia clara cuando aplicó sobrepotenciales anódicos, pero en su análisis reporta que al polarizar anódicamente se producen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y/o $\gamma\text{-FeOOH}$, los cuales tienen baja conductividad electrónica, productos que cubren la superficie del electrodo, resultando en capacitancias menores.

Basados en los reportes mencionados anteriormente se realiza la asignación de las dos constantes de tiempo observadas:

- La τ de alta frecuencia se relaciona con la C_{dc} acoplada con la R_{tc} de la reacción de oxidación de magnetita.
- La τ de baja frecuencia se atribuye a la adsorción de alguna especie intermediaria, no identificada por el momento.

Ambas contribuciones están presentes en todo el intervalo de potencial estudiado, presentando algunos cambios importantes a diferentes potenciales.

En la figura 6.14 se presentan los resultados de C_{dc} y R_{tc} obtenidos al realizar los ajustes con el circuito equivalente mostrado en la figura 6.4b.

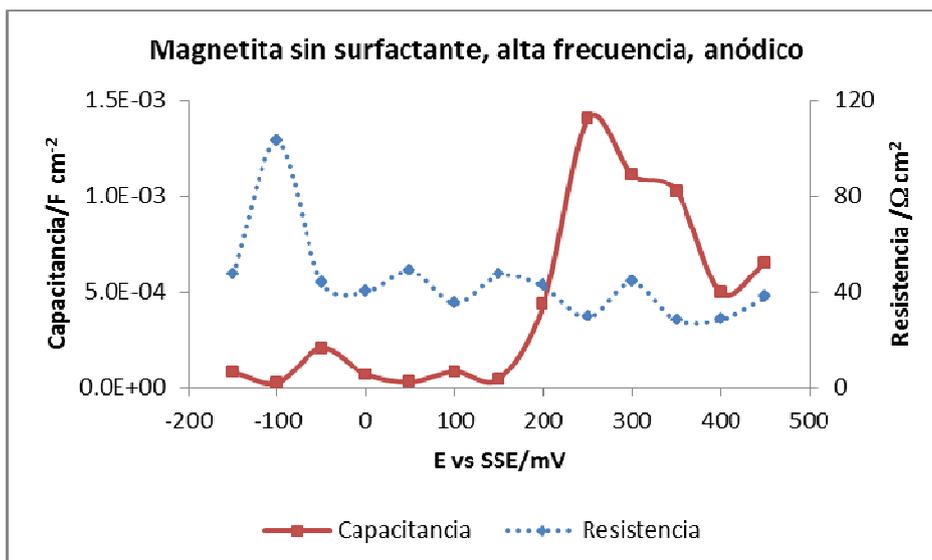


Figura 6.14.- Dependencia de la C_{dc} y la R_{tc} con el sobrepotencial anódico. Electrodo con magnetita sin surfactante en HCl 1 M.

Al observar el comportamiento de la R_{tc} se aprecia que en general tiene una tendencia a disminuir ligeramente, lo cual es esperado para una R_{tc} al incrementar el sobrepotencial. Por su lado, la C_{dc} presenta una tendencia constante desde el potencial de circuito abierto hasta 150 mV vs SSE, después se incrementa abruptamente hasta 250 mV vs SSE, para después empezar a disminuir. Estas fluctuaciones coinciden con el valor de potencial observado en la voltamperometría, en donde la corriente empieza a disminuir, evidenciando una disminución de oxidación de iones Fe^{2+} a iones Fe^{3+} , probablemente debido a la dificultad de extraer los iones de la red cristalina [7].

En la figura 6.15 se presentan los resultados obtenidos al realizar los ajustes para la resistencia y capacitancia asignadas a la τ de baja frecuencia. En este caso se propone la hipótesis de que la especie iónica generada es adsorbida en la superficie del electrodo.

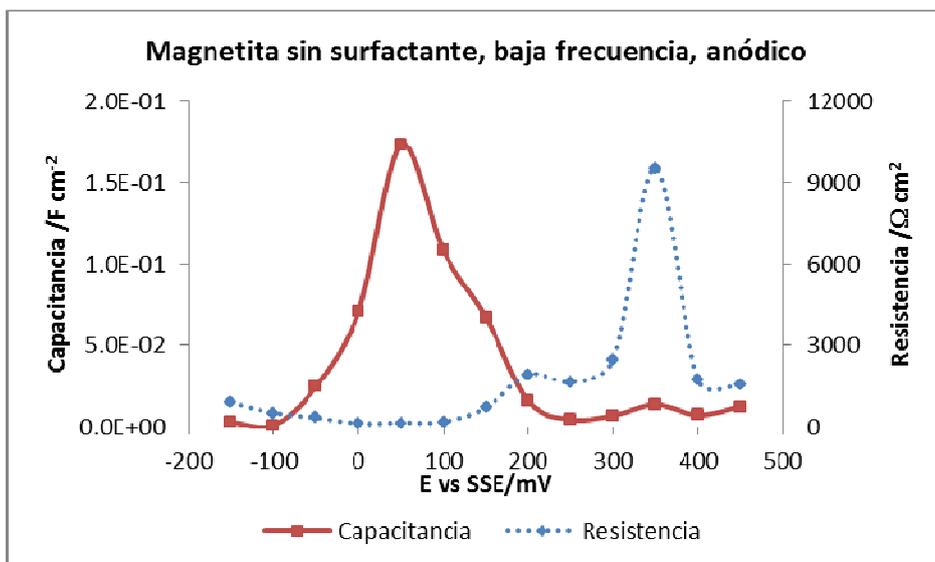


Figura 6.15.- Dependencia de la C y la R atribuidos a la adsorción de especie férrica con el sobrepotencial catódico. Electrodo con magnetita sin surfactante en HCl 1 M.

La resistencia a este proceso se mantiene relativamente constante hasta 100 mV vs SSE para después empezar a incrementar, lo cual coincide con la caída del pico en la voltamperometría. Esto indica que el proceso es más difícil de realizarse, probablemente porque la misma especie está bloqueando el electrodo, disminuyendo el lugar de sitios en donde se pudiera dar la reacción. La capacitancia de este proceso se incrementa rápidamente y después disminuye conforme se somete el electrodo a mayor sobrepotencial. El máximo se encuentra a 50 mV, muy cercano al máximo de la voltamperometría, indicando que probablemente se está bloqueando la superficie del electrodo por el óxido férrico recién generado.

6.2.2.- Muestra sintetizada con PEG a alta concentración, $E_a = 0.6 \text{ V vs SSE}$.

Los experimentos se realizaron en las mismas condiciones que las utilizadas para la muestra sintetizada en ausencia de surfactantes.

6.2.2.1.- Voltamperometría lineal.

En la figura 6.16 se presentan los resultados de las voltamperometrías realizadas, tanto en sentido catódico (6.16a), como en anódico (6.16b).

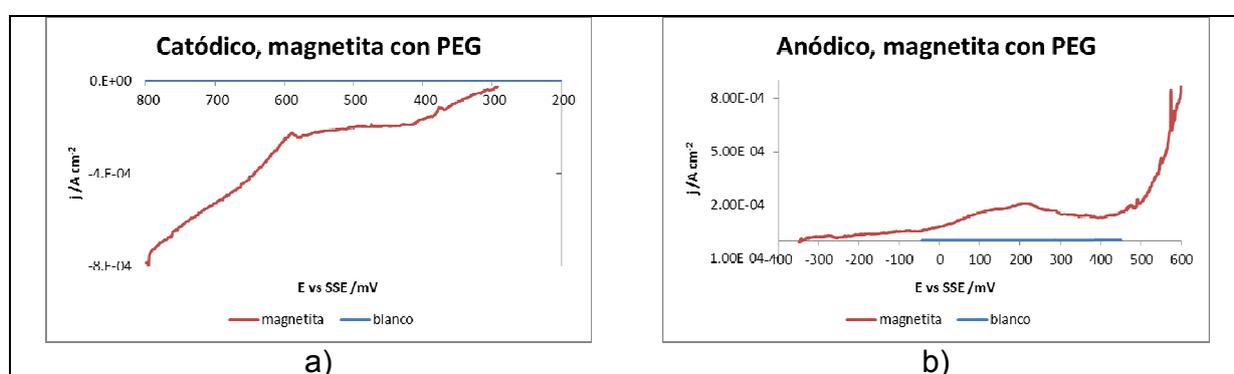


Figura 6.16.- Voltamperometrías lineales en sentido a) catódico y b) anódico, para el blanco y el EPC con la muestra de magnetita sintetizada en presencia de PEG, en HCl 1M, 2 mV s^{-1} .

En ambos casos la densidad de corriente alcanzada por los electrodos que contienen la magnetita es 3 órdenes de magnitud mayor que las logradas con el electrodo que funge como blanco, indicando que la respuesta observada en las voltamperometrías se debe efectivamente a las nanopartículas de magnetita. Al igual que en la voltamperometría en ausencia de surfactantes, los picos de reducción y oxidación son anchos, sugiriendo que los procesos son complejos.

En sentido catódico la corriente empieza a incrementarse desde el potencial de circuito abierto, observándose una meseta en el intervalo de -400 hasta -550 mV vs SSE, lo cual se asocia con mecanismos complejos de reducción [19]. Por esta razón se espera ver en EIS al menos 2 bucles capacitivos, indicando la adsorción de alguna especie. Después de la meseta, la corriente se incrementa nuevamente, condición asociada con la electrólisis del agua.

En sentido anódico se observa un pico con un máximo a 200 mV vs SSE. La corriente empieza a incrementarse abruptamente en -50 mV vs SSE. Este pico de oxidación es ancho. Después de 400 mV vs SSE se observa un incremento rápido en la corriente, lo cual se atribuye a la hidrólisis.

Como era esperado, las reacciones ocurren a mayores sobrepotenciales respecto al potencial de circuito abierto. Este incremento en el sobrepotencial puede atribuirse a la barrera del surfactante sobre la nanopartícula que dificulta la transferencia electrónica.

Se propone que las reacciones asignadas a los picos son las mismas que las reportadas para la magnetita en ausencia de surfactantes: formación de iones de Fe^{2+} y Fe_2O_3 para el sentido catódico y anódico respectivamente.

6.2.2.2.- EIS.

Los experimentos fueron realizados en las mismas condiciones que las señaladas para la muestra sintetizada en ausencia de surfactante.

En la figura 6.17 se muestran los resultados obtenidos en Nyquist y Bode en fase, para las pruebas realizadas en polarización catódica (6.17.a y b) y anódica (6.17.c y d).

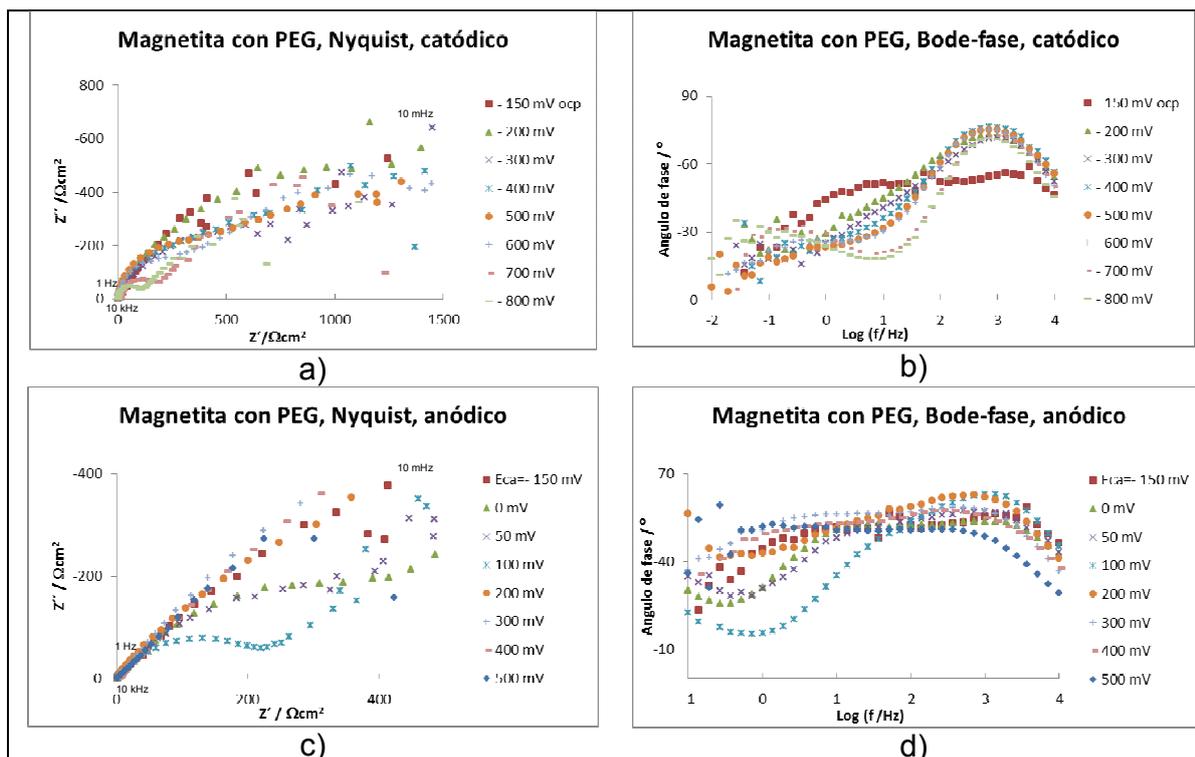


Figura 6.17.- Diagramas de Nyquist y Bode-fase de los espectros de impedancia obtenidos para el electrodo que contiene magnetita con PEG, a diferentes sobrepotenciales catódicos (a y b) y anódicos (c y d).

Se aprecian en la figura anterior, en los diagramas de Nyquist a alta y medianas frecuencias, hasta 2 bucles relativamente bien definidos, mientras que a bajas frecuencias el espectro presenta ruido. Esto se confirma en los diagramas de Bode-fase donde para algunas condiciones, a partir de aproximadamente 1 Hz el espectro se distorsiona perceptiblemente. En Bode-fase se aprecian claramente, tanto para la polarización catódica como para la anódica, la aparición de dos constantes de tiempo a frecuencias bien definidas y separadas entre sí.

Respetando las asignaciones de estas dos constantes de tiempo realizadas para la muestra sintetizada en ausencia de surfactante, en este caso se asocia la τ de alta frecuencia con la R_{tc} y la C_{dc} , ya sea de la reacción catódica o anódica. La τ que aparece a bajas frecuencias se atribuye a la adsorción de especies recién generadas, en sentido catódico a los iones Fe^{2+} y en sentido anódico los iones Fe^{3+} .

Utilizando el circuito equivalente mostrado en la figura 6.4.b se ajustaron los datos correctamente, y los resultados de resistencias y capacitancias para ambos sentidos catódico y anódico se muestran en la figura 6.18.

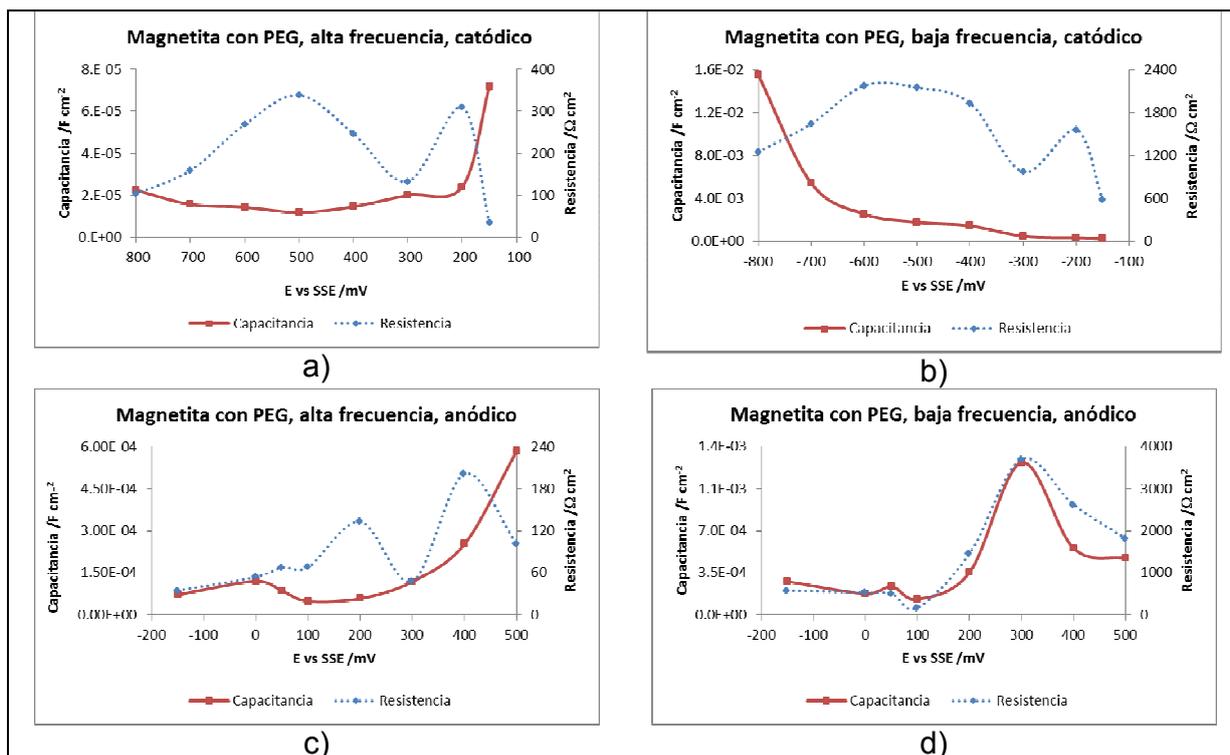


Figura 6.18.- Dependencia de las C_{dc} y R_{tc} . Sentido catódico (a y b para alta y baja frecuencia respectivamente), y sentido anódico (c y d para alta y baja frecuencia respectivamente). Electrodo con magnetita con PEG en HCl 1 M.

Se observa en la figura anterior que las resistencias son en general más grandes que las encontradas en la magnetita sin surfactante. Este resultado confirma lo observado en la voltamperometría, en donde se observó un mayor sobrepotencial para que las reacciones ocurrieran. Esto se esperaba ya que es sabido que los surfactantes se adsorben sobre la superficie de la nanopartícula, y por la tanto, debe ser más difícil que el hierro de la misma reaccione con el medio. Las capacitancias obtenidas también están en el intervalo esperado para una interfase metal sólido-disolución.

En la figura 6.18.a se presenta la variación con el potencial de polarización de R_{tc} y C_{dc} correspondiente a la región catódica. Se aprecia que la R_{tc} presenta fluctuaciones importantes debidas a la complejidad del sistema. Este comportamiento se observó también en ausencia de surfactante, y puede atribuirse entonces a la dificultad de obtener los iones de Fe^{3+} de la matriz de la magnetita para que reaccionen, o a un bloqueo de la superficie que está siendo generado por la reacción. La C_{dc} tiene valores muy similares a los observados en la magnetita en ausencia de surfactante, lo que significa que el PEG no tiene alguna propiedad electroquímica que pudiera alterar esta característica. Se observa una disminución importante de la C_{dc} a muy bajo

sobrepotencial de polarización para después incrementar poco a poco. Este resultado se observó en la magnetita sin surfactante y puede indicar un bloqueo de la superficie del electrodo.

En la figura 6.18.b se presenta los resultados de la τ de bajas frecuencias atribuidos a la adsorción de iones Fe^{2+} . La resistencia de este proceso presenta una tendencia a incrementarse conforme se polariza a potenciales más catódicos, lo cual indica que la adsorción de la especie es cada vez más difícil, probablemente debido a un bloqueo de la superficie o a que el surfactante evita que la especie se quede en los sitios de la magnetita, y éste los atrape o los envíe hacia la disolución. La capacitancia de este proceso de adsorción se incrementa en todo el intervalo de estudio, aunque presenta un aumento abrupto a partir de -700 mV, potencial observado en la voltamperometría como cambio de mecanismo, favoreciendo la electrólisis del agua. Este proceso influye marcadamente en la capacitancia observada.

En la figura 6.19.c se presenta el comportamiento de R_{tc} y C_{dc} con el potencial de polarización, para la reacción anódica. Se observa que la R_{tc} se incrementa conforme se aplica un mayor sobrepotencial anódico, lo cual puede atribuirse a un bloqueo de la superficie por la especie férrica recién generada. La C_{dc} también presenta una tendencia a incrementar, aunque presenta fluctuaciones entre 0 y 100 mV vs SSE, potencial que coincide con el potencial en la voltamperometría en donde a 0 mV vs SSE se presenta el inicio del pico, indicando probablemente un cambio en el mecanismo o que otro proceso, no identificado por el momento, está siendo favorecido.

Respecto al proceso de adsorción de la especie férrica, los resultados se muestran en la figura 6.18.d. Se aprecia que la resistencia de este proceso presenta 3 tendencias marcadas en el intervalo de potencial estudiado. Desde el potencial de circuito abierto hasta 100 mV permanece relativamente constante, después se incrementa hasta los 300 mV, y finalmente disminuye. Al comparar estos potenciales en la voltamperometría se observa que coinciden con el inicio y el fin del pico de oxidación, pudiendo estar correlacionados los cambios en el mecanismo con estos cambios observados en la resistencia, pues en cierto intervalo se dificulta la adsorción y en otro se favorece. La capacitancia de este proceso presenta la misma tendencia que la resistencia, indicando que ambos procesos pudieran ser dependientes de una misma condición, probablemente el bloqueo de la superficie por la especie férrica recién generada.

Con los resultados obtenidos por voltamperometría se puede indicar que la magnetita sintetizada tanto en ausencia como en presencia de surfactantes presenta los mismos procesos de reducción y oxidación, aunque a mayores sobrepotenciales para las muestras sintetizadas en presencia de los surfatantes. Se pone en evidencia también la protección de las nanopartículas por parte del surfactante, ya que además del sobrepotencial, las densidades de corriente son menores cuando la síntesis se efectúa en presencia de surfactantes, debido probablemente a que se dificulta la interacción de las NP con el medio electrolítico.

Mediante el análisis de los espectros de EIS, se refuerza la conclusión obtenida en los resultados del capítulo anterior, en cuanto a que al realizar la síntesis de NP de Fe_3O_4 con el método de pulsos de potencial en presencia de surfactantes, éstas se protegen del medio electrolítico. En este caso, cuando se polarizan las muestras sintetizadas en presencia de surfactante, tanto la resistencia a la transferencia de carga como la resistencia a la adsorción de las especies recién generadas son incrementadas, indicando una mayor dificultad para dichos procesos. Para las NP sintetizadas en ausencia de surfactante, la resistencia a la transferencia de carga se mantiene en el mismo orden o incluso disminuye, para polarizaciones catódicas y anódicas respectivamente.

6.2.3.- Muestra comercial.

Como un punto de comparación de los resultados obtenidos con las muestras sintetizadas por el método propuesto, se realizaron los experimentos en las mismas condiciones pero ahora adicionando a los electrodos de pasta de carbón magnetita nanoparticulada comercial.

6.2.3.1.- Voltamperometría lineal.

En la figura 6.19 se presentan los resultados de las voltamperometrías realizadas tanto en sentido catódico (6.19a) como anódico (6.19b) para la muestra comercial, la cual

contiene, de acuerdo a la información que proporciona el proveedor, PVP como surfactante en su superficie.

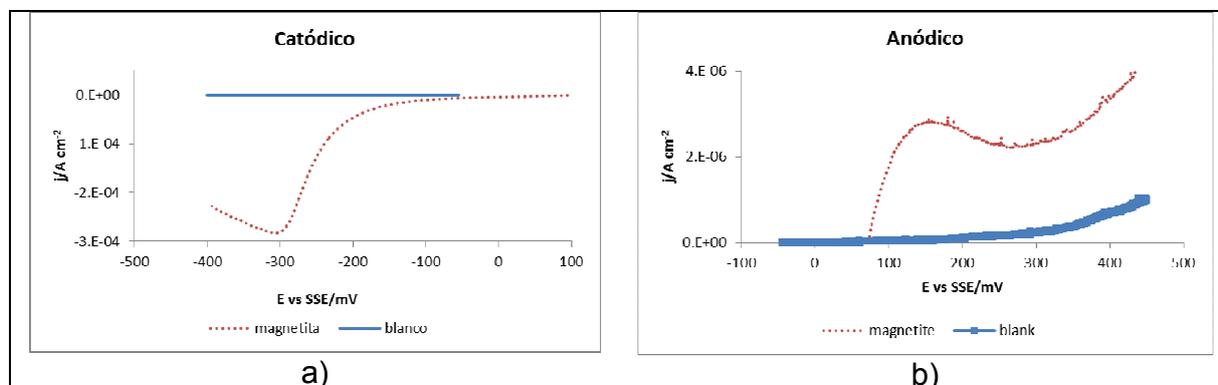


Figura 6.19.- Voltamperometrías lineales en sentido a) catódico y b) anódico, para el blanco y el EPC con la muestra de magnetita comercial, en HCl 1M, 2 mV s^{-1} .

Se observa en la figura 6.19a un pico catódico ancho con un máximo a -300 mV vs SSE . La densidad de corriente alcanzada es 3 órdenes de magnitud mayor que la del blanco. En el sentido anódico, figura 6.19b, se muestra que la densidad de corriente del EPC con magnetita es solo un orden de magnitud mayor, y que los efectos del blanco se empiezan a observar a partir de aproximadamente 300 mV vs SSE .

Se han asignado las mismas reacciones a los resultados de la voltamperometría, resultando en la formación de iones Fe^{2+} para la reacción catódica y la generación de Fe_2O_3 en la reacción anódica.

6.2.3.2.- EIS.

En la figura 6.20 se presentan los resultados de las impedancias representados en diagramas de Nyquist y Bode en fase, para las polarizaciones en sentido catódico y anódico.

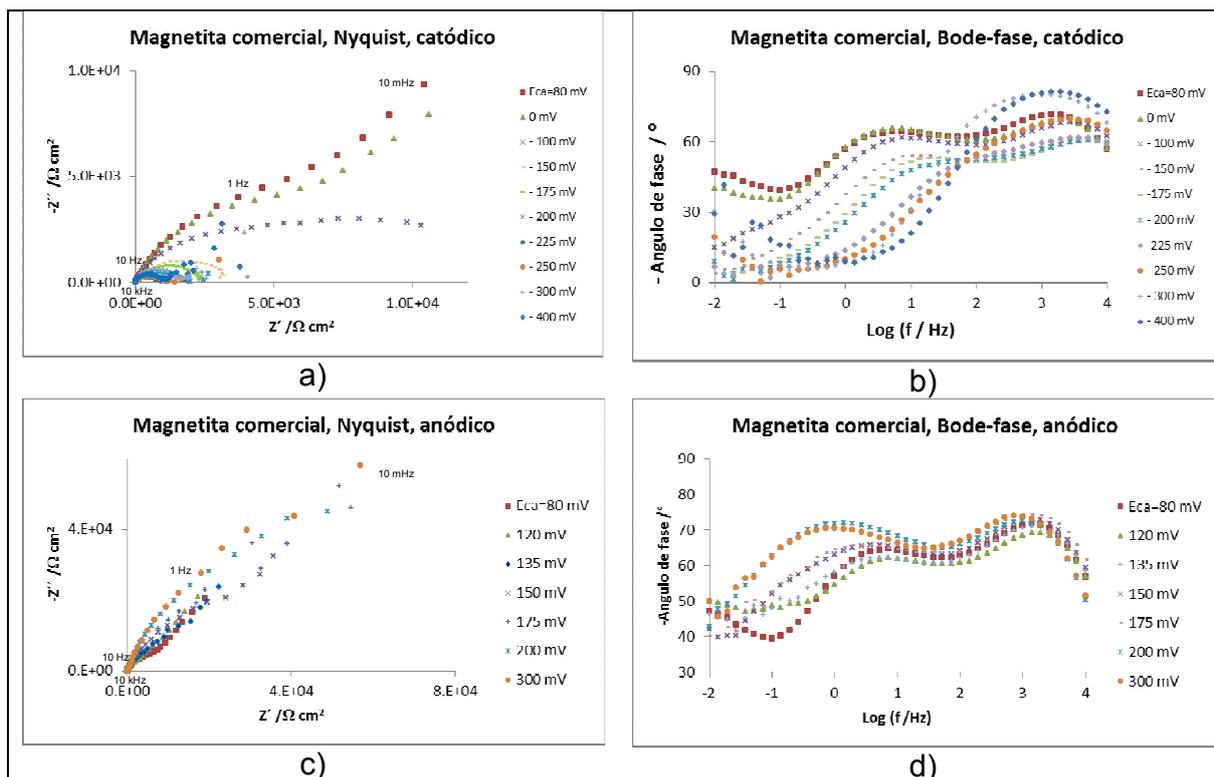


Figura 6.20.- Diagramas de Nyquist y Bode-fase de los espectros de impedancia obtenidos para el electrodo que contiene magnetita comercial, a diferentes sobrepotenciales catódicos (a y b) y anódicos (c y d).

En el diagrama de Nyquist se aprecian semicírculos relativamente bien definidos, lo cual se confirma en el diagrama de Bode-fase. Los espectros presentan menos ruido que los obtenidos para las muestras sintetizadas como desarrollo de la presente investigación, y aunque se necesitan más estudios para comprender completamente estas diferencias, se puede atribuir a una mayor estabilidad de las nanopartículas, ya sea por el surfactante o por el tiempo transcurrido desde que fueron sintetizadas.

Tanto en polarización catódica como en la anódica se aprecian, dependiendo del sobrepotencial, hasta 3 τ . Basados en las discusiones mostradas previamente, estas τ han sido atribuidas de la siguiente manera:

- Frecuencia alta (R_2 y CPE_1 en el circuito equivalente): Se asocia con la R_{tc} y C_{dc} de la reacción de interés,

- Frecuencia intermedia (R3 y CPE2 en el circuito equivalente): Se atribuye a la adsorción de la especie recién generada (iones ferrosos o férricos para la reacción catódica o anódica respectivamente), y
- Frecuencia baja (R4 y CPE3 en el circuito equivalente): se relaciona con la adsorción del protón, lo cual ha sido reportado [20] para condiciones similares.

Se realizaron los ajustes empleando el circuito equivalente mostrado en la figura 5.21g, fue necesario adicionar otro par RC anidado al circuito equivalente empleado hasta este momento. Los resultados son mostrados en la figura 5.21 a, b y c para la polarización catódica, d, e y f para la polarización anódica.

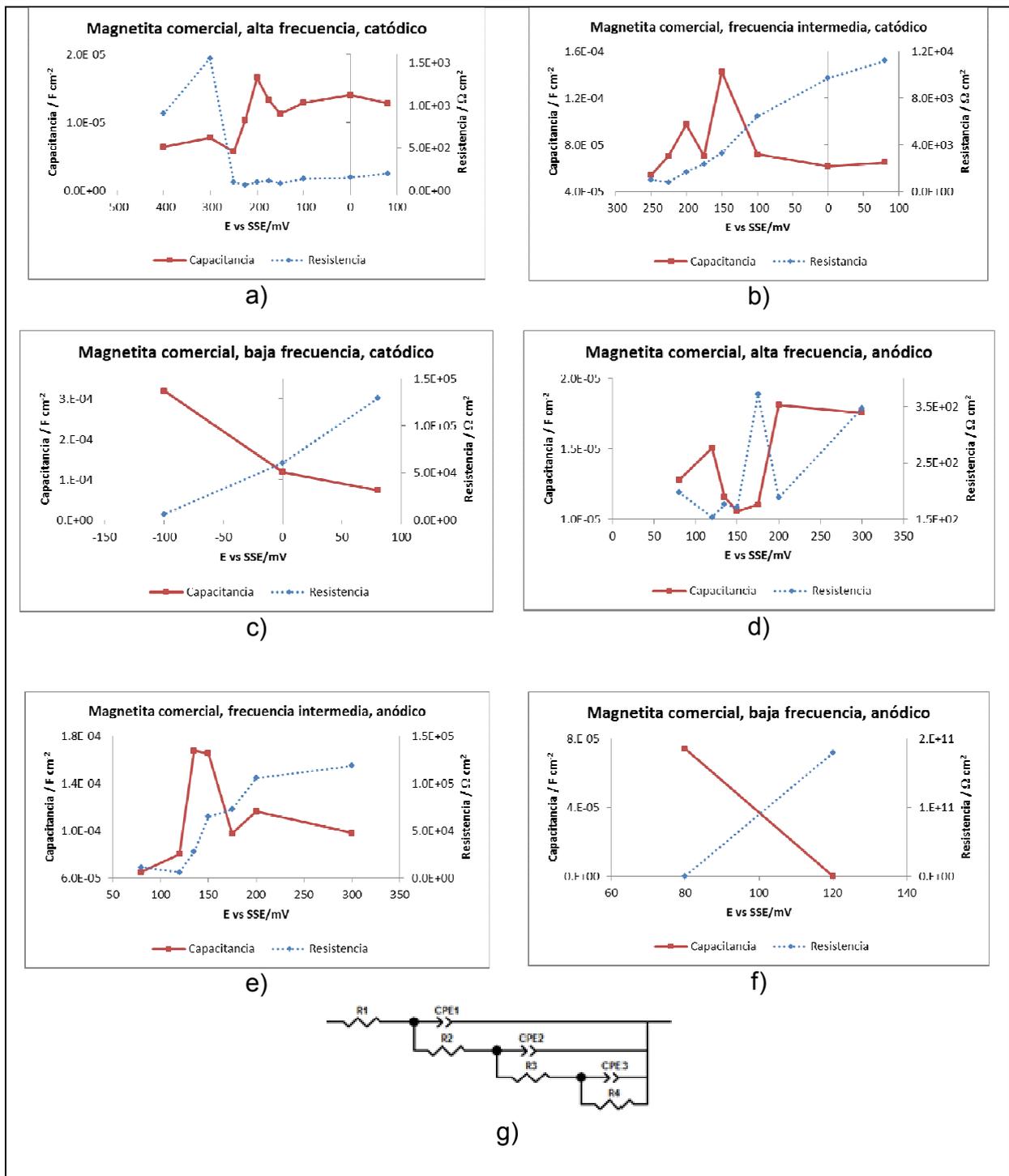


Figura 6.21.- Dependencia de las C y R. Sentido catódico (a y b para alta y baja frecuencia respectivamente), y sentido anódico (c y d para alta y baja frecuencia respectivamente). Electrodo con magnetita comercial en HCl 1 M.

De manera general, las resistencias observadas en este sistema son mayores a las encontradas en las muestras sintetizadas con el método de pulsos de potencial sin

surfactante o en presencia del PEG, esto indica que todos los procesos se dificultan más, debidos probablemente a una mayor presencia del surfactante.

Se observa en la figura 6.21.a que la R_{tc} presenta una tendencia a disminuir hasta -250 mV vs SSE, donde se incrementa abruptamente. Este comportamiento puede deberse a un bloqueo de la superficie o a la dificultad de obtener los iones de la matriz de la magnetita [7]. La C_{dc} presenta también una disminución importante en el potencial de -200 mV, indicando que efectivamente existe un bloqueo de la superficie del electrodo.

La figura 6.21.b muestra los resultados obtenidos para la constante de tiempo del acoplamiento representado por R3-CPE2, la cual fue atribuida a la adsorción de los iones de Fe^{2+} generados sobre la superficie del electrodo. La resistencia de este proceso tiene una tendencia a disminuir conforme se incrementa el sobrepotencial de polarización. La capacitancia del proceso presenta inicialmente una tendencia a incrementarse desde el potencial de circuito abierto hasta -150 mV vs SSE, para después empezar a disminuir. Este cambio en la capacitancia coincide con un cambio en la voltamperometría y se debe a cambios en la interfase por las propias reacciones que están ocurriendo, aunque por el momento no se han podido identificar cuáles son estos cambios.

La capacitancia y resistencia de la τ al proceso identificado por el par R4-CPE3 en polarización catódica se muestra en la figura 6.21.c. Aunque esta τ solamente se observó a potencial de circuito abierto y a los 2 sobrepotenciales catódicos más pequeños, se observa una tendencia en la resistencia a disminuir conforme se incrementa el sobrepotencial de polarización, lo cual indica que el proceso se esta favoreciendo. La capacitancia de este proceso muestra una tendencia a incrementar conforme se polariza más catódicamente. Después de 180 mV de sobrepotencial no fue posible observar esta constante de tiempo, la cual es probablemente opacada por las otras contribuciones que se vuelven predominantes.

Respecto a la polarización anódica, la R_{tc} y la C_{dc} se presentan en la figura 6.21.d. La R_{tc} disminuye hasta aproximadamente 150 mV vs SSE, para después crecer casi al doble. Este potencial coincide con el máximo del pico en la voltamperometría, y puede atribuirse el incremento de la R_{tc} a un bloqueo de la superficie. La C_{dc} también presenta fluctuaciones importantes alrededor de 150 mV vs SSE, y aunque la tendencia no es clara se puede inferir que existen modificaciones en la interfase, como bloqueo de la superficie del electrodo, que provocan cambios en la C_{dc} .

El comportamiento de la resistencia y la capacitancia de la τ del proceso referido por R3-CPE2 que aparece a frecuencias intermedias en la polarización anódica se muestra en la figura 6.21e. La resistencia de este proceso tiene una tendencia a incrementar en todo el intervalo estudiado, aumentando en un orden de magnitud al cambiar la polarización del potencial de circuito abierto a 300 mV vs SSE, lo cual concuerda con lo esperado para una superficie que está siendo bloqueada. La capacitancia de este proceso se incrementa desde el potencial de circuito abierto hasta 135 mV vs SSE, donde empieza a disminuir; este potencial coincide con los potenciales observados en la voltamperometría donde ocurren cambios importantes de densidad de corriente.

La dependencia de la resistencia y capacitancia de la τ que aparece a las más bajas frecuencias en la polarización anódica, identificada por el par R4-CPE3, asociada con la adsorción del protón, se muestran en la figura 6.21f. En este caso solamente se observó esta τ a un sobrepotencial, y se realizaron las gráficas con ese punto y el potencial de circuito abierto. La tendencia en la resistencia es a incrementarse, lo cual indica que el proceso se hace más difícil, probablemente por eso ya no se observa a mayores sobrepotenciales. Por su parte la capacitancia disminuye con el sobrepotencial, lo cual indica que el proceso se está haciendo menos predominante.

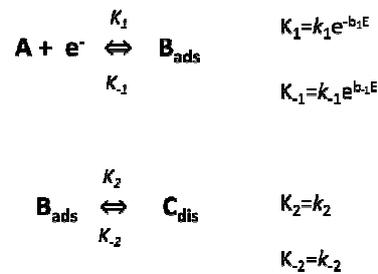
6.2.4.- Mecanismo de reacción con parámetros electroquímicos.

Como ya se mencionó, además de la voltamperometría, la EIS es una técnica útil para obtener información mecanística de los procesos electroquímicos. Haciendo uso de los circuitos equivalentes se ha obtenido información importante para caracterizar, describir y conocer nuestro sistema de trabajo. Se obtuvo evidencia de que en nuestras condiciones de estudio y para las muestras sintetizadas con el método de pulsos de potencial, tanto en ausencia como en presencia de los surfactantes, existe un proceso de adsorción. El proceso de adsorción mencionado se presenta en los experimentos realizados en polarizaciones tanto catódicas como anódicas, y ha sido atribuido a la adsorción de los iones ferrosos y la especie férrica recién generados en las reacciones de reducción y oxidación respectivamente.

El comportamiento y una posible explicación sobre esos procesos han sido discutidos en las secciones anteriores desde el punto de vista de circuitos equivalentes, sin embargo, también puede ser tratado mediante el enfoque de mecanismos de reacción, que proporciona información sobre la cinética del proceso de adsorción-desorción [21-24].

En este enfoque se parte de un mecanismo de reacción enunciado, para formular, a partir de balances de masa y carga basados en dicho mecanismo, una expresión general de impedancia (función de transferencia) que permita describir los datos experimentales. Este es el enfoque que se abordará en esta sección.

Basados en las reacciones descritas en la sección anterior, se ha propuesto el mecanismo de reacción básico:



En donde A es el reactivo o especie que se reducirá u oxidará dependiendo de la polarización que se aplique al sistema; B es el adsorbato o especie que se adsorbe en la superficie del electrodo de manera momentánea, en este caso la especie ferrosa o férrica; C representa a la especie que deja la superficie del electrodo y se incorpora al seno de la disolución al desorberse. Las expresiones de la derecha representan las constantes de velocidad de adsorción o desorción K en función de los factores de frecuencia, de las constantes de velocidad específicas k de las respectivas transformaciones y del potencial.

Independientemente de qué especie se esté adsorbiendo en la superficie del electrodo, de manera general se puede realizar a dicho adsorbato B un balance de materia y otro de carga.

Balance de materia:

El balance de materia para el sistema de adsorción-desorción definido es el siguiente:

$$\begin{aligned}
 v_{\text{formación}} &= K_1[A](1-\theta) + K_{-2}[C](1-\theta) \\
 v_{\text{desaparición}} &= K_2\beta\theta + K_{-1}\beta\theta \\
 \beta \frac{d\theta_1}{dt} &= K_1[A](1-\theta) + K_{-2}[C](1-\theta) - (K_2\beta\theta + K_{-1}\beta\theta)
 \end{aligned}$$

Donde A es la concentración de iones que pueden reaccionar; por su parte θ y β representan la fracción superficial recubierta por el adsorbato y la concentración superficial máxima posible en el electrodo. La expresión de la izquierda en la ecuación anterior representa físicamente la velocidad de cambio en la superficie debida a la adsorción-desorción del adsorbato B.

Partiendo de la condición de la EIS, en donde el sistema debe estar en estado estacionario, tenemos la expresión de la fracción recubierta para el adsorbato en estado estacionario:

$$\theta_s = \frac{K_1[A] + K_{-2}[C]}{K_1[A] + K_{-2}[C] + K_2\beta + K_{-1}\beta};$$

Para resolver la ecuación, se linealiza y tenemos:

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = -\{K_1b_1[A](1-\theta) + K_{-1}b_{-1}\beta\theta\}\Delta E - \{K_1[A] + K_{-2}[C] + K_2\beta + K_{-1}\beta\}\Delta\theta$$

Al aplicar la transformada de Laplace, la ecuación del balance de materia queda de la siguiente manera:

$$\frac{\overline{\Delta\theta_1}}{\overline{\Delta E}} = -\frac{K_1b_1[A](1-\theta_s) + K_{-1}b_{-1}\beta\theta_s}{j\omega\beta + (K_1[A] + K_{-2}[C] + K_2\beta + K_{-1}\beta)};$$

Respecto al *balance de carga*, la expresión de la corriente es:

$$I = I_{aparición} - I_{desaparición} = -FK_1[A](1-\theta) + FK_{-1}\beta\theta$$

Y

$$\frac{\overline{\Delta I}}{\Delta E} = \{FK_1b_1[A](1-\theta_s) + FK_{-1}b_{-1}\beta\theta_s\} + \{FK_1[A] + FK_{-1}\beta\} \frac{\overline{\Delta\theta_1}}{\Delta E}$$

Por lo tanto, combinando los 2 balances:

$$\frac{1}{Z_F} = \left\{ FK_1b_1[A] \left(1 - \frac{K_1[A] + K_2[C]}{K_1[A] + K_2[C] + K_2\beta + K_{-1}\beta} \right) + FK_{-1}b_{-1}\beta \left(\frac{K_1[A] + K_2[C]}{K_1[A] + K_2[C] + K_2\beta + K_{-1}\beta} \right) \right\} + \left\{ FK_1[A] + FK_{-1}\beta \right\} \left\{ \frac{K_1b_1[A] \left(1 - \frac{K_1[A] + K_2[C]}{K_1[A] + K_2[C] + K_2\beta + K_{-1}\beta} \right) + K_{-1}b_{-1}\beta \frac{K_1[A] + K_2[C]}{K_1[A] + K_2[C] + K_2\beta + K_{-1}\beta}}{j\omega\beta + (K_1[A] + K_2[C] + K_2\beta + K_{-1}\beta)} \right\}$$

Sustituyendo la fracción recubierta por el adsorbato y el balance de materia:

$$\frac{1}{Z_F} = \{FK_1b_1[A](1-\theta_s) + FK_{-1}b_{-1}\beta\theta_s\} + \{FK_1[A] + FK_{-1}\beta\} \frac{\overline{\Delta\theta_1}}{\Delta E}$$

Esta impedancia Farádica (Z_F) envuelve a todas las contribuciones a la impedancia de los procesos básicos relacionados con la reacción electroquímica (transferencia de carga), por lo que para representar la impedancia total (Z), se le debe sumar las contribuciones no farádicas, a saber, la capacitancia de la doble capa y resistencia de la disolución (C_{dc} y R_s respectivamente). Para ello se considera que Z_F está en paralelo con la C_{dc} , y a la vez este par RC está en serie con la resistencia de la disolución, de manera que la expresión para la impedancia total es:

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_F} + j\omega C_{dl}} \quad \text{ecuación 6.1}$$

A partir de la expresión final basada en el esquema de mecanismo descrito arriba, se realizaron las simulaciones tratando de encontrar las condiciones en donde se asemejaran más a los espectros obtenidos experimentalmente con las muestras de magnetita sintetizadas en ausencia de surfactante, con el fin de tener un estimado de las constantes de velocidad de cada paso del mecanismo.

En la figura 6.22 se muestran los espectros de las simulaciones a potencial de circuito abierto.

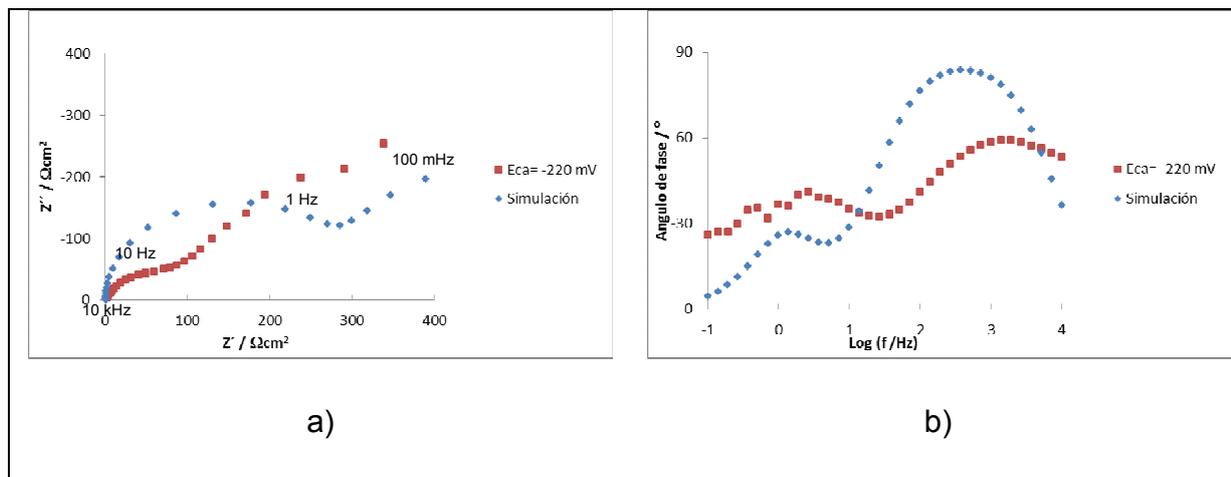


Figura 6.22.- Espectros de Nyquist (a) y Bode en fase (b) obtenidos experimentalmente (líneas punteadas) y simuladas de acuerdo al mecanismo propuesto (líneas continuas).

Tanto en los diagramas de Nyquist como en los de Bode en fase de la figura 6.22, se aprecia que las constantes de tiempo aparecen a frecuencias similares, sin embargo los valores obtenidos por medio de la simulación son distintos en magnitud, indicando que probablemente se necesitan algunos parámetros que no fueron contemplados en la simulación o que incluso el propio mecanismo propuesto no es el correcto. En este punto es necesario recordar que el mecanismo de reacción de la magnetita nanoparticulada es hoy en día motivo de discusión, dado que los mecanismos no han sido comprendidos completamente.

Para realizar las simulaciones mostradas en la figura 6.22, se emplearon las constantes de velocidad de las reacciones mostradas en la tabla 6.1

Tabla 6.1.- Constantes de velocidad empleadas para las simulaciones.

Constante de velocidad	Valor
k_1	0.016 cm s^{-1}
k_{-1}	0.01 cm s^{-1}
k_2	84 s^{-1}
k_{-2}	0.0084 s^{-1}

Respecto a las constantes de velocidad de reacción, se puede comentar que para trabajos de este tipo de simulaciones, los valores reportados se encuentran en el intervalo desde 10^{-14} [19] o 10^{-11} [23, 25] hasta 10^3 [26] o 10^{10} [21]. Por lo tanto, aunque los valores empleados para estas simulaciones están dentro de los intervalos reportados, no es posible asegurar que esos sean los valores más cercanos a los verdaderos, ya que como se mostró en las ecuaciones anteriores, la dependencia entre las variables involucradas es compleja.

Los resultados indican que el mecanismo de reacción de la magnetita nanoparticulada necesita ser revisado de manera más detallada. Además del mecanismo de reacción de la propia magnetita, debe considerarse el hecho de que tenemos una coexistencia de magnetita y magemita, lo cual modificará considerablemente el mecanismo sobre el cual se obtiene la función de transferencia de impedancia.

Aun cuando los resultados de la simulación son diferentes a los encontrados experimentalmente, este ensayo de obtención de la función de transferencia basado en un mecanismo, sienta las bases para un desarrollo posterior que permita afinar y en su caso validar un mecanismo de reacción para la magnetita. Lo anterior permitirá predecir el comportamiento del producto sintetizado, y en consecuencia inferir su estabilidad.

6.3.- Conclusiones del capítulo.

Se pueden emplear los electrodos de pasta de carbón como soporte para estudiar el comportamiento electroquímico de nanopartículas de magnetita, ya que se demuestra que este no interfiere en las señales propias del óxido. Esto quedó evidenciado con la voltamperometría lineal, en donde las corrientes alcanzadas en el electrodo sin magnetita son despreciables respecto a las obtenidas con el electrodo que contiene la magnetita. Se comprueba esta aseveración con los resultados de EIS, donde se demuestra que el EPC sin mineral presenta un comportamiento predominantemente capacitivo, para prácticamente todo el intervalo de potencial y frecuencias estudiados, mientras que en presencia de las nanopartículas se ponen en evidencia procesos farádicos, indicando su susceptibilidad tanto a la oxidación como a la reducción en ciertas condiciones.

En las voltamperometrías se observó un solo pico de reducción y oxidación, asignándoles, de acuerdo a las posibles reacciones reportadas en la literatura, la formación de iones de Fe^{2+} y Fe_2O_3 respectivamente.

Tanto para la magnetita nanoparticulada sintetizada en ausencia como en presencia de surfactante, por EIS se observó la presencia de dos constantes de tiempo. La τ de altas frecuencias se asignó a la R_{tc} y la C_{dc} de la reacción de interés, mientras que la τ de bajas frecuencias se atribuyó a la adsorción de la especie recién generada, ya sea iones de Fe^{2+} o Fe_2O_3 para las reacciones catódica y anódica respectivamente. En el caso de la muestra comercial se observó una tercera τ que aparece a más bajas frecuencias, y se atribuyó, también de acuerdo con las referencias, a la adsorción del protón en la superficie del electrodo.

Las resistencias a la transferencia de carga observadas en la magnetita sin surfactantes son menores que las encontradas para las muestras con surfactantes, lo cual indica que las partículas con surfactantes están protegidas, haciéndose más difícil que reaccionen.

Las capacitancias encontradas están en el intervalo esperado para una interfase electrodo sólido-electrolito. De cualquier manera se evidenciaron cambios importantes en las capacitancias, debido a que la superficie del electrodo está siendo bloqueada por las especies recién generadas.

Al analizar el mecanismo de reacción mediante parámetros electroquímicos, se encuentran diferencias importantes entre los espectros simulados con respecto a los obtenidos experimentalmente, haciendo evidente la necesidad de realizar estudios más específicos para entender mejor el mecanismo de reacción de las nanopartículas de magnetita. Sin embargo se presentan en este trabajo porque considero que se aporta a la generación de conocimiento en este tópico poco estudiado.

6.4.- Referencias.

- [1] C.M. Das, M. Sudersanan, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003) 6.
- [2] P.D. Allen, N.A. Hampson, J.F. Tyson, G.J. Bignold, *Surface Technology*, 9 (1979) 6.
- [3] P.D. Allen, N.A. Hampson, G.J. Bignold, *Surface Technology*, 12 (1981) 6.
- [4] R. Cottis, S. Turgoose, *Electrochemical Impedance and Noise*, in: B.C. Syrett (Ed.) *Corrosion Testing Made Easy*, NACE International, Houston, 1999, pp. 149.

- [5] F. Walsh, *Un primer curso de Ingeniería Electroquímica*, Editorial Club Universitario, San Vicente, 2000.
- [6] Y. Rico, C.I. Elsner, J.C. Bidegain, *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 62 (2007) 8.
- [7] P. Encinas, L. Lorenzo, M.L. Tascón, M.D. Vázquez, P. Sánchez-Batanero, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 371 (1994) 6.
- [8] P.D. Allen, N.A. Hampson, G.J. Bignold, *J. Electroanal. Chem.*, 99 (1979) 11.
- [9] P.D. Allen, N.A. Hampson, G.J. Bignold, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 11.
- [10] S. Joiret, M. Keddám, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, C. Rangel, H. Takenouti, *Cement & Concrete Composites*, 24 (2002) 9.
- [11] T.-Y. Ying, S. Yiacomou, C. Tsouris, *Journal of dispersion science and technology*, 23 (2002) 8.
- [12] V.B. Fetisov, A.N. Ermakov, G.M. Belysheva, A.V. Fetisov, V.M. Kamyshev, K.Z. Brainina, *J Solid State Electrochem*, 8 (2004) 7.
- [13] K. Kinoshita, *Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons, USA, 1998.
- [14] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey., 2008.
- [15] Y.I. Kuznetsov, D.B. Vershok, *Russian Journal of Electrochemistry*, 37 (2001) 5.
- [16] H.P. de Oliveira, C.A.S. Andrade, C.P. de Melo, *Journal of Colloid and Interface Science*, 319 (2008) 9.
- [17] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 6.
- [18] J.R. Park, D.D. Macdonald, *Corrosion Science*, 23 (1983) 21.
- [19] K.R. Hebert, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (2001) 7.
- [20] F.J. Fabri Miranda, O.E. Barcia, O.R. Mattos, R. Wiart, *Journal of Electrochemical Society*, 144 (1997).
- [21] M. Keddám, O. Rosa Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, (1981) 10.
- [22] M. Keddám, O. Rosa Mattos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 9.
- [23] C. Cachet, R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 9.
- [24] B.A. Boukamp, *Solid State Ionics*, 169 (2004) 9.
- [25] C. Cachet, F. Ganne, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart, *Electrochimica Acta*, 47 (2001) 10.
- [26] C. Gabrielli, P. Moçotéguy, H. Perrot, A. Zdunek, D.N. Sanz, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007) 8.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS



7.- Conclusiones y perspectivas.

7.1.- Conclusiones.

Se ha propuesto un nuevo método para la síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita mediante la aplicación cíclica de pulsos de potencial asimétricos a electrodos de base hierro en medio acuoso, de esta manera ambos electrodos funcionan como cátodo y ánodo de manera alternada, minimizando los procesos de difusión de especies haciendo el proceso posiblemente más eficiente. Se demostró que el método funciona para sintetizar nanopartículas de magnetita.

En las condiciones estudiadas, el mayor efecto sobre la síntesis de nanopartículas de magnetita con el método propuesto, se presenta al modificar el valor y la duración del pulso anódico, siendo la mejor condición a mayores sobrepotenciales y mayores tiempos de duración de dicho pulso, pues la fase magnetita es favorecida en el producto.

Las nanopartículas de magnetita producidas muestran una forma quasi esférica, con un tamaño de partícula promedio de 20 a 30 nanómetros, con una desviación estándar de 9 nanómetros, lo cual las hace útiles para aplicaciones biomédicas. Al utilizar los surfactantes biocompatibles PEG, PVP y ácido oléico al momento de la síntesis, se demostró que los surfactantes en las concentraciones empleadas no modifican la forma o el tamaño promedio de las nanopartículas, sin embargo sí modifican la distribución del tamaño, resultando en distribuciones más homogéneas cuando la concentración del tensioactivo es mayor.

Los resultados de magnetismo de saturación, indican que las nanopartículas sintetizadas en presencia de los surfactantes presentan mayor magnetismo, probablemente debido a que el surfactante protege las nanopartículas de oxidarse al estar en contacto con el oxígeno del medio ambiente. El mayor magnetismo de saturación, 71 emu g^{-1} , se obtiene con el surfactante PEG a la más alta concentración, cuyo valor es parecido a la magnetita en tamaño micrométrico y del mismo orden de lo reportado en la bibliografía para nanopartículas de magnetita.

Para caracterizar electroquímicamente las nanopartículas de magnetita, éstas fueron soportadas sobre electrodos de pasta de carbón y se midieron por medio de

voltamperometría lineal y EIS. Esta metodología es útil porque los electrodos que fungen como blanco presentan poca respuesta al compararse con los electrodos que contienen al mineral. En las voltamperometrías se observó un solo pico de reducción y oxidación, asignándoles la formación de iones de Fe^{2+} y una especie férrica respectivamente. Mediante EIS se encontraron dos constantes de tiempo para la magnetita nanoparticulada sintetizada tanto en ausencia como en presencia de surfactantes, atribuyendo la τ de altas frecuencias a la R_{tc} y la C_{dc} , mientras que la τ de bajas frecuencias se asoció a la adsorción de la especie recién generada.

Al analizar los resultados mediante la simulación del mecanismo de reacción propuesto para la magnetita, se evidencia la necesidad de realizar estudios adicionales sobre los mecanismos actualmente propuestos, ya que se presentan diferencias importantes entre los espectros simulados y los experimentales.

7.2.- Perspectivas.

El punto más importante del presente trabajo de investigación es el nuevo método propuesto para sintetizar nanopartículas de magnetita, sin embargo, como se mostró durante el desarrollo del trabajo, este método produce una mezcla de magnetita y magemita, y bajo ciertas condiciones se puede favorecer el predominio de alguna fase. Para el desarrollo de esta tesis se trabajó como producto principal la magnetita, sin embargo la magemita también tiene una amplia gama de aplicaciones y resulta interesante investigar esa vertiente.

Con el presente trabajo se ha demostrado que el método de síntesis aplicando pulsos de potencial funciona, aunque existen algunos puntos que no son comprendidos completamente. Como perspectiva del trabajo queda la optimización del método y realizar estudios básicos orientados a definir o proponer el mecanismo de reacción por medio del cual se forman las nanopartículas magnéticas, de esta manera se podrá tener un mayor control sobre las características del producto. Paralelamente se pueden realizar estudios con otros surfactantes que nos permita tener un mayor conocimiento del sistema, y en su caso, conocer que tipo de surfactantes afectan de manera importante el proceso de síntesis.

Durante el desarrollo de la tesis se planteó el uso de las nanopartículas de magnetita sintetizadas en aplicaciones biomédicas, de tal forma que una parte importante e inmediata en el curso del proyecto es hacer contacto con algún grupo de investigación que este trabajando esa línea de investigación, lo cual nos permita conocer de primera mano las características de las nanopartículas que se necesitan en las aplicaciones biomédicas de manera puntual y tratar de cubrirlas. Con este tipo de colaboración se llevaría este estudio al siguiente nivel, y se estaría más cerca de impactar socialmente de manera importante.

Aunque el enfoque del presente trabajo es hacia las aplicaciones biomédicas, tal como se comentó en los antecedentes existen otras aplicaciones, en donde el uso es más industrial. Es importante analizar las diversas opciones y decidir si se puede incursionar en alguna línea de trabajo, por ejemplo en ferrofluidos, en donde se ha demostrado la practicidad de las nanopartículas de magnetita.

Otro punto importante del trabajo realizado es la caracterización electroquímica de las nanopartículas de magnetita, lo cual de acuerdo a la bibliografía, ha sido poco abordado. En este trabajo se realizó la caracterización mediante voltamperometría lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica, sin embargo la simulación mediante mecanismos de reacción requiere continuarse con un trabajo más profundo. Además de ser interesante, este aspecto es un tema prácticamente virgen que ayudaría a mejorar el entendimiento del comportamiento de las nanopartículas de magnetita, permitiendo dimensionarlo y por ende controlarlo.

¿nunca se convence del todo

a nadie de nada...

ℰ ∞, 2010



**ARTÍCULOS
PUBLICADOS**

Electrochemical synthesis of magnetite and maghemite nanoparticles using dissymmetric potential pulses

A. Rodríguez-López · A. Paredes-Arroyo · J. Mojica-Gomez · C. Estrada-Arteaga · J. J. Cruz-Rivera · C. G. Elías Alfaro · R. Antaño-López

Received: 23 November 2011 / Accepted: 13 June 2012
© Springer Science+Business Media B.V. 2012

Abstract Magnetic iron oxide nanoparticles of controlled size distribution were electrochemically synthesized applying a dissymmetric pattern of potential pulses to iron-based electrodes in aqueous media. The best pattern was determined through a design of experiments based on a previous voltammetric study. The applied method conveys an optimization of previous methods which employed direct or symmetric alternate potentials. XRD results indicate that magnetite phase is favored to anodic potentials larger -0.2 V versus SSE. TEM images show quasi spherical particles with size ranging from 10 to 50 nm, depending on the synthesis conditions, which agrees with size estimated from diffractograms. EDS indicate

that the electrolyte is not totally eliminated by washing although its content is lower than 1 %.

Keywords Magnetite nanoparticles · Electrochemical synthesis · Potential pulses

Introduction

Magnetite (Fe_3O_4) is a material having nowadays both industrial and scientific interest. In the environmental field, it is widely used for metal separation from wastewater. In the industry, it is extensively used in magnetic ink (Cornell and Schwertmann 2003). In recent years, this material has been proposed for biomedical applications such as cell targeting, cell separation, drug delivery, or hyperthermia (Tsouris et al. 2001a, b; Ying et al. 2002; Marques et al. 2008).

Because of this diversity of applications, interest in magnetite nanoparticles has recently grown. Although this material has been studied for many years, the fact of study of nanoparticles involve new knowledge because it is reported that nanoparticles exhibit electrical, chemical, magnetic, and optical properties different from those presented in bulk size (Pascal et al. 1999; Santos et al. 2008; Teja and Koh 2009).

Even though there are several methods for magnetite synthesis (Tartaj et al. 2003; Franger et al. 2007; Teja and Koh 2009), the chemical co-precipitation

A. Rodríguez-López · A. Paredes-Arroyo ·
J. Mojica-Gomez · C. Estrada-Arteaga ·
R. Antaño-López (✉)
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica, S. C., Parque Tecnológico Querétaro,
Sanfandila, Pedro Escobedo, C.P. 76703 Querétaro,
Mexico
e-mail: rantano@cideteq.mx

A. Rodríguez-López
Centro Nacional de Metrología, Km 4.5 Carretera a los
Cués Municipio, El Marqués, C.P. 76246 Querétaro,
Mexico

J. J. Cruz-Rivera · C. G. Elías Alfaro
Instituto de metalurgia, Facultad de Ingeniería,
Universidad Autónoma de San Luis Potosí., Sierra Leona
No. 550, Lomas segunda sección, C.P. 78210 San Luis
Potosí, SLP, Mexico

method is actually the most used. This method has been improved in the last years; however, there are already some problems to solve, particularly concerning the control of the particle size and its distribution. This is the reason why alternative methods, including the electrochemical ones, have been investigated.

The electrochemical methods to synthesize magnetite present some advantages over other methods; the most important are the high purity of the product and the control of the particle size achieved by adjusting the current or the potential applied to the system (Tsouris et al. 2001a, b; Franger et al. 2004; Cabrera et al. 2008).

Several works have reported electrochemical synthesis of magnetite: Tsouris et al. (2001a, b) claimed for a method and apparatus to electrolytically produce high-purity magnetite particles. This method consists of submerging a pair of metal electrodes in a temperature-controlled electrolytic solution and applying a direct voltage to the electrodes for a period of time sufficient to produce the metal oxides particles. Tsouris mentioned that the distance between electrodes of 5 cm is a skill in the art and observed that the pH of the sodium chloride solution increased from 6–7 to 10–12 after 940 s, applying voltages from 2.5 to 7.5 V. Ying et al. (2002) reported an electrochemical method for the formation of magnetite particles applying a constant voltage during 940 s to two electrodes of carbon steel. Franger et al. (2004) studied the electrochemical synthesis of magnetite nanoparticles in alkaline aqueous solutions with complexing agents, indicating that the role of the complexing entities is purely kinetic. Franger applied 5 V between working and counter electrode or 50 mA as a constant current and observed oxidation of the iron anode when hydrogen gas evolution occurred at cathode. Cabrera et al. (2008) synthesized magnetite nanoparticles electrochemically using two iron electrodes separated at 1 cm in 0.04 M aqueous solution of Me_4NCl . She ranged the potential between 1 and 15 V and current density between 10 and 200 mA/cm^2 . The mean size of the particles was between 20 and 30 nm with quite uniform and spherical size. Cabrera concluded that the distance between electrodes is critical for the synthesis; in her case, it should be smaller than 5 cm. About the reaction mechanism, it is mentioned that magnetite is produced through $\text{Fe}(\text{OH})_3$ reduction. Marques et al. (2008) reported the electroprecipitation of magnetite nanoparticles in ethanol using two carbon cylinders as electrodes and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ at different content in ethanol as iron precursor; the voltage between the

electrodes was kept constant at 62 V. They found nanoparticles of magnetite with the standard deviation of the size particle around 20 %, concluding that the low dispersion can be explained by the precipitation phenomenon that occurs in a very restricted region during a very short time in agreement with Pascal et al. (1999) for the synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. Ibrahim et al. (2009) continued this study in alcohol medium using graphite rods as anode and cathode and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solutions at different concentrations. They explored the potential range from 20 to 60 V.

As can be seen, the methodology to synthesize nanoparticles of magnetite by electrochemical route is still under investigation. The methods reported use huge energy quantities involving diffusion process and no fine size control is reached. In order to improve the actual methodology, a new method to produce electrochemically magnetite nanoparticles is proposed by applying dissymmetric potential pulses to iron electrodes in aqueous media. The obtained powders are characterized by XRD, TEM, and EDS.

Experimental

Electrochemical system

A three-electrode cell of 50-mL capacity was employed for the experiments. The working electrode was high-purity iron (Goodfellow, 99.5 %) with 1 cm^2 of geometric area. 2 cm^2 of high-purity iron was used as a counter electrode for the generation of the magnetite nanoparticles. For the selection of potentials and times for the synthesis, a 4- cm^2 99.95 % palladium foil was used as a counter electrode. The reference was a mercury-mercurous sulfate-saturated electrode (SSE). KCl 0.5 M was used as an electrolyte to decrease the solution's resistance and to avoid migration effects of electroactive species. The distance between working and counter electrodes was adjusted to 3 cm.

The solutions were prepared using ACS grade reagents and deionized water. The experiments were performed at environmental temperature and atmospheric pressure.

Electrochemical synthesis

Three to five minutes were spent to achieve the stabilization of the system before each experiment.

The solution was maintained without stirring. Linear voltammetry at 2 mV/s was carried out to identify and to select the reduction and oxidation potentials of iron ions. In the same way, chrono amperometric studies were performed to select the time for the potential pulses. With the information about potentials and times for the pulses, a design of experiments was elaborated by means of the jmp4 program by SAS institute Co, where a 2^n model was employed and n stands for the number of variables, four in this case: anodic potential, cathodic potential, anodic time, and cathodic time. To each variable, an upper and a lower limit was assigned. In addition, one intermediate point was selected. Finally, one replicate for experiment was required. Thus, a design of experiments with 34 tests was obtained. The total time for all the experiments was 1 h.

The synthesis was carried out using a potentiostat/galvanostat PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research). In order to measure the potential of counter electrode during the synthesis, a second reference electrode (SSE) was added to the electrochemical system and connected to a Fluke 273 multimeter.

Powder's characterization

The suspension was washed three times with water and a final wash was made with ethanol using a Hermle centrifuge, model Z206A, at 5,000 rpm for 15 min to separate the solid from the liquid part at each wash. After ethanol washing, the product was lyophilized (Labconco, freezezone 2.5) during 60 min using the serpentine at $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. The obtained powder was characterized by XRD, TEM, and EDS.

XRD experiments were performed immediately after the powders were obtained to minimize possible oxidation of the powders because no surfactants were added to the system during or after the synthesis. This technique was used to identify the crystalline phases of the iron oxide powders, recording the diffractogram from 20° to 90° 2θ in a Bruker D8 advance appliance, with a Cu K_{α} radiation. The diffractograms were used to estimate the crystal size from the broadening of the (3 1 1) plane signal by the Scherrer equation:

$$d = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

where d is the mean length of the crystal, λ is the wavelength of radiation, β is the line broadening, and θ is the diffraction angle.

To analyze size and shape of the particles, TEM (JEM 1230 JEOL) experiments were carried out. The samples were prepared by making a suspension from the powder in ethanol, sonicating during 10 min, followed up by the addition of one drop of this suspension onto a carbon-coated copper grid and allowing the solvent evaporation. The mean particle size and the size distribution were estimated by measuring the internal dimension of at least 120 particles.

The same arrangement and samples used for TEM tests were employed for EDS experiments. That technique gave information about the proportion of the elements at nanoparticles surface, contributing to the estimation of the possible phases in the powders.

Results and discussion

Electrochemical synthesis

Selection of potential and time for the pulses

The voltammetry in the cathodic scan to select the potentials of the pulses is shown in Fig. 1. It can be seen that there are two well-defined reduction peaks. The first one is wide and presents a maximum at -1.2 V . It is attributed to the reduction of ferric to ferrous ion (Periasamy et al. 1996); Such a wide peak can be attributed to the existence of different structures containing the ferric ion. The second peak is narrower and presents a maximum at -1.4 V . It is assigned to the reduction of ferrous ion to metallic iron (Periasamy et al. 1996). The presence of both peaks suggests that the electrolyte oxidized the iron to ferric species because of the corrosion voltage during the

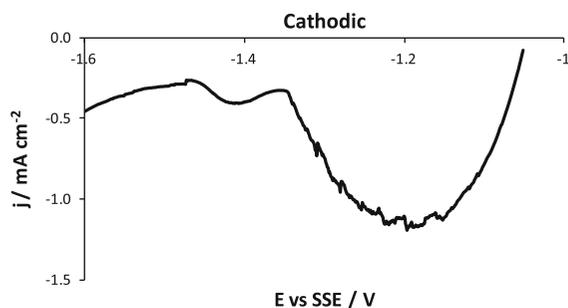


Fig. 1 Linear voltammety obtained in KCl 0.5 M. Scan in cathodic sense at speed of 2 mV/s

stabilization time (pH 5.8). The maximum of both peaks were chosen as minimum and maximum values to apply the potential pulses.

The scan in the anodic sense is shown in Fig. 2. In this case, there is no appreciable oxidation peak; however, it is possible to note a slope change at approximately -0.3 V, which indicates a change in the oxidation process. Anodic potentials around this value were chosen to propose a design of experiments to apply the pulses: -0.7 and $+0.3$ V (before and after this slope change). It is worth to mention that during this scan, bubbles at the counter electrode (operating as cathode at that moment) were observed, evidencing the water electrolysis.

Another important parameter in the proposed method of synthesis is the time during which the potential pulses will be applied. During the chronoamperometric tests, as awaited, in the beginning, the current increased abruptly then decreased and increased again (both anodic and cathodic sense). In order to avoid the diffusion of species to the bulk, the time around the point, where the current starts to increase again, was selected. Hence, for anodic pulse, 2 and 5 s were selected, while for cathodic pulse, 1 and 3 s were chosen in the design of experiments.

Application of potential pulses

The experiments applying potential pulses were carried out following the design of experiments shown in Table 1. The pH of the solution was measured at the beginning and at the end of the experiments; in general, it was found that it changes from 5.8 to 9.8. This increase in the pH solution is mainly attributed to water electrolysis that occurs at iron counter electrode when it is functioning as cathode. It is reported (Ying

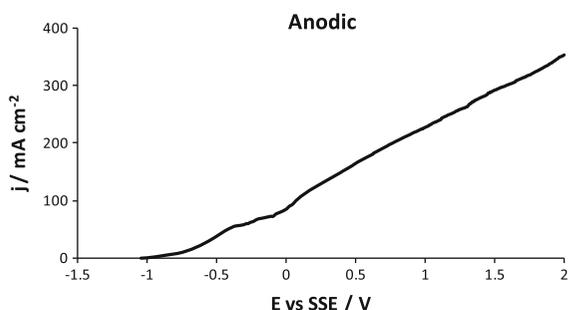


Fig. 2 Linear voltammetry obtained in KCl 0.5 M. Scan in anodic sense at speed of 2 mV/s

et al. 2002; Cabrera et al. 2008) that this reaction increases the pH and furnishes the hydroxyl ions needed to form ferric hydroxide, which is precursor of magnetite. In addition, these papers indicated that the hydroxyl ions generated at cathode must travel to the anode to form the ferric hydroxide.

In our system, the electrodes are changing polarity; thus, the working electrode acts as anode for a time, generating ferrous and ferric ions, afterward as cathode, generating hydroxyl ions to form chemically ferric hydroxide and, at the same time, reducing that hydroxide to magnetite. In this way, hydroxyl ions generated at the cathode are not longer traveling to the other electrode, saving in consequence the energy related to this mass transfer.

According to references (Ying et al. 2002; Cabrera et al. 2008), the reactions occurring at counter electrode are relevant to the magnetite synthesis, particularly the water hydrolysis, which provides the hydroxyl ions necessary to form the ferric hydroxide. It is worth to note that according to potentiostat operation principle, for a three-electrode arrangement, the potential of the counter electrode is adjusted to reach the required potential at the working electrode interface. So, the counter electrode potential is depending on the working electrode potential. Thus, a SSE was added to the system to monitor the counter electrode potential behavior during the synthesis. In Fig. 3, a typical behavior of working and counter electrode potential during the first minute of synthesis is shown.

From Fig. 3, it is possible to deduce that working electrode is the one which provides the iron ions to the system because comparing the potentials when the polarity of both electrodes is anodic in the cycles, its potential is bigger than that of the counter electrode. For cathodic polarization, it is feasible to note that counter electrode present the highest values, which indicate that this electrode generate mainly the hydroxyl ions.

Formation of magnetite nanoparticles

For all the experiments, the solution, initially colorless, presents a change of color after some few seconds (red–brown–black), mainly in the region close to the electrodes interface. This color depends on the synthesis conditions for some experiments the solution and the isolated powder had a brown-red color for others the color is purely black, indicating that

Table 1 Description of the experiments design for the synthesis of magnetite applying potential pulses

Experiment	Anodic potential (V vs SSE)	Cathodic potential (V vs SSE)	Anodic time (s)	Cathodic time (s)	Experiment	Anodic potential (V vs SSE)	Cathodic potential (V vs SSE)	Anodic time (s)	Cathodic time (s)
1	-0.7	-1.2	2	3	18	0.3	-1.2	2	3
2	0.3	-1.4	2	1	19	-0.7	-1.4	5	1
3	0.3	-1.4	5	3	20	0.3	-1.4	2	3
4	-0.7	-1.2	5	1	21	-0.7	-1.4	5	3
5	-0.7	-1.4	2	3	22	-0.7	-1.4	2	1
6	-0.7	-1.4	5	3	23	0.3	-1.2	5	3
7	0.3	-1.4	5	1	24	0.3	-1.2	2	1
8	0.3	-1.2	5	1	25	0.3	-1.2	5	3
9	0.3	-1.4	5	3	26	-0.7	-1.4	2	3
10	-0.7	-1.2	5	3	27	-0.2	-1.3	3.5	2
11	0.3	-1.2	2	1	28	-0.7	-1.2	2	3
12	0.3	-1.2	2	3	29	-0.7	-1.2	2	1
13	-0.7	-1.2	2	1	30	-0.7	-1.2	5	1
14	0.3	-1.4	2	3	31	0.3	-1.2	5	1
15	-0.7	-1.2	5	3	32	0.3	-1.4	2	1
16	-0.2	-1.3	3.5	2	33	-0.7	-1.4	5	1
17	0.3	-1.4	5	1	34	-0.7	-1.4	2	1

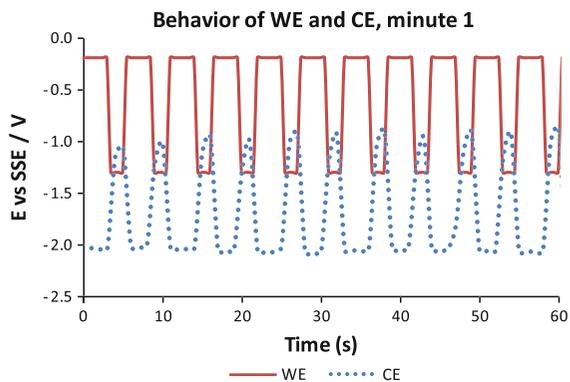
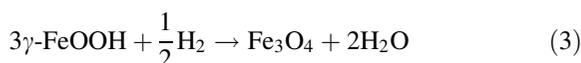


Fig. 3 Typical behavior of working and counter electrode potential during the first minute. Potential pulses condition for working electrode: $E_{\text{anodic}} -0.2$ V versus SSE for 3.5 s, $E_{\text{cathodic}} -1.3$ V versus SSE for 2 s

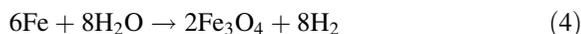
magnetite is formed preferentially (Cornell and Schwertmann 2003).

At present, there are basically two reaction mechanisms that have been proposed in the literature for the magnetite formation during electrochemical synthesis. The first mechanism proposes that magnetite is produced through an iron(III) oxyhydroxide intermediate. Franger et al. (2004) studied the electrochemical synthesis of magnetite nanoparticles in alkaline

aqueous solutions containing complexing agents. It is indicated that there are three reactions involved at magnetite formation: oxidation of iron at anode (step 1), water electrolysis at cathode (step 2), and a chemical reaction at solution (step 3).



where the global reaction is

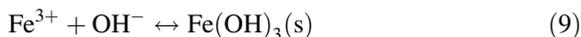


Franger indicated that the distance between electrodes is important at synthesis, and mentioned that the dihydrogen generated at counter electrode should have an important role in magnetite formation, and that its diffusion through the solution allows reducing partially the $\gamma\text{-FeOOH}$ formed at anode to form magnetite. This mechanism presents the problem at the assumption that hydrogen gas generated in the electrode interface must travel to the bulk solution to reduce the oxyhydroxide, while it is well known that bubbles evolve from the solution.

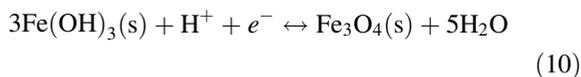
The second reaction mechanism, reported by Ying et al. (2002) as well as Cabrera et al. (2008), includes the reduction of ferric hydroxide at cathode. In these papers, they proposed that ferrous and ferric ions are generated at anode (steps 5 and 6); while at cathode, there is a pH increase due to several reactions (steps 2, 7 and 8).



According to Cabrera et al. (2008), the hydroxyl ions produced at cathode arrive to the anode's surface by diffusion, providing the basic medium necessary to form iron hydroxide. When the pH of solution raises up to 9, the precipitation of ferric ions as hydroxide is favored following the reaction 9.



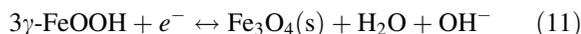
Once the ferric hydroxide has been formed, if solution pH is around 8 or 9, it can be reduced to magnetite (step 10). To achieve this, it is necessary that the hydroxide travel to the cathode to be partially reduced at this electrode (Ying et al. 2002; Cabrera et al. 2008).



This second mechanism has received some criticism because the $\text{Fe}(\text{OH})_3$, which is solid, must travel to the cathode's surface to be reduced to magnetite, which seems unlikely because of the precipitation of that solid.

Based on these assumptions, the proposed reaction mechanism for magnetite formation at our dissymmetrically pulsed system is depicted as follows: when

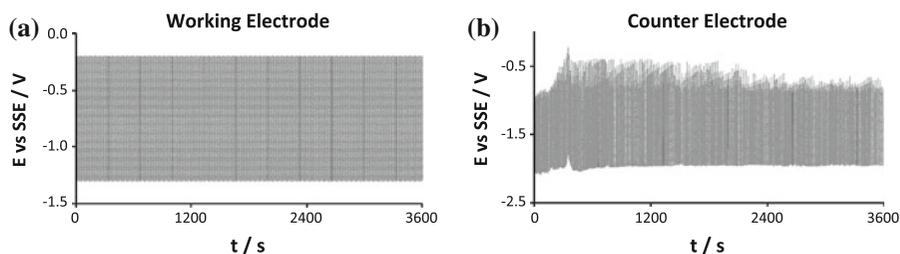
the working electrode has the anode role, ferrous and ferric ions are produced (steps 5, 6), while dihydrogen gas is formed at counter electrode (cathode at this moment) by water electrolysis (step 2). When this pulse ends, the applied potential is changed to make the working electrode works like cathode, while the counter electrode potential moves to anodic values. In this second pulse, hydroxyl ions are formed at working electrode (step 2), which can react with the nearest iron ions produced during the first pulse to form the ferric specie (steps 1 or 9). This ferric species can be then reduced to magnetite in a chemical way (step 3) or during this second pulse (steps 10 and 11).



Step 11 was proposed for Amaral and Müller (1999) in different conditions, but we think that this reaction could be occurring in our actual conditions. Also, it is more reasonable to think that this soluble species, and not the solid proposed in the second mechanism, travel to the surface of the cathode and react.

For each experiment, these potential pulses were applied in a cyclic way until 1 h was completed. A typical behavior of these potentials is shown at Fig. 4. It is possible to see in this figure that the working electrode is moving between the potentials required. In contrast, the counter electrode presents changes during the synthesis, particularly when it works as anode: the value of the potential increased from -0.90 to -0.45 V during the first 5 min (time where the change in the solution color is observed from colorless to brown-red). The origin of this change is not clear yet and further studies must be developed to understand this behavior. However, we can advance that it could be attributed to two principal processes: first, at the beginning, the value of the anodic potential is low because small current is needed to reduce particles at working electrode, keeping the potential practically

Fig. 4 Typical behavior of **a** working and **b** counter electrode potential during the experiments. Potential pulses condition for working electrode: $E_{\text{anodic}} -0.2$ V versus SSE for 3.5 s, $E_{\text{cathodic}} -1.3$ V versus SSE for 2 s



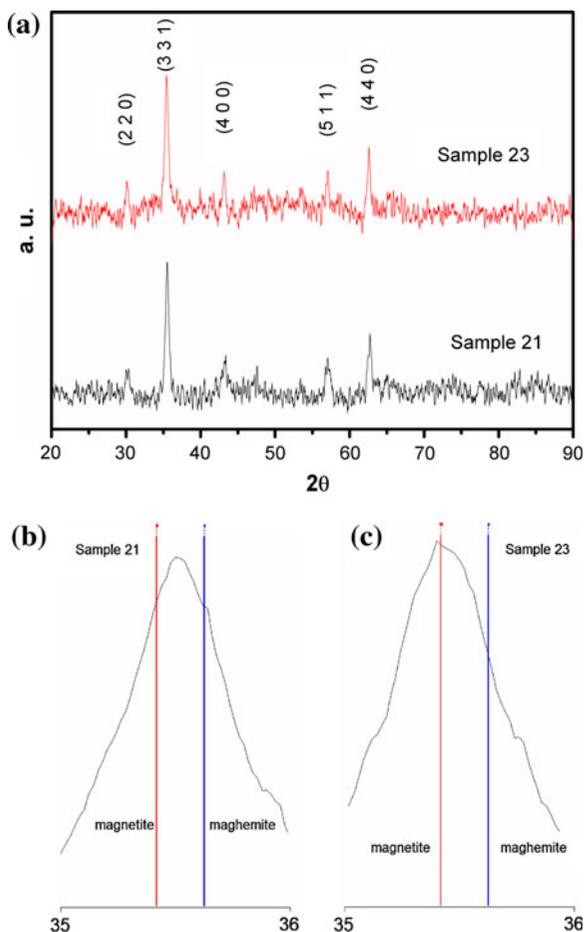


Fig. 5 **a** X-ray diffraction of nanoparticles formed in experiments. Comparison between diffraction peak against diffraction patterns of magnetite and maghemite. **b** Sample of experiment 21 when -0.7 V versus SSE was the anodic pulse, **c** sample of experiment 23 when 0.3 V versus SSE was used as anodic pulse

constant. At larger times ferric hydroxide is formed and magnetite nanoparticles are produced by its reduction at working electrode, requiring more energy and thus producing a potential drop. Second, the process of water electrolysis that makes the potential changes strongly when the generated dihydrogen bubbles leave the surface.

Characterization of magnetic powders

X-ray diffraction (XRD)

Diffraction patterns of obtained powders were collected and compared against several iron oxide diffraction patterns (magnetite, maghemite, hematite, and goethite) and

metallic iron. No metallic iron was detected at any sample, indicating that this undesired reaction was absent. This is in agreement with results of Cabrera et al. (2008) where metallic iron was found when the potential between electrodes was extreme (higher than 6 V). The XRD pattern of two iron oxide nanoparticles is shown in Fig. 5a. It is worth to note that analyzed powders presented their peaks between the specific peaks of magnetite and maghemite (Fig. 5b), corresponding to the presence of both phases in the product, a commonly reported situation (Cabrera et al. 2008). In spite of this, some powders presented peaks that clearly can be assigned to the characteristic peaks of Fe_3O_4 (Fig. 5c).

The XRD patterns that were more likely to magnetite were obtained when the anodic potential was the highest with the longest time as well. It could be attributed to a higher pH conditions at interphase during the reduction of ferric hydroxide, favoring to the formation of magnetite over the ferric oxide, the formation of which is favored at less basic pH (Ying et al. 2002; Cabrera et al. 2008). By the Scherrer equation, the crystal size was estimated from the broadening of the (3 1 1) plane, obtaining the values reported in Table 2.

Transmission electron microscopy (TEM)

TEM analysis showed that the powders collected are quasi spherical nanoparticles with sizes similar to those estimated from XRD (Table 2). Images from a sample synthesized to $+0.3$ V versus SSE as anodic potential during 5 s and -1.2 V versus SSE for 3 s at two different scales are shown in Fig. 6. Here, it is possible to distinguish aggregates of the particles, the shape of size distribution depending on the synthesis conditions.

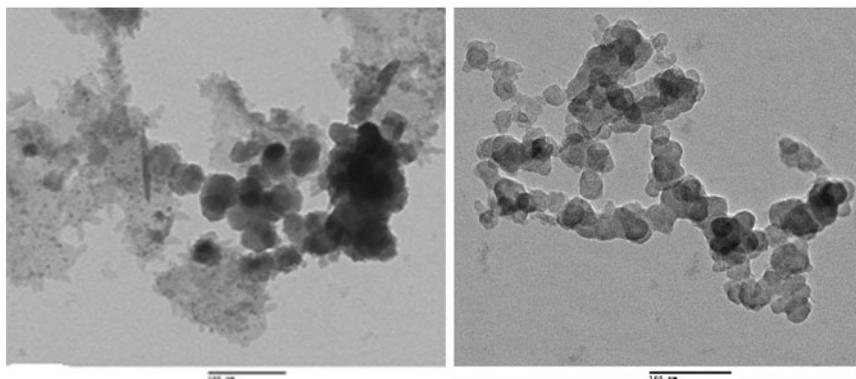
Comparing the size estimated by TEM against the obtained by XRD, it is possible to observe that although some differences exist; the XRD sizes overlap TEM results, if the twofold standard deviation of TEM measurements is considered, which covers the results with a confidence level of 95 %.

Energy dispersion spectroscopy (EDS)

The elementary composition of nanoparticles was determined by EDS. The results agree with XRD analysis, where for some conditions magnetite phase is favored in the product, while for others a mixture of

Table 2 Estimated size from XRD and TEM of the synthesized nanoparticles at different conditions

Anodic potential	Anodic time (s)	Cathodic potential	Cathodic time (s)	Size (nm)		
				XRD	TEM	TEM _{std dev}
0.3	5	-1.4	3	14	27	9
0.3	5	-1.2	3	20	29	9
-0.2	3.5	-1.3	2	22	32	9
-0.7	5	-1.2	1	17	29	9

Fig. 6 TEM micrographs of magnetite nanoparticles synthesized at 0.3 V versus SSE for 5 s as anodic pulse and -1.2 V versus SSE for 3 s as cathodic pulse

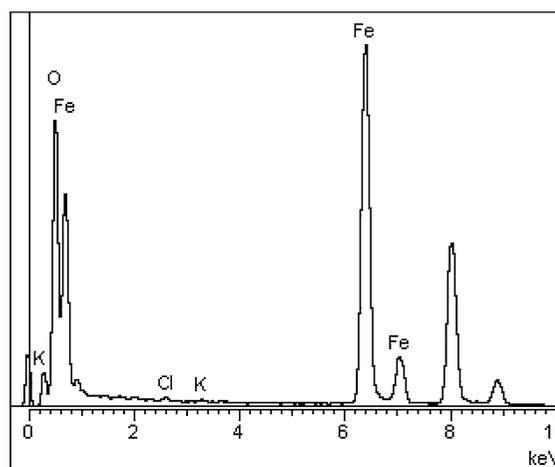
iron oxides is obtained. EDS of a sample is shown in Fig. 7 as an example. It can be seen that also potassium and chloride ions are present as traces due to the electrolyte employed during the synthesis.

Conclusions

Magnetic iron oxide nanoparticles have been successfully synthesized applying dissymmetric potential pulses to iron-based electrodes in aqueous potassium chloride. This permitted to save energy and thus optimize the synthesis. It was found that magnetite nanoparticles formation is favored, while avoiding formation of metallic iron particles with more anodic potentials and longest time, according to the potential and time range explored in our design of experiments. The obtained nanoparticles had a quasi spherical shape and the size—the shape distribution of which depends on the synthesis conditions—ranged from 10 to 50 nm.

Although the determination of the reaction mechanism needs more studies to achieve a full understanding of the process, a mechanism is proposed based on our results and on references. This mechanism indicates that mass transfer is minimized.

Acknowledgments The authors thank the financial support of CONACYT and CONCYTEG for the development of this work through project GTO-2008-C03-91691. They also thank Dr. J. J. Pérez Bueno, Dr. L. A. Ortiz Frade, and Dr. F. Rodríguez Valadez for the facilities to achieve this investigation. A. Rodríguez-López acknowledges CONACYT and CENAM, México, the support for his Ph.D. studies.

**Fig. 7** EDS results for a sample synthesized using 0.3 V versus SSE for 5 s as anodic pulse and -1.2 V versus SSE for 3 s as cathodic pulse

References

- Amaral ST, Müller IL (1999) Electrochemical behaviour of iron in NaOH 0.01 mol/L solutions containing variable amounts of silicate. *J Braz Chem Soc* 10(3):8
- Cabrera L, Gutierrez S et al (2008) Magnetite nanoparticles: electrochemical synthesis and characterization. *Electrochim Acta* 53:6
- Cornell RM, Schwertmann U (2003) The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Wiley-VCH, Weinheim
- Franger S, Berthet P et al (2004) Electrochemical synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents. *J. Solid State Electrochem* 8:6
- Franger S, Berthet P et al (2007) Large influence of the synthesis conditions on the physico-chemical properties of nanostructured Fe₃O₄. *J Nanopart Res* 9:14
- Ibrahim M, Serrano KG et al (2009) Electro-precipitation of magnetite nanoparticles: an electrochemical study. *Electrochim Acta* 55:4
- Marques RFC, Garcia C et al (2008) Electro-precipitation of Fe₃O₄ nanoparticles in ethanol. *J Magn Magn Mater* 320:5
- Pascal C, Pascal JL et al (1999) Electrochemical synthesis for the control of γ -Fe₂O₃ nanoparticle size. Morphology, microstructure, and magnetic behavior. *Chem Mater* 11(1):7
- Periasamy P, Babu BR et al (1996) Cyclic voltammetric studies of porous iron electrodes in alkaline solutions used for alkaline batteries. *J Power Sources* 58:6
- Santos FJ, Varanda LC et al (2008) Synthesis and electrochemical behavior of single-crystal magnetite nanoparticles. *J Phys Chem* 112:6
- Tartaj P, Morales MdP et al (2003) The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J Phys D: Appl Phys* 36:16
- Teja AS, Koh P-Y (2009) Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Prog Cryst Growth Charact Mater* 55:24
- Tsouris C, DePaoli DW et al (2001) Method and apparatus to electrolytically produce high-purity magnetite particles. US, UT Battelle, LLC, p 9
- Tsouris C, DePaoli DW et al (2001) Electrocoagulation for magnetic seeding of colloidal particles. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects* 177:11
- Ying T-Y, Yiacoimi S et al (2002) An electrochemical method for the formation of magnetite nanoparticles. *J Dispers Sci Technol* 23(4):8



Characterization by electrochemical impedance spectroscopy of magnetite nanoparticles supported on carbon paste electrode

A. Rodríguez-López, D. Torres-Torres, J. Mojica-Gomez, C. Estrada-Arteaga, R. Antaño-López*

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C., Parque Tecnológico Querétaro – Sanfandila, C.P. 76703, Pedro Escobedo, Querétaro, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 July 2010

Received in revised form

11 November 2010

Accepted 13 November 2010

Available online 23 November 2010

Keywords:

Magnetite nanoparticles

Carbon paste electrode

Electrochemical impedance spectroscopy

ABSTRACT

Magnetite nanoparticles were supported on carbon paste electrode and characterized by low scan rate voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to obtain mechanistic information related to its oxidation and reduction in acid media.

The voltammograms showed only one reduction and one oxidation peak for the supported magnetite, which were attributed to formation of ferrous ion and ferric oxide, respectively. Both peaks are fairly wide, indicating complex mechanisms.

Using EIS, a mechanism showing up to three time constants, capacitive all of them, was evidenced, both in anodic and cathodic domain. These were attributed to charge transfer at the highest frequencies, adsorption of generated species at intermediate frequencies, and proton adsorption at low frequencies. Discussion about the nature of the adsorbed species and the concerned mechanism for each domain is developed.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Magnetite (Fe_3O_4) is a material having nowadays both industrial and scientific interest. This material exhibits the strongest saturation magnetization of any natural iron oxide [1], and is used mainly in printing ink, and recently for biomedical applications because of their biocompatibility and low toxicity in the human body [2].

Because of these applications, interest in nanoparticles magnetite has lately grown. It has been reported that nanoparticles exhibit electrical, chemical, magnetic and optical properties different from those presented in bulk size [3,4].

Although there are several methods for magnetite synthesis [2,4–10], the chemical co-precipitation method is actually the most used. Even if it has been improved in the last few years, there are already some problems to solve [11]. Particularly, there is low control in particle size and particle size distribution. This is the reason why alternative methods, including the electrochemical ones, have been investigated. The advantage of the electrochemical methods is the precise control of the particle size achieved by adjusting the current or the potential applied to the system [12,13].

The reaction mechanism of the electrochemical synthesis of magnetite nanoparticles reported in bibliography remains as

matter of controversy: Some authors [3,13] propose the formation of an oxy-hydroxide intermediate, while other groups [12,14,15] suggest the magnetite formation by the ferric hydroxide reduction. Thus it is necessary to study this mechanism in a deeper way. The electrochemical magnetite response itself could interfere during the study of the reaction mechanism of its electrochemical synthesis. In consequence, it is necessary to understand firstly the electrochemical behavior of this iron oxide to separate this response from that due to the mechanism of synthesis and to identify the basic steps of this process.

There are several reports of the electrochemical behavior of magnetite in the literature: Allen [16,17] prepared electrodes made of magnetite and graphite 70:30 (w/w) with tri-distilled, this paste was compacted by pressing cold. He used cyclic voltammetry in 1 M NaOH, which presented 2 oxidation and 2 reduction peaks, assigned to Fe^{2+} and Fe^{3+} reactions in the magnetite lattice. Encinas [18] prepared carbon paste electrode (CPE) using HCl as binder, and his voltammograms in 1 M HCl showed one oxidation and one reduction peak at the first scan, but at consecutive scans only the reversible response of the redox couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ was obtained. Das [19] used cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to study magnetite coating (3.9 μm thickness) on carbon steel in acid media, and reported a great interaction of magnetite with the media, including dissolution of magnetite. Santos [3] prepared CPE of magnetite synthesized by chemical co-precipitation by using Nujol as binder, and the voltammograms in 1 M HCl showed two reduction peaks, attributed to the reduction of iron(III) species in different chemical environments: magnetite

* Corresponding author. Tel.: +52 442 2116025; fax: +52 442 2116001.

E-mail addresses: rantano@cideteq.mx, rantano@yahoo.com.mx (R. Antaño-López).

and goethite. Regardless of the contribution of these works to the understanding of the electrochemical behavior of the magnetite, a comprehensive knowledge of this process is far from being achieved. Concerning the nanoparticle compound, to our knowledge, nothing about the characterization of its electrochemical behavior alone has been reported.

In this work, in order to contribute to the identification of basic steps during the reduction or oxidation reactions of magnetite nanoparticles, a characterization of this material supported at a carbon paste electrode using EIS and low scan rate voltammetry was carried out.

2. Experimental

2.1. Electrochemical system

A three electrode cell of 50 mL of capacity was employed for the experiments. The working electrode was a carbon paste electrode with an exposed area of 0.07 cm². High purity palladium foil (99.95%) was used as counter electrode. The reference was a mercury–mercurous sulfate saturated electrode (SSE). The electrolyte used was HCl (reagent grade) 1 M, deoxygenated during 15 min with N₂ purge before each experiment.

2.1.1. Magnetite used

Commercial magnetite (Aldrich 98+) was employed to make the experiments. According to supplier it is a magnetite stabilized with polyvinyl pyrrolidone surfactant and it was used without further purification. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersed spectroscopy (EDS) analysis were carried out on the sample in order to characterize it. The XRD pattern indicates that only magnetite phase was present, and by using Scherrer equation, the mean crystal size was calculated as 20 nm. In agreement, a mean particle size of 23 nm was obtained by TEM. By using EDS it was possible to determine that mainly iron and oxygen are present at the particles.

2.1.2. Carbon paste electrode preparation

0.7 g of graphite (Alfa Aesar 99.999 5%) were thoroughly mixed with 0.15 g of silicon oil (Sigma–Aldrich DC 200) and 0.3 g of magnetite nanoparticles to obtain a malleable paste that was poured into a plastic cylinder 0.3 cm in diameter. Electrical contact with the paste was made by a cooper wire. An electrode prepared in the same way but without adding magnetite served as the blank. Before each experiment, the electrode surface was renewed by ejecting 2 mm of paste and the surface leveled by light polishing on a solid base.

2.2. Electrochemical characterization

The electrochemical characterization of the magnetite nanoparticles was carried out by linear voltammetry and EIS, by using a potentiostat/galvanostat PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research).

Linear voltammetry was made in both cathodic and anodic sense at slow scan speed (2 mV/s) to make it comparable to the EIS experiments, which need to be made at steady state. For EIS experiments, frequency was scanned from 10 kHz to 10 mHz, at an applied potential perturbation of 10 mV and 7 points by decade. The impedance spectra were analyzed by using Z-view program.

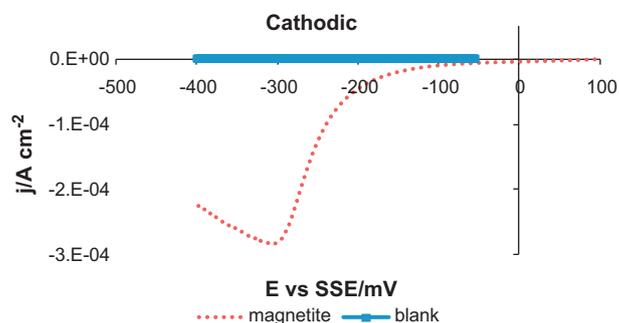


Fig. 1. Cathodic linear sweep voltammetry for blank and magnetite electrodes in 1 M HCl. 2 mV/s.

3. Results and discussion

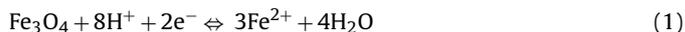
3.1. Cathodic polarization

3.1.1. Linear voltammetry

Slow linear sweep voltammetry was made in cathodic sense, starting at open circuit potential. Fig. 1 shows the curve for this scan; a broad reduction peak can be seen with a maximum at -300 mV vs SSE, the current density increasing abruptly at -200 mV vs SSE. The current density values for magnetite electrode were 3 orders of magnitude higher than that for the blank, thus confirming the absence of interference due to the carbon paste itself.

Several cathodic reactions for magnetite have been reported. Allen [16,17] worked the electrodisolution of magnetite, and proposed a reaction of magnetite in acid media, where the final product is Fe²⁺. Joiret [20] developed a study of oxide films on iron in 1 M NaOH and proposed two possible reduction reactions of magnetite for the formation of Fe(OH)₂ and FeO. Ying [14] proposed several electrochemical reactions for Fe–H₂O system. In one of these a reaction is presented where magnetite reacts with 8 H⁺, the final products being Fe(s) and water. Nevertheless the reaction involves 8 electrons, which need too much energy and would be difficult to achieve. On the contrary, Das [19] developed a study of magnetite coating on carbon steel in acid media, suggested a reduction reaction where the final products were Fe²⁺ ions and water. This reaction involves 8 H⁺ and only 2 electrons. Fetisov [21] prepared CPE with magnetite microcrystals and used voltammetry to study its behavior. He found a great impact on the shape of the cathodic polarization curve with the scan rate and suggests a reaction where the final product is Fe²⁺ ions.

According to these references, and considering the media where our experiments were carried out, we are assuming that the cathodic peak we have found is associated to the reaction (1) [19].



It is well known that EIS is widely useful for mechanistic studies of electrochemical phenomena such as corrosion, semiconductors, cathodic protection, and others [19]. In order to get complementary information about the reaction mechanism of magnetite nanoparticles, and to support the assumed cathodic reaction, EIS experiments were carried out.

3.1.2. Electrochemical impedance spectroscopy

EIS measurements were made in the potential interval examined in the linear voltammetry. In this way, for each experiment the selected DC potential was applied to the electrode during 2 min to guarantee the steady state before the starting of impedance measurement.

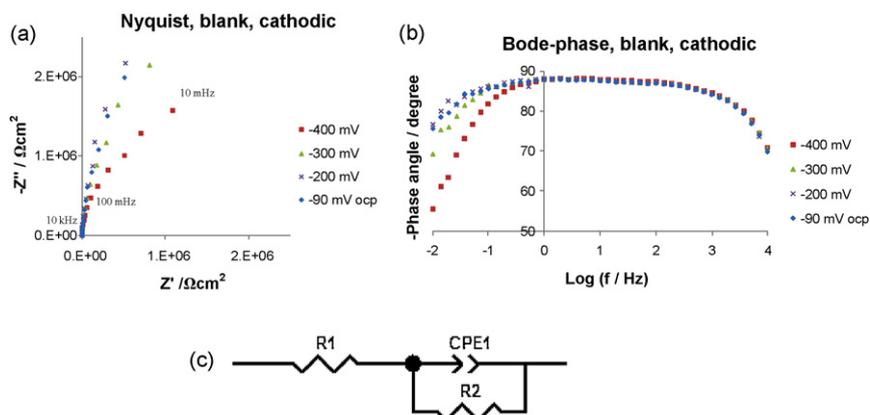


Fig. 2. Impedance spectrum (a, b) obtained for blank electrode in 1 M HCl at different cathodic overpotentials. Equivalent circuit (c) used for fitting the experimental data.

As was awaited, for blank electrode the impedances are too high, as big as $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ for the low frequency range, and the spectra showed a predominant capacitive behavior in the Nyquist diagram (Fig. 2a). This is confirmed in Bode-phase diagram (Fig. 2b) where is possible to see the predominance of the capacitive contribution in almost all the frequency range. At the highest frequencies the resistance of the solution is also contributing to the impedance, and at the lowest ones, a charge-transfer resistance is revealed. This resistance is attributed to incipient reaction of oxidized groups usually detected on the surface of graphite [22]. With these results we assure that carbon paste support is not going to interfere in the impedance response of magnetite during the cathodic polarization.

Equivalent circuit shown at Fig. 2c has been fitted to these EIS spectra by using a Levenberg–Marquardt algorithm. In this circuit the electrolyte resistance (R_1) is in series with charge transfer resistance (R_{ct}) (R_2), and in parallel with the constant phase element (CPE1), which represents in this case the non-ideal double layer capacitance (C_{dl}). The capacitance for this system changed from 5.6×10^{-6} to $5.3 \times 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$ (–90 to –400 mV vs SSE of polarization). These values are in the expected range for solid electrode–solution interfaces.

Fig. 3 shows the EIS results for magnetite electrode at cathodic polarization. It is remarked that the impedances are two orders of magnitude lower than blank electrode ($1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$). It is clear too that in the Nyquist diagram (Fig. 3a) there are semi-circles relatively well defined, which presence is confirmed at Bode-phase diagram (Fig. 3b). These semi-circles are associated to parallel RC coupling from an equivalent circuit approach (Fig. 3c). In the ana-

lyzed spectra it is possible to see, depending on the overpotential, up to 3 capacitive time constants (τ): At overpotentials between the ocp and –100 mV vs SSE, 3 τ are seen. 2 τ appeared at potentials between –200 mV and –250 mV vs SSE, and finally, at potentials between –300 mV and –400 mV vs SSE only 1 τ can be seen. The τ appearing at the lowest frequencies looks like a diffusion contribution, however, inadequate fitting of a Warburg element and the behavior of this τ with potential, leading us to assume that it is also a capacitive loop.

Allen [23] at his study about the differential capacitance of magnetite found a well defined capacitance peak at 250 mV vs SHE. He reported that the capacitance is affected by the media, as awaited, and concluded that the interconversion of Fe^{2+} and Fe^{3+} stabilizes the equilibrium stoichiometry under a continuous dissolution of Fe^{2+} from the lattice. This fact is in agreement with our result, where changes at the interface evidenced by capacitance modification were detected at this potential.

Kuznetsov [24] used the impedance to study magnetite-coated steel electrodes in a borate buffer (pH 7.4). He found that is possible to evaluate the magnetite coating defectiveness from a peak shift in a Bode-phase diagram. In our results, we saw frequency peak shifts when the polarization overpotential changed, even when these changes were relatively small (25 mV).

Joiret [20] observed with EIS two time constants for oxide films formed on iron in 1 M NaOH, and concluded that the results were compatible with a blocking electrode with a small dc current leakage. In this case the capacitance at higher frequency was assigned to C_{dl} although it ranged from 5×10^{-5} to $1 \times 10^{-3} \text{ F cm}^{-2}$

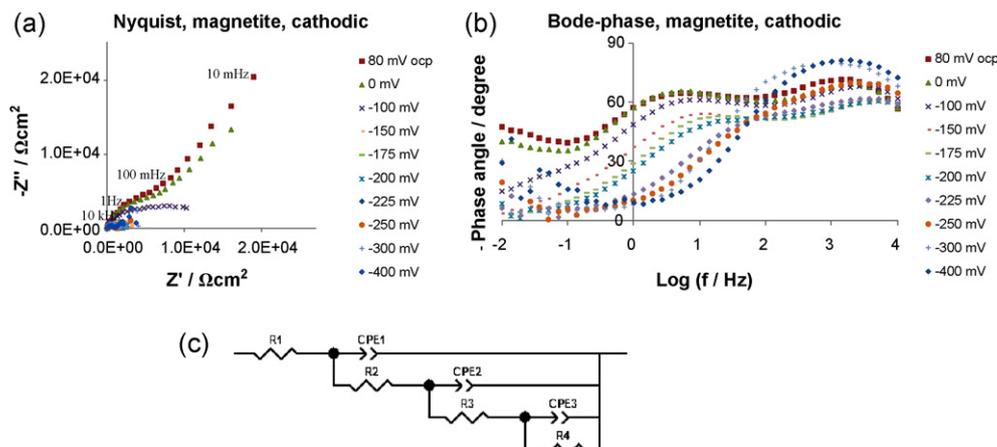


Fig. 3. Impedance spectrum (a, b) obtained for magnetite electrode in 1 M HCl at different cathodic overpotentials. Equivalent circuit (c) used for fitting the experimental data.

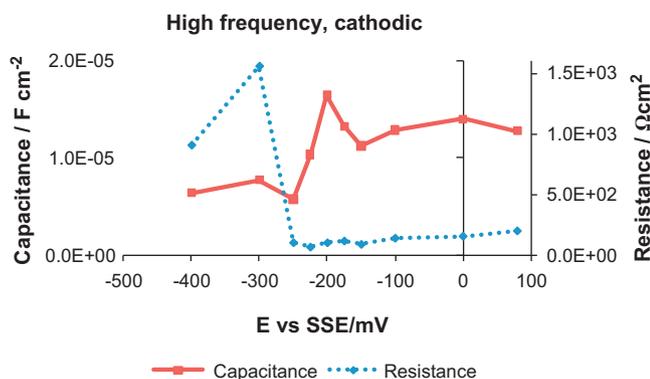


Fig. 4. Dependence of double layer capacitance and charge transfer resistance with cathodic overpotentials. Magnetite electrode in 1 M HCl.

(high for this process), indicating that the roughness may be large. The capacitance at lower frequencies ranged from 2.2×10^{-4} to $7.5 \times 10^{-2} \text{ F cm}^{-2}$ and was attributed to the different redox process taking place on the electrode. The results showed an unclear tendency of the capacitances of both process when the potential is more cathodic (the capacitances decreases after -900 mV). At our experiments, we observed a similar tendency of the time constant at the highest frequency, where the capacitance changes at -200 mV vs SSE.

Das [19] studied magnetite coating on carbon steel in ascorbic and picolinic acid. A treatment was applied to the working electrode to form the magnetite film. By varying the exposure time of the electrode to the solutions, they found in EIS spectra two relaxation processes, and remarked that magnetite prevents the attack of acid by providing a barrier between the reacting species, but also that this coating loses its protective properties on prolonged exposure to the aggressive solution.

de Oliveira [25] investigated surfactant–magnetite–polypyrrole particles using EIS applied to two steel blades working as electrodes. He found a single time constant, attributed to the overall composite response, where magnetite electrochemical behavior is mixed with the electrochemical behavior of all the other components.

Based on the previous discussion, the three τ have been associated with processes as follows: the τ for highest frequency is related to the double layer capacitance coupled to charge transfer resistance of the magnetite reduction reaction. This contribution is presented at all the explored potential range, but it is becoming less resistive to more cathodic potentials, in agreement with the awaited behavior for a charge transfer resistance. The τ for medium frequency is attributed to adsorption of some intermediary species. This contribution is less evident with higher overpotentials, which means that intermediate adsorption is enhanced at more cathodic potentials. Again, this is in accordance to the awaited behavior. Finally, the τ at the lowest frequency is attributed to proton adsorption because of the acidity of the solution. This assumption is in accordance with that reported by some authors [26] that determined a similar contribution related to the proton adsorption. In agreement with the awaited behavior this contribution becomes less resistive at higher overpotentials.

The equivalent circuit shown in Fig. 3c was successfully fitted to these spectra by using a Levenberg–Marquardt algorithm. In the appropriate instances 1 or 2 of the nested coupling were eliminated to fit the spectra with only one or two time constants.

The graph of charge transfer resistance vs potential (Fig. 4), shows that this parameter decreases until approximately -250 mV vs SSE, where it suddenly increases. It means that a decrease of the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} is occurring at this potential. This is not

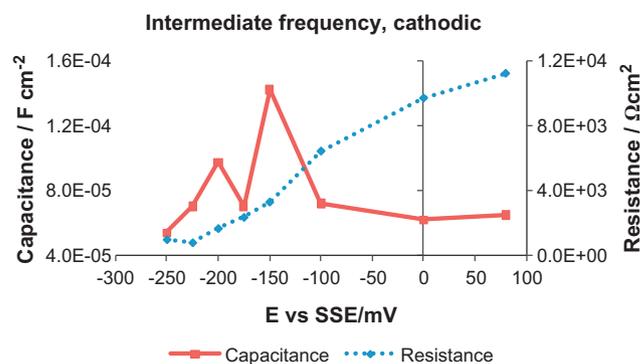


Fig. 5. Dependence of ferrous ions adsorption capacitance and resistance with cathodic overpotentials. Magnetite electrode in 1 M HCl.

clear, but it could be attributed to the hindrance to get ions from the lattice for the reaction or to a blockage of the electrode surface.

The capacitance of double layer (Fig. 4, continuous line) shows a change at -200 mV vs SSE, where it suddenly decreases from 1.6×10^{-5} to $6.4 \times 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$ at -400 mV vs SSE. These values are different to capacitances reported in some literature for magnetite [19,23], where the values are around of $1 \times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$. This disagreement is attributed to the difference between the experimental conditions (electrolyte and particle size). Nonetheless, our results are closer to the values obtained by Kuznetsov [24], even if the conditions were also different: Magnetite was a passivating oxide film and the experiments were carried out at borate buffer.

The change observed in the double layer capacitance at -200 mV vs SSE confirms the assumed blockage of the electrode, indicating a decrease in the charge distribution of the double layer. Both changes in R_{ct} and C_{dl} occur at the same potential range of the decreasing of the cathodic current observed by voltammetry.

Fig. 5 shows the results of capacitance and resistance for τ of intermediate frequencies, which is attributed to generated species adsorption, Fe^{2+} ions in this case. The resistance of this process decrease if the overpotential is more cathodic from $1 \times 10^{+4}$ to $1 \times 10^{+3} \Omega \text{ cm}^2$ (from ocp to -250 mV vs SSE), which is in accordance with the expected variation when the surface is being renovated, like in the case of the ions generated leaving the interface. The capacitance has a tendency to increase from 6.5×10^{-5} to $1.4 \times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$ (from ocp to -150 mV vs SSE), where there is a change in this tendency, coincident with the potential where a current density change is showed in the voltammetry (Fig. 1), and it decreases to $5.4 \times 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$ (-250 mV vs SSE). These changes indicate that there are some fluctuations at the interface, probably because of the difficulty to expulse the ions from the magnetite lattice.

Capacitance and resistance for τ at lower frequencies, which is attributed to proton adsorption is shown at Fig. 6. The resistance has a clear tendency to decrease when the potentials are more cathodic, the values fall from $1 \times 10^{+5}$ to $6 \times 10^{+3} \Omega \text{ cm}^2$ (from ocp to -100 mV vs SSE), which indicate that the process is being favored. The capacitance of proton adsorption process increase when the potentials are more cathodic from 8×10^{-5} to $3 \times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$ (from ocp to -100 mV vs SSE), however this process is not observed to more cathodic potentials, probably because the contribution to global impedance is masked by the others process.

3.2. Anodic polarization

3.2.1. Linear voltammetry

Slow linear sweep voltammetry was made in the anodic sense, starting at the open circuit potential. This anodic scan is shown at Fig. 7. Here it is noted that the blank contribution is not longer neg-

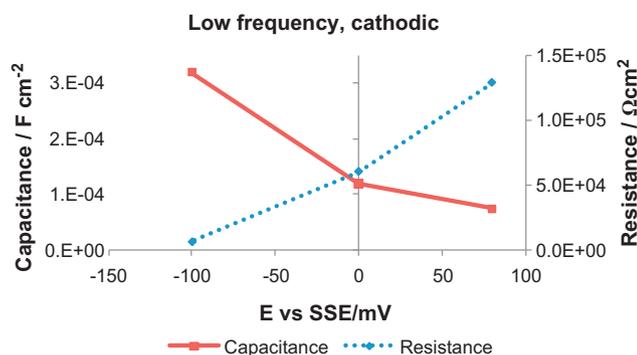


Fig. 6. Dependence of proton adsorption capacitance and resistance with cathodic overpotentials. Magnetite electrode in 1 M HCl.

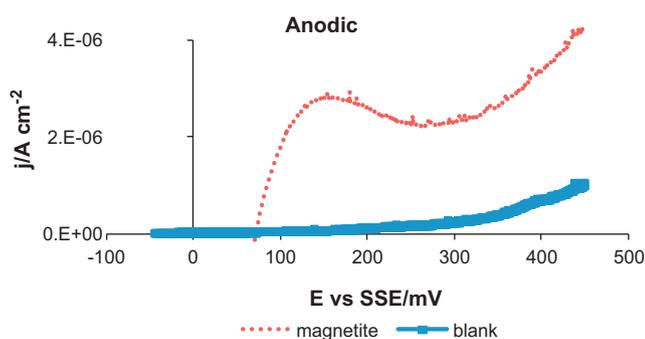


Fig. 7. Anodic linear sweep voltammetry for blank and magnetite electrodes in 1 M HCl. 2 mV/s.

ligible at high overpotentials, because the current density is only one order of magnitude lower than that of magnetite electrode, and is more significant at potentials more anodic than 300 mV vs SSE. This is because the overall anodic current density corresponding to the magnetite response is small. However, in presence of magnetite a wide peak can easily be remarked with a maximum about 150 mV vs SSE.

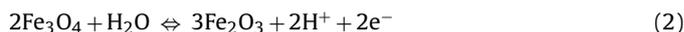
It is possible to see an abrupt increase of the current density starting from 300 mV vs SSE. Although bubbles were not evidenced at the electrodes, it was associated to water electrolysis; because this increase in density current can be seen as well in the blank electrode.

The small density current reached is probably due to magnetite structure and to stoichiometric factor: With the magnetite specific structure (based on a face-centered cubic structure) is difficult

to have available Fe^{2+} ions for the reaction. Concerning the stoichiometry, it has been reported that magnetite formula should be written as $(\text{Fe}^{3+})_2(\text{Fe}^{2+})(\text{O}^{2-})_4$ in order to explain its electrochemical behavior, and that is more difficult to detect the response of Fe^{2+} ions than Fe^{3+} ions (specially at the first scan) [18].

According to literature, there exist some different oxidation reactions that may occur in the scanned potential range. Allen [23] presented an anodic reaction where the final product was Fe_2O_3 . Ying [14] and Cabrera [12] reported a reversible reaction where the final product is $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, but their study was made at neutral or basic media. Joiret [20], besides the ferric hydroxide reaction proposes the electrochemical formation of $\alpha\text{-FeOOH}$. Finally, Das [19] suggest an oxidation reaction in acid media where the final product is Fe_2O_3 .

Based on these references, and taking into account the media and the reactions proposed, the oxidation peak we have found is associated to the reaction (2) [19]:



3.2.2. Electrochemical impedance spectroscopy

EIS measurements were made at anodic polarization at the interval studied by voltammetry. Before each experiment the selected DC potential was applied to the electrode during 2 min to guarantee the steady state before the starting of impedance measurement.

As we anticipated, the impedances for blank electrode are high: for the low frequency range impedances in the range of $1 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ were recorded, and the spectra showed a predominant capacitive behavior in the Nyquist diagram (Fig. 8a). This is more easily observed in Bode-phase diagram (Fig. 8b), where is possible to see the predominance of the capacitive contribution in almost all the frequency range. At the highest frequencies the resistance of the solution is also contributing to the impedance, and at the lowest ones, a charge-transfer resistance is revealed. This resistance is assigned to neglected reaction of oxidized groups usually detected on the surface of graphite [22]. With these results we assure that carbon paste support is not going to interfere in the impedance response of magnetite during anodic polarization in the potential range where the broad anodic peak was observed.

The equivalent circuit shown in Fig. 8c has been fitted to these EIS spectra by using a Levenberg–Marquardt algorithm. In this circuit the electrolyte resistance (R_1) is in series with charge transfer resistance (R_2), and in parallel with the constant phase element (CPE_1), which represents in this case the non-ideal double layer capacitance. The capacitance for this system changed from 3.7×10^{-6} to $1.1 \times 10^{-5} \text{Fcm}^{-2}$ (from -130mV to 300mV vs SSE

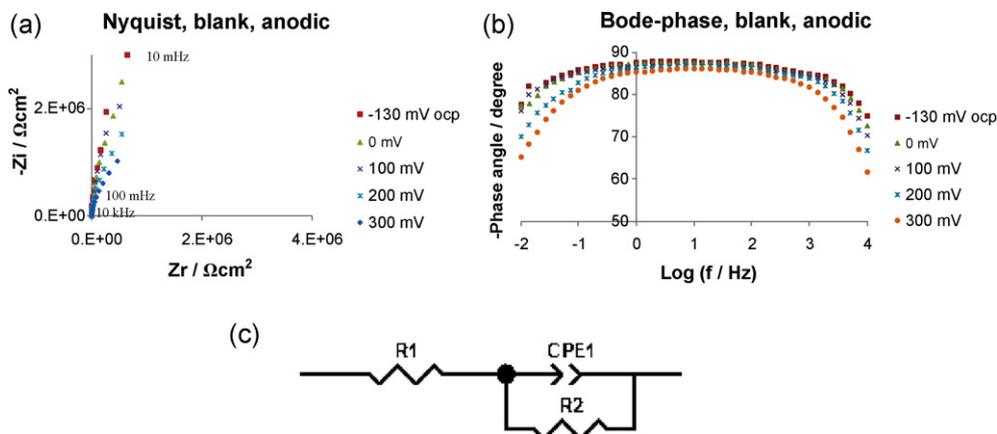


Fig. 8. Impedance spectrum (a, b) obtained for blank electrode in 1 M HCl at different anodic overpotentials. Equivalent circuit (c) used for fitting the experimental data.

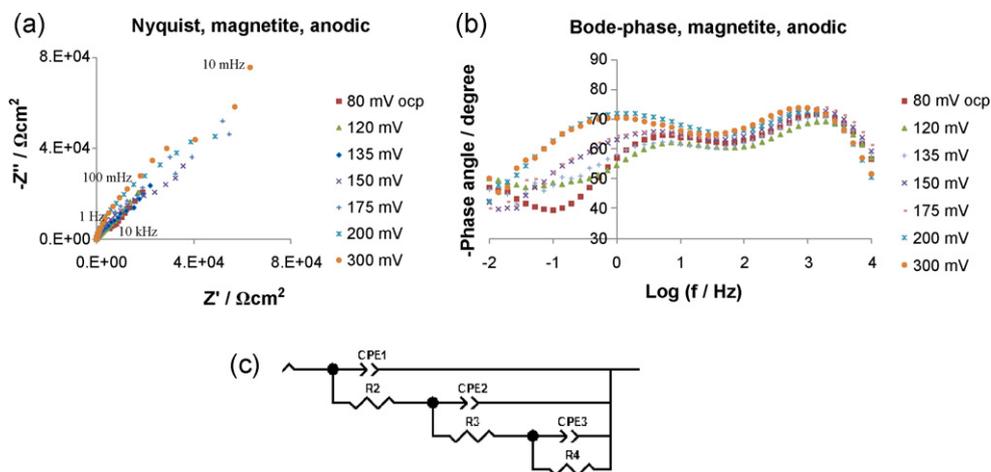


Fig. 9. Impedance spectrum (a, b) obtained for magnetite electrode in 1 M HCl at different anodic overpotentials. Equivalent circuit (c) used for fitting the experimental data.

of polarization). As in the case of the cathodic study, these capacitance values are in the expected range for solid electrode–solution interfaces.

Fig. 9 shows the EIS results for magnetite electrode at anodic polarization. It can be seen that the impedances are two orders of magnitude lower than blank electrode ($1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$). At Nyquist diagram (Fig. 9a) it is possible to observe that there are semi-circles relatively well defined, which presence is confirmed at Bode-phase diagram (Fig. 9b). These semi-circles are associated to parallel RC coupling from the equivalent circuit approach. In the current system it is possible to see, depending on the overpotential, up to 3 capacitive time constants (τ): At overpotentials between the ocp and 120 mV vs SSE 3 τ are seen; at potentials between 125 mV and 300 mV vs SSE can be seen 2 τ .

Allen [23] studied the differential capacitance of magnetite; he found a small capacitance peak which is amplified by low frequency measurements at 900 mV vs SHE. These potential is in agreement with our results, in which we have observed a very close potential as a transition range where there are changes in capacitance and resistance.

Park [27] carried out experiments using EIS to study the growth of porous magnetite films on carbon steel, by measuring the impedances at open circuit potential and anodic polarization in high temperature (200 °C and 250 °C) aqueous systems. He utilized FeCl_2 0.001 M and NaCl 1 M as media, and found that an interfacial resistance at high frequencies (>1 kHz) was almost constant from an experiment to another, and at low frequencies they obtained depressed and distorted semi-circles in the complex plane. At our system, we found up to 3 time constants (τ), being present τ of the highest frequencies in all the potential range evaluated.

Joirot [20] did not found clear tendency of the capacitance when the potential is more anodic, but in her analysis she found that when the electrode potentials become too anodic, the products of the reaction are $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and/or $\gamma\text{-FeOOH}$, which have poor electronic conduction. These products cover the electrode surface, resulting in smaller capacitances.

Franger [13] used EIS to study the effect of complexing agents on the electrochemical synthesis of magnetite nanoparticles. The working electrode was a stainless steel pellet. He found that the complexing agent changes the charge transfer, and has an important effect on the produced material: the faster the kinetics, the smaller the particles. The Nyquist diagram and the equivalent circuit used to analyze the spectra indicate a single time constant in the frequency range 3×10^4 to 5 Hz. The maximum of the relaxation at Nyquist diagram is around 200 Hz, and is related to magnetite nanoparticles synthesis process.

Based on the previous discussion, an assignation of the three τ has been made. The τ for highest frequency is related to the double layer capacitance coupled to charge transfer resistance of the magnetite oxidation reaction. This contribution is presented at all the studied potential range, showing important variations in 120 mV to 300 mV vs SSE range, which is coincident with voltammetry (Fig. 7). τ for medium frequency is attributed to adsorption of intermediary species, probably the generated species. This contribution is smaller with higher overpotentials, but the resistance of this process is increasing with the overpotential, which could indicate a passivation of the working electrode surface. Finally, τ for the lowest frequency is attributed to proton adsorption because the reasons indicated at cathodic polarization. In agreement with the awaited behavior, this contribution becomes more resistive at more anodic potentials.

Equivalent circuit shown in Fig. 9c was successfully fitted to these spectra, by using a Levenberg–Marquardt algorithm. In the appropriate instances one of the nested coupling was eliminated to fit the spectra with two time constants.

In Fig. 10 is shown the behavior of the charge transfer resistance vs potential; it can be seen that this parameter decrease until approximately 120 mV vs SSE, where rapidly increase until 175 mV vs SSE, for decrease again. It means that a decrease of the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} is occurring at intermediate potentials. This could be attributed to the difficulty of extract ions from magnetite lattice or to a passivation of the electrode surface by the iron oxide formed.

The capacitance of the double layer (Fig. 10, continuous line) shows a transition potential around 150 mV vs SSE, changing from

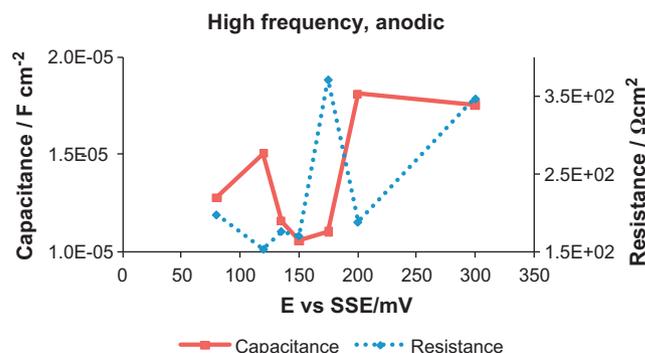


Fig. 10. Dependence of double layer capacitance and charge transfer resistance with anodic overpotentials. Magnetite electrode in 1 M HCl.

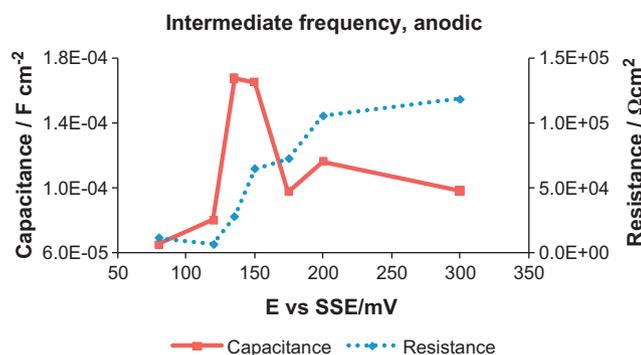


Fig. 11. Dependence of ferric oxide adsorption capacitance and resistance with anodic overpotentials. Magnetite electrode in 1 M HCl.

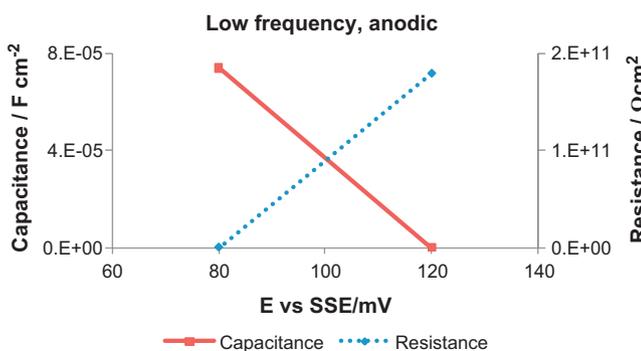


Fig. 12. Dependence of proton adsorption capacitance and resistance with cathodic overpotentials. Magnetite electrode in 1 M HCl.

1.5×10^{-5} to 1.0×10^{-5} F cm⁻², this fluctuation potential coincides with the peak found at voltammetry (Fig. 7). The values are similar to that found for the cathodic case, indicating that this capacitance is not highly modified by the faradaic processes.

Fig. 11 shows the results of capacitance and resistance for τ of intermediate frequencies, where the hypothesis of adsorption of the generated species, Fe₂O₃ ions in this case, is adopted. The resistance of this process has a clear tendency to increase if the overpotential is more anodic, it grows from 1×10^4 to 1×10^5 Ω cm² from ocp to 300 mV vs SSE, which is according with the anticipated behavior when the surface is being blocked. In this case we assume that this blockage is provoked by the ferric oxide generated. The capacitance has a tendency to increase from 6.5×10^{-5} to 1.7×10^{-4} F cm⁻² from ocp to 135 mV vs SSE, but after that it shows a tendency to decrease to 1×10^{-4} F cm⁻². This modification is coincident with the current density change with potential observed at voltammetry (Fig. 7), and could indicate that the iron oxide blockage is occurring.

Capacitance and resistance for τ of low frequencies, which is attributed to proton adsorption, is shown at Fig. 12. The resistance increases when the potential is more anodic, the values raise from 1×10^5 to almost 2×10^{11} Ω cm² (from ocp to 120 mV vs SSE). It means that is more difficult to do the process, in fact, this relaxation is not observed to more anodic potentials. The capacitance of proton adsorption process decreases when the potential is more anodic, dropping off from 7×10^{-5} to 4×10^{-8} F cm⁻² from ocp to 120 mV vs SSE. That diminution of capacitance could indicate that the process is being reduced considerably, because it is not longer favored.

4. Conclusions

Slow scan voltammetry (2 mV/s) of magnetite electrode in cathodic sense shows one wide peak. According to references, the proposed reaction includes the ferrous ions formation. By EIS it was possible to identify relations between polarization potential and time constants (up to three). Relationship between mechanism steps and time constants were proposed: magnetite reduction reaction for the highest frequency relaxation, adsorption of ferrous ions for τ at intermediate frequency, and proton adsorption for τ of the lowest frequency.

For anodic polarization, one peak was observed when a slow scan voltammetry (2 mV/s) of magnetite electrode was carried out. In this case the reaction suggested undergoes the ferric oxide formation. The peak is wide as well, indicating complex mechanism. Using EIS, relations between polarization potential and time constants (up to three) were observed and relationship with mechanism steps is proposed: magnetite oxidation reaction for the highest frequency relaxation, adsorption of ferric oxide for τ of intermediate frequency, and proton adsorption for τ of the lowest frequency.

Acknowledgments

The authors thank CONACYT and CONCYTEG, México, for the financial support for making this work through project GTO-2008-C03-91691.

D. Torres-Torres acknowledges CONACYT, México, for the support for Master studies. A. Rodríguez-López also acknowledges CONACYT and CENAM, México, for the support for Ph.D. studies.

References

- [1] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions Occurrence and Uses*, second ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] P. Tartaj, M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C.J. Serna, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) R182.
- [3] F.J. Santos, L.C. Varanda, L.C. Ferracin, M. Jafellicci Jr., *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 5301.
- [4] A.S. Teja, P. Koh, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 55 (2009) 22.
- [5] S. Franger, P. Berthet, O. Dragos, R. Baddour-Hadjean, P. Bonville, J. Berthon, *J. Nanopart. Res.* 9 (2007) 389.
- [6] Y. Zhu, Q. Wu, *J. Nanopart. Res.* 1 (1999) 393.
- [7] S. Miyake, N. Kinomura, T. Suzuki, T. Suwa, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 2921.
- [8] M. Gotic, T. Jurkin, S. Music, *Colloid Polym. Sci.* 285 (2007) 793.
- [9] A. Angermann, J. Töpfer, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 5123.
- [10] N. Mizutani, T. Iwasaki, S. Watano, T. Yanagida, H. Tanaka, T. Kawai, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 713.
- [11] F. Zhang, Z. Su, F. Wen, F. Li, *Colloid Polym. Sci.* 286 (2008) 837.
- [12] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3436.
- [13] S. Franger, P. Berthet, J. Berthon, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 218.
- [14] T. Ying, S. Yiacoumi, C. Tsouris, *J. Dispersion Sci. Technol.* 23 (2002) 569.
- [15] Y. Weng, I.A. Rusakova, A. Baikalov, J.W. Chen, N. Wu, *J. Mater. Res.* 20 (2004) 75.
- [16] P.D. Allen, N.A. Hampson, G.J. Bignold, *J. Electroanal. Chem.* 99 (1979) 299.
- [17] P.D. Allen, N.A. Hampson, G.J. Bignold, *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980) 223.
- [18] P. Encinas, L. Lorenzo, M.L. Tascón, M.D. Vázquez, P. Sánchez-Batanero, *J. Electroanal. Chem.* 371 (1994) 161.
- [19] C.M. Das, M. Sudersanan, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 333.
- [20] S. Joiret, M. Keddou, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, C. Rangel, H. Takenouti, *Cem. Concr. Compos.* 24 (2002) 7.
- [21] V.B. Fetisov, A.N. Ermakov, G.M. Belysheva, A.V. Fetisov, V.M. Kamyshev, K.Z. Brainina, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 565.
- [22] K. Kinoshita, *Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons, United States of America, 1998.
- [23] P.D. Allen, N.A. Hampson, J.F. Tyson, G.J. Bignold, *Surf. Technol.* 9 (1979) 395.
- [24] Y.I. Kuznetsov, D.B. Vershok, *Russian J. Electrochem.* 37 (2001) 261.
- [25] H.P. de Oliveira, C.A.S. Andrade, C.P. de Melo, *J. Colloid Interface Sci.* 319 (2008) 441.
- [26] F.J. Fabri Miranda, O.E. Barcia, O.R. Mattos, R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3441.
- [27] J.R. Park, D.D. Macdonald, *Corros. Sci.* 23 (1983) 295.