



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Fisicoquímica
Laboratorio de Investigación Electroquímica

**“Actividad electroquímica, electrocatalítica y
reusabilidad en un medio básico del
nanocompósito: TiO₂-Sulfato Hidróxido de Níquel”**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIATURA EN QUÍMICA

Presenta:
Mayte Cruz Salgado

Director de tesis
Dr. Martín Marino Dávila Jiménez

Noviembre 2023

Resumen

La morfología de los sólidos y óxidos depende de su composición química y microestructura, debido a estas particularidades se han estudiado y desarrollado materiales nanoestructurados con propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas. En electroquímica, estos nanomateriales son soportados en diferentes matrices y empleados como electrodos electroquímicos en la detección y oxidación de sustancias de interés biológico y energético como es el caso de la urea. Debido a que presentan ventajas versus los electrodos convencionales. Los materiales nanoestructurados frecuentemente emplean como soporte (colector de corriente), materiales carbonáceos. Los electrodos de grafito son de bajo costo y al ser modificados con materiales nanoestructurados, han demostrado ser estables, con excelente reproducibilidad, aumentan la cinética de oxidación y mejoran el rendimiento electroquímico. El Sulfato Hidróxido de Níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$) es un excelente electrocatalizador y en presencia de un fotocatalizador como es el caso del Dióxido de Titanio (TiO_2), mejorará sus propiedades electro-fotocatalíticas, por lo que es un nanomaterial idóneo para su estudio en la remediación de aguas residuales empleando técnicas electroquímicas. En este trabajo se presentan los estudios de la actividad, reproducibilidad y re-usabilidad del electrodo compuesto $\text{G-TiO}_2\text{-}\beta\text{-Ni}(\text{OH})_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$ en la oxidación de urea empleando técnicas electroquímicas como voltamperometría lineal y cíclica, así como cronoamperometría a potencial constante.

Con el fin de conocer la morfología, estructura y composición química del nanocompuesto estudiado, se emplearon técnicas físicas como Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Rayos-X de Energía Dispersiva (EDS), Difracción de Rayos-X (XRD) y Espectroscopia Infrarroja con Transformado de Fourier y Reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Los resultados obtenidos en la caracterización física del nanomaterial indican la presencia de nanocinturones correspondientes a $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$ y aglomerados para al TiO_2 .

Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo soportando el material nanoestructurado sobre grafito en un medio básico y en presencia de urea. Se determinó el grado de recubrimiento (Γ) de las especies activas del sistema $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, el coeficiente de difusión del protón H^+ y de urea (D). Así como diferentes parámetros cinéticos: coeficiente de transferencia de carga (α), pendientes de Tafel (b) y constante de velocidad de transferencia de electrones (k_s).

En la presente tesis se reportan los resultados de los estudios realizados para la electrooxidación de urea empleando un material compuesto a base de Níquel y TiO_2 soportado sobre un electrodo de grafito. Asimismo, se discute la estabilidad y reusabilidad de un mismo electrodo después de haberle aplicado diferentes tratamientos electroquímicos.

Índice

Resumen	I
Índice	II
1. Antecedentes	1
1.1. Importancia del estudio de la oxidación de urea.....	1
1.2. Electroodos de grafito comercial	3
1.3. Materiales nanoestructurados.....	4
1.3.1. Nanocompuestos Dióxido de Titanio-Níquel óxidos (hidróxidos)	5
1.4. Oxidación electrocatalítica de urea sobre electrodos a base de níquel.	7
Objetivos.....	9
2. Desarrollo experimental	10
2.1. Preparación del compuesto $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$	10
2.2. Caracterización del compuesto $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$	11
2.3. Preparación del electrodo compuesto Grafito/ $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$	19
2.4. Sistema electroquímico	20
2.5. Mediciones electroquímicas	20
2.6. Procedimiento del tratamiento electroquímico del electrodo de trabajo	21
3. Discusión de resultados	22
3.1. Estudio del efecto de diversos tratamientos electroquímicos en la reusabilidad y actividad electroquímica del electrodo compuesto $\text{G/TiO}_2\text{-}\beta\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$ en ausencia y presencia de urea.	22
3.1.1. Primer Uso: Estudio mediante voltamperometría cíclica de la actividad electroquímica del electrodo compuesto $\text{G/ TiO}_2\text{-}\beta\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$, en ausencia y en presencia de 0.1 M de urea en 5 M de KOH.	22
3.1.2. Estudio del efecto de la velocidad de barrido de potencial por VMC en la respuesta del electrodo compuesto en 5M KOH.....	24
3.1.3. Estudio de la respuesta electroquímica por VMC de un electrodo de grafito modificado con el compuesto nanoestructurado $\text{TiO}_2\text{-}\beta\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$ en 5M KOH y en presencia de 0.1M de urea.	32

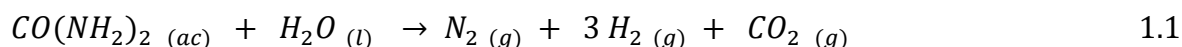
3.1.4. Estudio del efecto de la velocidad de barrido en la respuesta del electrodo compósito mediante VMC y voltamperometría lineal en 5M KOH y en presencia de 0.1M urea.	34
3.2. Segundo Uso: Respuesta electroquímica por VMC del electrodo compósito G/ TiO ₂ -β-Ni(OH) _{1.3} (SO ₄) _{0.4} en 5 M KOH, después del primer uso y haber permanecido a temperatura ambiente 3 días	44
3.3. Tercer uso: Voltamperometría cíclica y cronoamperometría del electrodo compósito G/ TiO ₂ -β-Ni(OH) _{1.3} (SO ₄) _{0.4} en 5 M KOH.	45
3.4. Cuarto uso: Respuesta electroquímica del electrodo compósito G/ TiO ₂ -β-Ni(OH) _{1.3} (SO ₄) _{0.4} en 5M KOH, después del tercer uso y haber permanecido a temperatura ambiente durante 20 h.	49
3.5. Quinto Uso: Voltamperometría cíclica y cronoamperometría del electrodo compósito G/ TiO ₂ -β-Ni(OH) _{1.3} (SO ₄) _{0.4} en 5M KOH y en presencia de 0.1 M de urea después de 4 usos consecutivos y haber permanecido a temperatura ambiente durante 7 días.	50
3.6. Sexto Uso: Voltamperometría cíclica del electrodo compósito G/ TiO ₂ -β-Ni(OH) _{1.3} (SO ₄) _{0.4} , en presencia de diferentes concentraciones de urea, después de electrolisis durante 13 h. en 5 M KOH + 0.1 M de urea y 5 usos consecutivos.	65
4. Conclusiones	79
5. Bibliografía.....	82

1. Antecedentes

1.1. Importancia del estudio de la oxidación de urea.

La urea es una molécula producida por el metabolismo de las proteínas de humano y animales. Abunda en la orina humana, las aguas residuales y la urea industrial [1]. La urea es un material orgánico que contiene carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, por lo que se utiliza como combustible anódico para su aplicación en pilas de combustible. Además de que tiene el mayor contenido de nitrógeno de todos los productos químicos industriales y se utiliza como fertilizante neutro y de acción rápida [2]. Sin embargo, las aguas residuales ricas en urea fluyen en el medio ambiente y se hidroliza naturalmente en amoníaco, por lo que, si no es tratado, provoca una grave contaminación de las aguas subterráneas, el aire e incluso a la salud humana. El amoníaco es inestable en el aire y se oxida fácilmente formando contaminantes como nitratos, nitritos y óxidos de nitrógeno. Además de que debido a la alta densidad energética (33.6 kWh Kg^{-1}), las emisiones directas pueden provocar un gran desperdicio de energía [1].

Han surgido múltiples métodos de degradación de urea para hacer frente a la gran cantidad de contaminación de nitrógeno que se produce cada día. La hidrólisis, la descomposición enzimática, el tratamiento biológico, la oxidación química y la adsorción son algunos de estos métodos. Sin embargo, requieren de equipo costoso y alto consumo de energía [3,1]. Por tanto, se necesitan métodos eficaces que permitan simultáneamente la generación de H_2 y la limpieza de aguas residuales ricas en urea [4]. Una alternativa prometedora es la oxidación electroquímica de la urea ya que la reacción semielectrónica anódica permite su degradación en residuos industriales, humanos o animales (contaminantes). Mientras que, la catódica permite la producción de hidrógeno. La reacción está dada por la ecuación 1.1 [3]:



La termodinámica de la urea electrolítica en condiciones estándar requiere un potencial de 0.37 V, el cual es mucho menor que el voltaje de la batería (1.23 V) para la electrolisis del agua [1]. Sin embargo, es necesario la disponibilidad de electrocatalizadores altamente eficientes, rentables y costosos, como platino o diamante dopado con boro, los cuales no implican electrolitos corrosivos ni tóxicos para el medio ambiente [3]. Afortunadamente la electrooxidación de la urea en condiciones alcalinas se pueden realizar de manera efectiva sin la utilización de materiales preciosos. Recientemente, los materiales a base de Níquel se han considerado electrocatalizadores altamente eficientes y no preciosos, los cuales reducen los costos y aceleran la cinética de la reacción descrita en la Figura 1.1.1 [4].

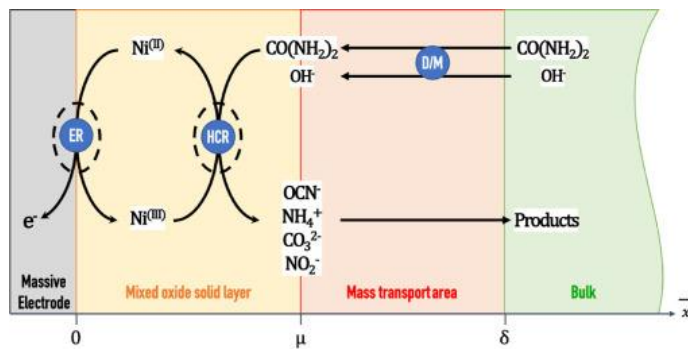


Figura 1.1.1. Representación esquemática de la oxidación indirecta de la urea, mediante la electromediación del sistema $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ operando sobre la superficie de un ánodo masivo de níquel, y en presencia de medio alcalino. ER, HCR y D/M indican respectivamente los lugares donde tienen lugar la reacción de electrogeneración de NiOOH , la reacción catalítica heterogénea y el transporte de masa (limitado por la difusión) [3].

1.2. Electrodos de grafito comercial

El grafito es un mineral natural y alótropo del carbono que posee una estructura irregular de escamas de tamaño nanométrico (Figura 1.2.1). Es utilizado en la producción de electrodos, lubricantes, rellenos de plásticos, etc. [2]. Debido a sus propiedades metálicas y no metálicas es útil como material de electrodo. El 40% del grafito existente se emplea para elaborar lápices que consisten en nanocompuestos de grafito que se producen con la intercalación de partículas inorgánicas u orgánicas (arcilla, celulosa) a través de la exfoliación. Están compuestos por el 65% de grafito, 30% de arcilla y 5% de aglutinante, resina o alto polímero [5].

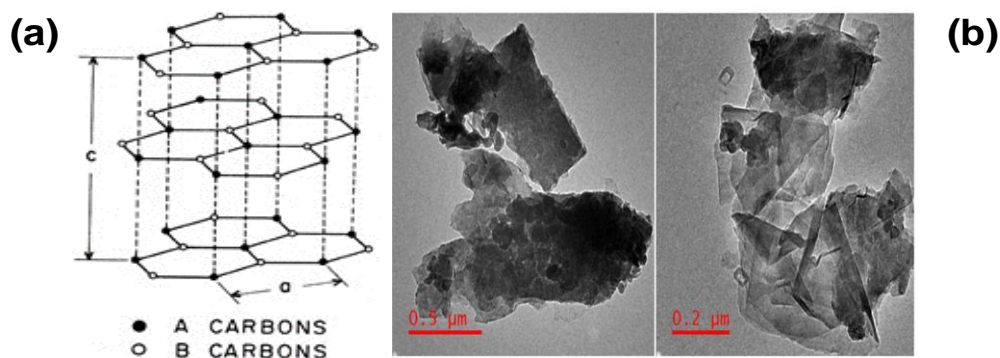


Figura 1.2.1. (a) Estructura del grafito [6], (b) Imágenes TEM del electrodo de grafito Pencil de varios aumentos [7].

Estos lápices son conocidos como electrodos de grafito tipo lapiz (PGE, por sus siglas en inglés) y existen diferentes variedades de dureza dependiendo de la proporción en la mezcla grafito/arcilla. Los tipo H (hard) indican dureza y los B (black) grado de negrura (Figura 1.2.2). Las minas tipo H tienen proporciones más bajas de grafito/arcilla, por lo que, son más duras y tienen más plomo. Mientras que, las tipo B contienen más grafito y son más blandas. En tanto que, las HB contienen partes iguales de grafito y arcilla [8]. El tipo de electrodo utilizado varía en el rendimiento electroquímico.

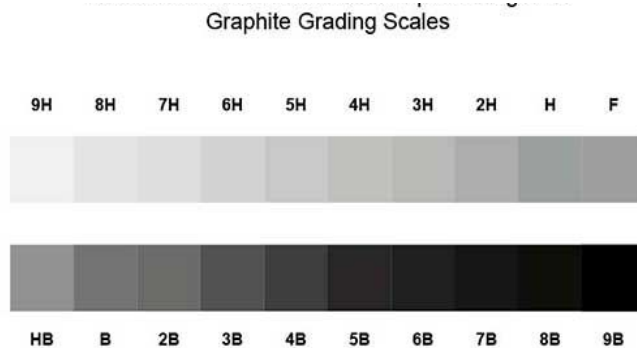


Figura 1.2.2. Escala de dureza y grado de negrura de los lápices de grafito [9].

Los PGE en comparación con otros electrodos presentan ventajas como buena estabilidad, menor toxicidad, bajo costo, fácil desecho y reproducibilidad, por tanto, se emplean como sensores electroquímicos en investigaciones de contaminantes ambientales como pesticidas, productos farmacéuticos, adulterantes alimentarios, antioxidantes, etc. [7]. El resultado que dan los PGE en mediciones electroquímicas exhiben una rápida transferencia de electrones similar a la de una superficie limpia sin óxidos superficiales [10], amplio rango de potencial, alta relación señal-ruido, producen señales y picos voltamperométricos bien definidos, menor tiempo de deposición y mayor sensibilidad. Por ello, es que han sido una herramienta competente para los electroquímicos [7].

1.3. Materiales nanoestructurados.

La nanotecnología tiene una gran importancia para transformar el sector industrial, ya que cuenta con beneficios en aplicaciones médicas, en la industria química para el desarrollo de catalizadores, sensores físicos, químicos y biológicos, en la industria de transporte, etc. [11].

La síntesis de materiales que tengan nuevas propiedades ha sido de gran utilidad en un campo interdisciplinario en diferentes áreas de investigación, siempre que se controle su microestructura a nivel atómico [12]. Existen dos tipos de materiales con microestructura que varían en la composición química, atómica y en los tamaños de bloques (Figura 1.3.1.) [12].

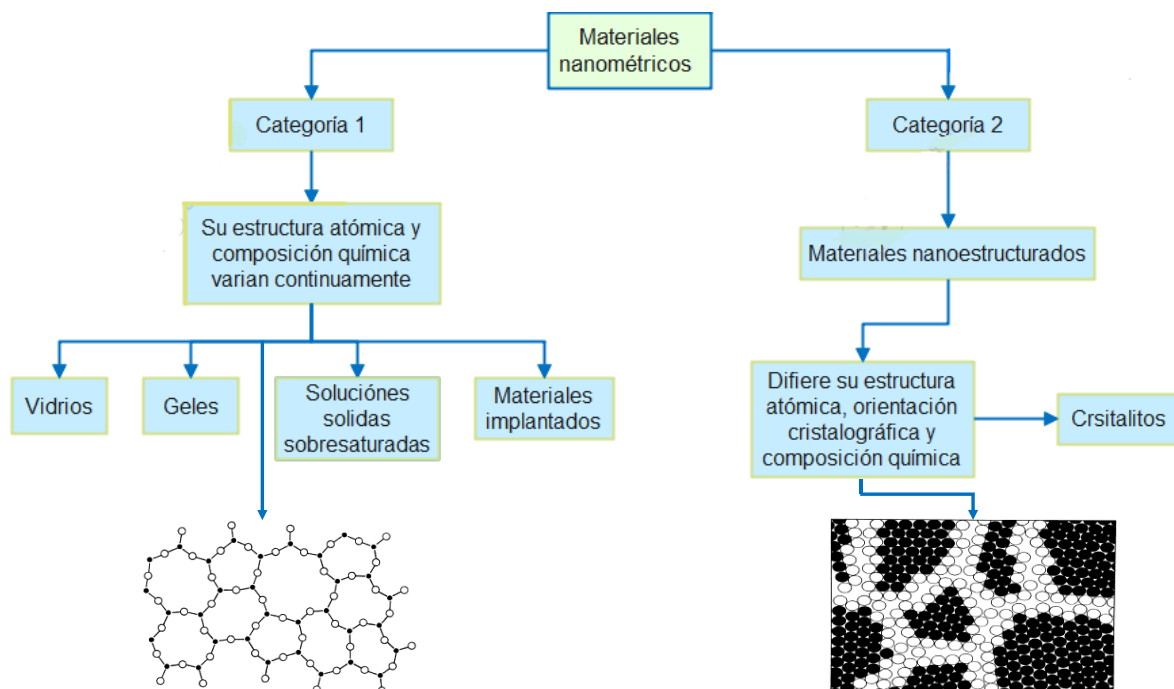


Figura 1.3.1. Clasificación de materiales nanométricos según composición química y atómica.

Los materiales nanoestructurados (NM) presentan una microestructura cuya escala de longitud es menor a los 100 nm y dependiendo de la forma y tamaño, pueden presentar diferentes propiedades fisicoquímicas como alta resistencia, dureza, ductabilidad y tenacidad [13].

Existe una clasificación reportada [14] de acuerdo a la forma, tamaño y propiedades de los nanomateriales según las medidas dimensionales (Figura 1.3.2).

- Dimensión cero (0D): Sus dimensiones x, y, z están dentro de la escala nanométrica con diámetro <100 nm. Por ejemplo, nanopartículas, nanocristales y nanoclusters.
- Monodimensionales (1D): Sus dimensiones x, y, z están dentro de la escala nanométrica (1-100 nm) con estructuras cristalinas alargadas y presentan propiedades semiconductoras. Por ejemplo, nanohilos, nanocables, nanotubos de carbono o CNT (carbon nanotubes).
- Bidimensionales (2D): Solo una de sus dimensiones (x, y ó z) está a nanoescala, su estructura se presenta en nanocapas de 1-100 nm. Por ejemplo, el grafeno, el cual presenta propiedades conductoras.
- Tridimensionales (3D): Su estructura interna se forma de nanoestructuras pequeñas como moléculas o con tamaño cercano a 100 nm.

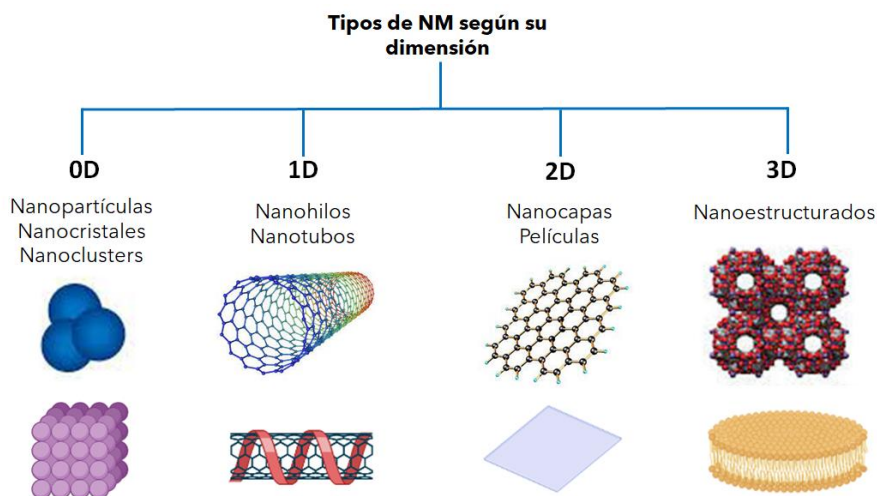


Figura 1.3.2. Clasificación de los NM según su dimensionalidad x,y, z [14].

1.3.1. Nanocompósitos Dióxido de Titanio-Níquel óxidos (hidróxidos).

El nanocompósito a base de TiO_2 y óxidos e hidroxidóxidos de Níquel según la literatura resultan interesantes por sus propiedades foto y electrocatalíticas para la oxidación y tratamiento de contaminantes [15]. El TiO_2 es un catalizador altamente confiable debido a su

alta estabilidad, bajo costo, alto rango de potencial, sensibilidad, selectividad, inercia química y biológica, respetuoso con el medio ambiente y actividad fotocatalítica eficiente. Este semiconductor es de tipo n, ya que, ha sido dopado con átomos donadores de electrones. Mientras que, los óxidos e hidróxidos de Níquel son tipo p, es decir, aceptadores de electrones (Figura 1.3.1.1) [16]. Sin embargo, la formación de uniones poliformas, fotocatalizadores heteroestructurados que contienen uniones p-n, son métodos para mejorar la actividad fotoquímica, debido a que el papel de la fase secundaria en la heteroestructura de la superficie es atrapar los electrones que son foto inducidos y, por lo tanto, tener una mejor separación de los pares electrón/hueco [16].

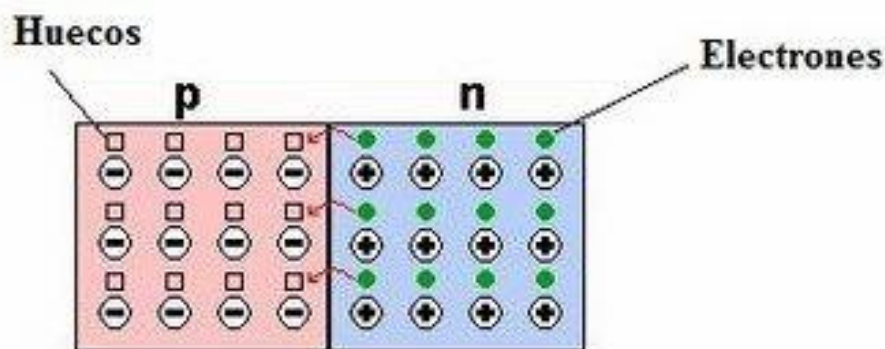


Figura 1.3.1.1. Zona n electrones libres y zona p huecos en espera de ser rellenados por electrones. [17].

Un ejemplo de la aplicación del nanocompósito $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_2\text{-Grafeno}$ empleado como fotocatalizador se reporta en [15] para el tratamiento de aguas residuales complejas altamente tóxicas. En la Figura 1.3.1.2 se presentan las imágenes realizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de hidróxido de Níquel y la unión con TiO_2 .

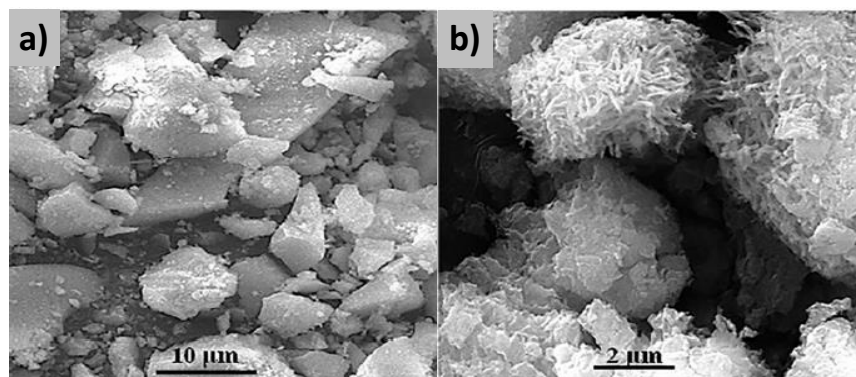


Figura 1.3.1.2. Imágenes SEM a) Ni(OH)_2 y b) modificado con TiO_2 [15].

El empleo de los óxidos y composites de óxidos de Níquel como electrocatalizador, se describe a continuación.

1.4. Oxidación electrocatalítica de urea sobre electrodos a base de níquel.

Debido a la creciente necesidad de la energía y las preocupaciones sobre la contaminación y el calentamiento global, se emplea la reacción de oxidación de urea (Figura 1.4.1) como alternativa para la producción de Hidrógeno debido a que es un potencial portador de energía libre de carbono, donde pueden ser empleados los electrocatalizadores a base de Níquel como NiOOH/Ni(OH)₂ y Ni₂Fe(CN)₆ [4].

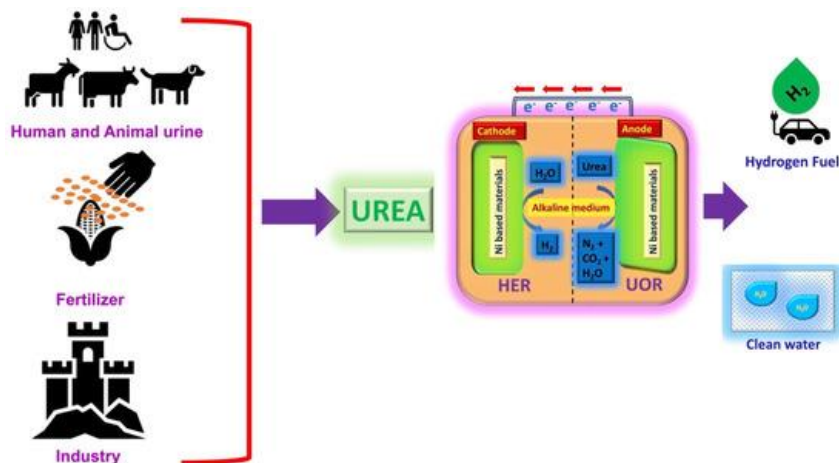


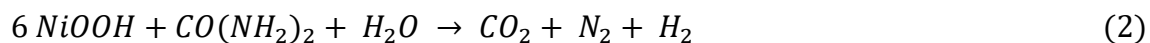
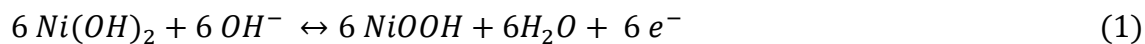
Figura 1.4.1. Ilustración esquemática de electrólisis de urea para la generación de H₂ y las fuentes de urea [4].

Las técnicas electroquímicas como potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés), voltamperometría cíclica (VMC, por sus siglas en inglés), voltamperometría diferencial de pulso (VDP, por sus siglas en inglés) y cronoamperometría, son empleadas para la detección y oxidación de contaminantes orgánicos debido a que presentan una respuesta rápida, bajo costo, portabilidad y fácil preparación. Por lo tanto, la urea que es un material orgánico [18] puede ser detectada y oxidada electroquímicamente, ya que, en estos métodos la corriente eléctrica generada por la reacción redox permite detectar muestras de concentraciones bajas [19]. Los sensores electroquímicos son capaces de detectar la urea en sangre u orina, ya que, existen interacciones electroquímicas entre el analito y los electrodos lo que permite obtener buenas señales. Además, la composición del electrodo de trabajo es importante. En tanto que, los electrodos a base de Níquel han demostrado ser beneficiosos para electrocatalizar a la urea.

Otra técnica que se ha estudiado para llevar a cabo la reacción de oxidación de urea en medio alcalino, es la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), en la cual, también se emplean sensores electroquímicos [20].

Para la electrooxidación de urea se han realizado estudios empleando electrocatalizadores de Níquel en medio alcalino, ya que estos catalizadores no pueden utilizarse en medios ácidos debido a la alta velocidad de corrosión y en electrolitos neutros, como los que contienen NaCl, por el impacto de las peligrosas especies de cloro activo [3].

En las ecuaciones 1 y 2 se describe el proceso de la reacción de electrooxidación de urea [19].



Sin embargo, se puede mejorar la cinética de oxidación y el rendimiento electroquímico, mejorando las propiedades del electrodo, formando un compuesto nanoestructurado.

En el contexto de los antecedentes antes descritos en esta tesis se plantearon los objetivos que se describen a continuación.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar la actividad electrocatalítica y reusabilidad de un compuesto nanoestructurado para la reacción de oxidación de urea en medio básico.

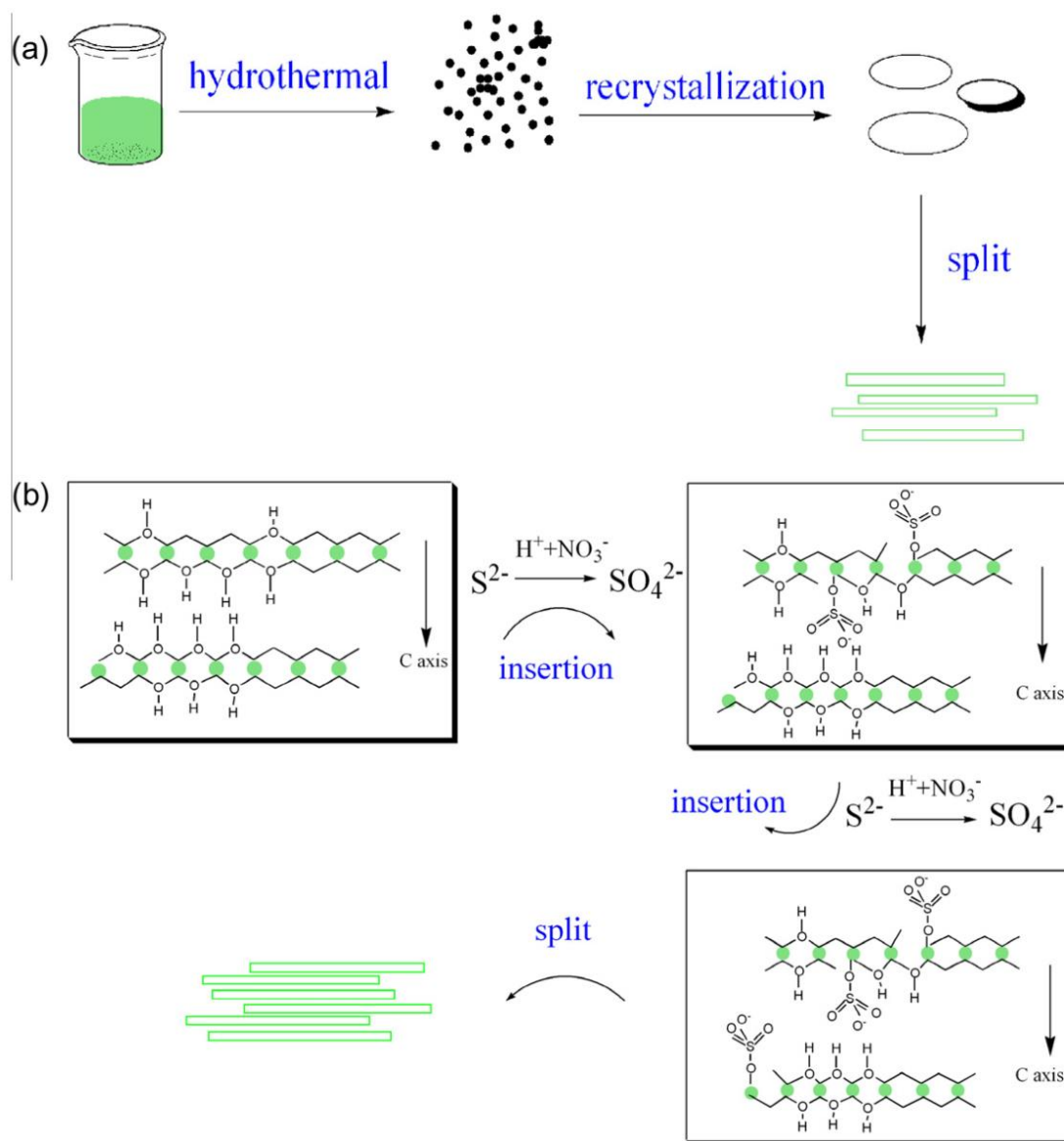
Objetivos específicos

- Estudiar el desempeño de un material compuesto a base de Ni-TiO₂ soportado sobre un electrodo de grafito comercial.
- Estudiar la respuesta electroquímica del electrodo compuesto G/TiO₂-β-Ni(OH)_{1.3}(SO₄)_{0.4} mediante voltamperometría cíclica (VMC), voltamperometría lineal (LSV) y cronoamperometría en presencia de KOH y urea.
- Estudiar la estabilidad y reproducibilidad electroquímica del electrodo compuesto G/TiO₂-β-Ni(OH)_{1.3}(SO₄)_{0.4}, después de varios tratamientos electroquímicos.
- Estudiar la actividad electrocatalítica del electrodo compuesto TiO₂-β-Ni(OH)_{1.3}(SO₄)_{0.4} para la reacción de oxidación de urea.
- Calcular y comparar los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de urea para el electrodo compuesto en cada uso.

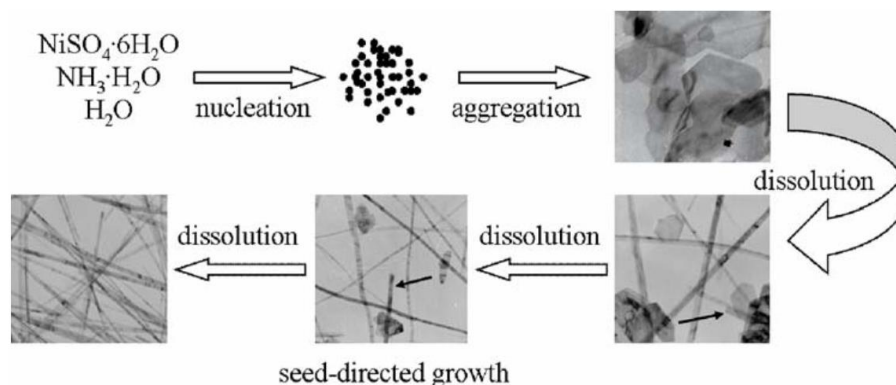
2. Desarrollo experimental

2.1. Preparación del compuesto $TiO_2-Ni(OH)_{1.3}(SO_4)_{0.4}$.

El nano compuesto $TiO_2-Ni(OH)_{1.3}(SO_4)_{0.4}$ fue sintetizado por el laboratorio de electroquímica mediante el método hidrotérmico [21,22] y fue suministrado para ser empleado en la preparación del electrodo compuesto. La formación del material nanoestructurado $Ni(OH)_{1.3}(SO_4)_{0.4}$ a partir de sulfato de níquel, así como su morfología, se puede describir de acuerdo a los esquemas 2.1.1. y 2.1.2.



Esquema 2.1.1. Posible mecanismo de crecimiento de nanocinturones de $Ni(OH)_{1.4}(SO_4)_{0.3}$: (a) proceso de crecimiento, (b) proceso de oxidación y formación de nanocinturones [22].



Esquema 2.1.2. Ilustración esquemática de la evolución, morfología y crecimiento de nanocinturones de Ni(OH)_2 [23].

La preparación de material compuesto $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$ se realizó, adicionando al medio de reacción en el reactor TiO_2 [21]. Después de ser preparado este material compuesto, fue caracterizado.

2.2. Caracterización del compuesto $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$.

El compuesto $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$, fue caracterizado empleando diversas técnicas como microscopía óptica, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva EDS y difracción de rayos-X (XRD). En la Figura 2.2.1 se muestra el aspecto del material compuesto obtenido mediante microscopía óptica.

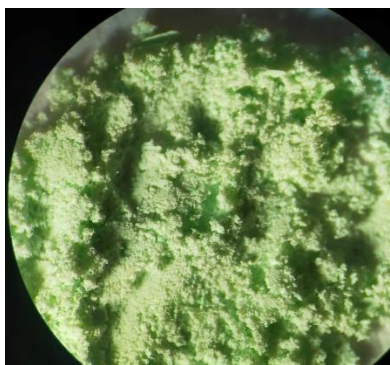


Figura 2.2.1. Aspecto por microscopía óptica del material compuesto $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$.

La composición química del compuesto $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$ se determinó mediante espectroscopía ATR-FTIR. Esta técnica permite la identificación de los grupos funcionales presentes en una muestra (Figura 2.2.2(a)). Se basa en el paso de un haz de radiación IR a través de un cristal transparente de alto índice de refracción sobre el cual se coloca la muestra, el haz es reflejado y absorbido por la muestra y el registro de la intensidad de la luz reflejada produce el espectro característico de cada muestra (Figura 2.2.2(b)). Esta

técnica es empleada para una amplia gama de tipos de muestras como sólidos, semisólidos, líquidos, polvos y pastas.

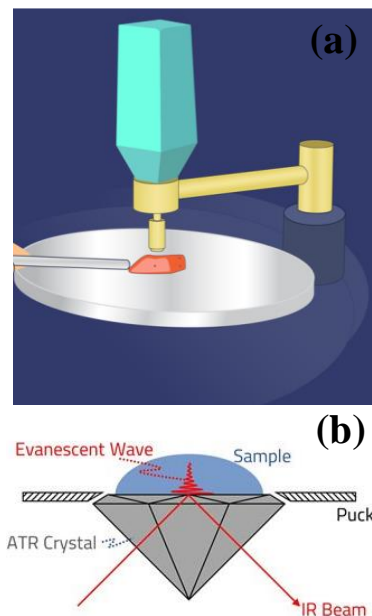


Figura 2.2.2. (a) Colocación de muestra en equipo de ATR-FTIR y (b) cristal sobre el cual pasa el haz de radiación IR a la muestra [24].

En la Figura 2.2.3 se muestra el espectro FTIR del material compuesto. Se observan bandas que corresponden a varios grupos funcionales presentes en el compuesto. La banda de 702 cm^{-1} pertenece al enlace Ti-O-Ti del TiO_2 , la banda que se encuentra en 1637 cm^{-1} se asigna al modo de vibración de flexión del agua que está adsorbida en TiO_2 , la banda ancha que aparece entre 3000 y 3500 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento de O-H. las bandas de 1101 y 635 cm^{-1} se asignan a los grupos SO_4^{2-} y la banda a 472 y 505 cm^{-1} se asigna a vibraciones Ni-O [21]. La banda aguda, que aparece a 3605 cm^{-1} , es característica de la estructura tipo $\beta\text{Ni}(\text{SO}_4)_{0.3}(\text{OH})_{1.4}$ como se demuestra por XRD [21].

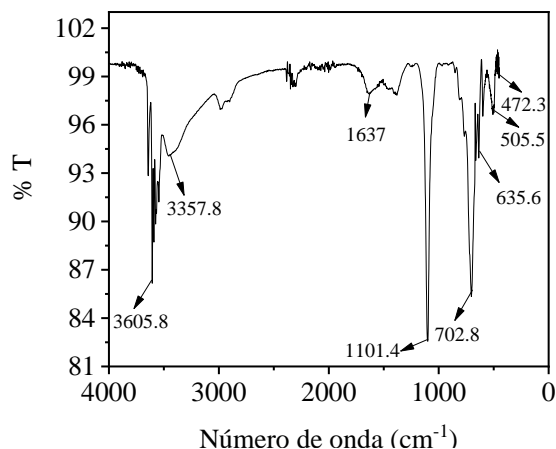


Figura 2.2.3. Espectro ATR-FTIR de compuesto $\text{TiO}_2\text{-}\beta\text{Ni}(\text{OH})_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$.

El análisis y estudio superficial del compuesto $\text{TiO}_2\text{-}\beta\text{Ni}(\text{SO}_4)_{0.3}(\text{OH})_{1.4}$ se realizó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Esta técnica permite obtener información morfológica y topográfica, de materiales orgánicos e inorgánicos a través de su caracterización superficial. El microscopio electrónico de barrido (Figura 2.2.4(a)) emplea un haz de electrones que se enfoca en una zona puntual de la muestra, estos electrones dispersan electrones secundarios y generan una señal que produce la imagen de la zona analizada (Figura 2.2.4(b)).

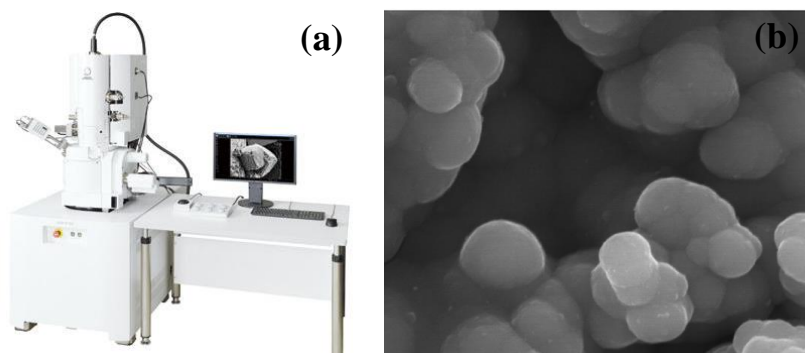


Figura 2.2.4. (a) Microscopio electrónico de barrido y (b) Imagen SEM de una muestra [25].

El $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ se caracteriza por la forma de sus partículas de nanocinturones o nanocintas [26]. La Figura 2.2.5 muestra el aspecto superficial a diferentes magnificaciones del material compuesto. Se observan nanocinturones de $\beta\text{Ni}(\text{SO}_4)_{0.3}(\text{OH})_{1.4}$ de diferentes longitudes incrustados en los agregados de TiO_2 (Figura II.3(b)) [27].

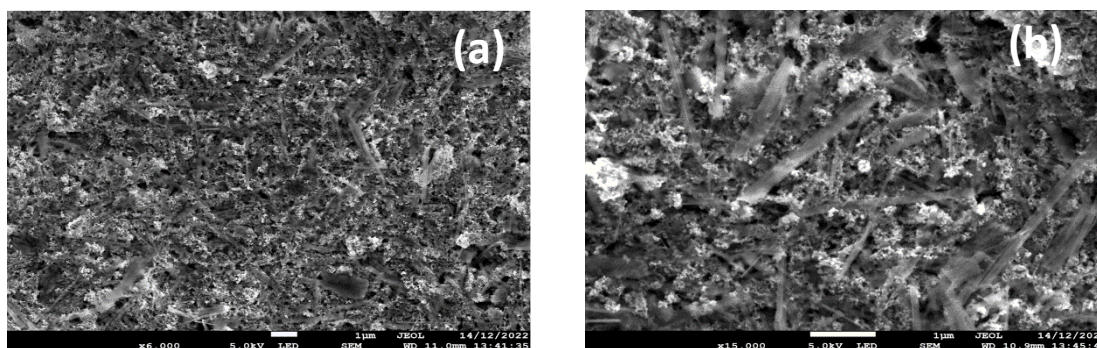


Figura 2.2.5. Microscopía electrónica de barrido (a) $\times 6,000$ y (b) $\times 15,000$ de compuesto $\text{TiO}_2\text{-}\beta\text{Ni}(\text{SO}_4)_{0.3}(\text{OH})_{1.4}$.

Para el análisis de la composición superficial del material composite, se empleó la técnica de espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) para el estudio de la composición superficial $\text{TiO}_2\text{-}\beta\text{Ni}(\text{SO}_4)_{0.3}(\text{OH})_{1.4}$.

La técnica de espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva da información sobre la composición química en una muestra, empleando un detector dispersivo de rayos-X acoplado a un microscopio electrónico (Figura 2.2.6). Se basa en la detección de energías de rayos-X que emite un material excitado por un haz de electrones enfocado en una parte pequeña de la muestra. Estos electrones producen transiciones energéticas en átomos de

aprox. $1 \mu\text{m}^3$ y producen fotones en el espectro que son característicos de cada átomo, por lo tanto, permite saber que elementos se encuentran presentes en la muestra a través de un espectro EDS.



Figura 2.2.6. Detector dispersivo de Rayos-X acoplado a un microscopio electrónico de barrido.

El espectro EDS mostrado en la Figura 2.2.7 revela que el material compósito está compuesto mayoritariamente por O, Ti y Ni, en menor proporción S el cual se encuentra intercalado entre las láminas de $\beta\text{Ni}(\text{SO}_4)_{0.3}(\text{OH})_{1.4}$.

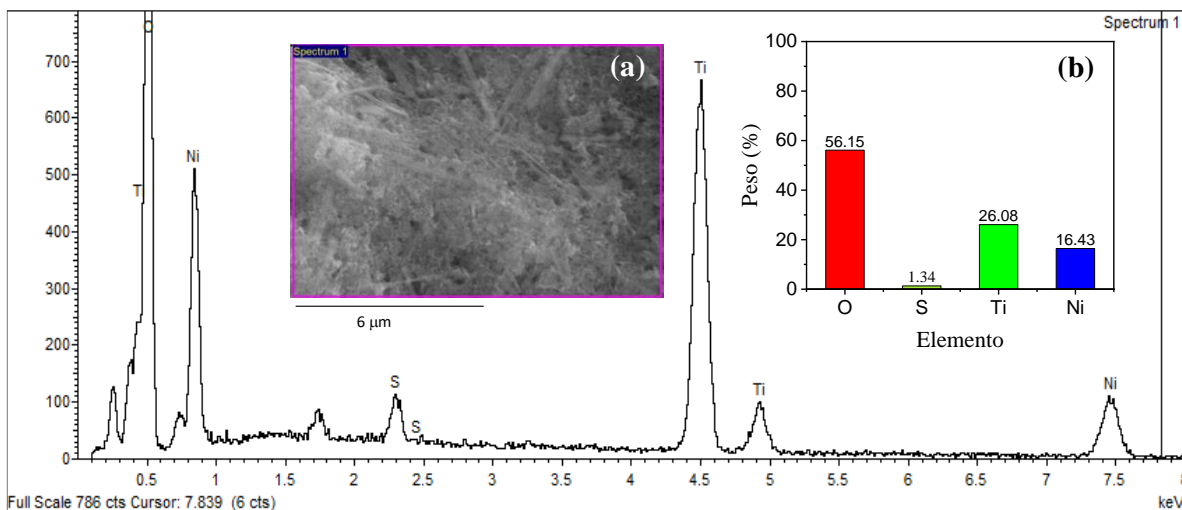


Figura 2.2.7. Espectro EDS del material composite (a) SEM del composite. (b) composición superficial en porcentaje en peso atómico.

Así mismo el grafito, que fue empleado como colector de corriente, antes de ser impregnado con el material compósito, para ser empleado como electrodo, fue caracterizado empleando las técnicas de SEM y EDS.

La Figura 2.2.8(a) muestra el aspecto morfológico del colector de corriente (grafito) sin activar y la Figura 2.2.8(b) después de ser activado electroquímicamente [Reporte interno Lab. Electroquímica]. Otras microscopías electrónicas a diferente magnificación, se muestran en la Figura 2.2.9.

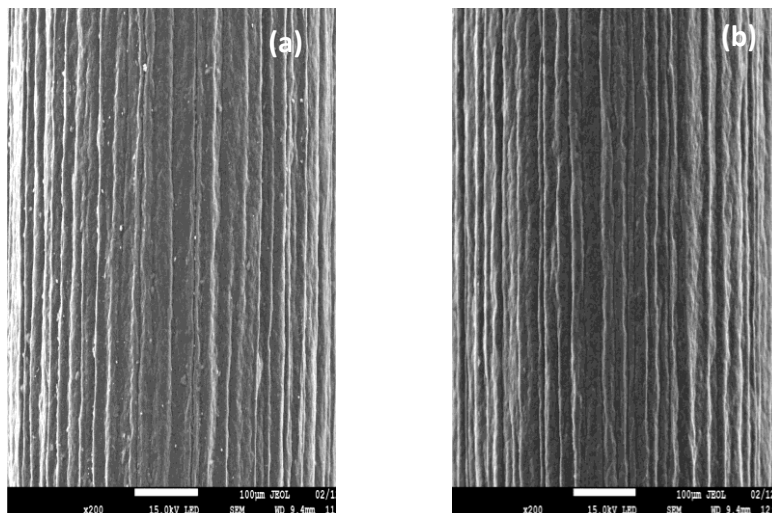


Figura 2.2.8. Microscopía electrónica de barrido a X200 de (a) Electrodo de grafito sin activar y (b) Electrodo de grafito activado.

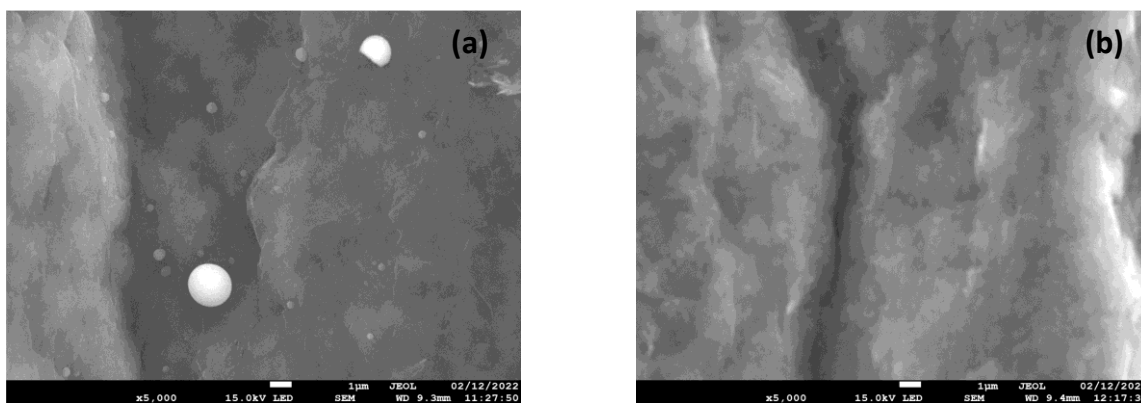


Figura 2.2.9. Microscopía electrónica de barrido a X5,000 de (a) Electrodo de grafito sin activar y (b) Electrodo Activado.

La composición superficial del colector de corriente (electrodo) fue estudiada por Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS). El espectro de la Figura 2.2.10 revela que el compuesto contiene en mayor proporción C y en menor proporción O, Si y P. Estos elementos suponemos provienen del contenido de arcilla y del maquinado de grafito.

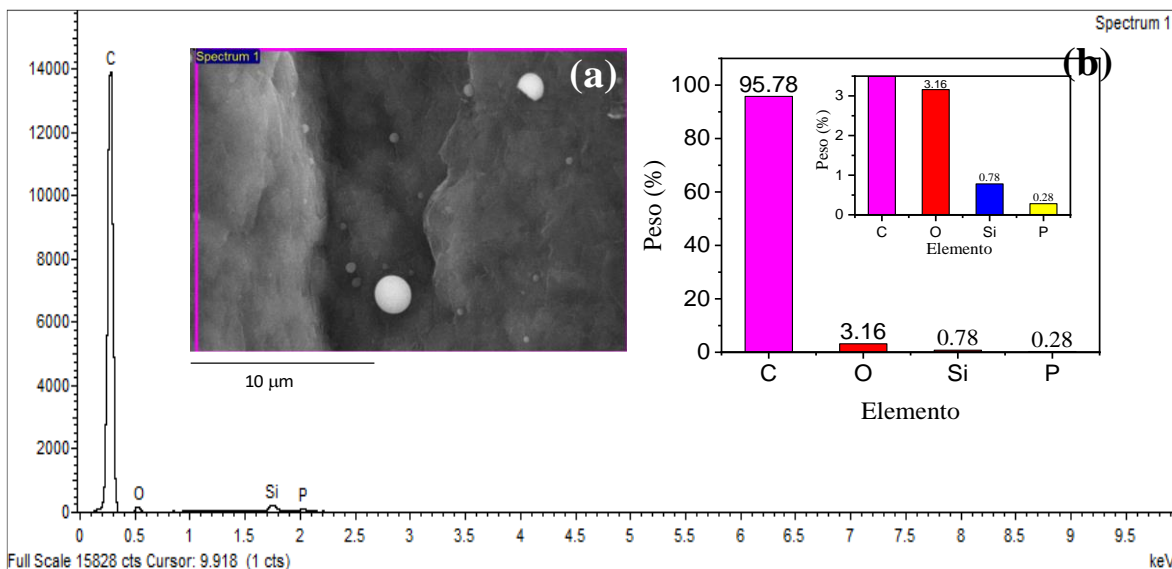


Figura 2.2.10. Espectro EDS de electrodo sin tratamiento alguno (blanco), (a) SEM de electrodo sin activar y (b) composición química del blanco.

Se realizó un análisis puntual de las impurezas denotadas como esferas blancas en la Figura 2.2.10(a). La composición superficial de estas impurezas se muestra en la Figura 2.2.11 la cual revela que está compuesta principalmente por C y O y en menor proporción Si, P, Ca y Sn provenientes de los procesos de fabricación del grafito.

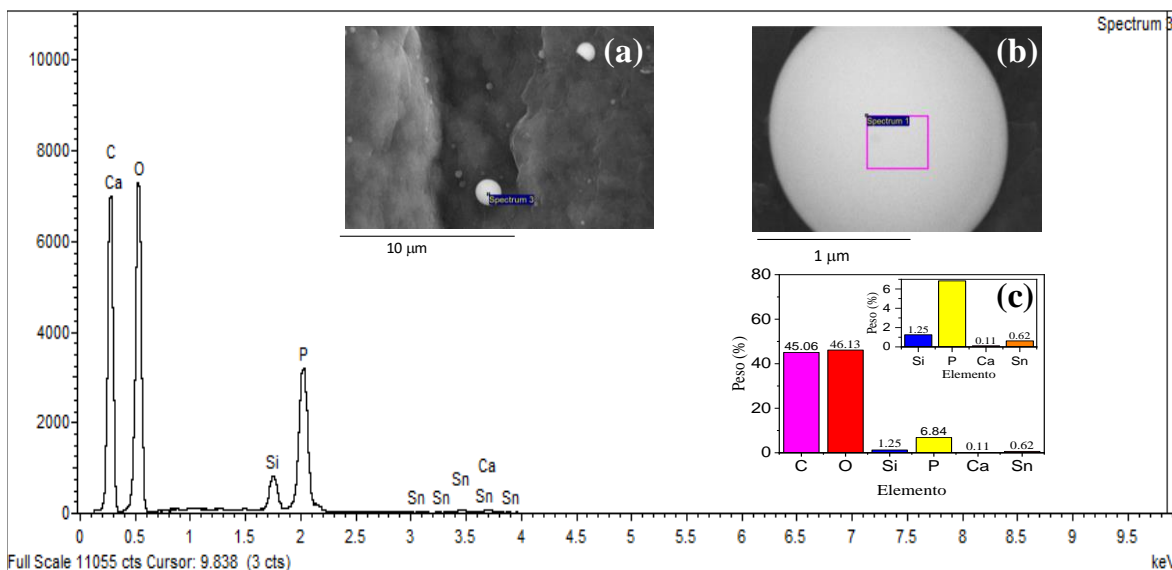


Figura 2.2.11. Espectro EDS de electrodo sin tratamiento alguno (blanco). (a) SEM de electrodo sin activar (b) esfera observada en (a) y (c) composición química de electrodo sin activar.

Así mismo, la morfología y composición superficial del colector de corriente modificado con el compuesto $\text{TiO}_2\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$ también fue estudiada mediante las técnicas SEM y EDS. La Figura 2.2.12 muestra el aspecto morfológico del colector de

corriente modificado antes de ser empleado como electrodo Figura 2.2.12(a) y después de ser empleado para estudios electroquímicos (Figura 2.2.12 (b)).

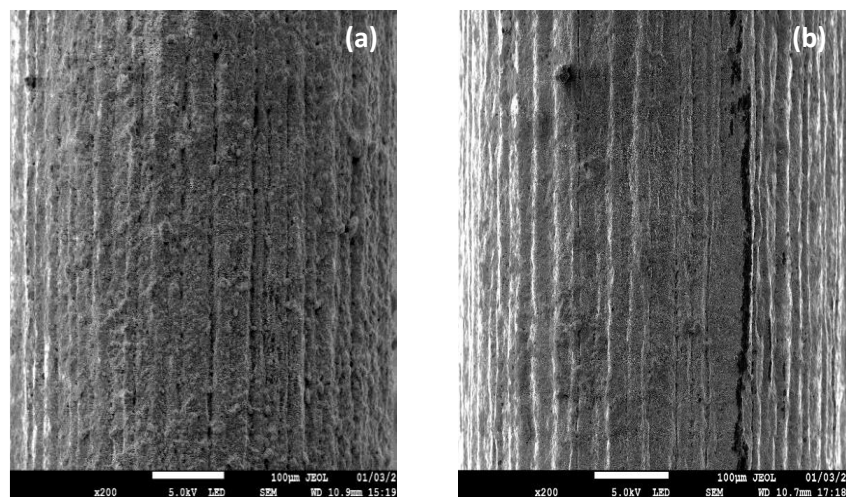


Figura 2.2.12. Microscopía electrónica de barrido a X200 de (a) Electrodo antes de ser polarizado y (b) después de polarización en medio básico durante 7 h a $E = 650$ mV.

Se realizó un análisis por SEM a diferente magnificación del colector de corriente (electrodo) modificado antes de ser polarizado y después del tratamiento electroquímico para determinar su aspecto morfológico. En la Figura 2.2.13 se presenta esta microscopía de barrido.

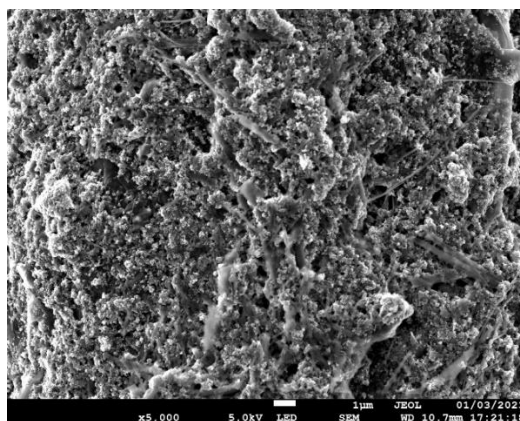


Figura 2.2.13. Microscopía electrónica de barrido a X5,000 de Electrodo después de polarización en medio básico durante 7 h. a $E = 650$ mV.

En la Figura 2.2.14 se muestra el aspecto morfológico del colector de corriente (electrodo) modificado antes (Figura 2.2.14 (a)) y después (Figura 2.2.14 (b)) del tratamiento electroquímico a una magnificación de x20,000. Los nanocinturones de $\text{Ni}(\text{OH})_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$ observados en la Figura 2.2.14 (a), después del tratamiento electroquímico cambian su longitud y tamaño, la disgregación de los cúmulos de TiO_2 , es más notoria (Figura 2.2.14 (b)).

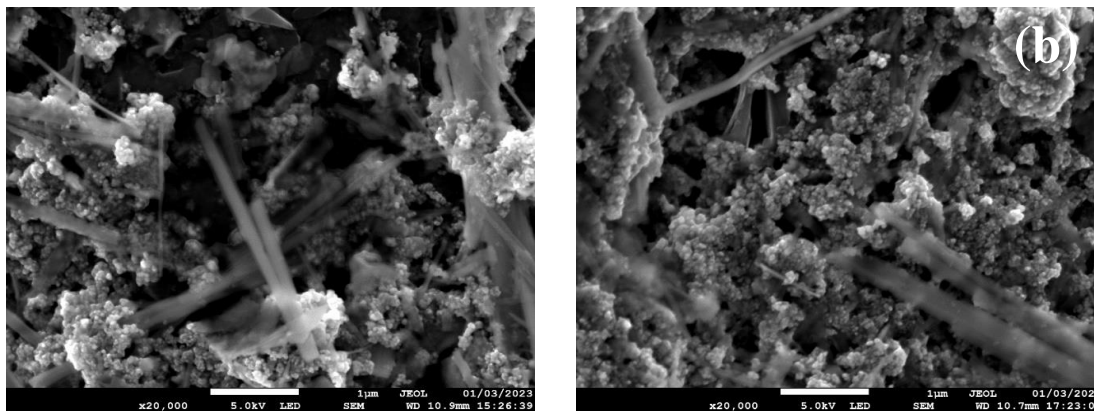


Figura 2.2.14. Microscopía electrónica de barrido a X20,000 de (a) Electrodo antes de polarización y (b) Electrodo después de polarización en medio básico durante 7 h. a $E = 650$ mV.

En la Figura 2.2.15 se presenta la composición superficial del colector de corriente (electrodo) modificado antes de ser tratado electroquímicamente. De acuerdo a la Figura 2.2.15(b) el colector de corriente modificado está compuesto principalmente por C proveniente del grafito y O, Ti, Ni y S del compuesto empleado y Si y P por las impurezas provenientes del proceso de fabricación del grafito.

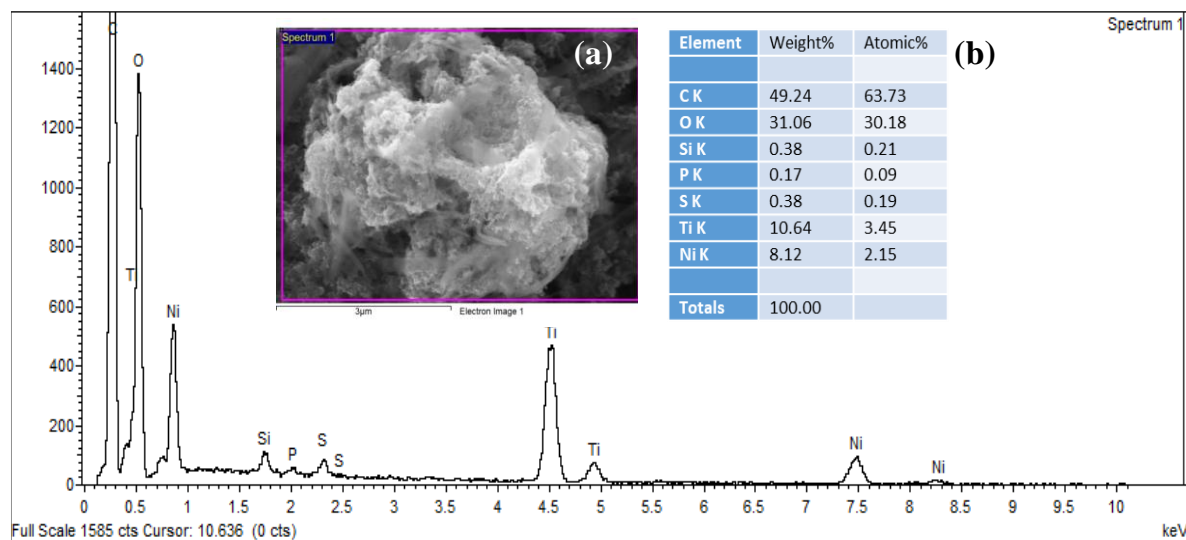


Figura 2.2.15. Espectro EDS de electrodo (blanco), (a) SEM de electrodo modificado con el compuesto (b) tabla de composición química de electrodo modificado con el compuesto antes de polarización.

La composición superficial del colector de corriente (electrodo) modificado después del tratamiento electroquímico se presenta en la Figura 2.2.16. El espectro revela que el colector de corriente está compuesto mayoritariamente por C, O, Ti y Ni y en menor proporción S, P, Si y K.

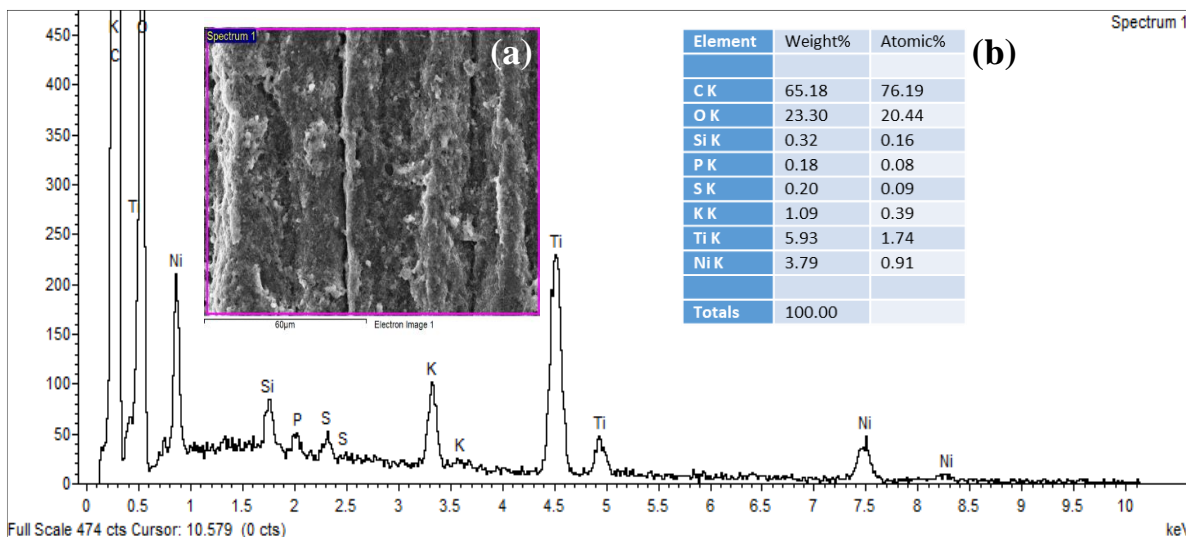


Figura 2.2.16. Espectro EDS de electrodo (blanco), (a) SEM de electrodo modificado con el compuesto y (b) tabla de composición superficial de electrodo activado y modificado después de polarización en medio básico durante 7 h. a $E = 650$ mV.

2.3. Preparación del electrodo compuesto Grafito/ $TiO_2-Ni(OH)_{1.3}(SO_4)_{0.4}$.

El colector (sustrato) empleado para el estudio de la respuesta electroquímica fue grafito. La modificación del grafito se realizó empleando una dispersión del compuesto, en una disolución alcohólica. La modificación se realizó por impregnación (microlitos) o inmersión del grafito repetidas veces en la disolución que contiene el compuesto. El electrodo modificado se presenta en la Figura 2.3.1.



Figura 2.3.1. Colector de corriente de grafito (electrodo) recién preparado impregnado con el material compuesto.

2.4. Sistema electroquímico.

La celda electroquímica empleada es un sistema de tres electrodos (Figura 2.4.1). Como electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés) se emplea un cilindro de grafito con una longitud de 3 cm y con un diámetro de 0.5 mm, el cual es impregnado con el compuesto (Figura 2.4.1 (a)). El electrodo auxiliar o contra electrodo empleado es un espitar de Pt (Figura 2.4.1 (b)) y como electrodo de referencia se emplea el electrodo de óxido de mercurio (Hg/HgO en 5 M KOH). (Figura 2.4.1 (c)).

Los estudios se realizaron empleando como electrolito un volumen de 30 mL de 5 M KOH. Se trabajó a temperatura ambiente. Antes de cada estudio, los electrodos fueron lavados por inmersión con agua desionizada repetidas veces.

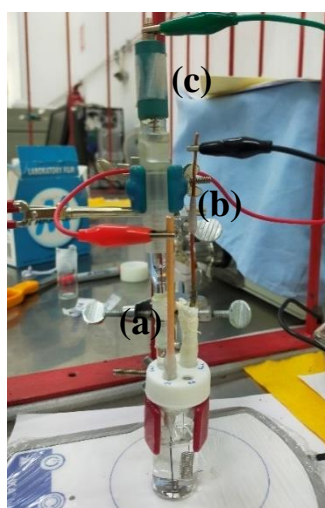


Figura 2.4.1. Sistema de tres electrodos empleado para el estudio electroquímico de oxidación de urea.

2.5. Mediciones electroquímicas.

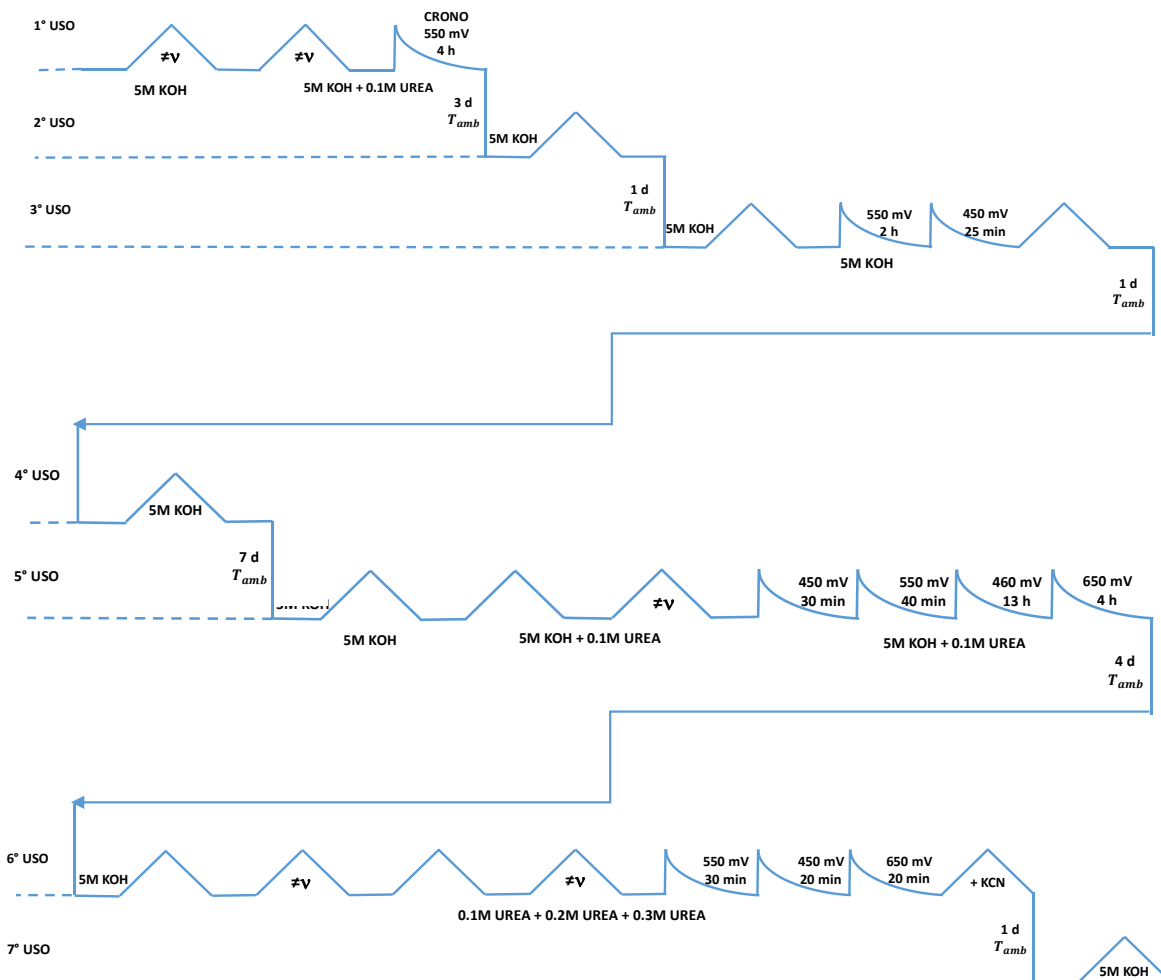
Las mediciones electroquímicas fueron realizadas mediante voltamperometría lineal, voltamperometría cíclica y cronoamperometría empleando un potenciostato-Galvanostato VoltaLab PGZ 301 con un software VoltaMaster 4 para el almacenamiento y procesamiento de datos.



Figura 2.5.1. Potenciostato-Galvanostato VoltaLab PGZ 301.

2.6. Procedimiento del tratamiento electroquímico del electrodo de trabajo.

Con el objetivo de estudiar la actividad electroquímica, electrocatalítica y reusabilidad del electrodo compuesto en un medio básico y en presencia de urea. El electrodo compuesto fue sometido al tratamiento que se describe en el esquema 2.6.1.



Esquema 2.6.1. Esquema de tratamiento electroquímico de electrodo modificado con compuesto $TiO_2-Ni(OH)_{1.3}(SO_4)_{0.4}$.

3. Discusión de resultados

3.1. Estudio del efecto de diversos tratamientos electroquímicos en la reusabilidad y actividad electroquímica del electrodo compuesto $G/TiO_2-\beta-Ni(OH)_{1.3}(SO_4)_{0.4}$ en ausencia y presencia de urea.

3.1.1. Primer Uso: Estudio mediante voltamperometría cíclica de la actividad electroquímica del electrodo compuesto $G/TiO_2-\beta-Ni(OH)_{1.3}(SO_4)_{0.4}$, en ausencia y en presencia de 0.1 M de urea en 5 M de KOH.

Para algunas mediciones electroquímicas como la estabilización del electrodo, se empleó la técnica de voltamperometría cíclica (VMC). El principio de esta técnica, se ilustra en la Figura 3.1.1 Esta es una técnica electroquímica empleada para adquirir información cualitativa de los procesos óxido/reducción de especies moleculares, para el estudio cinético de las reacciones químicas iniciadas por transferencia de electrones y acopladas a procesos de adsorción.

Esta técnica se basa en la medición del potencial del electrodo de trabajo mediante un potencial de onda triangular. Este potencial varía linealmente con el tiempo empezando de un potencial E_1 (A en Figura 3.1.1 (a)) a un potencial E_2 (D en Figura 3.1.1 (a)) a una determinada velocidad de barrido y cuando alcanza este valor, el barrido se invierte y el potencial vuelve a E_1 (G en Figura 3.1.1 (a)), si se repite varios ciclos con las mismas condiciones podemos obtener información sobre el intervalo de potencial de trabajo y la reversibilidad de las reacciones redox (Figura 3.1.1 (b)). Cuando se aplica un potencial anódico en la primera mitad del barrido, la corriente comienza a incrementarse generando un pico (C en Figura 3.1.1 (b)) que es atribuible a la oxidación y acumulación de la especie inicial cerca de la superficie del electrodo, cuando el barrido se invierte (D en Figura 3.1.1 (b)), estas especies oxidadas son reducidas regresando a la molécula inicial resultando un pico catódico (F en Figura 3.1.1 (b)). Estos picos se generan por la formación de una capa de difusión cerca de la superficie del electrodo (Figura 3.1.1 (b)).

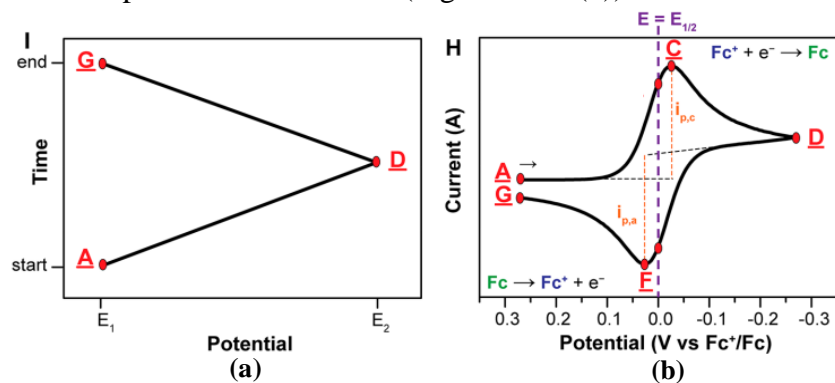


Figura 3.1.1. (a) Tipo de señal de potencial aplicado en voltamperometría cíclica y (b) voltamperograma cíclico. Para el par redox Fc^+/Fc , de Ferrocenio a Ferroceno [28].

Mediante la técnica antes descrita (VMC), el electrodo compuesto fue previamente estabilizado mediante ciclado repetitivo de potencial (CRP) durante 30 ciclos en 5M KOH (electrolito fondo) a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} . Después de 30 ciclos las corrientes de pico varían de forma insignificante (estabilizado). En la Figura 3.1.2 se muestra el voltamperograma después de estabilizar el electrodo (ciclo 30). Durante el ciclado repetitivo ocurre el proceso de carga/descarga (ecuación 3.1.1). Es decir, se lleva a cabo el proceso de oxidación de las especies electroactivas $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ [29]. Se observa un pico de oxidación (pico (1)) que es atribuible a las especies generadas (Ni^{3+}). La especie generada en la superficie del electrodo $\beta\text{-NiOOH}$, es reducida a $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (pico (2)) [30], cuando se invierte la dirección del barrido de potencial de acuerdo a la reacción descrita en la ecuación 3.1.1.

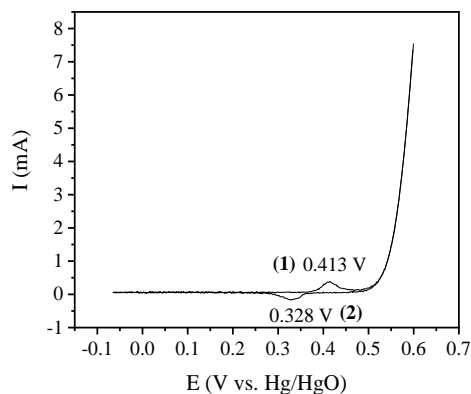
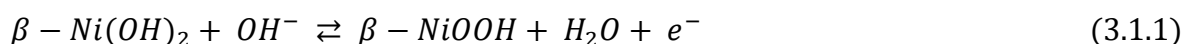


Figura 3.1.2. Respuesta electroquímica del electrodo compuesto mediante VMC en 5M KOH para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.6 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} .

Los parámetros electroquímicos se muestran en la Tabla 3.1.1.

Tabla 3.1.1. Parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica en 5M KOH (PRIMER USO), después de ser estabilizado mediante ciclado repetitivo (30 ciclos) de potencial (CRP) en un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.6 V . $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

E_p^a (V)	I_p^a (mA)	E_p^c (V)	I_p^c (mA)	Q_a (mC)	Q_c (mC)	ΔE (V)
0.413	0.408	0.328	-0.185	0.331	0.290	0.085

Los parámetros electroquímicos como: la carga anódica (Q_a) y catódica (Q_c) asociada al par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, los potenciales y corrientes de pico involucradas en el proceso Faradaico, así como la separación de los potenciales de pico ($\Delta E = E_p^a - E_p^c$) proporcionan

información esencial sobre la reversibilidad y la actividad catalítica de la reacción sobre el electrodo. Además del proceso de carga/descarga de las especies $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, como se observa en la Figura 3.1.2. ocurre la reacción de desprendimiento de oxígeno, de acuerdo a la reacción 3.1.2.



La pendiente de Tafel (b) calculada a partir de la ecuación de Tafel (3.1.3) [31, 32], donde η es el sobrepotencial ($E - E_e$), i la corriente de intercambio (I/A) y a es el intercepto, a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} en la parte ascendente de la reacción de desprendimiento de oxígeno del voltamperograma lineal que se presenta en la Figura 3.1.3 fue de 0.058 Vdec^{-1} . Este valor es similar al reportado en la literatura (46-65 mV/dec) para $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [33] en 0.1 M KOH . La corriente de intercambio (i) calculada es de $6.4 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$.

$$\eta = b \log i + a \quad (3.1.3)$$

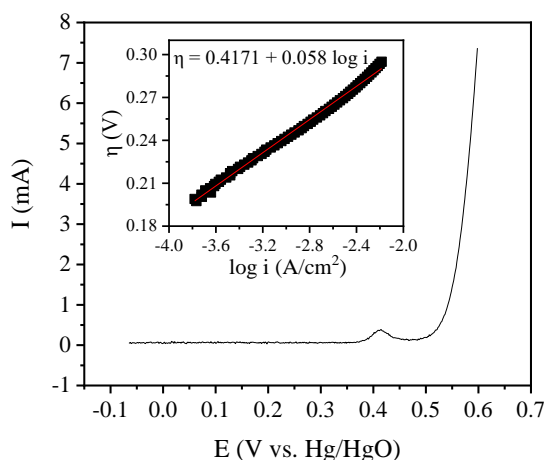


Figura 3.1.3. Voltamperograma lineal del electrodo compuesto en 5 M KOH para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} .

3.1.2. Estudio del efecto de la velocidad de barrido de potencial por VMC en la respuesta del electrodo compuesto en 5 M KOH .

Después de ser estabilizado el electrodo (primer uso) mediante CRP, se realizaron 2 ciclos por VMC del electrodo compuesto en 5 M KOH para cada velocidad de barrido: 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs^{-1} . En la Figura 3.1.2.1 se muestra la respuesta a velocidades de barrido de 5 a 100 mVs^{-1} . Como se observa en esta Figura, a medida que aumenta la velocidad, las intensidades de corriente de pico

anódica y catódica se incrementan y el potencial de pico anódico se desplaza a valores más catódicos. Los parámetros electroquímicos se muestran en la Tabla 3.1.2.1.

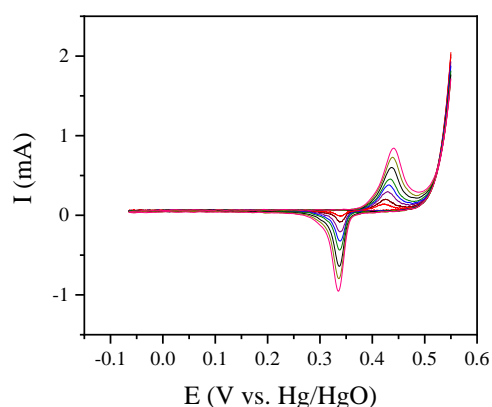


Figura 3.1.2.1. Respuesta electroquímica del compuesto mediante VMC en 5M KOH para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a una velocidad de barrido de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 y 100 mVs^{-1} .

Tabla 3.1.2.1. Parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica en 5M KOH (PRIMER USO), a diferentes velocidades de barrido para un intervalo de potenciales de -0.1 a 0.55 V.

v (mVs^{-1})	E_p^a (V)	I_p^a (mA)	E_p^c (V)	I_p^c (mA)	ΔE (V)
5	0.422	0.197	0.339	-0.072	0.083
10	0.426	0.240	0.339	-0.115	0.087
20	0.428	0.289	0.339	-0.207	0.089
30	0.431	0.383	0.339	-0.312	0.092
40	0.434	0.456	0.336	-0.438	0.098
60	0.436	0.589	0.336	-0.631	0.1
80	0.438	0.720	0.336	-0.787	0.102
100	0.441	0.841	0.335	-0.948	0.106

De acuerdo a los valores de la tabla 3.1.2.1. cuando se incrementa la velocidad de barrido, el potencial de pico anódico se desplaza 19 mV hacia potenciales más anódicos, la intensidad de corriente de pico anódico aumentó el 4.3 veces respecto a la velocidad más baja. En cambio, el potencial de pico catódico permanece casi constante, mientras que la intensidad de pico catódico aumentó 13 veces con respecto a la velocidad más baja. Con los parámetros de la Tabla 3.1.2.1 se obtiene que ΔE fue de 83 mV para la velocidad más baja (5 mVs^{-1}) y para la velocidad de 100 mVs^{-1} fue de 106 mV, por lo que, la reacción $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ se considera cuasi reversible.

De las intensidades de corriente de pico (I_p) y los potenciales de pico (E_p) se construyeron diferentes dependencias en función de la velocidad de barrido. Las

dependencias I_p^a vs., v y I_p^a vs., $v^{1/2}$ a velocidades de barrido bajas de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 y 100 mVs^{-1} , se presentan en la Figura 3.1.2.2. Para velocidades $> 100 \text{ mVs}^{-1}$ se determinó el coeficiente de transferencia de carga (α), la constante de velocidad de transferencia de electrones (k_s) y el coeficiente de difusión (D). Estos parámetros dan información acerca de la cinética de la reacción

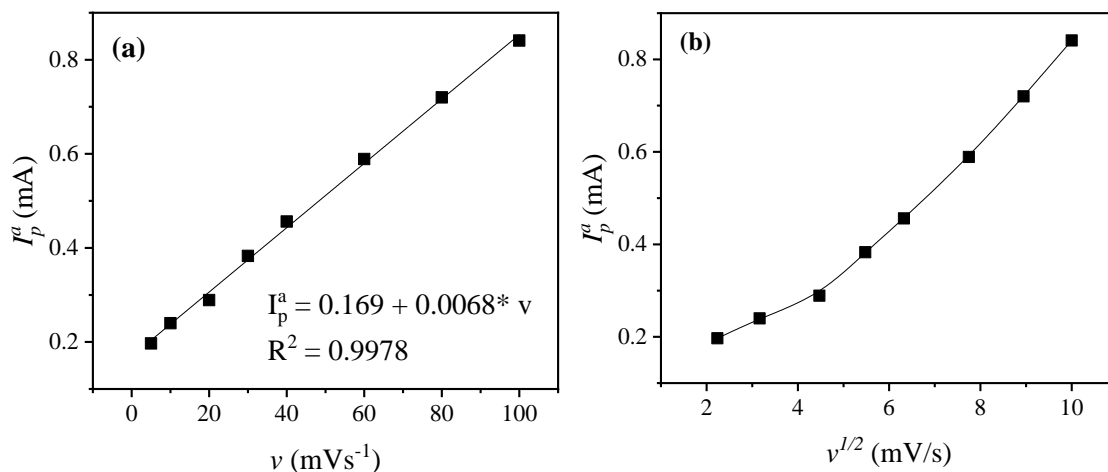


Figura 3.1.2.2. Dependencias de (a) intensidad de corriente de pico anódico vs., velocidad de barrido, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 y 100 mVs^{-1} y (b) I_p^a vs., $v^{1/2}$.

Las dependencias I_p^a vs., v (Figura 3.1.2.2 (a)) y I_p^c vs., v (Figura 3.1.2.3 (a)) muestran una dependencia lineal con pendientes 0.0068 y $-0.009 \text{ mAs mV}^{-1}$ respectivamente.

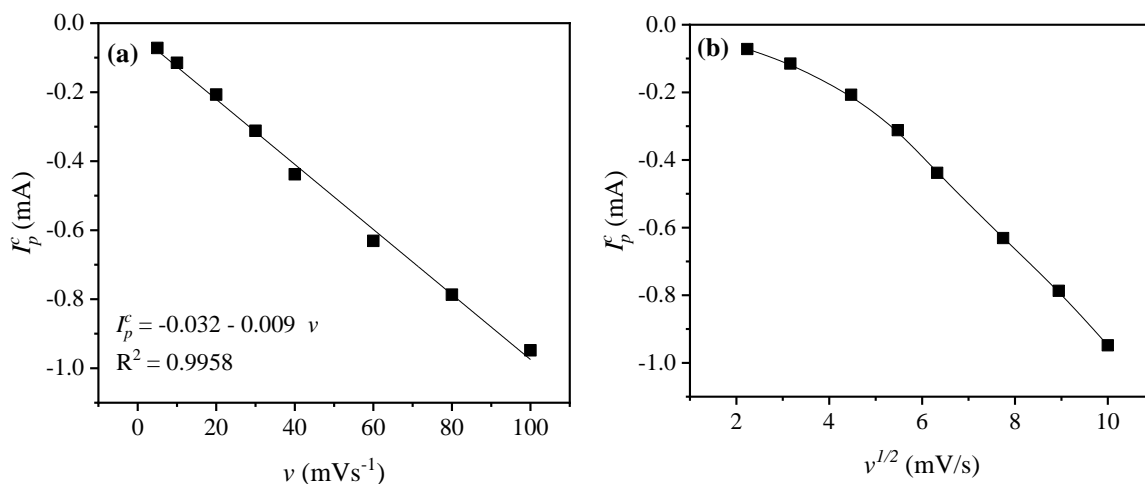


Figura 3.1.2.3. Dependencias de (a) intensidad de corriente de pico catódico vs., velocidad de barrido 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 y 100 mVs^{-1} y (b) I_p^c vs., $v^{1/2}$.

Esto nos indica que el proceso redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ está regido por el confinamiento de las especies activas en la superficie. Mientras que las dependencias de la intensidad de corriente vs., raíz de la velocidad muestran una dependencia exponencial (Figura 3.1.2.2 (b) y Figura 3.1.2.3 (b)).

Por otra parte, la superficie electroquímicamente activa (ESA) se determinó empleando Q_c y la ecuación 3.1.2.1 [34].

$$ESA = \frac{Q_{\text{Ni(OH)}_2}}{q} \quad (3.1.2.1)$$

en donde $Q_c = 290 \mu\text{C}$ y q es la carga asociada a la formación de una monocapa de Ni(OH)_2 ($q = 257 \mu\text{C cm}^{-2}$) [35].

A partir de la ecuación 3.1.2.1 se obtuvo un valor de ESA de 1.13 cm^2 . En tanto que, el grado de recubrimiento de la superficie (Γ) de las especies $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ se calculó empleando la ecuación 3.1.2.2 [36, 37].

$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} A_{ESA} \Gamma v \quad (3.1.2.1)$$

en donde, $A_{ESA} = 1.13 \text{ cm}^2$, I_p es la intensidad de corriente de pico, v es la velocidad de barrido, n es el número de electrones ($n=1$), F es la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C/mol}$), R es la constante de los gases ideales ($R = 8.314 \text{ J/mol K}$) y T es la temperatura ($T = 298 \text{ K}$).

Empleando la pendiente de 0.0068 que se obtuvo en la Figura 3.1.2.2, el valor de Γ calculado es $3.53 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^2$. Al considerar el área superficial geométrica del electrodo (0.473 cm^2), el valor calculado es de $1.53 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^2$.

Considerando que $1.06 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ es igual a 1 monocapa de Ni(OH)_2 [38,39], entonces $3.53 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$, corresponden a 3 monocapas de especie activa confinadas en la superficie del sustrato. Por otra parte, la cantidad de especies confinadas en la superficie (Γ) también es calculada empleando la ecuación 3.1.2.3 [40, 41].

$$\Gamma = \frac{Q}{nFESA} \quad (3.1.2.3)$$

en donde $Q_a = 0.000331$ y $Q_c = 0.000290 \text{ C}$ y $A_{ESA} = 1.13 \text{ cm}^2$. Los valores de Γ calculados a partir de Q_a y Q_c , fueron: $\Gamma_a = 3.03 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$, $\Gamma_c = 2.66 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$. El valor

promedio $\bar{\Gamma} = 2.8 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$. Este valor es muy similar al determinado a partir de la ecuación 3.1.2.2.

Para velocidades de barrido altas, de 100, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs^{-1} , la respuesta voltamperométrica se muestra en la Figura 3.1.2.4. Los parámetros electroquímicos se representan en la tabla 3.1.2.2. De estos datos se obtuvo la dependencia I_p^a vs., v presentada en la Figura 3.2.1.6. El potencial de pico anódico se desplazó 33 mV hacia potenciales más anódicos conforme se incrementó la velocidad de barrido de 100 a 1000 mVs^{-1} (Tabla 3.1.2.2), representados en la Figura 3.1.2.5. El potencial de pico catódico prácticamente no se desplazó con el incremento de la velocidad de barrido. En tanto que, la intensidad de corriente anódica aumentó un 77% (Figura 3.1.2.4). La intensidad de corriente catódica aumentó el 77.2% con respecto a la velocidad de 100 mVs^{-1} . De acuerdo a estos parámetros, el par $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ es cuasi reversible según ΔE .

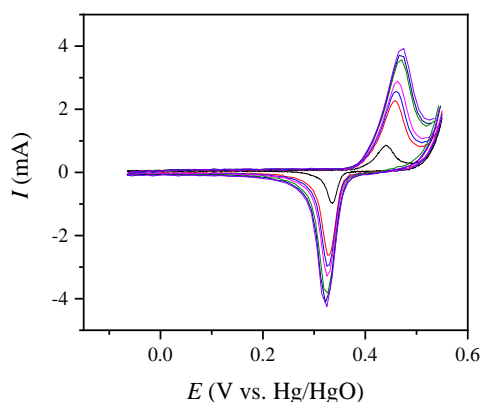


Figura 3.1.2.4. Respuesta electroquímica del compuesto mediante VMC en 5 M KOH para velocidades de barrido de 100, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs^{-1} .

Tabla 3.1.2.2. Parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica del compuesto en 5 M KOH (PRIMER USO), a diferentes velocidades de barrido, en un intervalo de potenciales de -0.1 a 0.55 V.

v (mVs^{-1})	E_p^a (V)	I_p^a (mA)	E_p^c (V)	I_p^c (mA)	ΔE (V)
100	0.439	0.854	0.335	-0.947	0.104
500	0.458	2.25	0.330	-2.60	0.128
600	0.459	2.57	0.328	-2.94	0.131
700	0.463	2.86	0.325	-3.25	0.138
800	0.468	3.54	0.324	-3.76	0.144
900	0.470	3.68	0.322	-3.98	0.148
1000	0.472	3.87	0.324	-4.15	0.148

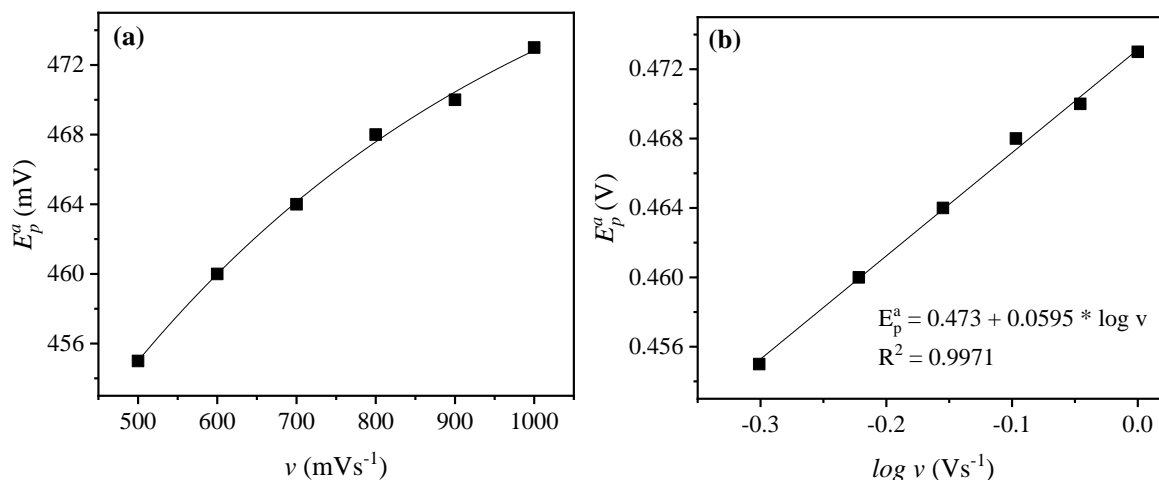


Figura 3.1.2.5. Dependencia del potencial de pico anódico vs., (a) velocidad de barrido de 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs^{-1} y (b) $\log v$.

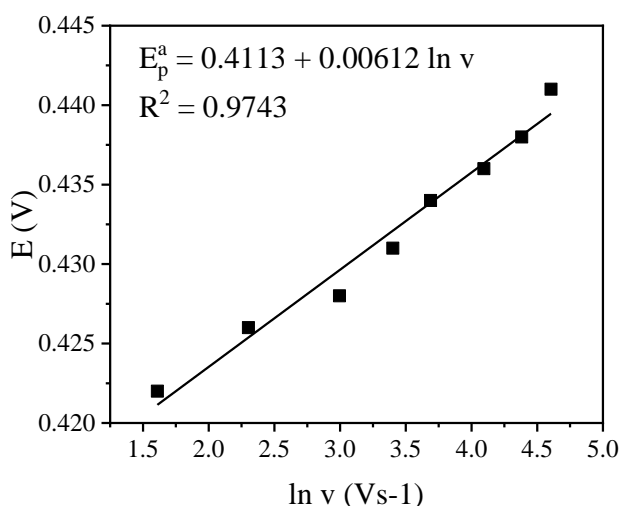


Figura 3.1.2.6. Dependencia de la intensidad de corriente vs., la velocidad de barrido de 100, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs^{-1} .

En la Figura 3.1.2.7. se representa la dependencia de la intensidad de corriente de pico anódico *vs.*, la velocidad de barrido de 5 a 1000 mVs^{-1} . Así como la dependencia del logaritmo de la intensidad de corriente anódica *vs.*, logaritmo de la velocidad de barrido (Figura 3.1.2.8). En esta última dependencia claramente se observa, que la respuesta electroquímica del material compuesto depende de la velocidad de barrido e indica una cinética mixta. Como se muestra en esta Figura, a velocidades altas de 500 a 1000 mVs^{-1} (línea azul) se obtiene una dependencia lineal con una pendiente de 0.521 mAsmV^{-1} , lo cual indica que el proceso es de tipo difusional a velocidades de barrido de potencial mayores a 500 mVs^{-1} .

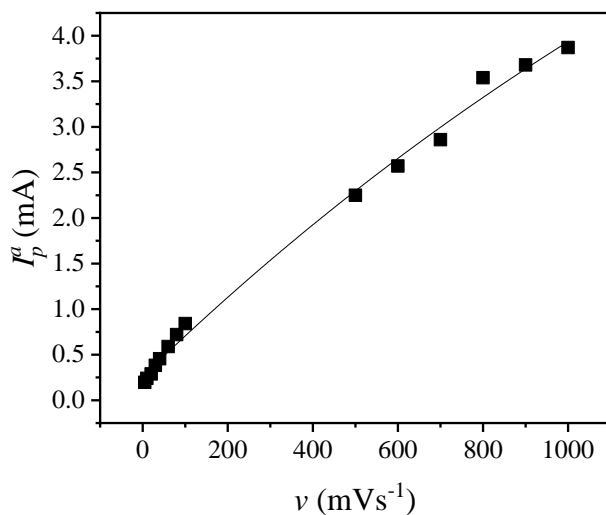


Figura 3.1.2.7. Dependencia de la intensidad de corriente vs., la velocidad de barrido de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs⁻¹.

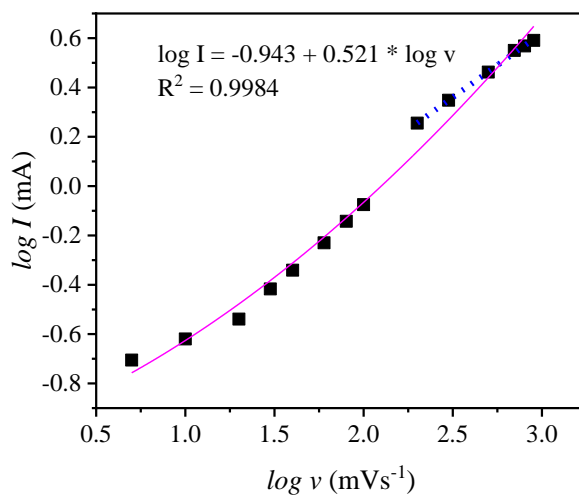


Figura 3.1.2.8. Dependencia del logaritmo de la intensidad de corriente anódica vs., logaritmo de la velocidad de barrido 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs⁻¹.

Las dependencias E_p^a vs., v y E_p^a vs., $\log v$ se representan en las Figuras 3.1.2.9 y 3.1.2.10 para un intervalo de velocidades de barrido de 5 a 1000 mVs⁻¹. La dependencia del potencial de pico anódico vs., velocidad de barrido (E_p^a vs., v) presenta una dependencia exponencial (Figura 3.1.2.9). No obstante, la dependencia E_p vs., $\log v$ en el intervalo de 500 - 1000 mVs⁻¹ (Figura 3.1.2.10) presenta una dependencia lineal de forma similar como se muestra en la Figura 3.1.2.5 (b), con una pendiente de 0.0595 s⁻¹.

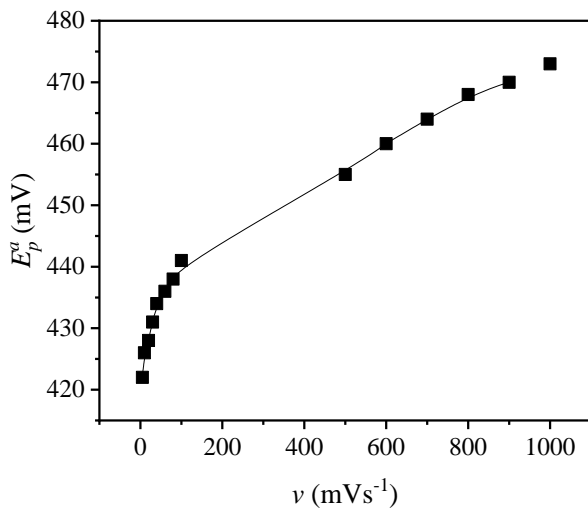


Figura 3.1.2.9. Dependencia del potencial de pico anódico vs., velocidad de barrido 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs⁻¹.

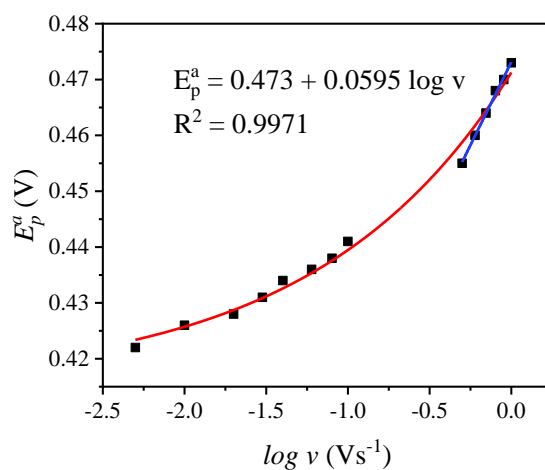


Figura 3.1.2.10. Dependencia del potencial de pico anódico vs., logaritmo de la velocidad de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs⁻¹.

Empleando la ecuación 3.1.2.4 [42] y la pendiente de la Figura 3.1.2.6, se determinó el coeficiente de transferencia de carga (α)

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln v \quad (3.1.2.4)$$

en donde n es el número de electrones (n=1). El valor calculado de α , fue 0.76.

La constante de velocidad de transferencia de electrones (k_s) se calculó empleando la ecuación de Laviron 3.1.2.5 [37].

$$\ln k_s = \alpha \ln(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \ln \alpha - \ln \left(\frac{RT}{nFv} \right) - \alpha(1 - \alpha)nF\Delta E/RT \quad 3.1.2.5$$

en donde n es el número de electrones de la etapa determinante ($n = 1$), F es la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C/mol}$), R es la constante de los gases ideales ($R = 8.314 \text{ J/mol K}$), ΔE es $E_p^a - E_p^c$ a $v = 1000 \text{ mVs}^{-1}$ ($\Delta E = 0.106 \text{ V}$) y T es la temperatura ($T = 298 \text{ K}$). El valor resultante calculado para velocidad aparente de transferencia del electrón es $k_s = 0.11 \text{ s}^{-1}$.

3.1.3. 3.1.3. Estudio de la respuesta electroquímica por VMC de un electrodo de grafito modificado con el compuesto nanoestructurado $\text{TiO}_2\text{-}\beta\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$ en 5 M KOH y en presencia de 0.1 M de urea.

El electrodo compuesto, después de haber sido, estabilizado y ciclado a diferentes velocidades de barrido (USO 1), se estudió posteriormente en presencia de 0.1 M de urea. Primero, se estabilizó el electrodo por VMC durante 15 ciclos en 30 mL de 5 M KOH y posteriormente se adicionó a la disolución 0.18 g de urea para alcanzar una concentración final de 0.1 M . La respuesta electroquímica del electrodo compuesto en presencia de urea, se muestra en la Figura 3.1.3.1.

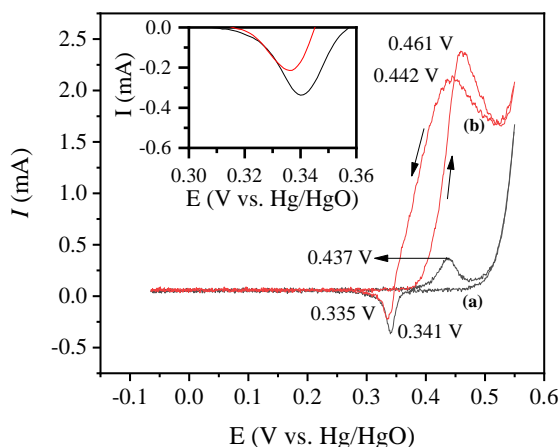


Figura 3.1.3.1. Respuesta voltamperométrica del electrodo compuesto mediante VMC en (a) 5 M KOH y (b) $5 \text{ M KOH} + 0.1 \text{ M Urea}$ para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} .

Como se puede observar en la curva voltamperométrica, al adicionar la urea la corriente se incrementa, debido a la oxidación de esta. El potencial del pico de oxidación de urea aparece alrededor de 0.461 V . Es decir, que el potencial de oxidación se desplaza 24 mV con respecto a la oxidación de $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Durante el barrido de potencial en dirección catódica se observa un segundo potencial de pico de oxidación a 0.442 V , atribuible a la reoxidación de urea.

De acuerdo a la Tabla 3.1.3.1. el potencial de pico anódico se desplaza 24 mV hacia potenciales más anódicos en presencia de 0.1 M de urea. La intensidad de corriente anódica se incrementa 13 veces a $E = 0.461$ V en presencia de urea. El potencial de pico catódico se desplaza ligeramente (6 mV) hacia potenciales más catódicos y la intensidad de pico catódico disminuye el 67% en presencia de 0.1 M urea. Referente a la carga catódica de 0.140 mC en presencia de 0.1 M urea, esta se asocia al proceso Faradaico de la reacción de reducción de $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. En ausencia de urea, la carga catódica tiene un valor de 0.321 mC (inserto en Figura 3.1.3.1). Esta variación en la capacidad de carga, en 2.2 veces (44%) menor al adicionar urea, se atribuye a que durante la reacción de oxidación de urea la especie NiOOH se consume.

Tabla 3.1.3.1. Comparación de los parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica del compuesto en 5M KOH + 0.1M de urea en un intervalo de potenciales de -0.1 a 0.55 V. $v = 30$ mV s⁻¹.

Gráfica	E_p^{af} (V)	I_p^{af} (mA)	E_p^{ar} (V)	I_p^{ar} (mA)	E_p^c (V)	I_p^c (mA)	Q_a (mC)	Q_c (mC)	ΔE (V)
(a) 5 M KOH	0.437	0.355			0.341	- 0.357	0.297	0.321	0.08
(b) 5 M KOH + 0.1M UREA	0.461	2.38	0.442	2.10	0.335	- 0.213		0.140	0.126

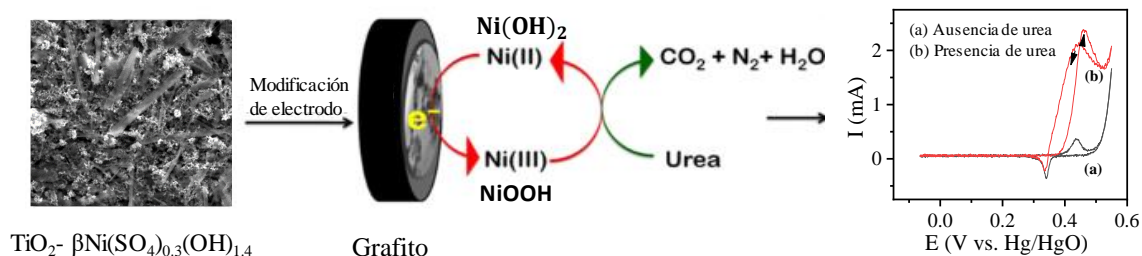
$$I_p^f/I_p^r = 1.13$$

E_p^{af} , I_p^{af} – potencial de pico en dirección anódica e intensidad de corriente de pico en dirección anódica.

E_p^{ar} , I_p^{ar} – potencial de pico en dirección catódica e intensidad de corriente de pico en dirección catódica.

Por otra parte la relación I_p^f/I_p^r (coeficiente de envenenamiento), nos da información acerca de la capacidad de regeneración superficial del electrocatalizador (NiOOH). De acuerdo con los datos de la Tabla 3.1.3.1, este fue de 1.13. Mientras más alto sea este valor, mejor es la capacidad catalítica [43].

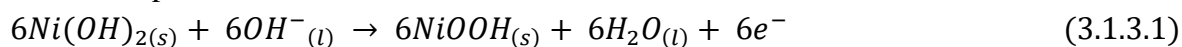
En el esquema 3.1.3.A, se describe el proceso de la reacción de oxidación de la urea sobre el electrodo compuesto. Cuando la especie activa presente en el compuesto ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) es electroquímicamente oxidada, se genera NiOOH el cual actúa como catalizador de la reacción de urea, por lo que, cuando la urea se adsorbe a la superficie de NiOOH generado en la superficie del electrodo, esta se oxida químicamente y se obtienen los productos de oxidación que son CO_2 , N_2 , y H_2O ; regenerándose de forma simultánea el catalizador $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [44].



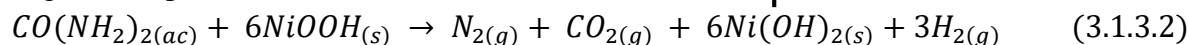
Esquema 3.1.3.A. Proceso de oxidación de urea por el electrodo de grafito modificado con el compósito $TiO_2-\beta Ni(SO_4)_{0.3}(OH)_{1.4}$. Adaptado de [45].

De acuerdo a lo descrito en la literatura [45], la oxidación de la urea se lleva a cabo en dos etapas, descritas en las ecuaciones (3.1.3.1) y (3.1.3.2) [46]. La primera etapa es una reacción electroquímica donde se genera $NiOOH$ a partir de la reacción descrita por la ecuación (3.1.3.1). Posteriormente la urea se oxida y el $NiOOH$ se reduce a $Ni(OH)_2$ mientras la urea es oxidada a CO_2 y N_2 . La oxidación electrocatalítica de la urea se lleva a cabo después de que en la superficie del electrodo se forme una cierta cantidad de Ni^{3+} (3.1.3.2).

Primera etapa:



Segunda etapa:



3.1.4. 3.1.4. Estudio del efecto de la velocidad de barrido en la respuesta del electrodo compósito mediante VMC y voltamperometría lineal en 5 M KOH y en presencia de 0.1 M urea.

Para obtener parámetros electroquímicos del sistema redox y la curva de Tafel, se empleó la técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV por sus siglas en inglés). LSV es una técnica que se utiliza para medir la corriente cuando se aplica un potencial que varía linealmente en función del tiempo (Figura 3.1.4.1 (a)). Cuando el barrido de potencial de V_1 a V_2 termina, la respuesta que se obtiene es un pico anódico o catódico dependiendo de la dirección del barrido (Figura 3.1.4.1 (b)). Los resultados que proporciona esta técnica dependen de factores como la velocidad de barrido, la velocidad del proceso de transferencia de electrones y la reactividad electroquímica de los materiales.

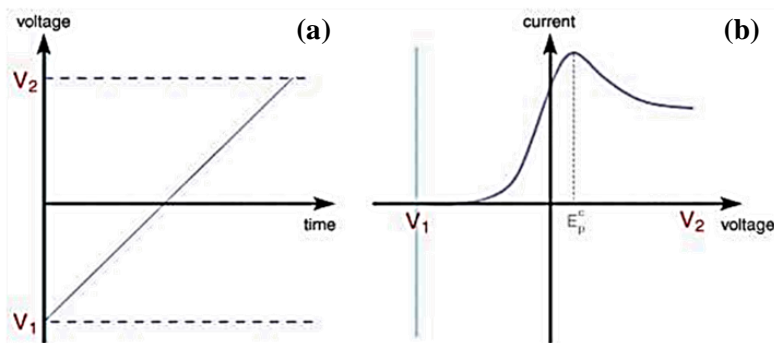


Figura 3.1.4.1. (a) Tipo de señal de potencial aplicado en LSV y voltamperograma lineal (b) [28].

Con el objetivo de obtener parámetros cinéticos, se estudió por VMC, el efecto de la velocidad de barrido en la respuesta del electrodo compuesto en 5 M KOH + 0.1 M de urea. Para cada velocidad de barrido (3, 5, 7, 10, 30, 40, 60, 80, 100, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs^{-1}), se realizaron 2 ciclos. En las Figuras 3.1.4.2 y 3.1.4.3 se muestran las respuestas por VMC a velocidades de barrido bajas de 3 a 100 mVs^{-1} y a velocidades de barrido altas de 500 a 1000 mVs^{-1} respectivamente.

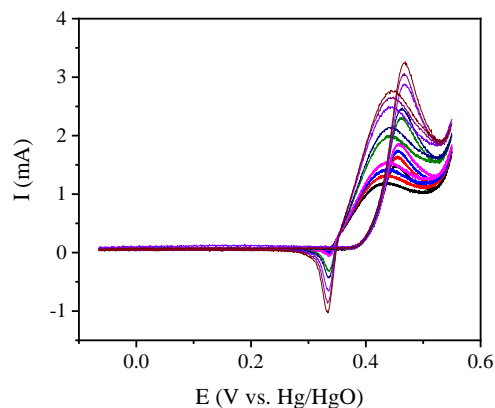


Figura 3.1.4.2. Respuesta electroquímica del electrodo compuesto mediante VMC en 5 M KOH + 0.1 M urea para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a una velocidad de barrido de 3, 5, 7, 10, 30, 40, 60, 80 y 100 mVs^{-1} .

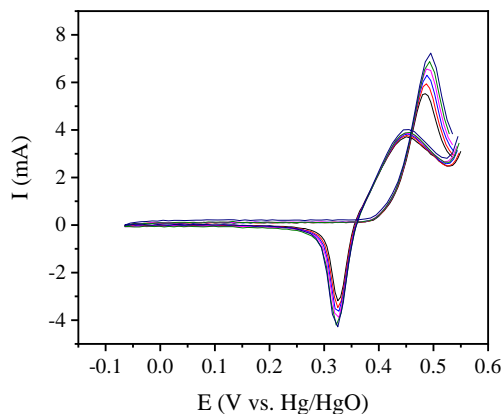


Figura 3.1.4.3. Respuesta electroquímica del electrodo compuesto mediante VMC en 5 M KOH + 0.1 M urea para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a una velocidad de barrido de 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs^{-1} .

Como se observa en la respuesta voltamperométrica, a medida que aumenta la velocidad, también incrementa la intensidad de corriente de pico. Un comportamiento similar se observa por LSV. En la Figura 3.1.4.4 se presentan los voltamperogramas lineales para velocidades de 5 a 100 mVs^{-1} . Los parámetros electroquímicos a diferentes velocidades se muestran en la Tabla 3.1.4.1.

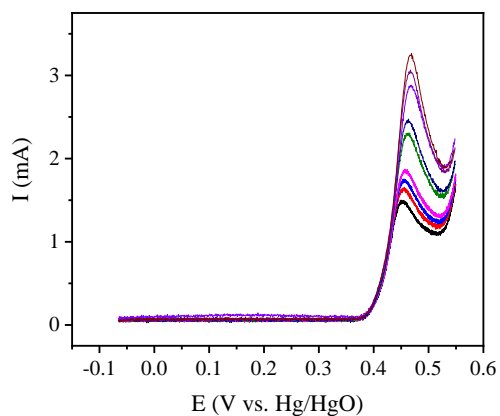


Figura 3.1.4.4. Voltamperogramas lineales del electrodo compuesto en 5M KOH + 0.1 M de urea para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.550 V y a diferentes velocidades de barrido 3, 5, 7, 10, 30, 40, 60, 80 y 100 mVs^{-1} .

Tabla 3.1.4.1. Parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica en 5 M KOH + 0.1 M de urea (PRIMER USO), a diferentes velocidades de barrido para un intervalo de potenciales de -0.1 a 0.55 V.

v (mVs ⁻¹)	I_p^a (mA)	E_p^a (V)	I_p^c (mA)	E_p^c (V)
3	1.47	0.45	-----	-----
5	1.62	0.456	0.0146	0.338
7	1.73	0.456	-0.0087	0.3345
10	1.844	0.46	-0.05	0.336
30	2.284	0.463	-0.302	0.3355
40	2.458	0.462	-0.4137	0.3355
60	2.884	0.468	-0.634	0.3368
80	3.025	0.465	-0.839	0.3348
100	3.236	0.468	-0.994	0.333
500	5.46	0.484	-3.14	0.326
600	5.87	0.485	-3.35	0.325
700	6.23	0.488	-3.56	0.325
800	6.54	0.490	-3.83	0.325
900	6.80	0.493	-4.11	0.323
1000	7.06	0.494	-4.20	0.323

De acuerdo a los valores representados en la Tabla 3.1.4.1. A velocidades de barrido de 3 a 1000 mVs⁻¹, el potencial de pico anódico se desplazó 44 mV hacia potenciales más anódicos conforme se incrementó la velocidad de barrido. La intensidad de corriente anódica aumento el 79% con respecto a la velocidad de 3 mVs⁻¹. Asimismo, el potencial de pico catódico se desplazó 15 mV hacia potenciales catódicos con el incremento de la velocidad de barrido y la intensidad de corriente catódica aumentó el 99 % con respecto a la velocidad de 3 mVs⁻¹.

Del análisis de las dependencias de la intensidad de corriente de pico, en función de la raíz de la velocidad de barrido para 5, 7, 10, 30, 40, 60, 80, 100, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs⁻¹, se obtiene una dependencia lineal con una pendiente de 0.0058 A*s/V, lo cual nos indica que el proceso está regido por difusión de la urea (Figura 3.1.4.5).

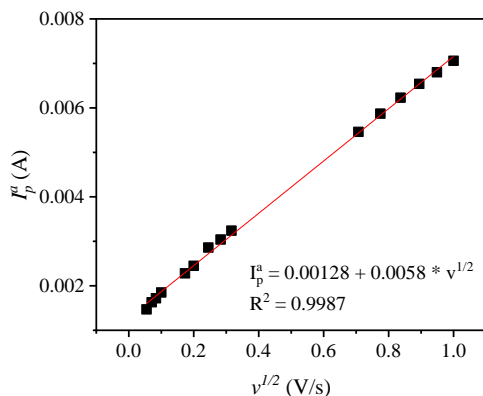


Figura 3.1.4.5. Dependencia de la intensidad de corriente de pico anódica de 0.1M urea vs., raíz de la velocidad de barrido 3, 5, 7, 10, 30, 40, 60, 80, 100, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs^{-1} .

El efecto de transporte de masa por difusión durante el proceso de oxidación de urea, se corrobora a partir de la dependencia $\log I_p^a$ vs., $\log v$. En la Figura 3.1.4.6 se muestra la dependencia del logaritmo de la intensidad de pico anódico vs., logaritmo de la velocidad de barrido en un intervalo de 3 a 1000 mVs^{-1} . En esta Figura se observan dos dependencias lineales con diferentes pendientes, para velocidades bajas de 3 a 40 mVs^{-1} fue de 0.195 A V^{-1} y de 0.324 A V^{-1} , para velocidades altas mayores a 40 mVs^{-1} . Estos valores menores a 0.5 sugieren que el proceso de oxidación de urea es complejo y que transcurre con la participación de más de una etapa como se describe en las ecuaciones (3.1.3.1) y (3.1.3.2). Esto último lo corrobora la dependencia $I_p^a/v^{1/2}$ vs., v representada en la Figura 3.1.4.7. Debido a que la función $I_p^a/v^{1/2}$ disminuye con la velocidad de barrido de potencial, el proceso de oxidación se asocia a una reacción típica electroquímica-química (EC).

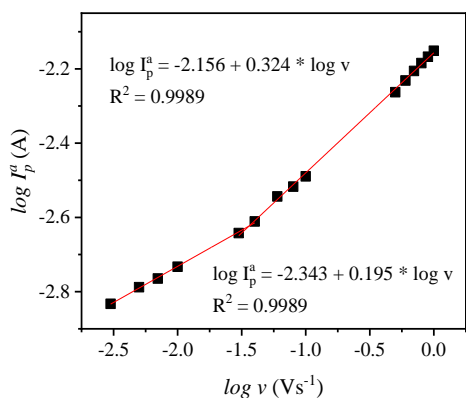


Figura 3.1.4.6. Dependencia del logaritmo de la intensidad de corriente de pico anódica de 0.1M urea vs., logaritmo de la velocidad de barrido 3, 5, 7, 10, 30, 40, 60, 80, 100, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs^{-1} .

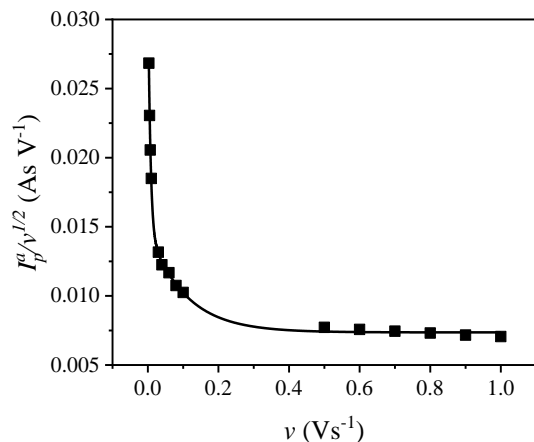


Figura 3.1.4.7. Dependencia de la intensidad de corriente de pico anódica/raíz de la velocidad de barrido vs., velocidad de barrido (3, 5, 7, 10, 30, 40, 60, 80, 100, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs^{-1}), en presencia de 0.1M de urea.

Por otra parte, la pendiente de Tafel se puede determinar en la parte ascendente del voltamperograma lineal (Figura 3.1.4.8) y empleando la ecuación de Tafel (3.1.4.1) [31, 32]. El valor calculado fue de 50 mVdec^{-1} a una velocidad de barrido de 3 mVs^{-1} . Para una velocidad 30 mVs^{-1} la pendiente de Tafel es de 41 mVdec^{-1} . Esta pendiente de Tafel baja indica una cinética rápida de oxidación de urea sobre el compuesto (electrocatalizador). La corriente de intercambio para la urea calculada de la extrapolación empleando la ecuación 3.1.4.1 fue $i_0 = 3.5 \times 10^{-11} \text{ A cm}^{-2}$.

$$E = b \log I + a \quad (3.1.4.1)$$

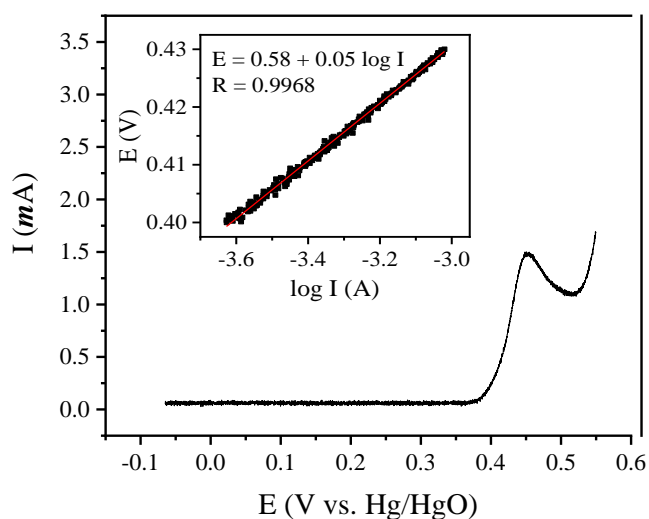


Figura 3.1.4.8. Voltamperograma lineal en 5 M KOH + 0.1 M de urea en un intervalo de potenciales de -0.065 V a 0.55 V y a una velocidad de barrido de 3 mVs^{-1} .

También se realizó el análisis de las dependencias del potencial de pico con la velocidad de barrido de potencial y se muestra en las Figuras 3.1.4.9 a 3.1.4.11. En un intervalo de velocidades de barrido de 3 a 100 mVs^{-1} , para E_p vs., v , se obtiene una dependencia exponencial (Figura 3.1.4.9 (a)). En tanto, que de la dependencia de E_p^a vs., $\log v$ se observa una dependencia lineal con una pendiente de 0.0114 s^{-1} (Figura 3.1.4.9 (b)). Para un amplio intervalo de velocidades de barrido (3 a 1000 mVs^{-1}) la dependencia de E_p^a vs., v (Figura 3.1.4.10 (a)) presenta un comportamiento exponencial similar al obtenido en la Figura 3.1.4.9 (a). Sin embargo, E_p^a vs., $\log v$ es lineal para velocidades mayores a 500 mVs^{-1} (Figura 3.1.4.10 (b) y 3.1.4.11). Esto indica que el proceso de oxidación está limitado cinéticamente.

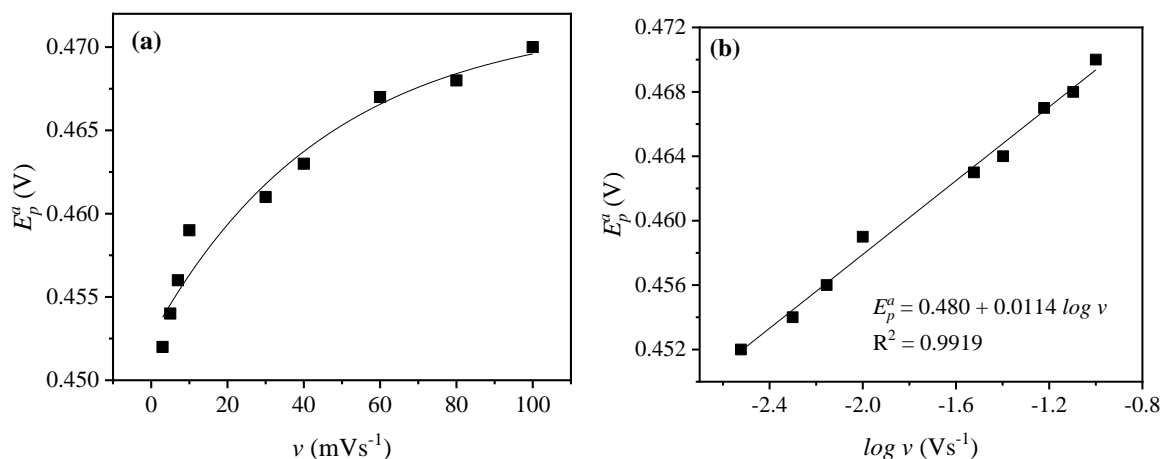


Figura 3.1.4.9. Dependencia de potencial de pico anódico de 0.1 M urea vs., (a) velocidad de barrido 3, 5, 7, 10, 30, 40, 60, 80 y 100 mVs^{-1} y (b) $\log v$.

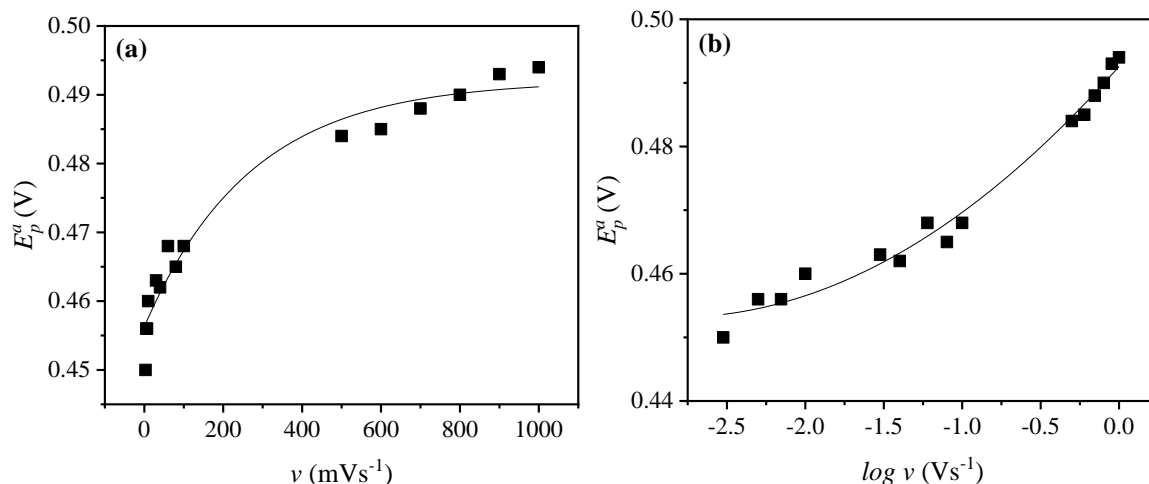


Figura 3.1.4.10. Dependencia de potencial de pico anódico de 0.1 M urea vs., (a) velocidad de barrido 3, 5, 7, 10, 30, 40, 60, 80, 100, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs^{-1} y (b) $\log v$.

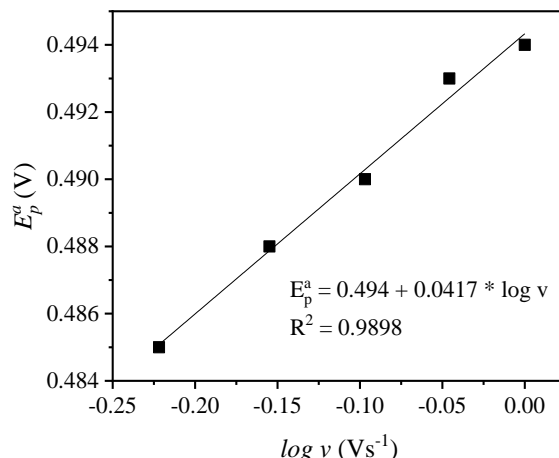


Figura 3.1.4.11. Dependencia de potencial de pico anódico de 0.1 M urea vs., logaritmo de la velocidad de barrido 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs⁻¹.

De la dependencia de E_p^a vs., $\log v$ mostrada en la Figura 3.1.4.11, se calculó el coeficiente de transferencia de carga (α), empleando la ecuación 3.1.4.2. [40,47,48].

$$E_p = \frac{2.303 RT}{2\alpha n_a F} \log v + \text{constante} \quad (3.1.4.2)$$

en donde n_a es el número de electrones ($n_a = 1$), F , R y T tienen el mismo valor que en la ecuación 3.1.2.5. El valor calculado fue $\alpha = 0.72$.

Por otra parte, empleando la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 3.1.4.3) [49,50] y la dependencia I_p vs., $v^{1/2}$ (Figura 3.1.4.5), se determinó el coeficiente de difusión (D_{urea}) para la reacción de oxidación de la urea

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n[(1 - \alpha)n_0]^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (3.1.4.3)$$

En donde n_0 es el número de electrones de la etapa determinante ($n_0 = 1$), n es el número de electrones transferidos ($n = 6$), A es el área geométrica del electrodo ($A = 0.473 \text{ cm}^2$) y C es la concentración de urea ($C = 1 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$). El valor calculado del coeficiente de difusión de urea D_{urea} fue $1.66 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. No obstante cuando se emplea A_{ESA} (1.25 cm^2) el valor de D_{urea} es de $2.39 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Por otra parte, la actividad y estabilidad del electrodo compuesto durante la oxidación de urea se estudió, mediante cronoamperometría. Esta técnica se emplea para medir la dependencia corriente-tiempo de un proceso electroquímico en un electrodo y nos da información sobre parámetros cinéticos y coeficientes de difusión. La cronoamperometría es una técnica que depende del tiempo en la que al electrodo de trabajo se le aplica un potencial

de onda cuadrada. El potencial E_1 se encuentra en la región donde no sucede ningún proceso faradaico y a un potencial E_2 la reacción tiene lugar (Figura 3.1.4.12 (a)). Cuando sucede el paso de potencial, las especies electroquímicamente activas se difunden a la superficie del electrodo de trabajo en función del potencial aplicado y la corriente faradaica cerca de la superficie decae con el tiempo a medida que se alcanza el límite de transporte de masa como se muestra en la Figura 3.1.4.12 (b).

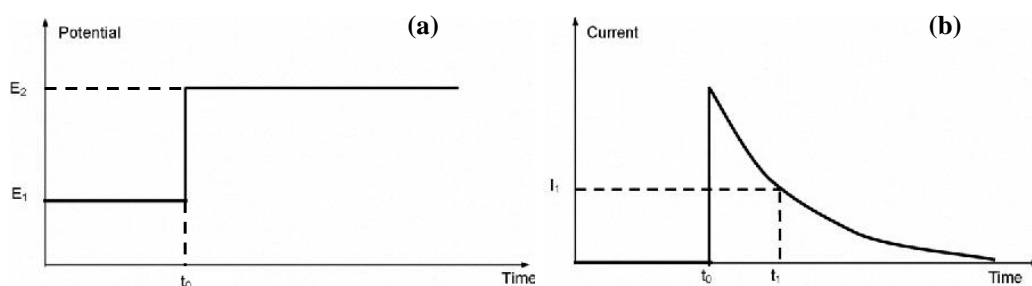


Figura 3.1.4.12. (a) Tipo de señal de potencial aplicado en cronoamperometría y (b) cronoamperograma de la respuesta corriente vs., tiempo [51].

Los estudios por cronoamperometría, en presencia de 0.1M urea, se realizaron, empleando el mismo electrodo, y aplicando una polarización a un potencial constante de 0.550 V durante 4 h. En la Figura 3.1.4.13 se presenta el cronoamperograma en donde se observa una disminución drástica de la intensidad de corriente ($I = 2.30$ mA) en los primeros 10 s. Después de este tiempo se mantuvo la intensidad de corriente prácticamente constante ($I = 2.29$ mA). Esto último indica que la reacción de oxidación de urea transcurre de forma constante.

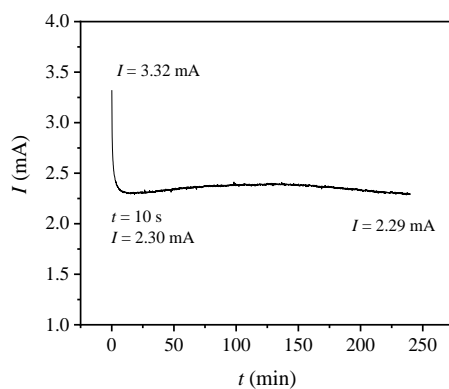


Figura 3.1.4.13. Cronoamperometría en 5M KOH + 0.1 M urea a un potencial de 0.550 V durante 4 h.

La dependencia I vs., t durante el primer minuto de polarización, se muestra en la Figura 3.1.4.14. A partir de estos datos se graficó la dependencia I vs., $t^{-1/2}$ (Figura 3.1.4.15), la cual muestra una dependencia lineal con una pendiente de 0.00238 mAs^{-1} .

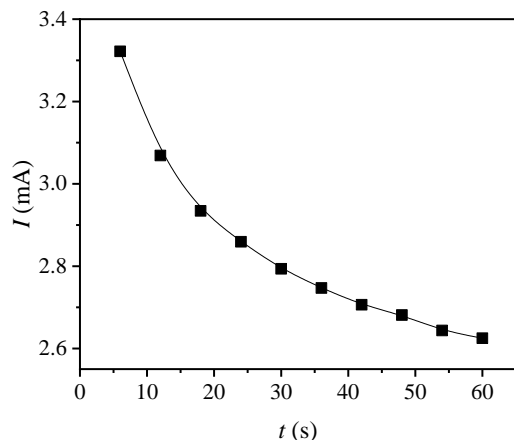


Figura 3.1.4.14. Cronoamperometría en 5 M KOH + 0.1M urea a un potencial de 0.550 V durante el primer min.

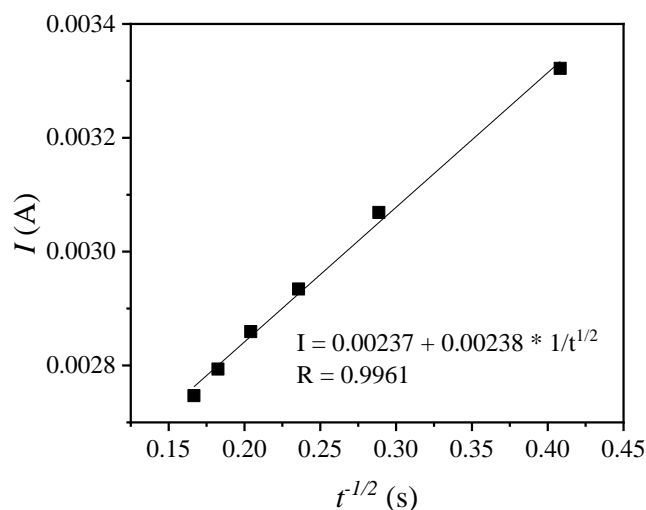


Figura 3.1.4.15. Dependencia de la intensidad de corriente vs., el inverso de la raíz del tiempo.

Empleando la pendiente de la Figura 3.1.4.15 y la ecuación de Cottrell (ecuación 3.1.4.4) [40], se calcula el coeficiente de difusión de la urea.

$$I = nFAD^{1/2} (t)^{-1/2}(\pi)^{-1/2}C \quad 3.1.4.4$$

Donde n es el número de electrones ($n = 6$), F es la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C/mol}$), A es el área geométrica del electrodo ($A = 0.473 \text{ cm}^2$), C es la concentración de urea ($C = 1 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^3$) y t el tiempo (s). El valor calculado de D_{urea} fue de $2.37 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor de coeficiente D_{urea} es similar al calculado por la ecuación 3.1.4.3 ($1.66 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). No obstante, al emplear A_{ESA} (1.25 cm^2) el valor de D_{urea} es de

$3.39 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor coincide al obtenido a partir de la dependencia I_p vs. $v^{1/2}$
 $D_{\text{urea}} = 2.39 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Después de la polarización, el electrodo fue lavado con abundante agua desionizada y se deja en un tubo secando a temperatura ambiente durante 3 días.

3.2. Segundo Uso: Respuesta electroquímica por VMC del electrodo compuesto G/TiO₂-β-Ni(OH)_{1.3}(SO₄)_{0.4} en 5 M KOH, después del primer uso y haber permanecido a temperatura ambiente 3 días.

El mismo electrodo se rehúsa nuevamente como electrodo de trabajo, con el objetivo de conocer su desempeño en medio básico de 5 M KOH y comparar sus parámetros electroquímicos con los obtenidos en el primer uso. Primero el electrodo fue estabilizado durante 30 ciclos a una velocidad de barrido de 30 mVs⁻¹. Los voltamperogramas mostrados en la Figura 3.2.1, corresponden al ciclo 30. En la Figura 3.2.1 (a) corresponde al segundo uso. Como se observa de esta figura, la forma de los voltamperogramas obtenidos después de la polarización y haber permanecido a temperatura ambiente por 3 días, son similares (Figuras 3.2.1 (a) y (b)); por lo que el proceso de óxido/reducción de las especies Ni²⁺/Ni³⁺, aun transcurre de acuerdo a la reacción descrita por la ecuación (3.1.1).

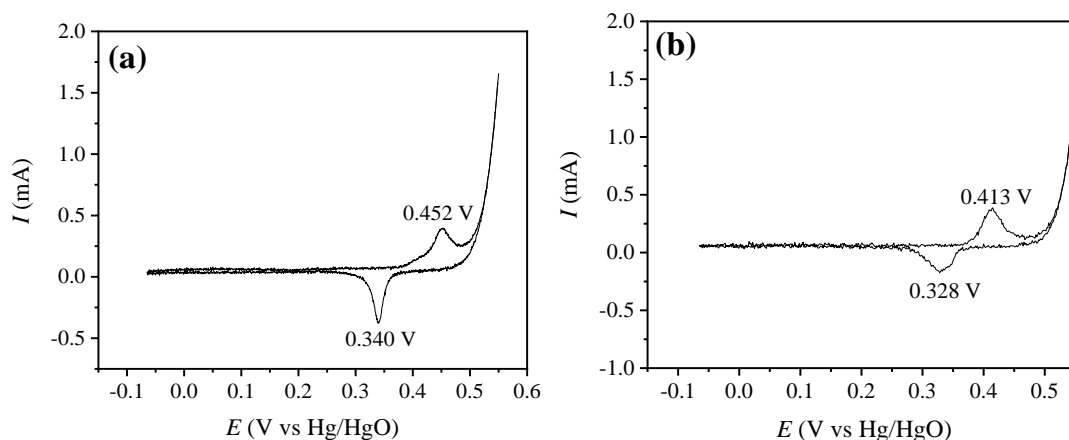


Figura 3.2.1. Respuesta electroquímica mediante VMC en 5 M KOH para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs⁻¹ (a) 2° uso y (b) 1° uso.

Los parámetros electroquímicos de este electrodo, se presentan en la Tabla 3.2.1. y se comparan con los del primer uso.

Tabla 3.2.1. Comparación de los parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica en 5 M KOH (PRIMERO Y SEGUNDO USO), en un intervalo de potenciales de -0.65 a 0.55 V a $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

Gráfica	E_p^a (V)	I_p^a (mA)	E_p^c (V)	I_p^c (mA)	Q_a (mC)	Q_c (mC)	ΔE (V)
(a) uso 2	0.452	0.393	0.340	-0.365	0.221	0.337	0.112
(b) uso 1	0.413	0.408	0.328	-0.185	0.331	0.290	0.085

Del análisis de los datos de esta tabla, se tiene que el potencial de pico anódico se desplaza 39 mV hacia potenciales más anódicos y el potencial de pico catódico se desplaza 12 mV. Mientras que, la intensidad de corriente anódica del electrodo (2° uso) disminuye ligeramente (4%) y la intensidad de corriente catódica aumentó en un 97% respecto a la intensidad de corriente del primer uso. Respecto a las cargas se tiene, que la carga anódica disminuyó el 33% en el segundo uso; mientras que, la carga catódica aumentó el 16%. Estas variaciones se pueden atribuir a que se alteró el número de sitios activos superficiales ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$) durante la polarización y ciclado en presencia de urea. Una ligera variación se obtuvo en el valor de ΔE en el segundo uso (112 mV) con respecto al primer uso. No obstante, la reacción continúa siendo cuasireversible.

Después de los estudios arriba descritos, el electrodo se lavó con abundante agua desionizada y se dejó a temperatura ambiente durante un día para ser usado por tercera ocasión.

3.3. Tercer uso: Voltamperometría cíclica y cronoamperometría del electrodo compuesto $G/\text{TiO}_2\text{-}\beta\text{-Ni(OH)}_{1.3}(\text{SO}_4)_{0.4}$ en 5 M KOH.

Este electrodo se rehúsa nuevamente (3° uso). Primero se estabiliza el electrodo por VMC en 5M KOH a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} durante 30 ciclos. La respuesta obtenida en el ciclo 30 se muestra en la Figura 3.3.1.

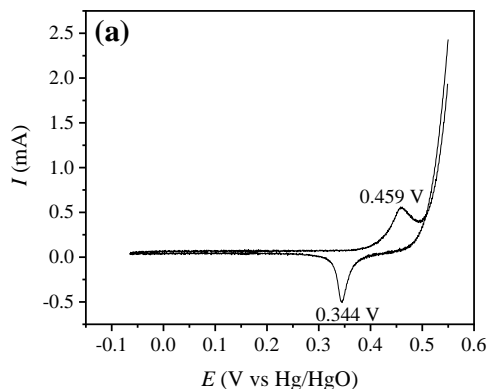


Figura 3.3.1. Respuesta electroquímica mediante VMC en 5 M KOH para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} .

En este voltamperograma se observa un pico de oxidación a 0.459 V y uno de reducción a 0.344 V atribuibles a las especies $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Los parámetros electroquímicos, se describen en la Tabla 3.3.1

Tabla 3.3.1. Parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica en 5 M KOH (TERCER USO), en un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V a $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

E_p^a (V)	I_p^a (mA)	E_p^c (V)	I_p^c (mA)	Q_a (mC)	Q_c (mC)	ΔE (V)
0.459	0.545	0.346	-0.497	0.286	0.445	0.113

De acuerdo a la tabla 3.3.1, los parámetros obtenidos del voltamperograma de la Figura 3.3.1, muestran una variación muy pequeña en comparación con los obtenidos en el segundo uso del electrodo (Tabla 3.2.1), por lo tanto, el electrodo sigue activo.

Después de la estabilización el electrodo, este se polarizó a un potencial constante de 0.550 V durante 2 h. en 5 M KOH (Figura 3.3.2). La corriente inicial observada como se muestra en la Figura fue de 2.49 mA. Durante los primeros 4 min. la corriente decrece rápidamente llegando a una intensidad de corriente de 2.18 mA, y decreciendo constantemente durante 120 min., hasta alcanzar una corriente final de 1.93 mA.

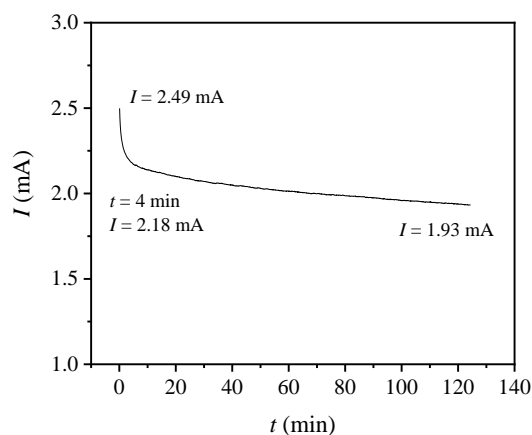


Figura 3.3.2. Cronoamperometría en 5 M KOH a un potencial de 0.550 V durante 2 h. empleando el electrodo compósito.

En la Figura 3.3.3, se comparan las cronoamperometrías para el electrodo compósito en 5 M KOH a dos potenciales diferentes (0.450 V y 0.550 V). Como es de esperarse la corriente de oxidación es mayor a un potencial más anódico. Esto debido a que a sobrepotenciales altos ocurren simultáneamente las reacciones de oxidación de urea y de descarga de oxígeno.

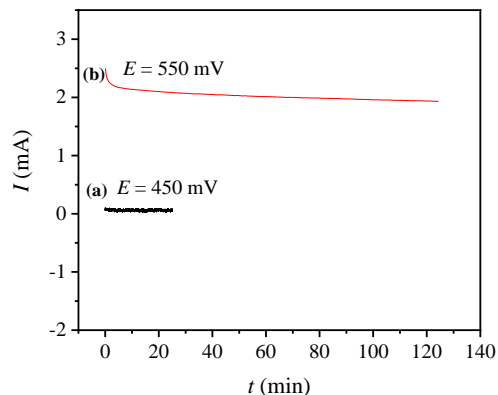


Figura 3.3.3. Cronoamperometría en 5 M KOH (a) $E = 0.450$ V durante 25 min. y (b) $E = 0.550$ V durante 2 h. empleando el electrodo compósito.

El electrodo después de ser polarizado se cicló nuevamente durante 10 ciclos en 5 M KOH a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} . Esto último con el objetivo de conocer el efecto de la polarización (en 5 M KOH) realizada a potenciales muy anódicos (0.550 V), en los parámetros electroquímicos. En la Figura 3.3.4 se muestra la respuesta de VMC del ciclo 10 donde se observan los picos de oxidación a $E_p = 0.453$ V y de reducción a $E_p = 0.341$ V.

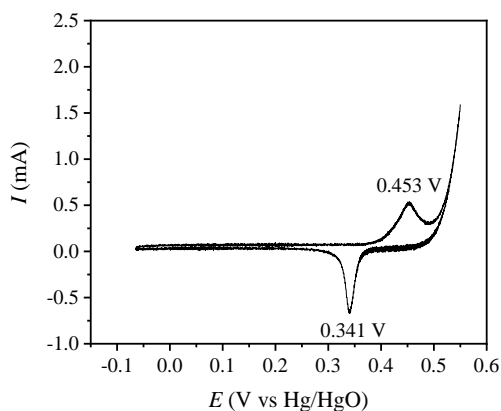


Figura 3.3.4. Respuesta electroquímica del electrodo compósito mediante VMC en 5 M KOH para un intervalo de potenciales de -0.065 V a 0.550 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} después de ser polarizado a $E = 0.550$ V durante 2 h. y 0.450 V durante 25 min.

En la Tabla 3.3.2, se presentan los respectivos parámetros electroquímicos durante el tercer uso del electrodo compósito después de la polarización en 5 M KOH.

Tabla 3.3.2. Comparación de los parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica del electrodo compósito en 5 M KOH (TERCER USO, después de polarización), en un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V a $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

	E_p^a (V)	I_p^a (mA)	E_p^c (V)	I_p^c (mA)	Q_a (mC)	Q_c (mC)	ΔE (V)
AP	0.459	0.545	0.346	-0.497	0.286	0.445	0.113
DP	0.453	0.514	0.339	-0.655	0.386	0.554	0.114

AP. Antes de polarización

DP. Después de polarización

De estos resultados se puede observar que el electrodo continúa activo y no se observan cambios significativos en sus parámetros electroquímicos después de continuos usos, ya que el valor de ΔE permanece prácticamente constante. La carga anódica (0.386 mC) y catódica (0.554 mC) corresponden a valores después de aplicar la polarización. Es decir, se incrementaron aproximadamente un 30%, probablemente debido a una mayor dispersión de los sitios activos de forma más homogénea en la superficie del electrodo de grafito.

En la Figura 3.3.5 se superponen los cronoamperogramas en 5 M KOH (Figura 3.3.2) y 5 M KOH + 0.1 M de urea a 0.550 V. El cronoamperograma (a) corresponde al medio básico 5 M KOH (fondo). La curva (b) corresponde a la respuesta en presencia de 0.1 M de urea. Como se observa, la intensidad de corriente es más alta y estable cuando transcurre la reacción de oxidación de urea y simultáneamente la reacción de desprendimiento de oxígeno.

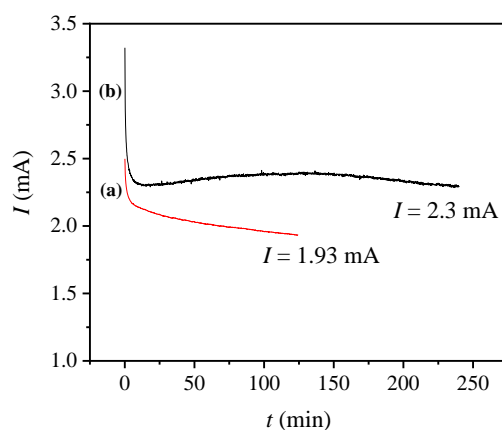


Figura 3.3.5. Cronoamperometría en (a) 5 M KOH (I_L) durante 2 h. $E = 0.550 \text{ V}$ y (b) 5 M KOH + 0.1 M urea durante 4 h. (I_{cat}). $E = 0.550 \text{ V}$.

La actividad electrocatalítica aparente para las reacciones de oxidación de urea y de desprendimiento de oxígeno (I_{cat}/I_L) [46,36] se representa en la Figura 3.3.6.

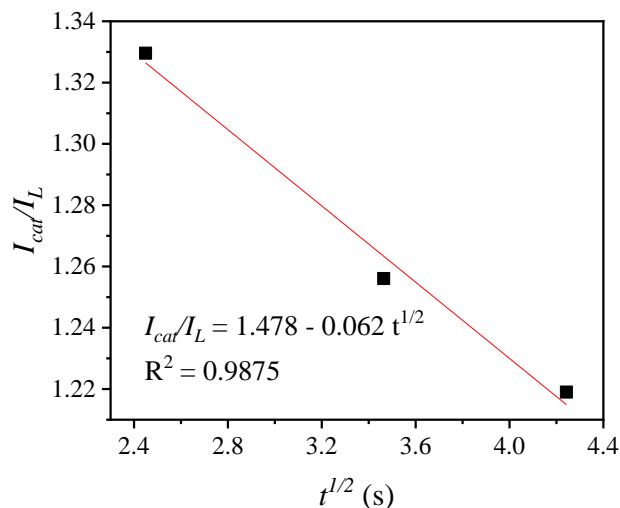


Figura 3.3.6. Dependencia I_{cat}/I_L vs., $t^{1/2}$ del electrodo compuesto obtenida a partir de datos de la Fig. 3.3.5.

De este gráfico se determina la constante de velocidad del proceso catalítico (k) empleando la ecuación 3.3.1. [46].

$$I_{cat}/I_L = \pi^{1/2} k^{1/2} C^{1/2} t^{1/2} \quad (3.3.1)$$

En donde $\pi^{1/2} = 1.77$, I_{cat}/I_L es la actividad electrocatalítica de las reacciones de oxidación de urea y de desprendimiento de oxígeno, C es la concentración ($C^{1/2} = 0.01 \text{ mol/cm}^3$) y t el tiempo. $k = 12.23 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ resultó ser el valor calculado. Este valor resulta menor en 4 ordenes al reportado ($3.6 - 5.4 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ por [19]). Posiblemente el bajo valor de k es debido a que a 0.550 V predomina la descarga de oxígeno.

El electrodo se lava con abundante agua desionizada y se deja secando a temperatura ambiente durante 20 h.

3.4. Cuarto uso: Respuesta electroquímica del electrodo compuesto G/TiO₂-β-Ni(OH)_{1.3}(SO₄)_{0.4} en 5M KOH, después del tercer uso y haber permanecido a temperatura ambiente durante 20 h.

Después de ser usado el mismo electrodo en tres ocasiones y permanecer 20 h a temperatura ambiente, se realizó la estabilización del mismo por VMC durante 30 ciclos en 5 M KOH a una velocidad de barrido de 30 mVs⁻¹. En la Figura 3.4.1 se muestra el ciclo 30. En esta Figura se observan un pico de oxidación a $E_p = 0.464 \text{ V}$ y un pico de reducción a $E_p = 0.343 \text{ V}$. Estos picos continúan perteneciendo al sistema del par redox Ni(OH)₂/NiOOH.

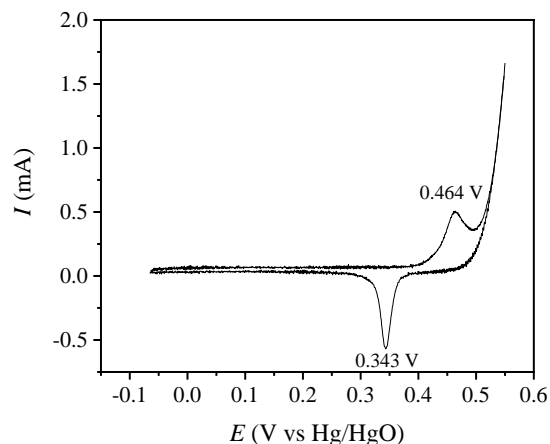


Figura 3.4.1. Respuesta electroquímica del electrodo compuesto mediante VMC en 5 M KOH para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.550 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs⁻¹.

En la tabla 3.4.1 se muestran los parámetros electroquímicos de la Figura 3.4.1.

Tabla 3.4.1. Comparación de los parámetros electroquímicos del electrodo compuesto de la respuesta voltamperométrica en 5 M KOH (CUARTO Y TERCER USO), en un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V a $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

USO	E_p^a (V)	I_p^a (mA)	E_p^c (V)	I_p^c (mA)	Q_a (mC)	Q_c (mC)	ΔE (V)
4° uso	0.464	0.489	0.343	-0.552	0.251	0.498	0.121
3° uso	0.459	0.545	0.346	-0.497	0.286	0.445	0.113

No se observan cambios significativos en sus parámetros de acuerdo con la comparación con los valores después de permanecer a temperatura ambiente durante 20 h.

Después del estudio descrito anteriormente, el electrodo se lava con abundantemente agua desionizada y se deja secar por 7 días a la atmósfera.

3.5. Quinto Uso: Voltamperometría cíclica y cronoamperometría del electrodo compuesto G/TiO₂-β-Ni(OH)_{1.3}(SO₄)_{0.4} en 5M KOH y en presencia de 0.1 M de urea después de 4 usos consecutivos y haber permanecido a temperatura ambiente durante 7 días.

Para conocer la eficiencia y actividad catalítica del electrodo compuesto en la reacción de oxidación de urea. El mismo electrodo después de ser usado en 4 ocasiones se estabiliza primero en 5 M KOH durante 30 ciclos a una velocidad de 30 mVs⁻¹. En la Figura 3.5.1 se

representa el voltamperograma para el ciclo 30. Se observan los picos, que indican el par redox $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ de acuerdo a la ecuación 3.1.1. [52].

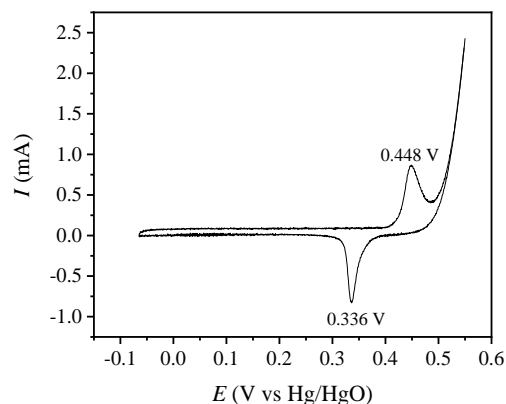
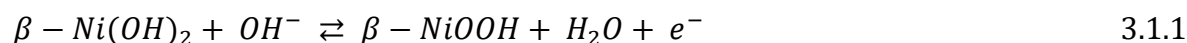


Figura 3.5.1. Respuesta electroquímica del electrodo compuesto mediante VMC en 5 M KOH para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.550 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} .

En la Tabla 3.5.1, se muestran los respectivos parámetros electroquímicos.

Tabla 3.5.1. Comparación de los parámetros electroquímicos del electrodo compuesto de la respuesta voltamperométrica en 5 M KOH (QUINTO, CUARTO Y PRIMER USO), en un intervalo de potenciales de -0.65 a 0.55 V a $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

USO	E_p^a (V)	I_p^a (mA)	E_p^c (V)	I_p^c (mA)	Q_a (mC)	Q_c (mC)	ΔE (V)
5° uso	0.448	0.857	0.336	-0.809	0.592	0.645	0.112
4° uso	0.464	0.489	0.343	-0.552	0.251	0.498	0.121
1° uso	0.413	0.408	0.328	-0.185	0.331	0.290	0.085

Al comparar los resultados de esta Tabla 3.5.1, se observa un cambio en los mismos. El E_p^a y E_p^c se desplazan hacia valores más anódicos y los I_p^a e I_p^c aumentan considerablemente para el proceso electroquímico de las especies $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. Al comparar las cargas catódicas del quinto uso (0.645 mC) con la carga del primer uso (0.290 mC) la carga catódica se incrementa 2.2 veces. Esto se puede atribuir a cambios morfológicos, de cristalinidad y a una mayor dispersión de las especies activas ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$) de forma más uniforme.

Para la reacción de descarga de oxígeno la pendiente de Tafel calculada para $v = 3 \text{ mVs}^{-1}$ fue de 0.057 V dec^{-1} (Figura 3.5.2). Al comparar los valores de las pendientes de Tafel obtenidas a dos velocidades diferentes de 30 mVs^{-1} (Figura 3.1.3) y 3 mVs^{-1} (Figura

3.5.2) para el electrodo en el primer uso (0.058 Vdec^{-1}) y del electrodo envejecido (0.057 Vdec^{-1}), no se observa variación en su valor. La corriente de intercambio calculada empleando la ecuación 3.5.1 y $\text{ESA} = 2.5 \text{ cm}^2$ fue de $1.32 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$. Este valor es del mismo orden al reportado por [53] y superiores a los reportados por [54, 55]. La corriente de intercambio calculada fue de $1.3 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$.

$$E = b \log i + a$$

3.5.1

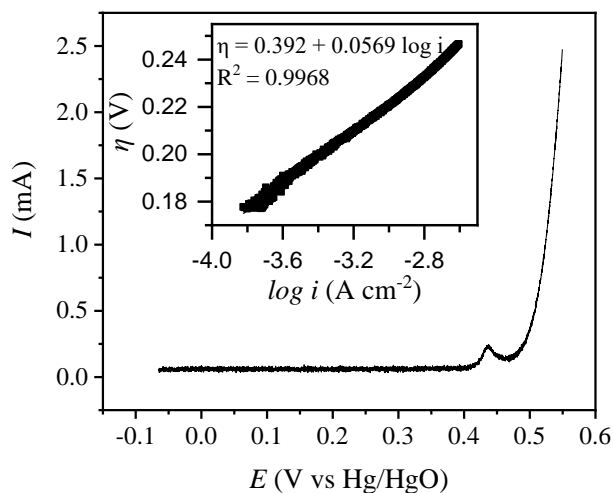


Figura 3.5.2. Voltamperograma lineal de electrolito fondo (5 M KOH) en un intervalo de potenciales de -0.065 V a 0.550 V y a una velocidad de barrido de 3 mVs^{-1} .

Después de la estabilización del electrodo, se adicionó urea, para estudiar la respuesta electroquímica del electrodo compuesto envejecido. En la Figura 3.5.3 se muestran los voltamperogramas cíclicos en electrolito fondo (a) y en presencia de 0.1 M de urea (b). En 5 M KOH aparece el pico de oxidación a $E_p = 0.448 \text{ V}$ que es atribuible a la oxidación de Ni(OH)_2 y formación de NiOOH , mientras que, en presencia de urea, el pico de oxidación se desplazó 56 mV hacia potenciales más anódicos ($E_p = 0.504 \text{ V}$). El notable incremento en la corriente, se atribuye a la oxidación electrocatalítica de la urea de acuerdo a las reacciones descritas en las ecuaciones (3.1.3.1) y (3.1.3.2). En la Figura 3.5.4, se comparan las respuestas voltamperométricas de los electrodos después de diferentes usos, en presencia de 0.1 M de urea. Electrodo envejecido (a) y primer uso del electrodo (b).

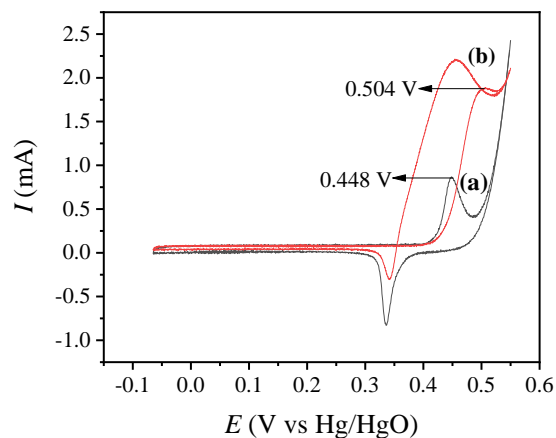


Figura 3.5.3. Respuesta electroquímica mediante VMC en (a) 5 M KOH y (b) 5 M KOH + 0.1 M de urea para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs⁻¹.

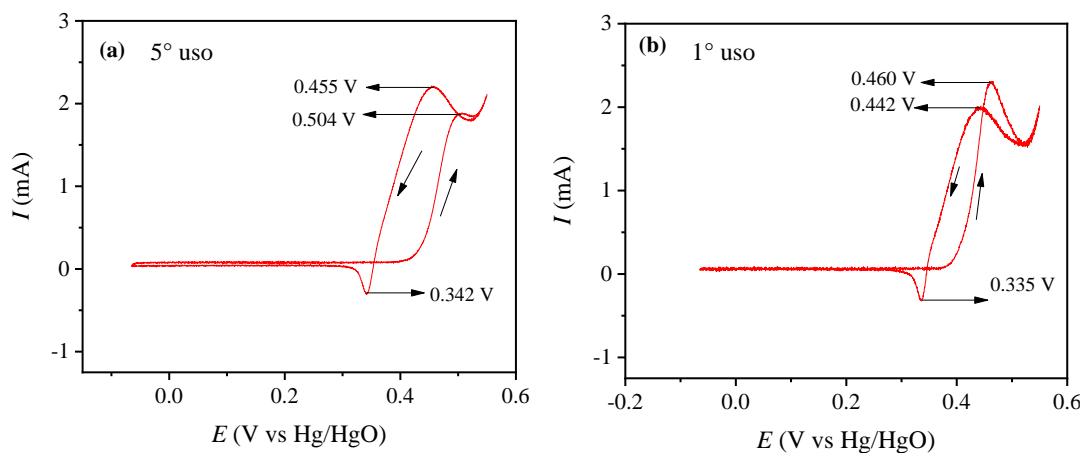


Figura 3.5.4. Comparación de la respuesta electroquímica del electrodo compuesto mediante VMC en 5 M KOH + 0.1 M urea para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs⁻¹ (a) 5° uso y (b) 1° uso.

En la tabla 3.5.2 se muestra la comparación de los parámetros electroquímicos de los voltamperogramas de la Figura 3.5.4. Para el uso 5 y el uso 1. Se observa, que los valores de E_p^{af} y E_p^{ar} se desplazan en 44 y 13 mV hacia potenciales más anódicos respectivamente, mientras que E_p^c permanece prácticamente constante. La intensidad de corriente (I_p^{af}) disminuye un 18%, mientras que I_p^{ar} aumenta 10.6%. Por otro lado, la carga catódica aumentó un 11 % respecto al primer uso, lo cual puede atribuirse a cambios en la composición y morfología superficial del compuesto.

Tabla 3.5.2. Comparación de parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica en 5 M KOH y en presencia de 0.1 M urea (QUINTO Y PRIMER USO), en un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V. $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

Gráfica	E_p^{af}	I_p^{af}	E_p^{ar}	I_p^{ar}	E_p^c	I_p^c	Q_c (mC)	ΔE (V)
(a) 1° uso	0.460	2.29	0.442	1.98	0.335	-0.310	0.251	0.125
(b) 5° uso	0.504	1.86	0.455	2.19	0.342	-0.288	0.278	0.162

$$I_p^{af}/I_p^{ar} = 1.15 \text{ (1° uso)}$$

$$I_p^{ar}/I_p^{af} = 0.85 \text{ (5° uso)}$$

El coeficiente de envenenamiento (I_p^f/I_p^r) calculado para el primer uso es de 1.15 y para el quinto uso de 0.85, por lo tanto, la capacidad de regeneración superficial del electrocatalizador (NiOOH) disminuyó el 15% en el electrodo envejecido.

Al comparar las voltamperometrías lineales a la misma velocidad de barrido (3 mV/s) de dos usos diferentes (Figura 3.5.5), se observa un cambio notable en la forma de las curvas, y en la intensidad de corriente de oxidación de urea. I_p^a de la urea, decrece alrededor de un 20 %. En tanto que, el potencial de pico E_p de oxidación de urea es más anódico en 38 mV con respecto al primer uso. Además, se observa que las reacciones de oxidación de urea y descarga de oxígeno ocurren a potenciales cercanos.

En la Figura 3.5.6, se muestran las respuestas de los voltamperogramas lineales de 0.1 M de urea a diferentes velocidades de barrido de potencial.

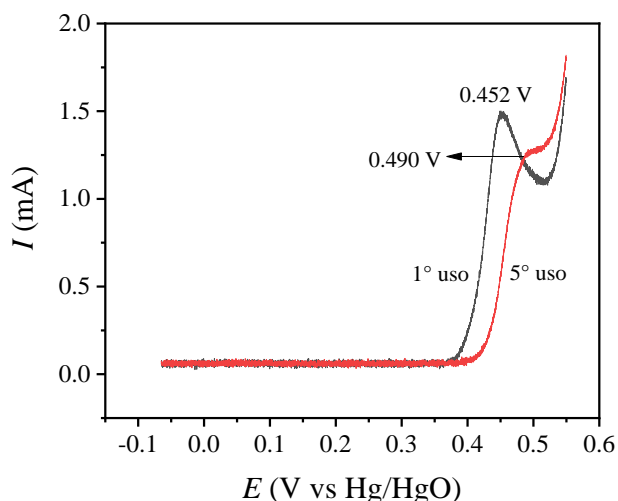


Figura 3.5.5. Voltamperogramas lineales del electrodo compuesto en 5M KOH + 0.1M urea en un intervalo de potenciales de -0.065 V a 0.550 V y a una velocidad de barrido de 3 mVs^{-1} para el 5° y 1° uso.

Por otra parte, para una intensidad de corriente de alrededor de 1.3 mA como se muestra en la Figura 3.5.6 (a), la descarga de oxígeno se inicia a un potencial de 0.510 V, en tanto que, para el electrodo fresco se inicia a 0.538 V (Figura 3.5.6 (b)).

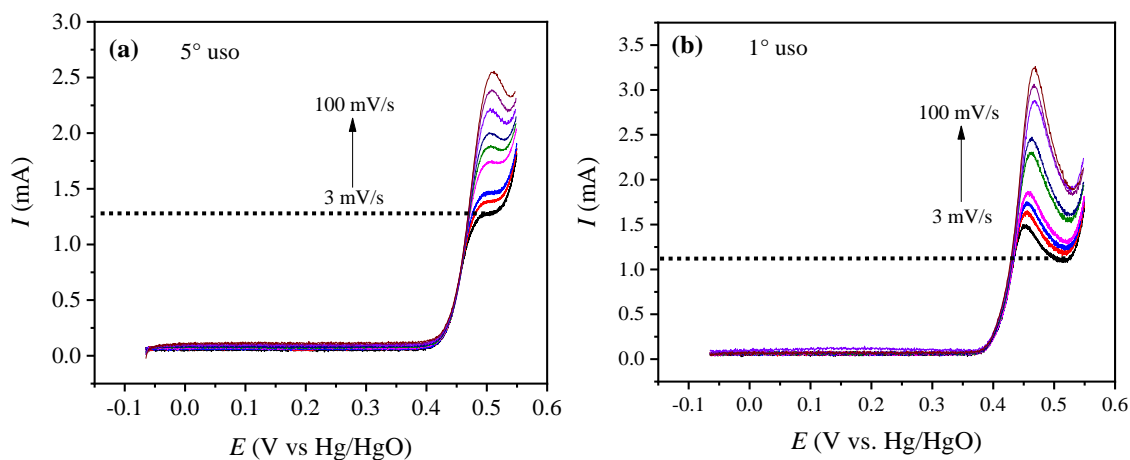


Figura 3.5.6. Voltamperogramas lineales del electrodo compuesto en 5 M KOH + 0.1 M de urea en un intervalo de potenciales de -0.065 V a 0.550 V y a diferentes velocidades de barrido (a) 5° uso a 3, 5, 7, 20, 30, 40, 60, 80 y 100 mVs⁻¹ y (b) 1° uso a 3, 5, 7, 10, 30, 40, 60, 80 y 100 mVs⁻¹ en presencia de 0.1 M urea.

Con el objetivo de determinar parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de urea, se estudió la respuesta voltamperométrica de 0.1 M de urea a diferentes velocidades de barrido de potencial (Figuras. 3.5.7 y 3.5.8).

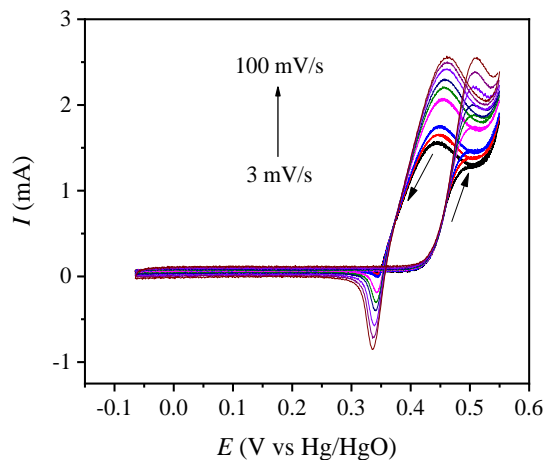


Figura 3.5.7. Respuesta electroquímica del electrodo compuesto mediante VMC en 5 M KOH + 0.1 M urea para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a diferentes velocidades de barrido 3, 5, 7, 20, 30, 40, 60, 80 y 100 mVs⁻¹.

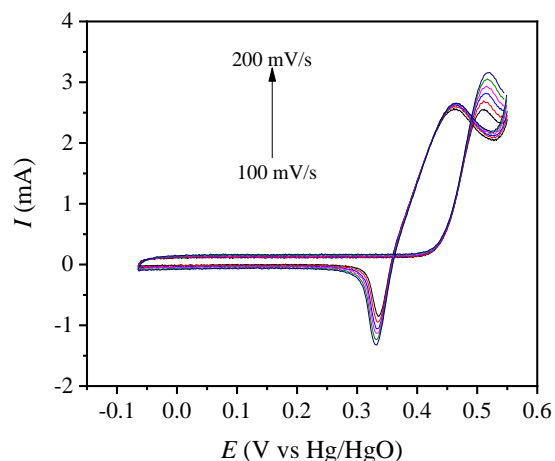


Figura 3.5.8. Respuesta electroquímica del electrodo compuesto mediante VMC en 5 M KOH +0.1 M urea para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a diferentes velocidades de barrido 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mVs^{-1} .

Los parámetros electroquímicos para diferentes velocidades de barrido de potencial de 3 a 200 mVs^{-1} , se presentan en la tabla 3.5.3.

Tabla 3.5.3. Parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica en 5 M KOH (QUINTO USO), en presencia de 0.1 M urea en un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.550 V a diferentes velocidades de barrido.

v (mVs^{-1})	E_p^{af} (V)	I_p^{af} (mA)	E_p^{ar} (V)	I_p^{ar} (mA)
3	0.492	1.26	0.443	1.55
5	0.494	1.36	0.447	1.65
7	0.497	1.46	0.448	1.76
20	0.504	1.72	0.455	2.05
30	0.505	1.86	0.455	2.20
40	0.506	2.0	0.458	2.30
60	0.508	2.21	0.459	2.41
80	0.509	2.37	0.461	2.48
100	0.511	2.53	0.462	2.55
120	0.513	2.69	0.462	2.58
140	0.514	2.80	0.463	2.62
160	0.515	2.92	0.463	2.63
180	0.516	3.03	0.465	2.65
200	0.517	3.14	0.464	2.65

De acuerdo a los valores de la tabla 3.5.3. A medida que aumenta la velocidad de barrido de 3 a 200 mVs^{-1} , el potencial de pico anódico (E_p^{af}) se desplazó 25 mV hacia potenciales más anódicos y E_p^{ar} 21 mV. Mientras que la intensidad de corriente anódica (I_p^{ar}) y catódica (I_p^{ar}) aumentaron el 70 y 41%, respectivamente.

Del análisis de las dependencias de la intensidad de corriente en función de la velocidad de barrido para 3, 5, 7, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mVs^{-1} , se obtiene una dependencia exponencial (Figura 3.5.9 (a)). Mientras que I_p^a vs., $v^{1/2}$ presenta una dependencia lineal con una pendiente de 0.0047 AsV^{-1} (Figura 3.5.9 (b)). Este comportamiento indica que el proceso está regido por difusión de la urea.

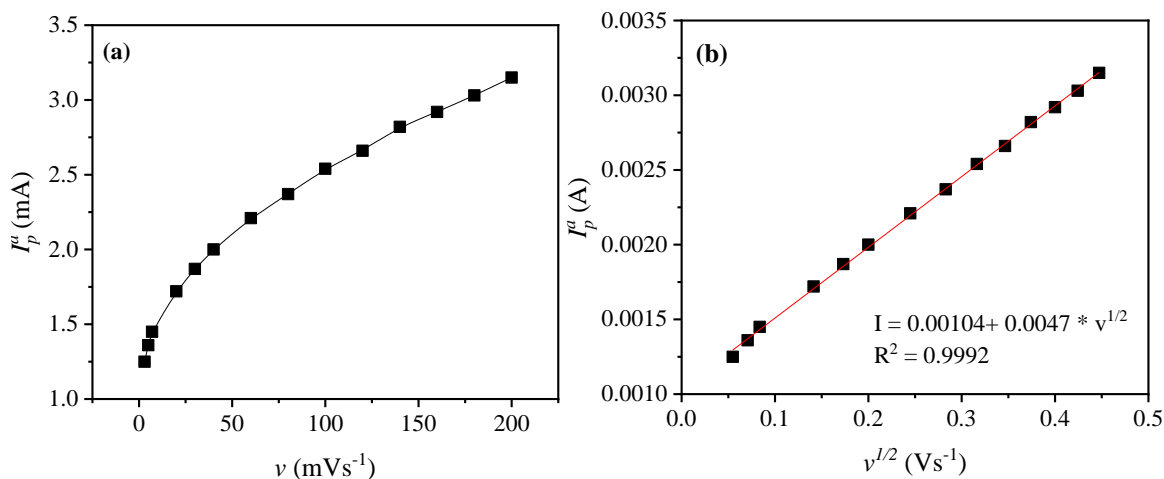


Figura 3.5.9. Dependencia de la intensidad de corriente de pico anódico de 0.1 M urea vs., (a) velocidad de barrido 3, 5, 7, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mVs^{-1} y (b) I_p^a vs $v^{1/2}$.

En la Figura 3.5.10 se muestra la dependencia del logaritmo de la intensidad de pico anódico vs., logaritmo de la velocidad de barrido en un intervalo de 3 a 200 mVs^{-1} . En esta Figura se observan dos dependencias lineales, una a velocidades bajas (3-40 mVs^{-1}) y otra a velocidades altas (40-200 mVs^{-1}) con valores de pendientes de 0.178 y 0.283 AsV^{-1} , respectivamente. Lo que indica la complejidad de la reacción de oxidación de urea sobre el material compósito. Estas dependencias lineales también fueron observadas en el primer uso del composite, para el mismo sistema (Figura 3.1.4.6).

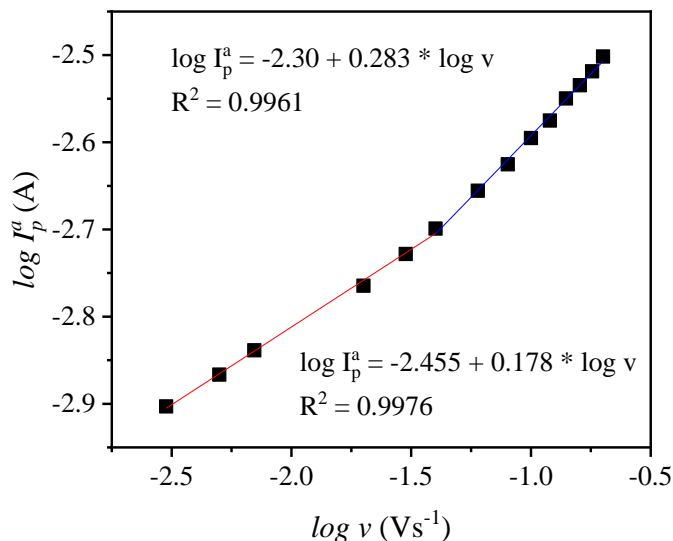


Figura 3.5.10. Dependencia del logaritmo de la intensidad de corriente anódica de 0.1 M de urea vs., logaritmo de la velocidad de barrido a 3, 5, 7, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mVs^{-1} .

Las dependencias del potencial de pico en función de la velocidad de barrido de potencial a 3, 5, 7, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mVs^{-1} se muestran en la Figura 3.5.11. En la dependencia E_p vs., v (Figura 3.5.11 (a)), se observa una dependencia exponencial. En tanto que, la dependencia E_p vs., $\log v$, presenta linealidad en un intervalo de velocidades de 100 a 200 mVs^{-1} (Figura 3.5.11 (b)).

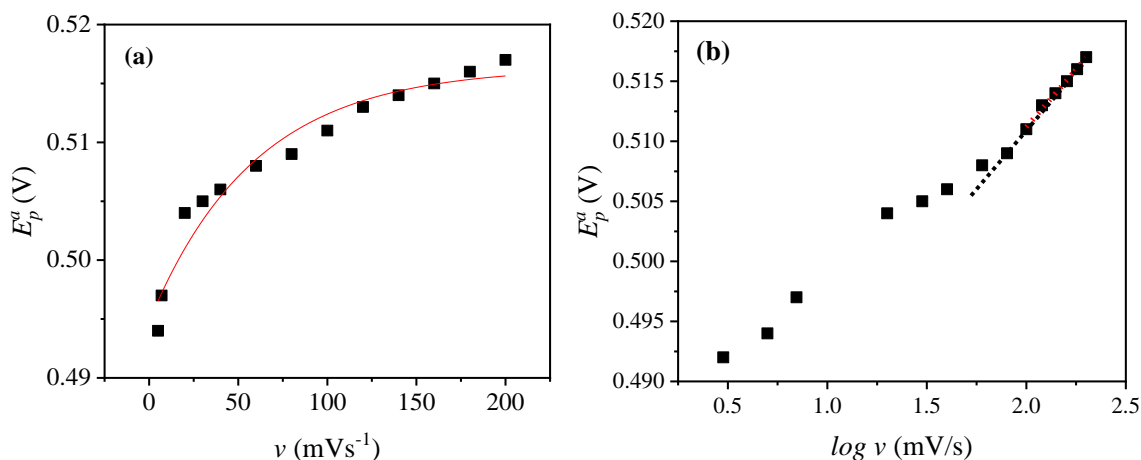


Figura 3.5.11. Dependencia del potencial de pico anódico de 0.1 M urea vs., (a) velocidad de barrido 3, 5, 7, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mVs^{-1} y (b) $\log v$.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente en la Figura 3.5.11 (b), a velocidades de barrido de potencial $> 100 \text{ mVs}^{-1}$ la dependencia E_p vs., $\log v$ es lineal (Figura 3.5.12)

con una pendiente de 0.0191 s^{-1} , lo que indica que el proceso de oxidación de urea es controlado cinéticamente.

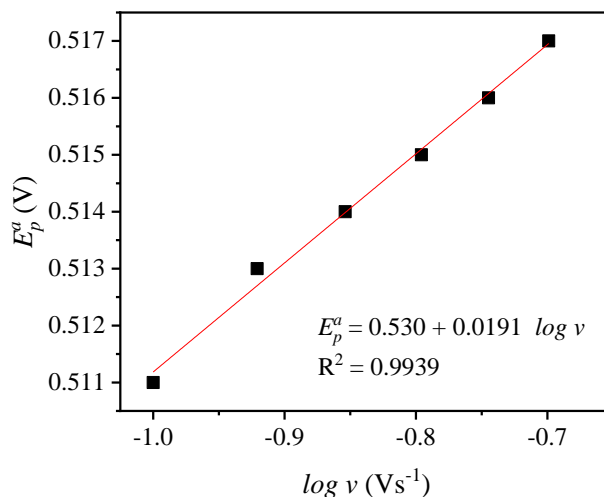


Figura 3.5.12. Dependencia del potencial de pico anódico de 0.1 M urea vs logaritmo de la velocidad de barrido 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mVs^{-1} .

Para la reacción de oxidación de urea, la pendiente de Tafel en el intervalo cinético 0.43 – 0.45 V para el electrodo envejecido obtenida a una velocidad de barrido de 3 mVs^{-1} fue de 45 mVdec^{-1} (22.3 decV^{-1}) (Figura 3.5.13). La pendiente de Tafel resulto ser similar a la obtenida con el electrodo del primer uso (0.05 Vdec^{-1}) como se describe en el inserto de la Figura (3.1.4.8). Esto último indica que el mecanismo de la reacción de oxidación no cambia cuando el electrodo compuesto es envejecido. La corriente de intercambio aparente es obtenida por extrapolación de la dependencia lineal, empleando la ecuación 3.5.2. [56] $i_0 = 5.5 \times 10^{-14} \text{ A cm}^{-2}$.

$$E = b \log i + a \quad 3.5.2$$

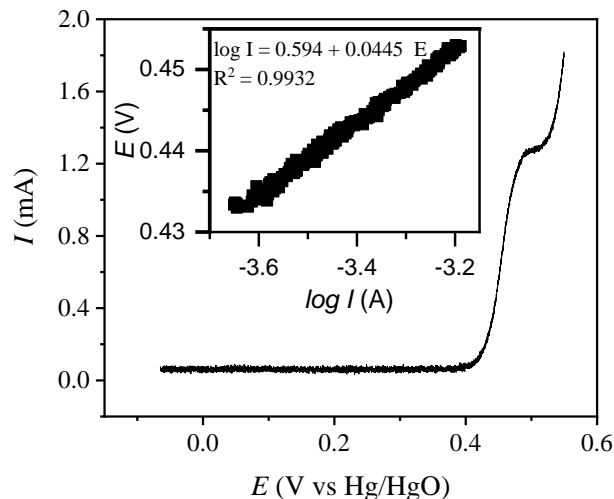


Figura 3.5.13. Voltamperograma lineal en 5 M KOH + 0.1 M urea en un intervalo de potenciales de -0.065 V a 0.550 V y a una velocidad de barrido de 3 mVs^{-1} en presencia de urea.

Además, empleando la dependencia I_p vs. $v^{1/2}$ (Figura 3.5.9 (b)) y la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 3.5.3) [49,50], se determinó el coeficiente de difusión de la urea durante la oxidación (D_{urea}).

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n [(1 - \alpha) n_0]^{\frac{1}{2}} A C D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad 3.5.3$$

en donde, n_0 , n , A y C tienen el mismo valor que en la ecuación 3.1.4.2, y $\alpha = 0.78 \text{ s}^{-1}$. El valor calculado del coeficiente de difusión de urea (D_{urea}) fue $1.39 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor es del mismo orden que el calculado en el primer uso. No obstante es menor en 1.2 veces respecto al primer uso del electrodo ($D_{urea} = 1.66 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Considerando la superficie electroquímicamente activa (ESA), $D_{urea} = 2.67 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Después del estudio a diferentes velocidades en presencia de urea, en el mismo medio se polarizó el electrodo a potencial constante de 0.450 V durante 30 min. (Figura 3.5.14). Como se observa en el cronoamperograma I vs. t (Figura 3.5.14) la intensidad de corriente decrece un 50% de 0.12 a 0.437 mA, como resultado del consumo gradual de moléculas de urea en la interface entre el electrolito y el electrodo.

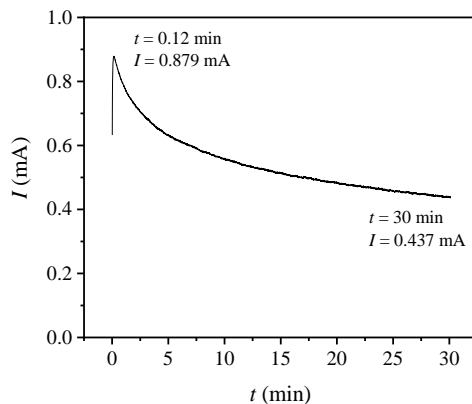


Figura 3.5.14. Cronoamperometría en 5M KOH + 0.1M urea a $E = 0.450$ V durante 30 min..

En la Figura 3.5.15 (A) se presenta la comparación de los cronoamperogramas a $E = 0.450$ V en 5 M KOH (curva (a)) durante 25 min. y en presencia de 0.1 M urea (curva (b)) durante 30 min.. En tanto que, la reacción de oxidación de urea ocurre a un potencial de 0.450 V, la intensidad de corriente es mayor en la curva (b). Por otra parte, en la Figura 3.5.15 (B) se presenta la dependencia $\frac{I_{cat}}{I_L}$ vs. $t^{1/2}$ donde se obtiene una dependencia lineal con una pendiente de 2.858 s⁻¹.

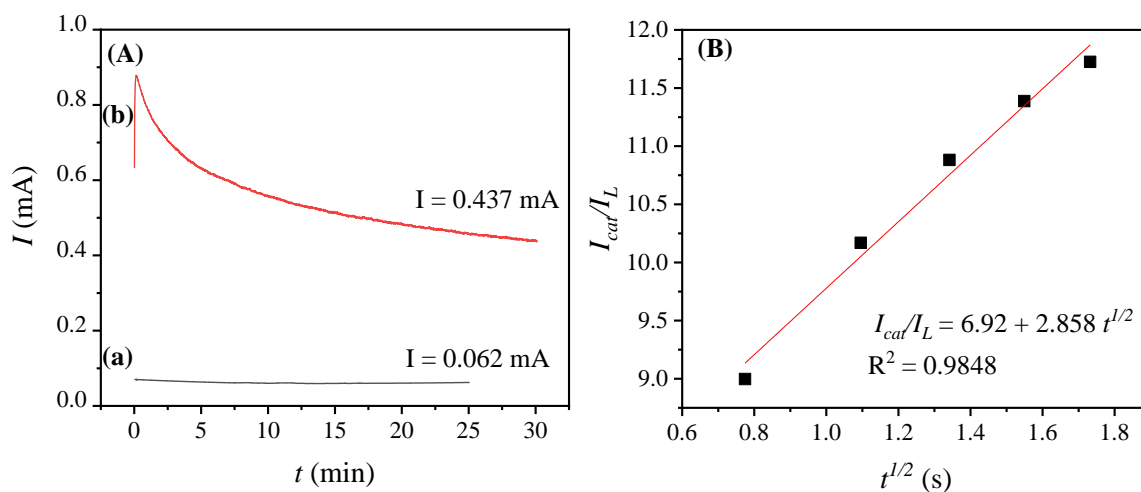


Figura 3.5.15. Cronoamperometría (a) en 5 M KOH durante 25 min. (tercer uso) a $E = 0.450$ V y (b) en 5 M KOH + 0.1 M urea durante 30 min. (quinto uso).

Empleando la pendiente de la Figura 3.5.15 (B) y la ecuación 3.5.3 [19], se determina la constante de velocidad catalítica (k) de la reacción de oxidación de urea.

$$I_{cat}/I_L = \pi^{1/2} k^{1/2} C^{1/2} t^{1/2} \quad (3.5.3)$$

En donde, C es la concentración de urea ($C^{1/2} = 0.01$ mol/cm³) y t el tiempo. El valor calculado es de $k = 2.6 \times 10^4$ cm³mol⁻¹s⁻¹.

Por otro lado, al realizar la polarización de urea a un potencial más anódico de 0.550 V, en el mismo medio (5 M KOH + 0.1 M de urea) durante 40 min. (Figura 3.5.16), ocurre simultáneamente la descarga de oxígeno y la oxidación de urea. Del cronoamperograma, se observa que la intensidad de corriente decrece un 40% de 2.92 a 1.74 mA, como resultado del consumo de urea. En la Figura 3.5.17 se representa la comparación de las respuestas I vs. t a potenciales en los que ocurre solo la oxidación de urea (0.450 V) y a 0.550 V en donde ocurre simultáneamente la descarga de oxígeno y oxidación electrocatalítica de urea. Esta Figura muestra que, a un potencial de 0.550 V, la intensidad de corriente es mayor, debido a que a ese valor de potencial ocurren, simultáneamente las dos reacciones antes mencionadas.

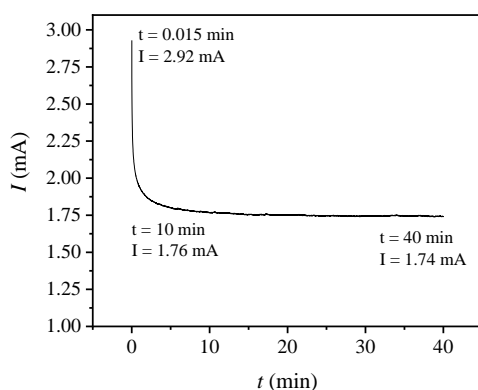


Figura 3.5.16. Cronoamperometría en 5 M KOH + 0.1 M urea a $E = 0.550$ V durante 40 min.

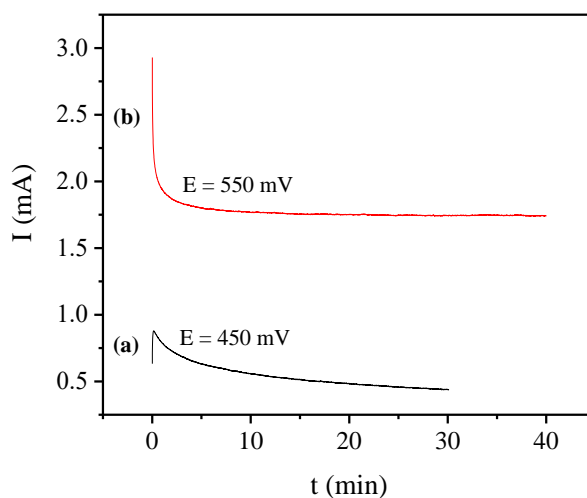


Figura 3.5.17. Cronoamperometría en 5 M KOH + 0.1 M urea a (a) $E = 0.450$ V durante 20 min. y (b) $E = 0.550$ V durante 40 min..

También se realizaron electrólisis prolongadas para conocer la estabilidad de la oxidación de 0.1 M de urea en 5 M KOH. En la Figura 3.5.18 se presenta la cronoamperometría a un potencial de 0.460 V durante 13 h. En este cronoamperograma, se observa, que la corriente decrece rápidamente (27%) durante 101 min. (0.41 mA). Esto último como resultado del consumo de urea en la disolución. Posteriormente la corriente para tiempos más prolongados de electrólisis (783 min.), permanece prácticamente constante (0.30 mA). Lo que indica que, el electrodo no se desactiva y es estable durante el proceso de oxidación.

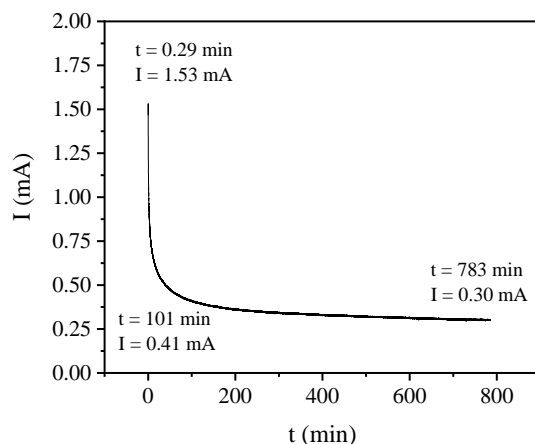


Figura 3.5.18. Cronoamperometría en 5 M KOH + 0.1 M urea a (a) $E = 0.460$ V durante 13 h.

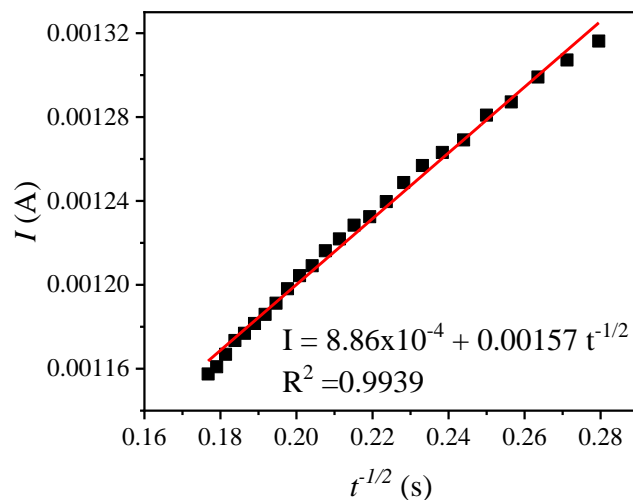


Figura 3.5.19. Dependencia de la intensidad de corriente vs., el inverso de la raíz cuadrada del tiempo a $E = 0.460$ V.

Empleando la pendiente de la Figura 3.5.19 y la ecuación de Cottrell (ecuación 3.5.4) [40], se calcula el coeficiente de difusión de la urea.

$$I = nFAD^{1/2}t^{-1/2}\pi^{-1/2}C \quad (3.5.4)$$

en donde, n es el número de electrones transferidos ($n = 6$), F , A y C tienen el mismo valor que en la ecuación 3.1.4.3. y t es el tiempo (s). El valor calculado de D_{urea} fue de $1.03 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor de coeficiente D_{urea} , coincide en orden al obtenido para la urea de $2.37 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (primer uso). Al considerar ESA $D_{urea} = 1.98 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor es similar al obtenido por voltamperometría ($D_{urea} = 2.67 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

En la Figura 3.5.20 se muestra la comparación de los cronoamperogramas obtenidos a diferentes valores de potencial durante 20 min. Como se observa, la intensidad de corriente a 0.460 V es ligeramente mayor que a 0.450 V (Figura 3.5.20 (a) y (b)). Mientras que a 0.550 V (Figura 3.5.20 (c)), la corriente es mayor, ya que a este valor de potencial es donde ocurre simultáneamente las reacciones de oxidación de urea y descarga de oxígeno.

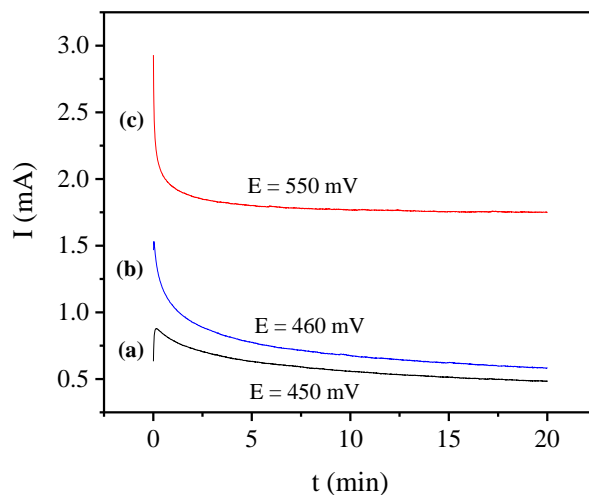


Figura 3.5.20. Cronoamperometría del electrodo compuesto en 5 M KOH + 0.1 M urea a (a) 0.450 V, (b) 0.460 V y (c) 0.550 V por 20 min.

Después de haber realizado los estudios descritos anteriormente, el electrodo se lava con abundante agua desionizada y se deja secar a temperatura ambiente durante 6 días para realizar estudios a diferentes concentraciones de urea y estudiar el desempeño del electrodo envejecido.

3.6. Sexto Uso: Voltamperometría cíclica del electrodo compuesto G/ TiO₂-β-Ni(OH)_{1.3}(SO₄)_{0.4}, en presencia de diferentes concentraciones de urea, después de electrolisis durante 13 h. en 5 M KOH + 0.1 M de urea y 5 usos consecutivos.

Después de ser utilizado cinco veces en un medio básico de 5 M de KOH y en presencia de 0.1 m de urea, el electrodo de trabajo es rehusado nuevamente. Primero se estabiliza el electrodo mediante ciclado repetitivo de potencial en 5 M KOH durante 30 ciclos a una velocidad de barrido de 30 mVs⁻¹. En la Figura 3.6.1 se presenta su respuesta y se compara con el voltamperograma para el ciclo 30 del primer uso (Figura 3.6.1 (b)). En ambos voltamperogramas, se observan los picos de oxidación y reducción atribuibles al proceso redox Ni³⁺/Ni²⁺. En la Tabla 3.6.1, se muestran los respectivos parámetros electroquímicos, y se comparan con los del primer uso.

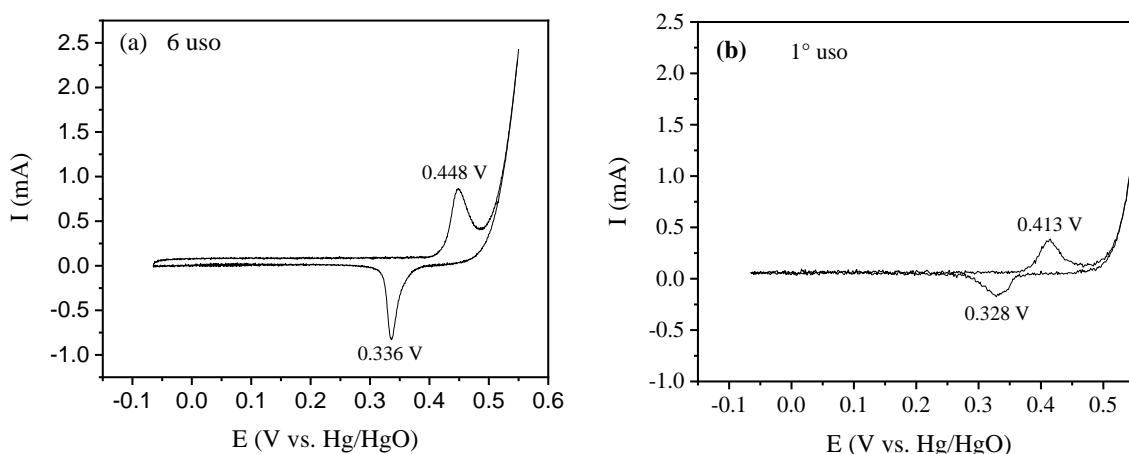


Figura 3.6.1. Respuesta electroquímica del electrodo compuesto mediante VMC en 5 M KOH para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.550 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs⁻¹, (a) 6° uso y (b) 1° uso.

Tabla 3.6.1. Comparación de los parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica en 5 M KOH (SEXTO Y PRIMER USO), en un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V a $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

Gráfica	E_p^a (V)	I_p^a (mA)	E_p^c (V)	I_p^c (mA)	Q_a (mC)	Q_c (mC)	ΔE (V)
(a) 6° uso	0.448	0.847	0.336	-0.817	0.581	0.661	0.112
(b) 1° uso	0.413	0.408	0.328	-0.185	0.331	0.290	0.085

En el sexto uso, el E_p^a se desplaza 35 mV hacia potenciales más anódicos y E_p^c casi no cambia. Mientras que, I_p^a y I_p^c para el sistema Ni²⁺/Ni³⁺ aumenta en un 52% y 77 %, respectivamente con respecto al primer uso. En tanto que, la carga catódica aumenta en 2.3 veces debido a los cambios superficiales que ha sufrido el electrodo durante los estudios anteriores.

Después de ser estabilizado el electrodo envejecido, se estudia su respuesta voltamperométrica en 5 M KOH a diferentes velocidades de barrido. Esto último con el objetivo de determinar parámetros cinéticos y compararlos con los obtenidos en el primer uso. La respuesta para velocidades de $5 \leq v \leq 1000$ se presenta en la Figura 3.6.2 y Tabla 3.6.2.

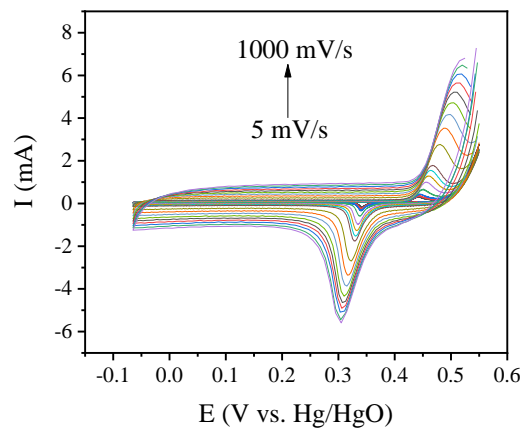


Figura 3.6.2. Respuesta electroquímica del compuesto envejecido mediante VMC en 5 M KOH para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.550 V y a diferentes velocidades de barrido de 5 a 1000 mVs^{-1} .

Tabla 3.6.2. Parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica del compuesto envejecido en 5 M KOH (SEXTO USO), a diferentes velocidades de barrido en un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V.

v (mV/s)	I_p^a (mA)	E_p^a (V)	I_p^c (mA)	E_p^c (V)	$\Delta E (E_p^a - E_p^c)$, V
5	0.276	0.442	-0.165	0.343	0.099
7	0.340	0.444	-0.211	0.342	0.102
10	0.422	0.445	-0.306	0.341	0.104
20	0.630	0.450	-0.573	0.337	0.113
40	0.975	0.456	-0.952	0.334	0.122
60	1.26	0.460	-1.25	0.334	0.126
80	1.54	0.463	-1.50	0.330	0.133
100	1.75	0.467	-1.75	0.329	0.138
200	2.73	0.479	-2.66	0.322	0.157
300	3.49	0.488	-3.30	0.318	0.170
400	4.14	0.497	-3.83	0.313	0.184
500	4.69	0.503	-4.30	0.311	0.192
600	5.22	0.507	-4.60	0.309	0.198
700	5.63	0.511	-4.85	0.308	0.203
800	6.04	0.518	-5.04	0.306	0.212
900	6.46	0.520	-5.40	0.303	0.217
1000	6.75	0.523	-5.47	0.303	0.220

De acuerdo con los valores presentados en la tabla 3.6.2. Al incrementar la velocidad de barrido, E_p^a se desplaza 81 mV hacia potenciales más anódicos y E_p^c 4 mV hacia potenciales catódicos. Mientras que, I_p^a y I_p^c aumentan un 24.5 y 33 veces, respectivamente. El valor de $\Delta E > 99$ mV para el intervalo de velocidades de 5 a 1000 mVs⁻¹ presentadas en la tabla nos indica que la reacción de carga-descarga (ecuación 3.1.1) se puede considerar cuasi reversible.

Por otra parte, del análisis de las dependencias de la intensidad de corriente en función de la velocidad de barrido en un intervalo de 5 a 1000 mVs⁻¹, se obtiene una dependencia exponencial (Figura 3.6.3 (a)). Sin embargo, a velocidades bajas (5 a 40) mVs⁻¹ se obtiene una dependencia lineal (Inserto en Figura 3.6.3 (a)). Esto último se puede atribuir a que a estas velocidades el proceso redox de Ni²⁺/Ni³⁺ está regido por el confinamiento de las especies activas en la superficie. Mientras que I_p^a vs. $v^{\frac{1}{2}}$ (5 a 1000 mVs⁻¹) presenta una dependencia lineal con una pendiente de 0.0071 AsV⁻¹ (Figura 3.6.3 (b)). Esto último indica la etapa limitante está determinada por difusión de las especies OH⁻, H⁺ en la fase sólida del compósito.

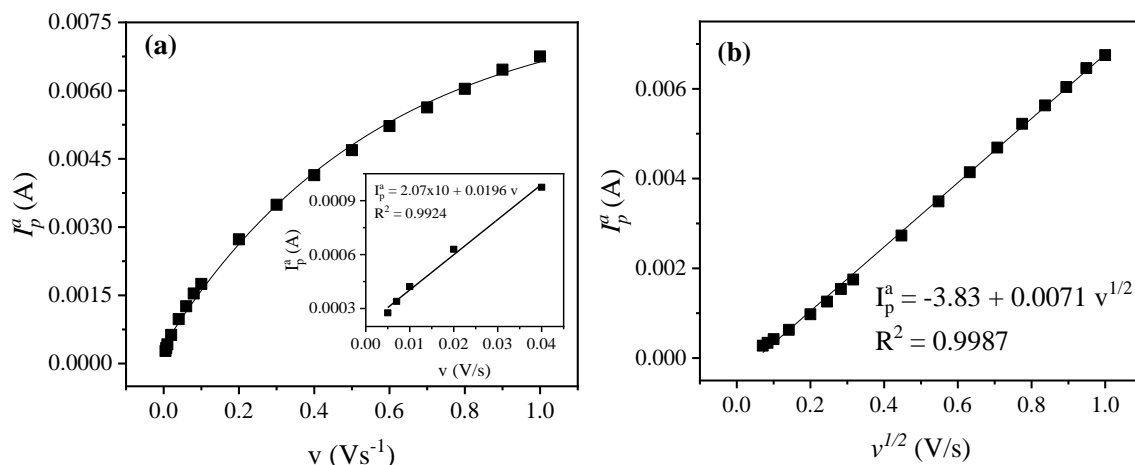


Figura 3.6.3. Dependencia de la intensidad de corriente anódica vs., (a) velocidad de barrido 5, 7, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs^{-1} y (b) $v^{1/2}$ en 5 M KOH.

En la Figura 3.6.4 se presenta la dependencia de logaritmo de la intensidad de corriente anódica vs., logaritmo de la velocidad de barrido para velocidades de 5 a 1000 mVs^{-1} . En esta Figura se observa una dependencia lineal con una pendiente de 0.61 AsmV^{-1} , lo corrobora, que el proceso $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ está regido por difusión.

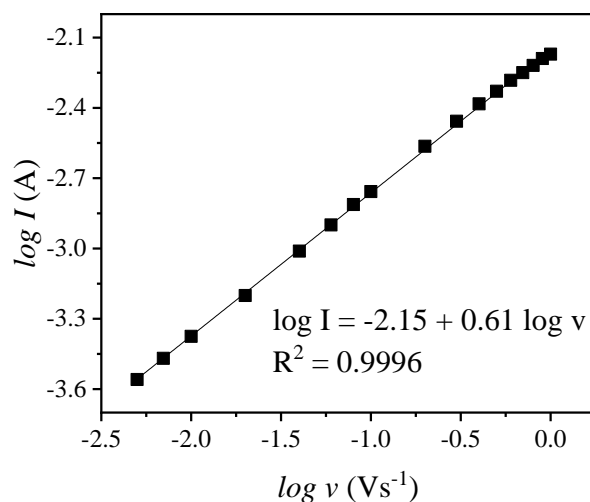


Figura 3.6.4. Dependencia del logaritmo de la intensidad de corriente anódica vs., logaritmo de la velocidad de barrido 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 mVs^{-1} en 5 M KOH, del electrodo compuesto.

Por otra parte, para el electrodo envejecido, se determinó el área superficial electroactiva (ESA). Empleando la ecuación 3.6.1. [34]

$$ESA = \frac{Q_{\text{Ni(OH)2}}}{q} \quad (3.6.1)$$

en donde $Q = Q_c$ es la carga necesaria para reducir NiOOH a Ni(OH)₂, ($Q_c = 661 \mu\text{C}$), q es la carga asociada con una monocapa de Ni²⁺ ($q = 257 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [35]. El valor obtenido para la superficie electroquímicamente activa fue de 2.57 cm^2 .

En tanto que, el grado de recubrimiento de sitios activos en la superficie (Γ) se calcula empleando la ecuación 3.6.2. [36,37] y la pendiente del inserto que se muestra en la Figura 3.6.3(a).

$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} A_{ESA} \Gamma v \quad (3.6.2)$$

en donde, $A_{ESA} = 2.57 \text{ cm}^2$, I_p es la intensidad de corriente de pico, v es la velocidad de barrido, n , F , R y T tienen el mismo valor que en la ecuación 3.1.2.2. El valor calculado resultó ser $\Gamma = 8.11 \times 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$. Este valor es del mismo orden al obtenido en el primer uso ($\Gamma = 3.53 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^2$), y correspondería a 7 monocapas de especie activa Ni(OH)₂.

Para el electrodo envejecido también, se analizaron las dependencias E_p^a vs., v y E_p^a vs., $\log v$. Estas se representan en las Figuras 3.6.5 para un intervalo de velocidades de barrido de 5 a 1000 mVs^{-1} . La dependencia del potencial de pico anódico vs., velocidad de barrido (E_p^a vs., v) presenta una dependencia exponencial (Figura 3.6.5 (a)). En tanto que la dependencia E_p vs., $\log v$ para velocidades mayores de 200 a 1000 mVs^{-1} presenta una dependencia lineal como se muestra en la Figura 3.6.5 (b), con una pendiente m de 0.064 s^{-1} .

Empleando la pendiente, que se muestra en la Figura 3.6.5 (b) y la ecuación 3.6.3, se determina el coeficiente de transferencia de carga (α) [21].

$$b = \frac{2.303RT}{nF(1-\alpha)} \quad (3.6.3)$$

en donde $b = (m)(2)$, n , F , R , T tienen el mismo valor que en la ecuación 3.1.2.5. El valor para el coeficiente de transferencia de carga (α) fue 0.54. Este valor es similar al obtenido cuando el electrodo compuesto se emplea fresco en 5 M KOH.

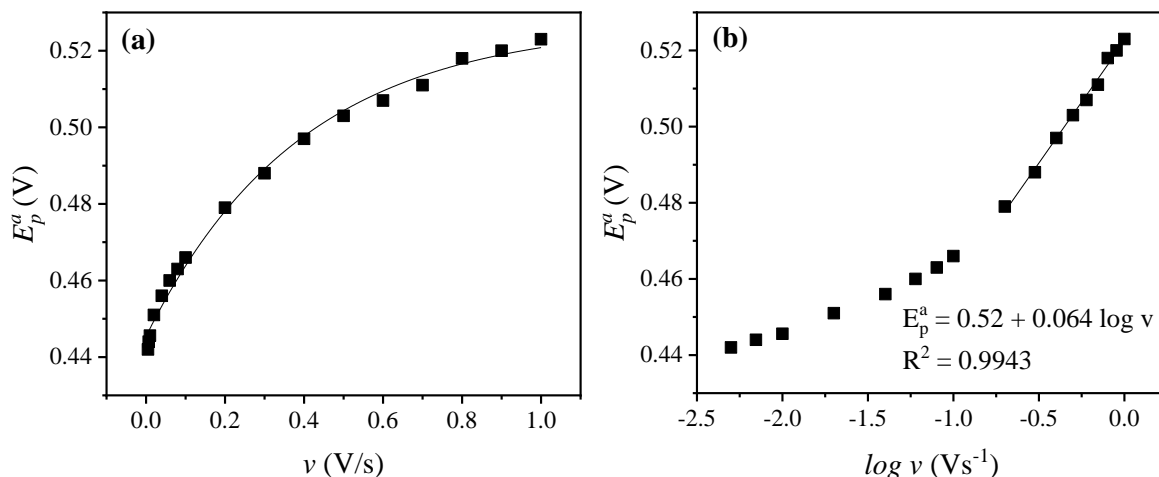


Figura 3.6.5. Dependencia del potencial de pico anódico vs., (a) velocidad de barrido 5, 7, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 800 y 1000 mVs^{-1} y (b) $\log v$.

La constante de velocidad de transferencia aparente de electrones (k_s) se determinó empleando la ecuación 3.6.4 a $v = 1000 \text{ mVs}^{-1}$ [37].

$$\log k_s = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \left(\frac{RT}{nFv} \right) - \alpha(1 - \alpha)nF\Delta E / 2.3RT \quad 3.6.4$$

en donde n es el número de electrones de la etapa determinante ($n = 1$), F y R tienen el mismo valor que en la ecuación 3.1.2.5, ΔE es $E_p^a - E_p^c$ a $v = 1000 \text{ mVs}^{-1}$ ($\Delta E = 0.220 \text{ V}$) y T es la temperatura ($T = 298 \text{ K}$). El valor resultante calculado de la constante de velocidad aparente de transferencia del electrón es $k_s = 2.29 \text{ s}^{-1}$. Este valor disminuyó un 43% respecto al primer uso ($k_s = 4.03 \text{ s}^{-1}$). Esto posiblemente se pueda atribuir que para el electrodo compuesto envejecido la reacción de Laviron se cumple para un $\Delta E > 200 \text{ mV}$. En el primer uso ΔE fue de 0.102 V .

Empleando la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 3.6.5) [57, 58, 59] y la Figura 3.6.3(b), se determinó el coeficiente de difusión del H^+ durante el proceso redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ (D_{H^+}).

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C \quad 3.6.5$$

en donde n es el número de electrones de la etapa determinante ($n = 1$), A es el área geométrica del electrodo ($A = 0.473 \text{ cm}^2$) y C es la concentración de H^+ ($C = 0.0427 \text{ mol cm}^{-3}$). El valor calculado a partir de la ecuación 3.6.5 fue $D_{\text{H}^+} = 1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor es similar al reportado [60,61] para un compuesto.

Con el compuesto envejecido (6° uso) también se estudió la oxidación de urea a diferentes concentraciones, empleando el mismo electrodo envejecido (6° uso). En la Figura 3.6.6(A) se presentan los voltamperogramas en (a) 5M KOH y (b) en presencia de 0.1M urea. En los voltamperogramas de esta Figura, se observa, que el $E_p = 0.451$ V es atribuible a la oxidación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, mientras que, en presencia de urea, el pico de oxidación se desplazó 37 mV hacia potenciales más anódicos ($E_p = 0.488$ V). El incremento en la intensidad de corriente (7 veces) a un potencial de 488 mV se debe a la oxidación electrocatalítica de la urea.

En la Figura 3.6.6 y Tabla 3.6.3 se presenta la comparación de las respuestas voltamperométricas de los electrodos compósitos 5 M KOH y 0.1 M urea (uso 6 (A) y primer uso, (B) respectivamente). Así como sus parámetros electroquímicos.

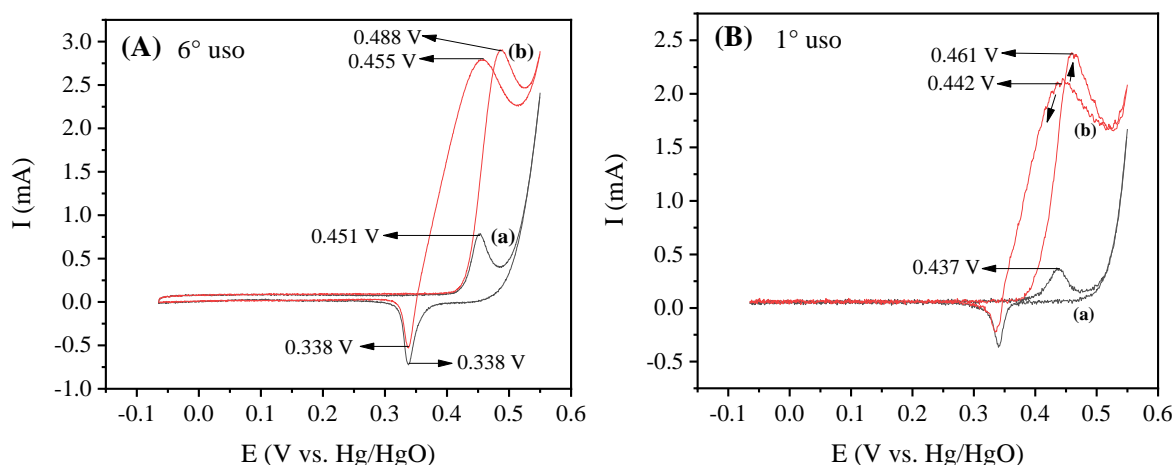


Figura 3.6.6. Respuesta electroquímica del electrodo compuesto mediante VMC en 5 M KOH para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.550 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} en (a) 5 M KOH y (b) 5 M KOH + 0.1 M urea.

Tabla 3.6.3. Comparación de los parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica en 5 M KOH y en presencia de 0.1 M de urea (SEXTO Y PRIMER USO), en un intervalo de potenciales de -0.1 a 0.55 V a $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

Gráfica	E_p^{af} (V)	I_p^{af} (mA)	E_p^{ar} (V)	I_p^{ar} (mA)	E_p^c (V)	I_p^c (mA)	Q_c (mC)
(A) 6° uso	0.488	2.89	0.455	2.77	0.338	-0.514	0.328
(B) 1° uso	0.461	2.38	0.442	2.10	0.335	-0.213	0.225

Al comparar los datos de la tabla 3.6.3 del sexto y primer uso después de la estabilización del electrodo. Se observa que el potencial de pico anódico (E_p^a) se desplaza 27 mV hacia valores de potenciales más anódicos y E_p^c no presenta variación significativa.

Mientras que, las intensidades de corriente anódica y catódica (I_p^a , I_p^c) aumentan un 21 y 32 %, respectivamente. En tanto que, la carga catódica (0.328 mC) aumenta un 45% respecto al primer uso (0.225 mC). El electrodo envejecido mantiene su regeneración eficiente según:

$$\frac{I_p^{af}}{I_p^{ar}} = 1.04.$$

Estudios similares se realizaron en presencia de diferentes concentraciones de urea en 5M KOH. En la Figura 3.6.7 se presentan los voltamperogramas para diferentes concentraciones ((a) 0.1 M, (b) 0.2 M y (c) 0.3 M). En esta Figura se observa que la intensidad de corriente de pico aumenta con la concentración. Del análisis de la dependencia de I_p^{af} vs., [urea], se obtiene una dependencia lineal (Inserto en Figura 3.6.7). Lo que sugiere, que en la reacción de oxidación de urea el transporte de masa, es determinante.

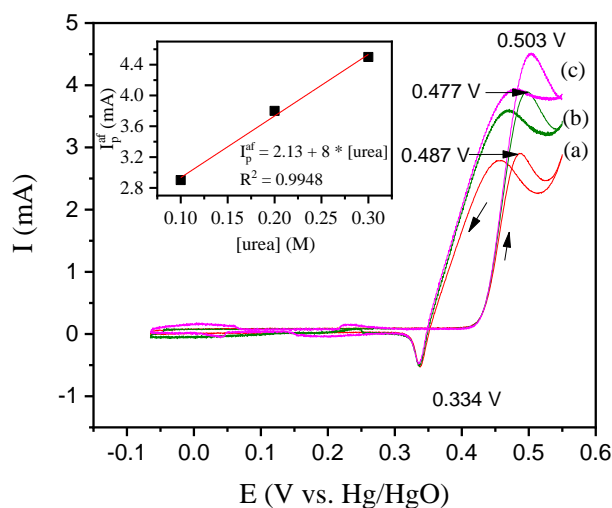


Figura 3.6.7. Respuesta electroquímica del compuesto envejecido mediante VMC en 5 M KOH en presencia de (a) 0.1 M urea, (b) 0.2 M urea y (c) 0.3 M urea para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} .

En la tabla 3.6.4 se representan los parámetros electroquímicos para diferentes concentraciones de urea.

Tabla 3.6.4. Comparación de los parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica del compuesto envejecido en 5 M KOH y en presencia de 0.1 M, 0.2 M y 0.3 M de urea (SEXTO USO), en un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V a $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

Gráfica	E_p^{af} (V)	I_p^{af} (mA)	E_p^{ar} (V)	I_p^{ar} (mA)	E_p^c (V)	I_p^c (mA)	Q_c (mC)	I_p^{af}/I_p^{ar}
(a) 5 M KOH + 0.1 M urea	0.487	2.88	0.457	2.78	0.336	-0.494	0.330	1.03
(b) 5 M KOH + 0.2 M urea	0.498	3.87	0.468	3.58	0.336	-0.477	0.351	1.08
(c) 5 M KOH + 0.3 M urea	0.503	4.48	0.477	3.92	0.336	-0.438	0.322	1.14

De acuerdo a los parámetros presentados en la Tabla 3.6.4. Al comparar estos parámetros para 0.1 M y 0.3 M de urea, se observa que, a medida que aumenta la concentración de urea en el medio de reacción, el valor de E_p^a se desplaza ligeramente hacia potenciales más anódicos, sin embargo, E_p^c se mantiene constante. Mientras que, I_p^a aumenta un 55 % y I_p^c disminuye ligeramente (12 %). En tanto que, la carga catódica permanece prácticamente constante para las diferentes concentraciones de urea.

Con el objetivo de determinar parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de urea a una concentración de 0.3 M. Se estudia la respuesta electroquímica a diferentes velocidades de barrido en un intervalo de 3 – 400 mVs⁻¹ (Figura 3.6.8). En la Tabla 3.6.5 se presentan los parámetros electroquímicos correspondientes

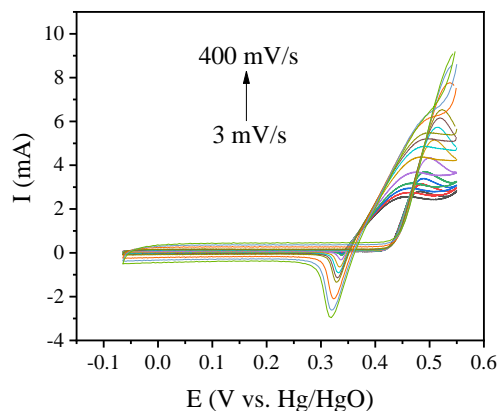


Figura 3.6.8. Respuesta electroquímica del electrodo compuesto (sexto uso) mediante VMC en 5 M KOH + 0.3 M urea para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a diferentes velocidades de barrido de 3, 5, 7, 10, 20, 40, 60, 80, 400 mVs⁻¹.

Tabla 3.6.5. Parámetros electroquímicos de la respuesta voltamperométrica en 5 M KOH + 0.3 M urea (SEXTO USO), a diferentes velocidades de barrido (3 - 100 mVs⁻¹), en un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V.

v (mV/s)	I_p^{af} (mA)	E_p^{af} (V)	I_p^{ar} (mA)	E_p^{ar} (V)
3	2.82	0.479	2.56	0.454
5	3.12	0.485	2.75	0.456
7	3.36	0.486	2.95	0.462
10	3.68	0.492	3.16	0.463
20	4.31	0.499	3.65	0.479
40	5.15	0.509	4.38	0.480
60	5.72	0.514	4.87	0.487
80	6.16	0.518	5.20	0.492
100	6.50	0.523	5.47	0.494
200	7.8	0.537	----	----
300	8.55	0.538	----	----
400	9.107	0.545	----	----

E_p^{af} - Potencial de pico anódico en dirección anódica

E_p^{ar} - Potencial de pico anódico en dirección catódica

I_p^{af} - Intensidad de pico anódico en dirección anódica

I_p^{ar} - Intensidad de pico anódico en dirección catódica

De acuerdo a los parámetros presentados en la Tabla 3.6.5, se tiene que a medida que aumenta la velocidad de barrido, el potencial de pico anódico (E_p^{af}) se desplaza 66 mV y E_p^{ar} se desplaza ligeramente hacia potenciales más anódicos. Mientras que, I_p^{af} y I_p^{ar} aumentan 2.3 y 2.1 veces, respectivamente.

La corriente de intercambio (i_0) calculada para 0.3 M de urea empleando la ecuación 3.5.2 fue de 2.07×10^{-7} A cm⁻².

Por otra parte, se realiza el análisis de las dependencias de la intensidad de corriente en función de la velocidad de barrido de 3, 5, 7, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300 y 400 mVs⁻¹ (I_p^a vs v y I_p^a vs $v^{1/2}$) en presencia de 0.3M de urea. La dependencia I_p^a vs., v mostrada en la Figura 3.6.9 (a) es exponencial. Mientras que, I_p^a vs., $v^{1/2}$ presenta una dependencia lineal a velocidad altas de 80 a 400 mVs⁻¹ (Inserto en Figura 3.6.9 (b)) con una pendiente de 0.0085 As V⁻¹ (Figura 3.6.9 (b)). La dependencia lineal a $v > 80$ mV s⁻¹ indica una limitación cinética del proceso de oxidación de urea.

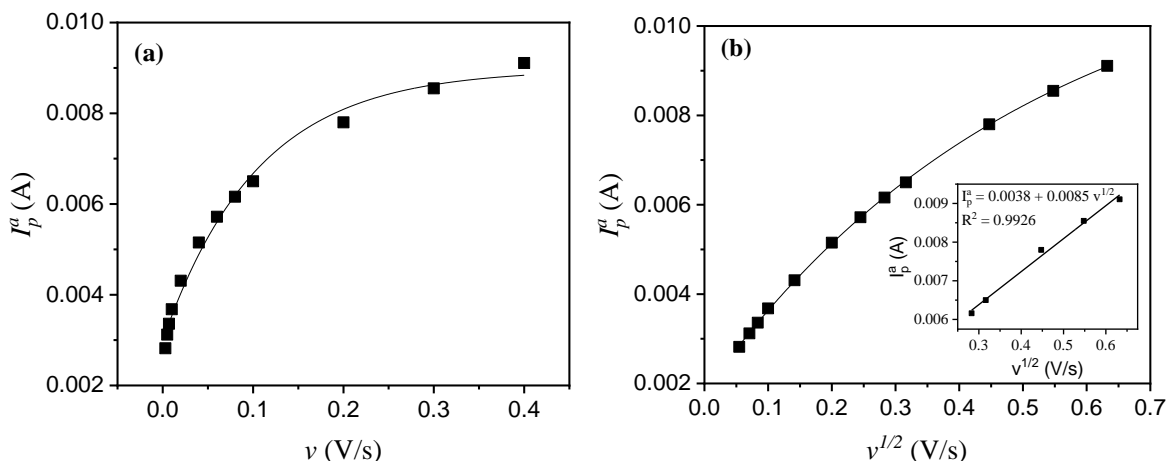


Figura 3.6.9. Dependencia de la intensidad de corriente anódica de 0.3 M urea vs., (a) velocidad de barrido 3, 5, 7, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300 y 400 mVs^{-1} y (b) $v^{1/2}$.

La dependencia del logaritmo de la intensidad vs., logaritmo de la velocidad de barrido de 3 a 400 mVs^{-1} se presenta en la Figura 3.6.10. En esta Figura se observa una dependencia lineal, con pendiente de 0.245 A V^{-1} , lo cual indica que, a concentraciones $> 0.1\text{M}$ de urea, la reacción de oxidación de la urea es un proceso regido por difusión.

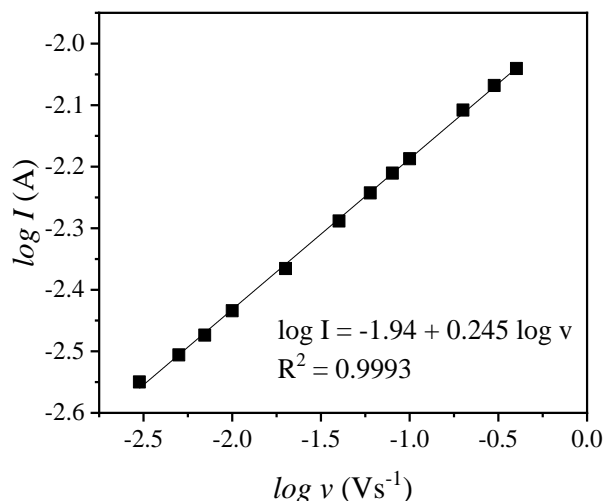


Figura 3.6.10. Dependencia del logaritmo de la intensidad de corriente de 0.3 M urea vs., logaritmo de la velocidad de barrido 3, 5, 7, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300 y 400 mVs^{-1} .

Las dependencias del potencial de pico anódico en función de la velocidad de barrido, se realizan en un intervalo de 3 a 400 mVs^{-1} . La dependencia E_p^a vs., v se presenta en la Figura 3.6.11 (a), de la cual se obtiene una dependencia exponencial. Mientras que, la dependencia E_p^a vs., $\log v$ a velocidades de barrido de 80 a 400 mVs^{-1} se presenta en la Figura 3.6.11 (b) y se obtiene una dependencia lineal con una pendiente de 0.036 s^{-1} .

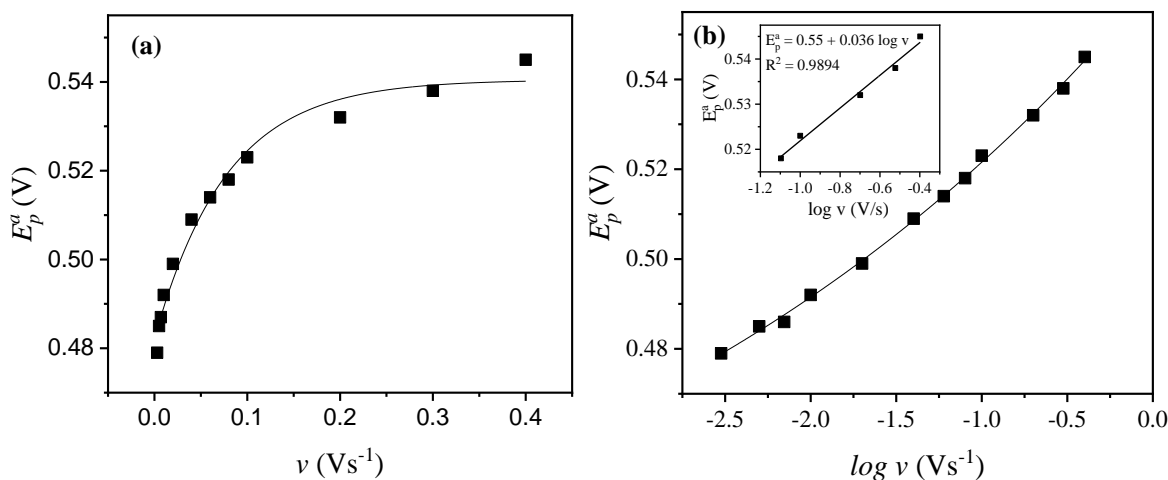


Figura 3.6.11. Dependencia del potencial de corriente anódico de 0.3 M urea vs., (a) velocidad de barrido 3, 5, 7, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300 y 400 mVs^{-1} y (b) $\log v$.

Empleando la Figura 3.6.11 (b) y la ecuación 3.6.6 [42], se calcula el coeficiente de transferencia de carga (α)

$$E_p = \frac{0.03}{\alpha n_0} \log v + \text{constante} \quad 3.6.6$$

en donde n_0 es el número de electrones de la etapa limitante ($n_0 = 1$). El valor para el coeficiente de transferencia de carga es de 0.83.

El coeficiente de difusión de la urea (D_{urea}), se calculó empleando la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 3.6.7) [49,50] y la pendiente obtenida en el inserto de la Figura 3.6.9 (b).

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n [(1 - \alpha)n_0]^{\frac{1}{2}} A C D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad 3.6.7$$

en donde n_0 es el número de electrones de la etapa determinante ($n_0 = 1$), n es el número de electrones transferidos ($n = 6$), A es el área geométrica del electrodo ($A = 0.473 \text{ cm}^2$) y C es la concentración de urea ($C = 3 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^3$). El valor calculado del coeficiente de difusión de urea D_{urea} fue $6.55 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor difiere en un orden al calculado para el primer uso ($D_{urea} = 1.66 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) debido al cambio en la concentración de la urea (0.3 M).

Después del estudio a diferentes velocidades de barrido, se polarizó el electrodo a potencial constante de 0.45, 0.55 y 0.65 V en un medio de 5 M KOH + 0.3 M de urea (Figura 3.6.12). En estos cromatogramas se observa que a un potencial de 0.65 V (curva c) la intensidad de corriente es mayor, ya que simultáneamente ocurre la formación de NiOOH, la reacción de descarga de oxígeno y reacción de oxidación de la urea de forma directa. Mientras

que, a un potencial de 0.45 V (curva a) se lleva a cabo preponderantemente la formación de NiOOH y la oxidación de la urea de forma indirecta sobre el NiOOH generado electroquímicamente.

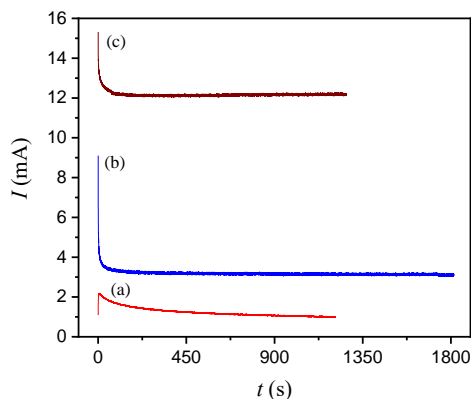


Figura 3.6.12. Cronoamperometría del electrodo compuesto (sexto uso) en 5 M KOH y en presencia de 0.3 M urea a potencial (a) 0.45 V, (b) 0.55 V y (c) 0.65 V durante 20, 30 y 20 min. respectivamente.

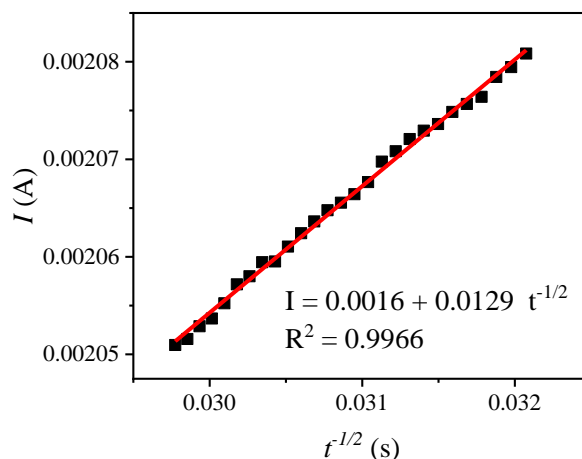


Figura 3.6.13. Dependencia de la intensidad de corriente vs., el inverso de la raíz cuadrada del tiempo a $E = 0.450$ V

Empleando la ecuación de Cottrell (ecuación 3.6.8) [40] y la Figura 3.6.13, se calcula el coeficiente de difusión de la urea.

$$I = nFAD^{1/2}t^{-1/2}\pi^{-1/2}C \quad 3.6.8$$

en donde, n , F y A tienen el mismo valor que en la ecuación 3.1.4.4, C es la concentración de urea ($C = 3 \times 10^{-4}$ mol cm^3) y t el tiempo (s). El valor calculado de D_{urea} fue de 7.74×10^{-8} cm^2s^{-1} . No obstante, empleando A_{ESA} (2.57 cm^2) el valor de D_{urea} es de 2.62×10^{-9} cm^2s^{-1} .

Con el objetivo de determinar si un posible producto de la reacción de oxidación de la urea es cianato, se adicionan al medio ($V = 400 \mu\text{L}$) en presencia de 0.3 M de urea, diferentes volúmenes de una solución madre 0.15 M de KCN para alcanzar un intervalo de concentraciones de $1 \times 10^{-4} - 1.76 \times 10^{-3} \text{ M}$ de KCN. En la Figura 3.6.14 se presenta la última adición de $400 \mu\text{L}$ ($1.76 \times 10^{-3} \text{ M KCN}$).

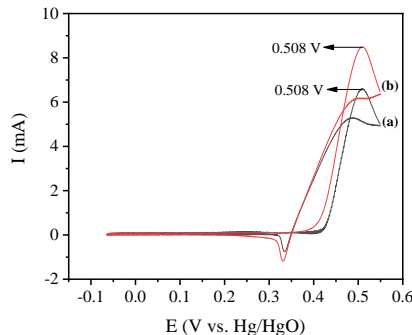


Figura 3.6.14. Respuesta electroquímica mediante VMC en (a) $5 \text{ M KOH} + 0.3 \text{ M urea}$ y (b) en presencia de $2 \times 10^{-3} \text{ M KCN}$ para un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V y a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} .

Del análisis de los voltamperogramas de la Figura 3.6.14, se observa, que la oxidación del cianuro de potasio (curva (b)), ocurre al mismo potencial que el de la urea (curva (a)). Además, la I_p^a aumenta en presencia de $2 \times 10^{-3} \text{ M KCN}$. Estos resultados sugieren que uno de los posibles intermediarios durante el proceso de oxidación de urea es el cianato. Esto último está soportado por la propuesta de las etapas mediante las cuales ocurre la oxidación de urea sobre oxi-hidróxidos de níquel. Los respectivos parámetros electroquímicos se presentan en la Tabla 3.6.6.

Tabla 3.6.6. Parámetros electroquímicos en $5 \text{ M KOH} + 0.3 \text{ M de urea} + 2 \times 10^{-3} \text{ M KCN}$ (SEXTO USO), en un intervalo de potenciales de -0.065 a 0.55 V a $v = 30 \text{ mVs}^{-1}$.

Gráfica	E_p^a (V)	I_p^a (mA)	E_p^c (V)	I_p^c (mA)
(a) 0.3 M urea	0.509	6.58	0.335	-0.736
(b) $2 \times 10^{-3} \text{ M KCN}$	0.509	8.48	0.331	-1.168

De acuerdo con los parámetros presentados en la tabla 3.6.6, cuando se adiciona $2 \times 10^{-3} \text{ M KCN}$, E_p^a permanece constante y E_p^c no presenta cambio significativo. Mientras que, I_p^a y I_p^c aumentan un 28 y 58%, respectivamente.

4. Conclusiones

- Mediante la determinación de la carga anódica y catódica del par redox $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ se comprobó la reusabilidad del electrodo compuesto.
- Después de aplicar diferentes tratamientos, las cargas anódica y catódica se incrementan (Figura 4.1).
- En el sexto uso su valor fue 2 veces mayor (Figura 4.2).
- Con el tratamiento electroquímico descrito en el esquema 2.6.1, la superficie electroquímicamente activa (ESA), aumentó (Figura 4.3).

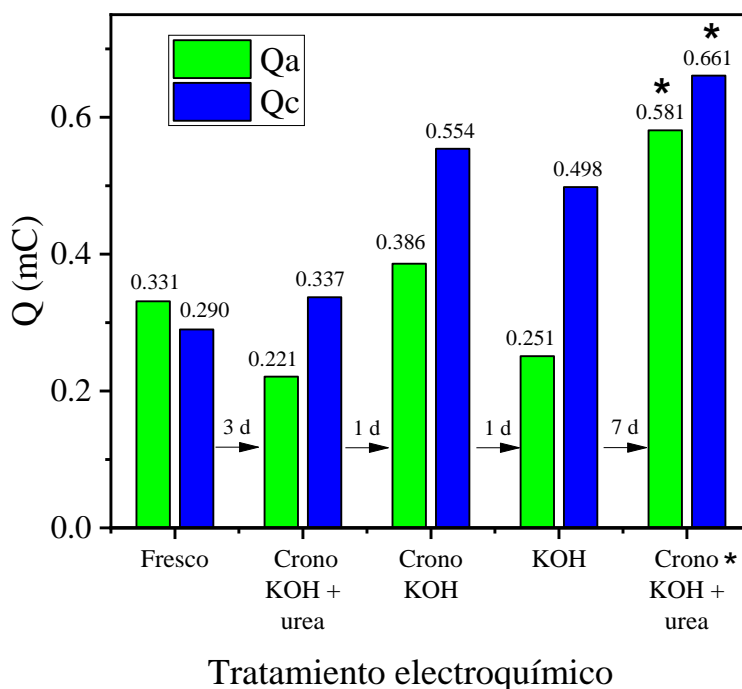


Figura 4.1. Efecto del tratamiento electroquímico en la variación de la capacidad de carga/descarga del par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. * Cronoamperometría a potenciales mayores a 550 mV y tiempo prolongado ([ver esquema de tratamiento electroquímico](#)).

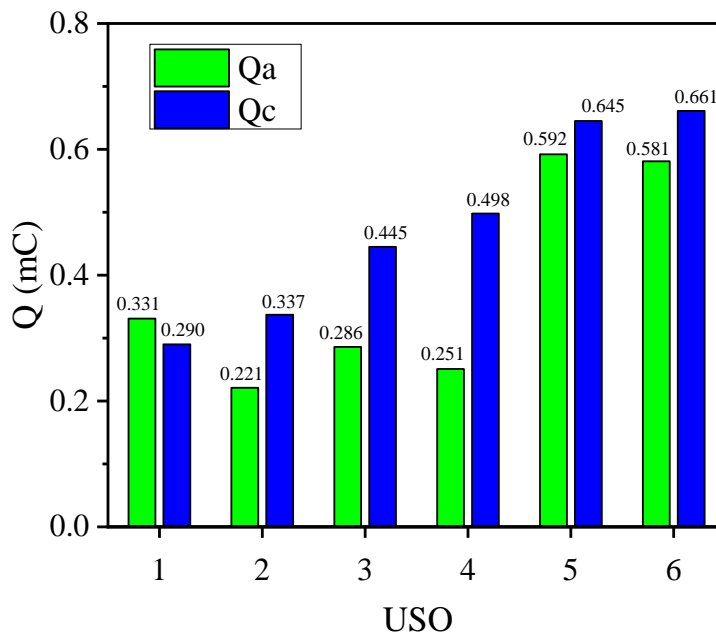


Figura 4.2. Variación de la capacidad de carga (Q_a) y descarga (Q_c) del par redox Ni^{2+}/Ni^{3+} con el número de usos en 5M de KOH del electrodo compuesto ($G/TiO_2-\beta-Ni(OH)_{1.3}(SO_4)_{0.4}$).

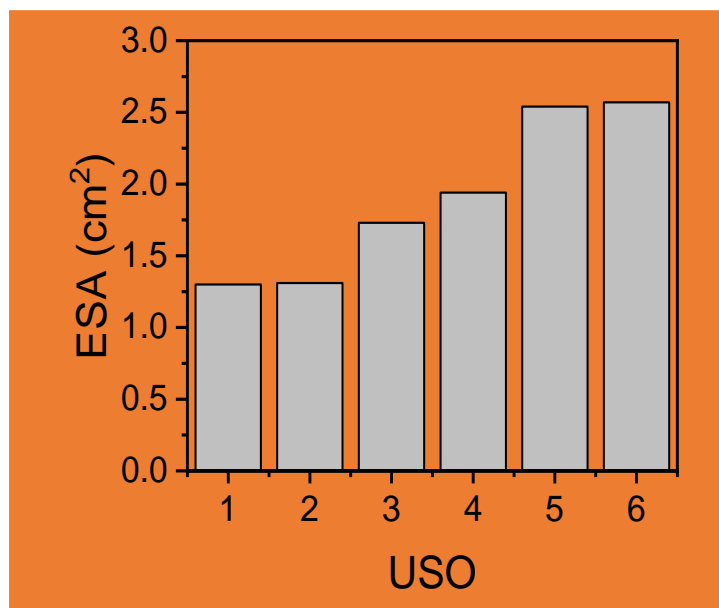


Figura 4.3. Variación de la superficie electroquímicamente activa (ESA) en cada uso del electrodo.

- Los parámetros electroquímicos y cinéticos (Tabla 4.1) indican que se mantiene la estabilidad y actividad electrocatalítica del electrodo compuesto.

- El electrodo compuesto al ser empleado por 6 veces en diferentes días en un medio 5M KOH y en presencia de urea, mantiene su actividad electrocatalítica y reusabilidad.

Tabla 4.1. Parámetros electroquímicos del electrodo compuesto obtenido en uso 1, 5 y 6.

Parámetros cinéticos	1 USO	5 USO	6 USO
ESA (cm ²)	1.3	2.5	2.57
Γ (mol cm ²)	3.53x10 ⁻⁹	-----	8.11x10 ⁻⁹
α (KOH)	0.5	-----	0.54
k_s (s ⁻¹)	0.11	-----	2.29
D_{H^+} (cm ² s ⁻¹)	-----	-----	1.7 x 10 ⁻¹²
i_0 5 M KOH (Acm ⁻²)	6.4x10 ⁻⁸	1.3x10 ⁻⁷	
D_{urea} (cm ² s ⁻¹) (0.1 M) VMC	2.39x10 ⁻⁹	2.67x10 ⁻⁹	-----
α (urea)	0.72	0.78	-----
i_0 0.1 M urea (Acm ⁻²)	3.5x10 ⁻¹¹	5.5x10 ⁻¹⁴	-----
D_{urea} (cm ² s ⁻¹) (0.1 M) E = 0.460 V	-----	1.98x10 ⁻⁹	-----
D_{urea} (cm ² s ⁻¹) (0.3 M) E = 0.45 V	-----	-----	2.62x10 ⁻⁹
D_{urea} (cm ² s ⁻¹) (0.3 M) VMC	-----	-----	2.22x10 ⁻¹⁰
i_0 0.3 M urea (Acm ⁻²)	-----	-----	2.07x10 ⁻⁷

----- Sin determinar

OER- reacción de desprendimiento de oxígeno

UOR- reacción de oxidación de urea

5. Bibliografía

- [1] J. Li, J. Zhang, J. H. Yang, Research progress and applications of nickel-based catalysts for electrooxidation of urea, *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 47, February (2022), Pages 7693-7712, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.099.
- [2] K. Ye, G. Wang, D. Cao, G. Wang, Recent Advances in the Electro-Oxidation of Urea for Direct Urea Fuel Cell and Urea Electrolysis, *Topics in Current Chemistry* (2018) 376:42, doi.org/10.1007/s41061-018-0219-y.
- [3] G. Hopsort, D. P. Do Carmo, L. Latapie, K. Loubière, K. Groenen Serrano, T. Tzedakis, Progress toward a better understanding of the urea oxidation by electromediation of Ni(II)/Ni(III) system in alkaline media, *Electrochimica Acta* (2023), DOI: 10.1016/j.electacta.2023.141898.
- [4] K. S. Anuratha, M. Rinawati, T.H. Wu, M. H. Yeh, Jeng-Yu Lin, Recent Development of Nickel-Based Electrocatalysts for Urea Electrolysis in Alkaline Solution, *Nanomaterials* (2022), 12, 2970, doi.org/10.3390/nano12172970.
- [5] J.G. David, D. E. Popa, M. Buleandra, Pencil Graphite Electrodes: A Versatile Tool in Electroanalysis, *Journal of Analytical Methods in Chemistry* (2017), doi.org/10.1155/2017/1905968.
- [6] R. C. Tatar, S. Rabii, Electronic properties of graphite: A unified theoretical study, *Physical review B*, (1982), volume 25, number 6, doi: 10.1103/PhysRevB.25.4126.
- [7] Annu, S. Sharma, R. Jain, A. N. Raja, Review—Pencil Graphite Electrode: An Emerging Sensing Material, *Journal of The Electrochemical Society*, (2020) 167 037501, DOI: 10.1149/2.0012003JES.
- [8] Á. Torrinha, C. G. Amorim, Maria C.B.S.M. Montenegro, A. N. Araújo, Biosensing based on pencil graphite electrodes, *Talanta* (2018), doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.086.
- [9] B. R. Flomesta, Lápices de grafito ¿Qué son y que significa H, HB, F y B, *Blog Beatrizxe* (2018), <https://beatrizxe.com/lapices-de-grafito-que-son-que-significa-h-hb-f-b/>.
- [10] L. Trnkova, I. Triskova, J. Cechal, Z. Farka, Polymer pencil leads as a porous nanocomposite graphite material for electrochemical applications: The impact of chemical and thermal treatments, *Electrochemistry Communications* 126 (2021), doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107018.

- [11] J. L. Dávila, N. M. Rosas, S. Galeas, V. Sotomayor, V. H. Guerrero, C. Valdivieso, P. Pontón, Nuevos materiales: aplicaciones estructurales e industriales, QUITO/ IMPREFEPP (2011).
- [12] H. Gleiter, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta mater.* 48 (2000) 1-29, doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2.
- [13] L. Tian, L. Li, A Review on the Strengthening of Nanostructured Materials, *International Journal of Current Engineering and Technology*, Vol.8, No.2 (March/April 2018), doi.org/10.14741/ijcet/v.8.2.7.
- [14] S. L. Flores, C. G. Morales, C. M. Pérez, L. C. Sifuentes, Nanomateriales: conceptos, aplicación en nanoterapia y regulaciones, *Química Viva* (2023), www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar.
- [15] M.A. Barakat, M. Anjum, R. Kumar, Z.O. Alafif, M. Oves, M. O. Ansari, Design of ternary Ni(OH)₂/graphene oxide/TiO₂ nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of organic, microbial contaminants, and aerobic digestion of dairy wastewater, *Journal of Cleaner Production* 258 (2020) 120588, doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120588.
- [16] X. Yu, J. Zhang, Z. Zhao, W. Guoa, J. Qiu, X. Mou, A. Li, J. P. Claverie, H. Liu, NiO TiO₂ p-n heterostructured nanocables bridged by zero-bandgap rGO for highly efficient photocatalytic water splitting, *Nano Energy* (2018), doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.06.028.
- [17] Unión p-n semiconductores, área tecnología, <https://www.areatecnologia.com/electronica/union-pn.html>.
- [18] A. Knápek, D. Sobola, D. Burda, A. Danhel, M. Mousa, V. Kolarik, Polymer Graphite Pencil Lead as a Cheap Alternative for Classic Conductive SPM Probes, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute, Nanomaterials* (2019), doi:10.3390/nano9121756.
- [19] R.K. Singh, A. Schechter, Electrochemical investigation of urea oxidation on β Ni(OH)₂ and Ni/Ni(OH)₂, *Electrochimica Acta* (2018), doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.049.
- [20] F. Guo, K. Ye, M. Du, X. Huang, K. Cheng, G. Wang, D. Cao, Electrochemical impedance analysis of urea electro-oxidation mechanism on nickel catalyst in alkaline medium, *Electrochimica Acta* (2016) doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.149.
- [21] G.I. Lozano Gutiérrez, O. Ornelas Dávila, C. Lopez Aguilar, M.M. Dávila Jimenez, R. Silva Gonzalez, I. Sires, E. Brillas, D. Fabregat-Safont, A.F. Roig Navarro, J. Beltran Arandes, J.V. Sancho Llopis, Electrochemical oxidation of meglumine in a pharmaceutical formulation using a nanocomposite anode, *Electrochimica Acta* 437 (2023) 141457, doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141457.
- [22] H. Zhou, B. Lv, D. Wua, Y. Sun, Facile synthesis of Ni(OH)_{1.4}(SO₄)_{0.3} nanoribbons and their photocatalytic properties, *Journal of Alloys and Compounds* 540 (2012) 127–132, doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.059.

- [23] H. Liang, L. Liu, Z. Yang, Y. Yang, Hydrothermal synthesis of ultralong single-crystalline α -Ni(OH)₂ nanobelts and corresponding porous NiO nanobelts, *Cryst. Res. Technol.* 45, 661 – 666 (2010), DOI 10.1002/crat.200900732.
- [24] The Basics of ATR-FTIR spectroscopy, SPECAC, <https://specac.com/theory-articles/introduction-to-atr-ftir-spectroscopy-part-1-the-basics/>
- [25] T. Nguyen, M. Boudard, M. J. Carmezim, M. F. Montemor, Layered Ni(OH)₂-Co(OH)₂ films prepared by electrodeposition as charge storage electrodes for hybrid supercapacitors. *Sci Rep* 7, 39980 (2017). <https://doi.org/10.1038/srep39980>.
- [26] S. Deabate, F. Henn, Structural modifications and electrochemical behaviour of the β (II)-Ni(OH)₂/ β (III)-NiOOH redox couple upon galvanostatic charging/discharging cycling, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2823–2835, doi:10.1016/j.electacta.2004.11.030.
- [27] W. Li, J. Yang, T. T Isimjan, D. Q. Yang, E. Sacher, Aqueous synthesis and growth of morphologically controllable, hierarchical Ni(OH)₂ nanostructures, *Mater. Res. Express* 2 (2015) 075011, doi:10.1088/2053-1591/2/7/075011.
- [28] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, (2017), 95(2), 197–206. doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [29] M. Aghazadeh, A. N. Golikand, M. Ghaemi, Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ultrafine β -Ni(OH)₂ nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy* (2011) 8674-8679, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.144.
- [30] S. Deabate, F. Fourgeot, F. Henn, Electrochemical behaviour of the β (II)-Ni(OH)₂/ β (III)-NiOOH redox couple upon potentiodynamic cycling conditions, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5430–5437, doi:10.1016/j.electacta.2006.02.012.
- [31] T. Shinagawa, A. T. G. Esparza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Sci Rep* 5, 13801 (2015), doi.org/10.1038/srep13801.
- [32] R. C. P. Oliveira, M. M. Mateus, D. M. F. Santos, On the Oxidation of Kraft Black Liquor for Lignin Recovery: A Voltammetric Study, *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (16) E547-E553 (2019), DOI: 10.1149/2.0131916jes.
- [33] M. Poienar, P. Svera, B. O. Taranu, C. Ianasi, P. Sfirloaga, G. Buse, P. Veber, P. Vlazan, Electrochemical Investigation of the OER Activity for Nickel Phosphite-Based Compositions and Its Morphology-Dependent Fluorescence Properties, *Crystals* 2022, 12, 1803. <https://doi.org/10.3390/cryst12121803>.

- [34] R.M. Abdel Hameed, R. H. Tamma., Nickel oxide nanoparticles grown on mesoporous carbon as an efficient electrocatalyst for urea electro-oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy* (2018) 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.088>.
- [35] A. K. Taylor, I. Andreu, M. Louie, B. D. Gates, Electrochemically Aged Ni Electrodes Supporting NiFe₂O₄ Nanoparticles for the Oxygen Evolution Reaction, *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 1, 387–400, DOI:10.1021/acsaem.9b01644.
- [36] I. Danaee, M. Jafarianb, M. Sharafib, F. Gobalc, A Kinetic Investigation of Ethanol Oxidation on a Nickel Oxyhydroxide Electrode, *Journal of Electrochemical Science and Technology* Vol. 3, No. 1, (2012), 50-56, doi.org/10.5229/JECST.2012.3.1.50.
- [37] I. Danaee, M. Jafariana, F. Forouzandeha, F. Gobalb, M.G. Mahjania, Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 16, (2008), Pages 4367-4376, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.075.
- [38] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I.Über das nickel (II)-hydroxidhydrat, *Electrochimica Acta* (1966), [doi.org/10.1016/0013-4686\(66\)80045-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(66)80045-2).
- [39] J. Desilvestro, D. A. Corrigan, M. J. Weaver, Characterization of Redox States of Nickel Hydroxide Film Electrodes by In Situ Surface Raman Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 135 885 (1988), DOI 10.1149/1.2095818.
- [40] M. A. Al-Omairi, A. H. Touny, F. A. Al-Odaill, M. M. Saleh, Electrocatalytic Oxidation of Glucose at Nickel Phosphate Nano/Micro Particles Modified Electrode, *Electrocatalysis* (2017) 8:340–350, DOI 10.1007/s12678-017-0376-8.
- [41] R. I. Tucceri, A Study of the Charge Transport Process at Nickel Hydroxide-Gold Modified Electrodes employing Rotating Disc Electrode Voltammetry and Ac Impedance Measurements, *Sop Transactions on Physical Chemistry* Volume 1 (2014).
- [42] I. Danaee, M. Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gobal, Kinetic Studies of Glucose Electrocatalytic Oxidation on GC/Ni Electrode, *International Journal of Chemical Kinetics* (2012), doi.org/10.1002/kin.20721.
- [43] M. M. Ardakani, V. Eslami, A. Khoshroo, Nickel nitride nanoparticles as efficient electrocatalyst for effective electro-oxidation of ethanol and methanol in alkaline media, *Materials Science and Engineering* (2018), Volume 229, doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.038.
- [44] V. Vedharathinam, G. G. Botte, Direct evidence of the mechanism for the electro-oxidation of urea on Ni(OH)₂ catalyst in alkaline medium, *Electrochimica Acta* (2013), Volume 108, doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.137.

- [45] J. Li, J. Zhang, J. H. Yang, Research progress and applications of nickel-based catalysts for electrooxidation of urea, *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 47, February (2022), Pages 7693-7712, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.099.
- [46] R.K. Singh, A. Schechter, Electrochemical investigation of urea oxidation on β Ni(OH)₂ and Ni/Ni(OH)₂, *Electrochimica Acta* (2018), doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.049.
- [47] L. Jiang, R. Wang, X. Li, L. Jiang, G. Lu, Electrochemical oxidation behavior of nitrite on a chitosan-carboxylated multiwall carbon nanotube modified electrode, *Electrochemistry Communications* (2005), Volume 7, Issue 6, doi.org/10.1016/j.elecom.2005.04.009.
- [48] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, ed (John & Sons, Inc, New Jersey, 1980).
- [49] V. Vedharathinam, G. G. Botte, Understanding the electro-catalytic oxidation mechanism of urea on nickel electrodes in alkaline medium, *Electrochimica Acta* 81 (2012) 292–30, doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.007.
- [50] Y. Wang, G. Liu, Reduced graphene oxide supported nickel tungstate nano-composite electrocatalyst for anodic urea oxidation reaction in direct urea fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.095.
- [51] C. Bala, L. Rotariu, C. Ionescu, P. Svasta, Electrochemical Sensor with Polymer Thick Film Printed Electrodes, 5th International Symposium for Design and Technology of Electronics (2009) Packages. 295 - 300. 10.1109/SIITME.2009.5407355.
- [52] J. Li, Y. Liu, W. Cao, N. Chen, Rapid in situ growth of β -Ni(OH)₂ nanosheet arrays on nickel foam as an integrated electrode for supercapacitors exhibiting high energy density, *The Royal Society of Chemistry* (2020), DOI: 10.1039/d0dt00687d.
- [53] P. W. T. Lu, S. Srinivasan, Electrochemical-Ellipsometric Studies of Oxide Film Formed on Nickel during Oxygen Evolution, *J. Electrochem. Soc.* (1978) 125 1416, DOI 10.1149/1.2131689.
- [54] M. P. Elizalde, M. Gonzalez, E. Garcia, M. M. Davila, Characterization of Ni-Polyvinylchloride and NiCo₂O/Ni-Polyvinylchloride Composites as Electrodes in Alkaline Solutions, *J. Electrochem. Soc.* (1997) 144 L263, DOI 10.1149/1.1837939.
- [55] M.M. Dávila Jiménez, M.P. Elizalde, M. González, R. Silva, Electrochemical behaviour of nickel–polyester composite electrodes, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4187–4193, doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00545-4.
- [56] B. Norouzi, M. Norouzi, Methanol electrooxidation on novel modified carbon paste electrodes with supported poly(isonicotinic acid) (sodiumdodecyl sulfate)/Ni-Co electrocatalysts, *J Solid State Electrochem* (2012) 16:3003–3010, DOI 10.1007/s10008-012-1736-1.

- [57] V. Kotok, V. Kovalenko, Definition of the influence of obtaining method on physical and chemical characteristics of Ni (OH)₂ powders. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 12 (97), 21–27 (2019). <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.156093>.
- [58] T. R. L. C. Paixao, Measuring electrochemical surface area of nanomaterials versus Randles-Ševčík equation, ChemElectroChem 10.1002/celec.202000633, doi.org/10.1002/celec.202000633.
- [59] I. M. Budzulyak, O. M. Khemii, O. V. Morushko, D. I. Popovych, Yu. Starchuk, L. S. Yablon, Electrochemical Properties of β-Hydroxide Nickel/Carbon Composites, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii 2019, cc. 689–700.
- [60] Y.W. Li, J.H. Yao, C.J. Liu, W.M. Zhao, W.X. Deng, S.K. Zhong, Effect of interlayer anions on the electrochemical performance of Al-substituted α-type nickel hydroxide electrodes, international journal of hydrogen energy (2010) 2539-2545, doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.015.
- [61] B. Shruthi, B. J. Madhu, V. B. Raju, Influence of TiO₂ on the electrochemical performance of pasted type β-nickel hydroxide electrode in alkaline electrolyte, Journal of Energy Chemistry (2016), Volume 25, doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.006.