



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Posgrado en Ciencias Químicas
Laboratorio de Investigación Electroquímica

**Síntesis, caracterización y estudio de la respuesta
electroquímica del β -hidróxido de níquel.**

Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas

Q. María Alejandra Romero Morán

Asesor: Dr. Martín Marino Dávila Jiménez

Comité Tutorial:

Dr. María de la Paz Elizalde González

Dr. Mario González Perea

Dr. Juan Manríquez Rocha

Puebla, México, 2015

A mi familia y amigos



BUAP

A QUIEN CORRESPONDA:

Por este conducto la Comisión Revisora formada por la Dra. María de la Paz Elizalde González, Dr. Cesar Nieto Delgado, Dr. Mario González Perea y Dr. Juan Manríquez Rocha, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada "*Síntesis, caracterización y estudio de la respuesta electroquímica del β -hidróxido de níquel*", que presenta la alumna **María Alejandra Romero Morán** para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los veinte días del mes de marzo del año dos mil quince.

ATENTAMENTE

Dra. María de la Paz Elizalde González

Dr. Cesar Nieto Delgado

Dr. Mario González Perea

Dr. Juan Manríquez Rocha

Agradecimientos

A mi asesor de tesis el Dr. Martín Marino Dávila Jiménez, por su constante apoyo durante la realización de este trabajo y su enorme contribución en mi formación académica.

A los miembros del Comité Tutorial de la presente tesis Dra. María de la Paz Elizalde González, Dr. Mario González Perea, Dr. Juan Manríquez Rocha y Dr. Cesar Nieto Delgado por su valiosa participación en la revisión de la presente.

A la Q. Patricia Ruiz, Dra. Erika Méndez, Dra. Esmeralda García y Dr. Miguel Ángel González por brindarme su apoyo en el manejo del equipo de laboratorio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la Beca Nacional No.286886.

A la Vicerrectoría de Investigación y Posgrado , al Posgrado en Ciencias Químicas y a la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por su apoyo en la presentación de resultados derivados de esta tesis durante congresos.

Prólogo

Los resultados de investigación que se presentan en esta tesis fueron desarrollados de acuerdo al protocolo del proyecto de tesis titulado *“Síntesis, caracterización y estudio de la respuesta electroquímica del β -hidróxido de níquel”*.

En el capítulo I se da una breve introducción acerca de la problemática que representa la presencia de urea en efluentes residuales. Así mismo, se exponen brevemente algunos métodos para su remoción, entre ellos la electrooxidación directa utilizando electrodos de hidróxido de níquel.

En el capítulo II se describen el marco teórico y estado del arte referentes a las características estructurales del hidróxido y oxihidróxido de níquel, además de su actividad electrocatalítica frente a la oxidación de urea en medio básico.

En el capítulo III se describe la síntesis de hidróxido de níquel vía electrolítica además de la caracterización de los productos generados mediante diversas técnicas de análisis. Los resultados de la caracterización son comparados con los resultados de caracterización del hidróxido de níquel sintetizado utilizando otros métodos descritos en la literatura, buscando diferencias significativas en la caracterización textural. Se describe la preparación y caracterización textural de mezclas composites de *carbon black* en combinación con el hidróxido de níquel sintetizado. Adicionalmente se detalla el estudio electroquímico del hidróxido de níquel sintetizado, soportado en una serie de sustratos de carbono.

En el capítulo IV se describe el estudio del comportamiento electroquímico, en ausencia y en la presencia de urea, de electrodos de Ni-PVC y electrodos de Ni-PVC modificados mediante la impregnación de β -hidróxido de níquel cuya preparación se describe en el capítulo III. El uso de electrodos de Ni-PVC en esta sección en vez de electrodos de carbón se debe a la gran superficie específica y mayor conductividad que poseen estos electrodos en relación a los basados en

carbón y que se usaron en la caracterización del hidróxido de níquel sintetizado. De manera adicional, se evaluó el efecto de la impregnación del β -hidróxido de níquel sintetizado electrolíticamente sobre los electrodos de Ni-PVC esperando encontrar un comportamiento electrocatalítico mejorado. Se describen los estudios cuantitativos para la determinación de carbono orgánico total y de la concentración de urea mediante el método espectrofotométrico; realizados a las disoluciones extraídas durante la oxidación de urea en condiciones potencioestáticas y galvanostáticas. A partir de los datos obtenidos en el análisis cuantitativo, se calcularon la velocidad de descomposición y eficiencia de corriente de mineralización en el proceso de oxidación de urea. Así mismo se describe el estudio cualitativo de las disoluciones de urea extraídas durante la electrooxidación mediante cromatografía líquida de alta eficiencia en fase reversa con detección por arreglo de diodos, donde se observa la generación de productos de oxidación estables con contenido de carbono en la disolución de urea.

Abstract

Nickel hydroxide is a material that has been widely used in the manufacture of batteries and as catalyst in electrochemical oxidation reactions of several compounds; due to its specific properties such as high power density, very good cyclability, and high specific energy. It has been observed that these characteristics are influenced by the structure of the material; which is determined mainly by the method used in its preparation. In order to improve the electrochemical performance, a wide variety of methods have been developed for the synthesis of nickel hydroxide. However, reports by electrochemical synthesis are scarce. Among the applications of the nickel hydroxide, it strikes the use of this material in urea electrooxidation, due to its use in the remediation of wastewater and as a source of hydrogen.

Considering the above mentioned points, it was suggested that with the use of electrochemical method for the preparation of nickel hydroxide, it would be observed different physicochemical properties to those observed for the same material but synthesized by other methods. The aim of this work was to synthesize, characterize and evaluate the electrochemical response of nickel hydroxide obtained by electrochemical method in absence and presence of urea.

Nickel hydroxide was obtained as a mixture of alpha and beta phases, where majority character was beta. In the analysis of the material morphology by electron microscopy, it was observed that the material obtained corresponds to nanoagglomerates comprised of flat crystals. Additionally, the electrocatalytic activity of the Ni-PVC, and β -Ni(OH)₂ /Ni- PVC electrodes was determined in the oxidation of urea. In the quantitative study of removal of urea during electrooxidation, differences between the percentages of urea degradation and mineralization were observed; suggesting the decomposition of urea to organic species, in addition to its degradation to carbon dioxide.

Keywords

Nickel hydroxide electrodes, urea electrolysis, electrocatalysts, urea mineralization

Resumen

El hidróxido de níquel es un material que ha sido ampliamente utilizado en la fabricación de baterías y como catalizador en reacciones de oxidación electroquímica de diversas sustancias; gracias a las propiedades específicas que este compuesto presenta tales como una alta densidad de potencia, buena ciclabilidad y una alta energía específica. Se ha observado que dichas propiedades son determinadas por la estructura del material; que es influenciada en gran medida por el método de preparación utilizado. Con el objetivo de mejorar el rendimiento electroquímico, se ha desarrollado una amplia variedad de métodos para la síntesis de hidróxido de níquel. Sin embargo, los reportes de síntesis por vía electroquímica son escasos. Dentro de las múltiples aplicaciones del hidróxido de níquel, el uso de este material en la electrooxidación de la urea llama la atención, debido a su uso en la remediación de aguas residuales y como fuente de generación de hidrógeno.

Considerando la anterior, se sugirió que con la utilización de un método de preparación de hidróxido de níquel por vía electrolítica se obtendría un material con propiedades fisicoquímicas y electroquímicas diferentes a las observadas para este compuesto obtenido mediante otros métodos de síntesis. El objetivo del presente trabajo fue el de sintetizar, caracterizar y evaluar la respuesta electroquímica durante la electrooxidación de urea del hidróxido de níquel obtenido mediante vía electrolítica.

En este trabajo se obtuvo hidróxido de níquel en una mezcla de las fases alfa y beta, donde el carácter beta del hidróxido fue mayoritario. En el análisis morfológico del material mediante microscopía electrónica, se observó que el material obtenido corresponde a nanoaglomerados conformados por cristales planos. Adicionalmente, se determinó la capacidad electrocatalítica de los electrodos composite: Ni-PVC, y β -Ni(OH)₂/Ni-PVC en la oxidación de urea. En el estudio cuantitativo de la remoción de urea se observaron diferencias entre los porcentajes de degradación y mineralización, lo que sugiere la descomposición de dicho compuesto en especies orgánicas, además de su degradación a dióxido de carbono.

Contenido

Agradecimientos	i
Prólogo	ii
Abstract	iv
Keywords	iv
Resumen	v
Lista de abreviaturas	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tablas	xiv
1 Introducción	1
1.1 Hipótesis	4
1.2 Objetivo general	4
1.2.1 Objetivos específicos	4
2 Antecedentes	5
2.1 Características estructurales del hidróxido y oxihidróxido de níquel	5
2.2 Actividad electrocatalítica del hidróxido de níquel durante la oxidación de compuestos de bajo peso molecular en medio básico	7
2.2.1 Oxidación electroquímica de compuestos orgánicos sobre electrodos de óxidos e hidróxidos metálicos	7
2.2.2 Oxidación electrocatalítica de urea sobre electrodos de níquel en medio alcalino	9
2.3 Estudio cuantitativo de remoción de urea empleando métodos electroquímicos	10
3 Síntesis por vía electrolítica de Ni(OH)₂, caracterización y preparación de mezclas con <i>carbon black</i>	12
3.1 Introducción	12
3.2 Desarrollo experimental	14
3.2.1 Lavado de electrodos	14
3.2.2 Síntesis de hidróxido de níquel mediante la disolución anódica de un electrodo de níquel en presencia de iones cloruro	14
3.2.3 Caracterización de hidróxido de níquel y de sus mezclas con <i>carbon black</i>	16

3.2.4	Preparación de electrodos de hidróxido de níquel soportados sobre diferentes sustratos de carbono.....	17
3.2.5	Estudio de la respuesta electroquímica del hidróxido de níquel soportado sobre electrodos de carbono.....	19
3.3	Resultados y discusión	20
3.3.1	Formación de hidróxido de níquel mediante la disolución de un electrodo de níquel en presencia de NaCl.....	20
3.3.2	Caracterización del hidróxido de níquel sintetizado por vía electrolítica	22
3.3.3	Caracterización de mezclas de hidróxido de níquel con carbon black.....	34
3.3.4	Respuesta electroquímica del hidróxido de níquel soportado en electrodos de carbono	38
3.4	Conclusiones	43
4	Estudio del comportamiento electroquímico de electrodos Ni-PVC y β-Ni(OH)₂/Ni-PVC en ausencia y presencia de urea en medio básico	45
4.1	Introducción	45
4.2	Desarrollo experimental.....	46
4.2.1	Tratamiento previo de electrodos de Ni-PVC	46
4.2.2	Estudio de la actividad electroquímica de electrodos de Ni-PVC en medio básico en presencia y ausencia de urea	47
4.2.3	Análisis cuantitativo de la mineralización y degradación de urea durante su electrooxidación en medio básico.....	48
4.2.4	Cálculo de indicadores energéticos en el proceso de oxidación de urea.....	49
4.2.5	Análisis cualitativo de soluciones de urea a diferentes tiempos de oxidación mediante cromatografía líquido de alta eficiencia (CLAE)	51
4.3	Resultados y discusión	54
4.3.1	Aspecto de los electrodos de Ni-PVC sometidos a electropulido, tratamiento por ultrasonido e impregnación de β -Ni(OH) ₂	54
4.3.2	Cálculo de rugosidad de electrodo Ni-PVC	55
4.3.3	Estudio de la respuesta electroquímica de electrodos de Ni-PVC y de Ni-PVC modificados con β -Ni(OH) ₂	55
4.3.4	Aspecto de los electrodos de Ni-PVC modificados con β -Ni(OH) ₂ después de su uso en la oxidación de urea	62
4.3.5	Análisis de la oxidación de urea en electrodos de Ni-PVC y β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC a diferentes condiciones de reacción	63
4.4	Conclusiones	82
5.	Conclusiones finales.....	84
6.	Referencias	85
7.	Trabajos derivados de tesis de posgrado	89

Lista de abreviaturas

AFM	Microscopía de fuerza atómica
a^I	Coeficiente de descomposición de urea calculada por el método I
a^{II}	Coeficiente de descomposición de urea calculada por el método II
b	Pendiente de Tafel
BDD	Diamante dopado con boro
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CB	<i>Carbon black</i>
CLAE	Cromatografía líquida de alta eficiencia
CNOP	Carbono orgánico no purgable
COT	Carbono orgánico total
CS	Carbono serigrafiado
DAD	Detección por arreglo de diodos
D_p	Diámetro promedio de poro
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E	Potencial
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía
eo _a	Estado de oxidación alto
eo _b	Estado de oxidación bajo
E_p^a	Potencial de pico anódico
E_p^c	Potencial de pico catódico
E_{ox}	Potencial de inicio de descarga de oxígeno
F	Constante de Faraday
FWHM	Anchura de pico a media altura

FT-IR	Transformadas de Fourier-Infrarrojo
i	Densidad de corriente
I	Intensidad de corriente
I_R	Intensidad relativa
K	Constante de Scherrer
M	Masa molar
m_i	Masa del componente i
mr_i	Masa de urea descompuesta al tiempo τ
MS	Espectrometría de masas
n	Número de electrones
P	Presión final
P_0	Presión inicial
p -DMAB	p -dimetilaminobenzaldehído
$P_{\text{nebulizador}}$	Presión del nebulizador
PVC	Policloruro de vinilo
Q	Carga específica aplicada
Q_a	Carga asociada al pico anódico
Q_c	Carga asociada al pico catódico
R	Coeficiente de correlación lineal
s	Superficie del electrodo
S_{BET}	Superficie específica calculada por el método BET
SCE	Electrodo saturado de calomel
SEM	Microscopía electrónica de barrido
S_x	Pendiente de la recta concentración de urea expresada en gL^{-1} vs tiempo
T	Tamaño de cristal
TGA	Análisis termogravimétrico
T_{gas}	Temperatura de gas
TR	Tiempo de retención
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
V_{capilar}	Voltaje de capilar

v_{μ}	Volumen de microporo
VL	Voltamperometría lineal
VMC	Voltamperometría cíclica
V_{frag}	Voltaje de fragmentación
$V_{skimmer}$	Voltaje de skimmer
V_T	Volumen total de poro
W_p	Eficiencia de corriente
θ	Ángulo de Bragg
λ	Longitud de onda
λ_{max}	Longitud de onda máxima
ρ	Factor de rugosidad
τ	Tiempo de oxidación
% p/p	Porcentaje peso a peso
% p/p	Porcentaje volumen a volumen
[KOH]	Concentración de KOH
[Urea]	Concentración de urea
[Urea] ₀	Concentración inicial de urea

Lista de Figuras

Figura 2.1	Diagrama de Bode que esquematiza las transformaciones de fase asociadas a la reacción 2.1.	5
Figura 3.1	Sistema electrolítico en celda no dividida con un arreglo de tres electrodos utilizado en la síntesis de hidróxido de níquel.	14
Figura 3.2	Esquema de procedimiento que describe el tratamiento aplicado al hidróxido de níquel sintetizado mediante vía electrolítica y la preparación de mezclas con carbon black.	16
Figura 3.3	Vista general y ampliada al montaje del electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ / CS.	18
Figura 3.4	Suspensión de hidróxido de níquel generada después de la ejecución de la electrólisis.	21
Figura 3.5	Cristales de Ni(OH)_2 obtenidos por electrólisis.	22
Figura 3.6	Microscopía óptica de cristales de Ni(OH)_2 obtenidos durante los experimentos 10 y 15	22
Figura 3.7	Espectro FT-IR de Ni(OH)_2 pH>11 sintetizado en el experimento 1.	24
Figura 3.8	Espectros FT-IR de Ni(OH)_2 pH>11 sintetizado en los experimentos 5 y 6.	24
Figura 3.9	Espectros FT-IR de Ni(OH)_2 pH>11 sintetizado en los experimentos 7,8 y 9.	24
Figura 3.10	Superposición de espectros IR de Ni(OH)_2 E 11 y E 13-16.	25
Figura 3.11	Espectro Raman de la muestra de Ni(OH)_2 pH>11 obtenida en el experimento 4 y fotografía tomada con microscopio objetivo Raman x50.	26
Figura 3.12	Espectro Raman de la muestra de Ni(OH)_2 pH<10 obtenida en el experimento 12 y fotografía tomada con microscopio objetivo Raman x50	26
Figura 3.13	Difractogramas del Ni(OH)_2 sintetizado en el experimento 4 y en los experimentos 13 al 16	27
Figura 3.14	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre hidróxido de níquel sintetizado en la los experimentos 10, 11 y 13-16.	31
Figura 3.15	Termogramas y diferencial de barrido del hidróxido de níquel sintetizado en los experimentos 1 y 4	32
Figura 3.16	Micrografía SEM de Ni(OH)_2	33
Figura 3.17	Espectro EDS de Ni(OH)_2	34
Figura 3.18	Análisis morfológico mediante AFM del Ni(OH)_2 después de tratamiento sonoquímico	34

Figura 3.19	Composición de mezclas de hidróxido de níquel sintetizado por electrólisis con <i>carbon black</i>	35
Figura 3.20	Análisis mediante microscopía óptica de las mezclas de <i>carbon black</i> con β -Ni(OH) ₂ obtenido en el experimento 2.....	35
Figura 3.21	Micrografía SEM de mezclas de hidróxido de níquel con <i>carbon black</i> E2/1 y E2/2.	36
Figura 3.22	Micrografía SEM de mezclas de hidróxido de níquel con <i>carbon black</i> E2/1 8,000x.	36
Figura 3.23	Isotermas de adsorción de N ₂ de mezclas de β -Ni(OH) ₂ con <i>carbon black</i>	37
Figura 3.24	Respuesta voltamperométrica del electrodo β -Ni(OH) ₂ /CS en ausencia y presencia de urea.....	38
Figura 3.25	Micrografía SEM y mapeo elemental EDS de electrodo β -Ni(OH) ₂ /CB-PVC.....	39
Figura 3.26	Respuesta voltamperométrica del electrodo β -Ni(OH) ₂ /CB-PVC en ausencia y presencia de urea .	39
Figura 3.27	Respuesta voltamperométrica del electrodo β -Ni(OH) ₂ /CB/PVC en ausencia y presencia de urea .	41
Figura 3.28	Curvas de Tafel asociadas al proceso de oxidación de urea sobre los electrodos β -Ni(OH) ₂ /CS y β -Ni(OH) ₂ /CB-PVC	41
Figura 4.1	Electrodo Ni-PVC antes y después de la cronopotenciometría a corriente constante de 135 mA en medio ácido y después del tratamiento mediante ultrasonido	54
Figura 4.2	Aspecto de electrodo Ni-PVC después de ser impregnado con β -Ni(OH) ₂	54
Figura 4.3	Voltamperograma cíclico del electrodo Ni-PVC a 10mVs ⁻¹ en KOH 5.0 M.	55
Figura 4.4	Comportamiento potenciodinámico del electrodo Ni-PVC de -1500 a 800 mV en ausencia de urea.	56
Figura 4.5	Respuesta voltamperométrica de electrodo Ni-PVC a 1mVs ⁻¹ en ausencia de urea.	57
Figura 4.6	Respuesta voltamperométrica de electrodo de malla de níquel a 1mVs ⁻¹ en ausencia de urea.	57
Figura 4.7	Respuesta voltamperométrica de electrodo Ni-PVC a diferentes concentraciones de KOH.	58
Figura 4.8	Comportamiento potenciodinámico del electrodo Ni-PVC de -1500 a 800 mV en ausencia y presencia de urea a 10mVs ⁻¹	59
Figura 4.9	Respuesta voltamperométrica de electrodo Ni-PVC a 1mVs ⁻¹ en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de urea.....	60
Figura 4.10	Respuesta voltamperométrica de electrodo Ni-PVC a 1mVs ⁻¹ en ausencia y presencia de urea.....	61
Figura 4.11	Respuesta voltamperométrica de electrodo β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC a 1mVs ⁻¹ en ausencia y presencia de urea.	61
Figura 4.12	Curvas de Tafel asociadas al proceso de oxidación de urea sobre los electrodos Ni-PVC y β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC	62

Figura 4.13	Aspecto de electrodo Ni-PVC/ β -Ni(OH) ₂ después de ser utilizado en la oxidación de urea.....	63
Figura 4.14	Cronoamperometría a 700 mV en presencia de urea en electrodo Ni-PVC en celda dividida y no dividida	64
Figura 4.15	Esquema de la polarización alternada para la oxidación de urea en electrodos de Ni-PVC	66
Figura 4.16	Secuencia de doce pulsos de cronoamperometría a 520 mV y 700 mV y doce pulsos de cronoamperometría a -520 mV y -400 mV programados alternadamente	66
Figura 4.17	Cronoamperometría ejecutada en presencia de urea a 700 mV en electrodo β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC recién impregnado y en su primer reuso	68
Figura 4.18	Oxidación de urea sobre electrodo de β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC recién impregnado y en su primera reutilización	70
Figura 4.19	Cronoamperometría ejecutada en ausencia y presencia de urea a 510 mV sobre electrodo β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC fresco.	70
Figura 4.20	Cronoamperometría ejecutada en presencia de urea a 700 mV sobre electrodo β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC en su primer reuso.	70
Figura 4.21	Cronopotenciometría ejecutada en presencia de urea a 390 mAcm ⁻² sobre electrodo Ni-PVC	72
Figura 4.22	Cronopotenciometría ejecutada en presencia de urea a 230 mAcm ⁻² sobre electrodo β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC.....	73
Figura 4.23	Cronopotenciometría ejecutada en presencia de urea a 86.7 mAcm ⁻² sobre electrodo β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC.....	74
Figura 4.24	Variación de COT durante la oxidación de urea usando un electrodo β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC prolongadamente.	75
Figura 4.25	Micrografía SEM de β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC después de ser utilizado en seis ocasiones para la oxidación de urea durante seis usos	75
Figura 4.26	Análisis EDS de electrodo β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC después de ser utilizado en seis ocasiones para la oxidación de urea durante seis usos	76
Figura 4.27	Evolución de la concentración de COT, urea, NH ₄ ⁺ y NO ₃ ⁻ durante la degradación de 0.5 M urea usando un ánodo de Ni-PVC en medio básico.	78
Figura 4.28	Evolución de la concentración de COT, urea, NH ₄ ⁺ y NO ₃ ⁻ durante la degradación de 0.5 M urea usando un electrodo de platino a diferentes concentraciones de cloruro de sodio.	79
Figura 4.29	Monitoreo de la degradación de urea con electrodo de Ni-PVC mediante CLAE-DAD λ = 197 nm ...	80
Figura 4.30	Análisis mediante CLAE-DAD de disoluciones de urea derivatizadas con p-DMAB λ = 425 nm	81

Lista de Tablas

Tabla 3.1	Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de hidróxido de níquel por vía electrolítica	15
Tabla 3.2	Registro de los valores de pH al tiempo inicial y final de las disoluciones empleadas para la síntesis de hidróxido de níquel vía electrolítica a diferentes condiciones de reacción.	20
Tabla 3.3	Descripción del método de preparación de las muestras de hidróxido de níquel analizadas mediante espectroscopía FT-IR	23
Tabla 3.4	Descripción del método de preparación de las muestras de hidróxido de níquel analizadas mediante espectroscopía Raman	25
Tabla 3.5	Descripción del método de preparación de las muestras de hidróxido de níquel analizadas mediante difracción de rayos X	27
Tabla 3.6	Cálculo de I_R y FWHM asociadas a los picos de difracción observados en el análisis mediante DRX	28
Tabla 3.7	Tamaño promedio de cristal obtenido a partir de la aplicación de la ecuación de Scherrer del $Ni(OH)_2$ sintetizado por vía electrolítica en diferentes condiciones de reacción.	29
Tabla 3.8	Descripción del método de preparación de las muestras de hidróxido de níquel cuyas propiedades texturales fueron analizadas.	30
Tabla 3.9	Propiedades texturales del hidróxido de níquel sintetizado vía electrolítica a diferentes condiciones de reacción.....	30
Tabla 3.10	Descripción del método de preparación de las muestras de hidróxido de níquel a las que se les realizó análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.	32
Tabla 3.11	Composición de mezclas de hidróxido de níquel con <i>carbon black</i>	35
Tabla 3.12	Resultados del análisis textural obtenidos a partir de los isothermas de adsorción de nitrógeno de las mezclas de β - $Ni(OH)_2$ con carbon black	37
Tabla 3.13	Parámetros electrocinéticos para la reacción de oxidación de urea sobre los electrodos de β - $Ni(OH)_2$	41
Tabla 4.1	Gradiente empleado en la separación cromatográfica de muestras derivatizadas de urea	53
Tabla 4.2	Respuesta electroquímica de los electrodos Ni-PVC y malla de níquel en ausencia de urea	57
Tabla 4.3	Respuesta electroquímica del electrodo Ni-PVC a diferentes concentraciones de KOH	58

Tabla 4.4	Respuesta electroquímica de electrodos Ni-PVC y β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC en ausencia y presencia de urea 61
Tabla 4.5	Parámetros electrocinéticos para la reacción de oxidación de urea sobre los electrodos Ni-PVC y β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC en presencia de urea 62
Tabla 4.6	Experimentos de oxidación de urea ejecutados sobre electrodos de Ni-PVC en condiciones potencioestáticas 63
Tabla 4.7	Análisis del proceso de oxidación a 700 mV de urea en electrodos Ni-PVC en sistemas en celda dividida y no dividida durante seis horas. 65
Tabla 4.8	Análisis del proceso de oxidación mediante polarización alternada en electrodos Ni-PVC 67
Tabla 4.9	Experimentos de oxidación de urea ejecutados sobre electrodos de β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC en condiciones potencioestáticas 67
Tabla 4.10	Análisis del proceso de oxidación a 700 mV de urea en electrodos β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC recién impregnado y en su primer reuso 69
Tabla 4.11	Análisis del proceso de oxidación a 510 mV y 700 mV sobre electrodo β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC 71
Tabla 4.12	Análisis del proceso de oxidación a 390 mAcm ⁻² de urea en electrodo Ni-PVC 72
Tabla 4.13	Análisis del proceso de oxidación a 230 mAcm ⁻² de urea en electrodo β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC 73
Tabla 4.14	Análisis del proceso de oxidación a 86.7mAcm ⁻² de urea en electrodo β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC 74
Tabla 4.15	Composición de la superficie de β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC después de ser utilizado en la oxidación de urea durante seis usos de acuerdo al análisis EDS 77
Tabla 4.16	Monitoreo de los porcentajes de mineralización y degradación durante la oxidación de urea 80
Tabla A.1	Programación del ciclo de tratamiento sonoquímico 90

1 Introducción

La presencia de urea en efluentes urbanos representa un problema ambiental de gran importancia. Los desechos humanos y animales así como los desechos generados durante la producción de fertilizantes son las principales fuentes de urea en el agua de desecho [1-2]. Las altas concentraciones de urea en el agua residual representan un serio problema ambiental, ya que esta puede ser hidrolizada mediante la acción de la ureasa [3] generando amonio y dióxido de carbono como productos de la descomposición. La presencia de amonio en el ambiente puede provocar la liberación de N_2O a la atmósfera durante su proceso de oxidación vía especies nitrato y nitrito. Esto representa un riesgo ambiental ya que el N_2O es uno de los principales gases causantes del efecto invernadero [4]. Además de un incremento en el pH de los suelos y la eutrofización de mantos acuíferos. Adicionalmente, la presencia de amonio en el agua provoca envenenamiento de algunas especies marinas [3].

Es por ello que se han desarrollado una gran cantidad de tratamientos para la remoción de urea en el agua residual, estos engloban métodos biológicos [5], de adsorción [2], térmicos [6-7], oxidación química [8] y oxidación electroquímica [9]. De los métodos mencionados, algunos requieren de altas cantidades de energía o el uso de equipos y procesos complicados lo que limita su uso a escala industrial. Es por eso que la oxidación electroquímica ha mostrado ser una buena alternativa para su uso en la remoción de urea y amonio del agua residual [10].

Se han desarrollado una variedad de métodos electroquímicos encaminados a la remoción de urea y amonio de efluentes que pueden ser divididos en procesos de electrooxidación indirecta mediante la generación de especies altamente oxidantes en el volumen de disolución utilizando electrodos de diamante dopado con boro (BDD) [10], Ti/Pt y Ti / RuO_2 - TiO_2 [11] principalmente. Adicionalmente se ha estudiado la electrooxidación directa de urea sobre la superficie de ánodos metálicos tales como el platino, iridio, rodio, rutenio y níquel [12]. El estudio de la electrooxidación de urea en electrodos de níquel se ha ampliado debido a que se ha demostrado que la especie $NiOOH$ (Ni^{3+}), generada anódicamente, es un material activo para la oxidación de

urea [12]. En este contexto la síntesis de materiales nanoestructurados de níquel es muy promisorio.

En los últimos años la síntesis de una amplia variedad de compuestos estructurados a escalas nanométricas ganó importancia dentro de la ciencia de los materiales ya que las propiedades fisicoquímicas que estos presentan no sólo dependen de su composición sino también de su forma, estructura y tamaño [13]. La preparación de hidróxidos metálicos nanoestructurados es de gran interés debido a las múltiples aplicaciones de estos compuestos dentro de los campos de la catálisis, óptica y electrónica [14]. De la variedad de hidróxidos metálicos, el hidróxido de níquel presenta propiedades específicas significativas dentro de las cuales se incluyen una gran potencia volumétrica, excelente ciclabilidad y una alta energía específica [15-19]. Es por eso que el hidróxido de níquel es un material ampliamente utilizado como componente en la elaboración de cátodos para la fabricación de baterías recargables y como catalizador para la oxidación de compuestos orgánicos [20-25]. El hidróxido de níquel puede existir en estructuras cristalinas denotadas como α y β [26]. El rendimiento electroquímico y la estabilidad mecánica, entre otras propiedades fisicoquímicas, son influenciadas en gran medida por la estructura de cada fase [20,27-31].

Los electrodos modificados con hidróxido de níquel preparados por su deposición en diferentes sustratos a través de múltiples métodos, han sido utilizados en la oxidación de diversos compuestos orgánicos tales como alcoholes y aminas de bajo peso molecular [32,33], además de especies más complejas como la glucosa [34].

Con el objetivo de mejorar el rendimiento electroquímico del Ni(OH)_2 se han desarrollado una gran cantidad de métodos para la síntesis de hidróxido de níquel tales como precipitación química [16-20,27], electrodeposición [15,21-25] y métodos hidrotérmicos [35-36]. De manera adicional, los efectos del pH, temperatura y presencia de agentes precipitantes en la síntesis de hidróxido de níquel han sido estudiados [17].

Los métodos de electrosíntesis representan una excelente alternativa en comparación a los métodos tradicionales de síntesis ya que dichas reacciones no requieren del uso de especies oxidantes o reductoras, pues los procesos de oxido-reducción se llevan a cabo *in situ* gracias a los electrones presentes en el sistema por lo que la electrosíntesis se puede tornar altamente selectiva a través del control de los potenciales del electrodo. De entre las ventajas del método

destacan la alta pureza de los productos obtenidos, los altos rendimientos, la selectividad y la posibilidad de sintetizar complejos que son difíciles de obtener por métodos tradicionales, especialmente aquellos con metales con bajos estados de oxidación [37]. No obstante, los reportes de electrosíntesis del hidróxido de níquel son escasos.

Dentro de las múltiples aplicaciones del hidróxido de níquel, el uso de este material en la electrooxidación de la urea llama la atención, dada la importancia de este proceso en su remoción de efluentes urbanos y la generación de hidrógeno durante el transcurso de la oxidación, que pudiese ser utilizado como una fuente de energía alternativa [38-39]. Se ha tratado de explicar la oxidación de urea con especies de níquel basándose en el mecanismo general de oxidación electroquímica de compuestos orgánicos de bajo peso molecular sobre electrodos de hidróxidos metálicos propuesto por Fleischmann y colaboradores [41]. Sin embargo, algunos aspectos dentro del estudio del mecanismo de oxidación de urea aún no han sido elucidados [25].

Bajo estas consideraciones se sugiere que con la utilización de un método de preparación por vía electrolítica se obtendrá hidróxido de níquel con propiedades fisicoquímicas y electroquímicas diferentes a las observadas en el hidróxido de níquel sintetizado por otros métodos. Estas diferencias se tratarán de explicar al relacionar las propiedades morfológicas del material sintetizado con su comportamiento en la electrooxidación de urea.

1.1 Hipótesis

Las condiciones de síntesis influyen en la textura, morfología y actividad electrocatalítica del hidróxido de níquel, que al soportarse sobre composites de Ni-PVC favorece la mineralización y degradación de urea en medio alcalino.

1.2 Objetivo general

Sintetizar hidróxido de níquel preparado mediante vía electrolítica, determinar sus propiedades fisicoquímicas y evaluar su capacidad electrocatalítica en la oxidación de urea.

1.2.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar hidróxido de níquel a partir de la disolución anódica de un electrodo de níquel durante la electrólisis de agua a valores altos de potencial.
2. Caracterizar mediante diversas técnicas de análisis al hidróxido de níquel sintetizado electroquímicamente en diferentes condiciones de reacción.
3. Estudiar la actividad electrocatalítica del hidróxido de níquel durante la electrooxidación de urea.
4. Determinar la capacidad electrocatalítica de los electrodos composite Ni/PVC y β -Ni(OH)₂/Ni-PVC en la degradación y mineralización de urea.

2 Antecedentes

2.1 Características estructurales del hidróxido y oxihidróxido de níquel

Debido a las excelentes propiedades de ciclabilidad y reversibilidad electroquímica que presentan los electrodos de hidróxido de níquel en su uso como componentes de baterías alcalinas, este ha sido ampliamente estudiado. Existe un gran interés en caracterizar las fases del hidróxido de níquel presentes en los procesos de carga y descarga de estos electrodos ya que, en la medida de que se aumente la comprensión de las estructuras y propiedades de estado sólido de cada fase, será posible mejorar el rendimiento electroquímico.

Existen diferentes formas de hidróxido de níquel, cada una con diferente estructura cristalina y composición. Las variantes de mayor importancia en este tipo de compuestos se han denominado como α -Ni(OH)₂, β -Ni(OH)₂, γ -NiOOH y β -NiOOH [27]. Durante el proceso de carga/descarga descrito por la reacción 2.1 es posible que se presenten una variedad de transformaciones de fase.



Bode propuso un diagrama donde se esquematiza las principales transformaciones de fase que pueden ocurrir entre los diferentes tipos de hidróxido de níquel de acuerdo a una serie de reacciones dadas (Figura 2.1) [40].

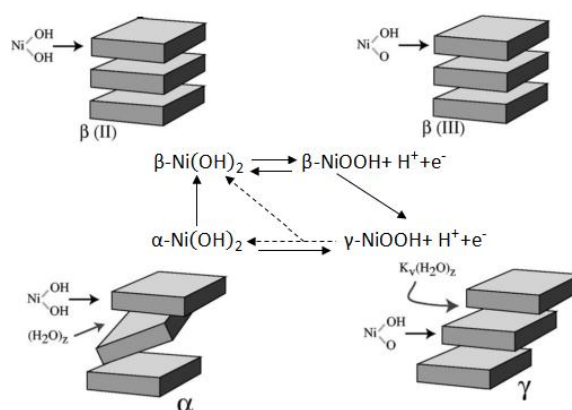


Figura 2.1 Diagrama de Bode que esquematiza las transformaciones de fase asociadas a la reacción 2.1.

Las estructuras cristalinas denotadas como α -Ni(OH)₂ y β -Ni(OH)₂ consisten en capas tipo brucita, altamente ordenadas en la fase β y apiladas azarosamente en la fase α . El espacio interlaminar en la fase β es de 4.6 Å mientras que en la fase α es alrededor de 7.5 Å, lo que provoca que moléculas de agua y especies aniónicas puedan penetrar en la entrecapa de este arreglo cristalino [26].

En un intento por simplificar el estudio y la descripción de los oxihidróxidos de níquel (NiOOH) dos tipos de oxihidróxido de níquel han sido establecidos en relación a las diferencias en sus espacios interlaminares. Las distancias interlaminares que presentan el β -NiOOH y γ -NiOOH son mayores a las observadas para β -Ni(OH)₂ y α -Ni(OH)₂ respectivamente debido a la repulsión entre las capas de oxígeno adyacentes a las láminas de NiO₂ dentro de la red cristalina de estos compuestos, una vez que los protones han sido removidos durante el proceso de carga/descarga descrito previamente.

Mientras que el β -NiOOH es un material con una estructura definida donde el estado de oxidación del átomo de níquel presenta un valor de 3, el γ -NiOOH representa a una serie de compuestos que exhiben distancias interlaminares mayores y presentan una fórmula general $A_xH_y(H_2O)_zNiO_2$ ($x,y \leq 1$) donde A representa a un ion alcalino (principalmente K⁺ y Na⁺) y las moléculas de agua son intercaladas entre las capas de NiO₂. Los estados de oxidación que presenta el níquel dentro de los compuestos denominados como γ -NiOOH se encuentra en el intervalo de 3 a 3.75 [40].

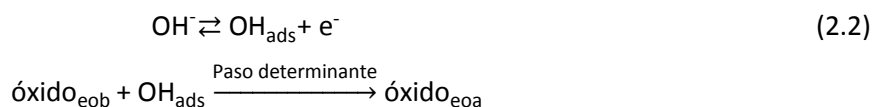
Se ha demostrado que el β -Ni(OH)₂ posee una mayor estabilidad termodinámica que el α -Ni(OH)₂ en medio alcalino. Song y colaboradores, al estudiar una serie de hidróxidos de níquel en fase β obtenidos mediante precipitación química, señalaron que el tamaño y orientación del cristal, además del grado de desorden de la red cristalina, se encuentran estrechamente relacionados al pH bajo el cual la precipitación química es llevada a cabo; demostrando que al precipitar hidróxido de níquel en valores de pH superiores a 7.5, es posible sintetizar hidróxido de níquel con un tamaño de cristal pequeño, baja estabilidad térmica y con presencia de defectos cristalinos; características que mejoran la actividad electroquímica del hidróxido de níquel en el proceso de carga/descarga [29].

2.2 Actividad electrocatalítica del hidróxido de níquel durante la oxidación de compuestos de bajo peso molecular en medio básico

2.2.1 Oxidación electroquímica de compuestos orgánicos sobre electrodos de óxidos e hidróxidos metálicos

La oxidación anódica de compuestos orgánicos representa un tema de gran interés dentro de la electrocatálisis. En un principio fue estudiada sobre electrodos de platino y carbono; para después ser evaluada sobre electrodos pasivados de hierro, níquel y plomo principalmente. Los estudios de la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos sobre superficies de óxidos e hidróxidos metálicos abarcan a una gran gama de compuestos, de entre los cuales destacan debido a su importancia y cantidad de estudios realizados, la oxidación de alcoholes y aminas sobre electrodos de hidróxido de níquel.

Fleischmann y colaboradores [41], propusieron por primera vez la cinética y mecanismo general de la electrooxidación en medio básico de un conjunto de aminas y alcoholes de bajo peso molecular, en una serie de electrodos de óxidos e hidróxidos metálicos de níquel, plata, cobre y cobalto. Este mecanismo fue comparado con los mecanismos ya descritos para reacciones químicas de óxidos de metales de transición en disolución acuosa con especies orgánicas; y a su vez, en procesos de oxidación de dichas especies mediante catálisis heterogénea en fase gaseosa. Observaron que, cuando un electrodo de níquel es puesto en contacto en un medio alcalino (KOH 1.0 M), la superficie del electrodo se cubre espontáneamente por una capa de hidróxido de níquel. Al ejecutar un barrido de potencial en dirección anódica, observaron la formación de un pico aproximadamente 150 mV antes de la descarga de oxígeno, que fue asociado al proceso de oxidación del hidróxido de níquel descrito en la sección anterior (reacción 2.1) Esta reacción obedece al mecanismo general planteado para la serie de óxidos e hidróxidos metálicos mencionados previamente, donde los aniones hidróxido son adsorbidos sobre la superficie de un óxido con bajo estado de oxidación (óxido_{eob}) para posteriormente generar un óxido con estado de oxidación mayor (óxido_{eoas}) de acuerdo a la reacción 2.2.

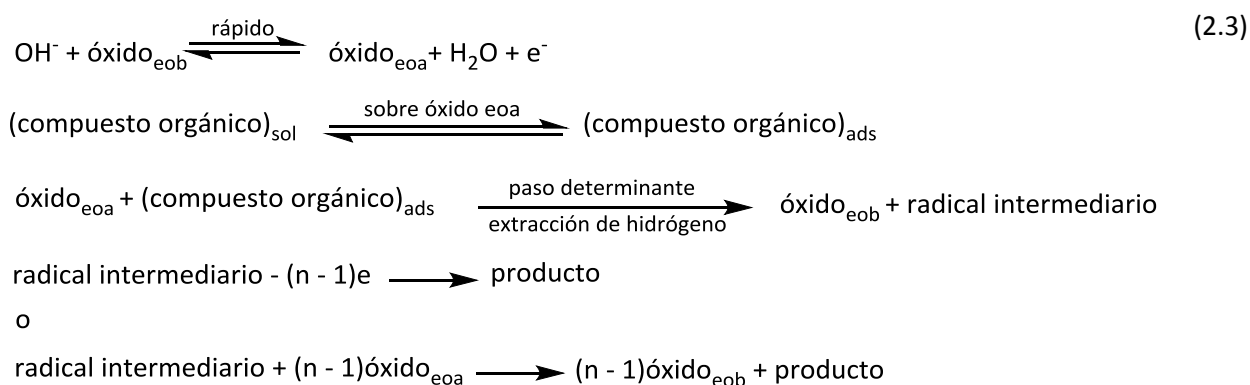


Se concluyó que la reacción descrita anteriormente, fue de primer orden respecto a la concentración de iones hidróxido presentes en el medio. El orden de reacción fue calculado a

partir del análisis de la respuesta electroquímica durante la ejecución de barridos lineales de potencial en diferentes concentraciones de KOH. Se estableció que la adsorción de iones OH^- sobre la superficie de óxidos e hidróxidos con bajo estado de oxidación, fue el paso determinante de la reacción.

Al realizar el estudio del comportamiento de las curvas de polarización asociadas al proceso de oxidación de compuestos orgánicos sobre electrodos de óxidos metálicos, Fleischmann y colaboradores [41] determinaron que la cinética de oxidación fue de orden 1 en la región de Tafel respecto a la concentración de iones hidróxido y de orden 0 en la región de corriente límite. Adicionalmente observaron que en presencia del compuesto orgánico la reacción fue de primer orden respecto a la concentración del compuesto orgánico en todo el intervalo de potencial bajo el cual los experimentos fueron ejecutados. Los autores observaron un mayor incremento de la corriente en las regiones de potencial donde se presentó la transición de óxidos con estados de oxidación bajos a óxidos con estados de oxidación altos. Por lo que sugirieron que la oxidación de los compuestos orgánicos empleados, ocurrió en presencia de óxidos con estados de oxidación altos, debido a que la baja conductividad asociada a los óxidos en bajos estados de oxidación impidió la transferencia de electrones.

Con base en estas observaciones propusieron que la oxidación de compuestos orgánicos sobre electrodos de óxidos e hidróxidos metálicos fue llevada a cabo de acuerdo a la siguiente serie de reacciones (reacción 2.3).



eob: estado de oxidación bajo; eoa: estado de oxidación alto

Es pertinente mencionar que el mecanismo expuesto con anterioridad fue determinado para sistemas con concentraciones de compuestos orgánicos bajas (0.05 a 0.17 M).

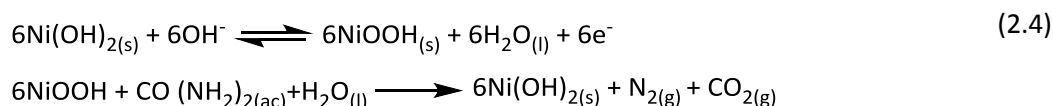
Adicionalmente, Fleischmann *et al.* concluyeron que los compuestos orgánicos más ramificados y con un mayor número de átomos de carbono poseen valores de velocidad de oxidación bajos, efecto que puede atribuirse a que estos compuestos pueden entrar en competencia por los sitios de adsorción que los iones hidróxido tienen en la superficie de los óxidos con estados de oxidación bajos, evitando así que se lleve a cabo el proceso de oxidación descrito en la reacción 2.2 ; disminuyendo con esto la cantidad de óxidos con altos estados de oxidación que fungen como catalizadores en la reacción de oxidación [41].

2.2.2 Oxidación electrocatalítica de urea sobre electrodos de níquel en medio alcalino

Particularmente para el caso de la oxidación electrocatalítica de urea sobre electrodos de níquel, Vedharathinam y Botte [25] trataron de explicar el comportamiento de estos electrodos en medio alcalino analizando los datos obtenidos después de la aplicación de diferentes técnicas electroquímicas. Al analizar las observaciones referentes a la oxidación de compuestos orgánicos en electrodos de níquel realizadas por una gran cantidad de autores, propusieron que la oxidación de moléculas orgánicas en electrodos de níquel tiene como base dos principales mecanismos:

1. La transferencia directa del electrón de compuestos orgánicos a las películas de óxido formadas.
2. La oxidación indirecta de los compuestos orgánicos a través del oxihidróxido de níquel (reacción 2.4).

Con base en estas consideraciones, propusieron que el mecanismo de oxidación de urea se lleva a cabo a través de un mecanismo de oxidación indirecta que involucra la reducción del NiOOH a Ni(OH)₂ y la regeneración electroquímica del Ni(OH)₂ a NiOOH. Este mecanismo se describe detalladamente a continuación (reacción 2.4).



Reacción de oxidación neta



Mediante un análisis de curvas de Tafel en ausencia y presencia de urea a diferentes concentraciones de urea e hidróxido de potasio, determinaron que los órdenes de reacción respecto a la concentración de estos compuestos fueron de 0.3 y 2 respectivamente [25]. Estos valores concuerdan con lo descrito de manera general por Fleischmann [41].

2.3 Estudio cuantitativo de remoción de urea empleando métodos electroquímicos

Cataldo y colaboradores [10] realizaron un estudio cuantitativo mediante una serie de análisis por cromatografía líquida, cuantificación de carbono orgánico total y cromatografía iónica, de la remoción de urea en agua después de someter disoluciones acuosas de urea a electrólisis galvanostática usando diferentes ánodos de Pt, Ti- RuO₂, diamante dopado con boro (BDD) y SnO₂-Sb.

Los ensayos ejecutados mostraron una completa remoción de urea según el análisis del contenido de carbono orgánico total al emplear electrodos de diamante dopado con boro en presencia de iones cloruro, que oxidan 0.03 M de urea vía generación de radicales OH• después de aplicar una carga específica de 8 Ahdm⁻³, mientras que en los electrodos de Pt, Ti- RuO₂ y SnO₂-Sb sólo se observó una oxidación parcial de 75,60 y 85 % respectivamente bajo las mismas condiciones. Propusieron que una menor actividad hacia la oxidación de urea de los electrodos mencionados anteriormente, se debe a los procesos de adsorción de la urea y en consecuencia, al bloqueo de sitios catalíticos en estos electrodos durante el proceso de oxidación directa; fenómeno que no se observó durante la oxidación indirecta de urea ejecutada con electrodos de diamante dopado con boro.

Adicionalmente se estudió la influencia de la densidad de corriente y concentración de iones cloruro en la concentración de iones NO₃⁻ formados durante la oxidación. Se observó que en los experimentos de oxidación de urea ejecutados con valores de densidad de corriente bajos, se forma una menor cantidad de iones NO₃⁻, favoreciendo la formación de N₂ y CO₂ como productos de oxidación. Esto se debe a que en valores de densidad de corriente menores a 20 mAcm⁻² se favorece la degradación indirecta de amonio hacia nitrógeno gaseoso a través de iones hipoclorito generados en la superficie del ánodo, mientras que a valores de corriente mayores la oxidación de esta especie ocurre de manera directa en la superficie del electrodo, generando iones nitrato [10].

Simka [11] calculó valores de velocidad de descomposición, eficiencia en corriente y consumo de energía requerido en el proceso de oxidación directa de urea en presencia de iones cloruro sobre una serie de electrodos de Ti/Pt, Ti(Pt-Ir)_{70:30}, Ti/RuO₂, Ti/(RuO₂-TiO₂)_{40:60}, Ti / (RuO₂-TiO₂-IrO₂)_{20:60:20} y Ti/(Ta₂O₅-IrO₂)_{70:30}. Con base a los resultados obtenidos durante la determinación de concentración de urea, mediante la cuantificación de carbono orgánico total, se encontró que el ánodo de Ti(Pt-Ir)_{70:30} posee un mejor rendimiento en comparación a los ánodos utilizados durante la oxidación de urea que se mencionaron con anterioridad. Las condiciones óptimas de oxidación de urea sobre el electrodo Ti(Pt-Ir)_{70:30} fueron una densidad de corriente de 8 Adm⁻² y una concentración de cloruro de sodio de 5 gdm⁻³. Para el proceso ejecutado en condiciones óptimas, se calcularon los indicadores energéticos para el proceso de oxidación de urea mencionados previamente, dando resultados de 1.68 gh⁻¹dm⁻² para la velocidad de descomposición, 56.2 % para la eficiencia en corriente de mineralización y de 24.2 kWhkg⁻¹ para el consumo de energía requerido en la oxidación de urea.

3 Síntesis por vía electrolítica de Ni(OH)_2 , caracterización y preparación de mezclas con *carbon black*

En este capítulo se describe el procedimiento de optimización en la síntesis de hidróxido de níquel por vía electrolítica así como la preparación de mezclas de hidróxido de níquel sintetizado con *carbon black* (CB) en diferentes proporciones. Se analiza la influencia del pH empleado en el método de síntesis, tanto en la composición del hidróxido de níquel sintetizado como en sus características morfológicas y texturales.

3.1 Introducción

El hidróxido de níquel es un material cristalino complejo cuya estructura depende del método de preparación [28,31]. Con el objetivo de mejorar el rendimiento electroquímico, se han desarrollado una gran cantidad de métodos para la síntesis de hidróxido de níquel tales como precipitación química [16-20,27], electrodeposición [15,21-25] y mediante vía hidrotérmica [35-36]. A pesar de que los métodos electroquímicos son procesos limpios debido a que el principal reactivo de estos procesos es el electrón, hay pocos métodos reportados para la síntesis por vía electroquímica del hidróxido de níquel. Por lo que es de gran interés hallar métodos electrosíntesis de hidróxido de níquel.

Al observar la formación de hidróxido de hierro con propiedades texturales interesantes durante procesos de electrocoagulación [42]. Se buscó obtener de manera análoga, hidróxido de níquel con propiedades texturales similares, mediante la generación concertada de cationes Ni^{2+} y aniones OH^- formados durante la electrólisis del agua de acuerdo a la siguiente serie de reacciones dadas (reacciones 3.1 - 3.4).

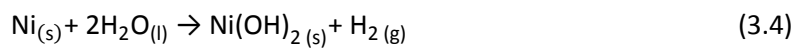
Ánodo



Cátodo



Reacción total



3.2 Desarrollo experimental

3.2.1 Lavado de electrodos

Antes y después de realizar la reacción de electrólisis se ejecutó el siguiente procedimiento para la limpieza de los electrodos de níquel metálico. Los electrodos se rasparon mecánicamente con la ayuda de una espátula con el fin de remover el material adherido en la superficie de los electrodos. A continuación, se aplicó limpieza ultrasónica en agua con un baño de ultrasonidos Cole Parmer a 42KHz durante tres minutos, posteriormente los electrodos se introdujeron en una disolución de ácido sulfúrico (Merck) al 10 % durante tres minutos. Transcurrido este tiempo, los electrodos se sumergieron nuevamente al baño de ultrasonidos en agua durante diez minutos.

3.2.2 Síntesis de hidróxido de níquel mediante la disolución anódica de un electrodo de níquel en presencia de iones cloruro

Se montó un sistema electrolítico en una celda no dividida con un arreglo de tres electrodos utilizando barras de níquel dispuestas paralelamente y separadas por una distancia de 1.5 cm como electrodos de trabajo y auxiliar. Se utilizó un electrodo saturado de calomel como electrodo de referencia (Figura 3.1).

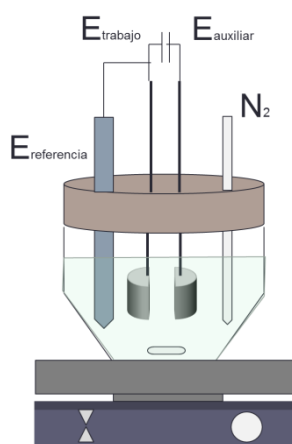


Figura 3.1 Sistema electrolítico en celda no dividida con un arreglo de tres electrodos utilizado en la síntesis de hidróxido de níquel.

Se hizo pasar un flujo de nitrógeno gaseoso a la disolución electrolito soporte de NaCl (Merck) contenida en la celda durante treinta minutos en agitación constante y se registraron los valores de pH de la disolución contenida en la celda. Posteriormente se ejecutaron uno o dos experimentos de cronoamperometría a diferentes valores de potencial constante, manteniendo el flujo de nitrógeno gaseoso y la agitación durante el transcurso de la reacción. Las condiciones de

reacción bajo las cuales se ejecutó cada experimento se describen en la Tabla 3.1. La variación en el tiempo y potencial, bajo los cuales los experimentos de cronoamperometría fueron ejecutados, se determinó con base en experimentos previos realizados en el laboratorio, en los cuales se buscó que los valores de corriente no rebasaran un límite superior de 1 A al cabo de una hora. Adicionalmente, las concentraciones de cloruro de sodio en el electrolito soporte, fueron propuestas para determinar la influencia de las mismas en el pH final alcanzado en la solución de electrólisis, sugiriendo que podrían encontrarse diferencias morfológicas entre los hidróxidos de níquel sintetizados en diferentes condiciones de pH.

En lo posterior, los experimentos ejecutados son denominados como “Experimento #” siendo “#” un número natural consecutivo. Al finalizar la cronoamperometría, se registraron los valores de pH alcanzados.

Tabla 3.1 Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de hidróxido de níquel por vía electrolítica.

Experimento	Electrolito Soporte	Cronoamperometría 1		Cronoamperometría 2	
		t_1 min	E_1 V	t_2 min	E_2 V
1	NaCl 0.10 M	5	5.0	30	3.0
2		7	5.0	30	3.0
3		14	5.0	30	3.0
4		30	5.0	-	-
5		30	5.0	-	-
6		30	5.0	-	-
7		30	4.0	-	-
8		30	4.0	-	-
9		30	4.0	-	-
10		30	4.0	-	-
11		30	5.0	-	-
12	NaCl 0.01 M	12	5.0	-	-
13	NaCl 0.05 M				
14		3	5.0	-	-
15					
16					

Las suspensiones obtenidas de la ejecución de los experimentos descritos con anterioridad fueron sometidas a diferentes procedimientos para la separación del Ni(OH)_2 , mismos que se describen en el Anexo 1.

Adicionalmente los procesos de preparación de una serie de mezclas de hidróxido de níquel con *carbon black* en diferentes proporciones se describen en el Anexo 2.

A continuación se muestra un esquema del procedimiento donde se resumen los diversos tratamientos aplicados al hidróxido de níquel sintetizado por vía electrolítica y la fabricación de sus mezclas con *carbon black* (Figura 3.2).

Síntesis de hidróxido de níquel mediante vía electrolítica y preparación de mezclas obtenidas en combinación con negro de carbón

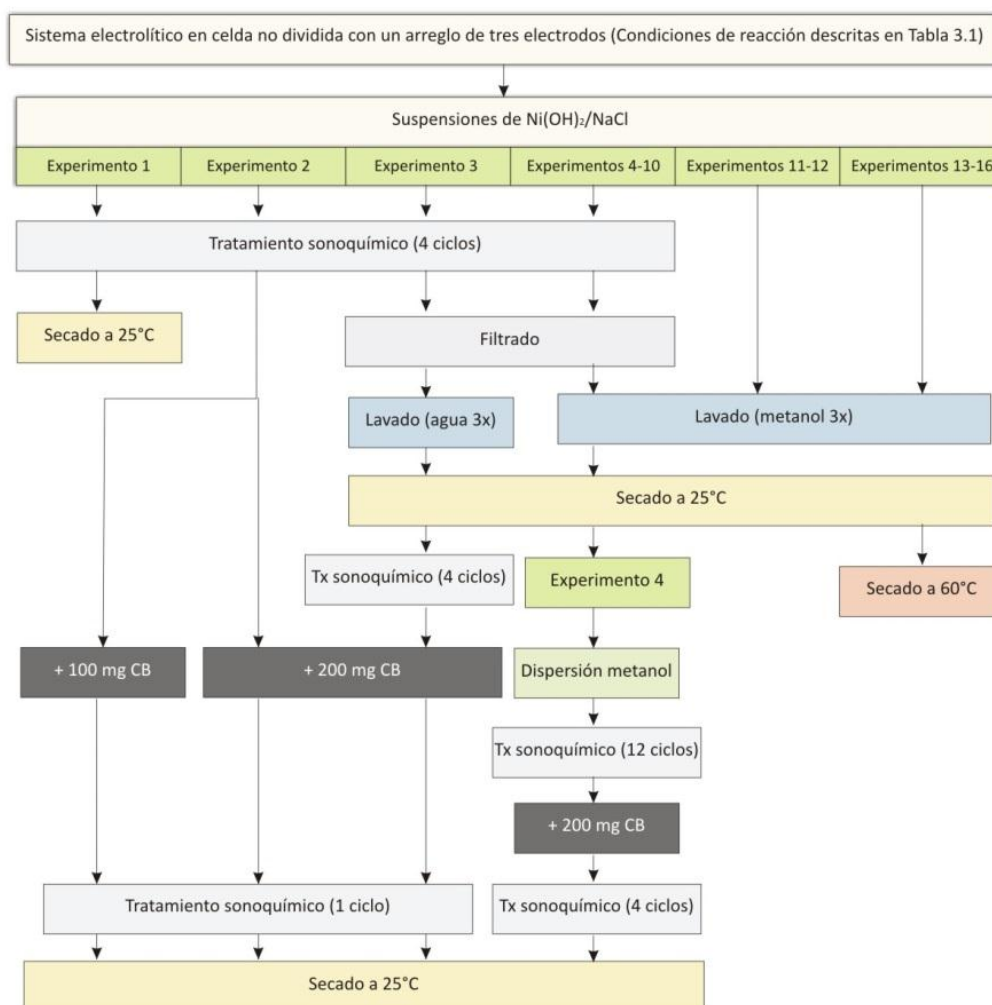


Figura 3.2 Esquema de procedimiento que describe el tratamiento aplicado al hidróxido de níquel sintetizado mediante vía electrolítica y la preparación de mezclas con *carbon black*.

3.2.3 Caracterización de hidróxido de níquel y de sus mezclas con *carbon black*

Mediante diversas técnicas de análisis se lleva a cabo la caracterización del hidróxido de níquel sintetizado por vía electrolítica a diferentes condiciones de reacción y de las mezclas generadas en combinación con *carbon black*.

Las muestras se analizaron mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) empleando un espectrofotómetro Nicolet 700 FT-IR Thermo Scientific a temperatura ambiente en pastillas de KBr en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Las mediciones Raman se

ejecutaron a temperatura ambiente empleando una fuente de luz láser He-Ne (632.8 nm), usando un microscopio confocal con un objetivo de 50x empleando un espectrofotómetro Horiba JOBIN-YVON. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 Advance usando una fuente de radiación de CuK ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$, 40.0 kV). El análisis de propiedades texturales de una porción del compuesto sintetizado, correspondiente a los sólidos retenidos en una malla con apertura de 0.150 mm, se realizó a través de la construcción de isothermas de adsorción de N₂ a -196°C después de 8 horas de evacuación a 60°C, utilizando un equipo de adsorción automatizada Quantachrome/Autosorb-1; La superficie específica se calculó usando la ecuación de Brunauer–Emmett–Teller (BET). El análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo con un analizador térmico simultáneo TGA/DSC Netzsche STA 449 F3 JUPITER. La morfología de los materiales obtenidos se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) realizada en un microscopio JEOL JSM-6610LV y por microscopía de fuerza atómica (AFM) ejecutada en un microscopio JEOL JSPM-5200. La apariencia macroscópica de los cristales de hidróxido de níquel así como las mezclas elaboradas en combinación con *carbon black* se analizó mediante microscopía óptica utilizando un estereoscopio Olympus SZX7.

3.2.3.1 Cálculo de la composición de las mezclas de hidróxido de níquel con *carbon black*

Se calcularon las composiciones de las mezclas de hidróxido de níquel con *carbon black*. El porcentaje en peso para cada uno de los componentes de la mezcla se calcula a partir de la siguiente fórmula (ecuación 3.1).

$$\% \text{ Componente [p/p]} = \left(\frac{m_i}{\sum m_i} \right) \times 100\% \quad (3.1)$$

Donde:

m_i =masa del i-ésimo componente i expresada en gramos

Las masas de cada componente difieren en relación al procedimiento empleado para la preparación de las mezclas y fueron calculadas a partir de la descripción del mismo.

3.2.4 Preparación de electrodos de hidróxido de níquel soportados sobre diferentes sustratos de carbono

Para el estudio de la actividad electroquímica del polvo de Ni(OH)₂ preparado electroquímicamente se emplearon diferentes sustratos como colectores de corriente: Ni-PVC, CB-PVC y electrodo serigrafiado de carbono.

3.2.4.1 Preparación del electrodo de hidróxido de níquel sobre un electrodo serigrafiado de carbono ($\text{Ni(OH)}_2/\text{CS}$)

Se dispersó hidróxido de níquel (sintetizado por vía electrolítica y sometido a tratamiento sonoquímico) en KOH 0.1 M. Se colocó una gota de dicha dispersión sobre un electrodo serigrafiado de carbono (SPEs/ DropSens) y se dejó secar a temperatura y presión ambiente. Este electrodo se empleó como electrodo de trabajo y se le denominó como " $\text{Ni(OH)}_2/\text{CS}$ ". Se tomaron 50 μL de disolución de KOH 5.0 M mismos que se depositaron sobre el electrodo, cuya preparación se describió con anterioridad, formando una gota; este electrodo se montó en un soporte teniendo cuidado de mantenerlo en posición horizontal para posteriormente cerrar el circuito colocando la punta del electrodo de referencia en la parte superior de la gota (Figura 3.3)

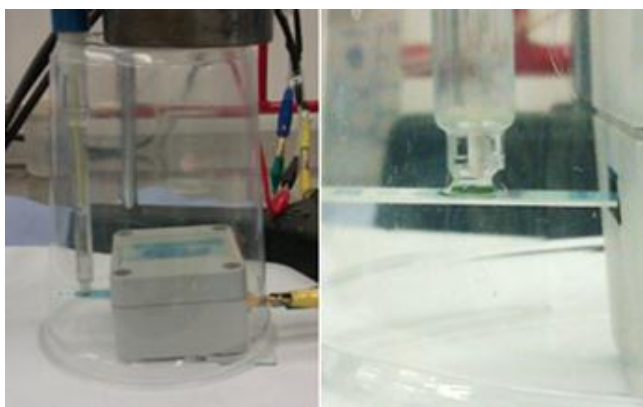


Figura 3.3. Vista general y ampliada al montaje del electrodo $\text{Ni(OH)}_2/\text{CS}$.

3.2.4.2 Preparación del electrodo $\text{Ni(OH)}_2/\text{CB-PVC}$

Una porción del gel generado mediante la sonicación de hidróxido de níquel se dispersó en acetona y fue depositada sobre un electrodo de CB-PVC para posteriormente aplicar presión con el objetivo de mejorar el contacto entre ambas fases. Este electrodo se empleó como electrodo de trabajo y denominó como " $\text{Ni(OH)}_2/\text{CB-PVC}$ ". Posteriormente, se llevó a cabo la caracterización del electrodo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental de dispersión de rayos X (EDS).

3.2.4.3 Preparación del electrodo composite $\text{Ni(OH)}_2/\text{CB/PVC}$

Una mezcla composite de Ni(OH)_2 con *carbon black* se empacó en un cartucho de grafito usando PVC como aglomerante.

3.2.5 Estudio de la respuesta electroquímica del hidróxido de níquel soportado sobre electrodos de carbono

Se estudió la actividad electroquímica de los electrodos cuya preparación fue descrita con anterioridad a través de las técnicas de voltamperometría cíclica y lineal , ejecutadas en un potencióstato/galvanostato (Votalab PGZ301) en KOH 5.0 M en ausencia y presencia de urea a diferentes concentraciones. El sistema electroquímico consistió de un arreglo de tres electrodos empleando un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de Hg/HgO en celda no dividida.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Formación de hidróxido de níquel mediante la disolución de un electrodo de níquel en presencia de NaCl

Se observó que los valores de pH de la disolución de cloruro de sodio empleada como electrolito soporte, correspondientes al tiempo inicial y final de la electrólisis, mantuvieron una relación directa con la concentración de cloruro de sodio del electrolito soporte y con el tiempo de electrólisis aplicado (Tabla 3.2). Los valores de pH inicial en las disoluciones de cloruro de sodio a concentraciones de 0.01 y 0.05 M fueron de 5.5, mientras que los valores de pH final para estas mismas disoluciones alcanzaron valores que fluctuaron entre 10 y 9.5. Por otra parte, los valores de pH inicial para los experimentos ejecutados en concentraciones de NaCl 0.1 M alcanzaron un valor de 7 y los valores de pH final registrados fueron superiores a 11.0.

Las variaciones en los valores de pH observadas para los diferentes experimentos ejecutados a diferentes condiciones de reacción, pueden ser asociadas a la disponibilidad de iones OH^- generados durante la reacción de electrólisis del agua descrita con anterioridad en la reacción 3.3. Se sugiere que el aumento en la concentración del OH^- generado durante la electrólisis del agua, se debe al incremento de la conductividad en el medio como consecuencia de un crecimiento en la concentración de las especies iónicas contenidas en el electrolito soporte [43]. Esto explica que en los experimentos ejecutados a una concentración de NaCl mayor de 0.05 M, se registren valores de pH final superiores a 11.0; en contraste con la serie de experimentos de electrólisis llevados a cabo a concentraciones menores de 0.05 M, cuyos valores de pH final no sobrepasan un valor de 10.0.

Tabla 3.2 Registro de los valores de pH al tiempo inicial (pH_i) y final (pH_f) de las disoluciones empleadas para la síntesis de hidróxido de níquel vía electrolítica a diferentes condiciones de reacción.

Experimento	[NaCl] M	Cronoamperometría 1		Cronoamperometría 2		pH_i	pH_f
		t_1 min	E_1 V	t_2 min	E_2 V		
1	0.10	5	5.0	30	3.0	7.0	12.0
2	0.10	7	5.0	30	3.0	7.0	12.0
3	0.10	14	5.0	30	3.0	7.0	12.0
4-6	0.10	30	5.0	-	-	7.0	12.0
7-10	0.10	30	4.0	-	-	7.0	11.0
11	0.10	30	5.0	-	-	7.0	11.0
12	0.01	12	5.0	-	-	5.5	10.0
13-16	0.05	3	5.0	-	-	5.5	9.5

Durante la síntesis de hidróxido de níquel mediante vía electrolítica se observó la presencia de turbidez y formación de sólidos suspendidos de color verde brillante que floculan durante el transcurso de la reacción. Se observó que el tamaño, la agregación y densidad de los flóculos, aumentó en relación al pH final alcanzado, siendo las electrólisis que finalizaron en valores de pH relativamente altos (11.0-12.5) las que presentaron mayor cantidad de material sintetizado y con agregados de mayor tamaño; en contraste, las electrólisis que alcanzaron valores de pH final relativamente bajos (10.0 – 9.5) presentaron flóculos de menor densidad, que permanecieron suspendidos en la disolución (Figura 3.4).



Figura 3.4 Suspensión de hidróxido de níquel generada después de la ejecución de la electrólisis.

Al observar la cantidad y apariencia de los flóculos generados durante las reacciones de electrólisis; se sugirió, de acuerdo a lo reportado en la literatura [48], la formación de dos tipos de hidróxido de níquel, uno con un mayor carácter alfa y uno con un mayor carácter beta. Siendo el de mayor carácter alfa, el hidróxido de níquel sintetizado en las electrólisis con valores de pH final menores a 10; y de mayor carácter beta, el obtenido a valores de pH final superiores a 11.

Para comprobar lo mencionado anteriormente se realizaron las pruebas de caracterización descritas en la sección correspondiente a ambos tipos de hidróxido de níquel, por lo que se clasificó a los materiales generados en dos grupos que se denominaron: “ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ $\text{pH}<10$ ” para los experimentos que alcanzaron valores de pH final inferiores a 10 y “ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ $\text{pH}>11$ ” para los experimentos cuyos valores de pH final alcanzados fueron superiores a 11.

3.3.2 Caracterización del hidróxido de níquel sintetizado por vía electrolítica

Después de los procesos de filtrado, lavado y recuperación realizados en las suspensiones de hidróxido de níquel generadas. Se observó la formación de cristales color verde esmeralda (Figura 3.5) en todas las electrólisis ejecutadas.

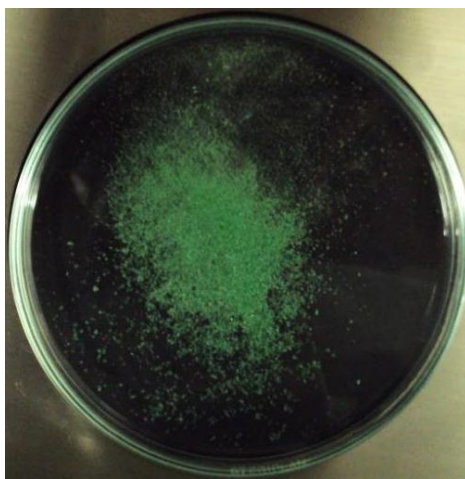


Figura 3.5 Cristales de Ni(OH)_2 obtenidos por electrólisis.

Los cristales obtenidos de los experimentos 10 (Ni(OH)_2 $\text{pH} > 11$) y 15 (Ni(OH)_2 $\text{pH} < 10$) fueron analizados mediante microscopía óptica a una magnificación total de 126 x. Se observó que los cristales de Ni(OH)_2 $\text{pH} > 11$ obtenidos (Figura 3.6 a) presentaron una apariencia en forma de placas con un grosor visiblemente mayor a los cristales planos obtenidos en el experimento 15 (Figura 3.6 b). Dicho fenómeno puede atribuirse a la cantidad de sólidos suspendidos generados durante la electrólisis, siendo mayor para el experimento 10, lo que permitió la formación de cristales macroscópicos de mayor tamaño.

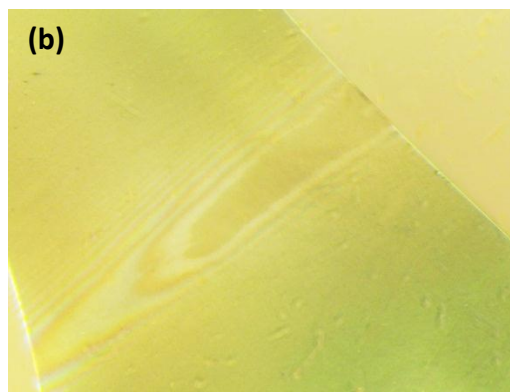


Figura 3.6 Microscopía óptica de cristales de Ni(OH)_2 obtenidos durante los experimentos 10 (a) y 15(b).

3.3.2.1 Caracterización mediante espectroscopía infrarroja

En la Tabla 3.3 se describen algunos parámetros bajo los cuales las muestras de hidróxido de níquel, analizadas mediante espectroscopía infrarroja, fueron preparadas.

Tabla 3.3 Descripción del método de preparación de las muestras de hidróxido de níquel analizadas mediante espectroscopía FT-IR.

Muestra	Experimento	Electrolito soporte	Voltaje aplicado V	Tiempo min
Ni(OH)_2 pH>11	1	NaCl 0.10 M	5.0/3.0	5/30
	5-6		5.0	30
	7-9		4.0	30
	11		5.0	30
Ni(OH)_2 pH<10	13-16	NaCl 0.05 M	5.0	3

En el espectro IR correspondiente a la muestra de hidróxido de níquel generado en el experimento 1 (Figura 3.7) se observó una banda en 3469 cm^{-1} correspondiente a la tensión libre del enlace O-H y una banda en 1369 cm^{-1} correspondiente a la flexión del mismo; estas bandas pueden asociarse al contenido de agua en la muestra. Adicionalmente se observa una banda aguda en los 3644 cm^{-1} que se asocia a la tensión del enlace O-H de grupos OH correspondientes a la presencia de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [47]. Las demás bandas observadas entre los 1700 y 1000 cm^{-1} pueden atribuirse a la presencia de aniones en la red cristalina del compuesto que no fueron removidos debido a que no se realizó un lavado del mismo. De manera particular, las bandas observadas en 1486 y 1369 cm^{-1} se asocian a la vibración ν_3 del enlace sencillo de los iones CO_3^{2-} con simetría C_{2v} . La presencia de iones CO_3^{2-} podría explicarse por la gran estabilidad de este ion en soluciones con valores de pH superiores a 9. La banda observada en los 1062 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico del ion CO_3^{2-} [17,18], cuya presencia puede ser atribuida al uso de ácido sulfúrico durante la limpieza de los electrodos de níquel empleados. Una banda observada en 657 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace Ni-O, la observada en 522 cm^{-1} al estiramiento del enlace Ni-O-H y la observada en 457 cm^{-1} corresponde a la flexión del enlace Ni-O. Estos resultados confirmaron la presencia de hidróxido de níquel en la muestra. Con base en las comparaciones realizadas con algunos espectros reportados en la literatura [16], se sugiere que la fase cristalográfica del compuesto obtenido fue beta.

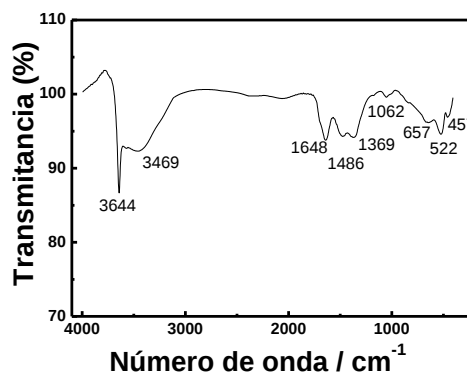


Figura 3.7. Espectro FT-IR de Ni(OH)_2 $\text{pH} > 11$ sintetizado en el experimento 1.

Con el objetivo de observar reproducibilidad en la síntesis de hidróxido de níquel mediante la vía electrolítica, se realizó la caracterización de los productos de dos series de reacciones ejecutadas bajo las mismas condiciones de reacción (Figuras 3.8 y 3.9). En todos los espectros, se observó la presencia de la banda asociada al estiramiento libre del enlace O-H alrededor de 3650 cm^{-1} ; de la banda correspondiente al estiramiento del enlace Ni-O observada aproximadamente en 670 cm^{-1} ; de la asociada al estiramiento del enlace Ni-O-H en 530 cm^{-1} y de la observada en cerca de los 440 cm^{-1} corresponde a la flexión del enlace Ni-O. Lo que confirmó la síntesis de hidróxido de níquel en los experimentos de electrólisis para las condiciones expuestas con anterioridad. Adicionalmente no se observaron diferencias significativas entre el hidróxido de níquel sintetizado aplicando un potencial de 4.0 V (Figura 3.8) en comparación al sintetizado bajo un potencial de 5.0 V (Figura 3.9).

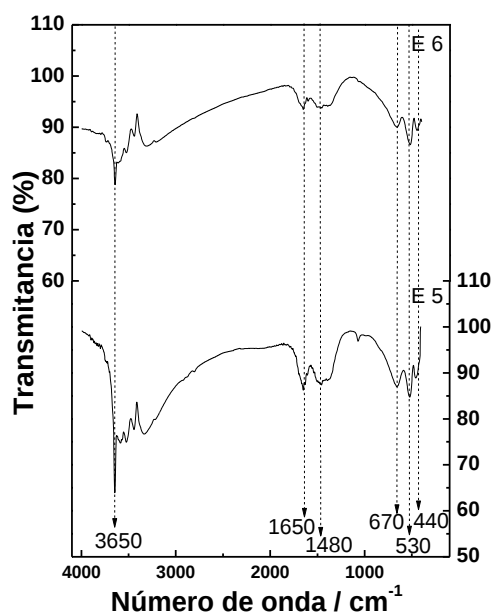


Figura 3.8 Espectros FT-IR de Ni(OH)_2 $\text{pH} > 11$ sintetizado en los experimentos 5 y 6.

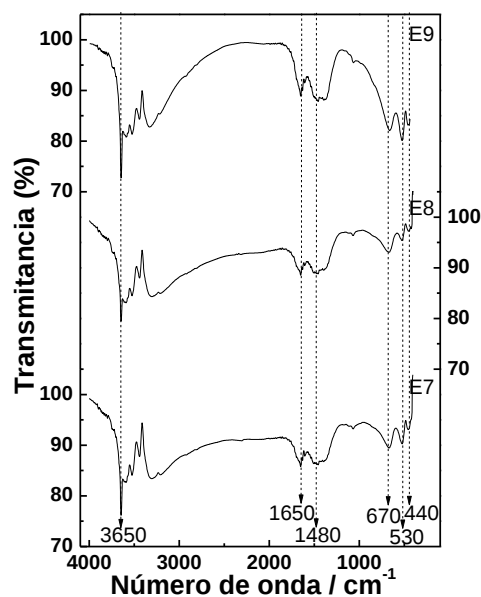


Figura 3.9 Espectros FT-IR de Ni(OH)_2 $\text{pH} > 11$ sintetizado en los experimentos 7,8 y 9.

Para demostrar que el carácter alfa o beta del producto obtenido depende del pH alcanzado durante la reacción de síntesis mediante electrólisis como lo reportan Li y colaboradores en la síntesis química de dicho compuesto [20], se realizaron lecturas en espectroscopía infrarroja de los productos obtenidos en el experimento 11 que alcanzó un pH final de 11.0 y de la mezcla de productos obtenidos en los experimentos del 13 al 16, que alcanzaron un valor de pH final de 9.5 (Figura 3.10). Se observó una mayor intensidad aparente de la banda alrededor de los 3420 cm^{-1} asociada a la presencia de agua en la muestra. Adicionalmente las bandas observadas en 1150 , 1073 y 1025 cm^{-1} se asocian a la presencia de aniones SO_4^{2-} atrapados en el arreglo cristalino del compuesto generado en los experimentos 13 al 16, la presencia de iones sulfato puede deberse al uso de ácido sulfúrico durante la limpieza de los electrodos de níquel utilizados. Las especies aniónicas y moléculas de agua capturadas en el arreglo dan indicio de que el hidróxido de níquel sintetizado en esta serie de reacciones posee un mayor carácter alfa.

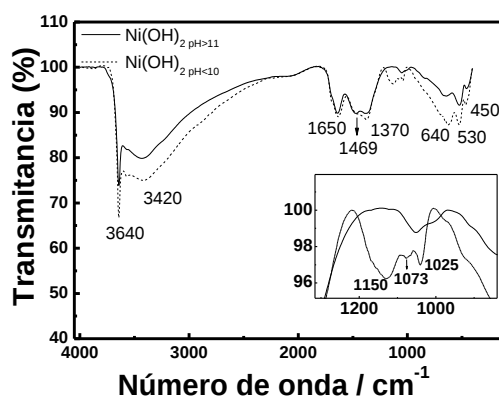


Figura 3.10 Superposición de espectros IR de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ E 11 (—) y E13-16(- - -).

3.3.2.2 Caracterización mediante espectroscopía Raman

En la Tabla 3.4 se describen algunos parámetros bajo los cuales las muestras de hidróxido de níquel, analizadas mediante espectroscopía Raman, fueron preparadas.

Tabla 3.4 Descripción del método de preparación de las muestras de hidróxido de níquel analizadas mediante espectroscopía Raman.

Muestra	Experimento	Electrolito soporte	Voltaje aplicado V	Tiempo min
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ pH>11	4	NaCl 0.10 M	5.0	30
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ pH<10	12	NaCl 0.05 M	5.0	12

En el espectro Raman correspondiente al área observada en la Figura 3.11b de la muestra obtenida en el experimento 4, se encontraron bandas en 310, 445, 620 y 930 cm^{-1} (Figura 3.11a). Las bandas en 310 y 445 cm^{-1} pueden estar asociadas a los modos vibracionales del $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. La banda observada en 620 cm^{-1} puede ser asociada al sobretono armónico de la transición E_g en 310 cm^{-1} . La banda que se observó en 930 cm^{-1} podría ser asociada al doblamiento del enlace O-H en el modo de simetría E_g [44].

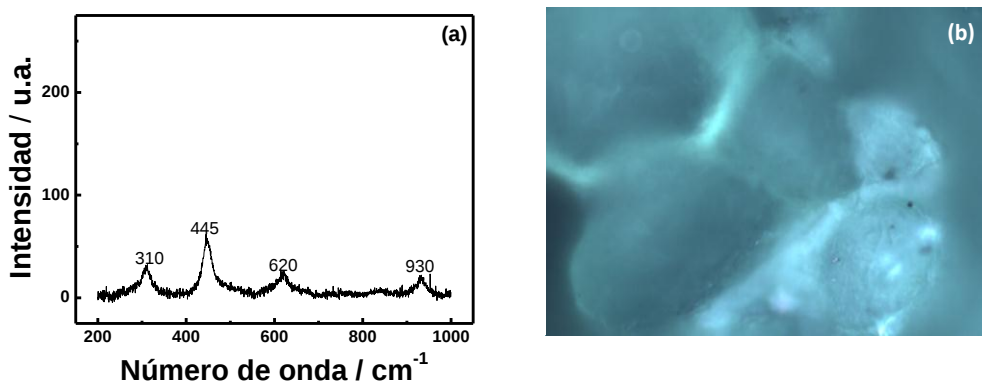


Figura 3.11. Espectro Raman de la muestra de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ $\text{pH} > 11$ obtenida en el experimento 4 (a) y fotografía tomada con microscopio objetivo Raman x50 (b).

En el espectro Raman correspondiente al área mostrada en la Figura 3.12b de la muestra obtenida en el experimento 12 se observó una banda definida en 450 cm^{-1} (Figura 3.12a). Dicha banda puede asociarse al modo vibracional del $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ que se reporta a 460 cm^{-1} [44]. La diferencia en la respuesta durante el análisis mediante espectroscopía Raman confirma una mayor presencia de fase alfa en la muestra preparada a bajas concentraciones de electrolito soporte, menor tiempo de electrólisis y que alcanzó valores de pH finales menores. Lo que entra en concordancia con los resultados observados en la caracterización mediante espectroscopía infrarroja.

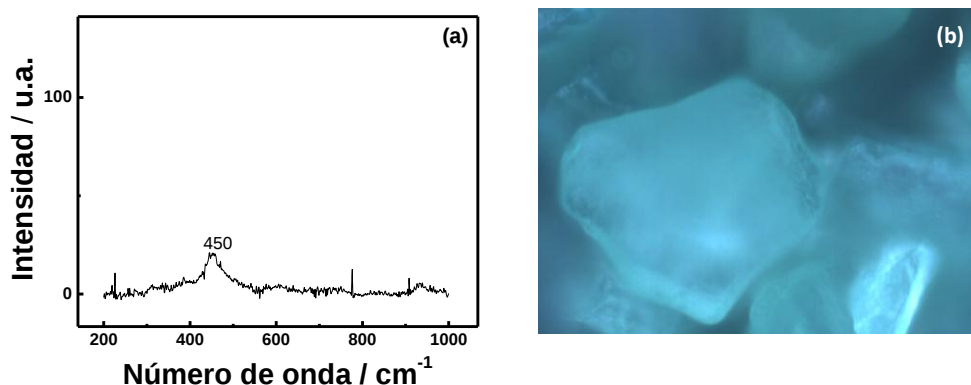


Figura 3.12. Espectro Raman de la muestra de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ $\text{pH} < 10$ obtenida en el experimento 12 (a) y fotografía tomada con microscopio objetivo Raman x50 (b).

3.3.2.3 Caracterización mediante difracción de rayos X

En la Tabla 3.5 se describen algunos parámetros bajo los cuales se prepararon las muestras de hidróxido de níquel analizadas mediante difracción de rayos X

Tabla 3.5 Descripción del método de preparación de las muestras de hidróxido de níquel analizadas mediante difracción de rayos X.

Muestra	Experimento	Electrolito soporte	Voltaje aplicado V	Tiempo min
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ pH>11	4	NaCl 0.10 M	5.0	30
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ pH<10	13-16	NaCl 0.05 M	5.0	3

En el difractograma de la muestra correspondiente al producto generado en el experimento 4 (Figura 3.13 a) se identificaron los picos asociados a la forma beta del hidróxido de níquel [45]. Por otra parte, no se apreciaron picos asociados a cristales de cloruro de sodio o hidróxido de potasio, sales utilizadas durante la síntesis y tratamiento sonoquímico de la muestra, lo que sugiere una alta pureza del compuesto obtenido. En el difractograma de la muestra correspondiente a la serie de productos generados en los experimentos del 13 al 16 (Figura 3.13 b), se observó una señal de 21.2 grados en el ángulo 2θ que puede ser asociada al plano cristalino (006) del α -hidróxido de níquel [45]; además de picos bien definidos a partir del ángulo de 30° correspondientes al β -hidróxido de níquel. Lo que sugiere la presencia de ambas fases en la muestra. Se calcularon valores de intensidad relativa (I_R) y anchura a media altura (FWHM) de los picos de difracción observados en el análisis de las muestras y que se describen a detalle en la Tabla 3.6.

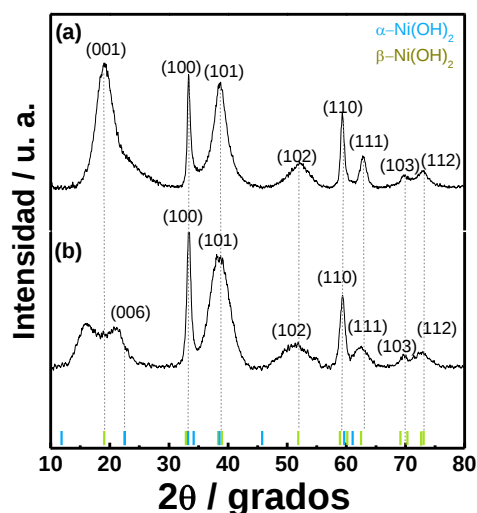


Figura 3.13. Difractogramas del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sintetizado en el experimento 4 (a) y en los experimentos 13 a 16 (b).

Tabla 3.6 Cálculo de I_R y FWHM asociadas a los picos de difracción observados en el análisis mediante DRX.

Ni(OH)₂ pH>11	[001]	[100]	[101]	[102]	[110]	[111]
I_R	1.00	0.91	0.84	0.21	0.62	0.26
FWHM/2θ	3.38	0.62	2.58	3.31	0.72	1.26
Ni(OH)₂ pH<10	[001]*	[100]	[101]	[102]	[110]	[111]
I_R	0.27 ^a	1.00	0.79	0.19	0.51	0.15
FWHM/2θ	3.84 ^a	0.77	3.96	4.56	1.03	2.98

^a Valores calculados para pico de difracción observado en 15.8 °.

Se observaron valores altos de la anchura a media altura para la mayoría de los picos de difracción, sin embargo la disparidad en el ensanchamiento de los picos dentro de los patrones de difracción, sugiere que este ensanchamiento no sólo puede asociarse al tamaño de cristal del compuesto analizado. Estudios realizados por Ramesh y colaboradores [46] mediante la simulación de una serie de estructuras de hidróxido de níquel en DIFFaX proponen que la variación de las intensidades relativas y los valores de anchura a media altura puede atribuirse a varios tipos de desorden.

Se observó que el pico de difracción (001) presentó un valor de anchura media mayor a 0.6 ° (2 θ) y una baja afectación en la anchura del pico (100) para ambas muestras analizadas. Estos parámetros confirmaron que no era posible atribuir la asimetría en el ensanchamiento de los picos a un factor de tamaño de cristal. La disminución mostrada en la intensidad relativa del pico de reflexión (100) sugiere un aumento de vacantes catiónicas en la muestra de Ni(OH)₂ pH<10, que se explica a partir de la disminución de la densidad electrónica asociada al átomo de níquel. De manera adicional, el ensanchamiento selectivo de las señales (101) y (102) sugieren la presencia de fallas de apilamiento en ambas muestras, pero en un mayor grado para el Ni(OH)₂ pH<10. La asimetría del pico de difracción (100) en ambas muestras sugiere la presencia de cierto grado de turbostraticidad. El aumento en el ensanchamiento de las señales (001), (101) y (102) y la disminución en intensidad relativa de los picos (001) y (102) indican un mayor grado de interestratificación (presencia de fase α) en la muestra de Ni(OH)₂ pH<10 lo que concuerda con lo reportado en la literatura [46] y lo observado en el análisis mediante FT-IR.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, el hidróxido de níquel puede encontrarse conformado por un conjunto de cristales planos que pueden ser comparados con platos hexagonales de diámetro d y grosor e . Estudios realizados por Deabate y colaboradores [47] señalan que las magnitudes asociadas al diámetro y grosor de los platos pueden ser asociadas a

los planos de difracción (110) y (001) respectivamente. De acuerdo a lo expuesto anteriormente, en relación a la disparidad en el ensanchamiento de los picos en las muestras, los valores de tamaño de cristal obtenidos mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.2) para el plano de difracción 001 asociado al grosor e pueden resultar poco exactos; por lo que únicamente se realizó el cálculo del diámetro d asociado al pico de difracción (110), debido a que este mostró una menor afectación en su anchura respecto al ensanchamiento de otros picos. Los resultados obtenidos se expresan en la tabla 3.7.

$$T = \frac{\lambda K}{[\text{FWHM} \cos(\theta)]} \quad (3.2)$$

Donde:

T =Tamaño de cristal

λ =Longitud de onda

K =Constante de Scherrer (con un valor de 1 para este caso)

θ =Ángulo de Bragg para el pico de difracción $[hkl]$

FWHM=Anchura a media altura del pico de difracción $[hkl]$ expresada en radianes

Tabla 3.7 Tamaño promedio de cristal obtenido a partir de la aplicación de la ecuación de Scherrer del hidróxido de níquel sintetizado por vía electrolítica en diferentes condiciones de reacción.

Muestra	[1 1 0]		
	θ / grados	FWHM/ radianes	T / Å
Ni(OH) ₂ pH>11	29.66	0.0063	281
Ni(OH) ₂ pH<10	29.70	0.0090	197

Se observan valores de tamaño de cristal asociados al plano 110 de 281 Å para la muestra de Ni(OH)₂ pH>11 obtenida en el experimento 4, y de 197 Å para la de Ni(OH)₂ pH<10 obtenida en la serie de experimentos del 13 al 16. Estas dimensiones se encuentran en el intervalo de tamaño de cristal asociado al mismo plano reportado por Deabate *et al.* [47], para la serie de compuestos preparados mediante precipitación y electrodiálisis que van desde los 60 hasta los 595 Å.

El diámetro promedio de cristal observado para la muestra de Ni(OH)₂ pH<10 es menor, lo cual concuerda con lo reportado por Song y colaboradores[29] quienes asocian un menor grado de cristalinidad y tamaños de cristal menores para los productos de las síntesis ejecutadas en valores de pH menores.

3.3.2.4 Análisis de propiedades texturales

En la Tabla 3.8 se describen algunos parámetros bajo los cuales se prepararon las muestras de hidróxido de níquel a analizar.

Tabla 3.8 Descripción del método de preparación de las muestras de hidróxido de níquel cuyas propiedades texturales fueron analizadas.

Muestra	Experimento	Electrolito soporte	Voltaje aplicado V	Tiempo min
Ni(OH)_2 pH>11	10	NaCl 0.10 M	4.0	30
	11		5.0	30
Ni(OH)_2 pH<10	13-16	NaCl 0.05 M	5.0	3

En la Tabla 3.9 se muestran los resultados obtenidos a partir de los isothermas de adsorción de nitrógeno gaseoso para cada muestra (Figuras 3.14). Adicionalmente se incluyen valores de superficie específica calculados para el hidróxido de níquel en fase α/β y β obtenidos por precipitación química mediante el método descrito por Freitas [48].

Tabla 3.9 Propiedades texturales del hidróxido de níquel sintetizado vía electrolítica a diferentes condiciones de reacción.

Muestra	Experimento	S_{BET} m^2/g	V_{T} cm^3/g	v_{μ} cm^3/g	D_{p} nm
Ni(OH)_2 pH>11	E10 ^c	313	0.188 ^a	0.016	2.4
Ni(OH)_2 pH>11	E11 ^c	325	0.229 ^a	0.002	2.8
Ni(OH)_2 pH<10	E13-16 ^c	119	0.170 ^b	0.007	5.7
α/β Ni(OH)_2 ^d	-	35 ^[48]	-	-	-
β Ni(OH)_2 ^d	-	114 ^[48]	-	-	-

^a Volumen total de poro para poros con diámetro menor a 580 nm en $p/p_0 = 0.997$

^b Volumen total de poro para poros con diámetro menor a 422 nm en $p/p_0 = 0.995$

^c Muestra retenida en tamiz con apertura de malla de 0.150 mm

^d Muestra retenida en tamiz con apertura de malla de 0.037 mm

S_{BET} = Superficie específica ; V_{T} = Volumen total de poro ; v_{μ} = Volumen de microporo ; D_{p} = Diámetro promedio de poro

Se observaron valores similares de las propiedades texturales para las muestras de hidróxido de níquel Ni(OH)_2 pH>11 en ausencia (E10) y presencia (E11) de tratamiento sonoquímico lo cual sugiere que su aplicación, no tiene efecto en las propiedades texturales del compuesto generado.

Se observó que el valor de la superficie específica calculada mediante la ecuación de BET (S_{BET}) del Ni(OH)_2 pH<10 presenta un valor menor en comparación a los valores de superficie específica obtenidos para las muestras de Ni(OH)_2 pH>11. Adicionalmente se obtuvo un valor promedio de diámetro de poro mayor para el Ni(OH)_2 pH<10 en comparación a los valores obtenidos en las muestras de Ni(OH)_2 pH>11. La variación en las propiedades texturales de estos compuestos sugiere

que las condiciones de reacción de las electrólisis ejecutadas afectan a las propiedades texturales del hidróxido de níquel generado. Estos efectos también se manifiestan en la forma del lazo de histéresis del isoterma de la muestra de hidróxido de níquel (Figura 3.14c).

Un valor menor de la superficie específica para el Ni(OH)_2 $\text{pH}<10$ en comparación al Ni(OH)_2 $\text{pH}>11$ se puede deber a que -de acuerdo a lo reportado por Freitas [48] - el hidróxido de níquel sintetizado contiene un mayor carácter α/β ; debido a la gran cantidad de moléculas de agua presentes en la red cristalina del compuesto α/β se presenta la tendencia a formar enlaces entre los cristales, lo que provoca una mayor cantidad de polvo aglomerado que en consecuencia genera una disminución de la superficie específica efectiva. Adicionalmente, el volumen total de poro (Tabla 3.9) del Ni(OH)_2 $\text{pH}<10$ no difiere en gran medida con el calculado para el Ni(OH)_2 $\text{pH}>11$ por lo que los cambios en los lazos de histéresis no pueden atribuirse a generación de mesoporosidad sino a un efecto de empaquetamiento.

Se observó que los valores de superficie específica calculados para el hidróxido de níquel obtenido mediante vía electrolítica son mayores (de 119 a 313 m^2g^{-1}) a los obtenidos por precipitación química (de 35 a 114 m^2g^{-1}) [48], aun cuando el tamaño de malla utilizado para tamizar las muestras obtenidas por precipitación es menor al utilizado en las muestras obtenidas por vía electrolítica. Este efecto puede asociarse a la formación paulatina del hidróxido de níquel durante la reacción de electrólisis de acuerdo a las reacciones descritas anteriormente, en contraste a la formación masiva del hidróxido de níquel en la precipitación química.

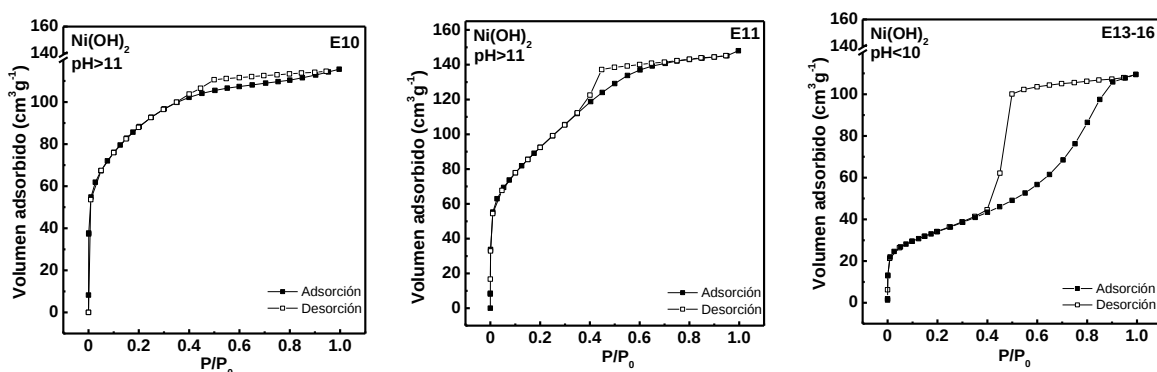


Figura 3.14. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre hidróxido de níquel sintetizado en la los experimentos 10 (a) 11 (b) y 13-16 (c).

3.3.2.5 Análisis termogravimétrico y mediante calorimetría diferencial de barrido

En la Tabla 3.10 se describen algunos parámetros bajo los cuales se prepararon las muestras de hidróxido de níquel analizadas.

Tabla 3.10 Descripción del método de preparación de las muestras de hidróxido de níquel a las que se les realizó análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido

Muestra	Experimento	Electrolito soporte	Voltaje aplicado V	Tiempo min
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ pH>11	1	NaCl 0.10 M	5.0/3.0	5/30
	4		5.0	30

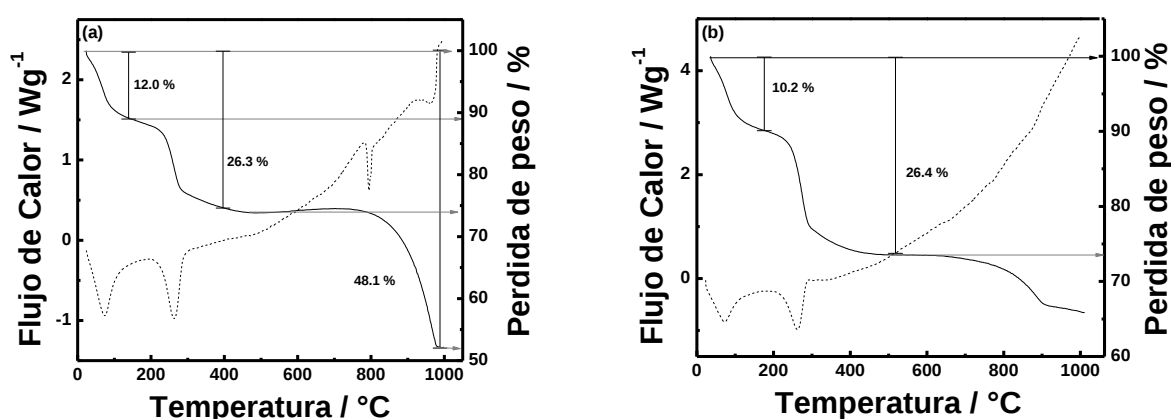


Figura 3.15 Termogramas y diferencial de barrido del hidróxido de níquel sintetizado en los experimentos 1(a) y 4 (b) DSC (---) TGA (—).

En el análisis térmico de la muestra de hidróxido de níquel sintetizado en el experimento 1 (Figura 3.15 a), se observaron tres picos endotérmicos a 72, 263 y 795 °C en la curva correspondiente al análisis mediante calorimetría diferencial de barrido. Estos picos encuentran su correspondencia en el termograma donde pueden apreciarse tres etapas de pérdida de peso con valores de 12.0, 26.3 y 48.1 %; pérdidas de peso que corresponden, de acuerdo a lo reportado por Acharya [49], al proceso de evaporación de las moléculas de agua intercaladas en el espacio interlaminar del arreglo cristalino del hidróxido de níquel, a la pérdida de agua producida a partir de un proceso de deshidroxilación de las capas de hidróxido de acuerdo a la reacción 3.5 y a los procesos de remoción de los aniones SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- o NO_3^- que pudieran estar intercalados en la red cristalina. La presencia de estos aniones puede ser explicada a partir del uso de ácido de sulfúrico durante el lavado de los electrodos de níquel o la presencia de impurezas en las sales empleadas en la preparación del electrolito soporte.



Estos porcentajes concuerdan con lo reportado en la literatura para una combinación de fases α/β del hidróxido de níquel [50-51]. La presencia de aniones puede atribuirse a que el hidróxido no fue lavado después de la síntesis y tratamiento sonoquímico para su posterior análisis.

En el análisis térmico de la muestra de hidróxido de níquel sintetizado según el experimento 4 (Figura 3.15 b), se observaron dos picos endotérmicos en 69 y 258 °C en la curva correspondiente al análisis mediante calorimetría diferencial de barrido, estos picos encuentran su correspondencia en el termograma donde pueden apreciarse dos etapas de pérdida de peso con valores de 10.2 % y 26.4 %, pérdidas de peso que se asocian al proceso de evaporación de las moléculas de agua intercaladas en el espacio interlaminar del arreglo cristalino del hidróxido de níquel y de la pérdida de agua producida a partir de un proceso de deshidroxilación. Estos porcentajes concuerdan a lo reportado en la literatura para una combinación de fases α/β del hidróxido de níquel [36,38].

3.3.2.6 Análisis mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X

Se realizó el análisis mediante microscopía electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X del hidróxido de níquel sintetizado. Se observó la formación de aglomerados nanométricos (Figura 3.16 a) compuestos por cristales planos en forma de platos hexagonales (Figura 3.16 b).

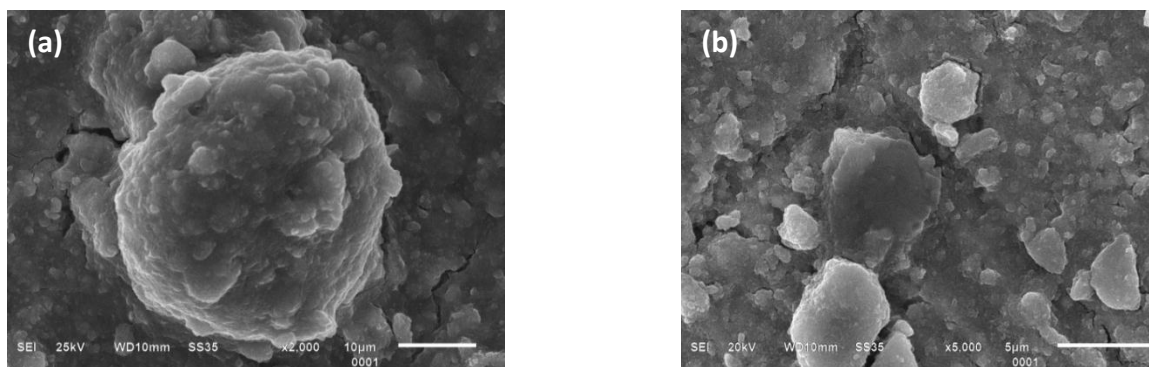


Figura 3.16 Micrografía SEM de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ x 2,000 (a) x5,000 (b).

Al analizar dichas formaciones mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (Figura 3.17) el espectro reveló la existencia de níquel y oxígeno, lo que confirma la presencia de hidróxido de níquel; adicionalmente se observaron cloro y potasio presentes debido al cloruro de sodio e hidróxido de potasio utilizados en la síntesis y tratamiento sonoquímico del hidróxido de níquel analizado y que no se removieron con el lavado.

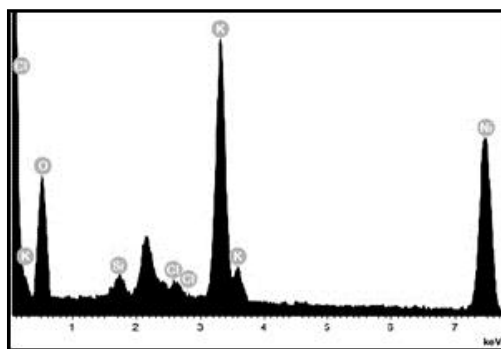


Figura 3.17. Espectro EDS de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

3.3.2.7 Análisis morfológico mediante microscopía de fuerza atómica

En el análisis morfológico ejecutado mediante AFM se observó la formación de aglomerados de hidróxido de níquel con magnitudes de 1 a 2 μm (Figura 3.18a), se observó que estos aglomerados estaban conformados a partir de estructuras rómbicas con dimensiones alrededor de los 50 nm (Figura 3.18 b).

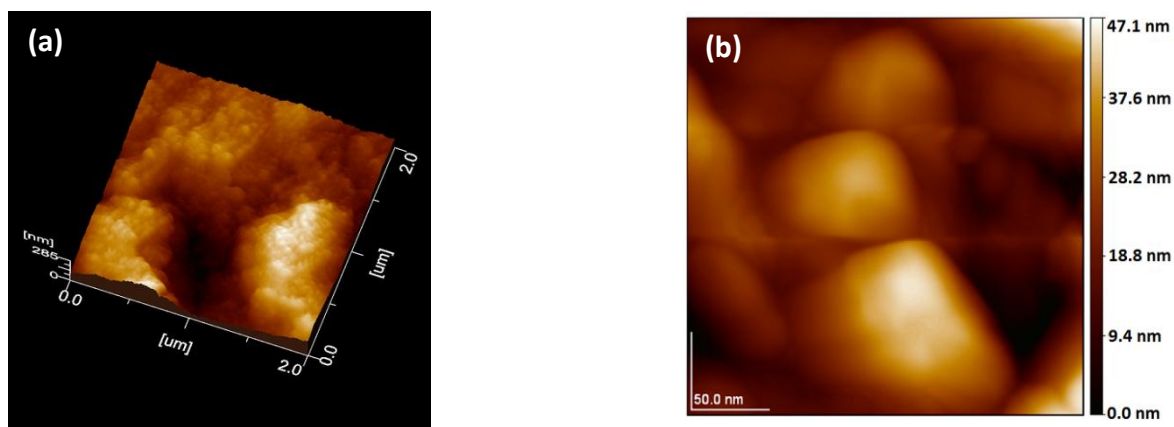


Figura 3.18. Análisis morfológico mediante AFM del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ después de ser sometido a tratamiento sonoquímico. (a) Tamaño de imagen 2 x 2 μm , altura de imagen: 285 nm. (b) Tamaño de imagen 255.9 x 256.1 nm, altura de imagen: 47.1 nm.

3.3.3 Caracterización de mezclas de hidróxido de níquel con carbon black

A continuación se presentan las composiciones finales de las mezclas de *carbon black* con hidróxido de níquel en las cuales se realizó un análisis textural (Tabla 3.11). Con el objetivo de estudiar la relación entre la composición y la superficie específica de los composites fabricados, se seleccionaron las composiciones que presentaron un porcentaje mayor de hidróxido de níquel en relación al porcentaje de *carbon black*, con contenido de cloruro de sodio y conteniendo hidróxido de potasio. Adicionalmente se analizó una muestra con un porcentaje mayor de *carbon black* en comparación al porcentaje de hidróxido de níquel en ausencia de sales.

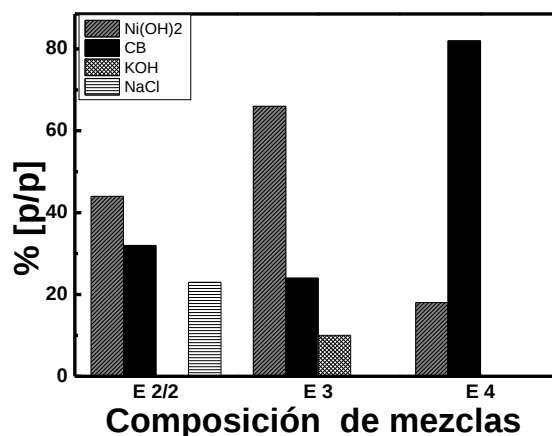


Figura 3.19. Composición de mezclas de hidróxido de níquel sintetizado por electrólisis con *carbon black*.

Tabla 3.11. Composición de mezclas de hidróxido de níquel con *carbon black*.

Experimento	Ni(OH)_2 % p/p	CB % p/p	KOH % p/p	NaCl % p/p
2/2	44	33	0.0	23
3	66	24	10	0.0
4	18	82	0.0	0.0

3.3.3.1 Análisis mediante microscopía óptica

Las mezclas de *carbon black* con hidróxido de níquel obtenido el experimento 2/2 (Figura 3.20) se analizaron mediante microscopía óptica a una magnificación total de 126x. Se observaron pequeños depósitos de Ni(OH)_2 en una superficie de *carbon black* compacta. No se observó la presencia de otro tipo de cristales que pudiesen asociarse a la presencia de sales de KOH y NaCl.

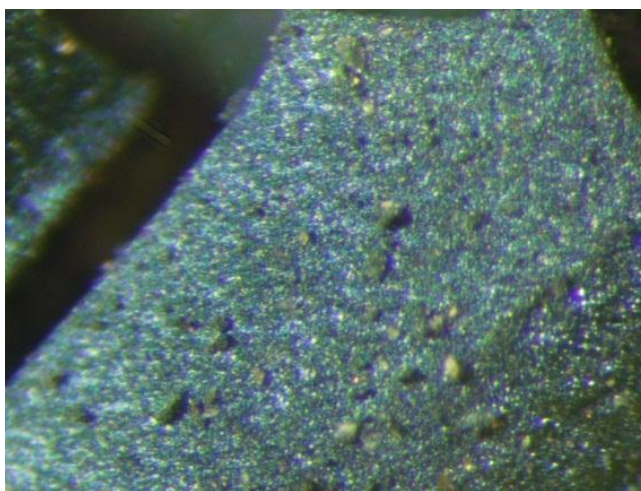


Figura 3.20 Análisis mediante microscopía óptica de las mezclas de *carbon black* con Ni(OH)_2 obtenido en el experimento 2.

3.3.3.2 Análisis mediante microscopía electrónica de barrido

Se realizó el análisis mediante microscopía electrónica de barrido de las mezclas de *carbon black* denotadas como 2/1 y 2/2. En la figura 3.21 se observa la distribución del hidróxido de níquel con respecto al *carbon black*, se aprecia que la fase correspondiente al hidróxido de níquel no se encuentra del todo dispersa y tiende a aglomerarse.

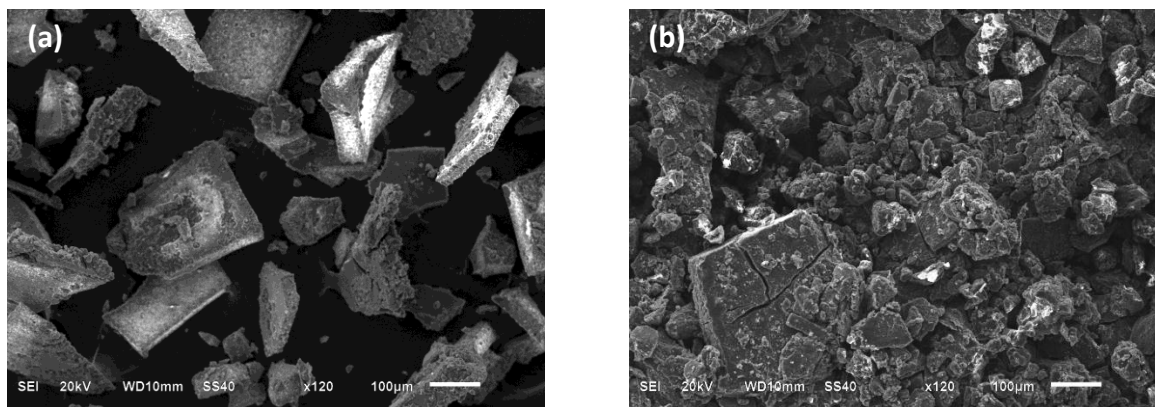


Figura 3.21. Micrografía SEM de mezclas de hidróxido de níquel con *carbon black* E2/1(a) y E2/2 (b) 120x.

Al analizar la mezcla 2/1 a mayor aumento se observó la interacción y naturaleza de ambas fases de la mezcla; el hidróxido de níquel tiende a formar agregados porosos conformados de platos hexagonales que ya han sido descritos en la caracterización del hidróxido de níquel. Por otra parte el *carbon black* tiende a formar agregados esféricos no porosos. En la mezcla, una fracción de *carbon black* tiende a recubrir algunas zonas de la fase de hidróxido de níquel disminuyendo así la superficie disponible de esta fase (Figura 3.22).

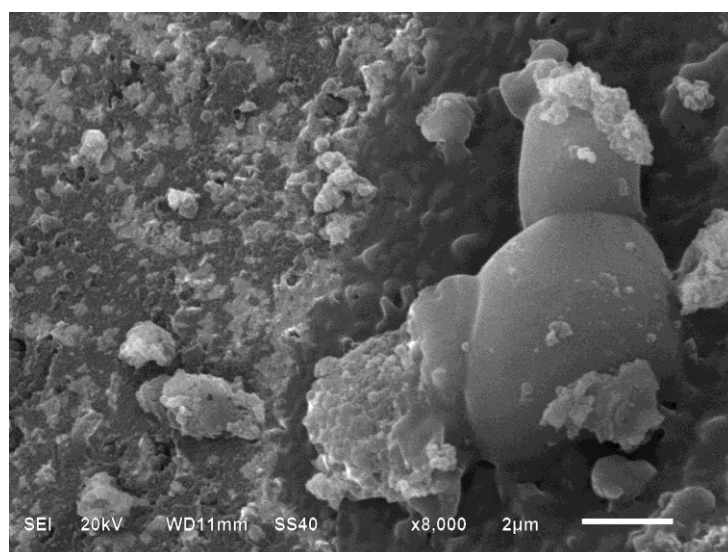


Figura 3.22. Micrografía SEM de mezclas de hidróxido de níquel con *carbon black* E2/1 8,000x.

3.3.3.3 Análisis de las propiedades texturales

En la tabla 3.12 se enlistan las muestras cuyos parámetros texturales fueron calculados a partir de los isothermas de adsorción de nitrógeno generados para cada muestra (Figura 3.23).

Tabla 3.12 Resultados del análisis textural obtenidos a partir de los isothermas de adsorción de nitrógeno de las mezclas de Ni(OH)_2 con *carbon black*

Experimento	Ni(OH)_2 % p/p	CB % p/p	KOH % p/p	NaCl % p/p	S_{BET} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	D_p Å	V_T $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
Ni(OH)_2	100	0.0	0.0	0.0	313	24	0.19
3	66	24	10	0.0	46	93	0.10
2/2	44	33	0.0	23	82	80	0.16
4	18	82	0.0	0.0	38	No poroso	0.34
CB ^a	0.0	100	0.0	0.0	27	-	-

^a Valores obtenidos de un análisis textural previo de muestras de CB partir de la construcción de isothermas de adsorción de N_2 a -196°C después de 24 horas de evacuación a 120°C

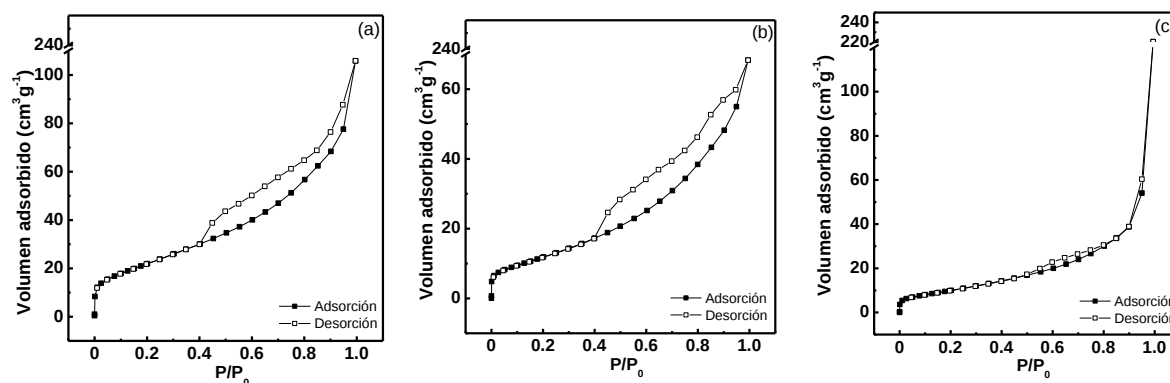


Figura 3.23. Isothermas de adsorción de N_2 de mezclas de Ni(OH)_2 con *carbon black* E2/2 (a) E3 (b) y E4 (c).

Se observó en general un incremento de la superficie específica de las muestras conforme aumenta el contenido de níquel con respecto a la magnitud propia del *carbon black*, dicho efecto podría asociarse a lo observado durante el análisis mediante microscopía electrónica de barrido de la mezcla de hidróxido de níquel con *carbon black*, donde se mostró que la superficie de hidróxido de níquel, de mayor superficie específica, es recubierta en ciertas zonas con *carbon black*, de menor superficie específica, lo que impide la adsorción de nitrógeno en algunas zonas de la fase de hidróxido de níquel (Figura 3.23).

Los lazos de histéresis observados no son atribuibles a la creación de mesoporosidad, sino a un efecto de empaquetamiento entre partículas del hidróxido, ya que el volumen total adsorbido no presenta grandes variaciones. Aparentemente la presencia de las sales de NaCl y de KOH afecta a la relación lineal que pudiese haber entre el porcentaje de peso del hidróxido de níquel y la superficie específica de las mezclas. De manera particular se ha visto que el NaCl favorece el

aumento de la superficie específica de la muestra, mientras que el KOH tiene un efecto desfavorable. Dichos efectos requieren de estudios más extensivos para ser explicados.

3.3.4 Respuesta electroquímica del hidróxido de níquel soportado en electrodos de carbono

3.3.4.1 Respuesta electroquímica de electrodo $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CS}$

En la Figura 3.24 se observa la formación de un pico en el trayecto anódico en 430 mV y un pico en el trayecto catódico en 250 mV, correspondientes al proceso de óxido-reducción del par $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ en la voltamperometría cíclica ejecutada en el intervalo de potencial de -200 a 700 mV, a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} y en KOH 5.0 M (Curva I en Fig. 3.24). En presencia de urea 0.083 M se observó un incremento en la densidad de corriente a partir de 412 mV, un desplazamiento del potencial de inicio de descarga de oxígeno de 530 a 690 mV y una disminución considerable en la señal correspondiente al pico catódico (Curva II en Fig. 3.24). Dichos efectos pueden asociarse a la oxidación de urea sobre los centros catalíticos de NiOOH.

Durante el transcurso del ciclado en presencia de urea (Figura 3.24b) se observa una marcada disminución en la corriente asociada a la presencia de urea en el trayecto anódico a 600 mV de alrededor de un 17 % después de ocho ciclos y de un 36.84% al cabo de cincuenta ciclos, lo cual sugiere un consumo de urea además de un posible envenenamiento de la superficie del catalizador de NiOOH generado. Es importante remarcar que una vez que el electrodo alcanzó la estabilidad en su señal, no existen grandes variaciones en la densidad de corriente registrada lo cual indica que el electrodo no se desactiva aun después de aplicar 90 minutos de ciclado (30 ciclos).

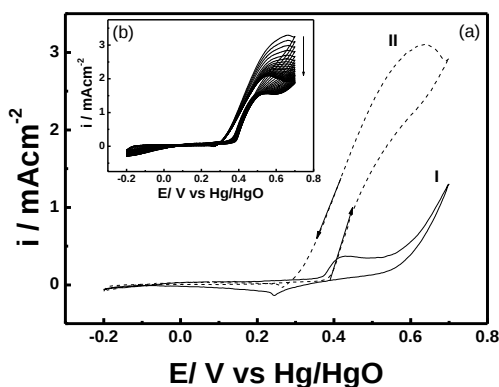


Figura 3.24. Respuesta voltamperométrica del electrodo $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{CS}$ en ausencia (—) y presencia (- - -) de urea 0.083 M (a), ciclado en presencia de urea (b) $v=10\text{mVs}^{-1}$ en KOH 5.0 M.

3.3.4.2 Respuesta electroquímica de electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB-PVC}$

En el análisis realizado mediante microscopía electrónica de barrido se observó la formación de placas de Ni(OH)_2 dispersas sobre la superficie del electrodo de carbón. Un mapeo elemental EDS de níquel y carbono en la superficie del electrodo confirmó la presencia de Ni(OH)_2 (Figura 3.25).

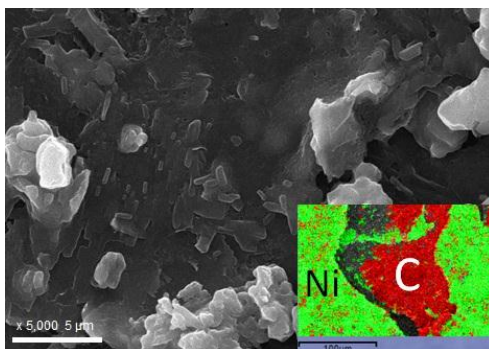


Figura 3.25. Micrografía 5000x y mapeo elemental EDS del electrodo $\text{Ni(OH)}_2/\text{CB-PVC}$.

En la Figura 3.26 se observa la formación de los picos anódico y catódico en 410 y 250 mV respectivamente, correspondientes al proceso de óxido-reducción del par $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ en la voltamperometría cíclica ejecutada en el intervalo de potencial de -200 a 700 mV a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} y en KOH 5.0 M. En presencia de 0.5 M de urea se observa un incremento en la densidad de corriente a partir de los 412 mV que se asocia al proceso de oxidación directa de urea. Adicionalmente se observa la desaparición de los picos tanto anódico como catódico. No es posible identificar el potencial de inicio de la descarga de oxígeno en presencia de urea. Este efecto, aunado a la desaparición del pico catódico en estas condiciones sugiere la saturación de los centros catalíticos de NiOOH por moléculas de urea.

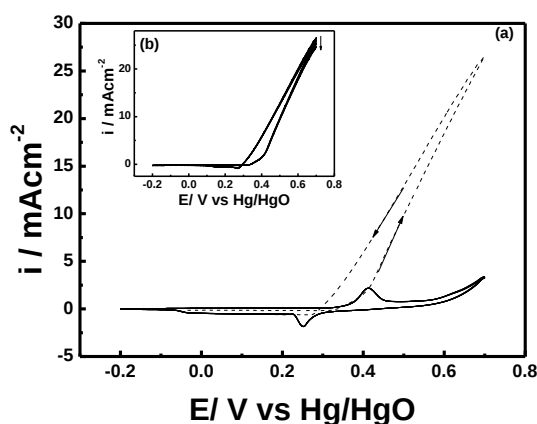


Figura 3.26. Respuesta voltamperométrica del electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB-PVC}$ en ausencia (—) y presencia (---) de urea 0.5 M (a) ciclado en presencia de urea (b) $v=10 \text{ mVs}^{-1}$ en KOH 5.0 M.

Durante el transcurso del ciclado en presencia de urea durante ocho ciclos (Figura 3.26b), se observa una disminución en la densidad corriente asociada a la presencia de urea calculada a los 600 mV en el trayecto en dirección anódica de alrededor del 5.3 %. Este fenómeno puede atribuirse al consumo de la urea durante el transcurso del ciclado.

El porcentaje de disminución de la densidad de corriente a 600 mV es menor en relación al observado durante el ciclado en presencia de urea con el electrodo de $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CS}$. Esta variación en los porcentajes de disminución puede atribuirse a que los productos generados durante la descomposición de urea no son adsorbidos en su totalidad por el catalizador de hidróxido de níquel sino que son adsorbidos por el sustrato de carbono, disminuyendo la pasivación de los centros catalíticos como consecuencia de una mayor presencia de carbono en relación al hidróxido de níquel en la superficie del electrodo.

3.3.4.3 Respuesta electroquímica de electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB/PVC}$

En la Figura 3.27 se compara la respuesta del electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB/PVC}$ en ausencia y presencia de urea. En esta figura se observa la formación de dos picos en 498 y 280 mV correspondientes al proceso de óxido-reducción del par $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ en la voltamperometría cíclica ejecutada bajo un intervalo de potencial de -200 a 700 mV a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} en KOH 5.0 M. En presencia de urea 0.5 M se observa un incremento en la densidad de corriente a partir de los 395 mV y un aumento en el valor de potencial de inicio de la descarga de oxígeno de 572 a 640 mV.

Durante el transcurso del ciclado en presencia de urea (Figura 3.27b) se observa una disminución en la corriente para $E=600 \text{ mV}$, adicionalmente se observa que los valores de densidad de corriente máxima asociada a la oxidación de urea tanto en el trayecto anódico (560 mV) como en el catódico (520 mV) se mantienen prácticamente constantes después del tercer ciclo; estos efectos sugieren que con el ciclado de potencial el electrodo no se desactiva por contaminación superficial de los productos de oxidación de urea.

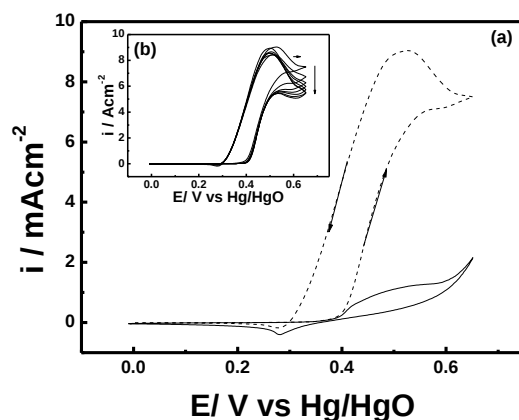


Figura 3.27. Respuesta voltamperométrica del electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB/PVC}$ en ausencia (—) y presencia (---) de urea 0.5 M (a), ciclado en presencia de urea (b), $v=10\text{mVs}^{-1}$ en KOH 5.0 M.

3.3.4.4 Análisis de curvas de Tafel

Se calculan las pendientes de Tafel asociadas al proceso de oxidación de 0.083 M de urea en el electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CS}$ y de 0.5 M de urea en el electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB-PVC}$ a partir de los datos obtenidos mediante voltamperometría lineal a un intervalo de potencial a una velocidad de barrido de 0.06 mVs^{-1} (Figura 3.28).

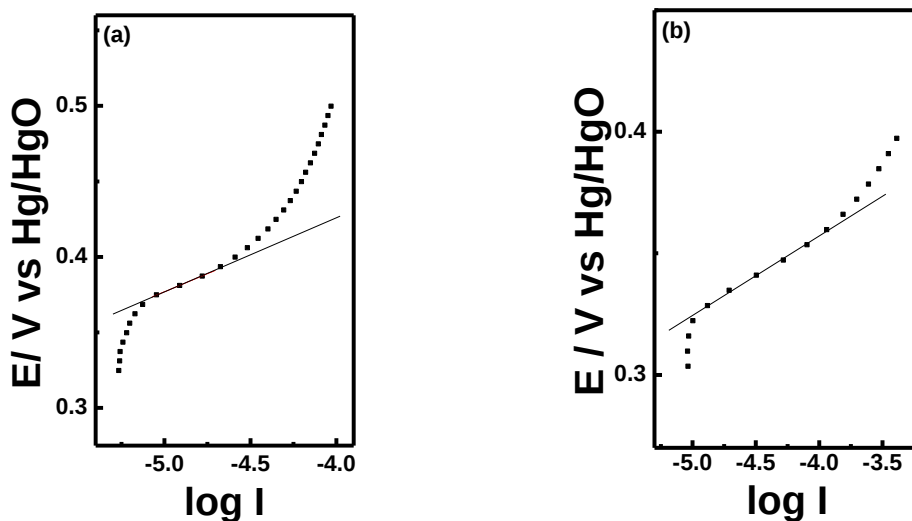


Figura 3.28. Curvas de Tafel asociadas al proceso de oxidación de 0.083 M de urea sobre los electrodos $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CS}$ (a) y 0.5 M sobre $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB-PVC}$ (b) a partir de los datos obtenidos de la voltamperometría lineal ejecutada a una velocidad de barrido de 0.06 mVs^{-1} en presencia de urea en KOH 5.0 M.

Tabla 3.13. Parámetros electrocinéticos para la reacción de oxidación de urea sobre los electrodos de Ni(OH)_2

Electrodo	Pendiente de Tafel mVdec^{-1}	Región tafeliana mV	Densidad de corriente ^a mAcm^{-2}	
			500 mV	700 mV
$\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CS}$	48	370-400	1.5	2.9
$\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB-PVC}$	31	320-370	9.4	26.3

^a Determinada por voltamperometría cíclica ejecutada a 10 mVs^{-1}

Para el proceso de oxidación llevado a cabo en el electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CS}$ Se obtiene un valor de 48 mVdec^{-1} y un valor de 31 mVdec^{-1} para la oxidación ejecutada en el electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB-PVC}$. De acuerdo a lo reportado por Botte el valor promedio de la pendiente de Tafel asociada a la oxidación de urea sobre un electrodo de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ soportado en un alambre de titanio para una serie de experimentos ejecutados en presencia de urea de 0.2 a 1 M en KOH 1.0 M es de 28 mVdec^{-1} [23], valor que concuerda con el obtenido para el electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB-PVC}$. Las diferencias entre los valores de pendiente de Tafel antes descritos pueden asociarse al tipo de carbón utilizado como sustrato. Un valor menor de pendiente de Tafel para el electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{CB-PVC}$ sugiere un mejor contacto eléctrico entre las fases de *carbon black* e hidróxido de níquel, como consecuencia de la aplicación de presión. No obstante se requieren de estudios más profundos que correlacionen la proporción y grado de dispersión del hidróxido de níquel en sustratos de carbón respecto a la respuesta electroquímica que estos electrodos pudieran presentar.

3.4 Conclusiones

Los valores finales de pH de las disoluciones remanentes de la síntesis de hidróxido de níquel son dependientes de la concentración empleada de electrolito soporte, así como del potencial aplicado durante la electrólisis y el tiempo en que esta es llevada a cabo.

Se obtuvo hidróxido de níquel en una mezcla de las fases alfa y beta, donde el carácter beta del hidróxido tiende a aumentar a valores finales de pH mayores a 11.0 de las disoluciones remanentes de la síntesis electroquímica.

Se observó que la aplicación del tratamiento sonoquímico no afecta las propiedades texturales de los materiales obtenidos, sin embargo, las condiciones de electrólisis y el cambio de proporción entre las fases alfa y beta, sí.

Del análisis morfológico del material realizado mediante microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica se concluyó que el material se encuentra compuesto por nanoaglomerados conformados de cristales planos.

Los electrodos de hidróxido de níquel soportados en una variedad de sustratos de carbón presentaron la respuesta característica de la reacción de óxido-reducción del par $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ y la asociada a la oxidación de urea en medio básico dentro del intervalo de potencial asociado al proceso de oxidación del Ni^{2+} al Ni^{3+} . Adicionalmente las pendientes de Tafel asociadas al proceso de oxidación de urea concuerdan con lo reportado en la literatura.

Perspectivas

Es necesario realizar estudios particulares sobre la evolución del pH durante la síntesis electrolítica del hidróxido de níquel y el efecto del envejecimiento del hidróxido de níquel sintetizado para determinar con precisión la proporción de las fases α y β que se obtiene a partir de la variación de las condiciones de electrosíntesis. Adicionalmente, se requieren estudios más profundos que correlacionen la proporción y grado de dispersión del hidróxido de níquel en sustratos de carbón respecto a la respuesta electroquímica de estos electrodos.

4 Estudio del comportamiento electroquímico de electrodos Ni-PVC y β -Ni(OH)₂/Ni-PVC en ausencia y presencia de urea en medio básico

Se estudió la respuesta electroquímica en medio alcalino, en ausencia y presencia de urea de electrodos Ni-PVC y Ni-PVC modificados mediante impregnación con hidróxido de níquel sintetizado mediante vía electrolítica. Se estudió el desempeño de estos electrodos frente a la oxidación de urea a través de estudios cuantitativos del contenido de carbono orgánico total y mediante la determinación de urea remanente por espectroscopía UV-Vis en el transcurso de la electrooxidación de urea en condiciones potencioestáticas y galvanostáticas.

4.1 Introducción

La presencia de urea a altas concentraciones en efluentes urbanos representa un problema ecológico de gran importancia debido a la liberación de amoníaco en el ambiente como resultado de la hidrólisis de urea contenida en el agua de desecho por la acción de la ureasa en la degradación biológica de la urea. En la última década se ha reportado que la oxidación electroquímica representa una buena alternativa en la remoción de urea aunada a la generación de hidrógeno [39] durante este proceso. Se ha estudiado la oxidación de urea en electrodos de níquel [41], de platino, de Ti/ (RuO₂-TiO₂) [11] y de diamante dopado con boro (BDD) [10]. No obstante, los estudios cuantitativos acerca de la mineralización son escasos y el mecanismo de oxidación de la urea no ha sido elucidado con claridad [25].

En el presente capítulo, se evalúa el desempeño de electrodos de Ni-PVC y β -Ni(OH)₂/Ni-PVC en la oxidación de urea en medio alcalino.

4.2 Desarrollo experimental

Se utilizaron electrodos de Ni-PVC previamente fabricados mediante la dispersión de un exceso de polvo de níquel (Merck, $<10\ \mu\text{m}$) en resina de cloruro de polivinilo (PVC) mediante el método descrito por Dávila [52], con una superficie geométrica promedio de $1.5\ \text{cm}^2$ tomando en cuenta la contribución de ambas caras. Posteriormente, se realizó un raspado de la superficie del electrodo con la finalidad de remover la película pasivante de óxido de níquel que se forma al estar en contacto con la atmósfera.

Además de los estudios electroquímicos realizados con electrodos de Ni-PVC, se utilizó un electrodo de malla de níquel con el fin de realizar estudios comparativos de la respuesta electroquímica de ambos.

4.2.1 Tratamiento previo de electrodos de Ni-PVC

4.2.1.1 Pulido electroquímico

Se realizó una limpieza electroquímica de los electrodos de Ni-PVC y níquel malla en medio básico y corriente constante con el fin de remover posibles contaminantes.

Para realizar la limpieza de la superficie de los electrodos de níquel (electropulido), se montó un sistema electrolítico en una celda no dividida con un arreglo de tres electrodos, empleando una disolución de HCl (Merck) 0.1 M como electrolito soporte. Los electrodos de níquel (Ni-PVC y níquel malla) fungieron como electrodos de trabajo, una malla de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia. El electropulido se realizó mediante la ejecución de una cronopotenciometría a un valor de corriente constante de 135 mA en un potenciostato/galvanostato (Votalab PGZ301) durante 15 minutos. Posteriormente se realizaron diez lavados por inmersión con agua desmineralizada.

4.2.1.2 Tratamiento mediante ultrasonido

El electrodo se introdujo a un baño de ultrasonido Cole Parmer a 42KHz durante cuatro periodos de diez segundos cada uno. El tratamiento mediante ultrasonido se aplicó con la finalidad de obtener una mayor rugosidad en la superficie de los electrodos Ni-PVC al remover partículas de material, generando una superficie con mayor número de defectos y esperando que el aumento

en la cantidad de defectos sobre la superficie del electrodo se tradujera en un aumento de la superficie efectiva.

4.2.1.3 Modificación de electrodos de Ni-PVC mediante la impregnación de β -Ni(OH)₂

Se eligió el hidróxido de níquel obtenido en la precipitación llevada a cabo en un pH mayor a 11, debido a que se obtuvo un mejor rendimiento en dichas condiciones, la fase mayoritaria en este material fue β por lo que en lo posterior se denominará al hidróxido de níquel utilizado como " β -Ni(OH)₂".

A una dispersión en tetrahidrofurano de polvo del β -Ni(OH)₂, sintetizado mediante vía electrolítica, se le aplicó un ciclo de tratamiento sonoquímico bajo la programación descrita en el capítulo anterior. Posteriormente se aplicó sobre la superficie del electrodo de Ni-PVC una porción del gel generado durante el procedimiento descrito previamente, posteriormente el electrodo se secó a temperatura y presión ambiente.

4.2.2 Estudio de la actividad electroquímica de electrodos de Ni-PVC en medio básico en presencia y ausencia de urea

Se estudió la actividad electroquímica de los electrodos de Ni-PVC y β -Ni(OH)₂/Ni-PVC en medio básico de KOH y a diferentes concentraciones de urea a partir de la aplicación de las siguientes técnicas de caracterización electroquímica empleando un potenciostato/galvanostato (Voltalab PGZ301)

- Voltamperometría cíclica
- Voltamperometría lineal
- Cronoamperometría
- Cronopotenciometría

Los sistemas electroquímicos utilizados en la aplicación de estas técnicas consistieron en arreglos de tres electrodos montados tanto en sistemas con celda dividida o no dividida. Se utilizaron electrodos de Ni-PVC, cuyo tratamiento varió de acuerdo a la aplicación o no de los procesos descritos a detalle en la sección anterior, como electrodos de trabajo. Se empleó como electrodo auxiliar una malla de platino y un electrodo de Hg/HgO como electrodo de referencia.

4.2.3 Análisis cuantitativo de la mineralización y degradación de urea durante su electrooxidación en medio básico

Se realizó un análisis cuantitativo de las disoluciones de urea oxidadas a diferentes tiempos de electrooxidación, empleando electrodos de Ni-PVC modificados y sin modificar, en condiciones potenciostáticas y galvanostáticas mediante cuantificación de carbono orgánico total y determinación de urea remanente mediante espectroscopía UV-Vis.

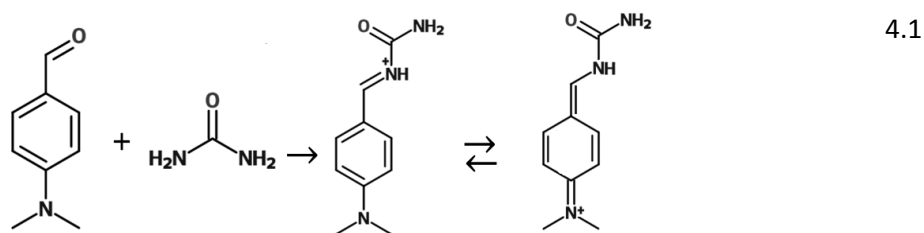
4.2.3.1 Determinación de carbono orgánico total en muestras de urea

Se determinó el contenido de carbono orgánico total mediante el método para la determinación de carbono orgánico no purgable (CONP). Se efectuaron una serie de diluciones, uno en cien (1:100) en agua desionizada de las disoluciones de urea contenidas en la celda electroquímica a diferentes tiempos de oxidación; también se realizaron diluciones de las disoluciones de KOH 5.0 M sin la adición de urea y que se denominaron “blanco”. De cada una de estas diluciones se extrajo un volumen de 1 mL que se transfirió a un vial ámbar de vidrio de 1.5 mL, se ajustó el pH de la muestra a un valor de 2.0 con un volumen de HCl 2.0 M de 20 a 30 μ L dependiendo de las características de la muestra a analizar.

La determinación de carbono orgánico total de las muestras, cuya preparación fue descrita anteriormente, se ejecutó con un analizador AOX (AnalytikJena multiX 2500) a una temperatura de horno de 800°C, empleando un volumen de inyección de 50 μ L. El contenido de carbono en las disoluciones se calculó con el software *Multiwin 5.2* a partir de una curva de calibración empleada para el análisis de CONP en un intervalo de concentraciones de 0 a 200 ppm, con una regresión lineal de $y=8.031e^{-4} \cdot x - 1.852e^{-1}$ y un coeficiente de correlación (R) de 0.9997.

4.2.3.2 Determinación de la concentración de urea mediante espectroscopía UV-Vis

Se analizó el contenido de urea antes y durante el transcurso de la reacción de electrooxidación, empleando electrodos de Ni-PVC, mediante el método reportado por Hussain y colaboradores [53-54]. Este método consiste en cuantificar el compuesto obtenido a partir de la reacción de formación de una Base de Schiff (Reacción 4.1) [55] entre la urea presente en la disolución y el reactivo *p*-dimetilaminobenzaldehído; el compuesto formado presenta una longitud de onda máxima (λ_{max}) en 420 nm.



En un matraz volumétrico de 5 mL se transfirieron 50 μ L de la disolución de urea electrolizada a diferentes tiempos de oxidación y 2 mL de disolución (0.02 g/mL) de *p*-dimetilaminobenzaldehído (Merck) en metanol, posteriormente se completó el volumen con una disolución de metanol: ácido sulfúrico (70:0.3). El contenido del matraz se transfirió en su totalidad a un vaso de precipitados de 20 mL. La mezcla se calentó a 50 °C durante 20 minutos con agitación constante.

Las disoluciones obtenidas se transfirieron a una celda de cuarzo SUPRASIL de 10 mm de longitud de placa de medición (Hellma), donde se determinó la absorbancia a 420 nm empleando un espectrofotómetro (Hach). El cálculo de las concentraciones de estas disoluciones se obtuvo a partir de la construcción de curvas de calibración con disoluciones de urea en KOH 5.0 M en el intervalo de concentración de 0.0625 a 1.0 M y con $R > 0.990$.

4.2.3.3 Determinación de la concentración de NH₄⁺ y NO₃⁻

Se determinaron las concentraciones de los iones amonio y nitrato, generados en las disoluciones de urea durante la oxidación con el uso del electrodo Ni-PVC, mediante método colorimétrico y por cromatografía iónica.

4.2.4 Cálculo de indicadores energéticos en el proceso de oxidación de urea

A partir del cálculo de contenido de carbono orgánico total y de la concentración de urea remanente en las muestras a diferentes tiempos de oxidación, se calcularon algunos indicadores energéticos del proceso de oxidación de urea con electrodos de Ni-PVC a partir de las expresiones reportadas por Simka [11] para el proceso de oxidación de urea empleando electrodos de Ti/(RuO₂-TiO₂) (Ecuaciones 4.1-4.5).

4.2.4.1 Cálculo de velocidad promedio de la descomposición de la urea (Método I)

$$a^I = \frac{\sum mr_i}{\tau s} \quad (4.1)$$

Donde:

a^I =velocidad promedio de la descomposición de la urea ($gh^{-1}dm^{-2}$)

mr_i =masa de la urea descompuesta al tiempo τ (g)

τ =tiempo de oxidación (h)

s =superficie del electrodo (dm^2)

$$mr_i = V_r(C_{ui} - C_{uf}) \quad (4.2)$$

Donde:

V_r =volumen de la disolución de urea (mL)

C_{ui} =concentración inicial de urea (gmL^{-1})

C_{uf} =concentración final de urea (gmL^{-1})

mr_i =masa de la urea descompuesta al tiempo τ (g)

4.2.4.2 Cálculo de velocidad promedio de la descomposición de la urea (Método II)

Se realiza una gráfica de la concentración de urea expresada en gL^{-1} contra el tiempo expresado en horas. Se realiza un ajuste de los datos a una línea recta mediante regresión lineal y se calcula la pendiente S_x . Para obtener el valor de la velocidad promedio de la descomposición de la urea (a^{II}) se multiplica el valor de S_x por el volumen del electrolito soporte contenido en la celda, expresado en litros, y se divide entre la superficie del electrodo de trabajo, expresada en decímetros cuadrados, con el cual se realiza la oxidación (Ecuación 4.3).

$$a^{II} = \frac{S_x V_r}{s} \quad (4.3)$$

Donde:

a^{II} =velocidad promedio de la descomposición de la urea ($gh^{-1}dm^{-2}$)

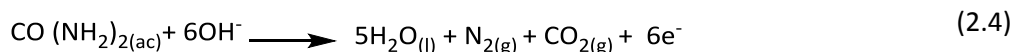
S_x =pendiente de la recta [Urea]vs tiempo ($gL^{-1}h^{-1}$)

V_r =volumen de la disolución de urea (L)

s =superficie del electrodo (dm^2)

4.2.4.3 Cálculo de la eficiencia en corriente en relación a la descomposición total de la urea

Se calculó la eficiencia en corriente en relación a la descomposición total de la urea de acuerdo a la reacción (Reacción 2.4) reportada por Botte [25].



$$W_p = \frac{\sum m_{ri}}{m_t} \times 100\% \quad (4.4)$$

Donde:

W_p =eficiencia en corriente

m_{ri} =masa de la urea descompuesta al tiempo τ

m_t =masa teórica de la urea descompuesta al tiempo τ

$$m_t = m_h I \tau = \frac{M}{nF} I \tau \quad (4.5)$$

Donde:

m_h =equivalente electroquímico (gAh)

I =intensidad de corriente (A)

M =masa molar de urea (60.06 g mol⁻¹)

n =número de electrones transferidos durante la reacción

F =constante de Faraday (26.801 Ah mol⁻¹)

τ =tiempo de oxidación (h)

4.2.5 Análisis cualitativo de soluciones de urea a diferentes tiempos de oxidación mediante cromatografía líquido de alta eficiencia (CLAE)

Se realizó un análisis cualitativo de muestras de urea y muestras de urea derivatizadas con *p*-dimetilaminobenzaldehído (*p*-DMAB) y de las disoluciones de urea a diferentes tiempos de electrooxidación, empleando electrodos de Ni-PVC en condiciones galvanostáticas (550 mA) y potencioestáticas (700 mV) mediante cromatografía líquida de alta eficiencia en fase reversa con detección por arreglo de diodos (CLAE-DAD).

4.2.5.1 Análisis CLAE-DAD de disoluciones de urea

a) Preparación de muestras

Se prepararon las muestras a partir de la disolución de urea extraída al inicio y durante cada hora en el transcurso de la oxidación de 0.5 M urea en KOH 5.0 M a corriente constante de 550 mA.

Adicionalmente se preparó la muestra denominada como “blanco” a partir de una disolución de KOH 5.0 M.

Se tomaron 500 µL de la disolución de urea o KOH, mismos que se transfirieron a un vaso de precipitados de 20 mL al cual se le adicionaron 10 mL de metanol y 100 µL de ácido sulfúrico concentrado (37 N). La mezcla se agitó vigorosamente y se observó la precipitación abundante de un sólido blanco. Se drenó parte del sobrenadante y se transfirió a un microtubo de 1.5 mL el cual se centrifugó durante 20 minutos a 13,000 rpm. Nuevamente se separó el sobrenadante y se volvieron a adicionar 20 µL de ácido sulfúrico concentrado, se observó nuevamente la presencia de precipitado blanco, el sobrenadante se transfirió a otro microtubo de 1.5 mL el cual nuevamente se centrifugó durante 20 minutos a 13,000 rpm.

b) Análisis mediante CLAE-DAD

Las muestras se analizaron por duplicado en un cromatógrafo de líquidos Beckman System Gold HPLC conformado por una bomba binaria y un automuesteador, acoplados a un detector mediante arreglo de diodos. La separación cromatográfica se llevó a cabo en una columna Luna 5 µm C18 (2) 100 Å, 250 x 4.6 mm usando metanol: agua (30:70 v/v) como fase móvil a una velocidad de flujo de 1.0 mLmin⁻¹. La detección espectrofotométrica se realizó a 197 nm.

4.2.5.2 Análisis CLAE-DAD de disoluciones de urea derivatizadas con *p*-DMAB

a) Preparación de muestras

Se prepararon las muestras a partir de la disolución de urea extraída al inicio y a las cinco horas de oxidación de 0.5 M urea en KOH 5.0 M a potencial constante (700 mV). Adicionalmente se prepara la muestra denominada como “blanco” a partir de una disolución de KOH 5.0 M. Se transfieren 50 µL de la disolución muestra a un vaso de precipitados de 10 mL donde se adicionan 5 mL de metanol, 40 mg de *p*-dimetilaminobenzaldehído y 100 µL de ácido sulfúrico concentrado. Se observa la formación de precipitado blanco al momento de añadir el ácido y cambio de coloración de marrón claro a amarillo brillante para las muestras con contenido de urea, las muestras se calientan durante 20 minutos a 50°C con agitación constante. Las muestras se transfieren a microtubos de 1.5 mL que se centrifugan a 13,000 rpm durante 15 minutos. El

sobrenadante se transfiere a un vial ámbar de 1.5 mL para su posterior análisis mediante cromatografía de líquidos.

b) Análisis mediante CLAE-DAD

Las muestras se analizaron por duplicado en un cromatógrafo de líquidos Agilent Technologies. La separación cromatográfica se llevó a cabo en una columna Luna 5 µm C18 (2) 100 Å, 250 x 4.6 mm a una velocidad de flujo de 0.5 mL min⁻¹ mediante la aplicación del gradiente que se describe en la Tabla 4.1. La detección espectrofotométrica se realizó a 230, 350, 425, 475 y 930 nm. Sin embargo los resultados se reportaron a 424 nm.

Tabla 4.1. Gradiente empleado en la separación cromatográfica de muestras derivatizadas de urea.

Tiempo min	Agua % v/v	Metanol + 0.5% Ac. Fórmico % v/v
0	50	50
25	10	90
25.1	50	50
35	50	50

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Aspecto de los electrodos de Ni-PVC sometidos a electropulido, tratamiento por ultrasonido e impregnación de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$

En el análisis realizado mediante microscopía óptica de los electrodos de Ni-PVC, sometidos a diversos tratamientos, se observó la formación de burbujas de gas en la superficie del electrodo y una ligera erosión en los bordes del mismo (Figura 4.1b) después de haber realizado el pulido electroquímico bajo el método descrito con anterioridad, dichos fenómenos pueden explicarse a partir de la formación de gas durante la cronopotenciometría en ambos electrodos. Se observó desprendimiento de material de la superficie del electrodo y una marcada disminución de su grosor después del tratamiento mediante ultrasonido posterior al electropulido (Figura 4.1 c).

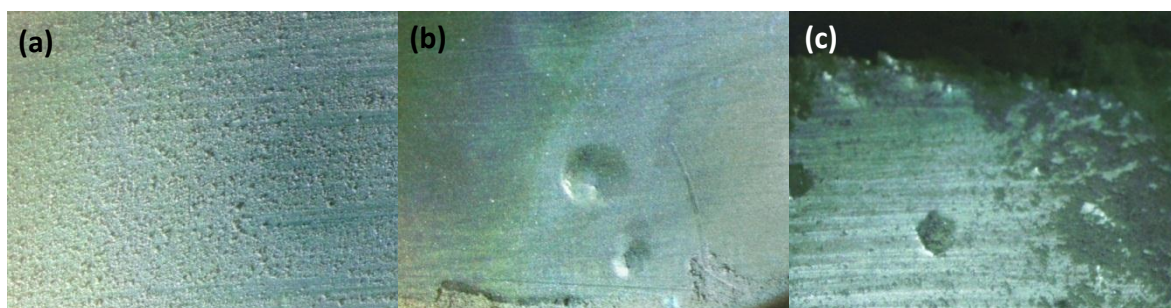


Figura 4.1. Electrodo Ni-PVC antes (a) y después (b) de la cronopotenciometría a 135 mA en medio ácido. Después del tratamiento mediante ultrasonido(c). Aumento: 18x.

Se observó la formación de una capa gruesa de cristales de hidróxido de níquel de diferente tamaño y morfología sobre los electrodos sometidos a modificación mediante la impregnación de hidróxido de níquel (Figura 4.2).

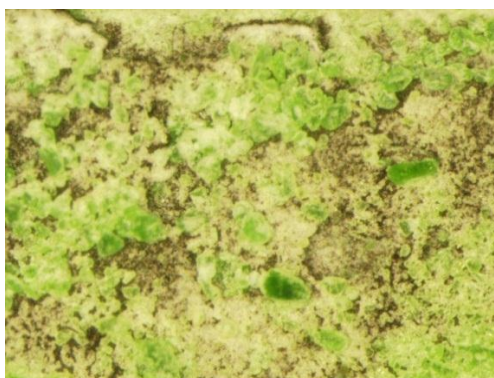


Figura 4.2. Aspecto de electrodo Ni-PVC después de ser impregnado con $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 36x.

4.3.2 Cálculo de rugosidad de electrodo Ni-PVC

Con base en un estudio del pico de oxidación en la región Ni(0)/Ni(II), asociado a la formación de una monocapa de α -Ni(OH)₂ sobre la superficie del electrodo, se calcula el factor de rugosidad asumiendo que la carga asociada a la formación de una monocapa de α -Ni(OH)₂ en un electrodo con un factor de rugosidad (ρ) 1 es de 0.514 mCcm⁻² [52]. Las cargas anódica y catódica calculadas en el intervalo de potencial de -950 a -400 mV a una velocidad de barrido de 10mVs⁻¹ fueron de 101 mCcm⁻² y 90 mCcm⁻² respectivamente (Figura 4.3). El factor de rugosidad fue de 196 para el electrodo de Ni-PVC.

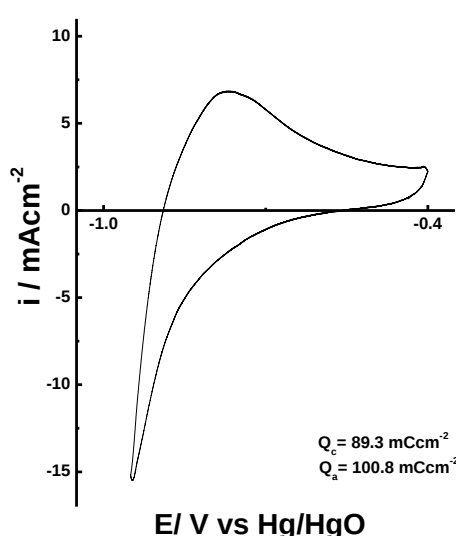


Figura 4.3. Voltamperograma cíclico del electrodo Ni-PVC a 10mVs⁻¹ en KOH 5.0 M.

4.3.3 Estudio de la respuesta electroquímica de electrodos de Ni-PVC y de Ni-PVC modificados con β -Ni(OH)₂

4.3.3.1 Respuesta electroquímica del electrodo Ni-PVC en ausencia de urea

En el voltamperograma ejecutado en el intervalo de potencial de -1500 a 800 mV a una velocidad de barrido de 10mVs⁻¹ en KOH 5.0 M (Figura 4.4), se observa la presencia de los picos característicos de la adsorción de hidrógeno en el intervalo -1000 a -500 mV, la formación del hidróxido de níquel en -770 mV (oxidación de Ni a Ni²⁺) y la formación del oxihidróxido de níquel en 650 mV (oxidación de Ni²⁺ a Ni³⁺). Además un pico catódico asociado a la reducción de la especie β -NiOOH a β -Ni(OH)₂ a los 15 mV (reducción de Ni³⁺ a Ni²⁺).

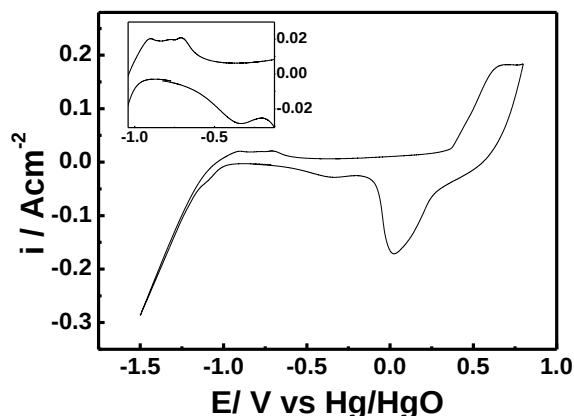


Figura 4.4. Comportamiento potenciodinámico del electrodo Ni-PVC de -1500 a 800 mV a 10 mVs⁻¹ en KOH 5.0 M.

No se observa un pico definido asociado a la formación de la especie NiOOH en 650 mV. Dicho efecto también fue observado por Skowróński y Wazny [56] en estudios potenciodinámicos realizados en electrodos de espuma de níquel en KOH 6.0 M, donde atribuyen la falta de definición del pico a un efecto en la velocidad de barrido de potencial bajo la cual los voltamperogramas son ejecutados.

También la falta de definición en el pico anódico a velocidades altas puede explicarse a partir de los estudios realizados por Menshykau y colaboradores [57] donde evalúan la influencia de la rugosidad del electrodo durante la ejecución de experimentos de voltamperometría cíclica con base en modelos matemáticos y experimentos realizados en electrodos de carbón vítreo con diferente factor de rugosidad. Concluyeron que la rugosidad de los electrodos sólo tiene un efecto significativo en la forma de los voltamperogramas y valores de corriente de pico, en valores extremadamente altos de rugosidad, además de que la reversibilidad de las reacciones de transferencia de electrones puede influir la sensibilidad de la corriente de pico en un electrodo rugoso. Por lo que la rugosidad del electrodo presenta su mayor influencia en los procesos ejecutados bajo condiciones electroquímicas reversibles, donde la cinética es totalmente controlada por el transporte de masa.

Con base a lo expuesto anteriormente se puede decir que debido a la alta rugosidad y heterogeneidad de los electrodos de níquel antes mencionados [56,52] donde se lleva a cabo un proceso de transferencia de electrones descrito en la reacción 2.1, los valores de velocidad de barrido altos no permiten una transferencia de electrones completa sobre la superficie del

electrodo; lo que se traduce en un aumento en la corriente asociada a los picos y una mayor distancia pico-pico. En consecuencia, la presencia de estos efectos explican la falta de definición del pico asociado al proceso de oxidación de Ni²⁺ a Ni³⁺ en el experimento de voltamperometría cíclica realizado a una velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹ (Figura 4.4).

Para confirmar lo expuesto anteriormente, se ejecutaron experimentos de voltamperometría cíclica disminuyendo la velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹ a 1 mVs⁻¹ en el intervalo de potencial de -200 a 700 mV para un electrodo de Ni-PVC (Figura 4.5) y un electrodo de malla de níquel (Figura 4.6).

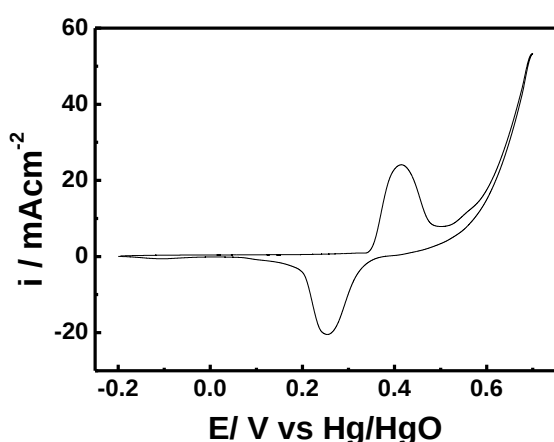


Figura 4.5. Respuesta voltamperométrica de electrodo Ni-PVC a 1mVs⁻¹ en KOH 5.0 M.

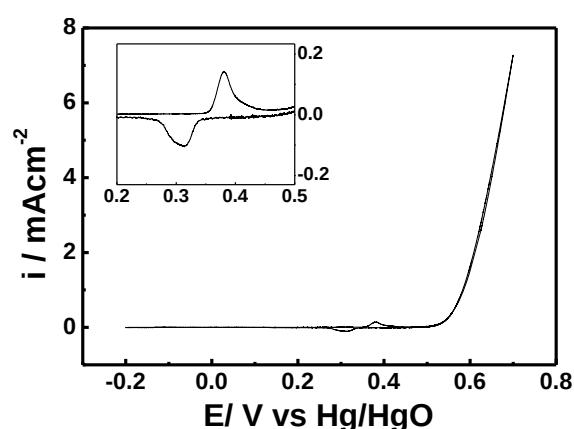


Figura 4.6. Respuesta voltamperométrica de electrodo de níquel malla a 1mVs⁻¹ en KOH 5.0 M.

Tabla 4.2. Respuesta electroquímica de los electrodos Ni-PVC y malla de níquel en 5.0 M KOH

Electrodo	Q_c C cm ⁻²	E_{pa} mV	E_{ox} mV	E_{pc} mV	Δ_p mV
Ni-PVC	1.61	405	510	251	154
Malla de níquel	0.12	380	503	311	69

Al comparar la respuesta electroquímica del electrodo de Ni-PVC con el electrodo de malla de níquel en KOH 5.0 M a una velocidad de barrido de 1mVs⁻¹ (Tabla 4.2) se puede notar que la carga asociada al pico catódico en el electrodo de Ni-PVC es aproximadamente diez veces superior a la observada en el electrodo de malla de níquel. Así mismo la distancia entre los picos anódico y catódico (Δ_p) es superior en el electrodo Ni-PVC. Estos resultados presentan gran concordancia a lo reportado en la literatura referente a las diferencias de la respuesta electroquímica entre electrodos con diferente factor de rugosidad [57].

4.3.3.2 Efecto de la concentración de KOH en la respuesta electroquímica del electrodo Ni-PVC

Se evaluó la respuesta electroquímica de un electrodo de níquel en ausencia de urea en relación a la concentración de KOH. En la respuesta voltamperométrica del electrodo Ni-PVC en diferentes concentraciones de KOH a una velocidad de barrido de 30 mVs⁻¹ (Figura 4.7) se muestra una marcada diferencia entre la magnitud de las cargas tanto del pico anódico como del catódico asociadas a la reacción de oxido-reducción del par β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH (Tabla 4.3) , adicionalmente se observa un desplazamiento hacia potenciales más anódicos de los potenciales de oxidación en concentraciones bajas (0.1 M KOH) (Figura 4.7b). Estos efectos se explican a partir de la reacción general de formación de hidróxidos y óxidos con estados de oxidación superiores descrita ampliamente por Fleischmann donde señala que estas reacciones son de orden 1 respecto a la concentración de iones hidróxido [41].

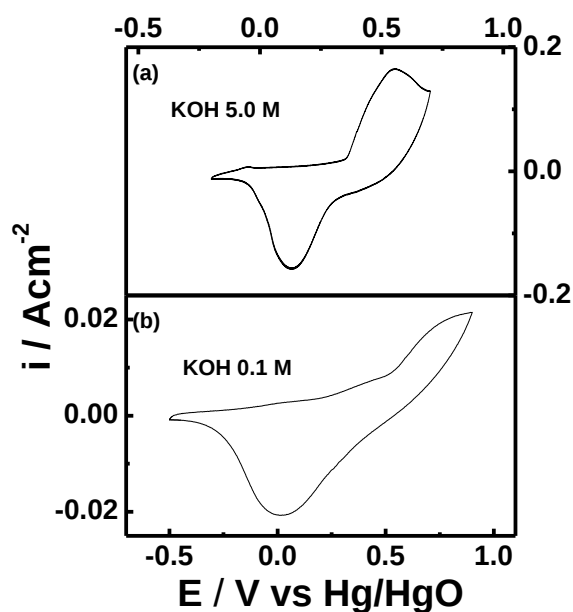


Figura 4.7. Respuesta voltamperométrica de electrodo Ni-PVC a 30mVs⁻¹ a diferentes concentraciones de KOH. 5.0 M (a) y 0.1 M (b)

Tabla 4.3. Respuesta electroquímica del electrodo Ni-PVC a diferentes concentraciones de KOH.

[KOH] M	Q_c Ccm ⁻²	Q_a Ccm ⁻²	E_p^a mV	E_p^c mV
0.1	0.29	-	730	25
5.0	1.04	0.60	550	130

4.3.3.3 Respuesta electroquímica de electrodo Ni-PVC en presencia de urea a diferentes concentraciones

En el voltamperograma ejecutado en el intervalo de potencial de -1500 a 800 mV (Figura 4.8) se observa la presencia de los picos anódicos característicos de la adsorción de hidrógeno (-1000 a -500 mV), de la formación de hidróxidos (-770 mV) y oxihidróxidos de níquel (650 mV) en ausencia de urea. La disminución de la carga asociada a la formación de Ni²⁺ durante el barrido en dirección catódica en presencia de urea puede asociarse directamente al bloqueo de los centros catalíticos con el incremento de la concentración de urea. Para valores superiores a una concentración de urea de 250 mM de urea ya no se observan mayores cambios de la señal, este efecto puede relacionarse al bloqueo total de los centros catalíticos de NiOOH por acción de la urea o de sus productos de oxidación tal y como lo reporta Vedharathinam [25]. La presencia de un hombro anódico en presencia de urea alrededor de -500 mV indica que posiblemente se esté llevando a cabo un proceso de conversión entre las fases del hidróxido de níquel [58].

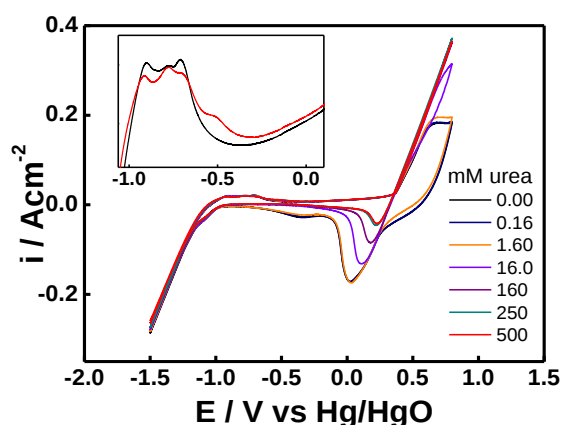


Figura 4.8. Comportamiento potenciodinámico del electrodo Ni-PVC de -1500 a 800 mV en ausencia y presencia de urea a diferentes concentraciones en KOH 5.0 M $v=10\text{mVs}^{-1}$.

Adicionalmente, se evaluó la respuesta voltamperométrica del Ni-PVC a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} en ausencia y en presencia de distintas concentraciones de urea (0.05 M – 0.30 M). En la respuesta electroquímica se observa un aumento en la densidad de corriente en la región Ni²⁺/Ni³⁺ en presencia de urea (Figura 4.9). Para una concentración de 0.05 M se puede apreciar un pico máximo de corriente asociado a la oxidación de urea además del desplazamiento del potencial de inicio de desprendimiento de oxígeno de 620 a 670 mV respecto al voltamperograma ejecutado en ausencia de urea, como consecuencia de la competencia por sitios de adsorción en la superficie del NiOOH entre la urea y los iones OH⁻ empleados en la reacción de generación de

oxígeno[25]. A partir de una concentración de 0.15 M no es posible discernir entre la densidad de corriente asociada al proceso de oxidación de urea y a la reacción de desprendimiento de oxígeno. Adicionalmente se observa una disminución en la carga asociada al pico catódico conforme aumenta la concentración molar de urea, este efecto se asocia al bloqueo de los sitios catalíticos de β -NiOOH, lo que impide su reducción a β -Ni(OH)₂ o la baja disponibilidad del β -NiOOH debido a una reducción química durante la reacción tal y como se describe en la reacción 2.4 expuesta con anterioridad.

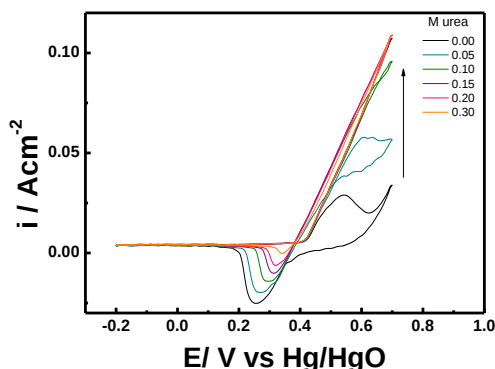


Figura 4.9. Respuesta voltamperométrica de electrodo Ni-PVC en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de urea en KOH 5.0 M a 1mVs^{-1} .

4.3.3.4 Efecto de la modificación de los electrodos Ni-PVC con β -Ni(OH)₂ en la respuesta electroquímica en ausencia y presencia de urea

Se evaluó la respuesta voltamperométrica en ausencia y presencia de 0.5 M de urea de un electrodo Ni-PVC (Figura 4.10) y de un electrodo Ni-PVC modificado mediante impregnación con β -Ni(OH)₂ sintetizado por vía electrolítica (β -Ni(OH)₂/Ni-PVC) a una velocidad de barrido de 1mVs^{-1} (Figura 4.11). En ambos experimentos se observa la presencia de los picos anódico y catódico asociados al proceso de oxido-reducción del par β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH, no obstante en la respuesta voltamperométrica del electrodo de β -Ni(OH)₂/Ni-PVC se observa la presencia de hombros en 416 y 589 mV, la presencia de éstos sugiere la presencia del hidróxido de níquel en diferentes fases, un aumento en la corriente asociada al pico catódico en este mismo electrodo (Tabla 4.4) indica una mayor abundancia de β -NiOOH, que puede ser explicada a partir de una mayor disponibilidad del β -Ni(OH)₂ como consecuencia de la impregnación de este compuesto durante la modificación realizada previamente. Así mismo se observa un desplazamiento en el potencial de inicio de descarga de oxígeno a potenciales mayores para el electrodo modificado.

Un no marcado incremento en la densidad de corriente a un potencial de 500 mV en la región correspondiente a la presencia del pico anódico asociado al proceso de oxidación del β -Ni(OH)₂ a β -NiOOH, se observa en los experimentos ejecutados en presencia de urea. No obstante el efecto de la impregnación del electrodo Ni-PVC con β -Ni(OH)₂ es más notable cuando se compara la respuesta del electrodo Ni-PVC sin modificación y modificado en presencia de urea en condiciones potencioestáticas.

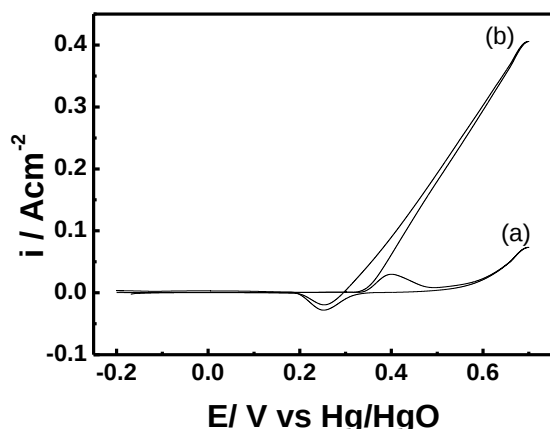


Figura 4.10. Respuesta voltamperométrica de electrodo Ni-PVC a $v=1\text{mVs}^{-1}$ en ausencia (a) y presencia (b) de urea 0.5 M en KOH 5.0 M.

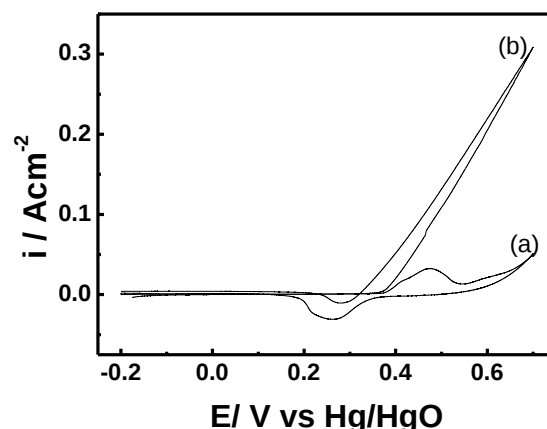


Figura 4.11. Respuesta voltamperométrica de electrodo β -Ni(OH)₂/Ni-PVC a $v=1\text{mVs}^{-1}$ en ausencia (a) y presencia (b) de urea 0.5 M en KOH 5.0 M.

Tabla 4.4. Respuesta electroquímica de electrodos Ni-PVC y β -Ni(OH)₂ /Ni-PVC en ausencia y presencia de urea 0.5 M en KOH 5.0 M.

Electrodo	Q_c $C\text{ cm}^{-2}$	Q_a $C\text{ cm}^{-2}$	$E_p^{\text{Ni(II)/Ni(III)}}$ mV	$E_p^{\text{Ni(III)/Ni(II)}}$ mV	E_{ox} mV
Ausencia de urea					
Ni-PVC	2.1	2.0	400	252	522
β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC	3.6	1.5	475	261	549
Presencia de urea					
Ni-PVC	1.2	-	-	254	-
β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC	0.4	-	-	277	-

En el análisis de las curvas de Tafel (Figura 4.12) asociadas al proceso de oxidación de urea, se alcanzan valores de 29 y 37 mVdec^{-1} (Tabla 4.5) valores que entran en concordancia a lo reportado en la literatura para este proceso [23]. Un valor mayor en la pendiente de Tafel en la oxidación de urea sobre el electrodo de Ni-PVC modificado, sugiere la aplicación de una cantidad mayor de energía para que dicho proceso sea llevado a cabo, este efecto puede deberse a una mayor presencia de la especie β -NiOOH que, de acuerdo a lo reportado por Amadelli y colaboradores, actúa como barrera en la transferencia de electrones a potenciales menores [59].

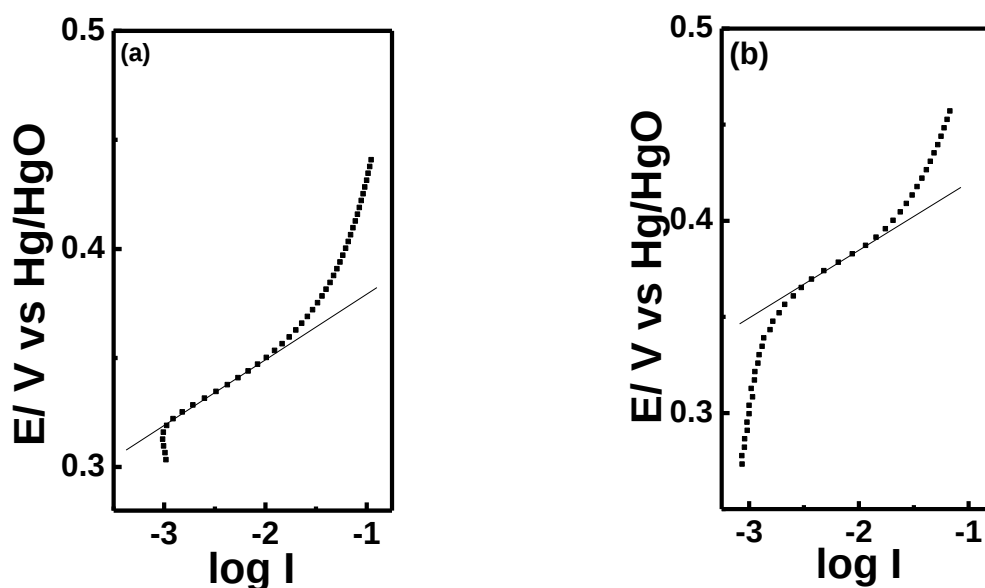


Figura 4.12. Curvas de Tafel asociadas al proceso de oxidación de urea sobre los electrodos Ni-PVC (a) y β -Ni(OH)₂/Ni-PVC (b) a partir de los datos obtenidos de la voltamperometría cíclica ejecutada a una velocidad de barrido de 1mVs^{-1} en presencia de 0.5 M de urea en KOH 5.0 M.

Tabla 4.5. Parámetros electrocinéticos para la reacción de oxidación de urea sobre los electrodos Ni-PVC y β -Ni(OH)₂/Ni-PVC en presencia de urea 0.5 M en KOH 5.0 M.

Electrodo	Pendiente de Tafel mVdec^{-1}	Región tafeliana mV	Densidad de corriente ^a mAcm^{-2}	
			500 mV	700 mV
Ni-PVC	29	320-355	180	405
β -Ni(OH) ₂ /Ni-PVC	37	367-390	108	306

^a Determinada por voltamperometría cíclica ejecutada a 1 mVs^{-1}

4.3.4 Aspecto de los electrodos de Ni-PVC modificados con β -Ni(OH)₂ después de su uso en la oxidación de urea

El estudio mediante microscopía óptica de los electrodos β -Ni(OH)₂/Ni-PVC, después de ser empleados en la oxidación de urea, reveló el desprendimiento parcial en el recubrimiento de hidróxido de níquel sobre los electrodos de Ni-PVC. Adicionalmente, se observó un cambio de coloración de verde brillante a marrón oscuro en la parte interna de las placas de β -Ni(OH)₂ remanentes después de ser empleado como electrocatalizador (Figura 4.13) después de mantener el electrodo en condiciones ambientales por dos horas, el hidróxido de níquel recupera su color verde característico. De acuerdo a lo reportado por Amadelli y colaboradores [59] el color negro es característico del oxihidróxido de níquel (NiOOH), que presenta mayor afinidad a mantener contacto con capas de níquel metálico en la superficie del electrodo.

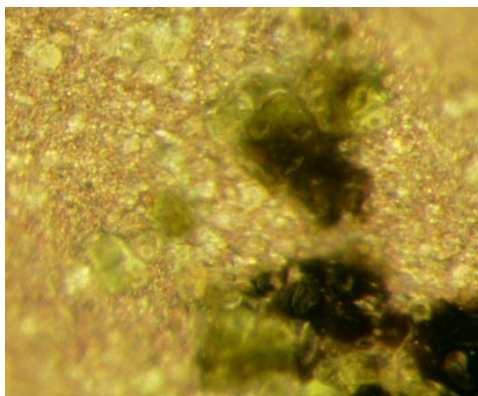


Figura 4.13. Aspecto de electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$ después de ser utilizado en la oxidación de urea.

4.3.5 Análisis de la oxidación de urea en electrodos de Ni-PVC y $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$ a diferentes condiciones de reacción

Se estudio la oxidación de urea en electrodos modificados de Ni-PVC mediante métodos potencioestáticos y galvanostáticos. Los estudios potencioestáticos fueron ejecutados con el objetivo de evaluar la oxidación de urea en los valores de potencial en donde se llevan a cabo los procesos de formación del catalizador NiOOH y de formación de oxígeno sobre la superficie del electrodo. Adicionalmente los estudios ejecutados a densidad de corriente constante fueron ejecutados con el objetivo de evaluar el consumo de energía derivado de la oxidación de urea.

4.3.5.1 Oxidación de urea en electrodos de Ni-PVC en condiciones potencioestáticas

Se estudió el proceso de oxidación de urea sobre electrodos de Ni-PVC en condiciones potencioestáticas de acuerdo a los condiciones descritas en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Experimentos de oxidación de urea ejecutados sobre electrodos de Ni-PVC en condiciones potencioestáticas y en 5.0 M KOH.

Tratamiento previo aplicado al electrodo	[Urea] ₀ M	E aplicado mV	t oxidación h	Tipo de celda
Electropulido	0.500	700	6	No dividida
Electropulido	0.500	700	6	Dividida
Electropulido y sonificado	0.500	520	2	No dividida
Electropulido y sonificado	0.500	700	2	No dividida

a) Influencia del tipo de celda en la velocidad de oxidación de urea

Se evaluó la influencia del tipo de celda en el proceso de oxidación de urea sobre electrodos de Ni-PVC efectuando experimentos en sistemas montados en celda dividida y no dividida en un potencial constante de 700 mV durante 6 horas (Figura 4.14). Los experimentos de oxidación

fueron efectuados en disoluciones de 5.0 M KOH con una concentración inicial de urea de 0.5 M para ambos sistemas, el volumen de solución empleado en el experimento en celda no dividida fue de 30 mL mientras que el empleado en el experimento en celda dividida fue de 100 mL en cada compartimento. Se observa un valor mayor de velocidad promedio de mineralización de urea en celda dividida ($16.9 \text{ gh}^{-1}\text{dm}^{-2}$) respecto al experimento realizado en celda no dividida ($5.3 \text{ gh}^{-1}\text{dm}^{-2}$) (Tabla 4.7). Este efecto puede atribuirse a la separación física del ánodo y el cátodo que evita la posible reducción de los productos de oxidación generados en el ánodo y favoreciendo la oxidación completa de la urea. Así mismo, un arreglo en celda dividida evita que desprendimiento de burbujas de gas generadas en la superficie del cátodo apantallen la superficie del ánodo durante la oxidación de urea. Esto último se puede constatar en que la densidad de corriente en celda dividida es mayor con respecto a la obtenida en celda dividida bajo las mismas condiciones. Por otro lado es conocido que la densidad de corriente en procesos de oxidación electroquímica controla la velocidad de reacción. Adicionalmente el diseño de la celda dividida provee una distribución de corriente uniforme lo que provoca un mejor rendimiento aun en medios con baja conductividad [60].

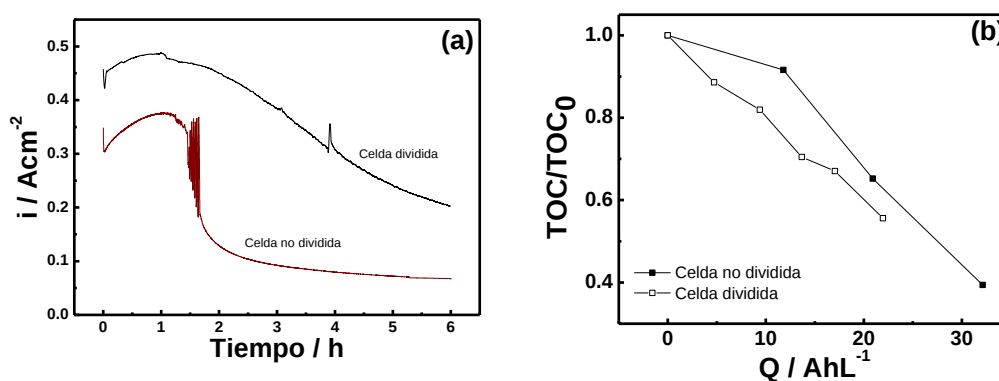


Figura 4.14. Cronoamperometría a 700 mV en presencia de urea con una concentración inicial de 0.5 M sobre electrodo Ni-PVC en celda dividida y no dividida en KOH 5.0 M (a) Relación de la carga eléctrica específica y TOC/TOC_0 (b)

Tabla 4.7. Análisis del proceso de oxidación de urea 0.5 M en 5.0 M KOH a 700 mV sobre electrodos Ni-PVC en sistemas de celda dividida y no dividida durante seis horas.

Tiempo h	[urea] M	Mineralización %	a^I $g\ h^{-1}dm^{-2}$	S_x $gL^{-1}h^{-1}$	a^{II} $gh^{-1}dm^{-2}$
Celda no dividida					
0	0.470	0.0	0.0	-	-
1	0.430	8.4	4.4	-	-
2	0.306	34.8	9.1	-	-
6	0.185	60.6	5.3	2.8	5.3
Celda dividida					
0	0.500	0.0	0.0	-	-
1	0.443	11.4	26.41	-	-
2	0.410	18.1	20.85	-	-
3	0.352	29.6	22.75	-	-
4	0.335	33.0	19.0	-	-
6	0.278	44.4	17.1	2.2	16.9

b) Efecto de la polarización alternada en la oxidación de urea

Con el objetivo de demostrar que la adsorción de productos de oxidación de urea provoca una disminución en el rendimiento de la reacción de oxidación de urea, se montó un experimento de polarización alternada durante la electrooxidación, con el propósito de que al aplicar potenciales negativos por tiempos cortos durante la oxidación se logren desorber los productos de oxidación, dejando nuevamente libre la superficie del catalizador para el proceso de oxidación a potenciales de formación de la especie NiOOH (alrededor de 500 mV) y de descarga de oxígeno (alrededor de los 700 mV).

Se estudió el proceso de oxidación de urea sobre electrodos de Ni-PVC en sistemas montados en celda no dividida con la aplicación de dos valores de potencial constante de manera alternada, tal y como se esquematiza en la Figura 4.15, donde una serie de doce pulsos de potencial E_1 y duración t_1 son alternados con doce pulsos de potencial E_2 con una duración t_2 . Los valores de potencial E_1 con una duración de 10 minutos corresponden a 520 mV, potencial asociado al proceso de oxidación de β -Ni(OH)₂ a β -NiOOH. Mientras que el experimento ejecutado con E_1 a 700 mV corresponde al valor de potencial donde inicia la descarga de oxígeno y se presenta la oxidación de urea de forma simultánea sobre la especie β -NiOOH generada. La aplicación del potencial E_2 con valores de -520 y -400 mV con una duración t_2 de un minuto, se ejecutó con el objetivo de que esto favoreciera la desorción de los productos de oxidación que pudiesen adsorberse en la superficie del electrodo durante la oxidación.

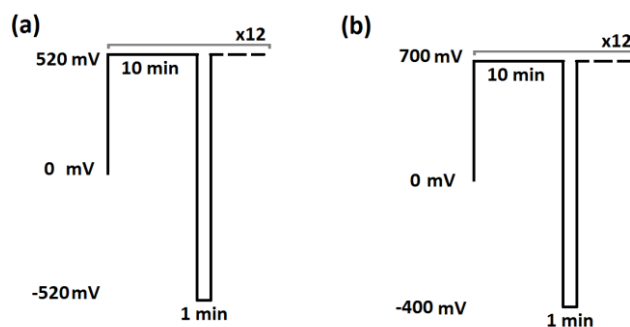


Figura 4.15. Esquema de la polarización alternada para la oxidación de urea en electrodos de Ni-PVC.

En los experimentos ejecutados mediante pulsos no se observó gran diferencia en los valores promedio de velocidad de mineralización de urea (4.6 y $4.5 \text{ g h}^{-1}\text{dm}^{-2}$) para los experimentos con polarización alternada (Tabla 4.8) al ser comparados con el valor de velocidad de mineralización de urea a un potencial constante de 700 mV ($5.3 \text{ gh}^{-1}\text{dm}^{-2}$). Adicionalmente no se observaron grandes diferencias entre ejecutar las electrólisis a un potencial 520 y de 700 mV (Figuras 4.16). Esto confirma lo postulado con anterioridad durante el análisis potenciodinámico de los electrodos de níquel en ausencia y presencia de urea, donde se sugiere que un bloqueo del electrodo por productos de oxidación de urea disminuye la actividad electrocatalítica de los electrodos de Ni-PVC. Al desprender estos productos de oxidación con la aplicación de un potencial negativo, de -520 y -400 mV , se favorece una oxidación constante de urea además de que no se observa una marcada disminución de la velocidad de mineralización de urea tal y como se observa en la tabla 4.8 para ambos experimentos.

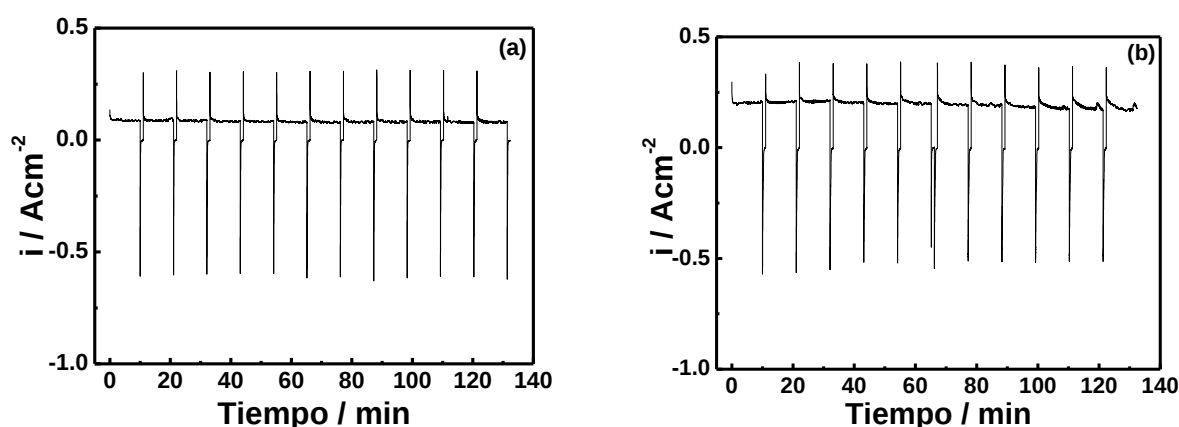


Figura 4.16. Secuencia de doce pulsos de cronoamperometría a 520 mV (a) y 700 mV (b) durante 10 minutos y doce pulsos de cronoamperometría a -520 mV (a) y -400 mV (b) programados alternadamente en presencia de urea 0.5 M en $\text{KOH } 5.0 \text{ M}$.

Tabla 4.8. Análisis del proceso de oxidación de urea 0.5 M en KOH 5.0 M mediante polarización alternada en electrodos Ni-PVC.

Tiempo min	[urea] M	Mineralización %	a ^I g h ⁻¹ dm ⁻²	S _x gL ⁻¹ h ⁻¹	a ^{II} g h ⁻¹ dm ⁻²
Cronoamperometría 520 mV					
0	0.481	0.0	0.0	-	-
30	0.475	1.1	1.4	-	-
70	0.445	7.4	3.6	-	-
90	0.426	11.3	4.2	-	-
120	0.405	15.7	4.4	2.4	4.6
Cronoamperometría 700 mV					
0	0.405	0.0	0.0	-	-
30	0.389	4.0	3.7	-	-
60	0.362	10.7	4.9	-	-
90	0.346	14.7	4.5	-	-
120	0.330	18.6	4.3	2.4	4.5

4.3.5.2 Oxidación de urea en electrodos de β-Ni(OH)₂/Ni-PVC en condiciones potencioestáticas

Se estudió el proceso de oxidación de urea sobre electrodos de Ni-PVC en condiciones potencioestáticas de acuerdo a los condiciones descritas en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Experimentos de oxidación de urea ejecutados sobre electrodos de Ni(OH)₂/Ni-PVC en condiciones potencioestáticas.

Tratamiento previo aplicado al electrodo	[Urea] ₀ (M)	E _{aplicado} (mV)	t _{oxidación} (h)	Tipo de celda
Recién impregnado	0.500	700	5.5	No dividida
Primer reuso	0.500	700	8	No dividida
Segundo reuso	0.100	445	6	No dividida
Recién impregnado	0.500	510	24	No dividida
Primer uso	0.500	700	18	No dividida

a) Influencia del grado de recubrimiento de los electrodos β-Ni(OH)₂/Ni-PVC en la oxidación de urea

Se estudió el proceso de oxidación de urea sobre un electrodo de β-Ni(OH)₂/Ni-PVC recién impregnado con β-Ni(OH)₂ y en su primer reuso en sistemas montados en celda no dividida a un potencial constante de 700 mV (Figura 4.17). Se observa un valor de velocidad promedio de mineralización de urea mayor para la oxidación ejecutada sobre el electrodo recién impregnado (Tabla 4.10). Dicho comportamiento podría explicarse a partir de una mayor disponibilidad del catalizador NiOOH como consecuencia de una mayor presencia de Ni(OH)₂, fenómeno que entra

en concordancia a lo observado durante los estudios de la respuesta voltamperométrica ejecutados para el electrodo Ni-PVC y $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$ previamente descritos (Figuras 4.10 y 4.11). La mayor disponibilidad de hidróxido de níquel en la superficie del electrodo recién impregnado en comparación al electrodo en su primer reuso es debido a que parte del hidróxido de níquel impregnado es desprendido durante la oxidación de urea.

Al observar el comportamiento de ambos electrodos durante los experimentos de cronoamperometría se observa que para ambos electrodos la densidad de corriente alcanza valores máximos alrededor de 0.3 A cm^{-2} para posteriormente mostrar un decremento. En la cronoamperometría ejecutada sobre el electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$ recién impregnado, se observa un periodo donde la densidad de corriente alcanza un valor máximo, posteriormente se mantiene constante alrededor de cuatro horas y después muestra un decremento hasta alcanzar un valor de 0.15 A cm^{-2} aproximadamente, mientras que para el experimento llevado a cabo sobre el electrodo en su primer reuso, el decremento se observa al cabo de dos horas de ejecución, mostrando un comportamiento similar al electrodo Ni-PVC analizado previamente (Figura 4.14). El incremento en la densidad de corriente durante los experimentos de cronoamperometría puede asociarse a los fenómenos de formación de la especie $\beta\text{-NiOOH}$, oxidación de urea y formación de oxígeno, mientras que el decremento en este valor puede asociarse al consumo de urea que en consecuencia podría generar una preferencia hacia la formación de oxígeno sobre el electrodo ya que ambos procesos se encuentran en competencia.

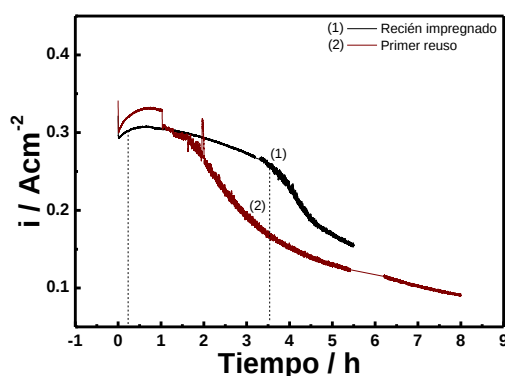


Figura 4.17. Cronoamperometría ejecutada en presencia de urea 0.5 M en KOH 5.0 M a 700 mV en electrodo $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$ recién impregnado y en su primer reuso.

Adicionalmente a lo observado en los valores de densidad de corriente durante la cronoamperometría, se observa que los valores de velocidad de mineralización de urea calculados

para cada hora presentan también una disminución para el electrodo en su primer reuso, lo cual podría confirmar una preferencia por la reacción de formación de oxígeno (Tabla 4.10).

La baja variación en la densidad de corriente alrededor de los 300 mAcm⁻² en las primeras tres horas de oxidación en el electrodo de β -Ni(OH)₂/Ni-PVC recién impregnado en comparación a la densidad de corriente observada durante la oxidación de urea con el mismo electrodo, pero en su primer reuso, podría deberse a la presencia de los núcleos de β -NiOOH sobre la superficie del electrodo que ya han sido descritos con anterioridad (Figura 4.13). La presencia de un mayor número de núcleos de β -NiOOH, que funge como catalizador durante la electrooxidación directa de urea [41] posiblemente pueda ser explicada a partir de la naturaleza textural del β -Ni(OH)₂ sintetizado mediante electrólisis que se describe en el capítulo 3 y posteriormente impregnado. La presencia de agregados de β -Ni(OH)₂ con mayor grado de porosidad, podría favorecer la presencia de la especie de β -NiOOH, que, de acuerdo a lo reportado por Oliva [40], presenta una distancia interlamina mayor en relación a la observada en el β -Ni(OH)₂ en contraste con la naturaleza compacta de la monocapa de α -Ni(OH)₂ formada sobre el níquel metálico (Figura 4.18) [52].

Tabla 4.10. Análisis del proceso de oxidación de urea 0.5 M en KOH 5.0 M a 700 mV sobre electrodos β -Ni(OH)₂/Ni-PVC recién impregnado y en su primer reuso.

Tiempo min	[urea] M	Mineralización %	a^I g h ⁻¹ dm ⁻²	S_x gL ⁻¹ h ⁻¹	a^{II} g h ⁻¹ dm ⁻²
Recién impregnado					
0	0.473	0.0	0.0	-	-
1	0.420	11.3	7.4	-	-
2	0.349	26.3	8.6	-	-
3	0.306	35.3	7.71	-	-
4	0.264	44.1	7.2	-	-
5	0.156	67.0	8.8	-	-
5.5	0.149	68.6	8.2	3.6	8.3
Primer reuso					
0	0.487	0.0	0.0	-	-
1	0.421	13.6	9.2	-	-
2	0.391	19.6	6.6	-	-
3	0.308	36.7	8.3	-	-
4	0.273	43.9	7.4	-	-
5	0.234	51.9	7.0	-	-
8	0.158	67.5	5.7	2.5	5.8

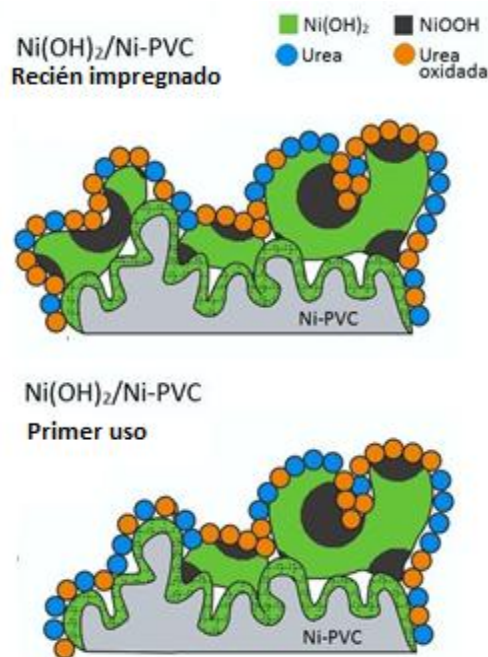


Figura 4.18. Oxidación de urea sobre electrodo de Ni(OH)₂/Ni-PVC recién impregnado y en su primer reuso.

b) Influencia del potencial aplicado en la oxidación de urea sobre electrodos de Ni(OH)₂/Ni-PVC

Con el objetivo de evaluar la influencia del potencial aplicado en la electrooxidación de urea sobre electrodos de β -Ni(OH)₂/Ni-PVC, se estudió el proceso de oxidación de urea sobre un electrodo de β -Ni(OH)₂/Ni-PVC recién impregnado en sistemas montados en celda no dividida a valores de potencial constante de 510 mV (Figura 4.19) y 700 mV (Figura 4.20). Se observa un valor mayor de velocidad promedio de mineralización de urea para la oxidación ejecutada a 700 mV (Tabla 4.11).

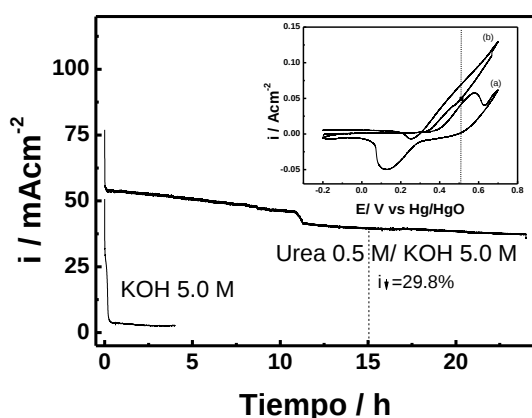


Figura 4.19. Cronoamperometría ejecutada en ausencia y presencia de urea 0.5 M en KOH 5.0 M a 510 mV sobre electrodo β -Ni(OH)₂/Ni-PVC fresco.

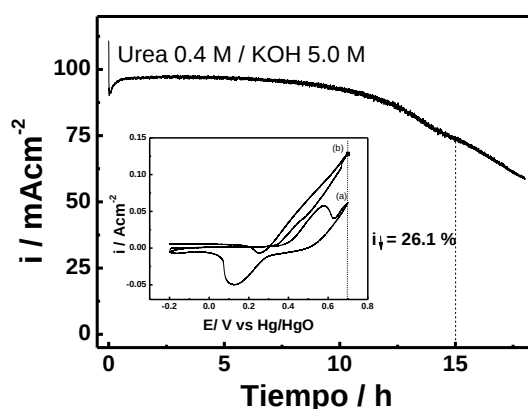
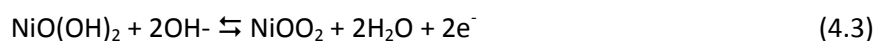


Figura 4.20. Cronoamperometría ejecutada en presencia de urea 0.4 M en KOH 5.0 M a 700 mV sobre electrodo β -Ni(OH)₂/Ni-PVC en su primer reuso.

Tabla 4.11. Análisis del proceso de oxidación de urea 0.5 M en KOH 5.0 M a 700 mV sobre electrodos β-Ni(OH)₂/Ni-PVC recién impregnado y en su primer reuso.

Tiempo h	[urea] M	Mineralización %	a $g\ h^{-1}dm^{-2}$
<i>Cronoamperometría a 510 mV</i>			
0	0.500	0.0	0.0
15	0.412	17.6	1.19
24	0.379	24.1	1.02
<i>Cronoamperometría a 700 mV</i>			
0	0.379	0.0	0.0
12	0.155	59.1	3.78
18	0.098	74.2	3.17

A pesar de que el pico anódico asociado a la formación del catalizador β-NiOOH se encuentra en los 510 mV, no se observa un valor mayor en la velocidad de descomposición de urea en el proceso, en comparación a la obtenida a 700 mV. Esto quizá pueda deberse a un fenómeno de adsorción de los productos de oxidación sobre los centros catalíticos del electrodo [23], lo cual impide que nuevas moléculas de urea entren en contacto para su posterior oxidación. No obstante a este potencial se observa en el cátodo un abundante desprendimiento de hidrógeno. Por otra parte, en el proceso ejecutado en 700 mV se observa que la formación de oxígeno ocurre paralelamente al proceso de oxidación de urea y probablemente por esta razón la velocidad del proceso electródico sea mayor. No obstante a este potencial es probable que las burbujas de oxígeno generadas, desplacen a los productos de oxidación adsorbidos en la superficie del electrodo, liberando centros catalíticos a ser utilizados en la oxidación de urea. Adicionalmente, estudios realizados por Juodkakis [61] y colaboradores sobre electrodos de níquel en medio alcalino (1 M KOH), revelan que el intermediario durante la formación de oxígeno molecular (O₂) a partir de la oxidación de moléculas de agua es una forma de peróxido de níquel (IV) denotada con la fórmula (NiOO₂) $O=Ni\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ que se forma y puede ser reducida en la superficie del electrodo, de acuerdo a la reacción reversible (Reacción 4.3)



La formación del peróxido de níquel (IV) puede ser tratada como una quimisorción del ion O₂²⁻, el cual podría participar en la oxidación de especies orgánicas adsorbidas en la superficie del electrodo en el potencial correspondiente al inicio de la descarga de oxígeno.

4.3.5.3 Oxidación de urea en electrodos de Ni-PVC en condiciones galvanostáticas

Se estudió el proceso de oxidación de urea sobre un electrodo de Ni-PVC en un sistema montado en celda dividida a una densidad de corriente constante de 390 mA cm^{-2} (Figura 4.21). Se observa un valor de velocidad de mineralización de urea de $7.0 \text{ g h}^{-1} \text{ dm}^{-2}$ al cabo de una hora. Dicho valor disminuye conforme transcurre la oxidación hasta llegar a un valor de $2.3 \text{ g h}^{-1} \text{ dm}^{-2}$ (Tabla 4.12) después de doce horas. De la curva cronopotenciométrica se observa el aumento tanto del potencial de celda como del potencial asociado al electrodo de trabajo en las primeras tres horas para luego mantenerse en valores superiores a 2.7 y 1.1 V respectivamente. El aumento en estos valores coincide con el decremento en la velocidad de mineralización de urea y la eficiencia en corriente asociada al proceso de oxidación de urea. Dicho efecto puede asociarse a que en estos potenciales, las reacciones de formación de óxidos superiores de níquel se ven favorecidas respecto a las reacciones de oxidación de urea y desprendimiento de oxígeno [40].

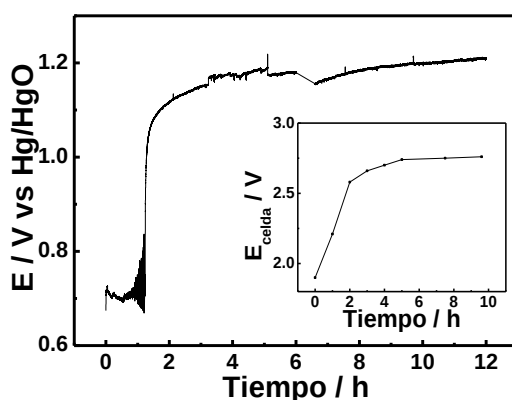


Figura 4.21. Cronopotenciometría ejecutada en presencia de urea 0.5 M en KOH 5.0 M a 390 mAcm^{-2} sobre electrodo Ni-PVC.

Tabla 4.12. Análisis del proceso de oxidación a 390 mAcm^{-2} de urea 0.5 M en KOH 5.0 M en electrodo Ni-PVC.

Tiempo h	[urea] M	Mineralización %	a^I $\text{g h}^{-1} \text{ dm}^{-2}$	W_p %
0	0.449	0.0	0.0	0
1	0.395	12.1	7.0	47.4
2	0.373	17.0	4.9	33.4
4	0.355	20.9	3.0	20.5
6	0.314	30.2	2.9	19.8
12	0.238	47.1	2.3	15.5

4.3.5.4 Oxidación de urea en electrodos de β -Ni(OH)₂/Ni-PVC en condiciones galvanostáticas

Con el objetivo de disminuir la descarga de oxígeno durante la oxidación de urea y la desactivación del electrodo, la oxidación se realizó a densidades de corriente menores y empleando un electrodo de Ni-PVC modificado con β -Ni(OH)₂. Se estudió el proceso de oxidación de 0.175 M de urea sobre un electrodo de β -Ni(OH)₂/Ni-PVC en celda no dividida a una densidad de corriente constante de 230 mA cm⁻² (Figura 4.22). Se observa un valor de velocidad de mineralización de urea de 3.8 g h⁻¹ dm⁻² al cabo de una hora, dicho valor disminuye conforme transcurre la oxidación hasta llegar a un valor de 2.4 g h⁻¹ dm⁻² (Tabla 4.13) después de seis horas. Al observar la curva cronopotenciométrica se observa un aumento tanto en el potencial de celda como en el potencial asociado al electrodo de trabajo que se mantienen constante al cabo de cinco horas en valores superiores a 2.3 y 1.0 V respectivamente, el aumento en estos valores coincide con el decremento en la velocidad de mineralización de urea y eficiencia en corriente de manera análoga a lo ocurrido en el electrodo Ni-PVC pero de manera paulatina, este efecto puede ser asociado al recubrimiento de β -Ni(OH)₂ aplicado al electrodo de trabajo.

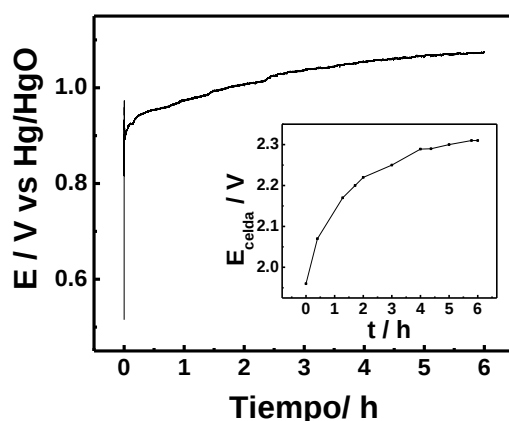


Figura 4.22. Cronopotenciometría ejecutada en presencia de urea 0.175 M en KOH 5.0 M a 230 mAcm⁻² sobre electrodo β -Ni(OH)₂/Ni-PVC.

Tabla 4.13. Análisis del proceso de oxidación a 230 mAcm⁻² de urea 0.175 M en 5.0 M KOH en electrodo β -Ni(OH)₂/Ni-PVC.

Tiempo h	[urea] M	Mineralización %	a ^I g h ⁻¹ dm ⁻²	W _p %
0	0.158	-	-	-
1	0.131	17.4	3.8	44.2
3	0.081	49.1	3.6	41.6
5	0.052	67.4	3.0	34.3
6	0.053	66.5	2.4	28.2

Adicionalmente se estudió el proceso de oxidación de 0.175M de urea a una densidad de corriente constante de 86.7 mA cm⁻² (Figura 4.23). Los valores de potencial alcanzados para en el electrodo de trabajo a partir de una hora se mantienen en un intervalo de potencial entre 700 y 800 mV. Se observa un valor máximo de velocidad de mineralización de urea de 1.8 g h⁻¹ dm⁻² al cabo de tres horas. Dicho valor disminuye conforme transcurre la oxidación hasta llegar a un valor de 1.3 g h⁻¹ dm⁻² (Tabla 4.14) después de seis horas. El potencial de celda no rebasa los 2.2 V en todo el transcurso de la reacción.

Tanto la velocidad de descomposición de urea como la eficiencia en corriente de mineralización de urea se mantienen relativamente constantes durante el transcurso de la reacción en contraste con los experimentos cuyo potencial de electrodo de trabajo alcanza valores mayores a 800 mV, lo cual confirma que a este potencial no se llevan a cabo reacciones de formación de óxidos de níquel superiores que presentan mayor resistencia eléctrica y que inhiben la oxidación de urea. No obstante la formación de hidrógeno en el cátodo es abundante.

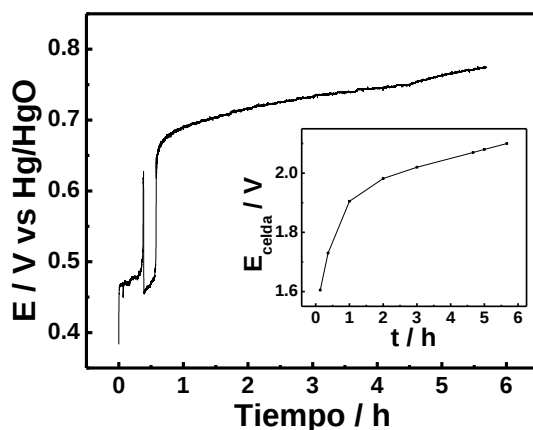


Figura 4.23. Cronopotenciometría ejecutada en presencia de urea 0.175 M en KOH 5.0 M a 86.7 mA cm⁻² sobre electrodo β-Ni(OH)₂/Ni-PVC.

Tabla 4.14. Análisis del proceso de oxidación a 86.7 mAcm⁻² de urea 0.175 M en 5.0 M KOH en electrodo β-Ni(OH)₂/Ni-PVC.

Tiempo h	[urea] M	Mineralización %	a ^I g h ⁻¹ dm ⁻²	W _p %
0	0.182	-	-	-
1	0.168	7.8	1.5	45.6
3	0.132	27.6	1.8	53.8
4	0.126	31.0	1.5	45.4
6	0.107	41.5	1.3	40.5

4.3.5.5 Actividad electrocatalítica de electrodos de β-Ni(OH)₂/Ni-PVC durante su uso prolongado en la oxidación de urea en condiciones galvanostáticas y potencioestáticas

Se analiza la actividad catalítica de electrodos de $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$ en la oxidación de urea, mediante la determinación de la cantidad de carbono orgánico total de las soluciones de urea electrolizada a potencial y corriente constante. En la figura 4.24 se relaciona la variación del TOC con la carga específica aplicada (Q). Se puede observar que al cabo de seis usos el electrodo continúa presentando actividad hacia la descomposición de urea.

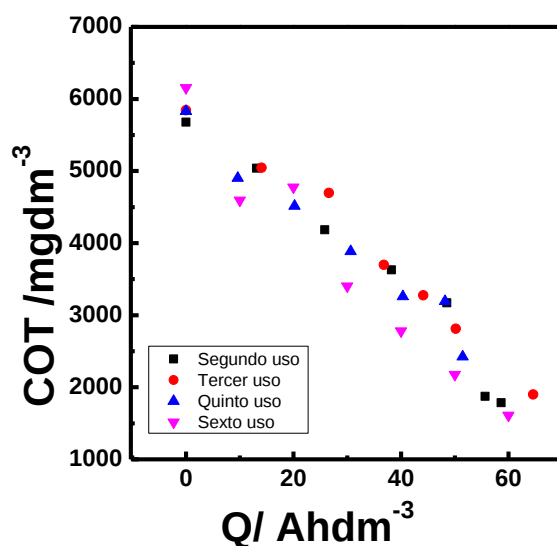


Figura 4.24. Variación de COT durante la oxidación de urea usando un mismo electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$ repetidas veces.

En un análisis realizado mediante microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X a un electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$ después de ser utilizado seis veces se observa una marcada heterogeneidad en la superficie del electrodo (Figura 4.25) como resultado de la coexistencia de partículas de níquel e hidróxido de níquel electrogenerado e impregnado, así como productos de oxidación de urea.

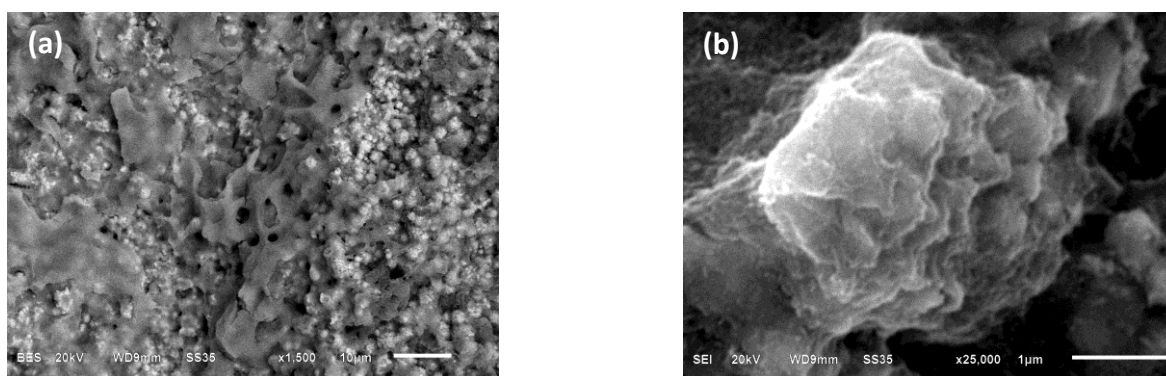


Figura 4.25 Micrografía SEM de $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$ después de ser utilizado en la oxidación de urea durante seis usos x 1,500 (a) x25,000 (b).

El análisis de composición química superficial (mapeo) mediante el análisis elemental mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (Figura 4.26), confirma lo antes descrito.

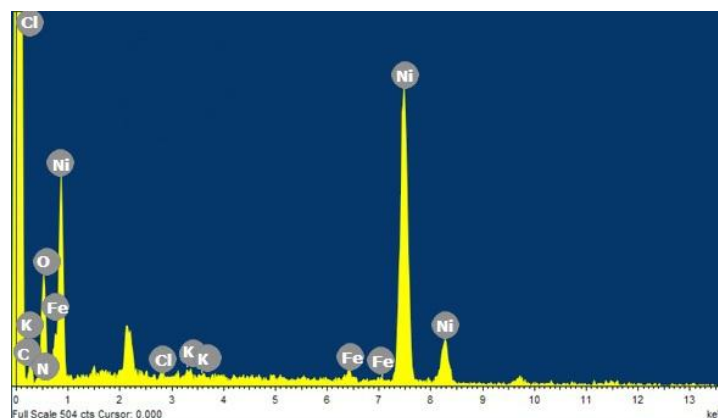


Figura 4.26. Análisis EDS de electrodo $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$ después de ser utilizado en la oxidación de urea durante seis usos.

En la Tabla 4.15 se describe la composición de la superficie del electrodo obtenida en el análisis, la composición indica un porcentaje mayoritario de níquel que corresponde al sustrato de Ni-PVC y al β -hidróxido de níquel dispersado en la superficie de este, la presencia del hidróxido de níquel se confirma con el porcentaje de oxígeno en la muestra alrededor del 16%. La presencia de cloro se explica a partir de la presencia de este elemento en el PVC que funge como aglomerante en el sustrato, la presencia de potasio se debe al remanente de hidróxido de potasio utilizado como electrolito soporte utilizado durante la degradación de urea y que queda atrapado en micro y macrocavidades de la superficie del electrodo. La presencia de un porcentaje de nitrógeno sugiere que dicha especie se encuentra adsorbida en la superficie del electrodo, como consecuencia de la degradación de los grupos amino de la urea. La presencia de hierro en la superficie del electrodo puede ser explicada a partir de la electrodeposición de impurezas de hierro provenientes de la disolución concentrada de KOH [52-62]. Esta adsorción podría contribuir en el decremento en la actividad electrocatalítica que sufre el electrodo de Ni-PVC durante el transcurso de la reacción y que se ve reflejada en una disminución en los valores de velocidad de descomposición de urea calculados para los experimentos descritos anteriormente.

Tabla 4.15. Composición de la superficie de β -Ni(OH)₂ /Ni-PVC después de ser utilizado en la oxidación de urea durante seis usos de acuerdo al análisis EDS.

Elemento	% Peso		% Atómico	
	Antes de su uso	Después de su uso	Antes de su uso	Después de su uso
C	2.9	8.0	-	21.6
N	-	2.1	-	4.9
O	5.3	16.2	-	32.7
Cl	0.5	0.1	-	0.1
K	-	0.5	-	0.5
Fe	-	1.2	-	0.7
Ni	87.0	71.9	-	39.6

4.3.5.6 Análisis de la mineralización de urea y de los productos generados en electrodo β -Ni(OH)₂/Ni-PVC en medio básico

Se determinó concentraciones de carbono orgánico total, urea remanente y de iones amonio y nitrato generados en las disoluciones de urea durante la oxidación de ésta empleando un electrodo β -Ni(OH)₂/Ni-PVC y se relacionan con la carga específica aplicada durante la oxidación (Figura 4.27). En esta figura se observa que la concentración de carbono orgánico total y urea disminuyen (en un 76 y 97 % respectivamente) al aplicar una carga específica de 187 A h dm⁻³ (Figura 4.27 a-b). Adicionalmente se observa que la concentración de iones nitrato (Figura 4.27c) aumenta significativamente a partir de los 59.4 A h dm⁻³ aproximadamente y continúa aumentando hasta llegar a una concentración de 1994 mg dm⁻³, después de la aplicación de 160 A h dm⁻³ (16 horas) se observa un decremento en dicha concentración hasta alcanzar un valor de 1146 mg dm⁻³. El contenido de iones amonio (Figura 4.27d) presenta un valor inicial de 9.21 mg dm⁻³ después del ciclado, este valor disminuye durante el transcurso de la oxidación hasta llegar a un valor final de 0.86 mg dm⁻³.

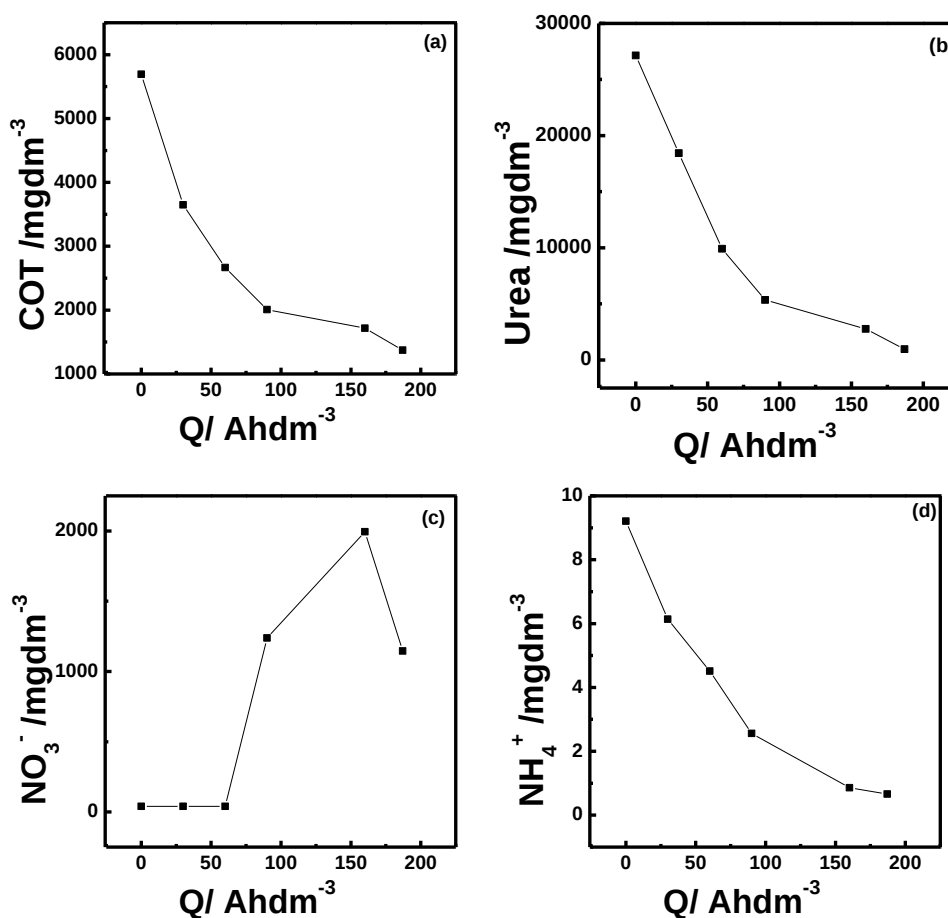


Figura 4.27 Evolución de la concentración de COT (a), urea (b), NH₄⁺ (c) y NO₃⁻ (d) durante la degradación de 0.5 M urea usando un ánodo de β -Ni(OH)₂/Ni-PVC en medio básico.

Al comparar el comportamiento con los obtenidos por Cataldo y colaboradores [11] (Figura 4.28) durante la oxidación de urea utilizando electrodos de platino en presencia de cloruro se observaron comportamientos similares en la evolución del contenido de carbón orgánico total y urea. Sin embargo, se observó que la evolución del contenido de iones amonio y nitrato presentó un comportamiento distinto, la concentración de iones amonio durante la oxidación de urea en el electrodo de Ni-PVC presentó un máximo de concentración para después mostrar un decremento, comportamiento que no se observa en la oxidación ejecutada con electrodos de platino; de la misma manera, la concentración de iones nitrato no muestra un decremento en la oxidación usando platino mientras que en la oxidación en Ni-PVC, sí. Esto representa una ventaja del método de oxidación directa sobre electrodos de Ni-PVC, sobre la oxidación utilizando electrodos platino, debido a que la generación de estos iones representa un peligro ambiental, tal y como fue descrito en secciones anteriores.

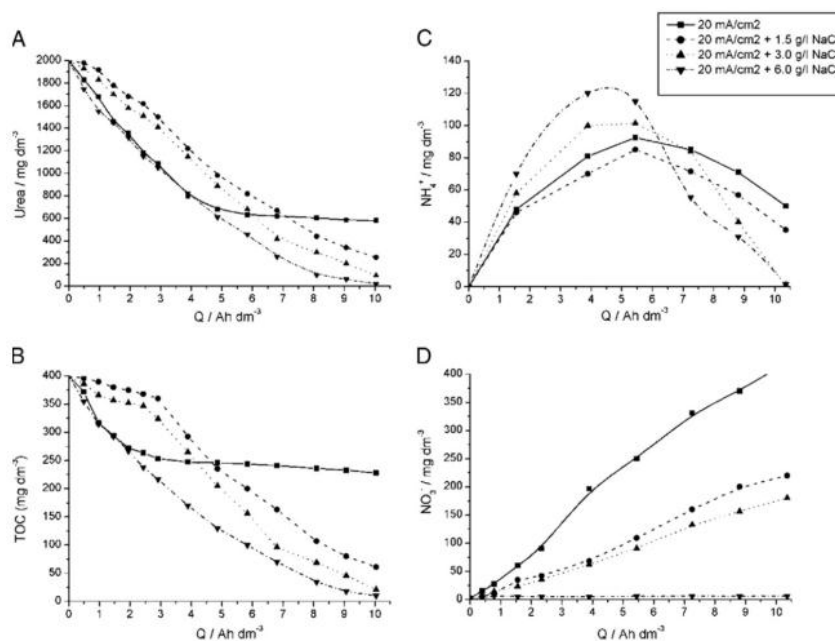


Figura 4.28. Evolución de la concentración de urea (a) COT (b) NH₄⁺(c) y NO₃⁻ (d) usando un electrodo de platino a diferentes concentraciones de cloruro de sodio [10].

4.3.5.7 Diferencia entre porcentajes de degradación y mineralización de urea

Adicionalmente al análisis del porcentaje de mineralización de urea, calculado a partir de las determinaciones de carbono orgánico total realizadas en las disoluciones de urea en los procesos de oxidación descritos con anterioridad, se llevó a cabo un análisis del porcentaje de degradación de urea calculado a partir de las determinaciones espectrofotométricas del derivado de urea con *p*-DMAB. Se observó que valores del porcentaje de degradación de urea son mayores a los

porcentajes de mineralización de urea calculados para los experimentos descritos en la tabla 4.16. Esta diferencia sugiere que se llevó a cabo un proceso de degradación de urea hacia productos orgánicos estables en disolución y no una mineralización total de urea a dióxido de carbono como lo establece Botte *et al* [23]. Esta diferencia puede atribuirse a que el potencial o corriente aplicada en nuestros estudios es muy alta.

Tabla 4.16. Monitoreo de los porcentajes de mineralización y degradación durante la oxidación de urea.

[urea] ₀ M	E mV	I mA	Tiempo h	Mineralización %	Degradación %
0.500	700	-	8	64.4	77.2
0.175	-	150	6	41.5	60.0
0.500	510	-	24	24.1	48.9
0.500	-	300	16	69.9	89.8
0.500	-	200	4	19.6	65.2

4.3.5.8 Análisis cualitativo de disoluciones de urea

Se analizaron mediante cromatografía líquida acoplada a detección por arreglo de diodos (CLAE-DAD) una serie de disoluciones de urea extraídas durante su oxidación con un electrodo de Ni-PVC a una corriente constante de 390 mAcm⁻² durante 12 horas. Se observó la presencia de dos picos cromatográficos con tiempos de retención de 2.6 y 9.3 minutos, el primer pico se asocia a la presencia de urea en la disolución y decrece conforme avanza la electrólisis, mientras que el pico observado en 9.3 minutos muestra un incremento en su área a partir de una hora de oxidación alcanzando un valor máximo a las 6 horas para posteriormente decaer (Figura 4.29).

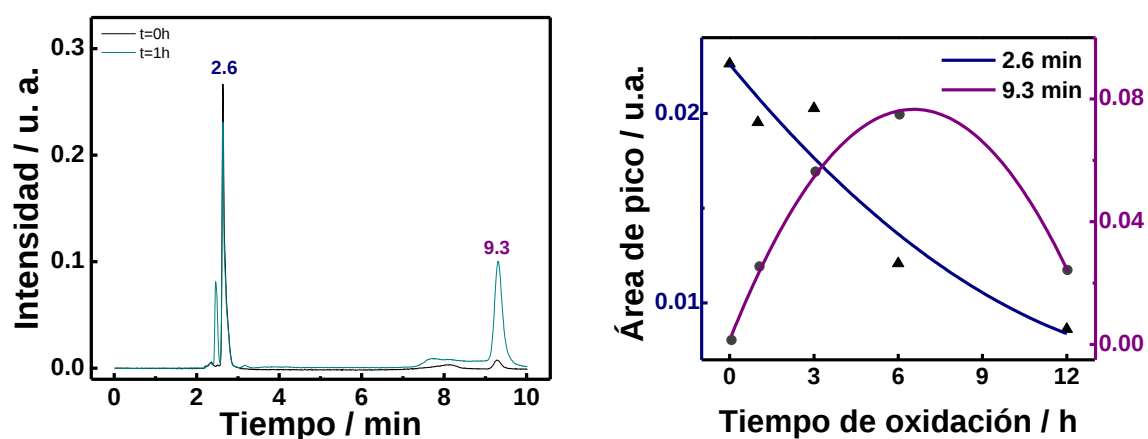


Figura 4.29. Monitoreo de la degradación de urea con electrodo de Ni-PVC mediante cromatografía líquida acoplada a detección por arreglo de diodos $\lambda = 197$ nm.

La presencia de este pico en el análisis de las disoluciones de urea extraídas durante la oxidación, sugiere la formación de un producto de oxidación que permanece estable en la disolución por un lapso de tiempo y que posteriormente se oxida, lo cual concuerda con la diferencia entre los porcentajes de mineralización y degradación de urea, observados anteriormente, que sugieren la presencia de productos de oxidación con contenido de carbono estables en la disolución de oxidación.

En el análisis cromatográfico mediante CLAE-DAD a una λ_{max} de 425 nm de las disoluciones de urea extraídas durante la oxidación a 700 mV y posteriormente derivatizadas con p-DMAB (Figura 4.30) se observa la presencia de tres picos, para la muestra correspondiente a la disolución de urea extraída a las cinco horas de oxidación, en 14.3, 15.9 y 19.7 minutos que sugieren la presencia de productos de oxidación que reaccionaron con el p-DMAB con fórmula general R-CO-NH₂ de acuerdo con la reacción descrita con anterioridad en la sección correspondiente y confirman lo observado en el análisis de las disoluciones sin derivatizar por CLAE-DAD y la diferencia entre los porcentajes de mineralización y degradación

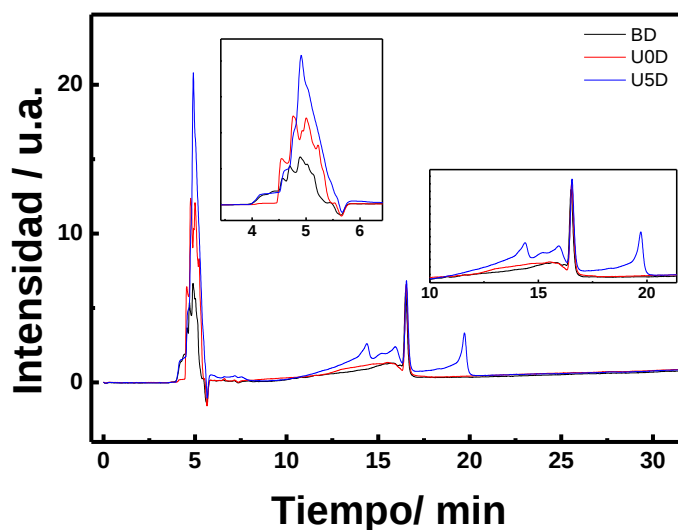


Figura 4.30. Análisis mediante CLAE-DAD de disoluciones de urea derivatizadas con p-DMAB $\lambda = 425$ nm.

4.4 Conclusiones

La impregnación de β -Ni(OH)₂ electrosintetizado en electrodos de Ni-PVC mejora el rendimiento de estos electrodos durante la oxidación de urea en medio básico, aumentando la velocidad de mineralización y mejorando la estabilidad de los electrodos de Ni-PVC. Otro factor que influye en la velocidad de mineralización de urea es el potencial anódico alto, bajo el cual dicho proceso es llevado a cabo; se encontró que en los experimentos de oxidación ejecutados en potenciales cercanos al potencial del pico anódico asociado a la oxidación $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, la velocidad de mineralización es menor al ser comparada con la velocidad calculada para los experimentos a potenciales y corriente anódica alta. En los experimentos ejecutados a valores de densidad de corriente anódica alta tienen correspondencia con el potencial asociado a la descarga de oxígeno, se presenta un comportamiento estable de la velocidad y eficiencia en corriente asociada al proceso de oxidación de urea. Por otra parte, durante los experimentos realizados en condiciones galvanostáticas, se observó que después de alcanzar un valor de potencial de celda de 2.5 V la velocidad y eficiencia en corriente de mineralización de urea disminuye, sugiriendo la formación de óxidos con estados de oxidación superior.

Durante el estudio cuantitativo de la remoción de urea mediante COT y espectroscopía UV-Vis se observaron diferencias entre el porcentaje de mineralización y el porcentaje de degradación lo que sugiere la descomposición de urea en otras especies con contenido de carbono diferente además de su mineralización. Esto se demostró a partir del análisis de las disoluciones de urea en diferentes tiempos de electrólisis mediante CLAE-DAD, donde se confirma la presencia de productos que se generan y consumen en el transcurso de la oxidación.

Perspectivas

Es necesario realizar estudios donde se monitoree la formación del oxihidróxido de níquel durante las reacciones de oxidación de urea en los electrodos modificados $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$, además del periodo de permanencia de esta especie después de la oxidación. Para confirmar la influencia del tipo de celda durante la mineralización de urea es necesario realizar experimentos en compartimentos con un mismo volumen. Se sugieren realizar estudios de la oxidación de urea en electrodos modificados de $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$ con diferentes grados de recubrimiento para establecer su relación con el rendimiento de estos electrodos durante la oxidación de urea. Adicionalmente, se sugiere separar e identificar los productos generados durante la oxidación de la urea a diferentes valores de potencial, con el fin de proponer un mecanismo de oxidación de la urea sobre electrodos de $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$, estableciendo la influencia de las posibles especies de níquel generadas en dicho mecanismo .

5. Conclusiones finales

El hidróxido de níquel sintetizado por vía electrolítica posee propiedades texturales diferentes a las obtenidas mediante otros métodos, dichas propiedades pueden atribuirse a la formación de nanoaglomerados de hidróxido de níquel durante la síntesis. Adicionalmente, las condiciones de reacción bajo las cuales la síntesis por vía electroquímica es ejecutada afectan directamente las propiedades texturales del material sintetizado.

Los electrodos de Ni-PVC impregnados con el catalizador de hidróxido de níquel presentan un incremento en la actividad electrocatalítica que se asocia a una mayor superficie específica del material. Adicionalmente, se sugiere que la morfología propia del material incrementa la estabilidad de la especie NiOOH que funge como catalizador durante la reacción de oxidación de urea, lo que provoca un incremento en los valores de velocidad de mineralización y degradación de urea.

Además de una mayor presencia del catalizador de hidróxido de níquel, el potencial bajo el cual se lleva a cabo la oxidación de la urea es un factor determinante en el incremento de la velocidad de mineralización. Se determinó que en los experimentos ejecutados en valores de potencial cercanos a la descarga de oxígeno se presentan porcentajes de mineralización y degradación más altos. La diferencia entre los porcentajes de mineralización y de degradación indica que durante la oxidación de urea se forman especies intermediarias estables con contenido de carbono.

6. Referencias

- [1] Matijašević, L.; Dejanović, I.; Lisac, H. Treatment of wastewater generated by urea production. *Resour. Conserv. Recy.* **2010**, 54, 149–154.
- [2] Pillai, M.G.; Simha, P.; Gugalia, A. Recovering urea from human urine by bio-sorption onto Microwave Activated Carbonized Coconut Shells: Equilibrium, kinetics, optimization and field studies. *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, 46–55.
- [3] Azeem, B.; KuShaari, K.; Man, Z.B.; Basit, A.; Thanh, T.H. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *J. Control Release* **2014**, 181, 11–21.
- [4] Díaz-Rojas, M.; Aguilar-Chávez, A.; Cárdenas-Aquino, M.R.; Ruiz-Valdiviezo, V.M.; Hernández Valdez, E.; Luna-Guido, M.; Olalde-Portugal, V.; Dendoov, L. Effects of wastewater sludge, urea and charcoal on greenhouse gas emissions in pots planted with wheat. *Applied Soil Ecology* **2014**, 73, 19–25.
- [5] Liu, S.; Gong, Z.; Yang, F. Combined process of urea nitrogen removal in anaerobic anammox reactor. *Bioresour. Technology* **2008**, 99, 1722–1728.
- [6] Rahimpour, M.R.; Barmaki, M.M.; Mottaghi, H.R. A comparative study for simultaneous removal of urea, ammonia and carbon dioxide from industrial wastewater using a thermal hydrolyser. *Chem. Eng. J.* **2010**, 164, 155–167.
- [7] Rahimpour, M.R.; Mottaghi, H.R.; Barmaki, M.M. Enhancement of urea, ammonia and carbon dioxide removal from industrial wastewater using a cascade of hydrolyser–desorber loops. *Chem. Eng. J.* **2010**, 160, 594–606.
- [8] Dibenedetto, A.; Angelini, A.; Fasciano, S.; Papai, I.; Curulla-Ferré, D.; Aresta, M. The reaction mechanism in the ethanolysis of urea with transition metal-based catalysts: DFT calculations and experiments. *J. CO₂ Util.* **2014**, 8, 27–33.
- [9] Hernlem, J.B. Electrolytic Destruction of Urea in Dilute Chloride Solution Using DSA Electrodes in a Recycled Batch Cell. *Water Res.* **2005**, 39, 2245–2252.
- [10] Cataldo, M.; Russo, N.; Panizza, M.; Spinelli, P. Electrochemical oxidation of urea in aqueous solutions using a boron-doped thin-film diamond electrode. *Diam. Relat. Mater.* **2014**, 44, 109–116.
- [11] Simka, W.; Piotrowski, J.; Nawrat, G. Electrochemical oxidation of urea in aqueous solutions using a boron-doped thin-film diamond electrode. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 5696–5703.
- [12] King, R.L.; Botte, G.G. Investigation of multi-metal catalysts for stable hydrogen production via urea electrolysis. *J. Power Sources* **2011**, 196, 9579–9584.
- [13] Momenian, R.H.; Gholamrezaei, S.; Salavati-Niasari, M. Sonochemical Synthesis and Photocatalytic Properties of Metal Hydroxide and Carbonate (M: Mg, Ca, Sr or Ba) Nanoparticles. *J. Clus. Sci.* **2013**, 24, 1031–1042.
- [14] Kuang, Y.; Zhao, L.; Zhang, S.; Zhang, F.; Dong, M.; Zu, S. Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-/Nanostructures. *Materials* **2010**, 3, 5220–5235.
- [15] Wu, M.S.; Huang, K.C. Enhanced electrochemical performance of nickel hydroxide electrode with monolayer hollow spheres composed of nanoflakes. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36, 13407–13413.

- [16] Acharya, R.; Subbaiah, T.; Anad, S.; Das, R.P. Preparation, characterization and electrolytic behavior of b-nickel hydroxide. *J. Power Sources* **2002**, 109, 494-499.
- [17] Ramesh, T.N.; Vishnu Kamath, P. Synthesis of nickel hydroxide: Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder. *J. Power Sources* **2006**, 156, 655-661.
- [18] Sun, Y.; Pan, J.; Wan, P.; Liu, X. Study on preparation of NiOOH by a new catalytic electrolysis method, *Mater. Res. Bull.* **2009**, 44, 943-946.
- [19] Liu, C.; Li, Y.; Li, P.; Xing, C. Structure and electrochemical performance of nickel hydroxide synthesized by rapid quench method. *Mater. Res. Bull.* **2010**, 45, 2001-2005.
- [20] Li, Y.; Yao, J.; Zhu, Y.; Zou, Z.; Wang H. Synthesis and electrochemical performance of mixed phase α/β nickel hydroxide. *J. Power Sources* **2012**, 203, 177-183.
- [21] Vidotti, M.; Cordoba de Torresi, S.I.; Kubota, L.T. Electrochemical oxidation of glycine by doped nickel hydroxide modified electrode. *Sensor Actuat. B-Chem.* **2008**, 135, 245-249.
- [22] Ji, R.Y.; Chan D.S.; Jow, J.J.; Wu, M.S. Formation of open-ended nickel hydroxide nanotubes on three-dimensional nickel framework for enhanced urea electrolysis. *Electrochem. Commun.* **2013**, 29, 21-24.
- [23] Vedharanthinam, V.; Botte, G.G. Direct evidence of the mechanism for the electro-oxidation of urea on Ni(OH)₂ catalyst in alkaline medium. *Electrochim. Acta* **2013**, 108, 660-665.
- [24] Miller, A. T.; Hassler, B.L.; Botte, G.G. Rhodium electrodeposition on nickel electrodes used for urea electrolysis. *J. Appl. Electrochem.* **2012**, 42, 925-934.
- [25] Vedharathinam, V.; Botte, G.G. Understanding the electro-catalytic oxidation mechanism of urea on nickel electrodes in alkaline medium. *Electrochim. Acta* **2012**, 81, 292-300.
- [26] Wang, X.; Luo, H.; Parhutik, P.V.; Millan, A.C. Studies of the performance of nanostructured multiphase nickel hydroxide. *J. Power Sources* **2003**, 115, 153-160.
- [27] Van der Ven, A.; Morgan, D.; Meng, Y.S. Phase Stability of Nickel Hydroxides and Oxyhydroxides. *J. Electrochem. S.* **2006**, 153 (2), A210-A215.
- [28] Luo, F.C.; Chen, Q.Y.; Yin, Z.L. Electrochemical performance of multiphase nickel hydroxide. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2007**, 17, 654-658.
- [29] Song, Q.; Tang, Z.; Guo, H.; Chan, S.L.I. Structural characteristics of nickel hydroxide synthesized by a chemical precipitation route under different pH values. *J. Power Sources* **2002**, 112, 428-434.
- [30] Watanabe, K.; Kumagai, N. Thermodynamic studies of cobalt and cadmium additions to nickel hydroxide as material for positive electrodes. *J. Power Sources* **1998**, 76, 167-174.
- [31] Ash, B.; Kheti, J.; Sanjay, K.; Subbaiah, T. Physico-chemical and electro-chemical properties of nickel hydroxide precipitated in the presence of metal additives. *Hydrometallurgy* **2006**, 84, 250-255.
- [32] Zhang, L.; Li, F. Synthesis of carbon nanotubes/metal oxide composites over layered double hydroxides and application in electrooxidation of ethanol. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 50, 64-72.
- [33] Kowal, A.; Port, S. N.; Nichols, R. Nickel hydroxide electrocatalysts for alcohol oxidation reactions: An evaluation by infrared spectroscopy and electrochemical methods. *J. Catal Today* **1997**, 38, 483-492.
- [34] Manjusha, M.; Sandhyarani, N. A highly sensitive electrochemical glucose sensor structuring with nickel hydroxide and enzyme glucose oxidase. *Electrochim. Acta* **2013**, 108, 274-280.

- [35] Niasari, M.S.; Seyghalkar, H.; Amiri, O.; Davar, F. Simple Hydrothermal Synthesis of Nickel Hydroxide Flower-Like Nanostructures. *J. Clust. Sci.* **2013**, *24*, 365-376.
- [36] Tian, Z.L.; Jiao, Q.Z.; Zhao, Y. Preparation and Characterization of Nickel Hydroxide Nanorods Using Hydrothermal Synthesis Method. *J. Chinese U.* **2005**, *26* (8), 1387-1390.
- [37] Garnovskii A.D.; Kharisov B.I.; Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds, *Elsevier Science*, Países Bajos, 1999, 233pp.
- [38] Zamfirescu, C.; Dincer, I. Hydrogen production from urea for enhanced fuel efficiency of vehicles. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2011**, *36*, 11425-11432.
- [39] Boggs, B.K.; King, R.L.; Botte, G.G. Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine. *Chem. Commun.* **2009**, 4859-4861.
- [40] Oliva, P.; Leonardi, J.; Laurent J.F. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides. *J. Power Sources* **1982**, *8*, 229-255.
- [41] Fleischmann, M.; Korinek, K.; Pletcher, D. The Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Amines and Alcohols at Oxide-covered Nickel, Silver, Copper and Cobalt Electrodes. *J.C.S. Perkin II.* **1972**, 1396-1403.
- [42] Larue, O. Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. *Sep Purif Technol* **2003**, *31*, 177-192.
- [43] Chen, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep Purif Technol.* **2004**, *38*, 11-41.
- [44] Hall, D.S.; Lockwood, D.J.; Poirier, S.; Bock, C.; MacDougall, R. B. Raman and Infrared Spectroscopy of α and β Phases of Thin Nickel Hydroxide Films Electrochemically Formed on Nickel. *J. Phys. Chem. A.* **2012**, *116*, 6771-6784.
- [45] Gao, M.; Sheng, W.; Zhuang, Z. Efficient Water Oxidation Using Nanostructured α -Nickel-Hydroxide as an Electrocatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 19, 7077-7084.
- [46] Ramesh, T.N.; Joyashee, R.S.; Kamatl V. Disorder in Layered Hydroxides: Diffraction Simulation of the X-ray Powder Diffraction Patterns of Nickel Hydroxide. *Clays and clay minerals* **2003**, *51*, 570-576.
- [47] Deabate, S.; Fourgeot, F.; Henn, F. X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electrodialysis. *J. Power Sources* **2000**, *87*, 125-136.
- [48] Freitas, M.B. Nickel hydroxide powder for $\text{NiO}\cdot\text{OH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodes of the alkaline batteries. *J. Power Sources* **2001**, *93*, 163-173.
- [49] Acharya, R.; Subbaiah, T.; Anad, S.; Das, R.P. Effect of precipitating agents on the physicochemical and electrolytic characteristics of nickel hydroxide. *Materials Letters* **2003**, *57*, 3089-3095.
- [50] Gao, T.; Jelle, B. P. Paraotwayite-type α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Nanowires: Structural, Optical, and Electrochemical Properties. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17294-17302.
- [51] Rajamathi, M.; Subbannab, G.; Kamatha, P.V. On the existence of a nickel hydroxide phase which is neither α nor β . *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*(11), 2293-2296.
- [52] Dávila, M; Elizalde, M.P.; González, M.; Pérez, M.A. Morphological and electrochemical characterization of Ni-polyvinylchloride composites. *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1307-1316.
- [53] Hussain, I.; Mahmood, Z.; Yasmeen, R. Assay of Urea with *p*-Dimethylaminobenzaldehyde. *Jour. Chem. Soc. Pak.* **2002**, *24*, 2, 122-129.
- [54] Watt, G.W.; Chrisp, D. Spectrophotometric Method for Determination of Urea. *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 3, 452-453.

- [55] Cline, R.E.; Fink, R.M. Investigation of Color Reaction between p-Dimethylaminobenzaldehyde and Urea or Ureido Acids. *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 1, 47-52.
- [56] Skowróński, J.M.; Wazny, A. Nickel Foam-based Ni(OH)₂/NiOOH Electrode as Catalytic System for Methanol Oxidation in Alkaline Solution. *J. New Mat. Electrochem. Systems* **2006**, *9*, 345-351.
- [57] Menshikau, D.; Streeter, I.; Compton R.G., Influence of Electrode Roughness on Cyclic Voltammetry, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 14428-14438.
- [58] Hall, D.S. An Electrochemical and spectroscopic investigation of nickel electrodes in alkali media for applications in electro-catalysis. Ph.D. Thesis, University of Ottawa, Ottawa, CA, 2014.
- [59] Amadelli, R.; Ferro S.; Barison, S.; Kötz R.; Schnyder B. A Comparative Study of Cathodic Electrodeposited Nickel Hydroxide Films Electrocatalysts. *Electrocatalysis* **2013**, *4*, 329–337.
- [60] Bard, A.J.; Inzelt, G.; Scholz, F. *Electrochemical Dictionary*, Springer, Alemania, 2012, 437.
- [61] Juodkazis, K.; Juodkazyte J.; Vilkauskaitė, R.; Jasulaitienė, V. Nickel surface anodic oxidation and electrocatalysis of oxygen evolution. *J Solid State Electrochem.* **2008**, *12*(11), 1469-1479.
- [62] Huot, J.Y. Hydrogen Evolution and Interface Phenomena on a Nickel Cathode in 30 w/o KOH : I. Kinetics Parameters and Electrode Impedance Between 303 and 363 K. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1933-1939.

7. Trabajos derivados de tesis de posgrado

Urea oxidation on $\text{Ni(OH)}_2\text{-x(SO}_4\text{)}_{0.5\text{x}}$ composite electrodes

Martín Marino Dávila Jiménez, María Alejandra Romero Morán, Mario González Perea, María de la Paz Elizalde González

2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting

5 al 9 de octubre de 2014, Cancún, México

Oxidación y mineralización de urea empleando electrodos nanoestructurados de Ni(OH)_2

Martín Marino Dávila Jiménez, María Alejandra Romero Morán, María de la Paz Elizalde González, Esmeralda García Díaz

40^a Aniversario de la Fundación del Instituto de Ciencias (ICUAP) y V Encuentro Nacional de Ciencias "Luis Rivera Terrazas"

1 al 5 de septiembre de 2014, Puebla, México

Oxidation and mineralization of urea on a $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$ electrode

Martín Marino Dávila Jiménez, María Alejandra Romero Morán, María de la Paz Elizalde González, Esmeralda García Díaz

65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

31 de agosto al 5 de septiembre de 2014, Lausanne, Suiza

Síntesis, caracterización y estudio de la respuesta electroquímica del hidróxido de níquel

Martín Marino Dávila Jiménez, María Alejandra Romero Morán, Mario González Perea, María de la Paz Elizalde González

XVIII Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

23 al 25 de Octubre de 2013, Puebla, México

Urea oxidation on $\text{Ni(OH)}_2/\text{C-PVC}$ and $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni-PVC}$ composite electrodes

Martín Marino Dávila Jiménez, María Alejandra Romero Morán, Mario González Perea, María de la Paz Elizalde González

64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

8 al 13 de septiembre de 2013, Santiago de Querétaro, México

Synthesis of $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ nanoparticles by combined electrochemical-ultrasound techniques

Martín Marino Dávila Jiménez, María Alejandra Romero Morán, Mario González Perea, María de la Paz Elizalde González

XIII International Conference on Electrified Interfaces ICEI 2013

30 de junio al 5 de julio de 2013, Liblice, República Checa

Anexo 1. Tratamiento de las suspensiones generadas de hidróxido de níquel

Experimento 1

Se aplicó tratamiento sonoquímico durante cuatro ciclos con un sonicador ultrasónico Sonics/Vibracell bajo la programación por ciclo descrita en la Tabla A.1, posteriormente, la suspensión se secó en condiciones ambiente.

Tabla A.1 Programación del ciclo de tratamiento sonoquímico

Tiempo de agitación (min)	Tiempo de pausa (min)	Tiempo neto de agitación (min)	Amplitud (%)
00:20	00:10	03:00	30

Experimento 2

Se aplicaron cuatro ciclos de tratamiento sonoquímico bajo la programación descrita anteriormente a la suspensión obtenida, esta suspensión se reservó para ser combinada mediante tratamiento sonoquímico con *carbon black*, procedimiento que se detalla en la sección correspondiente.

Experimento 3

Se aplicó tratamiento sonoquímico durante cuatro ciclos bajo la programación descrita anteriormente a la suspensión, a continuación ésta se filtró y lavó con tres porciones de 10 mL de agua desionizada. El precipitado obtenido se secó en condiciones ambiente. Una vez seco el sólido se transfirió en su totalidad a un tubo de ensaye al cual se le adicionaron 15 mL de KOH 0.1 M, se aplicaron nuevamente cuatro ciclos de tratamiento sonoquímico. La suspensión generada se reservó para ser combinada mediante tratamiento sonoquímico con *carbon black*, dicho procedimiento es descrito a detalle posteriormente.

Experimentos 4-10

El siguiente procedimiento se aplicó de manera individual a las suspensiones generadas en los experimentos del 4 al 10. Al concluir los experimentos de electrólisis, las suspensiones generadas se sometieron a tratamiento sonoquímico durante cuatro ciclos y se filtraron. El sólido

recuperado se lava con tres porciones de 25 mL de metanol y posteriormente se dispersó en 25 mL de metanol, la dispersión se transfirió a un cristizador donde se secó en condiciones ambiente.

Experimentos 11 y 12

El siguiente procedimiento se aplicó de manera individual a las suspensiones generadas en los experimentos de electrólisis 11 y 12. Al concluir los experimentos de electrólisis, las suspensiones generadas se filtraron. El sólido recuperado se lavó con tres porciones de 25 mL de metanol y posteriormente se dispersó en 25 mL de metanol, la dispersión se transfirió a un cristizador donde se dejó secar a temperatura y presión ambiente.

Experimentos 13-16

Se mezclaron las suspensiones obtenidas de los experimentos de electrólisis del 13 al 16, posteriormente, se drenaron 40 mL de sobrenadante, posteriormente se adicionaron 20 mL de metanol. La mezcla se agitó hasta lograr una buena dispersión del hidróxido generado, posteriormente se drenaron 20 mL de sobrenadante y se adicionaron nuevamente 20 mL de metanol. El sobrenadante se volvió a drenar y el gel remanente se transfirió a microtubos de 1.5 mL los cuales son centrifugados a 5000 rpm durante 10 minutos. Concluida la centrifugación se retiró el exceso de sobrenadante y se adicionó 0.5 mL de agua a cada microtubo. Nuevamente las suspensiones generadas se centrifugaron durante 10 minutos a 5000 rpm. Se retiró el exceso de sobrenadante y se dejó secar a temperatura ambiente durante 36 horas para después secarse a una temperatura de 60°C durante 3 horas.

Anexo 2. Preparación de mezclas de hidróxido de níquel con *carbon black*

Mezcla hidróxido de níquel (experimento 2) con carbon black

Se dividió la suspensión generada después de la aplicación del tratamiento sonoquímico descrito con anterioridad en dos porciones que se denominaron “2/1” y “2/2”. A la porción denominada “2/1”, se le adicionaron 100 mg de *carbon black* y se aplicó un ciclo de tratamiento sonoquímico. Por otra parte, se adicionaron 200 mg de *carbon black* a la porción denominada como “2/2” a la que también se aplicó un ciclo de tratamiento sonoquímico. Estas suspensiones se secaron en condiciones ambientales.

Mezcla hidróxido de níquel (experimento 3) con carbon black

A la suspensión obtenida del experimento 3 se le adicionaron 200 mg de *carbon black* y se aplicó un ciclo de tratamiento sonoquímico, al concluir con el tratamiento la mezcla se dejó secar a temperatura y presión ambiente.

Mezcla hidróxido de níquel (experimento 4) con carbon black

Se transfirieron 90 mg de polvo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sintetizado en el experimento 4, con el procedimiento descrito con anteriormente a un tubo de vidrio al que se le adicionaron 30 mL de metanol, aplicaron doce ciclos de tratamiento sonoquímico. Posteriormente se añadieron 400 mg de *carbon black* y se aplicaron cuatro ciclos de tratamiento sonoquímico. La mezcla se dejó secar a presión y temperatura ambiente.