

Efecto del dopaje con Mg o Sr sobre la microestructura y el comportamiento electroquímico de concentrados de Ilmenita obtenidos de arenas negras de Barbacoas (Nariño)

Wendy Julieth Vargas Palencia y Diana Sofía Vergel Gordillo

Trabajo de Grado para optar por el título de Ingeniera Química
Modalidad proyecto de Investigación

Directores

Julio Andrés Pedraza Avella

Doctor en Química

José Antonio Henao Martínez

Doctor en Química

Codirectora

Diana Marcela Cañas Martínez

Magíster en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga

2023

Agradecimientos

A los integrantes del GIMBA por facilitarnos sus instalaciones, conocimiento técnico y apoyo emocional en todas las etapas vividas dentro del marco de la investigación de nuestra tesis.

A la Mg. Diana Cañas por, de manera afable y constante, motivarnos a dar lo mejor y hasta más. Por su sabio consejo y su desinteresado aprecio.

A los Dr's Julio Pedraza y José Antonio Henao, por brindarnos la oportunidad de pertenecer a este proyecto y aprender en el transcurso del mismo.

Al profesor Juvencio Vazquez Samperio por su apoyo técnico y constante atención a los avances dentro de nuestra investigación.

A nuestra Universidad Industrial de Santander por formarnos integralmente y a la escuela de Ingeniería Química por apoyar cada uno de nuestros pasos como futuras profesionales.

Agradecimiento (Wendy Vargas)

A mis padres Isabel y Alirio, y a mis hermanos Judith y Edgar quienes han apostado por mí siempre, gracias por el apoyo incondicional, sin ustedes nada de esto sería posible. Son lo más grande de mi vida. Mi familia, por su amor, que permitieron motivar mis esfuerzos para finalizar esta etapa de mi vida. A Lorena y Laura, por ser una gran amistad, por darme ánimos, por escucharme y aguantarme. Gracias por hacer parte de mi vida.

A la Universidad Industrial de Santander, por la formación en pensamiento crítico y responsabilidad social, por permitirme esta experiencia, y el espacio de ser parte de semilleros de investigación. A los amigos que la Universidad puso en mi camino, gracias por los momentos compartidos, por el apoyo brindado durante la carrera.

A mis compañeros del Chem-E-Car por la experiencia compartida y las aventuras vividas en el transcurso del proyecto.

A mi compañera Diana, por todas las risas y llantos compartidos, por el apoyo y la amistad brindada desde el inicio del proyecto.

A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron a la realización de este sueño.

Agradecimientos (Diana Vergel)

A mis padres, Alcy y Leonardo, por siempre dejarme en manifiesto la confianza que tienen en mi capacidad para lograr todos los retos que me propongo, por brindarme el empujón emocional que necesité cada vez que el creer en mí resultaba una tediosa labor, por hacer de mí una mujer fuerte e incansable, y hacerme sentir su amor a pesar de la distancia y de las situaciones que pudieran estar enfrentando individualmente en su vida. No imagino la victoria de este proceso sin todo el apoyo que me dieron.

A mi hermano, Javier, por ser mi amigo, confidente, y apoyo en cada situación que enfrenté durante mi paso por la universidad, haciéndome creer siempre que sí se podía. Por permitirme gozar de su compañía, sus chistes, y un sinfín de cosas cada vez que lo necesité.

A mi nonita, mis tías, mi tío, y mis primos, que de una u otra forma, en cada momento donde estuve a punto de darme por vencida, hicieron aportes valiosos a mi vida, llenándome de aliento y amor.

A mis amigos de la carrera de ingeniería química y de otras carreras con los que llegué a tener cercanía, por escucharme, compartir mis alegrías y tristezas conmigo, estar siempre para mí a cambio de nada, y hacer más amena mi cuasiforánea estadía en Bucaramanga.

Al profesor e integrantes de Tuna UIS, por la oportunidad de compartir experiencias maravillosas con personas increíbles, dándole una perspectiva menos cuadrada y metódica a mis días.

A los integrantes de AIChE UIS, en especial al team ChemECar UIS, por enseñarme lo que es no desfallecer trabajando en equipo, con el fin de atrapar una utopía que en el camino deja grandes recompensas.

A la familia Calderón Bonalde, por acogerme tanto tiempo haciéndome sentir una integrante más de su familia, y matenerse siempre cariñosos y atentos ante los progresos de mi vida universitaria y personal en general.

A mi compañera de tesis, Wendy, y a su familia, que me acogieron y apoyaron durante todo este proceso. Gracias, Wen, por tu compañerismo que progresivamente se convirtió en una valiosa amistad.

A Didier, por ser mi apoyo en el momento más crucial y definitivo de este proceso, siendo un gran espejo de inteligencia emocional y resiliencia ante mis momentos más críticos y soñadores.

A todas las personas que contribuyeron positivamente al sueño de la Diana de 15 años que hoy por fin se hace realidad.

Tabla de Contenido

Introducción	12
1. Objetivos	17
1.1. Objetivo general	17
1.2. Objetivos específicos	17
2. Estado del arte	18
3. Metodología Experimental	20
3.1. Análisis de la microestructura	20
3.2. Protocolo para elaboración de electrodos con Ilmenita (FeTiO₃)	20
3.2.1. Materiales y preparación	21
3.2.2. Comportamiento electroquímico	22
3.3. Elaboración de electrodos con Ilmenita (FeTiO₃) dopada con Mg o Sr	22
3.3.1. Materiales y preparación	23
3.3.2. Comportamiento electroquímico	23
4. Resultados y discusión	24
4.1. Análisis de la microestructura	24
4.2. Protocolo para elaboración de electrodos con Ilmenita (FeTiO₃)	28
4.3. Elaboración y caracterización electroquímica de electrodo de FeTiO₃ dopado	38
4.3.1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	38
4.3.2. Voltamperometría cíclica (CV)	41
4.3.3. Mott-Schottky (MS)	43
5. Conclusiones	47
6. Recomendaciones	48
Referencias bibliográficas	49
Apéndices	53

Lista de Figuras

Figura 1 Esquema de estructura de bandas	13
Figura 2 Ruta metodológica.....	20
Figura 3 Patrones DRX de Ilmenita sin dopar macerada y molida a alta energía por 4 horas	25
Figura 4 Patrones DRX de las muestras de Ilmenita dopadas con precursores de Mg al 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0%	26
Figura 5 Patrones DRX de las muestras de Ilmenita dopadas con precursores de Sr al (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0%).....	27
Figura 6 CV de electrodos de ilmenita empleando a) Nafión y b) Terpineol como aglomerantes y etanol como solvente.....	30
Figura 7 CV de electrodos de ilmenita empleando c) Nafión y d) Terpineol como aglomerantes e isopropanol como solvente.....	31
Figura 8 CV de electrodos de ilmenita empleando mezcla de solventes y a) Nafión y b) Terpineol como aglomerantes.....	32
Figura 9 CV de electrodos de ilmenita empleando mezcla de aglomerantes y a) Etanol y b) Isopropanol como solventes.....	33
Figura 10 Diagrama de Nyquist de las películas elaboradas con Nafión vs Terpineol, usando (a) Etanol y (b) Isopropanol como solventes.....	35
Figura 11 Simulación del semicírculo del diagrama de Nyquist de las películas elaboradas con Nafión vs Terpineol, usando (a) Etanol y (b) Isopropanol como solventes.....	35
Figura 12 CV de sistema Ilmenita/Isopropanol/Terpineol	37
Figura 13 CV comparación volumen de goteo	38
Figura 14 Diagramas de Nyquist para evaluar resistencia a la transferencia de carga de sistemas dopados con los precursores (a) MgO (b) Mg(NO ₃)	39
Figura 15 Diagramas de Nyquist para evaluar resistencia a la transferencia de carga de sistemas dopados con (a) SrO (b) Sr(NO ₃) ₂	40
Figura 16 CV para FeTiO ₃ dopado con precursores de (a) MgO (b) Mg(NO ₃).....	42
Figura 17 CV para FeTiO ₃ dopado con precursores de (a) SrO (b) Sr(NO ₃) ₂	42

- Figura 18** Diagrama de Mott-Schottky de FeTiO_3 dopada con precursores de a) MgO y b) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 44
- Figura 19** Diagrama de Mott-Schottky de FeTiO_3 dopada con precursor a) SrO y b) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.. 45

Lista de Tablas

Tabla 1	Parámetros y volumen de celda para FeTiO_3 sin dopar.....	26
Tabla 2	Parámetros y volumen de celda para FeTiO_3 dopada al 2% con cada precursor.....	28
Tabla 3	Configuración para aglomerantes y solventes sin mezclar	30
Tabla 4	Configuración usando mezcla de solventes	31
Tabla 5	Configuración usando mezcla de aglomerantes.....	32
Tabla 6	Parámetros del circuito del sistema de comparación para el protocolo	36
Tabla 7	Resistencias de sistemas dopados con precursores de Mg.....	39
Tabla 8	Resistencias de sistemas dopados con precursores de Sr.....	40
Tabla 9	Potenciales de banda plana de las muestras de FeTiO_3 dopadas con precursores de Mg	45
Tabla 10	Potenciales de banda plana de las muestras de FeTiO_3 dopadas con precursores de Mg	46

Lista de Apéndices

Apéndice A CV usando mezcla de solventes y a)Nafión b)Terpineol como aglomerantes	53
Apéndice B Ubicación del pico de reducción para sistema de mezcla de solventes	53
Apéndice C CV de electrodos de ilmenita empleando mezcla de aglomerantes y a) Etanol y b) Isopropanol como solventes.....	54
Apéndice D Ubicación del pico de reducción para mezcla de aglomerantes.....	54
Apéndice E Ubicación pico de reducción para sistema sin mezcla de aglomerantes o solventes	55
Apéndice F Ubicación pico de reducción para sistema con mezcla de solventes.....	55
Apéndice G Ubicación pico de reducción para sistema con mezcla de aglomerantes	56

Resumen

Título: Efecto del dopaje con Mg o Sr sobre la microestructura y el comportamiento electroquímico de concentrados de Ilmenita obtenidos de arenas negras de Barbacoas (Nariño)*

Autores: Diana Sofía Vergel Gordillo, Wendy Julieth Vargas Palencia**

Palabras clave: Ilmenita, voltamperometría cíclica, potencial de banda plana, impedancia, cristalografía.

Descripción: Concentrados de ilmenita de arenas negras de Barbacoas (Nariño), sin dopar, y dopados con Mg o Sr por medio de molienda de alta energía, fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX) para conocer los cambios en la microestructura al realizar el dopaje. También, se trabajó en la selección del protocolo más adecuado para la elaboración de electrodos a partir de dichas muestras en polvo, y así, realizar la caracterización electroquímica de las muestras mediante pruebas de Voltamperometría Cíclica (CV), Impedancia de Espectroscopía Electroquímica (EIS) y Mott-Schottky (MS). Se observó una disminución significativa en la intensidad de los picos DRX del material molido a alta energía durante 4 horas respecto al material sin moler, esto se debe a la amorfización. No hay cambios significativos en la posición e intensidad de los picos DRX debido al dopaje, esto se atribuye a la pequeña cantidad de precursor de Mg (MgO y Mg(NO₃)) y precursor de Sr (SrO y Sr(NO₃)₂) incorporado, y a la amorfización de la muestra debido al método de dopaje empleado. Se evidenció que Terpineol como aglomerante e Isopropanol como solvente, fueron los reactivos que permitieron elaborar electrodos más estables y con una mejor distribución de Ilmenita sobre el vidrio FTO como sustrato. Se observaron diferencias en la posición e intensidad de los picos de reducción de los CV, cambios de magnitud en la resistencia a la transferencia de carga en los diagramas EIS, y un corrimiento hacia potenciales más negativos del potencial de banda plana para las gráficas MS de los materiales dopados respecto al material sin dopar.

*Trabajo de grado

**Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Ingeniería química. Directores: Julio Andrés Pedraza Avella. Doctor en química. José Antonio Henao Martínez. Doctor en química. Codirectora: Diana Marcela Cañas Martínez. Magíster en Ingeniería Química.

Abstract

Title: Effect of doping with Mg or Sr on the microstructure and electrochemical behavior of Ilmenite concentrates obtained from black sands of Barbacoas (Nariño)*

Author(s): Diana Sofía Vergel Gordillo, Wendy Julieth Vargas Palencia**

Key Words: Ilmenite, cyclic voltammetry, flat band potential, impedance, cristalography.

Description: Concentrates of ilmenite from black sands of Barbacoas (Nariño), undoped and doped with Mg or Sr by high energy milling, were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) to know the changes in the microstructure upon doping. Also, we worked on the selection of the most suitable protocol for the elaboration of electrodes from these powder samples, and thus, to perform the electrochemical characterization of the samples by means of Cyclic Voltammetry (CV), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Mott-Schottky (MS) tests. A significant decrease in the intensity of the XRD peaks of the material milled at high energy for 4 hours was observed with respect to the unmilled material, this is due to amorphization. There is no significant change in the position and intensity of the XRD peaks due to doping, this is attributed to the small amount of Mg precursor (MgO and Mg(NO₃)) and Sr precursor (SrO and Sr(NO₃)₂) incorporated, and the amorphization of the sample due to the doping method employed. It was evidenced that Terpeneol as binder and Isopropanol as solvent, were the reagents that allowed to elaborate more stable electrodes and with a better distribution of Ilmenite on FTO glass as substrate. Differences were observed in the position and intensity of the CV reduction peaks, magnitude changes in the charge transfer resistance in the EIS diagrams, and a shift towards more negative potentials of the flat band potential for the MS plots of the doped materials with respect to the undoped materials.

*Degree Work

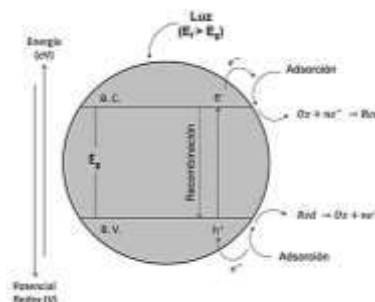
**Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Chemical Engineering. Directors: Julio Andrés Pedraza Avella. D. in Chemistry. José Antonio Henao Martínez. D. in Chemistry. Co-director: Diana Marcela Cañas Martínez. M.Sc. in Chemicar Engineering.

Introducción

El aumento de las emisiones de CO₂ tiene el potencial de ocasionar fenómenos como el calentamiento global, lluvia ácida y aumento en el nivel del mar, por lo cual, se hace imperativa la disminución de su concentración, empleando diversas técnicas como la reducción fotocatalítica de este (K. Li y otros 2014), ya que, aparte de sus implicaciones ambientales, también permite obtener productos de valor agregado como metano, metanol, monóxido de carbono, formaldehído y ácido fórmico (Zeng y otros, 2018). Con fines de llevar a cabo estos prometedores procesos de manera eficiente, investigadores invierten esfuerzos en desarrollar materiales fotocatalíticos avanzados que comprenden semiconductores, moléculas orgánicas, complejos metálicos, iones y metales preciosos, los cuales han demostrado poder dar lugar de manera eficaz a procesos como el mencionado, la degradación de contaminantes y la división del H₂O (Hernandez y otros, 2015). La gran ventaja de la fotocatalisis es que puede tener lugar a temperatura ambiente y en presencia de tan solo luz solar y un fotocatalizador. Este último es un material semiconductor que puede ser activado químicamente por radiación, y utiliza un modelo de bandas para la representación esquemática de su estructura electrónica (ver **Figura 1**) (Spasiano y otros, 2015).

Figura 1

Esquema de estructura de bandas



Nota: Tomado de Cañas, D. (2018)

En la fotocatalisis, el semiconductor es irradiado por luz con energía equivalente o mayor que su energía de banda prohibida (E_g), y entonces un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) se excita a una banda de conducción vacante (BC), dejando un agujero positivo (h^+) en la BV, y un electrón fotogenerado en la BC. Impulsando así la reducción y oxidación, respectivamente, de los compuestos en la superficie del fotocatalizador (Spasiano y otros, 2015).

Una vez entendido el mecanismo de la fotocatalisis, hay que tener en cuenta que una de las condiciones que limita el que se lleven a cabo las reacciones redox en la superficie de un fotocatalizador, tiene que ver con la posición de las bandas del mismo. Para que la reducción pueda llevarse a cabo, es necesario que el potencial de reducción del absorbato, sea de menor energía que el potencial de banda de conducción (E_{BC}) del semiconductor (Schoonen y otros, 1998). No obstante, autores informan en sus experimentaciones que, aunque empleen un sistema que cumpla con las características descritas previamente, una vez irradiado el semiconductor, se pueden producir fenómenos de desplazamiento de banda, los cuales, pueden ocasionar que se inhiban reacciones de interés (Rodriguez y otros, 2005).

Con el fin de conseguir alternativas que eviten la inhibición de reacciones redox de interés, el dopaje de metales es un enfoque ampliamente aplicado para modificar las propiedades y la estructura de los materiales semiconductores, para que así, quizá se evite este inesperado efecto a causa de irradiar el material. “En primer lugar, puede dar como resultado una mayor eficiencia fotónica a medida que la respuesta óptica se desplaza hacia una longitud de onda más alta (de menor energía), debido a la aparición de estados de energía de intervalo medio dentro del intervalo de la estructura de bandas, y en segundo lugar, también se puede utilizar para modificar la separación de los pares electrón-hueco en la estructura de bandas, ya que, la concentración de

equilibrio de los portadores de carga se desplaza hacia la banda de conducción o hacia la banda de valencia dependiendo del tipo de semiconductor y del material incluido. Además, otras características como el área superficial y la reconstrucción de la morfología que tienen un impacto en la fotoeficiencia, también pueden controlarse por la presencia de estos defectos. Finalmente, la introducción de dopantes cuyos niveles de Fermi se ubican cerca de las bandas de valencia o conducción del semiconductor objetivo, pueden usarse para aumentar la densidad de portadores en forma de huecos y/o electrones” (Gurylev, 2021).

Ahora, adentrándonos en conocer un semiconductor prometedor, existen minerales poco estudiados y explotados a pesar de su potencial como fotocatalizadores, como lo son la casiterita, estaño, wolframita e ilmenita (Guzmán, 2010). Este último (ilmenita FeTiO_3), es un atractivo catalizador debido a su abundancia en la corteza terrestre, bajo costo, y potencial para ser empleado en reacciones fotocatalíticas, en especial, por sus capacidades fotorreductoras, las cuales resultan más eficientes que las de otros catalizadores altamente utilizados, como el TiO_2 (Truong, 2012). Teniendo en cuenta sus propiedades, la teoría de bandas y el esperado efecto del dopaje sobre el modificación de las bandas, se estudia en la literatura que, otros titanatos como la perovskita (SrTiO_3) y la geikielita (MgTiO_3), presentan valores más negativos en sus potenciales de banda de conducción comparados con el de la ilmenita (Schoonen y otros, 1998), por consiguiente, se espera que el dopaje de la ilmenita con Sr o Mg, permita un desplazamiento hacia potenciales más negativos en su banda de conducción.

En el presente trabajo, se emplearán los materiales dopados con Mg o Sr tratados en el marco de la tesis doctoral *FeTiO₃ Concentrates Doped With Alkaline Earth Metals For Artificial Photosynthesis*. de la estudiante Diana Marcela Cañas Martínez (miembro del grupo de investigación GIMBA), con la intención de que el hallazgo del potencial de banda plana permita

identificar los cambios en esta zona de la estructura de bandas a causa de la inclusión de dichos elementos en el material, y así, estos resultados le permitan a la estudiante complementar su análisis acerca del esperado efecto de dicho dopaje sobre la fotoactividad del material en la reducción del CO₂ (fotosíntesis artificial).

Los elementos metálicos, una vez incluidos en el material semiconductor, pueden ocupar tanto sitios intersticiales como de sustitución dependiendo de su concentración y naturaleza. Como resultado se obtiene una alteración crucial de la red cristalina debido a la aparición de una tensión significativa causada por el dopaje que, en consecuencia, inicia un desorden estructural y la degradación de la cristalinidad dentro de los materiales semiconductores, acompañada de cambios en la composición química (Gurylev, 2021). Cuando los materiales presentan estas faltas de homogeneidad en su composición y estructura debido a su procesamiento, se habla de “microestructura”, refiriéndonos a estos defectos estructurales (Chen, 2002). Teniendo en cuenta el proceso de desorden debido al dopaje de las muestras mediante molienda de alta energía (Leonel, 2014) se hace imperativo el analizar los cambios de magnitud y posición de los picos del patrón de difracción de las muestras, para así identificar las modificaciones de la estructura, la presencia o ausencia de las fases correspondientes a los precursores incluidos y/o material dopado, y los cambios en los parámetros de red debido al dopaje.

En consecuencia, de lo expuesto anteriormente, en el presente trabajo se evaluó el efecto del dopaje de ilmenita con Mg o Sr sobre los patrones de difracción de las muestras, detectando la formación de defectos mediante el rastreo de cambios en la calidad de la red cristalina y las modificaciones en los parámetros de red. También, sobre propiedades electroquímicas como el potencial de banda plana, comportamiento redox a un potencial dado, y la resistencia a la transferencia de carga.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

- Analizar el efecto del dopaje con Mg o Sr sobre la microestructura y el comportamiento electroquímico de concentrados de ilmenita.

1.2. Objetivos específicos

- Evaluar el efecto de la inclusión de Mg o Sr mediante molienda de alta energía sobre la microestructura de concentrados de ilmenita.
- Establecer el protocolo de preparación de electrodos a partir de muestras en polvo de concentrados de ilmenita dopados con Mg o Sr.
- Determinar el efecto del dopaje con Mg o Sr sobre el comportamiento electroquímico de concentrados de ilmenita.

2. Estado del arte

En el año 1998, Schoneen y otros investigadores, compararon varios minerales como FeTiO_3 y SrTiO_3 , evaluando las posiciones de las bandas de conducción respecto al campo de estabilidad del agua definido por potenciales estándar para pares redox como $\text{CO}_2/\text{HCOO}^-$, evidenciando que el potencial de banda del FeTiO_3 es cercano al potencial de reducción del CO_2 (Schoonen, 1998). Dos años después, Xu y Schoonen observaron las relaciones entre los niveles de energía de minerales como FeTiO_3 , MgTiO_3 y SrTiO_3 en las interfaces mineral-semiconductor-electrolito y se encontró que MgTiO_3 y SrTiO_3 tienen potenciales de banda más negativos que FeTiO_3 (Xu y Schoonen, 2000).

En el 2012, Troung y otros, observaron que el fotocatalizador $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ exhibía una notable actividad fotocatalítica en la reducción de CO_2 a CH_3OH bajo irradiación de luz visible, encontrando un rendimiento tres veces mayor que el TiO_2 solo, debido a su estructura de banda única, así como a la baja brecha de banda que presenta la ilmenita (Truong y otros, 2012). Teniendo en cuenta esta baja brecha de banda, Cañas evaluó las capacidades fotocatalíticas de oxidación y reducción de la ilmenita (FeTiO_3) en el año 2015. Los resultados presentaron una energía de ancho de banda prohibida estimada entre 2,04-2,29eV mediante espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa, y 2,68 eV por medio de fotoluminiscencia, concluyendo a la ilmenita como un potencial fotocatalizador principalmente para reacciones de reducción (Cañas, 2015).

Para el 2017, Phoohinkong investigó las actividades fotoquímicas y magnéticas de nanopartículas de la ilmenita por síntesis de electro-spinning, observaron que la absorción de las nanopartículas de FeTiO_3 se encontraba en la región de la longitud de onda visible, y que la muestra de las nanopartículas fue eficiente en la foto degradación de solución de colorante azul de metileno (Phoohinkong y otros, 2017). Un año después, Diana Cañas concluyó que la modificación a la

ilmenita con precursores de Mg no condujo a cambios morfológicos destacables en su estructura cristalina y, por otro lado, aumentó la eficiencia de las muestras en la producción fotocatalítica de hidrógeno bajo radiación UV. También observó que, al incluir MgO como precursor, se alcanza una mayor producción de H₂ que al emplear Mg metálico (Cañas, 2018).

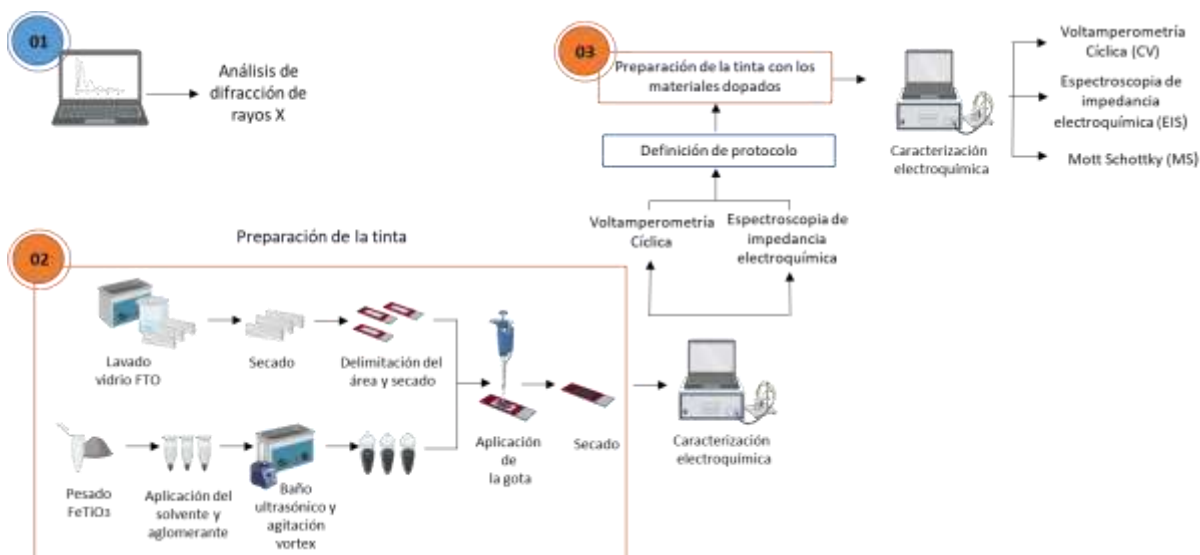
En el año 2021, Castro y Dallos estudiaron las alternativas para la evaluación de las propiedades fotoelectroquímicas de concentrados de ilmenita, aplicando una metodología en 3 etapas, dando como conclusión, que el método más prometedor para la deposición de ilmenita en polvo como electrodo es la Deposición Electroforética (EPD). Además, obtuvieron información relevante sobre la caracterización fotoelectroquímica a partir de las gráficas Mott-Schottky y técnicas voltamperométricas. (Castro y Dallos, 2021). En este mismo año, Singh y compañía presentaron los resultados de la estructura cristalina y el análisis de espectroscopia UV-Vis de soluciones sólidas de MgTiO₃, con y sin dopaje de iones de estaño Sn⁴⁺, revelando que, para el segundo caso, aumentó el volumen de la celda unitaria de MgTiO₃ y los valores de gap óptico de las muestras preparadas se redujeron. Esto permite evidenciar los cambios que puede presentar los titanatos al ser dopados (Singh y Bahel, 2021).

Para el 2022, Sheik y otros estudiaron la heterounión de la ilmenita con dióxido de titanio, la cual realizaron para determinar sus propiedades electroquímicas y observando la curva Mott-Schottky, encontraron que la muestra FeTiO₃ dopado con TiO₂ da como resultado un semiconductor de tipo n con alta densidad de donantes, y la voltamperometría cíclica proporciona picos de oxidación y reducción a diferentes potenciales para la muestra compuesta. Por lo tanto, la heterounión de estos materiales, se puede utilizar eficazmente como material semiconductor en dispositivos optoelectrónicos (Sheikh y otros, 2022).

3. Metodología Experimental

Figura
Ruta metodológica

2



En la **figura 2** se incluye un diagrama de flujo general que resume la metodología empleada en el proyecto. Este se describe de manera global en 3 etapas que se describirán a continuación:

3.1. Análisis de la microestructura

La identificación de las fases presentes en las muestras se realizó mediante el análisis de los patrones de Difracción de Rayos X (XRD) tomados en un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance con geometría DaVinci, operado con un voltaje de 40kV, una corriente de 40mA y usando radiación CuK α en un rango 2 θ de 3,5 a 70°. El análisis cualitativo de los patrones DRX se realizó en el programa Diffrac EVA 5.2.

3.2. Protocolo para elaboración de electrodos con Ilmenita (FeTiO₃)

Se estableció el protocolo para la preparación de electrodos a partir de concentrados en polvo de Ilmenita de arenas negras de Barbacoas (Nariño) molida a alta energía, analizando el efecto del solvente, aglomerante y la relación volumétrica entre estos para su posterior análisis

sobre el comportamiento electroquímico, mediante el método de Voltamperometría Cíclica y de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

3.2.1. Materiales y preparación

Ilmenita FeTiO_3 sin dopar molida durante 2 horas a 650 rpm en un molino planetario de alta energía Retsch PM100 fue usada como material de análisis, Nafión (5%v/v) y/o α -Terpineol como aglomerantes [100-250 μL], Isopropanol y/o Etanol como solventes [300-1000 μL], Acetona, Agua Desionizada y Etanol como sustancias para lavado, y vidrio recubierto de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) como sustrato. Las cantidades de las sustancias para cada uno de los sistemas evaluados se detallan en las **tablas 3, 4 y 5**.

Inicialmente se realizó un lavado de los vidrios FTO, sumergiéndolos en Acetona, etanol y agua desionizada, durante 30, 15 y 5 min respectivamente en un baño de ultrasonido. Posterior a esto, se secó a temperatura ambiente durante 24h. Una vez secos los vidrios, se delimitó el área sobre la cual se deposita la película aplicando silicona. Se dejó secar nuevamente durante 24h.

Finalizado lo anterior, se procedió a elaborar la tinta, pesando la cantidad de Ilmenita requerida, y agregando a esta, las cantidades de solvente y aglomerante definidos para el sistema. Las soluciones se sumergieron en un baño de ultrasonido durante 1h y se agitaron en Vortex cada 15min hasta que la hora de sonicado terminó.

Mediante el método de goteo, se agregaron 10 μL al área delimitada en el vidrio FTO, se dejó secar 5min y se agregó una segunda gota de 10 μL . Se dejó secar la película durante 24h en caso de haber usado nafión como aglomerante, y para el caso del terpineol se dejó durante

48h. Esta distinción en el tiempo de secado, se definió de manera experimental, encontrando que el nafión secaba en máximo 24h y el terpineol secaba en máximo 48h.

3.2.2. Comportamiento electroquímico

3.2.2.1. Voltamperometría Cíclica (CV). Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo a temperatura ambiente, usando un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N y una celda electroquímica convencional de tres electrodos: grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag/AgCl (KCl 3M) como electrodo de referencia y el electrodo de Ilmenita previamente elaborado como electrodo de trabajo. Se empleó una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) [0,1M] como electrolito. El oxígeno disuelto se eliminó previamente de la solución-electrolito burbujeando con nitrógeno durante 15min.

3.2.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Se realizó la misma disposición de celda usada en la prueba de Voltamperometría Cíclica, configurando FRA Impedance Potenciostatic en el programa NOVA 2.1. Las mediciones de los espectros de las películas de FeTiO_3 se llevaron a cabo a potencial de circuito abierto (E_{OCP}), un rango de frecuencia de 100 kHz-1000 Hz, una perturbación sinusoidal AC de ± 10 mV y 300s como tiempo de espera para tener logrado el estado estacionario antes de obtener los espectros EIS.

3.3. Elaboración de electrodos con Ilmenita (FeTiO_3) dopada con Mg o Sr

Una vez discernido el protocolo, se trabajó en la elaboración de electrodos con concentrados de ilmenita de arenas negras de Barbacoas (Nariño), dopados con Mg o Sr mediante molienda de alta energía, para su posterior caracterización electroquímica. El dopaje de estas muestras fue realizado por la estudiante de doctorado Diana Marcela Cañas Martínez en su trabajo *FeTiO₃ Concentrates Doped With Alkaline Earth Metals For Artificial Photosynthesis*.

3.3.1. *Materiales y preparación*

Se empleó ilmenita dopada con Mg o Sr para la preparación de los electrodos. El dopaje de la ilmenita se llevó a cabo empleando molienda de alta energía, usando MgO y Mg(NO₃)₂ como precursores de Mg, y SrO y Sr(NO₃)₂ como precursores de Sr; los precursores se añadieron en las proporciones 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 wt%. Se usó α -Terpineol como aglomerante [100 μ L], Isopropanol como solvente [1000 μ L]. Acetona, Agua Desionizada y Etanol como sustancias para lavado, y vidrio recubierto de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) como sustrato.

Inicialmente, se realizó el proceso de lavado que se menciona en la sección **4.2.1 Materiales y Preparación**.

Finalizado lo anterior, se procedió a elaborar la tinta, pesando 0,02g de Ilmenita dopada con cada precursor, y agregando a esta, las cantidades de solvente y aglomerante definidos para el sistema. Las soluciones se sumergieron en un baño de ultrasonido durante 1h y se agitaron en Vortex cada 15min hasta que la hora de sonicado terminó.

Mediante el método de goteo, se agregan 7,5 μ L al área delimitada en el vidrio FTO, se deja secar 10min y se agrega una segunda gota de 7,5 μ L. Se deja secar la película durante 48h. El cambio en el volumen de goteo respecto a lo mencionado en la sección **4.2.1 Materiales y Preparación**, se explica detalladamente en la sección **5.2. Protocolo para elaboración de electrodos con Ilmenita (FeTiO₃)**.

3.3.2. *Comportamiento electroquímico*

3.3.2.1. Voltamperometría Cíclica (CV). Se configuró Cyclic Voltammetry Potentiostatic en el programa NOVA con una velocidad de escaneo de 20mVs⁻¹, 10 como número de ciclos, un rango de potencial de -1,2V a 1,2V, y el sentido del barrido hacia potenciales

negativos. Se conectaron los electrodos a sus respectivos puertos en el potenciostato y se inició la corrida del programa.

3.3.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Las mediciones de los espectros de las películas de FeTiO_3 dopadas con Mg y Sr, se llevaron a cabo a potencial de circuito abierto (E_{OCP}), $3,5\text{E}+05\text{Hz}$ como valor máximo de frecuencia, 1000Hz como valor mínimo de frecuencia, 8 frecuencias por década y 300s como tiempo de espera para estabilizar las interfaces antes de obtener los espectros EIS.

3.3.2.3. Mott- Schottky (MS). Para obtener las gráficas de MS de las películas, en FRA Impedance Potenciostatic del programa NOVA, se realizó un barrido cíclico del potencial en un rango de -1 a $0,4\text{V}$, con 57 espacios entre los valores, y se invierte la dirección del barrido hasta volver nuevamente a -1V . Los valores de frecuencia van de $0,1$ a 1000Hz , con 19 espacios entre estos. El tiempo de espera para estabilizar las interfaces antes de obtener los espectros EIS es de 300s.

4. Resultados y discusión

4.1. Análisis de la microestructura

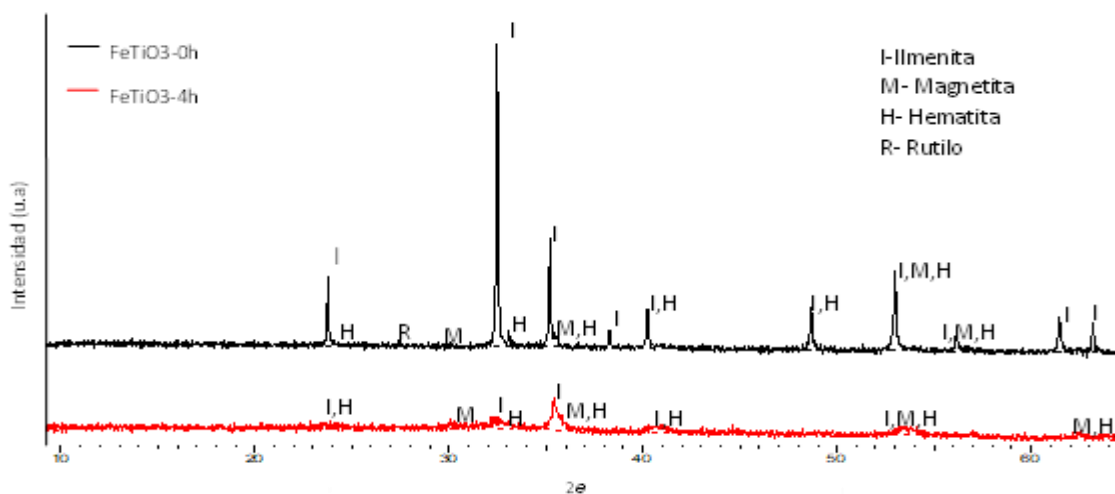
En la **Figura 1** se presenta el patrón DRX del concentrado de ilmenita de arenas negras de Barbacoas (Nariño) y del concentrado sometido a molienda de alta energía por 4 horas. Este último patrón se tomó, teniendo en cuenta que, para el caso de las muestras dopadas, el concentrado es sometido a una molienda de alta energía por 2 horas, y luego, se somete a otras 2 horas de molienda con el porcentaje de precursor agregado. Las fases identificadas en la **Figura 1** corresponden a Ilmenita- FeTiO_3 (PDF No. 01-075-1208), Hematita- Fe_2O_3 (PDF 01-089-0598), Rutilo- TiO_2 (PDF 01-079-6031) y Magnetita- Fe_3O_4 (PDF 01-087-2334). La ilmenita (FeTiO_3) identificada,

cristaliza en el sistema romboédrico con grupo espacial R-3H expresado con ejes hexagonales. Estos sistemas romboédricos se caracterizan porque sus ejes $a=b \neq c$, y $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$.

En la **Figura 3**, el pico correspondiente a Rutilo-TiO₂ (PDF 01-079-6031) se amorfiza para la muestra de ilmenita molida a alta energía por 4 horas, ya que, en este proceso, se incrementa la energía libre de la fase cristalina por la introducción de defectos como el desorden químico anti-sitio, o el aumento del área límite de grano a través de la formación de una estructura nanocrystalina (Leonel y otros, 2014), diluyendo el rutilo reportado entre las demás fases de la muestra a causa de la amorfización, y perdiendo así, su señal dentro del patrón DRX. Para los demás picos reportados en el patrón DRX, se evidencia una disminución de intensidad y ensanchamiento del pico, esto también a causa de la amorfización de la muestra debido a la molienda.

Figura 3

Patrones DRX de Ilmenita sin dopar macerada y molida a alta energía por 4 horas



Los valores de los parámetros a y c , y

el volumen del concentrado de ilmenita en la **Tabla I**, fueron reportados por la PDF Card No. 01-075-1208 de la ilmenita (FeTiO₃) identificada en su patrón DRX, y corroborados con la Ley de Bragg ajustada para sistemas romboédricos expresados en ejes hexagonales. Para el caso de la ilmenita molida a 4 horas, los valores fueron calculados a partir de la posición de las señales

reportadas en el patrón DRX por el programa Diffrac Eva 5.2 y usando el modelo matemático mencionado previamente.

Tabla 1

Parámetros y volumen de celda para $FeTiO_3$ sin dopar

Muestra	a [Å]	c [Å]	Volumen [Å ³]
$FeTiO_3$	5.0880	14.0910	315.920
$FeTiO_3$ molido a 4h	5.0880	14.0910	315.920

Como se evidencia en los patrones DRX de la **Figura 1** y en la **Tabla 1**, no hay diferencias significativas en la posición de las señales DRX, en los parámetros a y c, y en el volumen de celda debido a la molienda a alta energía de la muestra durante 4 horas. Sin embargo, se evidencia disminución en el tamaño del cristalito y aumento en su área límite en la microestructura debido a la molienda, ya que hubo ensanchamiento y disminución de intensidad en las señales reportadas en el patrón.

En las **Figuras 4** y **5** se presentan los patrones DRX de las muestras de ilmenita dopadas con precursores de Mg (MgO y $Mg(NO_3)_2$) y precursores de Sr (SrO y $Sr(NO_3)_2$) al (0.5, 1.0, 1.5, 2.0%) de precursor, y nuevamente, los patrones del concentrado de ilmenita sometido a molienda de alta energía por 4h.

Figura 4

Patrones DRX de las muestras de Ilmenita dopadas con precursores de Mg al 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0%

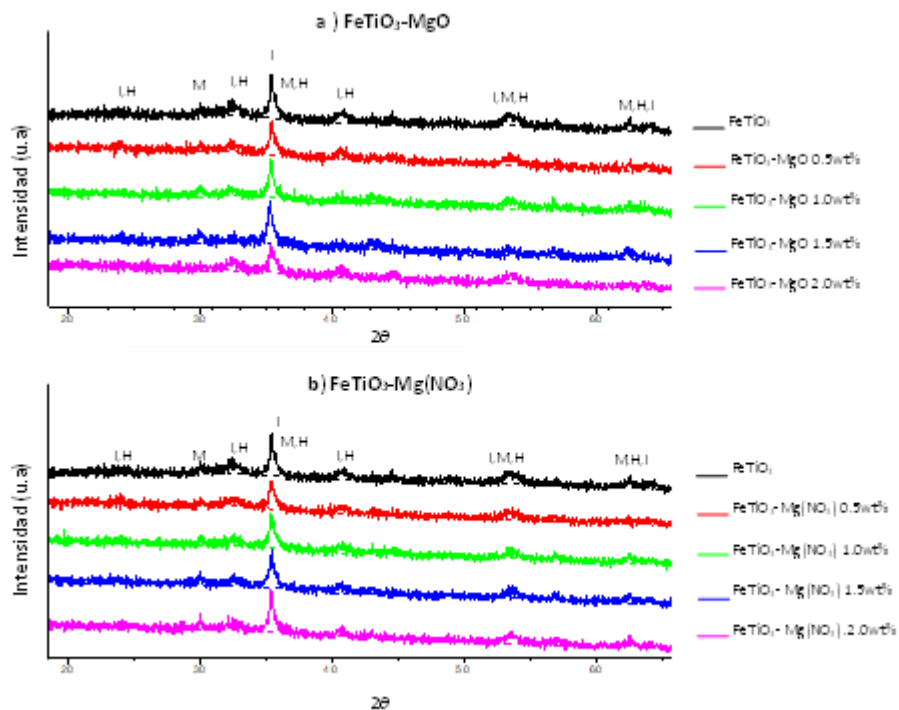
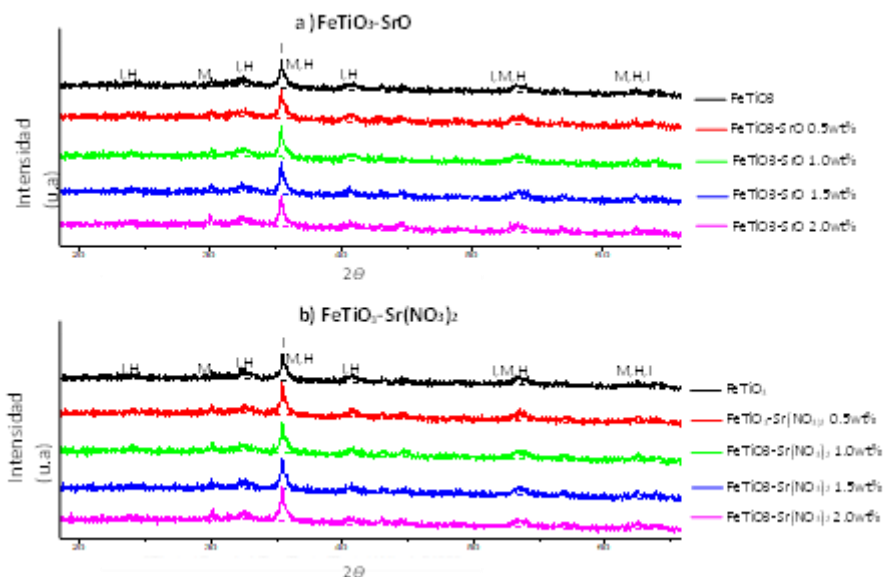


Figura 5
Patrones DRX de las muestras de Ilmenita dopadas con precursores de Sr al (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0%)



Como se visualiza en las **Figuras 4 y 5**, no hay presencia de las señales correspondientes a los precursores puros, o a la ilmenita dopada con los átomos de Mg o Sr. Tampoco se observan

cambios significativos en la intensidad y ubicación de las señales debido al dopaje. Esto sucede porque la poca cantidad de precursor agregado, probablemente se encuentra por debajo de los límites de detección y no permite observar señales atribuidas a los mismos. A menudo sucede que DRX es incapaz de identificar la presencia de composiciones defectuosas o trazas de cambios en su concentración, pero es adecuado para la detección de formación de defectos (Gurylev, 2021) como en este caso, donde se evidencia la disminución en el tamaño del cristalito a partir del ensanchamiento y disminución de intensidad en las señales reportadas a causa de la amorfización.

Tabla 2

Parámetros y volumen de celda para $FeTiO_3$ dopada al 2% con cada precursor

Muestra	a [Å]	c [Å]	v [Å ³]
FeTiO ₃ -MgO 2wt%	5.0935	14.0964	316.710
FeTiO ₃ -Mg(NO ₃) 2wt%	5.0935	14.0964	316.710
FeTiO ₃ -SrO 2wt%	5.0876	14.0916	315.876
FeTiO ₃ -Sr(NO ₃) ₂ 2wt%	5.0876	14.0916	315.876

En la **Tabla 2**, los parámetros de red a y c, y el volumen de la celda fueron calculados a partir de la posición de los picos reportada por el programa Diffrac Eva 5.2 y usando el modelo matemático descrito para la **Tabla 1**. Estos valores no cambiaron significativamente respecto a los valores de la muestra sin dopar, lo cual nuevamente se atribuye al bajo nivel de detección de las muestras debido al bajo porcentaje de precursor agregado y la amorfización de las mismas a causa de la molienda a alta energía.

4.2. Protocolo para elaboración de electrodos con Ilmenita ($FeTiO_3$)

El tipo de aglomerante y la cantidad aplicada, es un componente fundamental del electrodo, ya que asegura una unión firme de la película de este al sustrato, y tiene la función adicional de

proporcionar una reología de suspensión adecuada para el recubrimiento del sustrato FTO con la película elaborada (Carvalho, 2016). Por otro lado, aunque se espera que el solvente se evapore durante la elaboración del electrodo, el tipo de solvente y la cantidad de este, implica una mejor o peor dispersión de las partículas del material de estudio en solución y, por tanto, sobre el sustrato FTO (Pei, 2011). Una correcta proporción entre estos, permite elaborar electrodos con una gran dispersión de las partículas y adherencia sobre el sustrato FTO, traduciéndose en electrodos con una morfología más estable y una lectura electroquímica más fiable.

Las técnicas electroquímicas son una herramienta importante para la caracterización de las propiedades superficiales de los minerales implicados en reacciones electroquímicas. Es por esto, que el estudio del comportamiento cinético electroquímico de un electrodo dado en presencia de una o varias especies electroactivas se lleva a cabo escaneando el potencial del electrodo para investigar el signo y la magnitud de la corriente que circula por el circuito eléctrico, puesto que respuestas de corriente negativa a potenciales negativos, corresponden a procesos de reducción, y respuestas de corriente positiva, a potenciales positivos, corresponden a procesos de oxidación (Climent & Feliu, 2018).

Representando gráficamente la intensidad o densidad de corriente registrada frente al potencial, se obtiene el voltamperograma cíclico del sistema redox analizado; este permite un estudio rápido, fácil y asequible de la reactividad de las especies electroactivas. En el voltamperograma cíclico, el potencial de los picos da una medida de la energía de adsorción, el ancho de los picos está relacionado con la existencia de interacciones entre las superficies, y la corriente reportada en el pico permite determinar la cantidad de especies adsorbidas (Climent & Feliu, 2018).

Se realizó Voltamperometría Cíclica a las 40 configuraciones de las **Tablas 3-5**. A partir de los resultados de voltamperometría cíclica de las **Figuras 6-9**, se optó por aquellos sistemas que mostraron un pico claro de reducción, es decir, una curva pronunciada en potenciales y corrientes negativas (Sheikh y otros, 2022), puesto que, es la interacción de interés. De estos sistemas, se prefirieron aquellos que reportaran una mayor corriente al pico dado, ya que, esto implica una mayor electroactividad de las especies involucradas (Climent & Feliu, 2018). A su vez, se tuvo en cuenta que este pico estuviera ubicado en potenciales menos negativos, puesto que, esto se traduce en que la energía necesaria para llevar a cabo procesos reductivos, será menor (Lyon y Hupp, 1995). Ver potencial de los picos de reducción en **Apéndices E-G**.

Tabla 3

Configuración para aglomerantes y solventes sin mezclar

Material de trabajo	Solvente		Aglomerante		
	Ilmenita [g]	Etanol [μ L]	Isopropanol [μ L]	Nafión [μ L]	Terpineol [μ L]
0.02	1000	-	100	-	
0.02	1000	-	150	-	
0.02	1000	-	200	-	
0.02	1000	-	250	-	
0.02	1000	-	-	-	100
0.02	1000	-	-	-	150
0.02	1000	-	-	-	200
0.02	1000	-	-	-	250
0.02	-	1000	100	-	
0.02	-	1000	150	-	
0.02	-	1000	200	-	
0.02	-	1000	250	-	
0.02	-	1000	-	-	100
0.02	-	1000	-	-	150
0.02	-	1000	-	-	200
0.02	-	1000	-	-	250

Figura 6

CV de electrodos de ilmenita empleando a) Nafión y b) Terpineol como aglomerantes y etanol como solvente.

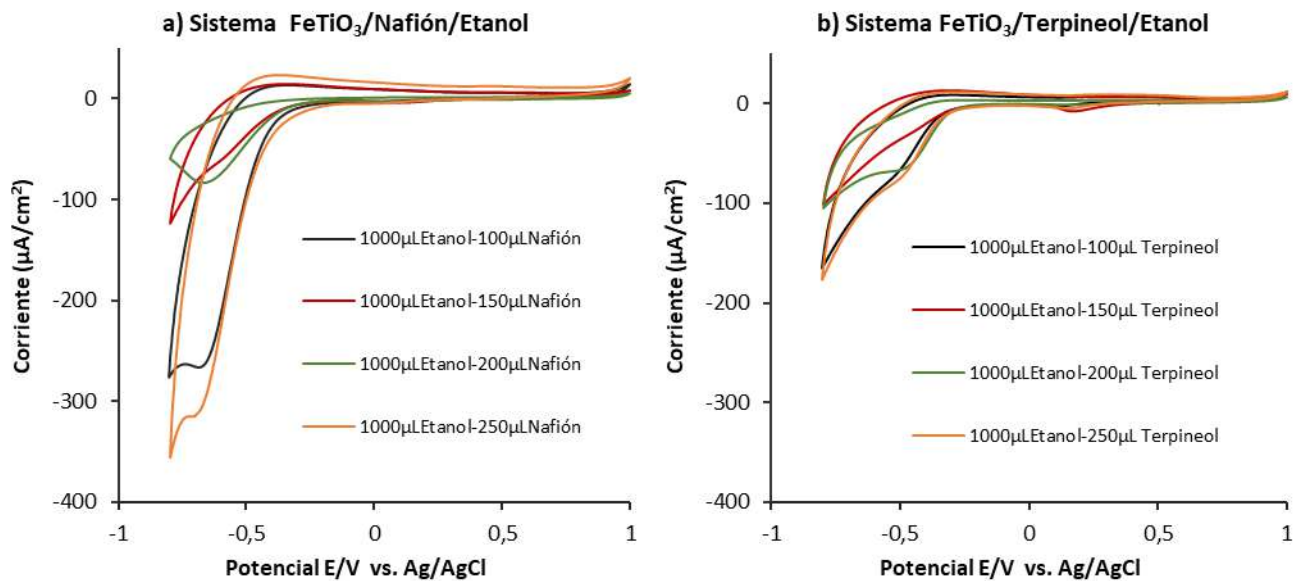
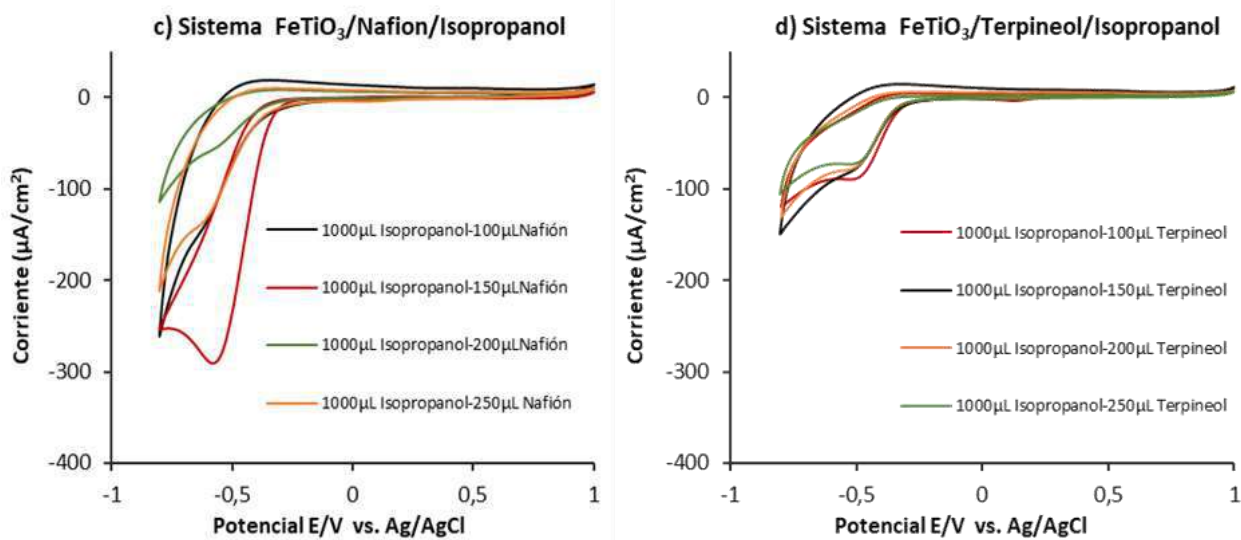


Figura 7
 CV de electrodos de ilmenita empleando c) Nafion y d) Terpineol como aglomerantes e isopropanol como solvente.



Debido a la baja respuesta a la corriente de las disposiciones de 150 y 200 µL de la **Tabla 3** (ver **Figuras 4 y 5**), para los experimentos posteriores (**Tablas 4 y 5**) se escogieron solo 100 y 250 µL como volumen de aglomerante a evaluar.

Tabla 4
 Configuración usando mezcla de solventes

Material de trabajo	Solvente		Aglomerante	
Ilmenita [g]	Etanol [μL]	Isopropanol [μL]	Nafion [μL]	Terpineol [μL]
0.02	700	300	100	-
0.02	500	500	100	-
0.02	300	700	100	-
0.02	700	300	250	-
0.02	500	500	250	-
0.02	300	700	250	-
0.02	700	300	-	100
0.02	500	500	-	100
0.02	300	700	-	100
0.02	700	300	-	250
0.02	500	500	-	250
0.02	300	700	-	250

Nota: los solventes se mezclaron en relaciones volumétricas de 30%-70%, 50%-50% y 70%-30%.

Debido a que no hubo cambios significativos en la respuesta a la corriente de las disposiciones de la **Tabla 4** (ver **Figura 8**, **Apéndices A y C**) respecto a los resultados de usar solventes sin mezclar (**Tabla 3** y **Figuras 6 y 7**), se decidió reducir el número de experimentos excluyendo esta configuración donde se elaboraba la película realizando mezcla de solventes.

Figura 8

CV de electrodos de ilmenita empleando mezcla de solventes y a) Nafión y b) Terpineol como aglomerantes

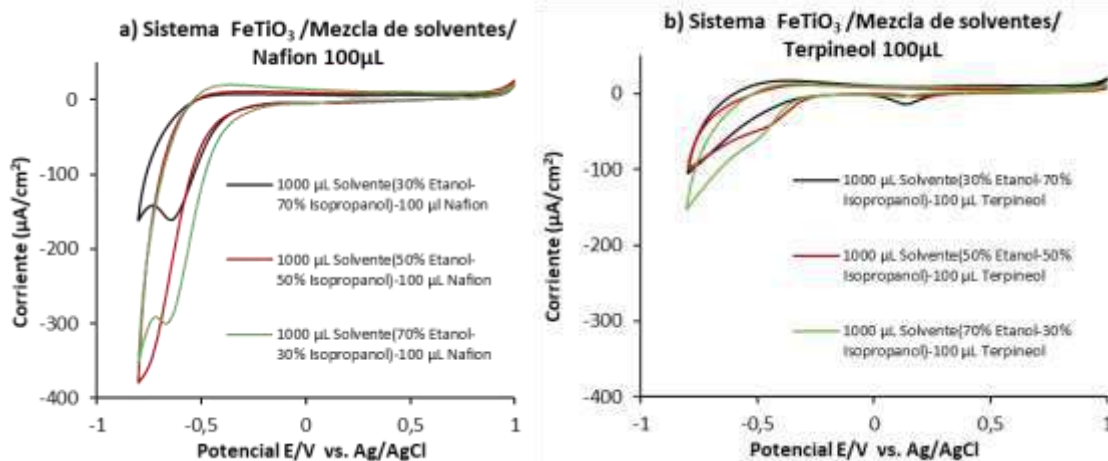


Tabla 5

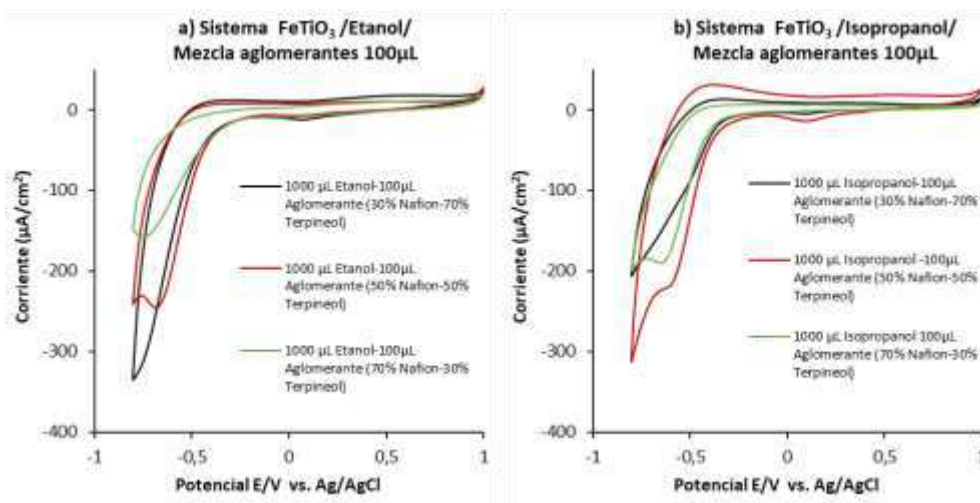
Configuración usando mezcla de aglomerantes

Material de trabajo		Solvente		Aglomerante	
Ilmenita [g]	Etanol [μL]	Isopropanol [μL]	Nafion [μL]	Terpineol [μL]	
0.02	1000	-	30	70	
0.02	1000	-	50	50	
0.02	1000	-	70	30	
0.02	1000	-	75	175	
0.02	1000	-	125	125	
0.02	1000	-	175	75	
0.02	-	1000	30	70	
0.02	-	1000	50	50	
0.02	-	1000	70	30	
0.02	-	1000	75	175	
0.02	-	1000	125	125	
0.02	-	1000	175	75	

Nota: los aglomerantes se mezclaron en relaciones de 30%-70%, 50%-50% y 70%-30%

Figura 9

CV de electrodos de ilmenita empleando mezcla de aglomerantes y a) Etanol y b) Isopropanol como solventes



Tomando estas configuraciones restantes, nuevamente se evaluó la ubicación del potencial en los valores menos negativos. Si la curva de reducción reportada por el sistema era leve, no se tuvo en cuenta esta configuración, ya que no se logra identificar con claridad su respuesta a la corriente y la posición de su pico de reducción.

Teniendo en cuenta que se evidencia un valor de potencial más negativo en los picos de reducción de los sistemas con Nafión que con Terpineol (ver **Figuras 6-9**), se decidió

comparar la resistencia a la transferencia de carga de un aglomerante respecto al otro, evaluando sus gráficos de Nyquist, obtenidos por la prueba de EIS.

Los gráficos de Nyquist muestran el componente de impedancia real (Z') vs imaginaria (Z'') en forma de semicírculo con una línea de difusión inclinada ($\sim 45^\circ$). En caso de ser simulada la curva del gráfico de Nyquist experimental, y completarla hasta cortar con Z' , el punto de corte más bajo con el eje Z' , representa la resistencia de la solución (R_s), y el punto de corte más alto con el eje Z' , representa la resistencia de la solución más la resistencia de polarización (R_s+R_p). La distancia entre R_s y R_s+R_p , muestra la magnitud de la resistencia a la transferencia de carga, por lo que un aumento del diámetro en el gráfico, refleja una mayor resistencia a la transferencia de carga (Ahmad, 2006).

El circuito equivalente usado para la simulación del semicírculo en el programa ZView, se evidencia en la **Figura 10**, donde R_1 y R_2 corresponden a R_s y R_p respectivamente. C_1 representa la capacitancia de la doble capa. Este mismo modelo de circuito se trabajará en lo correspondiente a Impedancia en el resto del trabajo. En la **Figura 10**, las líneas con símbolos representan los diagramas de Nyquist a partir de los datos experimentales obtenidos de las pruebas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Las líneas continuas representan el modelo utilizado para evaluar el valor de la resistencia a la transferencia de carga de las muestras; estas últimas se obtuvieron a partir de la simulación del circuito equivalente del sistema en el programa ZView (ver **Figura 11**)

Figura 10

Diagrama de Nyquist de las películas elaboradas con Nafión vs Terpeneol, usando (a) Etanol y (b) Isopropanol como solventes

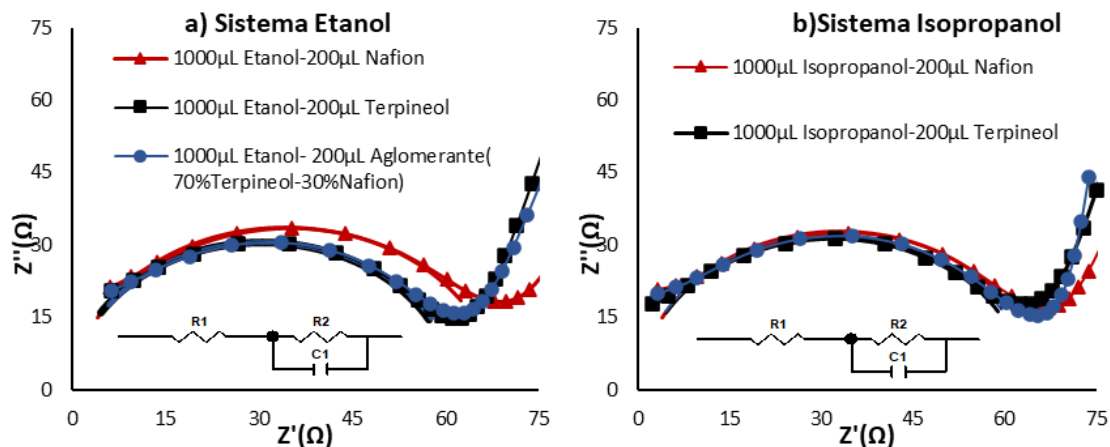


Figura 11

Simulación del semicírculo del diagrama de Nyquist de las películas elaboradas con Nafión vs Terpeneol, usando (a) Etanol y (b) Isopropanol como solventes

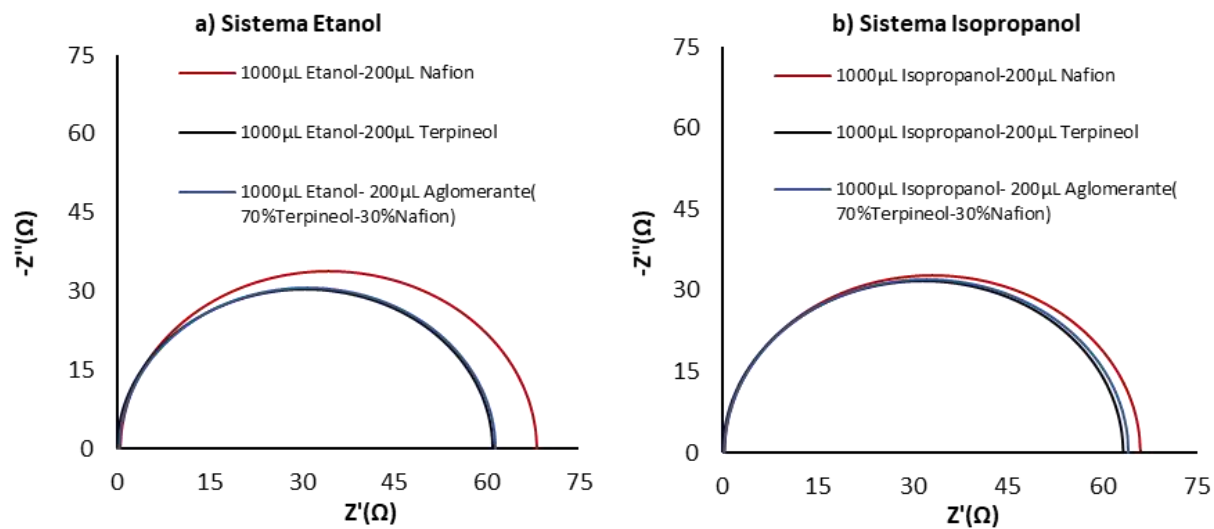
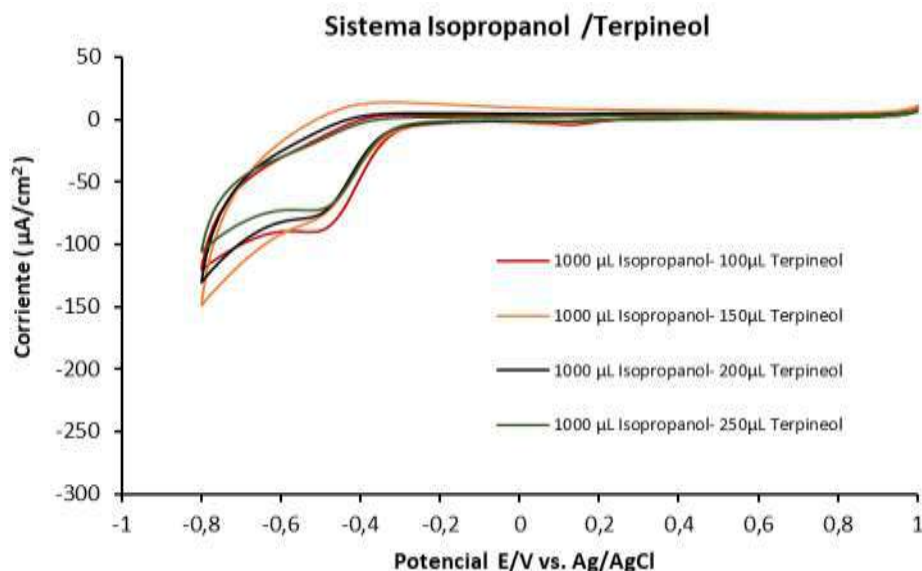


Tabla 6*Parámetros del circuito del sistema de comparación para el protocolo*

Muestra	Rs [Ω]	Rp [Ω]
1000 μ L Etanol-200 μ L Nafión	0.57	67:58
1000 μ L Etanol-200 μ L Terpineol	0.07	61.1
1000 μ L Etanol-200 μ L (70% Terpineol-30% Nafión)	0.36	61.22
1000 μ L Isopropanol-200 μ L Nafión	0.41	65.6
1000 μ L Isopropanol-200 μ L Terpineol	0:15	63.31
1000 μ L Isopropanol-200 μ L (70% Terpineol-30% Nafión)	0:21	64.09

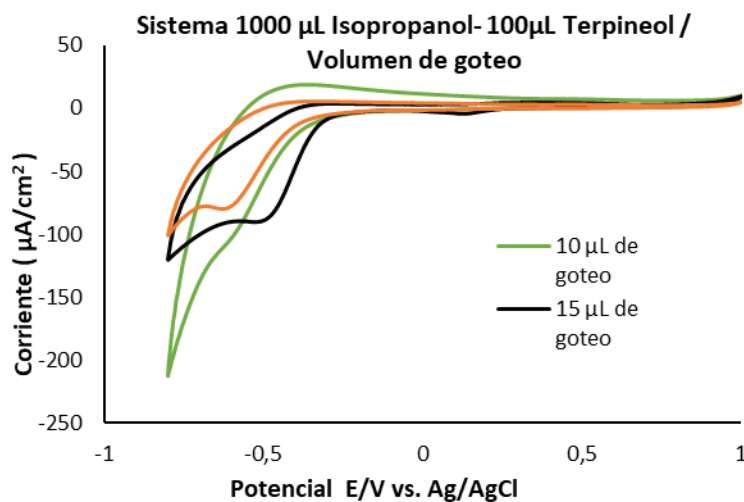
Realizando la comparación de los diagramas de Nyquist de la **Figura 10**, y los valores de las resistencias en la **Tabla 6**, se comprueba que los sistemas elaborados con Nafión, presentan una mayor resistencia a la transferencia de carga en la interfaz electrodo/electrolito y proporcionan una mayor resistencia interna general de la celda (Tao y otros, 2013)

Teniendo en cuenta lo expuesto previamente, se selecciona la mezcla Ilmenita/Isopropanol/Terpineol como la más óptima para elaborar electrodos con muestras de FeTiO₃ en polvo. En todos los volúmenes, se evidenció la curva característica del proceso de reducción, un comportamiento semejante en el voltamperograma, y una ubicación del pico de reducción en valores muy cercanos y de los menos negativos respecto a los sistemas restantes (ver **Figura 12**). Además, la resistencia a la transferencia de carga, fue mucho menor respecto a los sistemas que involucraban Nafión y Etanol. Por esta razón, se decidió que este es el sistema más estable para ser replicado y sometido a las pruebas electroquímicas posteriores (CV, EIS, MS).

Figura 12*CV de sistema Ilmenita/Isopropanol/Terpineol*

Se definió el protocolo con el sistema correspondiente a 1000 μL de Isopropanol y 100 μL de Terpineol, ya que fue el que obtuvo la mayor respuesta a la corriente y el potencial menos negativo dentro del conjunto Ilmenita/Isopropanol/Terpineol seleccionado.

En adición a lo anterior, se encontró en la literatura que el grosor de la película influye en el transporte de carga, frente a la captura y recombinación de carga, lo cual afecta el rendimiento electroquímico (Zhang y otros, 2014), por lo que se realizó voltamperometría cíclica a las muestras del sistema seleccionado, comparando la respuesta electroquímica de 10, 15 y 20 μL de volumen de goteo sobre el Vidrio FTO. Volúmenes inferiores a 10 μL no fueron empleados, ya que el tamaño de la gota no lograba recubrir toda el área previamente delimitada sobre el Vidrio FTO.

Figura 13*CV comparación volumen de goteo*

En la **Figura 13** se evidencia que para 10µL, pierde significativamente intensidad el pico de reducción en el voltamperograma. Para 15 y 20 µL, se evidencia un pico de reducción claro, siendo en potenciales menos negativos y con una mayor respuesta a la corriente para la disposición que emplea 15 µL. Por consiguiente, se le atribuyó un mejor rendimiento electroquímico a la película elaborada con un volumen total de goteo de 15µL

4.3. Elaboración y caracterización electroquímica de electrodo de FeTiO₃ dopado con Mg o Sr

4.3.1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Como se evidencia en las **Figuras 14 y 15**, y en las **Tablas 7 y 8**, la resistencia a la transferencia de carga no presenta una relación directa respecto al porcentaje de precursor agregado en el dopaje, tanto para precursores de Mg, como para precursores de Sr. Esto podría deberse a que el método de dopaje aplicado y la poca proporción de precursor no garantizaran una inclusión de Mg o Sr homogénea en toda la muestra. No obstante, para las muestras dopadas que

sí mostraron una menor resistencia a la transferencia de carga respecto a la muestra sin dopar, se les atribuye que esta respuesta es debido a que el dopaje con dichas impurezas metálicas aumentó la densidad de donantes (Wey y otros, 2018).

Figura 14

Diagramas de Nyquist para evaluar resistencia a la transferencia de carga de sistemas dopados con los precursores (a) MgO (b) Mg(NO₃)

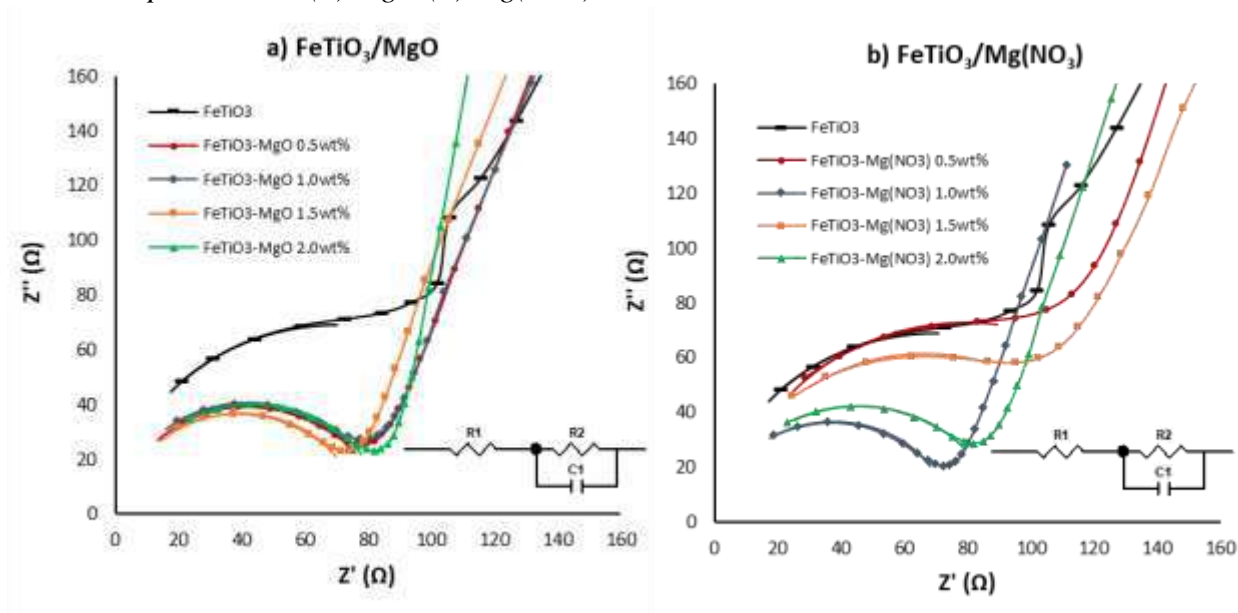


Tabla 7

Resistencias de sistemas dopados con precursores de Mg

Muestra	Rs [Ω]	Rp [Ω]
FeTiO ₃	1.03	138.3
FeTiO ₃ -MgO 0.5wt%	3.03	79.23
FeTiO ₃ -MgO 1wt%	1.53	81.28
FeTiO ₃ -MgO 1.5wt%	2.59	74.06
FeTiO ₃ -MgO 2wt%	3.89	80.39
FeTiO ₃ -Mg(NO ₃) 0.5wt%	7.05	145.9
FeTiO ₃ -Mg(NO ₃) 1 wt%	0.9	73.31
FeTiO ₃ -Mg(NO ₃) 1.5wt%	3.48	122.8
FeTiO ₃ -Mg(NO ₃) 2wt%	3.16	85.06

Figura 15

Diagramas de Nyquist para evaluar resistencia a la transferencia de carga de sistemas dopados con (a) SrO (b) Sr(NO₃)₂

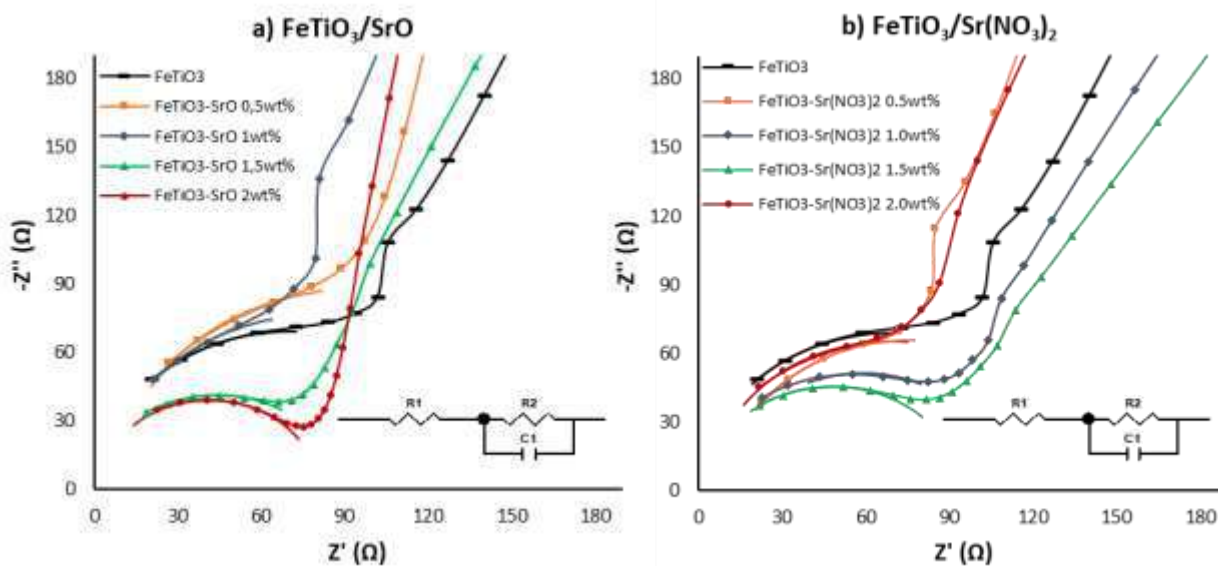


Tabla 8

Resistencias de sistemas dopados con precursores de Sr

Muestra	Rs [Ω]	Rp [Ω]
FeTiO ₃	1.03	138.3
FeTiO ₃ -SrO 0.5wt%	7.68	176
FeTiO ₃ -SrO 1wt%	4.54	152.7
FeTiO ₃ -SrO 1.5wt%	2.83	83.43
FeTiO ₃ -SrO 2wt%	4.69	116.4
FeTiO ₃ -Sr(NO ₃) ₂ 0.5wt%	10.46	132.1
FeTiO ₃ -Sr(NO ₃) ₂ 1wt%	3.07	102.5
FeTiO ₃ -Sr(NO ₃) ₂ 1.5wt%	3.02	91.08
FeTiO ₃ -Sr(NO ₃) ₂ 2wt%	3.984	130.1

Haciendo una comparación en los valores de las **Tablas 7 y 8**, las muestras dopadas con Sr mostraron una mayor resistencia a la transferencia de carga respecto a las dopadas con Mg, esto puede deberse a la diferencia de tamaños en sus radios atómicos respecto al Fe (Saritas y

otros, 2018; Ouhaibi y otros, 2018) Aunque $\text{FeTiO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)$ 1 wt% fue la muestra que presentó menor resistencia a la transferencia de carga, el conjunto de muestras dopadas con precursor de $\text{Mg}(\text{NO}_3)$, tendió a ser más resistente a la transferencia de carga que el conjunto de muestras dopadas con precursor de MgO .

En su mayoría, el dopaje condujo a una menor resistencia a la transferencia de carga, y, en resultado, a una mejor conductividad para las muestras (Wey y otros, 2018).

4.3.2. Voltamperometría cíclica (CV)

En las **Figuras 16 y 17**, se evidencia que el pico de reducción de las muestras dopadas, tanto con precursores de Mg como con precursores de Sr, a cualquiera de los porcentajes de precursor agregado, es visible a un voltaje aplicado cercano a -1V , el cual puede atribuir algunas de sus contribuciones a la reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} , según su potencial de reducción reportados (Lezana y otros, 2017). Sin embargo, la interpretación del comportamiento electroquímico de las muestras está sesgada por la naturaleza heterogénea de las mismas.

Aunque no hay una relación directa entre la respuesta a la corriente y el porcentaje de precursor agregado a las muestras, se evidencia que las muestras dopadas, presentan una mayor respuesta a la corriente que la muestra sin dopar. La falta de relación directa entre la respuesta a la corriente y el porcentaje de precursor agregado, puede deberse a la naturaleza heterogénea del material, puesto que esto implica una mayor cantidad de especies electroactivas presentes sumando contribuciones redox a los potenciales dados.

Las muestras dopadas con precursores de Mg, presentan un pico de reducción más amplio que las dopadas con precursores de Sr, lo cual implica una mayor interacción de la superficie del electrodo con el electrolito (Climent & Feliu, 2018). Sin embargo, las dopadas con

Sr, presentan una mayor respuesta a la corriente, es decir, un mayor número de contribuciones de reducción de las especies electroactivas (Climent & Feliu, 2018) en el potencial de reducción mencionado con anterioridad.

Figura 16

CV para $FeTiO_3$ dopado con precursores de (a) MgO (b) $Mg(NO_3)$

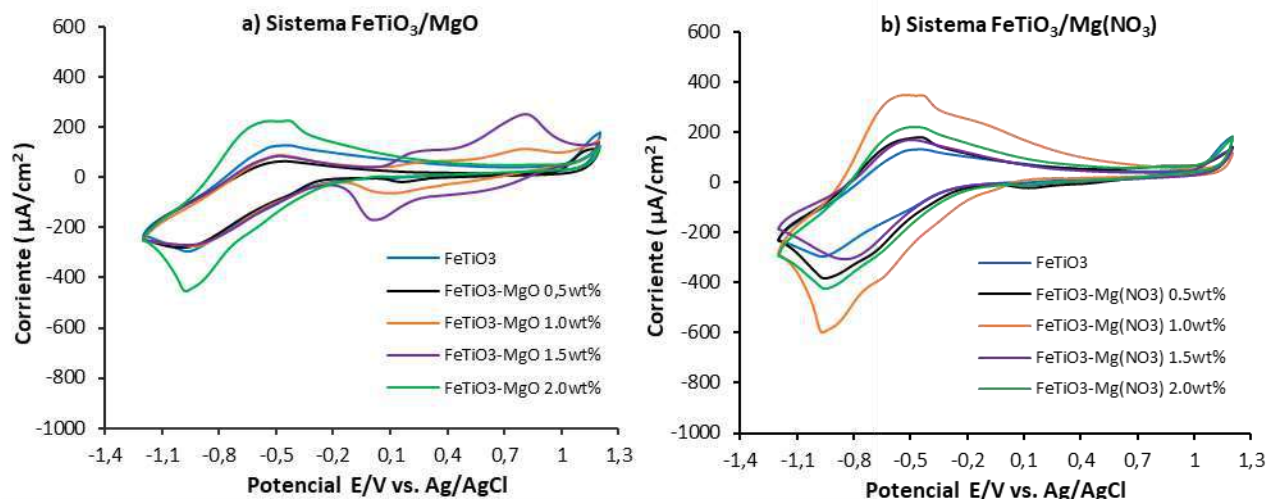
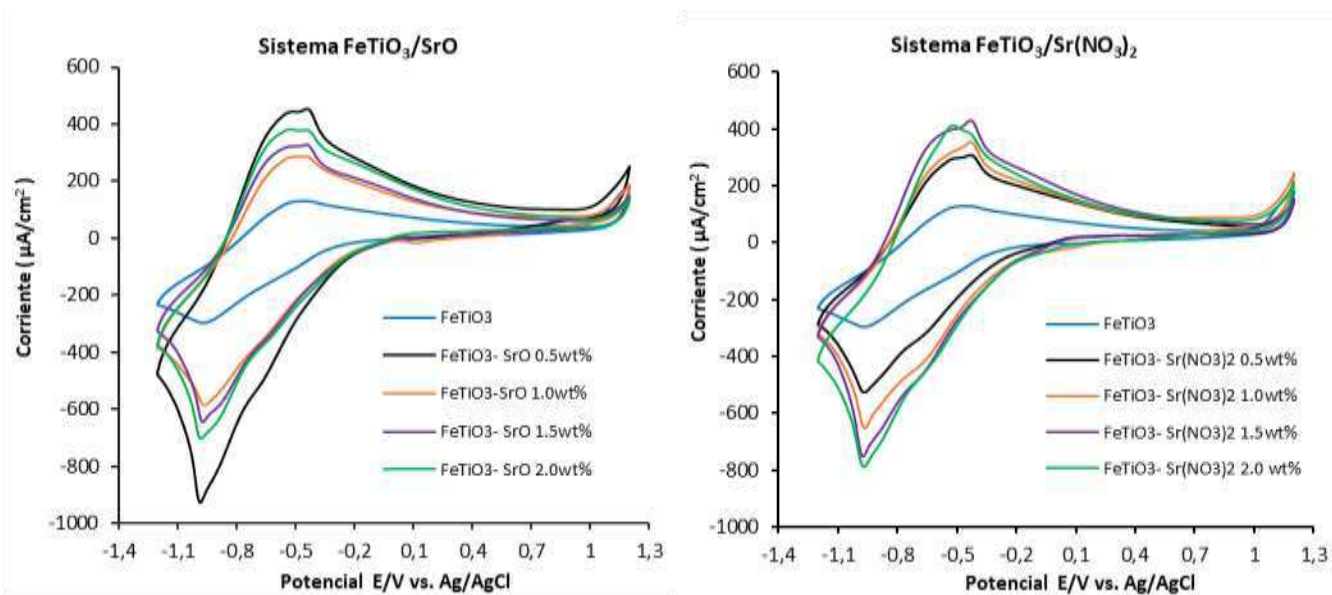


Figura 17

CV para $FeTiO_3$ dopado con precursores de (a) SrO (b) $Sr(NO_3)_2$



La alta respuesta a la corriente de las muestras dopadas con Sr, comparada con la de las muestras dopadas con Mg, puede deberse a una acumulación de electrones en la superficie del electrodo, ya que, esto favorece la disponibilidad de electrones para sumar contribuciones de otros procesos reductivos que puedan llevarse a cabo a este valor de potencial (Meesombad y otros, 2021).

4.3.3. *Mott-Schottky (MS)*

Este es uno de los factores más importantes que gobiernan las propiedades fotoelectroquímicas de un fotoelectrodo y representa el valor de potencial en el cual el nivel de fermi en el semiconductor es igual al del electrolito y no hay doblamiento de bandas, por lo que el valor del potencial de banda plana se puede aproximar al potencial de la banda de conducción (Filippin y otros, 2017).

De la región lineal de la gráfica de Mott-Schottky se obtiene variedad de información. En primer lugar, el tipo de dopaje, que depende del signo de la pendiente. Materiales tipo n muestran una pendiente positiva y materiales tipo p tienen una pendiente negativa. En las **Figuras 18 y 19** se evidencian las pendientes positivas de los gráficos MS, lo cual indica la naturaleza tipo n de las muestras.

En segundo lugar, el potencial de banda plana puede ser calculado con el intercepto del eje x extrapolando la región lineal de la gráfica (Govindaraju y otros, 2017).

La ecuación de Mott-Schottky (**ecuación 1**) está dada por:

$$\frac{1}{C^2} = \left[\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} (V) \right] + \left[\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} * \left(-V_{fb} - \frac{K_B T}{e} \right) \right] \quad (\text{ec. 1})$$

Donde ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor, ϵ_0 la permitividad del espacio libre, C la capacitancia interfacial, A el área del semiconductor, N_D el número de donantes, V el voltaje aplicado, e la carga de un electrón, K_B la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta y V_{fb} es el potencial de banda plana. Entonces, con el punto de corte y la pendiente de una gráfica de $\frac{1}{C^2}$ contra V puede ser determinado el valor de V_{fb} . (Ver Figuras 18 y 19; Tablas 9 y 10)

Finalmente, la densidad de portadores de carga (N_D) se obtiene de la magnitud de la pendiente (ver Tablas 9 y 10). Este es un parámetro de rendimiento intrínseco de los semiconductores (Govindaraju y otros, 2017) (Qiao y otros, 2016), el cual, en concordancia con los resultados de las pruebas EIS, muestra un mayor rendimiento en el semiconductor cuando se trata del material dopado, respecto al material sin dopar. El valor de ϵ reportado en la literatura para el cálculo de N_D en los sistemas trabajados fue de 6.5 (Li y otros, 2014).

Figura 18

Diagrama de Mott-Schottky de $FeTiO_3$ dopada con precursores de a) MgO y b) $Mg(NO_3)$

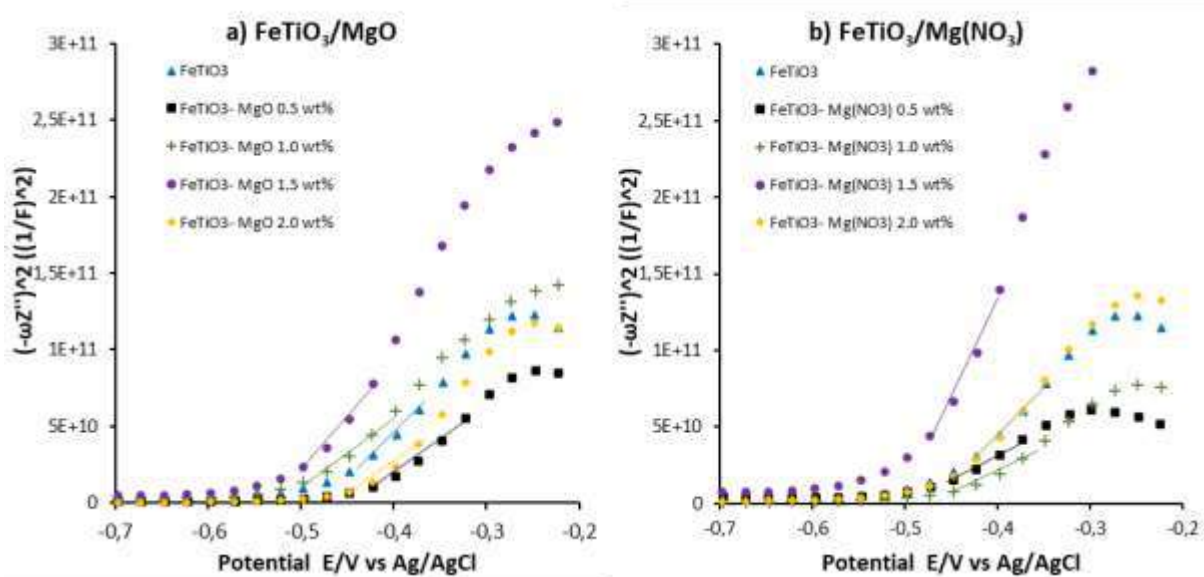


Tabla 9

Potenciales de banda plana de las muestras de FeTiO₃ dopadas con precursores de Mg

Muestra	E _{BC} [eV]	N ₀ [cm ⁻³]
FeTiO ₃	-0.45	2.49E+20
FeTiO ₃ -MgO 0.5wt%	-0.47	5.13E+20
FeTiO ₃ -MgO 1wt%	-0.53	4.20E+20
FeTiO ₃ -MgO 1.5wt%	-0.53	3.27E+20
FeTiO ₃ -MgO 2wt%	-0.47	2.77E+20
FeTiO ₃ -Mg(NO ₃) 0.5wt%	-0.51	4.97E+20
FeTiO ₃ -Mg(NO ₃) 1 wt%	-0.46	3.90E+20
FeTiO ₃ -Mg(NO ₃) 1.5wt%	-0.5	2.12E+20
FeTiO ₃ -Mg(NO ₃) 2wt%	-0.48	3.38E+20

Figura 19

Diagrama de Mott-Schottky de FeTiO₃ dopada con precursor a)SrO y b)Sr(NO₃)₂

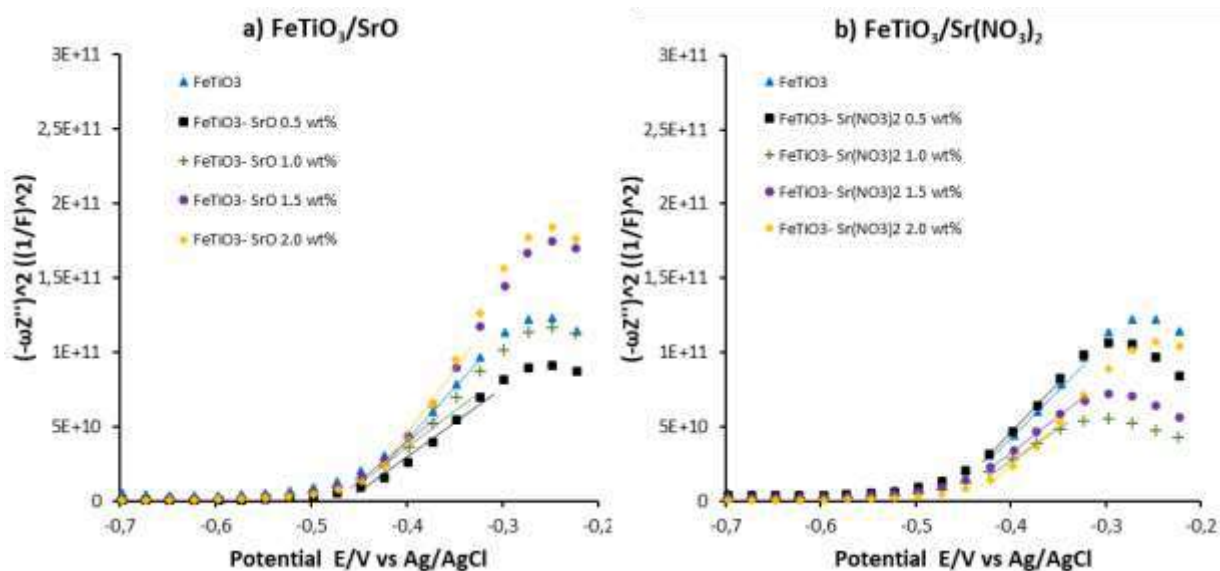


Tabla 10*Potenciales de banda plana de las muestras de FeTiO₃ dopadas con precursores de Mg*

Muestra	E _{BC} [eV]	N _D [cm ⁻³]
FeTiO ₃	-0.45	2.49E+20
FeTiO ₃ -SrO 0.5wt%	-0.47	4.91E+20
FeTiO ₃ -SrO 1wt%	-0.5	3.51E+20
FeTiO ₃ -SrO 1.5wt%	-0.47	2.61E+20
FeTiO ₃ -SrO 2wt%	-0.45	1.32E+20
FeTiO ₃ -Sr(NO ₃) ₂ 0.5wt%	-0.49	3.54E+20
FeTiO ₃ -Sr(NO ₃) ₂ 1wt%	-0.47	8.96E+20
FeTiO ₃ -Sr(NO ₃) ₂ 1.5wt%	-0.49	3.81E+20
FeTiO ₃ -Sr(NO ₃) ₂ 2wt%	-0.49	3.43E+20

El dopaje intersticial se logra solo si el radio iónico del dopante es más pequeño y la electronegatividad permanece en el mismo nivel. En cuanto a un mayor radio iónico (como es el caso de los elementos incluidos en las muestras trabajadas en este proyecto) y mayor o menor electronegatividad, si bien se produce el dopaje, el que los iones metálicos tomen posiciones intersticiales, se considera que es un proceso muy restringido debido a la baja solubilidad de los dopantes en este tipo de heterouniones y a su tamaño atómico. Por lo tanto, se podría afirmar que, en nuestro caso, hubo dopaje sustitucional del Fe por el Mg o el Sr. Entonces, la influencia de defectos extrínsecos como este dopaje sustitucional, permitió aumentar la densidad y la movilidad de los portadores de carga con características de tipo n (ver **Figuras 18 y 19**), lo que condujo al fortalecimiento de la conductividad original. Además, algunos de estos defectos dentro de ciertos

límites de su presencia, distribución y otras características relacionadas, permitieron que se desplazara la banda de conducción hacia valores más negativos (ver **Tablas 9 y 10**).

5. Conclusiones

- El concentrado de Ilmenita (FeTiO_3) obtenido de arenas negras de Barbacoas (Nariño), se amorfiza al ser sometido a molienda de alta energía por 4h, lo cual se traduce en una disminución de intensidad y ensanchamiento en sus picos DRX.
- El bajo porcentaje de precursor agregado y la amorfización debido a la molienda, no permiten observar cambios significativos en la intensidad y ubicación de los picos DRX debido al dopaje.
- La mezcla Ilmenita/Isopropanol/Terpineol, respecto a los reactivos trabajados, es la más óptima para elaborar electrodos con muestras de FeTiO_3 en polvo, puesto que, mostró ser el sistema más estable para ser replicado y sometido a pruebas electroquímicas posteriores.
- La inclusión de Mg o Sr, produce una mayor concentración de donantes de electrones, lo cual aumenta a su vez la conductividad eléctrica y favorece la movilidad de portadores de carga, permitiendo que se desplace la banda de conducción hacia valores más negativos a causa del dopaje.
- Al comparar el comportamiento de las muestras dopadas con Mg respecto a las dopadas con Sr, se ve una mejor y más estable respuesta electroquímica de las muestras dopadas con Mg, especialmente las dopadas con MgO.

6. Recomendaciones

- Complementar análisis de la microestructura empleando pruebas como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para así poder determinar las relaciones de magnesio/hierro o estroncio/hierros presentes en cada muestra y de esta forma, darle mayor profundidad al análisis del comportamiento de los resultados de las pruebas electroquímicas.
- Realizar medición de los espectros de reflectancia difusa de las muestras, para conocer el efecto del dopaje sobre la estructura de bandas completa, calculando el valor del ancho de banda plana. Ya que, tenemos una aproximación del cambio de posición de la banda de conducción, conociendo el valor del potencial de banda plana, pero no tenemos certeza acerca de que no haya ocurrido también un corrimiento en la posición de la banda de valencia.
- Comparar las propiedades electroquímicas evaluadas en el presente trabajo, con el desempeño fotocatalítico del material analizado.

Referencias bibliográficas

- Ahmad, Z. (2006). CONCRETE CORROSION. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, 609-646. <https://doi.org/10.1016/b978-075065924-6/50013-1>
- Carvalho, D., Loeffler, N., Kim, G. T., Marinaro, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., & Passerini, S. (2016). Study of Water-Based Lithium Titanate Electrode Processing: The Role of pH and Binder Molecular Structure. *Polymers*, 8(8), 276. <https://doi.org/10.3390/polym8080276>
- Chen, L. Q. (2002). Phase-Field Models for Microstructure Evolution. *Annual Review of Materials Research*, 32(1), 113-140. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.32.112001.132041>
- Climent, V., & Feliu, J. (2018). Cyclic Voltammetry. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, 48-74. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.10764-4>
- Filippin, F., Santos, E., & Avalle, L. (2017). Semiconductor properties of titanium oxide formed on glass/Ti/TiO₂ substrates in diluted acid solution. *Anales AFA*, 28(2), 45-49. <https://doi.org/10.31527/analesafa.2017.28.2.45>
- Gurylev, V. (2021). Nanostructured Photocatalyst via Defect Engineering. *Springer*. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-81911-8>
- Guzmán, C. (2010). Coltán, torio y cientos de minerales colombianos, sin explorar. *UN Periódico*, 136.
- Govindaraju, G. V., Wheeler, G. P., Lee, D., & Choi, K. S. (2016). Methods for Electrochemical Synthesis and Photoelectrochemical Characterization for Photoelectrodes. *Chemistry of Materials*, 29(1), 355-370. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03469>

- Hernández-Ramírez, A., & Medina-Ramírez, I. (Eds.). (2015). Photocatalytic Semiconductors. *Springer*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>
- Kim, H. G., Park, J. I., & Lee, G. H. (2013). Fabrication of Ni electrode films by sintering Ni nanoparticle pastes: Compositional dependence of specific resistance and optimal composition. *Materials Chemistry and Physics*, *140*(1), 419-426. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.063>
- Leonel, E. C., Nassar, E. J., Ciuffi, K. J., Reis, M. J. D., & Calefi, P. S. (2014). Effect of high-energy ball milling in the structural and textural properties of kaolinite. *Cerâmica*, *60*(354), 267-272. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132014000200016>
- Lezana, N., Fernández-Vidal, F., Berríos, C., & Garrido-Ramírez, E. (2017). Electrochemical and photo-electrochemical processes of methylene blue oxidation by Ti/TiO₂ electrodes modified with Fe-allophane. *Journal of the Chilean Chemical Society*, *62*(2), 3529-3534. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072017000200021>
- Li, Y., Lei, Y., Hou, W., Xu, X., Peng, J., & Xu, L. (2014). Study on the Dielectric Properties of Panzhihua Ilmenite Concentrates by Using Terminal Open Coaxial Reflection Method. *5th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*, 621-628. <https://doi.org/10.1002/9781118887998.ch77>
- Li, K., An, X., Park, K. H., Khraisheh, M., & Tang, J. (2014). A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors. *Catalysis Today*, *224*, 3-12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.006> (Calentamiento global CO₂)
- Lyon, L. A., & Hupp, J. T. (1995). Energetics of Semiconductor Electrode/Solution Interfaces: EQCM Evidence for Charge-Compensating Cation Adsorption and Intercalation during

- Accumulation Layer Formation in the Titanium Dioxide/Acetonitrile System. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(43), 15718-15720.
<https://doi.org/10.1021/j100043a005>
- Meesombad, K., Sato, N., Pitiphattharabun, S., Panomsuwan, G., Techapiesancharoenkij, R., Surawathanawises, K., Wongchoosuk, C., Boonsalee, S., Pee, J., & Jongprateep, O. (2021). Zn-doped TiO₂ nanoparticles for glutamate sensors. *Ceramics International*, 47(15), 21099-21107. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.113>
- Ouhaibi, A., Ghamnia, M., Dahamni, M., Heresanu, V., Fauquet, C., & Tonneau, D. (2018). The effect of strontium doping on structural and morphological properties of ZnO nanofilms synthesized by ultrasonic spray pyrolysis method. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3(1), 29-36.
- Pei, J., Feng, J., Shu-Ling, H., Kan-Lin, H., Yen, C., & Chun-Hsing W. (2011) Effect of Dispersion Solvent in Catalyst Ink on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance. *International Journal of Electrochemical Science*.(6) 2551 – 2565.
- Rodríguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 9, 135-152.
- Saritaş, S., Ceviz Sakar, B., Kundakci, M., & Yildirim, M. (2018). The effect of Mg dopants on magnetic and structural properties of iron oxide and zinc ferrite thin films. *Results in Physics*, 9, 416-423.
- Sheikh, A., Soni, K., & Lakshmi, N. (2022). Study of structural and electrochemical properties of Ilmenite (FeTiO₃) doped TiO₂. *Materials Today: Proceedings*, 49, 1857-1860.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.057>

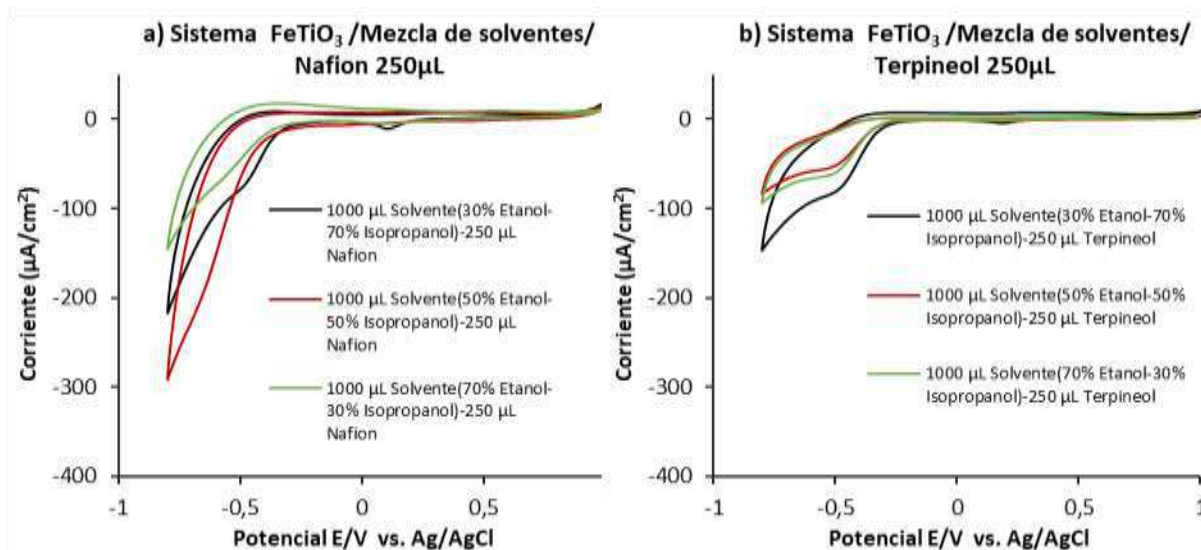
- Singh and S. Bahel, "Rietveld refinements, crystal structure and UV–Vis spectroscopy of MgO and Mg(OH)₂-based undoped and Sn⁴⁺-doped MgTiO₃ ceramics", *Materials Today: Proceedings*, 2021. Available: 10.1016/j.matpr.2021.01.827.
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P., & Di Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170–171, 90-123.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.050>
- Tao, T., Glushenkov, A. M., Rahman, M. M., & Chen, Y. (2013). Electrochemical reactivity of ilmenite FeTiO₃, its nanostructures and oxide-carbon nanocomposites with lithium. *Electrochimica Acta*, 108, 127-134. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.103>
- Wey, F., Liu, Y., Zhao, H., Ren, X., Liu, J., Hasan, T., Chen, L., Li, Y., & Su, B. L. (2018). Oxygen self-doped g-C₃N₄ with tunable electronic band structure for unprecedentedly enhanced photocatalytic performance. *Nanoscale*, 10(9), 4515-4522.
<https://doi.org/10.1039/c7nr09660g>
- Zhang, H., Wang, W., Liu, H., Wang, R., Chen, Y., & Wang, Z. (2014). Effects of TiO₂ film thickness on photovoltaic properties of dye-sensitized solar cell and its enhanced performance by graphene combination. *Materials Research Bulletin*, 49, 126-131.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.058>
- Zeng, S., Kar, P., Thakur, U. K., & Shankar, K. (2018). A review on photocatalytic CO₂ reduction using perovskite oxide nanomaterials. *Nanotechnology*, 29(5), 052001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa9fb1> (producto valor agregado reducción CO₂)

Apéndices

Apéndice

A

CV usando mezcla de solventes y a) Nafion b) Terpineol como aglomerantes



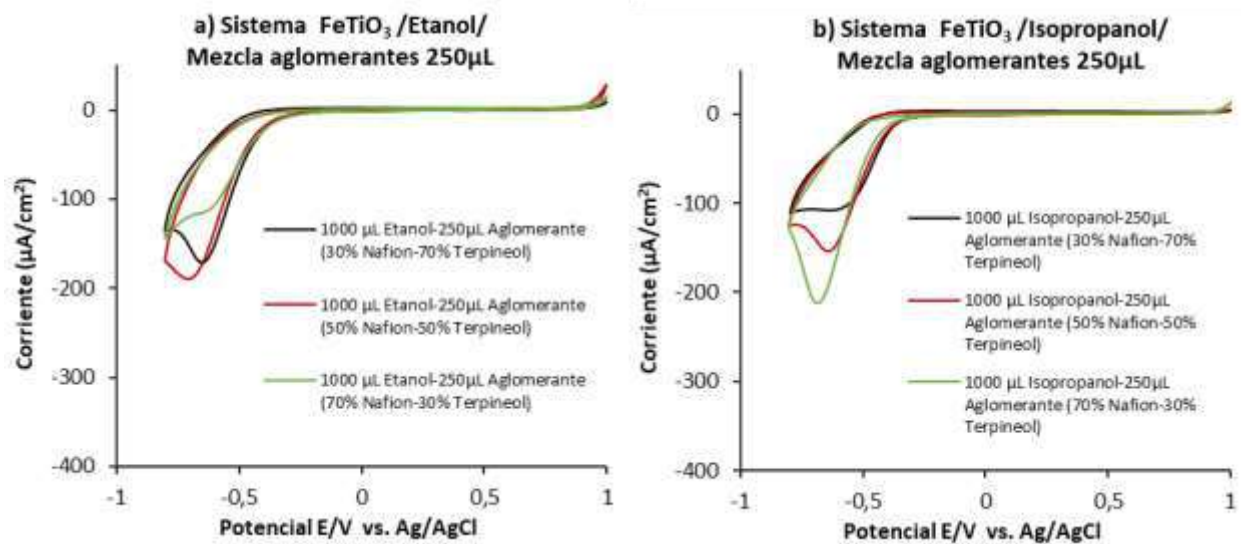
Apéndice B

Ubicación del pico de reducción para sistema de mezcla de solventes

Prueba	Potencial [V]
1000 µL Solvente(30% Etanol-70% Isopropanol)-250 µL Nafion	-0.51
1000 µL Solvente(50% Etanol-50% Isopropanol)-250 µL Nafion	-
1000 µL Solvente(70% Etanol-30% Isopropanol)-250 µL Nafion	-
1000 µL Solvente(30% Etanol-70% Isopropanol)-100 µL Terpineol	-0.49
1000 µL Solvente(50% Etanol-50% Isopropanol)-100 µL Terpineol	-0.47
1000 µL Solvente(70% Etanol-30% Isopropanol)-100 µL Terpineol	-0.54

Apéndice C

CV de electrodos de ilmenita empleando mezcla de aglomerantes y a) Etanol y b) Isopropanol como solventes



Apéndice D

Ubicación del pico de reducción para mezcla de aglomerantes

Prueba	Potencial [V]
1000 μL Etanol 250 μL Aglomerante (30% Nafion-70% Terpeneol)	-0.61
1000 μL Etanol 250 μL Aglomerante (50% Nafion-50% Terpeneol)	-0.7
1000 μL Etanol 250 μL Aglomerante (70% Nafion-30% Terpeneol)	-0.64
1000 μL Isopropanol 250 μL Aglomerante (30% Nafion-70% Terpeneol)	-0.55
1000 μL Isopropanol 250 μL Aglomerante (50% Nafion-50% Terpeneol)	-0.61
1000 μL Isopropanol 250 μL Aglomerante (70% Nafion-30% Terpeneol)	-0.67

Apéndice E*Ubicación pico de reducción para sistema sin mezcla de aglomerantes o solventes*

Prueba	Potencial [V]	Prueba	Potencial [V]
1000µL Etanol-100µLNafión	-0.63	1000µL Etanol-100µLTerpineol	-
1000µL Etanol-150µLNafión	-	1000µL Etanol-150µL Terpineol	-
1000µL Etanol-200µLNafión	-0.68	1000µL Etanol-200µL Terpineol	-0.46
1000µL Etanol-250µLNafión	-0.68	1000µL Etanol-250µL Terpineol	-0.49
1000µL Isopropanol-100µL Terpineol	-0.47	1000µL Isopropanol-100µLNafión	-0.61
1000µL Isopropanol-150µL Terpineol	-0.48	1000µL Isopropanol-150µLNafión	-0:56
1000µL Isopropanol-200µL Terpineol	-0.49	1000µL Isopropanol-200µLNafión	-0.56
1000µL Isopropanol-250 µL Terpineol	-0.47	1000µL Isopropanol-250µLNafión	-0.61

Apéndice F*Ubicación pico de reducción para sistema con mezcla de solventes*

Prueba	Potencial [V]
1000 µL Solvente(30% Etanol-70% Isopropanol)-100 µL Nafion	-0.6
1000 µL Solvente(50% Etanol-50% Isopropanol)-100 µL Nafion	-
1000 µL Solvente(70% Etanol-30% Isopropanol)-100 µL Nafion	-0.65
1000 µL Solvente(30% Etanol-70% Isopropanol)-100 µL Terpineol	-
1000 µL Solvente(50% Etanol-50% Isopropanol)-100 µL Terpineol	-0.44
1000 µL Solvente(70% Etanol-30% Isopropanol)-100 µL Terpineol	-0.48

Apéndice G*Ubicación pico de reducción para sistema con mezcla de aglomerantes*

Prueba	Potencial [V]
1000 μ L Etanol 100 μ L Aglomerante (30% Nafion-70% Terpineol)	-
1000 μ L Etanol 100 μ L Aglomerante (50% Nafion-50% Terpineol)	-0.65
1000 μ L Etanol 100 μ L Aglomerante (70% Nafion-30% Terpineol)	-0.7
1000 μ L Isopropanol 100 μ L Aglomerante (30% Nafion-70% Terpineol)	-
1000 μ L Isopropanol 100 μ L Aglomerante (50% Nafion-50% Terpineol)	-0.59
1000 μ L Isopropanol 100 μ L Aglomerante (70% Nafion-30% Terpineol)	-0:62