

Uso de Técnicas Electroquímicas y Fotoquímicas para Identificar el Estado de Oxidación de  
Plata en Micro y Nanopartículas

Sergio Luis González Assías

Trabajo de grado en investigación para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Ángel Manuel Meléndez Reyes

Doctor en Ciencias Químicas

Codirector

Mauricio Rincón Ortiz

Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2018

### **Dedicatoria**

A mi hermanita Elisa, mi muñeca que partió hacia el reino de los cielos mientras realizaba este proyecto, no sin antes regalarme casi 18 años de su dulzura y testimonio de vida. Te recordare y amare por siempre. Descansa en paz.

A mi padre (Samuel), mi madre (Soraya) y mi hermano (Samuel Sadid) que siempre me inculcaron que la verdadera riqueza del ser humano es el conocimiento y la bondad que se tiene en el corazón. Los amos infinitamente.

A mis tíos, mis primos, mi familia que siempre está ahí, en los momentos buenos para acompañarme con su alegría y en los difíciles para brindarme su apoyo y amor. Gracias totales.

A mi familia en Bucaramanga, Jorge, Natalia, Jorge A, Camilo, los Abuelos, “Chu”, “Roca”, “Tata”, “Cholis” y cada uno de mis primos, que me brindaron su cariño y acompañamiento. Los llevare siempre en el corazón.

A mi tropa, Juancho, Bryan, Kilian, Sebas y Luis Fran, que siempre dan lo mejor de sí para construir juntos una verdadera amistad ¡Eso va!

A todas las personas que van por el mundo con humildad regalando amor, alegría y esperanza.

### **Agradecimientos**

Mi más sincera gratitud para con el director y codirector de este proyecto, los doctores Ángel Manuel Meléndez Reyes y Mauricio Rincón Ortiz, por el compromiso mostrado con el proyecto, la paciencia, los consejos, la orientación, las enseñanzas y el empeño.

A mi alma mater, la gloriosa Universidad Industrial de Santander por permitirme aprender, conocer y disfrutar de la ciencia. Fueron muchas más las alegrías que las tristezas, y las victorias que las derrotas.

A mis profesores, Pedro Delvasto, Sergio Blanco, Sandra García, Ana Emilse, David Miranda, Milton Manrique, Carlos Galán, Carlos Oviedo, Carlos Bautista, Claude Adré y Fernando Duran, por el conocimiento y la experiencia transmitida.

A mis compañeros de carrera, Néstor Serrano, Diana Bohórquez, Juan José, Armando Solorzano, Luis Charris, Javier Guadrón, Edgar Nieto, Milton Ballén, Cristian Madariaga, Pablo Martínez, Tatiana Pinto, Jefferson Bolaños, Paula Calderón, Miguel Suarez y otros tantos que se me escapan, por acompañarme y compartir esta hermosa experiencia llamada universidad.

A los técnicos de laboratorio de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Sergio, Ambrosio, Oscar, Javier, Mario y Domingo; por la colaboración prestada.

A el Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN) y su Laboratorio de Electroquímica por facilitarme los materiales,

reactivos y equipos para realizar este proyecto.

A los investigadores del CMN María Alejandra, Edgar, Isaías, Mónica, Erika, Jacobo, Daniel, Mario, Sandra, Kimberly, Natalia, Lorena y Orlando, por compartir su conocimiento y espacio de trabajo.

A la UIS y el laboratorio de microscopia del PTG por permitirnos realizar caracterización por SEM.

## Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción	15
1 Antecedentes	16
1.1 Micropartículas y nanopartículas	16
1.2 Importancia de las nanopartículas a base de plata en la fotocatalisis	16
1.3 Electrodeposición de nanopartículas de plata	17
1.4 Identificación del estado de oxidación de nanopartículas y micropartículas	18
1.4.1 Electrodo de pasta de carbono.	19
1.4.2 Ecuación de Nernst.	19
2 Objetivos	22
2.1 Objetivo general	22
2.2 Objetivos específicos	22
3 Metodología experimental	22
3.1 Preparación de electrodos y electrodeposición de nanopartículas	23
3.1.1 Preparación de electrodos de pasta de carbono.	23
3.1.2 Electrodeposición de nanopartículas de Ag	23
3.1.3 Oxidación electroquímica de partículas de Ag.	24
3.2 Determinación del estado de oxidación de micropartículas y nanopartículas de plata	24

IDENTIFICACIÓN DEL ESTADO DE OXIDACIÓN EN PARTÍCULAS DE Ag	8
3.3 Morfología de las muestras	24
4 Resultados y discusión	26
4.1 Identificación electroquímica de los estados de oxidación de plata particulada	26
4.1.1 Micropartículas.	26
4.1.2 Nanopartículas	27
4.2 Identificación potenciométrica de los estados de oxidación de plata particulada	30
4.3 Limitaciones de la ecuación de Nernst	31
4.4 Identificación fotoquímica de los estados de oxidación de plata particulada	34
4.5 Identificación electroquímica del estado de oxidación de nanopartículas de Ag en un fotocatalizador	35
5 Conclusiones	37
6 Recomendaciones	38
Referencias bibliográficas	39
Apéndice	44

**Lista de tablas**

Tabla 1. Valores experimentales del OCP y calculados por la ecuación de Nernst para micropartículas (mAg) y nanopartículas (nAg) dispersados en un CPE en soluciones con diferentes concentraciones de Ag+.....	31
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

**Lista de figuras**

- Figura 1. Representación esquemática del método de doble pulso potencioestático usado para depositar nanopartículas metálicas. Adaptado de (Hernández-Santos, González-García, & García, 2002). ..... 18
- Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología experimental. .... 25
- Figura 3. Voltamperogramas cíclicos representativos ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en dirección negativa de micropartículas de plata a) metálicas y b) oxidadas dispersadas en un electrodo de pasta de carbono. Electrolito soporte: 0,1 M KOH. .... 26
- Figura 4. Voltamperogramas cíclicos representativos ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en dirección positiva de micropartículas de plata a) metálicas y b) oxidadas dispersadas en un electrodo de pasta de carbono. Electrolito soporte: 0,1 M KOH. .... 28
- Figura 5. Voltamperograma cíclico representativo ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenido en dirección positiva para nanopartículas de plata metálicas dispersadas en un electrodo de pasta de carbono. Electrolito soporte: 0,1 M KOH. .... 28
- Figura 6. Voltamperograma cíclico representativo ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenido en dirección negativa para nanopartículas de plata metálicas dispersadas en un electrodo de pasta de carbono. Electrolito soporte: 0,1 M KOH. .... 29
- Figura 7. Medidas de potencial de circuito abierto para micropartículas de Ag dispersas sobre un electrodo de pasta de carbono ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ) en contacto con soluciones  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  M de  $\text{Ag}^+$ . También se muestran las medidas realizadas sobre un electrodo de pasta de carbono en contacto con diferentes concentraciones de  $\text{Ag}^+$  en solución indicadas en la figura. .... 31
- Figura 8. Medidas de potencial de circuito abierto para nanopartículas de plata electrodepositadas sobre pasta de carbono ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ), y un electrodo de pasta de carbono en contacto con diferentes concentraciones de  $\text{Ag}^+$  en solución indicadas en la figura. .... 32
- Figura 9. Gráfica del logaritmo de la concentración de plata en solución. .... 33

Figura 10. Comportamiento del potencial de circuito abierto de micropartículas de plata oxidadas sobre un electrodo de pasta de carbono en contacto con una solución 0,1 M KOH durante ciclos intermitentes en la oscuridad e irradiación con luz visible de 1,98 eV de energía. ....34

Figura 11. Voltamperogramas cíclicos representativos ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en dirección negativa a) y positiva b) para nanopartículas de Ag depositadas sobre partículas semiconductoras tipo 'core-shell' de  $\text{SnO}_2@ \text{TiO}_2$  dispersas en un electrodo de pasta de carbono. Electrolito soporte: 0,1 M KOH. ....36

**Lista de apéndices**

Apéndice A. Síntesis de partículas de Ag y su oxidación.....	44
Apéndice-B. Microscopia de partículas del catalizador tipo ‘core-shell’ SnO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> - Ag.....	51

## Resumen

**TÍTULO:** USO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y FOTOQUÍMICAS PARA IDENTIFICAR EL ESTADO DE OXIDACIÓN DE PLATA EN MICRO Y NANOPARTÍCULAS. \*

**AUTORES:** González Assías, Sergio Luis. \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Partículas de Ag, estado de oxidación, electroquímica, fotoquímica, caracterización de materiales.

**DESCRIPCIÓN:** Con el objetivo de tener una alternativa más económica y rápida a las técnicas convencionales (XPS y HRTEM) para identificar el estado de oxidación de Ag (0 o +1) en micro y nanopartículas, estas fueron caracterizadas por técnicas fotoquímicas y electroquímicas en electrodos de pasta de carbono (CPE). Para ello, se dispersaron micropartículas comerciales de Ag en pasta de carbono o se electrodepositaron nanopartículas de Ag por doble pulso potencioestático en la superficie de un CPE; además, estas partículas fueron oxidadas superficialmente suministrando un pulso de potencial constante determinado por voltamperometría. El comportamiento electroquímico de partículas de Ag y Ag<sub>2</sub>O fue investigado mediante voltamperometría cíclica tanto en dirección positiva como negativa, con la finalidad de asociar las respuestas en corriente a la oxidación o reducción de las partículas. Por otra parte, se realizaron mediciones de potencial a circuito abierto (OCP) tanto en la oscuridad como bajo iluminación intermitente. Se determinó que la técnica más efectiva para identificar el estado de oxidación de micro y nanopartículas de plata es la voltamperometría cíclica ( $v=20\text{ mV s}^{-1}$ ) en 0,1 M KOH, esto fue validado mediante la identificación del estado de oxidación de nanopartículas de plata depositadas sobre partículas semiconductoras tipo 'core-shell' de SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, también se estableció que es posible discriminar fotoquímicamente entre micropartículas de Ag y de Ag<sub>2</sub>O por su respuesta en potencial bajo iluminación visible (1,98 eV) en 0,1 M KOH. También es posible determinar el estado de oxidación de micropartículas de plata en contacto con soluciones de concentración mayor a 10<sup>-3</sup> M, a través del equilibrio termodinámico del par redox Ag<sup>+</sup>/Ag de acuerdo con la ecuación de Nernst.

---

\*Proyecto de grado (proyecto de investigación).

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Codirector: Ph.D. Mauricio Rincón Ortiz.

### Abstract

**TITLE:** USE OF ELECTROCHEMICAL AND PHOTOCHEMICAL TECHNIQUES TO IDENTIFY THE STATE OF OXIDATION OF SILVER IN MICRO AND NANOPARTICLES.\*

**AUTHORS:** González Assías, Sergio Luis. \*\*

**KEYWORDS:** Ag particles, oxidation state, electrochemistry, photochemistry, characterization of materials.

**DESCRIPTION:** In order to develop a low cost and fast method as an alternative technique for the identification of oxidation state of silver in micro and nanoparticles, they were dispersed in carbon paste electrodes (CPE). Thus, photochemical and electrochemical techniques were probed for their ability to determine the oxidation states of silver 0 (metal Ag) and +1 (Ag<sub>2</sub>O) in commercial and synthetic samples. Silver nanoparticles were electrodeposited on the surface of a CPE by a double-pulse potentiostatic technique, while Ag<sub>2</sub>O particles were obtained by holding the potential of the Ag samples at a positive potential in alkaline media. The electrochemical behavior of Ag and Ag<sub>2</sub>O particles were investigated by cyclic voltammetry, open circuit potential (OCP) measurements in the dark and light. It was determined that the most effective technique to identify the oxidation state of silver micro and nanoparticles is the cyclic voltammetry ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) in 0,1 M KOH. The developed method was validated by the identification of the oxidation state silver in a 'core-shell' of SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-Ag photocatalyst. However, it was also possible to discriminate photochemically between Ag and Ag<sub>2</sub>O microparticles under visible illumination (1,98 eV) in 0,1 M KOH. The thermodynamic equilibrium of the redox couple Ag<sup>+</sup>/Ag can be only used to determine the oxidation state of silver microparticles in contact with solutions of concentration greater than 10<sup>-3</sup> M. In the case of OCP measurements in the dark or light, oxidized Ag nanoparticles did not show semiconductor compartment, and the metallic Ag nanoparticles behavior could not be predicted by the Nernst equation.

---

\*Degree project (research project).

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Adviser: Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Coadviser: Ph.D. Mauricio Rincón Ortiz.

## Introducción

En procesos fotocatalíticos la deposición de nanopartículas de plata sobre otras de origen semiconductor, por ejemplo  $\text{TiO}_2$ , mejora la eficiencia de las reacciones heterogéneas en la descontaminación de aguas (Kamat, 2012). Dependiendo del tipo de síntesis, su almacenamiento y manipulación, las nanopartículas de plata depositadas pueden encontrarse en forma metálica o como  $\text{Ag}_2\text{O}$ , por lo que la identificación de su estado de oxidación es importante tanto a nivel fundamental como aplicado. Convencionalmente para determinar el estado de oxidación en muestras sólidas se emplea la espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS) sin embargo, la carga electrostática de la muestra, la cantidad de la especie a analizar, la habilidad del especialista para obtener medidas que puedan ser tratadas matemáticamente, así como la disponibilidad de la técnica pueden dificultar la identificación del estado de oxidación

Afortunadamente, las técnicas electroquímicas y fotoquímicas pueden ser usadas para determinar el estado de oxidación en sólidos, las primeras sobre todo se han usado para estudiar el comportamiento electroquímico de metales en electrodos de disco (Masa, Batchelor-McAuley, Schuhmann, & Compton, 2014). Mientras que las medidas fotoquímicas han sido útiles para determinar el tipo de semiconductividad en óxidos, el cual a su vez se puede asociar con el estado de oxidación de la especie metálica (Berglund, *et al.*, 2016). Sin embargo, pocos esfuerzos se han dedicado a determinar el estado de oxidación en materiales a escala nanométrica (Pinzón, 2017). Por tanto, en este proyecto se proponen diversas alternativas usando electrodos de pasta de carbono para identificar el estado de oxidación de nanopartículas de Ag, a un costo y tiempo menor que el requerido para su determinación por técnicas convencionales (XPS y TEM). Además, con la finalidad comparar el comportamiento electroquímico de un nanomaterial respecto a un material de mayor tamaño, también se identifica el estado de oxidación de micropartículas de plata.

## **1 Antecedentes**

### **1.1 Micropartículas y nanopartículas**

Las micropartículas tienen dimensiones en el intervalo de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ , mientras que las nanopartículas se encuentran en el intervalo de 1 a 100 nm (International Union of Pure and Applied Chemistry [IUPAC], 2014). Tanto las micropartículas como las nanopartículas se utilizan en una amplia gama de aplicaciones, en campos tan diversos como la electrónica, la medicina y la remediación ambiental (Matijević, 1989). El comportamiento de las nanopartículas en ocasiones difiere del comportamiento mostrado por los materiales micro y macroscópicos, por lo que las teorías desarrolladas y aplicadas a las micropartículas y los materiales convencionales no siempre describen o permiten predecir el comportamiento de las nanopartículas (Giovanni & Pumera, 2012). Estas propiedades inusuales (por ejemplo, el confinamiento cuántico) son aprovechadas para el desarrollo de diversas aplicaciones (Jayanthi, Chawla, Chander, & Haranath, 2007).

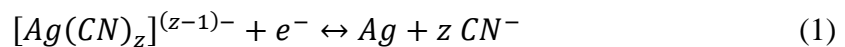
### **1.2 Importancia de las nanopartículas a base de plata en la fotocatalisis**

Nanopartículas de plata metálica y óxidos de plata son regularmente depositadas sobre partículas de mayor tamaño con propiedades semiconductoras, por ejemplo, para mejorar las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  (Kamat, 2012). Las heteroestructuras formadas por nanopartículas a base de plata entre 2 a 5 nm de diámetro acopladas sobre nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  presentan propiedades fotocatalíticas y optoelectrónicas inusuales, debido a que las nanopartículas a base de plata mejoran el rendimiento cuántico de los procesos fotoinducidos de transferencia de electrones a través de la interfase del semiconductor; representando esto un aumento de la actividad

fotocalítica, termocatalítica y en la eficiencia del proceso de absorción en el semiconductor, lo que da lugar a un incremento en la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas heterogéneas de degradación de compuestos orgánicos y de compuestos gaseosos sulfurados (Kohtani, *et al.*, 2008).

### 1.3 Electrodeposición de nanopartículas de plata

Existe una amplia gama de métodos para la síntesis y deposición de nanopartículas metálicas, entre los cuales pueden mencionarse los químicos con el uso de agentes reductores, fotoelectroquímicos y electroquímicos, los cuales permiten obtener nanopartículas de diferente forma, tamaño y naturaleza química (Cao, 2004). En particular, los métodos electroquímicos permiten depositar partículas metálicas sobre superficies conductoras, que dependiendo del tipo de nucleación (instantánea o progresiva) pueden tener una distribución de tamaños homogéneo o heterogéneo (Gorer, *et al.*, 2001). En el caso de la electrodeposición de nanopartículas, la técnica de doble pulso potencioestático favorece una distribución de tamaño de partícula homogéneo (Ueda, *et al.*, 2002). Para electrodepositar nanopartículas de plata, esta técnica involucra la reducción de cianocomplejos de plata (Escamilla-Hernandez, Meléndez, & González, 2008). Como se expresa en la ec. 1



donde,  $z$  depende de la concentración de  $CN^-$  en solución, y puede tomar valores de 2, 3 o 4 (Baltruschat & Vielstich, 1983).

La electrodeposición mediante doble pulso potencioestático se realiza aplicando un primer pulso  $E_1$ , seguido de otro pulso  $E_2$ , durante los tiempos de pulso  $t_1$  y  $t_2$ , respectivamente (Figura 1). El potencial  $E_1$  debe ser más negativo que el potencial de nucleación crítico ( $E_{CRIT}$ ), mientras que el

potencial  $E_2$  debe ser más positivo que  $E_{CRIT}$ , y a la vez más negativo que el potencial de crecimiento  $E_C$ , el cual es cercano al potencial formal. En  $E_1$  se forman los núcleos metálicos y en  $E_2$  se controla el crecimiento de los núcleos previamente formados. El tamaño y el grado de dispersión de las nanopartículas es controlado por  $E_1$ ,  $t_1$  o  $t_2$  (Sandmann, Dietz, & Plieth, 2000).

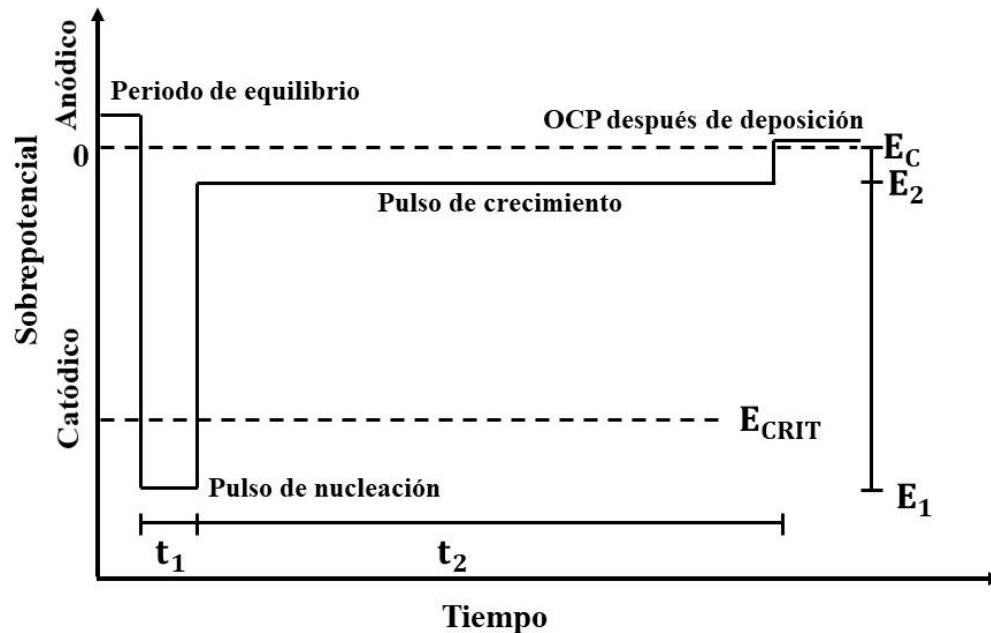


Figura 1. Representación esquemática del método de doble pulso potenciostático usado para depositar nanopartículas metálicas. Adaptado de (Hernández-Santos, González-García, & García, 2002).

#### 1.4 Identificación del estado de oxidación de nanopartículas y micropartículas

El estado de oxidación de micropartículas y nanopartículas de plata tradicionalmente se determina por XPS y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (Sun, Li, Cao, Zhang, & Wang, 2006). Sin embargo, las técnicas electroquímicas ofrecen una alternativa asequible para identificar el estado de oxidación en plata, el reto es encontrar una manera de inmovilizar las

partículas en la superficie de un electrodo y establecer las condiciones experimentales adecuadas para realizar la medición.

**1.4.1 Electrodo de pasta de carbono.** Estos electrodos son elaborados con polvo de grafito de alta pureza y un aglomerante no conductor. Una de sus características más importantes es su fácil modificación, basta con agregar material sólido pulverulento en la preparación de la pasta y dispersarlo homogéneamente para dar lugar a un electrodo de pasta de carbono que contiene las partículas sólidas inmovilizadas en su superficie (Grygar, Marken, Schröder, & Scholz, 2002). Estos electrodos tienen la ventaja de generar una corriente de fondo baja, una amplia ventana de potencial, la capacidad de miniaturización, además de una fácil preparación y renovación de la superficie para realizar una nueva medida (Wang, Naser, Angnes, Wu, & Chen, 1992).

**1.4.2 Ecuación de Nernst.** Esta ecuación describe el equilibrio termodinámico de un par redox (ec. 2), con la condición de que para soluciones diluidas la actividad del oxidante (*Ox*) y/o reductor (*Red*) después de la doble capa sea igual a su actividad en el seno de la solución (ec. 3) (Janata & Josowicz, 1997). Así, se tienen en cuenta las variaciones de potencial entre el electrolito ( $\phi_s$ , solución) en cercanías a la fase metálica y el electrodo ( $\phi_M$ , fase metálica) (ec. 4) (Vidal-Iglesias, Solla-Gullón, Rodes, Herrero, & Aldaz, 2012)



$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (3)$$

donde,  $E^0$  es el potencial del equilibrio estándar del par redox, R la constante universal de los gases, T la temperatura en escala absoluta, n el número de electrones, F es la constante de Faraday ( $96472 \text{ C mol}^{-1}$ ), 2,303 es un factor de conversión para expresar al  $\log_{10}$  en lugar del  $\ln$ ,  $a_o$  la actividad química del oxidante y  $a_R$  la actividad del reductor.

En el caso del par redox  $Ag^+/Ag$ , la actividad química de los iones plata para soluciones diluidas es aproximada a la concentración molar de los iones en solución, y la actividad de la plata metálica al ser una fase pura distinta al de la solución es igual a uno; así, a 298,15 K el equilibrio termodinámico se expresa en la ec. 4.

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log[Ag^+] \quad (4)$$

A partir de medidas de potencial a circuito abierto (OCP), las cuales se realizan en ausencia de una corriente neta a través del circuito externo de una celda electroquímica, es posible determinar el valor  $E_{Ag^+/Ag}$  (ec. 5) registrando la diferencia entre  $\phi_s$  y  $\phi_M$  respecto a un electrodo de referencia ( $\phi_{M,ref}$ ) (Vidal-Iglesias, *et al.*, 2012).

$$E_{Ag^+/Ag} = (\phi_M - \phi_{M,ref}) = (\phi_M - \phi_{sol}) + (\phi_{sol} - \phi_{sol,ref}) + (\phi_{sol,ref} - \phi_{M,ref}) \quad (5)$$

asumiendo que la diferencia de potencial de unión líquida ( $\phi_{sol} - \phi_{sol,ref}$ ) es aproximadamente cero, entonces se tiene que

$$E_{Ag^+/Ag} = (\phi_M - \phi_{M,ref}) = (\phi_M - \phi_{sol}) - (\phi_{M,ref} - \phi_{sol,ref}) \quad (6)$$

Por tanto, es factible que relacionado las mediciones de OCP a través de la ecuación de Nernst se logre identificar la naturaleza química de micropartículas y nanopartículas de plata sobre un electrodo. La medición del OCP puede realizarse con un CPE que contenga las micropartículas y nanopartículas a estudiar y un electrodo de referencia, sumergidos en un electrolito que contenga  $Ag^+$ . De esta manera, el potencial del par redox  $Ag^+/Ag$  que se establece entre estos dos electrodos puede ser medido con un electrómetro (Vidal-Iglesias, *et al.*, 2012).

Por otra parte, si se realiza una medida de OCP y simultáneamente se ilumina la interfase electrodo/electrolito sería posible distinguir entre la respuesta de micropartículas y nanopartículas

metálicas o de óxidos metálicos, ya que los óxidos al ser semiconductores pueden ser excitados bajo una iluminación de energía adecuada (Berglund, *et al.*, 2016).

Otro conjunto de técnicas electroquímica que permite estudiar procesos de oxidación y reducción están agrupadas en el concepto de voltamperometría. Estas técnicas registran la dependencia de las respuestas de corriente respecto a variaciones de potenciales aplicados en el tiempo, en una celda electroquímica. Las medidas por voltamperometría permiten estudiar el comportamiento electroquímico de las reacciones de transferencia de carga en un electrodo de trabajo (Gunasingham & Ang, 1985).

Unas de las técnicas voltamperométrica comúnmente utilizadas es la voltamperometría cíclica, esta técnica permite realizar barridos lineales de potencial en dirección positiva o negativa; según sea la dirección de aplicación del potencial se observan respuestas de corriente, que en el caso de una reacción de oxidación o reducción se registra generalmente señales en forma de un pico (Svancara, Kalcher, Walcarius, & Vytras, 2012). En el caso que se requiera caracterizar un óxido de plata el barrido debe iniciarse en dirección negativa, y así es posible registrar la reducción de dicho óxido, en caso contrario, si se desea caracterizar un material en estado metálico el barrido debe iniciarse en dirección positiva, y así se registra la oxidación de la plata u otro metal de interés (Elgrishi, *et al.*, 2017).

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo general

Establecer mediante técnicas electroquímicas o fotoquímicas un método que permita identificar el estado de oxidación de Ag en sistemas de micropartículas y nanopartículas.

### 2.2 Objetivos específicos

- Determinar mediante técnicas electroquímicas o fotoquímicas el estado de oxidación de plata en muestras de nanopartículas y micropartículas de naturaleza conocida, usando electrodos de pasta de carbono.
- Validar el método de identificación del estado de oxidación con el que se obtengan mejores resultados y probar su eficacia con una muestra de un fotocatalizador heteroestructurado que contenga nanopartículas de Ag.

## 3 Metodología experimental

Para la preparación de todas las soluciones se utilizó agua desionizada (18,2 M $\Omega$ ) y sustancias químicas grado reactivo. Para realizar las mediciones electroquímicas y fotoquímicas se utilizó un potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT302N con el software Nova 1,11, una celda electroquímica convencional donde se acoplaron un electrodo de referencia Ag/AgCl (3,0 M KCl) ( $E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{NHE}} + 0,210 \text{ V}$ ), una barra de grafito de alta pureza como electrodo auxiliar y un electrodo de trabajo elaborado a base de pasta de carbono. Todas las soluciones fueron

desoxigenadas con agitación e inyección de N<sub>2</sub> durante 25 min. Las mediciones fueron realizadas por triplicado.

### 3.1 Preparación de electrodos y electrodeposición de nanopartículas

**3.1.1 Preparación de electrodos de pasta de carbono.** Se prepararon electrodos con una proporción 70:30 en peso grafito (Alfa Aesar de ultra alta pureza) /aceite de silicón ( $C_7H_8OSi, \rho_{25^\circ C} = 0,963 \text{ g/cm}^3$ ), mezclando durante 1 h en un mortero ágata 500 mg de grafito y 223  $\mu\text{L}$  de aceite de silicón. La pasta de carbono se empacó en una jeringa de insulina de 1 mL, y se dejó reposar durante 24 h. De manera similar se prepararon CPE con micropartículas de plata, para este caso se conservó la proporción 70:30 en peso sólidos:líquido, de tal manera que para el grafito y las micropartículas se estableció una proporción 95:5 en peso grafito:micropartículas de Ag. Así, se esparcieron homogéneamente 25 mg de micropartículas de Ag (99,9% de pureza, <44  $\mu\text{m}$ , Anexo A) sobre 475 mg grafito en un mortero ágata, donde fueron mezclados hasta obtener una mezcla homogénea. De igual forma, se preparó un CPE con nanopartículas de plata electrodepositadas sobre nanopartículas core-shell de SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> suministrado por el Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN) de la Universidad Industrial de Santander.

**3.1.2 Electrodeposición de nanopartículas de Ag.** Con el fin de determinar los parámetros para realizar la electrodeposición de nanopartículas de plata sobre un CPE mediante la técnica de doble pulso potencioestático, a partir de una solución 0,01 M AgNO<sub>3</sub>, 0,1 M KCN y 0,1 M NaNO<sub>3</sub> (pH ajustado a 10 con KOH), se realizó un estudio de potenciales de inversión mediante voltamperometría cíclica. Así, se eligieron los potenciales (vs Ag/AgCl)  $E_1 = -1,27 \text{ V}$  y  $E_2 = -1,00 \text{ V}$ , los cuales fueron mantenidos sobre un CPE durante 200 ms y 90 ms, respectivamente.

**3.1.3 Oxidación electroquímica de partículas de Ag.** Con el fin de determinar el potencial para oxidar micro y nanopartículas de plata dispersas en un CPE se obtuvo su comportamiento voltamperométrico en una solución 1,0 M NaOH. Así, las partículas de Ag se oxidaron electroquímicamente manteniendo durante 180 s un pulso de potencial de 0,340 V y 0,320 V (vs Ag/AgCl) sobre las micro y nanopartículas de Ag dispersas en un CPE, respectivamente.

### **3.2 Determinación del estado de oxidación de micropartículas y nanopartículas de plata**

Para estudiar el equilibrio del par redox  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  se realizaron mediciones de OCP en la oscuridad, utilizando CPE con micro y nanopartículas de Ag en contacto con 4 soluciones de  $\text{AgNO}_3$  de concentración  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  M. La fuerza iónica de las soluciones se mantuvo constante ajustando la concentración de iones nitrato en 0,1 M adicionando  $\text{NaNO}_3$ . Para determinar la desviación estándar de las medidas de OCP se empleó el estadístico t-student. Por otra parte, la foto respuesta de las micropartículas oxidadas de Ag dispersas en un CPE fueron obtenidas en una cavidad oscura utilizando un LED rojo (1,98 eV) y una solución 0,1 M KOH. Para estudiar el comportamiento electroquímico de micro y nanopartículas de plata, se realizaron medidas de voltamperometría cíclica ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) tanto en dirección positiva como negativa en una solución 0,1 M KOH.

### **3.3 Morfología de las muestras**

La morfología de las partículas de plata fue observada con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (QUANTA FEG 650), empleando un voltaje de aceleración de 20 kV,

mientras que la morfología de las partículas de  $\text{SnO}_2@ \text{TiO}_2\text{-Ag}$  fue observada con un microscopio electrónico de barrido.

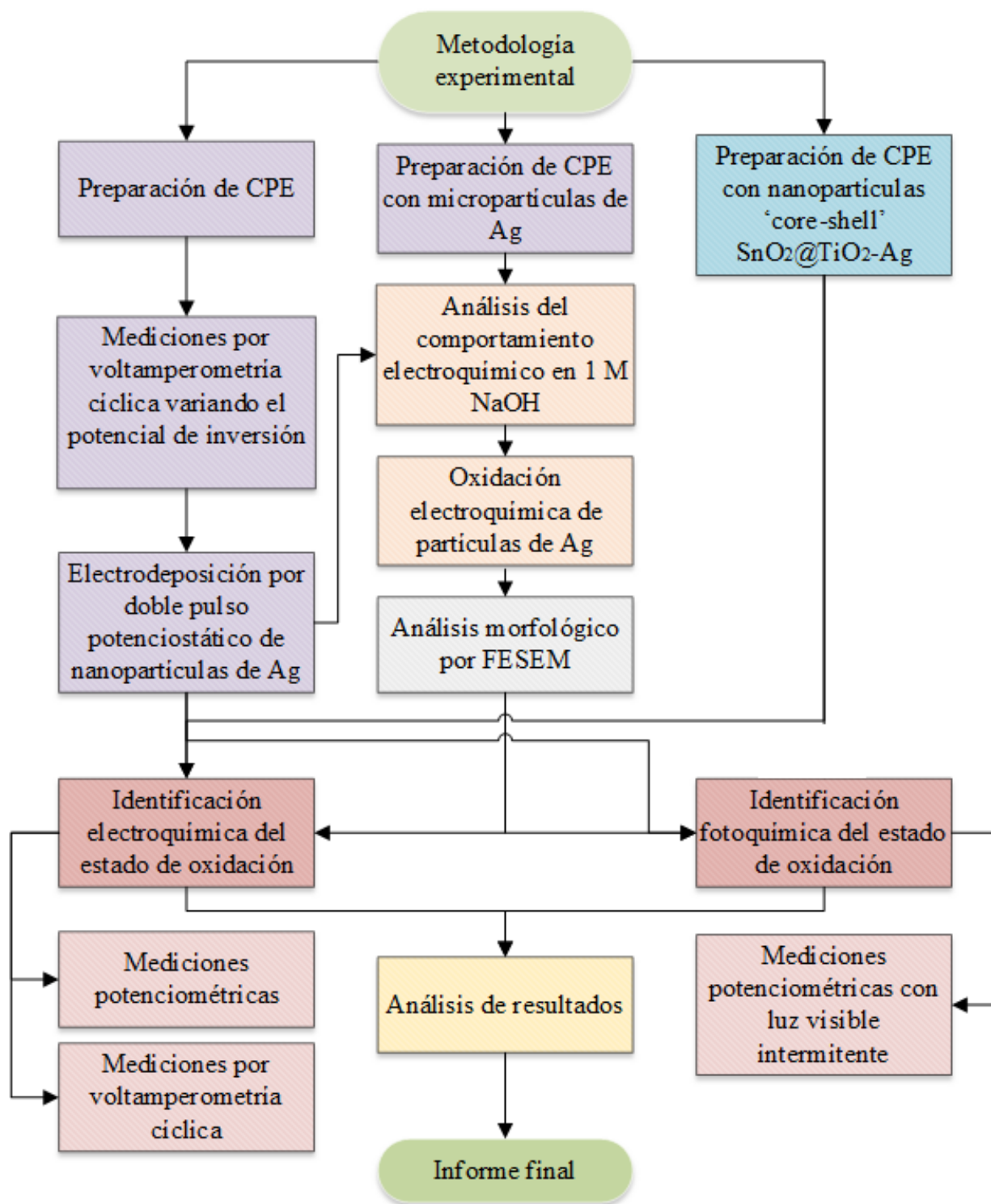


Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología experimental.

## 4 Resultados y discusión

Debido a la dificultad para adquirir nanopartículas de Ag, así como micro y nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , estas fueron en el primer caso obtenidas in situ sobre la superficie de un CPE, mientras que los óxidos fueron obtenidos oxidando electroquímicamente partículas de Ag (Apéndice A).

### 4.1 Identificación electroquímica de los estados de oxidación de plata particulada

**4.1.1 Micropartículas.** Con el propósito de establecer si es posible identificar el estado de oxidación de micropartículas de Ag y  $\text{Ag}_2\text{O}$  se obtuvo su comportamiento electroquímico por voltamperometría cíclica. En las Figuras 3 y 4 se muestra el comportamiento electroquímico de las partículas de Ag prístinas y oxidadas electroquímicamente en una solución 0,1 M KOH.

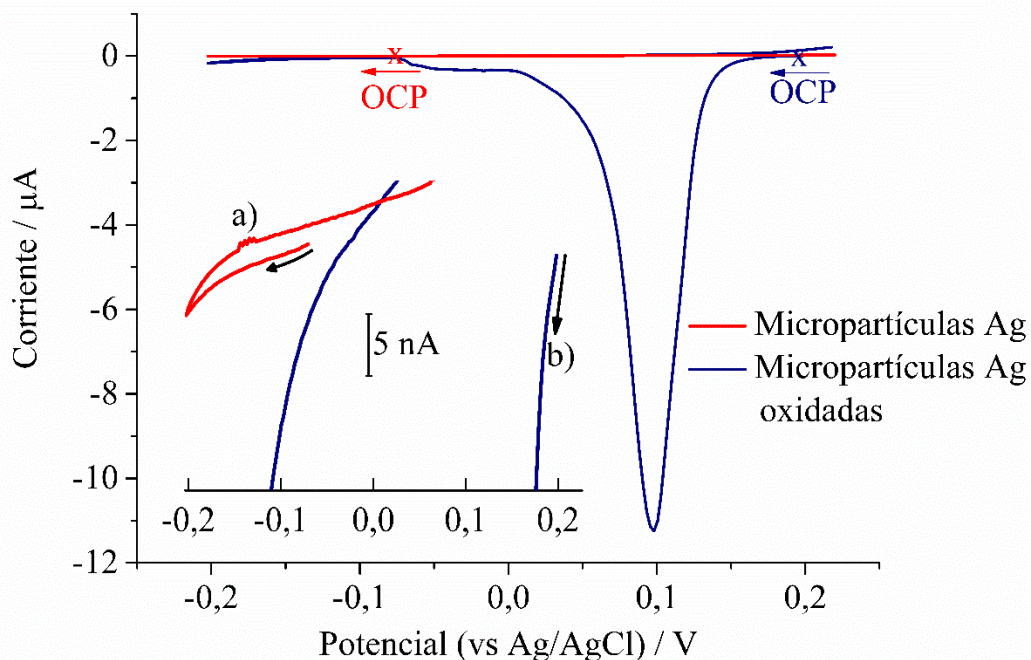
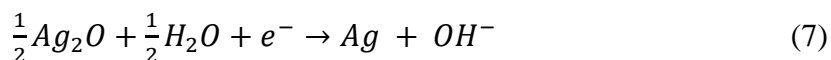


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos representativos ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en dirección negativa de micropartículas de plata a) metálicas y b) oxidadas dispersadas en un electrodo de pasta de carbono. Electrolito soporte: 0,1 M KOH.

El OCP de las partículas oxidadas es alrededor de 0,27 V más positivo que el de las partículas metálicas, lo cual indica que las partículas están oxidadas. La curva voltamperométrica para las micropartículas de Ag no registra ningún pico de reducción cuando el barrido es iniciado en dirección negativa, debido a que estas se encuentran en su forma más reducida,  $Ag^0$ . En contraste, para las micropartículas de Ag oxidadas se presentó un pico agudo de reducción  $C_1$  correspondiente a la reducción de  $Ag_2O$  (Fletcher, *et al.*, 1983). Por tanto, a través de los procesos de reducción es posible identificar la plata en estado de oxidación 0 y +1.

El comportamiento electroquímico de las micropartículas de Ag obtenido en dirección positiva, el cual se muestra en la Figura 4, es similar al descrito en el Apéndice A, lo que muestra que es también posible identificarlas a través de su oxidación sucesiva a  $Ag_2O$  y  $Ag_2O_3$ . En el caso de las partículas de  $Ag_2O$  no se registró el pico  $A_1$ , ya que este corresponde a la oxidación de Ag metálica en  $Ag_2O$  (ec. 7).



**4.1.2 Nanopartículas.** En la Figura 5 se muestran que, a diferencia del comportamiento electroquímico de las micropartículas en dirección positiva (Figura 4), para las nanopartículas metálicas se presentaron solamente el prepico y pico de oxidación  $A_1$ , los cuales están relacionados con la oxidación de Ag metálica (ec. 7 y Apéndice A). El proceso de oxidación de Ag registrado en el pico  $A_1$  fue confirmado por el correspondiente pico de reducción  $C_1$ . La discrepancia entre las respuestas electroquímicas de las micro y nanopartículas de plata se puede atribuir a que estas últimas presentan un comportamiento inusual debido a su tamaño, como ha sido informado previamente (Giovanni & Pumera, 2012).

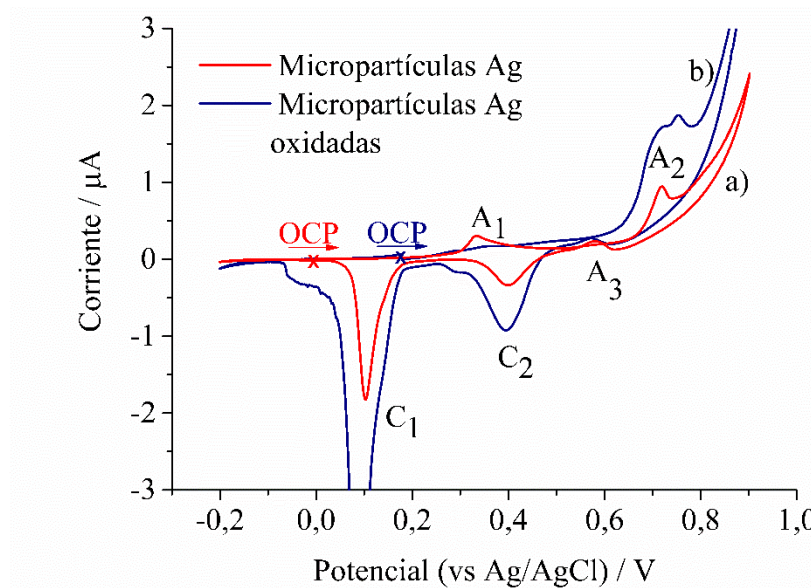


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos representativos ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en dirección positiva de micropartículas de plata a) metálicas y b) oxidadas dispersadas en un electrodo de pasta de carbono. Electrolito soporte: 0,1 M KOH.

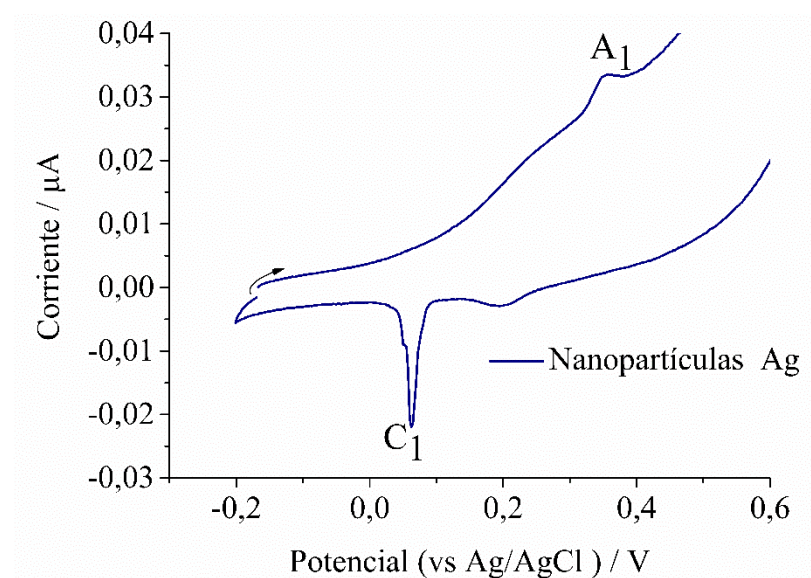


Figura 5. Voltamperograma cíclico representativo ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenido en dirección positiva para nanopartículas de plata metálicas dispersadas en un electrodo de pasta de carbono. Electrolito soporte: 0,1 M KOH.

En la Figura 6 se muestra el comportamiento representativo de las nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{O}$  cuando son reducidas. En el voltamperograma iniciado en dirección negativa se registra un pico de reducción con un potencial de inicio en 0,05 V, lo que muestra la reducción de  $\text{Ag}_2\text{O}$  (ec. 7); sin embargo, el potencial de inicio es 0,08 V menos positivo que el determinado para las micropartículas. Esto se debe a la diferente en energía libre superficial debido al tamaño nanométrico de las partículas (Brainina, Galperin, & Vikulova, 2012). además, es importante resaltar que las altas corrientes obtenidas para las nanopartículas (2 órdenes de magnitud mayor que para las micropartículas) se debe a la gran área superficial de estas en la superficie del electrodo posiblemente incrementada debido a la naturaleza porosa del  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

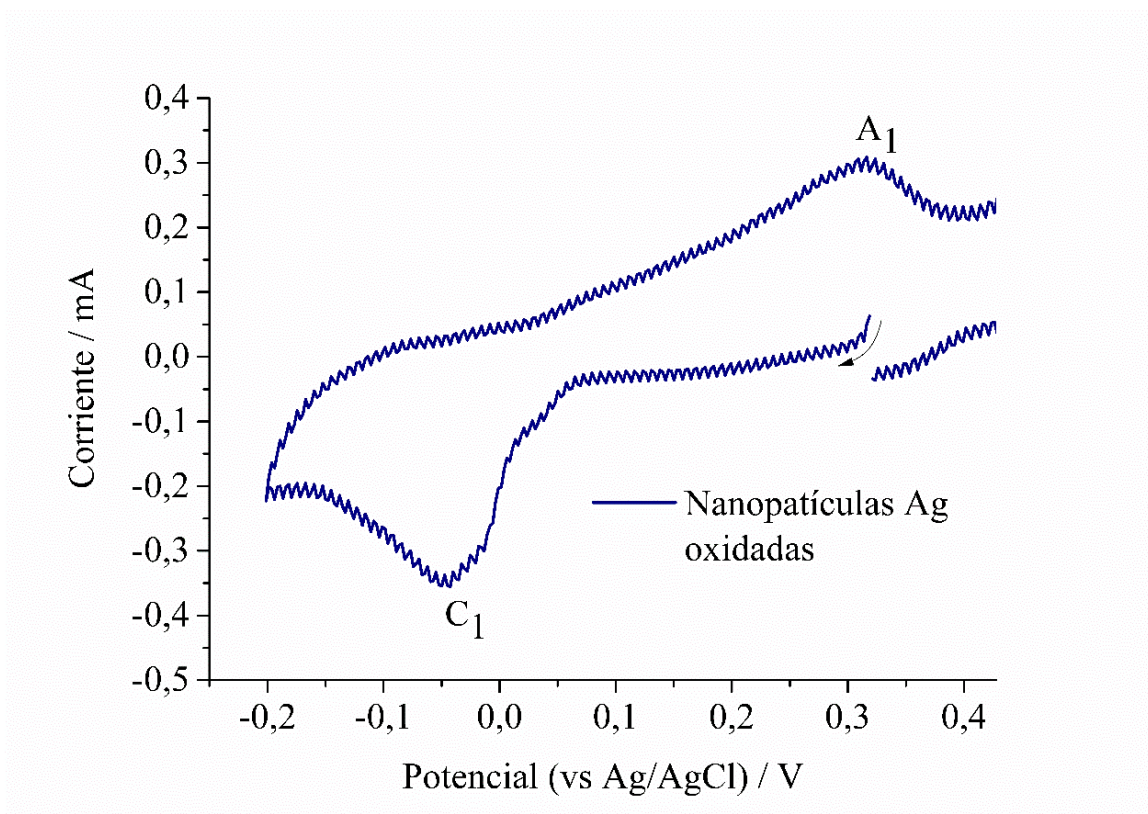


Figura 6. Voltamperograma cíclico representativo ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenido en dirección negativa para nanopartículas de plata metálicas dispersadas en un electrodo de pasta de carbono. Electrolito soporte: 0,1 M KOH.

## 4.2 Identificación potenciométrica de los estados de oxidación de plata particulada

Alternativamente, para determinar si es posible determinar a través de la ecuación de Nernst los estados oxidación de plata microparticulada, se realizaron medidas de OCP vs tiempo de la diferencia de potencial entre las micropartículas dispersas en un CPE y soluciones de diferente concentración de  $\text{Ag}^+$  medidas con un electrodo de referencia. En la Figura 7 se muestran las medidas de OCP para el par redox micropartículas de  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ , en general los valores de potencial son estables a lo largo de tiempo; además, los potenciales son cada vez más positivos conforme aumenta la concentración de iones  $\text{Ag}^+$  en la solución, mientras que las medidas obtenidas para el CPE sin partículas metálicas en las soluciones de mayor concentración ( $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  M  $\text{Ag}^+$ ) presentan un comportamiento oscilatorio y en general no siguen un orden como el mostrado en los sistemas  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ . En la Tabla 1 se presentan los valores experimentales promedio del OCP del par  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  para las distintas concentraciones de  $\text{Ag}^+$  contrastados contra los valores determinados con la ecuación de Nernst (ec. 4). Se observa que existe una estrecha correspondencia entre las medidas de OCP y los valores de potencial calculados para las concentraciones  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}^+$ , por lo que los potenciales redox del par  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  pueden ser usados para determinar el estado de oxidación de la plata metálica.

En el caso de las medidas de OCP con las nanopartículas de Ag dispersas en el CPE (Figura 8), estas son similares a las obtenidas en un CPE sin nanopartículas, y además los valores medidos no corresponden con aquellos calculados con la ecuación de Nernst. Esto muestra que cuando se tienen nanopartículas la ecuación de Nernst tiene una limitación, similar a lo que ocurre con la solución  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}^+$ , como se describe más abajo.

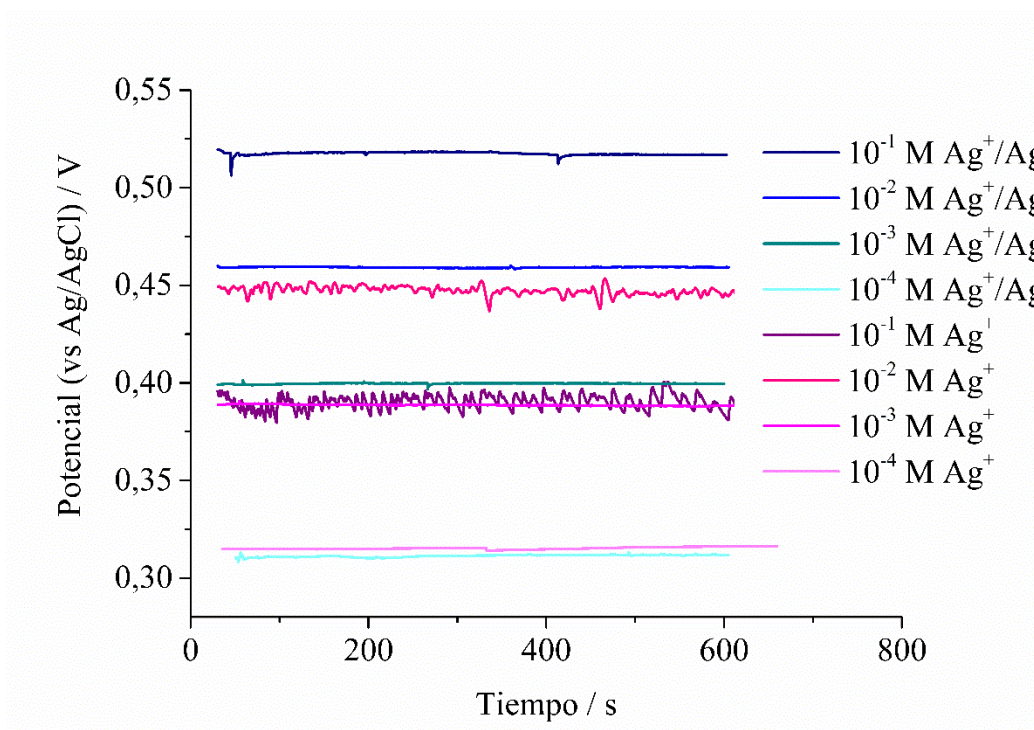


Figura 7. Medidas de potencial de circuito abierto para micropartículas de Ag dispersas sobre un electrodo de pasta de carbono ( $Ag^+/Ag$ ) en contacto con soluciones  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  M de  $Ag^+$ . También se muestran las medidas realizadas sobre un electrodo de pasta de carbono en contacto con diferentes concentraciones de  $Ag^+$  en solución indicadas en la figura.

### 4.3 Limitaciones de la ecuación de Nernst

En la Figura 7 se observa que los valores del OCP de las micropartículas de plata dispersas en el CPE en contacto con la solución  $10^{-4}$  M  $Ag^+$  son similares a los valores de un CPE sin micropartículas de plata, y además estos valores se encuentran alejados de aquellos calculado por a la ecuación Nernst (Tabla 1).

Tabla 1. Valores experimentales del OCP y calculados por la ecuación de Nernst para micropartículas (mAg) y nanopartículas (nAg) dispersados en un CPE en soluciones de  $\text{Ag}^+$ .

$[\text{Ag}^+]$ $\text{molL}^{-1}$	Electrodo	OCP $\text{mV (vs Ag/AgCl)}$	Valor calculado $\text{mV (vs Ag/AgCl)}$
$10^{-1}$	CPE	$391 \pm 5,8$	530
	nAg	$391 \pm 0,8$	
	$\mu\text{Ag}$	$520 \pm 3,9$	
$10^{-2}$	CPE	$446 \pm 0,8$	470
	nAg	$447 \pm 3,3$	
	$\mu\text{Ag}$	$460 \pm 3,3$	
$10^{-3}$	CPE	$382 \pm 0,8$	410
	nAg	$382 \pm 3,3$	
	$\mu\text{Ag}$	$399 \pm 0,4$	
$10^{-4}$	CPE	$315 \pm 3,3$	335
	$\mu\text{Ag}$	$311 \pm 0,8$	

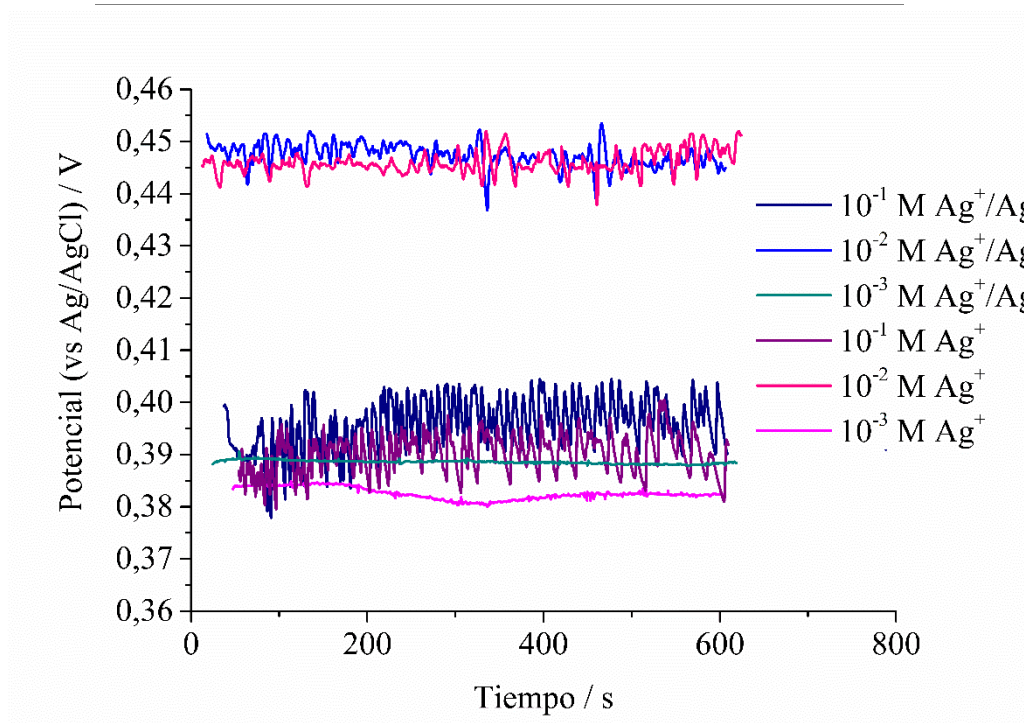


Figura 8. Medidas de potencial de circuito abierto para nanopartículas de plata electrodepositadas sobre pasta de carbono ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ), y un electrodo de pasta de carbono en contacto con diferentes concentraciones de  $\text{Ag}^+$  en solución indicadas en la figura.

Con la finalidad de explicar este comportamiento en la solución diluida, se aplicó el límite a la parte logarítmica de la ecuación de Nernst (ec. 4) cuando la concentración de iones de plata en solución tiende a cero (ec. 8).

$$\lim_{[Ag^+] \rightarrow 0^+} \log[Ag^+] = -\infty \quad (8)$$

El límite anterior tiende a  $-\infty$ , lo cual se observa claramente en la Figura 9, en la cual se evidencia que para concentraciones menores que  $10^{-3}$  M la curva se comporta asintóticamente, lo que explica la falta de validez de aplicación de la ecuación de Nernst para la concentración  $10^{-4}$  M  $Ag^+$ . De la misma manera, cuando las partículas de Ag tienen tamaño nanométrico su comportamiento en las distintas soluciones de  $Ag^+$  es similar al de un electrodo sin nanopartículas de Ag, lo cual muestra que la ecuación de Nernst no es capaz de describir el comportamiento termodinámico de nanopartículas.

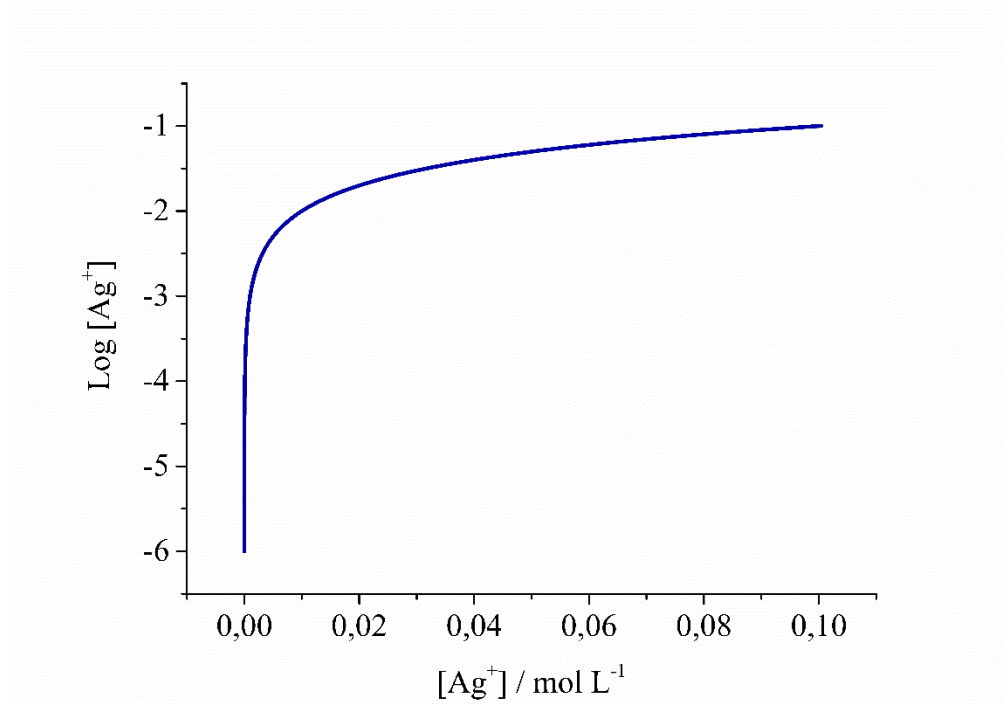
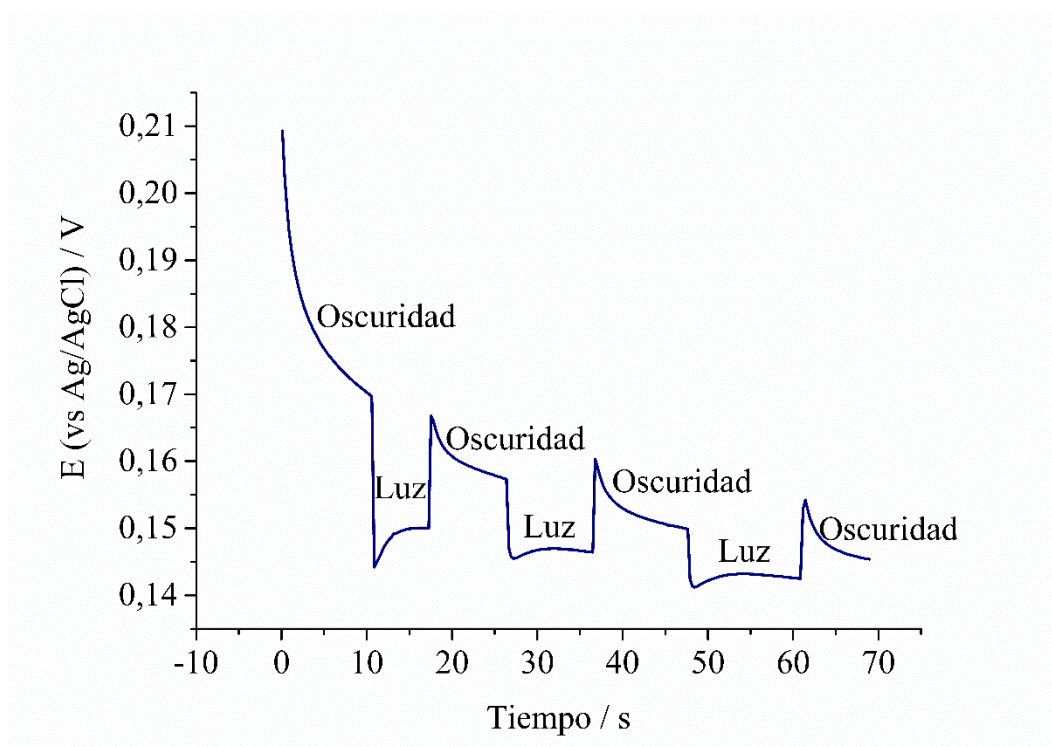


Figura 9. Gráfica del logaritmo de la concentración de plata en solución.

#### 4.4 Identificación fotoquímica de los estados de oxidación de plata particulada

En la Figura 10 se muestra la medición del OCP bajo irradiación intermitente de las micropartículas oxidadas con luz visible. Cuando el sistema es iluminado, ocurren cambios abruptos hacia valores de potencial menos positivos, mientras que cuando la luz es apagada el sistema tiende a alcanzar los valores de OCP en la oscuridad.



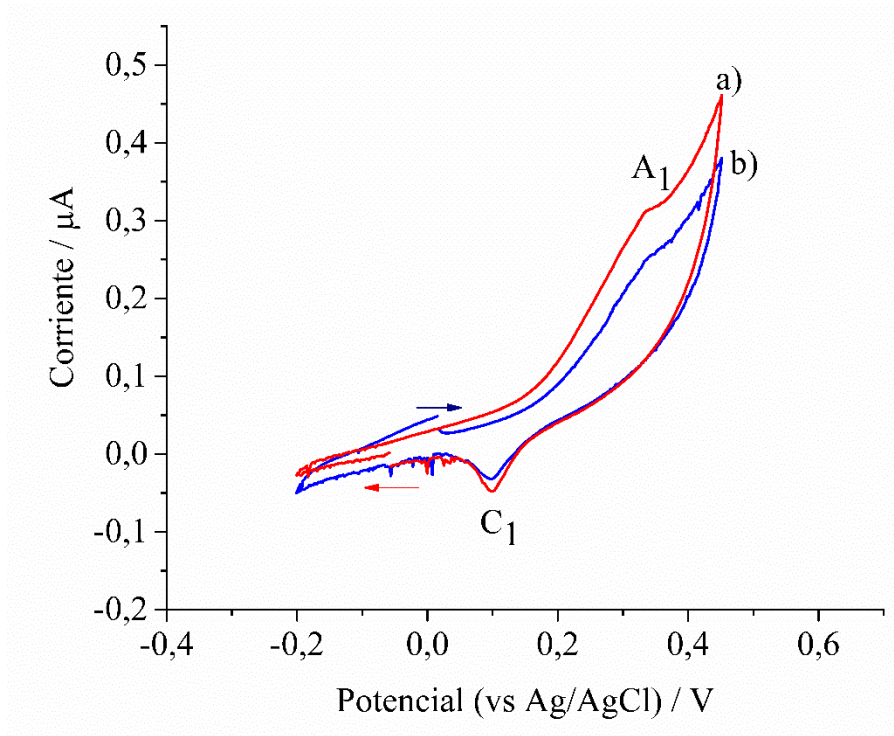
*Figura 10.* Comportamiento del potencial de circuito abierto de micropartículas de plata oxidadas sobre un electrodo de pasta de carbono en contacto con una solución 0,1 M KOH durante ciclos intermitentes en la oscuridad e irradiación con luz visible de 1,98 eV de energía.

Los cambios en el potencial antes descritos muestran el comportamiento semiconductor del óxido de plata formado en la superficie de las micropartículas de plata. El comportamiento antes descrito es característico de un semiconductor tipo n; sin embargo, en la literatura se informa que

el  $\text{Ag}_2\text{O}$  tiene una semiconductividad tipo p (Amaechi, 2015). Esta discrepancia entre el resultado obtenido y el informado en la literatura posiblemente se debe a que el espesor de la capa de óxido es similar al de la región del espacio carga (Ramírez-Ortega, Meléndez, Acevedo-Peña, González, & Arroyo, 2014). A pesar de lo antes mencionado, es posible discriminar fotoquímicamente entre partículas de Ag en estado de oxidación 0 y +1 debido a que las primeras no presentan una respuesta ante la irradiación con luz. Es importante mencionar que las nanopartículas oxidadas electroquímicamente no presentaron respuesta bajo iluminación.

#### **4.5 Identificación electroquímica del estado de oxidación de nanopartículas de Ag en un fotocatalizador**

Con la finalidad de mostrar la utilidad del método desarrollado, se identificó el estado de oxidación de plata en partículas semiconductoras tipo 'core-shell' de  $\text{SnO}_2@ \text{TiO}_2$  (Apéndice B), las cuales fueron depositadas usando un agente reductor de origen natural con la finalidad de ser usado como un cocatalizador, para mejorar el rendimiento cuántico de los procesos de transferencia de carga en la degradación de contaminantes orgánicos (Kamat, 2012). En la Figura 11 se muestra la curva voltamperométrica iniciada en dirección positiva, la cual presenta el pico característico  $A_1$  de la oxidación de Ag a  $\text{Ag}_2\text{O}$  (ec. 7) y su correspondiente reducción (pico  $C_1$ ), lo que muestra que las nanopartículas depositadas son de plata metálica. Esto demuestra la eficacia del método aquí presentado para identificar el estado de oxidación de nanopartículas de Ag depositadas sobre óxidos fotocatalizadores.



*Figura 11.* Voltamperogramas cíclicos representativos ( $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos en dirección negativa a) y positiva b) para nanopartículas de Ag depositadas sobre partículas semiconductoras tipo 'core-shell' de  $\text{SnO}_2@ \text{TiO}_2$  dispersas en un electrodo de pasta de carbono. Electrolito soporte: 0,1 M KOH.

## 5 Conclusiones

Para determinar el estado de oxidación de Ag en forma de micropartículas y nanopartículas, estas fueron dispersadas en electrodos de pasta de carbono y su comportamiento electroquímico y fotoquímico fue estudiado. La técnica más eficaz para identificar los estados de oxidación de plata 0 (Ag metálica) y +1 (Ag<sub>2</sub>O) es la voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup> utilizando 0,1 M KOH como electrolito soporte.

Las medidas potenciométricas en la oscuridad (OCP) solo son útiles para sistemas en los que se cumple la ecuación de Nernst (ya que esta se deriva a partir de variables macroscópicas): micropartículas de plata y concentraciones mayor a 10<sup>-3</sup> M Ag<sup>+</sup>. Por otra parte, las medidas fotoquímicas (OCP con luz) permiten identificar si las partículas de Ag se encuentran oxidadas, ya que estas presentan un comportamiento característico de un semiconductor.

El método propuesto es capaz de identificar el estado de oxidación de nanopartículas de Ag en una muestra de un fotocatalizador SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> en que la plata se encuentra en una cantidad de 0,016 % en peso en la pasta de carbono.

## 6 Recomendaciones

Comprobar la validez de la metodología aquí propuesta en otros sistemas particulados que contengan Ag o Ag<sub>2</sub>O.

Determinar el tamaño de partícula a partir del cual la ecuación de Nernst es válida.

### Referencias bibliográficas

- Amaechi, I. C. (2015). In-Situ Deposition, Optical Characterization and Bandgap Shift of AgO Thin Films. *Chemistry and Materials Research*, 7(1), 1-7.
- Baltruschat, H., & Vielstich, W. (1983). On the mechanism of silver dissolution and deposition in aqueous KCN-KCl electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 154(1-2), 141-153.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (Vol. 2). Nueva York, Estados Unidos de América: Wiley.
- Brainina, K. Z., Galperin, L. G., & Vikulova, E. V. (2012). Electrochemistry of metal nanoparticles: the effect of substrate. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(7), 2357-2363.
- Cao, G. (2004). *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Londres, Inglaterra: Imperial college press.
- Cho, E. J., Holback, H., Liu, K. C., Abouelmagd, S. A., Park, J., & Yeo, Y. (2013). Nanoparticle characterization: state of the art, challenges, and emerging technologies. *Molecular Pharmaceutics*, 10(6), 2093-2110.
- Escamilla-Hernandez, M., Meléndez, A. M., & González, I. (2008) La influencia de la adsorción del ion cianuro y la disociación química del ion complejo en la electrodeposición de cianocomplejos de plata. *1st Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society*. Conferencia llevada a cabo en el XXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Ensenada, México.

- Fletcher, S., Halliday, C. S., Gates, D., Westcott, M., Lwin, T., & Nelson, G. (1983). The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 159(2), 267-285.
- Giovanni, M., & Pumera, M. (2012). Size dependant electrochemical behavior of silver nanoparticles with sizes of 10, 20, 40, 80 and 107 nm. *Electroanalysis*, 24(3), 615-617.
- Gorer, S., Liu, H., Stiger, R., Zach, M., Zoval, J., & Penner, R. (2001). Electrodeposition of Metal Nanoparticles on Graphite and Silicon. En D. L. Fedlheim, & Foss, C. A (Ed.). *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications* (pp. 237-260). Nueva York, Estados Unidos de America: Marcel Dekker.
- Grygar, T., Marken, F., Schröder, U., & Scholz, F. (2002). Electrochemical analysis of solids. A review. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 67(2), 163-208.
- Gunasingham, H., & Ang, K. P. (1985). Voltammetry as a model for teaching chemical instrumentation. *Journal of Chemical Education*, 62(7), 610-612.
- Hernández-Santos, D., González-García, M. B., & García, A. C. (2002). Metal-nanoparticles based electroanalysis. *Electroanalysis* 14(18), 1225-1235.
- Innocenti, M., Zafferoni, C., Lavacchi, A., Becucci, L., Di Benedetto, F., Carretti, E., ... & Foresti, M. L. (2014). Electroactivation of microparticles of silver on glassy carbon for oxygen reduction and oxidation reactions. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(7), D3018-D3024.
- International Union of Pure and Applied Chemistry. (2014). *Compendium of chemical terminology* gold book (pp. 928). Recuperado de: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.681.2291&rep=rep1&type=pf>.

- Ivanova, O. S., & Zamborini, F. P. (2009). Size-dependent electrochemical oxidation of silver nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(1), 70-72.
- Kamat, P. V. (2012). Manipulation of charge transfer across semiconductor interface. A criterion that cannot be ignored in photocatalyst design. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *3*(5), 663-672.
- Masa, J., Batchelor-McAuley, C., Schuhmann, W., & Compton, R. G. (2014). Koutecky-Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: electrocatalysis or misinterpretation. *Nano Research*, *7*(1), 71-78.
- Matijević, E. (1989). Fine particles: Science and technology. *MRS bulletin*, *14*(12), 18-22.
- Michailova, E., Milchev, A., & Lacmann, R. (1996). Electrochemical growth of single metal and alloy clusters—III. Potentiostatic conditions: Experimental. *Electrochimica Acta*, *41*(2), 329-335.
- Moulder, J. (1992). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. En J. Chastain, & R. C. King (Ed.), Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation.
- Navrotsky, A. (2011). Nanoscale effects on thermodynamics and phase equilibria in oxide systems. *Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, *12*(12), 2207-2215.
- Okumu, F., & Matoetoe, M. (2016). Electrochemical characterization of silver-platinum various ratio bimetallic nanoparticles modified electrodes. *Journal of Nano Research*, *44*, 114-125.
- Oliveira, C. P., Freitas, R. G., Mattoso, L. H., & Pereira E. C. (2008). Nanostructured Materials Synthesized Using Electrochemical Techniques. En A. Eftekhari (Ed.), *Nanostructured materials in electrochemistry* (pp. 117-174). Weinheim, Alemania: WILEY-VCH.

- Phung, X., Groza, J., Stach, E. A., Williams, L. N., & Ritchey, S. B. (2003). Surface characterization of metal nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*, 359(1-2), 261-268.
- Pinzón, E. (2017). *Fabricación electroquímica de nanoanillos de Se alrededor de nanopartículas de CuO* (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Ramírez-Ortega, D., Meléndez, A. M., Acevedo-Peña, P., González, I., & Arroyo, R. (2014). Semiconducting properties of ZnO/TiO<sub>2</sub> composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity. *Electrochimica Acta*, 140, 541-549.
- Rodriguez-Sanchez, L., Blanco, M. C., & Lopez-Quintela, M. A. (2000). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(41), 9683-9688.
- Sandmann, G., Dietz, H., & Plieth, W. (2000). Preparation of silver nanoparticles on ITO surfaces by a double-pulse method. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491(1-2), 78-86.
- Scanlon, M. D., Peljo, P., Méndez, M. A., Smirnov, E., & Girault, H. H. (2015). Charging and discharging at the nanoscale: Fermi level equilibration of metallic nanoparticles. *Chemical Science*, 6(5), 2705-2720.
- Staikov, G., Lorenz, W. J. (1998). Electrochemistry and Nanotechnology. En W. J. Lorenz, & W. Plieth (Ed.), *Electrochemical nanotechnology: In-situ local probe techniques at electrical interfaces* (pp. 13-26). Weinheim, Alemania: WILEY-VCH
- Stonehart, P., & Portante, F. P. (1968). Potentiodynamic examination of surface processes and kinetics for the Ag<sub>2</sub>O/AgO/OH<sup>-</sup> system. *Electrochimica Acta*, 13(8), 1805-1814.
- Svancara, I., Kalcher, K., Walcarius, A., & Vytras, K. (2012). *Electroanalysis with carbon paste electrodes* (pp. 1-70). Boca Raton, Estados Unidos de América: CRC Press.

- Švancara, I., Walcarius, A., Kalcher, K., & Vytřas, K. (2009). Carbon paste electrodes in the new millennium. *Open Chemistry*, 7(4), 598-656.
- Trans Tech Publications. Ferrando, R., Jellinek, J., & Johnston, R. L. (2008). Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108(3), 845-910.
- Ueda, M., Dietz, H., Anders, A., Knepe, H., Meixner, A., & Plieth, W. (2002). Double-pulse technique as an electrochemical tool for controlling the preparation of metallic nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 48(4), 377-386.
- Vidal-Iglesias, F. J., Solla-Gullón, J., Rodes, A., Herrero, E., & Aldaz, A. (2012). Understanding the Nernst equation and other electrochemical concepts: An easy experimental approach for students. *Journal of Chemical Education*, 89(7), 936-939.
- Wang, J., Naser, N., Angnes, L., Wu, H., & Chen, L. (1992). Metal-dispersed carbon paste electrodes. *Analytical Chemistry*, 64(11), 1285-1288.
- Yao, N., & Wang, Z. L. (Eds.). (2005). *Handbook of microscopy for nanotechnology*. Boston, Estados Unidos de América: Kluwer academic publishers.

## Apéndice

### Apéndice A. Síntesis de partículas de Ag y su oxidación.

**Preparación in situ de nanopartículas de Ag.** Con la finalidad de obtener nanopartículas de Ag sobre la superficie de un CPE, se realizó una electrodeposición de estas por el método de doble pulso potenciales. En la Figura A1 se muestra el comportamiento electroquímico del  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  (que es la especie predominante en la solución acuosa, Figura A2), obtenido a diferentes potenciales de inversión.

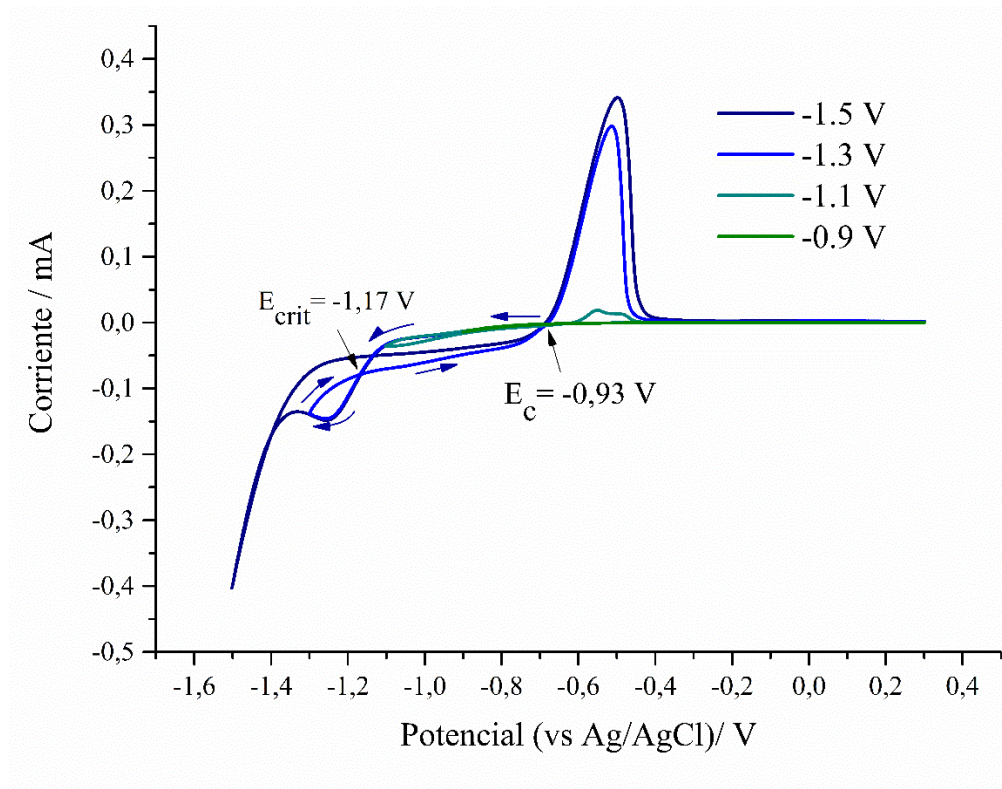


Figura A1. Voltamperogramas cíclicos ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenidos sobre un electrodo de pasta de carbono en una solución 0,01 M  $\text{AgNO}_3$  en 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  y 0,1 M KCN.

Tras iniciar el barrido de potencial en sentido negativo, se observa un pico  $I_c$  asociado a la reducción del  $Ag(CN)_2^-$  (ec. 1a), cuando el barrido se invierte en  $-1,3$  V se observan dos sobrecruces en la curva voltamperométrica. El primero de ellos ubicado a  $-1,17$  V es conocido como potencial crítico de nucleación, en el cual se electrodepositan los primeros núcleos de plata sobre la superficie del CPE mediante un mecanismo controlado por difusión; mientras que el segundo sobrecruce, denominado potencial de crecimiento  $E_c$ , se encuentra ubicado cerca del potencial formal de equilibrio (Escamilla-Hernandez, Meléndez, & González, 2008).

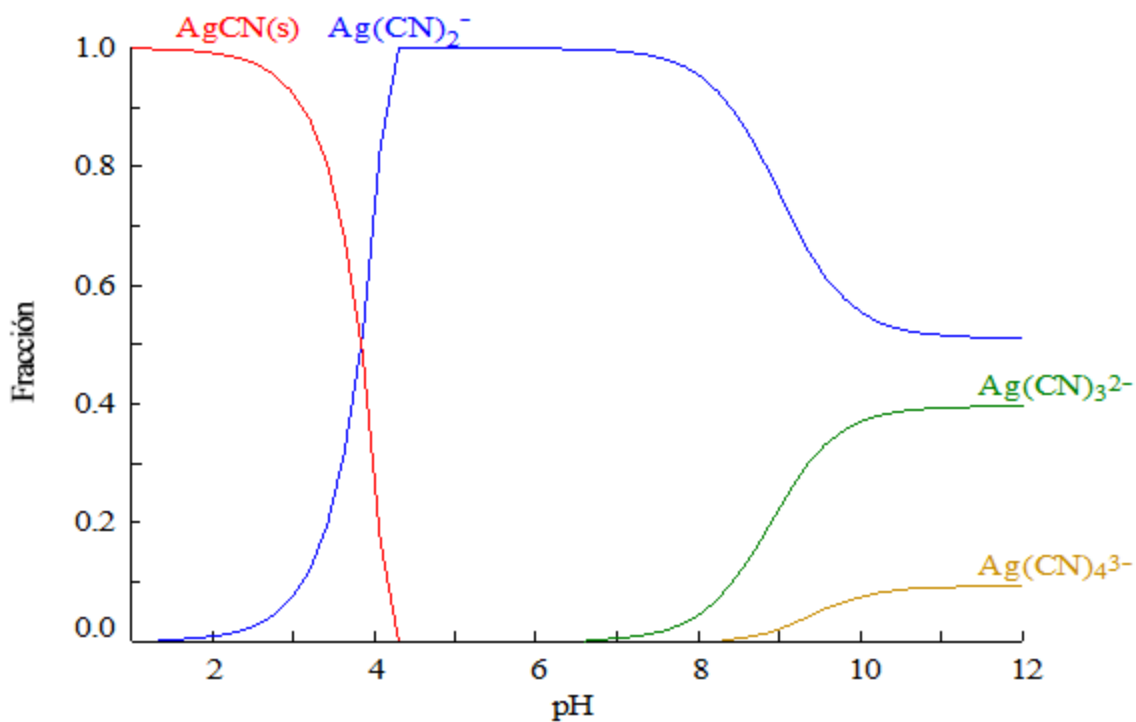
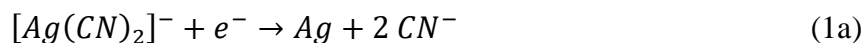
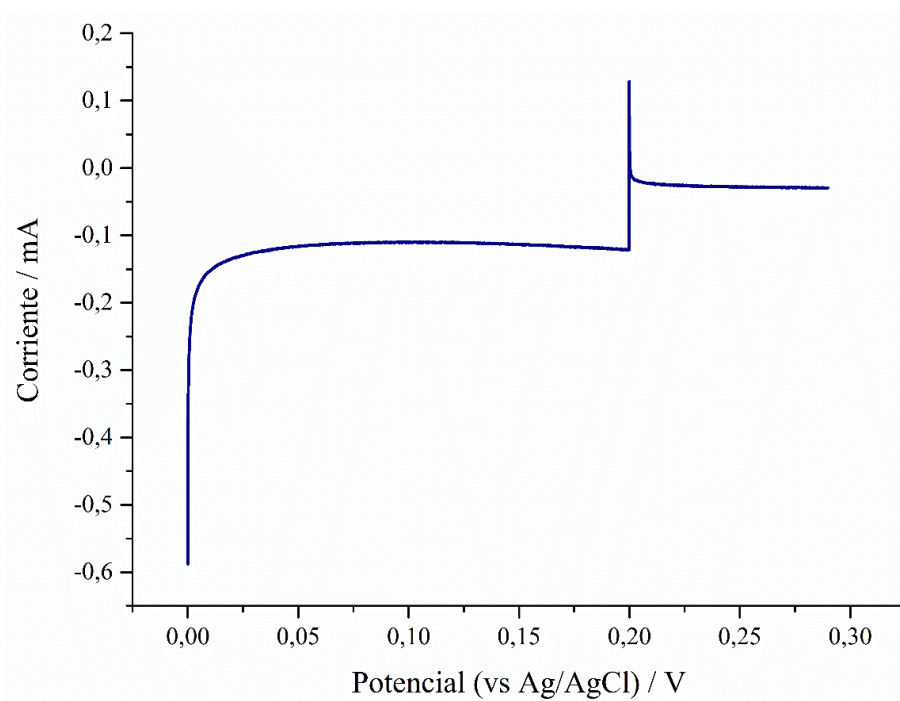


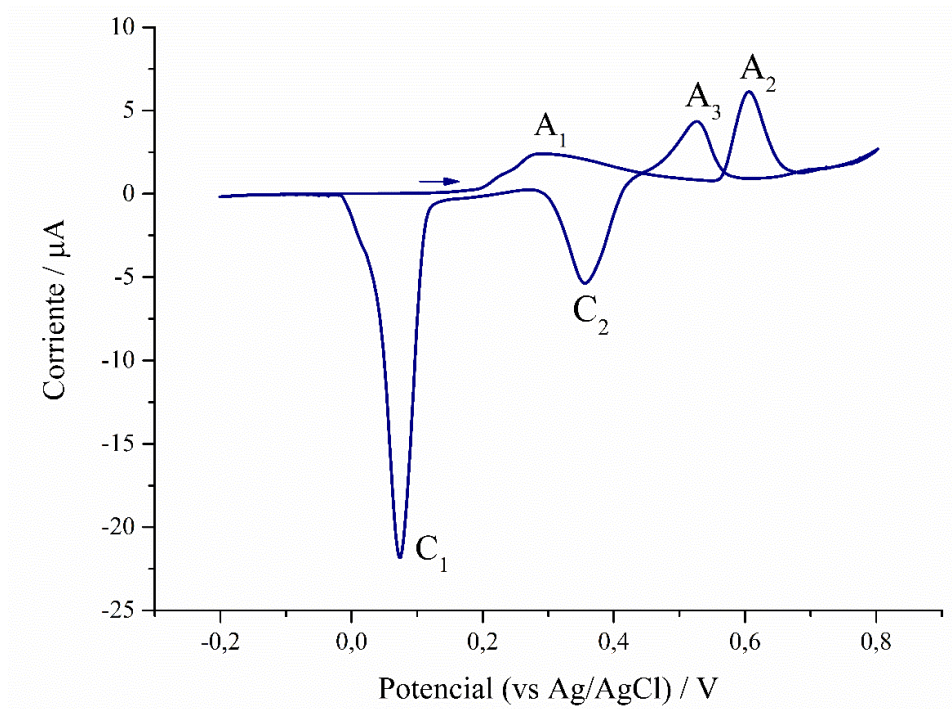
Figura A2. Diagrama de distribución de especies para 10 mM Ag(I) y 0,1 M CN<sup>-</sup>.

A partir de los potenciales de nucleación crítico y de crecimiento se establecieron las condiciones para la electrodeposición de las nanopartículas de plata por doble pulso potenciales. En la Figura A3 se presenta el transitorio de corriente resultado de imponer dos pulsos sucesivos de potencial, el primero de ellos ubicado en  $-1,27$  V usado para obtener los núcleos metálicos, mientras que el segundo ubicado en  $-1,00$  V fue usado para aumentar el tamaño de los núcleos. Las líneas verticales corresponden a las corrientes de carga capacitiva, mientras que los transitorios de corrientes que se obtienen durante la mayor parte del tiempo de la aplicación de los pulsos de potencial son característicos de procesos de nucleación y crecimiento. Además de obtener nanopartículas metálicas de Ag, estas fueron oxidadas electroquímicamente a un potencial de  $0,32$  V (vs Ag/AgCl) para obtener nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , tal y como se describe para las micropartículas en la siguiente sección.



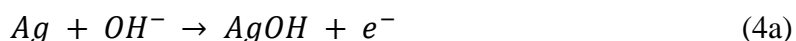
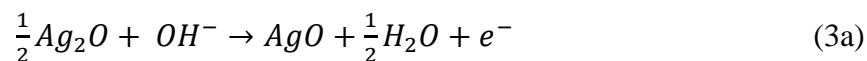
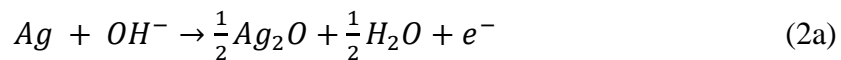
*Figura A3.* Cronoamperograma de doble pulso de potencial usado para depositar nanopartículas de Ag sobre un electrodo de pasta de carbono. El primer potencial fue impuesto en  $-1,27$  V (vs Ag/AgCl) durante 200 ms y el segundo en  $-1,00$  V (vs Ag/AgCl) durante 90 ms.

**Oxidación de micropartículas de Ag.** Micropartículas de plata comerciales (Anexo A) fueron oxidadas superficialmente manteniendo un pulso de potencial constante en el electrodo, con la finalidad de elegir este potencial, se obtuvo el comportamiento electroquímico de las micropartículas de Ag dispersas en un CPE. En la Figura A4 se muestra el voltamperograma obtenido en una solución 1,0 M NaOH, iniciado el barrido de potencial en dirección positiva se registran dos picos de oxidación, A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>, los cuales corresponden a la formación de Ag<sub>2</sub>O y AgO (ec. 2a y 3a), mientras que el prepico A<sub>1</sub> se atribuye a la formación de AgOH (ec. 4a) y el pico A<sub>3</sub> posiblemente a la formación de Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Stonehart & Portante, 1968).



*Figura A4.* Voltamperograma representativo ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtenido en 1,0 M NaOH para micropartículas de plata dispersas en un electrodo de pasta de carbono.

A partir de los resultados obtenidos se oxidaron las micropartículas de plata manteniendo un potencial constante de 0,34 V (vs Ag/AgCl) durante 180 segundos, mientras que las nanopartículas se obtuvieron a un potencial de 0,32 V.



**Morfología de las partículas de plata.** Con el objetivo de observar la morfología de las partículas de plata dispersas sobre los CPE, estas fueron observadas mediante microscopia electrónica de barrido. En la Figura A5 se muestran las micrografías de las micropartículas de plata comerciales utilizadas. Las partículas menores a 0,5 micrómetros presentan aglomeraciones (Figura A5a) y en general tienen una forma esférica y su superficie es rugosa (Figura A5b). En general las micropartículas de Ag se encuentran bien dispersas en la superficie del electrodo (A5c), sin embargo, las partículas aglomeradas no pudieron ser separadas durante el proceso de homogenización de la pasta (A5c, d). Sin embargo, en la figura A6a se muestra que las micropartículas de plata oxidadas electroquímicamente presentan una distribución homogénea de las micropartículas sobre la superficie del electrodo. En el caso de las nanopartículas de plata metálica depositadas electroquímicamente y oxidadas no fue posible observarlas con el microscopio, posiblemente debido a que su tamaño es menor de 30 nm.

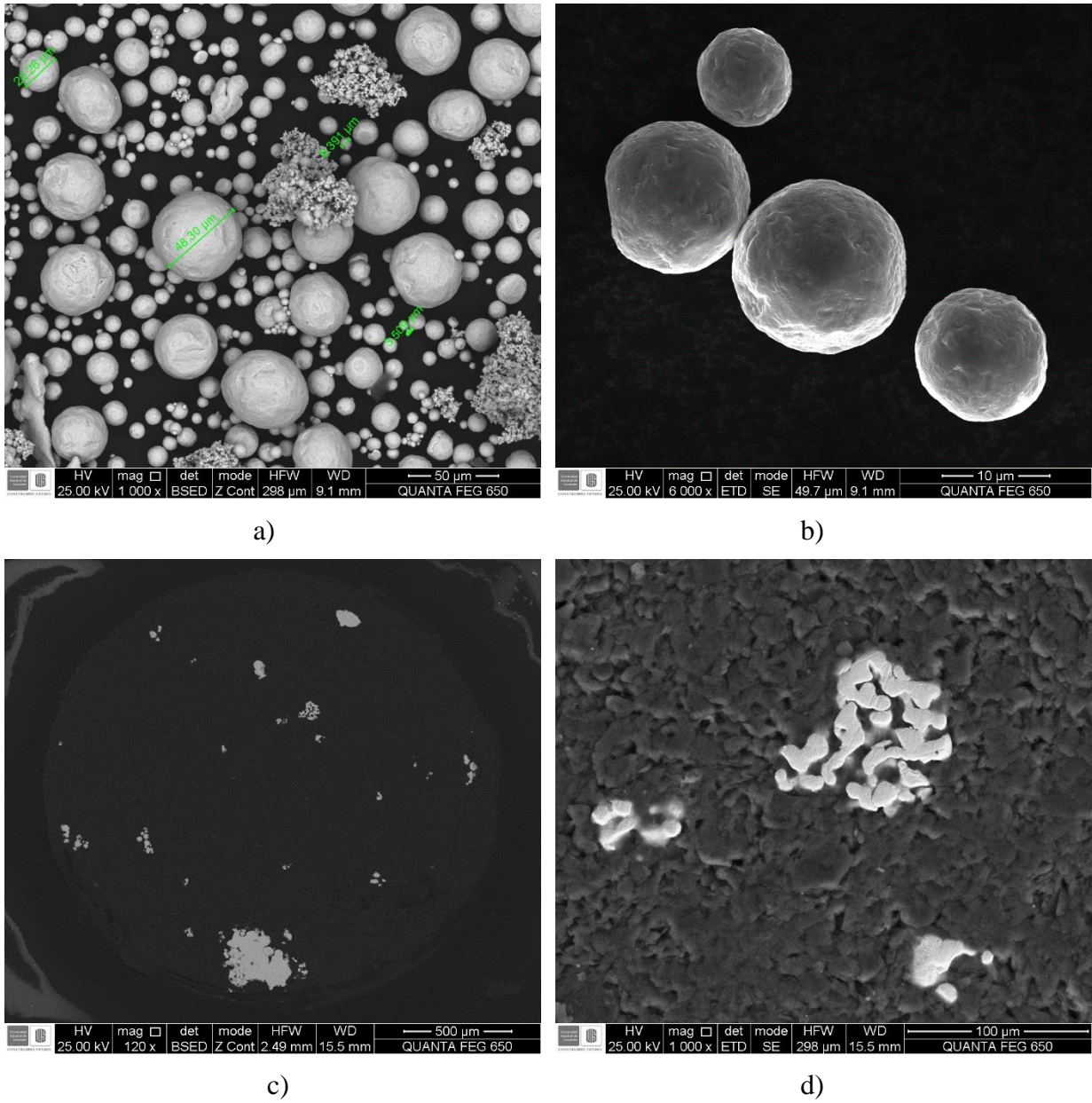
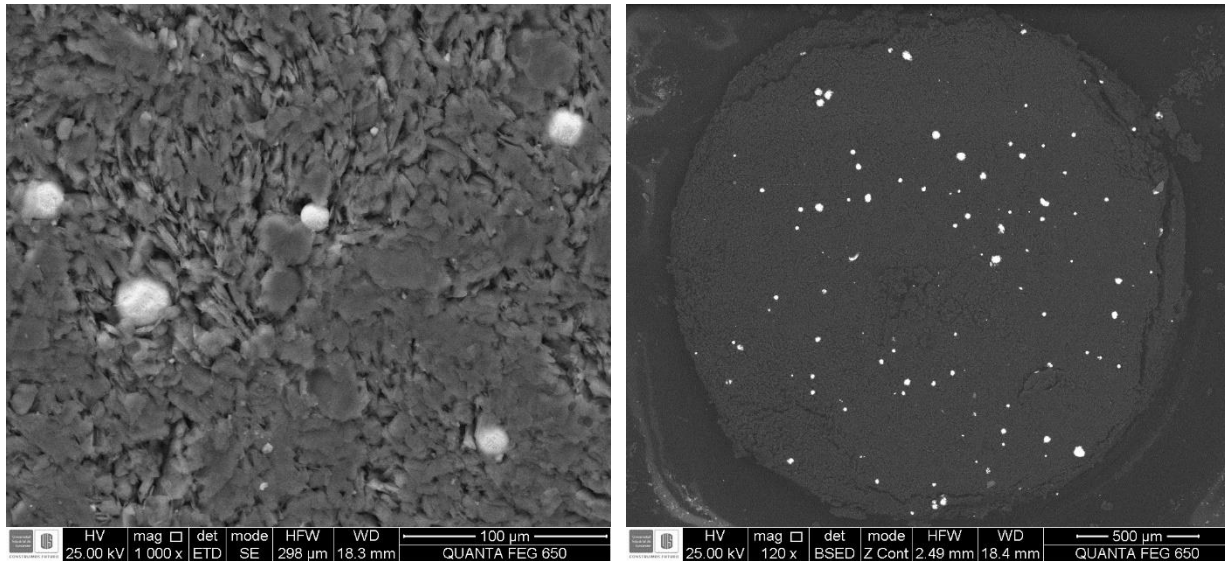


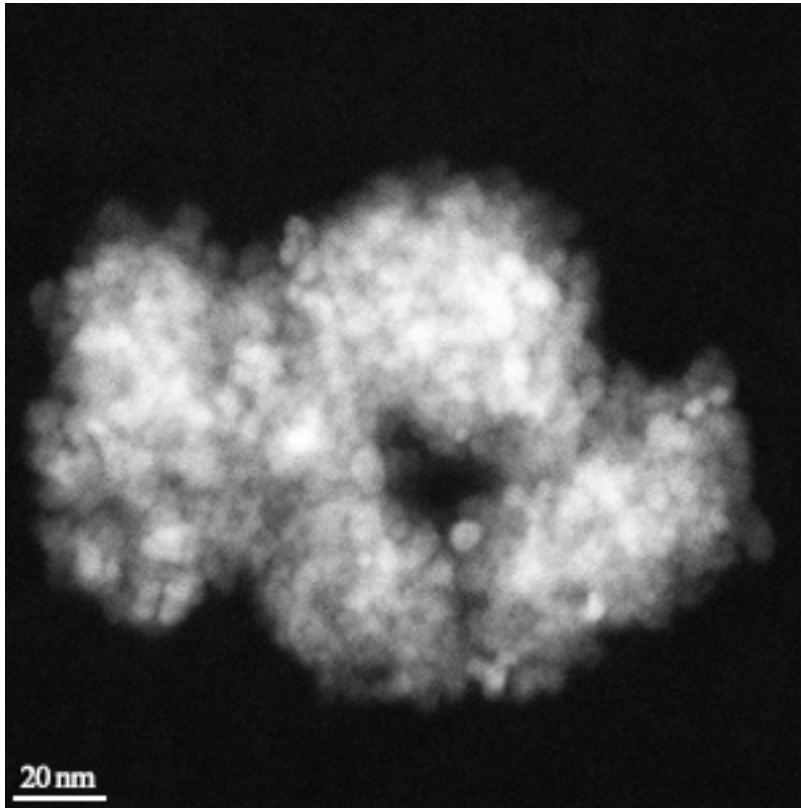
Figura A5. Micrografías obtenidas por FESEM de micropartículas de plata comerciales (a,b) y (c,d) dispersas en un electrodo de pasta de carbono.



a)

b)

*Figura A6.* Micrografías obtenidas por FESEM de micropartículas de plata comerciales oxidadas superficialmente sobre un electrodo de pasta de carbono. a) 1000x y b) 120 x.

**Apéndice B. Microscopia de partículas del catalizador tipo ‘core-shell’ SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-Ag**

*Figura B1.* Imagen de microscopía electrónica de transmisión de un fotocatalizador de SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-Ag.