

**ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE TRANSFERENCIA ELECTRÓN/ION EN
ELECTRODOS MODIFICADOS CON HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES**

MARÍA LUCÍA ARCE PIMIENTO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIAS DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

**ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE TRANSFERENCIA ELECTRÓN/ION EN
ELECTRODOS MODIFICADOS CON HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES**

MARÍA LUCÍA ARCE PIMIENTO

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniera Metalúrgica

Director

Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes

Doctor en Ciencias Químicas.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIAS DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2014

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi familia por el apoyo incondicional y desinteresado que me brindaron durante esta gran etapa de enriquecimiento, ¡los amo!

Agradezco de corazón a mi profesor y director Ángel Meléndez, me siento privilegiada de haber compartido, para mí, con el mejor maestro, por transmitir su conocimiento y a la vez su gran calidad humana. Gracias por depositar su confianza en mí y por la paciencia a lo largo de este proyecto. Un placer haberlo conocido.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	11
2. ANTECEDENTES.....	12
2.1 Estructura cristalina.....	12
2.2 Intercambio aniónico.....	13
2.3 Estudios electroquímicos	14
1. OBJETIVOS	17
1.1 Objetivo general	17
1.2. Objetivos específicos	17
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	18
3.1 Reactivos y soluciones	18
3.2 Preparación de los LDH	18
3.3 Medidas electroquímicas.....	18
3.4 Preparación de los electrodos.....	19
3.5 Obtención de las muestras intercaladas para las medidas de difracción	20
3.6 Difracción de rayos X	20
3.7 Microscopia electrónica de barrido y análisis químico.....	21
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
4.1 Intercalación electroquímica de aniones	23
4.2 Caracterización de los materiales antes y después de la intercalación electroquímica.....	24
4.3 Medidas de potencial de circuito abierto	28
4.4 Difracción de rayos X	29
4.5 Microscopía electrónica de barrido	31
5. CONCLUSIONES	33
6. RECOMENDACIONES	34
REFERENCIAS	35
BIBLIOGRAFIA	39

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación de la estructura laminar de un LDH.....	12
Figura 2. Espacio interlaminar de diferentes especies aniónicas interlaminares.	13
Figura 3. Técnica de abrasión y celda electroquímica utilizada en la intercalación de los LDH conteniendo Zn, para su posterior recolección y caracterización por difracción de rayos X.	20
Figura 4. Voltamperogramas cíclicos ($v = 10 \text{ mV/s}$) obtenidos en una solución 0.1 M NaOH para a) un CPE sin LDH y los compuestos laminares b) MgAl, c) ZnAl y d) MgZnAl dispersos en CPE. Las mediciones se presentan por triplicado.....	23
Figura 5. Metodología de intercalación aniónica y caracterización de los LDH ZnAl y MgZnAl inmovilizados en un PIGE: a) aplicación de un pulso de potencial de -1.5 V durante 300 segundos en una solución de 0.25M Na ₂ SO ₄ en 0.1M NaOH, b) lavado del electrodo y c) inmersión del electrodo de trabajo en una nueva celda con una solución 0.1 M NaOH para la caracterización voltamperométrica.....	24
Figura 6. Transitorios de corriente obtenidos al aplicar un pulso de potencial de -1.5 V durante 300 segundos a los compuestos a) ZnAl y b) MgZnAl, inmovilizados por abrasión sobre la superficie de un PIGE, e inmersos en una solución acuosa 0.25 M Na ₂ SO ₄ en 0.1 M NaOH.	25
Figura 7. Voltamperogramas cíclicos ($v = 10\text{mV/s}$) de los LDH intercalados con aniones CO ₃ ²⁻ a) ZnAl y b) MgZnAl inmovilizados sobre un PIGE, obtenidos i) inmediatamente después de ser sumergidos en una solución 0.1 M NaOH y ii) después de 4.5 h de estar en contacto con 0.1 M NaOH.	26
Figura 8. Voltamperogramas cíclicos ($v = 10\text{mV/s}$) de los LDH a) ZnAl y b) MgZnAl inmovilizados sobre un PIGE modificados potencioestáticamente en 0.25 M Na ₂ SO ₄ + 0.1 M NaOH (ver Figura 5), y caracterizados i) inmediatamente después de ser sumergidos en una solución 0.1 M NaOH y ii) después de 4.5 h de estar en contacto con 0.1 M NaOH.	27

Figura 9. Medidas de potencial de circuito abierto registradas inmediatamente después de la inmersión de los electrodos en una solución 0.1 M de NaOH durante 4.5 horas: a) electrodo de pasta de carbono sin LDH, compuestos intercalados con aniones CO_3^{2-} b) ZnAl/CO_3 , c) MgZnAl/CO_3 , y los correspondientes LDH modificados electroquímicamente d) MgZnAl y e) ZnAl/intercalado	29
Figura 10. Patrones de difracción de rayos X antes (morado) y después de modificación electroquímica (azul) de los LDH a) ZnAl y b) MgZnAl	30
Figura 11. Micrografías FESEM (1000x) y análisis químico de la muestra MgZnAl antes y después de la modificación electroquímica.	31
Figura 12. Micrografías FESEM (60000x) y análisis químico de la muestra ZnAl antes y después de la modificación electroquímica.	32

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE TRANSFERENCIA ELECTRÓN/ION EN ELECTRODOS MODIFICADOS CON HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES.*

AUTOR: María Lucía Arce Pimiento**

PALABRAS CLAVES: Reacciones de intercalación, electroquímica de estado sólido, voltamperometría cíclica, electrodos basados en carbono, intercambio iónico.

CONTENIDO: Tres hidróxidos dobles laminares MgZnAl-, ZnAl- y MgAl-LDH se prepararon por el método de coprecipitación. Su comportamiento electroquímico se investigó dispersándolos en electrodos de pasta de carbono CPE, e inmovilizándolos en la superficie de un electrodo de grafito impregnado con parafina PIGE. Las medidas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría muestran que el Zn(II) en los sitios octaédricos de las capas laminares es electroactivo, y que el grado de transformación de sus proceso redox electroquímicos dependen del tipo de ion intercalado. Manteniendo un pulso de potencial constante en el electrodo Zn-LDH a -1.5 V vs Ag/AgCl/KCl(3 M) durante 300 s, se realizó la desintercalación/intercalación electroquímica de aniones carbonato CO_3^{2-} , sulfato SO_4^{2-} e hidroxilo OH^- en el espacio interlaminar de los LDH. La reactividad electroquímica de los distintos materiales en polvo se caracterizó por voltamperometría cíclica en una solución 0.1 M de NaOH en función del tiempo de inmersión de los electrodos. Además, se caracterizaron los sólidos electrosintetizados y los materiales de partida por difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido de emisión de campo. La morfología de cada LDH conteniendo Zn es distinta, en el caso del compuesto MgZnAl se observan partículas aglomeradas, mientras que en el caso del compuesto ZnAl la morfología es hexagonal. En este último compuesto el proceso de preparación llevó a la formación de barras de ZnO, las cuales también son identificadas por voltamperometría y difracción de rayos X.

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director. Prof. Dr. Angel M. Meléndez Reyes.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF ELECTRON/ION TRANSFER REACTIONS ON MODIFIED ELECTRODES WITH LAYERED DOUBLE HYDROXIDES.*

AUTHOR: María Lucía Arce Pimiento**

KEYWORDS: Intercalation reactions, solid state electrochemistry, cyclic voltammetry, electrodes based on carbon, ionic exchange.

DESCRIPTION: Three layered double hydroxides MgZnAl-, ZnAl- y MgAl-LDH were prepared by coprecipitation method. Their electrochemical behavior was investigated by dispersing of LDHs in carbon paste electrodes CPE, and by immobilizing on the surface of a paraffin impregnated graphite electrode PIGE. Measurements of cyclic voltammetry and chronoamperometry shows that Zn(II) is electroactive on the octahedral sites of laminar layers, and the extent of the electrochemical redox process depends on the type of intercalated ion. Holding the Zn-LDH electrode at a constant potential of -1.5 V vs $\text{Ag/AgCl/KCl}(3\text{ M})$ during 300 s , electrochemical desintercalation/intercalation of carbonate CO_3^{2-} , sulfate SO_4^{2-} and hydroxide OH^- anions was performed on the interlaminar space of the LDH. Electrochemical reactivity of different powder materials was characterized by cyclic voltammetry in 0.1 M NaOH solution in function of immersion time of the electrodes. Besides, electrosynthesized solids and pristine materials were characterized by X ray diffraction and field emission scanning electron microscopy. Morphology of each LDH containing Zn is different, in the case of MgZnAl agglomerate particles were observed, while in the case of ZnAl the morphology is hexagonal. In this later compound, the preparation process led to formation of ZnO rods, which are identified by voltammetry and X-ray diffraction.

* Degree Project.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Advisor. Dr. Ángel M. Meléndez Reyes.

INTRODUCCIÓN

Los hidróxidos dobles laminares (LDH, por sus siglas en inglés) son un tipo de arcillas o materiales tipo hidrotalcita que se conocen desde hace más de 150 años. En las últimas dos décadas el interés en estos materiales se ha incrementado debido a sus propiedades fisicoquímicas de intercalación de aniones, su facilidad de síntesis, su fácil manipulación y bajo costo [1]. Estos materiales son de interés tecnológico por sus potenciales aplicaciones como retardantes del fuego, antiácidos, liberadores de fármacos, aditivos para disminuir la corrosión, catalizadores, absorbentes, sensores electroquímicos, entre otros [2].

A pesar que su utilidad ha sido probada, algunos aspectos como a) el grado de ordenamiento de los cationes metálicos al interior de las láminas, b) el arreglo de los aniones y las moléculas de agua en el espaciamiento interlaminar, y c) sobre todo los aspectos relacionados con la reducción de los cationes metálicos que forman parte de la estructura laminar no han llegado a comprenderse del todo [3,4]. En particular, las propiedades redox que acompañan a los procesos de transferencia de carga han sido poco estudiadas [3-6]. Recientemente se ha mostrado que los LDH Zn-Sn-Al pueden ser usados como materiales de electrodo en baterías alcalinas secundarias Zn-Ni, por consiguiente para poder realizar más desarrollos tecnológicos es esencial entender más las reacciones de intercalación vía redox (transferencia electrón/ion).

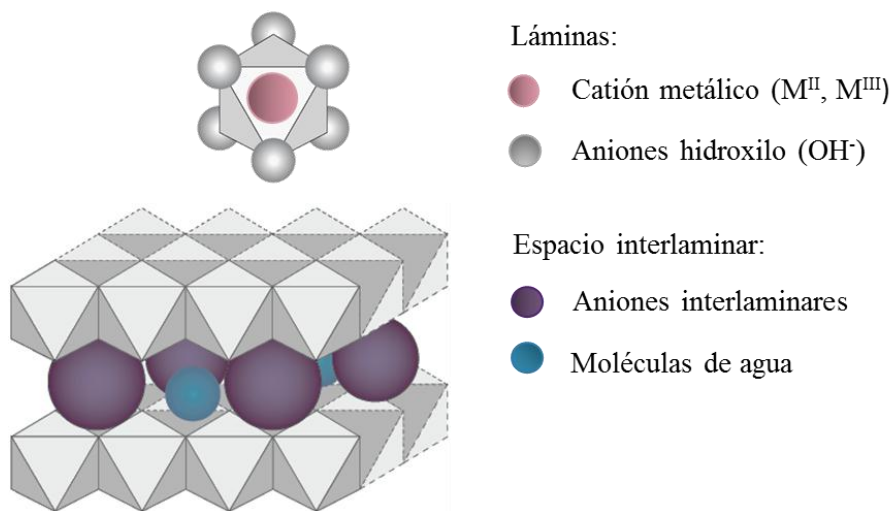
Algunos cationes como el Zn^{2+} o el Ni^{3+} que forman la estructura rígida de los LDH son electroactivos y pueden ser oxidados o reducidos, respectivamente [5,6]. Sin embargo, en nuestro conocimiento sólo existen dos estudios sobre la reducción de Zn^{2+} en estos materiales en los que los aniones que compensan la carga de la estructura laminar son los iones carbonato [3,4]. Por lo tanto, aquí se propone estudiar más a fondo los procesos de intercalación aniónica con y sin transferencia de carga, en materiales que contiene iones Mg, Zn y Al en las capas octaédricas y desintercalando electroquímicamente iones carbonato para intercalar otros iones en el espacio interlaminar, donde el zinc es el catión electroactivo capaz de experimentar reacciones de reducción/oxidación.

1. ANTECEDENTES

1.1 Estructura cristalina

Los hidróxidos dobles laminares, también llamados arcillas aniónicas, compuestos tipo hidrotalcita o simplemente LDH, consisten de láminas acomodadas unas sobre otras separadas por un espacio interlaminar (Figura 1). Las láminas están compuestas por cationes metálicos (M^{n+}), donde cada uno de estos se encuentra rodeado por seis iones hidroxilos (OH^-) formando estructuras octaédricas, las cuales al compartir las aristas ecuatoriales bidimensionalmente con otros octaedros forman una estructura laminar tipo brucita [$Mg(OH)_2$] [2]. Los cationes antes mencionados pueden ser divalentes (M^{II} : Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) o trivalentes (M^{III} : Al^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+}), y estos tienen radios iónicos similares al Mg^{2+} . En el espacio interlaminar se encuentran moléculas de agua y aniones (por ejemplo, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , entre otros), cuya función consiste en compensar las cargas positivas residuales de los cationes en las láminas. Los aniones y las moléculas de agua interactúan con las láminas a través de puentes de hidrógeno [1].

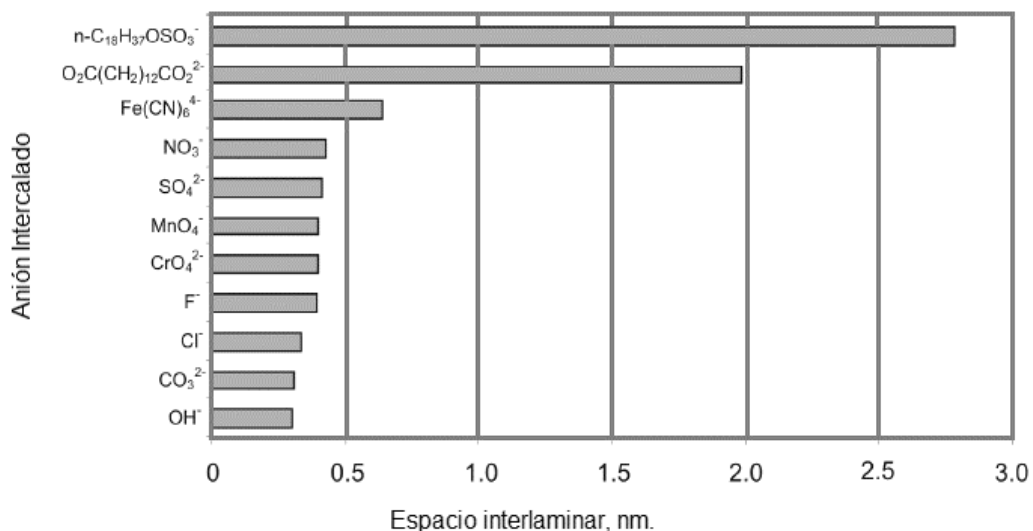
Figura 1. Representación de la estructura laminar de un LDH.



Fuente: Adaptada de la página web: <http://tresen.vscht.cz/min/en/research-team-mineralogy>

El tamaño del espacio interlamilar además de depender del estado de hidratación, depende de diferentes factores como la naturaleza de las especies aniónicas (orgánicas o inorgánicas), el número, tamaño, orientación de estas, y de las fuerzas involucradas entre los aniones y las capas cargadas positivamente [7]. En la Figura 2 se presenta el espaciado interlamilar para diferentes especies aniónicas.

Figura 2. Espacio interlamilar de diferentes especies aniónicas interlaminares.



Fuente: Adaptada de Bravo, J.J. Estudio de la síntesis de los hidróxidos dobles laminares intercalados. Tesis Doctoral. Universidad Industrial de Santander. 2004.

1.2 Intercambio aniónico

Cuando un LDH se encuentra en contacto con una solución electrolítica, los aniones del espacio interlamilar pueden intercambiarse por los aniones de la solución, siendo posible que en esta región se realicen cambios en la composición permitiendo obtener compuestos con propiedades fisicoquímicas diferentes [8]. El intercambio aniónico es uno de los métodos más utilizados para realizar modificaciones de los aniones interlaminares en la estructura de los LDH. Básicamente lo que sucede en este intercambio es una reacción topotáctica, es decir, un proceso de intercalación y desintercalación de aniones en el sólido lo que ocasiona cambios en el tamaño del espacio interlamilar, sin producir cambios en las

capas octaédricas [9]. Así mismo es importante tener cuenta el pH puesto que en algunos casos favorece o dificulta el intercambio aniónico [2].

Según la afinidad de distintos aniones por el espacio interlaminar, la capacidad de los iones para ser retenidos entre las láminas octaédricas aumenta en el siguiente orden [10]: $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{MoO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{CrO}_4^{2-} < \text{HAsO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$. De esta manera, los LDH tienen mayor afinidad por aniones multivalentes con mayor densidad de carga, debido a las mayores fuerzas de interacción electrostáticas [11]. El anión más afín a los LDH es el ion carbonato CO_3^{2-} y estos iones son retenidos entre las láminas con mayor fuerza que los otros iones. Por lo tanto, los iones carbonato difícilmente pueden ser intercambios por otros [10].

1.3 Estudios electroquímicos

La brecha de energía prohibida de los LDH que contienen zinc es mayor que 4 eV [12], por lo que los electrodos modificados son necesarios para su caracterización electroquímica [13]. Una opción para estudiar materiales particulados es dispersándolos en un material compuesto a base de una pasta de carbono elaborada con grafito y aceite de silicón, así se obtiene un electrodo de pasta de carbono [14]. De este modo, la manera más adecuada de investigar los procesos de transferencia de carga y de intercambio iónico es usando métodos electroquímicos, principalmente la voltamperometría [11,12] y las medidas de potencial de circuito abierto (OCP) [13].

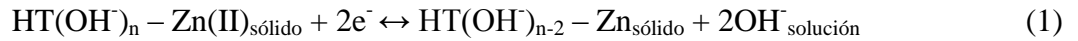
La voltamperometría se basa en perturbar la interfase electrodo de trabajo/solución electrolítica con una variación lineal del potencial, ya sea en dirección positiva o negativa a una velocidad de perturbación determinada, mientras se miden los cambios en la corriente asociados a transformaciones faradaicas que involucran transferencia de carga en la interfase electrodo de trabajo/solución electrolítica [15]. Por otra parte, las medidas de OCP son aquellas que se realizan sin un flujo de corriente neto a través del circuito externo de la celda electroquímica [3], se ha demostrado que esta es una medida sensible y eficaz para estudiar los fenómenos que ocurren espontáneamente en la interfase electrodo/solución

cuando la corriente es cero, como por ejemplo en el intercambio iónico en zeolitas [13] o en la disolución química de sólidos [16].

En los LDH los procesos de oxidación/reducción ocurren simultáneamente con procesos de intercambio iónico para mantener la electroneutralidad dentro de la fase sólida [11,12], de manera análoga a lo que ocurre en electrodos modificados con zeolita [13]. Para comprender mejor estos procesos de transferencia de carga en los LDH, se han realizado estudios de voltamperometría cíclica midiendo simultáneamente los cambios de masa con una microbalanza de cristal de cuarzo [6,17]. En el caso de un LDH conteniendo Ni(II), Ni-LDH, este material presenta pérdida y ganancia de masa al oxidarse y reducirse el níquel en las capas octaédricas, debido a la expulsión o ingreso de protones del espacio interlaminar. Además, los cambios de masa durante los procesos de transferencia de carga dependen del pH y la composición de la solución electrolítica [6]. Por voltamperometría cíclica se ha encontrado que la difusión de iones hidróxido en el espacio interlaminar determina la velocidad de los procesos de óxido/reducción [5]

Se ha encontrado que los LDH pueden ser usados como materiales electrocromáticos, ya que a través de reacciones de óxido/reducción en un medio electrolítico adecuado pueden presentar cambios reversibles en sus propiedades ópticas [18]. Debido a la presencia de algunos iones electroactivos como el ferrocianuro $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ o el complejo tris(2,2'-bipiridina)cobalto(II) $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ya sea en la solución o adsorbidos en los LDH, se mejora la reversibilidad en el cambio de color del Ni-Al-LDH a través de la oxidación/reducción del níquel [19]. Sin la presencia de estos iones la reducción del níquel sería muy lenta y los cambios de color no serían del todo reversibles.

Recientemente se han publicado dos investigaciones [3,4] donde se informa sobre la reducción de Zn(II) en un LDH, en el primer trabajo se estudia la influencia de la composición química de los cationes Mg(II), Ga(III) y Al(III) en el comportamiento electroquímico de los LDH MgZnGa y ZnGaAl [3]. En el trabajo antes mencionado el proceso de reducción de zinc es descrito por la ec. 2, de manera análoga a la reducción de Ni en un LDH (ec.1)



Este proceso depende de la concentración de OH^- en el electrolito, puesto que la intercalación/desintercalación de OH^- en la red cristalina es necesaria para garantizar la electroneutralidad de los LDH [5]. Por otra parte, los LDH que contienen Zn-Sn-Al han sido propuestos como materiales de electrodo en celdas electroquímicas secundarias [4], ya que durante el ciclo de carga el estaño(II) aumenta la conductividad en la estructura laminar al ser reducido, sin embargo, una cantidad grande de estaño puede llevar a que la estructura se destruya. Los estudios antes citados tratan con materiales conteniendo iones carbonato, los cuales al ser muy estables son difíciles de ser intercambiados, pero hasta donde se sabe no existen estudios en Zn-LDH conteniendo aniones que pueden ser intercambiados por otros.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

- Mostrar que la reducción de Zn(II) en las capas octaédricas de un LDH se ve afectada por el tipo de iones intercalados en el espacio interlaminar.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Estudiar el comportamiento electroquímico de hidróxidos dobles laminares.
- ✓ Intercambiar electroquímicamente iones provenientes de una solución en compuestos Zn-LDH[CO₃].
- ✓ Determinar el efecto que tiene el tipo de ion intercalado en un Zn-LDH durante la reducción del Zn(II) con el tiempo de inmersión.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y soluciones

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada (resistividad 18 M Ω cm) con un sistema de purificación de agua Milli-Q. El agua desionizada fue hervida durante 10 minutos con el fin de eliminar el CO₂ de la solución y evitar la presencia de iones carbonato. Todos reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico Merck.

3.2 Preparación de los LDH

Los hidróxidos dobles laminares, MgAl, MgZnAl y ZnAl, fueron sintetizados por el método de coprecipitación [20,21]. Se prepararon dos soluciones, una solución 1M que contenía las sales disueltas de Mg(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O y Al(NO₃)₃·9H₂O y otra 2M que contenía K₂CO₃ y KOH. Estas se mezclaron con agua desionizada, se obtuvo un precipitado, el cual se mantuvo bajo agitación a una temperatura de 80°C por aproximadamente 18 horas, obteniendo finalmente las cada una de las muestras.

3.3 Medidas electroquímicas

Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos, la cual contenía 60 mL de una solución acuosa 0.1 M NaOH. Con el fin de remover el oxígeno disuelto en la solución, se burbujeo nitrógeno de alta pureza durante 40 minutos. Durante el desarrollo de las mediciones se mantuvo una atmósfera de nitrógeno. Los estudios fueron realizados usando electrodos de pasta de carbono o de grafito impregnado con parafina como electrodos de trabajo. El contraelectrodo fue una barra de grafito de ultra alta pureza (99.9995%, Alfa Aesar). Se utilizó un electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl (3 M), $E_{Ag/AgCl} = 0.210 V$ vs NHE.

Las mediciones electroquímicas fueron realizadas con un potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N y el software NOVA 1. 10. Los voltamperogramas fueron registrados iniciando el barrido de potencial en dirección negativa a partir del OCP a una velocidad de

10 mVs⁻¹ y a un paso de potencial de 1 mV. Las medidas fueron realizadas por triplicado. La reproducibilidad fue del 10,7 % (desviación estándar relativa) para los voltamperogramas de los LDH obtenidos con electrodos de pasta de carbono.

3.4 Preparación de los electrodos

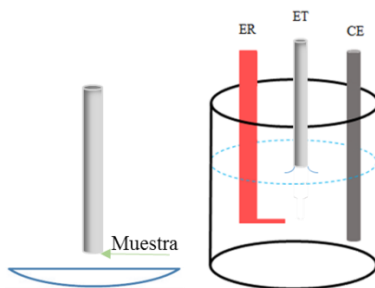
Para preparar los electrodos electroactivos de pasta de carbono, las muestras de LDH fueron mezcladas con polvo de grafito (Alfa Aesar, 99.9995 % de pureza), en una proporción 1.5×10^{-3} mol de muestra por cada gramo de pasta de carbono. La composición de la pasta fue 70 % en peso de los sólidos (grafito más la muestra de LDH) y 30% de aceite de silicón C₇H₈OSi (Aldrich, d_{25°C} 0.963 gcm⁻³). Se utilizaron tres muestras de LDH con diferente composición denominadas como MgAl, MgZnAl y ZnAl. Inicialmente se mezclaron los sólidos y luego se agregó el aceite de silicón. Una vez homogenizada la mezcla, esta se introdujo en un tubo cilíndrico para elaborar cada uno de los CPEE. De la misma manera se realizó el electrodo de pasta de carbono no modificado, pero sin agregar la muestra de LDH a la mezcla. Los electrodos fueron utilizados 1 día después de su preparación para mejorar la homogenización de la pasta [13]. Antes de comenzar cada medida, la superficie del electrodo fue renovada empujando la pasta hasta sacar aproximadamente 1mm, y frotando la superficie sobre una hoja de papel para suavizarla. El área superficial geométrica es 0,03146 cm². El contacto eléctrico del electrodo de trabajo se realizó mediante un alambre de platino.

El electrodo de grafito impregnado con parafina PIGE, fue preparado por impregnación de una barra de grafito de alta pureza (99.9995%), 5 mm de diámetro, en parafina fundida por 2 h [22]. Las muestras fueron depositadas por abrasión, presionando y frotando uniformemente el PIGE sobre una pequeña cantidad de la muestra pulverizada dispersa sobre un vidrio de reloj. Después de cada medida, la superficie del electrodo fue pulida sobre una hoja de papel en blanco y luego sobre una lija de carburo de silicio P600 Buehler.

3.5 Obtención de las muestras intercaladas para las medidas de difracción

Para obtener la suficiente cantidad de las muestras intercaladas electroquímicamente y poder realizar las medidas de rayos X, los LDH conteniendo Zn se modificaron potenciales sobre un electrodo PIGE. Como se muestra en la Figura 3, cada muestra de LDH se esparció sobre un vidrio de reloj, y por abrasión se inmovilizó el LDH en la superficie del PIGE, quedando incrustados unos miligramos sobre la superficie del electrodo. Seguidamente se introdujo la superficie del electrodo en una solución 0.25 M Na_2SO_4 más 0.1 M NaOH, aplicando un pulso de potencial de -1.5 V durante 300 segundos. Al terminar la modificación, se lavó la superficie del electrodo con agua desionizada, se secó la superficie del electrodo con un secador y se recolectó la muestra. Este procedimiento se realizó repetidamente hasta obtener la suficiente cantidad de muestra para las medidas de difracción de rayos X.

Figura 3. Técnica de abrasión y celda electroquímica utilizada en la intercalación de los LDH conteniendo Zn, para su posterior recolección y caracterización por difracción de rayos X.



3.6 Difracción de rayos X

Las muestras fueron molidas en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula menor a $38\mu\text{m}$. Cada muestra fue colocada en un portamuestra de polimetilmetacrilato. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría Davinci, usando una radiación $\text{CuK}\alpha 1$, con una corriente de 30 mA y un voltaje de 40kV.

3.7 Microscopia electrónica de barrido y análisis químico

La microscopia electrónica de barrido de emisión de campo se realizó con un equipo QUANTA 650 FEG. Las muestras de los LDH se dispersaron sobre una cinta de carbono y se obtuvieron micrografías con electrones retrodispersados. Además, se realizaron análisis químicos generales y puntuales por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestra la composición de cada de uno los LDH utilizados en esta investigación [20,21], estos se nombran indicando los cationes metálicos de las capas octaédricas.

Tabla 1. Etiquetas y composición química de los hidróxidos dobles laminares.

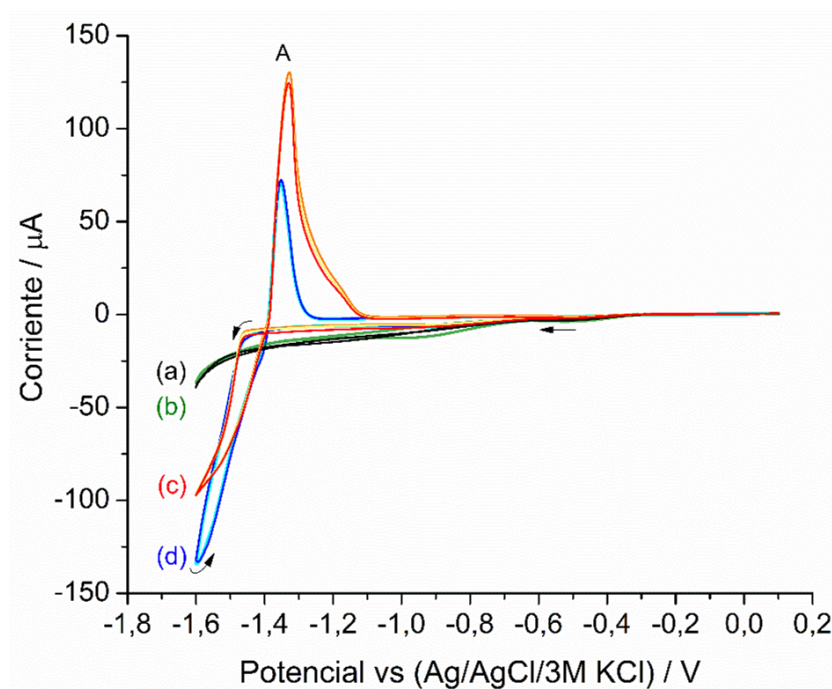
LDH	Fórmula	Zn / % mol
MgAl	$[\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.17} \cdot 0.70\text{H}_2\text{O}$	0.00
MgZnAl	$[\text{Mg}_{0.46}\text{Zn}_{0.23}\text{Al}_{0.31}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.74\text{H}_2\text{O}$	16.69
ZnAl	$[\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.16} \cdot 0.84\text{H}_2\text{O}$	39.33

Con el objetivo de investigar el comportamiento electroquímico de los materiales laminares particulados, estos fueron dispersados en electrodos de pasta de carbono CPE. A partir de un estudio de potenciales de inversión y de velocidades de barrido, realizados entre 1 mV/s y 250 mV/s, se estableció un intervalo de potencial entre -1.6 V y 0.1 V y una velocidad de barrido de 10 mV/s para presentar los resultados. En la Figura 4 se presenta el comportamiento voltamperométrico de los CPE, obtenido cuando la perturbación es iniciada en dirección negativa. En el caso del CPE sin el compuesto laminar (Figura 4a), se observa una corriente capacitiva desde el OCP hasta un potencial cercano a -1.5 V, potencial donde ocurre un incremento de la corriente debido a la reducción del medio electrolítico (reacción de evolución de hidrógeno). El comportamiento del LDH MgAl (Figura 4b) es muy similar al del CPE sin el compuesto laminar, esto muestra la alta estabilidad del LDH y que este sólido no experimenta reacciones de reducción u oxidación.

Los LDH que contienen Zn (Figura 4c,d) registran un aumento de la corriente a potenciales cercanos a -1.45 V y al invertir la dirección de barrido se observa que la corriente del barrido inverso es mayor que la del barrido directo. Este comportamiento es característico de un proceso autocatalítico observado frecuentemente en la reducción de un ion metálico [23,24]. A corrientes positivas se observa un pico fino de oxidación en el caso de MgZnAl

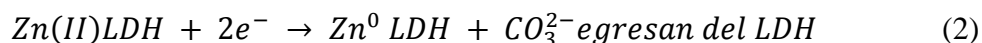
y para ZnAl se observa al menos otra contribución a la corriente faradaica después del pico de oxidación A. Este pico adicional puede atribuirse a que parte de la estructura laminar fue destruida o a una impureza de zinc presente en la muestra (ver más abajo). Así, los procesos de reducción/oxidación pueden corresponder a la reducción de Zn^{2+} y a la posterior oxidación de Zn metálico (pico A) en los sitios octaédricos de la estructura laminar.

Figura 4. Voltamperogramas cíclicos ($v = 10$ mV/s) obtenidos en una solución 0.1 M NaOH para a) un CPE sin LDH y los compuestos laminares b) MgAl, c) ZnAl y d) MgZnAl dispersos en CPE. Las mediciones se presentan por triplicado.



4.1 Intercalación electroquímica de aniones

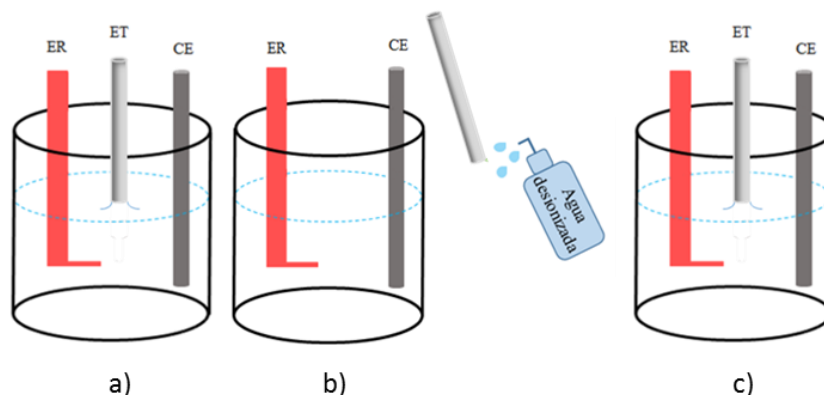
El proceso de reducción del Zn(II) en los sitios octaédricos puede representarse por la ec. 2,



ya que durante el proceso de reducción los iones carbonato son expulsados del espacio interlaminar, esto podría aprovecharse para poder intercalar otros iones provenientes de la solución después del proceso de reducción [ec. (2)] [25]. Con la finalidad de comprobar lo

antes mencionado, los electrodos con los materiales laminares fueron modificados imponiendo un potencial constante de -1.5 V , que de acuerdo a los voltamperogramas (Figura 4) es un potencial donde se asegura que el Zn^{2+} es reducido. Para este propósito se los compuestos ZnAl y MgZnAl fueron inmovilizados sobre la superficie de un PIGE e inmersos en una solución de composición $0.25\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ en 0.1 M NaOH (Figura 5a).

Figura 5. Metodología de intercalación aniónica y caracterización de los LDH ZnAl y MgZnAl inmovilizados en un PIGE: a) aplicación de un pulso de potencial de -1.5 V durante 300 segundos en una solución de $0.25\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ en 0.1 M NaOH , b) lavado del electrodo y c) inmersión del electrodo de trabajo en una nueva celda con una solución 0.1 M NaOH para la caracterización voltamperométrica.



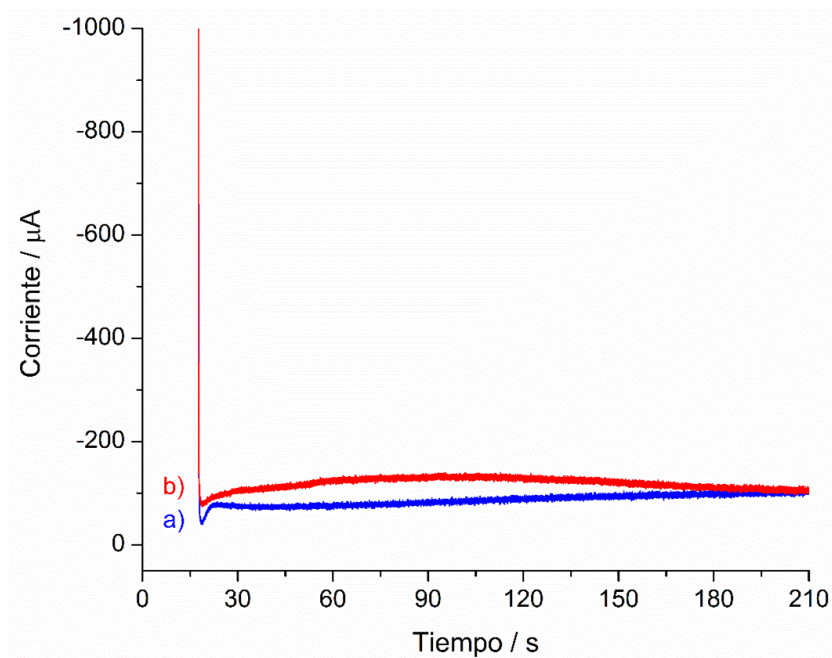
Los transitorios de corriente obtenidos al aplicar el potencial constante se muestran en la figura 6. En los primeros segundos se observa un cambio abrupto en la corriente asociado a la carga de la doble capa [26], posteriormente se observa un incremento de la corriente hasta alcanzar una corriente constante que es asociada a la ec. (2).

4.2 Caracterización de los materiales antes y después de la intercalación electroquímica.

Con la finalidad de mostrar que la intercalación de los iones provenientes de la solución fue posible en los LDH, se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica antes y después de la intercalación electroquímica de iones en función del tiempo de inmersión de los

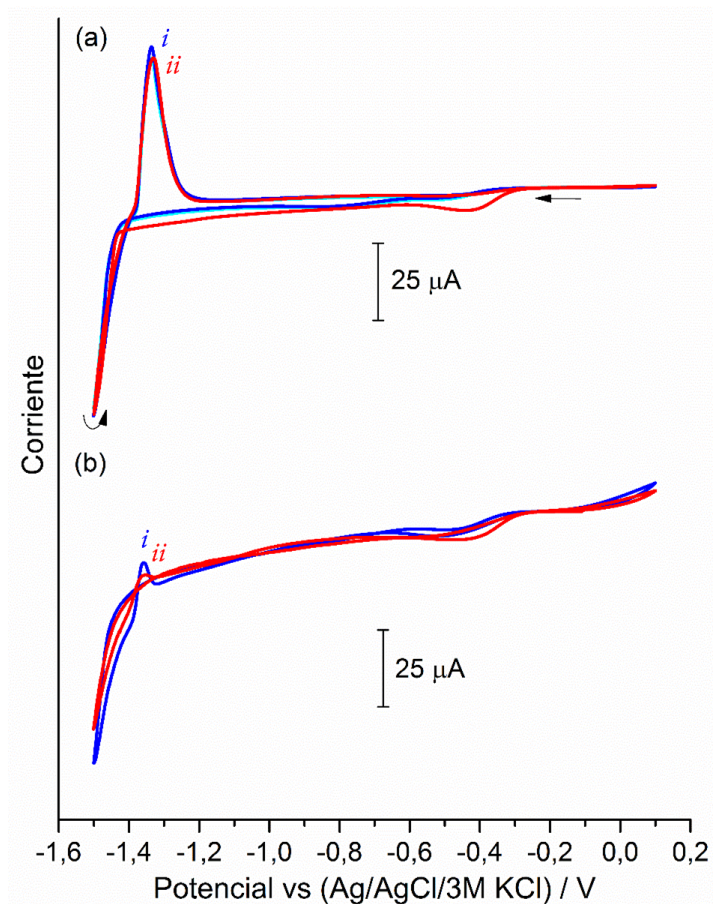
electrodos en 0.1 M NaOH. La caracterización se realizó en el intervalo de potencial entre -1.5 V y 0.1 V, con una velocidad de barrido de 10 mV/s.

Figura 6. Transitorios de corriente obtenidos al aplicar un pulso de potencial de -1.5 V durante 300 segundos a los compuestos a) ZnAl y b) MgZnAl, inmovilizados por abrasión sobre la superficie de un PIGE, e inmersos en una solución acuosa 0.25 M Na₂SO₄ en 0.1 M NaOH.



En la Figura 7 se muestra de manera comparativa el comportamiento electroquímico de los LDH ZnAl y MgZnAl intercalados con iones CO₃²⁻, caracterizado inmediatamente después de sumergir el electrodo en una solución 0.1 M de NaOH y después de estar sumergido durante 4.5 h. Independientemente del tiempo de inmersión de los electrodos, los voltamperogramas son similares para cada uno de los LDH, mostrando la alta afinidad que tienen los iones CO₃²⁻ por el espacio interlaminar. A pesar del tiempo prolongado de inmersión, la gran afinidad de los iones CO₃²⁻ por los LDH evita que estos sean intercambiados por los iones hidroxilo que se encuentran en la solución, y por tanto el comportamiento electroquímico es prácticamente el mismo.

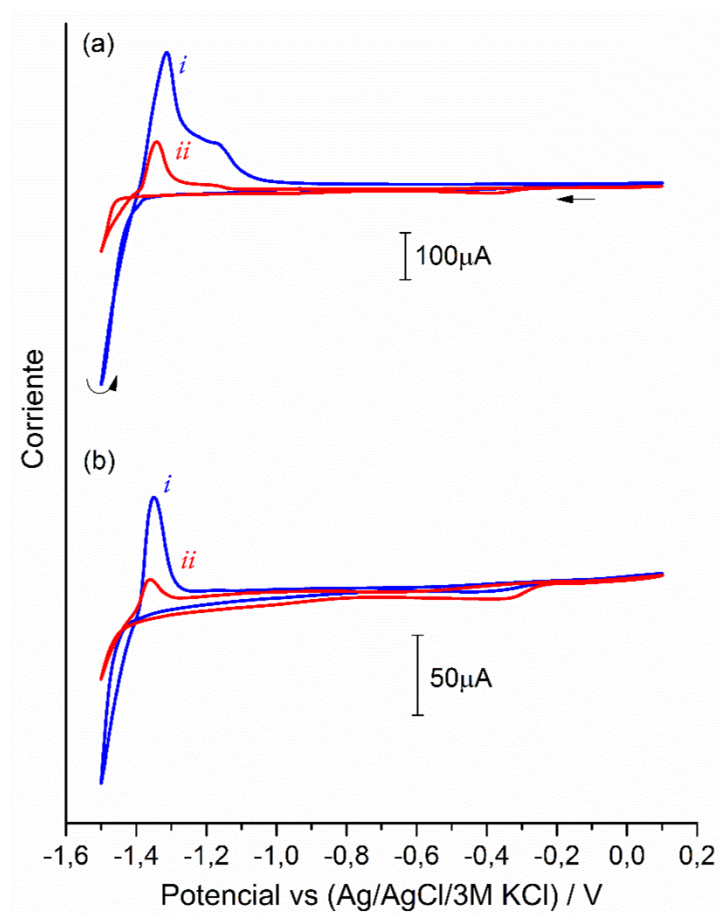
Figura 7. Voltamperogramas cíclicos ($v = 10\text{mV/s}$) de los LDH intercalados con aniones CO_3^{2-} a) ZnAl y b) MgZnAl inmovilizados sobre un PIGE, obtenidos i) inmediatamente después de ser sumergidos en una solución 0.1 M NaOH y ii) después de 4.5 h de estar en contacto con 0.1 M NaOH.



Contrariamente a los resultados obtenidos con los LDH intercalados con aniones CO_3^{2-} (Figura 7), los LDH intercalados electroquímicamente en una solución con iones OH^- y SO_4^{2-} presentan un comportamiento diferente, mostrando que efectivamente la modificación electroquímica produjo materiales distintos (Figura 8). En ambos materiales modificados las corrientes de reducción y oxidación son mayores que en los materiales intercalados con iones CO_3^{2-} . Esto puede explicarse debido a que los aniones de estos nuevos materiales contienen iones más fácilmente intercambiables (OH^- y/o SO_4^{2-}), y ya que el proceso de desintercalación/intercalación es la etapa limitante de la ec. (2) [5], esto

se traduce en un proceso de reducción/oxidación que ocurre comparativamente en mayor medida.

Figura 8. Voltamperogramas cíclicos ($v = 10\text{mV/s}$) de los LDH a) ZnAl y b) MgZnAl inmovilizados sobre un PIGE modificados potencioestáticamente en $0.25\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{ M NaOH}$ (ver Figura 5), y caracterizados i) inmediatamente después de ser sumergidos en una solución 0.1 M NaOH y ii) después de 4.5 h de estar en contacto con 0.1 M NaOH .



Una diferencia significativa entre el compuesto ZnAl intercalado con iones CO_3^{2-} y el nuevo compuesto intercalado con otros iones es que se observan dos picos de oxidación en lugar de solo uno, lo cual indica que parte de la estructura cristalina del LDH pudo haberse destruido durante la modificación electroquímica o posterior a ella. Esto puede estar relacionado a la gran cantidad de zinc en el compuesto ZnAl. (Tabla 1) y a que cuando el

zinc se transforma, la estructura laminar no es capaz de soportar los cambios de carga compensada por los aniones.

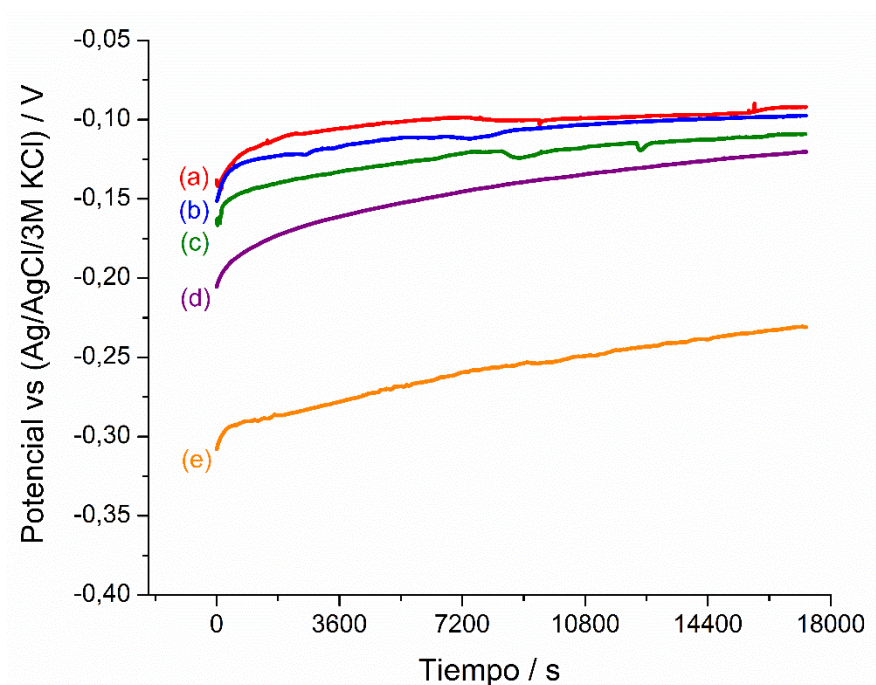
Por otra parte, en la Figura 8 se observa que a diferencia del comportamiento invariante con el tiempo de inmersión de los LDH intercalados con aniones CO_3^{2-} (Figura 7), los LHD modificados electroquímicamente muestran una significativa disminución de la corriente y por tanto de la cantidad de zinc transformado electroquímicamente (área bajo las curvas de reducción/oxidación). Esto indica que con el tiempo de inmersión pudieron ocurrir procesos de intercalación/desintercalación de aniones, que llevaron a un material menos reactivo, es decir, que sus aniones son más difíciles de ser intercambiados.

4.3 Medidas de potencial de circuito abierto

Para confirmar que los materiales modificados electroquímicamente son diferentes a los compuestos originales, se realizaron mediciones de potencial de circuito abierto con los LDH intercalados con aniones CO_3^{2-} y aquellos modificados electroquímicamente. En la Figura 9 se observa el comportamiento de los diferentes compuestos disperso en electrodos, de pasta de carbono. En general el potencial aumenta progresivamente hacia potenciales menos negativos y este tiende a estabilizarse con el paso del tiempo. Sin embargo, existe una marcada diferencia en los compuestos modificados electroquímicamente respecto a los compuestos originales, y consiste en que los valores de OCP de los compuestos modificados se presentan a potenciales más negativos. Así, como la medida de OCP corresponde a la energía de la interfase electrodo/solución y la solución es la misma para todas las medidas, la naturaleza del sólido debe ser diferente para que los valores de OCP cambien.

Con el objetivo de identificar si los iones hidroxilo, los iones sulfato o ambos fueron intercalados en los LDH conteniendo Zn, se realizaron medidas de difracción de rayos X (XRD) y de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (FESEM-EDS).

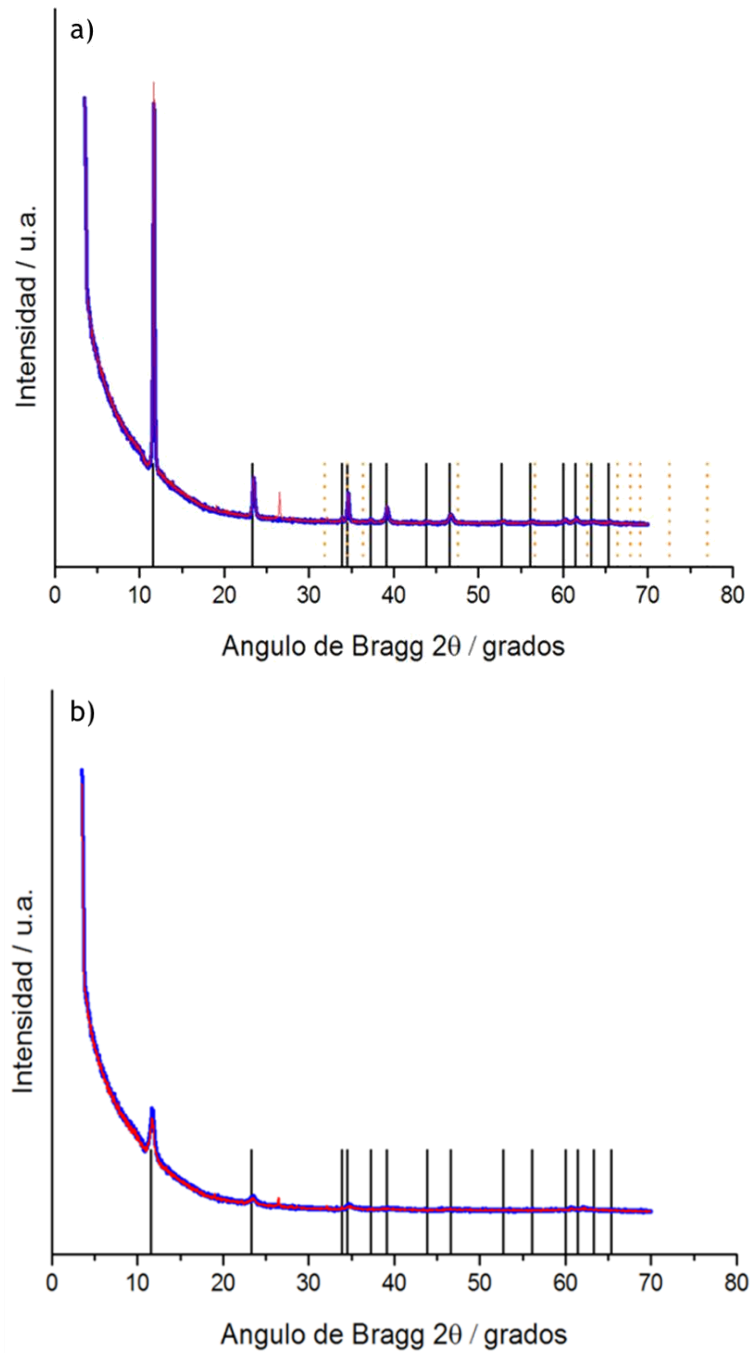
Figura 9. Medidas de potencial de circuito abierto registradas inmediatamente después de la inmersión de los electrodos en una solución 0.1 M de NaOH durante 4.5 horas: a) electrodo de pasta de carbono sin LDH, compuestos intercalados con aniones CO_3^{2-} b) ZnAl/CO_3 , c) $\text{MgZnAl}/\text{CO}_3$ y los correspondientes LDH modificados electroquímicamente d) MgZnAl y e) $\text{ZnAl}/\text{intercalado}$.



4.4 Difracción de rayos X

En los compuestos modificados electroquímicamente la intercalación de iones sulfato aumentaría el espacio interlaminar (Figura 2), mientras que la sustitución de iones carbonato por iones hidroxilo disminuiría el espacio interlaminar, lo que en ambos casos se traduciría en un desplazamiento de las posiciones de los picos de difracción hacia menores o mayores ángulos de Bragg. Al observar los difractogramas de la Figura 10, se puede notar que no hubo ningún desplazamiento en los picos de difracción de los LDHs ZnAl y MgZnAl . Estos resultados sugieren que sólo partes de los aniones CO_3^{2-} fueron desintercalados por iones hidroxilo lo que explica que no hubieran desplazamientos en los picos de difracción. Para confirmar estos argumentos se realizaron análisis químicos por EDS.

Figura 10. Patrones de difracción de rayos X antes (azul) y después de modificación electroquímica (rojo) de los LDH a) ZnAl y b) MgZnAl. Línea continua patrón LDH y línea discontinua patrón ZnO.



4.5 Microscopía electrónica de barrido

En las Figuras 11 y 12 se presentan las micrografías de FESEM de los hidróxidos dobles laminares MgZnAl y ZnAl. En el caso del primer compuesto (Figura 11) se observan partículas aglomeradas, sin cambios aparentes en la morfología de las partículas después de ser modificado electroquímicamente. En la muestra original del compuesto ZnAl se observa una morfología hexagonal y estructuras de barras que corresponden a ZnO [27] y cuya presencia es identificada por XRD (PDF 36-1451). Sin embargo, en la correspondiente muestra modificada electroquímicamente estas estructuras de ZnO no se observan, lo que corrobora los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica.

Figura 11. Micrografías FESEM (1000x) y análisis químico de la muestra MgZnAl antes y después de la modificación electroquímica.

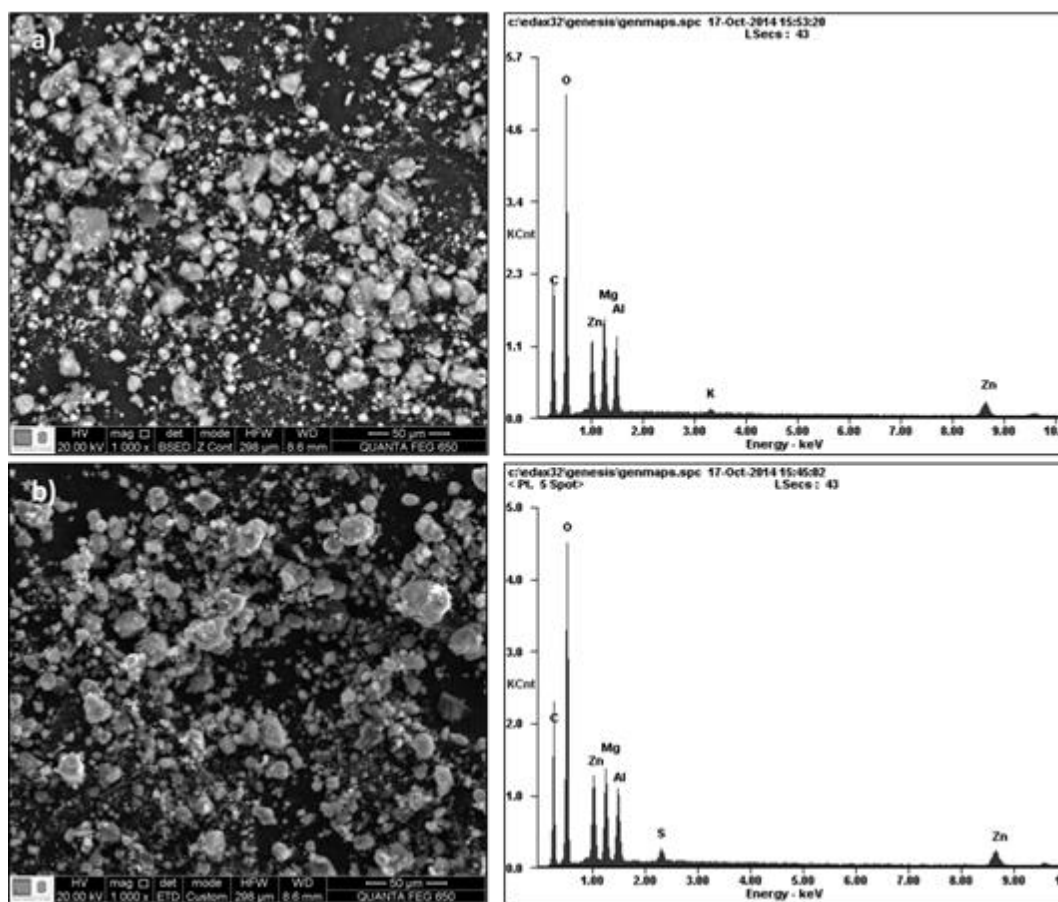
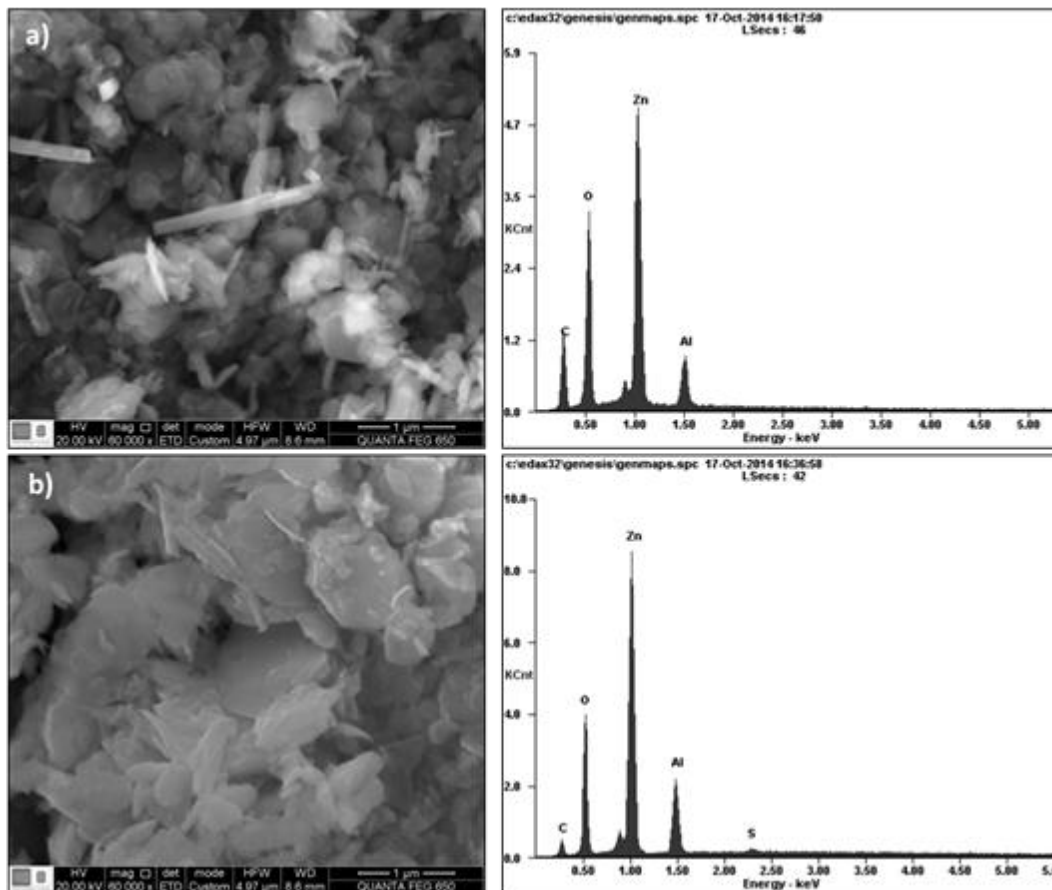


Figura 12. Micrografías FESEM (60000x) y análisis químico de la muestra ZnAl antes y después de la modificación electroquímica.



Los análisis químicos por EDS de los compuestos laminares muestran la presencia de una pequeña cantidad de azufre después de la modificación electroquímica. Esto sugiere que algunos iones sulfato pudieron ser intercalados electroquímicamente, aunque también podría ser que a pesar de los lavados realizados después de la modificación, una pequeña cantidad de iones sulfato quedaron adsorbidos en la parte externa de las partículas y no en el espacio interlaminar. Sin embargo, más estudios son necesarios para comprobar la localización exacta de estos iones. Sin embargo, esto implica que una cierta cantidad de iones hidroxilo pudieron haber sido intercambiados por una cierta cantidad de iones carbonato, lo que está de acuerdo con las medidas voltamperométricas.

5. CONCLUSIONES

- ❖ Se prepararon hidróxidos dobles laminares LDH y su comportamiento electroquímico fue investigado por voltamperometría. Se encontró que el Zn(II) localizado en los sitios octaédricos de las capas laminares es electroactivo. De esta manera, el Zn(II) puede ser reducido a Zn metálico y posteriormente oxidado.
- ❖ A pesar de la gran afinidad y estabilidad de los iones carbonato por los espacios interlaminares de LDH, es posible desintercalarlos electroquímicamente e intercalar otros iones provenientes de la solución.
- ❖ El proceso de reducción/oxidación del Zn(II)/Zn en las capas octaédricas de los hidróxidos dobles laminares, LDH, está influenciado directamente por los procesos de desintercalación/intercalación (intercambio aniónico) y depende de los tipos de aniones involucrados en el proceso.

6. RECOMENDACIONES

- Estudiar la reducción/oxidación de Zn(II)/Zn en LDH usando una microbalanza de cuarzo y voltamperometría cíclica para profundizar en el entendimiento de las reacciones de transferencia electrón/ion.
- Investigar la modificación electroquímica de otros LDH con cationes de composiciones distintas en las capas laminares.
- Intercalar electroquímicamente otros iones en los LDH.

REFERENCIAS

- [1] Wang, Q., O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, p.4124–4155.
- [2] Evans, D. G., Slade, R. C. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. *Layered double hydroxides*. Xue Duan, David G. Evans. 2005, vol.119.
- [3] Aguilar, V., Valente, J. S., González, I. Electrochemical characterization of carbon paste electrodes modified with MgZnGa and ZnGaAl hydrotalcite-like compounds. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, vol. 17(12), p. 3145-3152.
- [4] Wang, T., Yang, Z., Yang, B., Wang, R. The electrochemical performances of Zn-Sn-Al-hydrotalcites in Zn-Ni secondary cells. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 257, p. 174–180.
- [5] Scavetta, E., Berrettoni, M., Giorgetti, M., Tonelli, D. Electrochemical characterisation of Ni/Al/X hydrotalcites and their electrocatalytic behavior. *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, no. 15, p. 2451-2461.
- [6] Roto, R., Yamagishi, A., Villemure, G. (2004). Electrochemical quartz crystal microbalance study of mass transport in thin film of a redox active Ni–Al–Cl layered double hydroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 572, no. 1, p. 101-108.
- [7] Brindley, G. W., Kikkawa, S. Thermal behavior of hydrotalcite and of anion-exchanged forms of hydrotalcite. *Clays and Clay Minerals*, 1980, vol. 28, no. 2, p. 87-91.
- [8] Martínez, D. R., Carbajal, G. G. Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en química*, 2012, vol. 7, no. 1, p. 87-99.

- [9] Schöllhorn, R. Electron/ion-transfer reactions of solids with different lattice dimensionality. *Pure and Applied Chemistry*, 1984, vol. 56, no. 12, p. 1739-1752.
- [10] Miyata, S. Anion exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals*, 1983, vol. 31, no. 4, p. 305-311.
- [11] Khan, A., O'Hare, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, vol. 12, p. 3191-3198.
- [12] Ahmed, A. A., Talib, Z. A, Hussein M. Z., Zakaria. A. Zn–Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, vol. 91, p. 271-278.
- [13] Meléndez, A. M., Lima, E., Gonzalez, I. Influence of the cation Na/Ca/Ag ratio on the ion exchange rate in zeolite A-modified carbon paste electrodes. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, no. 44, p. 17206–17213.
- [14] Grygar, T., Marken, F., Schröder, U., Scholz, F. Electrochemical analysis of solids (A review). *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 2002, vol. 67.
- [15] Kounaves, S. P. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry: Voltammetric Techniques. Settle Frank (Ed.), Arlington, Virginia, 1997, Vol.1.
- [16] Darban A.K, Aazami, M., Meléndez, A.M., Abdollahy, M., González, I. Electrochemical study of orpiment (As_2S_3) dissolution in NaOH solution. *Hydrometallurgy*, 2011, vol. 105, 296.

- [17] Roto, R., Villemure, G. Mass transport in thin films of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ exchanged Ni–Al layered double hydroxide monitored with an electrochemical quartz crystal microbalance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, vol. 558, no. 1, p. 140-146.
- [18] Monk, P. M. S., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R. Electrochromism: Fundamentals and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 1996, vol. 35, no.8, p. 913-914.
- [19] Mondal, D., Villemure, G. Improved reversibility of color changes in electrochromic Ni–Al layered double hydroxide films in presence of electroactive anions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, vol. 687, p. 58-63.
- [20] Valente, J.S., Tzompantzi, F. Prince, J., Cortez, J.G.H., Gómez, R. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 90, p. 330–338.
- [21] Alanis, C. Natividad, R., Barrera-Díaz, C, Martínez-Miranda, V. Prince, J., Valente, J.S., (). Photocatalytically enhanced Cr(VI) removal by mixed oxides derived from MeAl (Me:Mg and/or Zn) layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, vol. 140–141, p. 546– 551.
- [22] Scholz, F., Meyer, B. Electroanalytical chemistry: A Series of advances. A. J. Bard, I. Rubinstein; 2004. Vol. 20, no. 1.
- [23] Fletcher, S., Halliday, C.S., Gates, D., Westcott, M., Lwin, T., Nelson, G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1983, vol. 159, p. 267-285.
- [24] Yuliya, A., Dzmitry, K., Eugene, A. Electrochemical deposition of PbTe onto n-Si(100) wafers. *Electrochemistry Communications*, 2007, vol. 9, p. 599-604.

[25] A.M. Meléndez, L.V. Aguilar, I. González, J.S. Valente, E. Lima. Artículo en preparación 2014.

[26] Vazquez, J., Vazquez, G., Melendez, A., Gonzalez, I. The effect of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, vol. 154, no. 9, p. 473-481.

[27] Ramírez-Ortega D., Meléndez A.M., Acevedo-Peña P., González I., Arroyo R. Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity. *Electrochimica Acta*, 2014, vol.10, p.541-549.

BIBLIOGRAFIA

Aguilar, V., Valente, J. S., González, I. Electrochemical characterization of carbon paste electrodes modified with MgZnGa and ZnGaAl hydrotalcite-like compounds. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, vol. 17(12), p. 3145-3152.

Ahmed, A. A., Talib, Z. A, Hussein M. Z., Zakaria. A. Zn–Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, vol. 91, p. 271-278.

Alanis, C. Natividad, R., Barrera-Díaz, C, Martínez-Miranda, V. Prince, J., Valente, J.S. Photocatalytically enhanced Cr(VI) removal by mixed oxides derived from MeAl (Me:Mg and/or Zn) layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, vol. 140–141, p. 546– 551.

Brindley, G. W., Kikkawa, S. Thermal behavior of hydrotalcite and of anion-exchanged forms of hydrotalcite. *Clays and Clay Minerals*, 1980, vol. 28, no. 2, p. 87-91.

Darban A.K, Aazami, M., Meléndez, A.M., Abdollahy, M., González, I. Electrochemical study of orpiment (As_2S_3) dissolution in NaOH solution. *Hydrometallurgy*, 2011, vol. 105, 296.

Evans, D. G., Slade, R. C. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. *Layered double hydroxides*. Xue Duan, David G. Evans. 2005, vol.119.

Fletcher, S., Halliday, C.S., Gates, D., Westcott, M., Lwin, T., Nelson, G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1983, vol. 159, p. 267-285.

Grygar, T., Marken, F., Schröder, U., Scholz, F. Electrochemical analysis of solids (A review). *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 2002, vol. 67.

Khan, A., O'Hare, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, vol. 12, p. 3191-3198.

Kounaves, S. P. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry: Voltammetric Techniques. Settle Frank (Ed.), Arlington, Virginia, 1997, Vol.1.

Martínez, D. R., Carbajal, G. G. Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en química*, 2012, vol. 7, no. 1, p. 87-99.

Meléndez, A. M., Lima, E., Gonzalez, I. Influence of the cation Na/Ca/Ag ratio on the ion exchange rate in zeolite A-modified carbon paste electrodes. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, no. 44, p. 17206–17213.

Meléndez, A.M., Aguilar, L.V., González, I., Valente, J.S., Lima, E.. Artículo en preparación 2014.

Miyata, S. Anion exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals*, 1983, vol. 31, no. 4, p. 305-311.

Mondal, D., Villemure, G. Improved reversibility of color changes in electrochromic Ni–Al layered double hydroxide films in presence of electroactive anions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, vol. 687, p. 58-63.

Monk, P. M. S., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R. Electrochromism: Fundamentals and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 1996, vol. 35, no.8, p. 913-914.

Ramírez-Ortega D., Meléndez A.M., Acevedo-Peña P., González I., Arroyo R. Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity. *Electrochimica Acta*, 2014, vol.10, p.541-549.

Roto, R., Villemure, G. Mass transport in thin films of [Fe(CN)₆]⁴⁻ exchanged Ni–Al layered double hydroxide monitored with an electrochemical quartz crystal microbalance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, vol. 558, no. 1, p. 140-146.

Roto, R., Yamagishi, A., Villemure, G. (2004). Electrochemical quartz crystal microbalance study of mass transport in thin film of a redox active Ni–Al–Cl layered double hydroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 572, no. 1, p. 101-108.

Scavetta, E., Berrettoni, M., Giorgetti, M., Tonelli, D. Electrochemical characterisation of Ni/Al/X hydrotalcites and their electrocatalytic behavior. *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, no. 15, p. 2451-2461.

Schöllhorn, R. Electron/ion-transfer reactions of solids with different lattice dimensionality. *Pure and Applied Chemistry*, 1984, vol. 56, no. 12, p. 1739-1752.

Scholz, F., Meyer, B. Electroanalytical chemistry: A Series of advances. A. J. Bard, I. Rubinstein; 2004. Vol. 20, no. 1.

Valente, J.S., Tzompantzi, F. Prince, J., Cortez, J.G.H., Gómez, R. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 90, p. 330–338.

Vazquez, J., Vazquez, G., Melendez, A., Gonzalez, I. The effect of the Cu²⁺/Cu⁺ step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, vol. 154, no. 9, p. 473-481.

Wang, Q., O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, p.4124–4155.

Wang, T., Yang, Z., Yang, B., Wang, R. The electrochemical performances of Zn-Sn-Al-hydroxaltes in Zn-Ni secondary cells. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 257, p. 174–180.

Yuliya, A., Dzmitry, K., Eugene, A. Electrochemical deposition of PbTe onto n-Si(100) wafers. *Electrochemistry Communications*, 2007, vol. 9, p. 599-604.