

**Estudio electroquímico por técnicas no estacionarias
del heteropolianión $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ sobre
carbón vítreo en amortiguador de acetatos pH = 4.4.**

Tesis que presenta:

QFB. Tomás Hernández Pérez.

Para obtener el grado de:

Maestro en Química.

Este trabajo se realizó bajo la asesoría del Dr. Ignacio González en el laboratorio del Area de Electroquímica del Depto. de Química. CBI. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Agradecimientos.

Quiero expresar mi más sincera gratitud a:

Los miembros del jurado del Examen de Grado:

Dr. Miguel Saloma Terrazas.

Dr. Ignacio González M.

Dra. Laura Galicia Luis.

por sus valiosos comentarios y sugerencias acerca de este trabajo.

Al Dr. Ignacio González

por el apoyo incondicional y consejos brindados durante todos mis estudios de posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

por el apoyo financiero otorgado para la realización de este trabajo.

Esta Tesis está dedicada a:

Mis padres por su amor, comprensión y ser un ejemplo de lucha y constancia.

Mis hermanos por su amistad y comprensión.

Mis abuelos paternos y maternos por que aún están conmigo para aconsejarme.

Mis profesores de esta Maestría por que sin su ayuda no hubieran sido posibles mis estudios de posgrado.

Mis alumnos por ser un motivo de superación.

Mis amigos y compañeros tanto de la UAM-Iztapalapa como de la UAM-Azcapotzalco por los gratos momentos académicos y extra-académicos que hemos compartido.

Todos y cada uno de mis familiares y amigos de toda la vida.

Todas y cada una de las personas que en algún momento han creído en mí y me han ofrecido su ayuda.

INDICE	PAGINA
CAPITULO I. INTRODUCCION.	1
CAPITULO II. ANTECEDENTES.	2
1. Características generales de los heteropolioxometalatos.	2
2. Los heteropolicompuestos.	3
2.1. Definiciones.	3
2.2. Aplicaciones de los heteropolicompuestos.	4
3. Estudios electroquímicos sobre heteropolicompuestos.	6
CAPITULO III. OBJETIVOS.	7
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION.	8
1. Selección de las condiciones experimentales de estudio del heteropolianión (HPA) $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$	8
1.1. Estudio a pH = 0.3, H_2SO_4 , 0.5 M.	8
1.2. Estudio a pH = 1.53, amortiguador de oxalatos, 0.5 M.	8
1.3. Estudio a pH = 4.0, KCl 0.1 M.	9
1.4. Estudio a pH = 4.4, amortiguador de acetatos, 1.0 M, en régimen no estacionario..	10
1.5. Estudio a pH = 4.4, amortiguador de acetatos, 1.0 M, en régimen estacionario.	11
1.6. Inmovilización del HPA sobre carbón vítreo.	12
2. Comportamiento voltamperométrico en solución amortiguadora de acetatos.	14
2.1. Estudio del HPA $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ (1).	14
2.2. Estudio del HPA $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{4-}$ (2) y del isopolianión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (3).	16
2.3. Comparación del comportamiento voltamperométrico del HPA 1 con los aniones 2 y 3.	18
2.4. Hipótesis sobre el proceso de reducción. Electropolimerización.	22
2.5. Comportamiento voltamperométrico del HPA $[\text{Co(III)}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{32}(\text{OH})_4]^{6-}$.	26
2.6. Primer esquema parcial de reducción para el HPA 1.	29
3. Electrólisis por saltos de potencial.	30
4. El punto de isopotencial.	32
4.1. Modelo particularizado de la aparición del punto de isopotencial.	32
4.2. Segundo esquema parcial de reducción para el HPA 1.	36
5. Comportamiento voltamperométrico del HPA 1 sobre el electrodo de indio-óxido de estaño (ITO).	37

6. Efecto de la velocidad de barrido sobre el crecimiento de las capas poliméricas del HPA 1 sobre carbón vítreo.	42
7. Comportamiento cronoamperométrico.	43
8. Formación de capas poliméricas insolubles sobre carbón vítreo.	48
9. Características electroquímicas de las capas.	50
10. Propiedades electrocatalíticas de las capas del HPA 1.	52
10.1. Electroreducción de oxígeno.	52
10.2. Electrocatálisis de oxígeno.	53
10.3. Esquema general de reducción del HPA 1 y sus reacciones electrocatalíticas.	54
CAPITULO V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.	56
CAPITULO VI. ANEXO I.	60
<i>Parte experimental.</i>	
1. Reactivos y compuestos.	60
2. Celda electroquímica y electrodos.	60
3. Equipo electroquímico.	61
CAPITULO VII. ANEXO II.	62
<i>Características y propiedades de los heteropoliconpuestos (HPC).</i>	
1. Características estructurales de los HPC.	62
1.1. Estructura primaria y secundaria.	62
1.2. Fase pseudo-líquida.	64
2. Química en solución.	64
3. Propiedades ácidas.	65
4. Catálisis ácida y redox en solución.	67
5. Propiedades óxido-reductoras.	67
5.1. Correlación estructura-actividad redox.	67
5.2. Mecanismo de reducción y reoxidación.	72
5.3. Reductividad del hetepolanión.	73
CAPITULO VIII. REFERENCIAS.	74

CAPITULO I. INTRODUCCION.

Los heteropolioxomolibdatos (HPM) son compuestos que presentan la característica de ser oxidantes multielectrónicos que se reducen a compuestos de "valencia mezclada" (los llamados hetropoli azules). Estos compuestos han sido utilizados como catalizadores tanto de fase homogénea como heterogénea, catalizadores bi-funcionales, materiales electrocrómicos y para reacciones fotoquímicas. Así como también como dispositivos para el almacenamiento de la energía solar. El interés actual sobre los HPM es la creación de electrodos modificados por la vía de su inmovilización para formar capas compuestas ("composites"). Debido a las múltiples aplicaciones de los HPM, es necesario estudiar y conocer el mecanismo de reducción de éstos, con la finalidad de poder en un futuro próximo diseñar mejores catalizadores y/o dispositivos que intervengan en las aplicaciones de los HPM. En esta dirección, se han estudiado algunas estructuras tales como la Keggin y las Dawson; las cuales se han aplicado para la reducción electrocatalítica de oxígeno, clorato y vanadio entre otros, así como para la reducción fotoquímica de oxígeno. Sin embargo, las estructuras Anderson-Perloff (A-P) han sido poco estudiadas en estas direcciones, ya que sólo existe reporte de estudios polarográficos de algunas estructuras A-P de hace 20 años. Por lo que en este trabajo, se pretenden utilizar las técnicas electroquímicas no estacionarias y los métodos actuales de preparación y caracterización de electrodos modificados (inmovilización de especies poliméricas) para el estudio del comportamiento y las aplicaciones electroquímicas del heteropolianión $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ con estructura A-P.

CAPITULO II. ANTECEDENTES.

1. Características generales de los heteropolioxometalatos.

Los cationes metálicos acuosos, oxianiones y óxidos poliméricos son relacionados en un sentido formal por la siguiente secuencia de reacciones de hidrólisis:

Ejemplos.

Acuocaciones	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
$\text{OH}^- \downarrow \uparrow \text{H}^+$	
(Poli)Oxo/Hidroxocaciones	$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$
$\text{OH}^- \downarrow \uparrow \text{H}^+$	
Oxidos/Hidróxidos	CrO_3 , $\text{MnO}(\text{OH})$
$\text{OH}^- \downarrow \uparrow \text{H}^+$	
Polioxo/Hydroxoaniones	$[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_2]^{6-}$
$\text{OH}^- \downarrow \uparrow \text{H}^+$	
Oxo/Hidroxoaniones	$[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$

Aunque la mayoría de las sales de los óxidos metálicos y polioxoaniones son insolubles, o bien, tienen una química de soluciones limitada, la clase de los iso y heteropolianiones de algunos metales de transición son la excepción. Estos complejos pueden representarse por las fórmulas generales siguientes:

$[\text{M}_m\text{O}_y]^{p-}$	Isopolianiones
$[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$, ($x > m$)	Heteropolianiones

donde M es regularmente molibdeno o tungsteno y menos frecuentemente vanadio, niobio o tántalo, o bien una combinación de éstos en sus más altos estados de oxidación (d^0 , d^1). Estos aniones de polioxometalatos forman una clase estructuralmente distinta de complejos basados predominantemente, aunque no exclusivamente, en átomos metálicos coordinados cuasi-octahédricamente. Los átomos que pueden ser M son limitados, ya que deben tener una adecuada combinación de radio iónico y carga, así como la habilidad de formar enlaces $d\pi-p\pi$; sin embargo, el heteroátomo X no tiene estas restricciones ya que se han encontrado más de 65 elementos de la tabla periódica que pueden ser X, con excepción de los gases raros. Tomando en cuenta aquellas especies que puedan tener diferente relación x/m con más de un heteroátomo y con diferentes mezclas de átomos M, se pueden formar (teóricamente) una gran variedad de compuestos. Así, estos compuestos han sido materia de dos monografías y algunas revisiones [1-5].

Los isopolianiones de molibdeno, tungsteno, vanadio y tántalo y algunos heteropolianiones han sido estudiados por diversos investigadores [6-10], desde hace aproximadamente 20-30 años. Por esta razón, y debido al advenimiento de la tecnología moderna, se hace necesario reconsiderar la Química y Electroquímica de estos compuestos para tratar de explicar algunas de sus múltiples aplicaciones (p.e. catalíticas) [11].

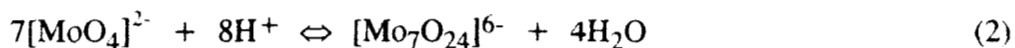
Debido a la gran cantidad de polioxoaniones que existen y/o se podrían formar, en este trabajo sólo se incluirán propiedades y aplicaciones de los heteropolicompuestos (HPC).

2. Los heteropolicompuestos.

2.1 Definiciones.

Los heteropolianiones son oxoaniones poliméricos que son formados por la condensación de más de dos tipos diferentes de oxoaniones (ecuación 1). Estos polianiones consisten de una clase de oxoanión llamado isopolianión (ecuación 2). Los elementos ácidos como Mo, W, V, Nb y Ta se encuentran como oxoaniones en solución y polimerizan para formar polianiones a pH bajo. Los ácidos libres (o formas ácidas) de estas especies son llamados heteropoli e isopoliácidos, respectivamente. Aquí, el término "heteropolicompuestos" es usado para heteropoliácidos y sus sales.





Se conocen una gran variedad de estructuras. Por ejemplo, un heteropolianión con estructura Keggin (ver figura A, Anexo II). es $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, un anión 12-heteropoli ($[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$). Aquí, las formas ácidas y las sales de $[\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ serán abreviadas como XM_{12} al menos que especifique lo contrario. El átomo central o heteroátomo, X, puede ser P, As, Si, Ge y B entre otros, y la mayoría de los átomos periféricos los cuales son llamados poli o "addenta" átomos (M) son W o Mo. Unos pocos de los átomos periféricos se pueden sustituir por V, y Co. Además, para la estructura Keggin (tipo α) mostrada en la figura 1 puede haber isómeros geométricos (tipos β y γ). También existen estructuras del tipo: Silverton ($\text{XM}_{12}\text{O}_{42}$), Dawson ($\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$), Waug (XM_9O_{32}), la Anderson (XM_6O_{24}) y la Perloff ($\text{XM}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$) [12,13].

Los heteropolicompuestos (HPC) más conocidos son los de estructuras Keggin, ya que son fáciles de preparar y son muy estables. Así, la mayoría de los estudios de propiedades catalíticas de los HPC, se han realizado sobre estas estructuras [11-12]. Sin embargo, las otras estructuras podrían tener interés catalítico en los casos donde la reacción a ser catalizada y las condiciones de reacción sean seleccionadas adecuadamente.

Debido a sus características estructurales, su química de soluciones y a las propiedades ácidas y redox de los HPC, las cuales se describen en el Anexo II de este trabajo, los HPC tienen una gran aplicación en diversos campos que se presentan a continuación.

2.2. Aplicaciones de los heteropolicompuestos.

La aplicación de los HPC como catalizadores tiene mucha historia, ya que éstos han sido compilados en revisiones desde 1952 [14] y 1978 [12]. La importancia de la estructura de los HPC se ha sugerido desde 1959 en una patente de SOHIO para la oxidación de aldehidos α - β insaturados [15]; sin embargo, el papel esencial de este HPC se puntualizó hasta 1975 en una patente concerniente a la oxidación de la metacroleína [16], proceso que se industrializó en 1982.

Los HPC han sido materiales adecuados para el diseño de catalizadores [17] debido a que:

- 1) sus propiedades ácidas y redox pueden ser controladas escogiendo los elementos constitutivos del heteropolianión (X y M) y del contracción,
- 2) los HPC pueden proporcionar una sola fase de reacción tal como una fase pseudo-líquida (ver Anexo II, sección 1.2); además, estos tienen la habilidad de formar complejos para estabilizar los intermediarios de reacción,
- 3) la estructuras del HPC pueden ser bien caracterizadas a nivel molecular en comparación con los catalizadores óxidos tradicionales.

Lo anterior hace que los HPC sean utilizados tanto en catálisis homogénea, como heterogénea [18]. Asimismo, pueden funcionar como catalizadores bi-funcionales [19] y ser usados para modelar los "agregados" de óxidos mezclados en sus propiedades catalíticas [17].

Otra razón importante para utilizar a los HPC en catálisis, es que éstos pueden ser ligandos de metales de transición para formar complejos, que sean más resistentes a los medios oxidantes con respecto a los complejos que contienen ligandos orgánicos [20]. Así, los complejos con HPC pueden ser más robustos para tal efecto.

Debido a que los HPC pueden contener compuestos de "valencia mezclada", es decir los átomos X y/o M en dos o más estados de oxidación, se emplean en la preparación de materiales electrocromáticos [21.22] y de dispositivos para almacenar la energía solar [23-24].

Así, también se han utilizado como catalizadores fotoquímicos en la deshidrogenación de sustratos orgánicos [25] y en la reducción de agua y oxígeno [26].

En las aplicaciones anteriores, se aprovechan además de las propiedades estructurales y químicas de los HPC, su habilidad de oxidantes multielectrónicos, proceso en el cual el HPC se reduce; sin embargo, el mecanismo redox de algunos de estos compuestos no está totalmente estudiado. Por lo que actualmente se realizan un gran número de estudios electroquímicos sobre los HPC, los cuales se presentan a continuación.

3. Estudios electroquímicos sobre heteropolioxometalatos.

En el campo de la electroquímica, el principal interés sobre los HPC ha sido principalmente la investigación para formar electrodos modificados y algunas veces se ha estudiado el mecanismo de reducción y/o electrocatalítico de algunos HPC

Así, se han estudiado recientemente estructuras como: $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}]^{6-}$ y $[\text{WO}_4]^{2-}$ [27], la cuales han sido utilizadas para modificar superficies y aplicarlas a: la electrocatálisis de reducción de oxígeno, la reducción de monóxido de carbono, o bien para aumentar la cinética de transferencia de electrones del hexacianoferrato(III).

Se han estudiado en solución otras estructuras como: las Keggin tales como $\alpha\text{-K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ [28]; los heteropolitungstatos sustituidos con hierro, $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{m-}$ con X = Si, P o Ge [29]; las tipo Dawson; el anión $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ [30]; el ácido isopolimolibdico ($\text{H}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$) [31-34]; el anión hexamolibdato ($[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$) [35] y el $[\text{H}_4\text{As}^{\text{III}}_2\text{As}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}_8\text{O}_{40}]^-$ [36].

Asimismo se han estudiado algunas estructuras Keggin inmovilizadas sobre matrices poliméricas [37-38] y algunos heteropolíácidos se han electrodepositado simultáneamente con Ni para la creación de nuevos cátodos de hidrógeno [39].

Mas recientemente, algunos investigadores han reportado diferentes metodologías para la modificación de electrodos, ya sea con HPC [40], o bien con HPC modificados con hierro [41].

Sin embargo, hasta el momento las estructuras tipo Anderson-Perloff han tenido poco interés, tanto para la creación de electrodos modificados, como en la investigación de su mecanismo de reducción. Por lo tanto, es necesario un estudio tanto a nivel fundamental como aplicativo sobre este tipo de estructuras, con el fin de evaluar sus potencialidades como caatalizadores, electrocatalizadores o materiales electrocrómicos.

CAPITULO III. OBJETIVOS.

1. *Estudiar el mecanismo de reducción de los polioxomolibdatos con estructura Anderson-Perloff $[M^{n+}Mo_6O_{18}(OH)_6]^{n-6}$, con $M = Co$ (III) y Co (II). sobre el electrodo de carbón vítreo por medio de técnicas electroquímicas no-estacionarias.*

2. *Estudiar la posible formación de un electrodo modificado con las estructuras anteriores utilizando la técnica de voltamperometría cíclica.*

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

1. Selección de las condiciones experimentales de estudio.

Como se ha mencionado anteriormente, los estudios electroquímicos previos sobre los heteropolicompuestos, se han realizado preferentemente sobre estructuras Keggin y Dawson (ver por ejemplo referencias 28-34), por lo que para iniciar el estudio sobre las estructuras Anderson-Perloff (A-P) de este trabajo se tomaron las condiciones experimentales utilizadas para las estructuras anteriores. Así, la sal amoniacal del heteropolianión $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ se estudió en los medios: 1) H_2SO_4 (0.5 M, pH = 0.3) y 2) amortiguador de oxalatos (0.5 M, pH = 1.53).

1.1. Estudio a pH = 0.3, H_2SO_4 0.5 M.

En los estudios de voltamperometría cíclica sobre carbón vítreo en este sistema, se observaron dos picos de reducción en A) -0.39 V/ESM y en B) -0.72 V/ESM, los cuales desaparecen paulatinamente con respecto al tiempo, acompañándose de la desaparición del color azul característico de la solución. Estos hechos indicaron que el heteropolianión (HPA) es inestable en este medio, lo cual probablemente se deba a la fuerte protonación de la estructura A-P en este medio. Esto hechos no permitieron el estudio de este compuesto en el medio ácido, por lo que se procedió a ensayar el amortiguador de oxalatos.

1.2. Estudio a pH = 1.53, amortiguador de oxalatos, 0.5 M.

En el voltamperograma cíclico sobre carbón vítreo del HPA $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ en el amortiguador de oxalatos se observaron un pico de reducción en A) -1.112 V/ESM y dos picos de oxidación en C) 0.048 V/ESM y en D) 0.403 V/ESM, para una velocidad de barrido de potencial (v) de 0.022 V/s. Aunque los picos de oxidación mostraron reproducibilidad con respecto a v , el pico de reducción A se desdobra gradualmente hasta que para $v = 0.110$ V/s se observan dos picos en B) -1.177 y en B') -1.483 V/ESM. Esto probablemente se

debe a que existe una reacción química rápida acoplada al proceso de reducción, la cual no puede observarse para $v = 0.022$ V/s, pero si en $v = 0.110$ V/s. El pico B' aparece muy cerca de la descarga de hidrógeno por lo que no se pudo estudiar adecuadamente. Por este hecho y por la irreproducibilidad del comportamiento electroquímico con respecto a v , se decidió probar otro medio.

1.3. Estudio a $pH = 4.0$, KCl 0.1 M.

Para este estudio, se consideró una solución de KCl 0.1 M como electrolito soporte. El pH de una solución 7×10^{-4} M del HPA fue de 4.0 , lo cual se debe a que el HPA en solución acuosa funciona como un ácido débil [13]. El voltamperograma típico cíclico de reducción de HPA sobre CV se muestra en la figura 1. Se observan picos catódicos en A) 0.20 , B) -0.290 , C) -0.840 y en D) -1.420 V/ESM y anódicos asociados en D') -1.30 , C') -0.80 , B') 0 y A') 0.25 V/ESM.

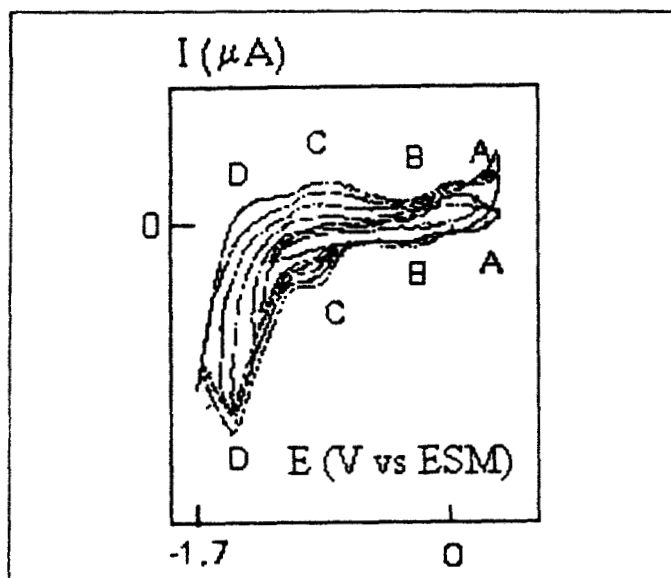


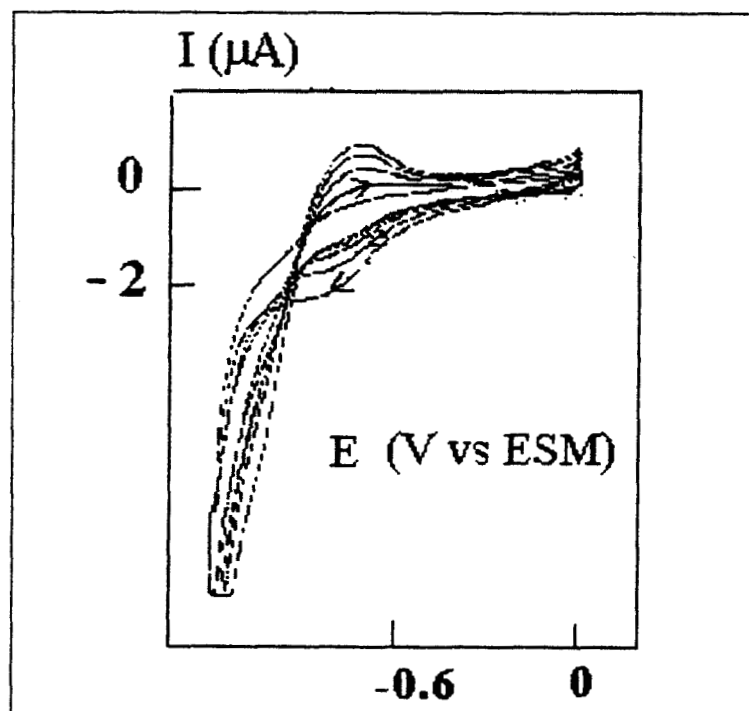
Figura 1. Voltamperograma cíclico típico de reducción del heteropolianión (HPA) $[Co(III)Mo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$ (1) sobre un electrodo de carbón vítreo a partir de una solución de KCl 0.1 M. $v = 60$ mV/s

Aunque los picos de reducción anteriores parecen tener cierta asociación con sus respectivos anódicos, éstos presentan una irreversibilidad y dependencia con respecto al potencial de inversión. Esto último probablemente se deba a algún proceso cinético acoplado a las transferencias de electrones. Para este sistema el HPA mostró estabilidad en solución, sin embargo el gran número de picos observado y la dependencia de esto con E_λ dificultan un poco la caracterización de este HPA. Por tal razón y con la idea de tener una visión más completa del comportamiento electroquímico de este compuesto con respecto al pH se estudió su comportamiento electroquímico en otro medio.

1.4. Estudio a pH = 4.4, amortiguador de acetatos 1.0 M, en régimen no estacionario.

La figura 2 muestra el voltamperograma típico cíclico de reducción sobre CV del HPA $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ en un amortiguador de acetato (1 M, pH = 4.4). El pico de reducción observado en -0.8 V/ESM, aunque parece tener su pico de oxidación asociado en -0.76 V, que le confiere cierta reversibilidad, éste presentó una gran dependencia con el tiempo que el electrodo permanece en solución previo a la aplicación del barrido de potencial.

Figura 2.
Voltamperograma cíclico típico de reducción para el HPA $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ sobre carbón vítreo a una solución amortiguadora de acetatos. $v = 60 \text{ mV/s}$.



Esta dependencia es de tal manera que la agitación previa del electrodo provoca un aumento en la corriente de pico catódica, lo cual hizo pensar que el HPA tiene un comportamiento tensamétrico en este medio; es decir, un comportamiento en donde la adsorción de la especie electroactiva sobre el electrodo tiene importancia.

1.5. Estudio a $pH = 4.4$, amortiguador de acetatos 1.0 M, en régimen estacionario.

La figura 3 muestra un voltamperograma obtenido en régimen estacionario (voltimetría de disco rotatorio, VDR) para el sistema anterior. El hecho de que no se observe la meseta de reducción en el barrido directo puede deberse bien, a que la reducción inicial del HPA es bastante lenta de tal manera que debido al barrido lento del potencial la reducción del HPA se llega a translapar con la reducción del medio. Por tal motivo no se pudo llevar a cabo el estudio electroquímico por esta técnica.

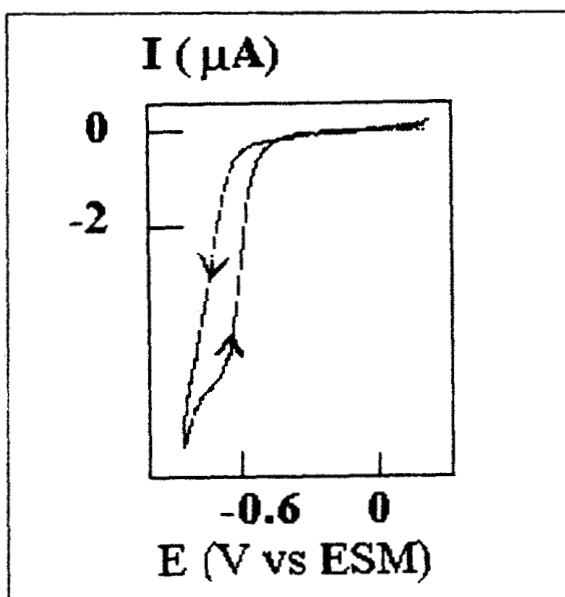


Figura 3. Voltamperometría de disco rotatorio de reducción del HPA $[Co(III)Mo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$ sobre carbón vítreo a 500 rpm, $v = 6$ mV/s.

1.6. Inmovilización (adsorción) del HPA sobre carbón vítreo.

Con el fin de caracterizar el proceso adsorptivo del HPA se llevó a cabo una adsorción provocada del HPA sobre el carbón vítreo (CV). Para tal efecto, se tomaron en consideración los estudios previos de Wang y Dong [30,31] sobre la inmovilización del ácido isopolimolibdico en fibras de CV, sólo que en lugar del medio ácido que ellos utilizan, se utilizó al amortiguador de acetatos.

Como primer paso de la inmovilización del HPA se realizó un tratamiento electroquímico del electrodo de CV. Este se pone en contacto con una solución amortiguadora y se realiza una catodización en -2.88 V/ESM durante 3 min., seguido con voltamperometría cíclica a 1.0 V/s durante 5 min en el intervalo de -1.7 V a $+0.7$ V/ESM en una celda que sólo contiene a la solución amortiguadora de acetatos. El electrodo se retiró de la celda y se sumergió en una solución que contenía al HPA en una concentración de 3.76×10^{-3} M en el mismo amortiguador. La solución se agitó mediante un agitador magnético y el electrodo se mantuvo a circuito abierto durante 2.5 hrs, después de lo cual el electrodo se llevó a una solución que contenía sólo al amortiguador de acetatos. La figura 4 muestra el voltamperograma típico cíclico corrido sobre el electrodo modificado anterior.

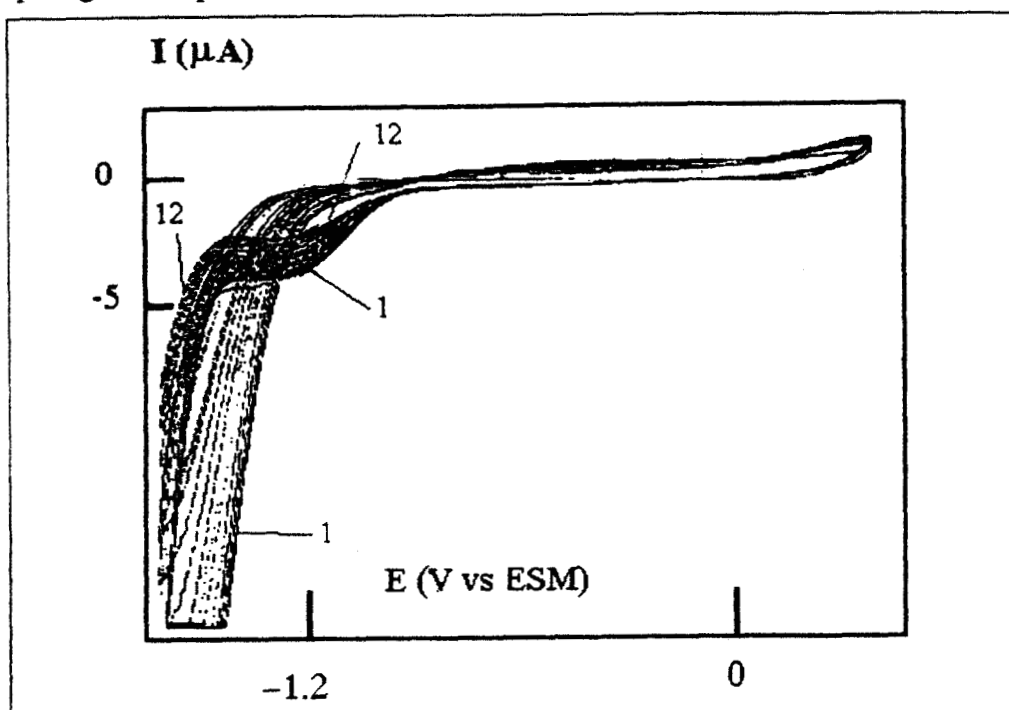


Figura 4. Voltamperograma cíclico típico obtenido sobre un electrodo de carbón vítreo en donde previamente se ha inmovilizado al HPA $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$. $v = 0.06$ V/s.

Contrario al pico de reducción que debería esperarse, se observa mas bien una onda de reducción la cual disminuye en su "corriente límite" con respecto al número de ciclo de potencial.

La aparición de la onda en lugar del pico puede explicarse considerando que la forma del pico tiene dos zonas características, la primera donde la corriente crece (ya sea anódica o catódica) y depende de como crece la capa de difusión y la segunda donde la corriente disminuye y ya no depende de la capa de difusión, ya que la especie electroactiva se acaba de la interfase. En el caso aquí analizado, la segunda parte del pico no se puede observar ya que toda la reducción de la especie electroactiva no depende de la difusión sino de lo que está adsorbido por el proceso de inmovilización anterior. La disminución de la corriente con respecto al ciclo puede deberse bien a que la especie inmovilizada se desorbe de la superficie del electrodo; o bien, a que después de la reducción, el compuesto electrogenerado sufre alguna reacción química acoplada, la cual disminuye su concentración sobre la superficie del electrodo.

Por lo anterior, se confirma que la especie electroactiva se puede adsorber espontáneamente (en agitación) sobre la superficie de CV lo cual ya había sido sugerido en estudios anteriores sobre este tipo de estructuras [13]. Debido a este comportamiento, se debe tener especial cuidado para evitar o controlar la adsorción y tener condiciones reproducibles para el estudio de este HPA. Para esto se siguió una metodología de pulido creciente del electrodo de CV la cual se describe en la parte experimental de este trabajo (Anexo I). Esta fue aplicada después de cada experimento, con excepción de aquellos en donde sólo se efectúa un ciclo de barrido de potencial. En tal caso, sólo se limpió el electrodo con papel filtro y el experimento se obtuvo inmediatamente después de introducir el electrodo a la solución que contiene al HPA. Todo esto para obtener condiciones reproducibles en cada experimento.

Debido a que el voltamperograma del HPA sólo mostró un pico de reducción y oxidación en el amortiguador de acetatos, se seleccionó a este medio para estudiar el comportamiento voltamperométrico general de este compuesto sobre CV.

2. Comportamiento voltamperométrico en solución amortiguadora de acetatos.

2.1. Estudio del heteropolianión $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$.

La figura 5a muestra el voltamperograma cíclico típico de reducción del heteropolianión $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ (1), (polioxohexamolibdato (VI)cobaltato(III) de amonio) sobre carbón vítreo a partir de una solución amortiguadora de acetatos (pH = 4.4, 1 M). Se observa dos hechos importantes para los primeros ciclos de reducción 1) tanto la carga eléctrica como la corriente involucradas en la reducción para el primer ciclo son de poca magnitud y 2) para el segundo y tercer ciclos, existe una zona de potencial en donde las corrientes se sobre-cruzan. Esto último, puede significar que después del primer ciclo se forman especies químicas en la interfase que tienen un potencial de reducción menos catódico que el HPA. Este proceso dá origen al aumento sucesivo en la carga (Q) involucrada tanto en la reducción como en la oxidación para ciclos de barrido de potencial mayores (figura 5, b).

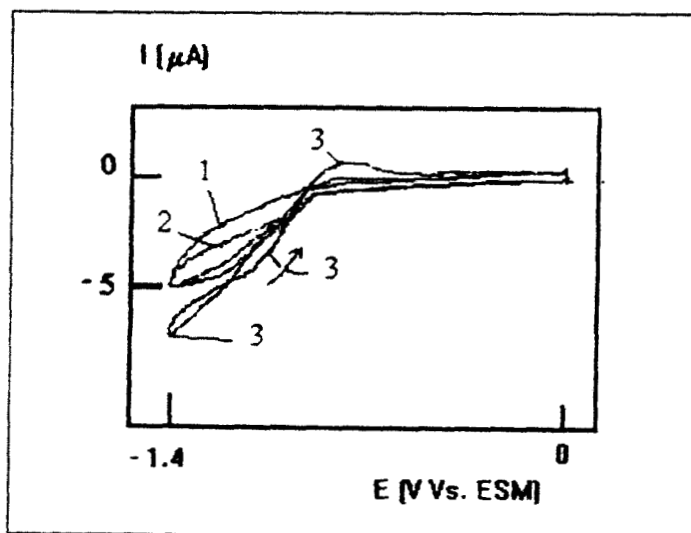


Figura 5a. Voltamperograma cíclico típico de reducción (los tres primeros ciclos) del HPA $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ sobre carbón vítreo en amortiguador de acetatos pH = 4.4, 1 M. $v = 0.07$ V/s. El número de ciclo se indica con los números respectivos.

La dependencia de Q catódica con respecto al número de ciclo se puede observar en la figura 6. El aumento observado en la carga anterior es similar al aumento en la carga involucrada en el proceso de electropolimerización de algunos compuestos orgánicos tales como anilina [42], pirrol [43] y tiofeno [44] sobre algunos sustratos. Por esta razón, se puede sugerir que después de la reducción del heteropolianión (HPA) 1, está ocurriendo un proceso de electropolimerización. Este proceso debe ser un proceso ECE complicado en donde una o más reacciones químicas y/o electroquímicas podrían estar asociadas, tal como sucede para la mayoría de los procesos de electropolimerización [42].

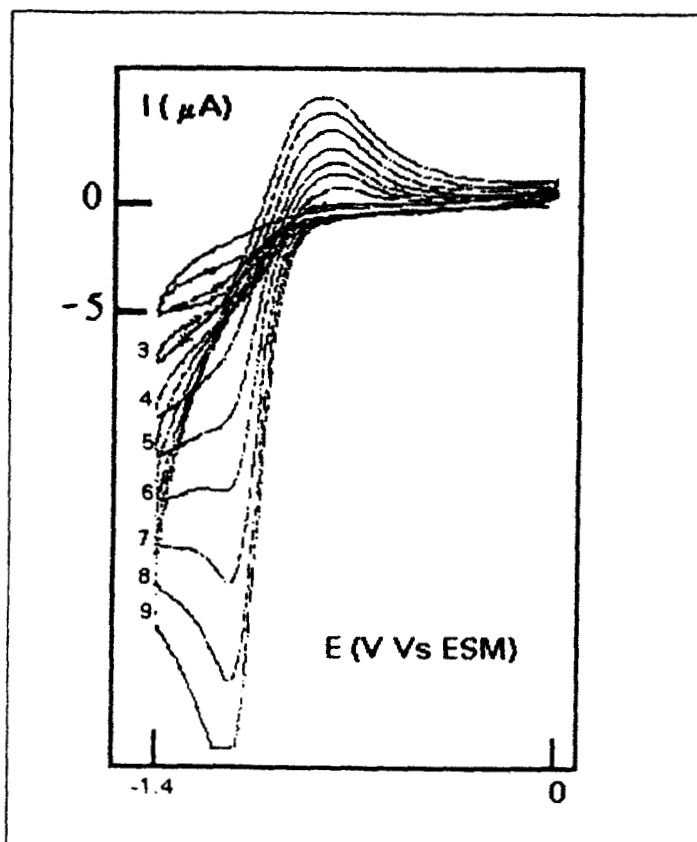


Figura 5b. Voltamperograma cíclico típico de reducción del HPA $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ sobre carbón vítreo en amortiguador de acetatos $\text{pH} = 4.4$, 1 M . $v = 0.07 \text{ V/s}$. El número de ciclo se indica con los números respectivos.

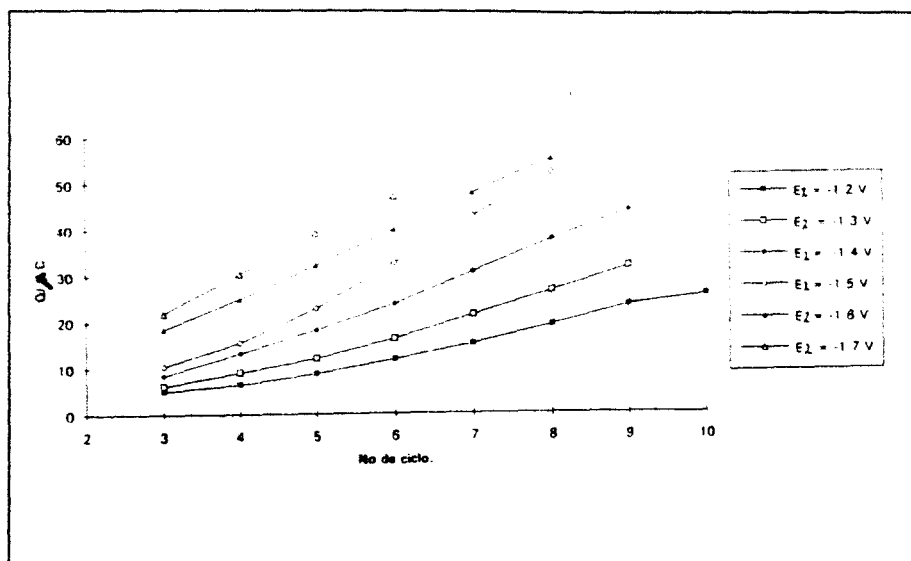


Figura 6. Dependencia de la carga involucrada en la reducción del HPA $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ sobre carbón vítreo con respecto al número de ciclo para diferentes potenciales de inversión (E_λ). $v = 0.07 \text{ V/s}$.

2.2. Estudio del heteropolianión $\text{Co(II)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{4-}$ y el isopolianión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$.

Con la finalidad de caracterizar el posible proceso de electropolimerización y establecer el posible sitio de reducción del HPA 1 se llevó a cabo un estudio voltamperométrico comparativo del anión anterior con el HPA $\text{Co(II)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{4-}$ (2) y el isopolianión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (3).

La figura 7,a y 8,a muestran los voltamperogramas cíclicos de reducción (los tres primeros ciclos) para los aniones 2 y 3. Los potenciales de reducción para el 1er ciclo son -1.080 V/ESM y -1.110 V/ESM respectivamente. La gran cercanía entre los valores anteriores hace pensar que en el HPA 2 sólo se está reduciendo la parte del molibdato ($\text{Mo}^{6+} - \text{O} - \text{Mo}^{6+}$), ya que el anión 3 no contiene ninguna especie de Co y se reduce casi al mismo potencial que 2.

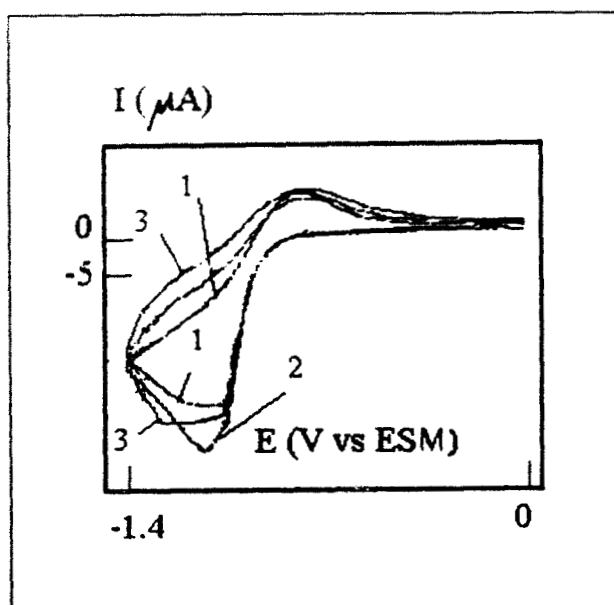


Figura 7a. Voltamperograma cíclico típico de reducción (los tres primeros ciclos) del HPA $[\text{Co(II)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{4-}$ sobre carbón vítreo en amortiguador de acetatos $\text{pH} = 4.4$, 1 M . $v = 0.07 \text{ V/s}$. El número de ciclo se indica con los números respectivos.

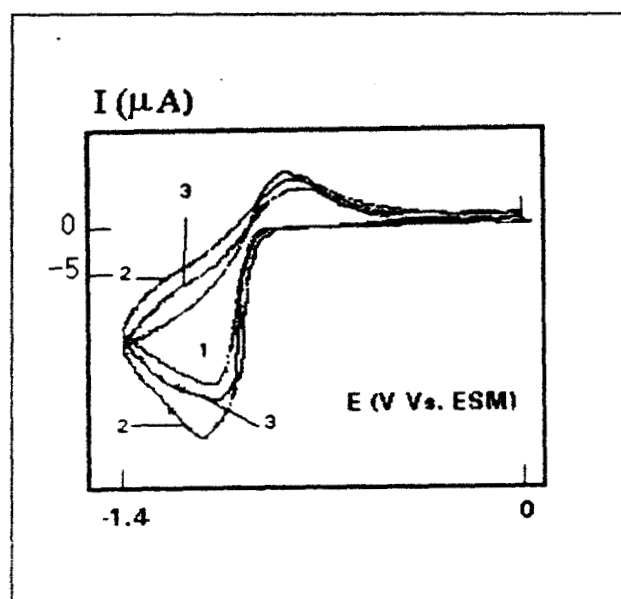
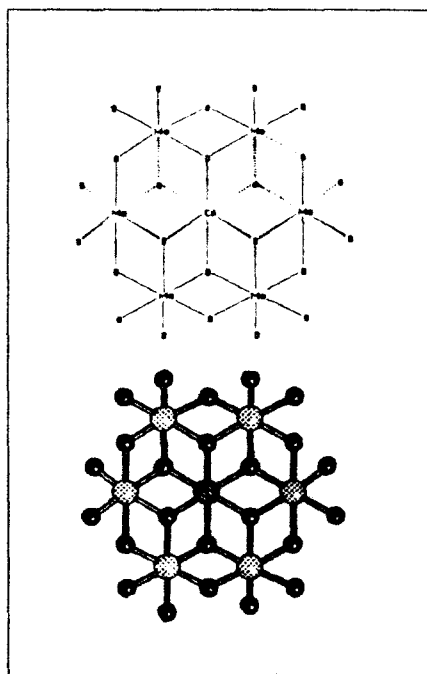


Figura 8a. Voltamperograma cíclico típico de reducción (los tres primeros ciclos) del anión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ sobre carbón vítreo en amortiguador de acetatos $\text{pH} = 4.4$, 1 M . $v = 0.07 \text{ V/s}$. El número de ciclo se indica con los números respectivos.

Lo anterior puede de la misma manera, ser considerado para la reducción de **1**; es decir, la parte estructural de este anión que se está reduciendo es la parte del molibdato, sólo que el pico catódico, E_p , aparece a potenciales más catódicos ($E_p = -1.230 \text{ V/ESM}$). Este puede deberse a una transferencia de carga del Mo hacia el Co, a través del puente de oxígeno, lo cual hace más difícil la reducción de este heteropolianión. (Fig. 9)

Los E_p observados para los aniones **2** y **3** coinciden con los reportados en la literatura para especies de Mo (VI) [45].

Figura 9 representación de la estructura primaria para el anión $\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6^{3-}$.



2.3. Comparación del comportamiento voltamperométrico del HPA **1** con los aniones **2** y **3**.

Se observó, una diferencia importante entre los voltamperogramas de los aniones **2** y **3** y el respectivo del HPA **1**, mientras que la carga de reducción involucrada en los primeros ciclos de **2** y **3** es de aproximadamente $75 \mu\text{C}$ (para $E_\lambda = -1.4 \text{ V}$), la carga del primer ciclo de reducción para **1** es sólo de aproximadamente $5 \mu\text{C}$ (para $E_\lambda = -1.4 \text{ V}$). Podría pensarse que esto se debe a que la concentración de este HPA es menor; sin embargo, las concentraciones en solución para los tres aniones es igual. Otra posible causa de lo anterior, podría ser que los coeficientes de difusión fueran diferentes, pero los aniones **1** y **2** sólo difieren en su carga ($3+$ y $4+$ respectivamente) por lo que deben presentar coeficientes de difusión similares. Por lo anterior, no se pudo dar una explicación adecuada para este comportamiento, ya que se necesita un estudio más detallado; por ejemplo, del grado de disociación o asociación de cada anión en la solución amortiguadora de acetatos.

Es posible que el HPA 2 sufra una hidrólisis hasta formar especies molibdato libres y que éstas sean, parcialmente, las responsables de la reducción observada para 2; sin embargo, no se tiene ningún indicio de que este anión sea inestable en la solución, ya que al disolverlo en la solución amortiguadora dió un color rosa pálido que no varía en un amplio intervalo de tiempo (aprox. dos días). Si la inestabilidad de este HPA fuera la causa de la gran carga de reducción observada, entonces debería proponerse una gran estabilidad, en solución, del HPA 3, ya que su carga de reducción inicial es pequeña.

Se observó, otra diferencia importante en el comportamiento voltamperométrico cíclico de los aniones 2 y 3 con respecto al de 1; mientras que los ciclos 2 y 3 para 1 presentan una corriente de sobrecruce (la cual fue discutida anteriormente), en los otros dos aniones, el segundo ciclo es mayor que el primero y el tercero disminuye con respecto a este segundo. A partir de entonces, (tercer ciclo) se observa un aumento sucesivo tanto en la carga como en la corriente involucrada en la reducción (figuras 7, b y 8b).

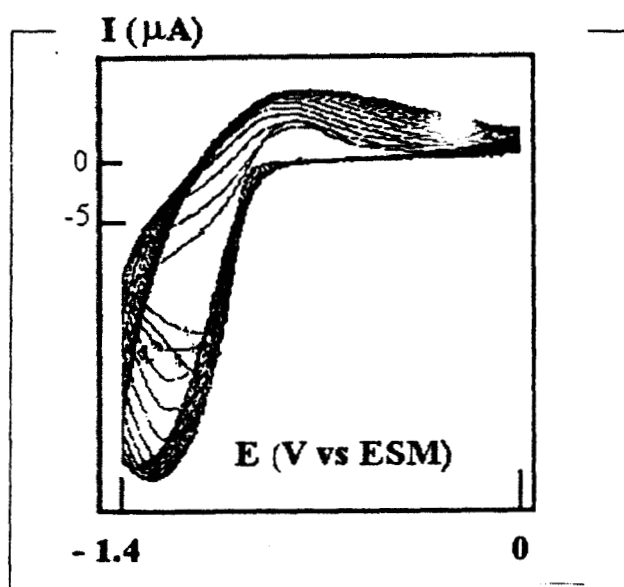


Figura 7b. Voltamperograma cíclico típico de reducción del HPA $[\text{Co(II)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{4-}$ sobre carbón vítreo en amortiguador de acetatos $\text{pH} = 4.4$, 1 M . $v = 0.07 \text{ V/s}$.

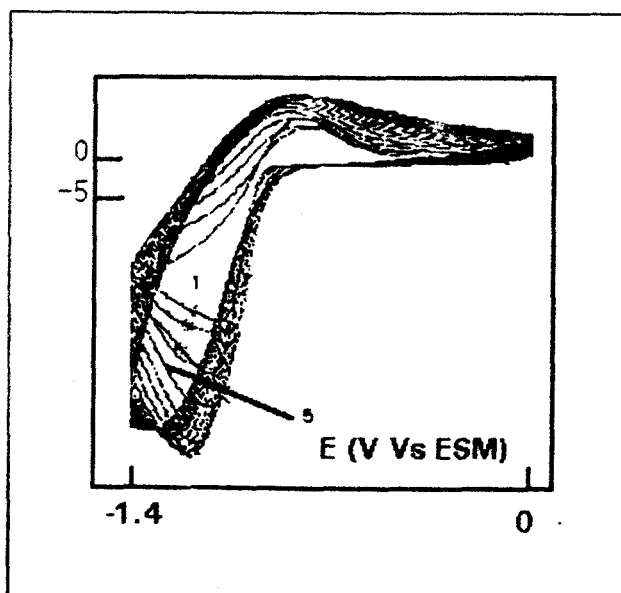


Figura 8b. Voltamperograma cíclico típico de reducción del anión $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ sobre carbón vítreo en amortiguador de acetatos $pH = 4.4$, $1 M$. $v = 0.07 V/s$. El número de ciclo se indica con los números respectivos.

Este aumento sucesivo es similar (pero diferente) al mencionado anteriormente para 1 y también podrían estar involucrados procesos de electropolimerización para estos aniones, por lo que es necesario detallar este comportamiento. Para tal efecto, se estudió la dependencia de la carga de reducción de estos aniones con respecto al número de ciclo para diferentes potenciales de inversión de potencial. La figuras 10 y 11 muestran esta dependencia.

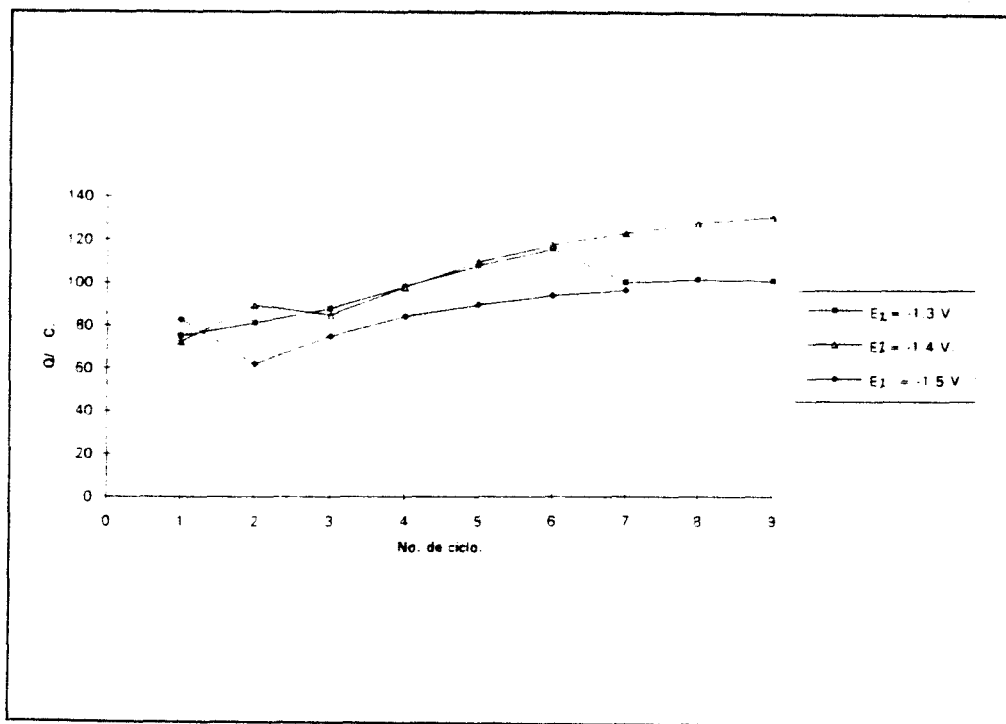


Figura 10. Variación en la carga involucrada en la reducción del HPA $[Co(II)Mo_6O_{18}(OH)_6]^{4-}$ sobre carbón vítreo con respecto al número de ciclo para diferentes potenciales de inversión (E_λ). $v = 0.07 V/s$.

Con objeto de comparar la dependencia anterior con aquella observada en el HPA 1, se retomará la figura 6. Además de lo mencionado anteriormente para esta figura, se observa que la carga de reducción es siempre mayor conforme E_{λ} es más catódico, lo cual es de esperarse considerando que a un potencial más catódico la cantidad transformada de la especie electroactiva es mayor, si el potencial de inversión va tomando valores de potencial en donde aun puede existir especie electroactiva en la capa de difusión. Es decir, a potenciales mayores que el E_p (en este caso más catódicos) que entren en la zona que depende totalmente de la transferencia de masa se debe esperar una mayor carga transformada.

Se observaron diferencias importantes en la dependencia de la carga con respecto al número de ciclo entre los tres aniones estudiados:

- Para el HPA 1 el aumento en la carga empieza después de los ciclos 2 y 3 que son de sobrecruce de corrientes,

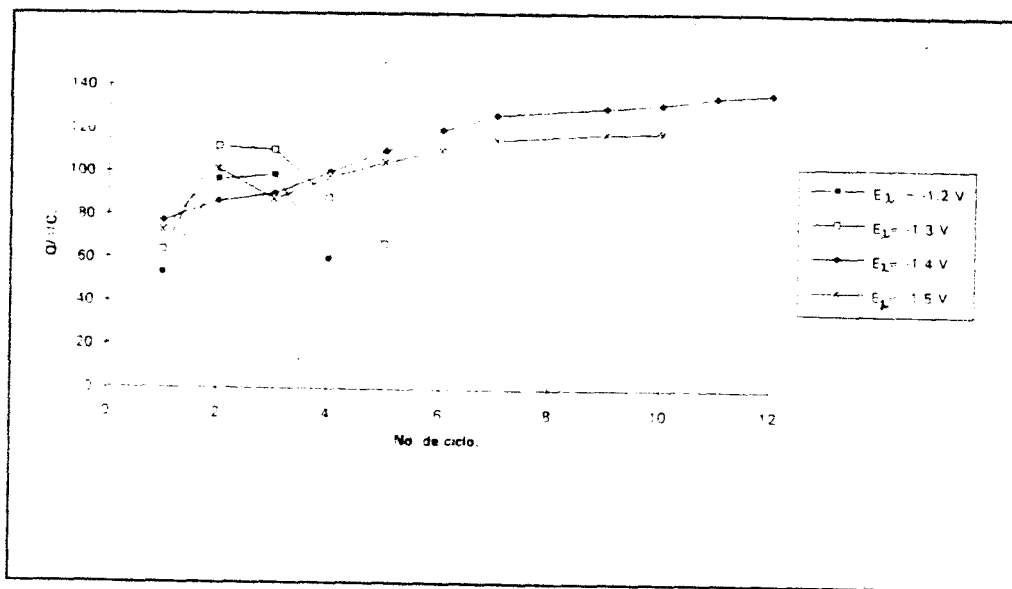


Figura 11. Variación en la carga involucrada en la reducción del anión $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ sobre carbón vítreo con respecto al número de ciclo para diferentes potenciales de inversión (E_{λ}). $v = 0.07 \text{ V/s}$.

- Para el HPA 2, el aumento comienza en el tercer ciclo después de que la corriente disminuyó con respecto al 1er ciclo para un E_{λ} de -1.3 V, mientras que para $E_{\lambda} = -1.2$ V sólo aparece el primer ciclo, después de lo cual la corriente desaparece totalmente. Asimismo, para E_{λ} más catódicos el aumento comienza desde el primer ciclo llegando un momento en el que la carga alcanza un estado estacionario; es decir, ésta ya no aumenta más.

- Para el anión 3, la carga aumenta en el segundo ciclo, a partir del cual ésta disminuye hasta desaparecer totalmente para los dos primeros E_{λ} , en cambio para E_{λ} mayores el comportamiento es similar al HPA 2 para estos potenciales de inversión.

2.4. Hipótesis sobre el proceso de reducción. Electropolimerización.

Para explicar el comportamiento anterior se debe asumir la hipótesis de que para los tres aniones está ocurriendo un proceso de electropolimerización en los ciclos sucesivos de barrido de potencial. Sin embargo, los comportamientos son diferentes.

Para el HPA 1, aparentemente es necesario, además del depósito inicial (debido a los sobrecruces observados), un periodo de tiempo en el cual se "acumule" en la capa de difusión, la cantidad adecuada de monómeros para formar el polímero que posteriormente "precipite" y se deposite sobre el electrodo de carbón vítreo. Este proceso, probablemente de origen a un continuo crecimiento de la superficie del electrodo debida al depósito de una capa polimérica conductora (característica que se comprobará posteriormente).

Lo anterior se deduce a partir de la forma de la curva carga-número de ciclo (figura 6), en la cual se observa un ligero aumento en la pendiente con respecto al número de ciclo. En otras palabras, se puede decir que este proceso de electropolimerización es "autocatalítico"; de tal manera, que después de un proceso que se puede llamar electropolimerización-depósito-crecimiento superficial (EDC), el siguiente proceso ocurre en mayor magnitud.

El nombre de proceso EDC se debe a la suposición de que el fenómeno que ocurre en los ciclos sucesivos de potencial es de la siguiente manera: en los primeros ciclos se generan en la capa de difusión monómeros los cuales reaccionan entre sí para formar especies poliméricas. Estas se depositan sobre la superficie de electrodo formando una capa conductora. En cada uno de los siguientes ciclos ocurre la reducción de las especies electroactivas que generarán a los monómeros, los cuales se incorporan a la red de la capa polimérica anterior. Es posible que en cada ciclo ocurra la reducción del polímero depositado; sin embargo, esto se discutirá posteriormente (punto de isopotencial).

Contrario al proceso anterior ocurre para los aniones **2** y **3**, ya que la pendiente de la curva carga:número de ciclo disminuye con respecto al número de ciclo (figuras 10 y 11). Esto indica que si la causa del aumento en la carga se debe a un proceso EDC, entonces la magnitud de éste disminuye con respecto al número de ciclo hasta alcanzar un estado estacionario, caracterizándose este evento como "auto-inhibitorio".

No debe entenderse, el término de "auto-inhibitorio" como un proceso cinético, sino más bien como un fenómeno que ocurre debido a una disminución en la conducción eléctrica (y posible electrónica) de la capa polimérica que se está depositando en cada ciclo. Es decir, la capa depositada de estos aniones electroreducidos pierde conducción en la medida en que ésta crece.

En el caso del HPA **1**, puede suceder lo contrario, es decir un aumento en la conducción de la capa depositada. Sin embargo, este proceso tiene su límite, ya que llega un momento (figura 12) en que existe un punto de inflexión en la curva carga:número de ciclo, con la consecuente estabilización de la carga y fin del proceso de EDC sobre el CV para este HPA.

Una posible causa de la diferencia en los comportamientos anteriores se debe al estado de oxidación para el Co dento del HPA.

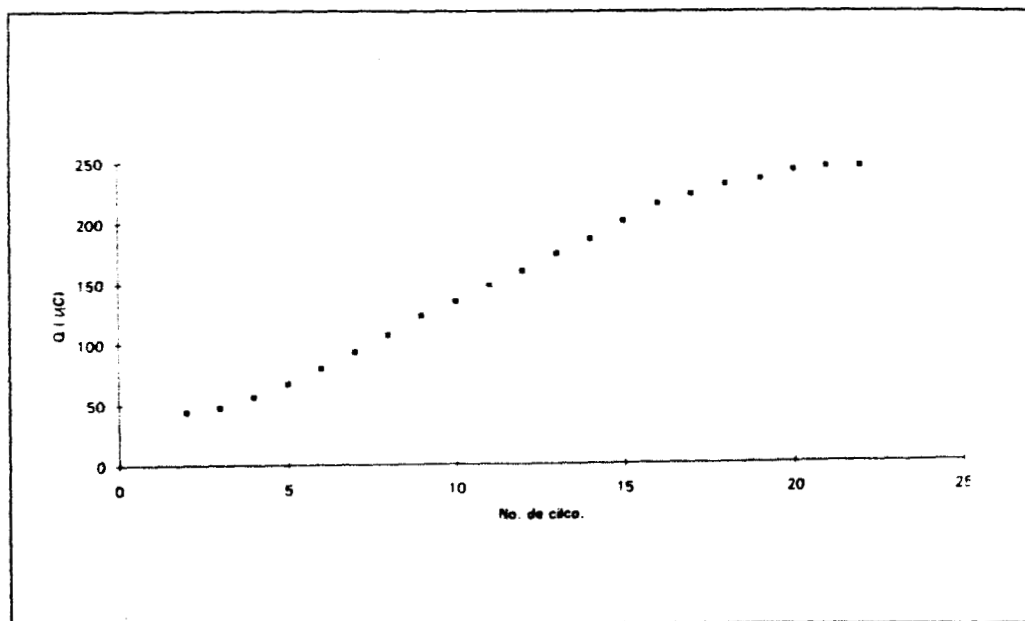


Figura 12. Dependencia de la carga involucrada en la reducción del HPA $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ sobre carbón vítreo con respecto al número de ciclo para un potencial de inversión, $E_\lambda = 1.3 \text{ v} = 0.07 \text{ V/s}$.

Debido a que la reducción de **1** no sigue un proceso sencillo, no se pudieron calcular los parámetros cinéticos. En lugar de esto se estudió la dependencia de la relación I_{pa}/I_{pc} y del ΔE con respecto al número de ciclo de barrido (figura 13). Los valores iniciales de estos parámetros son bajos para la relación I_{pa}/I_{pc} y grandes para ΔE , lo cual significa que el proceso es irreversible químicamente y lento electroquímicamente (probablemente una constante heterogénea de transferencia de electrones muy grande). El aumento en I_{pa}/I_{pc} y la disminución de ΔE con respecto al ciclo pueden indicar bien, que la irreversibilidad química disminuye y que el proceso electroquímico es más rápido; o bien, que debido al depósito de las capas poliméricas, el proceso de reducción adquiere un carácter adsorptivo.

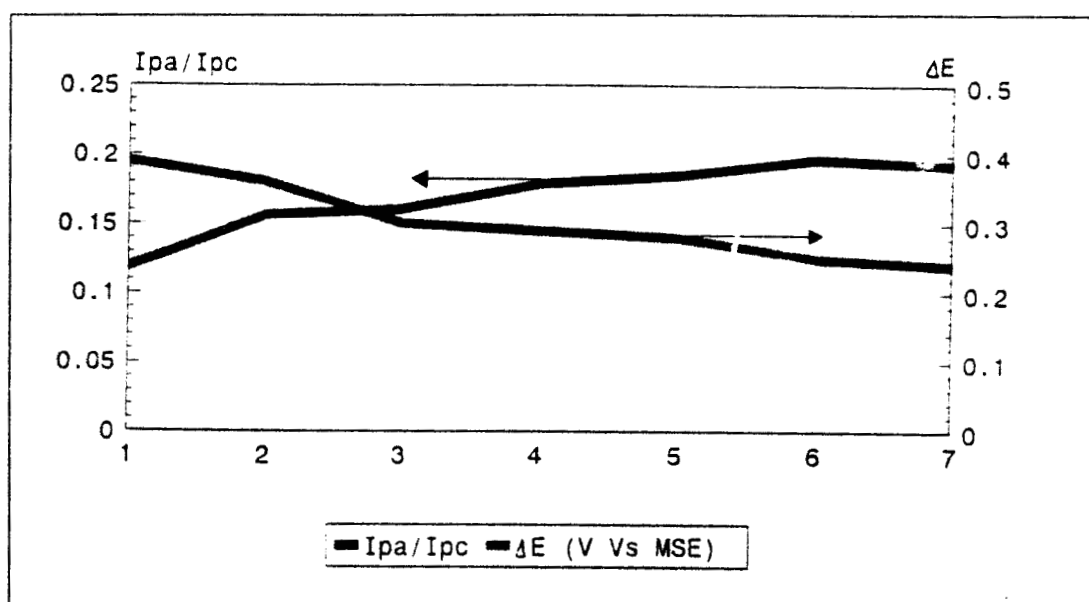


Figura 13. Variación de los parámetros ΔE y I_{pa}/I_{pc} con respecto al número de ciclo para la reducción del anión 1. $v = 60 \text{ mV/s}$.

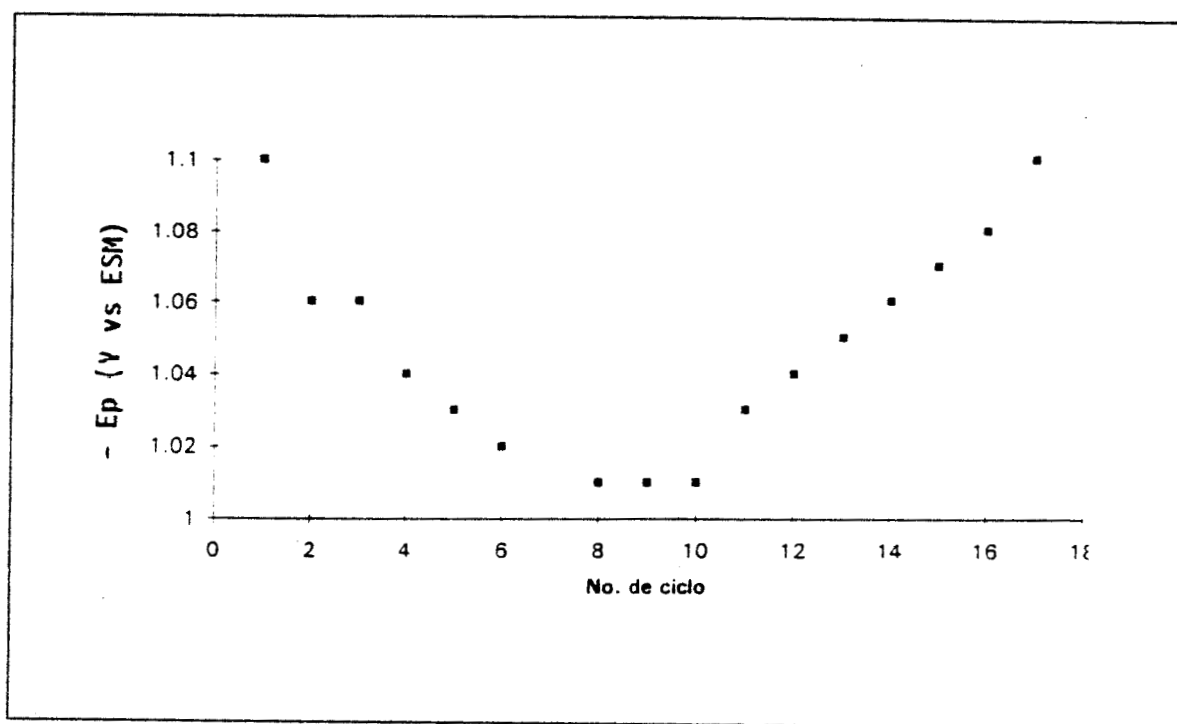


Figura 14. Corrimiento anódico-catódico de E_p con respecto al número de ciclo para la reducción del anión $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$. $v = 30 \text{ mV/s}$.

Una observación cuidadosa del corrimiento del potencial de pico catódico (Epc) con respecto al ciclo (figura 14) revela que el Epc, primeramente se desplaza en dirección anódica, éste alcanza un potencial de -1.1 V/ESM y entonces éste se desplaza (regresa) a dirección catódica. Este comportamiento puede deberse a que en los primeros ciclos predomina la reducción de las especies monoméricas (con potencial de reducción en -1.23 V), las cuales evolucionan al polímero conforme el ciclo es mayor, alcanzando el valor de -1.1 V/ESM. Este probablemente sea el potencial de reducción de polímero. Esta diferencia justifica, en parte, el fenómeno autocatalítico y al aumento para cada ciclo de la carga asociada a la reducción, ya que las especies electroreducidas generadas a -1.23 V tienen un potencial de reducción más anódico que las especies electroactivas iniciales.

Puede notarse una diferencia entre los potenciales de reducción para el monómero y el polímero del HPA 1, diferencia que se observa en la reducción de los aniones 2 y 3. Esto debido a que los potenciales de reducción tanto del monómero como del polímero son cercanos para estos dos aniones. El corrimiento catódico posterior se debe a que las capas del polímero depositado pierden conductividad, provocando una caída de potencial "no compensada". Esta caída hace que el electrodo modificado por el depósito del polímero "vea" cada vez un menor potencial del que realmente se está aplicando, lo cual hace que los picos de reducción para el polímero aparezcan a un potencial cada vez más negativos.

2.5. Comportamiento voltamperométrico del HPA $\text{Co(III)}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{32}(\text{OH})_4]^{6-}$.

Con la finalidad de apoyar el proceso anterior, se realizó un estudio voltamperométrico -bajo las mismas condiciones experimentales- de la especie dimérica del anión 1, es decir del anión $\text{Co(III)}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{32}(\text{OH})_4]^{6-}$ (4). La figura 15,A muestra el voltamperograma cíclico correspondiente.

La corriente catódica de este pico mostró una dependencia lineal con el $v^{0.5}$ (figura 16) lo cual indica que se trata de un proceso limitado por difusión con los siguiente parámetros: una relación I_{pa}/I_{pc} de 0.345 y un ΔE de 0.49 para una $v = 0.073$ V/s.

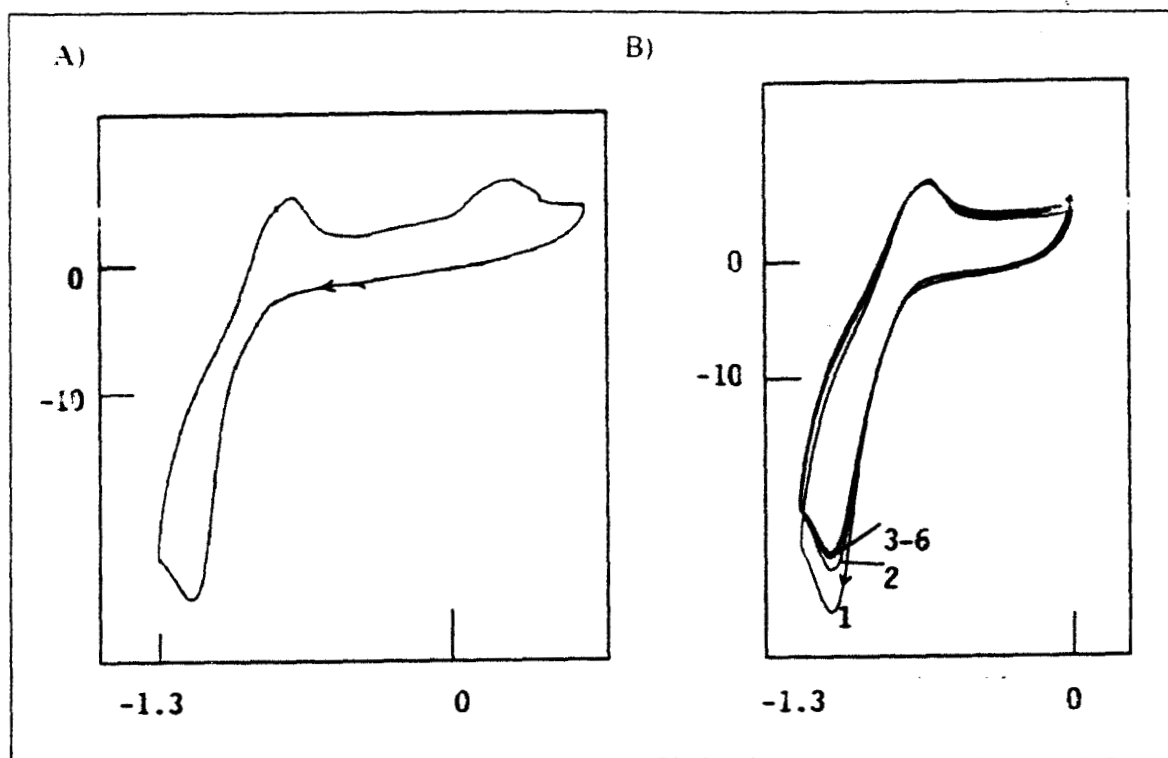
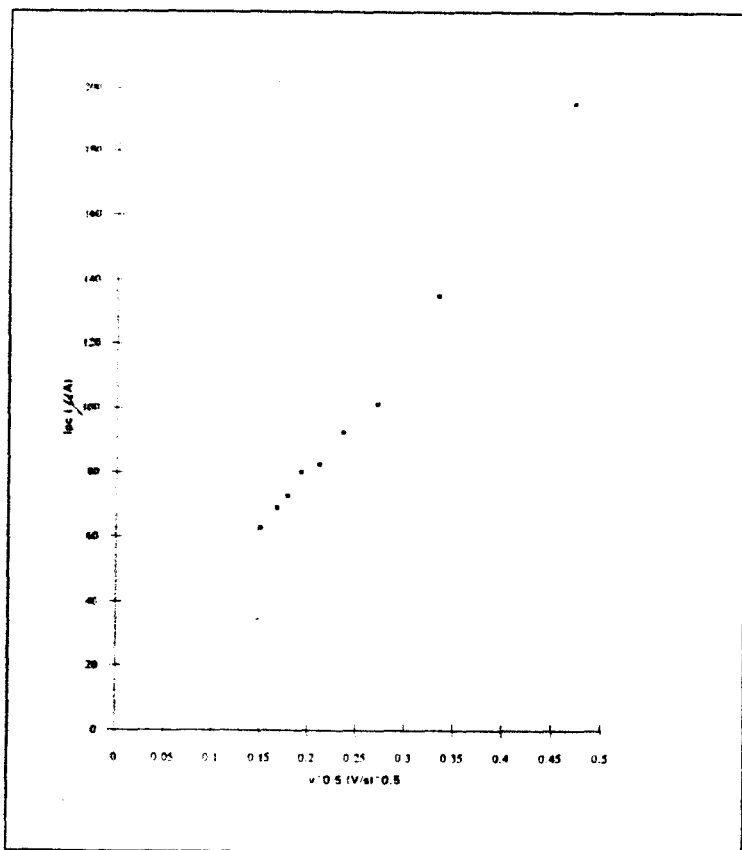


Figura 15. Voltamperograma cíclico típico de reducción del anión $[\text{Co(III)}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{32}(\text{OH})_4]^{6-}$ (**4**) para A) intervalo + 0.7 a -1.2 V/ESM y B) ciclos sucesivos en el intervalo 0 a -1.2 V bajo las mismas condiciones experimentales que los aniones anteriores solo que $v = 55 \text{ mV/s}$.

La forma del voltamperograma para **4** es muy similar al observado del anión **1** aproximadamente para el ciclo 7. Por ésto y debido a que en el ciclo 7 los parámetros de I_{pa}/I_{pc} y ΔE son similares para estos dos aniones, se podría decir que durante la reducción de **1** se están generando especies que tienen relación con **4**. Si ésto es posible, entonces es probable que las especies electrogeneradas de **1** sufran una reacción de dimerización la cual genera al anión **4**. Este proceso se infiere de los hechos que en el proceso de reducción de algunos heteropolioxomolibdatos con estructura Keggin se ha sugerido que existe una ruptura del enlace Mo-O-Mo (ver referencia 11 o Anexo II, sección 5.2) el cual genera sitios para la dimerización. Además, si bien el proceso de reducción para **1** es un proceso complicado, es probable que dentro de la estructura de la especie

reducida existan especies de Mo^{5+} las cuales son muy susceptibles de dimerizar [46].



*Figura 16.
Dependencia de
la lpc
con respecto a
 $v^{0.5}$ para la
reducción del
anión 4.*

Sin embargo, los ciclos sucesivos de reducción de **4** (figura 15,b) no mostraron ni un corrimiento en E_{pc} ni un aumento en la corriente (ni carga) de pico con respecto al ciclo. Esto quiere decir que la especie electrogeneradas en este proceso son estables; es decir, no reaccionan entre ellas dentro de la capa de difusión. Por lo que, si sólo se generara el dímero (**4**) y éste se depositara sobre el electrodo, entonces la reacción de polimerización no ocurriría en los ciclos sucesivos y no se observaría el aumento en la carga de reducción para este HPA **1**.

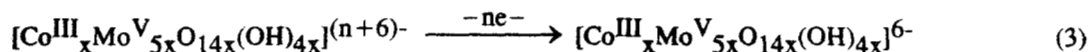
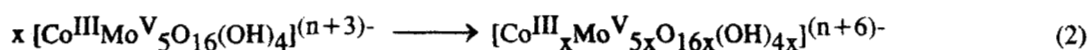
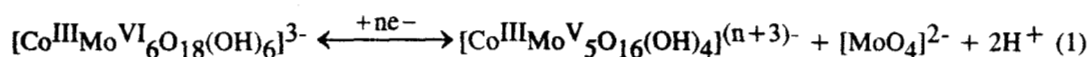
Una explicación más congruente sería pensar que en cada ciclo (después del 3º) ocurre tanto la reducción del polímero como la de la especie electroactiva que generará al monómero con posibles Mo^{5+} en su estructura, los cuales son el sitio

de polimerización. Asimismo, en el polímero después de su reducción deben generarse estas especies de Mo, para que sean el sitio de incorporación del monómero generado por la reducción de la especie electroactiva.

2.6. Primer mecanismo parcial de reducción para el HPA 1.

Por los resultados anteriores es posible sugerir el siguiente mecanismo parcial:

Esquema 1.



Puede observarse de la reacción 1 que un octaedro de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ debe perderse en el proceso de reducción. Esta especie generada en la capa de difusión puede ser la responsable de que el monómero generado en esta misma reacción no sea estable, y dé origen a la formación del polímero.

En el esquema anterior, la reacción 1 es una reacción electroquímica en donde se generan los monómeros que formarán al polímero mediante la reacción química 2 de este mismo esquema. La reacción 3 es la oxidación del polímero. Como se ha mencionado en la sección IV.2.4., es posible que en los ciclos sucesivos también exista el proceso redox para el monómero; sin embargo, esto se discutirá posteriormente.

3. Electrólisis por saltos de potencial.

Con la finalidad de elucidar el papel de las especies electrogeneradas de acuerdo al esquema 1, se llevó a cabo una electrólisis a potencial controlado, tanto en régimen estacionario, como no estacionario. La figura 17 muestra un voltamperograma inverso (seguido de una voltamperometría cíclica) obtenidos ambos sobre un electrodo estático después de mantener el potencial a -1.2 V/ESM durante 120 s con una velocidad de rotación de 2000 r.p.m. (depósito potenciostático). El pico anódico observado a -0.78 V/ESM debe corresponder a la oxidación de las especies depositadas sobre el electrodo. En el voltamperograma cíclico subsecuente aparece en el tercer ciclo una corriente catódica a -1.1 V/ESM, la cual aparece más rápido que la observada en la figura 5,a. Este hecho indica que las especies electrogeneradas tienen la habilidad de depositarse y de alguna manera favorecer el proceso EDC.

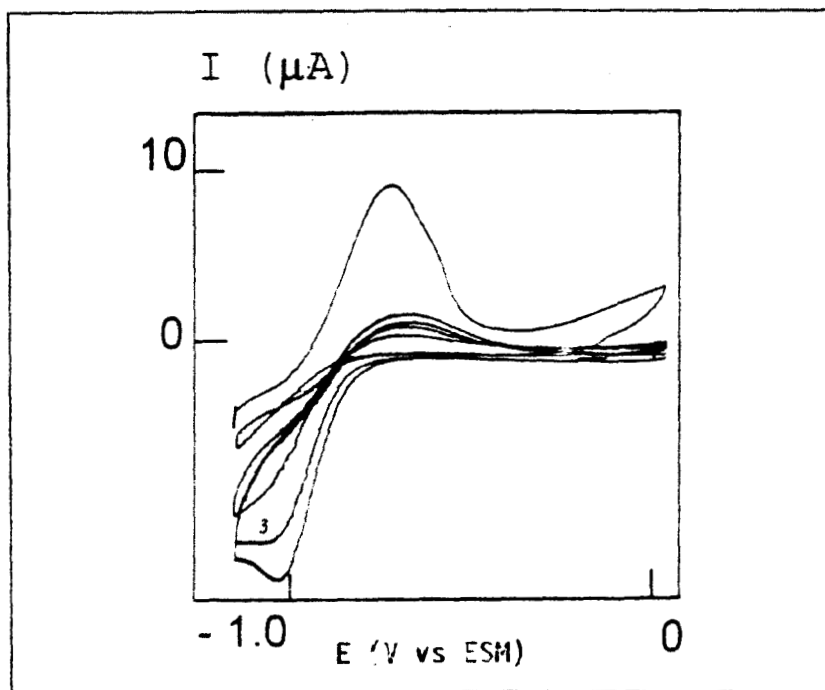


Figura 17. Voltamperograma inverso (VI) seguido de voltamperometría cíclica (VC). Las condiciones para el VI fueron $E_d = -1.2$ V, $T_d = 120$ s y agitación a 2000 rpm, para la VC $v = 60$ mV/s. Todo sobre un electrodo de carbón vítreo a partir de solución amortiguadora (1 M) pH = 4.4 que contiene al anión $[\text{Co(III)}\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Esto puede deberse al hecho de que, en este caso, los pasos iniciales del proceso EDC, que son los primeros ciclos observados en la voltametría cíclica, no son totalmente necesarios. Particularmente el primer ciclo, ya que este no se observa en el voltamperograma subsecuente.

La figura 18 muestra el voltamperograma inverso obtenido después de mantener el potencial a -1.2 V/ESM durante 120 s sin agitación (régimen no estacionario). La corriente de pico anódica aparece al mismo potencial que para el caso anterior. Esto significa que las especies oxidadas son las mismas. En el voltamperograma subsecuente (realizado bajo condiciones no estacionarias), el pico de reducción aparece desde el primer barrido, con lo cual es posible confirmar que después del proceso de reducción ocurre una polimerización entre las especies solubles electrogeneradas en la capa de difusión (δ).

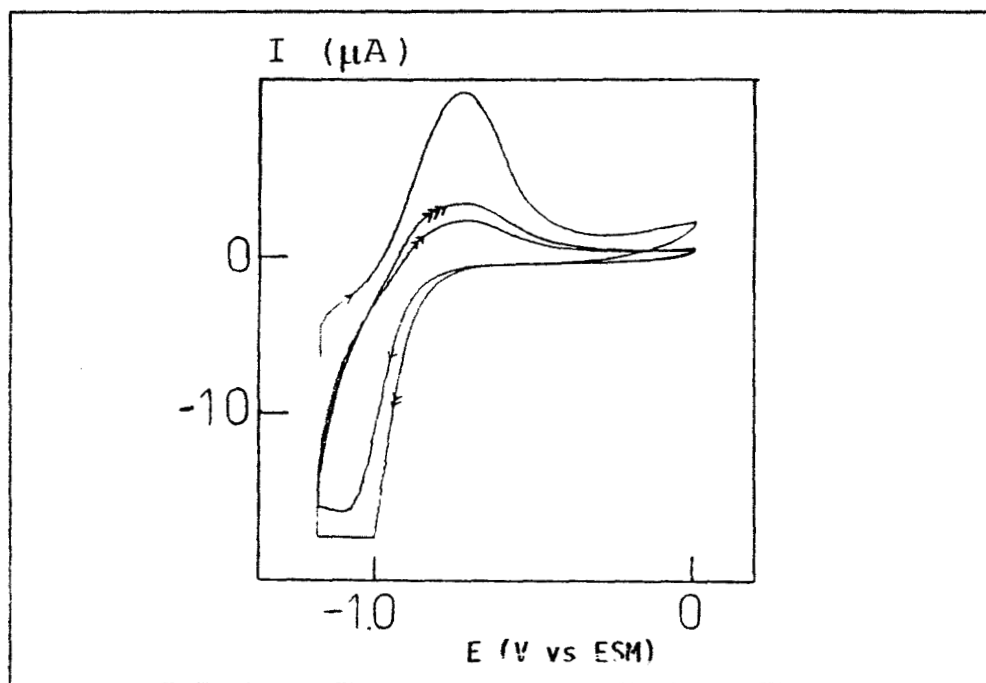


Figura 18. Voltamperograma inverso (VI) seguido de voltamperometría cíclica (VC). Las condiciones para el VI fueron $E_d = -1.2$ V, $T_d = 120$ s y sin agitación, para la VC $v = 60$ mV/s. Todo sobre un electrodo de carbón vítreo a partir de solución amortiguadora (1 M) $\text{pH} = 4.4$ que contiene al anión $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Por la anterior consideración, se puede decir que el "tiempo de vida" (el cual es considerado como el tiempo que las especies electrogeneradas existen en δ) de las especies electrogeneradas por la reacción 1 (esquema 1) es el suficiente para que la reacción 2 ocurra satisfactoriamente y también el proceso EDC. Es lógico entonces, que se observe una corriente catódica desde el primer ciclo. Este hecho indica que las condiciones no estacionarias y potencioestáticas aseguran la permanencia de las especies electrogeneradas en δ , las cuales darán origen al proceso EDC. Este proceso no ocurre de manera satisfactoria en condiciones estacionarias, ya que la especie soluble que forman el polímero abandonan δ y la formación de éste no puede ocurrir como en condiciones no estacionarias.

El hecho de que a pesar de que las especies electrogeneradas solubles son las que mayormente dan origen a la formación del polímero, en la figura 17 la corriente de crecimiento aparece en el tercer ciclo, indicando que también las depositadas bajo las condiciones de esta microelectrólisis, favorecen el proceso EDC. Esto debido a que la reacción química de polimerización es muy rápida y la afinidad del polímero por la superficie de CV es también considerable, provocando con esto que bajo el régimen estacionario también el proceso EDC pueda ocurrir.

La considerable similitud en las cargas asociadas al proceso de oxidación que sigue a la microelectrólisis tanto en régimen estacionario como no estacionario puede explicarse considerando; por una parte, que el proceso EDC es tan rápido que aun en ausencia de especies solubles (en agitación) éste puede ocurrir; y por otra parte, que la afinidad del polímero por la superficie del electrodo es tan grande que aun sin agitación, la deposición de éste ocurre satisfactoriamente.

4. El punto de isopotencial.

4.1. Modelo particularizado de la aparición del punto de isopotencial.

Se observó un hecho importante en el comportamiento voltamperométrico, la aparición de un punto de isopotencial (ver figura 19) en el barrido inverso de los voltamperogramas cíclicos. Este se observó a un isopotencial (E_{ip}) de -1.1 V/ESM y una corriente de isopotencial (i_{ip}) de aproximadamente 10 μ A las cuales

mostraron un comportamiento irregular con respecto a la velocidad de barrido de potencial. De acuerdo al desarrollo teórico de Untereker y Bruckstein acerca de los puntos de isotencial [47], se planteó y sugirió un modelo generalizado que explicara el punto de isotencial.

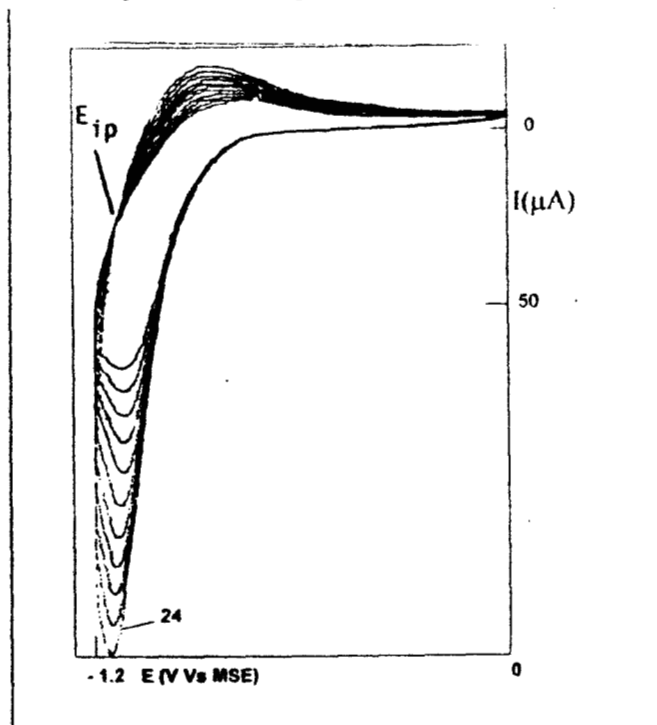


Figura 19. Voltamperograma cíclico típico de reducción del HPA $[Co(III)Mo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$ sobre carbón vítreo en amortiguador de acetatos pH 4.4, 1 M. $v = 0.065$ V/s. Se indica el punto de isotencial (E_{ip}).

Se consideró un sistema en el cual sólo existen dos pares redox con actividad electroquímica, un par redox que cubre parcialmente y otra especie soluble. De acuerdo al *esquema 1* (sección IV.2.6), el par soluble se relaciona con la reacción 1 y el par depositado se relaciona con la especie polimérica depositada. Aquí, los dos pares están sufriendo sus procesos redox sobre el electrodo de carbón vítreo.

Bajo las circunstancias anteriores, las densidades de corriente total faradaica (j) se divide en dos partes, una debida a la reducción del monómero soluble (i_1^0) y otra debida a la reducción del polímero depositado (i_2^0), la siguiente ecuación describe el comportamiento general para j :

$$j = A_1 (i_1^0 + C_1 E') + A_2 (i_2^0 + C_2 E') \quad (1)$$

donde A_1 y A_2 son las áreas del electrodo donde ocurren los procesos redox para los pares 1 y 2 respectivamente; C_1 y C_2 son las capacitancias diferenciales de doble capa para las áreas anteriores y E' es la velocidad de barrido bajo la cual el experimento se lleva a cabo.

El área donde no se lleva a cabo la reducción del HPA, A_2 , puede ser eliminada de la ec. anterior, considerando que el area total, A , es la suma de A_1 y A_2 , entonces la ec. 1 se transforma en:

$$j = A (i_1^0 + C_1 E') + A_1 (i_2^0 + C_2 E' - i_1^0 + C_1 E') \quad (2)$$

Considerando ahora que en una serie de curvas i - E correspondientes a voltamperometría cíclica, E' es constante para todas las curvas y cada una de éstas comienza en un solo valor de potencial. Entonces, de acuerdo a Untereker y Bruckestein, el punto de isopotencial ocurrirá si cada una de las curvas i - E se corre sobre una superficie con diferente grado de cobertura inicial de especies depositadas. En nuestro caso, en cada ciclo la cantidad del polímero depositado es diferente; es decir, se está llevando a cabo un depósito sucesivo en cada ciclo, tal como se ha sugerido en la sección IV.2.4.

Diferenciando la ec. 2 con respecto a la superficie inicial donde el polímero se depositará, (la superficie cubierta por el polímero depositado se designará como A_2^0) y considerando que las densidades de corriente i_1^0 y i_2^0 y las capacitancias de doble capa C_1 y C_2 no son funciones de A_2^0 , la condición para un punto de isopotencial se simplifica a:

$$i_1^0 + C_1 E' = i_2^0 + C_2 E' \quad (3)$$

Cuando se lleva a cabo el estudio del HPA a otras velocidades de barrido de potencial también se observa el punto de isotencial. Ahora, de acuerdo a los tres casos límites descritos por Untereker y Bruckenstein; que tanto el HPA 1 es la especie electroactiva; y que se supone que el polímero (hecho que se comprobará posteriormente) es también electroactivo; y por otra, debido a que i_{ip} no mostró variación con respecto a E' , el caso límite más probable es aquel en donde se cumpla la siguiente condición en el punto de isotencial:

$$i_1^0 = i_2^0 \quad (4)$$

donde las capacitancias de doble capa han sido despreciadas.

Lo anterior significa que el punto de isotencial ocurre cuando la corriente de oxidación del monómero (soluble) es igual a la corriente de oxidación del polímero (depositado).

En resumen, el punto de isotencial ocurre en el barrido inverso, ya que en cada ciclo existe diferente cantidad del polímero depositado sobre la superficie, el cual también sufre un proceso de redox, sólo que sobre la superficie del electrodo. En otras palabras, se puede decir que existe un equilibrio dinámico en los procesos de oxidación tanto de la especie depositada como de la soluble.

La circunstancia anterior explica el hecho que la diferencia en los potenciales anódico-catódico (ΔE) disminuya con respecto al número de ciclo (figura 19); ya que si la cantidad del polímero depositado crece en cada ciclo, esta deposición hace que el ΔE disminuya; ya que el proceso adquiere características de redisolución de una sustancia pegada sobre el electrodo.

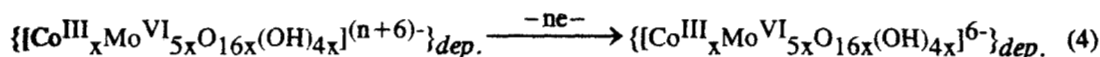
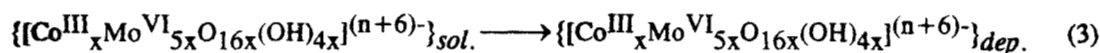
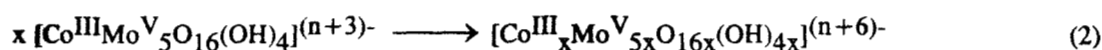
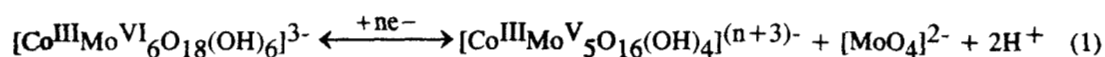
Por lo anterior, si la deposición del polímero está ocurriendo bajo el régimen no estacionario de la voltamperometría cíclica; entonces, el depósito debe ser un evento que sigue del proceso de polimerización. Por esta consideración, se confirma que el incremento tanto en la corriente y carga anódicas como catódicas de la figura 6, significan que un depósito sucesivo de la especie polimérica de 1

está ocurriendo en cada ciclo. Este hecho puede considerarse como un crecimiento de capas insolubles (el polímero) sobre la superficie del electrodo en donde existe un equilibrio redox entre dos pares electroreducibles.

4.2. Segundo esquema parcial de reducción del HPA 1.

Por los resultados anteriores, se debe modificar el esquema 1, considerando el depósito del polímero formado:

Esquema 2.



Una vez que se ha caracterizado parcialmente el proceso de reducción del HPA 1 sobre CV se procedió a caracterizar su comportamiento voltamperométrico sobre otros electrodo. El electrodo seleccionado fue el de indio-óxido de estaño, ya que como es éste es un electrodo ópticamente transparente podría ser de utilidad para estudiar las posibles propiedades electrocromáticas del HPA 1.

5. Comportamiento electroquímico del anión 1 sobre el electrodo de indio-óxido de estaño (ITO).

La figura 20 muestra el voltamperograma cíclico típico de reducción del HPA 1 sobre ITO. Se observaron picos de reducción en -0.6 (A), -0.84 (B), -1.03 V (C) y -1.25 (D)V/ESM. Asimismo, se observaron dos picos de oxidación en -0.75 (A') y $+0.610$ (B'). El hecho de que en este caso se observen más picos de reducción que en el caso de la reducción sobre carbón vítreo (CV), podría explicarse considerando bien, que la superficie de ITO es mayor (0.5 cm^2) que la del carbón vítreo (0.07 cm^2), o bien que el heteropolianión se adsorbe de manera diferente en cada electrodo.

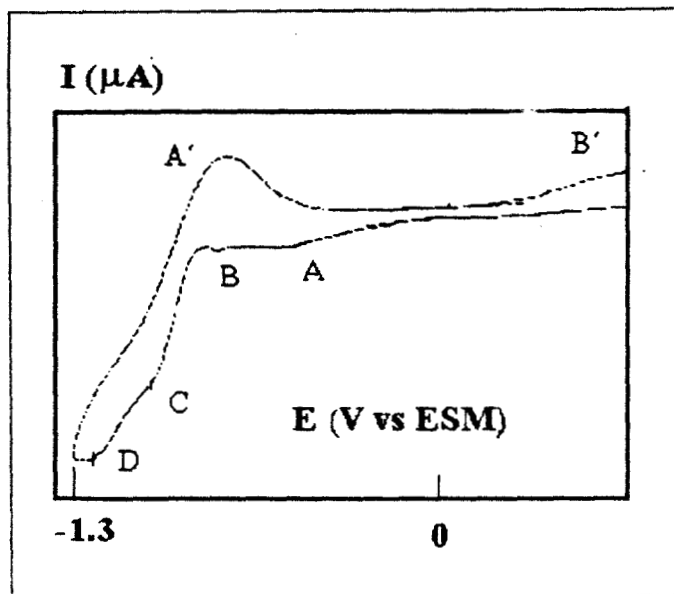


Figura 20. Voltamperograma cíclico típico de reducción del HPA $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ sobre el electrodo de indio-óxido de estaño (ITO) en una solución amortiguadora de acetatos $\text{pH} = 4.4$. $v = 0.06 \text{ V/s}$.

En el primer caso, al estar mayor superficie expuesta en el ITO se debe esperar observar procesos redox que son de poca magnitud (en corriente) sobre el CV. Para la segunda posibilidad debe considerarse la estructura geométrica (simetría) del HPA 1 que es C_{4v} (ver figura 9). Como esta estructura semeja un “libro cuadrado”, el heteropolianión tiene la posibilidad de adsorberse al electrodo “de

canto" o "por los bordes" (la menor área superficial del heteropolianión) poniendo en contacto con el electrodo a: los oxígenos "puente" Mo-O-Mo y a los "terminales" Mo=O; o bien, el heteropolianión se puede adsorber utilizando su mayor área superficial poniendo en contacto con el electrodo, además de los oxígenos anteriores, a los oxígenos "puente" Mo-O-Co.

Cada tipo de los oxígenos anteriores debe tener diferente capacidad "donante" hacia el Mo, lo cual provoca que cada Mo tenga diferente tendencia a reducirse. Por lo anterior, se podría decir que el heteropolianión se adsorbe sobre el ITO utilizando su mayor superficie posible, de tal manera que existen al menos 3 sitios (de acuerdo a los 3 tipos de oxígeno) de oxidación-reducción. Esto podría explicar los tres picos de reducción observados, el A, C y D, ya que el B es muy pequeño y podría considerarse como un post-pico de adsorción. La dependencia de las corriente de pico catódicas y anódicas con respecto a $v^{0.5}$ se muestran en la figura 21.

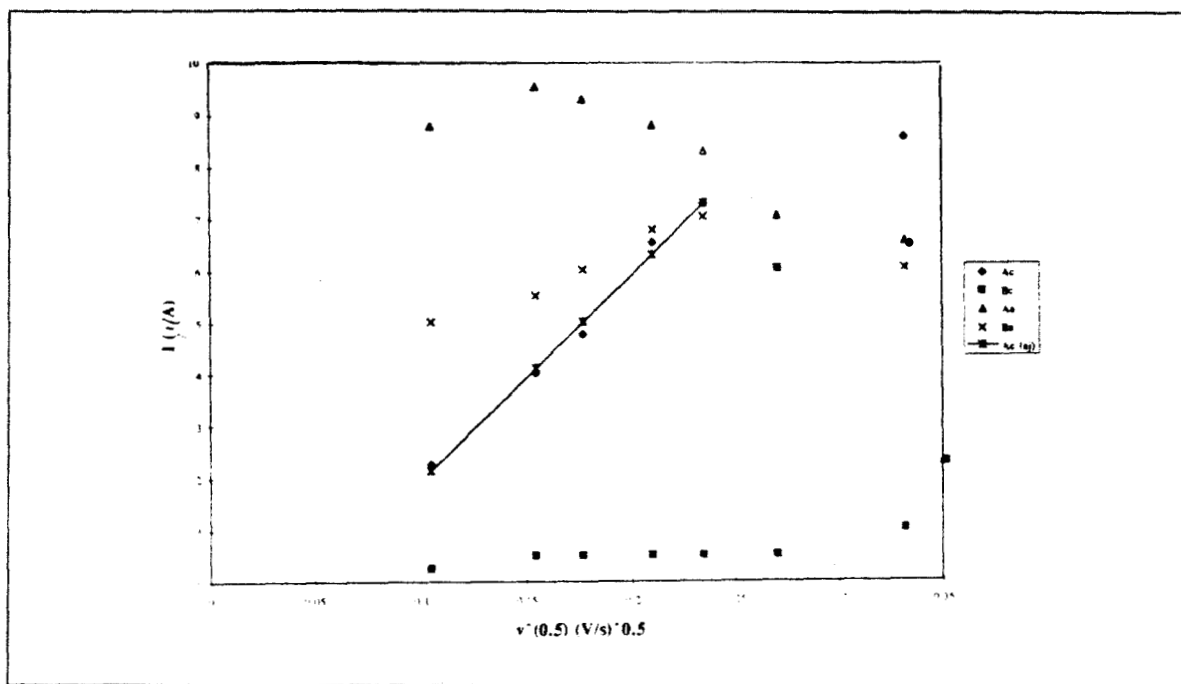


Figura 21. Dependencia de las corrientes de pico de reducción del HPA $[Co(III)Mo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$ sobre ITO con respecto a $v^{0.5}$ para los picos indicados. Ac el A catódico y así respectivamente.

La dependencia lineal de I_{pc} vs a $v^{0.5}$ para el pico catódico A (para $v < 0.07$ V/s), significa que este proceso de reducción está limitado por la difusión del HPA hacia el electrodo. Esto mismo se puede decir para el pico anódico B'. Contrario a esto, el primer pico anódico, A' disminuye con respecto a $v^{0.5}$ en lugar de aumentar, lo cual quiere decir que éste podría estar afectado por algún proceso de adsorción. Así, si el pico de oxidación es de un producto adsorbido, al aumentar la velocidad de cambio de potencial, este producto tendrá menos tiempo para adsorberse durante el barrido directo de potencial, y por tanto la corriente de pico deberá disminuir para velocidades altas con respecto a las bajas.

La dependencia de las corrientes de pico de reducción para los picos C y D y de oxidación de los picos A' y B' con respecto a $v^{0.5}$ es prácticamente nula. Lo cual quiere decir que probablemente estos picos son de especies que se adsorben al electrodo como un evento previo a la transferencia de electrones (reducción en este caso).

En resumen se puede decir que los picos A y B' son limitados por difusión y los demás picos por procesos de adsorción.

La figura 22 muestra la dependencia de I_{pc} para el pico A con respecto al número de ciclo de barrido de potencial.

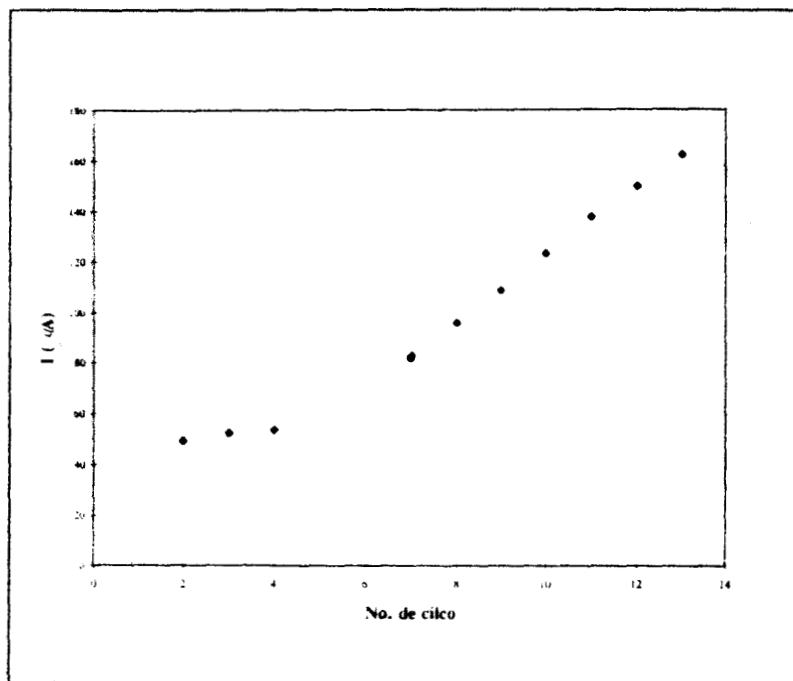


Figura 22. dependencia de la corriente de pico de reducción del HPA $[Co(III)Mo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$ sobre ITO con respecto al número de ciclo. $v = 0.024$ V/s.

El aumento en las corrientes anteriores es similar al observado para el crecimiento de capas poliméricas del HPA sobre carbón vítreo. Por lo anterior, se puede decir que es posible que las capas poliméricas también se depositen de manera similar sobre ITO, a pesar de que el comportamiento electroquímico inicial no sea el mismo. Con esto se puede decir que el proceso de polimerización discutido en las secciones anteriores, es un evento que no depende del sustrato del electrodo. El crecimiento de capas del HPA 1 sobre ITO es importante, ya que éstas se pueden estudiar, ya sea por técnicas ex-situ o in-situ para evaluar sus posibles propiedades electrocrómicas.

La figura 23 muestra la dependencia del potencial de pico de reducción del HPA 1 con respecto al número de ciclo. El corrimiento catódico observado acompañado de la virtual desaparición de este pico (en el ciclo 14) podrían indicar que en este caso las capas también disminuyen su conductividad, como en el caso de las capas crecidas sobre CV.

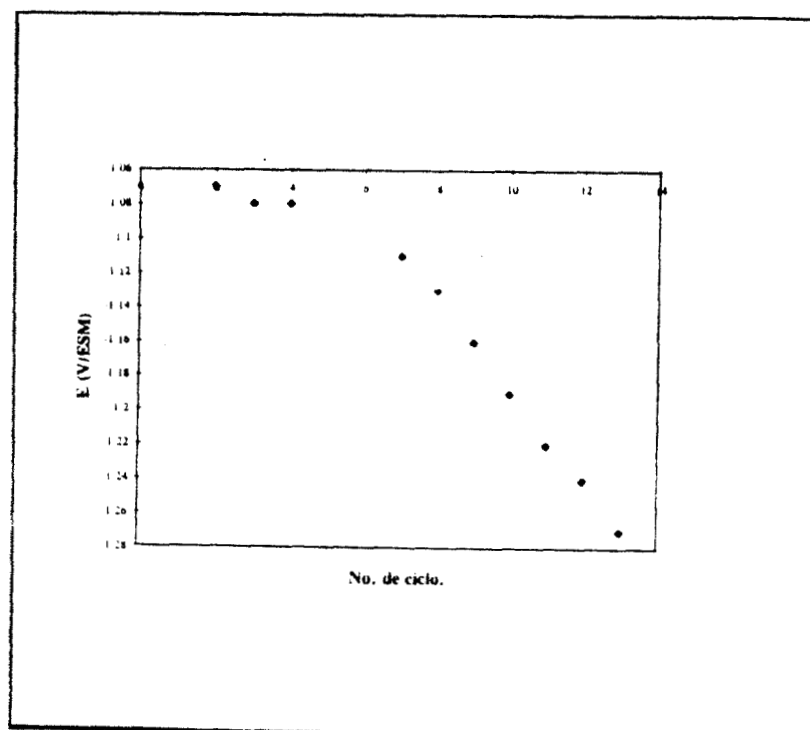


Figura 23. Variación del potencial de pico de reducción del HPA $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ sobre ITO con respecto al número de ciclo. $v = 0.024 \text{ V/s}$.

La observación sobre el barrido inverso de potencial, de un punto de isopotencial en $E_{ip} = -1.220$ V/ESM con una corriente de isopotencial $I_{ip} = 24$ μ A (figura 24) significa que sobre este electrodo también se establece un equilibrio entre las corrientes de oxidación tanto de la especie soluble (el monómero) como de la insoluble (la capa polimérica) que se deposita sobre el ITO.

Debido a que el comportamiento anterior coincide con lo observado sobre CV se puede decir que el proceso de formación y crecimiento de capas sobre el ITO es muy similar al discutido anteriormente para el CV. Por este motivo es pertinente suponer que el comportamiento para un estudio por electrólisis a saltos de potencial y otros estudios electroquímicos serán similares al observado para el CV, por lo que estos estudios no fueron realizados sobre el ITO y se continuó con otros estudios sólo sobre el CV.

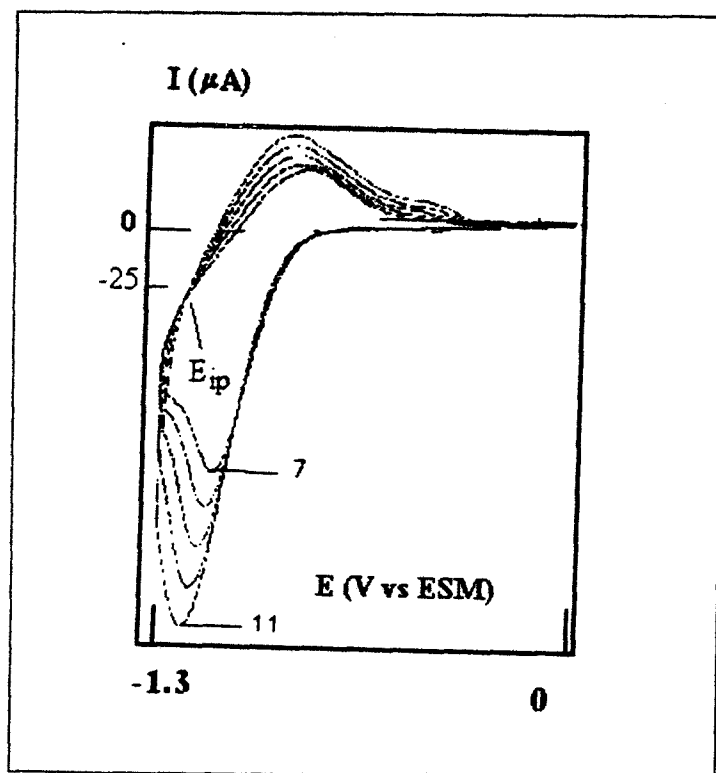


Figura 24. Voltamperograma cíclico típico de reducción para el HPA $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ sobre ITO. Se indican el número de ciclo y el punto de isopotencial (E_{ip}).

6. Efecto de la velocidad de barrido sobre el crecimiento de capas poliméricas del HPA $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ sobre CV.

La figura 25 muestra la dependencia de la corriente catódica con respecto al número de ciclo para diferentes velocidades de barrido. Se observa que para las v menores, la corriente catódica responsable del crecimiento de las capas poliméricas aparece desde el primer barrido, mientras que para $v = 0.240 \text{ V/s}$ la corriente aparece hasta ciclos mayores (el séptimo).

Este comportamiento puede explicarse considerando que a velocidades grandes tanto la cantidad de especie electroactiva transformada, como el tiempo de vida de las especies electrogeneradas son menores que con respecto a velocidades pequeñas. Por lo tanto, para la velocidad de 0.24 V/s , el tiempo que se necesita en tener en la interfase, a la cantidad de monómeros necesarios para formar el polímero que pueda precipitar al electrodo, es mayor. Lo contrario sucede para velocidades menores, ya que tanto la cantidad de especie electroactiva transformada, como el tiempo de vida de las especies electrogeneradas son mayores.

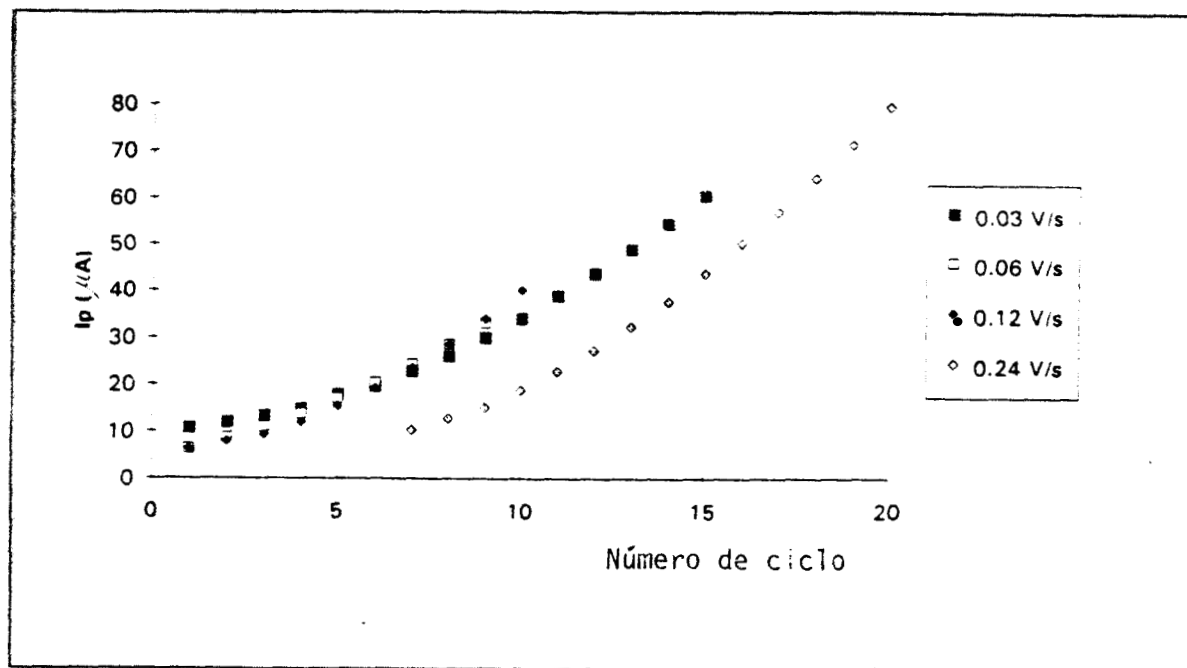


Figura 25. Variación de la corriente de pico catódica con respecto al número de ciclo para la reducción del anión $[\text{Co}(\text{III})\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ para las diferentes velocidades de barrido indicadas.

7. Comportamiento cronoamperométrico.

Con la finalidad de estudiar detalladamente las especies electrogeneradas, se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico a diferentes potenciales aplicados de microelectrólisis (figura 26). Se podría esperar, que los transitorios de corriente disminuyeran al estar aplicando un potencial, ya que si la especie se reduce a este potencial, entonces llega un momento en que la corriente es cero debido a que el flujo de especie electroactiva creado inicialmente por el potencial impuesto, ha alcanzado el valor de cero. Se alcanza este valor ya que la capa de difusión de la especie electroactiva crece con el tiempo, disminuyendo con esto su gradiente de difusión hasta que éste se hace cero. Sin embargo, contrario a esto, se observa un aumento de corriente para un tiempo específico hasta que alcanza un máximo (meseta) y nuevamente empieza a disminuir.

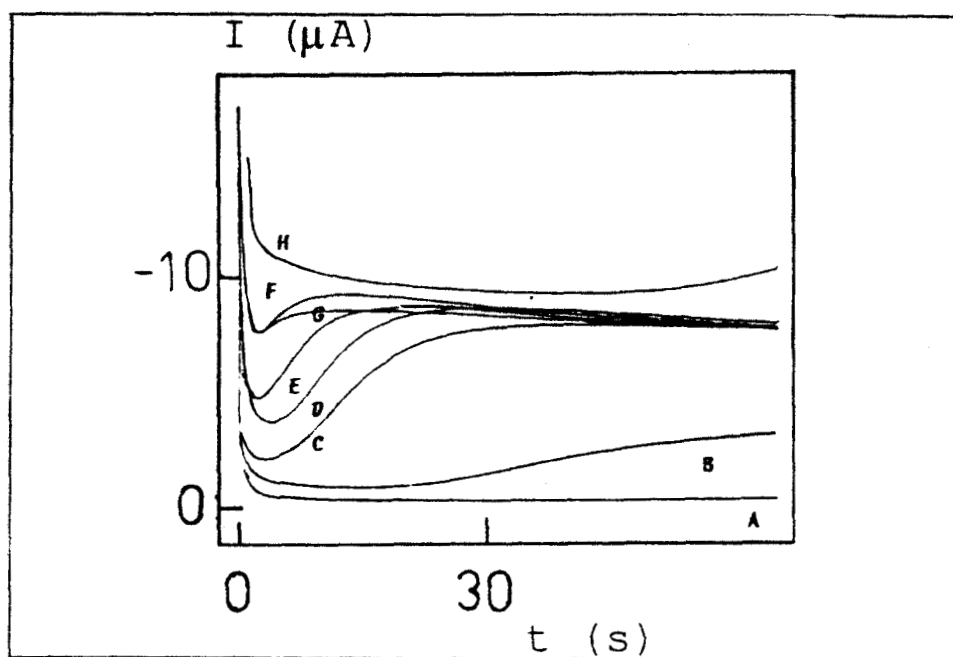


Figura 26. Transitorios de corriente de la reducción del anión $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ sobre carbón vitreo para diferentes sobrepotenciales A) -0.8, B) -0.9, C) -1.0, D) -1.1, E) -1.2, F) -1.3, G) -1.4 y H) -1.5 V/ESM.

Este comportamiento sería similar a un proceso de nucleación [48], o bien a una nucleación-crecimiento [49]; sin embargo, los tiempos a los cuales se alcanza la meseta son muy grandes por lo que no puede tratarse de los procesos anteriores descritos para procesos de nucleación de metales. Otros investigadores [50] han interpretado a la primera disminución en corriente como la creación de un núcleo de cristalización bajo control difusional y el aumento en la corriente como una nucleación progresiva para el crecimiento de especies poliméricas. Sin embargo, esta interpretación es poco adecuada para los procesos de electropolimerización, por lo que se analizará con más detalle este comportamiento.

El aumento en la corriente para alcanzar la meseta puede interpretarse como un aumento en la superficie del electrodo debido al depósito de las capas insolubles del polímero formado en el proceso de reducción. El tiempo al cual empieza el aumento en corriente es el necesario para generar en la capa de difusión la cantidad de monómeros útiles para la formación del polímero. Debe notarse que este tiempo es menor conforme el potencial aplicado se hace más catódico, lo cual se debe a que en estos potenciales el flujo de especie electroactiva es de mayor magnitud provocando que el tiempo al cual se alcance las cantidad de monómeros necesarios sea menor. En otras palabras, la especie electroactiva llega más rápido a la superficie del electrodo, por lo que se reducirá mayor cantidad de ésta en menor tiempo que con respecto a un menor flujo impuesto por un potencial más anódico.

Ahora bien este proceso también es parecido al de electropolimerización descrito para grupos pirrólicos por Fermín [51] y podría ser congruente con el mecanismo propuesto anteriormente (esquema 2, Sección IV.4.2). Para este caso, es de esperarse que la ley Cottrell no se cumpla, ya que se trata de un mecanismo ECE complicado tal como se ha discutido anteriormente. La tendencia de los transitorios de corriente a un solo valor para un tiempo aproximado de 60 s, indica que el proceso de EDC alcanza una estabilización en la carga catódica involucrada tal como sucede en el comportamiento voltamperométrico. Aunque para los potenciales más catódicos el crecimiento de la superficie sea más rápido, para todos los potenciales impuestos entre -1.0 y -1.4 V/ESM, se alcanza la misma corriente para tiempos cercanos a 60 s. Esto quiere decir, que la corriente y a la vez la carga alcanzan un valor límite en donde ya no pueden aumentar más debido

probablemente a una disminución en la conductividad de la capa polimérica depositada tal como ha sido sugerido en el crecimiento voltamperométrico. Este comportamiento es diferente al reportado por Sharifker y col. [52], los cuales han sugerido que para la estabilización en el transitorio de corriente se alcanza un control difusional.

La figura 27 muestra los transitorios de corriente (TC) para la reducción del HPA 2 a diferentes potenciales impuestos. Como puede observarse, estos transitorios no muestran el comportamiento de HPA anterior. Aquí, se alcanza una meseta en menor tiempo y rápidamente la corriente disminuye hasta alcanzar su valor de corriente residual.

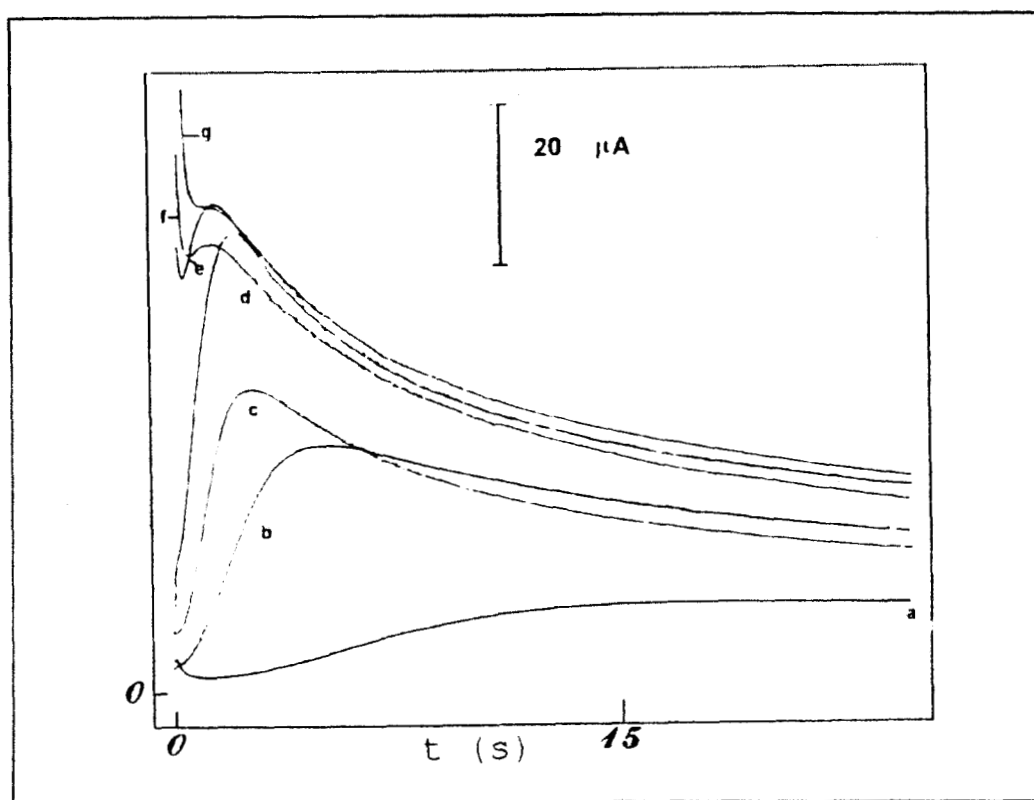


Figura 27. Transitorios de corriente de la reducción del anión $[\text{Co(II)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{4-}$ para diferentes sobrepotenciales a) -0.9, b) -1.0, c) -1.1, d) -1.2, e) -1.3, f) -1.4 y g) -1.5 V/ESM.

Aquí, nuevamente el aumento en la corriente debe interpretarse como un proceso EDC, sólo que para este caso la corriente y carga involucradas en el proceso disminuyen rápidamente. Esto se debe a que la pérdida en la conductividad de las capas depositadas es más rápida, tal como sucede para el crecimiento superficial realizado voltamperométricamente para el HPA 2.

El incremento en el valor máximo de los TC con respecto al sobrepotencial aplicado puede ser explicado considerando que para potenciales más catódicos la cantidad de especie electroactiva transformada es mayor, por lo que la cantidad de polímero depositado es mayor.

Fermín [51] ha desarrollado un modelo para estudiar los intermediarios electrogenerados en el proceso de polimerización electroquímica de pirroles. En éste, se contempla la generación en la interfase (depués de la reducción) de especies que reaccionan entre sí para formar oligómeros, cuyos potenciales de oxidación son menores que los monómeros mismos y que posteriormente se oxidan. Es decir, una reacción tipo ECE complicada como en nuestro caso. Ahora, si la presencia de estos oligómeros es la responsable de la polimerización, entonces con la agitación de la solución se podría "manipular" la presencia de éstos en la interfase. En un estudio cronoamperométrico en disco rotatorio, este investigador observó la desaparición de la meseta y una disminución en los transitorios de corriente para velocidades de rotación (ω) de aproximadamente 700 rpm.

La figura 28 muestra los transitorios de corriente obtenidos para HPA 1 sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo. Contrariamente a lo observado por Fermín, la meseta no desaparece y las corrientes aumentan, aún para ω elevadas. Esto puede indicar que las especies electrogeneradas en la reducción y que permanecen de forma soluble, no son las totalmente responsables del crecimiento de la superficie. Más bien, serían las solubles y las que se depositan en forma de polímero, tal como se ha discutido en los mecanismos anteriores.

La figura 29 muestra un cronoamperograma para ω y tiempos más altos. Las diferentes mesetas observadas indican que durante la electrólisis a potencial controlado en régimen estacionario, la corriente no es constante como debe esperarse para los depósitos de metales. Este comportamiento puede explicarse

suponiendo que durante el proceso EDC existen cambios en la conductividad de las capas poliméricas depositadas, lo cual provoca la oscilación la corriente con respecto al tiempo.

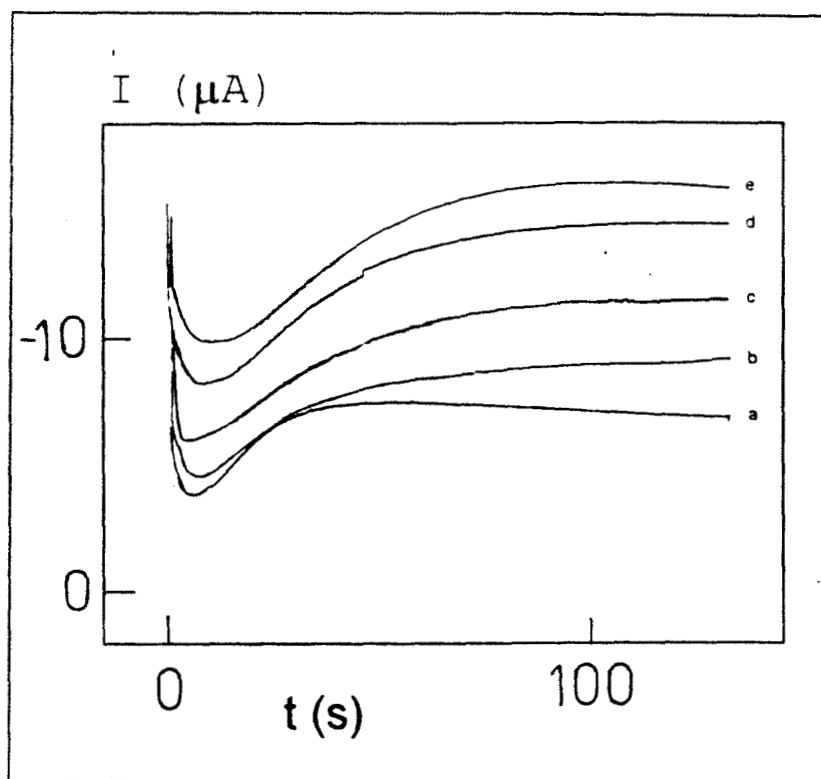
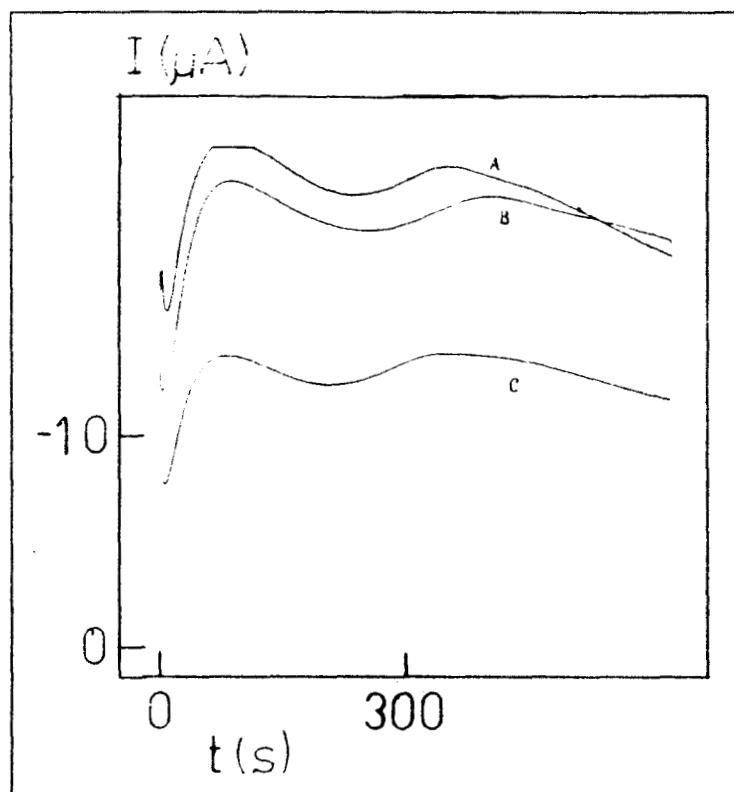


Figura 28. Corrientes de reducción para el anión $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ aplicando un sobrepotencial de -1.2 V/ESM para diferentes velocidades de rotación del electrodo de carbono vítreo a) 0, b) 40, c) 160 d) 320, e) 640 rpm.

Los comportamientos voltamperométricos y cronoamperométricos demuestran que el HPA 1 puede ser depositado sucesivamente en régimen no estacionario resultando un crecimiento superficial sobre el electrodo de carbono vítreo. Sin embargo, hasta el momento no se ha descrito el procedimiento general de formación de las capas poliméricas, por lo que se procederá a establecer esta metodología.

Figura 29. Corrientes de reducción para el anión $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ sobre carbón vítreo para velocidades de rotación altas A) 1280, B) 2560 y C) 3200 rpm y tiempos largos. Nota.- La escala en corriente para C esta a la mitad.



8. Formación de capas poliméricas insolubles sobre carbón vítreo.

Las capas poliméricas del HPA 1 se formaron sobre el electrodo de carbón vítreo (ECV) aplicando un barrido lineal y cíclico en el intervalo de 0 a -1.2 V/ESM durante 24 ciclos a 0.06 mV/s a partir de una solución del anión 1, 7×10^{-4} M. Después de esto, el electrodo se retiró de esta solución, se lavó con agua desionizada y entonces se transfirió a una solución que sólo contiene al amortiguador de acetatos. En la voltamperometría cíclica, el electrodo anterior mostró el mismo voltamperograma (figura 30) que el último observado durante la formación de las capas (figura 19). Esto confirma que la formación de las capas poliméricas del HPA 1 se ha realizado, quedando estas capas depositadas sobre el ECV, ya que si el polímero no se hubiera depositado no se hubiera observado ningún voltamperograma en la figura 30. A este electrodo así formado se le considero como un ECV modificado (ECV-M).

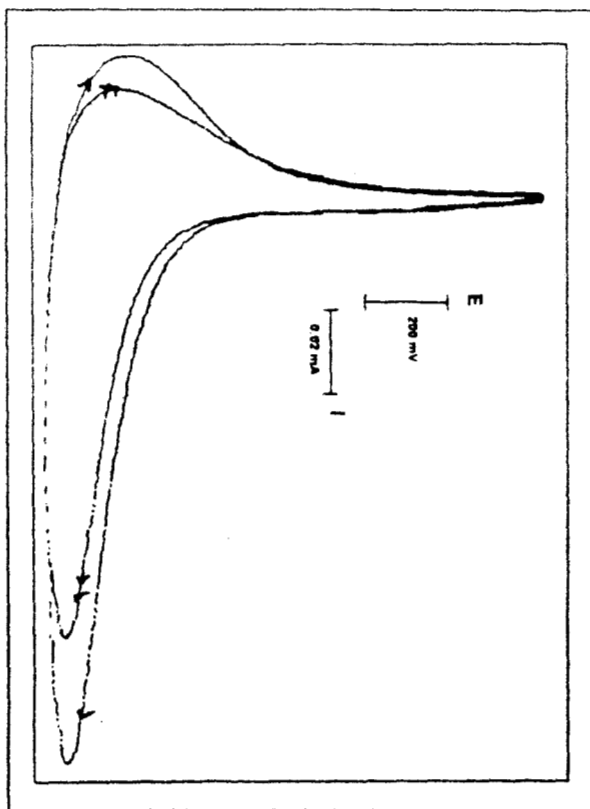


Figura 30 Voltamperograma cíclico típico de un electrodo de carbón vitreo modificado con capas del anión $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ electroreducido. Voltamperograma corrido en una solución amortiguadora de acetatos (1 M) pH 4.4. $v = 60 \text{ mV/s}$.

El potencial de corriente nula ($E_{I=0}$) para el ECV-M es de -0.7 V/ESM lo cual probablemente indica que el ECV se modifica con una especie que tiene mayor poder reductor que la especie monomérica (el anión 1). En un estudio voltamperométrico cíclico de estas capas en un amortiguador de acetatos, las corrientes tanto catódica como anódica disminuyen con respecto al número de ciclo. Esto indica que las capas no son estables en este medio y en este intervalo de potencial. La total disminución en la corriente se observó después de 10 ciclos, lo cual indica la destrucción de las capas. Aunado a esto, se observó una tendencia del $E_{I=0}$ hacia valores anódicos después de procedimiento anterior, lo cual podría indicar que las capas reaccionan con el medio y pierden su actividad. Debido a esto se utilizó al $E_{I=0}$ como un indicador de la estabilidad de las capas.

Un barrido cíclico de potencial en el intervalo de 0 a -0.7 V/ESM fue aplicado al ECV-M durante 10 ciclos, después de lo cual no se observó ninguna variación en el $E_{I=0}$. Esto indica que el ECV-M es estable en el intervalo de 0 a -0.7 V/ESM .

Una vez que se ha establecido la metodología para la formación y estabilidad del ECV-M, se procedió a probar sus características electroquímicas.

9. Características electroquímicas de las capas.

Para estudiar la características electroquímicas de las capas se realizó un estudio voltamperométrico de $K_3[Fe(CN)_6]$, 10^{-3} M en el amortiguador de acetatos sobre el electrodo de carbón vítreo modificado con capas de las especies electroreducidas del HPA 1. Estas tanto en su estado activo (en el intervalo de potencial de 0 a -0.7/ESM) como inactivo (después realizar una voltamperometría cíclica durante 10 ciclos en el intervalo de 0 a -1.2 V, después de lo cual las capas poliméricas se inactivan).

La figura 31 muestra el voltamperograma cíclico típico de reducción para el ferricianuro sobre el ECV-M con las capas en su forma estable. La dependencia lineal observada para la corriente catódica vs a v (figura 32), para valores menores a 0.2 V/s indica que el ferricianuro tiene un comportamiento adsorptivo sobre la superficie de ECV-M. Esto podría explicarse considerando que las especies electrodepositadas (capas) tienen la característica de presentar propiedades adsorptivas debido a su posible fase pseudo-líquida. (Anexo II, secc. 1.2).

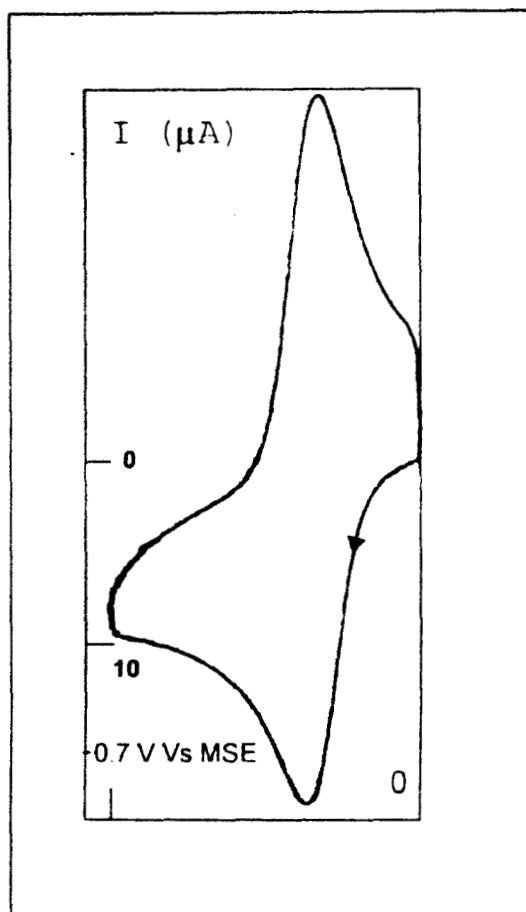


Figura 31. Voltamperograma cíclico típico de reducción del anión $[Fe(CN)_6]^{3-}$ sobre el electrodo de carbón vítreo modificado con capas del anión $[Co(III)Mo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$ electroreducido. $v = 100$ mV/s.

El hecho anterior podría soportarse en los bajos valores de ΔE (<0.05) encontrados para el ferricianuro; sin embargo, este parámetro mostró un comportamiento irregular, por lo que no fue considerado como diagnóstico.

La relación de corrientes anódica y catódica (I_{pa}/I_{pc}) fue mayor a la unidad y no mostró variación importante con la velocidad de barrido. Esto podría indicar, ya sea, la confirmación del comportamiento adsorptivo, ya que esto se espera para cuando el producto (en este caso ferrocianuro) puede ser débilmente adsorbido [53]; o bien, que está ocurriendo una reacción catalítica en la interfase electrodo-solución, o aun más estos dos procesos podrían estar involucrados.

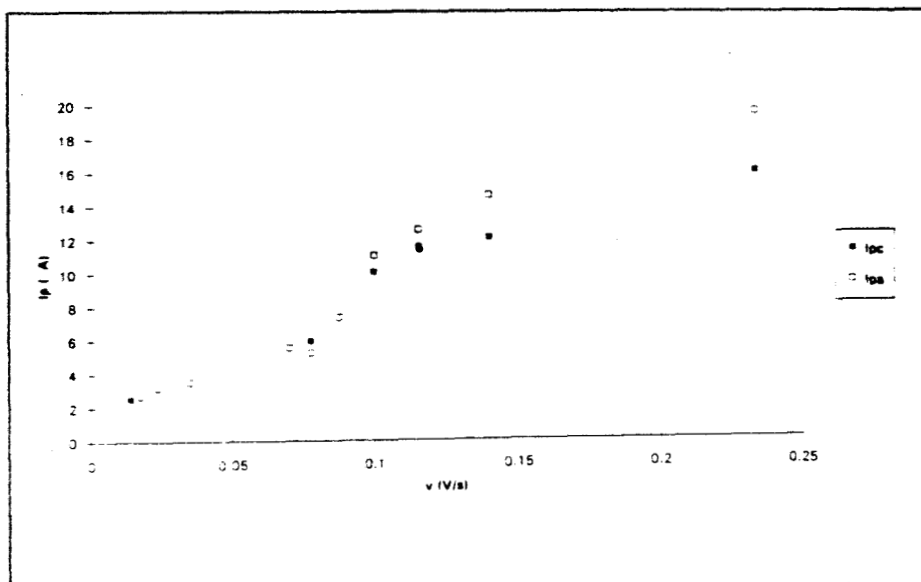


Figura 32. Variación de las corrientes tanto anódica como catódica con respecto a la velocidad de barrido para el proceso redox del anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sobre el electrodo de carbón vítreo modificado.

La reacción catalítica es apoyada por el hecho de que la capas están formadas por productos electroreducidos de **1** (el polímero) en su forma reducida, los cuales podrían estar reduciendo a los aniones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ que se encuentran cerca de la interfase ($x=0$) y produciendo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Esto hace que en la condiciones iniciales de experimento, la concentración del ferricianuro en $x=0$ sea menor que en el seno de la solución. Entonces es evidente, que en el barrido directo la corriente catódica sea menor de la esperada para cuando no existe la reacción precedente. Por lo tanto, la corriente anódica observada, en el barrido inverso, será mayor que la esperada cuando no hay el fenómeno catalítico.

El potencial de pico catódico mostró un corrimiento poco importante hacia potenciales positivos que con respecto al pico catódico del mismo compuesto obtenido sobre una superficie de CV libre de capas. Esto indica que el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ tiene poca asociación con los compuestos electroreducidos de **1** que están formando las capas.

El comportamiento voltamperométrico del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sobre un ECV-M con capas inactivas (después de desactivarlas corriendo 10 ciclos sucesivos en el intervalo de 0 a -1.2 V) mostró una dependencia lineal con v y una relación $I_{pa}/I_{pc} = 1$. Esto quiere decir que las capas siguen conservando sus características adsorptivas, pero la actividad catalítica se ha perdido.

Los resultados anteriores muestran que las capas tienen características adsorptivas, catalíticas y conductivas.

10. Propiedades electrocatalíticas de las capas poliméricas y del HPA 1.

10.1. Electroreducción de oxígeno.

Con la finalidad de evaluar la actividad electrocatalítica de las capas poliméricas sobre la reducción de oxígeno, se llevó a cabo un estudio voltamperométrico de este proceso tanto sobre el ECV-M con las capas activas, como sobre un ECV limpio (figura 33). El aumento en la corriente de reducción y la disminución en el potencial catódico para la reducción sobre ECV-M indican que las capas

favorecen la reducción de oxígeno. Este proceso puede explicarse considerando que las capas probablemente estén formadas por el polímero en su forma reducida, el cual se oxida con el O_2 y presentan una mayor actividad electroquímica en presencia de éste. Este mecanismo es congruente con lo reportado para otros heteropolianiones (ver Anexo II, sección 5.2). De cualquier manera este proceso es importante ya que se está favoreciendo la reducción de oxígeno.

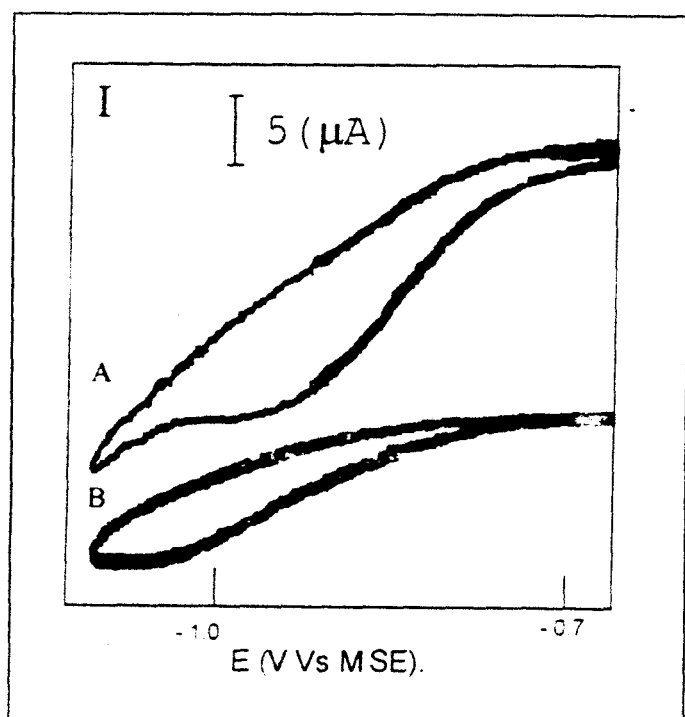


Figura 33. Voltamperograma cíclico típico de reducción para el oxígeno sobre un electrodo de carbón vítreo A) modificado y B) sin modificar. $v = 50 \text{ mV/s}$.

10.2. Electrocatalisis de oxígeno.

Para apoyar la hipótesis anterior, se llevó a cabo un crecimiento de capas sobre ECV, tanto en presencia como ausencia de oxígeno (figura 34). Las mayores corrientes observadas en presencia de oxígeno indican que éste presenta un efecto electrocatalítico sobre la reducción del HPA 1. Este hecho es importante ya que sólo algunas estructuras Keggin y Dawson habían presentado este efecto [27].

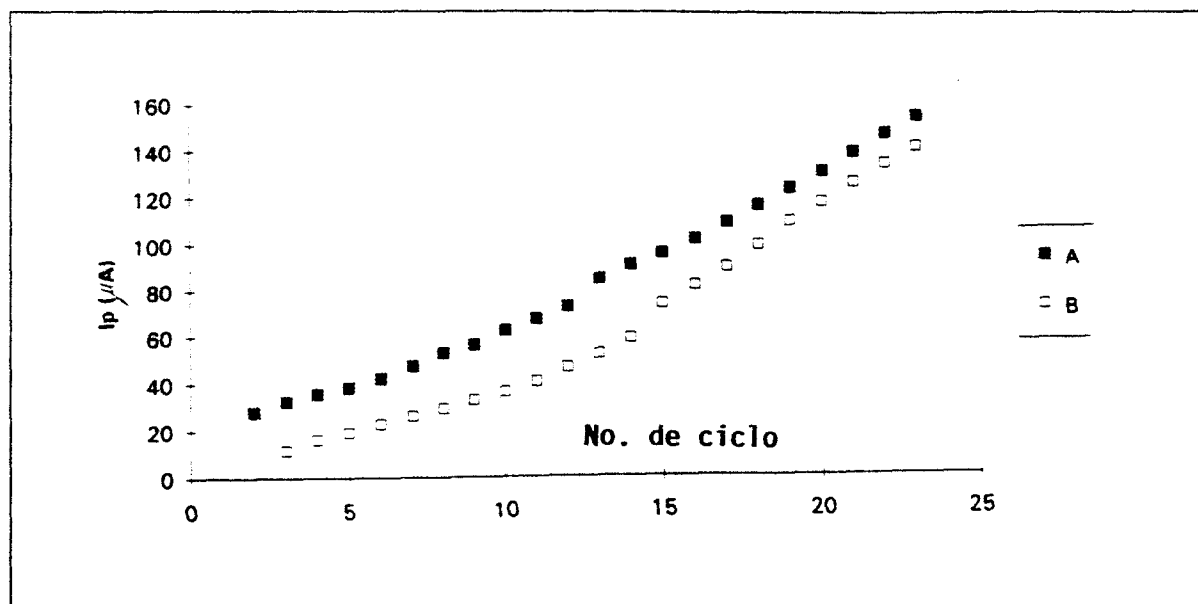
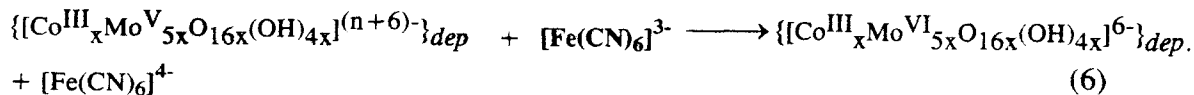
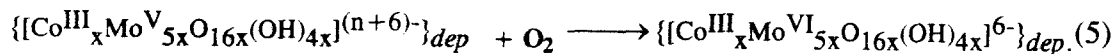
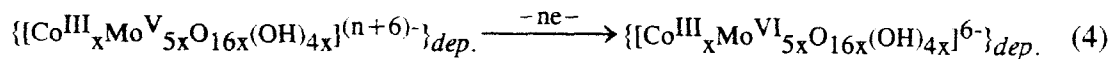
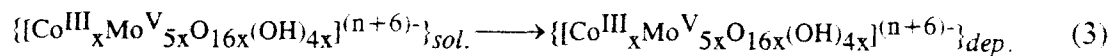
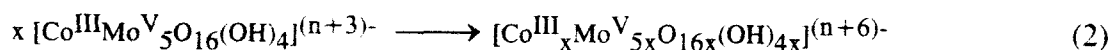
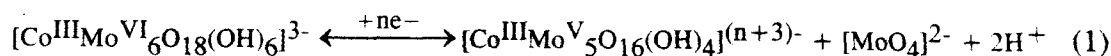


Figura 34. Variación de las corrientes catódicas del crecimiento superficial de las capas del anión $[\text{Co(III)Mo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ electroreducido sobre carbón vítreo en A) atmósfera de oxígeno y B) atmósfera de nitrógeno. $v = 60 \text{ mV/s}$.

10.3. Esquema general de reducción del HPA 1 y sus reacciones electrocatalíticas.

Por lo discutido en las secciones IV-9 y IV-10 anteriores, es necesario modificar el esquema 2 expuesto en la sección IV-4 de la siguiente manera:

Esquema 3.



La reacción 5 es posible debido al efecto electrocatalítico observado para el oxígeno, pero no se conoce el producto reducido del oxígeno por lo que no se pone en la reacción.

Para el caso de la reacción 6, es de óxido-reducción que ocurre entre especies depositadas sobre el electrodo (el polímero) y especies solubles (el ferricianuro).

CAPITULO V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

1. Los estudios electroquímicos previos del HPA 1 sobre carbón vítreo (CV) en medios ácidos mostraron que el HPA presenta inestabilidad y comportamientos voltamperométricos irregulares por lo que fueron descartados para realizar este estudio.
2. El gran número de picos tanto anódicos como catódicos observados, así como la irreproducibilidad observada en el comportamiento voltamperométrico triangular del HPA 1 en solución de KCl 0.1 M determinaron que el estudio electroquímico no se realizara en este medio.
3. El estudio voltamperométrico tanto en régimen estacionario como no estacionario del HPA 1 indicaron que este compuesto es capaz de adsorberse al CV, complicando con esto su estudio por estas técnicas. En el caso del régimen no estacionario fue posible minimizar los efectos adsortivos mediante una metodología para el pulido del electrodo de CV. Sin embargo, para el régimen estacionario no se pudo realizar nada para evitar este efecto.
4. A partir de los estudios voltamperométricos en régimen no estacionario se encontró que la reducción de los heteropolioxomolibdatos estudiados en este trabajo, es un proceso irreversible químicamente y electroquímicamente lento. Aunque el número de electrones por el cual sucede esta reducción se desconoce, muy probablemente la reducción ocurra por el residuo de molibdato, ya que es la parte más externa de la estructura química. Además, esto se sugirió por comparación de comportamiento voltamperométrico de tres estructuras de heteropolianión (HPA) parecidas.
5. El comportamiento voltamperométrico cíclico de los aniones 1, 2 y 3 mostraron ser similares a la electropolimerización de algunos compuestos orgánicos tales como la anilina, el tiofeno y es pirrol, por lo que se sugirió un proceso de polimerización como una reacción química que sigue a la primera transferencia de electrones. Este proceso se consideró como uno en donde después de la polimerización, las especies poliméricas precipitan (se depositan) sobre el carbón vítreo (CV) formando capas insolubles de este polímero (un proceso EDC).

6. La disminución en la carga de reducción con respecto al número de ciclo para un ciclo determinado se interpretó como una posible pérdida en la conductividad de las capas poliméricas formadas.
7. Debido a que las pendientes de la gráfica carga-número de ciclo para los aniones 2 y 3 disminuyen y la pendiente para el HPA 1 aumenta con respecto a los 9 primeros números de ciclo, se propuso que el proceso de polimerización para 1 es "auto-catalítico" y para 2 y 3 es "auto-inhibitorio".
8. La comparación estructural entre los HPA 1 y 2 sugirió al estado de oxidación del HPA 1 como un factor determinante para que las capas poliméricas de 1 conserven su conductividad por más tiempo que 2, ya que la carga catódica involucrada para 1 disminuye hasta el ciclo 24, mientras que la respectiva para 2 lo hace a partir del ciclo 9. Aquí, puede ocurrir, en el HPA 1, un proceso de transferencia de intervalencia entre el Mo(V) reducido y el Co (III) a través de un puente de oxígeno.
9. Por estudios de electrólisis por saltos potencial tanto en régimen estacionario, como no estacionario seguidos de voltamperogramas cíclicos (régimen no estacionario) se estableció que en el proceso ECE intervienen especies tanto solubles como insolubles que se depositan en el electrodo. En este punto fue posible sugerir que el "tiempo de vida" de las especies solubles en la capa de difusión es importante para que la reacción de polimerización ocurra.
10. La aparición de un punto de isopotencial en el voltamperograma cíclico fue modelizado e interpretado utilizando la teoría descrita por Untereker y Bruckestein, encontrándose que durante las variaciones continuas de potencial ocurren procesos de oxidación-reducción para dos especies, una soluble (el monómero) y otra depositada (el polímero). Para este punto de isopotencial se encontró que las respectivas densidades de corriente faradaicas para las dos oxidaciones deben de ser iguales, estableciéndose así, un equilibrio simple entre los dos procesos de oxidación.
11. Los resultados presentados hasta esta parte del trabajo permitieron modificar el esquema de tres pasos propuesto en la sección IV-2.6. Se adicionaron para esto, el proceso de depósito del polímero, el cual es un proceso continuo que se lleva a

cabo bajo régimen no-estacionario, y su respectiva oxidación-reducción como especie depositada.

12. El estudio voltamperométrico del HPA 1 sobre el electrodo de indio-óxido de estaño (ITO) mostró un comportamiento similar al CV. Por este motivo, fue posible el crecimiento de capas poliméricas sobre ITO para su posible estudio electrocrómico. Aquí, fue posible también establecer que el depósito de las capas poliméricas es un evento que no depende del sustrato del electrodo.

13. Se encontró un efecto importante de la velocidad de barrido de potencial sobre la formación y el depósito del polímero, ya que a velocidades altas tanto la cantidad de especie electroactiva (que con su reducción dará origen al monómero) transformada como el "tiempo de vida" de estas especies son menores que con respecto a velocidades de barrido pequeñas. Por lo que es posible sugerir que para v altas el tiempo para alcanzar la cantidad de monómeros necesarios para formar el polímero es mayor. Por esto, para la velocidad de 0.24 V/s el proceso de polimerización es más lento y comienza en números de ciclo mayores.

14. El comportamiento cronoamperométrico mostró que los transitorios de corriente observados pueden ser interpretados como un crecimiento superficial debido al depósito de capas poliméricas conductoras. Asimismo, por estudios cronoamperométricos en régimen estacionario se confirmó que existen especies solubles e insolubles que intervienen en el proceso de reducción.

15. Debido a que es posible la formación de capas poliméricas HPA 1 sobre el carbón vítreo (CV), éste se modificó con estas capas mediante la aplicación de barridos sucesivos de potencial en el intervalo de 0 a -1.2 V durante 24 ciclos. Estas mostraron ser estables en el intervalo de 0 a -0.7 V/ESM, pero no en el intervalo en el que son formadas.

16. Por caracterización voltamperométrica con una especie de referencia (el anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), las capas poliméricas formadas mostraron tener propiedades catalíticas, conductivas y adsortivas.

17. El electrodo de CV modificado con las capas insolubles mostró tener actividad catalítica sobre la reducción de oxígeno; asimismo, este elemento presentó un efecto electrocatalítico sobre la reducción del HPA 1 y por lo tanto, sobre el crecimiento de las capas poliméricas.

18. Por lo anterior se tuvo que modificar el *esquema 2* adicionando las reacciones catalíticas como 5 y 6, quedando así el esquema total propuesto para el proceso de reducción del HPA 1.

PERSPECTIVAS.

1. La habilidad que mostró el HPA 1, $[\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$, de electrodepositarse sobre los electrodos de carbón vítreo (CV) e indio-óxido de estaño (ITO) para formar capas poliméricas permite el uso de este heteropolianión para la creación de electrodos modificados.

2. Los electrodos modificados preparados en este trabajo mostraron tener propiedades catalíticas y electrocatalíticas sobre O_2 y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Esto sugiere que estos electrodos también podrían ser utilizados en otras reacciones catalíticas tanto de interés industrial como ambiental.

3. En este sentido, recientemente se ha reportado la utilización de un electrodo modificado de polipirrol para reducción de cromo hexavalente a partir de efluentes acuosos contaminados [80]. Los electrodos modificados preparados en este trabajo también podrían ser utilizados en esta dirección ya que éstos fueron capaces de reducir al ferricianuro.

4. La reciente utilización de heteropoliácidos en el proceso Wacker de oxidación de olefinas a cetonas [81] abre la posibilidad de poder utilizar al HPA 1 en este proceso.

5. Por lo anterior, debe destacarse la posibilidad de utilizar al electrodo modificado en la oxidación de compuestos orgánicos a partir de efluentes acuosos contaminados. Esto es posible debido a que los HPA han mostrado ser catalizadores ácido-base y redox de una gran cantidad de oxidaciones de compuestos orgánicos (ver tablas 1 y 2 del anexo II).

6. Algunos HPA se han utilizado recientemente en la reducción electrocatalítica de algunos compuestos inorgánicos tales como los cloratos [34] y nitritos [82] (contaminantes) por lo que el HPA 1 también podría ser utilizado para tales reducciones. Sobretudo en efluentes acuosos contaminados.

7. El depósito polimérico del HPA 1 sobre ITO permitirá en futuros trabajos la caracterización y creación de instrumentos electrocrómicos.

CAPITULO VI. ANEXO I.

Parte experimental.

1. Reactivos y compuestos.

Los heteropolianiones $(\text{NH}_4)_3 [\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]$, y $(\text{NH}_4)_4 [\text{CoMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]$ fueron sintetizados y proporcionados por el Dr. Holguín [54] y caracterizados por espectroscopía UV/VIS e IR; y por rayos X de polvos. Todos los reactivos fueron grado analítico. Para efectuar el estudio electroquímico se preparó una solución amortiguadora disolviendo NaOH y ácido acético en concentraciones adecuadas para dar una solución amortiguadora 1.0 M, pH = 4.4.

2. Celda electroquímica y electrodos.

Se montó una celda de tres electrodos con un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo (CV) o de indio-óxido de estaño (ITO) como electrodos de trabajo, uno de sulfato mercurioso (ESM) como referencia y una barra de CV como electrodo auxiliar. Todos los potenciales fueron referidos al ESM.

El tratamiento físico del electrodo de carbón vítreo consiste en pulirlo con una lija de SiC grado 600 y posteriormente terminarlo a espejo puliendo el electrodo en presencia de alúmina de 0.1 y 0.5 micras. El pulido se realiza comenzando con la alúmina de mayor tamaño y con la menor velocidad de rotación (50 rpm) de la pulidora (Buehler Metaserv Grinder-Polisher). La velocidad de rotación se va aumentando cada 30 s de 100 en 100 rpm hasta alcanzar la máxima velocidad posible (en esta pulidora 500 rpm). A este procedimiento se le llamó metodología de velocidad creciente.

El electrodo de ITO fue de $30 \Omega/\text{cm}^2$ y se utilizó sin tratamiento previo.

En la celda se colocó la solución amortiguadora y la cantidad necesaria del compuesto para dar una concentración de 7×10^{-4} M en solución. La solución fue deoxigenada durante 20 min, haciendo burbujear nitrógeno grado ultrapuro; después de este tiempo se mantuvo una atmósfera inerte y una temperatura de 25 ± 1 °C durante todos los experimentos.

3. Equipo electroquímico.

Para los estudios de voltamperométricos y cronoamperométricos. se utilizó un potencióstato-galvanostato Tacussel tipo Bi-Pad acoplado a un generador triangular de señales Tacussel tipo GSTP 3 y a un graficador x-y-t, Sefram.

CAPITULO VII. ANEXO II.

Características y propiedades de los heteropolicompuestos.

1. Características estructurales de los HPC.

1.1. Estructura primaria y secundaria.

Los heteropolicompuestos en estado sólido son formados por un heteropolianión (HPA), cationes (protones, metales u otros iones) y agua de cristalización. Es importante, para entender sus propiedades hacer una distinción clara entre estructura primaria y secundaria [55]. Los HPA son la estructura primaria y los arreglos tridimensionales de los HPA, cationes y otros componentes son considerados como la estructura secundaria.

En la estructura primaria de la estructura Keggin mostrada en la *figura A* existen cuatro clases de átomos de oxígeno: 4 Oi (oxígenos internos que conectan al P y W), 12 Oe (oxígenos de "esquina" compartida que conectan a los W), 12 Oc (oxígenos de vértice compartido que conectan a las unidades W_3O_{13}), y Ot (oxígenos terminales unidos a un W). Aquí, el átomo de W se localiza de 0.3 a 0.4 Å desplazado hacia afuera del centro del octaedro WO_6 , lo cual hace que el enlace WOt tenga un carácter de doble enlace. El Oi es localizado dentro del anión y el enlace W-Oi-P es largo y débil. Para el $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ la estructura es la misma aunque en algunos casos la estructura puede ser más distorsionada [56].

Para este nivel de estructura, se puede obtener información detallada a partir del espectro vibracional, el cual presenta bandas características en la región de $600-1100\text{ cm}^{-1}$ [57]. Para la estructura secundaria se han reportados diversos estudios de difracción de rayos X (DRX), tanto de monocristales como en polvos [56-58]. Como ejemplo se muestra la estructura secundaria [58] del $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 6H_2O$ en la *figura B*. En este caso, los polianiones constituyen dos conjuntos de redes tridimensionales en las cuales los polianiones son conectados por puentes de $H^+(H_2O)_2$. Los dos conjuntos de redes penetran una en la otra, de esta manera el arreglo del polianión es del tipo cúbico centrado en el cuerpo, el cual es la estructura secundaria más densa y se conoce como *tipo A*.

En general los estudios de IR dan la estructura primaria y los estudios de DRX detallan la estructura secundaria. En el estado sólido del HPC, la estructura primaria es estable, pero la secundaria es variable. Esta naturaleza flexible es un hecho importante que le permite al HPC ser utilizado en catálisis sólida.

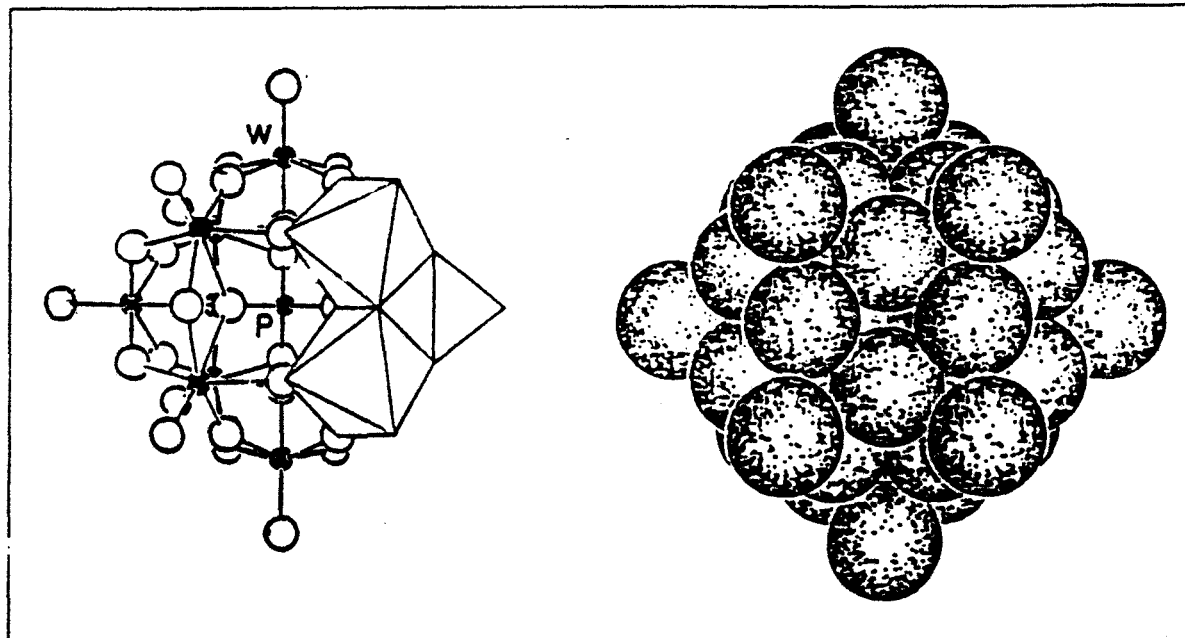


Figura A. Heteropolianión con estructura Keggin, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, estructura primaria.

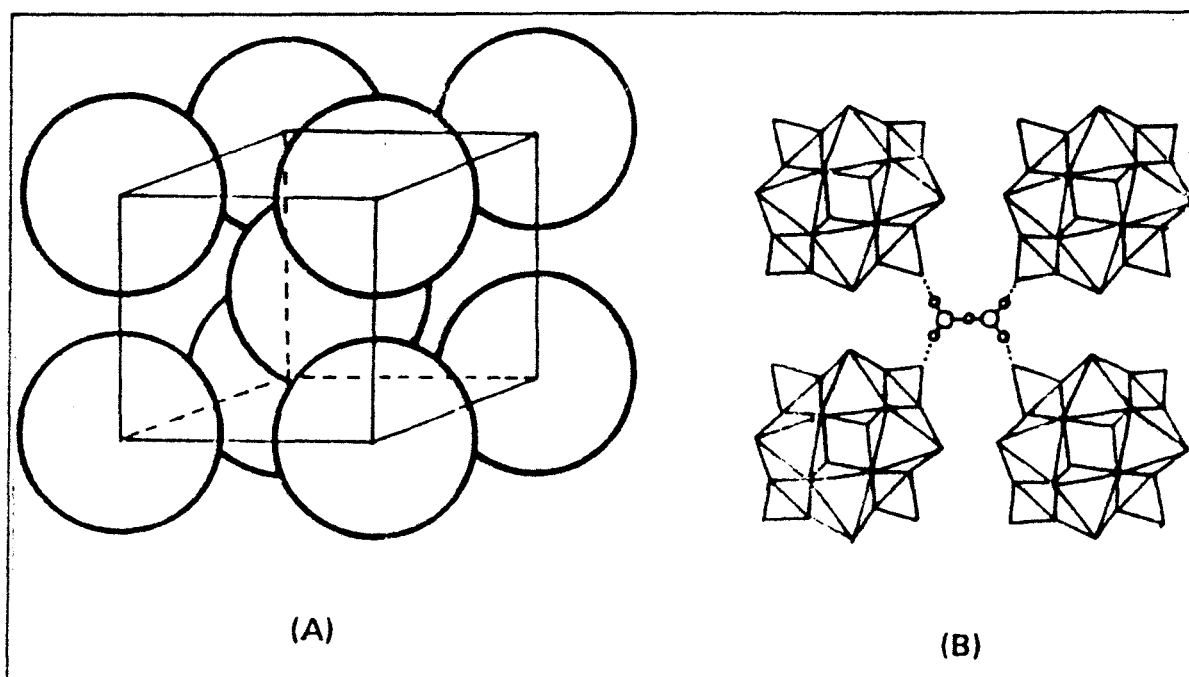


Figura B. Ejemplo de una estructura secundaria: $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$. El empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo del polianión (estructura primaria) se ilustra en (A). Cada puente $H_5O_2^+$ que une a cuatro polianiones se muestra en (B).

1.2. Fase pseudo-líquida.

En 1979 se reportó que debido a la naturaleza flexible de la estructura secundaria de las formas ácidas y sales de HPC del grupo A, algunas moléculas polares tales como aminas y alcoholes pueden ser absorbidas dentro del "seno" de la fase sólida [55]. Esta absorción ocurre, bien, por la sustitución de moléculas de agua, o bien por expansión de las interdistancias entre los polianiones. Esta no es un proceso de difusión en microporos. El número de moléculas absorbidas es de 10 a 10^2 veces más grande que una monocapa estimada por adsorción de N_2 . Puede existir un intercambio entre las moléculas absorbidas y la fase gaseosa del medio en donde se encuentren, el cual depende de la presión parcial y la relativa afinidad por el heteropolianión.

Algunos HPC se dilatan cuando moléculas polares son absorbidas. El proceso de absorción-desorción es generalmente rápido y es acompañado por cambios en la estructura secundaria. Este estado semeja a una solución concentrada y es un estado entre una solución y el estado sólido; por lo que éste se conoce como "fase pseudolíquida". La importancia de este estado es que algunas reacciones pueden ocurrir sobre ésta. La tendencia a formar esta fase depende del tipo de HPC, particularmente del contracción del HPA y de las moléculas a ser absorbidas. Así en las formas ácidas se absorben moléculas polares como alcoholes y aminas sobre el seno del compuesto mientras que moléculas no polares como hidrocarburos solo se adsorben sobre la superficie [59-60].

2. Química en solución.

Las principales características de los HPA [12,13,26] son:

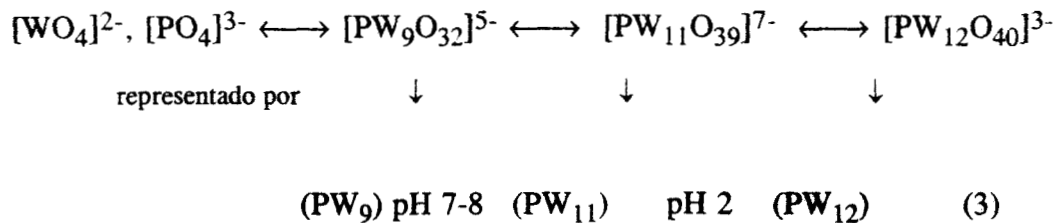
1. Peso molecular elevado ("agregados" de óxidos con pesos moleculares de 2000 a 4000): Los ácidos libres y sus sales de iones metálicos pequeños son muy solubles en agua y solventes polares. Las sales de iones grandes (como Cs^+ , Ag^+ NH_4^+) son insolubles o ligeramente solubles. La solubilidad también depende del contenido de agua del compuesto.

2. En solución acuosa son estables a pH bajo, pero tienden a hidrolizarse a pH alto. Su estabilidad es mayor en medio orgánico.

3. Los ácidos libres son regularmente ácidos muy fuertes.

4. Son oxidantes multielectrónicos y aquellos que tengan Mo ó V como polianión son oxidantes muy fuertes.

La hidrólisis del HPA se lleva a cabo en pasos dependiendo del intervalo de pH. Como ejemplo se ilustra el $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$:

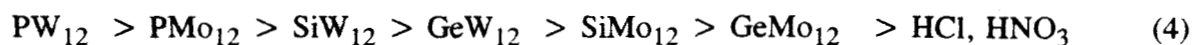


Los equilibrios que forman polianiones con espacios "vacantes" por residuos WO_n tales como los PW_9 y PW_{11} anteriores son utilizados para preparar HPA con poliátomos mezclados, por ejemplo, PW_9V_3 [61]. La estabilidad frente a la hidrólisis en solución acuosa sigue el orden $W > Mo > V$ [26]. Además, de la hidrólisis puede haber descomposición, que procede por la formación de precipitado (p.e. MoO_3). La resistencia a estas descomposiciones está en función de su estabilidad térmica.

3. Propiedades ácidas.

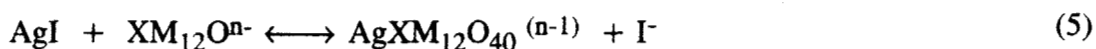
Los heteropoliácidos son mucho más fuertes que los oxiácidos de los elementos constituyentes y que los ácidos minerales ordinarios. Por ejemplo, los tres protones de la forma ácida de PMo_{12} y PW_{12} son completamente disociados en solución acuosa diluida. La fuerte acidez es causada por: 1) dispersión de la carga negativa sobre varios átomos del polianión y 2) el hecho de que la carga negativa sea menos distribuida sobre la superficie externa del polianión debilita el carácter de doble enlace de $M=O_t$ polarizando la carga negativa de O_t (oxígeno terminal) hacia M [13].

En medio orgánico, siempre se observa la disociación por pasos; lo cual hace que la fuerza ácida medida en acetona siga el siguiente orden [26]:



La fuerza ácida tiende a disminuir con la reducción o la parcial sustitución de Mo^{6+} , W^{6+} por V^{5+} debido al incremento de la carga negativa. La acidez en soluciones concentradas acuosas y no acuosas del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ es más grande de 1 a 1.5 unidades ácidas en la función de Hammett que el HClO_4 y el H_2SO_4 [26].

Los HPA son bases blandas . Esta basicidad ha sido calculada a partir del equilibrio [62-63]:



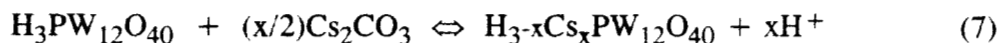
este blandura sigue el orden:



La blandura toma importancia debido a que ésta parece jugar un papel importante en la formación de complejos entre el HPA y el reactivo y/o los intermediario de las reacciones catalíticas.

La función catalítica de los sólidos ácidos es muy relacionada con las propiedades ácidas de la superficie, en el caso de los HPC se debe tomar en cuenta tanto la "acidez del seno del HPA", como la de "la superficie". Estas propiedades dependen del contracción y del HPA. Para en caso de las sales metálicas se han propuesto los siguientes mecanismos que originan acidez [64-65]:

1) los protones de las sales ácidas por ejemplo:



2) Hidrólisis parcial durante la preparación,

3) Disociación ácida del agua de coordinación,

4) Acidez de Lewis de los iones metálicos y

5) Formación de protones por reducción de los iones metálicos.

4. *Catálisis ácida y redox en solución.*

Los HPA catalizan, como ácidos, algunas reacciones tales como hidratación, eteración y esterificación entre otras. Estos regularmente muestran mayor actividad catalítica que los ácidos minerales [63]. La razón de esto probablemente se deba a su fuerte acidez y a la estabilización de intermediarios de reacción mediante la formación de complejos [63]. En solución acuosa la mayoría de los HPA se disocian completamente, así la blandura que afecta la formación del complejo es más importante que la fuerza ácida. En medio orgánico, la disociación ácida no es completa. Por lo tanto, la actividad catalítica de los HPA siempre sigue el orden de la fuerza ácida.

Como catalizadores oxidativos en solución, los HPA por si mismos no son buenos catalizadores debido a su re-oxidación por dioxígeno es algo lenta. Sin embargo, los HPA catalizan eficientemente la oxidación de moléculas orgánicas con peróxido de hidrógeno. Se ha sugerido que para $\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x$, el polianión reducido y el VO_2^+ (producidos por disociación) actúan como oxidantes y que la re-oxidación del polianión reducido procede por transfrencias multielectrónicas con el O_2 [66].

Como oxidantes de moléculas orgánicas los HPC han sido utilizados en algunos procesos industriales [17] tales como la hidratación del propeno, el n-butano y el isobuteno, la síntesis de glucósidos y la polimerización de THF entre otras. Asimismo, existen diversas reacciones orgánicas catalizadas tanto en fase homogénea como heterogénea (ver tablas 1 y 2).

5. *Propiedades óxido-reductoras.*

5.1 *Correlación estructura-actividad redox.*

La reducción electroquímica del XM procede generalmente de manera reversible por 1, 2, 3, 4, 5 y 6 electrones, dependiendo del potencial aplicado y solvente entre otros [12-13]. Los HPA reducidos por 1 y 3 electrones tienden a dismutar para "aparear" (formar pares) las especies reducidas (a 0, 2 y 4).

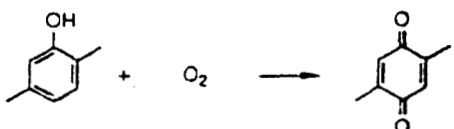


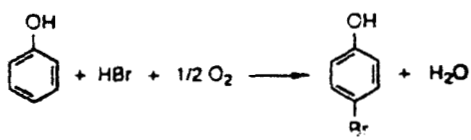
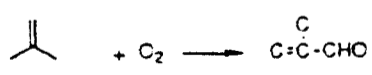
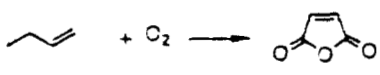
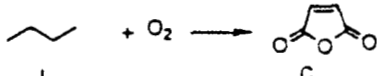
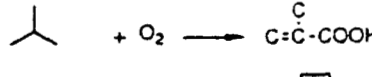
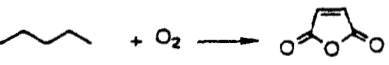
Los potenciales de oxidación de los HPA que contienen Mo y V son mayores en la medida en que éstos sean más fácilmente reducibles. Se ha reportado que la habilidad oxidativa disminuye en el orden $\text{V} > \text{Mo} > \text{W}$ [26]. El potencial de reducción (la

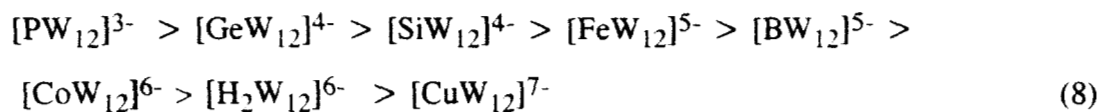
habilidad oxidativa) disminuye linealmente con el incremento de la valencia del átomo central o el incremento de la carga negativa del polianión [13].

Tabla 1. Reacciones ácido-catalizadas por heteropoliconpuestos. (Tomada de ref. 17)

Reacción	Catalizador	Temp./K.
<i>Homogeneous</i>		
$C=C-C + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} C-C-C \\ \\ CH \end{array}$	$H_3PM_{12}O_{40} (M=W, Mo)$	513-543
$C=C-C-C + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} C-C-C-C \\ \\ CH \end{array}$	$H_3PW_{12}O_{40}$	473
$\begin{array}{c} C \\ \\ C=C-C \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C \\ \\ OH \end{array}$	$H_3PM_{12}O_{40} (M=W, Mo)$	313-353
$\text{THF} \longrightarrow \text{HO} \left[\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-O} \right]_n \text{H}$ <p>(PTMG)</p>	$H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ($n=0-6$)	333
Glucoside synthesis	$H_3PW_{12}O_{40}$	298
$2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 \longrightarrow \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2$	$H_3PW_{12}O_{40}$	333
$\text{Cyclic carbonate} + 2 \text{ ROH} \longrightarrow \text{Cyclic carbonate with 2 OR groups}$	$H_3PW_{12}O_{40}$	363-393
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + 2 \text{ CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	$H_3PMo_{12}O_{40}$	298
$3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{CHO} \longrightarrow$	$H_3PW_{12}O_{40}$	298
<i>Heterogeneous</i>		
$\text{Substituted benzene} + \text{Cyclohexene} \longrightarrow \text{Substituted cyclohexane}$	$CS_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	343
$\text{Benzene} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Nitrobenzene}$	$CS_{1.5}H_{1.5}PW_{12}O_{40}$	413
$CH_3COCH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COCC_2H_5 + H_2O$	$H_3PW_{12}O_{40}$	423
$CH_3OH(\text{or } CH_3OCH_3) \longrightarrow C_1-C_6 \text{ Hydrocarbons}$	$H_3PW_{12}O_{40}$	573
	$CS_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	563

Tabla 2. Reacciones de oxidación por oxígeno molecular catalizadas por heteropolicompuestos. (Tomada de ref. 17)

Reacción	Catalizador	Temp./K.
<i>Homogeneous</i>		
$\text{PhCOCH}_2\text{Ph} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{PhCOOH} + \text{PhCHO}$	$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	333
	$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	333
	$\text{H}_7\text{PW}_9\text{Fe}_2\text{NiO}_{37}$	423
	$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	343
	$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	293
<i>Heterogeneous</i>		
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\text{CsH}_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	553
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	573
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	573
	$\text{PbFeBiPMo}_{12}\text{O}_x$	673
	$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} + \text{VO}^{2+}$	563
	$\text{BiPMo}_{12}\text{O}_x + \text{VO}^{2+}$	633
	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	623
	$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	583



Cuando el heteroátomo es un oxidante fuerte, el potencial de oxidación aumenta; p.e. el $[\text{Co(III)W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ tiene un potencial de oxidación cerca de 1 V (Vs. SHE). Para HPA con poliátomos mezclados, los potenciales redox se ordenan:



Algunas veces esto no se cumple dependiendo si un HPA con poliátomos mezclados es o no una sola especie. Para estos compuestos del tipo Mo-V, W-V y Mo-W, su HPA reducido puede ser re-oxidado por moléculas de oxígeno [26]. En este sentido se ha sugerido que la re-oxidación procede por transferencias multielectrónicas en el complejo de la especie reducida con el O_2 .

Se han reportado pocos estudios sobre la estructura cristalina de las especies reducidas. En el caso del anión reducido [67] (4 electrones) $\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$ existen pequeñas diferencias con respecto a las especies no reducidas. El esqueleto Mo-O-Mo se expande ligeramente hacia afuera con respecto a este triple eje y la distancia Mo-O para el oxígeno que comparte el eje es ligeramente elongado. Esto se debe probablemente al enlace del hidrógeno con el átomo de oxígeno.

Los estados electrónicos de especies reducidas por un electrón del PW_{12} y el PMo_{12} se han estudiado por EPR. Aquí, se ha encontrado un electrón desapareado en los átomos de Mo o W, pero este electrón tiende a moverse alrededor de los 12 átomos de Mo o W. Por lo tanto, las señales de EPR sólo pueden detectarse a muy bajas temperaturas [68-69]. Para el PMoW_{11} el electrón se localiza sobre el Mo y sobre el V para el PMo_{11}V . El producto reducido por dos electrones del PW es diamagnético [68]. Los compuestos no reducidos de los compuestos PW_{12} y PMo_{12} muestran bandas de transferencia de carga en la región UV y las especies reducidas tienen una fuerte absorción debido a la transferencia de carga de intervalencia de $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ dando origen a un color azul oscuro.

Las propiedades redox de los 12-heteropolicompuestos dependen tanto de los elementos constituyentes del HPA, como de los contra-cationes. La habilidad oxidativa fue estimada a partir de la reducción de los HPC con H_2 , CO y compuestos orgánicos. Los métodos

involucran medidas de la velocidad de reducción, reducción a temperaturas controladas y señales de EPR [70-74]. Aunque los órdenes de la habilidad oxidante difieren de acuerdo a cada autor y método empleado, se han observado las siguientes tendencias:

1) Cuando la activación del agente reductor procede con facilidad, la velocidad de reducción de los HPA es aproximadamente paralela al potencial de oxidación en solución. Por ejemplo, en el caso de heteropoliácidos mezclados con Pd/polvo de carbón, el orden de reducción por H_2 es: $PMo_{10}V_2 > PMo_{12} > PMo_6W_6 > PW_{12}$ [75].

2) Para un HPA dado, el efecto de los contra-cationes metálicos se divide en dos grupos: el 2.1 y 2.2.

Grupo 2.1. Los iones metálicos los cuales pueden ser reducidos (Pd, Ag, Cu):

La velocidad de reducción refleja la habilidad de los iones metálicos para activar al agente reductor.

Orden de reducción por H_2 es [71-74]:



Orden de reducción por CO [73-75]:

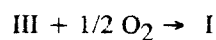
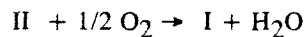
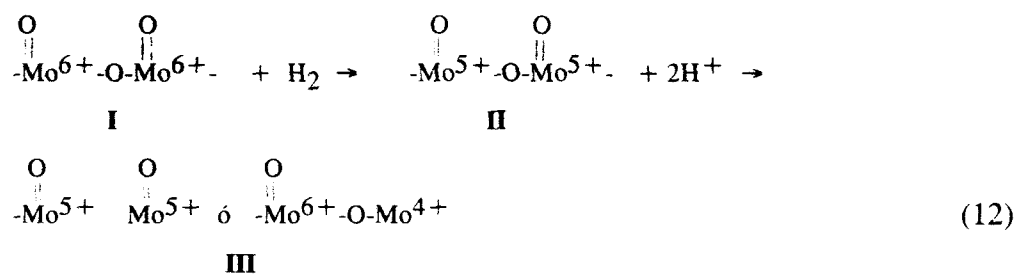


Grupo 2.2. Los metales los cuales no pueden ser reducidos (alcalinos y alcalino térreos): Sus habilidades oxidantes parecen disminuir para este tipo de sales [71]; sin embargo, la diferencia entre éstas es controversial. La habilidad oxidante medida por el número de Mo^{5+} formados por una transferencia a partir de compuestos aromáticos disminuye en el orden $H > Na > Li > K > Cs$. el caso contrario fue observado para la fuerza del enlace metal-oxígeno [72]. Se observaron también discrepancias para la velocidad de re-oxidación de los metales alcalinos [72-73]. Esto puede deberse a la no-homogeneidad, la no-estequiometría y la descomposición entre otros del catalizador (el HPC).

5.2. Mecanismo de reducción y re-oxidación.

En la ecuación 12 se propone el mecanismo de reducción en dos pasos para el ácido molibdofosfórico y sus sales alcalinas [76]. En el primer paso los electrones son atrapados por los átomos de molibdeno ($\text{Mo}^6_a + n e \rightarrow \text{Mo}^{5+}_b$, en el cual el número de electrones no se conoce) pero estos se encuentran deslocalizados en el HPA, los protones en este caso se asocian débilmente al agua de cristalización, o bien a la superficie externa del anión. En el segundo paso los protones reaccionan con el oxígeno del HPA para formar agua. Aquí pueden distinguirse dos ciclos: $\text{I} \leftrightarrow \text{II} \leftrightarrow \text{III}$. En la re-oxidación el agua se regenera de II a I, pero no de III a I. El segundo ciclo redox se favorece a grandes temperaturas. El mecanismo anterior fue provado por la reducción con H_2 de temperatura programada [75].

Por estudios de EPR se ha encontrado que existe más de una especie reducida para el compuesto III, sin embargo las estructuras no se conocen [77]. Con respecto al oxígeno puente Mo-O-Mo, Tsuneki y col. han establecido por estudios de IR que este -O- puede tener un papel importante en el ciclo redox [78]. Sin embargo, Akimoto y Echigoya [79] no estuvieron de acuerdo con esto.



La velocidad y reversibilidad de los ciclos redox mostrados en la ecuación 12 se reportaron [11] como:

- 1) el primer ciclo redox es más rápido y reversible,
- 2) el segundo es rápido y reversible cerca de la superficie a bajo grado de reducción,

3) un exceso de reducción a grandes temperaturas hace el ciclo irreversible.

A pesar de los estudios anteriores, el mecanismo de reducción y la estructura de los polianiones reducidos aun no se conocen; por lo que son necesarios más estudios sobre estos compuestos. Un aspecto interesante es la participación del O_2 en el ciclo redox anterior. En este sentido probablemente el O_2 se disocia sobre el Mo^{5+} insaturado coordinativamente. Esta coordinación se forma por la remoción del -O- del enlace Mo-O-Mo o del Mo=O; sin embargo, este mecanismo necesita ser clarificado.

5.3. Reductibilidad del heteropolianión.

Los HPC que tienen la habilidad de formar "heteropoli azules" presentan polarogramas con diversas ondas reversibles controladas por difusión. Esto sucede porque la reducción procede con mínimos cambios estructurales si en el HPC los octahedros MO_6 tienen un átomo de oxígeno terminal (HPC tipo I), ya que el o los electrones que entran al metal se acomodan en un orbital que es predominantemente de no-enlace (según un diagrama de orbitales moleculares [13]). En cambio, si el octahedro tiene dos oxígenos *cis* terminales (HPC tipo II), los electrones entran a un orbital de anti-enlace, lo que hace que la reducción proceda con cambios estructurales.

Lo anterior ha provocado que sólo los HPC tipo I puedan formar heteropoli-azules. Hasta la fecha sólo las siguientes estructuras han mostrado esta característica: Keggin, Dawson, hexametalatos, decatungstatos, y otras estructuras relacionadas. En contraste, los HPC tipo II tales como las estructuras Anderson han mostrado reducciones multi-electrónicas irreversibles sin formación de heteropoli-azules [74]. Sin embargo, este hecho no impide que estas estructuras puedan tener aplicaciones importantes dentro del campo de la catálisis, o bien para la formación de electrodos modificados con posible actividad electrocatalítica.

CAPITULO VIII. REFERENCIAS.

1. P. Souchay, "Polyanions et polycations" Gautierthier-Villars, Paris, 1963.
 2. P. Souchay, "Ions Minéraux Condense", Mason, Paris, 1969.
 3. D.L. Kepert., "The Early Transition Elements", Academic Press, New York, 1972 .pp. 46-70, 288-304.
 4. D.L. Kepert., Comprehensive Inorganic Chemistry, A.F. Trotman, et. al. (eds), Pergamon Press, Oxford. 1973 Vol.4., pp. 607-672.
 6. M.M. Iannuzzi., P.H. Rieger., *Inorg. Chem.* 14:2875 (1975).
 7. L.C.W. Baker, "Advances in the Chemistry of of the Coordination Compounds", S. Kirschneer (ed), Macmilan, New York, 1961, p.604.
 8. D.L. Kepert, *Prog. Inorg. Chem.* 4:199 (1962).
 9. L.P. Kazanskii, E.A. Torchenkova and V.I. Spintsyn, *Russ. Chem. Rev.* 43:525 (1974).
 10. T.J.R. Weakley, *Struct. Bonding (Berlin)*, 18:131 (1978).
 11. K. Misono. *Catl. Rev. Sci. Eng.* 29:269 (1987).
 12. G.A. Tsigdinos, *Topics Curr. Chem.* 76:1 (1978).
 13. M.T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates," Springer-Verlag, Berlín (1983).
 14. D.H. Killefer and A. Linz, *Molibdenum Compounds*, Interscience, New York, 1952, p. 87.
 15. Japan Pat. 1960-10308 (Sohio).
 16. Japan Pat. 1975-23013 (Mitsubishi Rayon).
 17. N. Mizuno and M. Misono, *J. Mol. Catal.* 86:319 (1994).
 18. P- K. Ghosh and A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 105:5991 (1983).
-

19. N. Oyama and F.C: Anson., *J. Electroanal. Chem.* 199: 467 (1986).
20. J. Toth and F. C. Anson. *J. Am. Chem. Soc.* 111:2444 (1989).
21. E. Papaconstantinou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 12 (1982).
22. R. Akid and J.R. Darwent, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 395 (1985).
23. B. Till, *J. Electrochem. Soc.* 127:2451 (1980).
24. H. Okamoto, K. Yamanaka and T. Kudo, *Mat. Res. Bull.* 21:551 (1985).
25. C. L. Hill and D. A. Bouchard, *J. Am. Chem. Soc.* 107:5148 (1985).
26. R. Akid and J. R. Darwent, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 395 (1985).
27. B. Keita and L. Nadjo., *J. Electroanal. Chem.* 227: 265 (1987).
28. B. Keita and L. Nadjo., *J. Electroanal. Chem.* 223: 287 (1987).
29. J. E. Toth and F.C. Anson. *J. Electroanal. Chem.* 256:361 (1988).
30. B. Wang and S. Dong., *J. Electroanal. Chem.* 328:245 (1992).
31. S. Dong and B. Wang., *Electrochim. Acta.* 37:11 (1992).
32. B. Wang and S. Dong., *Electrochim. Acta.* 37:1859 (1992).
33. B. Wang, F. Song and S. Dong., *J. Electroanal. Chem.* 353:43 (1993).
34. B. Wang and S. Dong., *Electrochim. Acta.* 38:1029 (1993).
35. T. Osakai, S. Himero, A. Saito and T. Hori, *J. Electroanal. Chem.* 285:209 (1990).
36. M. I. Khan, Q. Chen and J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 32:2924 (1993).
37. B. Keita and L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.* 240:325 (1988).
38. G. Bidan, E.M. Genies and M. Lapkowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 533 (1988).
39. O. Savadogo and D. L. Piron, *Int. J. Hydrogen Energy*, 15:715 (1990).
40. D. Ingersoll, P. J. Kulesza and L. R. Faulkner, *J. Electrochem. Soc.* 141:140 (1994).
41. S. Dong and M. Liu, *J. Electroanal. Chem.* 372:95 (1994) .
42. D. E. Stiwell and Su-Moon Park, *J. Electrochem. Soc.* 135:2254 (1988).
43. G. Bindan, E.M. Genies and M. Lapkowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 533 (1988).

-
44. B. Keita and L. Nadjo, *J. Electroanal. Chem.* 227, 265 (1987).
 45. J. You, D. Wu and H. Liu, *Polyhedron*, 5:535 (1986).
 46. K. Yokoi, I. Watanabe and S. Ikeda, *J. Electroanal. Chem.* 217:305 (1987).
 47. Sharifker (nucleación)
 48. D.F. Untereker and S. Bruckenstein, *Anal. Chem.* 44:1009 (1972).
 49. E. Bosco and S.K. Rangarajan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 77:1673 (1981)
 50. L. Duic and Z. Mandic. *J. Electroanal. Chem.* 335:207 (1992).
 51. D. Fermín. Trabajo especial de grado. Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Venezuela, 1992.
 52. B. Sharifker, E. García-P. and W. Marino, *J. Electroanal. Chem.* 300, 85 (1991).
 53. D.D. MacDonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1977. pp. 218.
 54. S. Holguín. Doctoral Disertation. Moscow 1976.
 55. M. Furuta, K. Sakata, M. Misono and Y. Yoneda, *Chem Lett.*, 31 (1979).
 56. H. Ichida, Thesis, Univ. of Tokio, 1981; H. Ichida, A. Kobayashi and Y. Sasaki, *Acta Cryst.*, B36, 1382 (1980).
 57. (a) C. Rocchicciolini-Deltcheff, R. Thouvenot and R. Franck, *Spectrochim. Acta*, 32A:587 (1976). (b) Idem, *Inorg. Chem.*, 22, 207 (1983).
 58. G.M. Brown, M.R. Neo-Spiret, W.R. Busing and H.A. Levy, *Acta Cryst.* B33:1038 (1977).
 59. M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara and Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55:400 (1982).
 60. T. Okuhara, A. Kasia, N. Hayakawa, M. Misono and Y. Yoneda, *Chem. Lett.* 391 (1981).
 61. R. Throuvenot, Thesis, Univ. of Paris 6, 1978; R.J. Domaille, *J. Am. Chem. Soc.*, 106:7677 (1984)
 62. L. Barcza and M.T. Pope, *J. Phys Chem.* 79:92 (1975).
-

-
63. Y. Izumi, K. Matsuo and K. Urabe, *J. Mol. Catal.* 18:299 (1983).
 64. B. K. Hodnett and J.B. Moffat, *J. Catal.* , 88:253 (1984).
 65. Y. Isumi, R. Hasebe and K. Urabe, *J. Catal.*, 84:402 (1983).
 66. Y. Matoba, H. Inoue, J. Akagi, T. Okabayashi, Y. Ishii and M. Ogawa, *Shyth. Commun* 14:865 (1984).
 67. Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono and Y. Yoneda, *J. Catal.* 77:169 (1982).
 68. C. Sanchez, J. Liraje, J.P. Launay, M. Fournier and Y. Jeanin, *J. Am. Chem. Soc.* 104:3194 (1982).
 69. R.A. Prados and T.M. Pope, *Inorg. Chem.* 15:2547 (1976).
 70. B.K. Hodnet and J. B. Moffat, *J. Catal.* 91:83 (1981).
 71. M. Ai. *Appl. Catal.* 4:245 (1982).
 72. M. Akimoto, Y. Tsuchida, K. Sato and E. Echigoya, *J. Catal.* 72:83 (1981).
 73. M. Akimoto, K. Shima, H. Ikeda, A. Okabe, *J. Catal.*, 86:173 (1984); M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe and E. Echigoya, *J. Catal.* 89:196 (1984).
 74. M. Akimoto, K. Shima and E. Echigoya, *J. Chem. Soc., Trans. Faraday 1*, 79:2467 (1983).
 75. K. Katamura, T. Naakamura, K. Sataka, M. Misono and Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, 89 (1981).
 76. M. Misono, K. Sakata, M. Y. Yoneda and W.Y. Lee, in Proc. 7th Int. Congr. Catal., Tokyo, 1908. T. Seiyama and K. Tanabe (eds), Kodasha (Tokio)-Elsevier (Amsterdam), 1981, p. 1047.
 77. N. Mizono, K. Katamura, Y. Tonedá and M. Misono, *J. Catal.* 83:384 (1983).
 78. K. Eguchi, N. Yamazoe and T. Seyama, *J. Catal.*, 83:32 (1983).
 79. M. Akimoto and E. Echigoya, *Chem. Lett.*, 1759 (1981).
-

80. K. Rajeshwar, C. Wei, S. Basak and W.A. Wampler. Extended Abstracts of the 187th Electrochemical Society Meeting. Reno Nevada, May 1995. Abstract No. 727.
81. E. Monflier, E. Blouet, Y. Barboux and A. Mortreux. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33:2100 (1994).
82. X. Xi, G. Wang, B. Liu and S. Dong. *Electrochim. Acta* 40:1025 (1995).