

Universidad Nacional de Ingeniería

Facultad de Ciencias



TESIS

“Fabricación y caracterización de electrodos a base de nanopartículas de óxido de iridio sobre sustrato de titanio, para la producción de dióxido de cloro y su aplicación en la descontaminación del agua”

Para obtener el Título Profesional de Ingeniero Físico

Elaborado por:

Rutherford Franklin Machuca Condori

 [0009-0008-2057-0584](https://orcid.org/0009-0008-2057-0584)

Asesor:

Dr. Luis Alberto Sanchez Rodas

 [0000-0002-3080-6123](https://orcid.org/0000-0002-3080-6123)

LIMA - PERÚ

2024

Citar/How to cite	Machuca Condori [1]
Referencia/Reference	[1] R. Machuca Condori, "Fabricación y caracterización de electrodos a base nanopartículas de óxido de iridio sobre sustrato de titanio, para la producción de dióxido de cloro y su aplicación en la descontaminación de agua" [Tesis]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2024.
Estilo/Style: IEEE (2020)	

Citar/How to cite	(Machuca, 2024)
Referencia/Reference	Machuca, R. (2024). <i>Fabricación y caracterización de electrodos a base nanopartículas de óxido de iridio sobre sustrato de titanio, para la producción de dióxido de cloro y su aplicación en la descontaminación de agua</i> . [Tesis, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio institucional Cybertesis UNI.
Estilo/Style: APA (7ma ed.)	

Dedicatoria

Este trabajo va dirigido a mis padres Rosbel y Donatilda lo más sagrado que tengo en mi vida, mi hermano Alexander y mis 4 hermanas, Yovana, Rocío, Miriely y Magaly, gracias al esfuerzo, dedicación, que dieron por mí; termine satisfactoriamente mis estudios.

Agradecimientos

Mi más sincera gratitud a mi asesor, a mis amigos del laboratorio del Centro para el desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología (CEMAT) y el laboratorio de películas delgadas por su paciencia, sus consejos, el apoyo incondicional y su vocación de servicio hizo posible poder desarrollar y culminar con esta presente investigación.

A todas las personas que laboran en dichos centros de investigación, por sus enseñanzas, su compañerismo, y poder realizar diferentes estudios y caracterizaciones de las muestras para este trabajo, mi agradecimiento muy especial a mi asesor el Dr. Luis Alberto Sanchez Rodas por incluirme en su grupo de investigación y darme la confianza para poder realizar este trabajo de tesis, a mi gran amigo el ingeniero Jorge Martín Colán Napán, por su gran apoyo incondicional en el proyecto.

Esta tesis ha sido financiada mediante el proyecto de investigación titulado “Desarrollo de un dispositivo portátil para el tratamiento de agua eficiente para el consumo humano en zonas rurales”, con contrato N°120-2018-FONDECYT

Resumen

En las últimas décadas, estudios de nuevos materiales y nanomateriales han presentado una gran acogida en diferentes aplicaciones nanotecnológicas, estos avances tecnológicos nos plantean desafíos en investigaciones de ciencia e ingeniería de los materiales, es así que en este trabajo de investigación se desarrolló un material avanzado que permite mejorar la producción electroquímica de algunas sustancias oxidantes, de esta manera se estudió algunos óxidos metálicos con diferentes propiedades específicas, que tienen un comportamiento similar a un metal noble, tal es el caso del óxido de iridio un compuesto químico que posee características importantes como una alta estabilidad química a cambios bruscos de concentraciones de una solución y pH, presenta una buena estabilidad térmica, alta conductividad eléctrica de tipo metálico, tiene una mayor capacidad de almacenamiento de carga, etc.

Todas estas propiedades hacen que sus aplicaciones sean variadas, tales como supercondensadores electroquímicos, electrodos de pH, sensores ópticos de modulación de luz, electrodos para catálisis electrocatalítica, esta última aplicación se implementó en esta presente investigación, se fabricaron electrodos recubiertos con nanopartículas de óxido de iridio sobre sustrato de titanio mediante la técnica de recubrimiento por spray pirolisis, previamente se realizó la síntesis de nanopartículas por hidrólisis alcalina.

Los electrodos se ensamblaron en un reactor electroquímico, luego se inyectó una cierta cantidad de clorito de sodio en solución de 0,5M, se energizó la celda y el ión hipoclorito se oxida a dióxido de cloro al entrar en contacto con el ánodo, de esta forma se realiza la producción de dióxido de cloro por electrolisis, este gas tiene la capacidad para oxidar compuestos orgánicos presentes en el agua, de esta manera cumple la función de desinfectante ya que elimina de manera efectiva microorganismos patógenos como bacterias, virus, hongos debido a sus cualidades oxidativas además mejora la calidad organoléptica del agua.

Abstract

In recent decades, studies on new materials and nanomaterials have gained significant attention in various nanotechnological applications. These technological advancements pose challenges in materials science and engineering research. In this research work, an advanced material was developed to enhance the electrochemical production of certain oxidizing substances. Metal oxides with specific properties were studied, resembling those of noble metals. One such example is iridium oxide, a chemical compound known for its significant characteristics: high chemical stability under abrupt changes in solution concentrations and pH, good thermal stability, metallic-like electrical conductivity, and enhanced charge storage capacity, among others.

These properties enable diverse applications, including electrochemical supercapacitors, pH electrodes, optical sensors for light modulation, and electrodes for electrocatalytic catalysis. The latter application was implemented in this current research, where electrodes coated with iridium oxide nanoparticles on a titanium substrate were fabricated using the spray pyrolysis technique, preceded by alkaline hydrolysis nanoparticle synthesis.

The electrodes were assembled in an electrochemical reactor, and a certain amount of sodium chlorite in a 0.5M solution was injected. The cell was energized with a voltage of 5.5V. Sodium hypochlorite ions were oxidized to chlorine dioxide upon contact with the anode, thereby producing chlorine dioxide through electrolysis. This gas has the capability to oxidize organic compounds present in water, thus serving as a disinfectant by effectively eliminating pathogenic microorganisms such as bacteria, viruses, and fungi due to its oxidative qualities, while also improving the organoleptic quality of water.

Tabla de Contenido

Resumen.....	v
Abstract	vi
Introducción	xiii
I. Parte introductoria del trabajo	1
A. Generalidades	1
B. Problemática	1
C. Objetivos	2
1) Objetivo general	2
2) Objetivos específicos.....	2
II. Marco teórico y conceptual	4
A. Óxido de Iridio	4
1) Propiedades físicas del óxido de iridio	5
2) Propiedades químicas del óxido de iridio	6
B. Síntesis de nanopartículas de óxido de iridio.....	6
1) Método de síntesis por hidrólisis alcalina	8
C. Técnicas de recubrimiento	9
1) Recubrimiento por rociado pirolítico o spray pirolisis	9
D. Dióxido de Cloro.....	10
E. Dióxido de cloro y Tratamiento de agua potable	13
F. Métodos de producción de dióxido de cloro.....	15
1) Método químico	15
2) Producción electroquímica de dióxido de cloro	16
G. Métodos de medición de dióxido de cloro residual	19
H. Método DPD.....	20
1) Método DPD de titulación ferroso.....	21
2) Método colorimétrico DPD.....	22
I. Voltamperometría.....	22
1) Voltametría cíclica	23
III. Desarrollo del trabajo de investigación.....	25
A. Técnicas de Caracterización	25
1) Espectroscopia UV visible	25
2) Dispersión Dinámica de Luz (Dynamic light scattering (DLS)).....	27

3)	Espectroscopia Raman	29
a)	Dispersión Raman Espontánea	30
4)	Difracción de Rayos X (DRX)	33
5)	Microscopía Electrónica de barrido (SEM)	36
6)	Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva (EDS).....	38
7)	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	39
a)	Modo AFM de Contacto	40
b)	Modo de AFM de no contacto.....	40
B.	Procedimiento Experimental	41
1)	Síntesis de óxido de iridio.....	42
2)	Fabricación del electrodo mediante la técnica por rociado pirolítico	43
3)	Diseño y fabricación de las componentes del reactor de electrolisis	44
4)	Implementación del reactor y producción de dióxido de cloro.....	46
IV.	Análisis y discusión de los resultados.....	49
A.	Caracterización óptica.....	49
1)	Absorbancia de UV-visible de las nanopartículas de óxido de iridio	49
2)	Dispersión dinámica de luz (DLS)	51
3)	Espectroscopia Raman	53
B.	Caracterización Estructural	54
1)	Difracción de Rayos X.....	54
C.	Caracterización Superficial.....	56
1)	Microscopía de Fuerza Atómica	57
D.	Caracterización Morfológica.....	60
1)	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	60
2)	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).....	62
E.	Medidas de producción de dióxido de cloro	63
V.	Conclusiones	65
VI.	Referencias bibliográficas.....	66

Lista de tablas

Tabla I: Parámetros físicos del IrO_2	6
Tabla II: Potenciales estándar de reducción de oxidantes comunes [32].	13
Tabla III: Reducción de bacterias mediante dióxido de cloro [34].	14
Tabla IV: Actividad fungicida del dióxido de cloro [34].	14
Tabla V: Tamaño del cristalito de los 4 picos de IrO_2	56

Lista de figuras

Figura I: Estructura cristalina del IrO_2 en su fase rutilo, donde la esfera del centro representa al iridio rodeado por 6 esferas pequeñas que son del oxígeno [4].	4
Figura II: Imágenes FESEM de los nanotubos de IrO_2 bien alineados sintetizados por deposición química de vapor (CVD), cultivado en sustrato LiTaO_3 (012): (a) y (b) vista superior; (c) vista cruzada; (d) nanotubo típico de IrO_2 [16].	7
Figura III : Síntesis y aplicaciones de Nps de IrO_x [19].	8
Figura IV: Diseño del sistema de rociado pirolítico del laboratorio de películas delgadas usado en este trabajo de investigación [27].	10
Figura V: En lugares de alta contaminación, la concentración de dióxido de cloro es significativamente mayor que la del cloro [30].	12
Figura VI: Membrana microporosa en una configuración del reactor [36].	17
Figura VII: Diagrama esquemático de generación de ClO_2 a partir de electrólisis de clorito de sodio acuoso [36].	19
Figura VIII: Representación esquemática de una celda electroquímica para voltametría [41].	23
Figura IX: El potencial aplicado al electrodo de trabajo en voltametría cíclica se muestra a continuación (a) potencial aplicado en función del tiempo, con los potenciales inicial, de conmutación y final; y (b) voltamograma de la reducción reversible de una solución [42].	24
Figura X: Transiciones energéticas de un electrón en un átomo [44].	26
Figura XI: Esquema de un espectrómetro de UV-visible [46].	27
Figura XII: a) Esquema de dispersión dinámica de luz [49] b) distribución de tamaño multimodal [47].	29
Figura XIII: Esquema de espectroscopia Raman [53].	30
Figura XIV: (a) esquema de transferencia de energía en dispersión Raman Stokes (izquierda) y (b) Dispersión Raman coherente anti – Stokes (derecha) [54].	33
Figura XV: Esquema de Incidencia y dispersión de un haz de Rayos X debido a los planos cristalinos [60].	34
Figura XVI: Diagrama esquemático de la columna de electrones, lentes electromagnéticas y sistema de detectores de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [64].	38
Figura XVII: Esquema de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).	39
Figura XVIII: Frecuencia de resonancia del cantiléver [67].	41

Figura XIX: Esquema de los pasos seguidos para la síntesis de las nanopartículas de IrO ₂ .	43
Figura XX: Pasos para la limpieza del sustrato.	44
Figura XXI: Electrodos recubiertos con nanopartículas de IrO ₂ mediante rociado pirolítico, Izquierda IrO ₂ /Ti, derecha IrO ₂ /SiO ₂ luego del tratamiento térmico.	44
Figura XXII: Reactor electroquímico de dióxido de cloro diseñado en Autodesk Inventor.	45
Figura XXIII: Reactor electroquímico para la producción de ClO ₂ .	46
Figura XXIV: Configuración del sistema de producción de ClO ₂ .	47
Figura XXV: Implementación del sistema de producción de ClO ₂ (a escala de laboratorio).	48
Figura XXVI: Absorbancia característico de UV-visible de las nanopartículas de óxido de iridio sintetizado por el método de hidrólisis alcalina.	49
Figura XXVII: Grafico $(\alpha E)^{1/2}$ vs E para las nanopartículas de IrO ₂ , presenta una transición de la banda prohibida de $E_g = 2,71\text{eV}$.	51
Figura XXVIII: Distribución lognormal y polidispersidad de las nanopartículas de óxido de iridio.	52
Figura XXIX: Estimación del diámetro hidrodinámico promedio de las nanopartículas obtenido por el equipo de dispersión dinámica de luz (DLS) en solución.	52
Figura XXX: Dispersión Raman del IrO ₂ depositado sobre sustrato de titanio a un tratamiento térmico de 450 °C por 2 horas.	53
Figura XXXI: Difracción de rayos X, del sustrato titanio (Ti).	54
Figura XXXII: Difracción de Rayos X de las nanopartículas de IrO ₂ en película delgada recubierta sobre sustrato de titanio y vidrio.	55
Figura XXXIII: Sustrato de SiO ₂ sin recubrimiento.	57
Figura XXXIV: Sustrato de SiO ₂ con recubrimiento de Nps de IrO ₂ .	58
Figura XXXV: Titanio con recubrimiento de Nps de IrO ₂ .	58
Figura XXXVI: Imágenes de microscopía AFM de nanopartículas de óxido de iridio IrO ₂ .	59
Figura XXXVII: Imágenes de microscopía AFM de nanopartículas de óxido de iridio IrO ₂ en 3D.	59
Figura XXXVIII: Distribución del tamaño de nanopartícula IrO ₂ .	60
Figura XXXIX: Micrografía SEM de nanopartícula IrO ₂ a una resolución de 1µm.	61
Figura XL: Micrografía SEM de nanopartícula IrO ₂ a una resolución de 200nm.	61

Figura XLI: Espectro EDS tomados en diferentes puntos del electrodo donde se observa el porcentaje de elementos presentes para este punto se observa 17,6% de iridio.	62
Figura XLII: Espectro EDS tomados en los puntos 4 y 5 del electrodo muestra 15,7% y 13,0% de iridio presente en cada punto respectivamente.	62
Figura XLIII: Concentración de dióxido de cloro en 1L, 5L y 10L de agua medidos durante 1 hora.	63

Introducción

Con el aumento de la población, cada día hay mayor demanda de agua dulce en el mundo, en el Perú muchas poblaciones no cuentan con un acceso al agua potable eficiente y de calidad, un problema muy serio que se debe atender por diferentes instituciones del estado, viendo este serio problema, en el laboratorio de Centro Para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología (CEMAT), hemos investigado un nuevo nanomaterial que nos permita fabricar electrodos altamente eficientes como el óxido de iridio que tiene propiedades muy importantes para diferentes aplicaciones, uno de ello es para producir dióxido de cloro mediante electrolisis, debido a que este dióxido es un potente oxidante que elimina eficientemente virus, bacterias, hongos, es así que con esta investigación pretendemos ayudar a diferentes poblaciones que sufren seriamente con diversas enfermedades por el uso de agua no tratada.

I. Parte introductoria del trabajo

A. Generalidades

Durante décadas se han estudiado diferentes tecnologías electroquímicas para su aplicación en remediación ambiental, específicamente estudios basados en eliminación de diferentes contaminantes contenidos en aguas de ríos, lagos y fuentes residuales.

Mediante esta tecnología la producción de oxidantes es un tema de gran interés para ayudar con los problemas de contaminación a nuestra sociedad, su utilidad va desde uso como reactivos en la fabricación de muchos productos químicos para eliminar sustancias peligrosas, como contaminantes contenidos en los desechos industriales, desinfección de agua, donde elimina no solo bacterias patógenas sino también especies peligrosas como virus u hongos.

Es así como estas tecnologías electroquímicas han demostrado ser la más interesante para producir una amplia gama de oxidantes potentes y útiles, así como el dióxido de cloro un potente oxidante que no solo se utiliza en la industria sino también en la descontaminación de agua.

B. Problemática

En diversos lugares del país el acceso a los servicios básicos no está garantizado o son muy deficientes y muchas veces no se cuenta con dichos servicios, uno de ellos es el acceso al agua de calidad, diversas poblaciones cuentan con un servicio de agua no tratada o con una calidad muy deficiente, el consumo de agua no tratada hace que estas poblaciones sufran de diversas enfermedades que puede afectar gravemente su salud.

Es una realidad muy difícil que las personas cada día tienen que afrontar, ya que en nuestro país millones de personas se enfrentan a la inseguridad del acceso al agua, esta realidad se agudiza aún más si se analiza por regiones mientras que en la costa el

90% tiene cobertura de servicios básicos, en la sierra y selva esta solo es del 65% y 51% según estudios del Banco Mundial [1], de manera

a que poblaciones de la selva amazónica son los que más sufren estos impactos por los servicios inadecuados del agua y saneamiento.

Una limitación al acceso del agua que se ha identificado es su contaminación, ya que solo el 25% del agua monitoreada en el Perú tienen calidad de agua ambiental, es decir no son perjudiciales para el consumo humano ni para el ecosistema. En las zonas urbanas la principal contaminación del agua son los desechos de aguas residuales vertidas a los ríos sin ningún tratamiento, otra fuente de contaminación son los relaves de las minas, la industria textil, usos de agroquímicos por parte de la agricultura extensiva, y las industrias de petróleo [2].

C. Objetivos

La presente investigación tiene como objetivo desarrollar una tecnología eficiente, que permita desinfectar agua en diversas zonas donde no se tenga acceso al agua de alta calidad, esta tecnología basada en la producción de dióxido de cloro mediante un proceso de electrolisis a partir de una solución de clorito de sodio utiliza electrodos nanoestructurados altamente eficientes de óxido de iridio en forma de películas delgadas recubiertas sobre placas de titanio.

1) Objetivo general

Fabricar y caracterizar electrodos a base de nanopartículas de óxido de iridio, recubiertas sobre sustratos de titanio para la producción electroquímica de dióxido de cloro y su aplicación en la desinfección de agua.

2) Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar nanopartículas de óxido de iridio mediante la técnica de hidrolisis alcalina.

- Fabricar y caracterizar electrodos de óxido de iridio en forma de película delgada sobre un substrato de titanio, mediante recubrimiento por rociado pirolítico.
- Evaluar la producción electroquímica de dióxido de cloro.

II. Marco teórico y conceptual

A. Óxido de Iridio

El óxido de iridio (IrO_2), un compuesto químico que contiene iridio en su forma oxidada con un estado de oxidación (IV), en la naturaleza el iridio (Ir) se encuentra en estado metálico, este es un metal del grupo del platino.

A diferencia de otros metales de transición, el IrO_2 muestra una conductividad de tipo metálico ($\sim 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$) [3] y una función de trabajo superficial baja (4,23 eV) además presenta buena estabilidad bajo la influencia de campos eléctricos elevados. El óxido de iridio se caracteriza también por tener una alta estabilidad química. Estas propiedades altamente deseables hacen del (IrO_2) un candidato legítimo para determinadas aplicaciones, especialmente en la parte de investigación de materiales avanzados y nanotecnología, que van desde electrodos para biosensores, supercondensadores, electrodos de pH, catalizadores en pilas de combustible y electrodos para aplicaciones electroquímicas, etc.

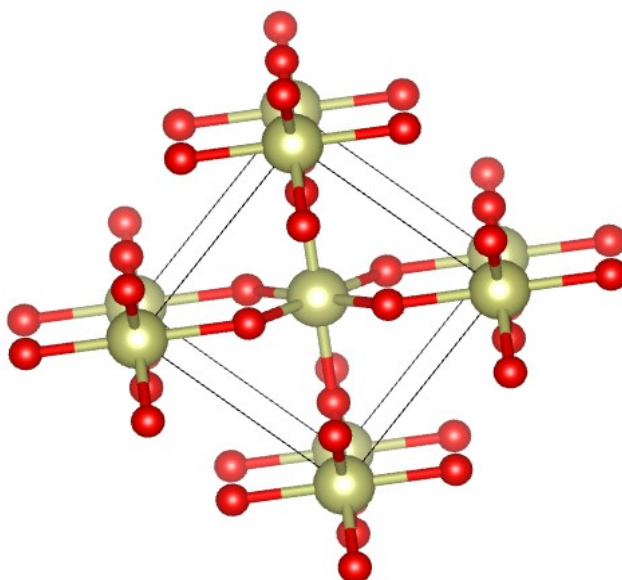


Figura 1: Estructura cristalina del IrO_2 en su fase rutilo, donde la esfera del centro representa al iridio rodeado por 6 esferas pequeñas que son del oxígeno [4].

El IrO_2 presenta una estructura cristalina rutilo, análoga al polimorfo rutilo del óxido de titanio (TiO_2), cuyas longitudes de enlace Ir – Ir están entre 3,15Å y 3,55Å mientras que los enlaces Ir–O están entre 1,98Å y 2,00Å, en ambos casos dependen del número de coordinación [5]. La celda unitaria del óxido de iridio es del tipo tetragonal con un grupo espacial $P4_2/mnm$ cuyos parámetros de celda son $a_0 = b_0 = 4,4983\text{Å}$ y $c_0 = 3,1544\text{Å}$ además de tener una geometría del tipo octaédrica donde cada átomo de Ir está rodeado por 6 átomos de oxígeno como se muestra en la figura I. Este óxido metálico posee un gap de energía entre 2,51 y 2,61 eV a temperatura de ambiente [6]. Los mayores picos característicos de difracción se encuentran en los ángulos 2θ : 28,082°, 34,837°, 40,133° y 54,174° que corresponden a los índices de Miller (110), (101), (200) y (211).

1) Propiedades físicas del óxido de iridio

El óxido de iridio en su fase sólida presenta diversas propiedades físicas como, punto de fusión bastante alto alrededor de 1100°C, su densidad es de 11,6g/cm³ lo que contribuye a su peso y resistencia característico, su color característico es negro o marrón oscuro en su fase sólida, esto se debe a su estructura cristalina y absorción selectiva de la luz, presenta buena conductividad eléctrica que lo hace útil para aplicaciones electroquímicas, dispositivos eléctricos y electrónicos, es insoluble en agua y en la mayoría de los disolventes comunes esta propiedad hace que sea químicamente estable en muchas condiciones. Es importante destacar que estas propiedades físicas pueden variar ligeramente dependiendo de la forma en que se sintetice y prepare el compuesto, en la tabla I se muestra algunas propiedades importantes del óxido de iridio.

Tabla I:
Parámetros físicos del IrO₂

Parámetro físico	valor y/o propiedad
Punto de fusión	1100°C
Densidad	11,6g/cm ³
Color	oscuro o marrón
Conductividad eléctrica	~ 10 ⁴ S.cm ⁻¹
Solubilidad	insoluble en agua y solventes orgánicos
Susceptibilidad magnética	0,92 · 10 ⁻⁶ cm ³ /g
Función trabajo	4,23eV
Masa molar	224,22g/mol
Estructura Cristalina	Rutilo, geometría tetragonal

2) Propiedades químicas del óxido de iridio

Conocer las propiedades químicas que presenta el óxido de iridio es muy importante ya que permite realizar diferentes tipos de aplicaciones, a continuación, se describen algunas propiedades claves.

Presenta una alta resistencia a la corrosión, esto significa que no se oxida ni se descompone en presencia de agentes químicos corrosivos, es conocido por poseer buena actividad catalítica en reacciones de oxidación que lo hace interesante para aplicaciones en celdas electroquímicas, comúnmente se utiliza como electrodos de estas celdas debido a que soportan condiciones electroquímicas extremas, es térmicamente estable a elevadas temperaturas. Todas estas y demás propiedades lo hacen útil en diversas aplicaciones, especialmente en el ámbito de la química y la electroquímica, donde su resistencia a la corrosión, actividad catalítica y estabilidad térmica son propiedades valiosas.

B. Síntesis de nanopartículas de óxido de iridio

El óxido de iridio nanoestructurado se puede sintetizar en varios tipos de morfologías, como nanopartículas [7], nanoláminas [8], nanobarras [9], [10], nanotubos [11], nanocables [12], [13] y películas nanoporosas [14], [15].

En la literatura se han descrito muchos procedimientos de preparación de nanoestructuras de IrO_2 , mencionamos algunos métodos tales como síntesis hidrotermal, método por deposición química de vapor (CVD), sol - gel, síntesis por precipitación química, método coloidal, síntesis por hidrólisis alcalina, etc. Para el método hidrotermal se calienta la solución que contiene al precursor de iridio a temperaturas elevadas, lo que conduce a la formación de nanopartículas de óxido de iridio, la morfología y el tamaño de las partículas se pueden controlar adecuando las condiciones de la reacción. En el caso de síntesis por deposición química, los precursores de la sal de iridio se introducen en una cámara de reacción a través de vapores químicos, donde se descomponen y depositan en sustratos para formar nanopartículas de óxido de iridio, este método es adecuado para formar recubrimientos como películas delgadas.

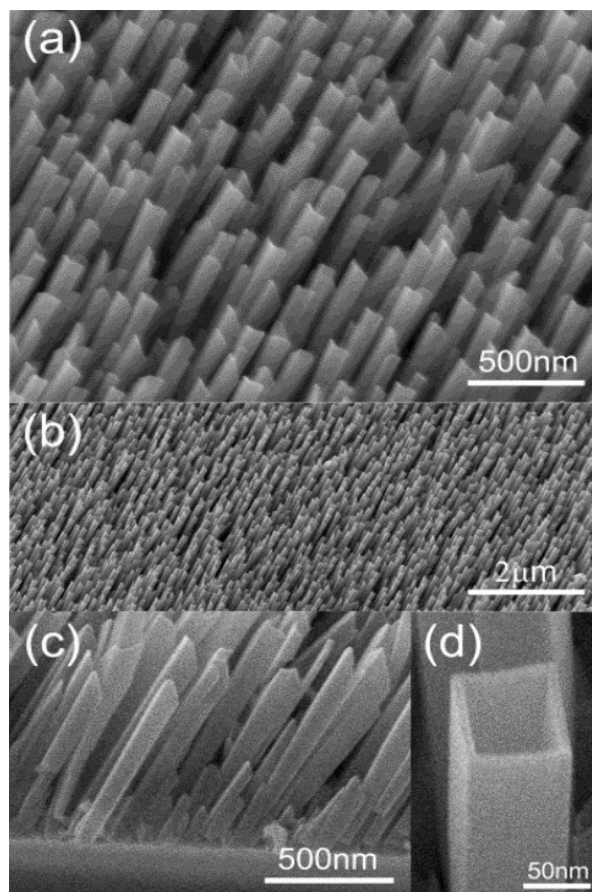


Figura II: Imágenes FESEM de los nanotubos de IrO_2 bien alineados sintetizados por deposición química de vapor (CVD), cultivado en sustrato LiTaO_3 (012): (a) y (b) vista superior; (c) vista cruzada; (d) nanotubo típico de IrO_2 [16].

En el método sol-gel se disuelve un precursor de una sal de iridio en agua ultrapura, seguidamente se lleva a una reacción de hidrólisis y polimerización controlada para formar nanopartículas de óxido de iridio, esta técnica se utiliza principalmente para aplicar la suspensión sobre un sustrato por diferentes técnicas como sumergir el sustrato en la suspensión (Dip - coating), recubrimiento por centrifugación (Spin - coating) [17], etc.

En la técnica por precipitación química de vapor se genera reacciones químicas en estado gaseoso partiendo de un precursor de iridio, estas reacciones químicas se dan en una cámara de reacción a altas temperaturas [18].

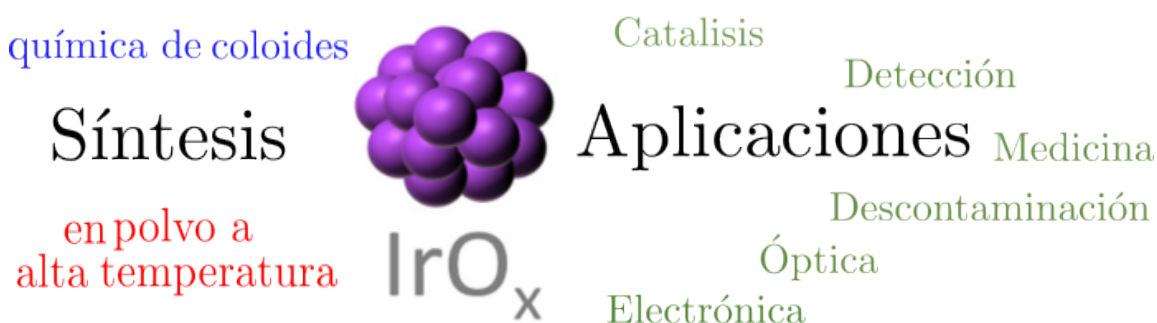


Figura III : Síntesis y aplicaciones de Nps de IrO_x [19].

1) Método de síntesis por hidrólisis alcalina

En este método, se emplea una reacción de hidrólisis alcalina para convertir un precursor, una sal de iridio en nanopartículas de óxido de iridio. Se puede utilizar diferentes tipos de precursores tales como tricloruro de iridio (IrCl_3), tetracloruro de iridio (IrCl_4), nitrato de iridio ($\text{Ir}(\text{NO}_3)_3$), ácido hexaclorhídrico (H_2IrCl_6) [20], etc. Una vez elegido el precursor, se disuelve una de estas sales en agua ultrapura para obtener una solución de iridio, luego se elige una base, para la solución alcalina. La base puede ser hidróxido de sodio (NaOH), carbonato de potasio (K_2CO_3), nitrato de sodio (NaNO_3), hidróxido de amonio (NH_4OH), entre otras bases. La adición de una de estas bases a la solución de iridio provoca el aumento de pH, lo que conduce a la formación de hidróxido de iridio, luego se calienta esta solución para disociar el hidróxido y formar nanopartículas de óxido de iridio, dependiendo el tipo de morfología que se desea, se debe controlar la síntesis, una es obtener un

precipitado a medida que el pH y la temperatura se va elevando, otra es obtener nanopartículas en forma de solución coloidal.

C. Técnicas de recubrimiento

Se define como recubrimiento, a una región próxima a la superficie de un sustrato, las propiedades del recubrimiento son diferentes a la superficie de sustrato y es obtenido al agregar un material que cambia su composición, fase o propiedades. Normalmente el grosor puede variar desde una sola capa atómica ($10^{-7}mm$) hasta varias micras ($10^{-3}mm$) y su estructura es cristalina. Existen diversas técnicas para formar recubrimientos.

Algunos métodos de recubrimiento de películas delgadas de IrO_2 , son recubrimiento por oxidación térmica [21], oxidación anódica [22], pulverización catódica reactiva (sputtering) [23], electrodeposición [24], así como pirólisis por pulverización [25]. Este último método para realizar recubrimiento se diferencia del resto por ser de bajo costo y tiene la capacidad para recubrir una gran área, así como también se puede utilizar para obtener películas delgadas de aleaciones ternarias y cuaternarias.

Los factores que determinan qué método de recubrimiento se deben usar es el marco de tiempo, costo, espesor del recubrimiento, y eficiencia del método. En esta parte describiremos el método de recubrimiento, pirólisis por pulverización o rociado pirolítico.

1) Recubrimiento por rociado pirolítico o spray pirolisis

La técnica de rociado pirolítico ha sido una de las técnicas más utilizadas durante mucho tiempo para realizar recubrimientos en forma de película delgada con diferentes tipos de materiales, para obtener un buen recubrimiento, se deben optimizar algunos parámetros como la temperatura de sustrato, el flujo de las microgotas líquidas y la concentración de la solución.

Este proceso pirolítico se puede describir como la conversión de microgotas líquidas de un precursor de partículas sólidas, en la práctica esta técnica implica varios

pasos: primero es generar microgotas líquidas del precursor, luego evaporación del solvente, condensación del soluto sobre el sustrato y finalmente sinterización de las partículas sólidas. Este dispositivo de rociado pirolítico tiene dos partes independientes unidos por un tubo de vidrio denominado (tobera), la cámara de nebulización donde se genera el aerosol fino y el horno de pirolisis donde está ubicado el sustrato caliente. El gas de arrastre transporta el rocío producido en la primera zona hasta la segunda zona donde se ubicado el sustrato caliente, generándose aquí el recubrimiento. Las condiciones experimentales del recubrimiento determinaran las características del material producido como la composición, adherencia y la morfología [26].

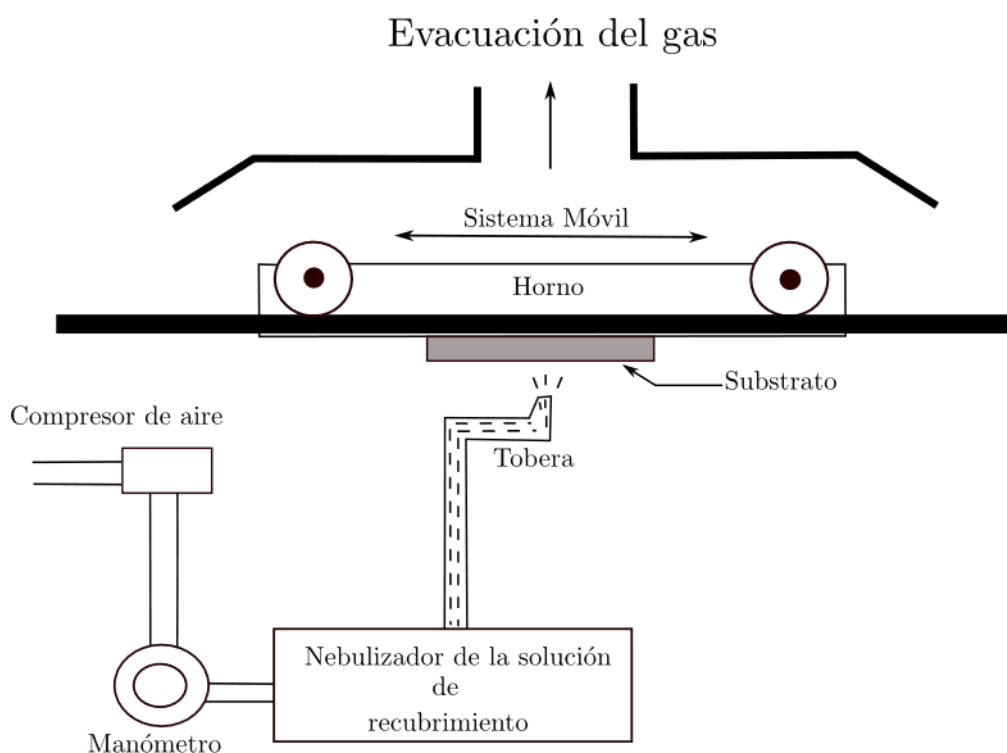


Figura IV: Diseño del sistema de rociado pirolítico del laboratorio de películas delgas usado en este trabajo de investigación [27].

D. Dióxido de Cloro

El dióxido de cloro (ClO_2) es un gas amarillento a rojizo con un olor irritante a temperatura ambiente, que se torna en un líquido rojizo a 11°C y cristaliza a -59°C . Así como los diferentes óxidos, el dióxido de cloro, es un agente químico altamente eficiente para su uso en blanqueamiento, oxidación y desinfección (incluso en concentraciones tan

bajas como 0,1ppm en un amplio rango de pH) [28]. Puede llegar a ser tóxico para los seres humanos en concentraciones superiores a 1000ppm [29].

Desde hace algunas décadas ha ganado mayor relevancia, por encima del cloro molecular Cl_2 y otros compuestos con roles similares a escala industrial. El comportamiento del ClO_2 lo hacen un oxidante menos nocivo en muchos aspectos. La principal ventaja del ClO_2 frente al Cl_2 es que da lugar a subproductos menos perjudiciales además su capacidad biocida supera a la del cloro y sus derivados ya que elimina efectivamente microorganismos patógenos como hongos, bacterias y virus debido a sus cualidades oxidantes selectivas, ataca el centro rico en electrones de moléculas orgánicas, cuando se necesita mejorar la calidad organoléptica del agua además de la desinfección, su uso debe considerarse.

Al actuar como oxidación selectiva el ClO_2 genera mecanismos específicos de transferencia de un electrón y se reduce a clorito ClO_2^- . Por otro lado, el ClO_2 no da lugar a la formación de trihalometanos (THM), ácidos haloacéticos y otros compuestos orgánicos que produce el Cl_2 durante el tratamiento de agua, compuestos que han sido investigados debido a sus potenciales efectos negativos en el medio ambiente y la salud humana. Otra cualidad importante de este óxido es su alta solubilidad en agua y no se hidroliza. Aproximadamente, es 5 veces más soluble en agua que Cl_2 y 50 veces más soluble que ozono, el ClO_2 se puede remover por aireación.

Comparando la fuerza de oxidación y la capacidad oxidativa del ClO_2 con la de otros desinfectantes que se muestra en la tabla II, como ozono o cloro, podemos concluir que es efectivo incluso a bajas concentraciones, por lo que se requiere menos cantidad de este compuesto para obtener un desinfectante residual activo.

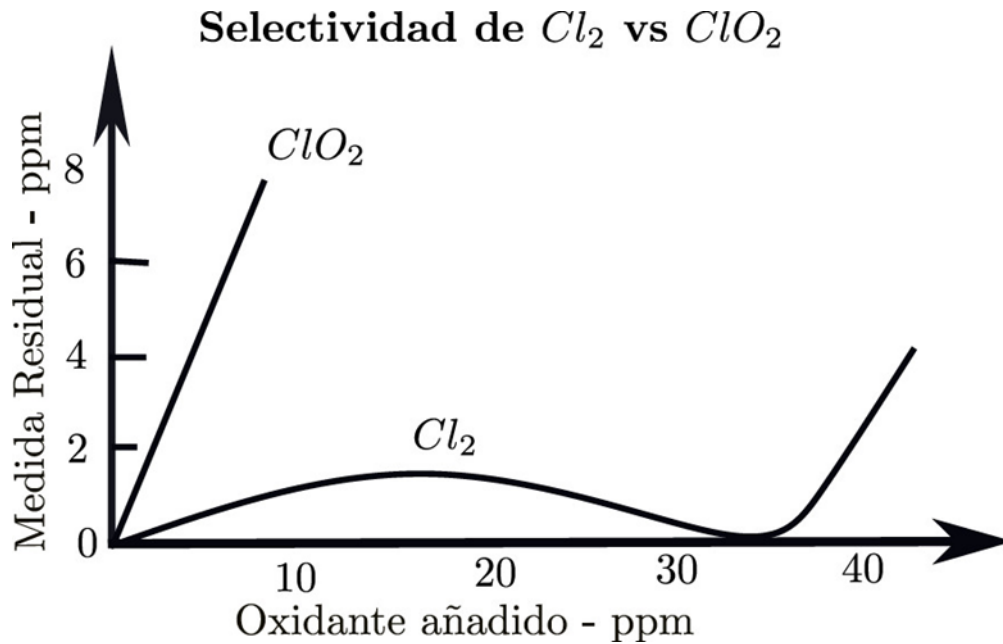


Figura V: En lugares de alta contaminación, la concentración de dióxido de cloro es significativamente mayor que la del cloro [30].

El ClO_2 se encuentra como un radical libre en soluciones acuosas diluidas. En concentraciones altas (por encima del 10% por volumen, en aire), reacciona fuertemente con agentes reductores. Además, este gas es inestable y se disocia en Cl_2 y O_2 , liberando energía en forma de calor. Cuando se oxida en presencia de luz solar (luz UV), decae en compuestos como cloruro (Cl^-), clorito (ClO^-) y clorato (ClO_3^-). No se recomienda almacenar ClO_2 en fase gas debido a que es explosivo bajo presión parcial superior a $0,1 atm$. La mejor manera de almacenarlo es en estado líquido a $4^\circ C$, aunque no por mucho tiempo ya que se disocia. Por su naturaleza inestable y riesgo de descomposición, el almacenamiento y transporte de ClO_2 no se recomienda [31], por lo que son necesarios métodos que permitan su obtención in situ.

Tabla II:
Potenciales estándar de reducción de oxidantes comunes [32].

Oxidante	Potencial de oxidación (V)	Capacidad oxidativa
Ozono (O_3)	2,07	$2e^-$
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1,78	$2e^-$
Ácido hipocloroso ($HOCl$)	1,49	$2e^-$
Ácido hipobromoso ($HOBr$)	1,33	$2e^-$
Dióxido de cloro (ClO_2)	0,95	$5e^-$

E. Dióxido de cloro y Tratamiento de agua potable

La planta de tratamiento de agua de Nueva York fue la primera en usar ClO_2 como desinfectante de agua potable en 1944, para descomponer compuestos fenólicos. Posteriormente en 1956, luego de que en Bruselas se cambiara el uso de cloro por dióxido de cloro para desinfección de agua potable, se introdujo en el mercado a larga escala por la gran promoción que tuvo. Actualmente es muy común su uso en el tratamiento de agua previo a la cloración, como un oxidante de compuestos precursores de trihalometanos (THM) cuando se exponen al cloro libre. En la mayoría de las situaciones, ClO_2 es mucho más efectivo que el cloro contra la formación de patógenos en agua como virus, bacterias (como legionella) y protozoos, incluyendo quistes de Giardia y Cryptosporidium [31], [33]. La Agencia de Protección Ambiental (EPA) ha fijado que la concentración máxima de ClO_2 en agua potable no debe superar los $0,8mg/L$. Dado que el ClO_2 conduce a la formación de clorito, un subproducto que actualmente está limitado a un máximo de $1ppm$ en agua potable en EE.UU, el uso de este óxido se destina principalmente para agua de alta calidad o agua que debe ser tratada con coagulantes a base de hierro (reduce el clorito a cloruro), en la tabla III, se muestra la inactivación de bacterias mediante la acción de reducción de dióxido de cloro en pequeñas dosis.

Tabla III:
Reducción de bacterias mediante dióxido de cloro [34].

Microorganismos	ppm ClO ₂	Tiempo de contacto (s)	inactivación en%
Estafilococo aureus	1	60	99,999
Eschericia Coli	0,15	300	99,9
Eschericia Coli	0,25	60	>99,999
Estreptococo	1	15	>99,999
Lactobacillus brevis	0,15	300	99,9
Lactobacillus brevis	1	300	>99,999
Pseudomonas aeruginosa	1	60	>99,999

La principal ventaja de utilizar dióxido de cloro para desinfección es la independencia del pH de la reacción. A diferencia del cloro, el dióxido de cloro ClO₂ inactivará los microorganismos patógenos al mismo ritmo entre pH 5 y 9.

En la tabla IV se muestra la actividad fungicida del dióxido de cloro para microorganismos y el tiempo que se requiere para inactivarlo.

Tabla IV:
Actividad fungicida del dióxido de cloro [34].

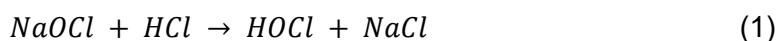
Microorganismos	ppm ClO ₂	Tiempo de contacto (min)	inactivación en%
Saccharomyces diastaticus (levadura)	0,15	10	99,9
Saccharomyces diastaticus (levadura)	1	1	>99,999
Saccharomyces diastaticus (levadura)	0,5	10	>99,999
Penicillum expansum (moho)	0,5	60	99,99
Penicillum expansum (moho)	2	20	99,999
Pediococcus Damnosus (levadura)	0,15	20	99,99
Pediococcus Damnosus (levadura)	0,3	5	99,99
Pediococcus Damnosus (levadura)	1	5	99,999
Pectinatus cervisiophilus (levadura)	0,1	5	99,9

F. Métodos de producción de dióxido de cloro

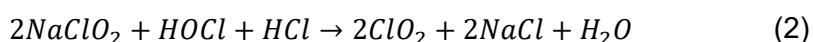
Hay dos formas por las cuales se puede obtener dióxido de cloro (ClO_2): la vía química del cloro (basada en un conjunto sucesivo de reacciones de precursores de ClO_2) y la vía electroquímica (basada en electrólisis de un electrolito precursor de ClO_2). Asimismo, podemos encontrar diferentes procedimientos por cada método, dependiendo del grado de pureza de ClO_2 que se requiera para su uso específico.

1) Método químico

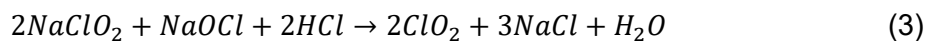
Existen actualmente dos procedimientos comunes para producir ClO_2 ya sea en solución acuosa o en fase gas. El primer método se usa principalmente para producir ClO_2 de grado técnico (uso industrial) en solución. La materia prima usada es el clorito de sodio NaClO_2 (de pureza alrededor del 80%), que se oxida por acción de ácido hipocloroso HOCl , previamente preparado a partir de hipoclorito de sodio NaOCl y ácido clorhídrico HCl , según:



Entonces



En forma general



Las especificaciones de operación se pueden encontrar en [35]. La tasa de ClO_2 formado depende de las condiciones de reacción, como el pH, la presencia de cloruro Cl^- y la proporción de clorito e hipoclorito. El segundo método produce ClO_2 de grado reactivo analítico (para espectroscopía, cromatografía y microscopía), a partir de la acidificación de solución de NaOCl_2 con ácido sulfúrico H_2SO_4 :



El dióxido de cloro se remueve de la solución, en fase gas, por aireación, se depura en solución de clorito de sodio y se recupera por absorción en agua desionizada a baja temperatura como indica [35]. La oxidación de clorito en este caso es posible a temperatura ambiente bajo un pH de 6 a 9.

Existen otros procesos de obtención de ClO_2 a partir de NaClO_2 , ampliamente detallados por B. R. Deshwal y H. K. Lee [36].

Alrededor del 95% del ClO_2 que se produce en el mundo se fabrica a partir de clorato de sodio NaClO_3 y es usado principalmente en el blanqueamiento de la pulpa de celulosa para uso industrial. Entre otros factores, la producción de ClO_2 basado en clorato de sodio es menos costosa que aquella basada en clorito de sodio, a pesar de que las condiciones de operación son más controlables con clorito de sodio. En este caso, se reduce NaClO_3 en presencia agentes reductores como cloro gaseoso, peróxido de hidrógeno, dióxido de azufre, ácido sulfúrico, etc. Los aspectos técnicos respecto a los diferentes procesos de obtención de ClO_2 a partir de clorato de sodio son detallados ampliamente por B. R. Deshwal y H. K. Lee [36].

2) Producción electroquímica de dióxido de cloro

Es más atractiva la producción electroquímica respecto a la producción química debido a que ofrece varias ventajas, como generar ClO_2 a pequeña escala y por no requerir activadores químicos. Estos métodos son más fáciles de regular y automatizar comparados con las técnicas químicas. Hay tres formas ampliamente usadas para producir ClO_2 mediante esta vía:

- Oxidación anódica de clorito
- Tratamiento catódico de clorato
- Electrólisis de soluciones que contienen cloruro

Hay métodos de producción electroquímica que funcionan bajo el esquema de celdas electroquímicas divididas, en las que los compartimentos del ánodo y el cátodo

están separados por un diafragma poroso o una membrana que permite el intercambio iónico, pero previene la mezcla de la solución de anolito y catolito, y los productos de reacción formados en los electrodos. Debido al costo elevado que representan las membranas que se requieren para la fabricación de estos sistemas, en los últimos años se ha optado por elaborar configuraciones simples y de bajo costo de celdas electroquímicas no divididas, sin embargo, todos estos estudios están patentados, por lo que cualquier detalle acerca del diseño de las celdas, condiciones de operación y parámetros experimentales permanecen en estricta reserva.

Por ejemplo, los sistemas de generación electroquímica de ClO_2 consisten en una celda electrolítica y una membrana microporosa hidrófoba de gas. Esta membrana solo permite el paso de $\text{ClO}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$ y vapor de agua hacia la solución aceptora (Figura VI). El sistema consiste en un circuito de circulación, donde la solución de clorito de sodio (anolito) circula a través de los compartimentos que forman el ánodo de una celda integrada que comprende la generación de ClO_2 y la celda de control de pH del anolito. Cualquier exceso de clorito de sodio se mantiene dentro de la mezcla de reacción y se recicla para que vuelva a producir ClO_2 .

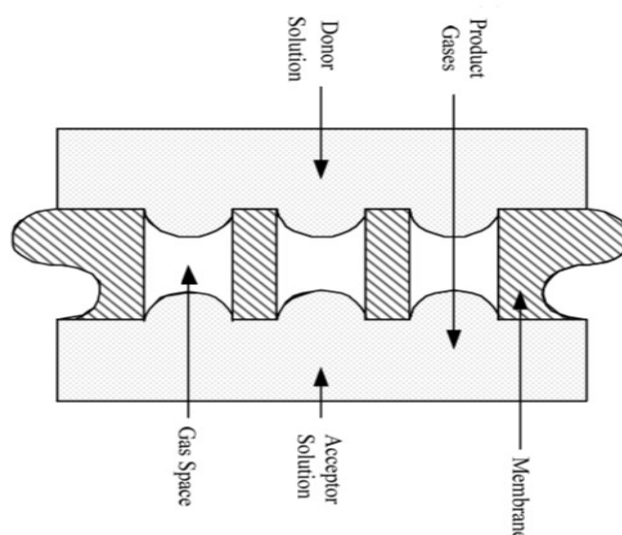
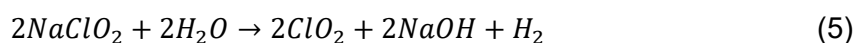


Figura VI: Membrana microporosa en una configuración del reactor [36].

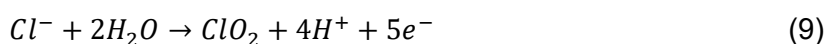
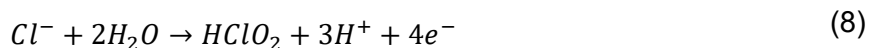
La celda electrolítica se divide por un separador permeable a los iones, en dos compartimentos: un ánodo y un cátodo. En este sistema, el clorito de sodio se oxida según:



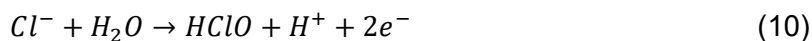
La formación de ClO_2 como gas disuelto se da a partir de la oxidación de Cl^- y ClO_2^- en solución acuosa:



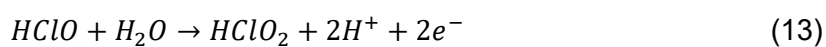
y ácido hipocloroso (HClO):



El ion cloruro se oxida también en el ánodo para formar Cl_2 , ácido cloroso ($HClO_2$)



Y los productos de estas reacciones se convierten en fuente de formación de ClO_2 :



Las condiciones operacionales ejercen fuerte influencia en la electro generación de ClO_2 .

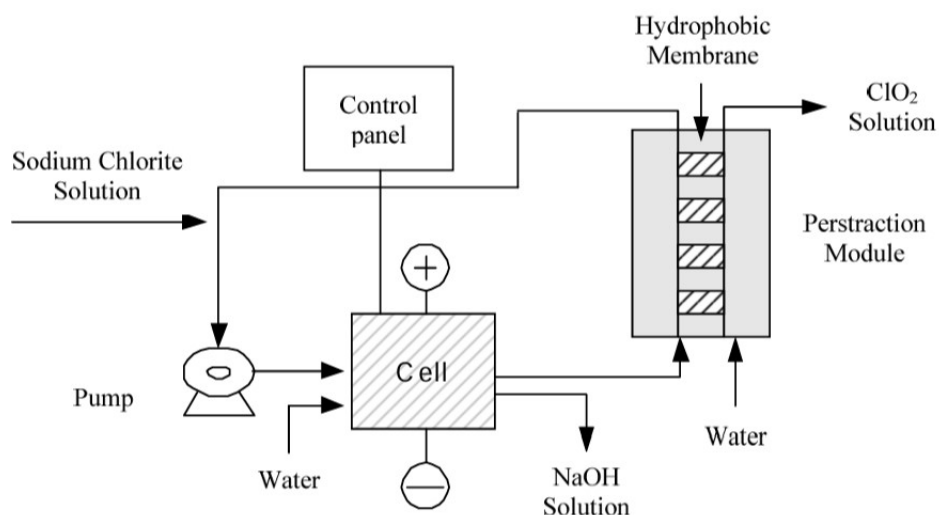


Figura VII: Diagrama esquemático de generación de ClO_2 a partir de electrólisis de clorito de sodio acuoso [36].

G. Métodos de medición de dióxido de cloro residual

Se sabe que la cloración del agua potable sirve principalmente para eliminar microorganismos que producen distintas enfermedades. Un beneficio adicional es el mejoramiento de la calidad (principalmente en el tratamiento de agua potable), ya que el cloro presente en el agua reacciona con amonio, hierro, manganeso, sulfuro y otras sustancias orgánicas, estos además de reaccionar con cloro, se generan compuestos orgánicos clorados, si se agrega cloro en exceso de manera que reaccionen con otras sustancias, el cloro sobrante se convertirá en cloro residual libre, que luego actúa como agente desinfectante. Este cloro estará presente en dos formas: “cloro residual libre” y “cloro residual combinado”. El ácido hipocloroso y los iones hipoclorito forman el cloro residual libre, mientras que las cloraminas suelen formar el cloro residual combinado [37]. En su mayoría estos compuestos que se derivan pierden el efecto desinfectante. Sin embargo, el cloro en agua también puede producir efectos adversos en el olor y sabor, así como la formación de compuestos orgánicos como clorofenoles y cloroformo (carcinogénico). Para minimizar los posibles efectos nocivos de una inadecuada dosificación y cumplir una función desinfectante eficiente, es necesario llevar a cabo

procedimientos de medición para conocer la concentración de cloro presente en agua. Se consideran medidas importantes:

- Cloro añadido: Cantidad total de cloro agregado al agua no tratada.
- Cloro demandado: Cantidad de cloro necesario para neutralizar metales y compuestos orgánicos en el agua.
- Cloro combinado: Compuestos formados por la reacción de cloro con nitrógeno, no disponibles para desinfección.
- Cloro residual: Cantidad de cloro que permanece disponible para desinfección.
- Cloro total: Suma del cloro combinado y residual.

Existen varias técnicas que nos permiten determinar la cantidad de cloro total y residual. La selección del método va a depender de la forma de cloro que desea evaluarse, de la concentración, del grado de precisión deseado, etc. Existen los métodos yodométricos, los métodos DPD, los métodos de titulación amperométrica, y el método de electrodo yodométrico [38].

H. Método DPD

La N, N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) para determinar cloro residual fue introducido por A. Palin en 1957 [39] y con el tiempo, se ha convertido en la forma más popular para medir el cloro libre y el cloro total en agua potable y agua residual.

Para determinar las distintas sustancias utilizadas en el tratamiento del agua y aquellas que se encuentren de manera residual, se suele operar con distintos valores de pH, empleando yoduro potásico y con ayuda de agentes enmascarantes específicamente elegidos para que pueda tener lugar la oxidación selectiva de dietil-p-fenilen-diamina (DPD) y poder diferenciar así el cloro libre, dióxido de cloro, clorito y cloraminas. En contacto con la muestra de agua, los reactivos DPD reaccionan con los compuestos de cloro y producen un color magenta intenso que es proporcional a la concentración de cloro simple y/o

compuesto. Se puede medir colorimétricamente o por titulación a punto final con sulfato amónico ferroso (sal de Mohr) [38] o con sal de Oesper.

1) Método DPD de titulación ferroso

El compuesto DPD se usa como indicador durante el proceso de titulación con sulfato amónico ferroso (FAS). El cloro libre reacciona con DPD y produce el color rojizo en ausencia de ion yoduro. Se añade luego una pequeña cantidad yoduro para que actúe como catalizador y se consiga que la monocloramina produzca color (también por oxidación del reactivo DPD). Un exceso de yoduro provoca una respuesta de dicloraminas.

En presencia de yoduro, la muestra se acidifica y se agregan iones de bicarbonato para volver a un estado de pH cercano al neutro. Esta respuesta completa del ClO_2 corresponde a su contenido total de cloro.

La glicina convierte al cloro libre a su forma no reactiva, dejando solo bromo y yodo residuales. Si se resta estos residuos de la medida tomada sin glicina, podremos diferenciar la presencia de cloro respecto al bromo y yodo. Un control adecuado de pH es fundamental, por lo que debe ajustarse entre 6,2 y 6,5 [38]. El color rojizo se titula hasta alcanzar el punto final incoloro. Un pH demasiado bajo produciría que se muestre monocloramina en vez de cloro y dicloramina en lugar de monocloramina. Un pH muy elevado conduce a que el oxígeno disuelto genere color. En todos los métodos, las altas temperaturas aumentan la tendencia a reaccionar de las cloraminas, dando la apariencia de una concentración mayor de cloro libre. Asimismo, a altas temperaturas producen decoloración. La recomendación dada es realizar rápidamente las mediciones. La concentración mínima detectable, en condiciones ideales, es cercana al $18\mu\text{g}$ de cloro por litro de muestra. En condiciones de trabajo normal, el límite es mayor [38]. Otras condiciones de operación, que involucran a los compuestos de interferencia, reactivos específicos y procedimientos cuantitativos dependen de qué metodología se va a seguir; existen dos: el método estándar [38] (reconocido por la comunidad internacional) y el método ISO [40] (adoptado en su mayoría por la Unión Europea).

2) Método colorimétrico DPD

Está basado en los mismos principios que el método previamente mostrado. En lugar de realizar la titulación estándar con sulfato amónico ferroso, se realiza un procedimiento colorimétrico. El colorímetro analiza la muestra y devuelve el valor de cloro en *mg/L*.

La presencia de catalizadores puede acelerar la oxidación del DPD por acción de cloraminas.

La concentración mínima detectable, en condiciones ideales, es aproximadamente $10\mu\text{g}$ de cloro por litro de muestra. En condiciones de trabajo normal, el límite es mayor [38].

I. Voltamperometría

Abreviadamente: Voltametría. Con este método se investiga la reactividad en la semicelda de un analito midiendo la corriente eléctrica mientras se controla el potencial eléctrico aplicado, obteniéndose como información, el potencial de reducción del analito.

Para evitar problemas técnicos, se suele usar preferentemente tres electrodos, tal como se muestra en la figura VIII. El electrodo de trabajo es el que hace contacto con el analito, y es sobre el que se aplica un voltaje controlado para facilitar la transferencia electrónica desde o hacia el analito. El electrodo de referencia es una semicelda con un potencial de reducción conocido (no pasa corriente a través de este), y permite controlar el potencial del electrodo de trabajo. El electrodo auxiliar es el encargado de suministrar electrones al circuito y así equilibrar la corriente que pasa por electrodo de trabajo. Para conseguir este fin, el potencial auxiliar oscila entre el potencial de reducción y de oxidación del electrolito de apoyo.

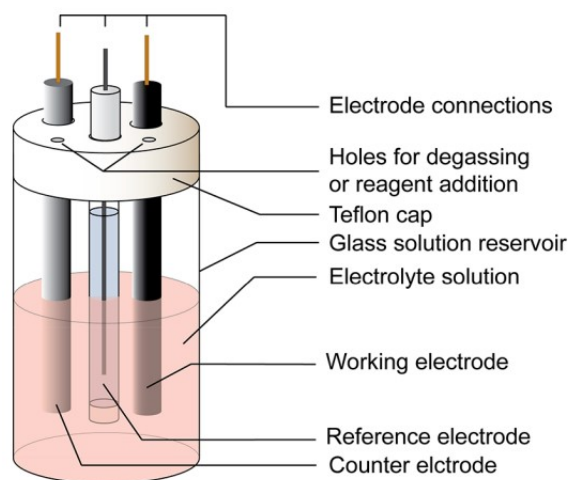


Figura VIII: Representación esquemática de una celda electroquímica para voltametría [41].

1) Voltametría cíclica

Un subtipo de voltametría. El potencial aplicado al electrodo de trabajo varía con el tiempo, tal como se muestra en la figura IX. Durante el experimento se registra la corriente que pasa a través del electrodo de trabajo como función del potencial eléctrico, y la gráfica correspondiente se conoce como voltamograma. En primer lugar, se ve la reacción de oxidación para una especie R como la siguiente ecuación.



Cuando el potencial llega al punto de conmutación, se invierte la dirección de la reacción hacia potenciales negativos, esto genera la especie O y se reduce de nuevo a R como:



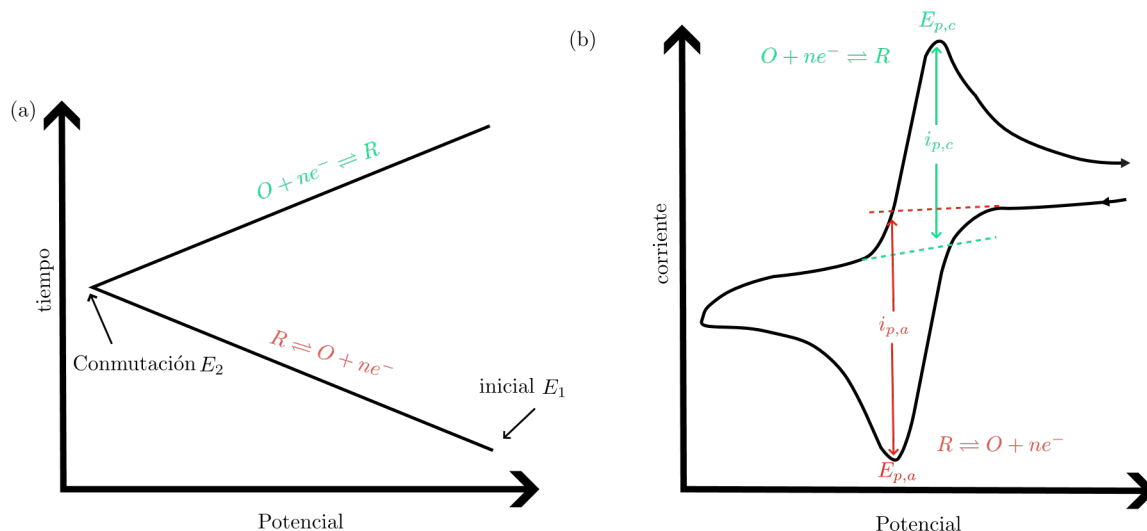


Figura IX: El potencial aplicado al electrodo de trabajo en voltametría cíclica se muestra a continuación (a) potencial aplicado en función del tiempo, con los potenciales inicial, de conmutación y final; y (b) voltamograma de la reducción reversible de una solución [42].

De la figura IX (a) se muestra que el potencial aplicado al electrodo de trabajo comienza en un valor típico E_1 , usualmente aquel para el cuál el flujo de corriente es nulo. Esto asegura que las especies que se quieren investigar no se encuentren inicialmente oxidadas o reducidas. A continuación, el potencial se incrementa linealmente (barrido lineal) hasta un valor E_2 , aquí se invierte el escaneo, retornando al potencial del electrodo de trabajo al valor inicial E_1 [43], [30]. La elección del potencial E_2 responde por lo general a que el intervalo $(E_2 - E_1)$ contenga algún proceso de oxidación o reducción de interés.

III. Desarrollo del trabajo de investigación

A. Técnicas de Caracterización

En la síntesis, fabricación y caracterización de los electrodos de películas delgadas de óxido de iridio (IrO_2) sobre sustrato de titanio, se emplean una secuencia de procedimientos experimentales donde influyen diversos parámetros físicos y químicos que se tienen que controlar, algunos parámetros son el potencial de hidrógeno (pH), la concentración molar, la temperatura, todos estos parámetros utilizados permitirá conocer cualitativa y cuantitativamente las características del electrodo así como el estado de las fases cristalinas, la formación y el tamaño de las nanopartículas, las vibraciones de las moléculas y las características eléctricas del electrodo.

1) Espectroscopia UV visible

Es una técnica que permite caracterizar muestras mediante la absorción de radiación ultravioleta - visible (radiación electromagnética de longitud de onda que oscila entre 160nm a 800nm). Los diversos tipos de enlace presente en el compuesto están relacionados con los picos de absorción. Con esta técnica se determina la intensidad de radiación absorbida a una longitud de onda específica y se compara con otra solución de concentración conocida. La ley de Beer, establece que la absorbancia para una especie absorbente en una celda constante es directamente proporcional a la concentración.

Con la intensidad de la luz incidente I_0 y la intensidad de la luz transmitida I_t , se puede calcular la absorbancia A como se muestra en la ecuación 16, además al multiplicar la absortividad molar ϵ , la longitud de la trayectoria l y la concentración de la solución c da la absorbancia a como también el producto de c con coeficiente de absorción α

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \epsilon l c = \alpha c \quad (16)$$

I_0 como I_t se pueden medir en un experimento, por lo que se puede calcular A. para determinar c que depende de una longitud de onda λ , y un gráfico de α como una función de la longitud de onda λ , este gráfico único refleja las características electrónicas básicas de una muestra específica.

La energía que transporta la luz es inversamente proporcional a su longitud de onda, de aquí se proporciona el fundamento físico de la espectroscopía ultravioleta – visible, de esta relación se verifica que, si la luz presenta una longitud de onda corta, esta transporta más energía que una de longitud de onda más larga. La transición energética ocurre cuando un átomo absorbe un fotón de luz ultravioleta o de la luz visible y excita a uno de sus electrones para que alcance un estado energético superior o regrese a uno inferior, para que el electrón pase de un estado a otro, se necesita una cantidad específica de energía, por lo tanto, la energía que absorbe el fotón debe igualar o superar la diferencia entre los niveles de energía.

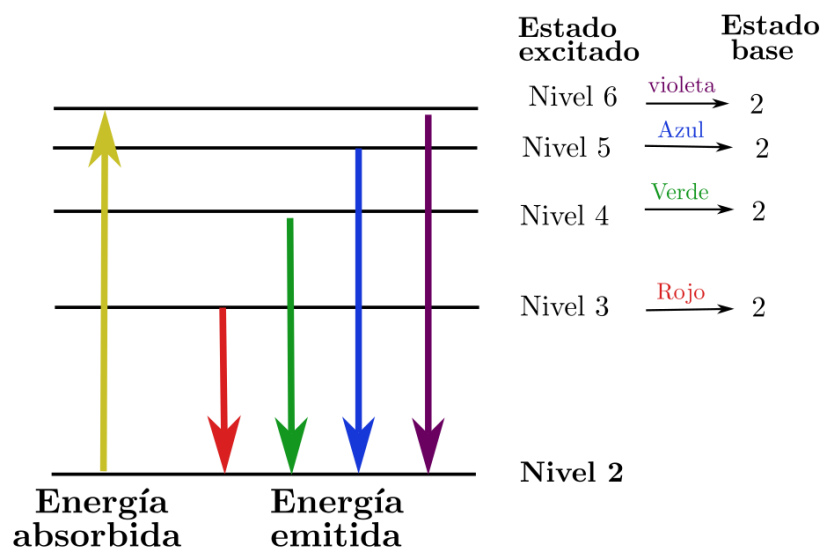


Figura X: Transiciones energéticas de un electrón en un átomo [44].

Una vez que el electrón excitado alcance un nivel mayor, a este nivel el electrón está en una posición inestable, en este punto, el electrón cae a un nivel de energía más bajo, en esta transición energética el electrón emite un fotón con una energía que corresponde a la diferencia entre los dos niveles de energía.

El equipo de espectroscopia UV-visible esta implementada con dos fuentes de luz halógenas, estos son deuterio y tungsteno se puede medir desde compuestos orgánicos con moléculas pequeñas hasta la absorción por infrarrojos cercanos de plásticos y polímeros, una fuente de luz combinada le permite ampliar las capacidades de su medición explorando todo el rango visible hasta el infrarrojo.

En las investigaciones del espectro UV-visible para las nanopartículas de óxido de Iridio según [45], se observa un pico alrededor de 580nm .

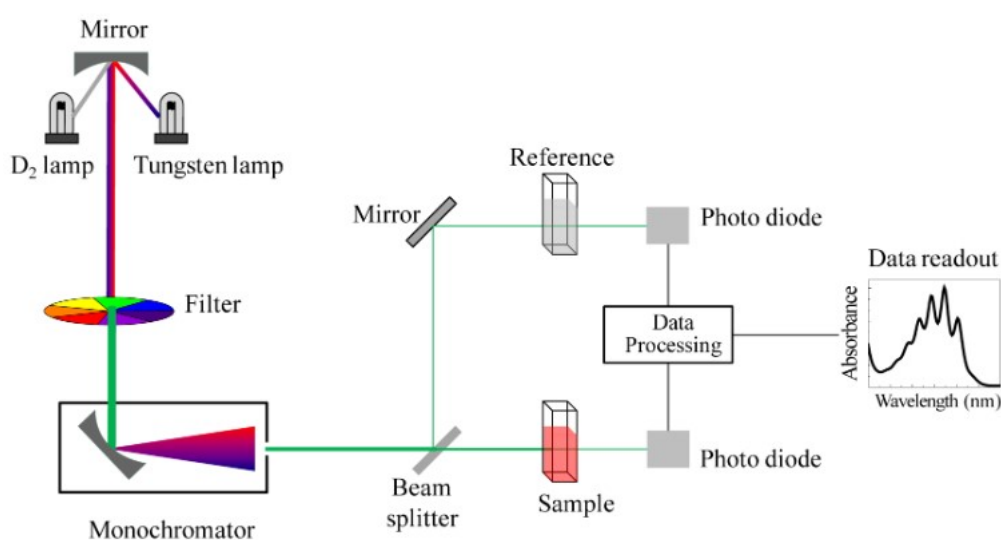


Figura XI: Esquema de un espectrómetro de UV-visible [46].

2) Dispersión Dinámica de Luz (Dynamic light scattering (DLS))

Los diámetros medios de partículas en suspensión de tamaños sub – microscópicos ($1\text{nm} - 6\mu\text{m}$) se pueden determinar de manera fácil, rápida y confiable mediante esta caracterización óptica de dispersión de luz [47]. Se basa en el movimiento de partículas dispersas conocido como movimiento Browniano. Las partículas dispersas en un líquido se mueven aleatoriamente.

Este tipo de movimiento tiene un mayor impacto en partículas más pequeñas porque las partículas chocan con las moléculas del disolvente y transfieren una cantidad de energía. En consecuencia, estas partículas viajan a mayores velocidades que las partículas más grandes.

En resumen el equipo de dispersión dinámica de luz, consta de una fuente de luz láser monocromática y coherente, lentes y espejos que dirigen y enfocan el haz de luz láser hacia una celda de medición que contiene una muestra líquida con partículas en suspensión, un fotodetector posicionado a un ángulo de detección en función de la dirección de incidencia del haz sobre la muestra, el fotodetector captura la luz dispersada por las partículas en la muestra en ángulos específicos [48].

Podemos calcular el diámetro hidrostático midiendo la velocidad de las partículas después de conocer todos los demás factores que afectan su movimiento,

La ecuación 17 de Stokes – Einstein muestra como la velocidad y el tamaño de las partículas están relacionadas.

$$d_h = \frac{K_B T}{3\pi\eta D} \quad (17)$$

Donde:

d_h : Diámetro hidrodinámico (nm)

D : Coeficiente de difusión traslacional (m^2/s)

K_B : Constante de Boltzman ($m^2 \cdot kg/K \cdot s^2$)

T : Temperatura (K)

η : Viscosidad ($Pa \cdot s$)

Para el análisis de nuestro trabajo, se usó el equipo 90 plus size analyser de Brookhaven Instruments para obtener los tamaños promedio y la polidispersividad de las nanopartículas de IrO_2 en los coloides obtenidos por el método de síntesis por hidrólisis alcalina.

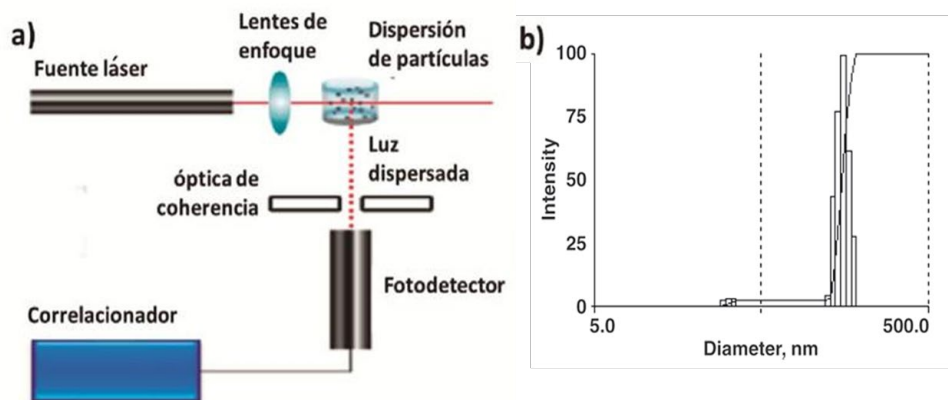


Figura XII: a) Esquema de dispersión dinámica de luz [49] b) distribución de tamaño multimodal [47].

3) Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica avanzada de alta resolución que utiliza como fuente un haz de luz láser monocromático que proporciona detalles precisos sobre la composición química y la estructura molecular de una amplia gama de materiales tanto orgánicos como inorgánicos en pocos segundos. La espectroscopía Raman utiliza el principio de la dispersión inelástica de la luz, donde un haz monocromático incide sobre un material y se produce una desviación característica del haz. La luz experimenta pequeños cambios de frecuencia al incidir sobre el material, estos cambios son únicos para cada sustancia analizada y no están relacionados con la frecuencia de la luz incidente. Esta técnica se realiza directamente sobre el material sin necesidad de preparación especial; no daña la superficie analizada, por lo que es no-destructiva.

La dispersión Raman se ha utilizado para caracterizar nanoestructuras de óxido de iridio recubiertos en diferentes tipos de sustratos, los modos activos Raman que se muestran son E_g , B_{2g} y A_{1g} se pueden observar en el rango de $580 - 800\text{cm}^{-1}$ [50].

La estructura tetragonal rutilo que presenta el óxido de iridio pertenece al espacio de D_{4h}^{14} por unidad de celda primitiva. Los cationes se encuentran en sitios con simetría D_{2h} y los aniones ocupan sitios con simetría C_{2v} [51]. Según el análisis de grupo de factores los 15 modos ópticos tienen las representaciones irreducibles $1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} +$

$1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u$ cada vibración E_g tiene doble degeneración. La teoría de grupos revela cuatro modos de infrarrojos distintos uno de simetría A_{2u} y tres de simetría E_u [51].

$$\alpha(A_{1g}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad \alpha(B_{1g}) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha(B_{2g}) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (18)$$

$$\alpha(E_{1g}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha(E_{1g}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

La dispersión Raman es el resultado de modulación de fonones debido a la polarizabilidad óptica. Puede dar información sobre la estructura del material en términos de unidades moleculares y es probablemente uno de los métodos más útiles disponibles para estudiar las vibraciones de la red y sus interacciones con otras excitaciones.

En la literatura el modo vibratorio de E_g del IrO_2 con estructura rutilo, que se origina a partir de estiramientos $\text{Ir} - \text{O}$, aparece en 563cm^{-1} [52].

Hasta ahora se conocen más de 25 diferentes tipos de espectroscopia Raman, como la dispersión Raman espontánea, estimulada, anti - Stokes coherente, entre otras.

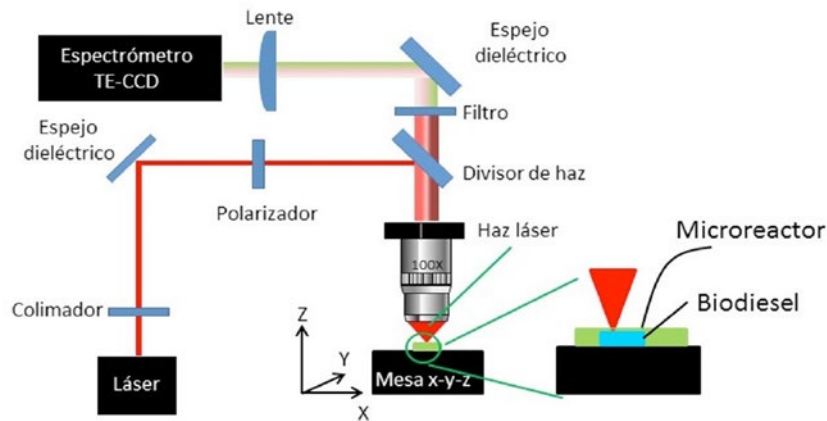


Figura XIII: Esquema de espectroscopia Raman [53].

a) **Dispersión Raman Espontánea**

Al incidir un fotón sobre una superficie de la muestra, este interactúa con la molécula o una red cristalina, que puede dispersarse de manera elástica o inelástica. La

luz se dispersa principalmente de manera elástica (es decir, la energía del fotón dispersado es igual a la del fotón incidente). La dispersión Rayleigh es un término común para para este tipo de interacciones [54]. Otra forma de dispersión inelástica de luz por la materia (es decir, la energía del fotón disperso no es igual al del fotón incidente) se conoce como el efecto Raman [55], [56], [57]. Este proceso inelástico deja a la molécula en un estado vibracional modificado. En el caso de una red cristalina, la transferencia de energía crea un cuanto de vibración en la red conocida como fonón (una cuasipartícula). El cambio en la frecuencia angular de la luz dispersada puede ser descrito por la siguiente ecuación:

$$\omega_{sct} = \omega_p \pm \omega_{osc} \quad (19)$$

Donde los subíndices *sct* denota la luz dispersada, *p* el fotón incidente y *osc* denota la vibración de la molécula o la red [55]. El operador binario ($\pm$) está determinado por la conservación de la energía. En la dispersión Stokes Raman se caracteriza por un corrimiento hacia el rojo, ya que el fotón dispersado tiene menos energía que el fotón incidente. Por el contrario, en la dispersión anti-Stokes Raman, el fotón dispersado tiene más energía que el fotón incidente, lo que resulta en un corrimiento hacia el azul [54]. El proceso Raman también debe conservar su impulso, que se expresa en forma de vector de onda como:

$$\vec{k}_{sct} = \vec{k}_p \pm \vec{q} \quad (20)$$

Donde k_{sct} , k_p y q son vectores de onda de la luz dispersada, luz incidente y de la vibración molecular del fonón respectivamente.

En moléculas y cristales la distribución de carga tiende a un estado de equilibrio, al aplicarle un campo externo este puede modificar o perturbar la distribución de carga, pero de acuerdo con la molécula o el cristal la capacidad de formar dipolos que pueden ser anisotrópicos. A esta propiedad anisotrópica de las moléculas o los cristales se le denomina polarizabilidad y susceptibilidad dieléctrica respectivamente. El enfoque clásico teoriza que la existencia del efecto Raman está asociado con la modulación de la polarizabilidad

(vibraciones moleculares), o susceptibilidad dieléctrica (a las vibraciones de la red cristalina) debido a la naturaleza oscilatoria de su desplazamiento interatómico [57], [58].

Para vibraciones del cristal se considera el vector de polarización $\vec{P}$ del material, los índices j y k representan los componentes del vector en las direcciones x , y y z , el j^{th} componente de $\vec{P}$ (de primer orden), está relacionada con la oscilación del vector de campo eléctrico $\vec{E}$ asociado con la luz [59].

$$P_j^{(1)} = \varepsilon_0 \chi_{jk}^{(1)} E_k \quad (21)$$

Donde ε_0 es la permitividad del espacio libre, χ_{jk} es la susceptibilidad dieléctrica del material, el superíndice (1) significa que esto es la contribución de primer orden a la polarización [55]. Si escribimos el campo eléctrico asociado con la luz de la siguiente manera:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{k}_p, \omega_p) \cos(\vec{k}_p \cdot \vec{r} - \omega_p \cdot t) \quad (22)$$

y el desplazamiento nuclear de la siguiente manera:

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}(\vec{q}, \omega_{osc}) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_{osc} \cdot t) \quad (23)$$

Con estas dos expresiones, ecuación de la luz monocromática Ecuación (22) y desplazamiento nuclear Ecuación (23) se encuentra una expresión explícita para la dependencia temporal de

$P_j^{(1)}$, los términos resultantes pertenecen a los procesos ópticos como la dispersión de Rayleigh, la absorción óptica y dispersión Raman.

$$\vec{P}_j(\vec{r}, t, \vec{u}) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \chi_{jk}^{(1)}(\vec{k}, \omega_p)}{\partial u_l} \right)_{\vec{u}=0} u_l(\vec{q}, \omega_{osc}) E_k(\vec{k}_p, \omega_p) \times \{ \cos[(\vec{k}_p + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_p + \omega_{osc})t] + \cos[(\vec{k}_p - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_p - \omega_{osc})t] \} \quad (23)$$

Este término contiene suma (anti-Stokes) y diferencia (Stokes) de frecuencias y demuestra la conservación de impulso según las ecuaciones (19) y (20).

La mecánica cuántica del proceso Raman establece que la energía de los estados vibracionales de las moléculas/ fonones son cuantos discretos la figura muestra los niveles de energía del proceso Raman con emisión Stokes ω_S y anti-Stokes ω_{AS} . En la dispersión Raman los estados intermedios de la perturbación impuesta por el fotón incidente ($|r\rangle$ y $|l\rangle$) como se muestra en la figura XIV.

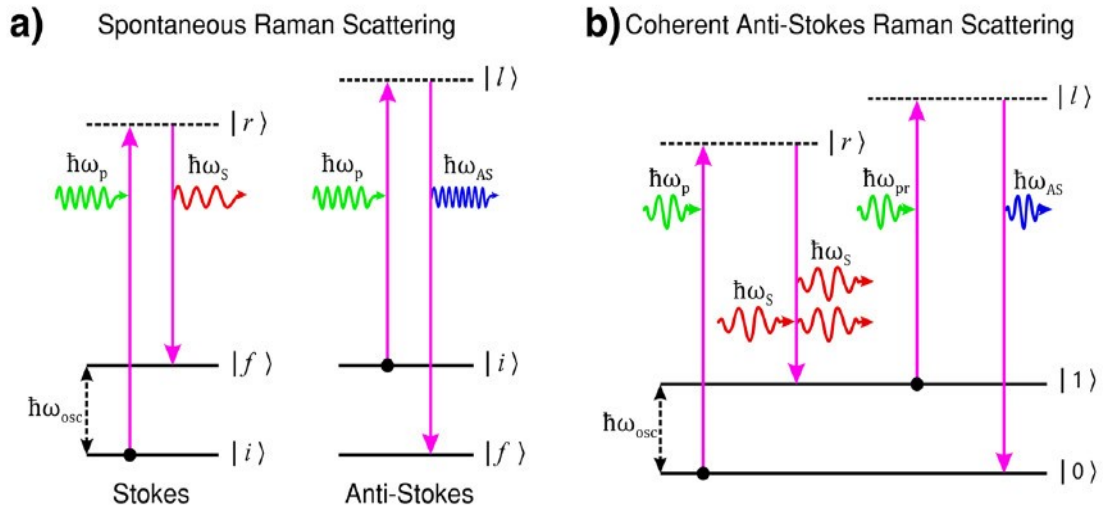


Figura XIV: (a) esquema de transferencia de energía en dispersión Raman Stokes (izquierda) y (b) Dispersión Raman coherente anti – Stokes (derecha) [54].

Generalmente no corresponden a estados electrónicos del sistema y se dicen que son estados virtuales de energía. Estos estados intermedios y virtuales no representan un estado energético bien definido del sistema. En general la dispersión de la luz tiene propiedades de polarización que difieren de la radiación incidente. Además, la intensidad y polarización dependen de la dirección de donde se mide la luz [55]. Los espectros de la dispersión presentan picos en todos los modos activos Raman. Los fotones pueden sufrir sucesivos eventos de dispersión de Rayleigh antes de que se produzca la dispersión Raman, ya que la dispersión Raman es mucho menos probable que la dispersión Rayleigh [54].

4) Difracción de Rayos X (DRX)

El DRX es una de las técnicas más importantes ampliamente reconocida y utilizada desde hace mucho tiempo en la caracterización de materiales, ya que permite identificar

fases cristalinas de diferentes materiales, incluidas constante de red, geometría, identificación de materiales desconocidos, orientación de monocristales y policristales, defectos, tensiones, etc.

Cuando un haz colimado de rayos X, con una longitud de onda que generalmente oscila entre $0,7 - 2,0 \text{ \AA}$ incide sobre una muestra, las fases cristalinas de la muestra actúan como rejillas de difracción para la onda incidente, lo que provoca la dispersión de los rayos X.

La razón principal es que las longitudes de onda de los rayos X coinciden con las distancias interatómicas de un cristal. Esto posibilita que dichos rayos X experimenten fenómenos de difracción al incidir sobre el cristal, cumpliendo así la condición de Bragg's.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (24)$$

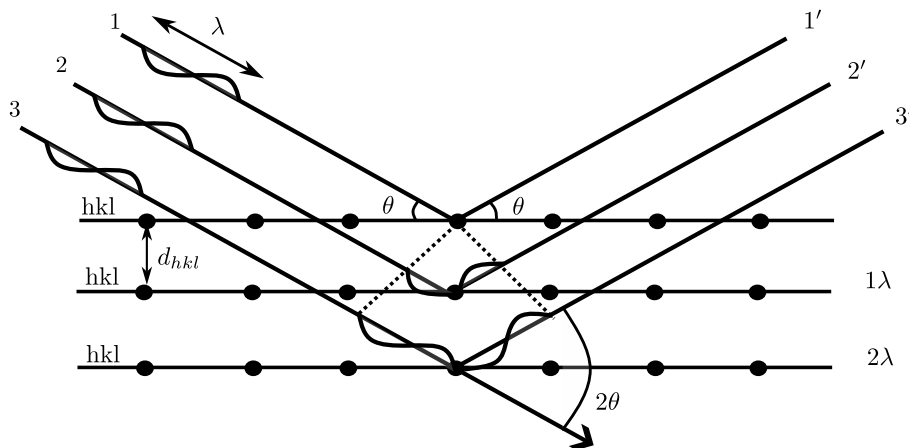


Figura XV: Esquema de Incidencia y dispersión de un haz de Rayos X debido a los planos cristalinos [60].

Matemáticamente la ley de Bragg's se expresa como la Ecuación 24 Donde:

n : Un número entero

λ : Longitud de onda de los rayos X

2θ : Ángulo entre el haz incidente y el dispersado.

d : Distancia entre planos cristalinos que corresponde a una familia d_{hkl} , siendo los hkl índices de Miller.

La distancia entre planos está relacionada con la constante de red a y los índices de Miller mediante la siguiente ecuación:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (25)$$

La interferencia constructiva de las ondas dispersadas en los planos cristalinos produce un haz difractado en determinadas direcciones del espacio. Los planos cristalinos se estudian en el espacio real de acuerdo a la teoría de difracción de cristales, mientras que el espacio recíproco se estudian los puntos o picos de difracción [61].

La posición de los picos de difracción se mide con precisión con el DRX, lo que le convierte en el mejor método para caracterizar tensiones de muestras homogéneas y no homogéneas, la deformación elástica homogénea desplaza a las posiciones de los picos de difracción, a partir de este desplazamiento se puede calcular el cambio en el espaciado d , que es el resultado del cambio de las constantes de red bajo una tensión.

Las deformaciones no homogéneas varían de cristalito a cristalito o dentro de un mismo cristalito, lo que provoca un ensanchamiento de los picos de difracción, que aumenta con $\sin(\theta)$, el ensanchamiento de los picos también se debe al tamaño finito de los cristalitos, pero en este caso el tamaño es independiente al $\sin(\theta)$, Cuando el tamaño de la cristalito como la tensión heterogénea contribuyen al ancho del pico, estos pueden determinarse por separado mediante un análisis cuidadoso de las formas de los picos. Si no hay tensión heterogénea, el tamaño del cristalito, D , se puede estimar a partir del ancho del pico con la fórmula de Debye Scherrer.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (26)$$

Donde D tamaño del cristalito, K constante de Scherrer, λ longitud de onda de los rayos X, β (FWHM) ancho medio de pico y θ mitad de la posición angular de los picos de difracción. La fórmula de Scherrer puede producir resultados diferentes de los tamaños de partícula reales. Además, la difracción de rayos X solo proporciona información colectiva

sobre los tamaños de partícula y generalmente requiere una cantidad considerable de polvo. Cabe señalar que, dado la estimación solo funcionaría para partículas muy pequeñas, esta técnica es muy útil para caracterizar nanopartículas.

5) Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

El SEM es una de las técnicas utilizadas con mayor frecuencia en la caracterización de nanomateriales y nanoestructuras, el SEM utiliza como fuente un haz de electrones del orden de 5nm aproximadamente el cual incide sobre el área de una pequeña muestra conductora, en esta interacción se liberan varias señales de datos que contienen información del tipo de estructura y composición de la muestra.

Estas señales que utiliza el SEM para generar una imagen son el resultado de interacciones del haz de electrones con átomos de la muestra a distintas profundidades. Las imágenes principales producidas por el SEM son de tres tipos: imágenes con electrones secundarios, con electrones retrodispersados e imágenes mapeadas con rayos X característicos.

Cuando la energía de un electrón es inferior a 50eV, es denominado electrón secundario, que proviene de la capa superficial de la muestra, por el contrario, los electrones retrodispersados son de alta energía por lo general tienen la misma energía que los electrones primarios incidentes, la probabilidad de generar electrones retrodispersados aumenta con el número atómico del material en la muestra.

Para conocer el límite teórico del poder de resolución R del SEM, por las longitudes de onda del haz de electrones utilizado y la apertura numérica se puede escribir como la siguiente ecuación:

$$R = \frac{\lambda}{2 NA} \quad (27)$$

Donde: λ : es la longitud de onda de los electrones usados, NA : es la apertura numérica.

La apertura numérica es un número adimensional que está grabada en cada lente objetivo y lentes condensadoras, además de ser una medida de recolección de electrones de la lente objetivo o la capacidad de suministro de electrones de las lentes condensadoras, la apertura numérica para el SEM se encuentra en un rango relativamente pequeño de $(10^{-2} - 10^{-3})$ [62].

Para estimar la longitud de onda de un electrón acelerado en el SEM, se puede utilizar la ecuación de De Broglie, Ecuación 28:

$$\lambda = \left(\frac{h}{p} \right) = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \quad (28)$$

Donde:

h : es la constante de Planck

p : momento lineal de los electrones

m_e : masa del electrón

e : carga del electrón

V : voltaje de aceleración

En un microscopio de barrido, el haz de electrones se acelera mediante voltajes que varían entre $(0,2 - 30kV)$, lo cual permite alcanzar unas resoluciones teóricas en el rango de micrómetros a nanómetros [63].

Para lograr estas resoluciones, el haz de electrones es sometido a una diferencia de potencial y se focaliza usando un conjunto de aperturas y lentes electromagnéticas (lentes condensadoras) a lo largo de su trayectoria. Es crucial que estos microscopios trabajen en condiciones de alto vacío ($\sim 10^{-6} torr$) para eliminar la dispersión que el haz pueda experimentar debido a las colisiones con las partículas de aire [62].

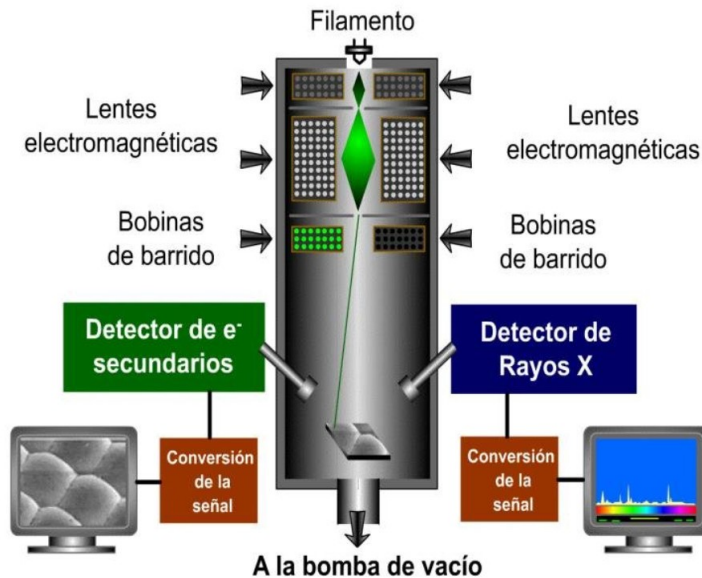


Figura XVI: Diagrama esquemático de la columna de electrones, lentes electromagnéticas y sistema de detectores de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [64].

6) Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

Esta caracterización es una técnica analítica que permite el estudio químico elemental de materiales, dicha técnica se fundamenta en la interacción de una muestra al incidir una fuente de un haz de electrones altamente energéticos de un microscopio electrónico, el EDS registra los espectros de rayos X y al mismo tiempo se calcula la intensidad de los rayos en función de su energía. Esta técnica permite un análisis rápido de la composición de micro áreas de una muestra, además su análisis no modifica o altera la superficie del material analizado. Para un análisis cuantitativo de los elementos en la muestra se determina la intensidad de los rayos X característicos y para un análisis cualitativo se mide su energía.

En el EDS los rayos X característicos que se desprende de los elementos que componen muestra son únicos y diferentes, de esta manera permite analizar la composición elemental de un material.

7) Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es uno de muchos tipos de microscopios de resolución nanométrica desarrollados recientemente, este microscopio tiene un rango de aplicabilidad mucho más amplio que un microscopio de exploración de sonda (SPM), se puede utilizar para observar y manipular objetos de tamaño nanométrico de naturaleza conductora o aislante en un entorno de vacío, aire, gases y líquidos [65].

La figura XVII muestra la configuración típica del AFM, que consta de una punta de tamaño nanométrico montada en el voladizo elástico (cantilever). Mediante el uso del controlador de escaneo piezoeléctrico xyz, la punta escanea a lo largo de la muestra. La distancia entre la punta y la muestra puede variar entre 0 a 100nm.

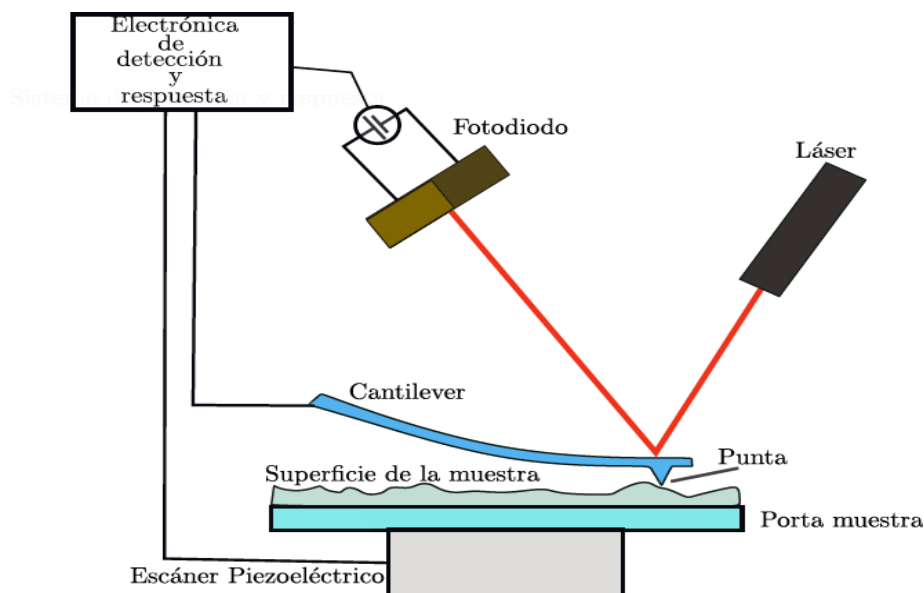


Figura XVII: Esquema de un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

Dependiendo de la topografía y el contenido de la muestra, la fuerza que se ejecuta sobre la punta cambia durante el escaneo, lo que resulta en una deflexión dependiente de la posición de la palanca elástica. La deflexión se monitorea reflejando un haz láser en la palanca y registrando el movimiento del haz reflejado con un fotodetector sensible a la posición. La señal del fotodetector puede ser utilizada en un bucle de retroalimentación con el controlador de escaneo xyz para controlar el movimiento de la punta [66].

a) Modo AFM de Contacto

En este modo, la punta del AFM (Microscopio de Fuerza atómica) mantiene un contacto continuo con la superficie de la muestra y se mueve en las direcciones x e y , durante la medición a medida que la punta recorre la superficie, la aplicación de la fuerza de contacto provoca la deflexión del cantiléver, lo que ajusta la posición de la muestra mediante el escáner. Esto resulta en la operación del AFM en modo contacto, la fuerza de Vander Waals se contrarresta con cualquier otra fuerza que busque mantener unidos a los átomos. Así, cuando el cantilever presiona la punta contra la muestra, se flexiona hasta que los electrones de los núcleos atómicos en la superficie generan una repulsión en el contacto. El parámetro que controla la deflexión es el punto de ajuste que debe mantener el cantilever. Si este parámetro se incrementa, según la ley de Hooke (donde el cantilever se considera como un resorte elástico de constante k , F la fuerza aplicada y d la deflexión: $F = -k \cdot d$). Para obtener la imagen topográfica de la muestra, se grafica el desplazamiento vertical del escáner con cada punto (x, y) . Además, se crean imágenes de la deflexión en cada punto, las cuales no son cuantitativas, pero tienden a mostrar contrastes más pronunciados en los bordes de la muestra. La fuerza total aplicada a la muestra oscila entre $10^{-8}N$ y $10^{-6}N$.

b) Modo de AFM de no contacto

En este modo AFM, se hace vibrar el cantilever cerca de su frecuencia de resonancia, esta frecuencia tiende a estar entre 10 a 400 kHz y con una amplitud de oscilación de 10 y 100Å, de modo que la vibración se da cerca a la superficie de la muestra a una distancia entre 10 y 100Å y conforme se acerca la punta a la superficie se detectan cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud, con una resolución vertical por debajo de los Å.

Es evidente que el cambio de frecuencia está relacionado con el gradiente de la fuerza con la altura, pero esto aumenta a medida que se acerca la superficie, al igual que

la fuerza misma (Figura XVIII). Esta vibración resonante se describe utilizando una constante de resorte (k_0) como en la ecuación 29, que se muestra a continuación.

$$f_0 = \sqrt{\frac{k_0}{m}} \quad (29)$$

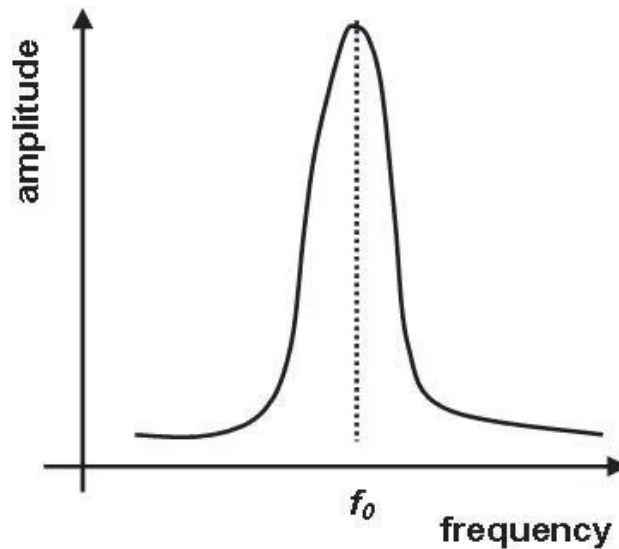


Figura XVIII: Frecuencia de resonancia del cantiléver [67].

Para obtener una imagen, la punta se escanea en x e y con el sistema de control moviendo la palanca en z para mantener un cambio de frecuencia constante, Δf . La imagen es un mapa del voltaje del piezoeléctrico en z en función de x e y [65].

Esta técnica AFM de no contacto se hace uso cuando se desea evitar dañar la superficie de la muestra, ya que la fuerza aplicada por la punta sobre dicha superficie es relativamente baja, aproximadamente $10^{-12}N$.

B. Procedimiento Experimental

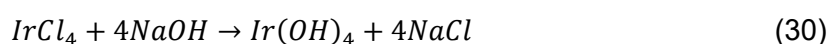
Se describe el procedimiento de síntesis para obtener nanop rticulas de óxido de iridio, donde en cada proceso se tiene un especial cuidado, ya que se cuenta con diferentes parámetros físico-químicos a controlar, tales como la concentración molar, pH, temperatura, tiempo y velocidad de agitación, todos estos parámetros influyen en la formación de nanop rticulas, el siguiente procedimiento es fabricar electrodos mediante

recubrimiento por spray pirolisis, luego se diseña y fabrica el reactor de dióxido cloro colocando como cátodo y ánodo un electrodo de platino y otro de óxido de iridio, para producir electroquímicamente dióxido de cloro mediante electrolisis partiendo de una solución de clorito de sodio.

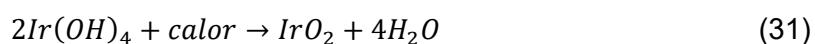
1) Síntesis de óxido de iridio

Para la síntesis de nanopartículas de óxido de iridio, se utilizó el método de hidrólisis alcalina, los reactivos utilizados fueron tetracloruro de iridio hidratado ($\text{IrCl}_4\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH).

El procedimiento seguido fue: En 100mL de agua ultrapura se disolvió 2mmol de tetracloruro de iridio, equivalente a una masa de $0,06\text{g}$, con ayuda de un agitador magnético a una velocidad de 800RPM durante 1 hora, en otro recipiente se preparó otra solución de $0,03\text{g}$ de hidróxido de sodio en 5ml de agua ultrapura, se mezclan estas dos soluciones, utilizando una micro pipeta se agrega gota a gota la solución de hidróxido de sodio al tetracloruro de iridio disuelto en agua, la primera reacción se muestra en la ecuación 30, que es una neutralización de ácido base, el hidróxido de sodio actúa como una base fuerte mientras que el tetracloruro actúa como un ácido para formar hidróxido de iridio.



Esta solución se lleva a una temperatura de 75°C durante 20min a la misma velocidad de agitación inicial, es aquí donde el calor descompone el hidróxido de iridio para formar nanopartículas de óxido de iridio y agua según la ecuación 31



pasado este tiempo se deja enfriar a temperatura de ambiente. Esta solución que contiene nanopartículas de óxido de iridio IrO_2 se refrigera a una temperatura de 2°C , para luego realizar caracterizaciones ópticas como UV-visible para saber la absorción de la luz,

dispersión dinámica de luz que nos mide el radio hidrodinámico de las nanopartículas, luego la fabricación final de electrodos mediante recubrimiento por rociado pirolítico.

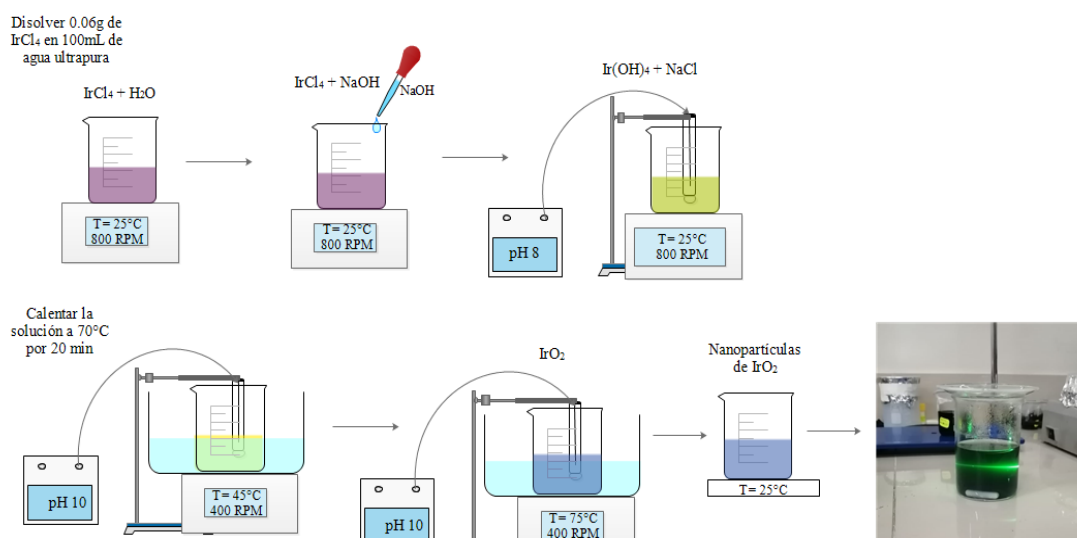


Figura XIX: Esquema de los pasos seguidos para la síntesis de las nanopartículas de IrO_2 .

2) Fabricación del electrodo mediante la técnica por rociado pirolítico

Para la fabricación de electrodo se utilizó el equipo de rociado pirolítico del laboratorio de películas delgadas. En primer lugar, se cortaron los substratos (una placa de titanio) en dimensiones de $2,0 \times 1,5 \text{ cm}^2$, su limpieza se realizó en dos pasos, el primero consiste, sumergir los substratos en una dilución con detergente neutro y someterlo mediante un baño ultrasónico durante 20 min, se enjuaga con agua ultrapura para luego utilizar alcohol isopropílico utilizando el mismo tiempo, finalmente secar en el horno a 60°C durante 1 hora.



Figura XX: Pasos para la limpieza del sustrato.

La fabricación de los electrodos se realizó recubriendo los sustratos de titanio con las nanopartículas de óxido de iridio en solución coloidal, se calienta el sustrato a una temperatura de $350^{\circ}C$, la presión del aire en el equipo de rociado pirolítico es de $40psi$ y los tiempos de recubrimiento van desde $8min$ hasta $26min$ la figura IV muestra el esquema del equipo de rociado pirolítico utilizado, luego se hace un tratamiento térmico de los electrodos en una mufla a una temperatura de $450^{\circ}C$ por dos horas.

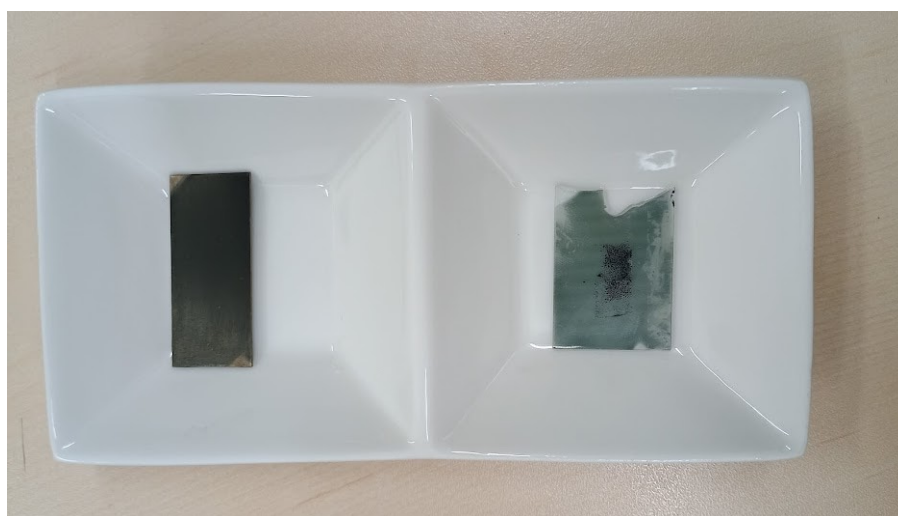


Figura XXI: Electrodos recubiertos con nanopartículas de IrO_2 mediante rociado pirolítico, Izquierda IrO_2/Ti , derecha IrO_2/SiO_2 luego del tratamiento térmico.

3) Diseño y fabricación de las componentes del reactor de electrolisis

Para el proceso de producción de dióxido de cloro ClO_2 , se realizó los siguientes procedimientos desde el diseño del reactor electroquímico, fabricar los componentes del reactor, ensamblaje del reactor, preparar la solución para la electrolisis, producción de

dióxido de cloro y medidas de concentración del dióxido de cloro producido que fue recibido en agua.

Con ayuda del software de diseño: Autodesk Inventor Profesional 2018 se estructuró y configuró la arquitectura de la celda electroquímica cuyas medidas son de $10\text{cm} \times 10\text{cm}$, además esta celda lleva la membrana impermeable de intercambio protónico. En la configuración de la celda que realiza el autor K. Chandrasekara Pillai [68] utiliza una celda con la configuración de dos cátodos de platino y un ánodo de titanio recubierto con un óxido de metal.

Para nuestro caso, debido a la dificultad para contar con platino, decidimos construir la celda con un ánodo (De titanio recubierto con IrO_2) y un cátodo de platino.

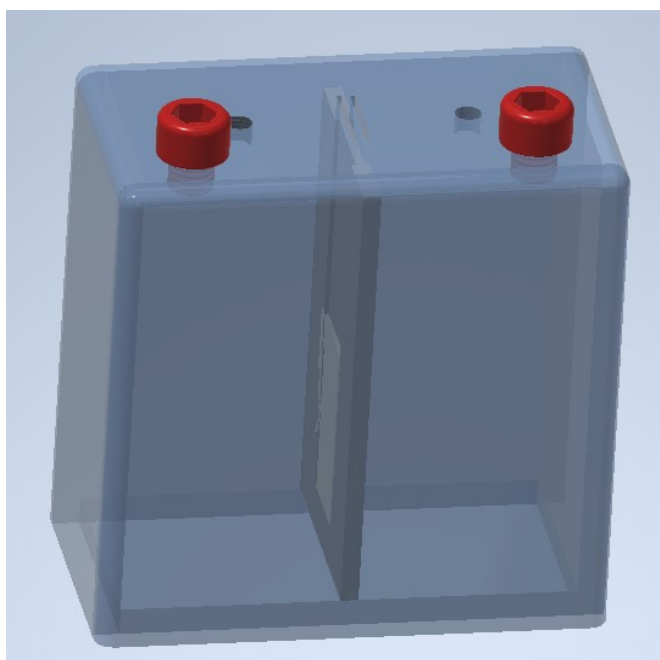


Figura XXII: Reactor electroquímico de dióxido de cloro diseñado en Autodesk Inventor

Los materiales que se utilizaron para implementar la celda es placas de acrílico, cuyas dimensiones del reactor es de $5 \times 10 \times 10\text{cm}^3$, el medio de la celda está separada con una membrana de intercambio protónico, para fijar los electrodos se utilizó dos placas de acrílico de espesor 1mm .

4) Implementación del reactor y producción de dióxido de cloro

Luego del diseñar y fabricar los componentes del reactor, se realizó el ensamblado y la configuración del reactor electroquímico de producción de ClO_2 , como se muestra en la figura XXIV, según se observa; la celda contiene dos compartimentos separados por una membrana de intercambio protónico que se encuentra entre los electrodos ánodo y cátodo.

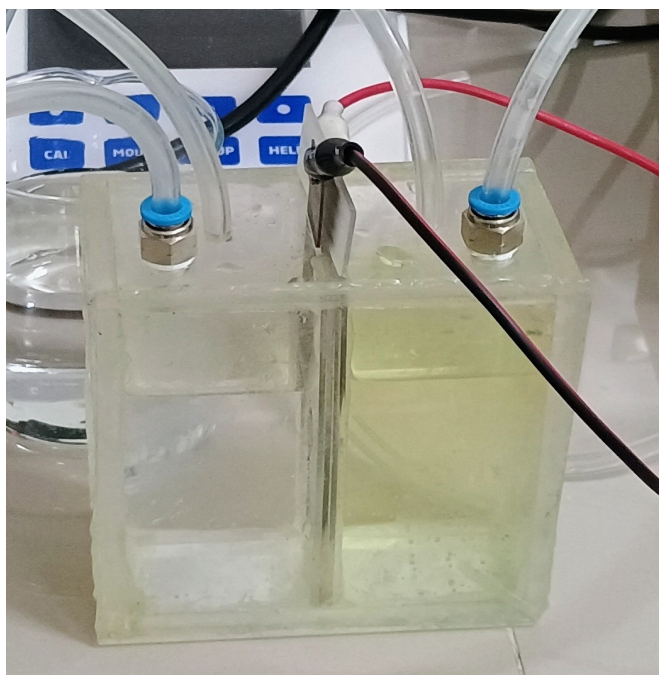


Figura XXIII: Reactor electroquímico para la producción de ClO_2 .

Se prepara cierto volumen de solución electrolítica de NaClO_2 a diferentes concentraciones molares. Se enfría manteniendo la temperatura por debajo de los $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{Sol. Result.}} < 11\text{ }^{\circ}\text{C}$) y se homogeniza la muestra agitándola a 400rpm . Conociendo la temperatura de ebullición del ClO_2 que es $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ y su solubilidad en agua es $0,8\text{g}/100\text{mL}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para la electrolisis se rellena 40ml de solución NaClO_2 en cada compartimento del reactor, dejando un espacio para que salga el dióxido de cloro.

La reacción química se da por efecto de la corriente (electrolisis), que ocurre en el interior de la celda, esto da origen a un incremento en la formación y/o producción de ClO_2 bajo las reacciones enunciadas en la sección **F)** métodos de producción de dióxido de cloro. En la solución inicial de NaClO_2 ya presenta una pequeña cantidad de ClO_2 medible

con los instrumentos, se inyecta aire al compartimento donde se genera el dióxido de cloro, este gas se recoge en un vaso de precipitado que contiene 1L de agua a medida que pasa el tiempo la concentración de dióxido de cloro va aumentando, para conocer dicha concentración se utiliza un espectrómetro Hach DR 900 y un sensor Jumo GmbH 36039 cuyo rango de medida es de 0 a 20 mg/L, manteniendo la concentración del clorito de sodio se realizan pruebas de electrolisis recogiendo este gas en recipientes que contienen 1L, 5L y 10L de agua, la medida de concentración se mide con un sensor de dióxido con un rango de medición de 0 a 20ppm durante una hora.

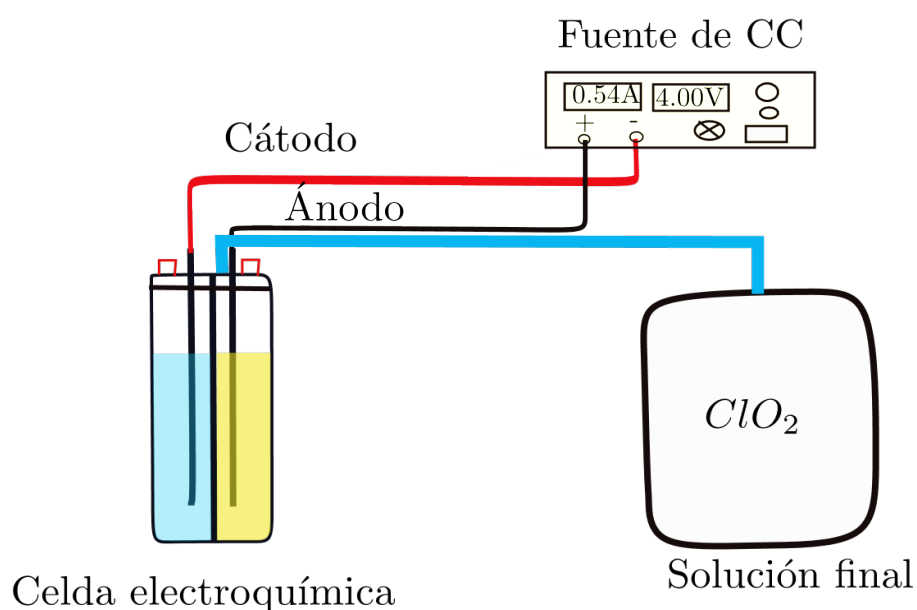


Figura XXIV: Configuración del sistema de producción de ClO_2 .



Figura XXV: Implementación del sistema de producción de ClO₂ (a escala de laboratorio).

IV. Análisis y discusión de los resultados

A. Caracterización óptica

Las caracterizaciones ópticas realizadas en este trabajo fueron espectroscopia de absorbancia UV-visible, dispersión dinámica de luz (DLS) y espectroscopia de difusión Raman.

1) Absorbancia de UV-visible de las nanopartículas de óxido de iridio

Se utilizó un espectrofotómetro Ocean optics UV/Vis con una fuente de luz DH-2000-BAL. Para determinar el espectro de absorbancia UV-visible de la muestra en solución, cuyo espectro se aprecia en la figura XXVI, indica una absorbancia característico de las nanopartículas de óxido de iridio, se puede observar que las nanopartículas de IrO_2 tienen un pico de absorción en una longitud de onda de 580nm , este resultado coincide con lo reportado por [69] para espectros de absorción de nanopartículas de IrO_2 cuya longitud de onda se ubica en el espectro electromagnético de la luz visible de color amarillo cercano al infrarrojo.

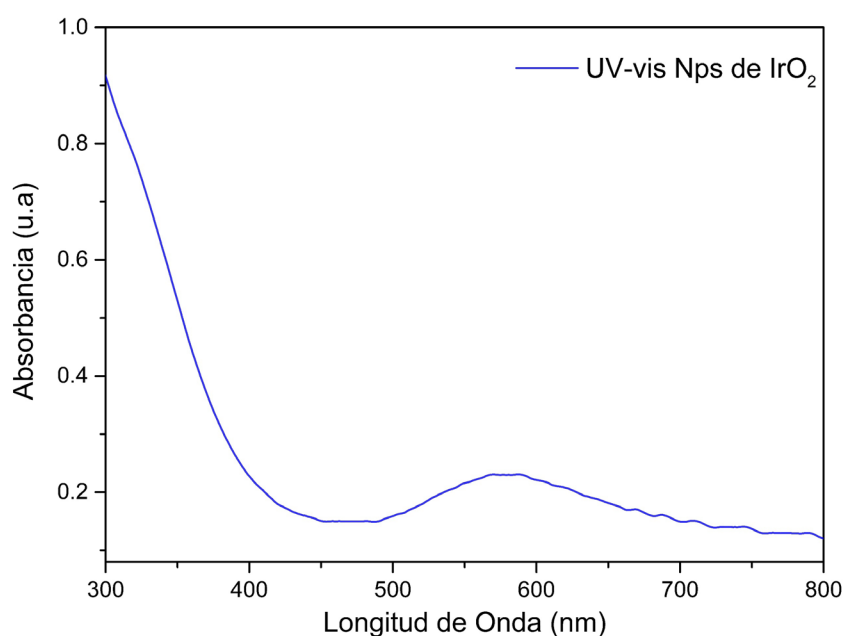


Figura XXVI: Absorbancia característico de UV-visible de las nanopartículas de óxido de iridio sintetizado por el método de hidrólisis alcalina.

A partir del espectro de absorción UV-visible y considerando la transición óptica indirecta, podemos determinar la energía de la banda prohibida E_g con el método Tauc Plot.

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^\gamma = A(h\nu - E_g) \quad (32)$$

Donde:

α : coeficiente de absorción

h : Constante de Planck

ν : Frecuencia del fotón incidente

A : Constante de proporcionalidad (índice de refracción)

E_g : Energía de la banda prohibida

γ : Denota la naturaleza de transición electrónica.

De la ley de Beer ecuación (16) podemos determinar el coeficiente de absorción:

$$\alpha = 2,302 \cdot A(cm^{-1}) \quad (33)$$

y la energía del fotón se determina mediante la ecuación:

$$E = \frac{1240(eV)}{\lambda} \quad (34)$$

Con estas ecuaciones podemos determinar el band gap de energía (E_g) de las nanopartículas del IrO_2 , cuyo valor calculado es de $E_g = 2,71eV$, como se ve en la figura XXVII.

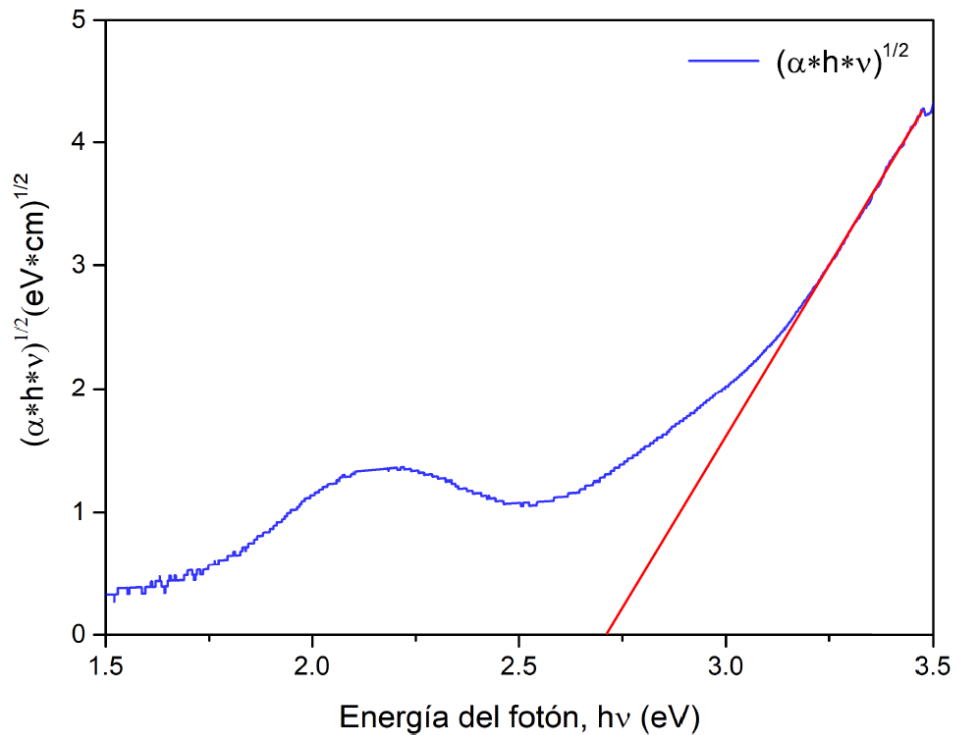


Figura XXVII: Gráfico $(\alpha E)^{1/2}$ vs E para las nanopartículas de IrO_2 , presenta una transición de la banda prohibida de $E_g = 2,71\text{eV}$.

2) Dispersión dinámica de luz (DLS)

Para analizar cómo están distribuidas las nanopartículas dispersas en la solución, se utilizó un equipo de dispersión dinámica de Luz, el análisis muestra un diámetro efectivo y la polidispersidad, utilizaremos estos datos para generar una distribución logaritmo normal del tamaño de las partículas figura XXVIII, así como la distribución multimodal de tamaños figura XXIX en función del número de partículas y a un pH 11 de la solución.

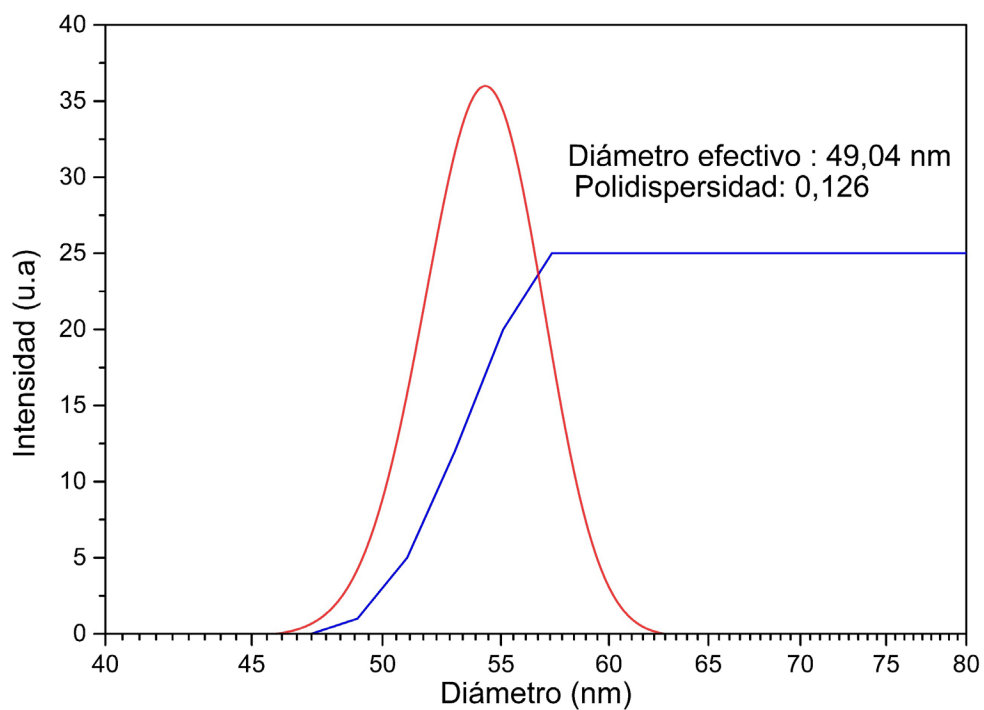


Figura XXVIII: Distribución lognormal y polidispersidad de las nanopartículas de óxido de iridio.

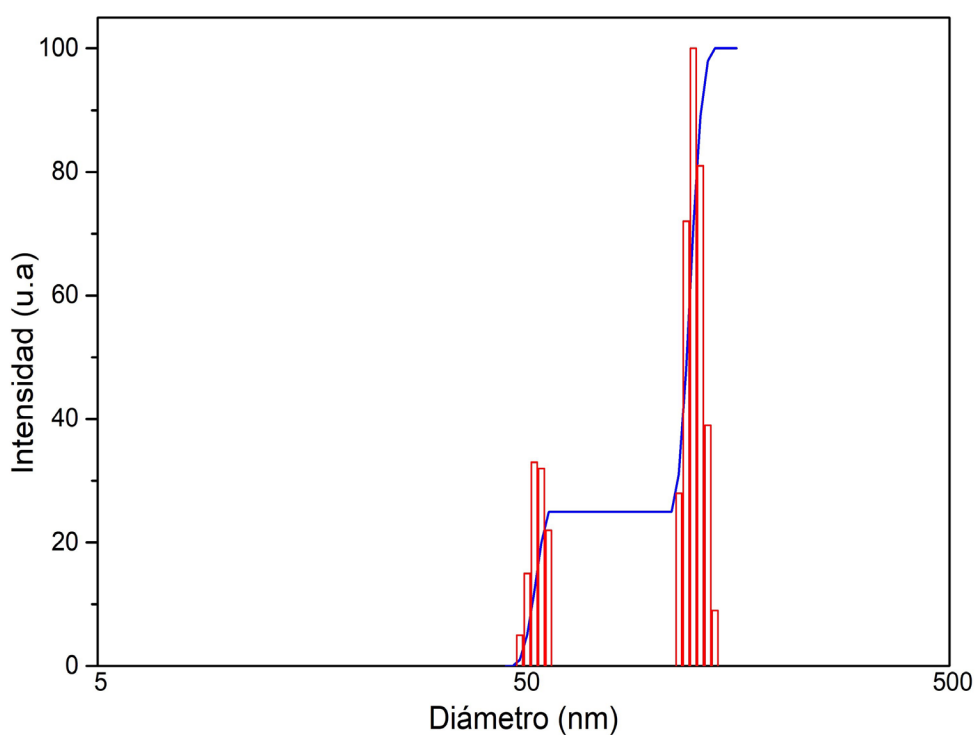


Figura XXIX: Estimación del diámetro hidrodinámico promedio de las nanopartículas obtenido por el equipo de dispersión dinámica de luz (DLS) en solución.

Se puede afirmar que los coloides obtenidos a pH 11 presentan partículas polidispersas en dos grupos de diferentes tamaños como se muestra en la figura XXIX. Así mismo, los diámetros efectivos (hidrodinámicos) están entre 49–57nm y 115–130nm.

3) Espectroscopia Raman

La caracterización por espectroscopia Raman confirma la formación de alta calidad de los nanocristales de óxido de iridio a un tratamiento térmico de 450 °C. Con este estudio Raman se obtiene información micro estructural sobre el IrO_2 depositado sobre el substrato de titanio y óxido de silicio, la figura XXX muestra el espectro Raman en el rango de 542,1 y 711,26 cm^{-1} , el primer pico Raman corresponde al modo E_g , mientras que el segundo al modo vibratorio B_{2g} , estos picos están desplazados hacia el rojo en comparación con el modo E_g y B_{2g} del IrO_2 monocristalino, estos desplazamientos ya se han mostrado en referencias anteriores con relación al IrO_2 en polvo y recubrimientos en películas delgadas.

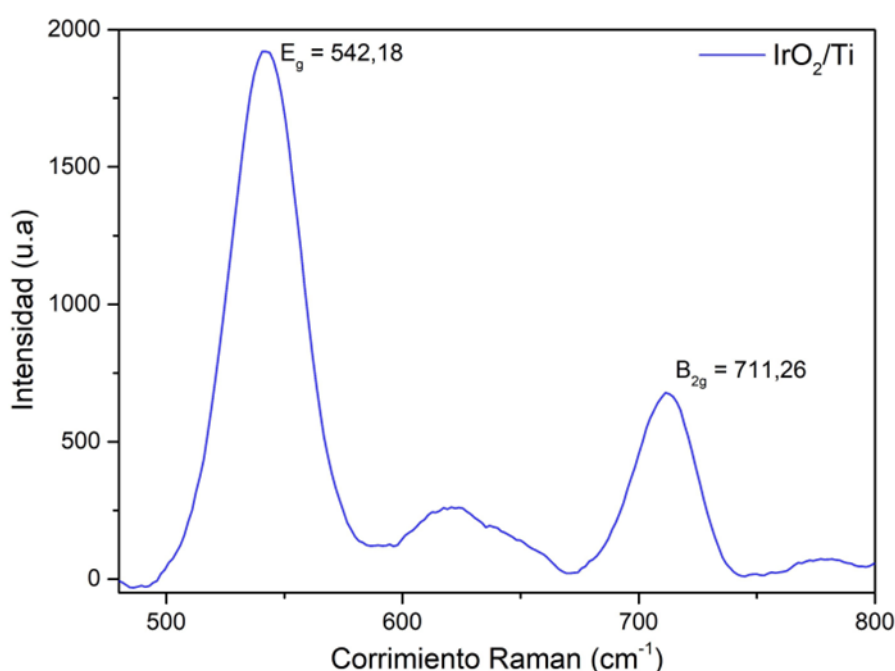


Figura XXX: Dispersión Raman del IrO_2 depositado sobre substrato de titanio a un tratamiento térmico de 450 °C por 2 horas.

B. Caracterización Estructural

La estructura cristalina del óxido de iridio depositadas sobre sustratos de vidrio y titanio se determinaron mediante difracción de rayos X con el uso del equipo DRX Bruker D8 Advance, se consideraron los siguientes parámetros del equipo de rayos X: ánodo de Cobre $CuK\alpha = 1,540598\text{\AA}$, ángulo de barrido de 5° a 80° .

1) Difracción de Rayos X

Analizar los difractogramas de rayos X del sustrato de titanio y de los electrodos de óxido de iridio recubiertos sobre diferentes sustratos como óxido de silicio y titanio se muestran en las figuras XXXI y XXXII respectivamente; en primer lugar se realizó la difracción de rayos X, al sustrato sin ningún recubrimiento, el espectro característico se puede apreciar en la figura XXXI, cuyos picos más intensos están en los planos cristalinos (002) con ángulo de difracción 2θ en $38,55^\circ$ y (101) en $40,28^\circ$, el espectro resultante es característico del titanio.

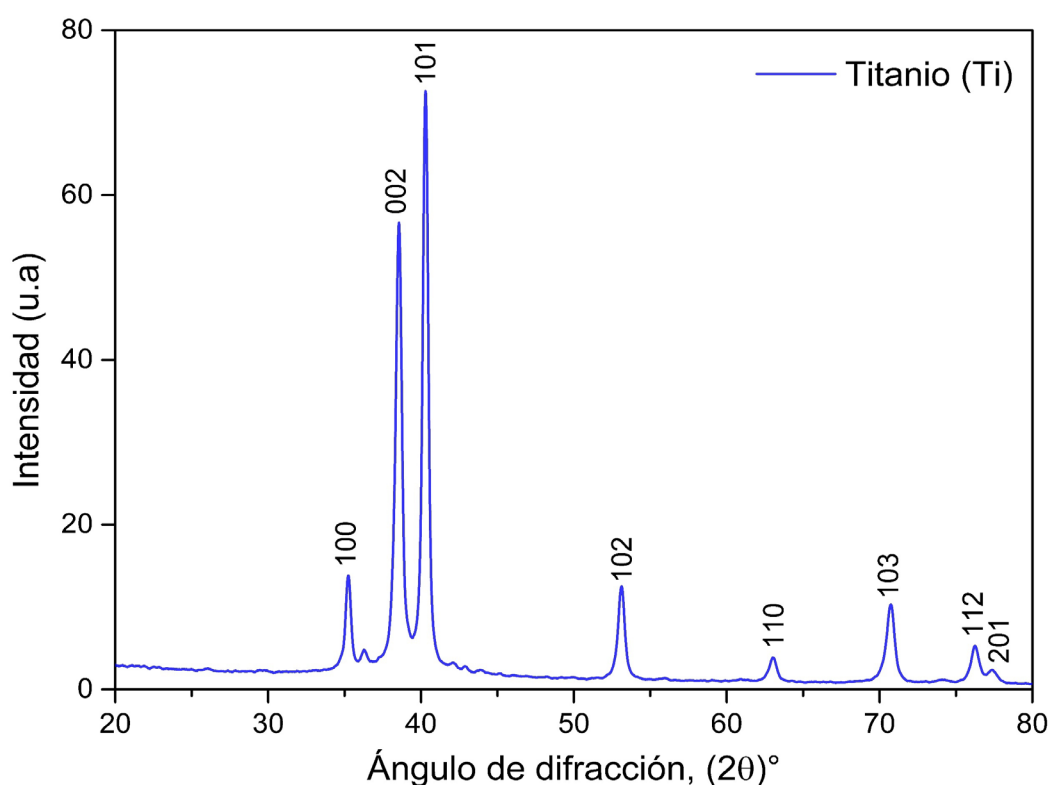


Figura XXXI: Difracción de rayos X, del sustrato titanio (Ti).

Luego de realizar el recubrimiento del electrodo con nanopartículas de óxido de iridio sobre el sustrato de titanio se llevó a un tratamiento térmico de 450 °C por dos horas.

La figura XXXII, curva en azul, muestra el espectro de difracción del óxido de iridio sobre titanio, así como también los picos de difracción de la placa del sustrato, se puede apreciar que el patrón de difracción del titanio presenta mayor intensidad en comparación con el óxido de iridio, esto hace que la intensidad de los picos de difracción del electrodo recubierto con óxido de iridio se reduzca.

Se puede observar el crecimiento de los 4 mayores picos de difracción característicos del óxido de iridio que corresponden a los índices de Miller (110), (101), (200) y (211), de los 4 picos característicos hay dos picos de mayor crecimiento en (110) y (101) cuyos planos cristalinos difractan el haz de rayos X a un ángulo de 28,087° y 34,784°.

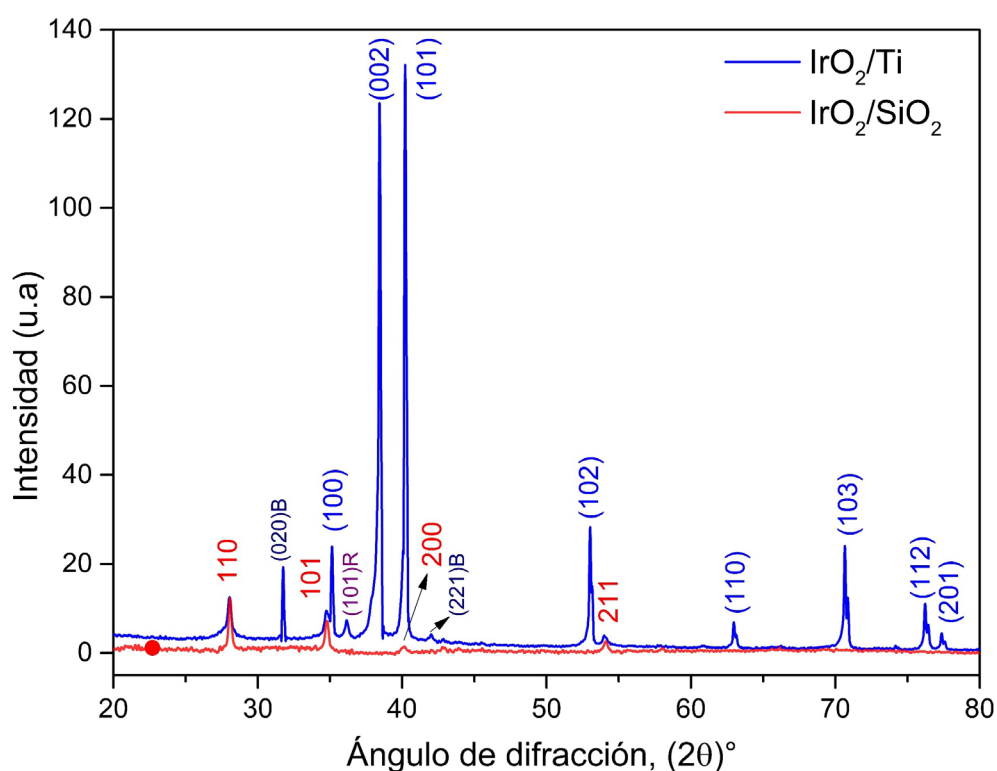


Figura XXXII: Difracción de Rayos X de las nanopartículas de IrO_2 en película delgada recubierta sobre sustrato de titanio y vidrio.

De la figura XXXII, al comparar los picos de difracción del sustrato titanio y del electrodo recubierto con nanopartículas de IrO_2 los picos del titanio se muestran más

intensos y muy cercanos a los picos del óxido de iridio, esto hace que las caracterizaciones por DRX sean un tanto complicados, por ello se recubrieron en un sustrato de óxido de silicio, ya que el SiO₂ al ser amorfo solo muestra los picos de difracción del óxido de iridio como se aprecia en la figura XXXII curva en rojo.

De la ecuación de Debye Scherrer se determina el tamaño del cristalito

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (35)$$

Donde:

D: Tamaño del cristalito (nm)

K: Constante de Scherrer (0,89)

λ : Longitud de onda del DRX

β : FWHM ancho medio de pico

θ : Posición angular de picos de DRX, mitad de (2θ).

Tabla V:
Tamaño del cristalito de los 4 picos de IrO₂.

K	$\lambda(\text{\AA})$	#	Posición del pico ($2\theta^\circ$)	(FWHM) (β)	θ (rad)	D (nm)
0,89	1,5406	1	28,087	0,23065	0,24510	35,11
		2	34,784	0,28271	0,30355	29,12
		3	40,115	0,32575	0,35007	25,67
		4	54,084	0,36372	0,47197	24,25

De la tabla V el tamaño promedio del cristalito del mayor pico de difracción para el óxido de iridio es del tamaño de 35,11nm.

C. Caracterización Superficial

La caracterización superficial de la muestra realizado por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM), modelo Ntegra espectral II de NT – MTD.

1) Microscopía de Fuerza Atómica

Luego de realizar la caracterización estructural por DRX, se estudió la microestructura de superficie de los electrodos, esta caracterización permite determinar la morfología, rugosidad y el tamaño de nanopartículas presentes en el recubrimiento del electrodo, a fin de conocer su influencia en el proceso de electrolisis del dióxido de cloro

Para determinar un antes y después del recubrimiento, se realizó la caracterización AFM del substrato de vidrio, en la figura XXXIII se puede observar la micrografía de superficie sin y con recubrimiento.

De la misma forma se realizó la caracterización AFM para el electrodo de titanio en la figura XXXIII se puede observar micrografía superficial del substrato de titanio y del electrodo con nanopartículas de IrO_2 .

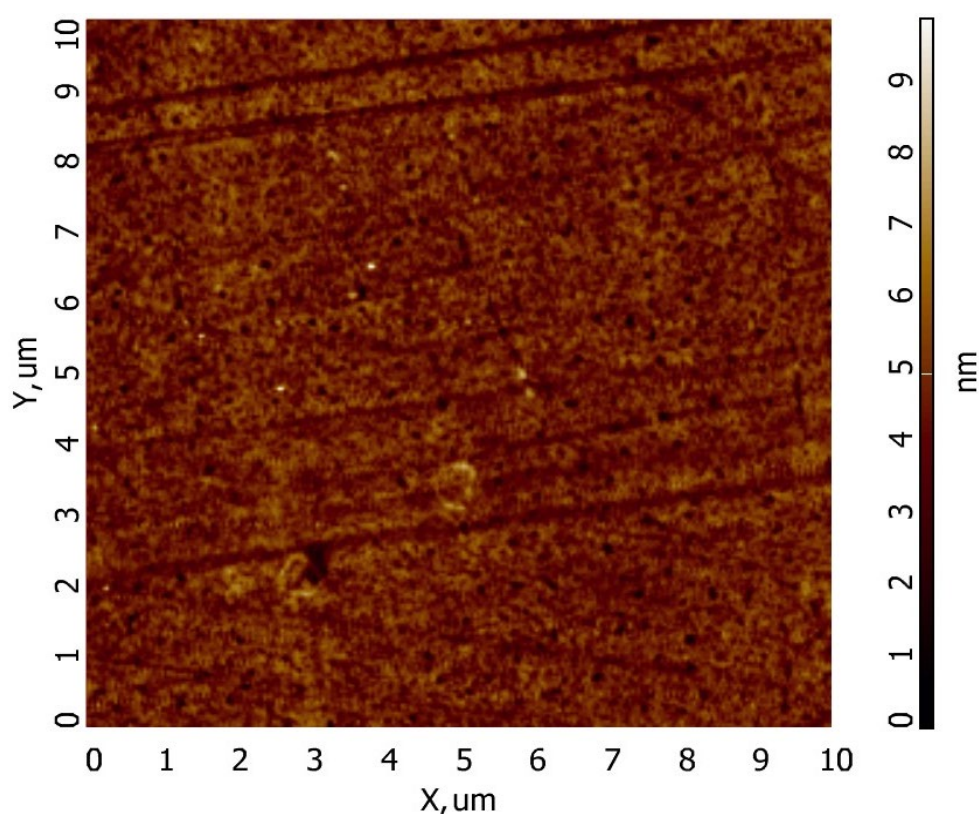


Figura XXXIII: Substrato de SiO_2 sin recubrimiento.

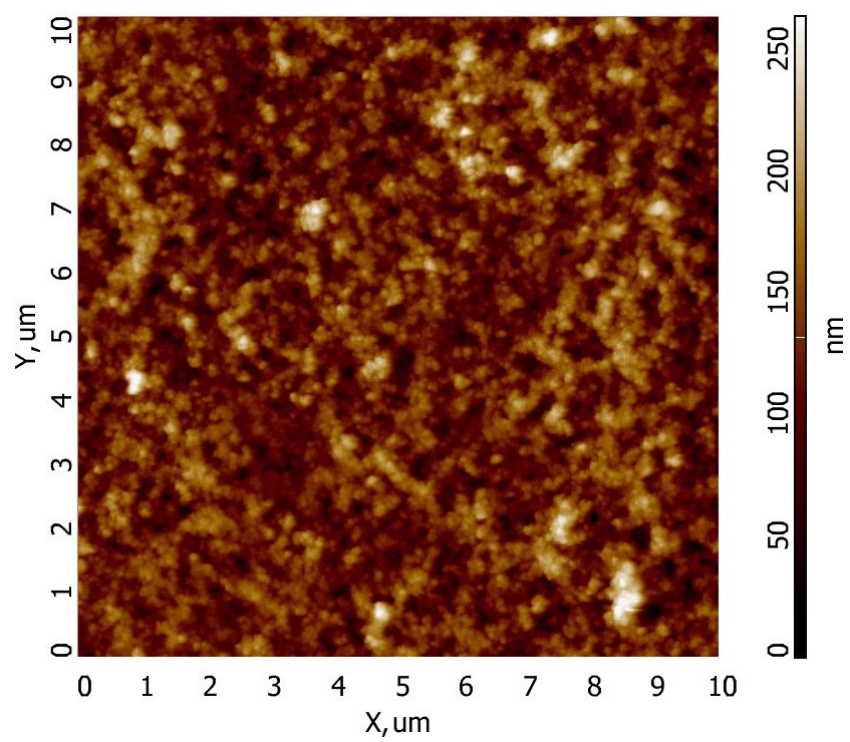


Figura XXXIV: Substrato de SiO_2 con recubrimiento de Nps de IrO_2

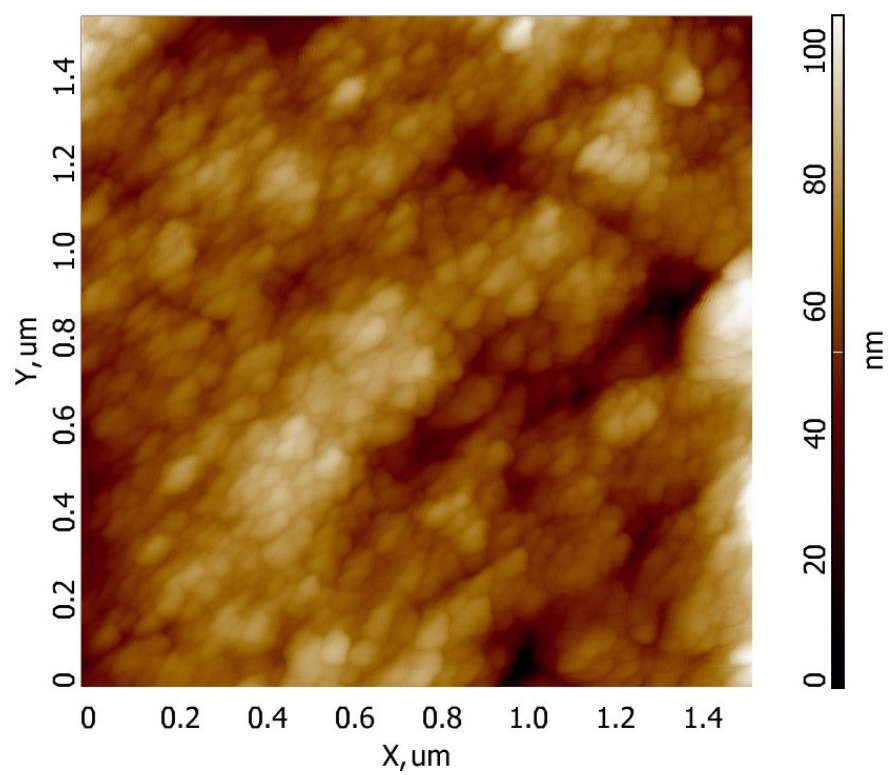


Figura XXXV: Titanio con recubrimiento de Nps de IrO_2 .

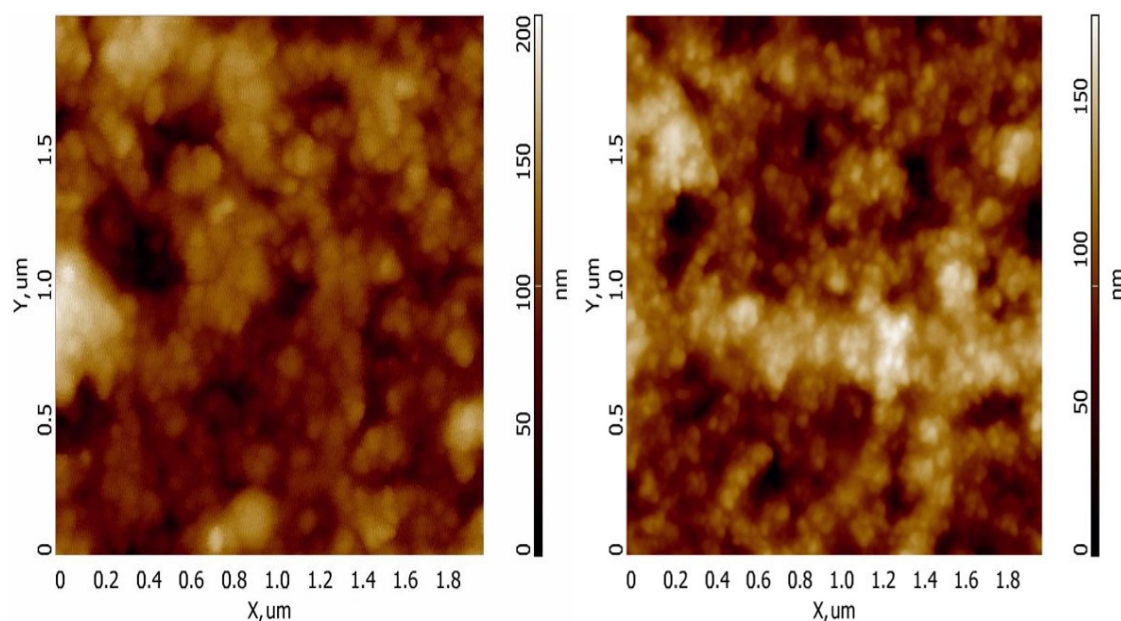


Figura XXXVI: Imágenes de microscopía AFM de nanopartículas de óxido de iridio IrO_2 .

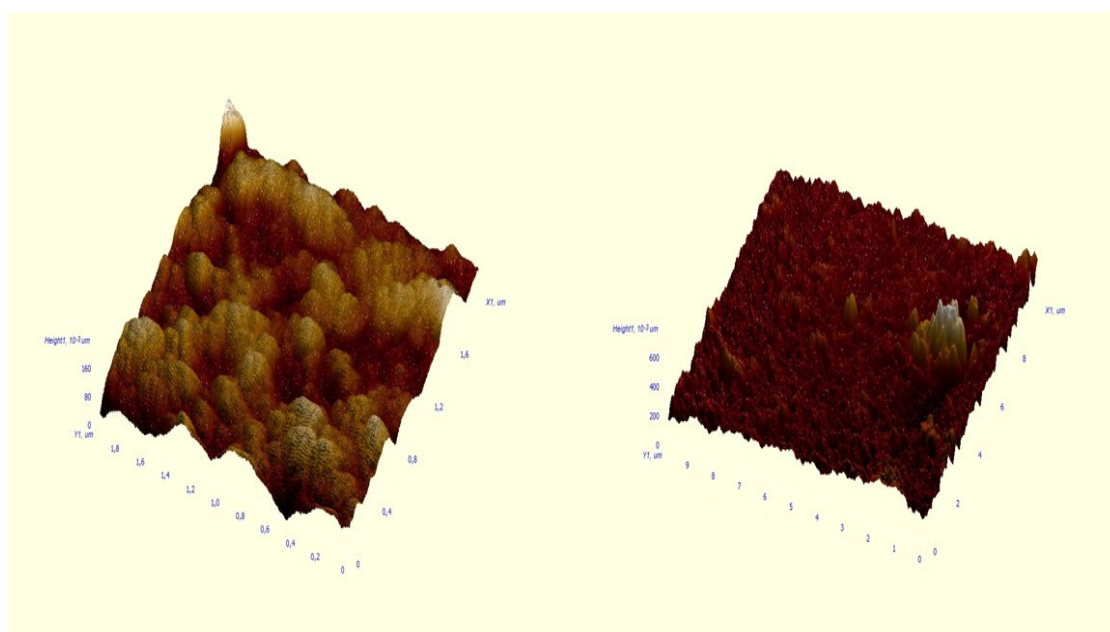


Figura XXXVII: Imágenes de microscopía AFM de nanopartículas de óxido de iridio IrO_2 en 3D.

El tamaño de nanopartícula se determinó mediante un análisis estadístico, obteniéndose un tamaño mínimo de nanopartícula $48,59nm$, un máximo de $167,96nm$ y una desviación estándar de $22,52$, que nos indica la dispersión de datos del tamaño de las nanopartículas, se puede observar en una parte del recubrimiento algunas aglomeraciones

cuyos tamaños superan el tamaño de nanopartícula, esto se debe a la técnica de recubrimiento usado.

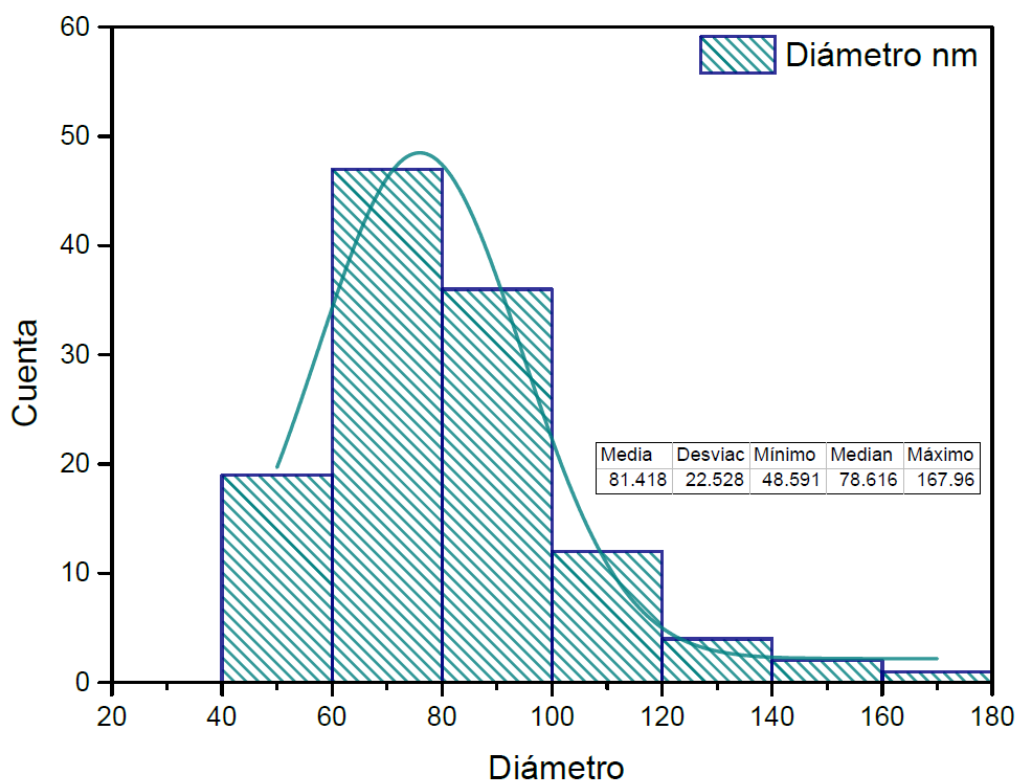


Figura XXXVIII: Distribución del tamaño de nanopartícula IrO_2 .

D. Caracterización Morfológica

Esta caracterización permite conocer la morfología de los materiales, partículas y otros objetos a diferentes escalas, desde un tamaño macroscópico hasta nanométrico, de los diferentes métodos y equipos que existen para esta caracterización se utilizó el microscopio de barrido electrónico (SEM) SEM Zeiss EVO-10, que se tiene en el laboratorio del centro para el desarrollo de materiales avanzados y nanotecnología (CEMAT).

1) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para conocer la morfología de las estructuras de óxido de iridio sobre titanio, es necesario recurrir a la microscopía electrónica de barrido, con ayuda del equipo SEM Zeiss EVO-10 se observa las estructuras de superficie de la muestra. Se puede observar tanto la estructura morfológica del óxido de iridio obtenido como su tamaño, destacando la

presencia de nanopartículas cuyos puntos de color blanco nos indica la distribución espacial de cada una de ellas, debido a la resolución del microscopio solo se puede ver hasta cierto tamaño.

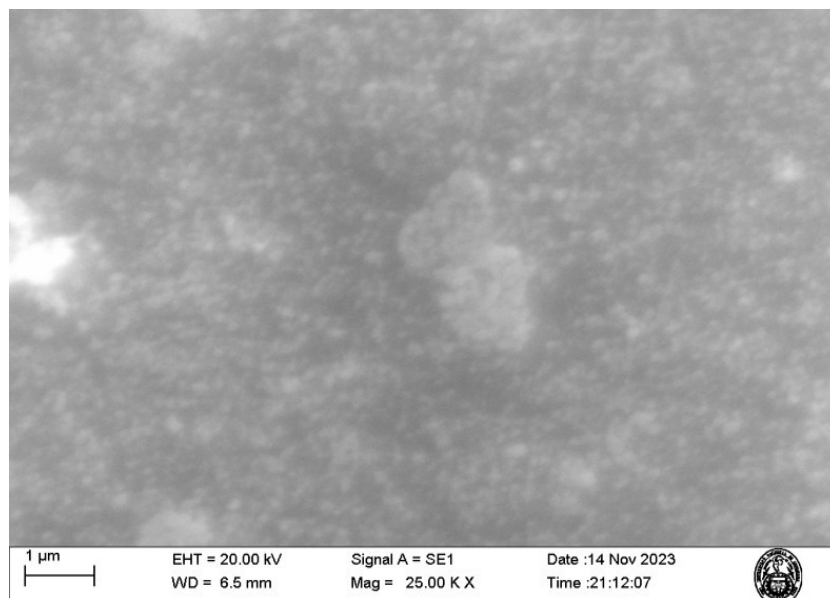


Figura XXXIX: Micrografía SEM de nanopartícula IrO_2 a una resolución de 1µm.

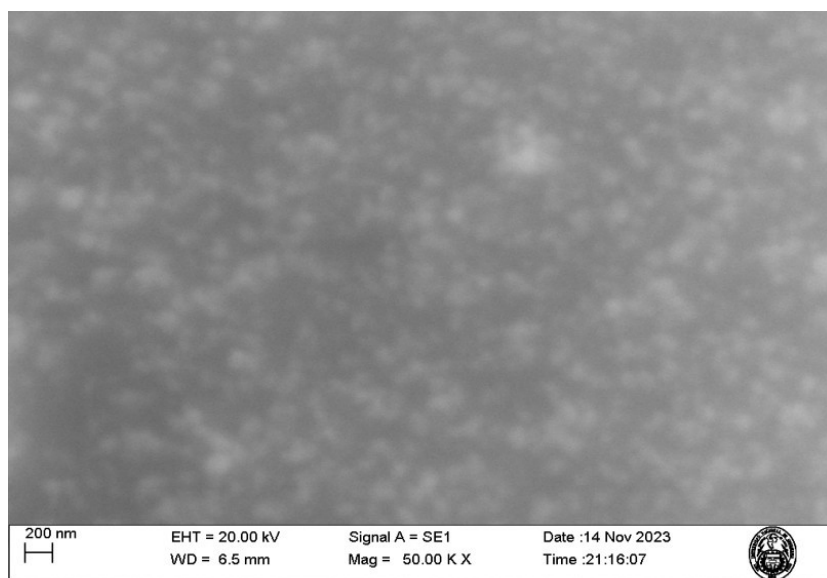


Figura XL: Micrografía SEM de nanopartícula IrO_2 a una resolución de 200nm.

2) Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Para conocer la composición porcentual de los elementos presentes en los electrodos de IrO₂/Ti fabricados en película delgada por la técnica de rociado pirolítico, se recurre a la caracterización por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.

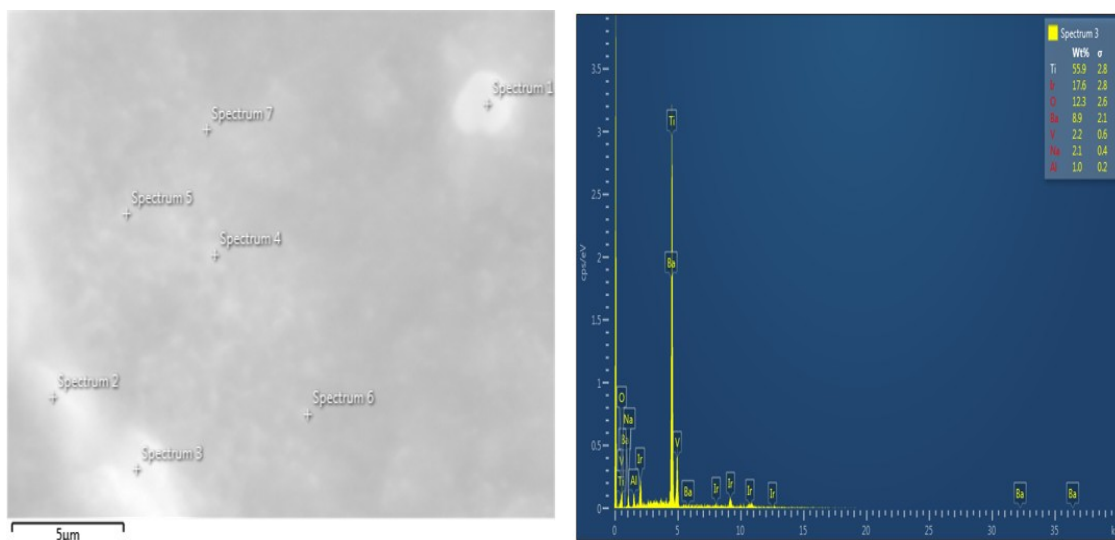


Figura XLI: Espectro EDS tomados en diferentes puntos del electrodo donde se observa el porcentaje de elementos presentes para este punto se observa 17,6% de iridio.

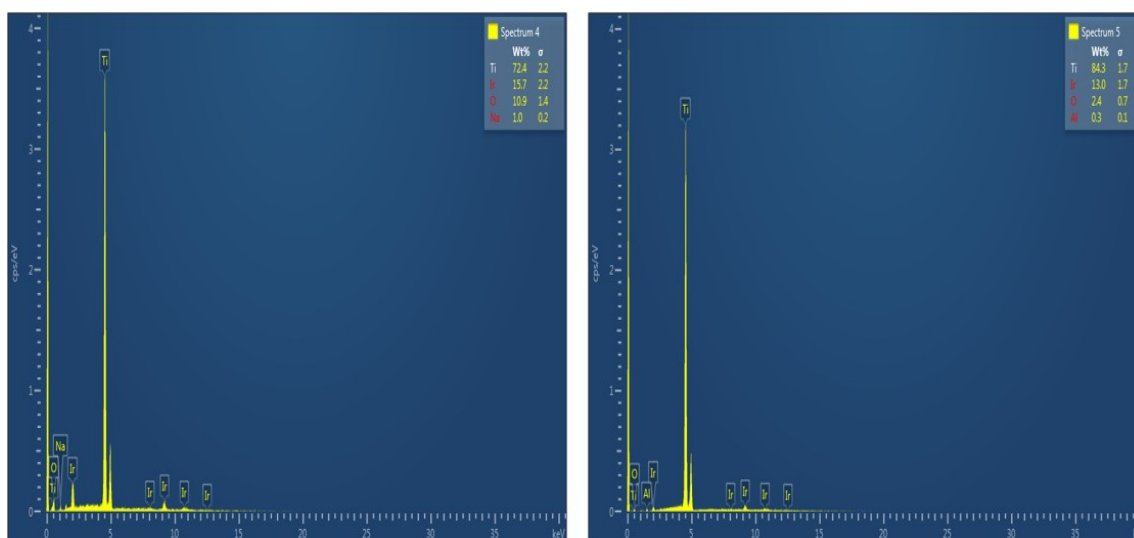


Figura XLII: Espectro EDS tomados en los puntos 4 y 5 del electrodo muestra 15,7% y 13,0% de iridio presente en cada punto respectivamente.

El espectro indica un mayor porcentaje de titanio, ya que se utiliza como sustrato, además se puede observar un mayor porcentaje de iridio en los puntos 3, 4, 5 sobre dicho sustrato, esto indica que se tiene un recubrimiento con el elemento deseado.

E. Medidas de producción de dióxido de cloro

El dióxido de cloro producido por electrolisis fue recibido en agua, para conocer la concentración de esta solución se midió con un sensor de dióxido de cloro, cuyos resultados se presentan en la siguiente figura XLIII, estas medidas se realizaron para diferentes volúmenes desde 1L, 5L y 10L, se utilizó un sensor de marca JUMO cuyo rango de medida está entre 0 – 20ppm.

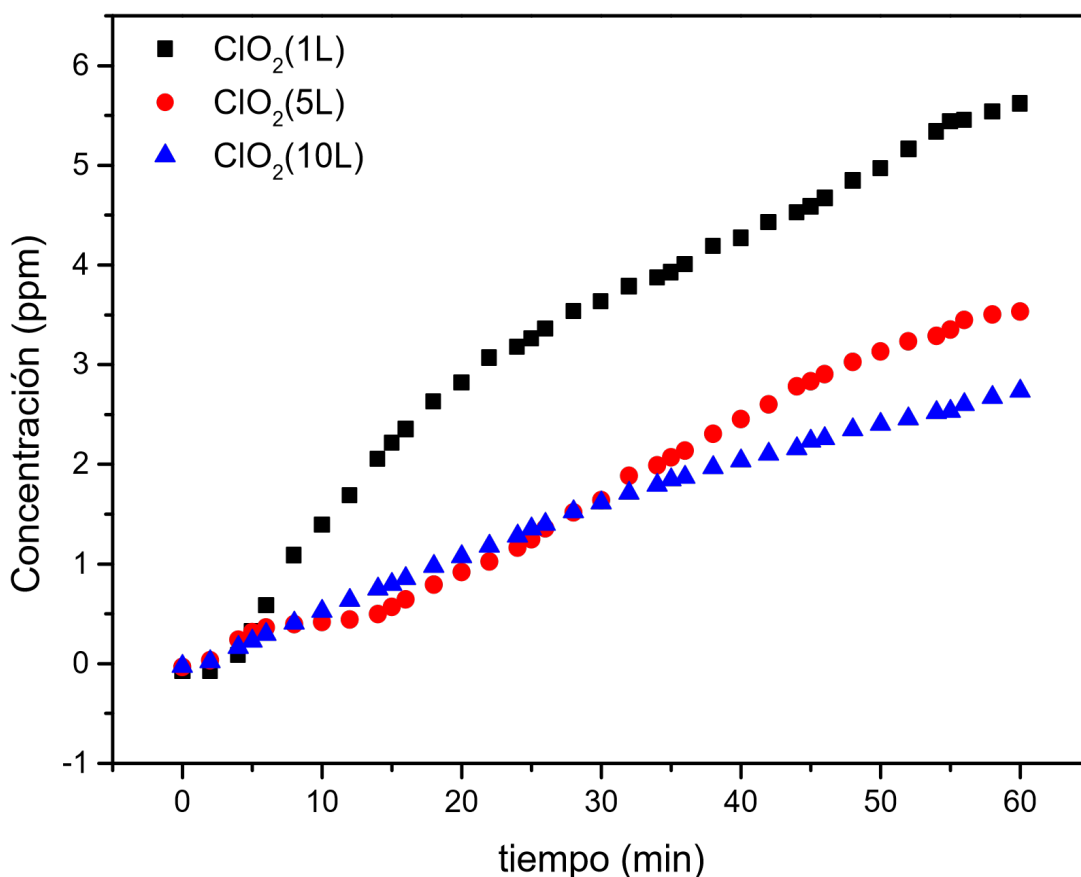


Figura XLIII: Concentración de dióxido de cloro en 1L, 5L y 10L de agua medidos durante 1 hora.

Se puede observar el cambio en la concentración de ClO₂ en 1L de agua es más rápido en comparación con el de 10L, además a medida que el volumen de agua donde

se recibe el dióxido de cloro es más grande el comportamiento de la concentración de ClO_2 se hace más lineal esto hace que la disolución del dióxido de cloro es mejor.

Además, con el reactor se recoge en 10L de agua durante 1h, una concentración de 2,7369ppm de dióxido de cloro disuelto, esta concentración según la tabla III y IV es más que suficiente para desinfectar este volumen agua, ya que para 1L se necesita una concentración menor a 0,8ppm.

V. Conclusiones

Luego de realizar la síntesis y caracterizaciones de las nanopartículas de óxido de iridio, fabricación del electrodo y producir dióxido de cloro, se concluye que:

- Se obtuvo nanopartículas de óxido de iridio IrO_2 cuyos tamaños determinados por dispersión dinámica de luz (DLS) dan un radio hidrodinámico en promedio de 49nm , al ser caracterizadas por espectroscopia UV visible, estas nanopartículas tienen un pico de absorbancia en 580nm de longitud de onda de la luz.
- Se lograron fabricar electrodos de IrO_2 nanoestructurado utilizando substratos de titanio por la técnica de recubrimiento de rociado pirolítico, esta es una de las técnicas baratas y sencillas de usar, ya que los electrodos fabricados muestran un recubrimiento en toda la superficie del substrato.
- Los patrones de difracción muestran cuatro picos de difracción característicos de IrO_2 , por espectroscopía Raman se observa dos modos de vibración que confirma la formación de los cristales de óxido de iridio, en la microscopía de fuerza atómica se observa el tamaño de las nanopartículas alrededor $48,59 - 167,96\text{nm}$, además se verifica por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) el porcentaje de elementos presentes en electrodo.
- Se diseñó y fabricó el reactor para dióxido de cloro con un material acrílico y electrodos de platino recubierto sobre titanio y óxido de iridio sobre titanio, además se usó una membrana de intercambio protónico.
- Se midió la concentración de dióxido de cloro con un sensor JUMO donde su rango de medida es de 0 a 20ppm , de manera que a un mayor volumen de agua donde se recoge el dióxido de cloro, el comportamiento se hace más lineal, el dióxido de cloro producido es de un 99% de pureza.

VI. Referencias bibliográficas

- [1] OjoPúblico, «Banco Mundial advierte que el 50% de peruanos no tiene acceso a agua segura». [En línea]. Disponible en: <https://ojo-publico.com/derechos-humanos/salud/banco-mundial-el-50-peruanos-no-tiene-acceso-agua-segura>
- [2] «Perú registra más de 3 mil áreas afectadas por contaminación petrolera: Loreto, Amazonas, Ucayali y Pasco están en alto riesgo», Infobae. [En línea]. Disponible en: <https://www.infobae.com/peru/2024/05/16/peru-registra-mas-de-3-mil-areas-afectadas-por-contaminacion-petrolera-loreto-amazonas-ucayali-y-pasco-estan-en-alto-riesgo/>
- [3] F. Scarpelli, N. Godbert, A. Crispini, y I. Aiello, «Nanostructured iridium oxide: State of the art», *Inorganics*, vol. 10, n.º 8, p. 115, 2022.
- [4] S. Vesta, «JP Minerals».
- [5] T. Arikawa, Y. Takasu, Y. Murakami, K. Asakura, y Y. Iwasawa, «Characterization of the structure of RuO₂- IrO₂/Ti electrodes by EXAFS», *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n.º 19, pp. 3736-3741, 1998.
- [6] A. Hassanien y A. A. Akl, «Crystal imperfections and Mott parameters of sprayed nanostructure IrO₂ thin films», *Phys. B Condens. Matter*, vol. 473, pp. 11-19, 2015.
- [7] F. Bizzotto, J. Quinson, J. Schröder, A. Zana, y M. Arenz, «Surfactant-free colloidal strategies for highly dispersed and active supported IrO₂ catalysts: Synthesis and performance evaluation for the oxygen evolution reaction», *J. Catal.*, vol. 401, pp. 54-62, 2021.
- [8] D. Takimoto *et al.*, «Synthesis and oxygen electrocatalysis of iridium oxide nanosheets», *Electrocatalysis*, vol. 8, pp. 144-150, 2017.
- [9] R. Chen, Y. Huang, Y. Liang, D. Tsai, y K.-K. Tiong, «Growth and characterization of iridium dioxide nanorods», *J. Alloys Compd.*, vol. 383, n.º 1-2, pp. 273-276, 2004.

- [10]C. M. Nguyen, S. Rao, J.-C. Chiao, H. Cao, A. Li, y Y. B. Peng, «Miniature neurotransmitter sensors featured with iridium oxide nanorods», en *SENSORS, 2014 IEEE*, IEEE, 2014, pp. 1869-1872.
- [11]C. M. Nguyen, I. Gurung, H. Cao, S. Rao, y J.-C. Chiao, «Fabrication of pH-sensing iridium oxide nanotubes on patterned electrodes using anodic aluminum oxide nanotemplate», en *SENSORS, 2013 IEEE*, IEEE, 2013, pp. 1-4.
- [12]Y. Lee *et al.*, «Growth of highly single crystalline IrO₂ nanowires and their electrochemical applications», *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n.º 34, pp. 18550-18556, 2012.
- [13]Y. Tao *et al.*, «Remarkable suppression of lattice thermal conductivity by electron-phonon scattering in iridium dioxide nanowires», *Mater. Today Phys.*, vol. 21, p. 100517, 2021.
- [14]E. Ortel, T. Reier, P. Strasser, y R. Kraehnert, «Mesoporous IrO₂ films templated by PEO-PB-PEO block-copolymers: self-assembly, crystallization behavior, and electrocatalytic performance», *Chem. Mater.*, vol. 23, n.º 13, pp. 3201-3209, 2011.
- [15]J. Hu *et al.*, «Electrodeposition of highly ordered macroporous iridium oxide through self-assembled colloidal templates», *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n.º 23, pp. 3855-3858, 2009.
- [16]R.-S. Chen *et al.*, «Growth of well aligned IrO₂ nanotubes on LiTaO₃ (012) substrate», *Chem. Mater.*, vol. 16, n.º 12, pp. 2457-2462, 2004.
- [17]K. M. Peña Gutiérrez, «Obtención y caracterización de alcóxidos a partir de precursores de titanio para síntesis de TiO₂», 2008.
- [18]A. R. Ruiz Hernández *et al.*, «Síntesis de nanoestructuras de carbono mediante la Técnica de Deposición Química de Vapores: Una revisión general», *TIP Rev. Espec. En Cienc. Quím.-Biológicas*, vol. 24, 2021.
- [19]J. Quinson, «Iridium and IrO_x nanoparticles: an overview and review of syntheses and applications», *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 303, p. 102643, 2022.

- [20]A. Goel y S. Sharma, «Synthesis of colloidal iridium nanoparticles and their role as catalyst in homogeneous catalysis—an approach to green chemistry», *Chem. Phytopotentials Health Energy Environ. Perspect.*, pp. 357-361, 2012.
- [21]Y. Sato, «Characterization of thermally oxidized iridium oxide films», *Vacuum*, vol. 41, n.º 4-6, pp. 1198-1200, 1990.
- [22]K. Y. K. Yamanaka, «The electrochemical behavior of anodically electrodeposited iridium oxide films and the reliability of transmittance variable cells», *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, n.º 6R, p. 1285, 1991.
- [23]S. Hackwood, A. Dayem, y G. Beni, «Amorphous-nonmetal—to—crystalline-metal transition in electrochromic iridium oxide films», *Phys. Rev. B*, vol. 26, n.º 2, p. 471, 1982.
- [24]K. Yamanaka, «Anodically electrodeposited iridium oxide films (AEIROF) from alkaline solutions for electrochromic display devices», *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, n.º 4R, p. 632, 1989.
- [25]P. Patil, R. Kaware, y S. Sadale, «Effect of substrate temperature on electrochromic properties of spray-deposited Ir-oxide thin films», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 249, n.º 1-4, pp. 367-374, 2005.
- [26]L. A. Sánchez Rodas, «Nanorods de ZnO obtenidos a partir de semillas fabricadas por Spray Pyrolysis y Spray Gel: influencia de los parámetros de depósito en las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y actividad fotocatalítica», 2015.
- [27]J. Rodríguez, R. J. Candal, J. Solís, W. Estrada, y M. A. Blesa, «El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones», *Sol. Safe Water*, vol. 9, pp. 135-152, 2005.
- [28]J. P. Vicuña-Reyes, J. Luh, y B. J. Mariñas, «Inactivation of *Mycobacterium avium* with chlorine dioxide», *Water Res.*, vol. 42, n.º 6-7, pp. 1531-1538, 2008.
- [29]K. C. Pillai, T. O. Kwon, B. B. Park, y I. S. Moon, «Studies on process parameters for chlorine dioxide production using IrO₂ anode in an un-divided electrochemical cell», *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, n.º 2-3, pp. 812-819, 2009.
- [30]R. G. Compton y C. E. Banks, *Understanding voltammetry*. World Scientific, 2018.

- [31] Hazardous, «Hazardous Materials Table, Special Provisions, Hazardous Materials Communications, Emergency Response Information, and Training Requirements. Purpose and use of hazardous materials table», *Title 49 Code Fed. Regul.*, vol. 109-274, pp. 169-201, 2003.
- [32] W.-D. Oh, Z. Dong, y T.-T. Lim, «Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 194, pp. 169-201, 2016.
- [33] C. P. Chauret, C. Z. Radziminski, M. Lepuil, R. Creason, y R. C. Andrews, «Chlorine dioxide inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts and bacterial spore indicators», *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 67, n.º 7, pp. 2993-3001, 2001.
- [34] D. Pacific, «Chlorine Dioxide».
- [35] O. C. Corporation, «Sodium Chlorite Laboratory Preparations of Chlorine Dioxide Solutions», *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 1, n.º 1, 2019.
- [36] B. R. Deshwal y H. K. Lee, «Manufacture of chlorine dioxide from sodium chlorite: Process chemistry», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 11, n.º 1, pp. 125-136, 2005.
- [37] F. R. Quirós, «Tratamiento de desinfección del agua potable», *Editor. Canal Educa*, p. 132, 2005.
- [38] A. Rice, «APHA Method 4500-ClO₂: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater», *Water Sci. Technol.*, vol. 3, n.º 23, pp. 406-419, 2017.
- [39] A. T. Palin, «The determination of free and combined chlorine in water by the use of diethyl-p-phenylene diamine», *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 49, n.º 7, pp. 873-880, 1957.
- [40] I. O. for Standardization (ISO), «Water Quality: Determination of Free Chlorine and Total Chlorine. Part 2: Colorimetric Method using N,N- diethyl-1,4-Phenylenediamine, for Routine Control Purposes», *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 1, n.º 1, 1985.
- [41] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, y J. L. Dempsey, «A practical beginner's guide to cyclic voltammetry», *J. Chem. Educ.*, vol. 95, n.º 2, pp. 197-206, 2018.

- [42]Libretexts, «Métodos voltamétricos y amperométricos». [En línea]. Disponible en: https://espanol.libretexts.org/Quimica/Quimica_Analitica/Harvey/metodos_electroquimicos/Metodos_voltametricos_y_amperometricos
- [43]D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, y others, *Principios de análisis instrumental*, vol. 5. McGraw-Hill Madrid, 2001.
- [44]Khan Academy, «Espectroscopía: la interacción de la luz y la materia». [En línea]. Disponible en: <https://es.khanacademy.org/science/ap-chemistry/electronic-structure-of-atoms-ap/bohr-model-hydrogen-ap/a/spectroscopy-interaction-of-light-and-matter>
- [45]M. Khalil, S. Wang, J. Yu, R. L. Lee, y N. Liu, «Electrodeposition of iridium oxide nanoparticles for pH sensing electrodes», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n.º 9, p. B485, 2016.
- [46]Español.libretexts, «Espectroscopia ultravioleta y visible».
- [47]C. Beliciu y C. Moraru, «Effect of solvent and temperature on the size distribution of casein micelles measured by dynamic light scattering», *J. Dairy Sci.*, vol. 92, n.º 5, pp. 1829-1839, 2009.
- [48]J. G. Cabrera Sotelo, «Síntesis y caracterización de nanoestructuras 1D de TiO₂ obtenidas por el método hidrotermal para la descontaminación fotocatalítica del agua», 2015.
- [49]F. Giudice, «Caracterización estructural de liposomas y su interacción con moléculas anfífilas de interés farmacológico », PhD Thesis, 2016.
- [50]A. Korotcov, H.-P. Hsu, Y.-S. Huang, y D.-S. Tsai, «Raman scattering characterization of well-aligned IrO₂ nanocrystals grown on sapphire substrates via reactive sputtering», *J. Raman Spectrosc. Int. J. Orig. Work Asp. Raman Spectrosc. High. Order Process. Also Brillouin Rayleigh Scatt.*, vol. 37, n.º 12, pp. 1411-1415, 2006.
- [51]A. V. Korotcov, Y.-S. Huang, K.-K. Tiong, y D.-S. Tsai, «Raman scattering characterization of well-aligned RuO₂ and IrO₂ nanocrystals», *J. Raman Spectrosc. Int. J. Orig. Work Asp. Raman Spectrosc. High. Order Process. Also Brillouin Rayleigh Scatt.*, vol. 38, n.º 6, pp. 737-749, 2007.

- [52]A. S. Altowyan, M. Shaban, K. Abdelkarem, y A. M. El Sayed, «The influence of electrode thickness on the structure and water splitting performance of iridium oxide nanostructured films», *Nanomaterials*, vol. 12, n.º 19, p. 3272, 2022.
- [53]B. A. Paez-Sierra y D. M. Marulanda Cardona, «Nanofotónica en el análisis de biocombustibles», *Ingeniare Rev. Chil. Ing.*, vol. 26, n.º 2, pp. 241-251, 2018.
- [54]R. R. Jones, D. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, y V. K. Valev, «Raman techniques: fundamentals and frontiers», *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 14, pp. 1-34, 2019.
- [55]D. A. Long, *The raman effect*. John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [56]R. S. Das y Y. Agrawal, «Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications», *Vib. Spectrosc.*, vol. 57, n.º 2, pp. 163-176, 2011.
- [57]P. Graves y D. Gardiner, «Practical raman spectroscopy», *Springer*, vol. 10, pp. 978-3, 1989.
- [58]D. Wolverson, «Raman spectroscopy», en *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*, Elsevier, 2008, pp. 249-288.
- [59]R. W. Boyd, Z. Shi, y I. De Leon, «The third-order nonlinear optical susceptibility of gold», *Opt. Commun.*, vol. 326, pp. 74-79, 2014.
- [60]L. de investigaciones en nanociencia y nanotecnología, «Difracción de rayos X».
- [61]C. Humphreys, «The significance of Bragg's law in electron diffraction and microscopy, and Bragg's second law», *Acta Crystallogr. A*, vol. 69, n.º 1, pp. 45-50, 2013.
- [62]J. I. Goldstein *et al.*, «Scanning electron microscope (SEM) instrumentation», *Scanning Electron Microsc. X-Ray Microanal.*, pp. 65-91, 2018.
- [63]H. Leamy, «Charge collection scanning electron microscopy», *J. Appl. Phys.*, vol. 53, n.º 6, pp. R51-R80, 1982.
- [64]kenhdaotao, «kenhdaotao».
- [65]C. Binns, *Introduction to nanoscience and nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2021.
- [66]H. Bruus, *Introduction to nanotechnology*. Department of Micro and Nanotechnology, Technical University of Denmark, 2004.
- [67]Azonano, «An Introduction to Non-Contact Mode AFM Under Ambient Atmosphere».

- [68] K. Chandrasekara Pillai, T. O. Kwon, B. B. Park, y I. S. Moon, «Using RuO₂ anode for chlorine dioxide production in an un-divided electrochemical cell», *Water Sci. Technol.*, vol. 61, n.º 8, pp. 2151-2160, 2010.
- [69] Y. Zhao, E. A. Hernandez-Pagan, N. M. Vargas-Barbosa, J. L. Dysart, y T. E. Mallouk, «A high yield synthesis of ligand-free iridium oxide nanoparticles with high electrocatalytic activity», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, n.º 5, pp. 402-406, 2011.