



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**Comportamiento electroquímico del ion Ag (I) sobre electrodo de Pt en
Cloruro de 1-Butil-3 Metil-Imidazolio (BMIMCl) entre 343-363 K**

Autor: Diego Sanz de Paz

Tutor: Enrique Barrado

ÍNDICE

1. RESUMEN/ABSTRACT	3
2. INTRODUCCIÓN	3
3. EQUIPAMIENTOS Y REACTIVOS	6
3.1. Equipos	6
3.2. Celda de trabajo	6
3.3. Electroodos	6
3.4. Reactivos	6
3.5. Procedimiento y objetivos	7
4. RESULTADOS	8
4.1. Campo de electroactividad del electrodo de Pt en BMIMCl	8
4.2. Campo de electroactividad del electrodo de Ag en BMIMCl	8
4.3. Estudio cualitativo de los sistemas de la Plata	9
4.4. Estudio cuantitativo del sistema Ag (I)/Ag (0)	10
4.4.1. Voltamperometría de onda cuadrada	10
4.4.2. Voltamperometría cíclica	11
4.4.3. Convolución de los voltamperogramas	13
4.4.4. Cronopotenciometría	15
4.4.5. Cronoamperometría	16
4.4.5.1. Nucleación	16
4.5. Resumen de resultados	17
5. CONCLUSIONES	18
6. REFERENCIAS	19

Diego Sanz de Paz

Tutor: E. Barrado.

QUIANE/Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Paseo de Belén 7. 47011. Valladolid. ebarrado@qa.uva.es

Resumen

En este trabajo se investiga la reducción electroquímica sobre electrodo de Pt del ion Ag (I) disuelto en el líquido iónico Cloruro de 1-Butil-3-Metil-Imidazolio (BMIMCl), a temperaturas comprendidas entre 343 y 363 K, utilizando las técnicas de voltamperometría de onda cuadrada (SWV), voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría convolutiva de potencial (CPSV), cronoamperometría (CA) y cronopotenciometría (CP).

La reducción de Ag (I) a Ag (0) tiene lugar mediante un proceso reversible o cuasi-reversible (dependiendo de las condiciones de trabajo), produciéndose el intercambio electrónico entre una especie soluble y otra insoluble, sin que existan reacciones químicas acopladas a la etapa de transferencia de carga, ni fenómenos de adsorción. Se ha determinado el coeficiente de difusión (D) mediante CV, CPSV, CP y CA.

La nucleación y el crecimiento cristalino juegan un papel importante en la electrodeposición de Ag metálica sobre Pt.

Abstract

Electrochemical reduction of Ag (I) at platinum electrodes in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl) at 343-363 K, has been studied by square wave voltammetry (SWV), cyclic voltammetry (CV), convolutive potential sweep voltammetry (CPSV), chronoamperometry (CA), and chronopotentiometry (CP).

The electro-reduction of Ag (I) to Ag (0) takes place in a reversible or quasi-reversible electrochemical mode, depending on the work conditions. Interchange of the electron was between soluble and insoluble species, there are not chemical reactions coupling to the charge transfer step, neither adsorption process.

The diffusion coefficient (D) has been calculated by CV, CPSV, CP and CA.

Nucleation and crystal growth plays an important role in the electrodeposition of metallic Ag onto the Pt surface.

Keywords: Silver, BMIMCl, Electrochemical behavior, Diffusion Coefficient, Nucleation

1.- INTRODUCCIÓN

El término de "líquido iónico" (IL) se usa para describir a un grupo de sales con un apreciable rango líquido (1). Si estas sales se encuentran fundidas a temperaturas menores que el punto de ebullición del agua, 373 K y son líquidas a temperatura ambiente, forman una nueva clase de líquidos, denominada líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs) (2,15). Estos compuestos formados por iones, están constituidos por cationes orgánicos (de naturaleza

aromática, con átomos de nitrógeno en el anillo) y aniones poliatómicos, orgánicos o inorgánicos, muy asimétricos y voluminosos, cuyas fuerzas atractivas catión-anión son más débiles que las que intervienen en sales iónicas convencionales (3). Pueden darse diferentes combinaciones de cationes y aniones, por lo que ha habido un aumento significativo en los estudios sobre el uso de los RTILs (4).

Los RTILs han sido reconocidos como disolventes “verdes” debido a su presión de vapor despreciable (se les puede considerar no volátiles), no inflamables, baja toxicidad, elevada estabilidad térmica y química, gran solubilidad de compuestos, amplia ventana electroquímica, alta polaridad y pureza. Las propiedades que hay que tener en cuenta a la hora de seleccionar un líquido iónico como disolvente son las siguientes (5,12):

-Densidad: se conoce el valor de la densidad de la mayoría de estos compuestos, en general todos tienen un valor superior a la del agua. Este valor de la densidad se puede variar fácilmente cambiando la longitud de las cadenas unidas al anillo de imidazol, ya que ambas magnitudes son inversamente proporcionales: a medida que crece la cadena, el valor de la densidad disminuye.

-Viscosidad: afecta a la difusión de los solutos. Estos líquidos por propia naturaleza son más viscosos que otros disolventes convencionales, es difícil determinar cómo varía esta propiedad con la temperatura, aunque se sabe que está muy influida por ella. La viscosidad al igual que la densidad depende de la longitud de la cadena, aunque en este caso, de una manera directa; al aumentar la longitud de la cadena, aumenta el valor de la viscosidad.

-Punto de fusión: este valor establece la temperatura mínima a la cual puede usarse dicho líquido como disolvente.

-Estabilidad térmica: la descomposición térmica del líquido marca la temperatura máxima hasta la cual actúa como disolvente. Normalmente son tan estables térmicamente que las reacciones químicas se llevan a cabo a una temperatura

bastante inferior a dicho valor. La estabilidad térmica se establece como la temperatura a la cual se observa un cambio en el análisis termogravimétrico.

-Solubilidad: para tratar esta propiedad se tiene en cuenta la relación de polaridad entre el soluto y el disolvente. Los valores de solubilidad de la mayoría de estos líquidos se encuentran tabulados.

-Toxicidad: es muy pequeña debido a las bajas presiones de vapor, por ello estos disolventes se consideran una alternativa verde.

En este trabajo se usa como líquido iónico el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIMCl), cuyo peso molecular es de 174,67 g/mol. Este compuesto se sintetiza a partir de metilimidazol y clorobutano en exceso, asistido por microondas. Como disolvente puede usarse acetonitrilo, no siendo necesaria una posterior purificación (3). Entre las propiedades más significativas del BMIMCl cabe destacar que se trata de un sólido amarillo a temperatura ambiente, su punto de fusión es de 60-70 °C, presenta un punto de inflamación de 192 °C, es soluble en acetona, acetonitrilo, acetato de etilo, alcohol isopropílico, cloruro de metileno y agua a temperatura ambiente. Además, es inmiscible en hexano y tolueno. Existe en dos formas polimórficas que han sido investigadas por cristalografía de Rayos-X y a partir de él se sintetiza otro líquido iónico muy usado el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (5).

El comportamiento electroquímico de Ag (I) se ha estudiado para diferentes líquidos iónicos. P. He et. al. (6) estudiaron el comportamiento de AgBF₄

en el líquido iónico [BMIM][BF₄] (exhibe gran ventana electroquímica, > 4 V) realizando una voltamperometría cíclica para la reducción de la plata usando como electrodo de trabajo carbono vitrificado. Observan que el pico de reducción obtenido a potenciales más negativos iba aumentando, de lo que deducen que el pico catódico estaba relacionado con la formación de un depósito de plata en el electrodo de trabajo y el pico anódico estaba relacionado con la plata en un proceso de disolución. Además en los voltamperogramas observaban el “crossover” típico de procesos de nucleación y al realizar diferentes estudios (cronoamperometría) pusieron de manifiesto un modelo que implica nucleación instantánea con crecimiento tridimensional de los núcleos (6).

Basile et al (7) estudiaron la reducción potencioestática de los iones plata con [C₄mpyr][TFSI] y [BMIM][BF₄]. A determinados potenciales (0,36, 0,32 y 0,1 V) en el electrodo de carbono vitrificado se produce un electrodepósito blanco de plata. La morfología de la electrodeposición de plata varía sustancialmente dependiendo del líquido iónico usado aunque el mecanismo de nucleación y crecimiento sea el mismo. La morfología del depósito logrado en el primer líquido iónico (figura de la parte superior) es extremadamente uniforme que consta de una etapa subyacente lleno de pequeños cristallitos (de 100 nm de diámetro), con el depósito más grande de vez en cuando. Este tipo de depósito uniforme y homogéneo puede ser de uso potencial en procesos industriales de chapado de plata (7).

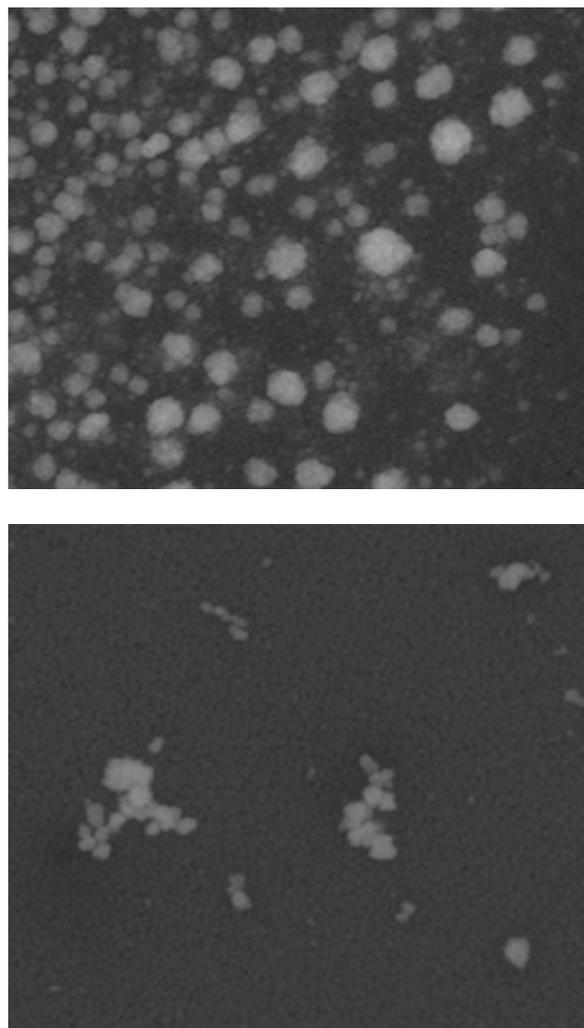


Figura 1.- Diferentes electrodepósitos de plata en líquidos iónicos distintos; la figura superior en [BMIM] [BF₄] y la figura inferior en [C₄mpyr][TFSI]

También se realizaron estudios de difracción de rayos X para determinar si la morfología de los depósitos se relaciona con cualquier orientación cristalográfica preferida para las partículas de plata. La fabricación de películas de plata con diferente orientación cristalográfica puede ser beneficiosa para aplicaciones electrocatalíticas y sensores (10).

2.- EQUIPAMIENTO Y REACTIVOS

2.1 Equipos

-*Potenciostato*: El equipo usado para la adquisición de datos fue un potenciostato EG&G Par Model 273 A, controlado por un software PAR EG&G M270 4,6.

Los datos se han tratado con los siguientes programas informáticos:

- ✓ *Echem software PAR EG&G M270 4,6.*
- ✓ *COOL, Model 271*
- ✓ *Condecom 2000 CV System version 1.20 EG&G Instrument.*
- ✓ *Excel 2003.*

-*Termostato*: Tamson TC3.

-*Agitador magnético*: Agimatic selecta.

La Figura 2 muestra el puesto de trabajo con el equipamiento descrito.



Figura 2.- Equipamiento

2.2 Celda de trabajo

La celda electroquímica Metrohm 6.1415.150, es de vidrio Pirex, su capacidad es de 40,0 ml y consta de dos partes bien diferenciadas:

Cuerpo inferior: de forma acampanada, es la sección que alojará la disolución de estudio.

Cuerpo superior o tapa de celda Metrohm: consta de varios orificios, los cuales corresponden a los tres electrodos necesarios (electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contra-electrodo), el tubo de entrada para nitrógeno, que proporciona la atmósfera inerte.

2.3 Electroodos

Electrodo de pseudoreferencia: Como electrodo de referencia se usó un hilo de Plata. Frente a él están referidos todos los potenciales de este trabajo. Presenta una superficie de 27,67 mm²

Contra-electrodo: Se utilizó un electrodo cilíndrico de Platino Amel Type 10 805 3019.

Electrodo de trabajo: Se trata de un electrodo de Platino, de 1 milímetro de diámetro, del que se sumergen 3-4 mm en la disolución.

La Figura 3 muestra un detalle de la celda y los electrodos empleados.

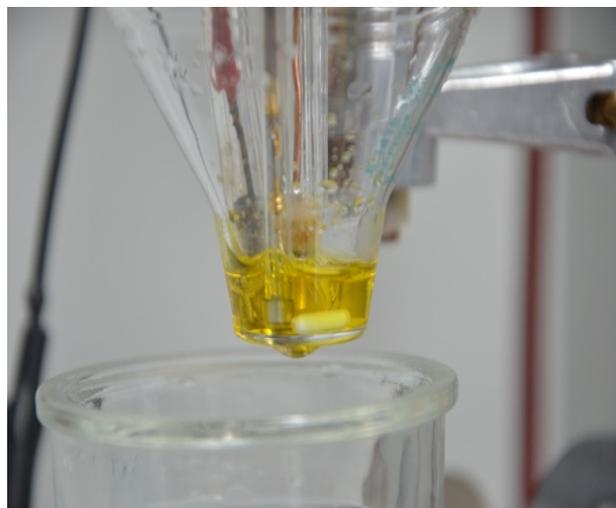


Figura. 3.- Celda, electrodos y disolución de Ag (I) en BMIMCl

2.4 Reactivos

AgCl: Carlo Erba Rf 99%, Cas: 47605.

BMIMCl: Aldrich 95%, de peso molecular 174,67 g/mol, CAS: 79917-90-1.

En cuanto a los reactivos, todos ellos son almacenados a temperatura ambiente.

Para poder calcular la concentración de Ag (I) en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, debemos tener en cuenta la variación de la densidad del BMIMCl (ρ , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) con la Temperatura (K), lo que se ha utilizado la ecuación

$$\rho = 1.2452 - 0.0005490 T$$

Basada en los datos suministrados por Bermejo (8), ver Figura 4 y los encontrados en la bibliografía, He et al. (9).

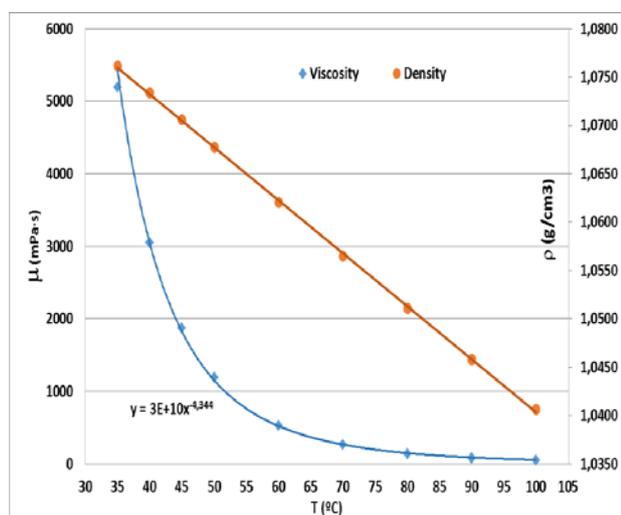


Figura 4.- Variación de la densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y la viscosidad ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) del BMIMCl con la Temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

2.5 Procedimientos y objetivos

Una vez preparada la disolución de AgCl en BMIMCl se cierra la célula y se coloca en cada orificio de la tapa los tres electrodos y también la salida del nitrógeno. Se hace burbujear nitrógeno seco (Alphagaz N_2 (I), Air liquide) durante 10 minutos aproximadamente a través de la disolución para asegurar la ausencia de oxígeno y para agitar la disolución entre las experiencias. Los electrodos se conectaron a través de cables al potenciostato. Todos los datos fueron obtenidos

en estas condiciones, no es necesario mantener la célula y los reactivos dentro de la cámara de guantes ya que las temperaturas utilizadas experimentalmente son elevadas y consideramos que no va a ver agua presente en el medio. El oxígeno del aire también se disuelve fácilmente en los líquidos iónicos y además es una interferencia ya que se trata de una especie electroactiva, por lo que se requiere su eliminación antes de cualquier medición electroquímica, lo que se consigue, como se ha indicado, mediante el burbujeo de nitrógeno.

Posteriormente se realizan las diferentes técnicas que se usan para el cálculo del coeficiente de difusión de Ag (I) y antes de todo ello obtener los voltamperogramas para el BMIMCl sin añadir AgCl para comprobar cómo se comporta el medio. Hay que tener especial cuidado en la colocación de los diferentes electrodos en la celda de trabajo, colocando cada uno de ellos en el lugar que corresponde. Después de cada medida es fundamental la limpieza del electrodo teniendo en cuenta que se necesita un tiempo para recuperar las condiciones iniciales de trabajo.

El objetivo científico de este trabajo es familiarizarse con la utilización de líquidos iónicos para realizar un estudio electroquímico del ion Ag (I), además de un estudio del sistema Ag (I)/Ag (0) con vistas a su posible uso como electrodo de referencia y el empleo de otras técnicas electroanalíticas como voltamperometría de onda cuadrada (SWV), voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría convolutiva de potencial (CPSV), cronoamperometría (CA) y cronopotenciometría (CP). Y a partir de estas técnicas calcular el coeficiente de difusión de Ag

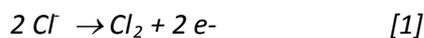
(I) y el estudio del mecanismo de nucleación de Ag en el electrodo de Pt.

3.- RESULTADOS

3.1. Campo de electroactividad del electrodo de Pt en BMIMCl

Se prepara una celda compuesta por el electrodo de trabajo de Platino ($\phi = 1 \text{ mm}$, $l = 5 \text{ mm}$, $S = 16,49 \text{ mm}^2$), un hilo de plata como electrodo de pseudoreferencia y otro de platino como contraelectrodo. Se ponen en la celda 4,88 g de BMIMCl. Una vez cerrada, se pasa nitrógeno durante media hora, tiempo que se necesita también para que la temperatura alcance los 343,15 K. A continuación se realizan diversas voltamperometrías cíclicas para comprobar cómo se comporta el medio.

En la Figura 5 (línea azul) puede observarse que cuando se llega a 1,5 V (vs. Ag) comienza a aparecer una barrera que corresponde a la oxidación de cloruro a cloro:



sin que se observe con claridad el proceso contrario en el barrido catódico. A potenciales más negativos -1,5 V aparece también una barrera de reducción que debe corresponder al BMIM, según un proceso pendiente de esclarecer. Si el barrido anódico se prolonga hasta 2 V (línea roja), se genera cloro en el medio, con lo que en el barrido de vuelta se observa su reducción a cloruro y además aparece una señal no identificada cerca de 0 V. La especie reducida del BMIM también genera señales en el proceso de oxidación posterior.

Es decir que se dispone de una ventana electroquímica de 3 V, aproximadamente. La ventana es grande debido a que se utiliza como

electrodo de trabajo uno de platino, que va a ser inerte o inoxidable.

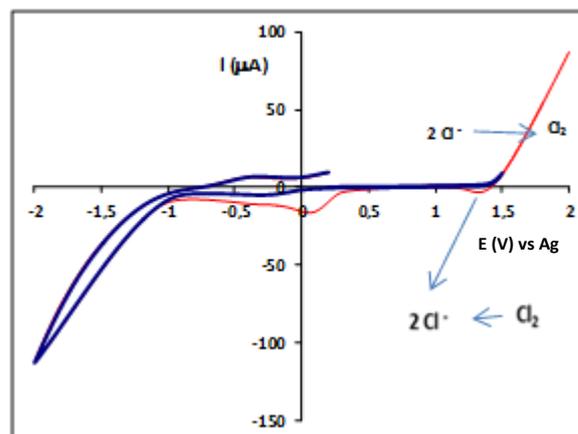
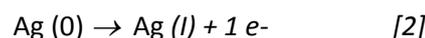


Figura 5.- Señales obtenidas con BMIMCl sobre electrodo de platino

3.2. Campo de electroactividad del electrodo de Ag en BMIMCl

Se cambia en el montaje descrito en el apartado anterior el electrodo de Pt por un electrodo de Ag ($\phi = 2 \text{ mm}$, $l = 5,5 \text{ mm}$, $S = 37,68 \text{ mm}^2$).

En la Figura 6 puede observarse que ahora aparece una señal en el barrido anódico a partir de 0,25 V (vs. Ag) que debe corresponder, por tanto a la oxidación del electrodo de trabajo:



observándose también el proceso contrario en el barrido catódico. En este caso se produciría la reducción:

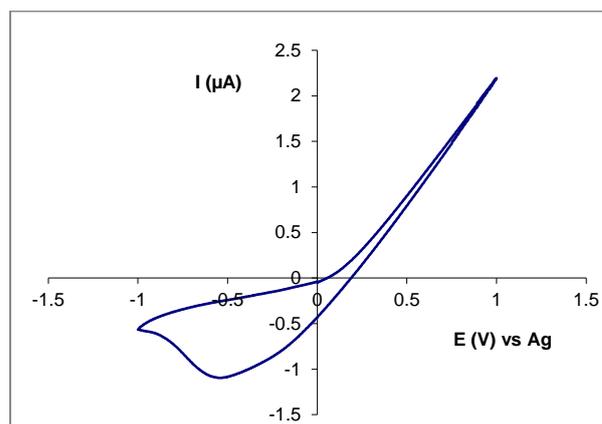


Figura 6.- Señales obtenidas con BMIMCl sobre electrodo de plata

Vemos que el campo de electroactividad se reduce considerablemente en la zona anódica en relación con el electrodo de Pt, ya que el electrodo metálico se oxida a 0,1-0,2 V (vs. Ag).

3.3 Estudio cualitativo de los sistemas de la Plata

Se preparó una disolución conteniendo 0,027 g de AgCl en 4.88 g de BMIMCl, lo que supone una concentración de $4,079 \cdot 10^{-5}$ mol.cm⁻³ de Ag. Se calcula que la densidad de la disolución a 343,15 K es de 1,0568 g. cm⁻³.

Con esta disolución se lleva a cabo una voltamperometría cíclica utilizando un hilo de Pt ($\phi = 1$ mm, $l = 5$ mm, $S = 16,49$ mm²) como electrodo de trabajo (Figura 7). Partiendo del potencial de circuito abierto (0,50 V), se barre hacia potenciales positivos, pudiendo observarse un pico de oxidación, que inicialmente debe corresponder al sistema $Ag(0) \rightarrow Ag(I) + 1 e^-$. Posteriormente se observaría la barrera de oxidación del medio, $2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2 e^-$ (no recogida en la figura).

Después barriendo hacia potenciales negativos, se va a observar un pico de reducción, que corresponde al sistema $Ag(I) + 1 e^- \rightarrow Ag(0)$

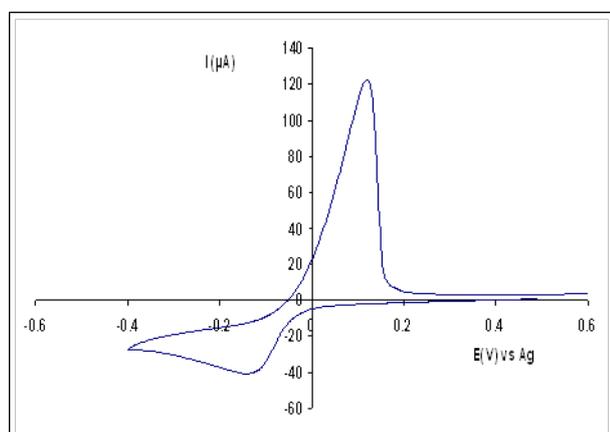


Figura 7.- Voltamperometría cíclica de una disolución de Ag (I) en BMIMCl. Electrodo de trabajo: Pt. Concentración de Ag (I) de $4,079 \cdot 10^{-5}$ mol.cm⁻³.

En reducción se observa una bajada brusca de la corriente hasta alcanzar un valor máximo, I_c , y disminución paulatina de la misma a potenciales más catódicos. Al invertir el sentido de la corriente la señal anódica presenta un aumento paulatino de la corriente hasta alcanzar un máximo al potencial de pico, presentando a continuación una caída brusca de la misma. La forma de las señales es por lo tanto la esperada para la formación/disolución de una fase sólida que permanece adherida al electrodo.

Cabe destacar también que dependiendo de la temperatura y las condiciones de trabajo puede observarse que la reducción de Ag (I) sobre Pt puede estar gobernada por fenómenos de nucleación, como se ve en el voltamperograma de la Figura 8, en el cual se aprecia el característico cruce entre las curvas de los barridos anódicos y catódicos, también conocido como "crossover".

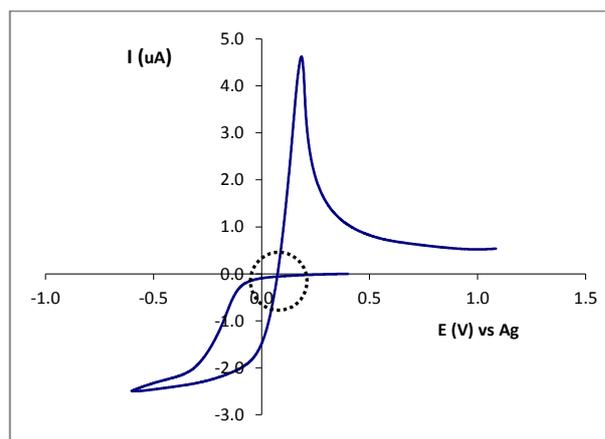


Figura 8.- Convolución de un voltamperograma de una disolución de Ag (I) con BMIMCl sobre un electrodo de platino a 363,15 K con proceso de nucleación. Concentración de Ag (I) de $4,037 \cdot 10^{-5}$ mol.cm⁻³.

La convolución de un voltamperograma cíclico permite evidenciar la cuasi-reversibilidad del

sistema o la existencia de nucleación, pero no permite su caracterización, para lo que se utilizará la cronoamperometría.

3.4 Estudio cuantitativo del sistema Ag (I)/Ag (0)

En este trabajo realizaremos un estudio del comportamiento del sistema Ag (I)/Ag (0) sobre electrodo de Pt en BMIMCl a temperaturas comprendidas entre 343 y 363 K. Como se deduce de los resultados anteriores se trata de un sistema soluble-insoluble. Para comprobar la asignación de los picos y el comportamiento del sistema, se han utilizado diversas técnicas SWV, CV, CPSV, CP y CA.

3.4.1 Voltamperometría de onda cuadrada

Esta técnica consiste en la aplicación de dos impulsos cuadrados de la misma amplitud y duración, pero de signos opuestos, a una variación continua de potencial en forma de rampa. La corriente diferencial resultante se calcula restando dos corrientes sucesivas medidas al final de cada impulso. Por lo tanto las corrientes capacitivas y residual se eliminan, aumentando la sensibilidad de la técnica.

Para una reacción reversible simple entre las especies en solución, la curva intensidad de corriente-potencial neta (I-E) debe tener la forma de campana de Gauss, ser simétrica con respecto al potencial de onda media (como la curva roja de la Fig. 9) y en las que la altura de pico es proporcional a la concentración de la especie electroactiva presente en la disolución (13,15).

En esas condiciones, la “anchura de pico medio”, $W_{1/2}$ (anchura del pico a la mitad del valor de la I_p)

está relacionada con el número de electrones intercambiados en el proceso según la expresión

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \quad [4]$$

En el caso de procesos cuasi-reversibles es posible aplicar la ecuación si se escogen adecuadamente las condiciones experimentales, más concretamente, en la zona en que puede relacionarse linealmente I_p con la raíz cuadrada de la frecuencia, ya que se observó una relación lineal en el rango de frecuencias Hz. En la Figura 9 puede observarse, en primer lugar, que la curva experimental obtenida a 10 Hz (zona en que se cumple la linealidad entre I_p y la raíz de la frecuencia, curva de color azul) tiene tendencia a ser gaussiana, aunque solo en la zona anterior al E_p . Este efecto continúa en el resto del espectro de frecuencias estudiadas, como se observa en la Figura 10.

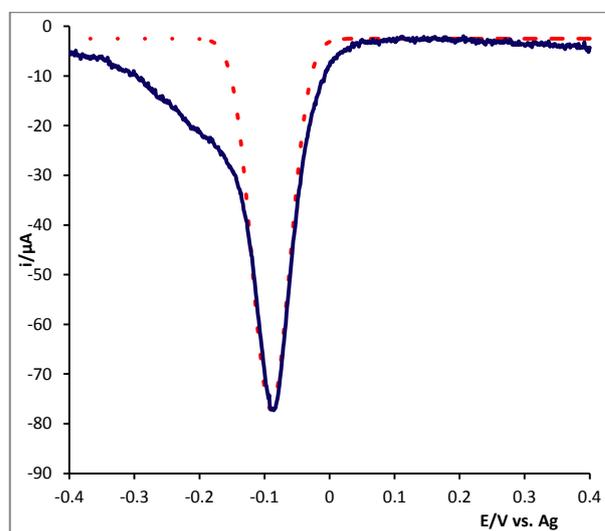


Figura 9.- SWV de una disolución conteniendo $4,037 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ de Ag (I) en BMIMCl a 10 Hz (azul) y superpuesta la curva simulada con una ecuación gaussiana.

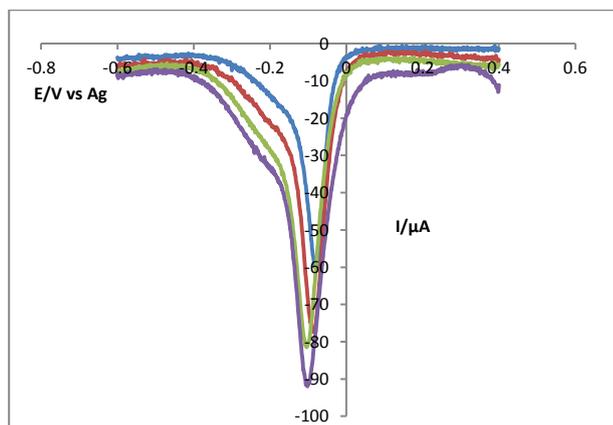
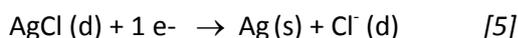


Figura 10.- Evolución de las SWV de la misma disolución con la frecuencia de la señal.

El objetivo de la onda cuadrada es determinar el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico. Teniendo en cuenta que estamos en el medio hay presentes iones Cl^- y que además se encuentran en exceso respecto del ion Ag (I) , consideramos el sistema:



De acuerdo con la ecuación [4] se obtuvo un valor de:

$$n = 1,2 \pm 0,1 \text{ electrones}$$

El redondeo a la unidad nos indica que se trata de un intercambio de un electrón, lo que confirma que se trata del sistema $\text{Ag (I)}/\text{Ag (0)}$.

3.4.2 Voltamperometría cíclica

En la Figura 11 se muestran ejemplos de los voltamperogramas obtenidos con una disolución de $\text{Ag (I)} 4,079 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ en BMIMCl utilizando como electrodo de trabajo un hilo de Pt, cuando se varía la velocidad de barrido entre 20 y 700 mV s^{-1} , a una temperatura de 343,15 K.

De la obtención y posterior tratamiento de los distintos parámetros de interés del gráfico se deducen los siguientes hechos:

- ✓ Los potenciales de pico anódico y catódico aumentan a medida que se aumenta la velocidad de barrido (ver Fig. 13)
- ✓ Como se ve en la Figura 12, la evolución de la intensidad de pico catódico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido presenta dos tramos lineales, lo que indica un cambio de reversibilidad del sistema.
- ✓ La relación I_a/I_c es siempre > 1 para cualquier velocidad de barrido y para cualquier temperatura de trabajo estudiada.

De todo ello se deduce que:

- El intercambio electrónico no se produce entre especies en disolución, ya que se produce entre un sistema soluble-insoluble relacionado con el sistema $\text{Ag (I)}/\text{Ag (0)}$.
- No existen reacciones químicas acopladas a la etapa de transferencia de carga, ni fenómenos de adsorción.
- A partir de una voltamperometría cíclica se puede obtener valores para el coeficiente de difusión de las especies Ag (I) .

No se trata de un sistema reversible, sino que su comportamiento depende de las condiciones experimentales. Para velocidades de barrido inferiores a 100 V s^{-1} su comportamiento es el esperado para un proceso controlado por difusión, mientras que para valores superiores los potenciales de pico se desplazan hacia valores más catódicos o anódicos, indicando que en estas condiciones la velocidad de transferencia de carga es significativamente menor que la de transferencia de masa. Indicando de nuevo un cambio de reversibilidad del sistema, que pasa de reversible a cuasi-reversible.

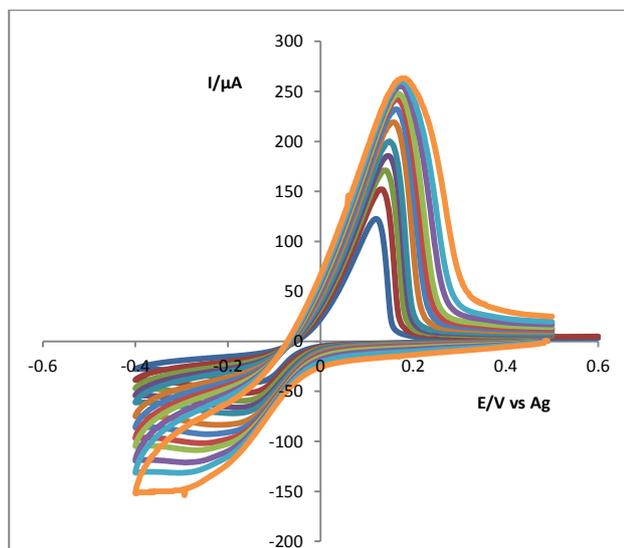


Figura 11.- Voltamperogramas cíclicos correspondientes al sistema Ag (I)/Ag (0) a diferentes velocidades de barrido (20 a 700 mV/s) sobre electrodo de Pt a una temperatura de 343,15 K, [Ag (I)]= 4,079.10⁻⁵ mol.cm⁻³

En la Figura 12 se ha representado, la variación de los potenciales de pico frente al logaritmo de la velocidad de barrido, de acuerdo con los valores que se han recogido en la Tabla 1.

Tabla 1: Variación de los potenciales de pico con log v

v (V/s)	log v	Ea/mV	Ec/mV	E _{1/2} / mV
0,020	-1,699	120,0	-139,0	129,50
0,040	-1,398	129,0	-160,0	144,50
0,060	-1,222	137,0	-167,0	152,00
0,080	-1,097	145,7	-175,0	160,35
0,100	-1,000	149,0	-185,0	167,00
0,150	-0,824	155,0	-213,0	184,00
0,200	-0,699	161,0	-248,0	204,50
0,250	-0,602	163,0	-249,0	206,00
0,300	-0,523	168,0	-265,0	216,50
0,400	-0,398	169,0	-293,0	231,00
0,500	-0,301	173,0	-302,0	237,50
0,700	-0,155	175,0	-306,0	240,50
Promedio		153,73	-225,67	189,45
Desvest		17,90	59,60	38,46

Ahora en las siguientes gráficas se representan la variación de pico anódico y pico catódico en función de las velocidades de barrido para

conocer algunas características de la voltamperometría cíclica:

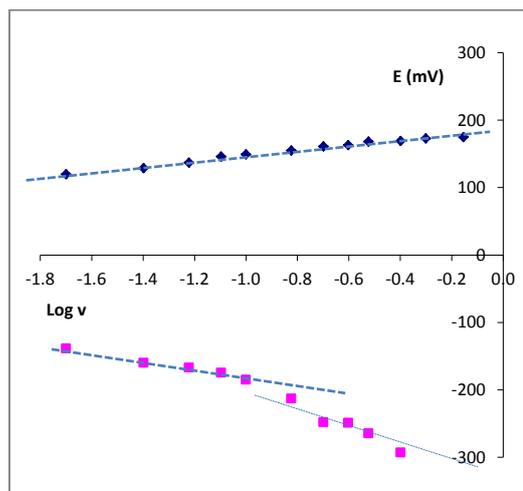


Figura 12.- Variación de los potenciales de pico anódico y catódico con el logaritmo de la velocidad de barrido.

En la Figura 13 puede observarse la variación de la intensidad de pico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, según los datos que se recogen en la Tabla 2.

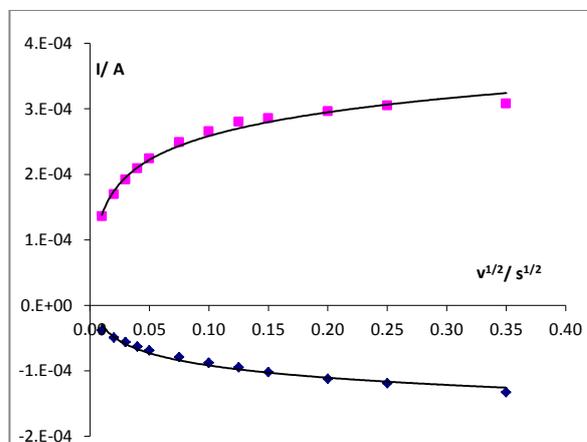


Figura 13.- Variación de las intensidades de pico anódica y catódica con v^{1/2}.

La intensidad de pico I_c puede relacionarse con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, v^{1/2}, mediante la ecuación de Berzins-Delahay (21),

$$I_c = -0,61 (nF)^{3/2} SC_0 D^{1/2} v^{1/2} (RT)^{-1/2} \quad [6]$$

Donde n es el número de electrones intercambiados en el proceso, F es la constante de Faraday, C₀ es la concentración de Ag (I) que

existe en el medio, T es la temperatura de trabajo, R es la constante universal de los gases y D es el coeficiente de difusión.

La ecuación de Berzins-Delahay es específica para sistemas reversibles controlados por difusión y con formación de una nueva fase, pero también se puede utilizar para el caso de sistemas cuasi-reversibles, siempre y cuando trabajemos a velocidades de barrido en las cuales el sistema puede considerarse reversible.

Representando la intensidad de pico I_p frente a $v^{1/2}$ se obtiene una línea recta, de cuya pendiente se puede deducir el coeficiente de difusión del Ag (I) si el resto de los términos son conocidos. Efectivamente, la pendiente de dicha línea sería

$$Pdte = - (0,61 (nF)^{3/2} SC_0 (RT)^{-1/2}) * D^{1/2} \quad [7]$$

de donde

$$D^{1/2} = - Pdte / (0,61 (nF)^{3/2} SC_0 (RT)^{-1/2}) \quad [8]$$

De la Figura 14, para valores de v comprendidos entre 0,020 y 0,100 $V s^{-1}$, en la que el sistema se comporta de modo cuasirreversible se deduce que la pendiente de la línea es $-7,51 \cdot 10^{-4}$, lo que genera un valor de $D = 1,065 \cdot 10^{-7} cm^2 s^{-1}$.

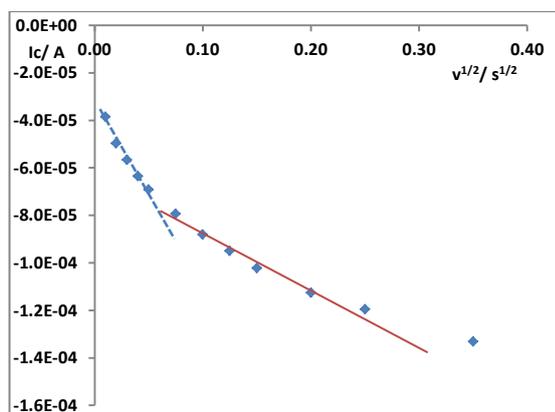


Figura 14.- Representación de I_p frente a $v^{1/2}$

Tabla 2: Variación de las intensidades de pico con $v^{1/2}$

v (V/s)	$v^{1/2}$	I_a/A	I_c/A	I_a/I_c
0,020	0,0100	1,4E-04	-3,8E-05	-3,53
0,040	0,0200	1,7E-04	-5,0E-05	-3,41
0,060	0,0300	1,9E-04	-5,7E-05	-3,38
0,080	0,0400	2,1E-04	-6,3E-05	-3,29
0,100	0,0500	2,2E-04	-6,9E-05	-3,23
0,150	0,0750	2,5E-04	-7,9E-05	-3,13
0,200	0,1000	2,7E-04	-8,8E-05	-3,01
0,250	0,1250	2,8E-04	-9,5E-05	-2,95
0,300	0,1500	2,9E-04	-1,0E-04	-2,79
0,400	0,2000	3,0E-04	-1,1E-04	-2,63
0,500	0,2500	3,1E-04	-1,2E-04	-2,55
0,700	0,3500	3,1E-04	-1,3E-04	-2,31

Se observa que para un sistema soluble-insoluble, como es este caso, el cálculo del coeficiente de difusión no se obtiene de una forma perfecta de esta manera (coeficiente de regresión lineal poco cercano a 0.99) y se calculará mejor analizando las curvas de convolución mediante un electroanálisis semi-integral (CPSV).

Los cálculos efectuados del mismo modo para el resto de las temperaturas (353,15 y 363,15 K) han generado los valores de los correspondientes coeficientes de difusión para Ag (I) que se recogen en el apartado de resumen de resultados (Tabla 4).

3.4.3.- Convolución de los voltamperogramas

En los criterios de diagnóstico de la sección anterior solo se han considerado los potenciales y las intensidades de pico, ignorando la información que genera el resto de la onda. Para evitar este inconveniente se ha realizado la "convolución" de los voltamperogramas cíclicos. El aspecto clave de la "convolutive potential sweep voltammetry" (1) (CPSV), también denominado electroanalysis semi-integral (2) es la corriente de convolución $m(t)$,

$$m(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(u)}{(t-u)^{1/2}} du \quad [9]$$

donde $i(u)$ es la corriente del voltamperograma.

A potenciales suficientemente catódicos para asegurar una concentración superficial cero y una corriente de polarización completa de la concentración del reactivo, $m(t)$ alcanza un valor límite, m^* , descrito por:

$$m^* = nFSC_0D^{1/2} \quad [10]$$

a partir del cual es posible obtener el coeficiente de difusión, D .

La Figura 15 muestra ejemplos de voltamperogramas cíclicos de una disolución de Ag (I) en BMIMCl y sus correspondientes curvas semiintegrales, en ellas se observan:

- ✓ La curva de convolución en el barrido de vuelta presenta el hábito característico de la redisolución de una especie insoluble (aparición de un pico), indicando que en el proceso de reducción se ha formado una especie sólida Ag (0) adherida al electrodo.
- ✓ En estas segundas (curvas discontinuas) puede observarse que los barridos de ida y vuelta no se superponen, como ocurriría si el sistema se comportase de un modo reversible, sino que se observa una histéresis entre los barridos de ida y vuelta (14,15), tanto mayor cuando lo es la velocidad de barrido, lo cual puede ser indicativo de que el proceso electroquímico no es rápido y existe una importante sobretensión de nucleación.
- ✓ Las curvas de convolución alcanzan un valor constante para la corriente límite de la semi-integral independientemente de la velocidad de barrido a la que se registraron los voltamperogramas.

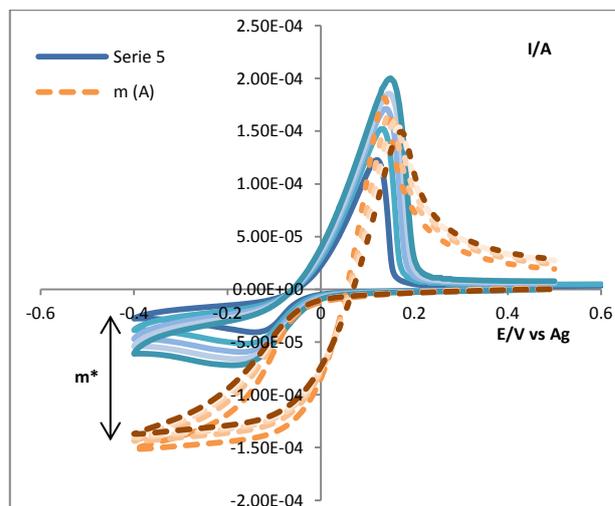


Figura 15.- Voltamperogramas cíclicos (—) de Ag (I) en BMIMCl a unas velocidades de barrido entre 20 y 100 mV/s y sus correspondientes curvas de convolución (---) a una temperatura de 343,15 K, $[Ag(I)] = 4,079 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

Sin embargo puede observarse que las curvas convolucionadas exhiben corrientes límites perfectamente definidas, por lo que independientemente de la reversibilidad del sistema puede calcularse el valor del coeficiente de difusión D , tal y como se observa en la Tabla 3.

Tabla.3: Cálculo de D a partir de las curvas de convolución a 343,15 K

v / Vs^{-1}	m^* / A	D
0,020	-1,51E-04	5,440E-08
0,040	-1,44E-04	4,914E-08
0,060	-1,40E-04	4,645E-08
0,080	-1,38E-04	4,503E-08
0,100	-1,37E-04	4,437E-08
0,150	-1,33E-04	4,230E-08
0,200	-1,30E-04	4,024E-08
0,250	-1,28E-04	3,909E-08
0,300	-1,26E-04	3,743E-08
0,400	-1,21E-04	3,485E-08
0,500	-1,17E-04	3,257E-08
0,700	-1,17E-04	3,257E-08
Promedio		4,154E-08
Desvest		6,732E-09

Entonces obtenemos un valor de $D = 4,154 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, que es el coeficiente de difusión de la Ag (I) utilizando las curvas de convolución.

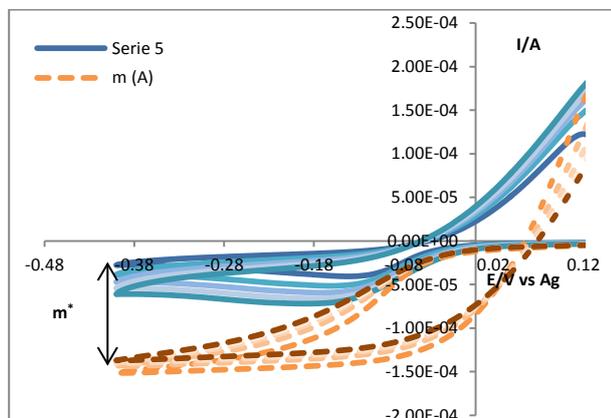


Figura 16.- Curvas de convolución a diferentes velocidades de barrido teniendo en cuenta solo la parte catódica a una temperatura de 343,15 K

Después se ha realizado esta misma técnica a diferentes temperaturas (353,15 y 363,15 K) y se han obtenido los correspondientes coeficientes de difusión para Ag (I). Esos valores se incluyen en el apartado de resumen de resultados (Tabla 4).

3.4.4.- Cronopotenciometría

La cronopotenciometría genera unas gráficas en las que pueden observarse saltos de potencial que permiten medir tiempos de transición, τ , a partir de los cuales puede determinarse también el coeficiente de difusión de las especies utilizando la ecuación de Sand (13) :

$$i_{\tau}^{1/2} = \frac{n F S C_0 D^{1/2} \pi^{1/2}}{2} \quad [11]$$

Los cronopotenciogramas se obtuvieron con diferentes corrientes impuestas cuando la concentración de Ag en BMIMCl, el área de superficie del electrodo de trabajo y la temperatura del sistema se mantienen constantes. En estas condiciones, el tiempo de transición τ es función de la corriente aplicada de acuerdo con la ecuación [11] y puede ser medido

a partir de los saltos de potencial observados en las gráficas. A partir de estos, se puede determinar el coeficiente de difusión de las especies, donde C_0 , S y D tienen el mismo significado que el indicado anteriormente.

La Figura 17 muestra las curvas cronopotenciométricas obtenidas con una disolución de Ag sobre un electrodo de Pt, el tiempo de transición se convirtió en más corto con el aumento de la corriente aplicada al electrodo de trabajo.

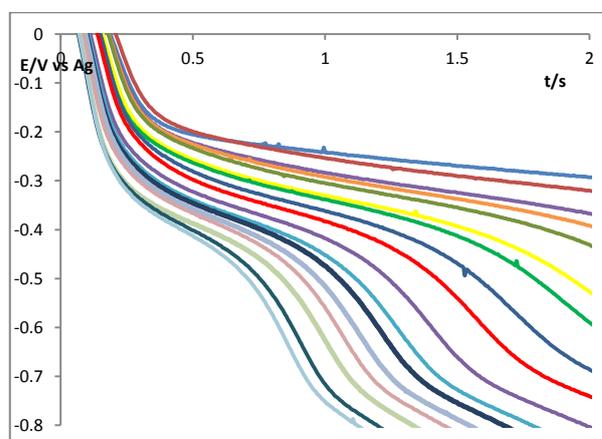


Figura 17.- Cronopotenciogramas de una disolución de Ag (I) en BMIMCl a intensidades comprendidas entre 65 y 145 μA a una temperatura de 343,15 K, $[\text{Ag (I)}] = 4,079 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

La raíz cuadrada del tiempo de transición cambia linealmente con la corriente aplicada. El coeficiente de difusión del ion Ag (I) se calcula a partir de la pendiente de la línea obtenida al representar i_{aplicada}/A frente a $1/t^{1/2}$ en s^{-1} que es la que aparece en la Figura 18. El cálculo de coeficiente de difusión puede realizarse a partir de la ecuación [12]:

$$D = [(P d t e * \pi^{1/2}) / (n F S C_0)]^2 \quad [12]$$

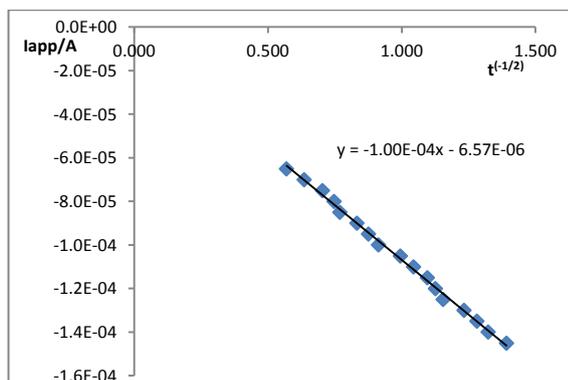


Figura 18.- I vs $\tau^{1/2}$

La pendiente de la línea obtenida es $1,00 \cdot 10^{-4}$, lo que genera un coeficiente de difusión de $3,04 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Después se ha realizado esta misma técnica a diferentes temperaturas (353,15 y 363,15 K) y se han obtenido los correspondientes coeficientes de difusión para Ag (I). Esos valores se incluyen en el apartado de resumen de resultados (Tabla 4).

3.4.5-Cronoamperometría

El estudio cronoamperométrico, por imposición de potenciales comprendidos entre -85 y -150 mV (vs. Ag), genera, para una disolución de $4,058 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ de Ag (I) en BMIMCl, las curvas que pueden observarse en la Figura 19. Realizadas a una temperatura de 363,15 K.

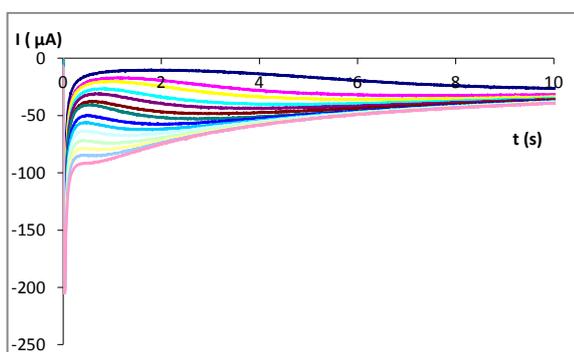


Figura 19.- Curvas cronoamperométricas de una disolución de Ag (I) en BMIMCl.

Se realiza esta misma experiencia a diferentes temperaturas y se observa que a temperaturas más bajas no aparece nucleación; en cambio a

temperaturas más elevadas se observa nucleación.

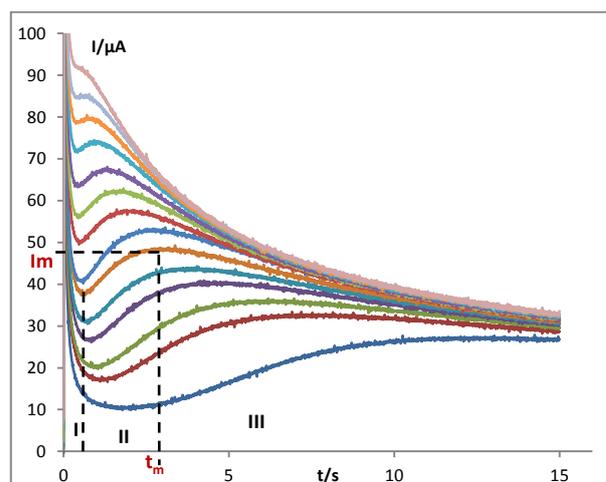


Figura 20.- Curvas i - t a varios potenciales de una disolución de Ag (I) con BMIMCl sobre un electrodo de platino a 363,15K. En este gráfico se cambia el signo de la intensidad.

3.4.5.1.-Nucleación.

En la Figura 20 se recogen algunos ejemplos de cronoamperogramas en los que se aprecia el fenómeno de nucleación y crecimiento cristalino. En dicha figura se aprecian claramente 3 zonas:

Zona I: corresponde con la formación de la doble capa sobre la superficie del electrodo y tras ella la formación de los primeros núcleos de Ag (0).

Zona II: se trata de una zona de crecimiento de la corriente, e implica un aumento de la superficie activa del electrodo debido al crecimiento de los núcleos formados. Esta zona presenta un punto particular, el pico de la curva de coordenadas t e i . En aquellos casos en los cuáles no hay formación de núcleos, o la cinética de formación es muy rápida, los cronoamperogramas no presentan esa zona.

Zona III: el decrecimiento de la corriente es proporcional a $t^{-1/2}$; el proceso de reducción está limitado por la difusión lineal semi-infinita de los iones hacia el cátodo (ley de Cottrell).

La parte más interesante de las curvas catódicas $i-t$ es la parte ascendente (zona II), que corresponde a la corriente antes de la superposición de las zonas de difusión de la primera monocapa del crecimiento del núcleo, y por ello puede emplearse para determinar la cinética de crecimiento de los núcleos.

Después de cada medida el metal depositado fue eliminado mediante polarización anódica del electrodo de trabajo.

Con el objeto de analizar y elucidar el tipo de nucleación, se han comparado las curvas experimentales intensidad-tiempo de la parte ascendente con los modelos teóricos obtenidos por Scharifker y Hills (20) para nucleación instantánea y progresiva (ecuaciones [13] y [14] respectivamente).

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1.9542 \frac{[1 - \exp(-1.2564(t/t_{max}))]^2}{(t/t_{max})} \quad (\text{Instantánea})$$

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1.2254 \frac{[1 - \exp(-2.3367(t/t_{max})^2)]^2}{(t/t_{max})} \quad (\text{Progresiva})$$

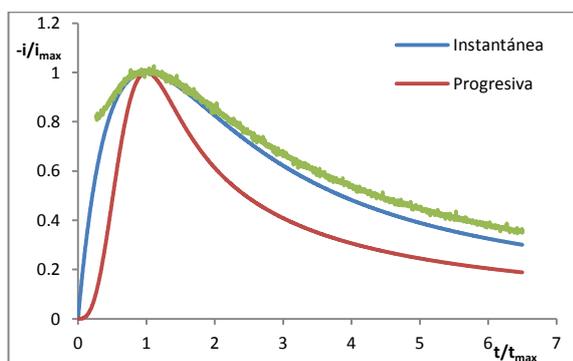


Figura 21.- Comparación de las curvas adimensionales obtenidas a partir de las curvas $i-t$ experimentales con los modelos de nucleación instantánea y progresiva a 363,15 K

La nucleación instantánea corresponde a un lento crecimiento de los núcleos de Ag (0), sobre un número limitado de sitios activos, todos ellos activados a la vez, al principio de la electrólisis (nucleación muy rápida). La nucleación progresiva

correspondería a un crecimiento rápido de los núcleos de Ag (0) en muchos sitios activos, activados a lo largo de la electrólisis (modelo de nucleación lento).

En la Figura 21 y la Figura 22 se han representado los dos modelos adimensionales, así como las curvas adimensionales experimentales, observándose que a todos los potenciales aplicados, los estados iniciales correspondientes a la electrodeposición de Ag (I) sobre el electrodo de platino, pueden explicarse en términos de un modelo que implica nucleación instantánea con crecimiento tridimensional de los núcleos para cualquier potencial aplicado.

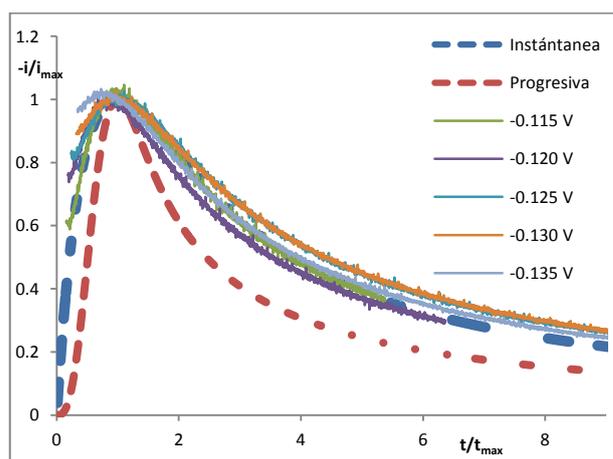


Figura 22.- Comparación de las curvas adimensionales obtenidas a partir de las curvas $i-t$ experimentales para diferentes potenciales (desde -0.115 a -0.135 V) con los modelos de nucleación instantánea y progresiva a 363,15 K

Los resultados obtenidos a 353 K fueron similares, sin embargo a temperaturas más bajas (343 K) no se observaba nucleación. Por lo tanto podemos llegar a la conclusión que sólo se observa nucleación a temperaturas altas.

3.5.- Resumen de resultados

En la Tabla 4 se han recogido los valores de los distintos parámetros obtenidos para el Ag (I) en BMIMCl a diferentes temperaturas por las distintas técnicas utilizadas.

Tabla 4: Valores de los distintos parámetros determinados a lo largo del trabajo para el Ag (I) en BMIMCl

Parámetro determinado		
Técnica	Temperatura /K	$D_{Ag(I)}/\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
CV	343	1,065E-07
	353	2,384E-07
	363	4,891E-07
CPSV	343	4,154E-08
	353	8,304E-08
	363	1,490E-07
CP	343	4,473E-08
	353	5,807E-08
	363	1,061E-07

Todos los valores del coeficiente de difusión de Ag (I) van aumentando al ir aumentando la temperatura respectivamente. Obtenemos valores para el coeficiente de difusión para cada temperatura que varían dependiendo la técnica usada, sobre todo para el caso de la técnica de convolución y la cronopotenciometría.

4.- CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de la plata (I) en Cloruro de 1-Butil-3-Metil-Imidazolio (BMIMCl), entre 343-363K, sobre electrodo de platino.

Por combinación de diferentes técnicas electroquímicas (onda cuadrada,

voltamperometría cíclica, voltamperometría convolutiva de potencial y cronopotenciometría), ha sido posible determinar el coeficiente de difusión de Ag (I). En la técnica de cronoamperometría se observa nucleación y en su lugar se ha estudiado el tipo de nucleación, que va a ser nucleación instantánea.

En el proceso se intercambia 1 electrón, el proceso Ag (I)/Ag (0) es probablemente cuasi-reversible según los test de reversibilidad. El potencial de onda media no se puede calcular ya que es un sistema soluble-insoluble. El coeficiente de difusión de la especie AgCl dependerá de la temperatura.

Para $T = 343 \text{ K}$ el coeficiente es del orden de $6,42 \cdot 10^{-8} \pm 3,66 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Para $T = 353 \text{ K}$ el coeficiente es del orden de $1,27 \cdot 10^{-7} \pm 9,77 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Para $T = 363 \text{ K}$ el coeficiente es del orden de $2,48 \cdot 10^{-7} \pm 2,09 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

El coeficiente de difusión de Ag (I) variará con la temperatura según la ley de Arrhenius. Representando $\log D$ frente a $1000/T$:

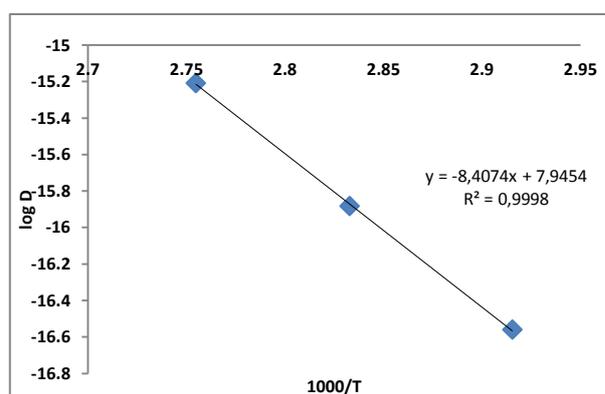


Figura 23.- Representación del logaritmo del coeficiente de difusión ($\log D$) frente a $1000/T$

$$\text{Log } D = 7.9454 - 8.4074/T$$

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación, Proyecto CTQ2010-19912 y a la Junta de Castilla y León, Proyecto VA171U14 el apoyo financiero prestado para la realización de este trabajo.

5.- REFERENCIAS

- 1) P. Sun, *Anal. Chim. Acta* 661 (2010) 1-10
- 2) W. Simka, D. Puszcyk, G. Nawrat, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5307-5319
- 3) P. Hapiot, C. Lagrost. *Chem. Rev.* 108 (2008) 2238-2264
- 4) T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* 108 (2008) 206-237
- 5) A. P. Abbott, I. Dalrymple, F. Endres, D. R. MacFarlane, "Electrodeposition from Ionic Liquids", Wiley-VCH, New York, 2008
- 6) P. He, H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, J. Li, *Langmuir*, 20 (2004) 10260-10267
- 7) A. Basile, A. I. Bhatt, A. P. O'Mullane, S. K. Bhargava, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2895).
- 8) M. D. Bermejo, Comunicación personal.
- 9) R.H. He, B.W. Long, Y.Z. Lu, H. Meng, C.X. Li, Solubility of Hydrogen Chloride in Three 1-Alkyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquids in the Pressure Range (0 to 100) kPa and Temperature Range (298.15 to 363.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 2936.
- 10) R. Bomparola, S. Caporali, A. Lavacchi, U. Bardi, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 9485-9490
- 11) H. Ohno, "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids", Wiley, New York, 2005
- 12) L. E. Barrosse-Antle, A. M. Bond, R. G. Compton, A. M. O'Mahony, E. I. Rogers and D. S. Silvester. *Chem. Asian J.* 2010, 5, 202-230
- 13) A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", Wiley, New York, 2001
- 14) Southampton Electrochemistry group, *Instrumental Methods in Analytical Chemistry*, University of Southampton, Horwood, Chichester, 2001
- 15) M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567-5580
- 16) D.D. Mc Donald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1997
- 17) J.C. Myland, K.B. Oldham, *Anal. Chem.* 66 (1994) 1866-1872
- 18) D.M. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. de Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*, Elsevier, Amsterdam, 1997
- 19) P-Y. Chen, I-W. Sun, *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 441-450
- 20) G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker, Electrochemical nucleation Part I General considerations, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 225
- 21) B. Scharifker and G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879

