



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**Comportamiento electroquímico de bismuto en el DES cloruro
de colina-etilenglicol (1:2)**

Autor: Roberto Pastor de las Heras

Tutor: Yolanda Castrillejo Hernández

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	OBJETIVOS	5
2.1.	Objetivos de aprendizaje	5
2.2.	Objetivos científicos.....	5
3.	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....	6
3.1.	Equipos.....	6
3.2.	Electrodos.....	7
3.3.	Reactivos.....	8
3.4.	Preparación del medio.....	9
3.5.	Activación de los tamices moleculares	9
3.6.	Deshidratación del DES.....	9
3.7.	Preparación de la celda electroquímica.....	10
3.8.1	Densidad	11
3.8.2	Viscosidad.....	11
3.8.3	Conductividad	12
4.	MÉTODOS DE ESTUDIO DE LOS PROCESOS ELECTROQUÍMICOS	13
4.1.	Voltamperometría cíclica	13
4.2.	Voltamperometría convolutiva de barrido de potencial.....	17
4.3.	Cronopotenciometría a intensidad constante	19
4.4	Cronoamperometría a potencial constante.....	20
5.	RESULTADOS.....	24
5.1.	Ventana electroquímica del medio	24
5.2.	Estados de oxidación estables del bismuto en el DES ChCl-EG (1:2).....	25
5.2.1.	Resultados obtenidos por voltamperometría.....	26
5.2.2.	Resultados obtenidos por convolución de los voltamperogramas.....	27
5.2.3.	Resultados obtenidos por cronopotenciometría	28
5.3.	Test de reversibilidad del intercambio Bi (III) / Bi (0)	30
5.4.	Estudios de nucleación y crecimiento cristalino.....	34
5.4.1.	Resultados obtenidos por voltamperometría cíclica.....	35
5.4.2.	Resultados obtenidos por cronoamperometría	36
5.5.	Determinación del coeficiente de difusión y de la energía de activación para la difusión.....	41
5.5.1.	Resultados por voltamperometría de barrido de potencial convolutiva (CPSV).....	41
5.5.2.	Resultados por cronopotenciometría.....	45
5.5.3.-	Comparación de los resultados obtenidos por CPSV y por CP	52
5.5.4	Resultados por cronoamperometría.....	57
5.5.5.	Energía de activación para la difusión.....	58
5.6.-	Electrodepósitos de Bi.....	60
6.	CONCLUSIONES	62
7.	AGRADECIMIENTOS	65
8.	REFERENCIAS.....	66

Resumen

El objetivo de este trabajo es estudiar las posibilidades aportadas por un nuevo grupo de disolventes, los denominados disolventes eutécticos profundos (DES) -por sus siglas en inglés- como electrolitos en: i) estudios electroquímicos, ii) la electrosíntesis de metales.

El trabajo está dedicado a la elucidación del comportamiento electroquímico de disoluciones de Bi(III) en la mezcla eutéctica cloruro de colina-Etilenglicol (1:2), un DES conocido como "etalina". El estudio se ha llevado a cabo sobre un electrodo de carbono vitrificado, en el intervalo de temperaturas 323-363K, y utilizando diferentes técnicas electroanalíticas como la voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría convolutiva (CPSV), cronopotenciometría (CP) y cronoamperometría (CA).

Los resultados obtenidos indican que:

1.- La electrodeposición de Bi(0) tiene lugar en una única etapa mediante el intercambio de 3 electrones según la reacción:



2.- No se han detectado estados de oxidación intermedios (p.e. Bi(I)).

3.- El mecanismo de electrodeposición de Bi(0) consta de dos etapas:

i) Una primera etapa de difusión de los iones BiCl_6^{3-} desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo, caracterizado por el coeficiente de difusión $D_{\text{BiCl}_6^{3-}}$.

ii) Una segunda etapa de transferencia de carga, que ha resultado ser cuasi-reversible.

4.- El coeficiente de difusión se ha determinado a 4 temperaturas mediante: i) voltamperometría convolutiva y ii) cronopotenciometría utilizando las ecuaciones y protocolos experimentales adecuados.

5.- Con cada una de las técnicas se ha verificado el cumplimiento de la ley de Arrhenius para la difusión y se ha calculado la energía de activación para la difusión que resultó ser de $18,1 \pm 0,6$ KJ/mol.

6.- La electrocristalización juega un papel importante en el proceso de electrodeposición de Bi sobre los soportes utilizados.

7.- Las curvas I-t experimentales se ajustan a los modelos adimensionales de nucleación instantánea propuestos por Scharifker.

8.- Finalmente indicar que también se ha observado que en medios ricos en iones óxido podría tener lugar la formación de BiO^+ , o BiOCl soluble cuya electrorreducción tiene lugar a potenciales más catódicos, dando lugar también a la formación de Bi(0).

Abstract

In this work we study the possibilities provided by a new group of solvents, called deep eutectic solvents (DES) as electrolytes in: i) electrochemical studies, ii) metal electrosynthesis.

This work is focused on the study of the electrochemical behavior of Bi(III) solutions in the choline chloride-ethylene glycol (1:2) eutectic mixture, a DES known as "ethaline". The study was made out on a vitrified carbon electrode, in the temperature range 323-363K, and using different electroanalytical techniques such as cyclic voltammetry (CV), convolutive voltammetry (CPSV), chronopotentiometry (CP) and chronoamperometry (CA).

The results obtained show that:

1.- The electrodeposition of Bi (0) takes place in a single stage by the exchange of 3 electrons according to the reaction:



2.- No intermediate oxidation states have been detected (e.g. Bi(I)).

3.- The electrodeposition mechanism of Bi(0) consists on two different stages:

i) A first stage of diffusion of BiCl_6^{3-} ions from the solution to the electrode surface, characterized by the diffusion coefficient $D_{\text{BiCl}_6^{3-}}$.

ii) A second stage of charge transfer, which has turned out to be quasi-reversible.

4.- The diffusion coefficient has been determined at 4 temperatures by i) convolutive voltammetry and ii) chronopotentiometry using the appropriate experimental equations and protocols.

5.- For each technique, the Arrhenius law for diffusion has been ratified and the activation energy for diffusion has been calculated, which turned out to be 18.1 ± 0.6 KJ/mol.

6.- Electrocrystallization plays an important role in the Bi electrodeposition process for the supports used.

7.- The experimental I-t curves fit the dimensionless models of instantaneous nucleation proposed by Scharifker.

8.- Finally, it has also been observed that in oxide ions rich media, the formation of BiO^+ or soluble BiOCl could take place at more cathodic potentials, also resultin the formation of Bi(0).

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha producido un gran aumento a nivel industrial del uso de disolventes orgánicos, en especial los de carácter volátil (denominados COVs). En el Real Decreto 227/2006 [1] se definen este tipo de compuestos como "cualquier compuesto orgánico que tenga un punto de ebullición inicial menor o igual a 250° C a una presión estándar de 101,3 kPa".

Según la base de datos del CORINAIR, ya en 1990 [2], se emitieron en la UE 12470 toneladas de este tipo de compuestos, de los cuales, el 30% proviene del uso de disolventes orgánicos, cifra que ha aumentado significativamente hasta la fecha.

Es bien sabido el riesgo medioambiental que conlleva el uso de este tipo de compuestos, que provocan daños en la capa de ozono, contaminación ambiental y no son biodegradables. Todo esto, sumado al riesgo de exposición laboral que conlleva su manipulación, ha hecho que en los últimos años haya crecido la demanda de los denominados "Green Solvents". Se trata de compuestos más respetuosos con el medio, ya que su producción no genera residuos y que presentan baja o muy baja toxicidad. Destacan entre ellos i) Algunos líquidos iónicos (ILs) y ii) Los disolventes eutécticos profundos "Deep Eutectic Solvent" (DES).

En lo que se refiere a los ILs, se definen como fluidos formados por iones con un punto de fusión menor a 100 °C [3]. Presentan como principales ventajas su amplia ventana electroquímica, alta conductividad eléctrica y baja viscosidad, así como su facilidad para ser reciclados. Por contra, también presentan toxicidad, no son biodegradables y existe cierta dificultad para su síntesis.

En lo que respecta a los disolventes de eutéctico profundo, se trata de mezclas entre una sal de amonio cuaternaria o sal metálica con otra especie dadora de hidrógenos (HBD). De esta forma, mezclando ambos componentes en una relación molar determinada, se consigue formar un eutéctico, lo que hace que el punto de fusión de la mezcla sea considerablemente menor que el de los componentes (Figura 1).

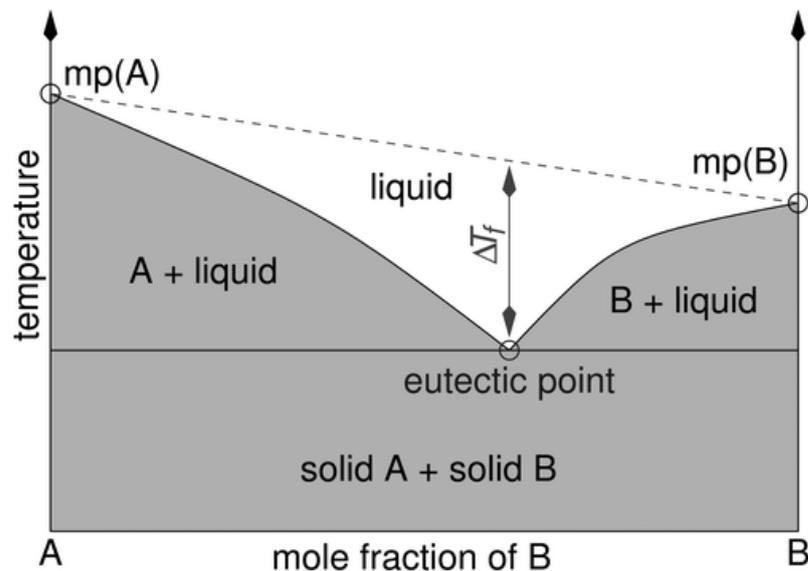


Figura 1. Representación esquemática de un punto eutéctico en un diagrama de fases de dos componentes [4].

El término DES fue introducido por Abbot et al en 2003 [3], haciendo referencia a una mezcla de dos o más componentes que forman un eutéctico cuyo punto de fusión es mucho menor que el de cada uno de sus componentes por separado.

El primer DES estudiado fue la mezcla eutéctica de cloruro de colina (ChCl, m.p.=302°C) con urea (m.p.= 133°C) en proporción 1:2 (Figura 2).



La formación de este líquido homogéneo se debe a la capacidad de la urea para formar enlaces de hidrógeno con los aniones cloruro de colina (Fig. 2), produciendo un enorme descenso del punto de fusión (Fig. 3).

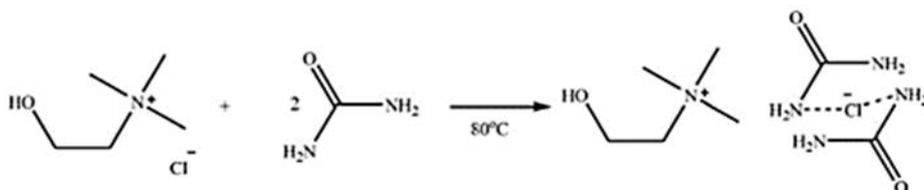


Figura 2. Deep Eutectic Solvents mediante interacción con enlaces de hidrógeno.

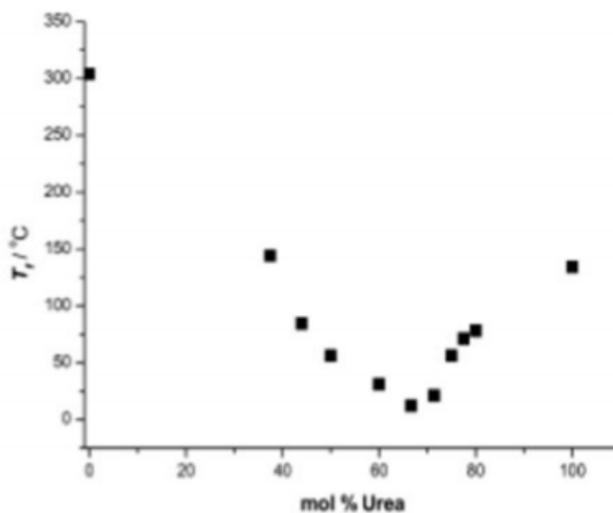


Figura 3. Variación de la temperatura de fusión al formarse el eutéctico ChCl-Urea.

Los DES se pueden clasificar en cuatro tipos diferentes (*Tabla 1*), dependiendo de los compuestos que lo formen:

- Tipo I: Formados por una sal de amonio cuaternaria y un cloruro metálico.
- Tipo II: Igual que en el Tipo I, salvo que en este caso el cloruro metálico se encuentra hidratado.
- Tipo III: Mezcla de un compuesto aceptor de hidrógenos (HBA) con otro dador (HBD).
- Tipo IV: Formados por un haluro metálico y un dador de hidrógeno.

Tabla 1: Tipos generales de Disolventes eutécticos profundos [3].

Tipo	Fórmula general	Conceptos
tipo I	$Cat^+X^-zMCl_x$	M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
tipo II	$Cat^+X^-zMCl_x \cdot yH_2O$	M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe
tipo III	Cat^+X^-zRZ	Z = CONH ₂ , COOH, OH
tipo IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-$	M = Al, Zn and Z = CONH ₂ , OH

Según esta clasificación, en este trabajo se utilizó un DES Tipo III, formado por la mezcla de Cloruro de Colina (ChCl), que actuaría como especie aceptor de hidrógenos (HBA) y etilenglicol (EG), que actuaría como donador de hidrógenos (HBD), en una relación molar 1:2.

Debido a sus propiedades fisicoquímicas [4-7], los DES se van utilizando cada vez más en estudios electroquímicos:

- **Punto de fusión:** Dependerá de la sal orgánica utilizada, y en mayor medida, del compuesto dador de hidrógenos. En todos los DES estudiados hasta la fecha, el punto de fusión fue inferior a 150°C.
- **Densidad:** De forma general, los DES presentan una densidad superior a la del agua y su valor será función de la temperatura -como se verá posteriormente- así como de la fracción molar de los componentes de la mezcla.
- **Viscosidad:** Cabe esperar, por la naturaleza de los DES, que estos tengan una viscosidad alta, dada la red de enlaces de hidrógeno creada en el seno de la disolución, que dificulta la movilidad de las especies. En el caso del DES empleado para este trabajo, compuesto por cloruro de colina-etilenglicol en relación 1:2, la viscosidad resultó ser notablemente más baja que la esperada para este tipo de disolventes (40mPas frente a los 100mPas que se obtienen con el resto de DES), siendo todos estos valores aproximados, ya que el valor de la viscosidad se ve afectado por factores como la temperatura, la cantidad de agua y el tamaño de los iones que componen el DES.
- **Conductividad iónica:** Hay que resaltar en este apartado el hecho de que la conductividad iónica se encuentra estrechamente relacionada con la viscosidad, de forma que los factores que afectaban a la viscosidad también lo hacen con la conductividad iónica. Al

tener los DES una viscosidad elevada, es de esperar que su conductividad iónica sea baja.

- *Propiedades ácido-base:* Lo más común en el empleo de DES es utilizar mezclas compuestas por un polialcohol que actúe como dador de hidrógenos y cloruro de colina, de esta forma el pH de la mezcla es próximo a 7 [4].

Cada vez es mayor el uso de DES, y no solamente en el ámbito de la electroquímica, campos como la catálisis o procesos extractivos, (este tipo de disolventes son cada vez más usados en la producción de biodiesel [8]). No obstante, en este trabajo nos centraremos en sus aplicaciones electroquímicas.

En lo que se refiere al bismuto, se trata de un elemento poco estudiado en la electroquímica de los DES en comparación con otros como el estaño o el cobre [9]. Sin embargo, tanto el bismuto como sus aleaciones son cada vez más utilizados en la fabricación de materiales electrocrómicos y piezoeléctricos, razón por la cual resulta interesante el estudio de la electrodeposición de este elemento [10].

El bismuto es un metal cristalino, blanco grisáceo, lustroso, duro y quebradizo. Posee una conductividad eléctrica y térmica bajas, así como un punto de fusión anormalmente bajo (271°C). Sus principales aplicaciones son como aleación (en soldaduras y sellos de seguridad), también y en procesos de fabricación en la industria farmacéutica.

En cuanto a los daños que provoca el bismuto al medio ambiente, no es considerado un metal tóxico, esto ha hecho que recientemente se hayan encontrado aplicaciones significativas tanto del bismuto como de sus compuestos en estado de oxidación +3 como catalizadores ácidos de Lewis verdes en síntesis orgánica.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivos de aprendizaje*

- Preparación del DES.
- Preparación de disoluciones de BiCl_6^{3-} en etalina en condiciones de atmósfera inerte.
- Recopilación de datos obtenidos mediante las siguientes técnicas electroquímicas: Voltamperometría cíclica (CV), Convolución de voltamperogramas (CPSV), Cronopotenciometría (CP) y Cronoamperometría (CA).
- Análisis e interpretación de los datos obtenidos.

2.2. *Objetivos científicos*

- Determinación de la ventana electroquímica del medio sobre distintos electrodos.
- Determinación del comportamiento electroquímico de BiCl_3 disuelto en la mezcla eutéctica Cloruro de Colina-Etilenglicol (1:2):
- Determinación de los estados de oxidación estables del Bi en la mezcla eutéctica.
- Test de reversibilidad mediante la utilización de técnicas voltamperométricas.
- Estudios de nucleación y crecimiento cristalino de Bi sobre electrodo de GC.
- Determinación del coeficiente de difusión de la especie BiCl_6^{3-} a diferentes temperaturas de trabajo mediante diferentes técnicas electroquímicas como la voltamperometría convolutiva, cronopotenciometría y cronoamperometría.
- Determinación de la energía de activación para la difusión.

3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

3.1. Equipos

- Potenciostato/galvanostato PAR EG&G Modelo 273 A, en conexión con un ordenador para el tratamiento de datos mediante el programa ECHM software PAR EG&G M270 4, 6 (Figura 4).
- Celda electroquímica (Figura 5): Del fabricante Metrohm, en la que se distinguen dos partes:
 - Cuerpo: Con una capacidad de 25 cm³, consta de una doble pared de vidrio pyrex. Entre las paredes de vidrio se encuentra un encamisado de silicona cuya función es el control de la temperatura en el interior de la celda.
 - Tapa: Provista de 5 orificios en los que se colocan los electrodos, el termómetro y la circulación de Ar.
- Termostato modelo Tamson TC6B, cuya función es regular la temperatura de la silicona situada entre las paredes de vidrio de la celda.
- Agitador magnético ``Agimatic S selecta``.
- Circuito de argón, para mantener la atmósfera inerte en el interior de la celda.



Figura 4. Potenciostato empleado en el trabajo, modelo 273-A.

3.2. Electrodo

Electrodo de referencia

Se utilizó como electrodo de referencia uno "home made" basado en la pareja Ag(l)/Ag, siendo este un sistema reversible que posee una gran reproducibilidad en la mezcla ChCl-EG (1:2), tratándose de un electrodo muy estable con el tiempo.

Este electrodo está compuesto por un hilo de plata en el interior de un recipiente de vidrio (Metrohm 6.1240.000) con un capilar de politetrafluoroetileno (PTFE) en el que se introduce una disolución 0.1 mol kg⁻¹ de AgCl en ChCl-EG (1:2). El dispositivo está provisto de un diafragma cerámico cuya función es la de impedir la contaminación del medio, así como la del propio electrodo.

Para evitar que la disolución atravesase los poros del diafragma cerámico se rellena un tercio del capilar de PTFE con una disolución de AgCl tratada previamente con agar-agar.

Como precauciones para su conservación, el electrodo se guardó en un tubo de ensayo con ChCl-EG (1:2) tapado con papel de aluminio para evitar su fotodegradación. Además, se evitó el contacto del sistema con el ambiente atmosférico para evitar que el ChCl-EG absorbiera humedad.

Electrodos de trabajo

- Barra de carbono vitrificado "GC" modelo Metrohm 6.1248.040 ($\phi = 2.0$ mm).
- Barra de Wolframio modelo Metrohm 6.1248.050 ($\phi = 2.0$ mm).

Contraelectrodo

- Barra de carbono vitrificado modelo Sofacel $\phi = 3.0$ mm. La posición del contraelectrodo ha de ser la adecuada y su superficie debe ser mayor que la superficie del electrodo de trabajo para asegurar una correcta distribución de las líneas de corriente.



Figura 4. De izquierda a derecha, electrodo basado en el par (Ag(I)/Ag), electrodo de W y electrodo de carbono vitrificado (GC).

3.3. Reactivos

Se muestran en la siguiente tabla los reactivos empleados:

Tabla 2: Reactivos empleados en este trabajo y sus propiedades.

Fórmula	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right] \text{Cl}^-$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	AgCl	BiCl ₃
Nombre del compuesto	Cloruro de colina (ChCl)	Etilenglicol (EG)	Cloruro de Plata	Tricloruro de Bismuto
Peso molecular (gmol ⁻¹)	139.62	62.07	143.34	315.5
Pureza	98%	98%	99.9%	98%
Estado de agregación	Sólido	Líquido	Sólido	Sólido
Punto de fusión	305°C	-12.9°C	455°C	232°C
Punto de ebullición	—	197°C	—	447°C

Todos los reactivos fueron provistos por SIGMA ALDRICH excepto el cloruro de plata, proveniente de MERCK. Como tamiz molecular se utilizó uno en forma de perlas de 4 Å, 2-3 mm proporcionado por Scharlau.

3.4. Preparación del medio

Para obtener la mezcla eutéctica ChCl-EG (1:2) se ha de extraer el etilenglicol con una jeringa conservando la atmósfera inerte para evitar la presencia de agua en la mezcla. Una vez extraído el etilenglicol con la jeringa, se preparó la cantidad suficiente de mezcla eutéctica en un vaso de precipitados con calentamiento suave y agitación constante hasta la formación de un líquido homogéneo transparente, que se transfiere a un recipiente topacio.

Al ser la mezcla eutéctica muy higroscópica, se añadieron tamices moleculares, previa activación, para minimizar el contenido de agua en el medio.

3.5. Activación de los tamices moleculares

Los tamices moleculares se prepararon siguiendo el protocolo de activación de tamices moleculares descrito en el Trabajo de Fin de Máster ``*Obtención de compuestos intermetálicos In_xCu_y en Cloruro de Colina-Etilenglicol (1:2)*`` [5], consistente en colocar en un matraz redondo la cantidad deseada de tamiz molecular y seguir los pasos detallados a continuación:

-1-

Se calienta el matraz con el tamiz molecular en un microondas a 700W de potencia durante 2-3 minutos, parando el proceso cada minuto para evitar el sobrecalentamiento de los tamices.

-2-

Se conecta el matraz a una bomba de vacío durante 10-15 minutos para eliminar el vapor de agua existente. Los pasos 1 y 2 se repiten tres veces.

-3-

Se purga con argón el matraz ya enfriado durante 3 minutos.

Como precauciones a tomar durante el proceso, hay que tener en cuenta que el tamiz alcanza elevadas temperaturas en el microondas, por tanto la manipulación de éste ha de hacerse con guantes de protección de calor.

3.6. Deshidratación del DES

Una vez activado el tamiz molecular, este se añade a la mezcla eutéctica ChCl-EG (1:2) que se había transferido al recipiente topacio previamente calentado en una estufa a 353K. Se coloca un séptum en el recipiente y se hace pasar argón para asegurar atmósfera inerte y retirar el aire de su interior, dejando la mezcla 10 días hasta poder utilizar el DES.

Cuando se vaya a extraer DES del recipiente, ha de hacerse pinchando previamente un globo con argón, para asegurarnos mantener la atmósfera inerte en el interior del recipiente.

3.7. Preparación de la celda electroquímica

Se añaden 10 mL del DES preparado y deshidratado en la celda electroquímica con una jeringa, la celda se tapa y se colocan en los orificios de la tapa los tres electrodos (electrodo de trabajo, "WE", contraelectrodo "CE" y electrodo de referencia "RE"), al colocarlos la superficie del contraelectrodo en contacto con el DES ha de ser mayor que la del electrodo de trabajo.

En los dos orificios restantes se colocan el burbujeo de argón y un termómetro, que nos da la medida exacta de la temperatura del DES. Hecho esto, se conectan los electrodos al potencióstato y se fija la temperatura mediante el termostato.

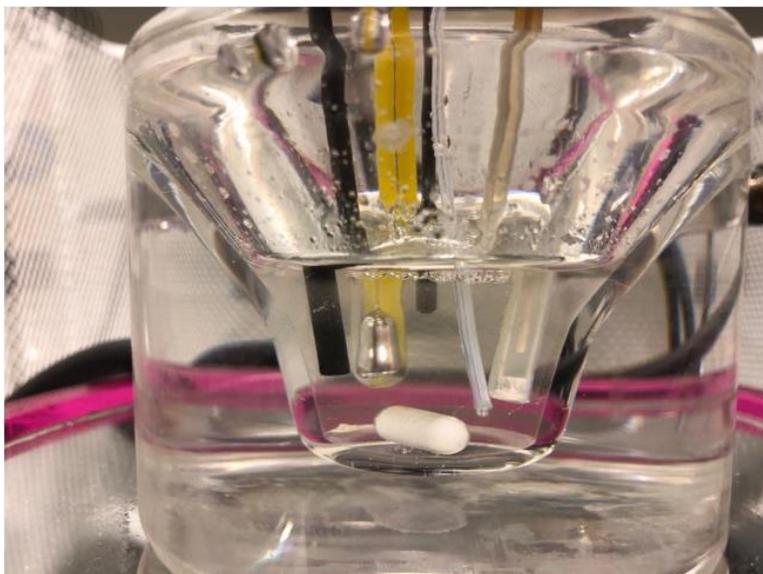


Figura 5. Celda electroquímica empleada en el trabajo.

Se introdujo en la celda la cantidad correspondiente de BiCl_3 (s), disolviéndose con agitación magnética. En este aspecto, a pesar de lo observado en algunas publicaciones en las que se trabaja con este mismo compuesto [9,10] en las cuales no se remarcan problemas para su disolución en el DES, en el caso de este trabajo resultó bastante complicado la completa disolución de este, incluso trabajando a concentraciones inferiores a las de los trabajos anteriormente citados. Esto se puede explicar dado que en los otros trabajos, los análisis se realizaron en condiciones atmosféricas, en las que la cantidad de agua en el disolvente era significativamente mayor que en nuestro caso, en el que se trabajó bajo condiciones de atmósfera inerte, este hecho facilitaría la disolución del compuesto en el DES.

La razón por la cual se intenta en este trabajo que la cantidad de agua en el seno de la disolución sea la mínima posible no es otra que la obtención de unos resultados en los cuales no aparezcan los picos correspondientes a la oxidación o reducción de ésta al aplicar sus correspondientes potenciales al sistema. De esta forma se obtienen unos resultados más claros y no hay lugar a dudas a la hora de evaluar las señales obtenidas mediante las diferentes técnicas electroquímicas.

3.8 Propiedades fisicoquímicas de la mezcla eutéctica ChCl-EG (1:2)

3.8.1 Densidad

La densidad es una de las propiedades físicas más importantes del DES, ya que la concentración de las especies en la disolución expresadas en función del volumen dependerá del valor de ésta. El valor de la densidad a las 4 temperaturas de trabajo de este estudio se obtuvo utilizando la siguiente *expresión* (2) obtenida en el laboratorio de electroquímica en líquidos iónicos y DES [5].

$$\rho = -5,529 \cdot 10^{-4} \cdot T(K) + 1,2829 \text{ [g}\cdot\text{cm}^{-3}] \quad (2)$$

En la que se observa que la densidad de ChCl-EG (1:2) disminuye de forma lineal al aumentar la temperatura de trabajo.

3.8.2 Viscosidad

En la *Figura 6* se muestra la evolución de la viscosidad con la temperatura obtenida por J. Gutiérrez en su Trabajo de Fin de Máster en el laboratorio de electroquímica en líquidos iónicos y DES [11]:

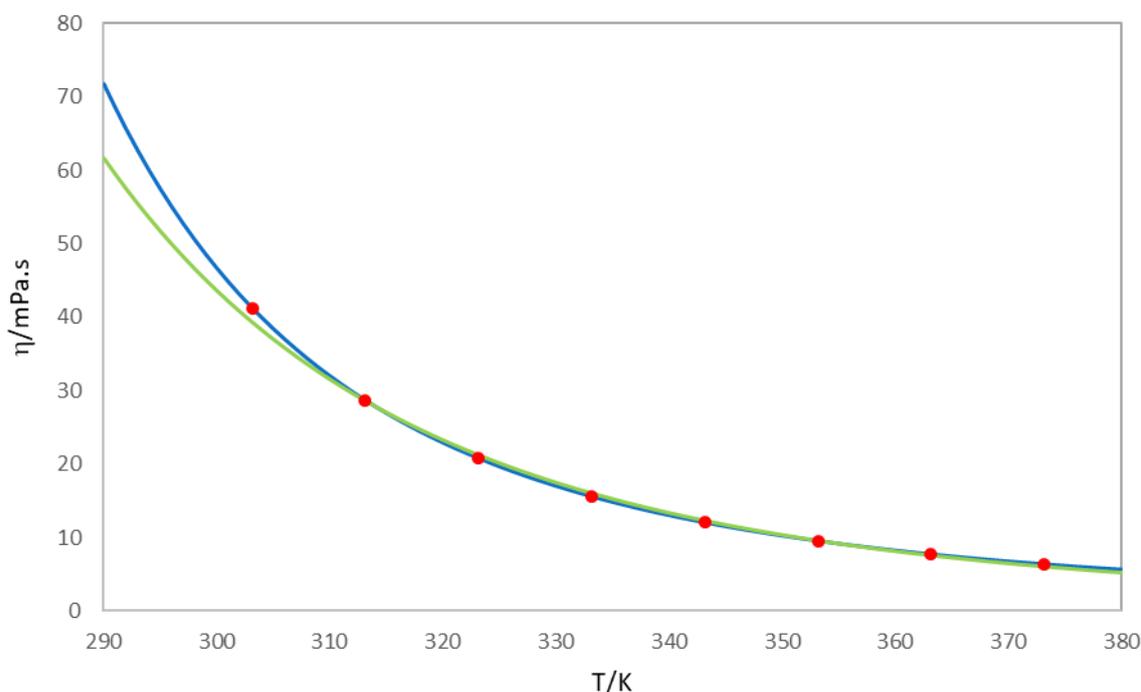


Figura 6. Evolución de la viscosidad con la temperatura de ChCl-EG.
(●) Viscosidad CHCl-EG experimental, (---) Modelo VFT, (---) Modelo Arrhenius.

Como se observa en la *Figura 6*, la viscosidad del DES disminuye de forma exponencial con la temperatura. Los modelos teóricos utilizados para el ajuste fueron:

- Modelo de Arrhenius: $\eta = 0,0019 \cdot e^{\frac{3012,5}{T}}$ (3)

- Modelo Vogel-Fulcher-Tamman (VFT): $\eta = 0,0974 \cdot e^{\frac{945,7}{T-146,8}}$ (4)

Ambos modelos son aplicables a la mezcla ChCl-EG (1:2), sin embargo, los mejores ajustes se obtuvieron con el modelo VFT.

3.8.3 Conductividad

Los estudios sobre conductividad indican que ésta aumenta con la temperatura, debido a la disminución de la viscosidad, y se rige por una curva exponencial que se ajusta al modelo de Arrhenius [4]:

$$\sigma = 8490 \cdot e^{\left(\frac{-2754}{T(K)}\right)} \quad (5)$$

4. MÉTODOS DE ESTUDIO DE LOS PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

4.1. Voltamperometría cíclica

Técnica electroquímica consistente en aplicar un determinado potencial sobre el electrodo de trabajo y hacer que éste varíe linealmente - o aplicando escalones de potencial- con el tiempo, registrando las variaciones en la intensidad de corriente producidas entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Se comienza aplicando al electrodo de trabajo un potencial al cual no ocurre ningún proceso electroquímico, el denominado potencial de circuito abierto "Open circuit potential" (OCP), es decir $E_i = E_{ocp}$. Una vez aplicado este potencial, se puede realizar el barrido hacia potenciales catódicos o anódicos hasta un determinado potencial denominado $E_{inversión}$. Una vez alcanzado el $E_{inversión}$, se invierte el sentido del barrido de potencial (potenciales anódicos o catódicos) hasta alcanzar el E_{final} que puede ser el E_i u otro potencial determinado (Fig. 7).

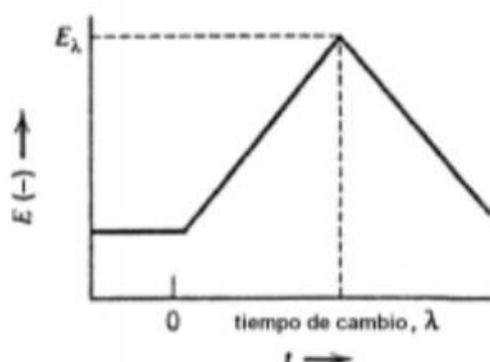


Figura 7. Representación del potencial aplicado frente al tiempo en voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica es una de una de las técnicas electroquímicas más utilizadas en el estudio de procesos redox, ya sea para elucidar los mecanismos de la reacción o las propiedades electrocatalíticas del sistema, entre otros. Mediante esta técnica se obtienen voltamperogramas como el mostrado en la Figura 8, entre los que se pueden destacar los siguientes parámetros fundamentales:

- I_p^c : Intensidad de pico catódico.
- I_p^a : Intensidad de pico anódico.
- E_p^c : Potencial de pico catódico.
- E_p^a : Potencial de pico anódico.

El potencial de pico nos da información cualitativa sobre la especie electroactiva, mientras que la intensidad de pico es muy útil para estudios cuantitativos

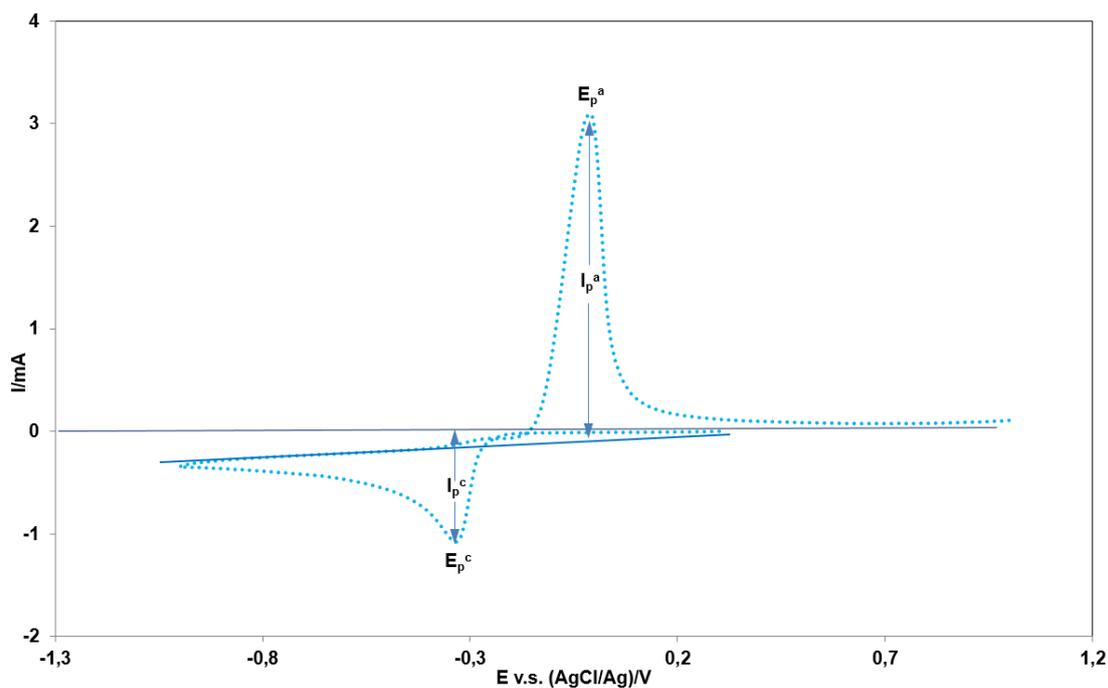


Figura 8. Voltamperograma cíclico obtenido con una disolución de Bi(III) en ChCl-EG (1:2) sobre electrodo de GC a una velocidad de barrido de $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a 343K.

Un análisis en profundidad de los voltamperogramas nos permite obtener información acerca del mecanismo electroquímico. Así, por ejemplo, nos podemos encontrar con algunas de las siguientes situaciones:

• **Procesos reversibles o Nernstianos:** Son aquellos en los que:

1. La velocidad de transferencia electrónica es rápida (la velocidad de transferencia electrónica es más rápida que la velocidad de transferencia de masa).
2. La reacción electroquímica se efectúa conservando el estado de equilibrio en la superficie del electrodo.
3. Se verifica la relación de Nernst, cualquiera que sea la corriente de electrolisis, entre la composición de la disolución en contacto con el electrodo C_{EI} y el potencial impuesto al electrodo, E_{imp} .
4. Como la velocidad de transferencia de carga es muy rápida, el factor limitante de la velocidad de reacción, por lo tanto de la corriente, es el transporte de materia electroactiva por difusión.

Existen una serie de criterios para el diagnóstico e identificación de estos sistemas, entre ellos, el estudio de la evolución del potencial de pico y su intensidad, con la variación de la velocidad de barrido del potencial, se muestran a continuación:

- E_p es independiente de v .
- La representación I_p frente a $v^{1/2}$ da una línea recta que pasa por el origen de cuya pendiente se puede extraer el valor del coeficiente de difusión D .
- Es posible utilizar las ecuaciones de Randles-Sevcik y de Berzins-Delahay para la determinación de la concentración de la especie electroactiva, o para el cálculo del coeficiente de difusión.

1. $I_p \propto v^{\frac{1}{2}}$ según las siguientes expresiones:

- Randles – Sevcik $I_p = 0.4463 \cdot (n \cdot F)^{1/2} \cdot C_0 \cdot S \cdot \left(\frac{D \cdot v}{R \cdot T}\right)^{1/2}$ (6)

- Berzins – Delahay $I_p = 0.6105 \cdot (n \cdot F)^{2/3} \cdot C_0 \cdot S \cdot \left(\frac{D \cdot v}{R \cdot T}\right)^{1/2}$ (7)

2. Cuando la forma oxidada y reducida son especies solubles, $|I_p^a/I_p^c| = 1$ en una amplia escala de velocidades de barrido.

3. Los potenciales de pico anódico y catódico son independientes de la velocidad de barrido.

4. Para sistemas soluble-soluble, la separación entre picos viene dada por:

$$\Delta E_p = E_p^a - E_p^c = 2.218 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \quad (8)$$

5. Para sistemas soluble-soluble: $E_p - E_{p/2} = 2.303 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$ (10)

Para sistemas soluble-insoluble: $E_p - E_{p/2} = 0.77 \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$ (11)

Siendo:

n : Número de electrones intercambiados (en este caso, 3).

R : Constante de los gases ideales ($=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

F : Constante de Faraday ($=96485.399 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

S : Superficie del electrodo de trabajo sumergida en la disolución (cm^2).

C_0 : Concentración de Bi(III) en la disolución ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

D : Coeficiente de difusión de la especie electroactiva ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

E_p : Potencial de pico (V).

$E_{p/2}$: Potencial de pico medio (V).

• **Procesos irreversibles o lentos:** La transferencia de carga se produce de manera lenta en comparación con la transferencia de masa. Los criterios para el diagnóstico de este tipo de sistemas son:

1. La no existencia de un pico de reoxidación o de reducción cuando se trata de un sistema completamente irreversible.
2. Para sistemas soluble-soluble:
 - En procesos de reducción (Ox presente en la disolución): $I_p^c/I_p^a > 1$
 - En procesos de oxidación (Red presente en la disolución): $I_p^a/I_p^c < 1$

3. En procesos controlados por difusión, es decir, sin reacciones químicas ni adsorción, la intensidad de pico será proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad, es decir: $I_p \propto v^{1/2}$. En ellos:

$$I_p = -0.4958 \cdot (n \cdot F)^{3/2} \cdot \alpha^{1/2} \cdot C_0 \cdot S \cdot \left(\frac{D \cdot v}{R \cdot T}\right)^{1/2} \quad (12)$$

4. El potencial de pico se desplaza con la velocidad de barrido:

$$E_p = E_0^0 - \frac{RT}{\alpha n F} \left[0.780 + \ln\left(\frac{D_{Ox}^{1/2}}{k^0}\right) + \ln\left(\frac{\alpha n F v}{RT}\right)^{1/2} \right] \quad (13)$$

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = 1,857 \frac{RT}{\alpha n F} \quad (14)$$

• **Procesos cuasi-reversibles:** Se trata de procesos controlados por la transferencia de carga y por la difusión, y para los que no existe una ecuación específica.

Los criterios de diagnóstico de este tipo de sistemas son los siguientes:

1. La intensidad de pico aumenta con $v^{1/2}$ pero no proporcionalmente.
2. ΔE_p aumenta cuando aumenta la velocidad de barrido.
3. E_p^c se desplaza hacia potenciales más catódicos al aumentar la velocidad de barrido.
4. E_p^a se desplaza hacia potenciales más anódicos al aumentar la velocidad de barrido.

El aspecto del pico y sus parámetros están relacionados con la función Λ conocida como "índice de reversibilidad"

$$\Lambda = \frac{k^0}{\left(\frac{D n F v}{R T}\right)^{1/2}} \quad (15)$$

Por lo tanto, un sistema puede presentar comportamiento nernstiano (reversible), cuasi-reversible o totalmente irreversible, dependiendo del parámetro Λ , o experimentalmente de la velocidad de barrido empleada; así, a bajas velocidades de barrido los sistemas pueden dar lugar a ondas reversibles, y a elevadas velocidades (tiempos cortos) presentar un comportamiento

irreversible, pasando por una zona intermedia de comportamiento cuasi-reversible, como se observa en la *Figura 9*:

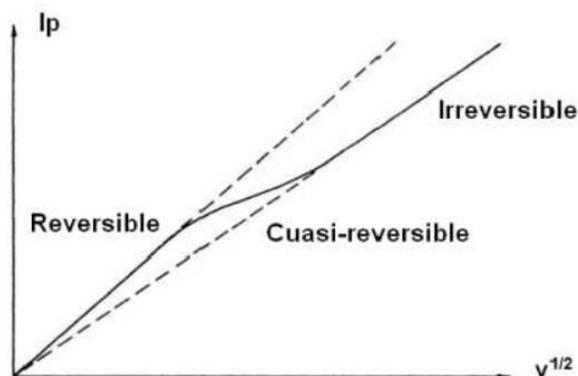


Figura 9. Transición de un sistema reversible a uno irreversible al aumentar la velocidad de barrido.

Matsuda y Ayabe establecieron una serie de criterios para deducir el comportamiento de un sistema en términos de reversibilidad según el parámetro cinético k^0 , recogidos en la siguiente tabla:

Tabla 3: Criterios establecidos por Matsuda y Ayabe para el estudio de la reversibilidad de un sistema en función de sus parámetros cinéticos. [12] [13].

Tipo de proceso	Índice de reversibilidad	Criterio
Reversible (Nernstiano)	$\Lambda \geq 15$	$k^0 \geq 0,3v^{1/2}$
Cuasi-reversible	$15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$	$0,3v^{1/2} \geq k^0 \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$
Irreversible	$\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$	$k^0 \leq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$

4.2. Voltamperometría convolutiva de barrido de potencial

El principal inconveniente de la voltamperometría lineal (LSV) y cíclica (CV) es que de ellas solo se puede extraer información a partir de los parámetros de intensidad y potencial de pico, sin poder obtener información del resto del voltamperograma. Para obviar este inconveniente, surge la técnica Voltamperometría Convolutiva de Barrido de Potencial "Convulsive potential sweep voltammetry" (CPSV), también conocida como electroanálisis por semi-integración.

La CPSV aplica el principio de convolución, con objeto de transformar los voltamperogramas experimentales (obtenidos en régimen de difusión no estacionario) en curvas denominadas "neopolarogramas" por su semejanza con las ondas polarográficas (régimen de difusión estacionario).

$$m(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(u)}{(t-u)^{1/2}} du \quad (16)$$

Esto se realiza con el software WSC CONDECON 2000 de "E&G INSTRUMENTS", obteniendo curvas como la que se observa en la *Figura 10*.

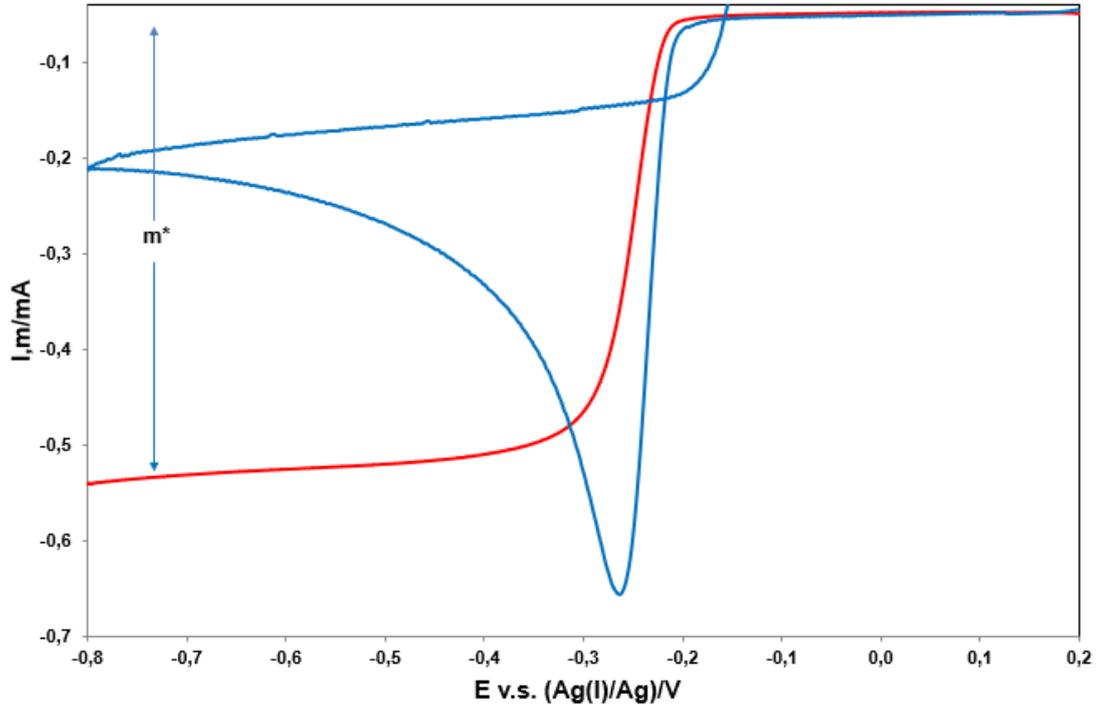


Figura 10. Ejemplo de convolución a $T= 343K$ y a velocidad de barrido $150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ obtenida con un electrodo de GC.

Como se observa en la Figura 10, la curva convolucionada $m(t)$ –en rojo–, presenta un valor límite (máximo) de altura m^* , independientemente de la reversibilidad o no de la reacción electroquímica, a valores del potencial suficientemente catódicos o anódicos para asegurar la polarización completa de la especie electroactiva, es decir $C_{\text{elec}}=0$.

Como el valor límite de las curvas convolucionadas, m^* , es independiente de la velocidad de barrido de potencial con la que se registran los voltamperogramas y de la reversibilidad del sistema electroquímico, se puede calcular el coeficiente de difusión de la especie electroactiva mediante la expresión 17.

$$m^* = nFSC_0D^{1/2} \quad (17)$$

Un aspecto a considerar en esta técnica electroquímica es si se superponen o no las corrientes convolucionadas en los barridos de ida y de vuelta. El hecho de que las ramas se superpongan es característico de sistemas reversibles, mientras que cuando se trata de un sistema irreversible se produce un desplazamiento entre los barridos de ida y de vuelta (histéresis) que depende de k^0 .

4.3. Cronopotenciometría a intensidad constante

Técnica electroquímica dinámica, consistente en aplicar al electrodo de trabajo una intensidad de corriente controlada y constante, y registrar la evolución del potencial con el tiempo.

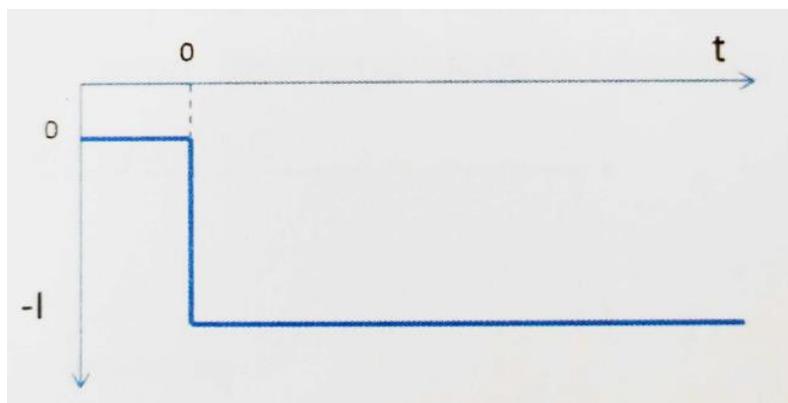


Figura 11. Evolución temporal de la corriente en cronopotenciometría.

Considerando el caso particular de la electrodeposición de Bi, elemento objeto de estudio en este trabajo de fin de grado:



Al imponer, con ayuda de un generador de corriente controlada (sistema galvanostático) el flujo de una corriente constante entre el electrodo de trabajo E_w , y el contraelectrodo o electrodo auxiliar, se provoca sobre el electrodo de trabajo actuando como cátodo, la reducción a velocidad constante del Bi(III) que se encuentra en las proximidades del electrodo a Bi(s), por lo que el electrodo de trabajo adoptará el potencial correspondiente a la pareja Bi(III)/Bi(s).

El tiempo que se desarrolla entre la aplicación de la corriente y el cambio de potencial es el denominado tiempo de transición τ , y corresponde al consumo total de la especie electroactiva en las proximidades del electrodo. El tiempo de transición τ está relacionado con la concentración y el coeficiente de difusión de la especie electroactiva y viene descrito por la ecuación de Sand [14]:

$$\tau^{1/2} = \frac{n F C_0 D^{1/2} S}{2I} \cdot \pi^{1/2} \quad (19)$$

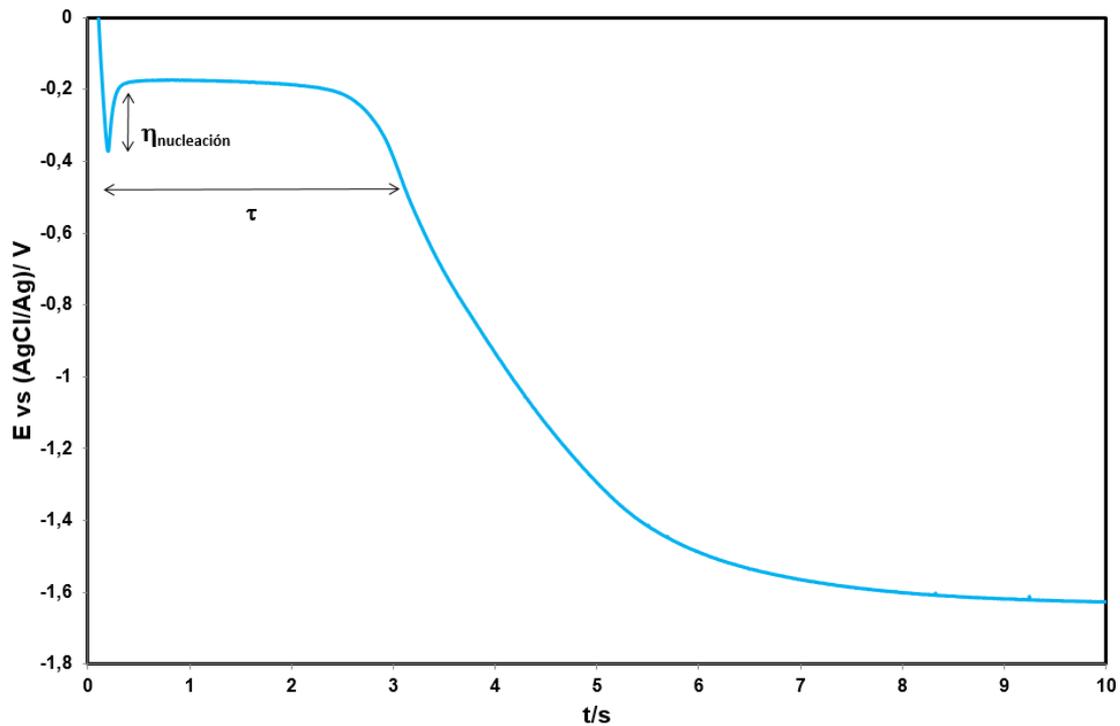


Figura 12. Cronopotenciograma registrado con una disolución de Bi(III) al aplicar una intensidad de $-0,5\text{mA}$ sobre un electrodo de trabajo de GC a 343K.

4.4. Cronoamperometría a potencial constante

La técnica cronoamperométrica consiste en imponer al electrodo de trabajo un potencial constante, con respecto a un electrodo de referencia, y registrar la intensidad que circula por él en función del tiempo, manteniendo la disolución sin agitación (régimen no estacionario). Se denomina a la técnica cronoamperometría porque se registran las variaciones de la corriente en función del tiempo. El montaje necesario para la realización del experimento es el potencioestático.

La Figura 13 (a) representa la aplicación de un escalón de potencial en un experimento cronoamperométrico tipo.

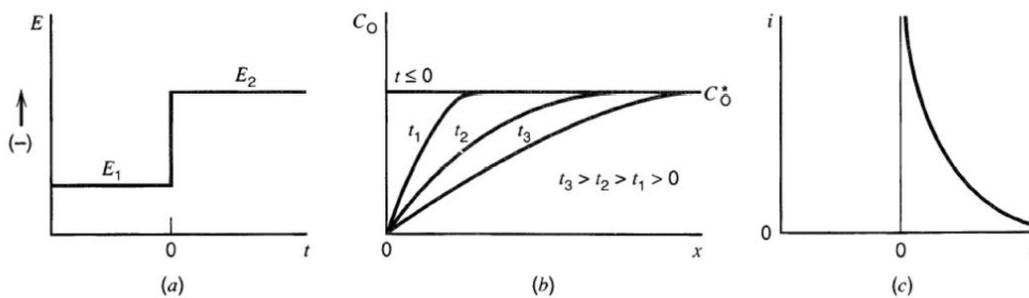


Figura 13. (a) Escalón de potencial en un experimento cronoamperométrico, en el cual el Bi(III) es electroinactivo a E_1 , y limitado por la velocidad de difusión a E_2 . (b) Perfil de concentración a varios tiempos a lo largo del experimento. (c) Flujo de corriente frente al tiempo [15].

Se va a estudiar el efecto del escalón de potencial sobre la interfase entre un electrodo sólido, por ejemplo de carbono vitrificado y una disolución no agitada de Bi(III) en la mezcla eutéctica ChCl-EG(1:2).

El valor del potencial E_1 se elige de tal forma que no fluya corriente, es decir, que no ocurra proceso faradaico, en el caso que nos ocupa, potenciales a los que no tenga lugar la reducción de Bi(III) a Bi(0). El potencial E_2 ha de ser un potencial más catódico que E_1 , y al cual la corriente esté limitada por la difusión de Bi(III) hacia el electrodo, es decir, un potencial al cual la cinética de reducción de Bi(III) a Bi(0) sea tan rápida que no pueda coexistir Bi(III) con el electrodo de tal forma que su concentración decaerá a cero.

Primeramente el electrodo ha de reducir instantáneamente el Bi(III) que se encuentra en la interfase electrodo-disolución, lo que da lugar a un paso de corriente de gran intensidad. Sin embargo, la corriente no puede persistir ya que la reducción ha creado un gradiente de concentración, que a su vez genera un flujo de Bi(III) hacia la superficie del electrodo. Como el Bi(III) no puede coexistir en la interfase a potencial E_2 , se elimina por reducción. El flujo de Bi(III) y por tanto la corriente son proporcionales al gradiente de concentración hacia la superficie del electrodo. El flujo continuo de Bi(III) provoca un aumento de la capa donde hay empobrecimiento de Bi(III) (la capa de difusión), lo que provoca una disminución de la pendiente del perfil de concentración hacia la superficie del electrodo en función del tiempo (*Fig. 13 (b)*), y una disminución de la corriente (*Fig. 13 (c)*).

Si se han seleccionado los valores del potencial E_2 de tal forma que el proceso esté controlado por difusión, la evolución de la intensidad con el tiempo sigue la ley de Cottrell [16]:

$$I_d = \frac{nFSD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (20)$$

La ecuación de Cottrell indica que i) La corriente observada es directamente proporcional a la concentración de la especie electroactiva y ii) La corriente es directamente proporcional a la raíz cuadrada del coeficiente de difusión de la especie electroactiva.

La *Figura 14* representa una curva I-E para Bi(III) en ChCl-EG (1:2) reconstruida a partir de los cronopotenciogramas experimentales y en la que se indica la zona de potenciales donde la ley de Cottrell es aplicable:

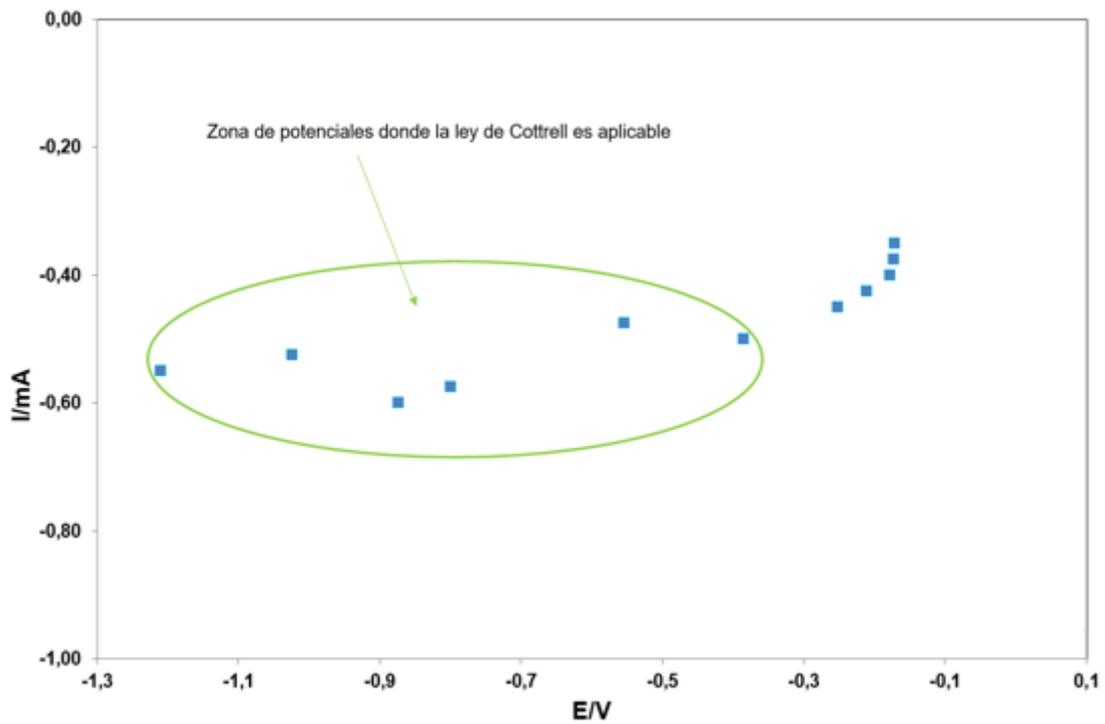


Figura 14. Reconstrucción de las curvas I-E.

Representando la intensidad de corriente frente a $1/t^{1/2}$ se observa una relación lineal, como se observa en la Figura 15 b):

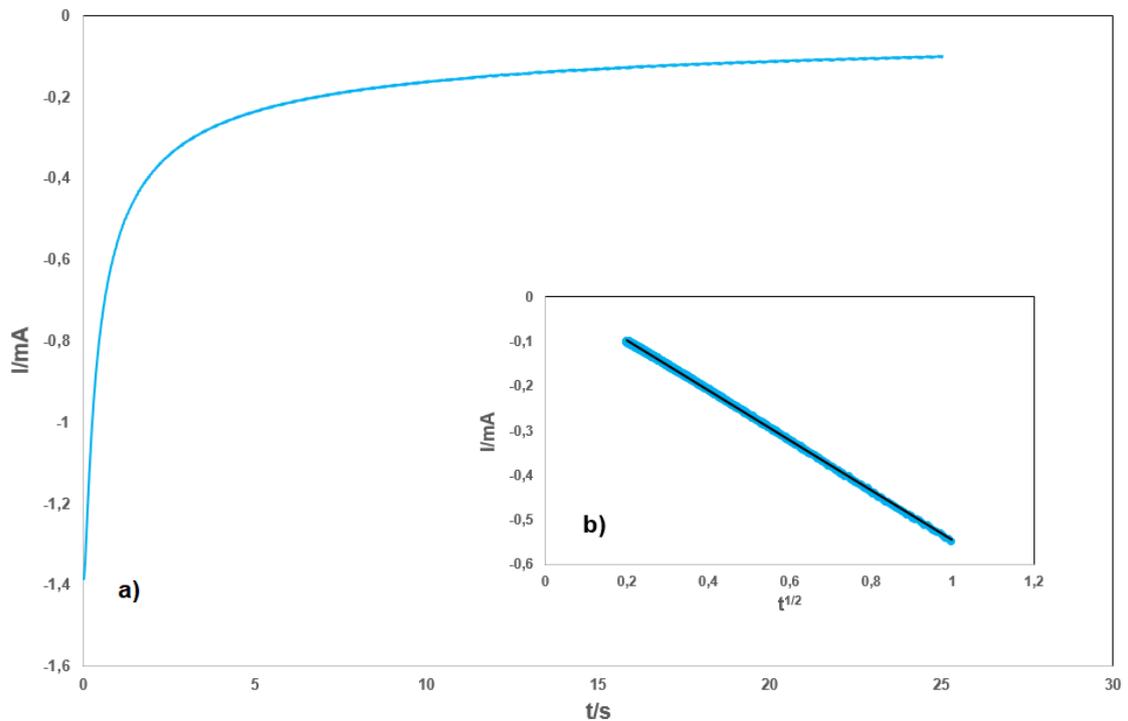


Figura 15. **a)** Ejemplo de curva cronoamperométrica obtenida a $E -0,31$ mV (Zona de potenciales donde la ley de Cottrell es aplicable) con una disolución de Bi(III) y un electrodo de GC ($T=343$ K). **b)** Gráfica de Cottrell correspondiente al cronoamperograma.

Esto nos permite, mediante la ecuación de Cottrell (20) el cálculo del coeficiente de difusión con la pendiente de la recta obtenida:

$$\text{Pendiente} = \frac{nFSD^{1/2}C_0}{(\pi)^{1/2}} \quad (21)$$

Los resultados de los coeficientes de difusión obtenidos mediante esta técnica se expresan en la *sección 5.5.4*.

Es importante resaltar que la técnica cronoamperométrica es sin duda la técnica más útil para el estudio cuantitativo de los procesos de nucleación y crecimiento cristalino.

5. RESULTADOS

5.1. Ventana electroquímica del medio

La ventana electroquímica del medio se estudió mediante voltamperometría cíclica empleando diferentes electrodos a diferentes temperaturas entre 323 y 363 K. Para ello, una vez se ha introducido el DES en la celda electroquímica, se colocan el electrodo de referencia, E_{Re} (Ag(I)/Ag), el electrodo de trabajo E_w y el contraelectrodo, CE, de carbono vitrificado, así como el tubo de argón para asegurar la atmósfera inerte en el seno de la disolución.

Una vez alcanzada la temperatura deseada, (en nuestro caso 343K) se conectan los electrodos al potenciostato y se realizan los barridos anódico y catódico, de esta forma se definirán las barreras de potencial conocidas como límite catódico y límite anódico.

En la *Figura 16* se pueden observar las diferentes ventanas electroquímicas que presentan los distintos electrodos ensayados: Wolframio, W, Molibdeno, Mo, Carbono vitrificado (GC) y Platino (Pt).

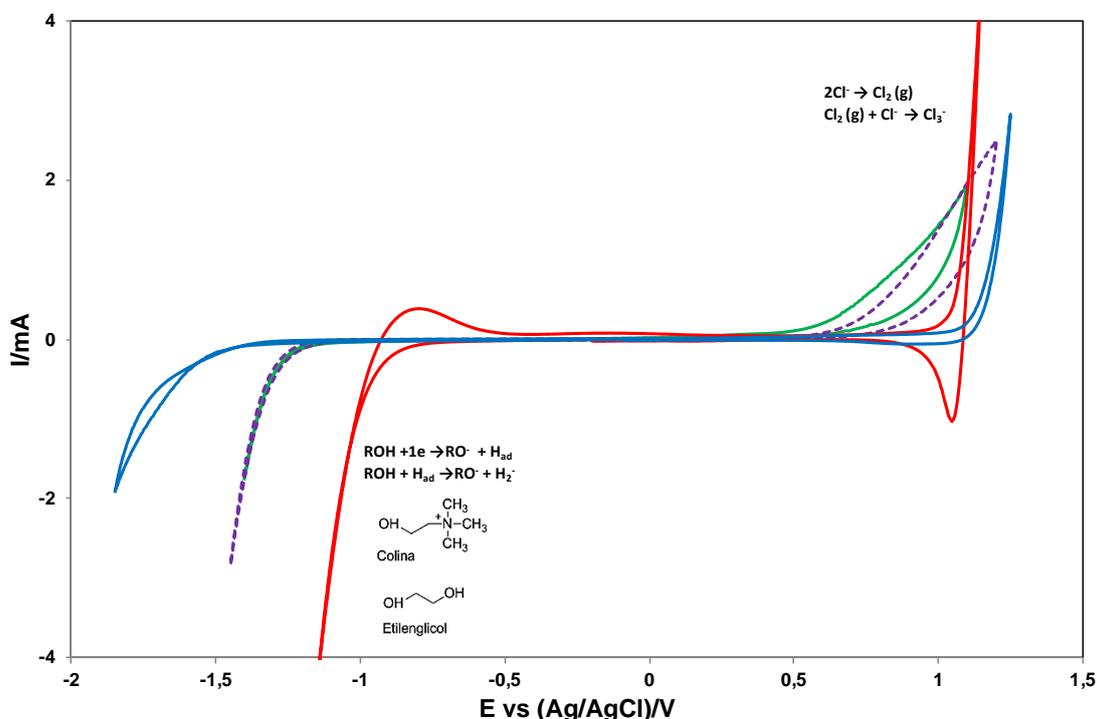


Figura 16. Voltamperogramas registrados en el DES Ch-Cl-EG(1:2) sobre GC, W, Mo, Pt a una velocidad de barrido de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Sobre los 4 electrodos, al alcanzar el límite catódico se observa la aparición de pequeñas burbujas sobre la superficie del electrodo, proceso asignado a la reducción de los grupos hidroxilo del etilenglicol o del cloruro de colina a hidrógeno gas, según las siguientes reacciones:



La velocidad y el mecanismo de la reacción catódica depende de la fuerza del enlace M-H, por lo que el desplazamiento de la barrera de potencial hacia potenciales menos catódicos, según el material utilizado, se debe a sus propiedades como electrocatalizador para la evolución del hidrógeno, de modo que la formación del hidrógeno adsorbido disminuye la energía de activación en dicho material. Este efecto es muy evidente en el caso del Pt, un excelente electrocatalizador para la evolución del hidrógeno [17].

En lo que respecta al límite anódico, se debe a la oxidación de los iones cloruro del DES a cloro gaseoso de acuerdo a la siguiente reacción electródica:



En el caso del electrodo de platino, también se produce la oxidación del Pt a PtCl_4^{2-} .



El hecho de que la gran mayoría de técnicas electroquímicas estudiadas en este trabajo se hayan realizado con un electrodo de GC se explica por la gran ventana electroquímica que presenta este electrodo.

5.2. Estados de oxidación estables del bismuto en el DES ChCl-EG (1:2)

El BiCl_3 se disuelve con dificultad en la mezcla eutéctica ChCl-EG (1:2), por lo que para su disolución se optó por elevar la temperatura a 363 K, con agitación magnética y burbujeo constante de $\text{Ar}(\text{g})$ durante el tiempo necesario hasta la disolución completa, obteniéndose finalmente una disolución incolora y transparente de BiCl_6^{3-} (Figura 17).



Figura 17. BiCl_3 disuelto en el medio ChCl-EG (1:2). $T=343\text{K}$. $C_0= 1.053 \cdot 10^{-2} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.2.1. Resultados obtenidos por voltamperometría

La *Figura 18* representa ejemplos de voltamperogramas registrados con una disolución de Bi(III) en la mezcla eutéctica ChCl-EG(1:2) sobre dos substratos: W y GC:

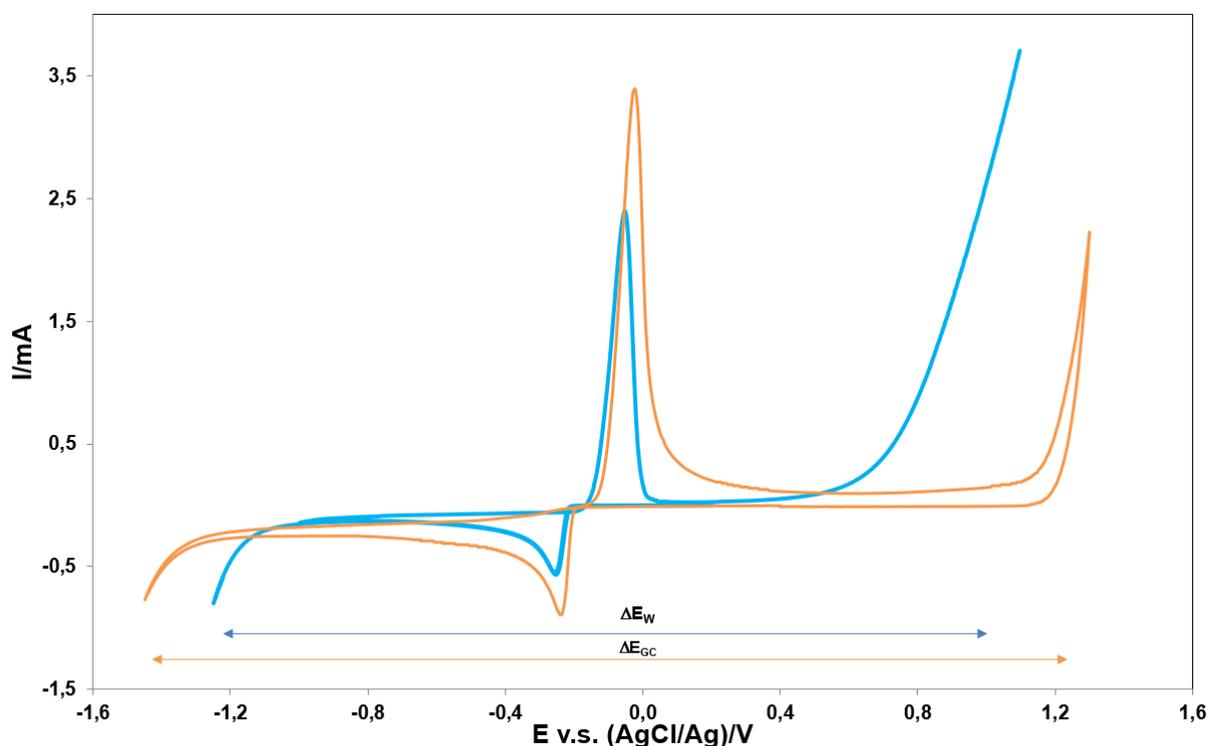


Figura 18. Ventanas electroquímicas de los dos electrodos estudiados, con la señal correspondiente al Bi en cada caso (En azul, la de W, en naranja, la de GC) a $T=343K$.

Como se observa en la *Figura 18*, la adición de BiCl_3 da lugar a la aparición sobre ambos electrodos en el centro de la zona de electroactividad, de un único sistema electroquímico bien definido, que presenta un pico catódico E_{p^c} en el entorno de $-0,3 \text{ V v.s. (Ag(I)/Ag)}$ con el aspecto esperado para la formación de una nueva fase adherida al electrodo (bajada brusca de la corriente hasta alcanzar un máximo y posterior disminución paulatina tras sobrepasar dicho máximo). La especie sólida adherida al electrodo se identificó como Bi metálico mediante difracción de Rayos X tras electrólisis potenciostática. La reacción catódica es:



Al invertir el sentido del barrido de potencial, se observa la aparición de un pico anódico E_{p^a} aproximadamente a 0V v.s. Ag(I)/Ag de gran intensidad y con un comportamiento esperado en un pico de redisolución (aumento paulatino de la corriente hasta alcanzar un máximo y posterior caída brusca de la corriente) que se atribuye a la redisolución del Bi metálico previamente depositado en el barrido catódico, según la reacción anódica:



La *Figura 19* muestra un ejemplo de los voltamperogramas cíclicos registrados con una disolución de BiCl_6^{3-} ($C_0 = 1,155 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) en el eutéctico ChCl-EG (1:2) sobre un electrodo de carbono vitrificado (GC) a 343 K y a distintos potenciales de inversión. En dicha figura puede observarse la buena repetibilidad de los voltamperogramas experimentales. Por otra parte, los voltamperogramas registrados apuntan a que, en el mecanismo de electroreducción de Bi(III) a Bi(0) , la nucleación y el crecimiento cristalino de Bi(0) juegan un papel fundamental.

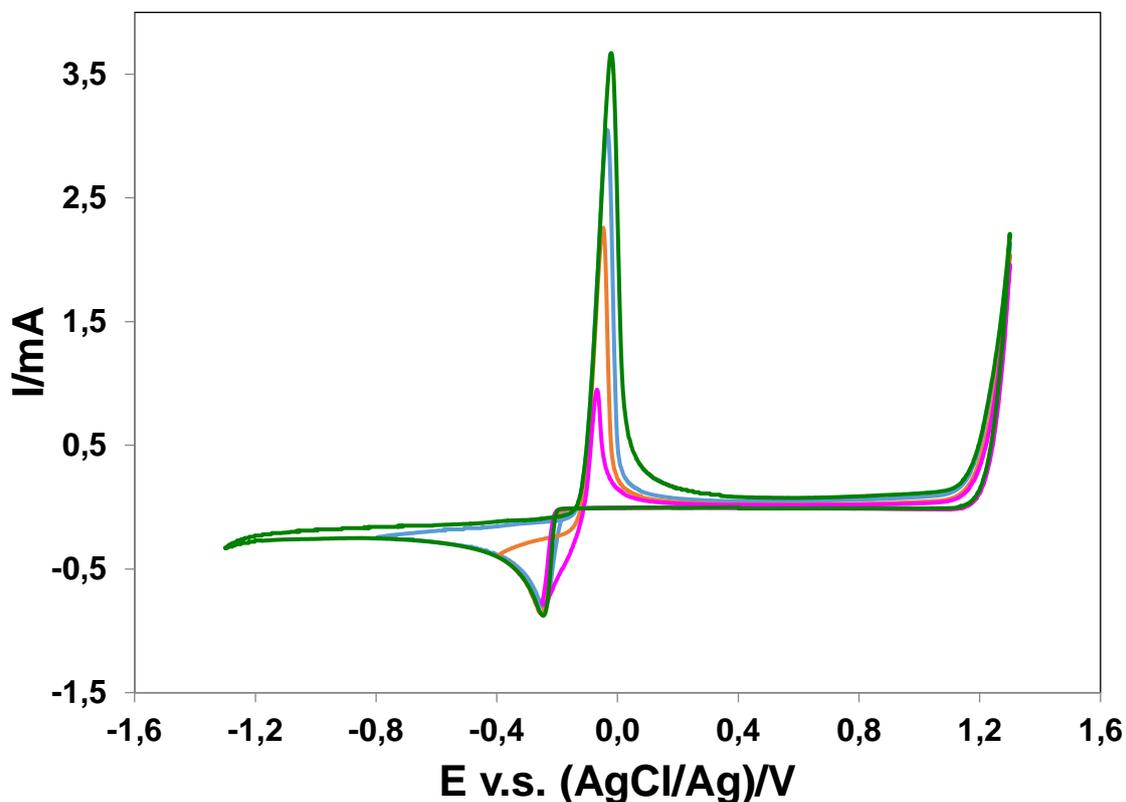


Figura 19. Voltamperogramas cíclicos a distintos potenciales de inversión obtenidos con una disolución de Bi(III) en ChCl-EG (1:2) sobre electrodo de GC a 343K.

5.2.2. Resultados obtenidos por convolución de los voltamperogramas

En la *Figura 20* se ha representado un ejemplo de voltamperograma cíclico, registrado a $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ sobre carbono vitrificado, y su correspondiente curva de convolución. Al analizar la curva de convolución se observa que:

- En el barrido de vuelta, la curva de convolución presenta el hábito característico de la redisolución de una especie insoluble (se observa la aparición de un pico que sobrepasa el eje de m), lo que indica que en el proceso de reducción se ha formado una especie sólida -Bi(0) - adherida al electrodo.



Y que esa especie se redissuelve en el barrido anódico:



- Los barridos de ida y de vuelta en la curva convolucionada no coinciden, lo que puede atribuirse a: i) La existencia de una importante sobretensión de nucleación, ii) La no reversibilidad del sistema electroquímico o iii) Que se den ambas situaciones a la vez.

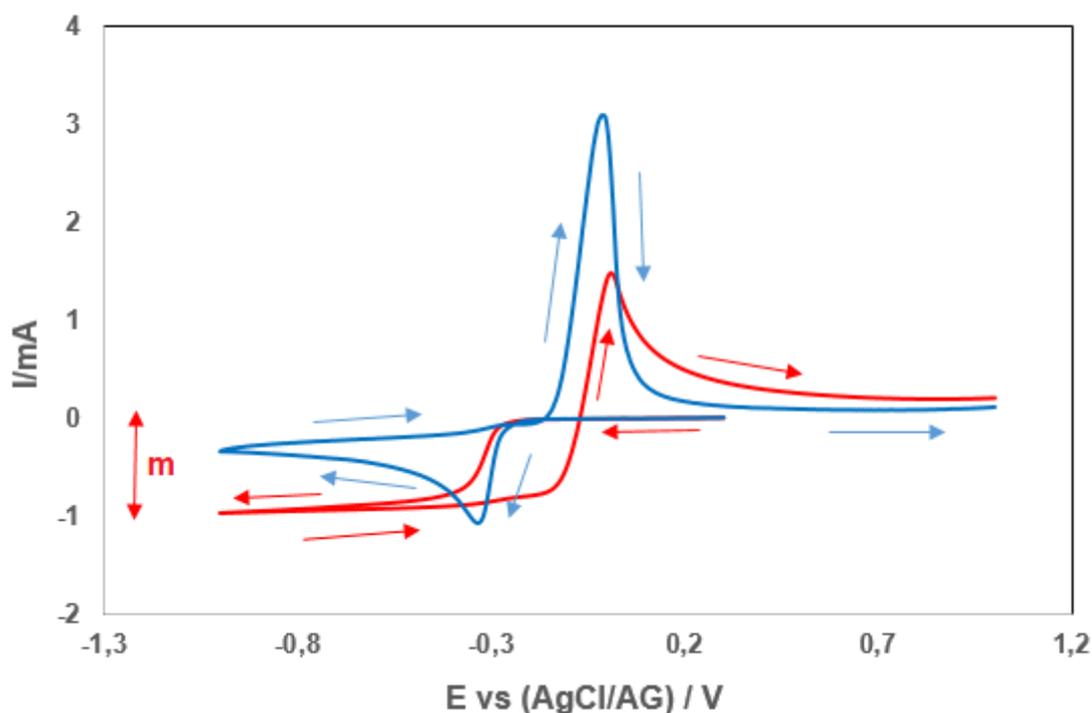


Figura 20. Voltamperograma obtenido con una disolución de Bi(III) sobre GC, en azul, y su convulsión, en rojo. Condiciones experimentales $C_0 = 1,155 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, $T = 343 \text{ K}$ y $v = 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

5.2.3. Resultados obtenidos por cronopotenciometría

En este trabajo también se utilizó la técnica cronopotenciométrica para la identificación de los estados de oxidación estables del bismuto en la mezcla eutéctica ChCl-EG (1:2).

La Figura 21 muestra un ejemplo de los cronopotenciogramas experimentales registrados con una disolución de BiCl_6^{3-} ($C_0 = 1,155 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) a 363K cuando se impone al electrodo de trabajo (GC) una corriente catódica constante de $-0,7 \text{ mA}$. Se observa que el cronopotenciograma (CP) tiene una forma análoga a una curva de valoración clásica, siendo en este caso el reactivo el electrón (ver sección 4.3)

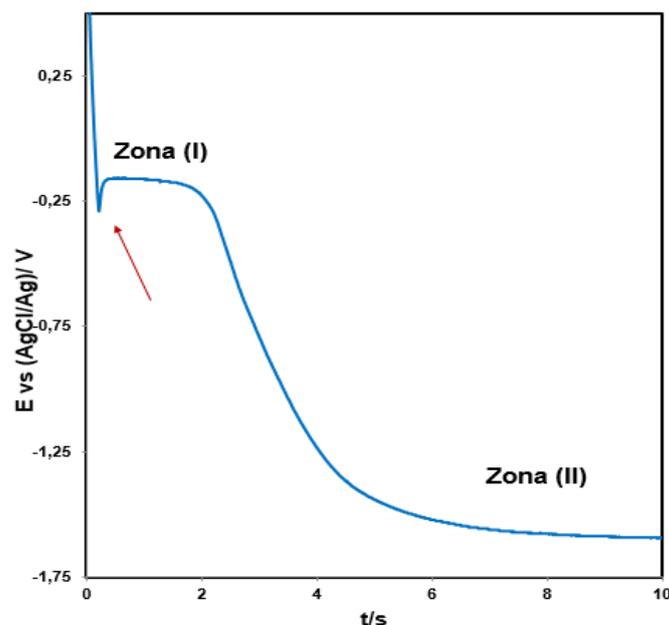


Figura 21. Cronopotenciograma obtenido a T 363K con un electrodo de GC ($I = -0,7\text{mA}$).

Si se analiza con detalle el cronopotenciograma de la Figura 21 se observa lo siguiente:

- I. La aparición de un único salto de potencial, lo que nos indica la existencia de un único sistema electroquímico para la electrorreducción de Bi(III).
- II. Previo a la Zona (I) de la que se hablará a continuación, se observa que tras la formación de la doble capa, aparece un pico (flecha roja), que indica la existencia de una sobretensión de nucleación debida a la formación de una especie de distinta estructura cristalina que el GC, en este caso, Bi(0).

Las observaciones I y II nos permiten concluir que la electrorreducción de Bi (III) tiene lugar en una única etapa con el intercambio de 3 electrones:



- **Zona (I):** De potenciales en torno a -0,15 V, se explica de la siguiente forma:

El paso de una corriente constante (-0,7 mA) implica la reducción a velocidad constante de la especie electroactiva BiCl_6^{3-} que se encuentra en las proximidades del electrodo. El electrodo adquiere un valor de potencial característico del intercambio $\text{BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}(0)$, que disminuye a medida que disminuye la concentración de BiCl_6^{3-} en la superficie del electrodo.

Al cabo de cierto tiempo, la concentración de BiCl_6^{3-} en el electrodo se anula, y el flujo de BiCl_6^{3-} desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo es insuficiente para que se consuman los electrones que llegan a la interfase electrodo-disolución. Así, el potencial del electrodo cambia rápidamente, registrándose un salto brusco de potencial.

- **Zona (III):** Una vez que la concentración de BiCl_6^{3-} en la interfase electrodo-disolución se anula, el potencial adoptado por el electrodo de trabajo se hace más catódico, de tal forma que se produce la reducción de otra especie electroactiva, en este caso se observa que la *zona II* que se mantiene a lo largo del tiempo y que se debe a la reducción del medio con la formación de H_2 .

Las tres técnicas electroquímicas utilizadas (CV, CPSV y CP) nos permiten concluir que :

- La electrorreducción de BiCl_6^{3-} a $\text{Bi}(0)$ tiene lugar en una única etapa con el intercambio de 3 electrones.
- Los estados de oxidación estables de bismuto en la mezcla eutéctica $\text{ChCl-EG}(1:2)$ son: Bi^{3+} , que estaría en la forma de BiCl_6^{3-} , y $\text{Bi}(0)$.

5.3. Test de reversibilidad del intercambio $\text{Bi(III)} / \text{Bi(0)}$

Con objeto de elucidar: i) Si el sistema $\text{BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}(0)$ tiene un comportamiento Nernstiano sobre GC y W y ii) Si se produce un cambio en la reversibilidad con la temperatura de trabajo en el intervalo comprendido entre 323 y 363 K, se llevaron a cabo test de reversibilidad consistentes en: i) registrar series de voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, y ii) analizar la evolución de los parámetros del sistema - la intensidad de pico catódico, I_p^c , y potencial del pico catódico, E_p^c -, con la velocidad de barrido de potencial, observándose los siguientes fenómenos:

- Las intensidades catódicas y anódicas varían con la velocidad de barrido (*Figuras 22-27*).
- La ratio I_p^a/I_p^c es mayor que 1 a todas las velocidades de barrido y a todas las temperaturas de trabajo estudiadas. Lo que indica la formación de una especie sólida adherida sobre el electrodo.
- La ratio Q^c/Q^a tiende a 1 a todas las velocidades de barrido, lo que indica que el $\text{Bi}(0)$ formado está perfectamente adherido tanto sobre GC como sobre W, y que el rendimiento faradaico tiende al 100%. Todo el $\text{Bi}(0)$ electrogenerado en el barrido catódico se redisuelve en el barrido anódico.
- El potencial de pico catódico E_p^c se desplaza hacia valores más catódicos a medida que aumenta la velocidad de barrido de potencial (*Figuras 22-27 a*), lo que indica la no reversibilidad del sistema electroquímico.
- La no reversibilidad del sistema electroquímico fue corroborada al representar la evolución de E_p^c con el logaritmo de la velocidad de barrido (*Figuras 22-27 b*).
- La I_p^c aumenta con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial (*Figuras 22-27 c*), siendo esta variación en algunos casos lineal, lo que vuelve a corroborar la no reversibilidad del sistema electroquímico, y apunta a una cuasireversibilidad del sistema electroquímico sobre ambos substratos.

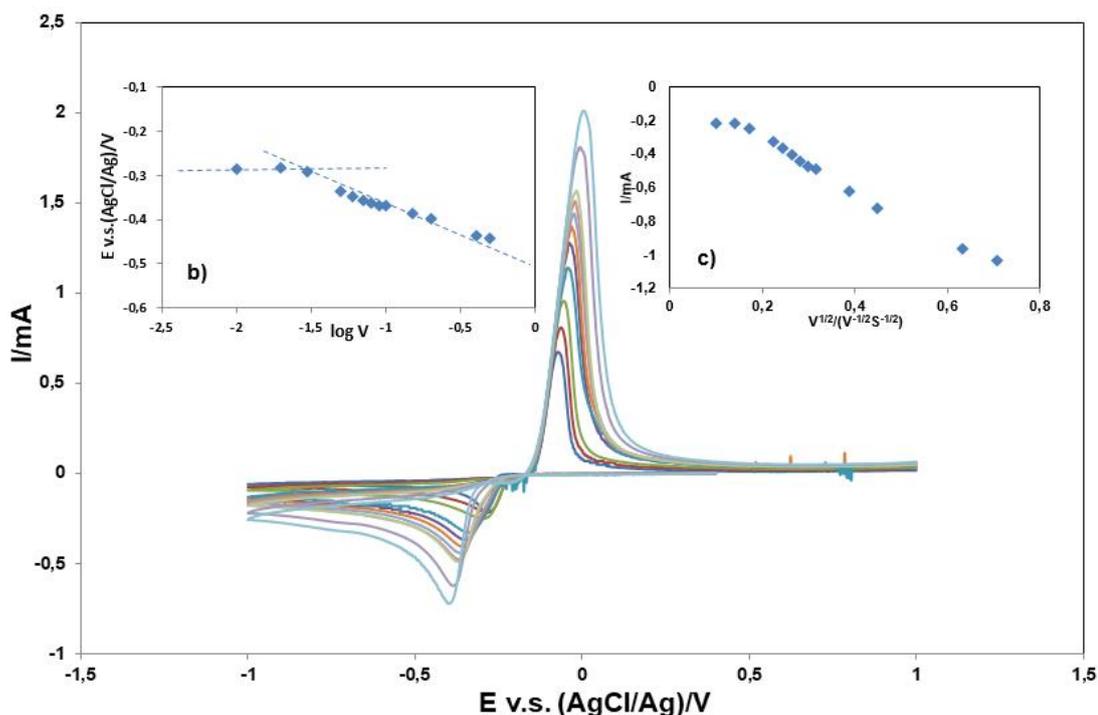


Figura 22. Voltamperogramas obtenidos midiendo una disolución de Bi (III) con un electrodo de GC a 323K y a velocidades de barrido entre 10 y 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **b)** Representación del potencial de pico catódico frente al logaritmo de la velocidad de barrido. **c)** Representación de la intensidad de pico catódico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

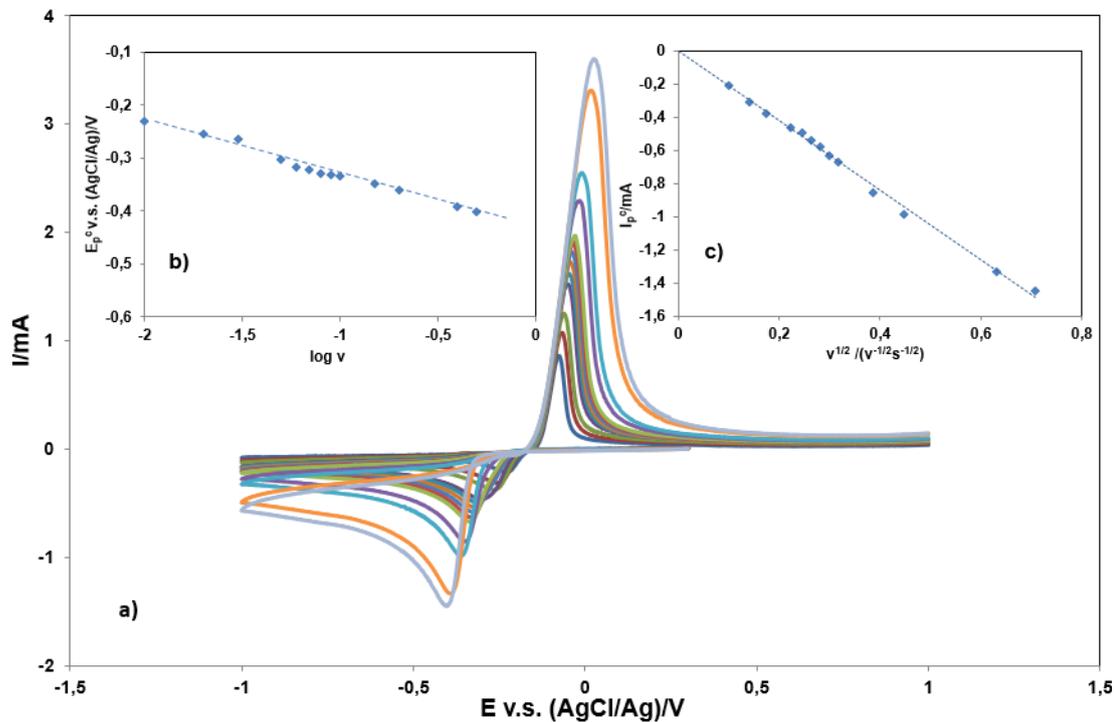


Figura 23. **a)** Voltamperogramas obtenidos con una disolución de Bi (III) con un electrodo de GC a 333 K y a distintas velocidades de barrido entre 10 y 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **b)** Representación del potencial de pico catódico frente al logaritmo de la velocidad de barrido. **c)** Representación de la intensidad de pico catódico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

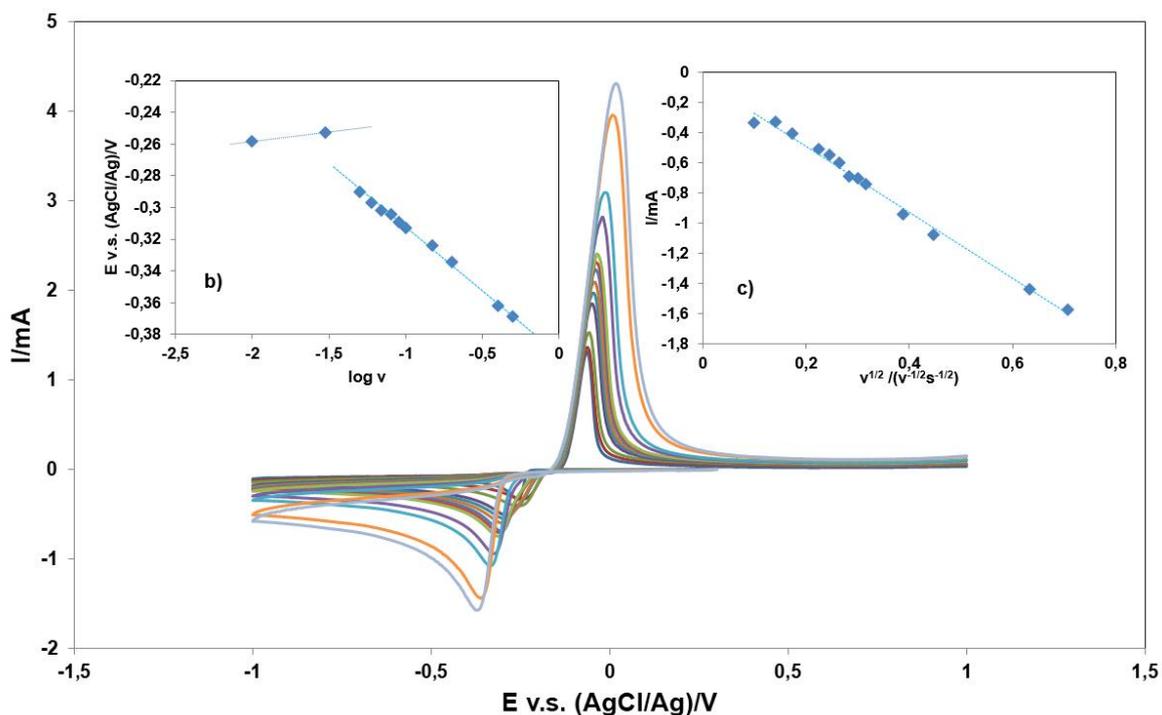


Figura 24. Voltamperogramas obtenidos con una disolución de Bi (III) con electrodo de GC a 343 K y a velocidades entre 10 y 500 $mV \cdot s^{-1}$ **b)** Representación del potencial de pico catódico frente al logaritmo de la velocidad de barrido. **c)** Representación de la intensidad de pico catódico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

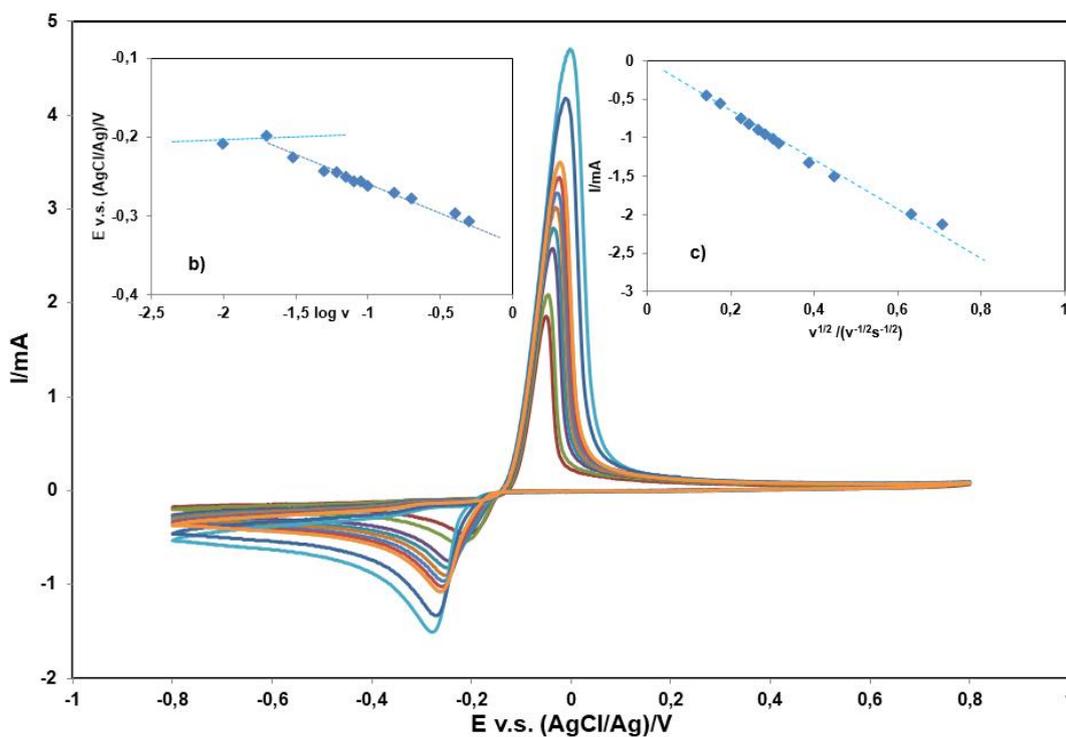


Figura 25. Voltamperogramas obtenidos con una disolución de Bi(III) con electrodo de GC a 363K y a velocidades de barrido entre 10 y 500 $mV \cdot s^{-1}$ **b)** Representación del potencial de pico catódico frente al logaritmo de la velocidad de barrido. **c)** Representación de la intensidad de pico catódico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

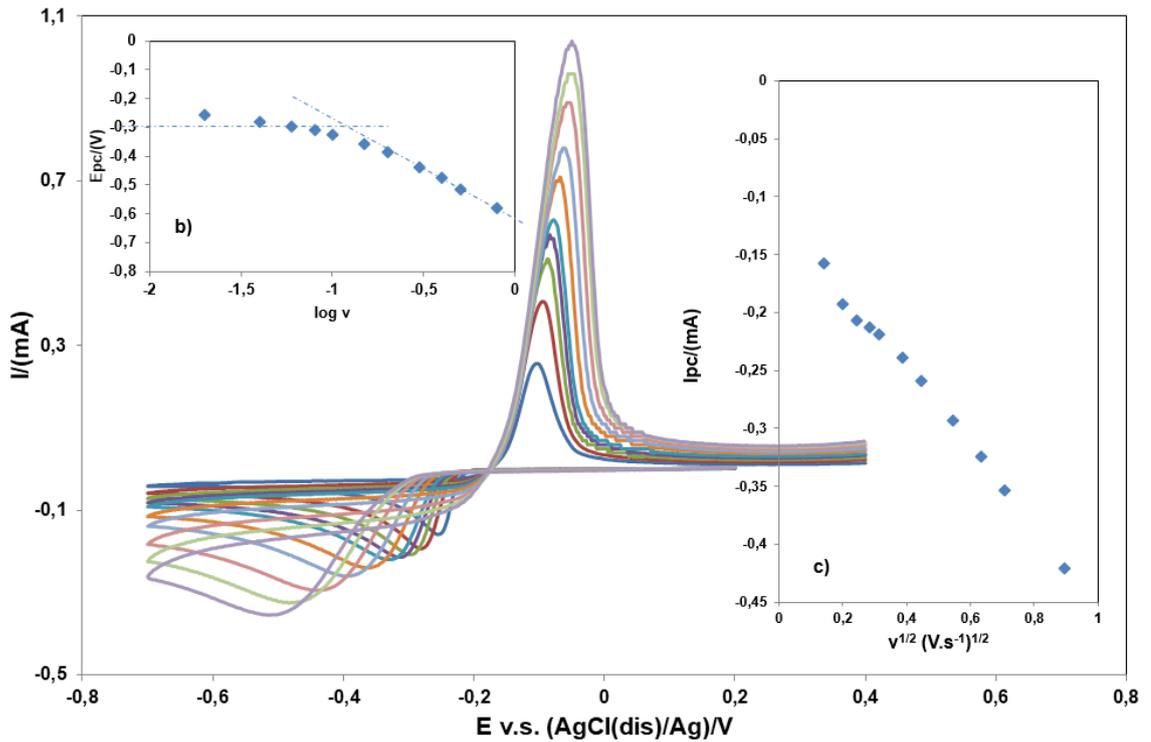


Figura 26. Voltamperogramas obtenidos con una disolución de Bi (III) con electrodo de W a 323K y a velocidades de barrido entre 10 y 500 $mV \cdot s^{-1}$ **b)** Representación del potencial de pico catódico frente al logaritmo de la velocidad de barrido. **c)** Representación de la intensidad de pico catódico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

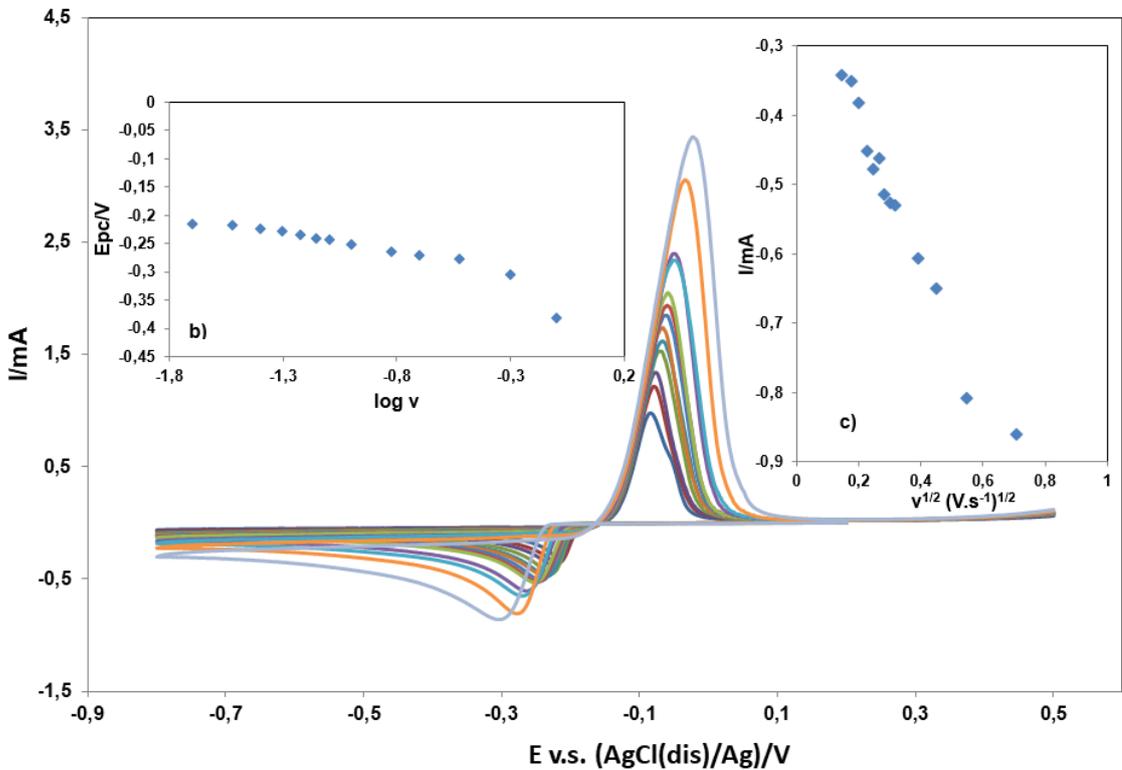


Figura 27. Voltamperogramas obtenidos con una disolución de Bi (III) con electrodo de W a 343K y a velocidades de barrido entre 10 y 500 $mV \cdot s^{-1}$ **b)** Representación del potencial de pico catódico frente al logaritmo de la velocidad de barrido. **c)** Representación de la intensidad de pico catódico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

La cuasireversibilidad del sistema electroquímico fue confirmada mediante convolución de los voltamperogramas, el hecho de que exista una histéresis (la rama catódica y la anódica no se superponen) es característico de sistemas no reversibles. Se puede observar este hecho en la *Figura 28*:

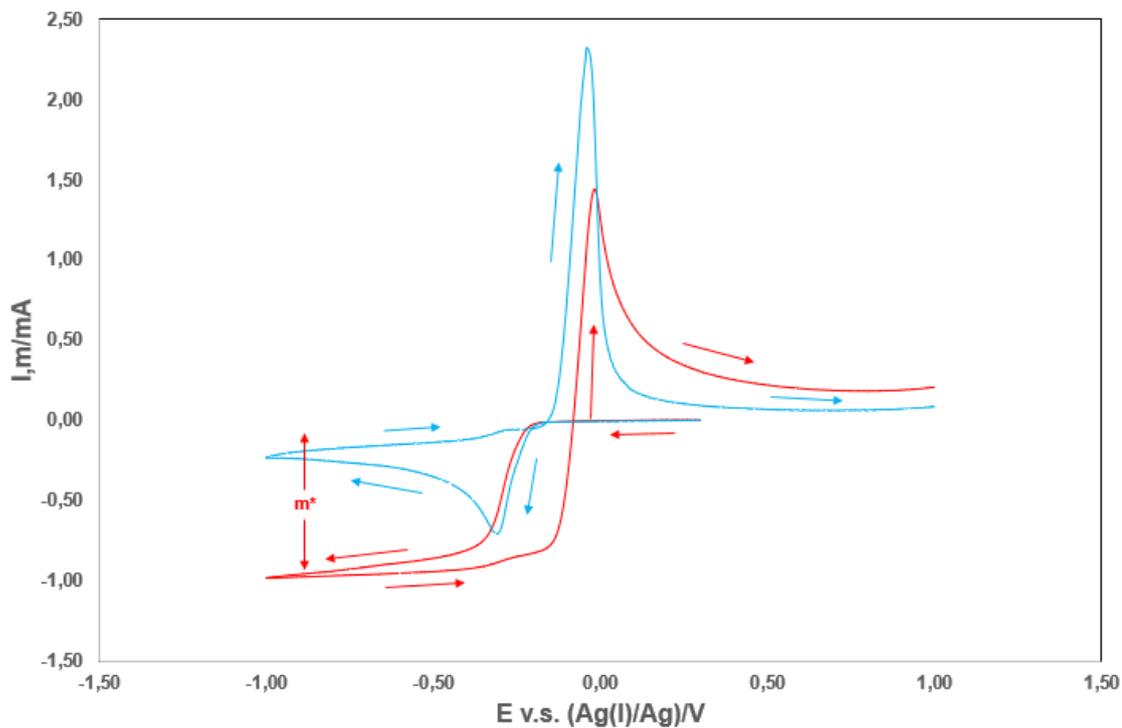


Figura 28. Voltamperograma cíclico (azul) y sus convoluciones (rojo) obtenidos a 343K y a $v= 90\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ con un electrodo de GC.

Los test de reversibilidad realizados nos permiten concluir que:

- i) La electroreducción de BiCl_6^{3-} sobre GC y W da lugar a la formación de $\text{Bi}(0)$ fuertemente adherido sobre el electrodo de trabajo.
- ii) La electroreducción de BiCl_6^{3-} es cuasirreversible sobre ambos substratos en el intervalo de temperaturas 323-363 K.
- iii) El rendimiento faradaico tiende al 100%.

5.4. Estudios de nucleación y crecimiento cristalino

En este trabajo se ha observado que el proceso de formación de una película metálica de bismuto sobre un material de diferente estructura como es el GC no se realiza de forma homogénea, sino que coexisten dos procesos responsables del aumento del espesor de la capa electrodepositada: *la nucleación y el crecimiento cristalino*.

5.4.1. Resultados obtenidos por voltamperometría cíclica.

Las Figuras 29 y 30 muestran ejemplos de voltamperogramas que evidencian la existencia de fenómenos de nucleación sobre GC.

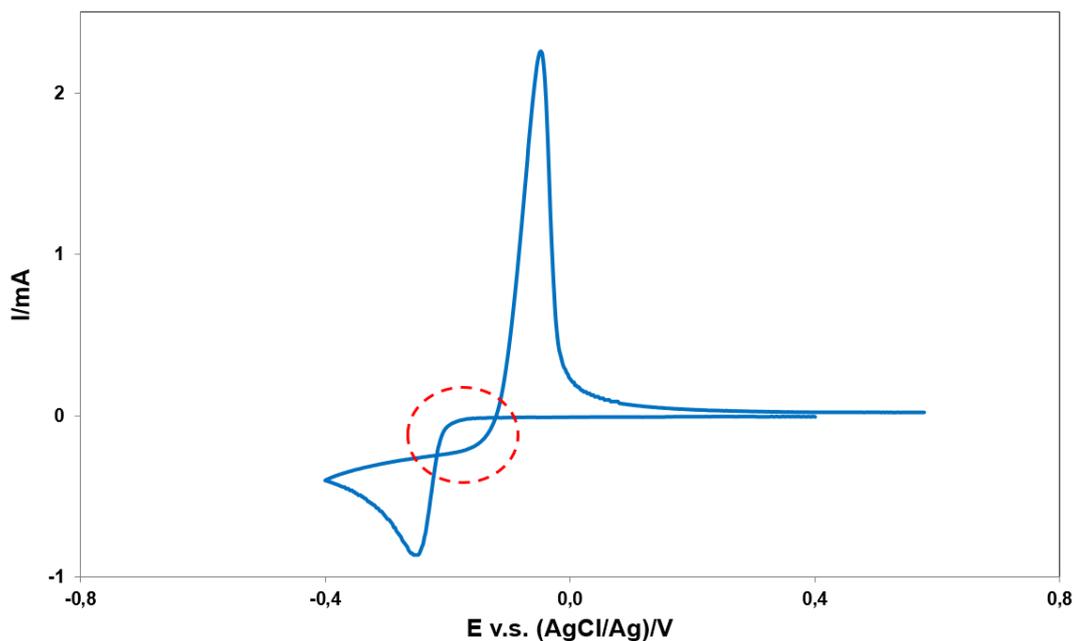


Figura 29. Voltamperograma cíclico registrado con una disolución de BiCl_3 sobre electrodo de GC a 363K ($C_0 = 1,155 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) en la que se puede observar un cruce entre el barrido de ida y vuelta (remarcado en el círculo rojo).

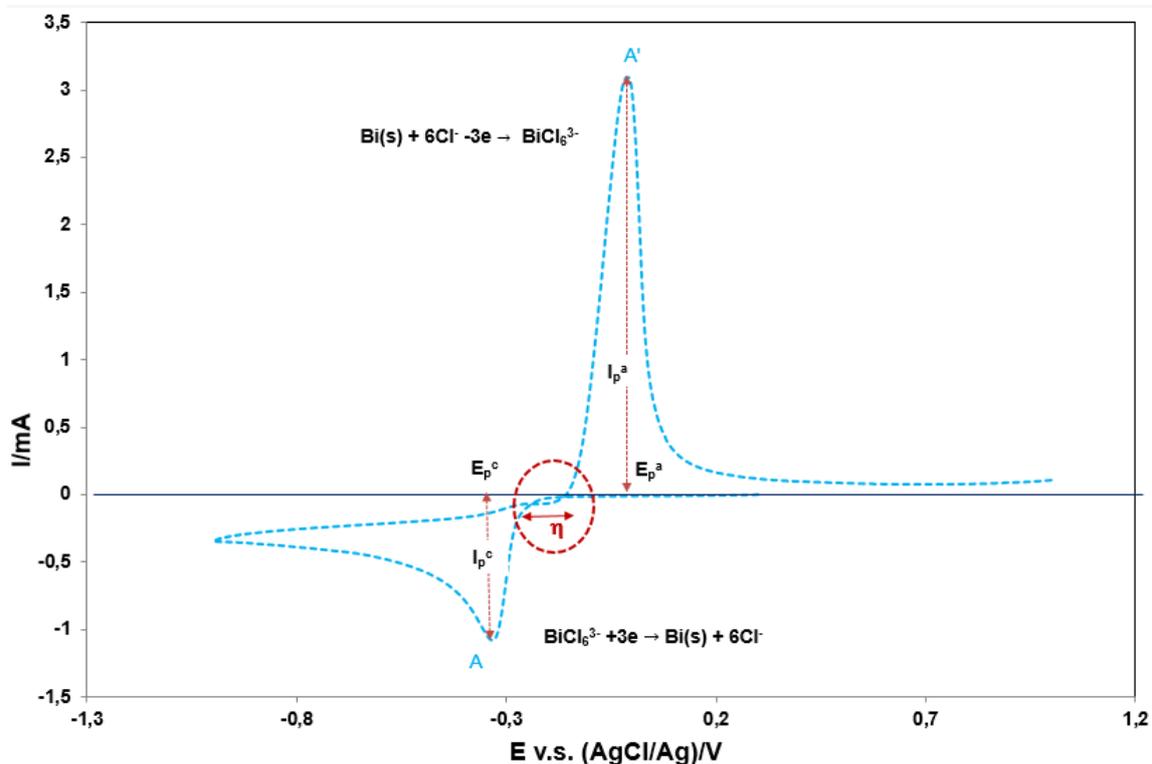


Figura 30. Voltamperograma a $T=343\text{K}$ con electrodo de GC.

Partiendo del potencial de circuito abierto y barriendo hacia potenciales catódicos, la electrodeposición de BiCl_6^{3-} da lugar, como hemos indicado anteriormente, a un único pico a aproximadamente $-0,25 \text{ V}$, pasado este pico, la corriente catódica comienza a disminuir. Al invertir el sentido de barrido de potencial, se observa el característico bucle "crossover" indicativo de la nucleación (marcado en rojo), pasado el cual se produce el pico de redisolución del Bi previamente electrodepositado.

El fenómeno de "crossover" se puede explicar de la siguiente manera:

- Cuando se deposita Bi metálico sobre un sustrato (p.e. GC o W) cuya estructura cristalina es diferente, es necesario el aporte de una sobretensión suplementaria que se añade a las demás sobretensiones (transferencia de carga, difusión superficial y de concentración) denominada sobretensión de nucleación y cuya magnitud es función de la energía de formación de la nueva fase. Por otra parte, el crecimiento de los núcleos demanda una sobretensión extra (denominada sobretensión de cristalización) alrededor de un orden de magnitud más débil que la sobretensión de nucleación.
- La sobretensión que hay que aplicar para que se produzca la electrodeposición de Bi sobre GC o W vendrá dada por la siguiente expresión:

$$\eta_{\text{Total}} = \eta_c + \eta_{tc} + \eta_n + \eta_{cc} \quad (28)$$

Siendo: η_c : Sobretensión debida a la concentración, η_{tc} : Sobretensión debida a la transferencia de carga, η_n : Sobretensión debida a la nucleación y η_{cc} : Sobretensión debida al crecimiento cristalino.

- La sobretensión que hay que aplicar para que se produzca $\text{Bi}(0)$ sobre el sustrato hace que la electroreducción de BiCl_6^{3-} se desplace hacia potenciales tanto más catódicos cuanto mayor sea la sobretensión de nucleación.

Al invertir el sentido de barrido de potencial, las condiciones no son las de un electrodo de GC o de W, sino las de un electrodo recubierto de una película $\text{Bi}(0)$, por lo tanto las de un electrodo de $\text{Bi}(0)$. Al no existir entonces sobretensión de nucleación, se produce el cruce en el voltamperograma.

5.4.2. Resultados obtenidos por cronoamperometría

La voltamperometría cíclica puede evidenciar la existencia de fenómenos de nucleación y crecimiento cristalino, pero estos no pueden estudiarse mediante esta técnica más que de forma cualitativa. Para llevar a cabo estudios cuantitativos es necesario la utilización de la técnica cronoamperométrica.

Como se indica en la *sección 4.4*, la técnica cronoamperométrica (CA) consiste en imponer al electrodo de trabajo (GC o W) distintos pulsos de potencial, desde un potencial inicial al cual no tiene lugar proceso faradaico, a un potencial suficientemente catódico que induzca nucleación, registrándose la evolución de la corriente que circula a lo largo del tiempo.

Después de cada medida, el bismuto depositado fue eliminado mediante polarización anódica del electrodo de trabajo

En la *Figura 31* se muestran ejemplos de las curvas cronoamperométricas obtenidas sobre GC a 323K . Se pueden observar en todas estas curvas tres zonas bien diferenciadas:

Zona (I): En esta zona se produce la carga de la doble capa y tras ello, la formación de los primeros núcleos de bismuto. Se trata de una zona muy pequeña en la figura ya que los primeros núcleos se forman muy rápidamente (zona correspondiente a los primeros milisegundos).

Zona (II): Es una zona de crecimiento de la corriente, debido al aumento de la superficie activa del electrodo causado por el crecimiento de los núcleos de Bi sobre el cátodo de GC o W. Se puede destacar en esta zona un punto concreto, el correspondiente al máximo de la curva, cuyas coordenadas son (t_m, I_m) . Si se estuviera en un caso en el que no se formasen núcleos, o su cinética de formación fuese muy rápida, los cronoamperogramas no presentarían esta zona. Por otra parte, se observa que el tiempo t_m necesario para alcanzar la corriente máxima I_m , se desplaza hacia valores menores a medida que aumenta el sobrepotencial aplicado al electrodo de trabajo.

Zona (III): En esta zona se produce una disminución de la intensidad proporcional a $t^{-1/2}$. El proceso de reducción está limitado por la ley de Cottrell (difusión lineal semi-infinita de los iones hacia el cátodo).

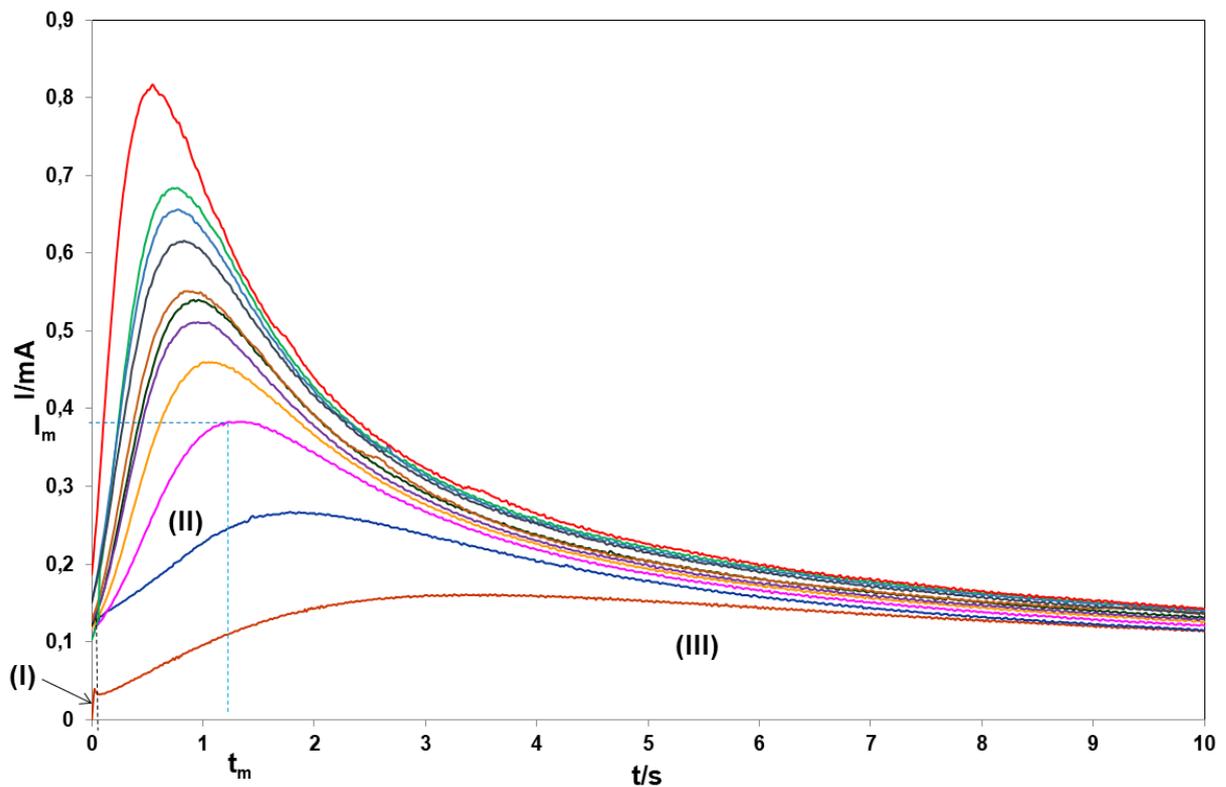


Figura 31. Cronoamperogramas invertidos, a varios potenciales, obtenidos a 323K con una disolución de Bi (III) $C_0= 1,155 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ sobre un electrodo de carbono vitrificado.

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. La parte ascendente de los cronoamperogramas puede compararse con modelos que implican nucleación tridimensional instantánea o progresiva, con crecimiento de los núcleos controlado por difusión. El modelo de nucleación instantánea se corresponde con un crecimiento lento de los núcleos de Bi(0) sobre un número limitado de sitios activos, todos ellos activados a la vez al principio de la electrólisis (situación de nucleación muy

rápida), y el modelo de nucleación progresiva se corresponde con un crecimiento rápido de los núcleos de Bi(0) en muchos sitios activos, activados a lo largo de la electrólisis (situación correspondiente a un modelo de nucleación lento).

La expresión que describe la cinética de un proceso de nucleación es:

$$N(t) = N_0 (1 - e^{-At}) \quad (29)$$

En la que N es el número de átomos en un instante t, N_0 , el número máximo de núcleos depositables y A la frecuencia de nucleación. Pudiéndose distinguir dos casos límite:

Cuando $A \longrightarrow \infty$: Se produce la nucleación instantánea. Los sitios activos se activan todos a la vez al aplicar el potencial y por tanto todos los núcleos de bismuto se depositan a la vez al comienzo de la electrólisis.

Cuando $A \longrightarrow 0$: Se produce la nucleación progresiva y los cristales se forman de manera continua durante la electrólisis.

En la práctica, en lugar de analizar la parte ascendente de las curvas I-t, es más conveniente analizar los gráficos adimensionales de las curvas cronoamperométricas de acuerdo a los modelos de Scharifker y Hills [18], puesto que de esta manera se analiza la totalidad de la curva. Las curvas adimensionales $(I/I_{max})^2$ vs t/t_{max} se generan a partir de las curvas intensidad-tiempo experimentales, para los diferentes sobrepotenciales aplicados, y se comparan con las curvas teóricas calculadas a partir de los modelos adimensionales para la nucleación instantánea y progresiva de Scharifker y Hills (*Expresiones 30 y 31*, respectivamente)

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = 1,9542 \frac{[1 - \exp(-1,2564(t/t_m))]^2}{(t/t_m)} \quad (30)$$

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = 1,2254 \frac{[1 - \exp(-2,3367(t/t_m)^2)]^2}{(t/t_m)} \quad (31)$$

La comparación de los modelos teóricos con las curvas adimensionales experimentales se muestra en las *Figuras 32-35* para el electrodo de GC y *Figura 36* para el electrodo de W. (En rojo, el modelo teórico de nucleación instantánea, en verde, el modelo teórico de nucleación progresiva y en azul, la gráfica obtenida experimentalmente).

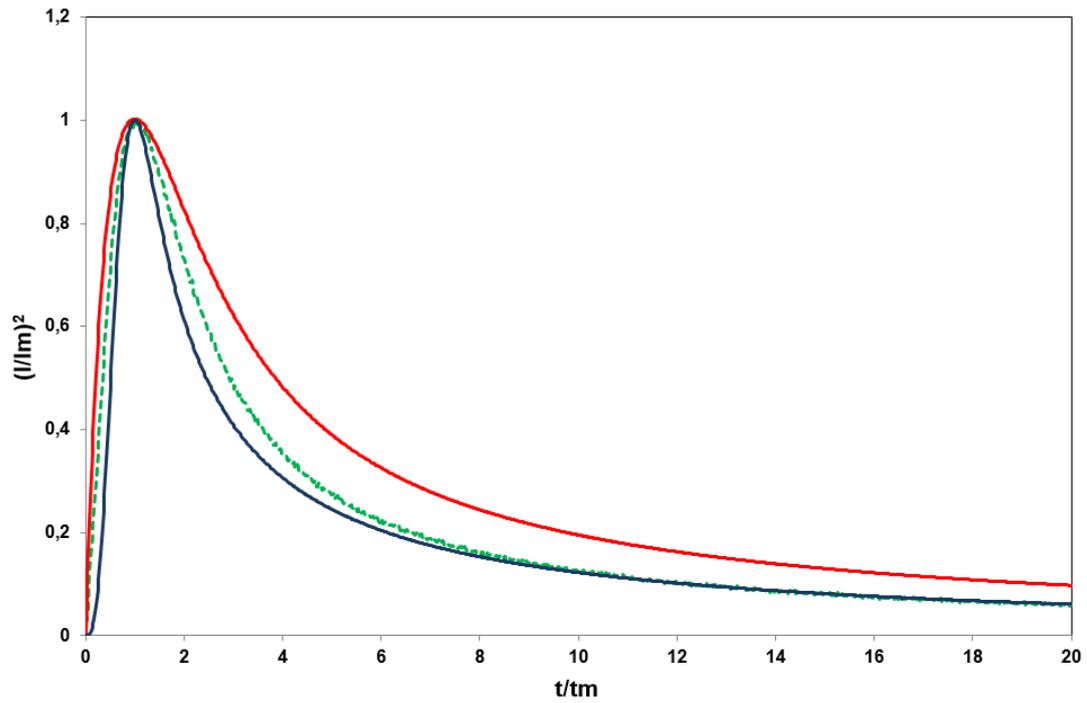


Figura 32. Comparación de la gráfica obtenida experimentalmente ($E = -200\text{mV}$, $C_0 = 1,155 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, $T = 343\text{K}$) con electrodo de GC con los modelos teóricos propuestos por Scharifker y Hills.

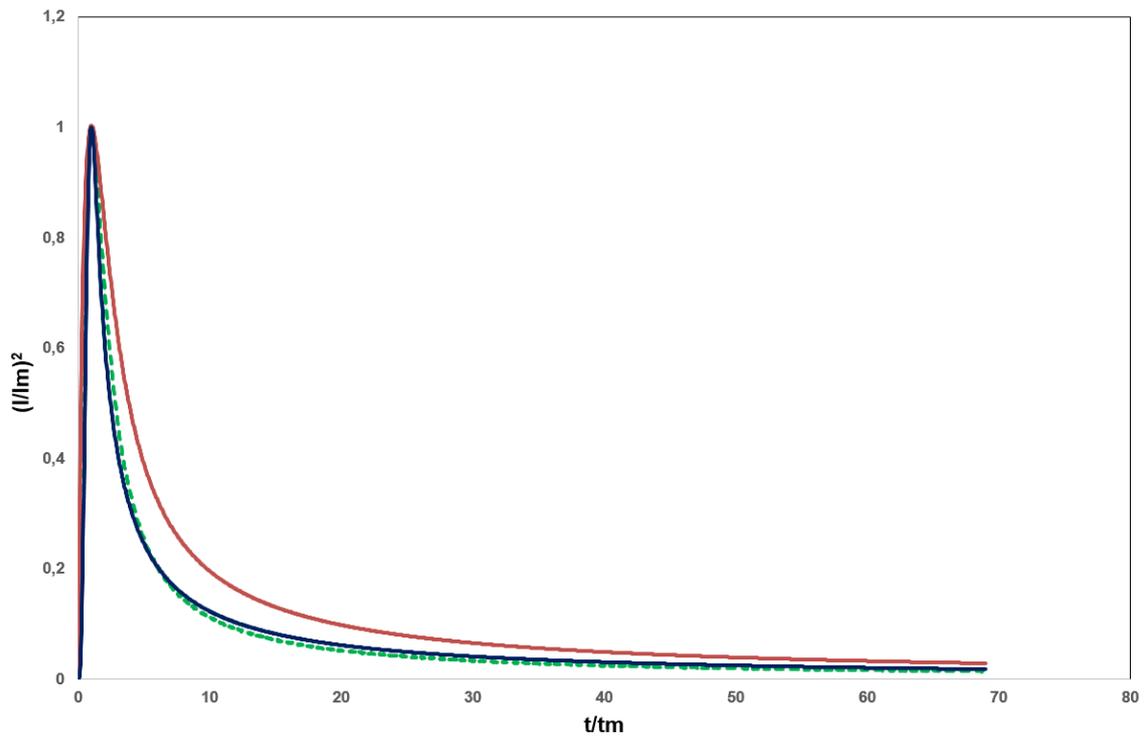


Figura 33. Comparación de la gráfica obtenida experimentalmente ($E = -270\text{mV}$, $C_0 = 1,155 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, $T = 343\text{K}$) con electrodo de GC con los modelos teóricos propuestos por Scharifker y Hills.

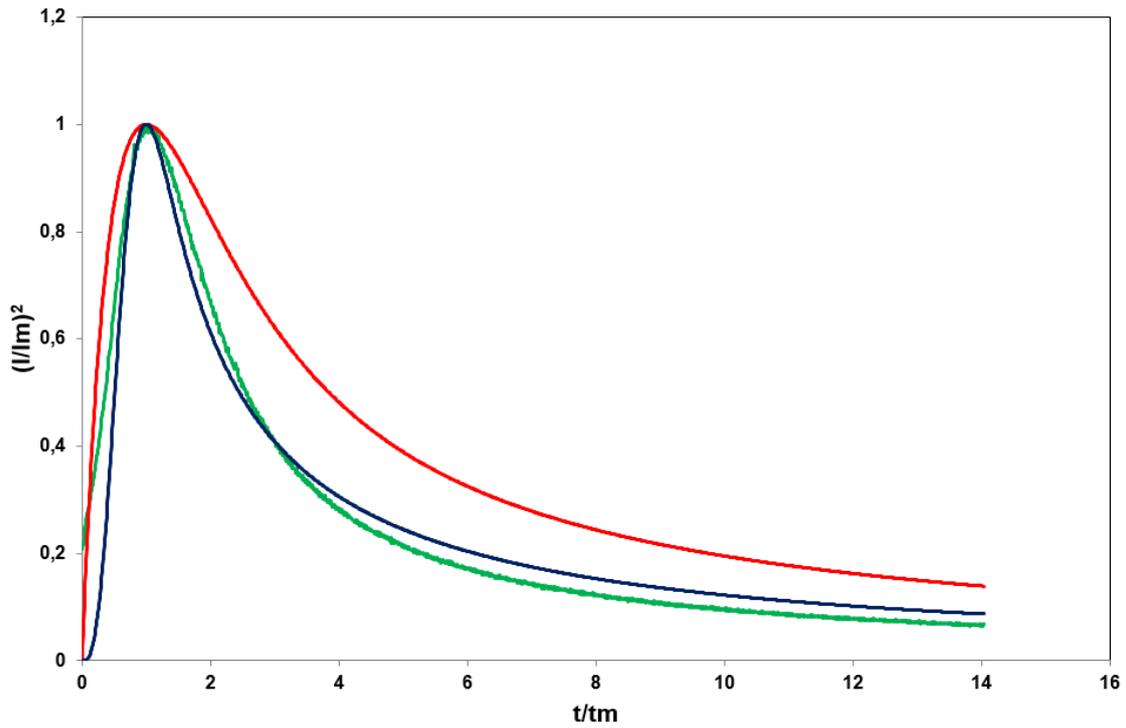


Figura 34. Comparación de la gráfica obtenida experimentalmente ($E = -275\text{mV}$, $C_0 = 1,155 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ $T = 323\text{K}$) con electrodo de GC con los modelos teóricos propuestos por Scharifker y Hills.

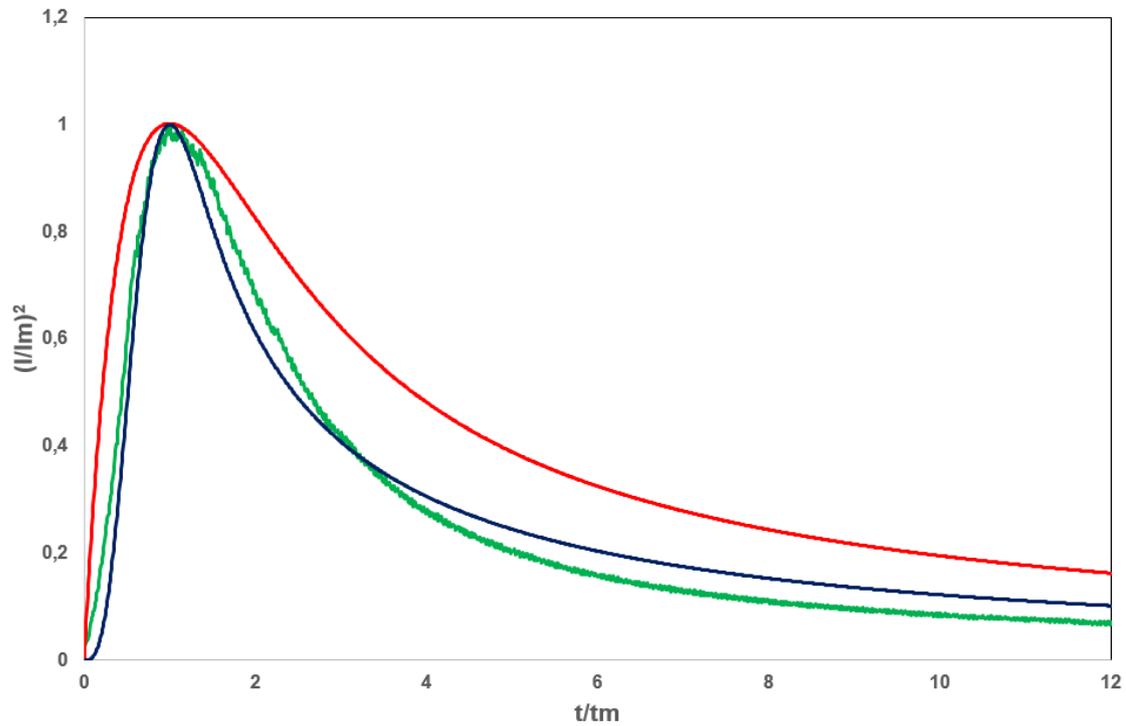


Figura 35. Comparación de la gráfica obtenida experimentalmente ($E = -190\text{mV}$, $C_0 = 1,155 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ $T = 363\text{K}$) con electrodo de GC con los modelos teóricos propuestos por Scharifker y Hills.

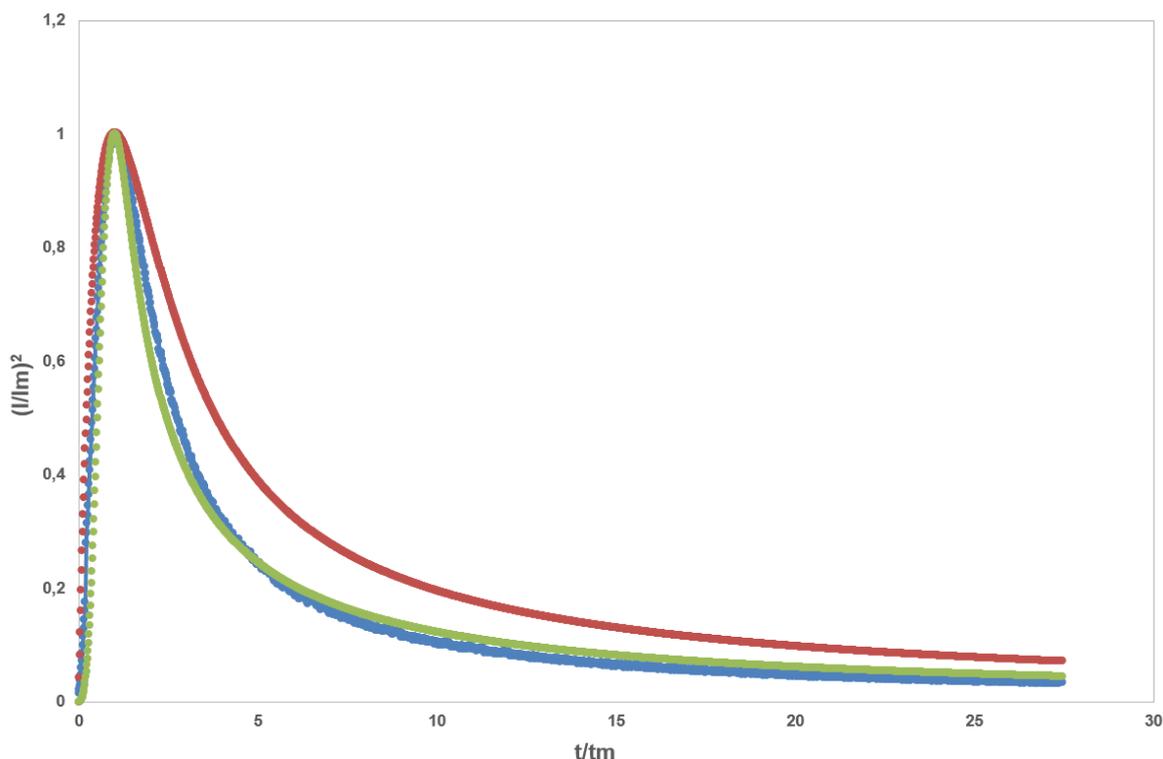


Figura 36. Comparación de la gráfica obtenida experimentalmente ($E=-200\text{mV}$, $C_0= 4,077 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ $T=343\text{K}$) con electrodo de W con los modelos teóricos propuestos por Scharifker y Hills.

Los resultados muestran que las representaciones adimensionales correspondientes a las curvas cronoamperométricas se ajustan al modelo de nucleación progresiva con crecimiento tridimensional de los núcleos para cualquier potencial aplicado. Por otra parte, el tipo de nucleación no se ve influenciado por la temperatura en el rango 323-363 K experimentado.

5.5. Determinación del coeficiente de difusión y de la energía de activación para la difusión.

El coeficiente de difusión de Bi(III) en la mezcla eutéctica ChCl-EG(1:2) se determinó mediante diferentes técnicas electroanalíticas: i) Voltamperometría convolutiva, ii) Cronopotenciometría y iii) Cronoamperometría, utilizando las ecuaciones matemáticas adecuadas, y bajo las condiciones experimentales que permiten su utilización. Dado el carácter cuasireversible del sistema electroquímico, no ha sido posible la utilización de la técnica voltamperometría cíclica para la obtención del coeficiente de difusión.

5.5.1. Resultados por voltamperometría de barrido de potencial convolutiva (CPSV).

En este trabajo de fin de grado se llevó a cabo la convolución de los voltamperogramas experimentales obtenidos con el programa ECHM mediante el software WSC CONCECON 2000 de "E&G INSTRUMENTS".

En la *Figura 37* se muestran a modo de ejemplo dos voltamperogramas y sus respectivas curvas convolucionadas obtenidas con una disolución de BiCl_6^{3-} ($C_0 = 1,155 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) sobre un electrodo de GC a 30 y 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Para una mejor comprensión de la figura se ha representado únicamente el barrido catódico de las curvas convolucionadas y del voltamperograma registrado a mayor velocidad.

Los aspectos más destacables de la *Figura 37* son los siguientes:

- En las curvas convolucionadas (curvas en rosa), los picos han desaparecido, y en su lugar se desarrolla una meseta de altura m^* a potenciales suficientemente catódicos para asegurar que $[\text{BiCl}_6^{3-}]_{\text{electrodo}}=0$
- Las curvas convolucionadas presentan mesetas perfectamente definidas, lo que indica que no hay variación de la superficie del electrodo debido a la formación de $\text{Bi}(0)$.
- La corriente límite de la semi-integral es independiente de la velocidad de barrido a la que se registraron los voltamperogramas.

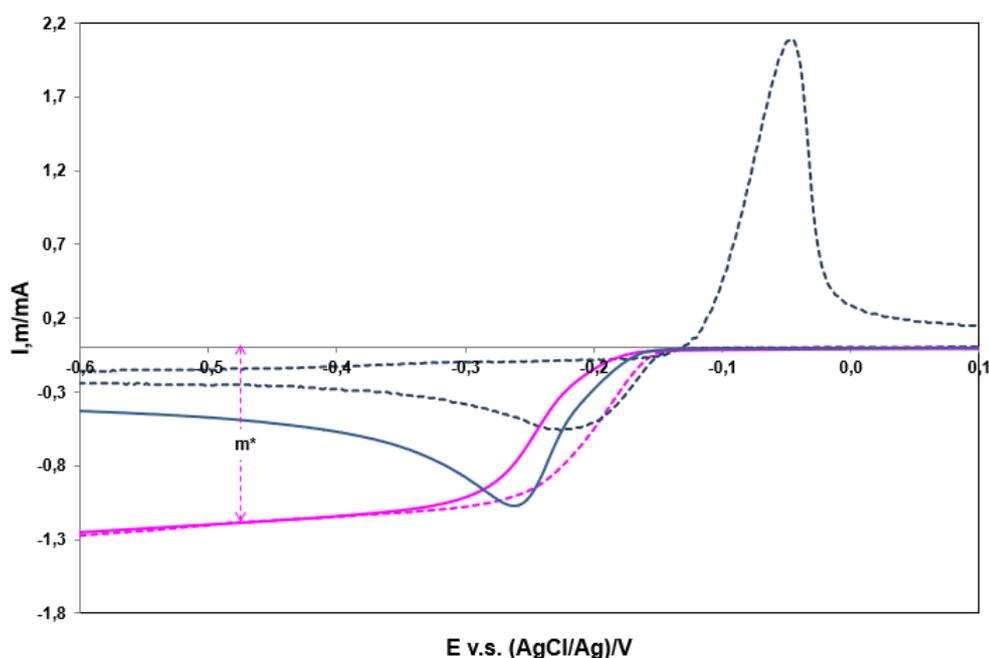


Figura 37. En azul, voltamperogramas (línea continua, a $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, discontinua a $30\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) y en rosa, sus correspondientes convoluciones (línea continua a $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y discontinua a $30\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) sobre un electrodo de GC.

El coeficiente de difusión $D_{\text{BiCl}_6^{3-}}$ se puede calcular por lo tanto a partir de los valores de m^* por medio de la expresión 17 [15] [19]:

$$m^* = nFSC_0D^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Donde m^* es el valor límite de la corriente de convolución, n el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday, S la superficie activa del electrodo, C_0 la concentración de la disolución y D el coeficiente de difusión.

En la *Tabla 4* se muestran los valores del coeficiente de difusión $D_{BiCl_6^{3-}}$ obtenidos por esta técnica a distintas temperaturas de trabajo utilizando un electrodo de carbono vitrificado:

Tabla 4. Valores del coeficiente de difusión $D_{BiCl_6^{3-}}$ obtenidos mediante voltamperometría de barrido de potencial convolutiva sobre GC en el intervalo de temperaturas 323-363K.

	$D_{BiCl_6^{3-}} / (cm^2s^{-1})$			
	323 K	333 K	343 K	363 K
	4,26E-07	6,35E-07	7,34E-07	1,084E-06
	4,28E-07	6,40E-07	7,34E-07	1,103E-06
	4,94E-07	6,56E-07	7,34E-07	1,164E-06
	5,13E-07	6,71E-07	7,41E-07	1,164E-06
	5,18E-07	6,77E-07	7,44E-07	1,164E-06
	5,22E-07	6,94E-07	7,48E-07	1,164E-06
	5,27E-07	6,95E-07	7,48E-07	1,184E-06
	5,32E-07	7,04E-07	7,53E-07	1,184E-06
	5,32E-07	7,23E-07	7,56E-07	1,205E-06
	5,43E-07	7,27E-07	7,68E-07	1,205E-06
	5,70E-07	7,36E-07	7,71E-07	1,226E-06
	5,92E-07	7,57E-07	7,73E-07	1,247E-06
	6,04E-07		7,83E-07	
D_{medio}	5,23E-07	6,93E-07	7,53E-07	1,174E-06
s	5,28E-08	3,86E-08	1,63E-08	4,64E-08
s²	2,79E-15	1,49E-15	2,65E-16	2,16E-15
n	13	12	13	12
n-1	12	11	12	11

En lo referente al tratamiento de estos datos, se realizó en primer lugar la prueba G de Grubbs de detección de valores discrepantes.

Hipótesis planteadas:

H_0 : El valor sospechoso pertenece a la distribución del resto de valores, simplemente está afectado por error aleatorio algo mayor

H_1 : El valor sospechoso no pertenece a la distribución del resto de valores, está afectado por un error grosero significativo, con una confianza del 95%.

Tabla 5. Resultados de la prueba G de Grubbs de detección de valores anómalos

T/ K	323	333	343	363
G_{calculado}	1,833	1,661	1,857	1,957
G_{crítico}	2,462	2,412	2,462	2,412

A todas las temperaturas, el estadístico $G_{\text{calculado}}$ es menor que $G_{\text{crítico}}$ por lo que se mantiene H_0 .

A continuación se realizó un análisis de varianza de una vía para demostrar si el factor temperatura ejerce efecto sobre el coeficiente de difusión de la especie electroactiva BiCl_6^{3-} . Previo al ANOVA, se realizó una prueba de homocedasticidad de varianzas (Prueba de Levene). Puesto que el valor P resultó ser mayor de 0,05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar con un nivel del 95% de confianza.

ANOVA de un factor (Temperatura)

H_0 : El factor temperatura no ejerce efecto sobre el coeficiente de difusión.

H_1 : El factor temperatura ejerce efecto sobre el coeficiente de difusión.

Tabla 6. Análisis de varianza de un factor.

Origen de las variaciones	SS	gdl	MS	F	P	$F_{\text{crítico}}$
Entre columnas (T)	2,82539E-12	3	9,41795E-13	564,21	2,84079E-36	2,81
Residual (error)	7,67849E-14	46	1,66924E-15			
Total	2,90217E-12	49				

Como se observa, $F_{\text{calculado}} = 564$ es mucho mayor que $F_{\text{crítico}} = 2,81$, además $P_{\text{Posteriori}}=0$ (menor que 0,05), por lo tanto se rechaza la hipótesis nula.

Conclusión: El factor temperatura ejerce un efecto sobre el valor del coeficiente de difusión. Existe una diferencia estadísticamente significativa entre la medida de D a un nivel de temperatura y a otro nivel, con un nivel del 5% de significación.

En la *Tabla 7* se recogen los resultados de la Prueba de Múltiples Rangos con objeto de determinar qué medias son significativamente diferentes de otras.

Tabla 7. Resultados de la Prueba de múltiples rangos

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
323 - 333	*	-1,69E-07	3,43E-08
323 - 343	*	-2,29E-07	3,36E-08
323 - 363	*	-6,48E-07	3,43E-08
333 - 343	*	-6,02E-08	3,36E-08
333 - 363	*	-4,79E-07	3,43E-08
343 - 363	*	-4,19E-07	3,36E-08

* Indica una diferencia significativa.

Como era de esperar, el coeficiente de difusión varía con la temperatura, y esta dependencia ha de seguir la ley de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (32)$$

Tal y como puede observarse en la *Figura 38*:

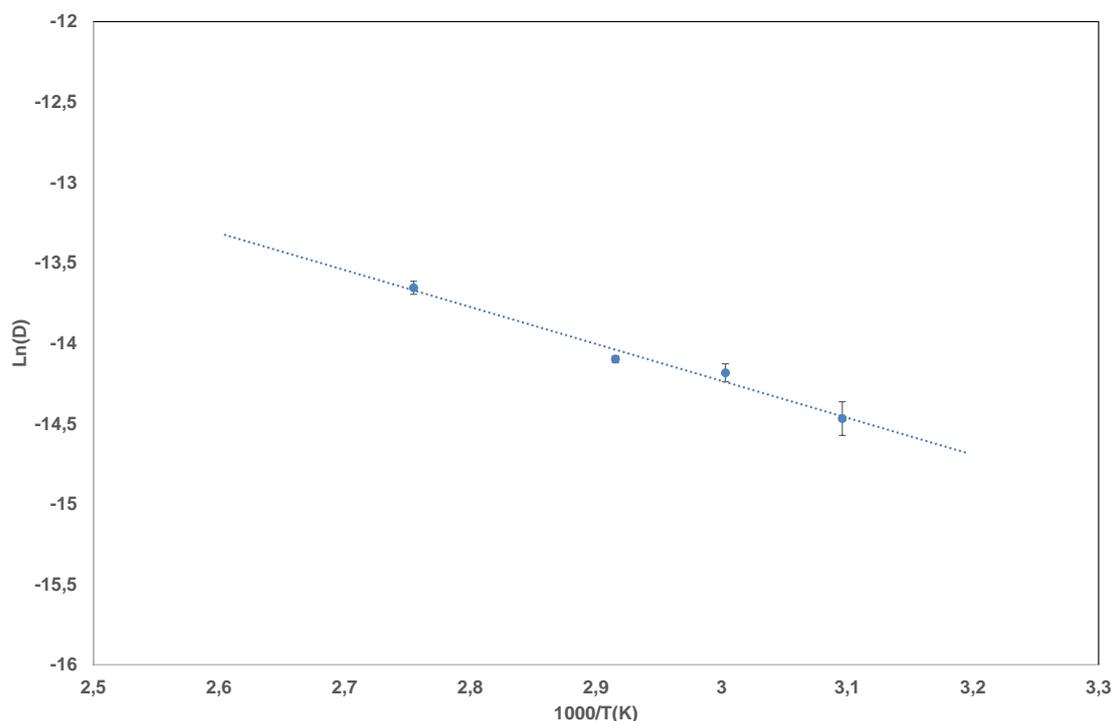


Figura 38. Variación de Ln(D) frente a 1000/T (K).

5.5.2. Resultados por cronopotenciometría

Como se indica en la *sección 4.3*, es posible el cálculo del coeficiente de difusión de BiCl_6^{3-} a partir de las curvas cronopotenciométricas utilizando la ecuación de Sand [15] [19].

$$\tau^{1/2} = \frac{n F C_0 D^{1/2} S}{2I} \cdot \pi^{1/2} \quad (19)$$

Donde τ es el tiempo de transición, n el número de electrones intercambiados, S la superficie activa del electrodo, C_0 la concentración de BiCl_6^{3-} en la mezcla eutéctica, I la intensidad impuesta al electrodo de trabajo y D el coeficiente de difusión.

Tras aplicar diversas densidades de corriente, I , se midieron los tiempos de transición y se verificó que el término $I \cdot \tau^{1/2}$ permanece constante a las corrientes I aplicadas a las cuatro temperaturas de trabajo ensayadas, lo que indica que se cumplen todos los requisitos para aplicar la ecuación de Sand (*Fig. 39*).

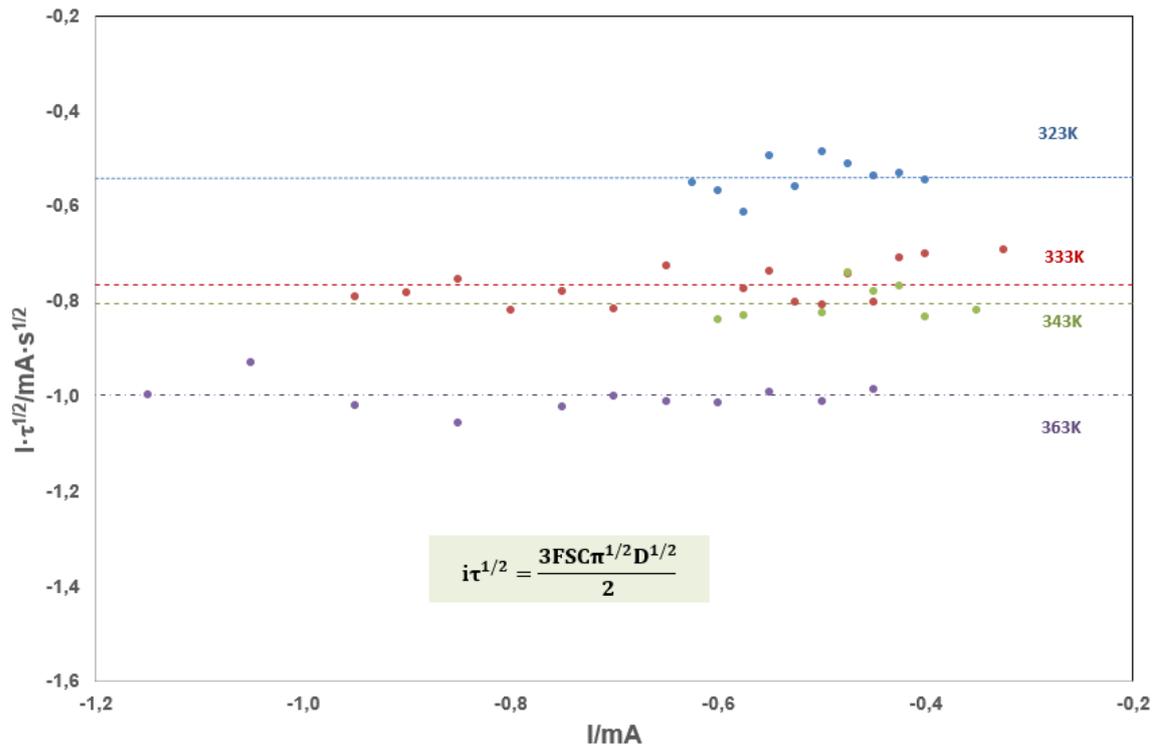


Figura 39. Verificación de la ecuación de Sand a diferentes temperaturas (●) 323, (●) 333, (●) 343 y (●) 363 K.

En las Figuras 40 y 41 **a)** aparecen, a modo de ejemplo, series de cronopotenciogramas registrados sobre GC a 333 y 363K respectivamente con una disolución de BiCl_6^{3-} de $C_0 = 1,053 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$, cuando se imponen al electrodo diferentes intensidades catódicas.

En dichas figuras puede observarse que a medida que aumenta la intensidad catódica impuesta, disminuye τ , como se desprende de la ecuación de Sand. En las Figuras 40 y 41 **b)** se ha representado la evolución de I frente a $\tau^{-1/2}$.

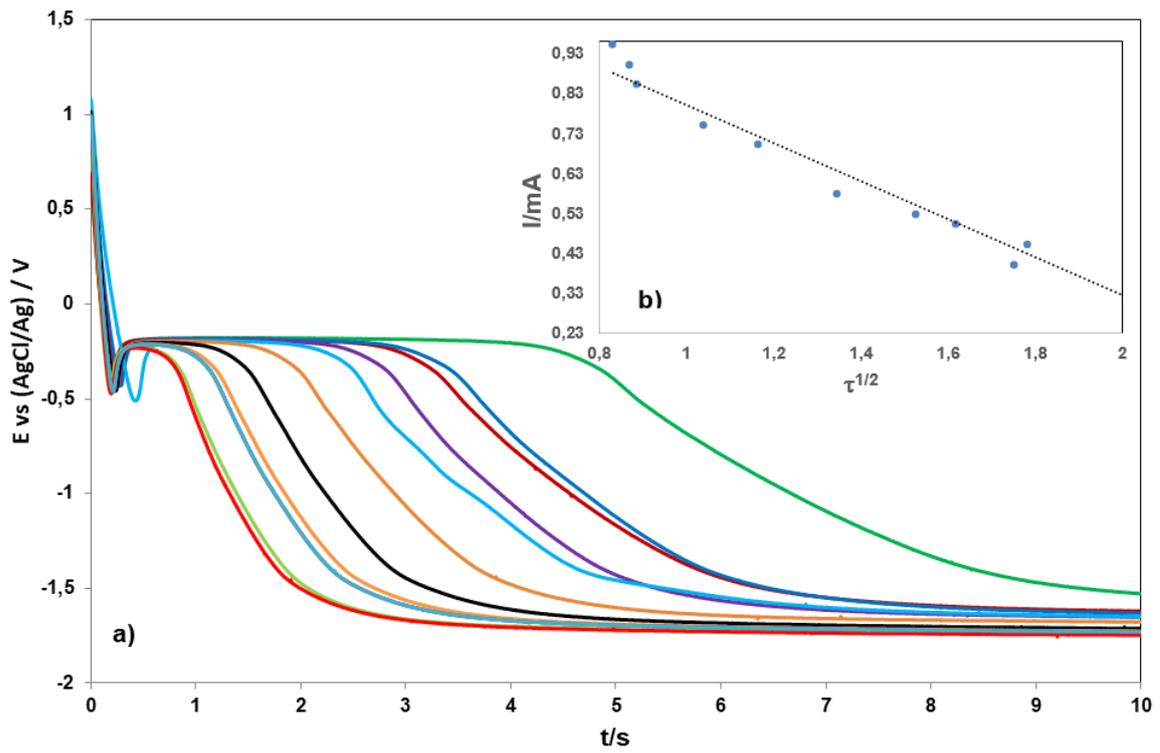


Figura 40. **a)** Cronopotenciogramas registrados a 333K y a intensidades: **-0,325mA**, **-0,4mA**, **-0,45mA**, **-0,5mA**, **-0,525mA**, **-0,575mA**, **-0,7mA**, **-0,75mA**, **-0,85mA**, **-0,9mA**, **-0,95mA**.

b) Relación lineal entre la intensidad impuesta y $t^{1/2}$ según la ecuación de Sand.

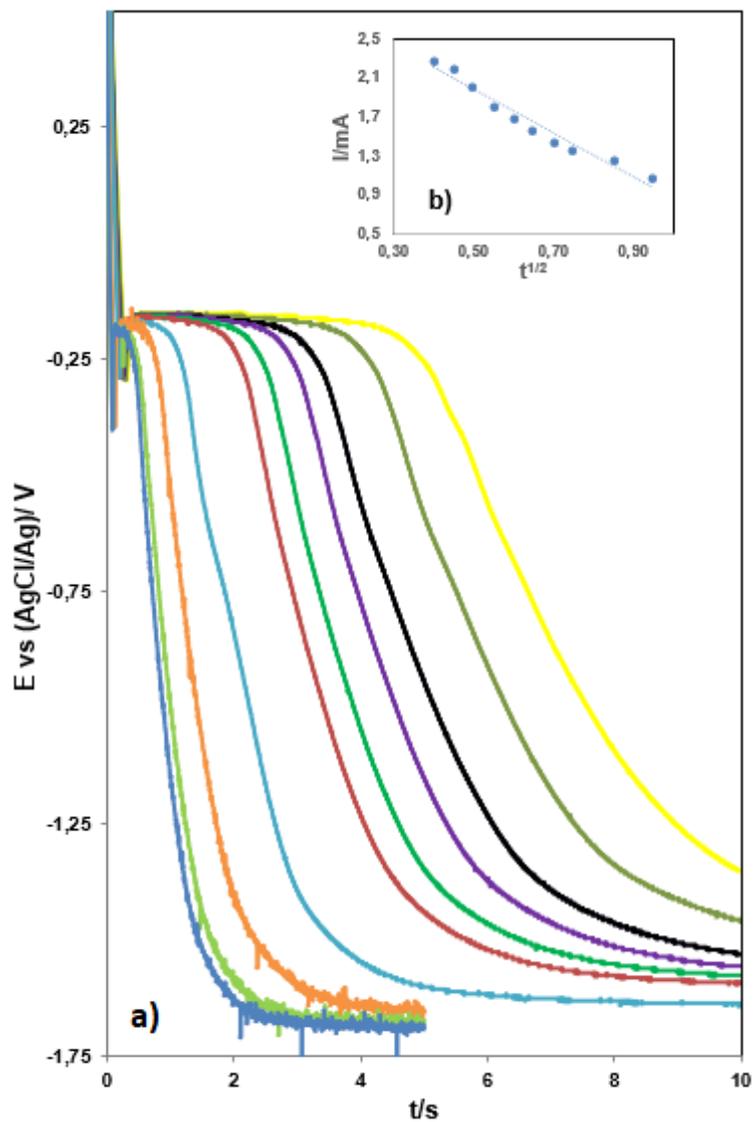


Figura 41. a) Cronopotenciogramas registrados a 363K y a intensidades $-0,45 \text{ mA}$, $-0,50 \text{ mA}$, $-0,55 \text{ mA}$, $-0,60 \text{ mA}$, $-0,65 \text{ mA}$, $-0,7 \text{ mA}$, $-0,95 \text{ mA}$, $-1,15 \text{ mA}$, $-1,35 \text{ mA}$, $-1,35 \text{ mA}$.

b) Relación lineal entre la intensidad impuesta y $t^{1/2}$ según la ecuación de Sand.

En la Tabla 8 se muestran los valores del coeficiente de difusión obtenidos por esta técnica a distintas temperaturas de trabajo utilizando un electrodo de carbono vitrificado.

Tabla 8. Valores del coeficiente de difusión $D_{\text{Bicli}_6^{3-}}$ obtenidos mediante cronopotenciometría sobre GC en el intervalo de temperaturas 323-363K.

	$D_{\text{Bicli}_6^{3-}} / (\text{cm}^2\text{s}^{-1})$			
	323 K	333 K	343K	363K
	5,59E-07	5,63E-07	7,97E-07	9,40E-07
	5,29E-07	5,77E-07	8,25E-07	1,11E-06
	5,45E-07	5,90E-07	7,03E-07	1,17E-06
	4,90E-07	7,55E-07	7,19E-07	1,12E-06
	4,44E-07	6,47E-07	6,50E-07	1,17E-06
	5,92E-07	7,69E-07	8,05E-07	1,16E-06
	4,59E-07	7,54E-07	8,20E-07	1,14E-06
	7,10E-07	6,41E-07	8,35E-07	1,19E-06
	6,05E-07	7,03E-07		1,28E-06
	5,69E-07	6,19E-07		1,19E-06
		7,81E-07		9,83E-07
		7,17E-07		1,14E-06
		7,90E-07		1,02E-06
		6,67E-07		1,12E-06
		7,21E-07		
		7,35E-07		
media	5,50E-07	6,89E-07	7,69E-07	1,14E-06
n	10	16	8	14
s	7,8E-08	7,5E-08	6,9E-08	8,5E-08
s²	6,0E-15	5,7E-15	4,7E-15	7,2E-15

Al igual que con los datos obtenidos mediante CPSV, se realizó en primer lugar la prueba G de Grubbs de detección de valores discrepantes.

Hipótesis planteadas:

H_0 : El valor sospechoso pertenece a la distribución del resto de valores. Simplemente está afectado por error aleatorio algo mayor.

H_1 : El valor sospechoso no pertenece a la distribución del resto de valores. Está afectado por un error grosero significativo, con una confianza del 95%.

Tabla 9. Resultados de la prueba G de Grubbs de detección de valores anómalos.

T/ K	323	333	343	363
G_{calculado}	2,06	1,67	1,73	2,35
G_{crítico}	2,29	2,55	2,13	2,51

A todas las temperaturas, el estadístico $G_{\text{calculado}} < G_{\text{crítico}}$, por lo que se mantiene H_0 .

A continuación, se realizó un análisis de varianza de una vía para demostrar que el factor temperatura ejerce efecto sobre el coeficiente de difusión de la especie electroactiva BiCl_6^{3-} .

Previo al ANOVA se realizó una prueba de homocedasticidad de varianzas (prueba de Levene). Puesto que el valor P ($\approx 1,000$) resultó ser mayor de 0,05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar, con un nivel del 95% de confianza.

ANOVA de un factor (temperatura)

H_0 : El factor temperatura no ejerce efecto sobre el coeficiente de difusión.

H_1 : El factor temperatura ejerce efecto sobre el coeficiente de difusión.

Tabla 10 ANOVA de una vía.

Fuente	g.d.l.	SS	MS	F _{calculado}	F _{crit}	p
Entre columnas (T)	3	2,2912E-12	7,6375E-13	122	2,82	2,4126E-21
Residual (r)	44	2,7546E-13	6,2605E-15			
Total (T)	47	2,5667E-12	5,4611E-14			

Se observa que $F_{\text{calculado}} = 122$ es mucho mayor que $F_{\text{crítico}} = 2,82$, además $P_{\text{Posteriori}} = 0$ (menor que 0,05), por lo tanto se rechaza la hipótesis nula.

Conclusión: El factor temperatura ejerce un efecto sobre el valor del coeficiente de difusión. Existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de D entre un nivel de temperatura y otro, con un nivel del 5% de significación.

En la *Tabla 11* se recogen los resultados de la Prueba de Múltiples Rangos con objeto de determinar qué medidas son significativamente diferentes de otras.

Tabla 11. Resultados de la Prueba de múltiples rangos.

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
323 - 333	*	-1,39E-07	6,43E-08
323 - 343	*	-2,19E-07	7,56E-08
323 - 363	*	-5,73E-07	6,60E-08
333 - 343	*	-8,00E-08	6,90E-08
333 - 363	*	-4,34E-07	5,84E-08
343 - 363	*	-3,54E-07	7,07E-08

* indica una diferencia significativa.

La *Tabla 11* muestra las diferencias estimadas entre cada par de medidas. El asterisco que se encuentra al lado de los seis pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

Como era de esperar, el coeficiente de difusión varía con la temperatura, y esta dependencia ha de seguir la ley de Arrhenius.

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (32)$$

Tal y como puede observarse en la *Figura 42*:

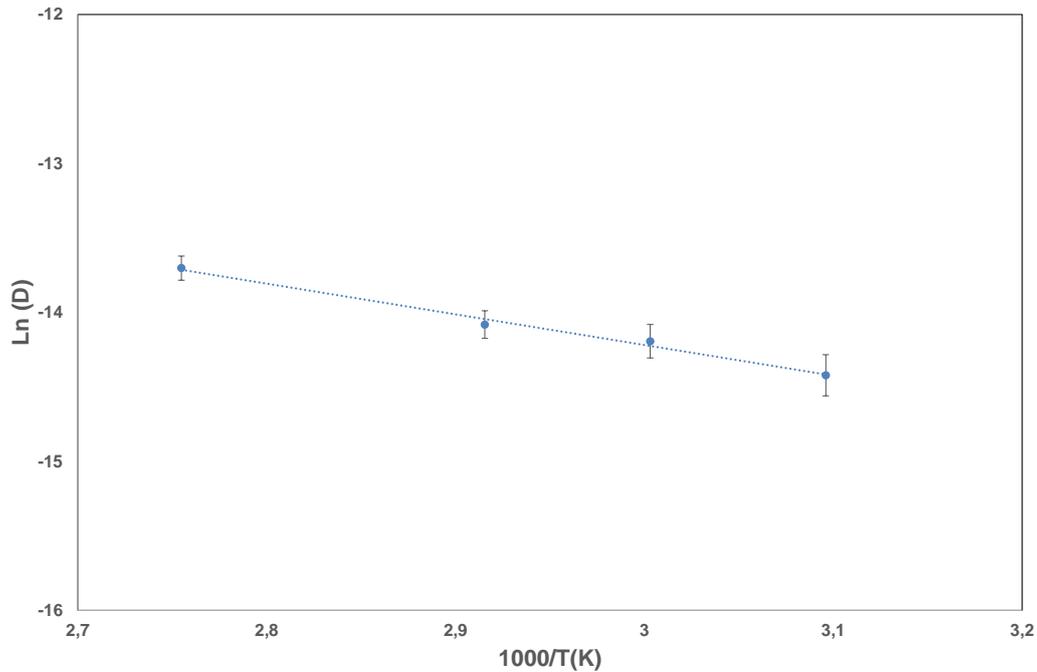


Figura 42. Variación del Ln(D) frente a 1000/T(K) (●) Valores obtenidos por CP.

Prueba de Falta de Ajuste

La Prueba de Falta de Ajuste está diseñada para determinar si el modelo seleccionado es adecuado para describir los datos observados, o si se debería utilizar un modelo más complejo.

En la *Tabla 12* se presenta el resumen de la Prueba de Falta de Ajuste del modelo lineal a los datos experimentales.

- Prueba de falta de regresión:

$H_0: b_1=0$, es decir, no hay relación entre $1000/T$ y $\text{Ln}(D)$.

$H_1: b_1 \neq 0$, es decir, hay relación entre $1000/T$ y $\text{Ln}(D)$, $\text{Ln}(D)$ depende de $1000/T$.

Como el Valor-P para la regresión = 0, menor que α ($=0,05$), se acepta H_1 , es decir hay una fuerte correlación entre $\text{Ln}(D)$ y $1000/T$, existe regresión.

- Prueba de falta de ajuste:

H_0 : No hay falta de ajuste; la varianza debida a la falta de ajuste no difiere significativamente de la varianza debida al puro error aleatorio.

H_1 : Existe falta de ajuste; la varianza debida a la falta de ajuste difiere significativamente de la varianza debida al puro error aleatorio.

Como el Valor-P para la carencia de ajuste en la tabla ANOVA (=1,16) es mayor que 0,05, el modelo parece ser adecuado para los datos observados con un nivel de confianza del 95,0%.

El modelo lineal explica perfectamente los puntos experimentales de la variación de $\ln(D)$ con $1000/T$.

Tabla 12. Análisis de varianza con carencia de ajuste.

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo =regresión	3,34455	1	3,34455	287,55	0
Residuo	0,535035	46	0,0116312		
Carencia de Ajuste	0,0268023	2	0,0134012	1,16	0,3228
Error Puro	0,508232	44	0,0115507		
Total (Corr.)	3,87959	47			

5.5.3.- Comparación de los resultados obtenidos por CPSV y por CP

Con objeto de evaluar si existen diferencias significativas entre los valores del coeficiente de difusión obtenidos por CPSV y los obtenidos por CP, se realizó una prueba t de comparación de medias para cada temperatura de trabajo

Previa a la prueba t se realizó una prueba F de Fisher-Snedecor de comparación de varianzas, para seleccionar la prueba t adecuada. Los resultados de ambas pruebas a las diferentes temperaturas aparecen recogidos en las Tablas 13-20.

5.5.3.1.- Resultados obtenidos a $T=323K$

a) Prueba F de comparación de varianzas

H_0 : No hay diferencias significativas entre las precisiones por ambas técnicas y por tanto las varianzas son comparables.

H_1 : Hay diferencias significativas entre las precisiones de ambas técnicas y por tanto las varianzas no son comparables.

Tabla 13. Prueba F de Fisher-Snedecor de comparación de varianzas.

	D (por CP) / cm ² ·s ⁻¹	D (por CPSV) / cm ² ·s ⁻¹
Media	5,50 · 10 ⁻⁷	5,23 · 10 ⁻⁷
Varianza	6,02 · 10 ⁻¹⁵	2,79 · 10 ⁻¹⁵
Observaciones	10	13
Grados de libertad	9	12
F	2,159	
P(F<=f) una cola	0,107	
Valor crítico para F (una cola)	2,796	

Como $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$, y $P_{\text{Posteriori}} > \alpha (=0,05)$, se mantiene H_0 : Las varianzas son comparables.

b) Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

H_0 : No hay diferencias significativas entre los resultados proporcionados por las dos técnicas y por tanto las dos medias son comparables.

H_1 : Hay diferencias significativas entre los resultados proporcionados por las dos técnicas y por tanto las dos medias no son comparables.

Tabla 14. Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales.

	D (CPSV)	D(CP)
Media	5,23E-07	5,50E-07
Varianza	2,79E-15	6,02E-15
Observaciones	13	10
Varianza agrupada	4,17E-15	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	21	
Estadístico t	0,997	
P(T<=t) dos colas	0,330	
Valor crítico de t (dos colas)	2,080	

Como el estadístico $t_{\text{Calculado}} (=0,997) < t_{\text{Crítico}} (=2,080)$ y $P_{\text{Posteriori}} (=0,330) > \alpha (=0,05)$, se acepta H_0 , es decir, no hay diferencias significativas entre los resultados proporcionados por las dos técnicas y por tanto las dos medias son comparables.

5.5.3.2.- Resultados obtenidos a T= 333K

Tabla 15. Prueba F de Fisher-Snedecor de comparación de varianzas.

	D (por CP) / cm ² ·s ⁻¹	D (por CPSV) / cm ² ·s ⁻¹
Media	$6,89 \cdot 10^{-7}$	$6,93 \cdot 10^{-7}$
Varianza	$5,69 \cdot 10^{-15}$	$1,49 \cdot 10^{-15}$
Observaciones	16	12
Grados de libertad	15	11
F	3,817	
P(F<=f) una cola	0,0151	
Valor crítico para F (una cola)	2,719	

Al ser $F_{\text{Calculado}} (=3,817) > F_{\text{Crítico}} (=2,719)$ y $P_{\text{Posteriori}} (=0,0151) < \alpha = 0,05$, se rechaza la hipótesis nula H_0 .

Al no ser las varianzas comparables, se realizó en esta ocasión una prueba t de comparación de medias de dos muestras suponiendo varianzas desiguales, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 16. Prueba t de comparación de medias suponiendo varianzas desiguales.

	D (por CP) / cm ² ·s ⁻¹	D (por CPSV) / cm ² ·s ⁻¹
Media	$6,89 \cdot 10^{-7}$	$6,93 \cdot 10^{-7}$
Varianza	$5,69 \cdot 10^{-15}$	$1,49 \cdot 10^{-15}$
Observaciones	16	12
Diferencia hipotética		0
Grados de libertad		23
Estadístico t		0,163
P(T<=t) dos colas		0,872
Valor crítico de t (dos colas)		2,069

Al ser $t_{\text{Calculado}} < t_{\text{Crítico}}$, se acepta la hipótesis nula H_0 , de forma que se debe asumir que no existen diferencias significativas entre los resultados proporcionados por las dos técnicas y por tanto las medias son comparables.

5.5.3.3.- Resultados obtenidos a T= 343K.

Tabla 17. Prueba F de Fisher-Snedecor de comparación de varianzas.

	D (por CP) / cm ² ·s ⁻¹	D (por CPSV) / cm ² ·s ⁻¹
Media	7,69·10 ⁻⁷	7,53·10 ⁻⁷
Varianza	4,74·10 ⁻¹⁵	2,65·10 ⁻¹⁶
Observaciones	8	13
Grados de libertad	7	12
F	17,86	
P(F<=f) una cola	1,85·10 ⁻⁵	
Valor crítico para F (una cola)	2,913	

Al ser F_{Calculado} (=17,86) > F_{Crítico} (=2,913) y P_{Posteriori} (=0) < α =0,05, se rechaza la hipótesis nula H₀.

Al no ser las varianzas comparables, se realizó en esta ocasión una prueba t de comparación de medias de dos muestras suponiendo varianzas desiguales, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 18. Prueba t de comparación de medias suponiendo varianzas desiguales.

	D (por CP) / cm ² ·s ⁻¹	D (por CPSV) / cm ² ·s ⁻¹
Media	7,69·10 ⁻⁷	7,53·10 ⁻⁷
Varianza	4,74·10 ⁻¹⁵	2,65·10 ⁻¹⁶
Observaciones	8	13
Diferencia hipotética		0
Grados de libertad		7
Estadístico t		0,657
P(T<=t) dos colas		0,532
Valor crítico de t (dos colas)		2,365

Al ser t_{Calculado} < t_{Crítico}, se acepta la hipótesis nula H₀, de forma que se debe asumir que no existen diferencias significativas entre los resultados proporcionados por las dos técnicas y por tanto las medias son comparables.

5.5.3.4.- Resultados obtenidos a T= 363K

Tabla 19. Prueba F de Fisher-Snedecor de comparación de varianzas.

	D (por CP) / cm ² ·s ⁻¹	D (por CPSV) / cm ² ·s ⁻¹
Media	1,12·10 ⁻⁶	1,17·10 ⁻⁶
Varianza	7,9·10 ⁻¹⁵	2,16·10 ⁻¹⁵
Observaciones	14	12
Grados de libertad	13	11
F	3,66	
P(F<=f) una cola	0,0189	
Valor crítico para F (una cola)	2,761	

Al ser F_{Calculado} (=3,66) > F_{Crítico} (=2,761) y P_{Posteriori} (=0,0189) < α =0,05, se rechaza la hipótesis nula H₀.

Al no ser las varianzas comparables, se realizó en esta ocasión una prueba t de comparación de medias de dos muestras suponiendo varianzas desiguales, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 20. Prueba t de comparación de medias suponiendo varianzas desiguales.

	D (por CP) / cm ² ·s ⁻¹	D (por CPSV) / cm ² ·s ⁻¹
Media	1,12·10 ⁻⁶	1,17·10 ⁻⁶
Varianza	7,9·10 ⁻¹⁵	2,16·10 ⁻¹⁵
Observaciones	14	14
Diferencia hipotética		0
Grados de libertad		20
Estadístico t		1,873
P(T<=t) dos colas		0,076
Valor crítico de t (dos colas)		2,086

Al ser t_{Calculado} < t_{Crítico}, se acepta la hipótesis nula H₀, de forma que se debe asumir que no existen diferencias significativas entre los resultados proporcionados por las dos técnicas y por tanto las medias son comparables.

Conclusión: No existen diferencias significativas en los valores de los coeficientes de difusión obtenidos mediante las dos técnicas electroquímicas CPSV y CP, con un nivel de confianza del 95%.

5.5.4 Resultados por cronoamperometría

Como se explicó en la sección 4.4, es posible el cálculo del coeficiente de difusión a partir de las curvas cronoamperométricas registradas a potenciales suficientemente catódicos para asegurar que el proceso esté controlado por difusión, utilizando la ecuación de Cottrell:

$$I_d = \frac{nFSD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (20)$$

En las Figuras 43 y 44 **a)** se han representado ejemplos de cronoamperogramas registrados bajo estas condiciones. A partir de las pendientes de las rectas $i=f(t^{-1/2})$ (Figuras 43 y 44 **b)**) se obtiene el valor del coeficiente de difusión de BiCl_6^{3-} . Se muestran en la Tabla 21 los valores obtenidos a $T=323$ y 343K .

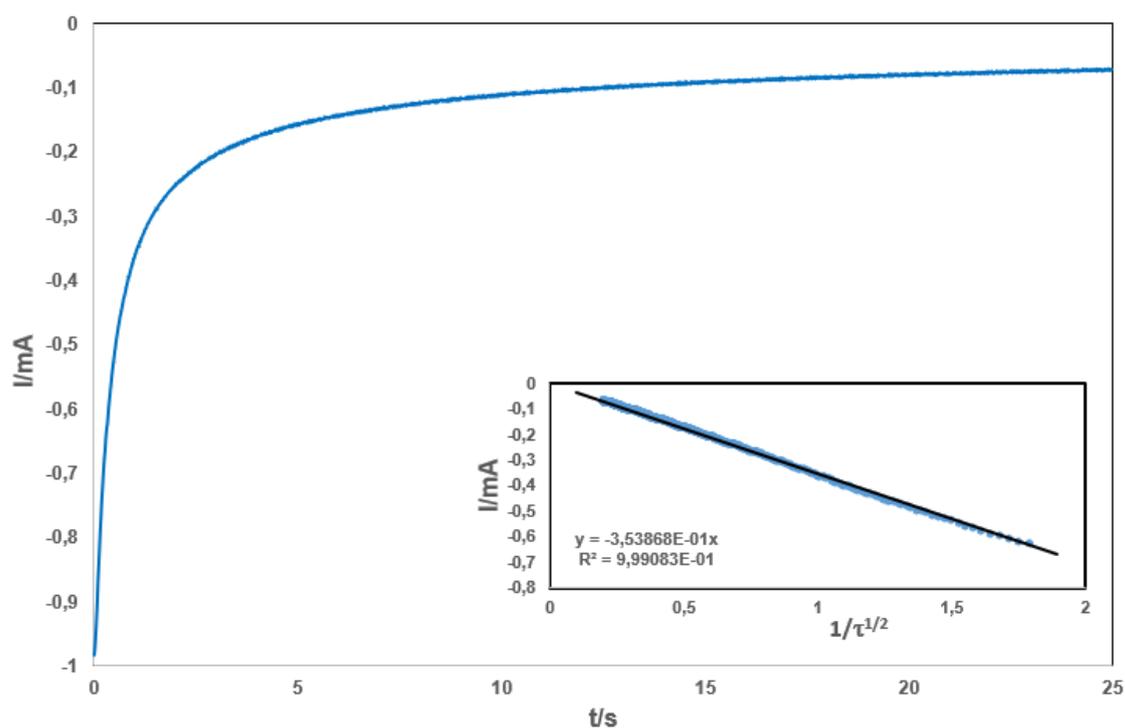


Figura 43. **a)** Cronoamperograma registrado a 323 K y $E = -0,4\text{V}$ con electrodo de GC. **b)** Relación entre la inversa de la raíz cuadrada del tiempo y la corriente a potenciales donde la reacción es controlada por difusión. .

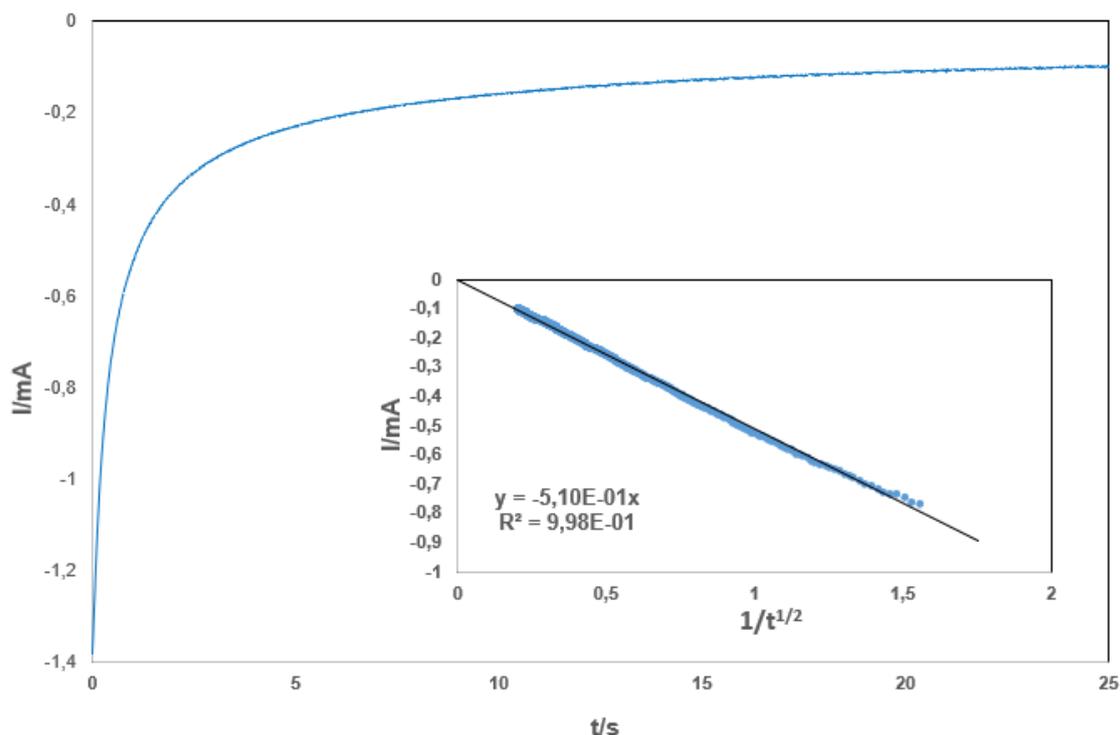


Figura 44. **a)** Cronoamperograma registrado a 343 K y $E = -0,32$ V con electrodo de GC. **b)** Relación entre la inversa de la raíz cuadrada del tiempo y la corriente a potenciales donde la reacción es controlada por difusión.

Tabla 21. Coeficientes de difusión obtenidos mediante la técnica cronoamperométrica a $T = 323$ y 343K (electrodo GC).

Temperatura	323	343
		7,60
$D \cdot 10^7 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	4,57	8,10
		8,00
\bar{x}	4,57	7,9

Como cabe esperar, los valores de los coeficientes de difusión obtenidos mediante la técnica cronoamperométrica son del orden de los obtenidos por las otras dos técnicas electroquímicas estudiadas.

5.5.5. Energía de activación para la difusión

Una vez obtenidos los valores de los coeficientes de difusión a diferentes temperaturas es posible el cálculo de la energía de activación (E_a) del proceso difusivo, que cumple la ley de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (32)$$

Con esta expresión se demuestra la dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura, como se ha demostrado estadísticamente (ver secciones 5.5.1 y 5.5.2). Esta expresión se puede linealizar, representando $\ln D$ frente a $1000/T$, de esta forma la pendiente de la recta tendrá el valor de la energía de activación del proceso:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (33)$$

Se calculó el valor de la energía de activación para los valores de D obtenidos mediante un ajuste de los datos obtenidos con las técnicas CPSV y cronopotenciometría, siendo los puntos en la figura los valores medios de los coeficientes de difusión obtenidos con estas dos técnicas con un intervalo de confianza del 95%. Se muestra en la *Figura 45* la representación de $\ln D$ frente a $1000/T$ realizada para el cálculo de E_a :

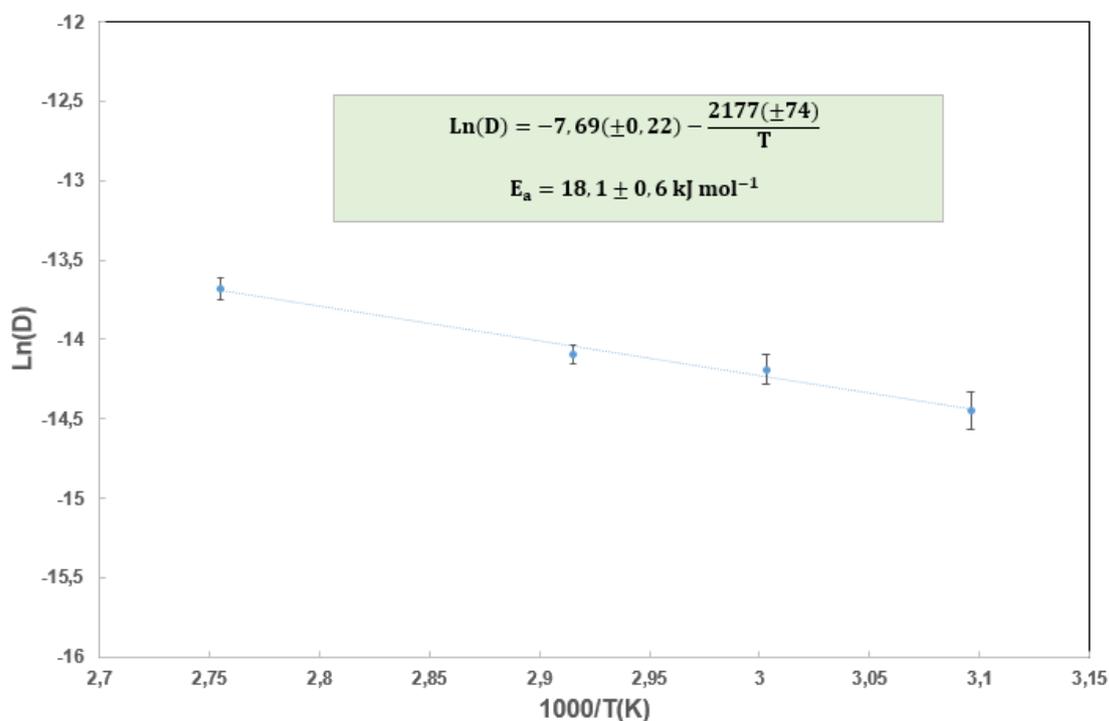


Figura 45. Representación de $\ln D$ frente a $1000/T$ para el cálculo de E_a mediante la ley de Arrhenius.

De esta forma, con el valor de la pendiente de la recta se calculó la energía de activación del proceso difusivo, obteniéndose un valor de $18,1 \pm 0,6$ KJ/mol.

5.6.- Electrodepósitos de Bi

Para confirmar la formación de Bi metálico, se llevó a cabo una electrolisis potenciostática de una disolución de Bi(III) sobre una placa de wolframio. Finalizada la electrolisis, el depósito se limpió mediante inmersión en agua ultrapura y posteriormente en etanol, y se analizó mediante XRD (Figura 46) y SEM (Figura 47).

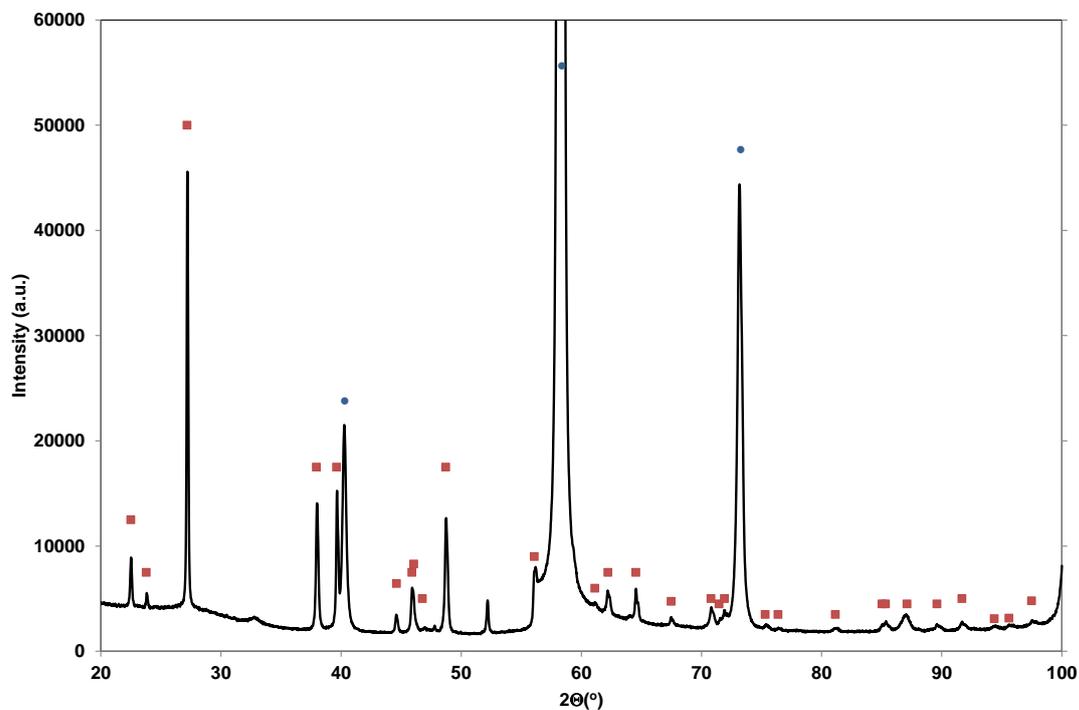


Figura 46. Difractograma de una placa de W recubierta con un depósito de Bi partir de una disolución que contiene Bi(III) en condiciones de electrolisis potenciostática (●) W, (■) Bi.

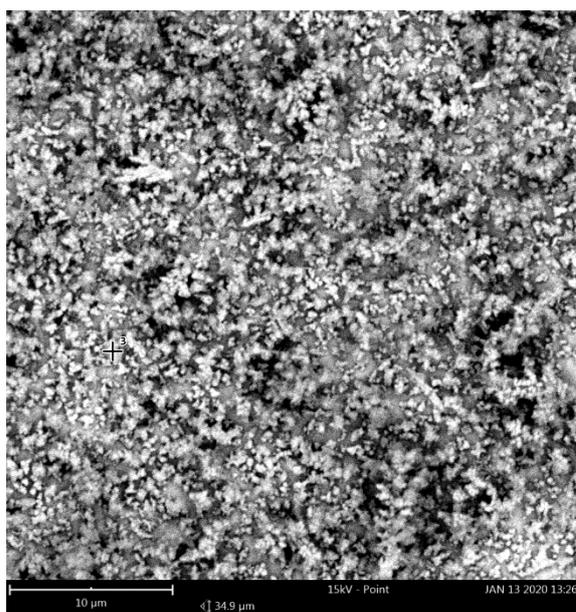


Tabla 22. Análisis semicuantitativo

Element Symbol	Atomic Conc.	Weight Conc.	Oxide Symbol	Stoich. wt Conc.
W	15.82	43.71	W	45.03
Bi	13.64	42.83	Bi	44.13
C	58.31	10.52	C	10.84
O	12.22	2.94		

Figura 47. Imagen SEM de una placa de wolframio cubierta de una película de Bi.

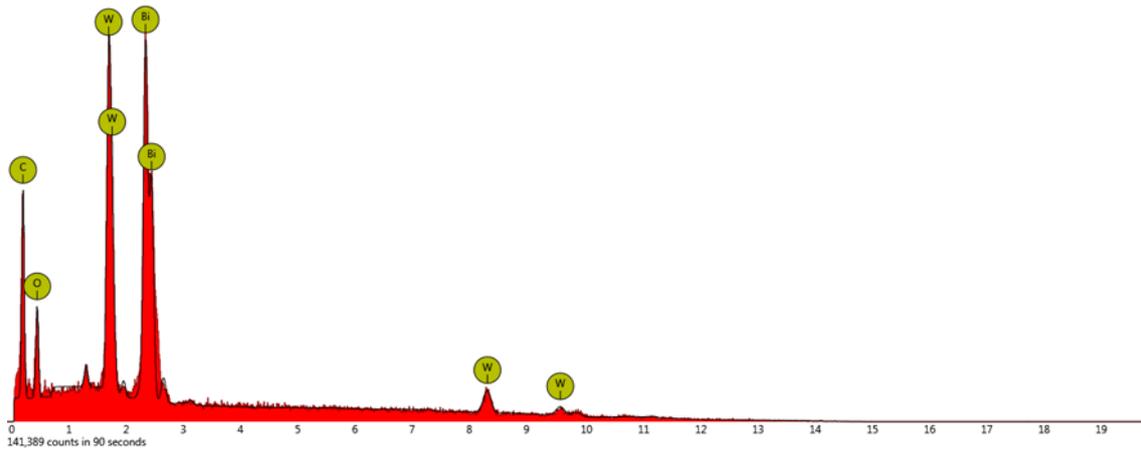


Figura 48. Análisis EDXs.



Tabla 23. Análisis semicuantitativo

Element Symbol	Atomic Conc.	Weight Conc.	Oxide Symbol	Stoichiometric Conc.
W	54.93	61.44	W	62.41
Bi	29.10	37.00	Bi	37.59
O	15.97	1.55		

Figura 49. Imagen SEM de una placa de wolframio cubierta de una película de Bi (modo Mapping).

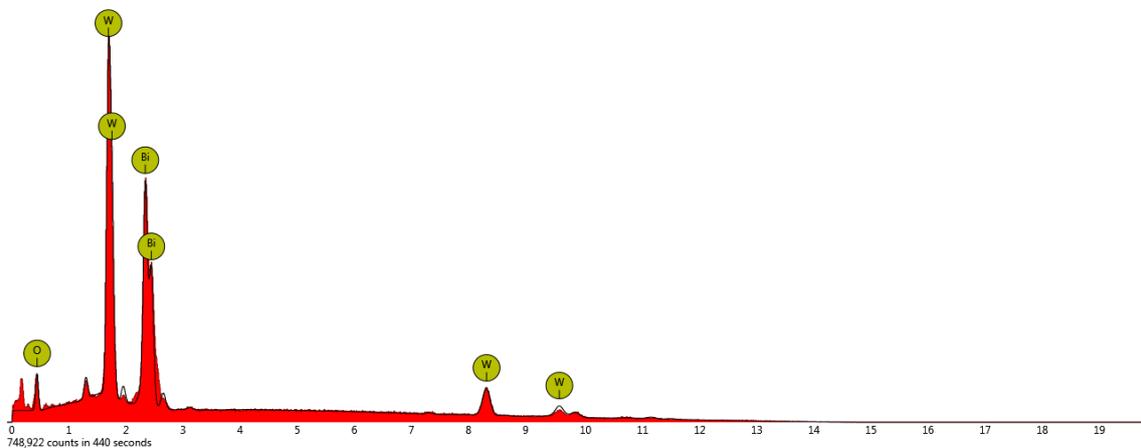


Figura 50. Análisis EDXs.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado el estudio electroquímico de Bi en el DES Cloruro de colina-Etilenglicol (1:2), obteniéndose las siguientes conclusiones:

1. Se ha realizado un estudio de manera bibliográfica de las propiedades fisicoquímicas de la mezcla eutéctica:

- Densidad: La densidad disminuye con la temperatura según:

$$\rho = -5,529 \cdot 10^{-4} \cdot T(K) + 1,2829 \text{ [g}\cdot\text{cm}^{-3}]$$

- Viscosidad: La viscosidad de la mezcla eutéctica se ajusta al modelo propuesto por Vogel-Fulcher-Tamman. Se observa una disminución exponencial de ésta con la temperatura:

$$\eta = 0,0974 \cdot e^{\frac{945,7}{T-146,8}}$$

- Conductividad: La conductividad se rige por una curva exponencial que se ajusta al modelo de Arrhenius, aumentando con la temperatura según:

$$\sigma = 8490 \cdot e^{\left(\frac{-2754}{T(K)}\right)}$$

2. Se obtuvieron las ventanas electroquímicas del medio, con dos electrodos de trabajo (GC y W), identificándose las reacciones de oxidación y reducción del medio:

- Reacción de oxidación:



- Reacciones de reducción:



3. Se ha realizado un estudio de los estados de oxidación estables del Bi en la mezcla eutéctica ChCl-EG (1:2) mediante tres técnicas electroquímicas como son voltamperometría cíclica, convolución de voltamperogramas y cronopotenciometría, obteniéndose evidencias de un único sistema electroquímico, el compuesto por el par $\text{BiCl}_6^{3-} / \text{Bi}(0)$.

4. Se realizó un test de reversibilidad del intercambio Bi(III)/Bi(0) tanto con electrodo de GC como de W y a temperaturas comprendidas entre 323 y 363 K, basado en el estudio de la evolución tanto de la intensidad de pico catódico como del potencial de pico catódico con la velocidad de barrido, esclareciendo que:
 - La electroreducción de BiCl_6^{3-} sobre GC y W da lugar a la formación de Bi(0) fuertemente adherido sobre el electrodo de trabajo.
 - La electroreducción de BiCl_6^{3-} es cuasirreversible sobre ambos substratos en el intervalo de temperaturas 323-363 K.
 - El rendimiento faradaico tiende al 100%.

5. Se llevó a cabo el estudio de la nucleación y crecimiento cristalino mediante voltamperometría cíclica, observándose la formación de los primeros núcleos de Bi dada la demanda de sobretensión que presenta el sistema. Se demostró también la existencia de una capa de Bi electroreducido adherido al electrodo de trabajo, evidenciada por el comportamiento de histéresis (crossover) observado al invertir el sentido de barrido de potencial.

Por otro lado, mediante la técnica cronoamperométrica se ratificó la existencia de estos fenómenos de nucleación y crecimiento cristalino, comparando los cronoamperogramas obtenidos experimentalmente con los gráficos adimensionales de las curvas cronoamperométricas propuestos por Scharifker y Hills, concluyendo en un modelo de nucleación progresiva para los potenciales aplicados.

6. Se determinaron los valores coeficientes de difusión mediante tres técnicas electroquímicas: i) Convolución de voltamperogramas, ii) Cronopotenciometría y iii) cronoamperometría, a su vez, se realizaron los estudios estadísticos pertinentes para elucidar si la variación de diferentes factores generaba diferencias estadísticamente significativas en los valores de los coeficientes de difusión obtenidos, llegando a las siguientes conclusiones:
 - El factor temperatura ejerce un efecto sobre el valor del coeficiente de difusión. Existe una diferencia estadísticamente significativa entre la medida de D a un nivel de temperatura y a otro nivel, con un nivel del 5% de significación.
 - No existen diferencias significativas en los valores de los coeficientes de difusión obtenidos mediante las dos técnicas electroquímicas CPSV y CP, con un nivel de confianza del 95%.
 - Mediante la Prueba de Falta de Ajuste se concluyó que el modelo lineal explica perfectamente los puntos experimentales de la variación de $\ln(D)$ con $1000/T$.

7. Se calculó el valor de la energía de activación para el proceso de difusión mediante la linealización de la expresión de Arrhenius, obteniéndose un valor de $E_a = 18,1 \pm 0,6 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

8. Por último, se confirmó la presencia de Bi metálico mediante electrolisis potencioestática de una disolución de Bi(III) sobre una placa de W, analizando ésta mediante XDR y SEM.

7. AGRADECIMIENTOS

- A mi tutora, Yolanda, por todo lo enseñado, y por su paciencia y dedicación en estos meses en los que el trabajo no ha sido fácil, dadas las circunstancias.
- A Javier Gutiérrez, por enseñarme los primeros pasos en la electroquímica y amenizarme las mañanas de trabajo experimental.
- A mis padres, por ser mis referentes en el trabajo y la constancia, y por el apoyo incondicional que me han dado.
- A Raquel, Reglero, Michael, Alberto, Álvaro, Ismael y Esther, por todo lo que me han enseñado.

8. REFERENCIAS

- [1] Real Decreto 227/2003 de 24 de febrero, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos. BOE núm. 48 pág 7777 Art. 2.
- [2] Inventario Nacional de Emisiones a la Atmósfera - Serie 1990-2012.
- [3] Emma L. Smith, Andrew P. Abbot & Karl S. Ryder "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications". Department of Chemistry, University of Leicester UK.
- [4] M. Steichen, M. Thomassey, S. Siebentritt, P.J. Dale, "Controlled electrodeposition of Cu-Ga from a Deep Eutectic Solvent for low cost fabrication of CuGaSe₂ thin film solar cells", Phys. Chem. 13 (2011) 4292-4302.
- [5] Sonia García Gómez, Enrique Barrado, Yolanda Castrillejo "Obtención de compuestos intermetálicos InxCuy en Cloruro de Colina-Etilenglicol (1:2)". Máster de Técnicas Avanzadas en Química). Universidad de Valladolid, 2018.
- [6] Qinghua, Z; Karine, Vigier, DO; Se'bastien, R; Franc O (2012). Deep eutectic solvents, syntheses, properties and applications. Int. J. Electrochem.Sci
- [7] Abbott, AP; Green Capper, DL; Davies, RK; Vasuki, T (2003). "Novel Solvent properties of chlorine chloride/urea mixture" Chem.Comm: 47: 70-71.
- [8] Hua Zhao, Gary A. Baker "Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: a review". Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2012.
- [9] Luciana Vieira, Jennifer Burt, Peter W. Richardson, Daniel Schloffer, "Tin, Bismuth, and Tin-Bismuth Alloy Electrodeposition from Chlorometalate Salts in Deep Eutectic Solvents" Chemistry Open. 2017.
- [10] Li-Ying Hsieh, Jing-Ding Fong, Yi-Yen Hsieh, Shiuan-Po Wang, I-Wen Sun "Electrodeposition of Bismuth in a Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent under Ambient Atmosphere" Department of Chemistry, National Cheng Kung University, Taiwan. 2018.
- [11] J. Gutiérrez Carrascal "Estudios sobre la electrodeposición de Ga, Se y electrosíntesis de compuestos intermetálicos Cu-Ga y Cu-Ga-In-Se en ChCl-EG (1:2)". Máster en Técnicas Avanzadas en Química. Universidad de Valladolid.
- [12] Matsuda, H. y Ayabe, Y. 1955, Electrochem., Vol. 59, pág. 494.
- [13] R. G. Compton, Craig E. Banks "Understanding Voltammetry".
- [14] Alejandro Baeza Reyes y M. "Principios de electroquímica analítica" UNAM. 2011.
- [15] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications". 2000.
- [16] Mauricio W. Zúñiga, Luis Fernando Ruiz M., Mauricio Hernández Valdivieso "Bioingeniería VI: fundamentos de instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes" Ed. Universidad de Antioquía P 42-46.
- [17] Sebastian, P.; Giannotti, M. I.; Gómez, E.; Feliu, J. M. Surface Sensitive Nickel Electrodeposition in Deep Eutectic Solvent. ACS Appl. Energy Mater. 2018, acaem.7b00177.
- [18] B:Scharifker, G. Hills, Electrochem. Acta 28 (1983) 879-889.
- [19] Southampton Electrochemistry Group, Instrumental Methods in Analytical Chemistry, University of Southampton, Horwood, Chichester, 2001.