



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LAS INTERFASES
ENTRE CONDUCTORES ELÉCTRICOS Y LÍQUIDOS
IÓNICOS DEL TIPO IMIDAZOLIO”.**

TESIS

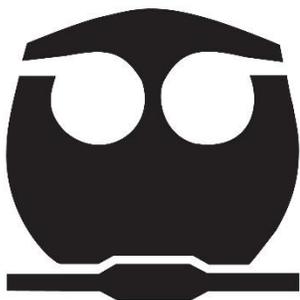
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

CARLOS MANUEL BERMEJO GERARDO

CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx., 2017





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: GARCÍA VALDES JOSÉ DE JESÚS
VOCAL: Profesor: GAMA GONZÁLEZ SILVIA CITLALLI
SECRETARIO: Profesor: GARCÍA MENDOZA ARTURO DE JESÚS
1° SUPLENTE: Profesor: GONZÁLEZ RODRÍGUEZ XOCHIQUETZAL
2° SUPLENTE: Profesor: TURCIO ORTEGA DAVID

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Departamento de Química Analítica.

Laboratorio 3C, 3er. Piso Edificio A, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA

SUSTENTANTE:

CARLOS MANUEL BERMEJO GERARDO

Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por cobijarme por todos estos años y permitirme tener una formación académica de excelente nivel.

A DGAPA-UNAM por el apoyo financiero vía el proyecto PAPPIT-UNAM IN223615 y PAIP-FQUNAM 5000-9031.

“Me recuerda a esas estrellas fantasmas en el cielo, las que aún nos iluminan con su luz, después de muchos años de haber cesado de existir”.

Niel deGrasse Tyson

Abreviaturas.

[C ₂ mim]	1-etil-3-metilimidazolio.
[C ₃ mim]	1-propil-3-metilimidazolio.
[C ₂ mmim]	1-etil-2,3-dimetilimidazolio.
[C ₂ Him]	1-etilimidazolio.
[NTF ₂]	Bis(trifluorometansulfonil)imida.
ET	Electrodo de trabajo.
EA	Electrodo de auxiliar.
ER	Electrodo de referencia.
CV	Voltamperometría cíclica.
E _{pc}	Potencial de pico catódico.
E _{pa}	Potencial de pico anódico.
i _{pc}	Corriente de pico catódico.
i _{pa}	Corriente de pico anódico.
EW	Dominio de electroactividad.
E _a	Potencial del límite anódico.
E _c	Potencial del límite catódico.
RTIL	Líquidos iónicos a temperatura ambiente.
LI	Líquidos iónicos
AILs	Líquidos iónicos apróticos.
PILs	Líquidos iónicos próticos.
OCP	Potencial de circuito abierto.
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica.
DC	Corriente directa.
AC	Corriente alterna.
CPE	Elemento de fase constante.
R _s	Resistencia del sistema en estudio.
C _{eff}	Capacitancia efectiva.
GC	Carbón vítreo.
GCO	Carbón vítreo oxidado.
GCR	Carbón vítreo reducido.
T _g	Temperatura de transición vítrea.
η	Viscosidad.
κ	Conductividad.
ρ	Densidad.
T _m	Punto de Fusión.
T _d	Temperatura de descomposición.
Z	Impedancia.
NPV	Voltamperometría normal de pulsos.
T	Constante de tiempo.

Y	Factor proporcional de un CPE.
n	Coefficiente exponencial de un CPE.
S _Y	Desviación estándar del parámetro Y
S _R	Desviación estándar del parámetro R
S _n	Desviación estándar del parámetro n

Resumen.

En este trabajo se estudiaron las interfases concomitantes entre conductores electrónicos y líquidos iónicos a temperatura ambiente. Los conductores electrónicos utilizados fueron oro (Au), platino (Pt) o carbón vítreo (GC); mientras que los cuatro líquidos iónicos de tipo imidazolio empleados fueron: bis(trifluorometansulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ([C₂mim][NTF₂]), bis(trifluorometansulfonil)imida de 1-propil-3-metilimidazolio ([C₃mim][NTf₂]), bis(trifluorometansulfonil)imida de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio ([C₂mmim][NTf₂]), bis(trifluorometansulfonil)imida de 1-etilimidazolio ([C₂Him][NTf₂]).

Se caracterizaron los dominios de electroactividad para cada líquido iónico con cada uno de los materiales electrónicos mencionados anteriormente, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica, encontrándose que éstos dependen del material del electrodo de trabajo y son sensibles a impurezas. Se observó que las interfases que se componen de metales como Au o Pt presentan absorciones específicas; mientras que aquéllas compuestas por GC no presentan estos fenómenos.

La caracterización de las interfases se realizó mediante la técnica de EIS, siguiendo dos metodologías. En la primera se fijó una frecuencia y se hicieron barridos de potencial, iniciando desde el potencial de circuito abierto (OCP) hasta la barrera anódica o catódica en diferente orden de adquisición. En cada caso, se esperó a que el sistema regresara al OCP inicial y realizar una nueva adquisición, esto para asegurar que la doble capa eléctrica regresará a una conformación parecida o igual a la inicial; mientras que en otros se forzó este proceso mediante un pulso cronoamperométrico. Se observó que el fenómeno de capacitancia se favorece a una frecuencia de 10³ Hz. En la segunda metodología, se ejecutaron barridos de frecuencia de 10⁻¹ hasta 10⁶ Hz sobre puntos fijos de potencial, partiendo del OCP y con incrementos de 0.2 V en 0.2 V hasta llegar a la barrera anódica o catódica. Nuevamente se esperó el tiempo suficiente para que el sistema alcanzara su OCP inicial después de cada perturbación, por la razón anteriormente mencionada.

Todos los datos de impedancia obtenidos fueron ajustados con el software ZView 2.70. Se utilizaron 7 modelos de circuitos equivalentes tomados de la literatura para evaluar cuál de ellos permite describir mejor al sistema en términos de los parámetros de ajuste. Con los mejores modelos se obtuvieron los valores de capacitancia de la doble capa eléctrica y de adsorción para cada valor de potencial analizado y se presentaron las curvas de capacitancia efectiva en función del potencial de electrodo junto con sus valores de incertidumbre asociados a cada punto.

El comportamiento del dominio de electroactividad depende del material del electrodo de trabajo toda vez que el material puede favorecer procesos de oxidación y reducción distintos a los asociados al catión o el anión que conforman el líquido iónico. La naturaleza del electrodo de trabajo también puede favorecer otro tipo de

mecanismos como la adsorción del anillo imidazolio que facilitará o dificultará la formación de arreglos de carga en la doble capa trayendo en consecuencia la elongación/acortamiento de la ventana electroactiva.

Contenido

I. INTRODUCCIÓN.	1
II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS GENERAL.....	2
Objetivo principal.....	2
Objetivos particulares.....	2
Hipótesis general.	2
III. ANTECEDENTES GENERALES.	3
III.1 Nociones básicas de electroquímica [1,2,8].	3
III.1.1. Reacciones de Óxido-Reducción.....	4
III.1.2. Técnica de voltamperometría cíclica [9, 10].	4
III.2 Líquidos iónicos.	6
III.2.1 Definición de líquidos iónicos [4,5,6,7,10,11].	6
III.2.2 Propiedades de los RTILs [16-19].	8
III.2.3. Líquidos iónicos de estudio [24,25].	10
III.3 Conceptos básicos de impedancia [26,27].	12
III.3.1 Elementos concentrados.	16
III.3.2 Elementos dependientes de la frecuencia.	16
III.3.3 Cálculos de impedancia por circuitos equivalentes.....	18
III.4 Circuitos equivalentes propuestos para el modelado de la interfase electrónica líquido iónico.	20
III.4.1 Modelo cero [20].	20
III.4.2 Modelo uno [23,28].	20
III.4.3 Modelo dos [29].	21
III.4.4 Modelo tres [10].	21
III.4.5 Modelo cuatro.	22
III.4.6 Modelo cinco [22,30].	22
III.4.7 Modelo seis [31].	23
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	24
IV.1 Reactivos e instrumentos.	24
IV.2 Electrodo de referencia [33].	24
IV.3 Preparación de la celda de trabajo.	25
IV.4 Determinación de la resistencia de la disolución, R_s	26

IV.5 Determinación de los dominios de electroactividad o EW.	26
IV.6 Estudio de eficiencia del compartimiento hermético ^[18]	26
IV.7 Estudio de la dependencia de los dominios de electroactividad con respecto al agua.	26
IV.8 Determinación de la capacitancia en los RTIL ^[21]	27
IV.9 Ajuste de datos.	27
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	29
V.1 Deducción de las expresiones de impedancia y capacitancia de los circuitos equivalentes propuestos.	29
V.1.1 Modelo cero ^[20]	29
V.1.2 Modelo uno ^[23,28]	31
V.1.3 Modelo dos ^[29]	34
V.1.4 Modelo tres ^[10]	37
V.1.5 Modelo cuatro.	40
V.1.6 Modelo cinco ^[22,30]	43
V.1.7 Modelo seis ^[31]	46
V.2 Propagación de la incertidumbre.	49
V.2.1 Bondad del ajuste.	50
V.2.2 Determinación de la incertidumbre.	51
V.3 Eficiencia del compartimiento hermético.	55
V.4 Dominios de electroactividad.	56
V.5 Variación de los dominios de electroactividad con respecto a la cantidad de agua presente en los RTIL.	62
V.6 Comparación y selección de modelos idóneos.	74
V.7 Determinación de la capacitancia en los RTILs.	77
VI. CONCLUSIONES Y EXPECTATIVAS.	81
VI.1 Conclusiones.	81
VI.2 Expectativas.	82
VII. BIBLIOGRAFÍA.	83
VIII. ANEXOS.	86
VIII.1 Anexo A.	86
VIII.2 Anexo B.	88

I. INTRODUCCIÓN.

La electroquímica analítica es una rama de la química que se encarga del estudio de los procesos de reacción que suceden en la interfase conductor|disolución, generados espontáneamente o por medio de perturbaciones externas, para resolver un problema de interés químico ^[1,2]. El desarrollo de esta rama se vio retardada por una gran variedad de limitaciones e inconvenientes debidas al uso de agua y diversos disolventes orgánicos utilizados como sistemas de trabajo, como lo son: dominios de electroactividad cortos, baja solubilidad de diversos analitos, alta volatilidad, entre otros ^[3].

Ante estas limitantes, se desarrollaron e investigaron los líquidos iónicos. En estos disolventes se resuelven varios de los problemas observados en disolventes convencionales y se observan otras ventajas sobre el quehacer electroquímico. Esto se debe a que los líquidos iónicos poseen propiedades que los hacen destacar sobre los disolventes orgánicos convencionales y el agua. Algunas de estas propiedades son: elevada conductividad intrínseca, estabilidad térmica, escasa volatilidad, elevada polaridad, amplias ventanas electroactivas y la capacidad de disolver un gran número de solutos tanto orgánicos como inorgánicos ^[4,5].

El gran auge en el desarrollo de estos disolventes ha provocado el surgimiento de un nuevo problema. Al ser tan extensa la variedad de líquidos iónicos y tan distintas sus propiedades, es realmente difícil optimizar el desarrollo para una aplicación en específico, y ya que muchas de estas dependen en gran medida de la doble capa eléctrica de los líquidos iónicos, esto crea la necesidad de caracterizar las interfaces presentes en cada sistema ^[6,7].

El propósito de este trabajo es reportar la caracterización de las interfaces formadas entre cuatro líquidos iónicos [C₂mim][NTF₂], [C₃mim][NTf₂], [C₂mmim][NTf₂] y [C₂Him][NTf₂]; donde C₂mim = 1-etil-3-metilimidazolio, C₃mim = 1-propil-3-metilimidazolio, C₂mmim = 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, C₂Him = 1-etilimidazolio y NTf₂ = bis(trifluorometansulfonil)imida, con alguno de los siguientes 3 diferentes materiales: oro (Au), platino (Pt) y carbón vítreo (GC, por sus siglas en inglés glassy carbon), mediante las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés electrochemical impedance spectroscopy) y voltamperometría cíclica (CV por sus siglas en inglés cyclic voltammetry).

II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS GENERAL.

Objetivo principal.

- Caracterizar las interfases entre conductores electrónicos (Au, Pt y GC) y líquidos iónicos a temperatura ambiente del tipo imidazolio, mediante técnicas de voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica para explicar el fenómeno de variación de sus dominios de electroactividad.

Objetivos particulares.

- Evaluar electrodos de referencia para su uso cotidiano en tareas electroquímicas en líquidos iónicos.
- Determinar las condiciones óptimas de limpieza de electrodos de trabajo cristalinos para su posterior utilización en celdas electroquímicas.
- Determinación de la amplitud del dominio de electroactividad de los líquidos iónicos a estudiar, utilizando los electrodos de trabajo: Au, Pt y GC, para observar si existen diferencias entre cada material.
- Determinación de la frecuencia óptima, mediante EIS, a la que se observa el fenómeno de capacitancia diferencial, en cada LI con todos los ET, para poder maximizar este fenómeno en experimentos posteriores.
- Determinación de la capacitancia diferencial a la frecuencia óptima encontrada.
- Descripción mecanística de los procesos capacitivos observados para su caracterización.

Hipótesis general.

Toda vez que el modelo de circuitos equivalentes se ha aplicado exitosamente en disolventes moleculares para explicar exitosamente el tipo y valor de las magnitudes asociadas a los componentes de las celdas electroquímicas. Entonces, podrá aplicarse este enfoque al estudio de la capacitancia en la interfase RTIL|conductor electrónico, para obtener información sobre los diferentes grados de adsorción de los componentes de los RTIL en esa interfase y explicar, entre otros fenómenos, la variación de la amplitud de los dominios de electroactividad observados experimentalmente en RTILs del tipo imidazolio.

III. ANTECEDENTES GENERALES.

III.1 Nociones básicas de electroquímica ^[1,2,8].

La electroquímica estudia la electricidad y sus efectos en la materia; es decir, estudia los cambios químicos provocados por el paso de corriente eléctrica y/o la producción de energía eléctrica por reacciones del mismo tipo, principalmente la transferencia electrónica que ocurre en la interfase formada entre un conductor electrónico (electrodo) y un conductor iónico (un electrolito). La electroquímica juega un papel muy importante en diversas áreas de investigación y desarrollo de aplicaciones, por ejemplo en: sistemas bioquímicos y biológicos, corrosión, desarrollo de aplicaciones en dispositivos de energía, exploración de nuevos compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, entre otros.

Para realizar mediciones de estos sistemas necesitamos la presencia de dos o más interfaces y al conjunto de éstas (separadas por al menos una fase electrolítica) se le conoce como celda electroquímica. Para escribir el arreglo de una celda electroquímica usamos una línea vertical (|) para separar distintas fases; una coma (,) para separar dos componentes en la misma fase y una doble línea (||) para una fase cuyo potencial será despreciable en potencial total del sistema (puente salino).

La diferencia de potencial eléctrico medida entre los electrodos presentes en la celda electroquímica se le conoce como potencial de celda e indica la energía disponible para conducir una carga externa entre los electrodos. Para esto se utilizan comúnmente tres tipos de electrodos:

- Electrodo de trabajo (ET): Debe de estar compuesto por un material conductor inerte, ya que sobre él se impone un potencial o una corriente, con un área pequeña para propiciar una corriente capacitiva mínima y micro electrólisis.
- Electrodo auxiliar (EA): Debe de estar compuesto por un material conductor inerte, cierra el circuito eléctrico de la celda (conectado en serie al ET), su superficie de contacto debe ser de tamaño considerable, de esta manera se protege al electrodo de referencia y se garantiza que este electrodo no limite la reacción.
- Electrodo de referencia (ER): Es una interfase aislada, de composición fija para asegurar que su potencial no cambie en el tiempo, ya que se usa como referencia a los potenciales medidos en el ET, por lo tanto los cambios en el potencial de la celda pueden ser atribuidos al ET.

III.1.1. Reacciones de Óxido-Reducción.

Son reacciones que se llevan a cabo entre especies capaces de intercambiar “n” electrones entre sí.



Se definen a las especies participantes como:

Reductor: Especie capaz de donar electrones y al donarlos se oxida.

Oxidante: Especie capaz de aceptar electrones y al aceptarlos se reduce.

III.1.2. Técnica de voltamperometría cíclica [9, 10].

La voltamperometría incluye varios métodos electroanalíticos en los que la información del analito se obtiene de la medición de la corriente como función del potencial aplicado en la celda, a condiciones de polarización de concentración, pero asegurando un consumo mínimo de analito. El potencial aplicado es variable con respecto al tiempo.

Para la técnica de voltamperometría cíclica o CV (por sus siglas en inglés: cyclic voltammetry), se utiliza una perturbación con forma de onda triangular, esto es que el potencial aplicado varía en forma cíclica entre dos valores, aumenta linealmente hasta un máximo seleccionado y luego disminuye linealmente con la misma pendiente hasta su valor original, repitiendo este cíclico las veces que sea necesario, como se representa en la Figura 1.

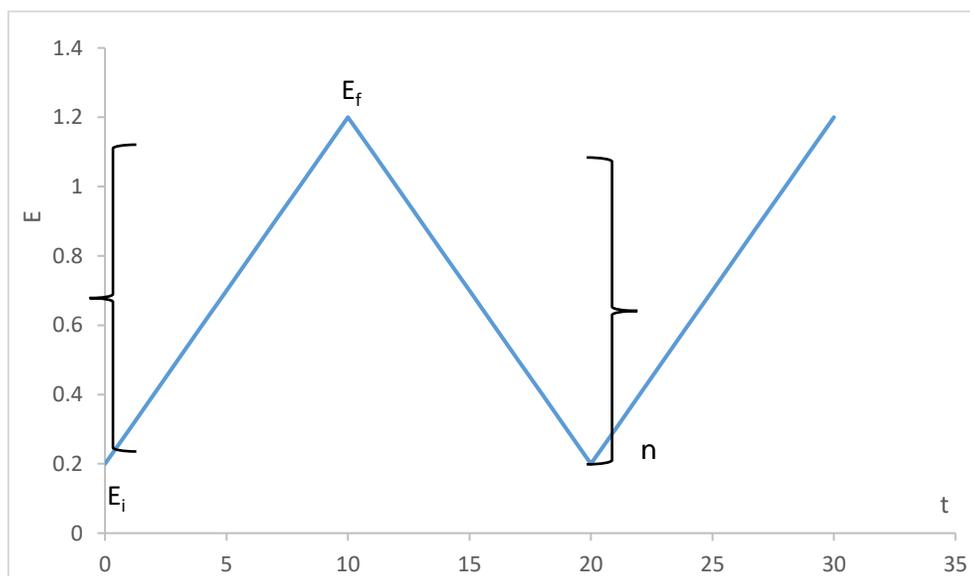


Figura 1. Programa de Perturbación para voltamperometría cíclica.

A los potenciales extremos se les conoce como potenciales de inversión porque en ellos se cambia el sentido del barrido. A estos valores de potencial de inversión

pueden suceder la oxidación o reducción controladas por difusión de uno o más analitos.

La dirección inicial de barrido en CV puede ser positiva o negativa, dependiendo del problema químico a resolver; las variables que se siguen en este estudio son el potencial de pico catódico E_{pc} , el potencial de pico anódico E_{pa} , la corriente de pico catódico i_{pc} y la corriente de pico anódico i_{pa} , un voltamperograma típico se observa en la Figura 2.

La aplicación principal de la CV es la de proporcionar información cualitativa acerca del analito, como lo es el dominio de electroactividad o EW (por sus siglas en inglés electrochemical window), es decir la región donde la corriente farádica a través de la interfase electrolito|electrodo es nula o muy pequeña, convencionalmente el EW se obtiene de la diferencia del potencial del límite anódico y el potencial del límite catódico dados por las barreras anódica y catódica, Ecuación 1.

Ecuación 1

$$EW = E_a - E_c$$

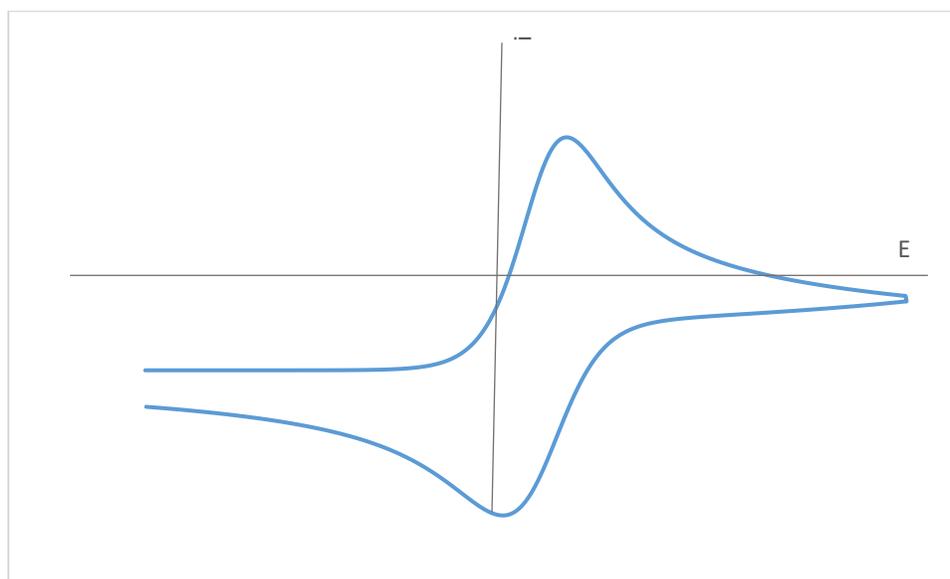


Figura 2. Voltamperograma cíclico típico de una reacción reversible, con barrido anódico.

III.2 Líquidos iónicos.

III.2.1 Definición de líquidos iónicos [4,5,6,7,10,11].

Existen muchas definiciones de líquidos iónicos, pero la mayoría concuerda en que son compuestos en estado líquido, formados enteramente por iones. Cuando sus puntos de fusión son menores a los 100 °C se les conoce como líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs por sus siglas en inglés Room Temperature Ionic Liquids). Los líquidos iónicos tienen una estructura general, con un anión inorgánico que es grande y poco coordinante, y un catión orgánico asimétrico. Algunos de los más comunes se muestran en la Figura 3. Los RTIL se clasifican actualmente como líquidos iónicos apróticos (AILs por sus siglas en inglés aprotic ionic liquids) y líquidos iónicos próticos (PILs por sus siglas en inglés protic ionic liquids). Los PILs poseen equilibrios de transferencia de protón o protones y son más reactivos que los AILs pero también son más higroscópicos.

Los líquidos iónicos poseen propiedades destacables comparados con los compuestos moleculares, como: conductividad intrínseca, escasa presión de vapor, alta estabilidad térmica, amplios dominios de electroactividad y la capacidad para solubilizar compuestos orgánicos, inorgánicos y poliméricos. Se dice que es posible seleccionar las propiedades de los RTIL al elegir su catión y anión, por eso mismo continúan siendo objeto de investigación.

Los RTILs son estudiados para desarrollar aplicaciones en varias ramas como la química orgánica y la electroquímica, últimamente han recibido un gran interés los dispositivos energéticos basados en ellos como baterías, celdas de combustible, supercapacitores y celdas solares [4,12,13,14,15].

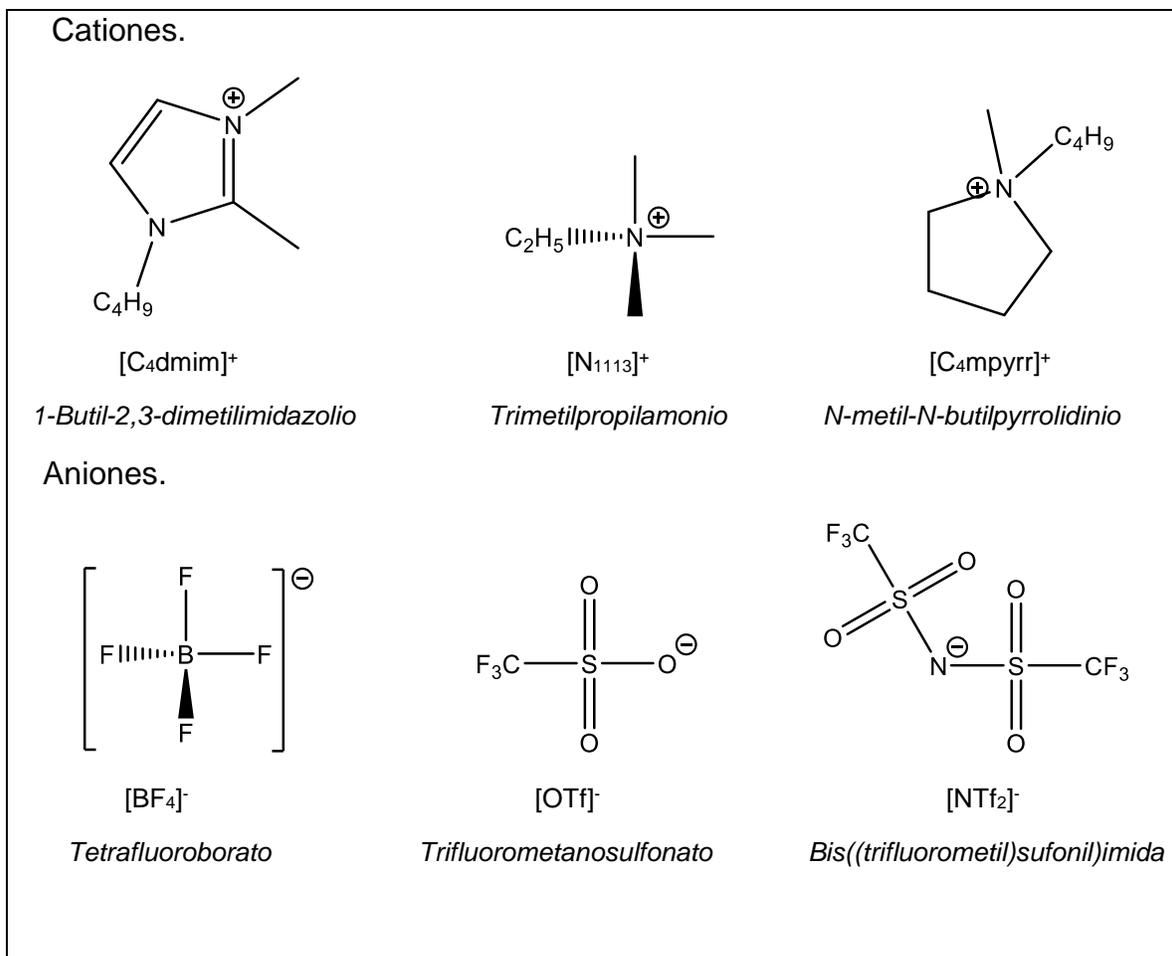


Figura 3. Cationes y aniones comunes en RTILs.

III.2.2 Propiedades de los RTILs [16-19].

Viscosidad.

La viscosidad es muy importante en los líquidos iónicos ya que la velocidad de transporte de masa depende de esta propiedad. Dependiendo de la basicidad del anión y si este es capaz o no de formar puentes de hidrógeno, mientras que el catión afecta la viscosidad de forma directa a su tamaño.

Densidad.

Se encuentra generalmente entre 1 y 1.6 g/cm³. La densidad disminuye con el aumento del tamaño del catión y se incrementa con el aumento de la masa molecular del anión.

Conductividad.

La conductividad depende de los portadores de carga y su movilidad en el medio, por lo tanto, aunque los RTIL estén compuestos mayoritariamente por iones, sus velocidades de transferencia de masa son bajas y las conductividades no son tan altas (alrededor de 1.5 a 13 mS cm⁻¹); sin embargo, se presenta una ventaja en el ámbito electroquímico, pues no hay necesidad de agregar una sal extra, pues la conductividad es intrínseca al RTIL. Las conductividades se prevén inversamente proporcionales al valor de la viscosidad del líquido iónico y no depende en gran medida del tamaño del anión, pero sí del catión, al aumentar su tamaño disminuye la conductividad. Ésta propiedad es de suma importancia ya que determina la caída óhmica en los experimentos de voltamperometría.

Dominios de electroactividad.

Se ha observado que depende del material del electrodo de trabajo, de la naturaleza misma del catión y anión, y de la cantidad y comportamiento químico de las impurezas presentes (H₂O, O₂, N₂, CO₂, etc.), ya que algunas de estas causan acortamientos o variaciones en los registros. Respecto a esta propiedad existen muchas complicaciones y una de las más significativas es la falta de consenso al reportar potenciales de electrodo con respecto a un sistema rédox en específico y se ha observado que cada grupo de investigación usa una referencia distinta, dificultando la comparación de datos [17].

Capacitancia de la doble capa eléctrica [20-23].

La doble capa eléctrica se comporta como un capacitor, un dispositivo capaz de almacenar energía, donde ocurre un proceso electroquímico pseudorreversible de carga y descarga que suceden en la interfase electrolito|electrodo. A pesar de esto existe poca información de la estructura y comportamiento de la doble capa eléctrica en RTILs. Esta información es de suma importancia para poder desarrollar aplicaciones de RTIL y mejorarlas.

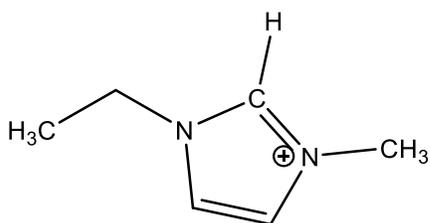
Debido a la similitud de los RTIL con las sales fundidas, se esperaría un comportamiento parecido de su doble capa eléctrica; pero esto no es así, debido a que los iones son muy grandes y orgánicos, además, se presentan interacciones intermoleculares como puente de hidrógeno, dipolo-dipolo, van der Waals que cobran mayor relevancia.

La información disponible sugiere que los RTIL tienen capacitancias comparables a los sistemas no acuosos con electrolitos agregados: $15 \times 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$ y varios investigadores proponen un modelo de multicapas, donde los aniones y cationes cercanos al electrodo se alinean para producir varias capas alternadas de carga positiva y negativa.

III.2.3. Líquidos iónicos de estudio ^[24,25].

A continuación, se muestran los líquidos iónicos que se usaron en nuestra investigación:

Bis(trifluorosufonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio o [C₂mim][NTf₂].



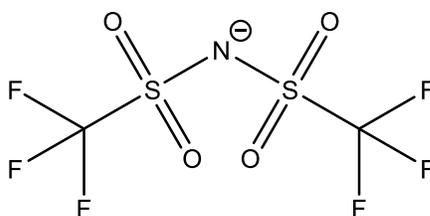
Propiedades:

Masa molecular: 391.31 g mol⁻¹.

$\eta = 34$ cP.

$\kappa = 8.8$ mS cm⁻¹.

$\rho = 1.53$ g cm⁻³.

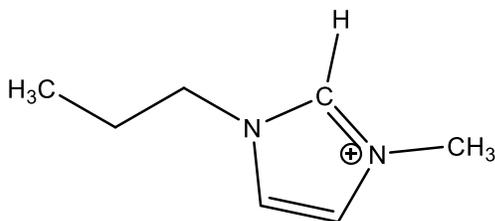


$T_m = -15$ °C

$T_g = -98$ °C

$T_d = 455$ °C

Bis(trifluorosufonil)imida de 1-propil-3-metilimidazolio o [C₃mim][NTf₂].



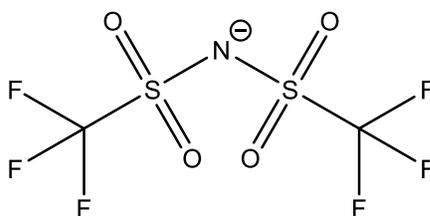
Propiedades:

Masa molecular: 405.339 g mol⁻¹.

$\eta = 45.7$ cP.

$\kappa = 2.52$ mS cm⁻¹.

$\rho = 1.48$ g cm⁻³.

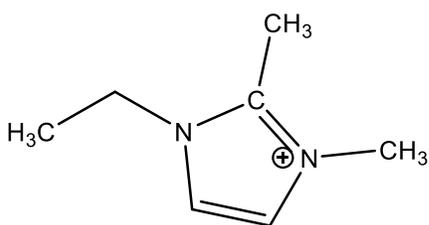


$T_m = 0$ °C

$T_g = -87$ °C

$T_d = 452$ °C

Bis(trifluorosufonil)imida de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio o [C₂mmim][NTf₂].



Propiedades:

Masa molecular: 405.339 g mol⁻¹.

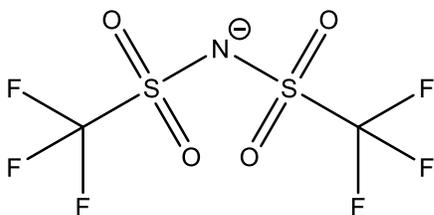
η = 88 cP.

κ = 3.2 mS cm⁻¹.

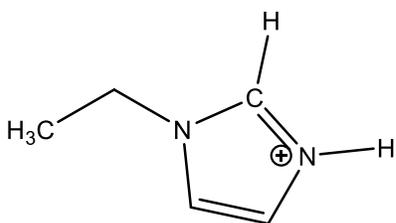
ρ = 1.495 g cm⁻³.

T_m = 27 °C

T_d = 456 °C



Bis(trifluorosufonil)imida de 1-etilimidazolio o [C₂Him][NTf₂].



Propiedades:

Masa molecular: 377.281 g mol⁻¹.

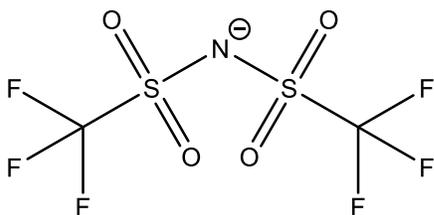
η = 54 cP.

ρ = 1.615 g cm⁻³.

T_m = 7 °C

T_g = -88 °C

T_d = 413 °C



III.3 Conceptos básicos de impedancia [26,27].

La impedancia (Z) es la oposición al flujo de una entidad y en el contexto electroquímico hace referencia a la oposición al paso de corriente eléctrica alterna. Así, la impedancia electroquímica es la respuesta de un circuito (sistema) a una perturbación de corriente o voltaje de tipo alterno como función de la frecuencia.

El estudio de sistemas electroquímicos mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica o EIS (por sus siglas en inglés electrochemical impedance spectroscopy) provee ciertas ventajas en comparación con técnicas que utilizan corriente directa:

- Es posible aplicar pequeñas amplitudes de excitación que se encuentran en el intervalo de 5 a 10 mV pico a pico, provocando que la perturbación sea mínima en el sistema a estudiar.
- Los resultados contienen información de varios fenómenos, destacando capacitancia del electrodo y cinética de transferencia de carga; estos a su vez se pueden ajustar a un modelo electrónico que permitiría verificar el modelo mecanístico del sistema.
- Como EIS no involucra barridos de potencial, se pueden realizar experimentos en disoluciones con conductividades bajas.

La espectroscopia de impedancia electroquímica, se basa en que el sistema a estudiar al ser perturbado con una señal sinusoidal otorgará una respuesta del mismo tipo, con la misma frecuencia, pero con fase y amplitud diferentes. Si la señal de entrada es corriente (i) y la señal de salida es voltaje (V) se hablará de impedancia; sin embargo, si la señal de entrada es voltaje (V) y la señal de salida es corriente (i) es admitancia. En este trabajo se obtienen datos de admitancia, pero se reportan en impedancia, ya que son recíprocas. En el Cuadro 1, se observa la relación entre la perturbación y la respuesta asociada a un experimento de impedancia.

Cuadro 1

Perturbación sinusoidal → Respuesta sinusoidal $E(t) = E_0 \text{ Sen}(\omega t) \quad \rightarrow \quad I(t) = I_0 \text{ Sen}(\omega t + \varphi)$
Con: ω = Frecuencia radial [radianes s ⁻¹] = 2 π f f = Frecuencia en Hertz [s ⁻¹] E(t) = Potencial al tiempo t φ = Fase I(t) = Corriente al tiempo t E ₀ = Amplitud pico a pico en [V]

Aquellos experimentos que se realizan con corriente directa (DC por sus siglas en inglés direct current) únicamente presentan el aporte de la resistencia de la disolución como impedancia total, pues este es el caso en que la frecuencia es igual a cero; mientras que en ensayos con corriente alterna (AC por sus siglas en inglés alternating current) los elementos de los circuitos que aportan a la impedancia son: las resistencias, los capacitores y los inductores, cuyas representaciones en circuitos eléctricos se muestran en la Figura 4.

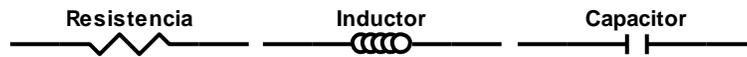


Figura 4. Elementos concentrados que generan impedancia.

De acuerdo a la expresión típica de la ley de ohm, la impedancia se puede expresar como una relación entre potencial y corriente como se observa en el Cuadro 2.

Cuadro 2

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$$

Donde:

Z_0 = Magnitud de la impedancia
 ω = Frecuencia radial [radianes s⁻¹] = 2 π f
f = Frecuencia en Hertz [s⁻¹]
E(t) = Potencial al tiempo t
 φ = Ángulo de fase
I(t) = Corriente al tiempo t
E₀ = Amplitud pico a pico en [V]
I₀ = Amplitud pico a pico en [A]

Mediante la relación de Euler, $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ o $e^{x+iy} = e^x(\cos y + i \sin y)$, se puede expresar una relación de la impedancia aplicando el teorema de Euler a las expresiones de perturbación y respuesta impedimétricas (Cuadro 3).

Cuadro 3

$$E(t) = E_0 e^{(j\omega t)} \text{ y } I(t) = I_0 e^{(j\omega t - j\varphi)}$$

Con lo que se tiene la impedancia, como un cociente entre las relaciones anteriores (Ecuación 2).

Ecuación 2

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z e^{(j\varphi)} = Z_0(\cos \varphi + j \sin \varphi)$$

Bajo este argumento, la impedancia está compuesta por una parte real y por otra imaginaria como se muestra en el Cuadro 4.

Cuadro 4

$$Z = Z_0(\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z_0 \cos \varphi + j Z_0 \sin \varphi = Z' + jZ''$$

$$\text{Parte real } Z' = Z_0 \cos \varphi$$

$$\text{Parte imaginaria } j Z'' = j Z_0 \sin \varphi$$

Estas dos partes conformantes de la impedancia pueden ser ajustados a un circuito eléctrico equivalente, que se define como una construcción construida por diferentes elementos eléctricos (elementos concentrados) y electroquímicos (elementos estructurales dependientes de la frecuencia) conectados bajo ciertas reglas. El enfoque de estos circuitos es conveniente para los estudios de impedancia de propiedades eléctricas, ya que los valores de sus elementos podrían dar una contribución significativa a la comprensión física del sistema investigado.

Los elementos de impedancia están descritos con uno o más parámetros que determinan sus dimensiones. Estos elementos pueden ser divididos en dos grupos básicos:

ELEMENTOS CONCENTRADOS: Resistencia R, Capacitancia C, Inductancia L. Son directamente adoptados de la electrónica, es decir, son elementos eléctricos y pueden describir sistemas homogéneos.

ELEMENTOS DEPENDIENTES DE LA FRECUENCIA: Describen falta de homogeneidad de la frecuencia. Son adoptados para la descripción de algunos procesos electroquímicos.

Existen dos tipos de gráfico, ampliamente difundidos, para describir la impedancia en el contexto electroquímico y éstos son los diagramas de Nyquist, donde se grafica la parte imaginaria en función de la parte real, Figura 5. Otra opción son los llamados diagramas de Bode-Fase y Bode-Módulo, donde se grafica el módulo de la impedancia o la fase, según sea el caso, en función de la frecuencia, Figura 6.

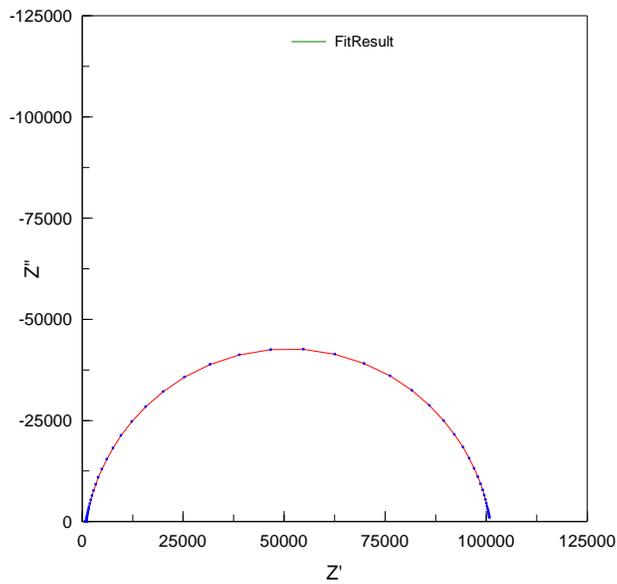


Figura 5. Diagrama de Nyquist. Espectro simulado para un circuito $R_s C_{dl}/R_{CT}$ con $R_s = 1000 \Omega$, $R_{CT} = 1 \times 10^7$ y $n = 0.9$

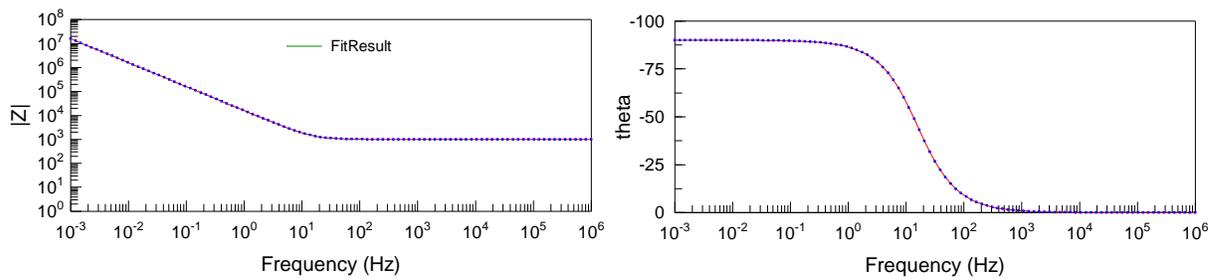


Figura 6. Izquierda: Diagrama de Bode-Módulo, Derecha: Diagrama de Bode-Fase. Espectros simulados para un circuito $R_s C_{dl}/R_{CT}$ con $R_s = 1000 \Omega$, $R_{CT} = 1 \times 10^7$ y $n = 0.9$

III.3.1 Elementos concentrados.

RESISTENCIA: Es la pérdida y disipación de energía; depende de la conductividad electrónica y conductividad de portadores en el medio, lo que en realmente se mide es una resistencia total, que es una suma tanto de la resistencia del electrolito como resistencia óhmica ($R_{\Omega} = R_s + R_M$ con R_M como la resistencia de la aleación metálica).

CAPACITANCIA: Acumulación de masa y carga, debida a una polarización dieléctrica. En disoluciones se asocia a la capacitancia de la doble capa eléctrica, C_{dl} .

INDUCTOR: Es acumulación de energía magnética. Inductancia propia de los cables en conexión, la celda de medición y los objetos investigados; inductancia propia de flujo de corriente o del movimiento de los portadores de carga.

III.3.2 Elementos dependientes de la frecuencia.

ELEMENTO DE WARBURG: es un coeficiente de proporcionalidad conocido como coeficiente de Warburg también expresado como indica la Ecuación 3:

Ecuación 3

$$Z_w = W(j\omega)^{-\frac{1}{2}} = \frac{\sigma}{\omega^{-1/2}} - j \frac{\sigma}{\omega^{1/2}}$$

W tiene unidades de $[\Omega \text{ m}^2 \text{ s}^{-1/2}]$ y σ dependiente de parámetros electroquímicos, como indica la Ecuación 4 donde los símbolos mostrados tienen sus significados característicos.

Ecuación 4

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{D_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^*} + \frac{1}{D_{Red}^{1/2} C_{Red}^*} \right]$$

Si sólo se tiene una de las especies electroactivas (oxidante o reductor), el término asociado a la especie ausente se puede eliminar y simplificar la ecuación anterior. Éste fue el primer elemento electroquímico introducido para la descripción de la impedancia de la difusión lineal semi infinita que obedece la segunda ley de Fick (Ecuación 5).

Ecuación 5

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$$

La frecuencia aplicada debe asegurar condiciones en las que la onda sinusoidal no llegue al final de la capa de difusión. Por lo tanto, la impedancia de Warburg es un elemento de un puerto, es decir, que sólo tiene una entrada. Esta propiedad no permite la introducción de otro elemento después de la impedancia de Warburg.

ELEMENTO DE FASE CONSTANTE: Un CPE (por sus siglas en inglés: constant phase element), representa una relación empírica que describe la impedancia dependiente de la frecuencia causado por la rugosidad superficial o por las propiedades no uniformemente distribuidas de superficies irregulares de electrodos. El CPE es utilizado para generar un modelado más apegado al sistema bajo estudio, y su valor de impedancia se muestra en la Ecuación 6, donde Y_0 es igual a A que es un factor proporcional [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$] y n es una coeficiente exponencial para asegurar el análisis dimensional.

Ecuación 6

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} = A^{-1}(j\omega)^{-n}$$

Representa la impedancia de una capa con un grosor mayor que la profundidad de penetración de la señal de perturbación. Así el CPE sólo tiene una entrada con la excepción de los casos en que $n = -1, 0$ ó 1 y el CPE tiene las características de un elemento concentrado. Sus propiedades dependerán del valor de n que se asocia al carácter fractal de la superficie. De esta forma, el CPE puede tener diferentes significados físicos:

- La resistencia generalizada (cuando $0 \leq n \leq 0.2$) puede modelar la conductancia de nubes iónicas o conductancias conectadas con acumulación de energía magnética o electrostática.
- La capacitancia generalizada (cuando $0.8 \leq n \leq 1$) puede modelar la rugosidad de la superficie del electrodo o la distribución de la densidad de portadores de carga, es decir, una doble capa eléctrica con estructura complicada.
- El elemento generalizado de Warburg (cuando $0.4 \leq n \leq 0.6$) puede representar la geometría no ideal de una capa de difusión; presencia de migración o convección; difusión conectada con acumulación de cargas; restricción de la matriz del hospedero a la difusión de especies o difusión no homogénea.

- El inductor generalizado (cuando $-0.8 \leq n \leq -1$) puede asociarse a corrientes de distribución no uniformes, respuestas lentas del RE y al cableado utilizado para el montaje de la celda.

III.3.3 Cálculos de impedancia por circuitos equivalentes.

Los cálculos de impedancia mediante la combinación de elementos concentrados y elementos dependientes de la frecuencia siguen ciertas reglas:

1. Cuando los elementos están conectados en serie, sus valores de impedancia individuales son adicionados unos a otros (Ecuación 7):

Ecuación 7

$$Z_T = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n$$

2. Cuando los elementos están conectados en paralelo, sus admitancias, es decir, el inverso de sus impedancias son sumados (Ecuación 8 y Ecuación 9).

Ecuación 8

$$\frac{1}{Z_T} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_n}$$

O bien

Ecuación 9

$$Z_T = \frac{1}{\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_n}}$$

Para el modelado de los fenómenos que se presentan en la interfase conductor electrónico|líquido iónico, es necesario proponer una serie de circuitos equivalentes que presenten un ajuste aceptable para el mayor número de frecuencias posibles analizadas durante la ejecución del experimento.

Los modelos electroquímicos tienen dos estructuras principales: *de Voigt* y *de escalera*:

Estructura de Voigt, consiste en acoplamientos con valores de impedancia individual conectados en serie. La corriente que fluye es igual en cada uno de los acoplamientos, los fenómenos modelados por cada malla comienzan simultáneamente y sus velocidades dependen de sus propias constantes de tiempo. La estructura del modelo de Voigt se aplica para la descripción de impedancia en estado sólido, Figura 7.

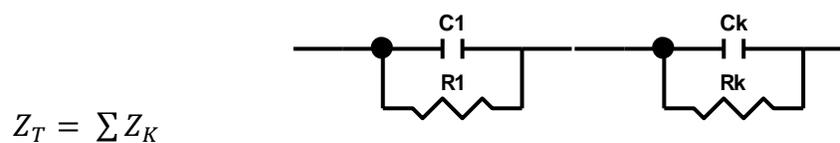


Figura 7. Estructura de Voigt, circuitos conectados en serie.

Por otro lado, la *estructura de escalera* se compone de un número de nodos correspondientes a los fenómenos modelados, donde estos ocurren en consecuencia. La estructura tiene la forma típica de una *escalera*, Figura 8 y su aplicación principal es para describir procesos a la interfase en electrodos.

$$Z_T = Z_1 + \{Z_2 + [Z_3 + Z_4 + \dots]^{-1}\}^{-1}$$

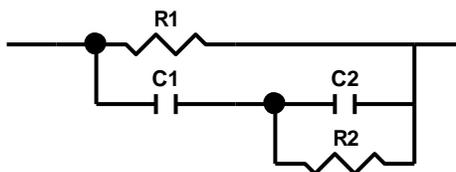


Figura 8. Estructura de escalera, circuitos conectados en paralelo.

III.4 Circuitos equivalentes propuestos para el modelado de la interfase electrónico|líquido iónico.

Orazem y colaboradores [26], proponen una metodología para el cálculo de la capacitancia de un sistema e indican que es incorrecto asignar directamente el parámetro Y_0 a la capacitancia interfacial. Esta presunción es únicamente válida para sistemas donde no existan procesos de transferencia de carga o adsorciones, sin embargo en los casos analizados de las interfases conductor electrónico|RTIL, estos fenómenos si están presentes.

A continuación se describen los diferentes modelos de circuitos equivalentes usados en este trabajo y cuya estructura está basada en reportes previos.

III.4.1 Modelo cero [20].



Posee una estructura: $R_s C_{dl}$. Los elementos estructurales tienen un significado físico directo y corresponden a los siguientes parámetros electroquímicos:

- La impedancia del electrolito está representada como una resistencia R_s .
- La doble capa eléctrica es representada como un simple capacitor C_{dl} .

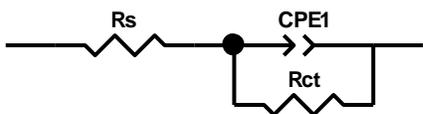
Este modelo es el más simple para un electrodo idealmente polarizable, con la suposición que ni la transferencia de carga al electrodo ni las limitaciones por difusión están presentes.

III.4.2 Modelo uno [23,28].



Presenta una estructura: $R_s CPE_{dl}$. Es útil cuando la superficie del electrodo no es homogénea o presenta rugosidades y en consecuencia el diagrama de impedancia se deforma debido a factores geométricos.

III.4.3 Modelo dos [29].

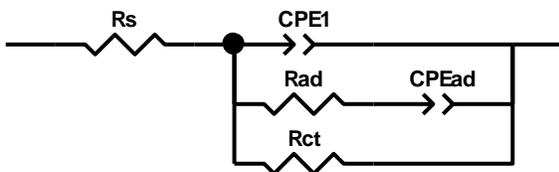


Presenta una estructura: $R_s CPE_{dl} / R_{CT}$. El modelo describe un electrodo polarizable, conocido también como una reacción farádica simple y da una descripción sencilla de la impedancia de una reacción electroquímica en la superficie del electrodo, se le conoce al modelo como Modified Polarizable Electrode (MPE).

Este modelo de trabajo, en la ausencia de limitaciones difusionales y ante la presencia de un solo paso de reacción electroquímica, presenta como resultado la impedancia farádica, Z_F , que es simplificada a una resistencia llamada Resistencia de transferencia de carga, R_{CT} .

En el modelo, la corriente correspondiente a la reacción electroquímica es tratada como aditiva a la corriente de la carga de la doble capa eléctrica, por lo que el modelo incluye una impedancia adicional (Farádica) conectada en paralelo al CPE_{dl} .

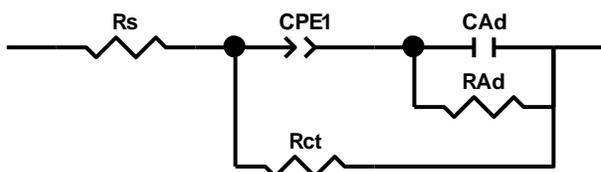
III.4.4 Modelo tres [10].



En este modelo R_s es la resistencia del electrolito y R_{CT} es la resistencia de transferencia de carga que proporciona la corriente directa para la descomposición del electrolito fuera de las ventanas electroactivas. R_{CT} consiste en una combinación paralela de una resistencia de polarización anódica y catódica, correspondiente a la oxidación del anión y reducción del catión respectivamente.

La rama $R_{Ad} CPE_{Ad}$ en este modelo puede bloquear la corriente farádica conforme su impedancia se convierte en infinita en el límite de corriente continua. La rama ($R_{Ad} CPE_{Ad}$) se puede atribuir a una etapa de adsorción de impurezas hacia la superficie del electrodo, que ocurre en paralelo con las reacciones farádicas en el líquido iónico, tales como iones de halogenuros del RTIL. Debido a su tamaño relativamente pequeño, la geometría de adsorción y, por lo tanto, al grado de quimisorción de estos iones de impurezas, es probable que la adsorción de estas sea más favorecida que la de los iones constituyentes del RTIL.

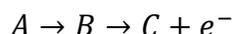
II.4.5 Modelo cuatro.



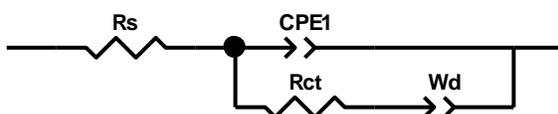
Este modelo presenta una estructura de escalera: $R_S(R_{CT}/CPE_{dl}(C_{Ad}/R_{Ad}))$, es útil para describir una relación heterogénea que ocurre en dos pasos con adsorción de un producto intermediario y con ausencia de limitaciones difusionales.

La especie A es transportada al electrodo donde es adsorbida y reacciona produciendo C. B es la especie adsorbida de acuerdo con la Ecuación 10. Los elementos estructurales tienen un significado físico directo.

Ecuación 10



III.4.6 Modelo cinco [22,30].



Este modelo presenta una estructura: $R_S(CPE_{dl}/R_{CT}W)$.

El modelo está basado en la suposición de una celda con la combinación de un electrodo polarizable con superficie no homogénea y un proceso difusivo de grosor infinito. El elemento de Warburg tiene un coeficiente σ [$\Omega s^{-1/2}$] donde existe una relación entre el parámetro estructural σ y los parámetros electroquímicos, de acuerdo a la Ecuación 11

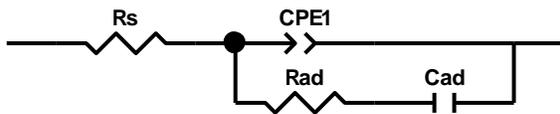
Ecuación 11

$$\sigma = R_{CT} \left[K_f (D_{Ox})^{-1/2} + K_b (D_{Red})^{-1/2} \right]$$

Donde K_f y K_b son las velocidades de reacción de las reacciones de ida (forward) y de regreso (backward). D_{Ox} y D_{Red} son los coeficientes de difusión de las especies.

El modelo estructural tiene cinco parámetros, que pueden ser determinados (R_S , R_{CT} , Y_0 , n y σ), mientras que el modelo electroquímico de impedancia tiene parámetros que no pueden ser determinados directamente (R_S , C_{dl} , I_0 , K_f , K_b , D_{Red} , D_{Ox}).

III.4.7 Modelo seis [31].



Este modelo tiene una estructura: $R_s(CPE_{dl}/R_{Ad}C_{Ad})$. Se considera que no existen reacciones farádicas efectivas en la interfase y que no existen limitaciones difusionales además, presume que los procesos de adsorción son muy lentos y presentan altos valores de R_{Ad} , por ejemplo $R_{Ad} > 5000\Omega$.

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

IV.1 Reactivos e instrumentos.

Los reactivos utilizados fueron: $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (Aldrich, >98%), $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ (Lolitec, >99%), $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (Lolitec, >99%), $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ (Lolitec, >98%), Bis(ciclopentadienil)hierro(II), $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$ (Aldrich, >98%), Hexafluorofosfato de Bis(ciclopentadienil)cobalto(III), $[\text{Co}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$ (Aldrich, >98%). Todos al recibirse fueron colocados dentro de un desecador y utilizados sin ninguna purificación adicional al secado. El agua utilizada durante los experimentos fue Tipo I ($18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) tomada de un sistema de agua Mili-Q.

Para realizar los ensayos se utilizó un bipotenciostato (modelo 920C, marca CH Instruments, Austin, TX) con una configuración de celda de tres electrodos. Como electrodos de trabajo se utilizaron un electrodo de Au (CH Instruments, con 1.5 mm de diámetro), un electrodo de Pt (CH Instruments, con 1.5 mm de diámetro) y electrodos de carbón vítreo (CH Instruments, con 1.5 mm de diámetro); como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de platino en forma de espiral.

Todas las mediciones de masa se hicieron en una balanza Mettler, modelo XP105DR ($\pm 0.01\text{mg}$).

IV.2 Electrodo de referencia [33].

En nuestro grupo de trabajo se desarrollaron electrodos de referencia específicos para cada uno de los líquidos iónicos a estudiar. Para construirlos se usaron tubos de vidrio sellados con una membrana Vycor® y con un arreglo de semicelda $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^-$, RTIL||, donde el RTIL es el líquido iónico correspondiente en el que el electrodo de referencia se vaya a usar, como contra ion de Cl^- en los electrodos de referencia se usó un catión con un motivo estructural común a todos los líquidos iónicos empleados, $[\text{C}_2\text{mim}]^+$. Se siguió la estabilidad de los valores de potencial de cada uno de los electrodos de referencia a través del tiempo, mediante voltamperometría cíclica y voltamperometría normal de pulsos del par $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$, únicamente se utilizó el par $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{0/+}$ para el IL $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$, esto debido a las recomendaciones encontradas en la literatura, para unificar los reportes de potenciales en líquidos iónicos.

Los parámetros para la voltamperometría cíclica, E_i y E_f , fueron elegidos en función del líquido iónico analizado, y se ejecutaron los registros a una velocidad de 0.1 V/s. Para la NPV se utilizó una amplitud del pulso de 0.05 s, un periodo de pulso de 0.2 s y una amplitud de muestreo de 0.01 s. Se observó que los sistemas elegidos son reversibles por CV y que es posible alcanzar el estado estacionario por voltamperometría de pulso normal (por sus siglas en inglés normal pulse voltammetry, NPV) como se puede ver en la Figura 9. El análisis se realizó de manera programada durante un periodo de seis meses, sin observar una deriva

importante en el potencial de electrodo. Todos los valores de potencial de este trabajo están referidos al potencial de media onda del par $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+}/0$.

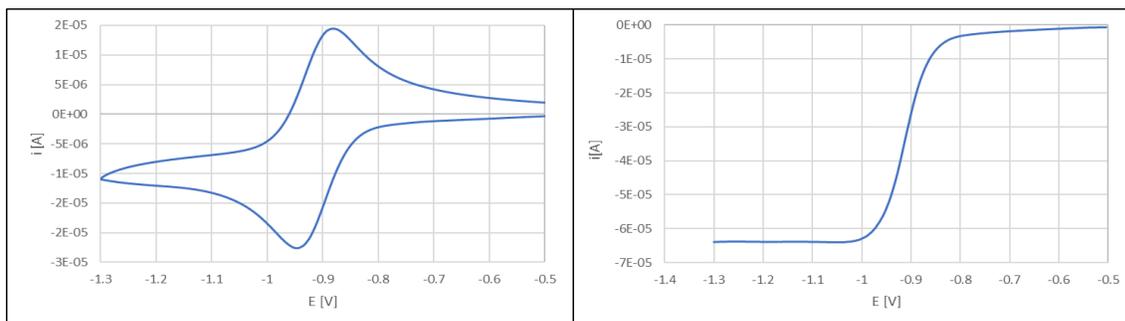


Figura 9. Izquierda: CV del par $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+}/0$. Derecha: NPV del par $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+}/0$. Ambos en $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$.

IV.3 Preparación de la celda de trabajo.

Para asegurar que los líquidos iónicos estuvieran el menor tiempo posible expuestos a la humedad atmosférica, se adaptó el compartimiento hermético que se puede observar en la Figura 10 y que posee una entrada para flujo de N_2 y una cama de 270 g de desecador Silice Blue que fue secado a $90\text{ }^\circ\text{C}$ entre cada ensayo. Se utilizó un globo para verificar que la presión del nitrógeno fuera constante dentro del recipiente. Se evaluó el desempeño del compartimiento hermético, siguiendo la concentración de agua con la metodología reportada por García-Aguilar ^[18].

Los RTILs se secaron a presión atmosférica (585 torr) a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas antes de su uso y mantenidos dentro de un desecador bajo atmósfera de Nitrógeno. Para la celda de trabajo se usó un vaso de vidrio (Hamilton, USA) y un soporte (CH Instruments) para tres electrodos.

Todos los electrodos de trabajo fueron previamente pulidos entre cada ensayo con polvo de alúmina (Buehler) de $0.3\text{ }\mu\text{m}$ y $0.05\text{ }\mu\text{m}$ sobre un paño (microcloth) limpio y posteriormente enjuagados en un baño ultrasónico con agua Tipo I por 5 min cada uno y secados con flujo de N_2 a temperatura ambiente. Los electrodos de Au y Pt fueron tratados con una limpieza electroquímica en H_2SO_4 (2M) hasta que sus voltamperogramas cíclicos fueran iguales a los de Au y Pt limpios reportados en la literatura ^[35]. Se aplicó un tratamiento químico a dos electrodos de GC para oxidar y reducir su superficie con el fin de estudiar el posible efecto en el cambio en su dominio de electroactividad. El electrodo de carbón con superficie oxidada se denominó GCO y al de superficie reducida GCR. Se utilizó un electrodo de GC sin aplicarle ningún tipo tratamiento adicional.

Todas las celdas de trabajo tenían la siguiente configuración: 1.5 g RTILs correspondiente (se pesaron debido a su viscosidad, que no permitió el uso de material volumétrico), ET: Au, Pt o GC, EA: Pt y ER: electrodo correspondiente al RTIL. Las celdas fueron colocadas dentro del recipiente hermético y se burbujó N_2

durante 5 minutos dentro del RTIL para desplazar cualquier gas presente en él. El montaje final de la celda de trabajo se puede ver en la Figura 10.

IV.4 Determinación de la resistencia de la disolución, R_s .

El primer experimento realizado en todos los ensayos fue la determinación de la resistencia de la disolución, R_s , mediante EIS, usando una amplitud de perturbación de 0.005 V, en un intervalo de frecuencias de 1 a 10000 Hz. Después de ser encontrada, se compensó con el 95% del valor de la resistencia de la disolución en todos los experimentos de CV como caída óhmica.

IV.5 Determinación de los dominios de electroactividad o EW.

Se determinaron los dominios de electroactividad mediante la técnica de CV, utilizando un barrido triangular, donde el valor del potencial inicial y final corresponde al potencial de circuito abierto u OCP (por sus siglas en inglés open circuit potential). Se ejecutó un barrido inicial anódico, con una velocidad de 0.1 V/s, una sensibilidad de 0.0001 A/V y a dos diferentes valores de corriente de inversión, 50 μ A y 100 μ A, ya que estos valores son los recomendados por la literatura [7,10].

IV.6 Estudio de eficiencia del compartimiento hermético [18].

Primeramente, se ejecutó un voltamperograma cíclico a las barreras del líquido iónico para descartar la presencia de impurezas adicionales, posteriormente, se impuso un pulso cronoamperométrico para formar los óxidos de Au sobre el electrodo. Tales óxidos se forman debido a la presencia del agua remanente en los IL tras su secado y la intensidad de corriente de su electrorreducción es directamente proporcional a la concentración de agua en el IL. Los parámetros utilizados para la formación de los óxidos fueron: potencial inicial de 0.55 V, potencial superior de 2.9, potencial inferior de 0.5 V, polaridad inicial negativa y amplitud del pulso de 10 s. Por último, se utilizó la técnica de voltamperometría de onda cuadrada como método de redisolución, con las siguientes condiciones: potencial inicial de 3 V y final de 0.5 V con incrementos de 0.005 V, amplitud de 0.025 y una frecuencia de 100 HZ, para reducir los óxidos formados en el paso anterior. Esta metodología se repitió en varios intervalos de tiempo, para un total de 75 minutos de seguimiento.

IV.7 Estudio de la dependencia de los dominios de electroactividad con respecto al agua.

Se determinó el EW en cada celda de trabajo, a las mismas condiciones que el punto IV.2.4, pero entre cada ensayo se realizaron adiciones de volúmenes, correspondientes a 20, 30, 40, 50, 60, 70, 100, 200, 400 y 900 μ L de agua. Entre cada adquisición, los electrodos de trabajo fueron pulidos de acuerdo a la metodología descrita.

IV.8 Determinación de la capacitancia en los RTIL ^[21].

Se siguieron dos metodologías para obtener las curvas de capacitancia:

- Primer método. Se hallaron, en primer lugar, las frecuencias apropiadas para medir la impedancia a una frecuencia fija bajo un barrido de valores de potencial. Las frecuencias elegidas fueron $10^2, 10^3, 10^4$ Hz, donde se observaron un comportamiento puramente capacitivo para todas las interfaces sin fenómenos de transporte de materia. Bajo cada valor de frecuencia se realizaron dos barridos de potencial, uno hacia la barrera anódica del líquido iónico y el otro hacia la barrera catódica, partiendo del valor del OCP. Se modificó el orden de adquisición para registrar posibles variaciones en el método. Los parámetros utilizados para tales barridos de potencial a los valores de frecuencia señalados fueron: incrementos de potencial: 0.05 V, amplitud de onda: 0.005 V, ciclos por década: 10. Se ejecutó un barrido por CV desde el OCP hasta las barreras y se comprobó que el sistema no se hubiera alterado.
- Segundo método. Los espectros de impedancia se obtuvieron a valores fijos de potencial de electrodo, con barridos de frecuencia de 10^{-1} a 10^6 Hz, empleando una amplitud onda de 0.005 V. El valor de potencial inicial corresponde al OCP y partir de este valor se realizaron incrementos de potencial de 0.2 V en 0.2 V hasta alcanzar el valor de potencial de la barrera anódica. Posteriormente se esperó el tiempo suficiente para que el valor del potencial de electrodo regresa al valor del OCP inicial, con el fin de iniciar los registros hacia la barrera anódica.

En ambos métodos los electrodos siempre fueron limpiados con el proceso descrito anteriormente.

IV.9 Ajuste de datos.

Todos los datos obtenidos fueron ajustados a los seis modelos descritos en la sección III.4, con ayuda del software Z-View 2.7, para posteriormente calcular su incertidumbre asociada. Se eligió los modelos que mejor describen a cada interface en función de los valores de los parámetros χ^2 y de la incertidumbre para obtener sus curvas de capacitancia.

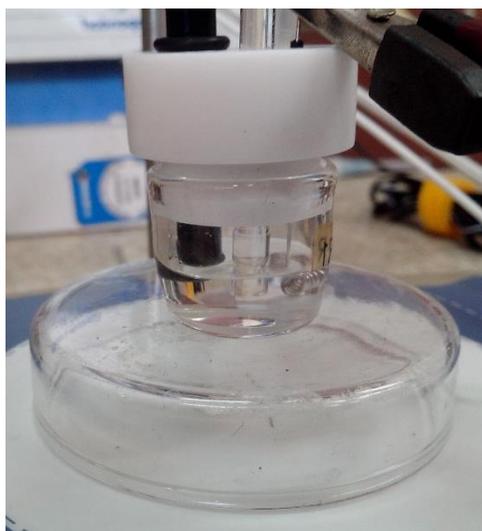
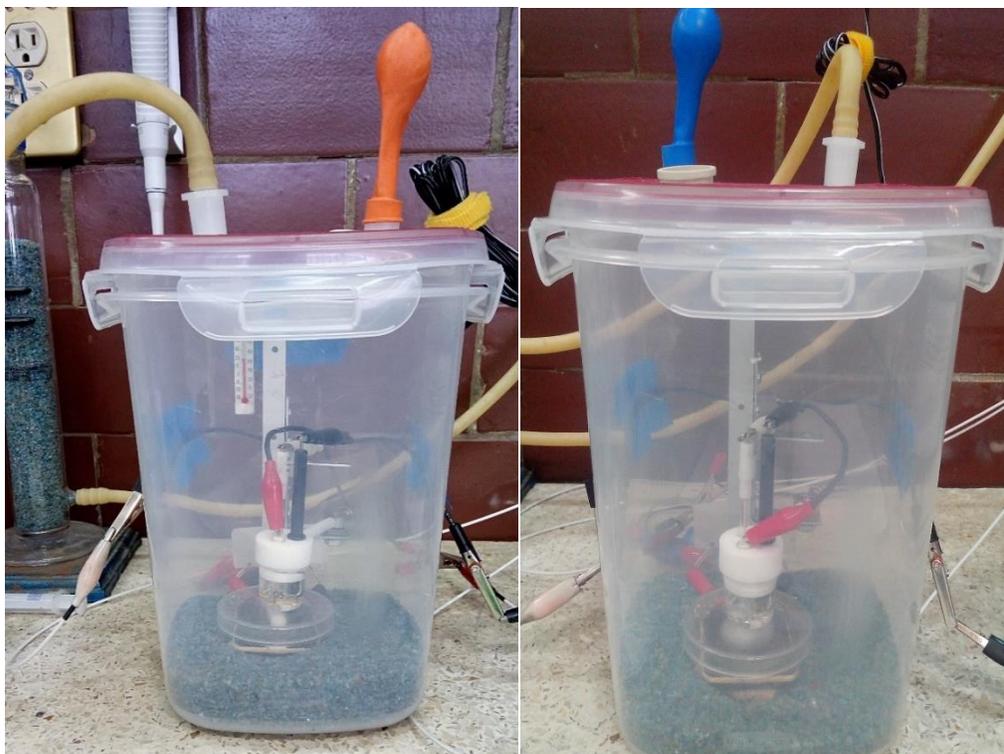


Figura 10. Arriba: compartimiento hermético con celda de trabajo montada. Abajo: Celda de trabajo, ET (negro), ER (transparente) y EA (alambre).

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

V.1 Deducción de las expresiones de impedancia y capacitancia de los circuitos equivalentes propuestos.

Se recurrió al cálculo de las constantes de tiempo (τ) de cada circuito equivalente propuesto, sección III. 4, para poder obtener la expresión correcta de la capacitancia asociada a ellos.

V.1.1 Modelo cero [20].



Para este modelo sus diagramas de Nyquist y Bode típicos se muestran en la Figura 11 y la Figura 12, respectivamente. En este caso la expresión de la impedancia total se muestra en la Ecuación 12, donde el aporte real e imaginario de la impedancia son respectivamente $Z_{\text{Real}} = R$ y $Z_{\text{imaginaria}} = (\omega C)^{-1}$.

Ecuación 12

$$Z(\omega) = Z_R + Z_{C_{dl}} = R + (j\omega C)^{-1} = R - \frac{j}{\omega C}$$

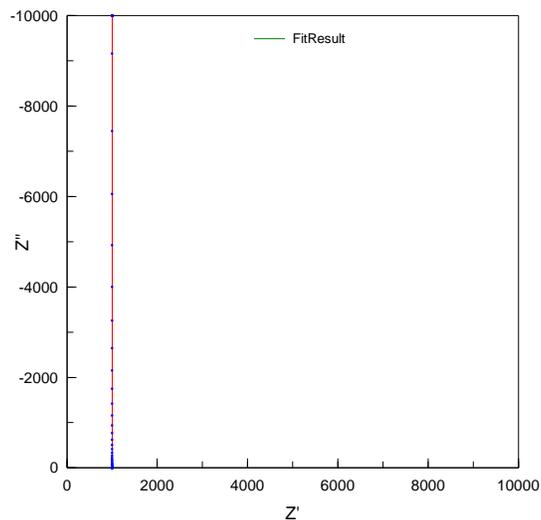


Figura 11. Diagrama de Nyquist típico del modelo 0, simulado con $R_S = 1000 \Omega$ y $C = 1 \times 10^{-5} F$.

La obtención de la expresión de la constante de tiempo de este sistema se muestra a continuación en el Esquema algebraico 1:

Esquema algebraico 1

Si

$$\log|Z_R| = \log R$$

$$\log|Z_{C_{dl}}| = \log(\omega C)^{-1} = -\log \omega - \log C = -\log(2\pi) - \log f - \log C$$

Cuando $\tau = R_S C_{dl}$, $Z_R = Z_{C_{dl}}$ entonces:

$$\log|Z_R| = \log|Z_{C_{dl}}|$$

$$\log R = -\log(2\pi) - \log f - \log C$$

$$\log R + \log C = -\log(2\pi) - \log f$$

$$\log(RC) = \log \frac{1}{2\pi} + \log \frac{1}{f}$$

$$\log \tau = \log(RC) = \log \left(\frac{1}{2\pi f} \right)$$

Así que:

Ecuación 13

$$\tau = \frac{1}{2\pi f} = \frac{1}{\omega}$$

Donde f es la frecuencia de intersección.

Para $\omega \rightarrow 0$ predomina el efecto capacitor, mientras que para $\omega \rightarrow \infty$ predomina la resistencia de la disolución.

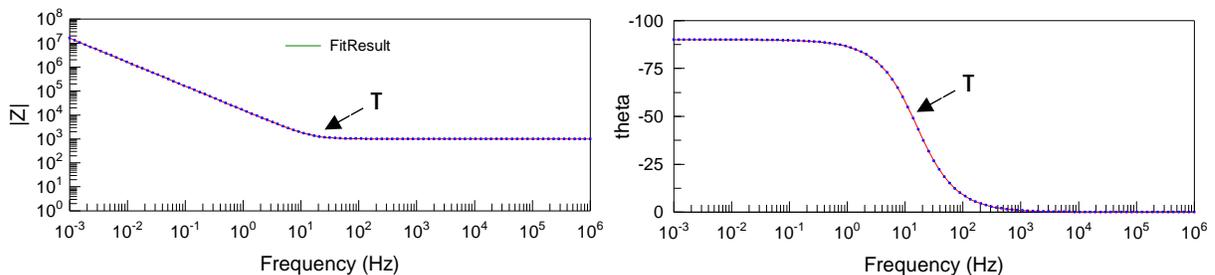


Figura 12. Diagramas de Bode-Módulo y Bode-fase típicos del modelo 0, simulado con $R_S = 1000 \Omega$ y $C = 1 \times 10^{-5} F$.

V.1.2 Modelo uno [23,28].



La Figura 13 y Figura 14, muestran los diagramas de Bode y Nyquist típicos del modelo 1. La impedancia total está dada por la Ecuación 14.

Ecuación 14

$$Z(\omega) = Z_R + Z_{CPEdl} = R_S + Y_0^{-1}(j\omega)^{-n}$$

Ahora la impedancia del CPE puede ser expresado en forma diferente usando la fórmula De Moivre (Ecuación 15 y Ecuación 16), como se muestra en el Esquema algebraico 2 y obtener la Ecuación 17.

Ecuación 15

$$[\cos(t) + i \sin(t)]^n = \cos(nt) + i \sin(nt)$$

Ecuación 16

$$i^{-n} = [\cos(\pi/2) + i \sin(\pi/2)]^{-n} = \cos(-n\pi/2) + i \sin(-n\pi/2)$$

Esquema algebraico 2

$$Z(\omega) = R_S + Y_0^{-1}(j\omega)^{-n}$$

$$Z(\omega) = R_S + Y_0^{-1}\omega^{-n} \left[\cos\left(\frac{-n\pi}{2}\right) + j \sin\left(\frac{-n\pi}{2}\right) \right]$$

Ecuación 17

$$Z(\omega) = R_S + Y_0^{-1}\omega^{-n} \cos\left(\frac{-n\pi}{2}\right) + j Y_0^{-1}\omega^{-n} \sin\left(\frac{-n\pi}{2}\right)$$

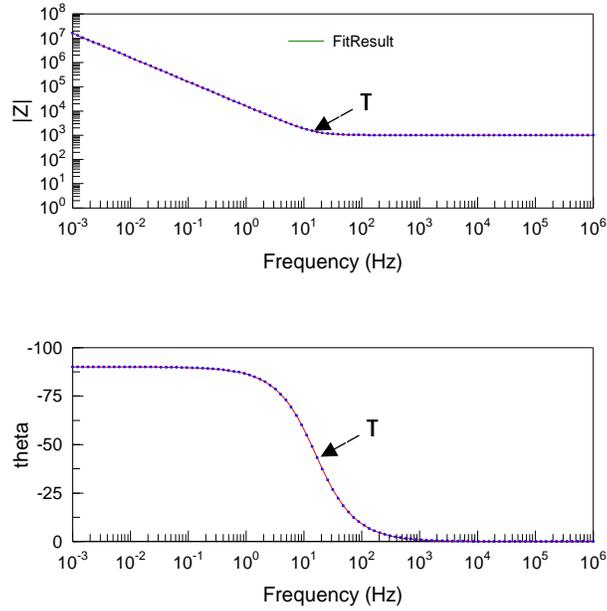


Figura 13. Diagramas de Bode simulados con el modelo 1, con parámetros $R_S=1000\Omega$, $Y_0=1 \times 10^{-5}\Omega^{-1}s$ y $n=0.9$.

Donde:

$$Z_{Real} = R_S + Y_0^{-1}\omega^{-n} \cos\left(\frac{-n\pi}{2}\right) \quad Z_{Imaginaria} = Y_0^{-1}\omega^{-n} \sin\left(\frac{-n\pi}{2}\right)$$

El valor de pseudocapacitancia C [F cm⁻²] de un circuito R + CPE, está dado en la misma frecuencia característica que el circuito R + C_{dl} (Cuadro 5).

Cuadro 5

Para un circuito $R_S + C_{dl}$	Para un circuito $R_S + CPE_{dl}$
$Z = R_S + \frac{1}{j\omega C_{dl}}$	$Z = R_S + \frac{1}{(j\omega)^n Y_0}$
$Z = \frac{R_S j\omega C_{dl} + 1}{j\omega C_{dl}} \left(\frac{R_S}{R_S}\right)$	$Z = \frac{R_S Y_0 (j\omega)^n + 1}{(j\omega)^n Y_0} \left(\frac{R_S}{R_S}\right)$
$Z = \frac{(R_S j\omega C_{dl} + 1) R_S}{j\omega C_{dl} R_S}$	$Z = \frac{(R_S Y_0 (j\omega)^n + 1) R_S}{(j\omega)^n Y_0 R_S}$
$\tau = R_S C_{dl}$	$\tau^n = R_S Y_0$
	$(R_S C_{dl})^n = R_S Y_0$
	$C_{dl} = R_S^{\left(\frac{1}{n}-1\right)} Y_0^{1/n}$
	$C_{dl} = R_S^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} Y_0^{1/n}$
	$C_{dl} = Y_0^{1/n} \left(\frac{1}{R_S}\right)^{\left(\frac{n-1}{n}\right)}$

Suponiendo que $n = \text{cte}$ para cualquier valor de potencial de la ventana del potencial de la ventana del disolvente, la capacitancia puede ser obtenida de la parte imaginaria $Z_{\text{imaginaria}}$.

$$C = \frac{-1}{\omega Z_{\text{imaginaria}}} = \frac{Y_0 \omega^{(n-1)}}{\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}$$

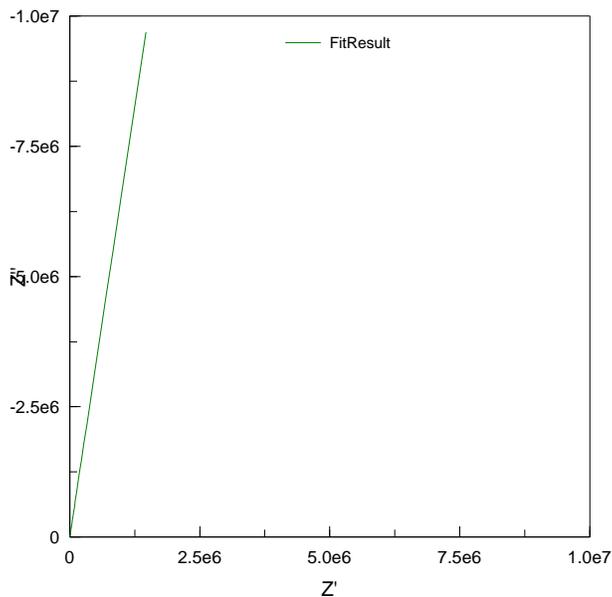
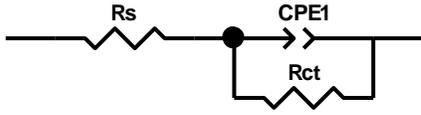


Figura 14. Diagrama de Nyquist, simulado con el modelo 1, con parámetros $R_s=1000\Omega$, $Y_0=1 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{s}$ y $n=0.9$.

V.1.3 Modelo dos [29].



En la Figura 15 se observa el registro de Nyquist típico para este caso, mientras que en la Figura 16 se presentan los respectivos diagramas de Bode.

Para reacciones de transferencia de carga parcialmente reversibles en equilibrio se tiene la siguiente expresión (Ecuación 18), donde I_0 es la corriente de intercambio.

Ecuación 18

$$R_{CT} = \left(\frac{RT}{nF}\right) \frac{1}{I_0}$$

Así que R_{CT} depende de la velocidad de reacción, que es dependiente del potencial, por lo tanto, el diámetro del semicírculo cambia.

La impedancia total viene dada por el siguiente esquema de pasos algebraicos (Esquema algebraico 3) que desencadena en la Ecuación 19:

Esquema algebraico 3

$$Z(\omega) = Z_{R_S} + \{Z_{R_{CT}} + Z_{CPE_{dl}}\}^{-1}$$

$$Z(\omega) = R_S + \frac{1}{\frac{1}{R_{CT}} + \frac{1}{\frac{1}{(j\omega)^n Y_0}}} = R_S + \frac{1}{\frac{1}{R_{CT}} + (j\omega)^n + Y_0}$$

$$Z(\omega) = R_S + \frac{1}{R_{CT}^{-1} + Y_0 \omega^n \left[\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]}$$

Ecuación 19

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_{CT} + Y_0 R_{CT}^2 \omega^2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2Y_0 R_{CT} \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + Y_0^2 R_{CT}^2 \omega^{2n}} - j \frac{Y_0 R_{CT}^2 \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2Y_0 R_{CT} \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + Y_0^2 R_{CT}^2 \omega^{2n}}$$

Geoméricamente, el diagrama complejo de impedancia es un semicírculo ideal si $n=1$; sin embargo, cuando $0.8 \leq n \leq 1.0$, el semicírculo parece achatarse. El diámetro del semicírculo corresponde al valor de la propiedad R_{CT} donde se manifiestan las siguientes características:

- Para $\omega \rightarrow \infty$, el semicírculo cruza al eje real en R_s .

- Para $\omega \rightarrow 0$, el cruce es en el punto $R_S + R_{CT}$.
- El componente imaginario alcanza un máximo a una frecuencia característica $\omega_{m\acute{a}x}$.

$$\omega_{m\acute{a}x} = \frac{1}{\tau_1^n}$$

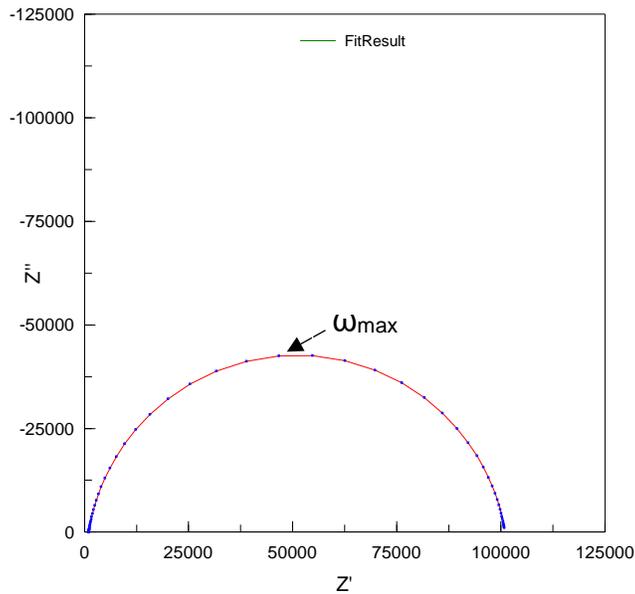


Figura 15. Diagrama de Nyquist típico para modelo 2, se simuló con parámetros $R_S=1000\Omega$, $Y_0= 1 \times 10^{-5}$, $n=0.9$ y $R_{CT}=1 \times 10^5$.

En los diagramas de Bode se observa una segunda constante de tiempo de acuerdo al Esquema algebraico 4:

Esquema algebraico 4

$$Z(\omega) = R_S + \frac{1}{R_{CT}^{-1} + Y_0 + (j\omega)^n}$$

$$Z(\omega) = \frac{(R_S + R_{CT})(1 + (j\omega)^n T_2)}{1 + (j\omega)^n T_1}$$

Donde: $T_1 = R_{CT} Y_0$ $T_2 = \frac{R_S R_{CT} Y_0}{R_S + R_{CT}}$

Las constantes de tiempo quedan definidas como:

$$\tau_1^n = R_{CT} Y_0$$

$$\tau_2^n = \frac{R_S R_{CT} Y_0}{R_S + R_{CT}}$$

Para un circuito hipotético del tipo $R_S(C_{dl}/R_{CT})$, se tendrían las siguientes constantes de tiempo:

$$\tau_1 = R_{CT} C_{dl}$$

$$\tau_2 = \frac{R_S R_{CT} C_{dl}}{R_S + R_{CT}}$$

Para estos casos se tendría lo siguiente, Cuadro 6:.

Cuadro 6

$(R_{CT} C_{dl})^n = R_{CT} Y_0$	$\left(\frac{R_S R_{CT} C_{dl}}{R_S + R_{CT}} \right)^n = \frac{R_S R_{CT} Y_0}{R_S + R_{CT}}$
$C_{dl} = Y_0^{1/n} R_{CT}^{\left(\frac{1-n}{n}\right)}$	$C_{dl} = \frac{(R_S + R_{CT}) \left(\frac{R_S R_{CT} Y_0}{R_S + R_{CT}} \right)^{1/n}}{R_S R_{CT}}$

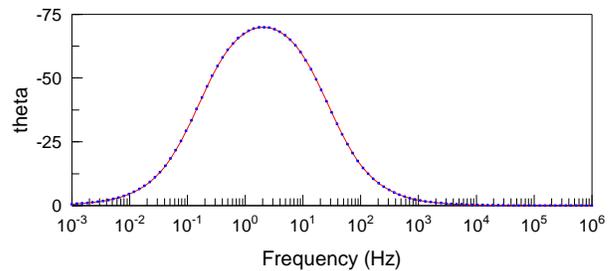
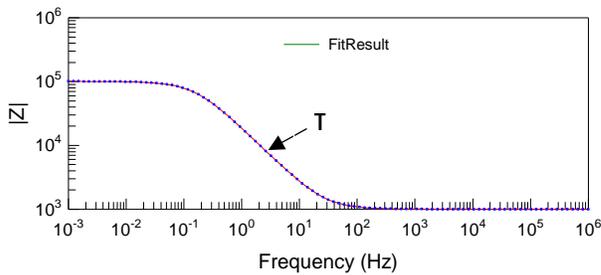
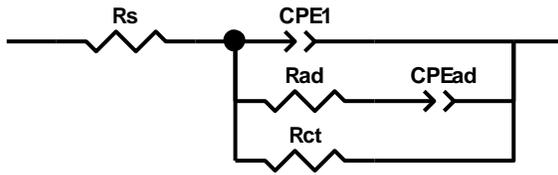


Figura 16. Diagramas de Bode típicos del Modelo 2, estos diagramas se simularon con parámetros $R_S=1000\Omega$, $Y_0= 1 \times 10^{-5}$, $n=0.9$ y $R_{CT}=1 \times 10^5$.

V.1.4 Modelo tres [10].



En la ausencia de reacción farádica ($R_{CT \rightarrow \infty}$) y adsorción ($R_{Ad \rightarrow \infty}$) es posible hacer aproximaciones sobre τ que puede ser fenomenológicamente asumido como $\tau = (R_S Y_0)^{1/n}$.

La obtención de la impedancia total está dada por el siguiente Esquema algebraico 5 y la expresión se ve en la Ecuación 20:

Esquema algebraico 5

$$Z(\omega) = Z_{R_S} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{R_{CT}}} + \frac{1}{Z_{CPE_{dl}}} + \left(\frac{1}{Z_{R_{Ad}} + Z_{CPE_{Ad}}} \right)}$$

$$Z(\omega) = R_S + \left\{ \frac{1}{\frac{1}{R_{CT}} + (j\omega)^n Y_0 + \left[\frac{1}{R_{Ad} + \left(\frac{1}{(j\omega)^m Y_{Ad}} \right)} \right]} \right\}$$

Ecuación 20

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_{CT}(1 + (j\omega)^m Y_{Ad} R_{Ad})}{1 + (j\omega)^n Y_0 R_{CT} + (j\omega)^m Y_{Ad} R_{CT} + (j\omega)^m Y_{Ad} R_{Ad} + (j\omega)^{n+m} Y_0 Y_{Ad} R_{CT} R_{Ad}}$$

En este modelo, la obtención de τ no es inmediata. Un primer ajuste, con $R_{Ad \rightarrow \infty}$ y $R_{CT \rightarrow \infty}$ permitiría calcular la Ecuación 21:

Ecuación 21

$$C_{dl} \approx Y_0^{1/n} (R_S)^{\left(\frac{1-n}{n}\right)}$$

Sin embargo, las constantes de tiempo formales se obtienen con base en el análisis de la función de impedancia completa:

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_{CT}(1+(j\omega)^m T_2)}{1+(j\omega)^n T_1 + \left(1 + \frac{R_{CT}}{R_{Ad}}\right)(j\omega)^m T_2 + (j\omega)^{m+n} T_1 T_2}$$

Donde:

$$\begin{aligned} T_1 &= Y_0 R_{CT} & \tau_1^n &= Y_0 R_{CT} & C_{dl} &= Y_0^{1/n} (R_{CT})^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} \\ T_2 &= Y_{Ad} R_{Ad} & \tau_2^m &= Y_{Ad} R_{Ad} & C_{Ad} &= Y_{Ad}^{1/m} (R_{Ad})^{\left(\frac{1-m}{m}\right)} \end{aligned}$$

Al desarrollar, se observa que la parte real del número complejo es (Ecuación 22):

Ecuación 22

$$\begin{aligned} Z_{Real} &= R_S \\ &+ \frac{R_{CT} \left(1 + \omega^m Y_{Ad} \left(\omega^m Y_{Ad} R_{Ad} (R_{CT} + R_{Ad}) + \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) (R_{CT} + 2R_{Ad}) \right) + \right. \\ &\quad \left. \omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) Y_0 R_{CT} \left(1 + \omega^m Y_{Ad} \left(2 \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) + \omega^m Y_{Ad} R_{Ad} \right) \right) \right)}{\left(1 + \omega^m Y_{Ad} (R_{CT} + R_{Ad}) \left(2 \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) + \omega^m Y_{Ad} (R_{CT} + R_{Ad}) \right) + \omega^{2n} Y_0^2 R_{CT}^2 \left(1 + \omega^m Y_{Ad} R_{Ad} \left(2 \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) + \omega^m Y_{Ad} R_{Ad} \right) \right) \right. \\ &\quad \left. + 2\omega^n Y_0 R_{CT} \left(\cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \omega^m Y_{Ad} \left(\cos\left(\frac{\pi(n-m)}{2}\right) R_{CT} + 2 \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) R_{Ad} + \omega^m \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) Y_{Ad} R_{Ad} (R_{CT} + R_{Ad}) \right) \right) \right)} \end{aligned}$$

Y la parte imaginaria (Ecuación 23):

Ecuación 23

$$\begin{aligned} Z_{Imag} &= \frac{\left(R_{CT}^2 \left(-\omega^n Y_0 \left(1 + \omega^m Y_{Ad} R_{Ad} \left(2 \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) + \omega^m Y_{Ad} R_{Ad} \right) \right) \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) - \omega^m Y_{Ad} \sin\left(\frac{\pi m}{2}\right) \right) \right)}{\left(1 + \omega^m Y_{Ad} (R_{CT} + R_{Ad}) \left(2 \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) + \omega^m Y_{Ad} (R_{CT} + R_{Ad}) \right) + \omega^{2n} Y_0^2 R_{CT}^2 \left(1 + \omega^m Y_{Ad} R_{Ad} \left(2 \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) + \omega^m Y_{Ad} R_{Ad} \right) \right) \right. \\ &\quad \left. + 2\omega^n Y_0 R_{CT} \left(\cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \omega^m Y_{Ad} \left(\cos\left(\frac{\pi(n-m)}{2}\right) R_{CT} + 2 \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) R_{Ad} + \omega^m \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) Y_{Ad} R_{Ad} (R_{CT} + R_{Ad}) \right) \right) \right)} \end{aligned}$$

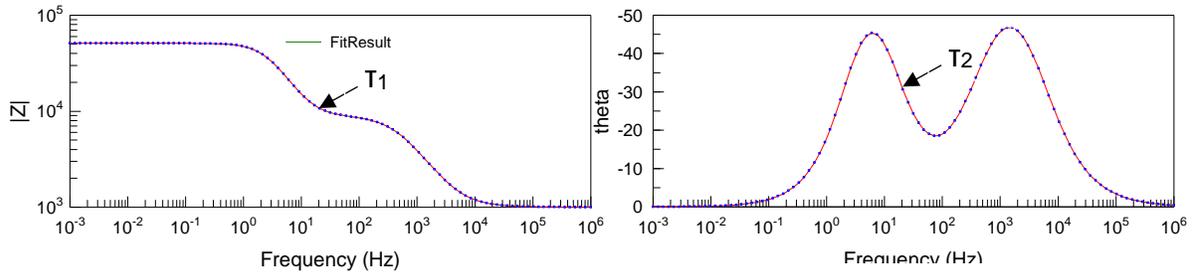


Figura 17. Diagramas de Bode típicos del modelo 3, con parámetros $R_s = 1000\Omega$, $Y_0 = 1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} s$, $n = 0.9$, $R_{Ad} = 10000\Omega$, $Y_{Ad} = 1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} s$, $m = 1$ y $R_{CT} = 50000\Omega$.

La única constante de tiempo que es posible identificar plenamente es τ_2 para amplias combinaciones de Y_0 , Y_{Ad} , R_{CT} y R_{Ad} .

Si $Y_{Ad} \ll Y_0$ entonces los diagramas de Bode, Figura 17, se parecen a los de un circuito $R_s(CPE_{dl}/R_{CT})$ porque la adsorción no está favorecida.

En el diagrama de Nyquist, Figura 18, no es posible identificar fácilmente ninguna constante de tiempo. Una línea recta desde el origen hacia $\omega_{m\acute{a}x}$, pasa por el espectro, en un valor de τ_2 .

Para estos casos:

$$Y_{Ad} = \frac{\left(-\frac{1}{2\pi f}\right)^m}{R_{Ad}}$$

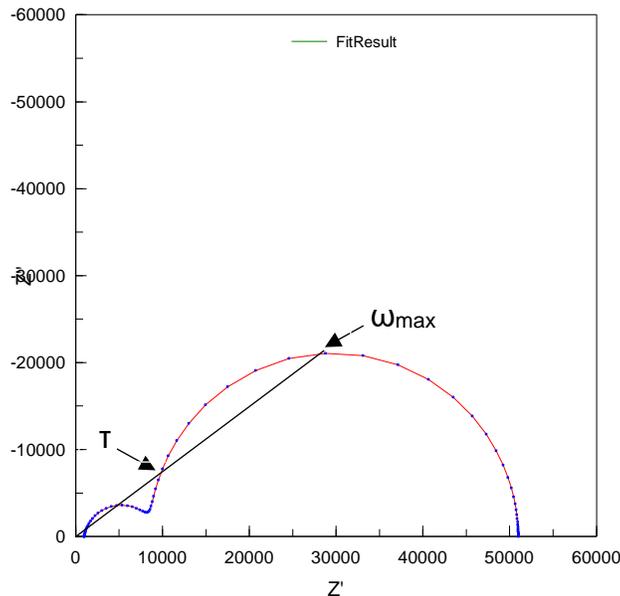
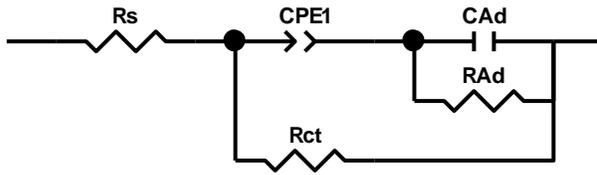


Figura 18. Diagrama de Nyquist del modelo 3, con parámetros $R_s = 1000\Omega$, $Y_0 = 1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} s^n$, $n = 0.9$, $R_{Ad} = 10000\Omega$, $Y_{Ad} = 1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} s^m$, $m = 1$ y $R_{CT} = 50000\Omega$.

V.1.5 Modelo cuatro.



La impedancia está dada por el siguiente Esquema algebraico 6, donde se sigue la estructura de escalera:

Esquema algebraico 6

$$Z(\omega) = Z_{R_S} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{R_{CT}}} + \frac{1}{Z_{CPE_{ad}} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{CPE_{Ad}}} + \frac{1}{Z_{R_{Ad}}}}}}$$

$$Z(\omega) = R_S + \left\{ \frac{1}{\frac{1}{R_{CT}} + \frac{1}{(j\omega)^n Y_0 + \frac{1}{(j\omega)^m Y_{Ad} + \frac{1}{R_{Ad}}}}} \right\}$$

Ecuación 24

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_{CT}(1 + (j\omega)^n Y_0 R_{ad} + (j\omega)^m Y_{ad} R_{ad})}{1 + (j\omega)^n Y_0 (R_{CT} + R_{ad}) + (j\omega)^m Y_{ad} R_{ad} + (j\omega)^{m+n} Y_0 Y_{ad} R_{CT} R_{ad}}$$

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_{CT}(1 + T_1(j\omega)^n + T_2(j\omega)^m)}{1 + \left(1 + \frac{R_{CT}}{R_{ad}}\right) T_1(j\omega)^n + T_2(j\omega)^m + (j\omega)^{m+n} T_1 T_2 \left(\frac{R_{CT}}{R_{ad}}\right)}$$

$$\begin{aligned} Z(\omega) \\ = R_S \end{aligned}$$

$$+ \frac{R_{CT}(1 + \omega^n (\cos(\frac{\pi n}{2}) + j \sin(\frac{\pi n}{2})) Y_0 R_{ad} + \omega^m (\cos(\frac{\pi m}{2}) + j \sin(\frac{\pi m}{2})) Y_{ad} R_{ad})}{\left(1 + \omega^n (\cos(\frac{\pi n}{2}) + j \sin(\frac{\pi n}{2})) Y_0 (R_{CT} + R_{ad}) + \omega^m (\cos(\frac{\pi m}{2}) + j \sin(\frac{\pi m}{2})) Y_{ad} R_{ad} + \omega^{m+n} (\cos(\frac{\pi(m+n)}{2}) + j \sin(\frac{\pi(m+n)}{2})) Y_0 Y_{ad} R_{CT} R_{ad} \right)}$$

$$Z(\omega) = \frac{R_{ad}R_{CT}R_S Y_{ad}Y_0 j^{m+n} \omega^{m+n} + R_{ad}R_{CT}Y_{ad} j^m \omega^m + R_{ad}R_{CT}Y_0 j^n \omega^n + R_{ad}R_S Y_{ad} j^m \omega^m + R_{ad}R_S Y_0 j^n \omega^n + R_{CT}R_S Y_0 j^n \omega^n + R_{CT} + R_S}{R_{ad}R_{CT}Y_{ad}Y_0 j^{m+n} \omega^{m+n} + R_{ad}Y_{ad} j^m \omega^m + R_{ad}Y_0 j^n \omega^n + R_{CT}Y_0 j^n \omega^n + 1}$$

Donde la parte real e imaginaria son, respectivamente

Ecuación 25

$$Z_{Real} = R_S + \frac{R_{CT} \left(1 + \omega^m Y_{ad} R_{ad} \left(2 \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) + \omega^m Y_{ad} R_{ad} \right) + \omega^{2n} Y_0^2 R_{ad} \left(R_{ad} + R_{CT} \left(1 + \omega^m \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) Y_{ad} R_{ad} \right) \right) + \omega^n Y_0 \left(2 R_{ad} \left(\cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \omega^m \cos\left(\frac{\pi(n-m)}{2}\right) Y_{ad} R_{ad} \right) + \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) R_{CT} \left(1 + \omega^m Y_{ad} R_{ad} \left(2 \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) + \omega^m Y_{ad} R_{ad} \right) \right) \right) \right)}{\left(1 + \omega^{2m} Y_{ad}^2 \left(1 + \omega^n Y_0 R_{CT} \left(2 \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \omega^n Y_0 R_{CT} \right) \right) R_{ad}^2 + \omega^n Y_0 (R_{CT} + R_{ad}) \left(2 \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \omega^n Y_0 (R_{CT} + R_{ad}) \right) + 2 \omega^m Y_{ad} R_{ad} \left(\cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) + \omega^n Y_0 \left(\cos\left(\frac{\pi(n-m)}{2}\right) R_{ad} + \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) R_{CT} \left(2 \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \omega^n Y_0 (R_{CT} + R_{ad}) \right) \right) \right) \right)}$$

Ecuación 26

$$Z_{Imaginaria} = \frac{-\omega^n Y_0 R_{ad}^2 \left(\sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \omega^m Y_{ad} R_{ad} \left(\left(2 \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) + \omega^m Y_{ad} R_{ad} \right) \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \omega^n Y_0 R_{ad} \sin\left(\frac{\pi m}{2}\right) \right) \right)}{\left(1 + \omega^{2m} Y_{ad}^2 \left(1 + \omega^n Y_0 R_{CT} \left(2 \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \omega^n Y_0 R_{CT} \right) \right) R_{ad}^2 + \omega^n Y_0 (R_{CT} + R_{ad}) \left(2 \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \omega^n Y_0 (R_{CT} + R_{ad}) \right) + 2 \omega^m Y_{ad} R_{ad} \left(\cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) + \omega^n Y_0 \left(\cos\left(\frac{\pi(n-m)}{2}\right) R_{ad} + \cos\left(\frac{\pi m}{2}\right) R_{CT} \left(2 \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \omega^n Y_0 (R_{CT} + R_{ad}) \right) \right) \right) \right)}$$

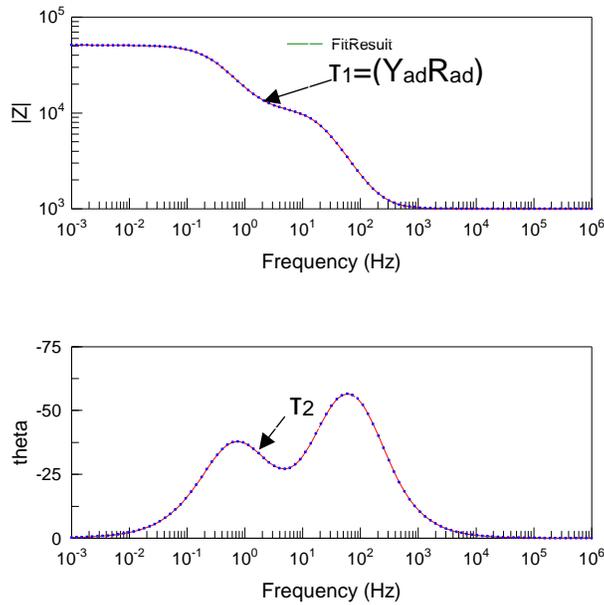


Figura 19. Diagramas de Bode para el modelo 4, simulados con las condiciones $R_S=1000\Omega$, $Y_0=1 \times 10^{-5}\Omega^{-1} s^{0.9}$, $n=0.9$, $C_{Ad}=1 \times 10^{-6}\Omega^{-1}s$, $R_{ad}=10000$ y $R_{CT}=50000$

Si $Y_0 \gg Y_{Ad}$ entonces se observa τ_1 donde se marca. Para casos en los que $Y_{Ad} \gg Y_0$, el diagrama se parece a un circuito $R_S(CPE_{dl}/R_{CT})$. Los diagramas de Bode típicos de este modelo se observan en la Figura 19.

En el diagrama de Nyquist, Figura 20, sólo se puede identificar τ_1 cuando $Y_0 \gg Y_{Ad}$ mediante el uso de ω_{max} como elemento auxiliar para trazar una recta del origen a ese punto y, mediante el corte en el espectro, ubicar τ_1 .

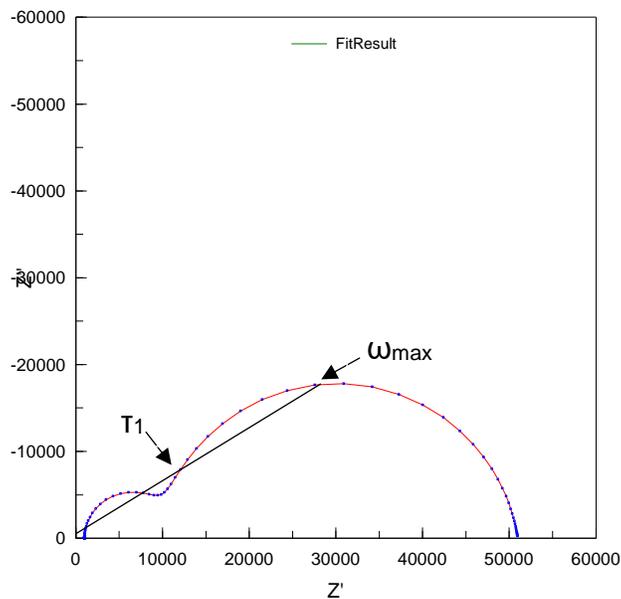
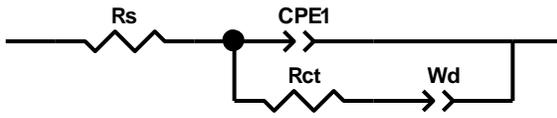


Figura 20. Diagrama de Nyquist para el modelo 4 simulado con las condiciones $R_S=1000\Omega$, $Y_0=1 \times 10^{-5}\Omega^{-1} s^{0.9}$, $n=0.9$, $C_{Ad}=1 \times 10^{-6}\Omega^{-1}s$, $R_{ad}=10000$ y $R_{CT}=50000$.

V.1.6 Modelo cinco [22,30].



Para este sistema, la ecuación de la impedancia total se muestra en la Ecuación 27 y los pasos para su obtención en el Esquema algebraico 7:

Esquema algebraico 7

$$Z(\omega) = Z_{R_S} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{CPE_{dl}}} + \frac{1}{Z_{R_{CT}} + Z_W}}$$

$$Z(\omega) = R_S + \frac{1}{(j\omega)^n Y_0 + \frac{1}{R_{CT} + \frac{(1-j)\sigma}{\sqrt{\omega}}}}$$

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_{CT}\sqrt{\omega} + (1-j)\sigma}{(1-j)\sigma Y_0 (j\omega)^n + R_{CT}\sqrt{\omega} Y_0 (j\omega)^n + \sqrt{\omega}}$$

$$Z(\omega) = R_S + \left\{ Y_0 \omega^n \left[\cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + j \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right] + \left[R_{CT} + \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2} \right]^{-1} \right\}^{-1}$$

$$Z(\omega) = R_S + \frac{c(ac + bd + 1) + d(ad - bc) - j[d(ac + bd + 1) - c(ad - bc)]}{(ac + bd + 1)^2 + (ad - bc)^2}$$

Ecuación 27

$$Z(\omega) = \frac{ac^2 + ad^2 + c - j(bc^2 + d + bd^2)}{(ac + bd + 1)^2 + (ad - bc)^2}$$

En el último paso, es posible identificar la parte real e imaginaria de la impedancia, que están descritas en la Ecuación 28 y la Ecuación 29 respectivamente:

Ecuación 28

$$Z_{Real} = R_S + \frac{c(ac + bd + 1) + d(ad - bc)}{(ac + bd + 1)^2 + (ad - bc)^2}$$

Ecuación 29

$$Z_{Imaginaria} = \frac{-1[d(ac + bd + 1) - c(ad - bc)]}{(ac + bd + 1)^2 + (ad - bc)^2}$$

En las expresiones anteriores:

$$a = Y_0 \omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \quad b = Y_0 \omega^n \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) \quad c = R_{CT} + \sigma \omega^{-1/2} \quad d = \sigma \omega^{-1/2}$$

Reemplazando los valores de a, b, c y d en la expresión de la impedancia, sería posible identificar las constantes de tiempo, como se observa en la Ecuación 30 desarrollada:

Ecuación 30

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= R_S \\ &+ \frac{Y_0 \omega^{n-1} \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \sigma^2 + 2\sigma Y_0 \omega^{n-0.5} \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + R_{CT}^2 Y_0 \omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + Y_0 \sigma^2 \omega^{n-1} \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + R_{CT} + \sigma \omega^{-1/2} -}{j \left[Y_0 \sigma^2 \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) \omega^{n-1} + 2Y_0 \sigma R_{CT} \omega^{n-0.5} \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) + Y_0 R_{CT}^2 \omega^n \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \sigma \omega^{-1/2} + Y_0 \sigma^2 \omega^{n-1} \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) \right]} \\ &+ \frac{Y_0^2 \sigma^2 \omega^{2n-1} \sin^2\left(\frac{\pi n}{2}\right) + 2R_{CT} Y_0^2 \sigma \omega^{2n-0.5} \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + 2Y_0^2 \sigma^2 \omega^{2n-1} \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + 2Y_0 \sigma \omega^{n-0.5} \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) +}{Y_0^2 R_{CT}^2 \omega^{2n} \cos^2\left(\frac{\pi n}{2}\right) + 2Y_0^2 R_{CT} \sigma \omega^{2n-0.5} \cos^2\left(\frac{\pi n}{2}\right) + Y_0^2 \sigma^2 \omega^{2n-1} \cos^2\left(\frac{\pi n}{2}\right) + 2Y_0 R_{CT} \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \omega^n +} \\ &+ \frac{2Y_0 \sigma \omega^{n-0.5} \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + 1 + Y_0^2 R_{CT}^2 \omega^{2n} \sin^2\left(\frac{\pi n}{2}\right) +}{2Y_0^2 R_{CT} \omega^{2n-0.5} \sigma \sin^2\left(\frac{\pi n}{2}\right) + Y_0^2 \sigma^2 \omega^{2n-1} \sin^2\left(\frac{\pi n}{2}\right) - 2Y_0^2 R_{CT} \sigma \omega^{2n-0.5} \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) - 2Y_0^2 \sigma^2 \omega^{2n-1} \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) +} \\ &+ \frac{Y_0^2 \sigma^2 \omega^{2n-1} \cos^2\left(\frac{\pi n}{2}\right)}{Y_0^2 \sigma^2 \omega^{2n-1} \cos^2\left(\frac{\pi n}{2}\right)} \end{aligned}$$

Se puede apreciar al menos una constante de tiempo evidente dada por el producto de Y_0 y R_{CT} , marcado en rojo en la Ecuación 30. Se tiene que $T_1 = Y_0 R_{CT}$, por lo que, $\tau_f^n = Y_0 R_{CT}$ y como se observa, es de carácter farádico.

Existe una segunda constante de carácter difusional, como se observa en la Ecuación 31:

Ecuación 31

$$\tau_d = \frac{R_{CT}^2}{2\sigma^2}$$

En los diagramas de Bode de la Figura 21, la única constante de tiempo fácilmente identificable es τ_f que corresponde a la inflexión en la parte entre frecuencias medias y bajas.

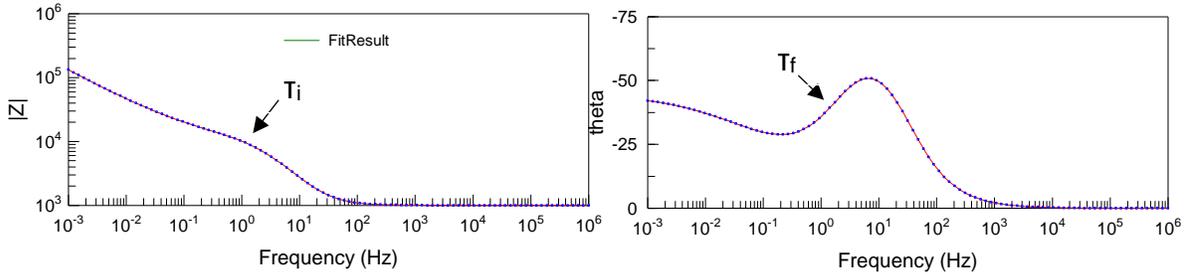


Figura 21. Gráficas de Bode simuladas con el modelo 5, con $R_s=1000\Omega$, $Y_0= 1 \times 10^{-5}\Omega^{-1}s^{0.9}$, $n=0.9$, $R_{CT}= 1 \times 10^4$, $\sigma=1 \times 10^4\Omega^{-1}s^{1/2}$, $Y_w=1 \times 10^{-4}$ y $m=0.5$.

En la Figura 22 se presenta el diagrama de Nyquist, donde se presenta un semicírculo a valores de frecuencias altas y que está achatado por el valor de n . A frecuencias bajas, la pendiente de la recta se aproxima a 45° . La constante de tiempo farádica es fácilmente identificable a ω_{\max} del semicírculo.

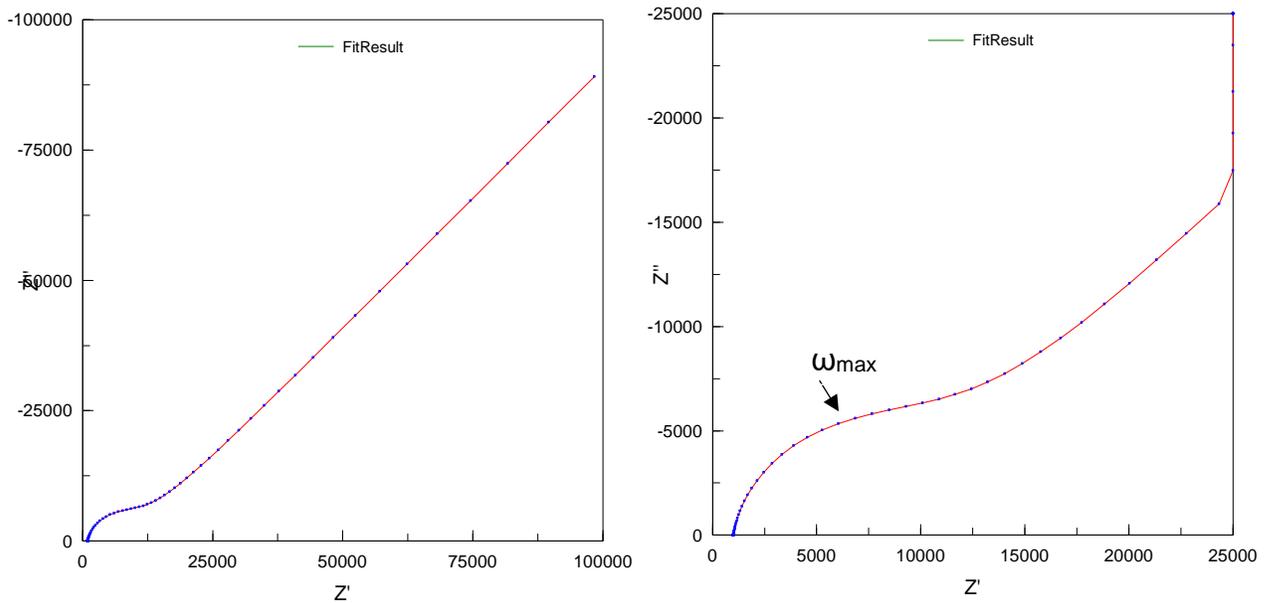
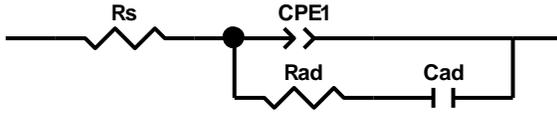


Figura 22. Izquierda, Gráfica Nyquist simulada con el modelo 5, con $R_s=1000\Omega$, $Y_0= 1 \times 10^{-5}\Omega^{-1}s^{0.9}$, $n=0.9$, $R_{CT}= 1 \times 10^4$, $\sigma=1 \times 10^4\Omega^{-1}s^{1/2}$ (para el software se ocupó un $Y_w=1 \times 10^{-4}$ y $m=0.5$). Derecha, detalle.

V.1.7 Modelo seis [31].



La impedancia está dada por la función descrita en la Ecuación 32 y su deducción en el Esquema algebraico 8, posteriormente se muestra la parte real de la impedancia en la Ecuación 33 y la parte imaginaria en la Ecuación 34.

Esquema algebraico 8

$$Z(\omega) = Z_{R_S} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{CPE_{dl}}} + \frac{1}{Z_{R_{Ad}} + Z_{C_{Ad}}}}$$

$$Z(\omega) = R_S + \frac{1}{(j\omega)^n Y_0 + \frac{1}{R_{Ad} + \frac{1}{j\omega C}}}$$

$$Z(\omega) = R_S + \frac{1 + R_{Ad}C_{Ad}(j\omega)}{(j\omega)^n Y_0 + (j\omega) C_{Ad} + R_{Ad}C_{Ad}(j\omega)^{n+1} Y_0}$$

Ecuación 32

$$Z(\omega) = R_S + \frac{1 + \tau(j\omega)}{(j\omega)^n Y_0 + (j\omega) C_{Ad} + \tau(j\omega)^{n+1} Y_0}$$

Ecuación 33

$$\begin{aligned} Z_{Real} &= R_S \\ &+ \frac{\left(\omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) \left(1 + R_{Ad}^2 C_{Ad}^2 \omega^2 + 2R_{Ad}C_{Ad}\omega \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \right) Y_0 + \omega \left(R_{Ad}C_{Ad}\omega + \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \right) C_{Ad} \right)}{\left(\omega^{2n} \left(1 + R_{Ad}^2 C_{Ad}^2 \omega^2 + 2R_{Ad}C_{Ad}\omega \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \right) Y_0^2 + 2\omega^{n+1} \left(R_{Ad}C_{Ad}\omega \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \cos\left(\frac{\pi(n-1)}{2}\right) \right) Y_0 C_{Ad} + \omega^2 C_{Ad}^2 \right)} \end{aligned}$$

Ecuación 34

$$\begin{aligned} Z_{imag} &= \frac{\left(-\omega^n \left(1 + R_{Ad}^2 C_{Ad}^2 \omega^2 + 2R_{Ad}C_{Ad}\omega \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \right) Y_0 \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right) - \omega C_{Ad} \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \right)}{\left(\omega^{2n} \left(1 + R_{Ad}^2 C_{Ad}^2 \omega^2 + 2R_{Ad}C_{Ad}\omega \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \right) Y_0^2 + 2\omega^{n+1} \left(R_{Ad}C_{Ad}\omega \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right) + \cos\left(\frac{\pi(n-1)}{2}\right) \right) Y_0 C_{Ad} + \omega^2 C_{Ad}^2 \right)} \end{aligned}$$

Sólo se presenta una constante de tiempo $T1 = R_{Ad}C_{Ad}$, para este ejemplo, $C_{dl} = [Y_0 R_{Ad}^{(1-n)}]^{1/n}$ y $C_{diff} = \frac{Y''}{\omega} = \frac{1}{Z''\omega}$. Donde para algunos casos específicos

$C_{dl} + C_{Ad} = C_{diff}$, la C_{dl} se obtiene de la relación de la constante de tiempo y la C_{Ad} es obtenida por ajuste

Se recomienda trabajar con valores de impedancia corregidos por la resistencia de la disolución.

$$Y''_{Corr} = \frac{Z''}{(Z''_{Corr})^2 + (Z')^2} \text{ con } Z'_{Corr} = Z' - R_S$$

La capacitancia diferencial está definida por la Ecuación 35 que no fue posible verificar:

Ecuación 35

$$C_{diff} = \frac{Y''}{\omega} = Y_0 \omega^{n-1} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) + \frac{C_{Ad}}{1 + \omega^2 C_{Ad}^2 R_{CT}^2}$$

En este modelo, si $C_{dl} \leq C_{Ad}$ se aprecia que la constante de tiempo puede calcularse sin problemas. Si $C_{Ad} \leq C_{dl}$, el espectro se asemeja a uno $R_S CPE_{dl}$ y $\tau^n = Y_0 R_S$, Figura 23.

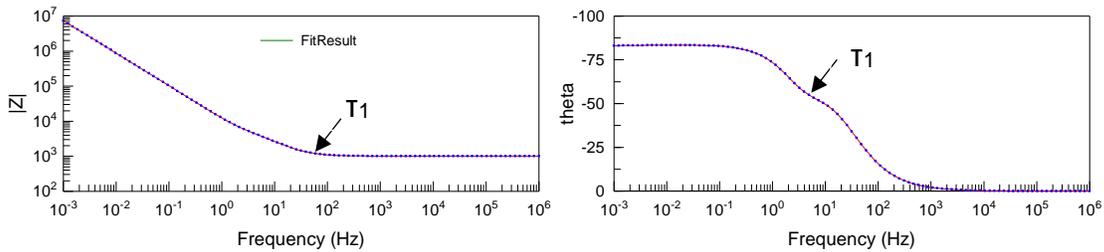


Figura 23. Gráficas de Bode del modelo 6, simuladas con $R_S = 1000 \Omega$, $Y_0 = 10^{-5} \Omega^{-1} s^{0.9}$, $R_{Ad} = 10000$ y $C_{Ad} = 5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} s$.

En el diagrama de Nyquist, Figura 24, no es posible evidenciar ninguna constante de tiempo.

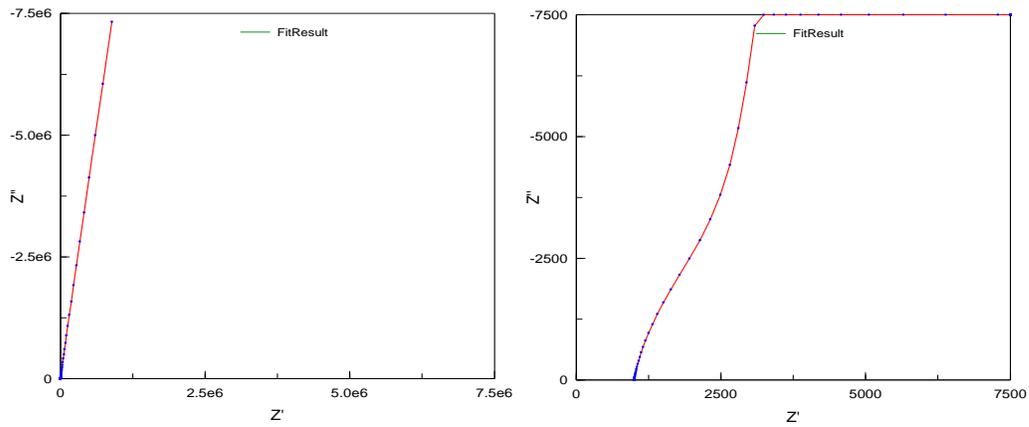


Figura 24. Izquierda, Gráfica de Nyquist del modelo 6, simulada con parámetros $R_S=1000\Omega$, $Y_0=10^{-5}\Omega^{-1}s^{0.9}$, $R_{Ad}=10000$ y $C_{Ad}=5 \times 10^{-6}\Omega^{-1}s$. Derecha, detalle.

V.2 Propagación de la incertidumbre.

Como resultado del ajuste de los registros experimentales a un cierto modelo de circuito equivalente, se presentan errores en la impedancia calculada a cada valor de frecuencia, expresada por la siguiente diferencia que se debe a tres contribuciones (Ecuación 36):

Ecuación 36

$$Z_i - Z_{i,Calc} = \varepsilon_{i,fit} + \varepsilon_{i,stocho} + \varepsilon_{i,bias}$$

Donde:

- Z_i = Impedancia experimental a una frecuencia i .
- $Z_{i, Calc}$ = Impedancia ajustada por el modelo.
- $\varepsilon_{i,fit}$ = Error sistemático, atribuido a un modelo incorrecto usado en la aproximación.
- $\varepsilon_{i, stocho}$ = Es el error estocástico o aleatorio intrínseco, a cada experimento con un promedio igual a cero.
- $\varepsilon_{i, bias}$ = Error sistemático en cada experimento que surge de la deriva instrumental.

Los métodos estadísticos de análisis de datos se ocupan únicamente de errores estocásticos; sin embargo, otros métodos más complejos nos permiten tratar con errores de polarización (bias error).

El problema de ajuste de impedancias es no lineal, y el método generalmente utilizado es el método complejo de mínimos cuadrados no lineal. En este método, se minimiza la suma ponderada de cuadrados, s , de la diferencia entre la impedancia experimental (Z_i' y Z_i'') y las del modelo ($Z_{i,Calc}'$, $Z_{i,Calc}''$) mediante la elección de los mejores valores de los parámetros ajustables y minimizando la diferencia ponderada entre las impedancias experimentales y las del modelo, como muestra la Ecuación 37.

Ecuación 37

$$s = \sum_{i=1}^N \left[W_i' (Z_i' - Z_{i,Calc}')^2 + W_i'' (Z_i'' - Z_{i,Calc}'')^2 \right]$$

Donde W_i' y W_i'' son los pesos estadísticos de los datos y la suma corre sobre todos los N valores de frecuencia. Esta minimización se realiza usando el algoritmo iterativo de Marquadt-Levenberg. Se deben proporcionar datos a los parámetros ajustables del modelo, toda vez que el método es iterativo y no lineal, los valores iniciales de los parámetros deben ser relativamente cercanos a los experimentales;

de otra manera se obtiene una divergencia con mensajes de error aludiendo a una matriz singular o con valores en los errores ajustados que exceden varias veces sus valores. El caso anterior es común cuando se presenta un mínimo local plano y en consecuencia se deben suministrar otra serie de valores iniciales.

En casos complicados, una parte del total del circuito (usualmente la parte de altas frecuencias) puede ser ajustada, fijando los parámetros encontrados y el resto de elementos presentes como parámetros libres, para posteriormente establecer todos los parámetros como libres y los valores de ajuste se obtendrán en consecuencia.

Por otro lado, la elección adecuada de la ponderación estadística es muy importante para la determinación de los parámetros del sistema. Los datos ponderados marcan cuanto énfasis es aplicado a las diferentes porciones de los datos.

Los programas de ajuste como Z-View 2.7 permiten ajustar la ponderación estadística a la ponderación del módulo.

Si la impedancia medida está en la misma escala de sensibilidad para el componente real e imaginario, el error estadístico de la impedancia real e imaginaria, serán similares y es factible ponderar los datos mediante este método. La ponderación del módulo asume la misma ponderación estadística para la parte real e imaginaria y ambas son directamente proporcionales al módulo. Esto significa que impedancias pequeñas y grandes contribuyen en forma similar a la suma de cuadrados y son igualmente importantes.

Así $W_i' = W_i'' = |Z_i|$

Con $|Z_i| = \sqrt{Z_i'^2 + Z_i''^2}$ para el módulo de los valores de impedancia experimental y

$|Z_i| = \sqrt{Z_{i,calc}'^2 + Z_{i,calc}''^2}$ para el módulo de los valores de impedancia calculados con el modelo.

Debido a la existencia de errores aleatorios y a la posibilidad de errores de polarización se recomienda usar la ponderación del módulo a base de impedancias calculadas.

V.2.1 Bondad del ajuste.

La calidad del ajuste puede ser verificado examinando el test de χ^2 . El término chi cuadrada se refiere al cuadrado de la desviación estándar entre los datos originales y los datos del espectro calculado. Se define como (Ecuación 38):

Ecuación 38

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left\{ \left[\frac{Z_i' - Z_{i,calc}'}{\sigma_i'} \right]^2 + \left[\frac{Z_i'' - Z_{i,calc}''}{\sigma_i''} \right]^2 \right\}$$

El valor de este parámetro debe ser pequeño. Si el modelo es correcto, entonces los residuales deberán presentarse aleatoriamente distribuidas, alrededor de cero, sin embargo, el análisis de los valores de χ^2 no es suficiente para determinar la bondad del ajuste.

V.2.2 Determinación de la incertidumbre.

El cálculo de las incertidumbres se aproxima mediante la estrategia propuesta por Meyer ^[32].

La capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}) y la capacitancia de adsorción (C_{ad}) son determinadas en los modelos de las páginas anteriores, mediante la expresión generalizable del tipo: $C = Y^{1/n} R^{(1-n)/n}$.

Como resultado del ajuste de los espectros experimentales a los modelos sugeridos, se obtienen las incertidumbres de los parámetros ajustables S_Y , S_R y S_n . La incertidumbre de la propiedad C puede hacerse fácilmente mediante la propagación de las incertidumbres de Y y R .

Suponiendo que $a = Y^{1/n}$ y $b = R^{(1-n)/n}$, entonces $C = ab$. La incertidumbre relativa se calcula con la Ecuación 39, para a y con la Ecuación 40 para b :

Ecuación 39

$$\frac{U_a}{a} = \left| \frac{1}{n} \right| \frac{S_Y}{Y}$$

Ecuación 40

$$\frac{U_b}{b} = \left| \frac{1-n}{n} \right| \frac{S_R}{R}$$

De tal forma que la expresión combinada de la propagación de la incertidumbre para el producto $c = ab$ está dada por el Esquema algebraico 9:

Esquema algebraico 9

$$\frac{U_C}{C} = \sqrt{\left(\frac{U_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{U_b}{b}\right)^2}$$

$$\frac{U_C}{C} = \sqrt{\left(\left|\frac{1}{n}\right| \frac{S_Y}{Y}\right)^2 + \left(\left|\frac{1-n}{n}\right| \frac{S_R}{R}\right)^2}$$

$$U_c = \sqrt{\left(\left|\frac{1}{n}\right|\frac{S_Y}{Y}\right)^2 + \left(\left|\frac{1-n}{n}\right|\frac{S_R}{R}\right)^2} * C$$

Finalmente, suponiendo que se conoce C_{dl} y C_{ad} con sus respectivas incertidumbres, la incertidumbre de la capacitancia efectiva ($C_{eff} = C_{dl} + C_{ad}$). Lo anterior nos lleva a que la incertidumbre de C_{eff} es igual a la Ecuación 41.

Ecuación 41

$$U_{C_{eff}} = \sqrt{U_{C_{dl}}^2 + U_{C_{ad}}^2}$$

Un caso especial es la determinación de la C_{dl} para el modelo 2, porque la expresión de la constante de tiempo es ligeramente diferente a la expresión general:

$$C_{dl} = \frac{(R_S + R_{CT}) \left(\frac{R_S Y_0 R_{CT}}{R_S + R_{CT}}\right)^{1/n}}{R_S R_{CT}}$$

Suponiendo que $a = R_S R_{CT} Y_0$, $b = R_S + R_{CT}$, $c = a/b$, $d = C^{1/n}$ y $f = (R_S + R_{CT}) d = bd$, se tendría que la incertidumbre relativa a la capacitancia de la doble capa es la presentada en la Ecuación 42, cuyo desarrollo se muestra en el Esquema algebraico 10:

Esquema algebraico 10

$$\frac{U_{C_{dl}}}{C_{dl}} = \sqrt{\left(\frac{U_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{U_{R_S R_{CT}}}{R_S R_{CT}}\right)^2}$$

Para el cociente, asociado a f se tiene:

$$\frac{U_f}{f} = \sqrt{\left(\frac{U_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{U_d}{d}\right)^2}$$

Con:

$$\frac{U_d}{d} = \left|\frac{1}{n}\right| \frac{U_c}{c} \quad \text{y} \quad \frac{U_c}{c} = \sqrt{\left(\frac{U_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{U_b}{b}\right)^2}$$

Sustituyendo:

$$\left(\frac{U_f}{f}\right)^2 = \left(\frac{U_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{1}{n}\right)^2 \left[\left(\frac{U_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{U_b}{b}\right)^2\right]$$

Así

$$\frac{U_{Cdl}}{C_{dl}} = \sqrt{\left(\frac{U_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{1}{n}\right)^2 \left[\left(\frac{U_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{U_b}{b}\right)^2\right] + \left(\frac{U_{R_S R_{CT}}}{R_S R_{CT}}\right)^2}$$

Con:

$$\begin{aligned} \left(\frac{U_{R_S R_{CT}}}{R_S R_{CT}}\right)^2 &= \left(\frac{U_{R_S}}{R_S}\right)^2 + \left(\frac{U_{R_{CT}}}{R_{CT}}\right)^2 \\ \left(\frac{U_b}{b}\right)^2 &= \left(\frac{U_{R_S + R_{CT}}}{R_S + R_{CT}}\right)^2 = \frac{U_{R_S}^2 + U_{R_{CT}}^2}{(R_S + R_{CT})^2} \\ \left(\frac{U_a}{a}\right)^2 &= \left(\frac{U_{R_S R_{CT} Y_0}}{R_S R_{CT} Y_0}\right)^2 = \left(\frac{U_{R_S}}{R_S}\right)^2 + \left(\frac{U_{R_{CT}}}{R_{CT}}\right)^2 + \left(\frac{U_{Y_0}}{Y_0}\right)^2 \end{aligned}$$

Se tiene finalmente:

$$\frac{U_{Cdl}}{C_{dl}} = \sqrt{\frac{U_{R_S}^2 + U_{R_{CT}}^2}{(R_S + R_{CT})^2} + \left(\frac{1}{n}\right)^2 \left[\left(\frac{U_{R_S}}{R_S}\right)^2 + \left(\frac{U_{R_{CT}}}{R_{CT}}\right)^2 + \left(\frac{U_{Y_0}}{Y_0}\right)^2 + \frac{U_{R_S}^2 + U_{R_{CT}}^2}{(R_S + R_{CT})^2}\right] + \left(\frac{U_{R_S}}{R_S}\right)^2 + \left(\frac{U_{R_{CT}}}{R_{CT}}\right)^2}$$

Ecuación 42

$$U_{Cdl} = \sqrt{\left(\left(\frac{1}{n}\right)^2 + 1\right) \left(\frac{U_{R_S}^2 + U_{R_{CT}}^2}{(R_S + R_{CT})^2} + \left(\frac{U_{R_S}}{R_S}\right)^2 + \left(\frac{U_{R_{CT}}}{R_{CT}}\right)^2\right) + \left(\frac{1}{n}\right)^2 \left(\frac{U_{Y_0}}{Y_0}\right)^2} * C_{dl}$$

Como $C_{ad} = 0$, entonces $U_{Cad} = 0$. De esta manera la $C_{eff} = C_{dl}$ y en consecuencia $U_{Ceff} = U_{Cdl}$.

Los factores experimentales como el arreglo de celda, pureza del líquido iónico bajo análisis (gases disueltos y agua presente), tiempo de duración de cada experimento, etcétera, dificultan el poder realizar réplicas de cada ensayo a cada frecuencia y potencial analizado. Por lo cual se ha optado por elegir los modelos con los menores χ^2 en cada valor de potencial, como complemento se verificó un valor pequeño de incertidumbre, mediante el cálculo de las barras de error de la incertidumbre propagada asociadas a cada punto utilizando las expresiones mostradas en la Tabla 1 al igual que un resumen de la información de todos los modelos.

Tabla 1. Resumen de los modelos, ecuaciones de constantes de tiempo, capacitancia e incertidumbre utilizados.

Modelo.	Configuración abreviada.	Constantes de tiempo.	Capacitancia.	Incertidumbre.
0	$R_S + C_{dl}$	$\tau = R_S C_{dl}$	$C_{dl} = C_{dl}$	$U_{C_{dl}} = S_{C_{dl}}$
1	$R_S + CPE_{dl}$	$\tau^n = R_S Y_0$	$C_{dl} = Y_0^{1/n} R_S^{(1-n/n)}$	$U_{C_{dl}} = \sqrt{\left(\left(\frac{1}{n}\right) \frac{S_{Y_0}}{Y_0}\right)^2 + \left(\left(\frac{1-n}{n}\right) \frac{S_{R_S}}{R_S}\right)^2} * C_{dl}$
2	$R_S + CPE_{dl}/R_{CT}$	$\tau^{n_1} = R_{CT} Y_0$ $\tau^{n_2} = R_S Y_0 R_{CT} / (R_S + R_{CT})$	$C_{dl} = Y_0^{1/n} R_S^{(1-n/n)}$ $C_{dl} = \frac{(R_S + R_{CT}) \left(\frac{R_S R_{CT} Y_0}{R_S + R_{CT}}\right)^{1/n}}{R_S R_{CT}}$	$U_{C_{dl}} = \sqrt{\left(\left(\frac{1}{n}\right)^2 + 1\right) \left(\frac{U_{R_S}^2 + U_{R_{CT}}^2}{(R_S + R_{CT})^2} + \left(\frac{U_{R_S}}{R_S}\right)^2 + \left(\frac{U_{R_{CT}}}{R_{CT}}\right)^2\right) + \left(\frac{1}{n}\right)^2 \left(\frac{U_{Y_0}}{Y_0}\right)^2} * C_{dl}$
3	$R_S + CPE_{dl}/(R_{ad} + CPE_{ad})/R_{CT}$	$\tau^n = R_{CT} Y_0$ $\tau^{m_2} = R_{ad} Y_{ad}$	$C_{dl} = Y_0^{1/n} R_{CT}^{(1-n/n)}$ $C_{ad} = Y_{ad}^{1/n} R_{ad}^{(1-m/m)}$	$U_{C_{dl}} = \sqrt{\left(\left(\frac{1}{n}\right) \frac{S_{Y_0}}{Y_0}\right)^2 + \left(\left(\frac{1-n}{n}\right) \frac{S_{R_{CT}}}{R_{CT}}\right)^2} * C_{dl}$ $U_{C_{ad}} = \sqrt{\left(\left(\frac{1}{n}\right) \frac{S_{Y_{ad}}}{Y_{ad}}\right)^2 + \left(\left(\frac{1-n}{n}\right) \frac{S_{R_{ad}}}{R_{ad}}\right)^2} * C_{ad}$
4	$R_S + CPE_{dl}/(R_{CT} (R_{ad} + CPE_{ad}))$	$\tau^n = R_{ad} Y_0$ $\tau^{m_2} = R_{ad} Y_{ad}$	$C_{dl} = Y_0^{1/n} R_{ad}^{(1-n/n)}$ $C_{ad} = Y_{ad}^{1/n} R_{ad}^{(1-m/m)}$	$U_{C_{dl}} = \sqrt{\left(\left(\frac{1}{n}\right) \frac{S_{Y_0}}{Y_0}\right)^2 + \left(\left(\frac{1-n}{n}\right) \frac{S_{R_{ad}}}{R_{ad}}\right)^2} * C_{dl}$ $U_{C_{ad}} = S_{C_{ad}}$
5	$R_S + CPE_{dl}/(R_{CT} + W)$	$\tau^n = R_{CT} Y_0$ $\tau^m = R_{CT}^2 / 2\sigma^2$	$C_{dl} = Y_0^{1/n} R_{CT}^{(1-n/n)}$	$U_{C_{dl}} = \sqrt{\left(\left(\frac{1}{n}\right) \frac{S_{Y_0}}{Y_0}\right)^2 + \left(\left(\frac{1-n}{n}\right) \frac{S_{R_{CT}}}{R_{CT}}\right)^2} * C_{dl}$
6	$R_S + CPE_{dl}/(R_{ad} + C_{ad})$	$\tau^{n_1} = R_{ad} Y_0$ $\tau^{m_2} = R_{ad} C_{ad}$	$C_{dl} = Y_0^{1/n} R_{ad}^{(1-n/n)}$ $C_{ad} = C_{ad}$	$U_{C_{dl}} = \sqrt{\left(\left(\frac{1}{n}\right) \frac{S_{Y_0}}{Y_0}\right)^2 + \left(\left(\frac{1-n}{n}\right) \frac{S_{R_{ad}}}{R_{ad}}\right)^2} * C_{dl}$ $U_{C_{ad}} = S_{C_{ad}}$

V.3 Eficiencia del compartimiento hermético.

La intensidad de corriente obtenida durante la redisolución de la capa de óxidos de oro no presenta una variación apreciable en el tiempo de muestro, como puede observarse en la Figura 25. En la gráfica de Shewhart ^[36] se observa que la variación de la concentración de agua cambió dentro de un intervalo aproximado de 15 ppm. Como este intervalo es cercano al valor de la incertidumbre del método utilizado, se concluye que el dispositivo hermético cumple con su objetivo de mantener la celda de trabajo bajo atmósfera inerte en condiciones anhidras controladas, y fue utilizada posteriormente para realizar los experimentos de este trabajo de tesis.

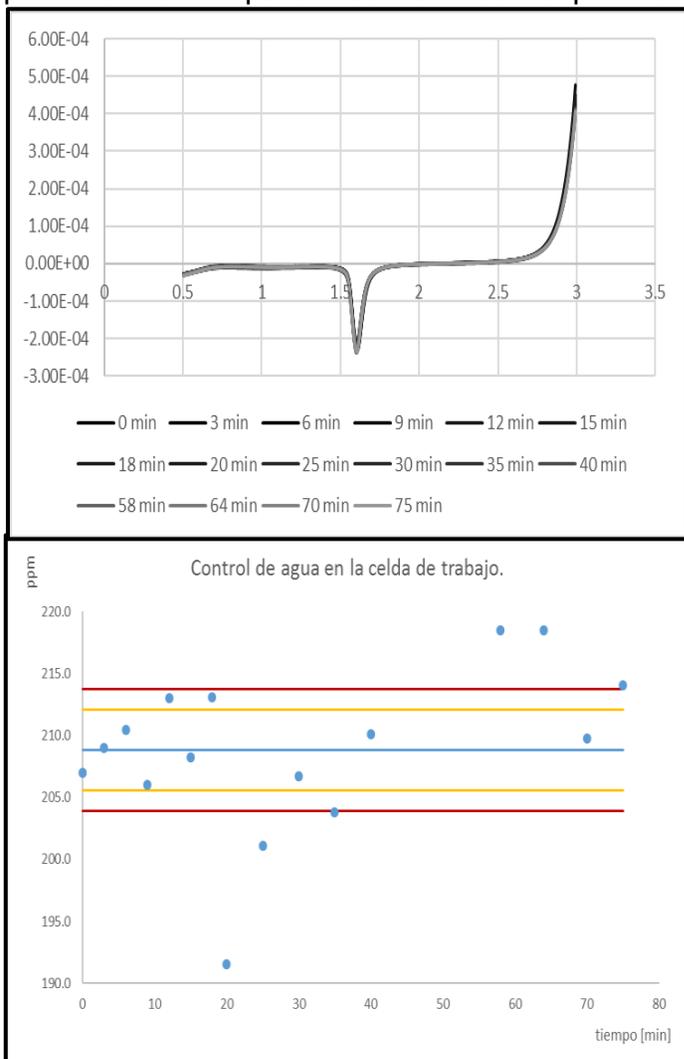


Figura 25. Arriba: Picos de reducción de óxidos de Au a diferentes tiempos. Abajo: Diagrama de Shewhart para la variación de la concentración de agua en $[C_2mim][NTF_2]$ en función del tiempo (promedio color azul, líneas de aviso color amarillo, líneas de acción color rojo).

V.4 Dominios de electroactividad.

Se muestran únicamente los resultados a una corriente de inversión de 100 μA , ya que en nuestro caso estos incluyen los resultados observados cuando se utilizó una corriente de inversión a 50 μA .

Los dominios de electroactividad obtenidos para el electrodo de trabajo de Au se muestran en la Figura 26, para Pt en la Figura 27, para GC en la Figura 28, para GCR en la Figura 29 y para GCO en la Figura 30.

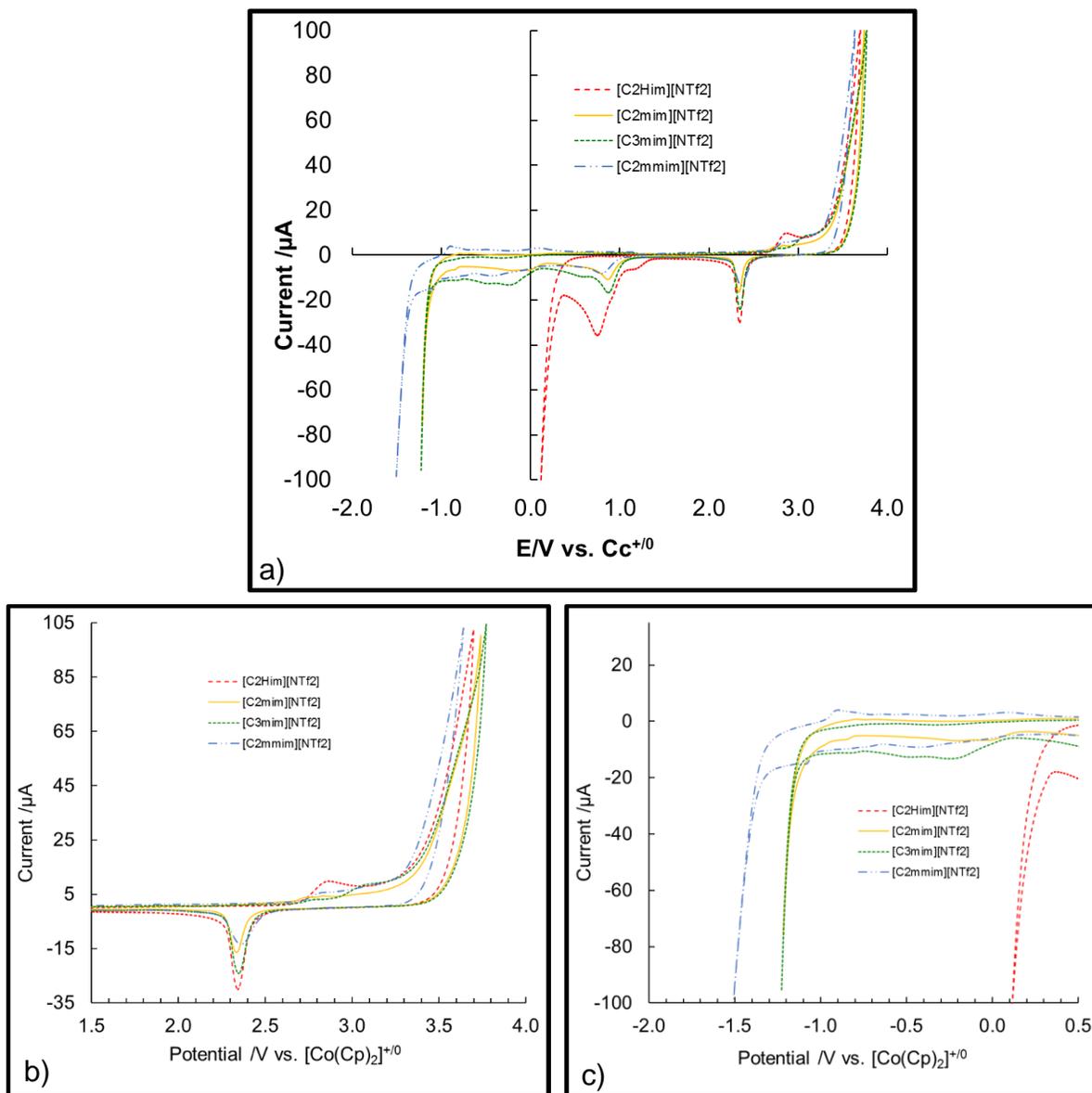


Figura 26. EW de los RTILs con ET: Au. a) Dominios completos. b) Barrera catódica c) Barrera anódica.

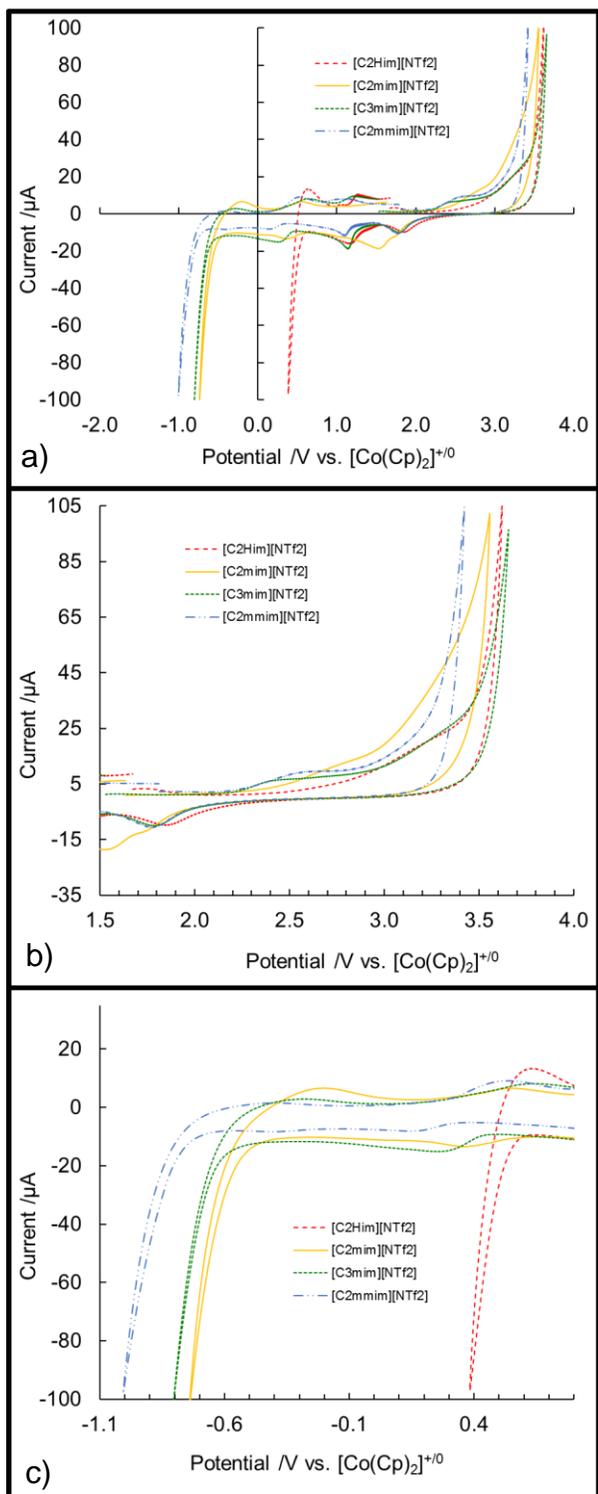


Figura 27. EW de los RTILs con ET: Pt. Arriba: Dominios completos. Centro y Abajo: detalles.

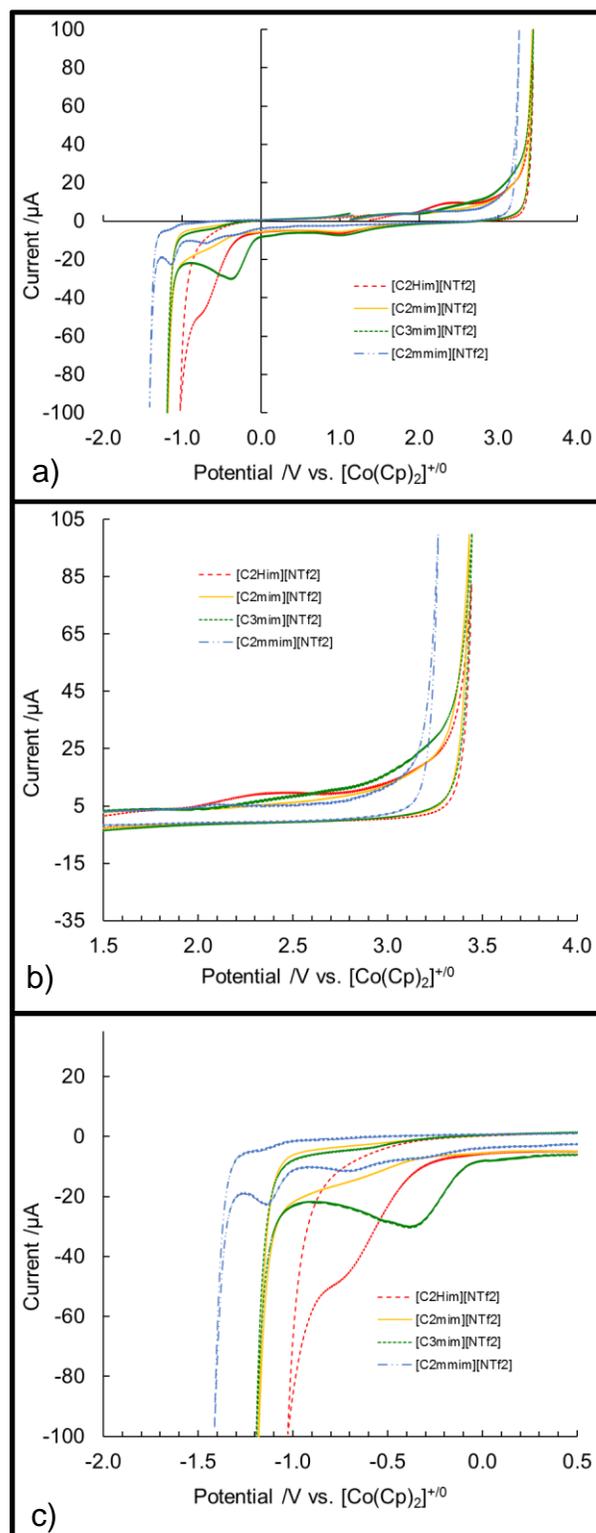


Figura 28. EW de los RTILs con ET: GC. Arriba dominios completos. Centro y abajo: detalles.

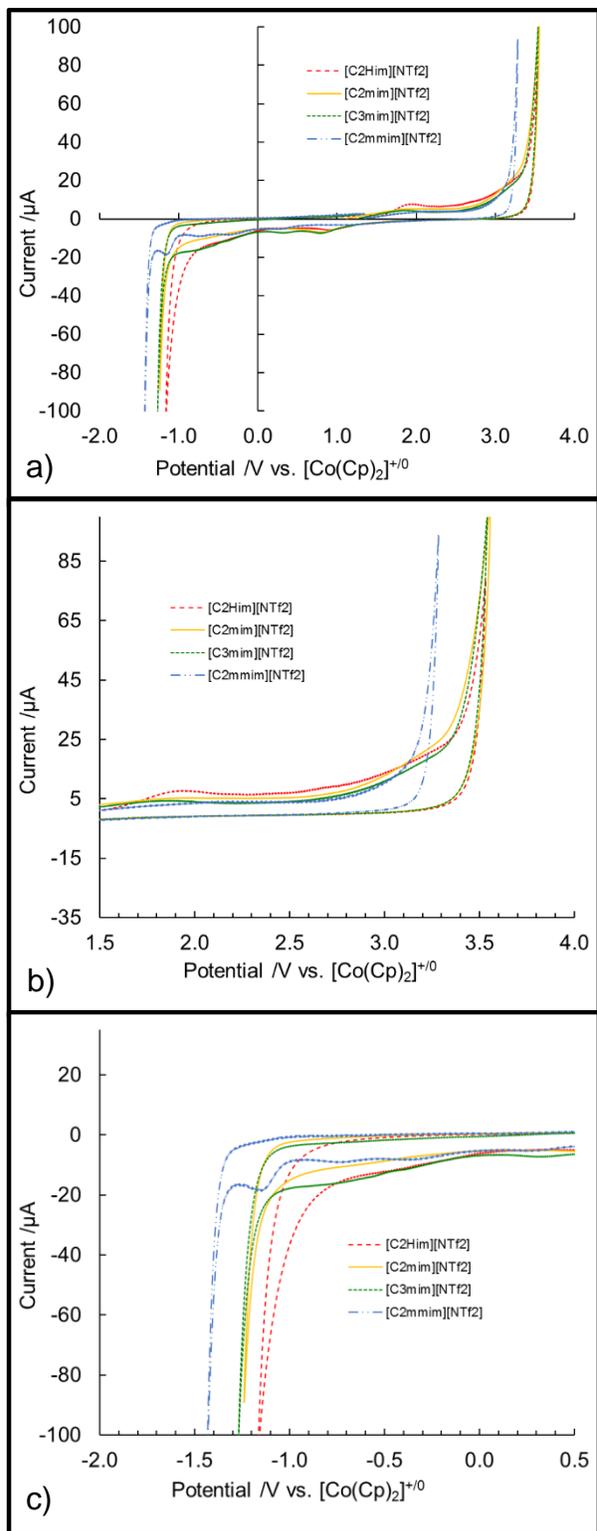


Figura 30. EW de los RTILs con ET: GCO. a) Dominios completos. b) Barrera catódica c) Barrera anódica.

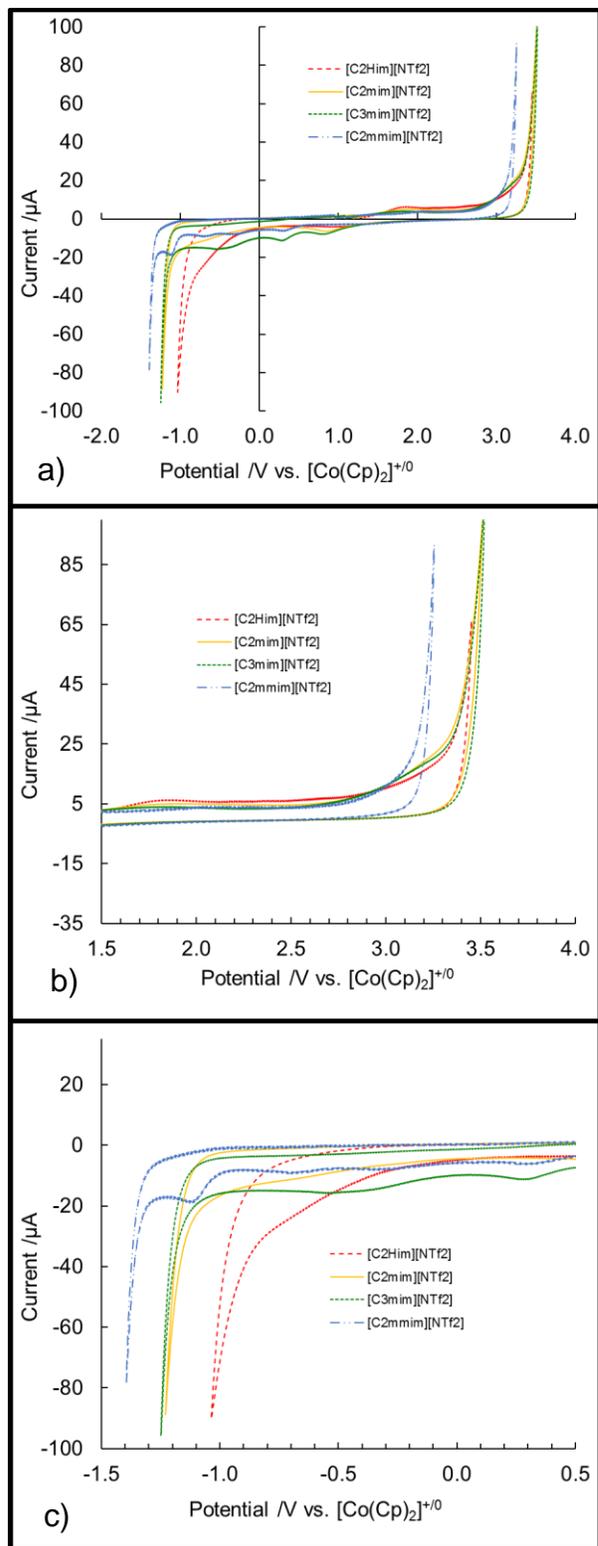


Figura 29. EW de los RTILs con ET: GCR. a) Dominios completos. b) Barrera catódica c) Barrera anódica.

Tabla 2. Valores de potencial de electrodo donde aparecen las barreras de electrólisis de los disolventes y dominios obtenidos para los RTILs con los diferentes ET.

ET	RTIL	Barrera Anódica (V)	Barrera Catódica (V)	Dominio electroactivo (V)
Au	[C ₂ mim][NTF ₂]	3.7	-1.2	4.9
	[C ₃ mim][NTF ₂]	3.7	-1.2	4.9
	[C ₂ mmim][NTF ₂]	3.6	-1.5	5.1
	[C ₂ Him][NTF ₂]	3.6	0.1	3.5
Pt	[C ₂ mim][NTF ₂]	3.5	-0.7	4.2
	[C ₃ mim][NTF ₂]	3.6	-0.8	4.4
	[C ₂ mmim][NTF ₂]	3.4	-1.0	4.4
	[C ₂ Him][NTF ₂]	3.6	0.3	3.3
GC	[C ₂ mim][NTF ₂]	3.4	-1.1	4.5
	[C ₃ mim][NTF ₂]	3.4	-1.1	4.5
	[C ₂ mmim][NTF ₂]	3.2	-1.4	4.6
	[C ₂ Him][NTF ₂]	3.4	-1.0	4.4
GCO	[C ₂ mim][NTF ₂]	3.5	-1.2	4.7
	[C ₃ mim][NTF ₂]	3.5	-1.2	4.7
	[C ₂ mmim][NTF ₂]	3.2	-1.4	4.7
	[C ₂ Him][NTF ₂]	3.5	-1.1	4.6
GCR	[C ₂ mim][NTF ₂]	3.5	-1.2	4.7
	[C ₃ mim][NTF ₂]	3.5	-1.2	4.7
	[C ₂ mmim][NTF ₂]	3.2	-1.4	4.6
	[C ₂ Him][NTF ₂]	3.4	-1.0	4.4

Se puede advertir la aparición de señales dentro de los voltamperogramas cíclicos, que se deben a oxidaciones y reducciones de diversos componentes que pueden ser desde trazas de gases atrapados en el líquido iónico (como O₂) o agua remanente ^[16].

De las Figura 26 a la Figura 30, y de la Tabla 2 se observa que los dominios de electroactividad para nuestros RTILs oscilan entre valores de 3.3 a 5.1 V, esto es muy favorable para desarrollar aplicaciones, debido a su amplitud con respecto a los valores de las EW para disolventes orgánicos convencionales. Para todos los electrodos de trabajo, el líquido iónico prático ([C₂Him][NTF₂]) presenta un menor dominio y una disminución particularmente pronunciada en Pt. En [C₂mmim][NTF₂] se observó el dominio más amplio. Cuando se usaron ET de GC, los valores de los dominios son prácticamente iguales sin importar su tratamiento. El material que presentó los dominios más amplios fue el Au.

Al analizar los valores de las barreras anódicas, asociadas a la oxidación del anión, se ve una clara dependencia del material del electrodo, puesto que para Au se obtuvieron valores más positivos a comparación de Pt y GC, que prácticamente son

los mismos. Esto debido a la formación de óxidos de Au(II) y Au(III) que, a potenciales positivos y en presencia de agua remanente en el RTIL, provoca la formación de una capa de óxidos sobre la superficie del ET y en consecuencia se tiene un electrodo modificado.

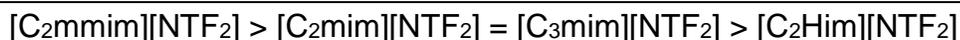
Es entonces que sobre la superficie modificada se realiza la oxidación del anión causando una ampliación de la barrera anódica de los RTILs en Au. Esto se comprueba cuando se analiza el aumento en la corriente alrededor de 2.8 V donde iniciaría la formación de óxidos. Las imposiciones de valores de potencial mayores a este valor provocan la aparición de los picos presentes en aproximadamente 2.3V y 1.0 V asociados a la reducción de los óxidos de Au ^[18].

Con el ET de platino se observa una señal de reducción de óxidos de platino. Como los valores de potencial de electrodo de la barrera anódica para Pt y GC son iguales y superiores a los observados en oro, se puede concluir que los óxidos de platino son más difíciles de formar en los líquidos iónicos que los de oro. Aunque en menor cantidad, su formación si se realiza y al no existir un incremento en el potencial de electrodo de la barrera anódica, entonces los procesos de formación de óxidos de platino y la oxidación de $[\text{NTf}_2]^-$ se están realizando simultáneamente sobre el ET.

La barrera catódica es un fenómeno asociado a la reducción del catión. No existe gran diferencia entre los valores obtenidos para oro y los electrodos de carbón vítreo, lo que indica que no existe otro proceso asociado a esta barrera, como la reducción de especies de óxidos de oro. Para el electrodo de trabajo de platino, la barrera sufre un desplazamiento hacia valores positivos de potencial. Posiblemente existen procesos que están favorecidos antes que la reducción del catión o el mecanismo de reducción sea diferente sobre este electrodo.

Las barreras catódicas siguen en todos los electrodos de trabajo la tendencia siguiente (Cuadro 7):

Cuadro 7



El valor más bajo de potencial de electrodo, indica una mayor dificultad para reducir el catión $[\text{C}_2\text{mmim}]^+$ debido a su metilación, impidiendo el mecanismo de reducción por dimerización previamente reportado ^[19]. El primer paso del mecanismo es la reducción del protón del átomo de carbono presente entre los dos átomos de nitrógeno del cada catión, presente tanto en $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ y $[\text{C}_3\text{mim}]^+$ pero no en $[\text{C}_2\text{mmim}]^+$, posteriormente acontece la dimerización. Sin embargo, en $[\text{C}_2\text{mmim}]^+$ se encuentra un grupo metilo, modificando el mecanismo y por lo tanto la barrera se prolonga sin importar si el ET es de Au o GC.

Por último, no se apreciaron diferencias considerables en la amplitud de los dominios para los electrodos de GCO, GCR y GC, por lo que no hay una relación entre la ejecución o no tratamiento al electrodo. Por lo tanto los experimentos siguientes sólo se realizaron utilizando el electrodo de GC.

V.5 Variación de los dominios de electroactividad con respecto a la cantidad de agua presente en los RTIL.

Se estudió la variación del dominio de electroactividad debida a la presencia de agua en cada líquido iónico a diferentes concentraciones, para corroborar qué señales en los voltamperogramas están asociados al agua y en consecuencia, a los óxidos metálicos. Se evaluó el grado en que la presencia del agua afecta al dominio. Los resultados se muestran en las gráficas que van de la Figura 31 a la Figura 42 en donde el color de las líneas se aclara a medida que la cantidad de agua aumenta.

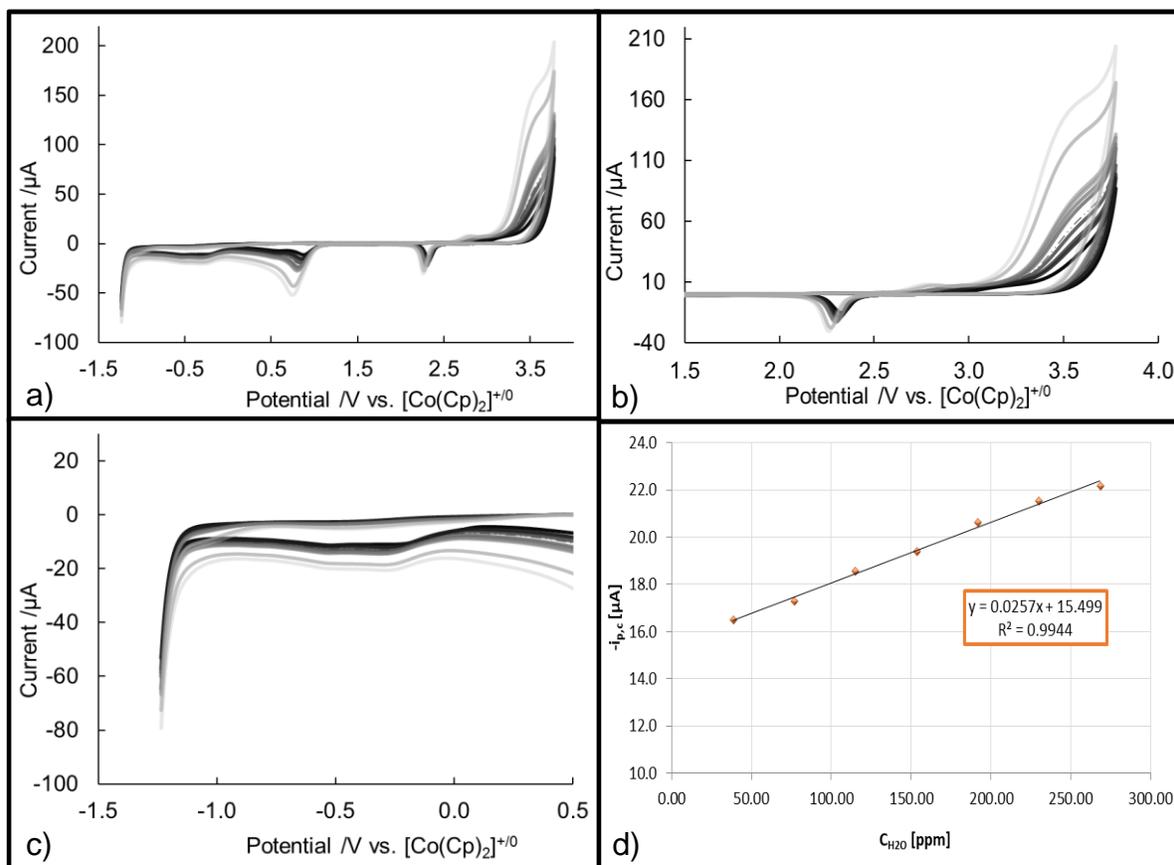


Figura 31. Variación del dominio de electroactividad de $[C_3mim][NTF_2]$ debida a la presencia de agua usando un ET de Au con OCP promedio: 0.08 V. a) Dominio completo. b) Barrera anódica. c) Barrera catódica. d) Correlación lineal ente la corriente de reducción de la capa de óxidos metálicos y el contenido de agua añadido.

Las figuras 31 a 34 corresponden al electrodo de trabajo de oro, se corrobora de nuevo la aparición y crecimiento del pico de reducción de óxidos de oro a un valor de 2.3 V. Al incrementar la cantidad de agua en el líquido iónico el valor de la corriente de inversión se alcanza a un potencial menor, pareciendo que la barrera anódica se acorta en presencia de grandes cantidades de agua remanente; sin embargo, esto no es cierto. Se aconseja que al usar un electrodo de trabajo de oro se debe mantener a toda costa la concentración de agua constante.

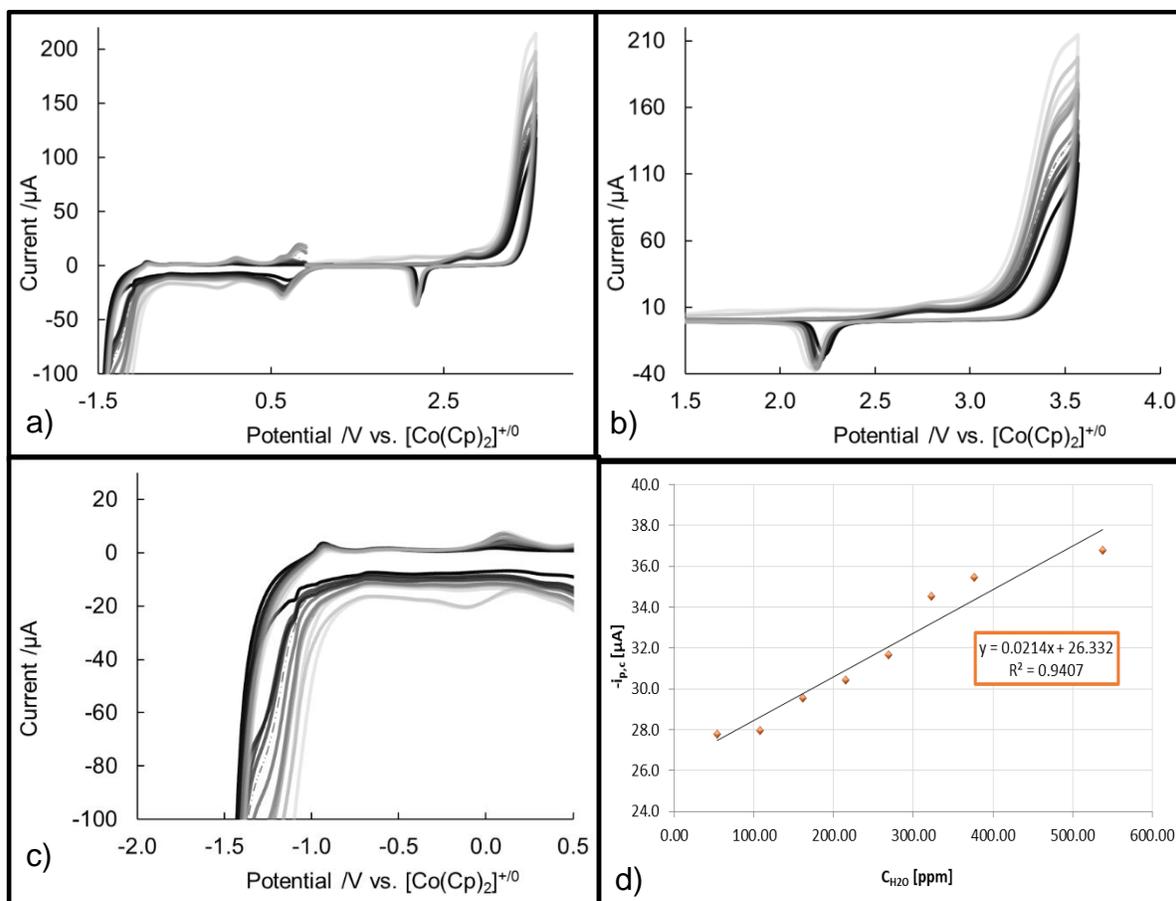


Figura 32. Variación del dominio de electroactividad de $[C_2mmim][NTF_2]$ debida a la presencia de agua usando un ET de Au con OCP promedio: -0.05 V. a) Dominio completo. b) Barrera anódica. c) Barrera Catódica. d) Correlación lineal entre la corriente de reducción de la capa de óxidos metálicos y el contenido de agua añadido.

Se debe destacar que para los líquidos iónicos $[C_2mim][NTF_2]$, $[C_3mim][NTF_2]$ y $[C_2mmim][NTF_2]$ las corrientes de los picos de reducción de la capa de óxidos de oro, presentan un crecimiento lineal con las adiciones de agua en el intervalo de concentraciones manejado, lo anterior no ocurre en el líquido iónico prático $[C_2Him][NTF_2]$, infiriendo que en este último disolvente, el agua juega un papel diferente y el posible intervalo lineal se encuentra a otras concentraciones que en el resto de los RTIL.

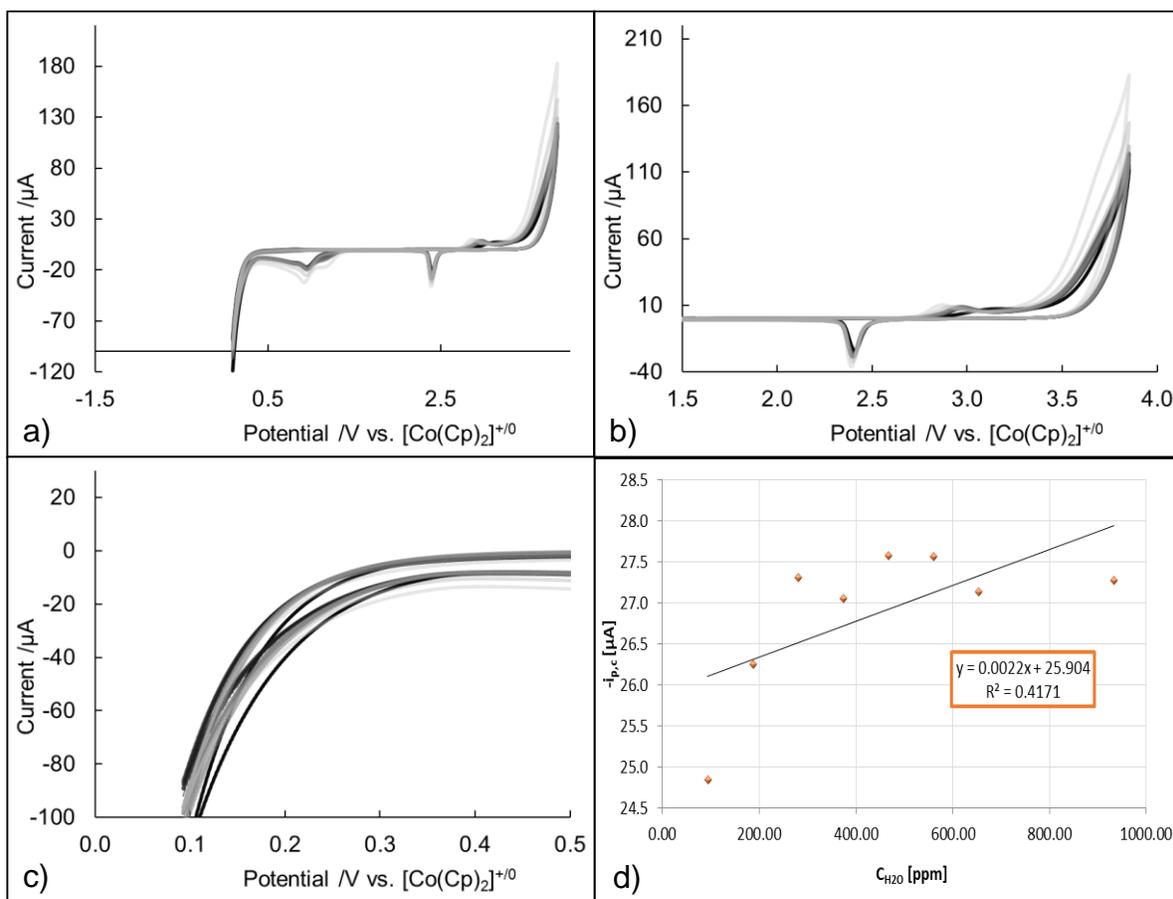


Figura 33. Variación del dominio de electroactividad de $[C_2Him][NTF_2]$ debida a la presencia de agua usando un ET de Au con OCP promedio: -0.1 V. a) Dominio completo. b) Barrera anódica. c) Barrera Catódica. d) Correlación lineal entre la corriente de reducción de la capa de óxidos metálicos y el contenido de agua añadido.

En la figura 33.d se muestra que no existe una correlación lineal entre la corriente de reducción de la capa de óxidos metálicos y el contenido de agua añadido.

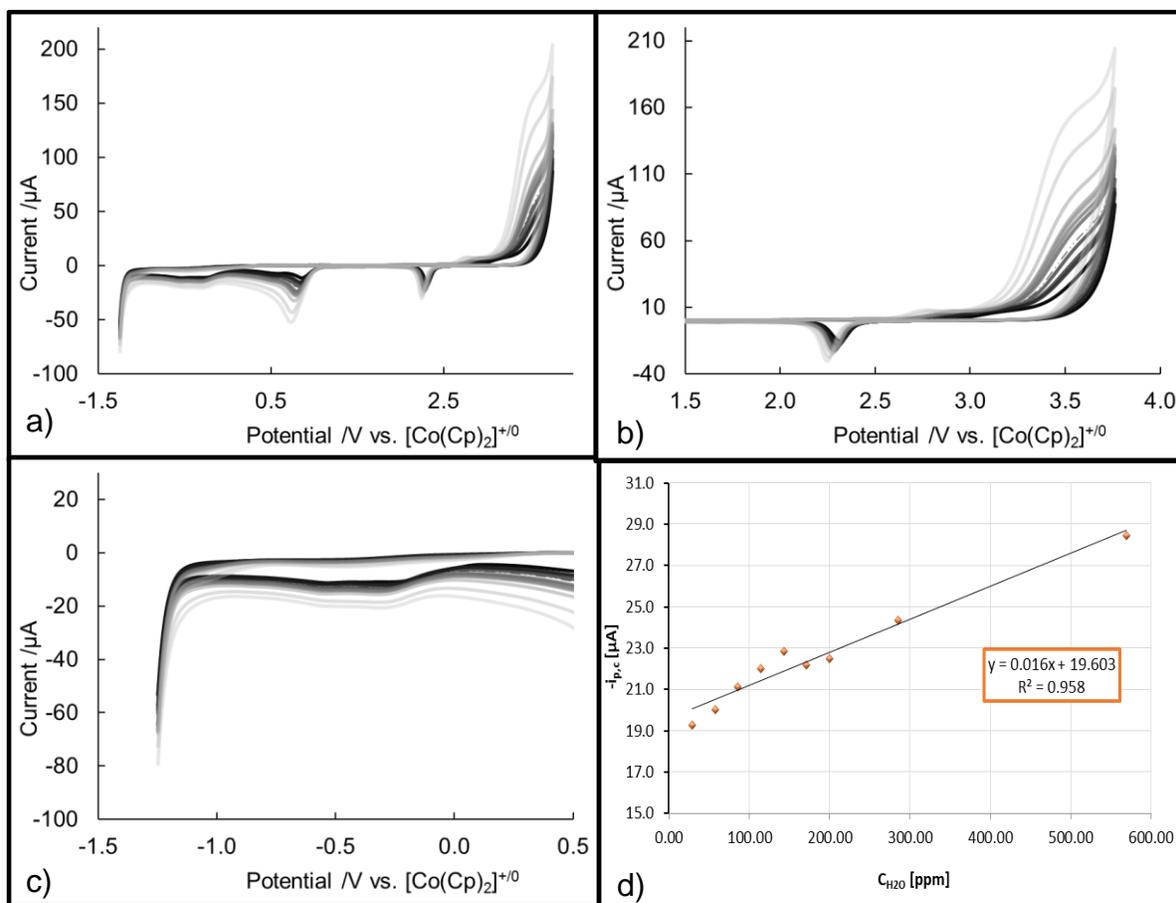


Figura 34. Variación del dominio de electroactividad de $[C_2mim][NTF_2]$ debida a la presencia de agua usando un ET de Au con OCP promedio: 0.00 V. a) Dominio completo. b) Barrera anódica. c) Barrera Catódica. d) Tendencia de los picos de reducción de óxidos metálicos.

Los resultados para el electrodo de carbón vítreo (GC) se encuentran en las figuras 35 a 38. La presencia de agua no afecta los dominios electroactivos, ya que este electrodo, al no ser metálico, no puede formar óxidos que modifiquen la superficie del electrodo. Existen algunas señales que son atribuidas a impurezas. En el caso de $[C_2Him][NTF_2]$, la barrera catódica varía nuevamente indicando que está afectada de manera más significativa al líquido iónico prótico.

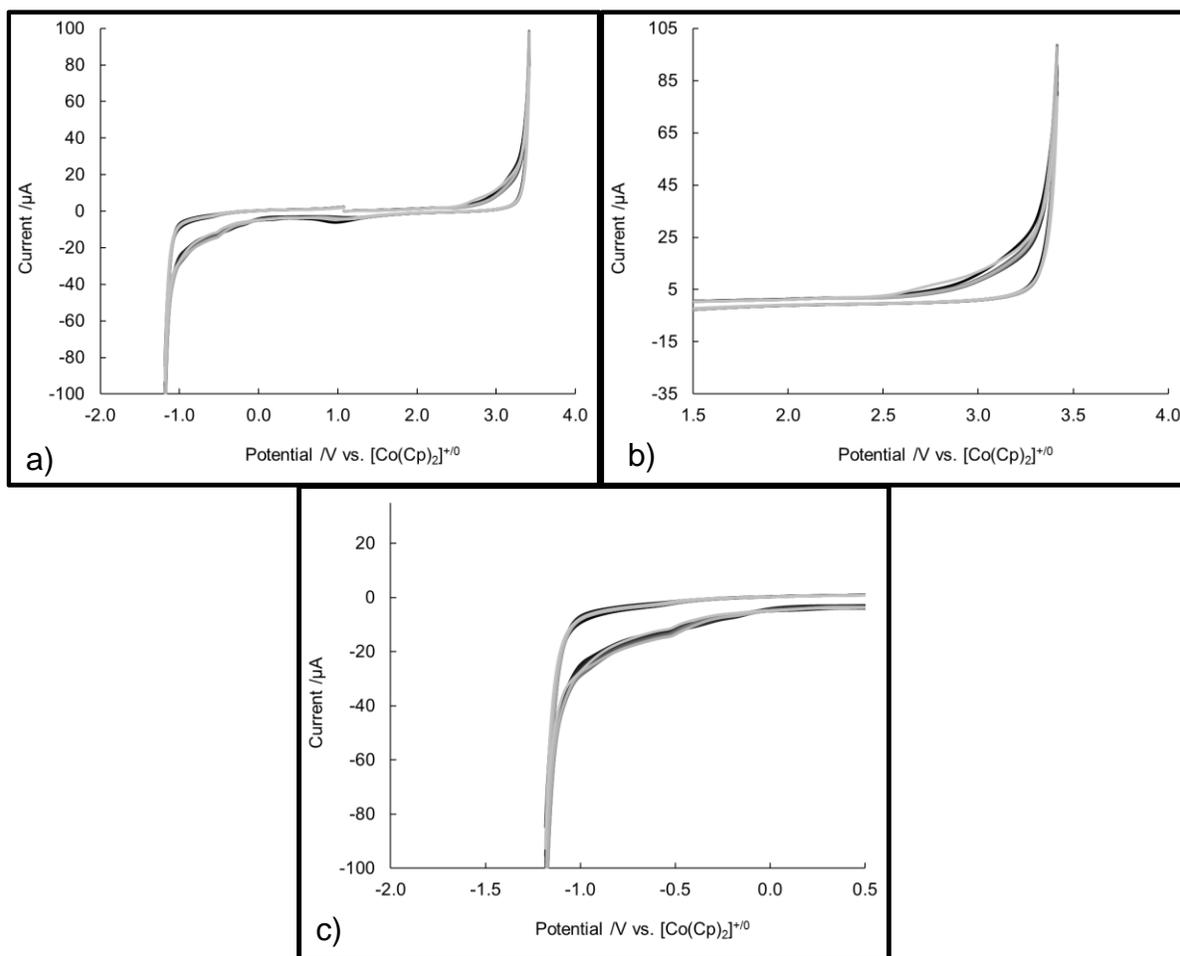


Figura 35. Variación del dominio de electroactividad de $[C_3mim][NTF_2]$ debida a la presencia de agua usando un ET de GC con OCP promedio: 0.23 V. a) Dominio completo. b) Barrera anódica. c) Barrera Catódica.

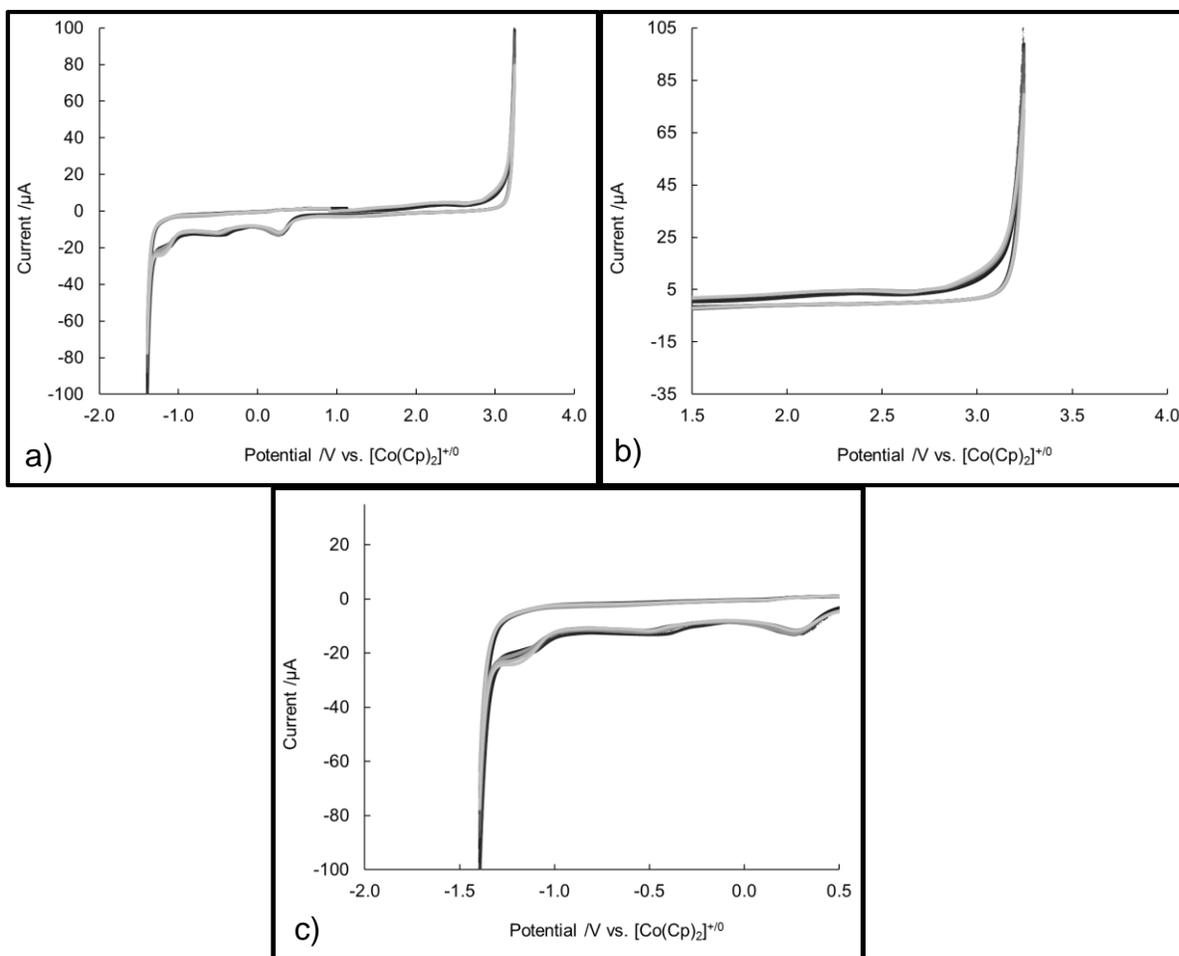


Figura 36. Variación del dominio de electroactividad de $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTF}_2]$ debida a la presencia de agua usando un ET de GC con OCP promedio: 0.03 V. a) Dominio completo. b) Barrera anódica. c) Barrera Catódica.

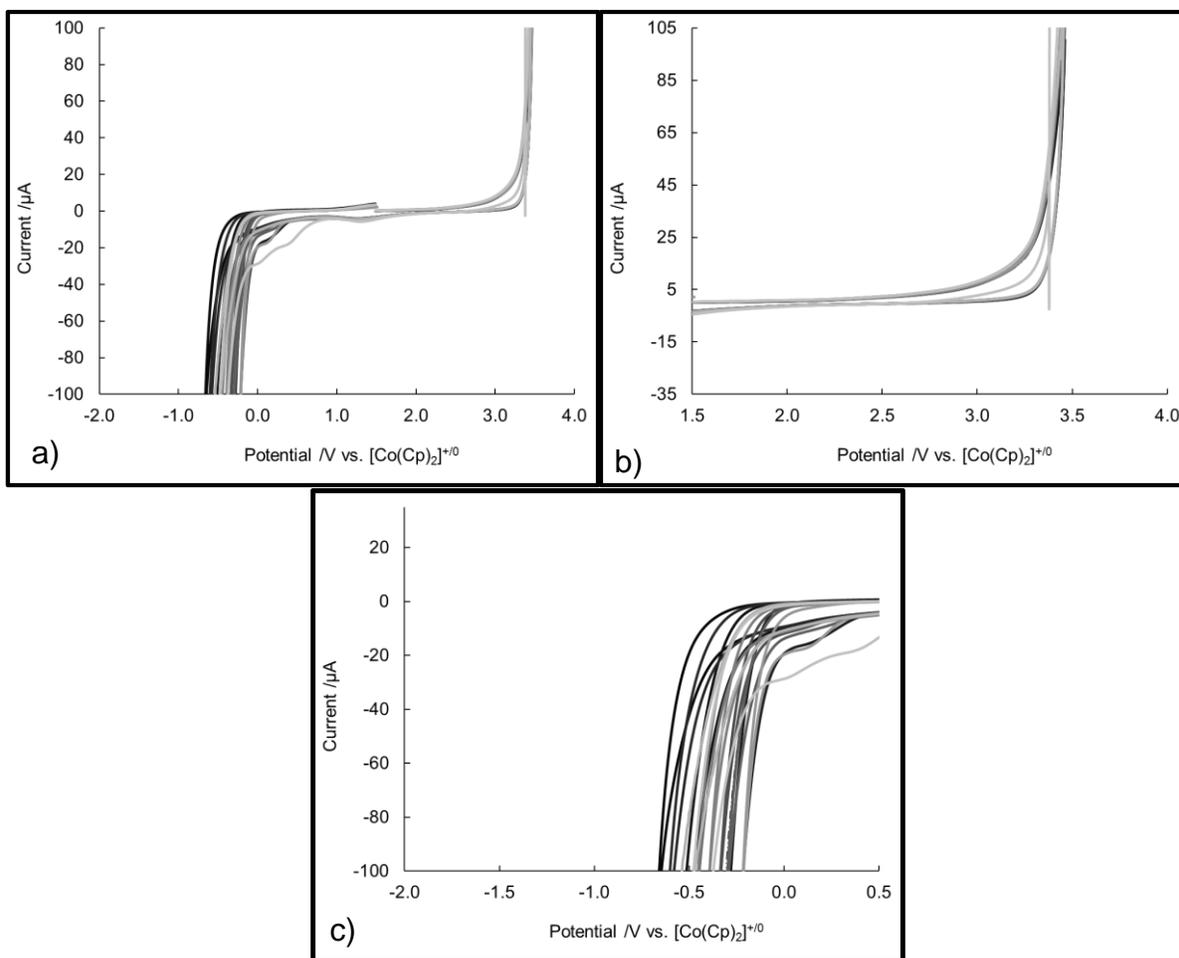


Figura 37. Variación del dominio de electroactividad de $[C_2Him][NTF_2]$ debida a la presencia de agua usando un ET de GC con OCP promedio: -0.13 V. a) Dominio completo. b) Barrera anódica. c) Barrera Catódica.

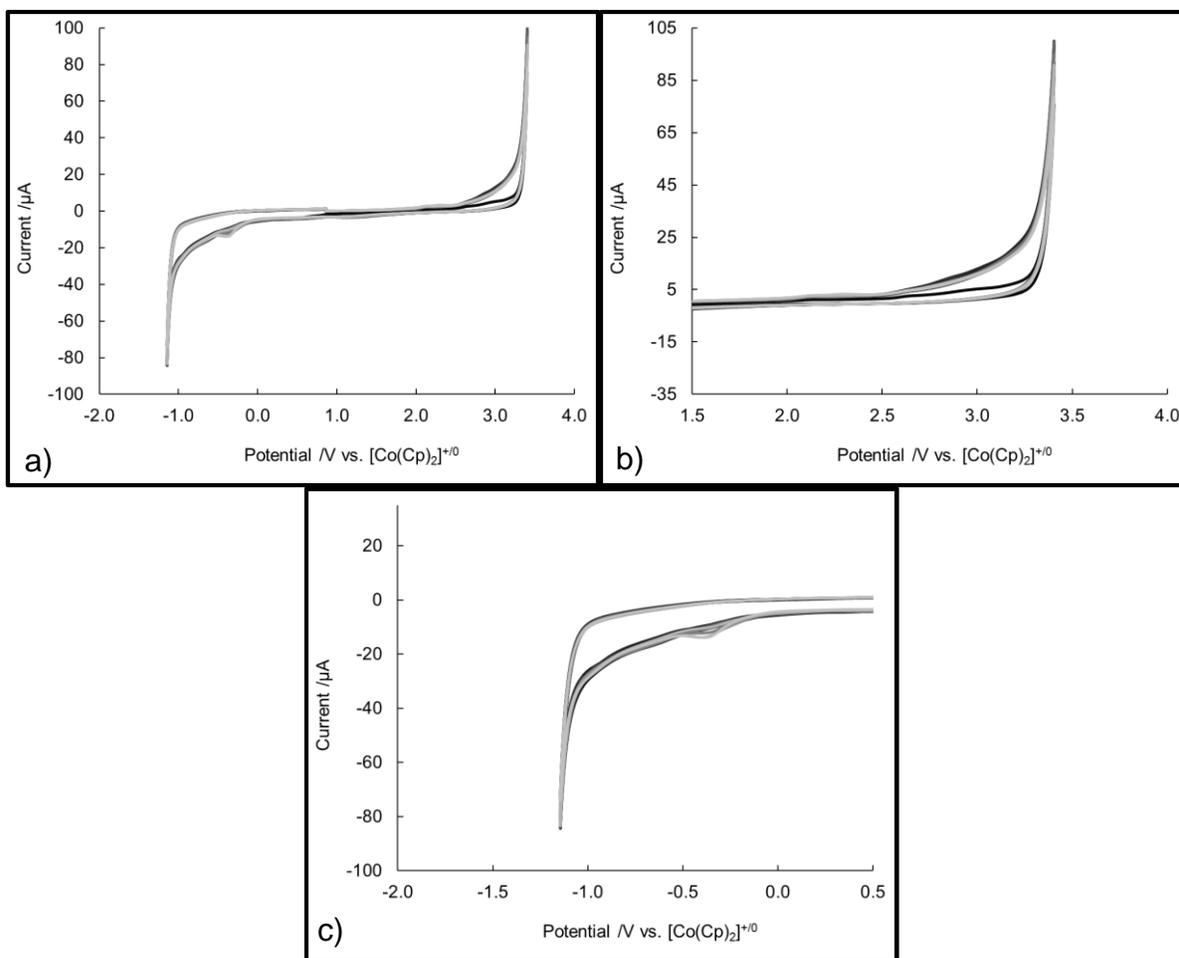


Figura 38. Variación del dominio de electroactividad de $[C_2mim][NTF_2]$ debida a la presencia de agua usando un ET de GC con OCP promedio: 0.2 V. a) Dominio completo. b) Barrera anódica. c) Barrera Catódica.

Los resultados con electrodo de Platino se muestran en las figuras 39 a 42, los dominios están recortados debido a la aparición de múltiples procesos. Por simplicidad, los voltamperogramas fueron recortados para evitar registrar tales procesos. Al usar un electrodo de platino, los dominios de electroactividad se afectan en gran medida por el agua y en consecuencia este electrodo es sumamente sensible al agua remanente en el líquido iónico.

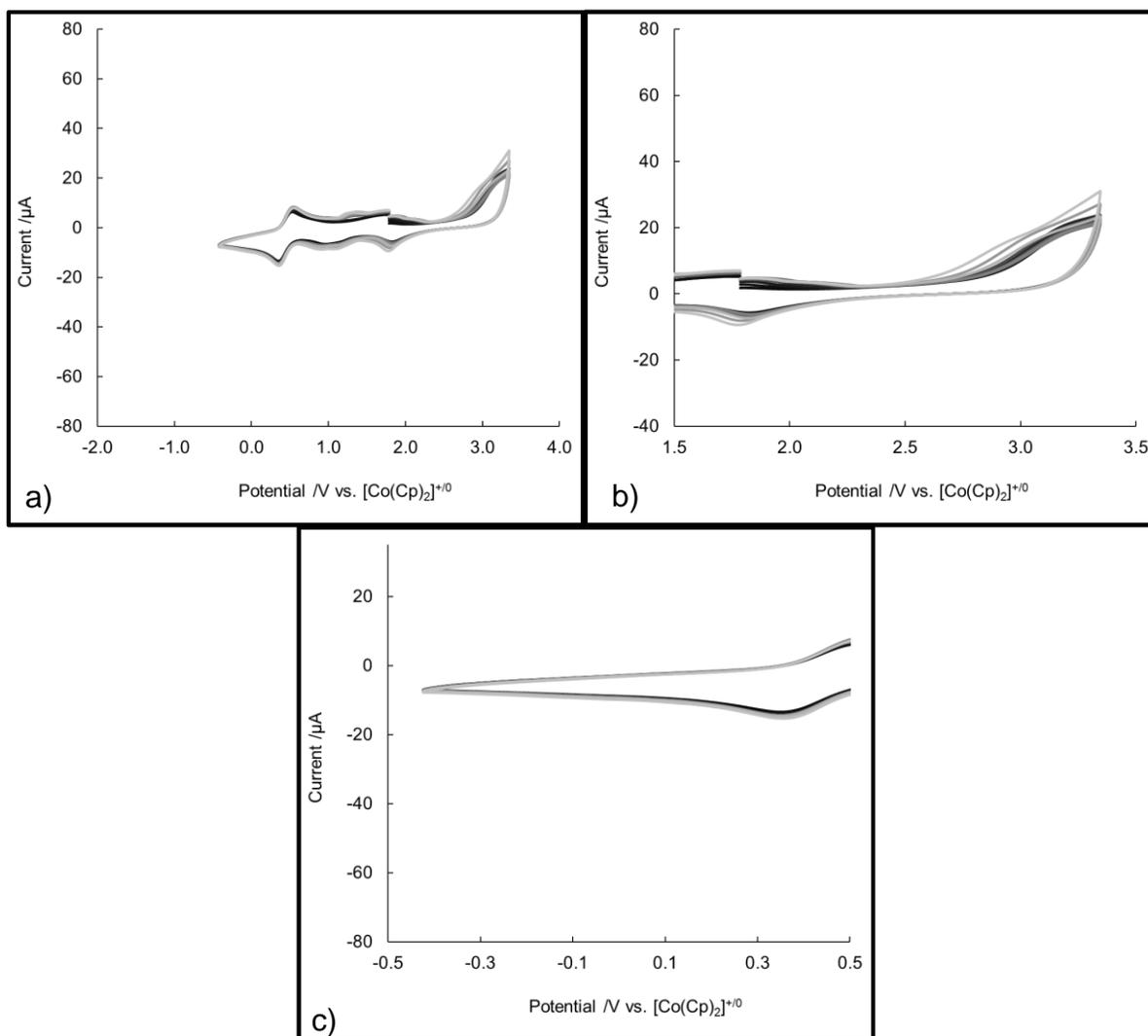


Figura 39. Variación del dominio de electroactividad de $[C_3mim][NTF_2]$ debida a la presencia de agua con ET: Pt con OCP promedio: 0.91 V. a) Dominio completo. b) Barrera anódica. c) Barrera Catódica.

Aparecen las señales asociadas a la formación y reducción de óxidos de Pt, el aumento de la cantidad de agua es aún más crítica que en Au, afecta a todos los RTIL bajo estudio y mucho más al líquido iónico prótico.

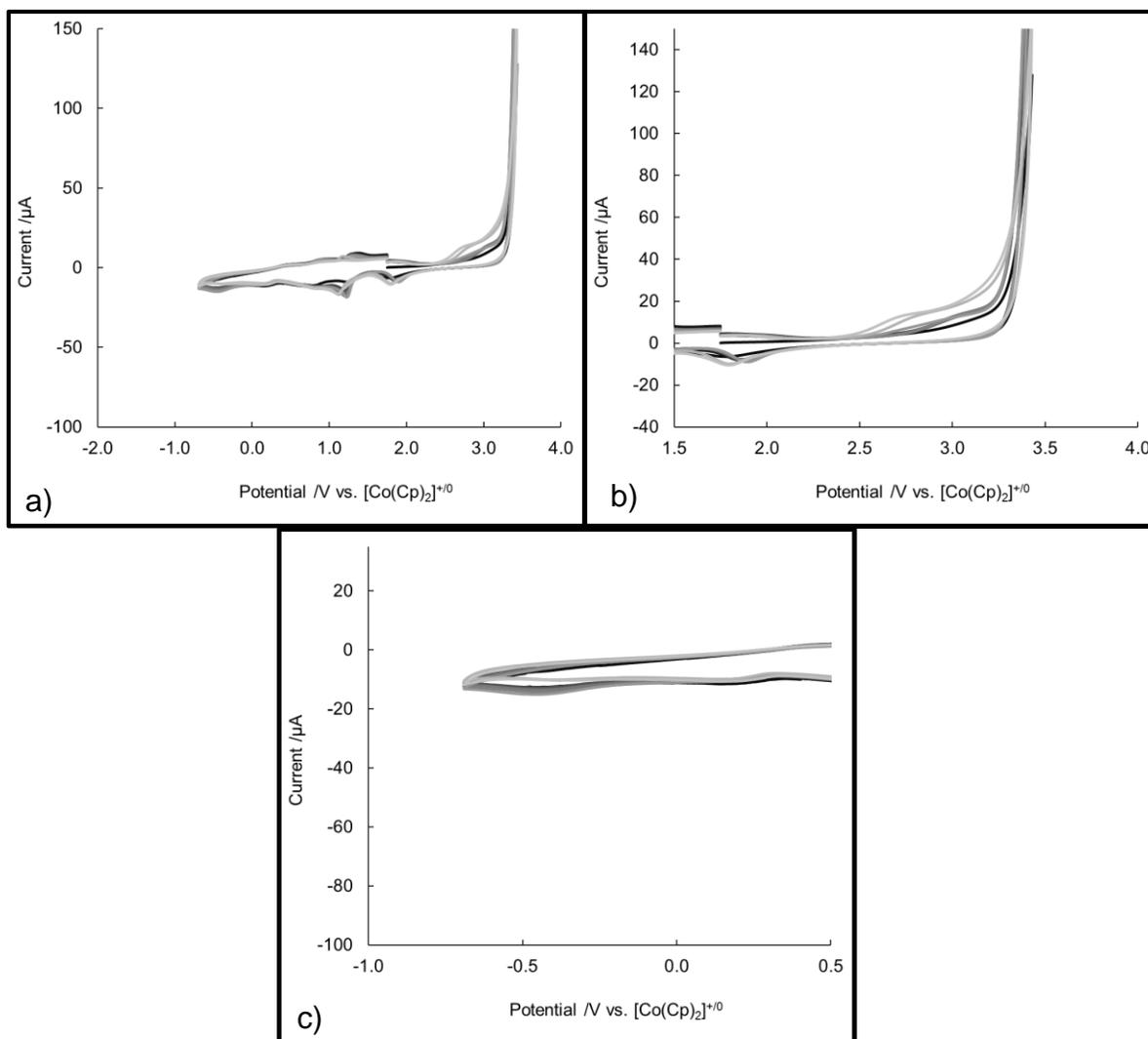


Figura 40. Variación del dominio de electroactividad de $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTF}_2]$ debida a la presencia de agua con ET:Pt con OCP promedio: 0.84 V. a) Dominio completo. b) Barrera anódica. c) Barrera Catódica.

Como no hay producción de óxidos metálicos sobre electrodos de GC a potenciales oxidantes en presencia de agua remanente, no se muestran en las figuras asociadas a las tendencias lineales de las corrientes de reducción de tales óxidos. La interfase Pt|RTIL es más complicada de detallar que las interfases de Au y Pt, y necesitará estudios adicionales y más detallados para describirse, por lo que no se realizó su análisis por EIS, y se dejará para un trabajo posterior a éste.

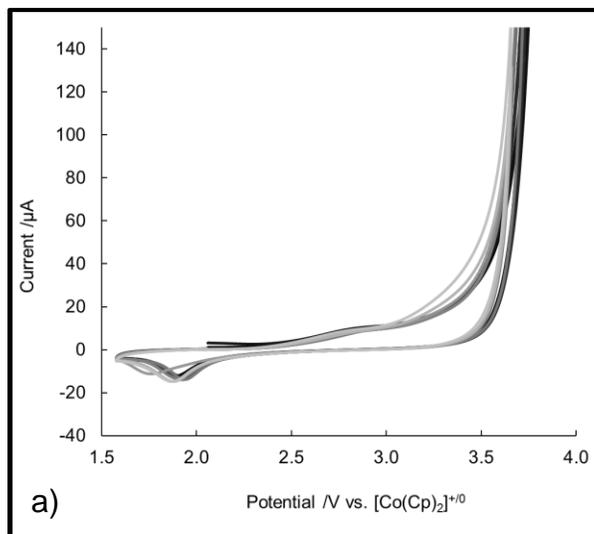


Figura 41. Variación del dominio de electroactividad de $[C_2Him][NTF_2]$ debida a la presencia de agua usando un ET de Pt con OCP promedio: 0.43 V. a) Dominio completo.

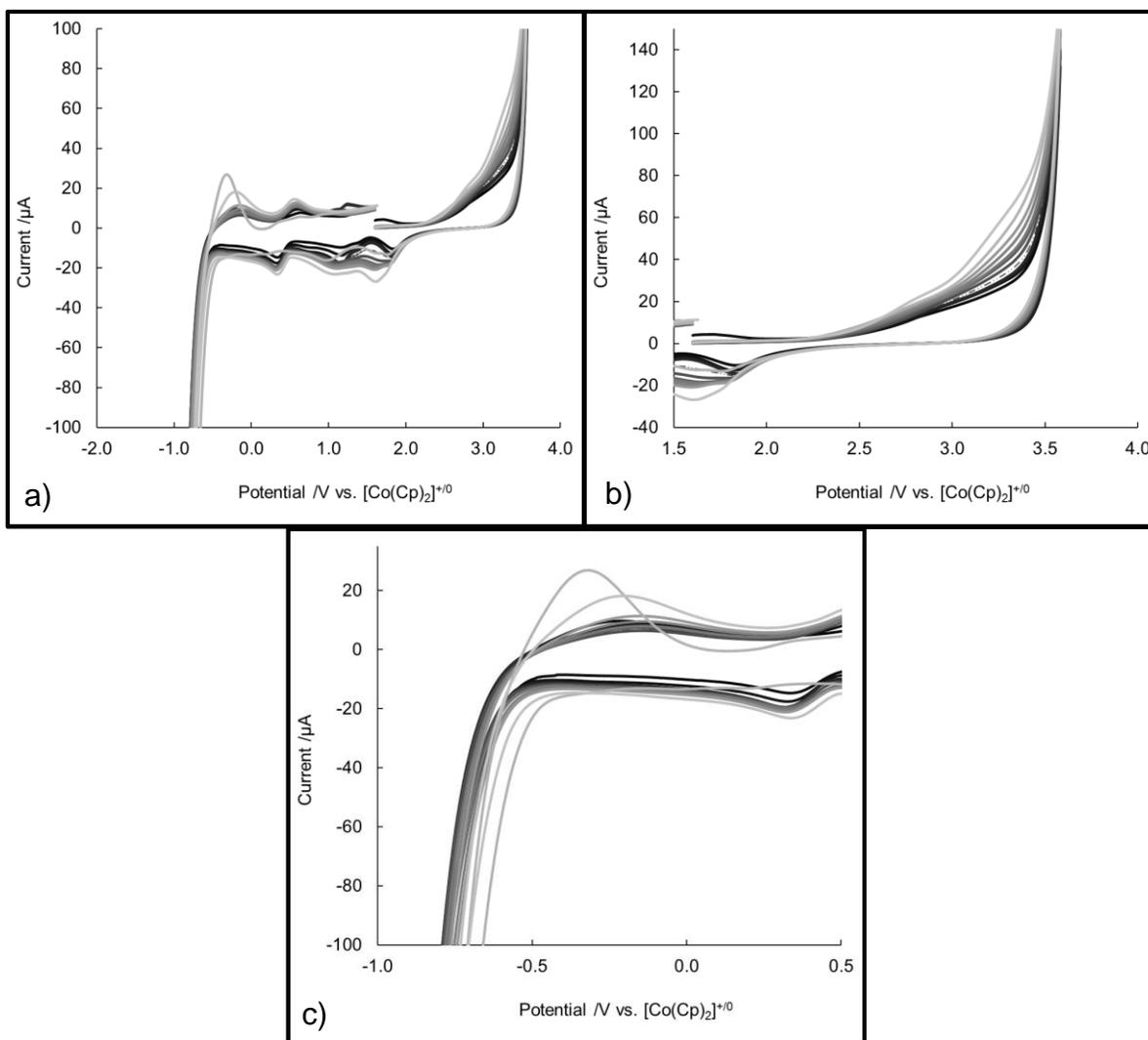


Figura 42. Variación del dominio de electroactividad de $[C_2mim][NTF_2]$ debida a la presencia de agua usando un ET de Pt con OCP promedio: 0.38 V. a) Dominio completo. b) Barrera anódica. c) Barrera Catódica.

V.6 Comparación y selección de modelos idóneos.

En esta sección se muestra a manera de ejemplo el tratamiento de datos y la comparación entre modelos para seleccionar el modelo más idóneo de la interfase del líquido iónico [C₂mim][NTf₂] con el electrodo de trabajo de GC. La selección se realizó con base en los parámetros señalados en la sección IV.9, este mismo procedimiento se hizo para todas las demás interfases.

Primero se transformaron los datos obtenidos al formato del software Zview versión 2.7, a continuación se seleccionó un modelo y a cada archivo se le ajustó (fitting) a ese modelo en turno; esto repitió con los siete modelos. En la Figura 43 se muestran las pantallas de selección de archivos y parámetros para el ajuste de los datos.

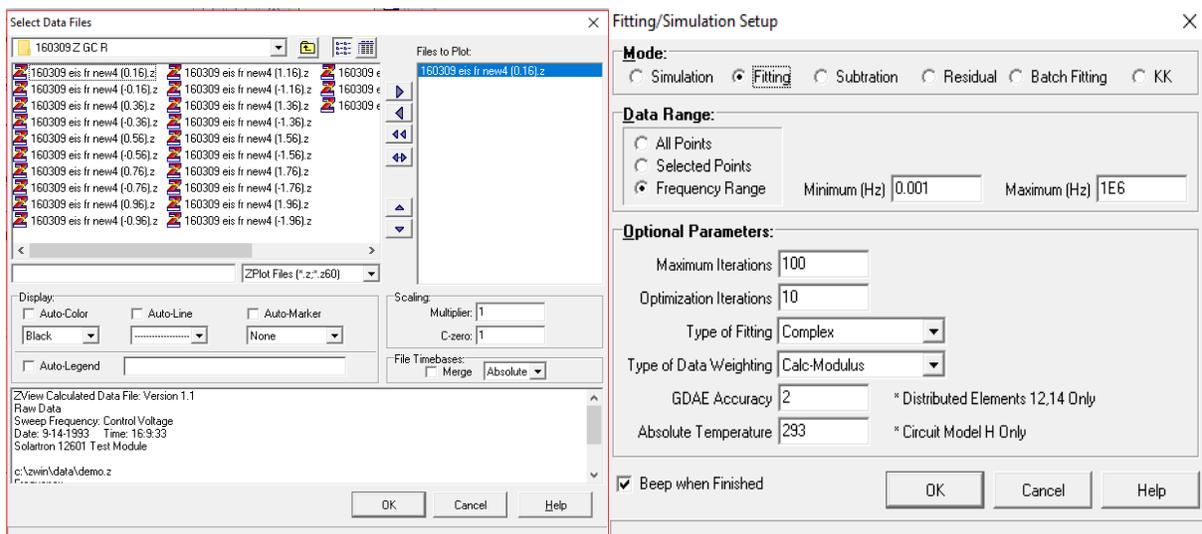


Figura 43. Pantallas del software Z. Izquierda: selección de archivos transformados a formato Z. Derecha: pantalla de parámetros para realizar el ajuste de datos.

Después de cada ajuste, el programa entregó pantallas como las que se muestran en la Figura 44. Éstas contienen los diagramas de Bode y Nyquist del archivo abierto, por encima de ellos aparecen los diagramas resultantes del ajuste en color verde, además se muestran las magnitudes asociadas a los elementos del modelo derivados del ajuste. Las magnitudes, sus valores de error asociado, así como el valor de X^2 calculados por el software se anotaron y con ellos se armaron tablas de datos, Figura 45.

Posteriormente y con ayuda de las fórmulas de la Tabla 1, se calcularon las capacitancias efectivas (C_{eff}) y con base en el parámetro de X^2 , se eligió el modelo con mejor ajuste para la interfase. Por último se calculó la incertidumbre asociada a cada punto de la curva de capacitancia. Figura 46.

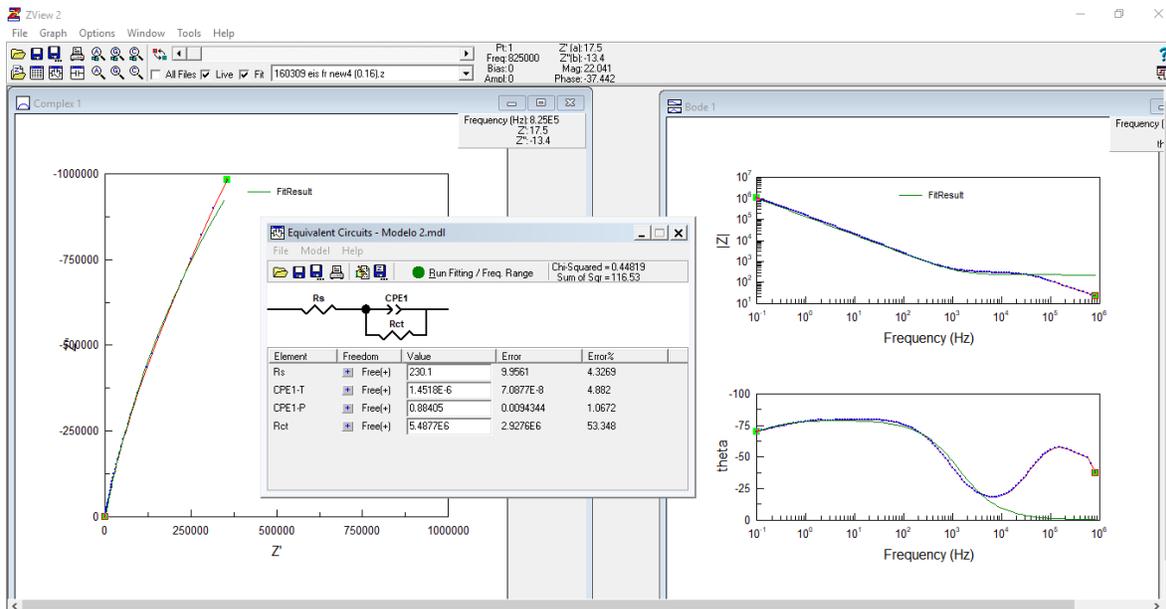


Figura 44. Pantallas resultantes del ajuste. Izquierda: diagrama de Nyquist. Centro: magnitudes resultantes. Derecha: diagramas de bode.

Evs. Cc+ 0 [V]	E vs. ER [V]	Modelo 0a - R _a [Ω]	Modelo 0a - Error	Modelo 0b - C _{dl} [F]	Modelo 0b - Error	Modelo 0 - χ ² []	Modelo 0 - SS []	Modelo 2a - R _a [Ω]	Modelo 2a - Error	Modelo 2b - Y ₀ [Ω ⁻¹ s ²]	Modelo 2b - Error	Modelo 2c - n []	Modelo 2c - Error	Modelo 2d - R _{ct} [Ω]	Modelo 2d - Error	Modelo 2 - χ ² []	Modelo 2 - SS []
-1.1	-1.960	249.50	19.15	1.35E-06	8.29E-08	1.3177E+00	173.94	207.90	1.17	3.34E-06	3.62E-08	0.8146	0.0017	16507.00	145.23	6.2776E-04	0.08
-0.9	-1.760	285.20	16.49	8.26E-07	3.18E-08	6.6390E-01	87.64	219.50	1.43	2.26E-06	2.11E-08	0.8238	0.0015	160740.00	6771.10	8.7055E-04	0.11
-0.7	-1.560	271.40	14.27	8.17E-07	2.80E-08	5.5471E-01	73.22	221.00	1.40	1.92E-06	1.82E-08	0.8500	0.0015	136460.00	4657.40	9.7955E-04	0.13
-0.5	-1.360	261.00	12.30	8.38E-07	2.56E-08	4.5111E-01	59.55	226.20	1.32	1.64E-06	1.52E-08	0.8803	0.0015	105410.00	2625.80	1.0263E-03	0.13
-0.3	-1.160	270.60	9.61	9.78E-07	2.36E-08	2.5548E-01	33.72	242.80	1.31	1.69E-06	1.59E-08	0.9015	0.0015	138620.00	4971.00	1.2140E-03	0.16
-0.1	-0.960	282.80	8.11	1.05E-06	2.10E-08	1.6631E-01	21.95	254.10	1.46	1.78E-06	1.85E-08	0.9051	0.0017	335800.00	33413.00	1.6408E-03	0.21
0.1	-0.760	315.40	9.06	1.05E-06	2.18E-08	1.6769E-01	22.14	283.70	1.83	1.81E-06	2.21E-08	0.9016	0.0020	317740.00	34937.00	2.1483E-03	0.28
0.3	-0.560	311.20	10.02	1.04E-06	2.41E-08	2.1183E-01	27.96	281.10	1.84	1.77E-06	2.19E-08	0.9017	0.0020	154960.00	8354.00	2.0301E-03	0.26
0.5	-0.360	312.50	9.58	1.01E-06	2.23E-08	1.9131E-01	25.25	281.80	1.88	1.72E-06	2.14E-08	0.9038	0.0021	198970.00	13585.00	2.1832E-03	0.28
0.7	-0.160	323.00	10.00	8.79E-07	1.88E-08	1.9239E-01	25.40	284.20	2.00	1.59E-06	1.96E-08	0.8943	0.0020	713300.00	153780.00	2.2822E-03	0.30
1.0	0.160	324.20	9.42	7.00E-07	1.31E-08	1.6850E-01	22.24	287.60	2.00	1.18E-06	1.33E-08	0.9085	0.0018	1178900.00	306270.00	2.2325E-03	0.29
1.2	0.360	226.00	4.24	4.21E-07	3.74E-09	7.0740E-02	9.34	211.10	1.48	5.32E-07	4.55E-09	0.9618	0.0013	2332700.00	528160.00	2.5975E-03	0.34
1.4	0.560	225.50	4.57	4.67E-07	4.65E-09	8.2603E-02	10.90	209.20	1.46	6.07E-07	5.34E-09	0.9565	0.0014	1792600.00	356400.00	2.4679E-03	0.32
1.6	0.760	227.30	5.20	5.27E-07	6.24E-09	1.0506E-01	13.87	208.40	1.42	7.27E-07	6.55E-09	0.9465	0.0014	1530300.00	304200.00	2.2434E-03	0.29
1.8	0.960	233.30	5.97	5.86E-07	8.14E-09	1.3133E-01	17.34	211.20	1.43	8.57E-07	7.98E-09	0.9360	0.0015	1196900.00	216390.00	2.0894E-03	0.27
2.0	1.160	226.80	6.30	6.52E-07	1.01E-08	1.5381E-01	20.30	203.10	1.32	1.00E-06	9.13E-09	0.9273	0.0014	1088600.00	197350.00	1.8330E-03	0.24
2.2	1.360	280.50	7.30	6.99E-07	1.12E-08	1.3570E-01	17.91	253.40	1.55	1.09E-06	1.05E-08	0.9231	0.0015	1105500.00	225940.00	1.8402E-03	0.24
2.4	1.560	287.20	7.58	8.33E-07	1.44E-08	1.3989E-01	18.47	258.20	1.60	1.36E-06	1.42E-08	0.9140	0.0017	1510300.00	540840.00	1.9559E-03	0.25
2.6	1.760	330.60	8.18	9.42E-07	1.65E-08	1.2384E-01	16.35	298.70	2.15	1.55E-06	2.06E-08	0.9105	0.0022	3633600.00	4401600.00	2.9742E-03	0.39
2.8	1.960	316.20	7.29	1.06E-06	1.76E-08	1.0777E-01	14.23	287.80	2.11	1.69E-06	2.36E-08	0.9154	0.0023	3047700.00	3593000.00	3.3391E-03	0.43
3.0	2.160	304.60	6.81	9.18E-07	1.40E-08	1.0038E-01	13.25	280.10	2.15	1.36E-06	1.88E-08	0.9287	0.0023	688840.00	157010.00	3.5549E-03	0.46
3.2	2.360	263.50	7.87	6.59E-07	1.16E-08	1.8049E-01	23.82	247.60	1.73	8.81E-07	9.58E-09	0.9472	0.0017	182670.00	6394.20	2.2583E-03	0.29
3.4	2.560	225.20	28.37	5.84E-07	4.89E-08	4.4009E+00	580.92	251.90	2.13	4.95E-07	9.23E-09	0.9469	0.0025	9597.00	51.08	1.4779E-03	0.19

Figura 45. Ejemplo de una tabla utilizada para tratamiento de datos (sólo se muestran los correspondientes al modelo 0 y modelo 2).

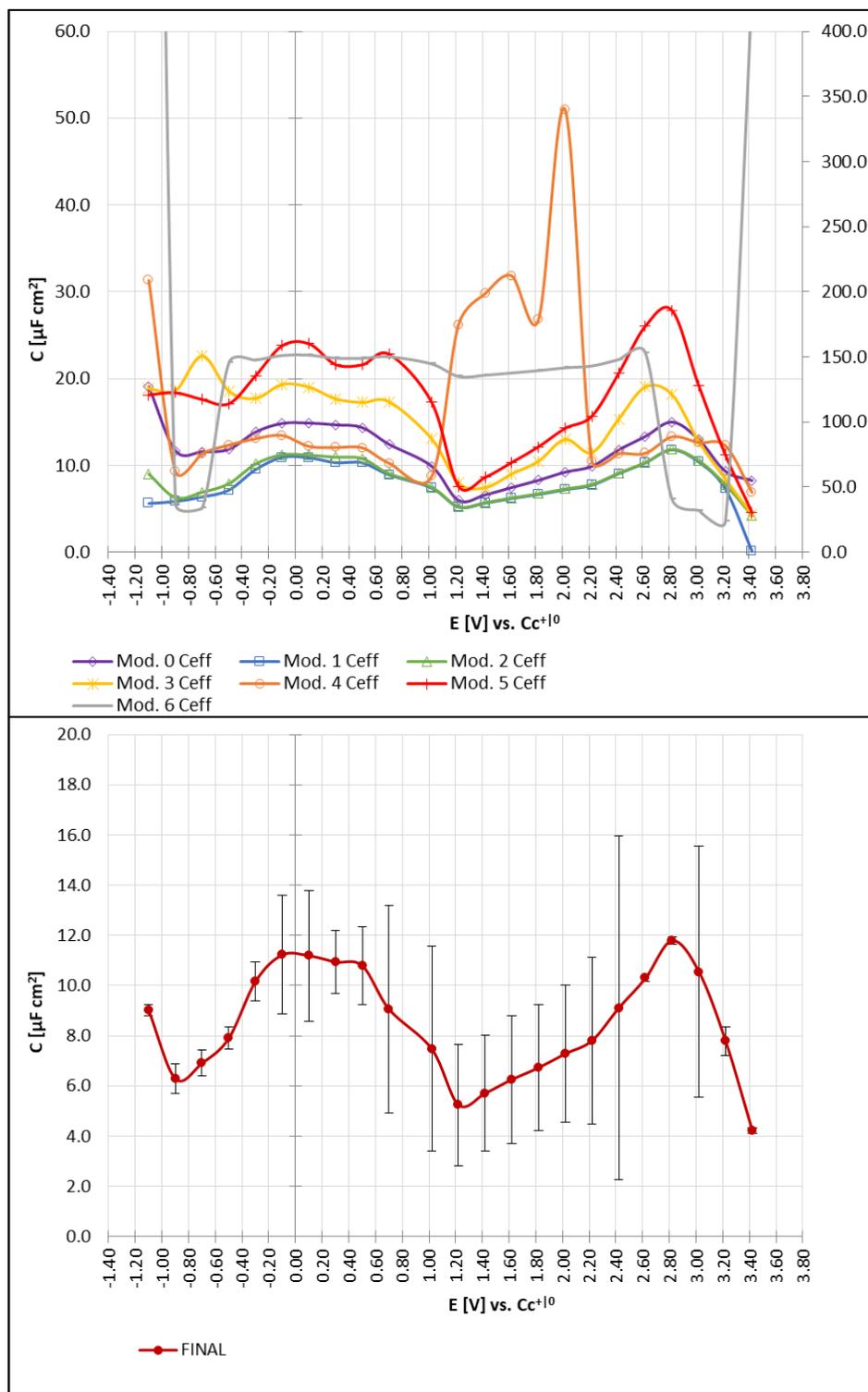


Figura 46. Arriba: curvas de capacitancias calculadas con todos los modelos. Abajo: curva de capacitancia del modelo 2 (modelo óptimo para la interfase $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2] | \text{CG}$).

V.7 Determinación de la capacitancia en los RTILs.

Los mejores resultados para describir la doble capa eléctrica usando electrodos de oro mediante el primer método, se obtuvieron a una frecuencia fija de 10^3 Hz. Los datos obtenidos por fueron ajustados al modelo 2, como muestra la Figura 47. En ésta primera metodología se presentó el fenómeno de histéresis entre la obtención de un registro y otro, por lo que sólo se muestran los mejores resultados correspondientes a las interfases con Au. Todas las curvas de capacitancia mostradas son cortadas en los valores de sus dominios de electroactividad.

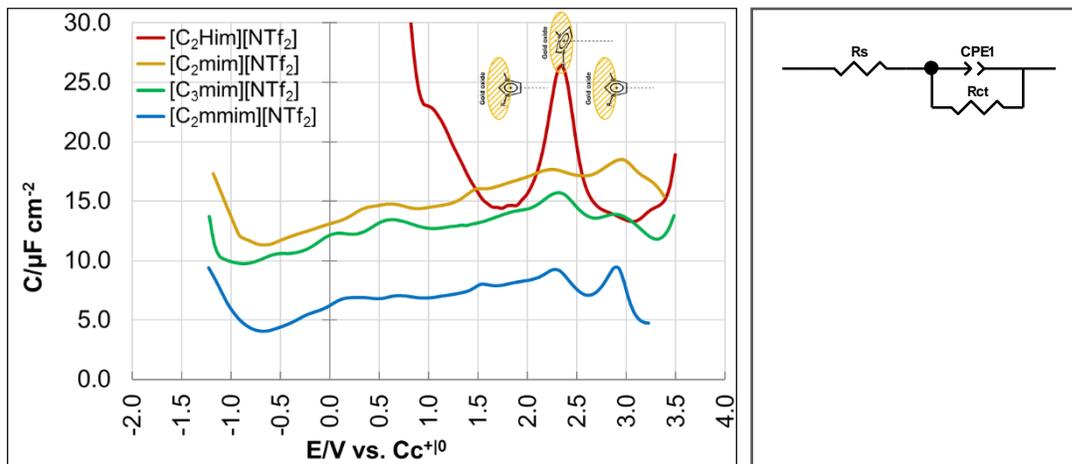


Figura 47. Curvas de capacitancia usando un ET de Au, obtenidas por la primera metodología, ajustando al modelo 2 (derecha) y con frecuencia de 10^3 Hz.

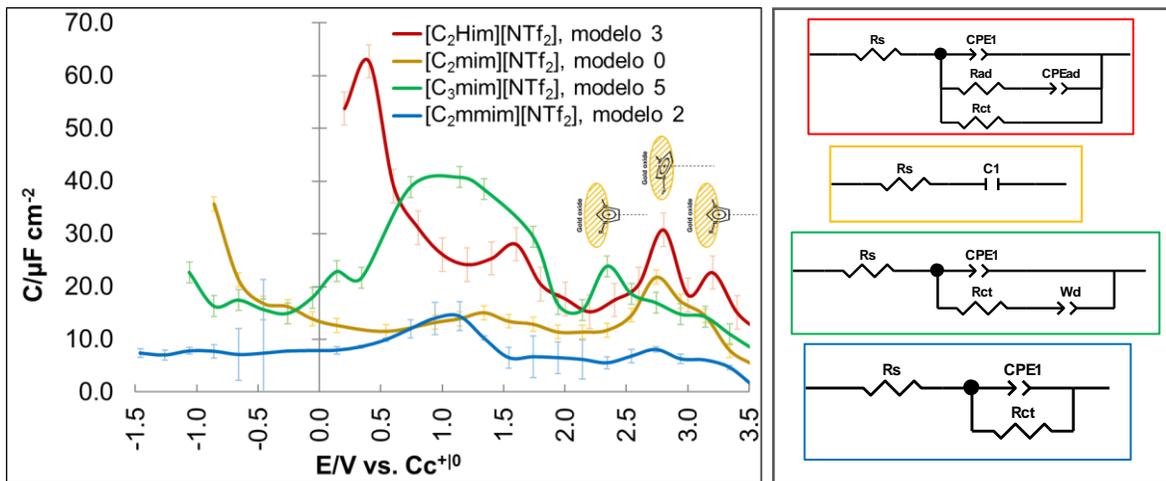


Figura 48. Izquierda: Curvas de capacitancia usando una ET de Au obtenida por la segunda metodología. Derecha: Modelos con mejores ajustes para cada LI señalado con el color asignado en la gráfica.

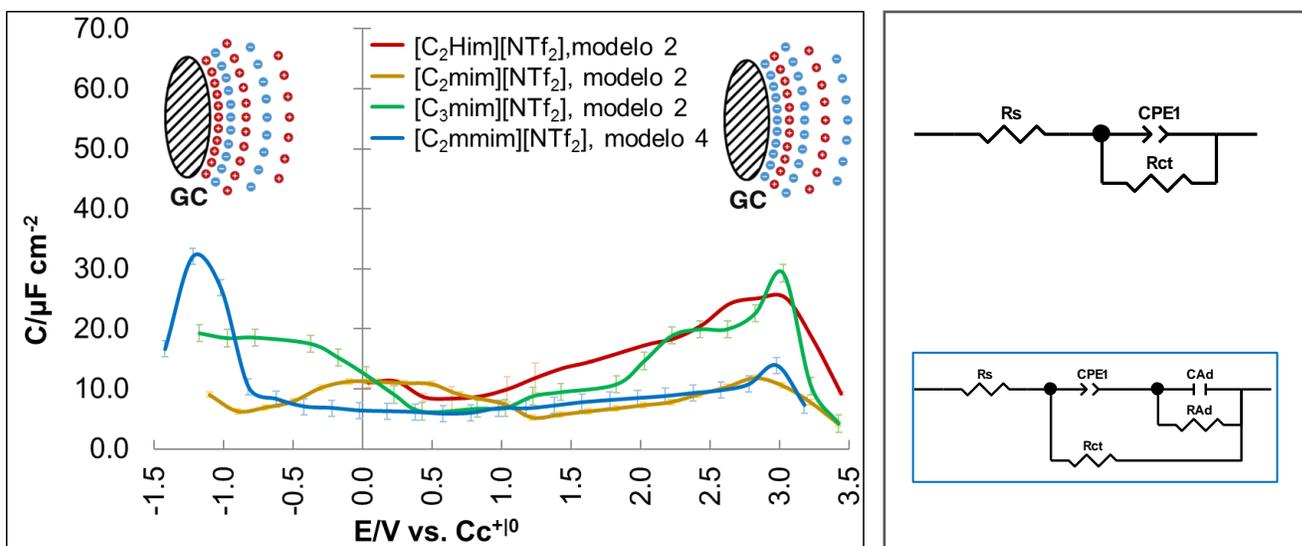


Figura 49. Izquierda: Curva de capacitancia usando un ET de GC obtenida por el segundo método. Derecha: Modelos con mejores ajustes enmarcados con los colores asignados a los LI en la gráfica.

La Figura 47 y la Figura 48 presentan una forma con varios máximos y muestran tendencias similares respecto a la capacitancia efectiva calculada, a pesar de que los modelos utilizados en ambos métodos sean diferentes, para la Figura 47 es: $[C_2\text{Him}][\text{NTF}_2] > [C_2\text{mim}][\text{NTF}_2] > [C_3\text{mim}][\text{NTF}_2] > [C_2\text{mmim}][\text{NTF}_2]$; mientras que para la Figura 48 es: $[C_2\text{Him}][\text{NTF}_2] > [C_3\text{mim}][\text{NTF}_2] > [C_2\text{mim}][\text{NTF}_2] > [C_2\text{mmim}][\text{NTF}_2]$.

La Figura 49 muestra valores de capacitancia menores a los obtenidos con electrodos de oro, esto indica una menor interacción entre los líquidos iónicos y el electrodo de trabajo de carbón vítreo, además se observan máximos sólo a potenciales cercanos a las barreras electroquímicas. Tres líquidos iónicos se ajustan al modelo 2 y sólo uno al 4, la tendencia de la capacitancia fue: $[C_2\text{Him}][\text{NTF}_2] > [C_3\text{mim}][\text{NTF}_2] > [C_2\text{mim}][\text{NTF}_2] > [C_2\text{mmim}][\text{NTF}_2]$, que es la misma que en oro obtenida por el segundo método.

La capacitancia aumenta en todas las curvas al llegar a las barreras, debido a que el catión o el anión son poco a poco adsorbidos para su reducción u oxidación respectivamente y al ir disminuyendo la distancia entre ellos y el electrodo de trabajo, aumenta la capacitancia. Está adsorción se debe a la interacción de la carga positiva del catión y el electrodo cargado negativamente.

Los demás máximos presentes en las curvas de capacitancia de oro, pueden deberse a una adsorción diferente del catión, debida a la interacción de los orbitales π del anillo con los orbitales "d" del oro. En estas condiciones, el anillo iría cambiando su orientación con forme el potencial también lo hace. Este cambio de orientación causa la aparición de varios picos que corresponden a máximos de capacitancia en los que el anillo imidazolio se encuentre paralelo al electrodo de trabajo. Los mínimos de capacitancia se deberían entonces a situaciones en la que

el anillo imidazolio se encuentra perpendicular a la superficie del electrodo, (Figura 47, Figura 48 y Figura 50)^[21-23]. Una forma de corroborar esta hipótesis, es con la curva de GC (Figura 49) donde no se observan interacciones del anillo imidazolio con el electrodo, por carecer de orbitales d disponibles y esto provoca la ausencia de otros máximos.

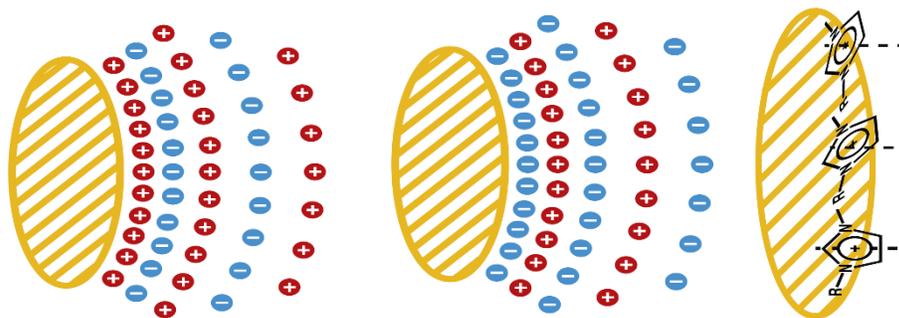


Figura 50. Izquierda: Arreglo de capas de carga en la interfase del electrodo cargado negativamente. Centro: Arreglo de capas de carga en la interfase del electrodo cargado positivamente. Derecha: Cambio de orientación del anillo Imidazolio con respecto a la superficie del ET.

La tendencia observada en las curvas de capacitancia ($[C_2\text{Him}][\text{NTF}_2] > [C_3\text{mim}][\text{NTF}_2] > [C_2\text{mim}][\text{NTF}_2] > [C_2\text{mmim}][\text{NTF}_2]$) es inversa a la encontrada para la amplitud de las barreras anódica y catódica ($[C_2\text{mmim}][\text{NTF}_2] > [C_2\text{mim}][\text{NTF}_2] = [C_3\text{mim}][\text{NTF}_2] > [C_2\text{Him}][\text{NTF}_2]$). Toda vez que las barreras se deben, en principio, a la oxidación y reducción de los componentes del LI, pareciera que la amplitud de la barrera anódica y catódica en realidad depende de la facilidad con la que el catión y anión puedan absorberse en el ET.

Un anillo imidazolio menos sustituido está menos impedido para ser absorbido y puede formar capas más estables de cargas intercaladas, por lo tanto aumenta la capacitancia. Un catión más sustituido o de cadena alquílica más grande, dificulta su adsorción y la del anión, por lo tanto, presentará menor capacitancia, y será más difícil que se puedan formar capas de cargas (Figura 50). Esta explicación es congruente con la tendencia encontrada en las curvas.

Con base lo anterior no se esperaría el máximo en $[C_3\text{mim}][\text{NTF}_2]$ al usar electrodos de oro; sin embargo, es posible que bajo el tiempo de duración del experimento, el líquido iónico pudo haber llegado a formar estructuras similares a las micelas potenciando la capacitancia de la doble capa y presentar ese máximo anormal, con respecto a matrices iónicas convencionales, donde se presenta regularidad a largo alcance de cationes y aniones ^[34].

En todos los modelos óptimos, aparecen una resistencia que representa a la resistencia del medio (R_s) y otra que es la resistencia a la transferencia de carga

(R_{CT}), R_s tiene valores entre 400 a 1000 Ω y R_{CT} tiene valores muy grandes alrededor de 10000 Ω . Para el parámetro "n" del CPE se obtuvieron valores entre 0.85 a 0.95, lo que indica que la doble capa eléctrica de estos sistemas es parecida a un capacitor ideal tanto con GC como con Au.

En cuanto a los modelos que mejor ajustaron las interfases con GC, los líquidos iónicos [C₂Him][NTF₂], [C₂mim][NTF₂], [C₃mim][NTF₂] fueron los que mejor ajustaron al modelo 2, lo que indica que el sistema carece de un elemento asociado a una adsorción, que es congruente por lo explicado en párrafos anteriores. Mientras que el [C₂mmim][NTF₂] fue ajustado al modelo 4 y al modelo 2. Se eligió finalmente el uso del modelo 4 por tener menores incertidumbres y a que los valores obtenidos para los elementos de R_{Ad} y C_{Ad} son despreciables comparados con los de R_{CT} y C_{CPE} .

Para las interfases con Au, en general todos los modelos ajustan a capacitores no ideales. Los resultados de las curvas de capacitancia del líquido iónico [C₂Him][NTF₂] fueron ajustados al modelo 3. Este es el único líquido iónico que presenta un elemento de adsorción, y se presupone que su doble capa está integrada por óxidos depositados o iones adsorbidos, posteriormente un arreglo de cargas con una interacción que no sería directamente con la superficie del electrodo. Los resultados del líquido iónico [C₂mim][NTF₂] se ajustaron al modelo 0, asociado a un capacitor ideal. Esto puede deberse a que sus sustituyentes son del tamaño adecuado para no favorecer la adsorción ni tampoco interferir con el arreglo de multicapas de carga, haciéndolo ideal. La interfase de [C₂mmim][NTF₂] se ajusta al modelo 2 conformado por la resistencia de la disolución, la doble capa eléctrica (siendo un capacitor no ideal) y una resistencia a la transferencia de carga. El líquido iónico [C₃mim][NTF₂] concuerda con el modelo 5 que posee un elemento de difusión.

VI. CONCLUSIONES Y EXPECTATIVAS.

VI.1 Conclusiones.

Se comprobó que los electrodos de referencia contruidos funcionan en líquidos iónicos pues no presentaron una deriva considerable en su potencial de electrodo.

Las ventanas electroactivas que se encontraron para al usar electrodos de oro en los RTIL fueron: 4.9 V para [C₂mim][NTF₂], 4.9 V para [C₃mim][NTF₂], 5.1 V para [C₂mmim][NTF₂] y 3.5 V para [C₂Him][NTF₂]. Al usar electrodos de trabajo de platino se encontró que: 4.2 V para [C₂mim][NTF₂], 4.4 V para [C₃mim][NTF₂], 4.4 V para [C₂mmim][NTF₂] y 3.3 V para [C₂Him][NTF₂]. Por último, con electrodos de GC se encontró que: 4.5 V para [C₂mim][NTF₂], 4.5 V para [C₃mim][NTF₂], 4.6 V para [C₂mmim][NTF₂] y 4.4 V para [C₂Him][NTF₂].

La frecuencia óptima a la que el fenómeno de capacitancia se expresa fue a 10³Hz utilizando el primer método para obtener las curvas de capacitancia diferencial.

La tendencia de las curvas de capacitancia, en cuanto a una interfase más capacitiva y por lo tanto con mayor absorción fue: [C₂Him][NTF₂] > [C₃mim][NTF₂] > [C₂mim][NTF₂] > [C₂mmim][NTF₂], resultando inversa a la encontrada para la amplitud de las barreras anódica y catódica [C₂mmim][NTF₂] > [C₂mim][NTF₂] = [C₃mim][NTF₂] > [C₂Him][NTF₂]. Lo que indicaría que la amplitud de la barrera anódica y catódica depende de la facilidad con la que el catión y anión puedan absorberse en el ET.

La aparición de varios máximos y mínimos en las curvas de capacitancia, con base en la literatura, son atribuidos a las diferentes orientaciones que el anillo imidazolio presentaría con respecto a la superficie del electrodo dependiendo del potencial del ET, aconteciendo los máximos de capacitancia al estar el anillo paralelo a la superficie y los mínimos con el anillo perpendicular a la superficie, maximizando y minimizando la capacitancia respectivamente.

Las interfases con carbón vítreo en su mayoría son caracterizadas por una resistencia de disolución acoplada a un elemento de fase constante, mientras que las interfases con Au además de presentar este mismo sistema se les suman elementos como la R_{CT} asociada a la corriente farádica y un elemento de difusión o de Warburg.

VI.2 Expectativas.

Se necesitan realizar más estudios en las interfases de metal|RTIL por técnicas no electroquímicas, a fin de dilucidar su naturaleza.

Más modelos pueden ser propuestos a fin de lograr un mejor ajuste que los conseguidos aquí.

VII. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Bard, A., Faulkner, L. (2001). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Estados Unidos de América: John Wiley & Sons.
- [2] Baeza, A. & García, A. (2015). Principios de electroquímica analítica (4ª ed.) (Manuscrito no publicado). México.
- [3] Izutsu, K. (2002). *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. Alemania: Wiley-VCH.
- [4] Ohno, H. (2005). *Electrochemical aspects of Ionic Liquids*. Estados Unidos de América: John Wiley & Sons.
- [5] Welton, T. (1999). Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.*, 99, 2071-2083.
- [6] Liu, X., Wang, Y., Li, S., Yan, T. (2015). Effects of anion on the electric double layer of imidazolium-based ionic liquids on graphite electrode by molecular dynamics simulation. *Electrochimica Acta*, 184, 164-170.
- [7] Hayyan, M., Mjalli, M., AlNashef, I., Mei, T. (2013). Investigating the electrochemical Windows of ionic liquids. *Journal of Engineering Chemistry*, 19, 106-112.
- [8] Zoski, C. (2006). *Handbook of Electrochemistry*. Países Bajos: Elsevier.
- [9] Skoog, D., Holler, F., Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental*. México: CENGAGE Learning.
- [10] Moganty, S., Baltus, R., Roy, D. (2009). Electrochemical windows and impedance characteristics of [Bmim⁺] [BF₄⁻] and [Bdmim⁺] [BF₄⁻] ionic liquids at the surfaces of Au, Pt, Ta and glassy carbon electrodes. *Chemical Physics Letters*, 483, 90-94.
- [11] Zhang, S., Zhang, Q., Zhang, Y., Chen, Z., Watanabe, M., Deng, Y. (2016). Beyond solvents and electrolytes: Ionic liquids based advanced functional materials. *Progress in Materials Science*, 77, 80-124.
- [12] Suarez, P., Selbach, V., Dullius, J., Einloft, S., Piatnicki C., Azambuja, D., Souza, R. Dupont, J. (1997). *Electrochimica Acta*, 42(16), 2533-2535.
- [13] Aswathy, J. Gawel, Z., Vibin, T., Radhakrishnan, N., Padmanabhan, A., Suresh, M. (2016). Paramagnetic ionic liquids for advanced applications: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 218, 319-331.
- [14] Pieczynska, A., Ofiarska, A., Fiszka, A., Bialk, A., Stepnowski, P., Stolte, S., Siedlecka, E. (2015). A comparative study of electrochemical degradation of

imidazolium and pyridinium ionic liquids: A reaction pathway and ecotoxicity evaluation. *Separation and Purification Technology*, 156, 522-534.

[15] Kadokawa, J. (2013). *Ionic Liquids – New Aspects for the future*. Croacia: InTech.

[16] Buzzeo, M., Evans, R., Compton, R. (2004). Non- Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry- A Review. *Chem. Phys. Chem.*, 5, 1106-1120.

[17] Barrosse, L., Bond, A. Compton, R., O'Mahony, A., Rogers, E., Silvester, D. (2010). Voltammetry in Room Temperature Ionic Liquids: Comparisons and Contrasts with Conventional Electrochemical Solvents. *Chem. Asian Journal*. 2010, 5, 202-230.

[18] García, A., Aguilar, J. (2015). Analysis of water in room temperature ionic liquids by linear sweep, differential pulse and square wave cathodic stripping voltammetries. *Electrochimica Acta*, 182, 238-246.

[19] Xiao, L., Johnson, K. (2003). Electrochemistry of 1-Butyl-3-methyl-1H-imidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid. *Journal of The Electrochemical Society*, 150, E307-E311.

[20] Alam, M., Islam, M., Okajima, T., Ohkasa, T. (2008). Capacitance Measurements in a Series of Room-Temperature Ionic Liquids at Glassy Carbon and Gold Electrode Interfaces. *J. Phys. Chem.*, 112, 16600-16608.

[21] Lockett, V., Sedev, R., Ralston, J. (2008). Differential Capacitance of the Electrical Double Layer in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Influence of Potential, Cation Size, and Temperature. *J. Phys. Chem. C*, 112, 7486-7495.

[22] Baldelli, S. (2008) Surface Structure at the Ionic Liquid-Electrified Metal Interface. *Accounts of chemical research*, 41 (3), 421-431.

[23] Lockett, V., Horne, M., Sedev, R., Rodopoulos, T., Ralston, J. (2010). Differential capacitance of the double layer at the electrode/ionic liquids interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 12499-12512.

[24] Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X., Zhang, X. (2006). Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. *J. Phys. Chem.*, 35(4),1475-1517.

[25] Zhang, S., Lu, X, Zhou, Q., Li, X., Zhang, X., Li, S. (2009). *Ionic Liquids Physicochemical Properties*. Países Bajos: Elsevier.

[26] Orazem, M., Tribollet, B. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Canada: John Wiley & Sons.

[27] Lasia, A. (2014). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Estados Unidos: Springer.

- [28] Su, Y., Yan, J., Li, M., Zhang, M., Mao, B. (2013). Electric double layer of Au(100)/Imidazolium-based Ionic Liquids Interface: Effect of Cation Size. *Journal of Physical Chemistry C*, 117, 205-212.
- [29] Silva F., Gomes, C., Figueiredo, M., Costa, R., Martins, A., Pereira, C. (2008). The electrical double layer at the [BMIM][PF6] ionic liquid/electrode interface- Effect of temperature on the differential capacitance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 622, 153-160.
- [30] Aliaga, C., Santos, C., Baldelli, S. (2007). Surface chemistry of room-temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 3683-3700.
- [31] Jovic, V., Jovic, B. (2003). EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions, Part I: Ag(111) in 0.01 M NaCl. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 541, 1-11.
- [32] Meyer, V. (2007). Measurement uncertainty. *Journal of Chromatography A*, 1158, 15-24.
- [33] García-Mendoza A., Aguilar J.C. (2015). Construction and evaluation of reference electrodes for imidazolium-based ionic liquids. An analytical description, 66th Annual ISE Meeting.
- [34] Leclercq, L., Schmitzer, A. (2009). Supramolecular effects involving the incorporation of guest substrates in imidazolium ionic liquid networks: Recent advances and future developments. *Supramolecular Chemistry*, 21, 245-263.
- [35] Ma, W., Ying, Y., Quin, L., Long, Y. (2013) Investigating electron-transfer processes using a biomimetic hybrid bilayer membrane system. *Nature Protocol*, 8(3), 439-450.
- [36] Miller, J., Miller, J., (2011). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. England: Pearson education limited.

VIII. ANEXOS.

VIII.1 Anexo A.

Este trabajo fue presentado como un poster en: 67th Annual Meeting of the ISE.



67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

21-26 August, 2016
The Hague, The Netherlands

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that **Arturo García-Mendoza** participated with the **Poster** presentation
entitled
**Electrochemical study of interfaces between electrical conductors and imidazolium-
based ionic liquids.**
at the 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry on
21-26 August, 2016 in The Hague, The Netherlands.
(Co-Authors: *Carlos M. Bermejo-Gerardo, Julio C. Aguilar*)



A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'MKoper'.

Kind regards,
Marc Koper

*Conference co-chair 67th Annual Meeting
of the International Society of Electrochemistry*

Electrochemical study of interfaces between electrical conductors and imidazolium-based ionic liquids

Arturo García-Mendoza, Carlos M. Bermejo-Gerardo, Julio C. Aguilar*
 Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM
 Ciudad Universitaria, 04510, Mexico. D.F.
 arturogm@unam.mx, bermejogcm@gmail.com, * julioaca@unam.mx



Universidad Nacional Autónoma de México

s20-004

Introduction and Aim of the Work

Room temperature ionic liquids (RTILs) are one of the main alternatives to the conventionally used molecular solvents for electrochemical applications such as energy conversion, energy storage devices, electrosynthesis and electroanalysis. Whenever they could be used it is necessary to characterize the concomitant interfaces between the RTILs and electrical conductors in terms of the faradaic and capacitive processes that take place on them since these phenomena could limit their use for a specific task.

The aim of this work is to characterize the interface between electrical conductors and imidazolium-based bis(trifluoromethanesulfonyl)imide RTILs by Cyclic Voltammetry (CV) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in order to shed light on the possible specific adsorption of chemical species and to explain the anomalous behavior of the potential value at the anodic barrier observed in some cases. The interfaces under study are listed in Table 1 where the common anion for the RTILs is [NTf₂]⁻.

RTILs	Cation
[C ₂ mim][NTf ₂]	1-ethyl-3-methylimidazolium
[C ₃ mim][NTf ₂]	1-propyl-3-methylimidazolium
[C ₂ mmim][NTf ₂]	1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium
[C ₂ Him][NTf ₂]	1-ethylimidazolium

Experimental

RTILs were dried for 24 hours at 90 °C in an oven. The remaining water content was determined by electrochemical methods [1]. Au and GC electrodes were polished with 0.3 and 0.05 μm alumina prior to their use. Electrochemical measurements were carried out in a three electrode cell using WE: Au or GC, AE: Pt and RE: Ag|AgCl_(sat) [2]. A flow of N₂ was applied before and during the experiment.

Electrochemical windows for each RTIL were determined by CV using GC or Au as the electrical conductors (WE). EIS measurements followed, using two different approaches [3,4]. In the first one (App1), frequencies were scanned from 10⁻¹ up to 10⁶ Hz at fixed potential values, starting from the Open Circuit Potential (OCP) and increasing 0.2 V at a time towards the anodic barrier. The same procedure was performed for the cathodic domain. The C_{diff} was evaluated fitting the experimental results to 7 different equivalent circuits shown in Figure 2. In the second one (App2), a scanning of potentials values was done under a fixed frequency value (10⁴, 10³ or 10² Hz) with increments of potential of 0.05 V, starting from the OCP towards the electrochemical barriers. The C_{diff} was evaluated from the imaginary part of the spectra.

Results and Discussion - Electrochemical Windows

There is an anomalous shift of the potential value by CV of the anodic barrier, although this process is associated at the electrochemical oxidation of the same anion (Figure 1). In Au electrodes this phenomenon is related to the formation of a gold oxide layer.

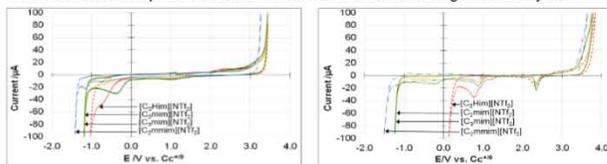


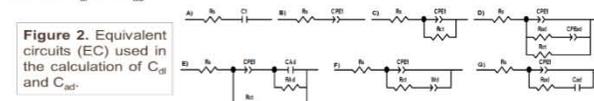
Figure 1. Electrochemical windows of the RTILs used. CV was carried out at a 3 mm GC electrode (left) and a 2 mm Au electrode (right) at a scan rate of 0.1 V s⁻¹. IR compensation at the 95% level was used.

Cathodic barriers are related to the typical reduction of cations in the following order: [C₂Him][NTf₂]⁺ < [C₂mim][NTf₂]⁺ < [C₃mim][NTf₂]⁺ < [C₂mmim][NTf₂]⁺.



Results and Discussion - Capacitance curves

The complete equations for the real and imaginary impedances of all the equivalent circuits evaluated in this work (Figure 2) were developed in order to correctly calculate both the C_{dl} and C_{ad}.



The spectra resulting from experiments using method App1 were fitted to these equivalent circuit models (EC) using the software Z-View 2.7. The errors for each point were evaluated by propagation of uncertainty of the standard deviations of the adjustable parameters in the models (Figure 3).

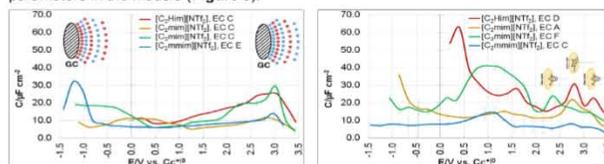


Figure 3. Capacitance dependence of the EDL and specific adsorption at the interface as a function of the potential electrode using GC (left) and Au (right) in the RTILs.

Maximum values of capacitance are observed for the interface Au-RTIL at anodic potential values near 2.8 V vs. Cc¹⁰, associated to cation adsorption by π interaction of the imidazolium ring with the metal [5]. These maxima are not equally found using GC electrodes. The same tendency is seen when a single frequency value of 10³ Hz is applied in a potential scan using the equivalent circuit B as an approximation. (Figure 4).

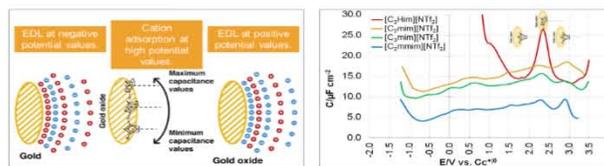


Figure 4. Possible EDL arrangement for Au - RTIL interfaces at several potential values (left). Capacitance variation (extracted from the Z_{im} scan potential) as a function of the potential of Au electrode in the RTILs (right).

Conclusions

- The capacitance maxima at anodic potential values are consistent with the potential shift in the anodic barriers for every RTIL. These capacitance maxima are attributed to an important C_{ad} contribution according to the best fitted models.
- Oxide formation is observed on pristine electrodes of Au or Pt.
- The potential shift for the anodic barrier on Au electrodes is due to the formation of AuO and Au₂O₃, and possibly to the adsorption of the different imidazolium cations on these oxides, the cation [C₂Him]⁺ showing the stronger interaction.
- It can be suggested that the oxidation of [C₂mmim][NTf₂] using GC electrodes occurs at lower potentials due to the weaker supramolecular interactions between the ions of this RTIL [6].

References
 (1) Garcia-Mendoza, A.; Aguilar, J. C. *Electrochim. Acta.* **2015**, *152*, 238–246
 (2) Garcia-Mendoza, A.; Aguilar, J. C. *66th Annual Meeting of the ISE*, Taipei, TW, Oct. 6, 2015.
 (3) Lockett, V. et. al. *J. Phys. Chem. C*, **2006**, *112* (15), 7486–7495.
 (4) Alam, M. et al.; Islam, M. M.; Okajima, T. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112* (42), 16600–16608.
 (5) Sakdell, S. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (3), 421–431.
 (6) Leclercq, L.; Schmitzer, A. R. *Supramol. Chem.* **2009**, *21*, 245–263.

Acknowledgments
 The authors acknowledge financial support by CONACyT/UNAM (PAP-PT-UNAM project IN223615) and PAF-FOURAM 5006-5031

