



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE ELECTRODOS DE REFERENCIA VERDADEROS PARA SU USO EN EL LÍQUIDO IÓNICO BIS(TRIFLUOROMETILSULFONIL)IMIDA DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JORGE RUVALCABA JUÁREZ

DR. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, MARZO DE 2023



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.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS

DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS DE  
REFERENCIA VERDADEROS PARA SU USO EN EL LÍQUIDO IÓNICO  
BIS(TRIFLUOROMETILSULFONIL)IMIDA DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO

**T E S I S**  
**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

**P R E S E N T A**

Q. JORGE RUVALCABA JUÁREZ



Ciudad de México, 2023

Esta tesis fue revisada y aprobada por los siguientes sinodales:

Dr. Alberto Rojas Hernández  
Presidente.

Dr. Pedro Roquero Tejeda  
Vocal.

Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe  
Vocal.

Dra. Norma Rodríguez Laguna  
Vocal.

Dr. Julio César Aguilar Cordero  
Secretario.

## **Agradecimientos.**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado vía la beca con CVU 1099976.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica con clave UNAM-PAPIIT IA202122.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores (FES) Cuautitlán.

Al Dr. Julio César Aguilar Cordero, por el préstamo de la balanza analítica, el suministro del agua desionizada, así como de reactivos clave para el desarrollo de este proyecto.

A la Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez por la donación del líquido iónico clave en este proyecto.

Al M. en C. Pablo Hernández Matamoros por su valiosa ayuda en las mediciones realizadas por espectroscopía de absorción atómica de flama.

Al Dr. Alejandro Baeza Reyes por abrirme nuevamente las puertas de su laboratorio para realizar algunos de los experimentos de este trabajo.

Al Dr. Arturo de Jesús García Mendoza, por formarme como Maestro y como Docente, por la orientación y ayuda que me brindó para la realización de esta tesis, por su apoyo y amistad que me permitieron aprender mucho más de lo estudiado en este proyecto.

*A mis padres y a mi hermana.*

*A mis amigos, y a Diego.*

# Índice

Agradecimientos.....	ii
Índice.....	iv
Lista de símbolos y acrónimos.....	viii
Lista de figuras.....	xiii
Lista de tablas.....	xiii
Resumen.....	xxii
Abstract.....	xxiii
Introducción general.....	1
Hipótesis.....	9
Objetivo general.....	10
Objetivos particulares.....	10
Capítulo 1. Plata.....	11
1.1. Metodología.....	11
1.1.1. Reactivos.....	11
1.1.2. Equipos e instrumentos.....	12
1.1.3. Construcción de electrodos de referencia.....	13
1.1.4. Mediciones electroquímicas por CV.....	14
1.1.5. Determinación del OCP en disoluciones.....	15
1.1.6. Determinación electroquímica de plata total soluble en [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ].....	15
1.1.7. Caracterización de las interfases por impedancia electroquímica.....	16
1.1.8. Elucidación del número de electrones intercambiados por cronopotenciometría.....	16
1.2. Resultados y discusión.....	18
1.2.1. Preparación de las interfases Ag <sup>0</sup>  AgCl <sub>(s)</sub> .....	18

1.2.2. Ensayos potenciométricos en RTIL .....	20
1.2.3. Titulaciones potenciométricas. ....	23
1.2.4. Determinación total de plata soluble en [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]. ....	32
1.2.5. Recopilación de las constantes de equilibrio estimadas del polisistema [AgCl <sub>n</sub> ] <sup>1-n</sup> /Ag <sup>0</sup> en [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]. ....	35
1.2.6. Descripción del sistema AgCl <sub>(s)</sub> /[AgCl <sub>n</sub> ] <sup>1-n</sup> en [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]. ....	37
1.2.7. Evaluación de RE para su uso en [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]. ....	41
1.2.8. Comportamiento electroquímico de [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup> en [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] .....	44
1.2.9. Estudio de las interfases entre conductores electrónicos y electródicos a través de espectroscopía de impedancia electroquímica. ....	51
1.2.9.1. Espectros de impedancia .....	52
1.2.9.2. Circuitos equivalentes. ....	55
1.2.10. Estudios cronopotenciométricos. ....	60
1.2.10.1. Medio acuoso. ....	61
1.2.10.1.1. Voltamperometría cíclica. ....	61
1.2.10.1.2. Cronoamperometría. ....	63
1.2.10.1.3. Cronopotenciometría. ....	64
1.2.10.2. Medio no acuoso. ....	66
1.2.10.2.1. Voltamperometría cíclica. ....	66
1.2.10.2.2. Cronoamperometría. ....	68
1.2.10.2.3. Cronopotenciometría. ....	69
1.3. Conclusiones parciales. ....	71
Capitulo 2. Cobre. ....	73
2.1. Metodología. ....	73
2.1.1. Reactivos. ....	73
2.1.2. Equipos e instrumentos. ....	74
2.1.3. Construcción de electrodos de referencia. ....	75
2.1.4. Mediciones electroquímicas por CV. ....	76

2.1.5. Determinación de la concentración de disoluciones de $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ por absorción atómica de flama. ....	77
2.1.6. Determinación del OCP en disoluciones. ....	79
2.1.7. Caracterización de las interfases por impedancia electroquímica.....	79
2.1.8. Elucidación del número de electrones intercambiados por cronopotenciometría.....	80
2.2. Resultados y discusión.....	81
2.2.1. Cuantificación de cobre(II) por absorción atómica de flama en medio acuoso. ....	81
2.2.2. Ensayos potenciométricos en RTIL. ....	83
2.2.3. Elucidación del número de electrones intercambiados en el sistema de $\text{Cu}(\text{II})$ . ....	86
2.2.3.1. Medio acuoso. ....	86
2.2.3.1.1. Voltamperometría cíclica. ....	86
2.2.3.1.2. Cronoamperometría. ....	87
2.2.3.1.3. Cronopotenciometría.....	88
2.2.3.2. Medio no acuoso. ....	89
2.2.3.2.1. Voltamperometría cíclica. ....	89
2.2.3.2.2. Cronoamperometría. ....	91
2.2.3.2.3. Cronopotenciometría.....	91
2.2.4. Estimación de la solubilidad total de cobre(II) en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . ....	93
2.2.5. Evaluación de los RE construidos en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .....	96
2.2.6. Parámetros electroquímicos del par $\text{C}_c^{+/0}$ .....	99
2.2.7. Estudio de las interfases entre conductores electrónicos y electródicos a través de espectroscopía de impedancia electroquímica.....	101
2.2.7.1. Espectros de impedancia.....	101
2.2.7.2. Circuitos equivalentes. ....	103
2.3. Conclusiones parciales.....	105
Capítulo 3. Coeficientes de transferencia. ....	107

3.1 Estimación de los coeficientes de transferencia.....	108
3.2. Conclusiones parciales.....	113
4. Conclusiones generales.....	114
5. Perspectivas.....	115
6. Referencias.....	116
7. Glosario.....	125
8. Anexos.....	127
8.1. Anexo A.....	127
8.2. Anexo B.....	128
8.3. Anexo C.....	129

## Lista de símbolos y acrónimos.

En el presente trabajo se utilizan unidades del Sistema Internacional de Unidades, SI, para expresar distintas magnitudes.

Los acrónimos aparecen en idioma inglés, debido a la difusión y presencia que este tiene en el contexto científico.

A continuación, se presentan los símbolos utilizados.

Símbolo	Significado	Unidades
$A$	Área geométrica del electrodo	$\text{cm}^2$
$b$	Ordenada al origen de una regresión lineal	
$C$	Capacitancia	F
$C_{ad}$	Capacitancia de adsorción	$\mu\text{F}$
$C_{dl}$	Capacitancia de la doble capa eléctrica	$\mu\text{F}$
$C_{std}$	Concentración analítica del estándar añadido	$\text{mol L}^{-1}$
$C_i$	Concentración analítica de la $i$ -ésima especie	$\text{mol L}^{-1}$
$CPE$	Elemento de fase constante	
$D_O$	Coefficiente de difusión del oxidante	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$D_R$	Coefficiente de difusión del reductor	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$E$	Potencial de un electrodo versus un electrodo de referencia	V
$E^{\circ}_{O/R}$	Potencial formal de un par redox oxidante – reductor	V
$E^{\circ}_{O/R}$	Potencial estándar del par redox oxidante – reductor	V
$E_{1/2}$	Potencial de media onda	V
$E_{\tau/4}$	Potencial de $\tau$ cuartos	V
$E_i$	Potencial de pulso durante una técnica impulsional	V
$E_{im}$	Potencial de imposición de pulso para técnicas de impedancia	V
$E_p$	Potencial de pico	V
$E_{p,a}$	Potencial de pico anódico	V
$E_{p,c}$	Potencial de pico catódico	V
$E_{RE}$	Potencial debido a la semicelda del electrodo de referencia	V

$f$	Frecuencia	Hz
$F$	Constante de Faraday (96485.33 C mol <sup>-1</sup> )	C mol <sup>-1</sup>
$i$	Intensidad de corriente	A
$I$	Fuerza iónica del medio de reacción	mol L <sup>-1</sup>
$I$	Carga +1 de un integrante de un par redox en su forma generalizada	
$II$	Carga +2 de un integrante de un par redox en su forma generalizada	
$[i]$	Concentración molar efectiva de la $i$ -ésima especie	
$I_b$	Valor de la intensidad de corriente en una serie de pulsos durante el barrido de regreso en voltamperometría de onda cuadrada	A
$i_{barrier}$	Intensidad de corriente de electrólisis observada en la barrera	A
$I_f$	Valor de la intensidad de corriente en una serie de pulsos durante el barrido de ida en voltamperometría de onda cuadrada.	A
$i_p$	Intensidad de corriente de pico	A
$i_{p,a}$	Intensidad de corriente de pico anódico	A
$i_{p,c}$	Intensidad de corriente de pico catódico	A
$k^0$	Constante estándar heterogénea de transferencia de electrones	cm s <sup>-1</sup>
$K_{sp}$	Constante aparente del producto de solubilidad iónico	
$M$	Masa molar	g mol <sup>-1</sup>
$m$	Pendiente de una regresión lineal	
$n$	Coefficiente exponencial del CPE asociado a la capacitancia de la doble capa eléctrica	
$n$	Número de partículas intercambiadas en un equilibrio químico	
$n_i$	Cantidad de sustancia de la $i$ -ésima especie	mol
$p$	Pureza	
$pK_r(R/O)_{(H_2O)}$	Cologaritmo de la constante oxidación del par redox en agua como disolvente	
$pK_r(R/O)_{(RTIL)}$	Cologaritmo de la constante de oxidación del par redox en líquido iónico como disolvente	

$pX$	Cologaritmo de la partícula X	
$r$	Coefficiente de Pearson	
$R$	Constante universal de los gases (8.314 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
$R$	Resistencia	Ω
$r^2$	Coefficiente de determinación en una correlación lineal	
$R_{ad}$	Resistencia de adsorción	Ω
$R_{CT}$	Resistencia de transferencia de carga	Ω
$R_s$	Resistencia entre los electrodos de trabajo y auxiliar en una disolución	Ω
$S_0$	Constante aparente del equilibrio de solubilidad intrínseca	mol L <sup>-1</sup>
$S_{max}$	Disolubilidad máxima de una especie química	mol L <sup>-1</sup>
$t$	Tiempo	s
$T$	Temperatura absoluta	K
$T$	Temperatura experimental	°C
$T_d$	Temperatura de descomposición	°C
$T_g$	Temperatura de transición vítrea	°C
$T_m$	Temperatura de fusión	°C
$t_{pol}$	Tiempo de polarización	s
$v$	Velocidad de barrido para técnicas de barrido de potencial	V s <sup>-1</sup>
$V_{agregado}$	Volumen agregado de una disolución estándar durante una operación analítica.	mL
$V_0$	Volumen inicial	mL
$W$	Impedancia de Warburg	Ω cm <sup>2</sup>
$Z^*$	Impedancia de transferencia electroquímica entre dos interfases	Ω
$ Z $	Módulo de la impedancia	Ω

---

Los símbolos griegos utilizados en este trabajo se presentan a continuación.

Símbolo	Significado	Unidades
$\beta_n$	Constante aparente de formación global para n partículas unidas al polirreceptor	
$\gamma_{i(H_2O)}$	Coefficiente de actividad de la i-ésima especie en agua como disolvente	
$\gamma_{i(RTIL)}$	Coefficiente de actividad de la i-ésima especie en IL como disolvente	
$\Gamma_{i(H_2O) \rightarrow (RTIL)}$	Coefficiente de transferencia de la i-ésima especie química, desde el agua hacia el líquido iónico a temperatura ambiente	
$\Delta I$	Diferencia de los valores de corrientes entre cada período durante un barrido en voltamperometría de onda cuadrada	A
$\varepsilon$	Fración de una especie química que queda sin reaccionar durante una operación analítica	mol L <sup>-1</sup>
$\eta$	Viscosidad	P
$\vartheta$	Ángulo de fase	grados
$\kappa$	Conductividad	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\mu_i^\circ$	Potencial químico estándar de la especie i	J mol <sup>-1</sup>
$\rho$	Densidad	g mL <sup>-1</sup>
$\tau$	Tiempo de transición	s
$\varphi_i$	Fración molar distributiva en medio homogéneo de la i-ésima especie	
$\bar{\varphi}_i$	Fración molar distributiva en medio heterogéneo de la i-ésima especie	
$\chi$	Parámetro chi-cuadrado	
$\psi$	Parámetro adimensional de Nicholson	
$\omega$	Frecuencia	rad s <sup>-1</sup>

A continuación, se presentan los acrónimos empleados y sus respectivos significados.

Acrónimo	Significado en inglés	Significado en español
AAS	Atomic Absorption Spectrometry	Espectroscopía de absorción atómica
AE	Auxiliary electrode	Electrodo auxiliar
ASSWV	Anodic stripping square wave voltammetry	Voltamperometría de onda cuadrada con redisolución anódica
ASSWV- $\Delta$ I	Anodic stripping square wave voltammetry in difference currents mode	Voltamperometría de onda cuadrada en modo diferencia de corrientes, con redisolución anódica
ASSWV- $I_b$	Anodic stripping square wave voltammetry in backward mode	Voltamperometría de onda cuadrada en modo corriente de regreso, con redisolución anódica
ASSWV- $I_f$	Anodic stripping square wave voltammetry in forward mode	Voltamperometría de onda cuadrada en modo corriente de ida, con redisolución anódica
CA	Chronoamperometry	Cronoamperometría
CE	Counter electrode	Electrodo auxiliar
CPE	Constant phase element	Elemento de fase constante
CV	Cyclic voltammetry	Voltamperometría cíclica
DL	Double-layer	Doble capa
ECW	Electrochemical window	Ventana electroactiva
GC	Glassy carbon	Carbón vítreo
IL	Ionic liquid	Líquido iónico
NHE	Normal hydrogen electrode	Electrodo normal de hidrógeno
OCP	Open circuit potential	Potencial de circuito abierto
PZD	Predominance zones diagrams	Diagramas de zonas de predominio
QRE	Quasi-reference electrode	Electrodo de cuasirreferencia
RE	Reference electrode	Electrodo de referencia
RTIL	Room temperature ionic liquids	Líquido iónico a temperatura ambiente
SCE	Saturated calomel electrode	Electrodo de calomel saturado
SWV	Square wave voltammetry	Voltamperometría de onda cuadrada
WE	Working electrode	Electrodo de trabajo

## Lista de figuras.

- Figura 1. Tendencias de investigación científica descrita con base en el número de publicaciones en revistas arbitradas en inglés desde 1959 hasta diciembre de 2021, utilizando Scifinder como motor de búsqueda. Se empleó como palabra clave "Ionic Liquids". ..... 3
- Figura 2. Estructuras de los iones medulares empleados en este trabajo. En cada caso se muestra la estructura química, el nombre y la abreviatura que se usara en este trabajo. .... 12
- Figura 3. Representación esquemática de la construcción de los electrodos de referencia de primer o segundo tipo, con semiceldas del tipo  $M^0 | M^{n+} | M[NTf_2]_n, [C_4mim][NTf_2] ||$ . .... 14
- Figura 4. Registro típico obtenido por CV a una velocidad de barrido de  $0.05 \text{ V s}^{-1}$  para la electrólisis de  $Ag^0$  en una disolución acuosa de HCl,  $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . El barrido anódico se inició en  $-0.200 \text{ V vs. } Ag^0 | AgCl_{(s)}$ . .... 19
- Figura 5. Dependencia del OCP de los electrodos indicadores de  $Ag^0$  y  $AgCl_{(s)}$  como función del logaritmo de la concentración de  $Ag^+$  o  $Cl^-$  en  $[C_4mim][NTf_2]$ . Los datos se obtuvieron a una temperatura de  $18.8 \text{ }^\circ\text{C}$ . .... 20
- Figura 6. Registros de (A) evolución del OCP de un electrodo indicador de  $Ag^0$  durante la titulación de  $[C_2mim]Cl$  ( $C_0 = 0.10001 \text{ mol L}^{-1}$ ) con adiciones de  $Ag[NTf_2]$  ( $C_{Ag^+} = 0.09972 \text{ mol L}^{-1}$ ) en  $[C_4mim][NTf_2]$  y (B) ajustes lineales correspondientes al modelo de Gran para antes del punto final de valoración ( $G(V)$ ) y después del mismo ( $H(V)$ ). .... 25
- Figura 7. Registros de (A) evolución del OCP de un electrodo indicador de  $Ag^0$  durante la titulación de  $[C_2mim]Cl$  ( $C_0 = 0.00104 \text{ mol L}^{-1}$ ) con adiciones de  $Ag[NTf_2]$  ( $C_{Ag^+} = 0.00099 \text{ mol L}^{-1}$ ) en  $[C_4mim][NTf_2]$  y (B) ajustes lineales correspondientes al modelo de Gran para antes del punto final de valoración ( $I(V)$ ) y después del mismo ( $H(V)$ ). .... 27
- Figura 8. Registros de (A) evolución del OCP de un electrodo indicador de  $Ag^0 | AgCl_{(s)}$  durante la titulación de  $Ag[NTf_2]$  ( $C_0 = 0.09972 \text{ mol L}^{-1}$ ) con adiciones de  $[C_2mim]Cl$  ( $C_{Cl^-} = 0.10001 \text{ mol L}^{-1}$ ) en  $[C_4mim][NTf_2]$ ; (B) ajustes lineales correspondientes al modelo de Gran para  $J(V)$  y  $K(V)$ ; y (C) ajustes lineales correspondientes al modelo de Gran para  $L(V)$  y  $M(V)$ . .... 31
- Figura 9. Registros de (A) evolución del OCP de un electrodo indicador de  $Ag^0 | AgCl_{(s)}$  durante la titulación de  $AgNO_3$  ( $C_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) con adiciones de  $NaCl$  ( $C_{Cl^-} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) en disolución acuosa y (B) ajustes lineales correspondientes al modelo de Gran para antes del punto final de valoración ( $G(V)$ ) y después del mismo ( $H(V)$ ). .... 32

- Figura 10. Determinación de plata total en una alícuota de  $[C_4mim][NTf_2]$  en presencia de  $AgCl_{(s)}$  en exceso mediante la formación de un compuesto coordinado de plata en medio amortiguado en disolución acuosa. (A) Registros de ASSWV- $I_f$  para seis adiciones de una disolución estándar de  $AgNO_3$  en disolución acuosa. Los parámetros utilizados para la adsorción del compuesto por cronoamperometría fueron  $T = 20.3\text{ }^\circ C$ ,  $t_{pol} = 90\text{ s}$  y  $E_{pol} = -0.9\text{ V}$ . El programa de perturbación optimizado para las mediciones es:  $E_{begin} = -0.80\text{ V}$ ,  $E_{end} = 0.25\text{ V}$ , incremento en cada pulso de  $0.002\text{ V}$ , amplitud  $0.025\text{ V}$  y frecuencia de  $120\text{ Hz}$ , el tiempo de análisis fue de  $4.8\text{ segundos}$ . Todos los potenciales se encuentran referenciados vs.  $Ag^0/AgCl_{(s)}$ . (B) Curva de calibración por adiciones estándar con base en la dependencia de la corriente de pico anódico en función de la concentración obtenida por ASSWV- $I_f$ . ..... 34
- Figura 11. (A) Diagrama de fracción molar distributiva de las especies químicas predominantes en el sistema  $AgCl_{(s)}/[AgCl_n]^{(1-n)}$  y (B) diagrama de solubilidad de  $AgCl_{(s)}$  en  $[C_4mim][NTf_2]$ . Se presenta en color azul para  $Ag^+$ ; en verde para  $[AgCl]$ ; en amarillo para  $[AgCl_2]^-$ ; en morado para  $[AgCl_3]^{2-}$  y en rojo para  $AgCl_{(s)}$ . ..... 39
- Figura 12. Variación del potencial de los electrodos de referencia construidos a lo largo del tiempo, empleando disoluciones de llenado de  $[C_2mim]Cl$  con valores de  $1.0000\text{ mol L}^{-1}$  (Tipo DB),  $0.0100\text{ mol L}^{-1}$  (Tipo FB) y de  $Ag[NTf_2]$  con concentración de  $0.3000\text{ mol L}^{-1}$  (Tipo SHB) en  $[C_4mim][NTf_2]$ . Se reporta el valor de  $E_{\frac{1}{2}}$  encontrados por CV para el par redox  $[Co(Cp)_2]^{+/0}$ . ..... 41
- Figura 13. Electrodos de referencia construidos en  $[C_4mim][NTf_2]$ . A) Electrodo de referencia de Tipo F a las 360 h (izquierdo) y a las 3264 h de haberse construido (derecha). B) Electrodo de referencia de Tipo F a las 360 h (izquierdo) y a las 3264 h de haberse construido (derecha). C) Electrodo de referencia de Tipo D a las 360 h (izquierdo) y a las 3264 h de haberse construido (derecha). D) Electrodo de referencia de Tipo SH a las 360 h (izquierdo) y a las 3264 h de haberse construido (derecha). ..... 42
- Figura 14. Registros típicos obtenidos por CV para la electrolisis de  $[Co(Cp)_2]^+$  en  $[C_4mim][NTf_2]$  empleando los cuatro distintos electrodos de referencia construidos: (A) Electrodo Tipo F con interfase  $Ag^0|AgCl_{(s)}$ , (B) Electrodo Tipo F con interfase  $Ag^0|[C_2mim]Cl$ , (C) Electrodo Tipo D con interfase  $Ag^0|AgCl_{(s)}$  y (D) Electrodo Tipo SH con interfase  $Ag^0|Ag^+$ . Las disoluciones de  $[Co(Cp)_2](PF_6)$  con concentración aproximada de  $25\text{ mmol L}^{-1}$  se almacenaron en un desecador y antes de cada medición se burbujearon con  $N_2$  por diez minutos para desplazar el  $H_2O$ . Las flechas horizontales indican el inicio y sentido del barrido. ..... 45
- Figura 15. Dependencia de la corriente de pico anódico y catódico con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para los CV del análisis del par redox  $[Co(Cp)_2]^{+/0}$  en  $[C_4mim][NTf_2]$  a diferentes velocidades de barrido. ..... 46

- Figura 16. (A) Variación del parámetro adimensional  $\Psi$  vs.  $\Delta E \times n$ , para el análisis por CV del par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  sobre un electrodo de disco de oro. (B) Determinación de  $k^0$  para el par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$  mediante el método propuesto por Lavagnini *et al.* El valor del coeficiente de difusión empleado es el obtenido a través del ajuste lineal de la Figura 14 bajo las mismas condiciones experimentales..... 48
- Figura 17. Clasificación de la reversibilidad del sistema redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  a través del intervalo propuesto por: (A) Habekost *et al* y (B) Matsuda & Ayabe, en las condiciones experimentales. Las líneas rojas y verdes delimitan las fronteras de predominio entre sistemas reversible, quasireversible e irreversible. .... 49
- Figura 18. Espectros de impedancia electroquímica, usando como WE un electrodo de disco de plata recubierto de  $\text{AgCl}_{(s)}$  sumergido en una disolución de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ ,  $C = 0.0100 \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (RE Tipo F), donde el OCP fue de  $-0.001 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia,  $|Z|$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase,  $\theta$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist. .... 53
- Figura 19. Espectros de impedancia electroquímica, usando como WE un electrodo de disco de plata prístino sumergido en una disolución de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ ,  $C = 0.0100 \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (RE Tipo F), donde el OCP fue de  $-0.056 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia,  $|Z|$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase,  $\theta$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist. .... 53
- Figura 20. Espectros de impedancia electroquímica, usando como WE un electrodo de disco de plata recubierto de  $\text{AgCl}_{(s)}$  sumergido en una disolución de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ ,  $C = 1.0000 \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (RE Tipo D), donde el OCP fue de  $-0.015 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia,  $|Z|$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase,  $\theta$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist. .... 54
- Figura 21. Espectros de impedancia electroquímica, usando como WE un electrodo de disco de plata prístino sumergido en una disolución de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ ,  $C = 0.3000 \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (RE Tipo SH), donde el OCP fue de  $0.036 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia,  $|Z|$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase,  $\theta$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist. .... 54
- Figura 22. Diagrama de Nyquist registrado en el intervalo de frecuencias de  $10$  a  $10^6 \text{ Hz}$  sobre el valor de OCP para los datos experimentales (en verde) y para el ajuste teórico (negro). En la esquina superior derecha se encuentra la representación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo F. .... 56

Figura 23. Diagrama de Nyquist registrado en el intervalo de frecuencias de 10 a $10^6$ Hz sobre el valor de OCP para los datos experimentales (en amarillo) y para el ajuste teórico (negro). Esquina superior derecha. Representación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo F. ....	57
Figura 24. Diagrama de Nyquist registrado en el intervalo de frecuencias de 10 a $10^6$ Hz sobre el valor de OCP para los datos experimentales (en rojo) y para el ajuste teórico (negro). Esquina superior derecha. Representación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo F. ....	58
Figura 25. Diagrama de Nyquist registrado en el intervalo de frecuencias de 10 a $10^6$ Hz sobre el valor de OCP para los datos experimentales (en azul) y para el ajuste teórico (negro). Esquina superior derecha. Representación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo F. ....	59
Figura 26. Voltamperogramas cíclicos del dominio de electroactividad. La disolución acuosa se compone de 2.5 mL de un buffer de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $C = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ ajustado a un valor de $\text{pH} = 4.332$ y $\text{LiClO}_4$ $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ a una $T = 13 \text{ }^\circ\text{C}$ . Barrido catódico a una $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ . ....	62
Figura 27. Voltamperogramas cíclicos típicos del dominio de electroactividad (negro) y del medio de reacción con la adición de 375 $\mu\text{L}$ de $\text{AgNO}_3$ , $C = 4.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (rojo). El medio de reacción se compone de 2.5 mL de buffer de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $C = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ ajustado a un valor de $\text{pH} = 4.332$ y $\text{LiClO}_4$ $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ a una $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ . Barrido catódico a una $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ . ....	63
Figura 28. (A) Cronoamperograma típico registrado para un pulso de potencial de 0.360 V vs. $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ por 30 segundos para una disolución de $\text{AgNO}_3$ , $C = 5.24 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , sobre un electrodo de GC. (B) Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell. La medición se realizó a una $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ con un OCP de 0.658 V vs. $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ . ....	64
Figura 29. (A) Cronopotenciograma típico registrado para un pulso de corriente de -0.3258 $\mu\text{A}$ por 120 segundos sobre un electrodo de GC en una disolución de $\text{AgNO}_3$ , $C = 5.24 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Ajuste lineal de la ecuación de Karaglanoff. La medición se realizó a una $T = 19 \text{ }^\circ\text{C}$ con un OCP de 0.659 V vs. $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ . ....	65
Figura 30. Voltamperogramas cíclicos del dominio de electroactividad. El medio se compone de 3.7182 g de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ puro secado en la estufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. El estudio se realizó a una $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de $\text{N}_2$ . Barrido catódico a una $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ con un OCP de -0.218 V utilizando GC como WE. ....	66
Figura 31. Voltamperogramas cíclicos del dominio de electroactividad (negro) y con adición de $\text{Ag(I)}$ (rojo). El medio se compone de 3.7182 g de $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ puro y 0.0074 g de $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ , $C = 0.300 \text{ mol L}^{-1}$ , secados en la estufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. El estudio se realizó a una $T = 13 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de $\text{N}_2$ . Barrido catódico a una $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ con un OCP de -0.591 V utilizando GC como WE. ....	68

- Figura 32. (A) Cronoamperograma típico registrado para un pulso de potencial de  $-0.500\text{ V vs. }[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$  por 30 segundos para una disolución de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ ,  $C = 5.95 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ , sobre un electrodo GC. (B) Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell. La medición se realizó a una  $T = 19\text{ }^\circ\text{C}$  con un OCP de  $-0.334\text{ V vs. }[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ ..... 69
- Figura 33. (A) Cronopotenciograma típico registrado para un pulso de corriente de  $-3.0\text{ }\mu\text{A}$  sin stripping (gris) y  $3.0\text{ }\mu\text{A}$  con stripping (negro) por 120 segundos sobre un electrodo GC en una disolución de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ ,  $C = 5.95 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ . (B) Ajuste lineal de la ecuación de Karaoglanoff. La medición se realizó a una  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$  con un OCP de  $0.056\text{ V vs. }[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ . ..... 70
- Figura 34. Estructuras de los iones medulares empleados en éste trabajo. En cada caso se muestra la estructura química, el nombre y la abreviatura que se usara en este trabajo. .... 74
- Figura 35. Representación esquemática de la construcción de los electrodos de referencia de primer con semiceldas del tipo  $M^0 | M^{n+}$ ,  $M[\text{NTf}_2]_n$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  | ..... 75
- Figura 36. Curva de calibración directa de cobre en medio acuoso en un intervalo de concentraciones de  $1.0 \leq C [\text{ppm}] \leq 280.0\text{ ppm}$  a una  $\lambda = 222.6\text{ nm}$  a un valor amortiguado de  $\text{pH} = 1.0$  medida por absorción atómica de flama. .... 82
- Figura 37. Curva de calibración directa de cobre en medio acuoso en un intervalo de concentraciones de  $0.03 \leq C [\text{ppm}] \leq 10.0\text{ ppm}$  a una  $\lambda = 324.7\text{ nm}$  a un valor amortiguado de  $\text{pH} = 1.0$  medida por absorción atómica de flama. .... 83
- Figura 38. Dependencia del OCP como función del logaritmo de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Los datos se obtuvieron a una  $T = 23.8\text{ }^\circ\text{C}$ . Se empleo un alambre de  $\text{Cu}^0$  como WE, un electrodo de  $\text{Pt}^0$  como CE y un RE de tipo  $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)} | [\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . .... 84
- Figura 39. Voltamperograma cíclico típico del dominio de electroactividad (negro) y del medio de reacción con la adición de  $15\text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{CuSO}_4$ ,  $C = 0.10\text{ mol L}^{-1}$  (azul). El medio de reacción se compone de  $2.5\text{ mL}$  de buffer de  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $C = 0.2\text{ mol L}^{-1}$  ajustado a un  $\text{pH} = 4.332$  y  $\text{LiClO}_4$ ,  $C = 0.1\text{ mol L}^{-1}$  a una  $T = 16\text{ }^\circ\text{C}$ . Barrido catódico partiendo del OCP  $0.06\text{ V}$  a una  $v = 0.1\text{ V s}^{-1}$ . .... 87
- Figura 40. (A) Cronoamperograma típico registrado para un pulso de potencial de  $-0.40\text{ V vs. FcMeOH}^{+0}$  por 30 segundos para una disolución de  $\text{CuSO}_4$ ,  $C = 6.0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$  sobre un electrodo GC. (B) Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell. La medición se realizó a una  $T = 16\text{ }^\circ\text{C}$  con un OCP =  $0.060\text{ V vs. FcMeOH}^{+0}$ . ..... 88
- Figura 41. (A) Cronopotenciograma típico registrado para un pulso de corriente de  $-5.0\text{ }\mu\text{A}$  por 120 segundos sobre un electrodo GC en una disolución de  $\text{CuSO}_4$ ,  $C = 6.0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ . (B) Ajuste lineal de la ecuación de Karaoglanoff. La medición se realizó a una  $T = 16\text{ }^\circ\text{C}$  y con un OCP =  $0.067\text{ V vs. FcMeOH}^{+0}$ . .... 89

- Figura 42. Voltamperograma cíclico del dominio de electroactividad (negro) y con adición de cobre (azul). El medio se compone de 3.9190 g de  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  puro y 0.5635 g de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ ,  $C = 4.70 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , secados en la estufa a  $90^\circ\text{C}$  por 24 h. El estudio se realizó a una  $T = 18^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . Barrido catódico a una  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$  con un valor de OCP =  $-0.218 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  utilizando GC como WE. .... 90
- Figura 43. (A) Cronoamperograma típico registrado para un pulso de potencial de  $-0.300 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  por 30 segundos para una disolución de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ ,  $C = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  sobre un electrodo GC. (B) Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell. La medición se realizó a una  $T = 21^\circ\text{C}$  con un OCP =  $0.371 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ . .... 91
- Figura 44. (A) Cronopotenciograma típico registrado para un pulso de corriente de  $-5.0 \mu\text{A}$  (negro) por 1500 segundos sobre un electrodo GC en una disolución de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ ,  $C = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Ajuste lineal de la ecuación de Karaoglanoff para el intervalo de tiempo de  $0 < t \leq 120$ . (C) Ajuste lineal de la ecuación de Karaoglanoff para el intervalo de tiempo de  $130 \leq t \leq 500$ . La medición se realizó a una  $T = 20^\circ\text{C}$  con un OCP =  $0.056 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ . .... 92
- Figura 45. Diagrama de fracción molar distributiva de las especies químicas predominantes en el polisistema  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  a una concentración  $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}(\text{II})'$ . Se presenta el color rojo para  $\text{Cu}^0$ , en color verde para  $\text{Cu}^+$  y en color azul para  $\text{Cu}^{2+}$ . .... 94
- Figura 46. Determinación de cobre(II) total en una alícuota de una disolución saturada de  $\text{CuCl}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  mediante la formación de un compuesto coordinado de cobre(II) en medio amortiguado en disolución acuosa. (A) Registros de ASSWV- $\Delta I$  para cuatro adiciones de una disolución de  $[\text{CuNTf}_2]_2$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Los parámetros utilizados para la adsorción del compuesto por cronoamperometría fueron  $T = 20.1^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{pol}} = 90 \text{ s}$  y  $E_{\text{pol}} = -0.9 \text{ V}$ . El programa de perturbación optimizado para las mediciones es:  $E_{\text{begin}} = -0.80 \text{ V}$ ,  $E_{\text{end}} = 0.25 \text{ V}$ , incremento en cada pulso de  $0.002 \text{ V}$ , amplitud  $0.025 \text{ V}$  y frecuencia de  $120 \text{ Hz}$ , el tiempo de análisis fue de  $4.8 \text{ segundos}$ . Todos los potenciales se encuentran referenciados vs.  $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(\text{s})}$ . (B) Curva de calibración por adiciones estándar con base en la dependencia de la corriente de pico anódico en función de la concentración obtenida por ASSWV- $\Delta I$ . .... 95
- Figura 47. Variación del potencial de los electrodos de referencia construidos a lo largo del tiempo, empleando disoluciones de llenado de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$  con valores de  $C = 0.0151 \text{ mol L}^{-1}$  (Tipo CH) y  $C = 2.55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (Tipo CGB) en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Se reporta el valor de  $E_{1/2}$  encontrados por CV para el par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ . .... 96
- Figura 48. Electrodo de referencia construidos a base del par  $\text{Cu}^{2+/0}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . A) Electrodo de referencia de Tipo CH a las 360 h (izquierdo) y a las 3264 h de haberse construido (derecha). B)

Electrodo de referencia de Tipo CG a las 360 h (izquierdo) y a las 3264 h de haberse construido (derecha) .....	97
Figura 49. Registros típicos obtenidos por CV para la electrolisis de $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$ en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ empleando los dos electrodos de referencia construidos: (A) Electrodo Tipo CH con interfase $\text{Cu}^0 \text{Cu}^{2+}$ y (B) Electrodo Tipo CG con interfase $\text{Cu}^0 \text{Cu}^{2+}$ . Las disoluciones de $[\text{Co}(\text{Cp})_2](\text{PF}_6)$ con concentración aproximada de $25 \text{ mmol L}^{-1}$ se almacenaron en un desecador y antes de cada medición se burbujearon con $\text{N}_2$ por diez minutos para desplazar el $\text{H}_2\text{O}$ . Las flechas horizontales indican el inicio y sentido del barrido. ....	99
Figura 50. Espectros de impedancia electroquímica, usando como WE un electrodo de disco de cobre sumergido en una disolución de $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ , $C = 2.55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (RE Tipo CG), donde el OCP fue de $-0.003 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ , la temperatura de trabajo fue de $18 \text{ }^\circ\text{C}$ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia, $ Z $ , vs. logaritmo de la frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase, $\theta$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist. ....	102
Figura 51. Espectros de impedancia electroquímica, usando como WE un electrodo de disco de cobre sumergido en una disolución de $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ , $C = 0.0151 \text{ mol L}^{-1}$ en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (RE Tipo CH), donde el OCP fue de $0.053 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ , la temperatura de trabajo fue de $19 \text{ }^\circ\text{C}$ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia, $ Z $ , vs. logaritmo de la frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase, $\theta$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist. ....	102
Figura 52. Diagrama de Nyquist registrado en el intervalo de frecuencias de $10$ a $10^6 \text{ Hz}$ sobre el valor de OCP para los datos experimentales (en verde) y para el ajuste teórico (negro). Esquina inferior derecha. Representación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo CG. ....	103
Figura 53. Diagrama de Nyquist registrado en el intervalo de frecuencias de $10$ a $10^6 \text{ Hz}$ sobre el valor de OCP para los datos experimentales (en amarillo) y para el ajuste teórico (negro). Esquina superior derecha. Representación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo CH. ....	104
Figura 54. Escalas de $\text{pe}$ que ilustran las EW de cada uno de los disolventes moleculares e iónicos en estudio. (A) Medio acuoso compuesto por buffer de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $C = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ y $\text{LiClO}_4$ $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ . (C) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . (D) $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . (E) $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ . (F) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Se utilizó GC como WE y un RE a conveniencia. Todos los valores de $\text{pK}_a$ se encuentran referenciados vs. $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ .....	111
Figura 55. Logaritmo del coeficiente de transferencia de la $i$ -ésima especie química como función del valor de la conductividad de cada líquido iónico para el polisistema $\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_n]^{1-n}$ .....	112

## Lista de tablas.

Tabla A. Clasificación de electrodos indicadores.....	5
Tabla 1. Características y condiciones de la cámara interna de los electrodos de referencia construidos en [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]. .....	14
Tabla 2. Ecuaciones de Nernst para la interfase Ag <sup>0</sup>  [C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] y Ag <sup>0</sup>  AgCl <sub>(s)</sub>  [C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] cuando se emplean disoluciones de Ag[NTf <sub>2</sub> ]. .....	21
Tabla 3. Ecuaciones de Nernst para la interfase Ag <sup>0</sup>  [C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] y Ag <sup>0</sup>  AgCl <sub>(s)</sub>  [C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] cuando se emplean disoluciones de [C <sub>2</sub> mim]Cl. ....	22
Tabla 4. Tabla de variación de especies para la valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico de una disolución [C <sub>2</sub> mim]Cl con adiciones de Ag[NTf <sub>2</sub> ] empleando un electrodo indicador de Ag <sup>0</sup> . .....	23
Tabla 5. Tabla de variación de especies para la valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico del volumen de punto final de [C <sub>2</sub> mim]Cl con adiciones de Ag[NTf <sub>2</sub> ] empleando un Ag <sup>0</sup>  Ag <sup>+</sup> como electrodo indicador. ....	25
Tabla 6. Tabla de variación de especies para la valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico del volumen de punto final de Ag[NTf <sub>2</sub> ] con adiciones de [C <sub>2</sub> mim]Cl empleando un Ag <sup>0</sup>  AgCl <sub>(s)</sub> como electrodo indicador. ....	28
Tabla 7. Parámetros termodinámicos obtenidos a través del tratamiento adecuado de las ecuaciones de electrodo y ajustes lineales del modelo de Gran convenientes en titulaciones potenciométricas. ...	35
Tabla 8. Evaluación del potencial de electrodo a lo largo de 3577 h usando como sistema de referencia interna [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup> . .....	43
Tabla 9. Parámetros electroquímicos para el par [Co(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+0</sup> en [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] medidos por CV, empleando un arreglo de tres electrodos, WE: Au, AE: Pt y usando como RE los electrodos construidos en este trabajo. ....	50
Tabla 10. Características y condiciones de la cámara interna de los electrodos de referencia construidos en [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]. .....	76
Tabla 11. Volúmenes de disolución B1 adicionados para preparar la curva de calibración I y concentraciones finales de los estándares. ....	77
Tabla 12. Volúmenes de disolución B2.1 adicionados para preparar la curva de calibración II y concentraciones finales de los estándares. ....	78

Tabla 13. Volúmenes de disolución B3 adicionados para preparar la curva de calibración II y concentraciones finales de los estándares. ....	78
Tabla 14. Masas de $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ pesadas para la preparación de las disoluciones problema. Todas las disoluciones se llevaron a un volumen de aforo de 25.0 mL con agua Tipo I. ....	79
Tabla 15. Ecuación de Nernst para la interfase $\text{Cu}^0 \text{Cu}^{2+}  $ , cuando se emplean disoluciones de $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ ...	85
Tabla 16. Evaluación del potencial de electrodo a lo largo de 3553 h usando como sistema de referencia interna $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ .....	98
Tabla 17. Parámetros electroquímicos para el par $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ medidos por CV, empleando un arreglo de tres electrodos, WE: Au, AE: Pt y usando como RE los electrodos construídos en este trabajo. ....	100
Tabla 18. Propiedades de los RTIL empleados en la estimación de los coeficientes de transferencia del polisistema $\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_n]^{1-n}$ .....	108
Tabla 19. Estimación de los valores de los coeficientes de transferencia de las especies involucradas en el polisistema $\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_n]^{1-n}$ y $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$ en cada uno de los RTIL. ....	110

## Resumen.

En este trabajo se describe la construcción de electrodos de referencia para su uso en disolventes iónicos, particularmente en bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-3-metilimidazolio,  $[C_4mim][NTf_2]$ , con base en la especiación química resultante de los polisistemas  $AgCl_{(s)}/[AgCl_n]^{1-n}$  y  $Cu^0/Cu^{2+}$  cuando este líquido iónico actúa como disolvente. La determinación de las constantes de equilibrio aparentes de los procesos químicos concurrentes que son responsables del potencial de interfase fueron determinadas por voltamperometría de onda cuadrada de redisolución anódica (SWV), voltamperometría cíclica (CV) y por mediciones de potencial de circuito abierto (OCP) en curvas de calibrado y valoraciones potenciométricas representativas de los distintos cationes metálicos.

Para evidenciar la importancia de la información recolectada, se construyeron dos series de electrodos de referencia a distintas condiciones de amortiguamiento para su uso en  $[C_4mim][NTf_2]$ ; además, cada una de las interfases concomitantes del tipo  $M^0|M^{n+}$ , RTIL|| y  $M^0|MX_{(s)}|RTIL||$  se caracterizaron a través de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). En cada uno de estos dispositivos construídos se evaluó la deriva de potencial de electrodo que presentan a lo largo del tiempo, empleando voltamperometría cíclica, con respecto al potencial del par redox  $[Co(Cp)_2]^{0/+}$ . Con estos resultados se presentan propuestas de electrodos de referencia con derivas de potencial menores a  $2 \mu V/h$  a lo largo de periodos de observación mayores a 3500 horas sin la necesidad de mantenimiento y en condiciones habituales de almacenamiento. Los resultados recabados a lo largo de este trabajo se presentaron en un foro nacional y dos foros internacionales.

## Abstract.

This work describes the construction of reference electrodes for use in RTIL, particularly in the 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide,  $[C_4mim][NTf_2]$ , based on the speciation of the polysystems  $AgCl_{(s)}/[AgCl_n]^{1-n}$  and  $Cu^0/Cu^{2+}$  when this ionic liquid acts as a solvent. The determination of the apparent equilibrium constants of the concurrent chemical processes that are responsible for the interface potential value were determined by anodic stripping square wave voltammetry (ASSWV), cyclic voltammetry (CV) and open circuit potential (OCP) measurements in calibration curves and in representative potentiometric titrations of the different metal cations.

To demonstrate the importance of the information collected, two series of reference electrodes were constructed at different buffer conditions for their use in  $[C_4mim][NTf_2]$ ; in addition, each of the concomitant interfaces of type  $M^0|M^{n+}$ , RTIL|| and  $M^0|MX_{(s)}|RTIL||$  were characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In each of these devices, the potential drift observed over time was evaluated, using cyclic voltammetry, with respect to the potential of the redox couple  $[Co(Cp)_2]^{0/+}$ . It was observed that there are proposals of reference electrodes designs with potential drifts less than  $2 \mu V h^{-1}$  over observation periods greater than 3500 hours without the need for maintenance and under usual storage conditions. The results collected throughout this work were presented in a national forum and two international forums.



## Introducción general.

El control de los equilibrios ácido-base, óxido-reducción o de formación de complejos, tanto para sistemas homogéneos como heterogéneos, resulta útil en la mayoría de los estudios en disolución acuosa y en la cuantificación de analitos. Así pues, la aplicación del modelo de intercambio de partícula<sup>1</sup> ha sido crucial para la descripción y construcción de diagramas de zonas de predominio (predominance zone diagrams, por sus siglas en inglés, PZD), pues permite describir la especiación química de distintos cationes metálicos en este disolvente molecular<sup>2</sup>. En la actualidad, la especiación química, caracterización y cuantificación de analitos en disolventes no acuosos ha adquirido una prominente importancia debido al acelerado desarrollo de las industrias petroquímica<sup>3,4</sup>, minera<sup>5,6</sup>, farmacéutica<sup>7,8</sup> y energética. Si bien la mayoría de las titulaciones y análisis se realizan de mejor manera en medio acuoso, cuando el soluto resulta demasiado débil, inestable o insoluble para ser cuantificado en agua, los disolventes no acuosos son la mejor opción<sup>3</sup>.

La teoría y estudio de estos disolventes, hoy en día se encuentra tan desarrollada que es posible, con un razonable grado de certeza, predecir el comportamiento de una sustancia disuelta en un disolvente dado y explicar teóricamente los procesos involucrados durante una operación analítica específica. Particularmente, en el caso de la titulación de diferentes solutos, es posible predeterminar la elección del disolvente y el titulante para maximizar la cuantitatividad y justificar así los cálculos operativos correspondientes<sup>9,10</sup>.

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (room temperatura ionic liquids, por sus siglas en inglés, RTIL), son sales iónicas que presentan un punto de fusión menor a 100 °C en condiciones normales de presión<sup>11</sup>. Están constituidos puramente por iones muy asimétricos y voluminosos, lo que provoca que las fuerzas atractivas catión-anión sean débiles y no se logre un empaquetamiento ordenado de largo alcance como el que ocurre en las sales iónicas convencionales<sup>12</sup>.

La mayoría de los cationes que componen a los RTIL son de naturaleza orgánica, tal es el caso de motivos estructurales como el N,N-dialquilimidazolio, N-alquilpiridinio, N,N,N,N-tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, trialquilsulfonio, entre otros; por otro lado, los aniones generalmente son estructuras inorgánicas poco coordinantes (como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , entre otros) o bien, de tipo orgánicos (tosilato, bis(trifluorometilsulfonil)imida, algunos aminoácidos, entre otros)<sup>13,14</sup>. Debido a las posibles combinaciones de la dupla catión-anión, se han documentado un gran número de dichos compuestos, los cuales ofrecen una gran versatilidad para múltiples aplicaciones de la química. Los líquidos iónicos no son disolventes intrínsecamente verdes, de hecho, algunos son extremadamente tóxicos; sin embargo, al ser considerados como disolventes de diseño, nuevos estudios ofrecen modificaciones en los iones que los componen para ser ambientalmente benignos con beneficios potenciales para la química verde<sup>15</sup>.

Los líquidos iónicos (ionic liquids, por sus siglas en inglés, IL) tienen varias propiedades interesantes que los han convertido en objeto de estudio para diferentes grupos de investigación; sin embargo, no fue sino hasta el año 2000 en el que el número de publicaciones, y por ende, el interés por el estudio de estos disolventes neotéricos comenzó a incrementar (Figura 1). Algunas de las propiedades más destacables de estos compuestos son bajos puntos de fusión, nula volatilidad o baja presión de vapor, estabilidad térmica, estabilidad al aire y a la humedad, elevada conductividad iónica y amplios valores de ventana electroactiva (electrochemical window, por sus siglas en inglés, ECW) cuando se emplean puros<sup>16</sup>. Dichas propiedades dependen tanto del tipo de catión como del anión; sin embargo, generalizar e informar sobre éstas no es fácil pues el grado y tipo de impurezas las afecta en gran medida<sup>17</sup>.

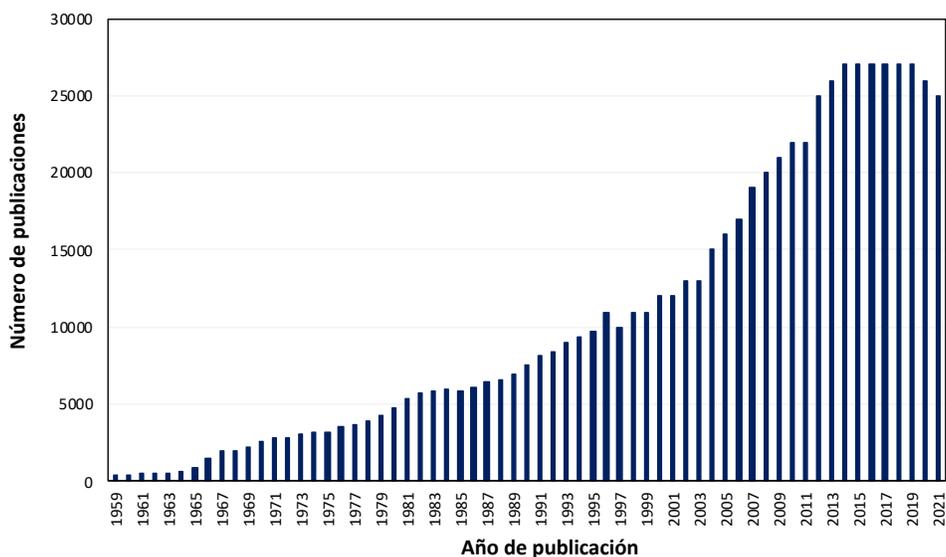


Figura 1. Tendencias de investigación científica descrita con base en el número de publicaciones en revistas arbitradas en inglés desde 1959 hasta diciembre de 2021, utilizando Scifinder como motor de búsqueda. Se empleó como palabra clave “Ionic Liquids”.

La funcionalización y diseño de los iones constituyentes de los líquidos iónicos ocasiona que sus propiedades físicas y químicas puedan modificarse drásticamente; consecuentemente, las aplicaciones que pueden tener como disolventes son diversas, como por ejemplo en el ámbito sintético<sup>18</sup>, cromatográfico<sup>19,20</sup>, extracción<sup>21</sup> y purificación<sup>22</sup>, electroquímico<sup>23,24</sup>, catalítico<sup>25–27</sup>, en el almacenamiento y conversión de energía<sup>28</sup>, entre otros.

Un aspecto atractivo de los RTIL es su conductividad específica en virtud de la cual son disolventes y electrolitos muy útiles en reacciones electroquímicas. Dado que los RTIL están compuestos únicamente de iones, se esperaría que tuvieran conductividades altas; sin embargo, esta propiedad es inversamente proporcional a la viscosidad. Se ha reportado que RTIL basados en imidazolio tienen mayores valores de conductividad que aquéllos basados en amonio; por otro lado, los líquidos iónicos (ionic liquid, por sus siglas en inglés, IL), basados en  $[NTf_2]^-$ , a pesar de ser muy estables a la humedad, forman fuertes asociaciones de pares iónicos reflejando una menor conductividad en comparación con los basados en los aniones como  $BF_4^-$  y  $PF_6^-$ <sup>16</sup>.

La estabilidad electroquímica de los electrolitos, tanto en medios acuosos como no acuosos, es crucial para cualquier estudio electroquímico. Estos electrolitos deben ser electroquímicamente estables y no descomponerse en el intervalo de potenciales de trabajo, además, no deben reaccionar con el analito, ya sea en su forma oxidada o reducida<sup>29</sup>. Si bien, bajo condiciones estándar (25 °C y 1 atm), el agua tiene bien definida su ECW, algunos procesos como el electrodeposición de elementos y compuestos está restringido. Por el contrario, los RTIL tienen ECW significativamente más amplias, que se encuentran en un intervalo de 4.5 a 5.0 V, que es similar y en ocasiones ligeramente superior a la que se encuentra en los disolventes orgánicos convencionales. Estas dos características hacen que los RTIL puedan actuar como disolvente y como electrolito soporte al mismo tiempo, siendo un medio de reacción idóneo para estudios electroquímicos<sup>30,31</sup>.

Para cualquier estudio electroquímico detallado que trate sobre los fenómenos que ocurran en una interfase del tipo conductor electrónico-electrolito, el uso de electrodos de referencia es crucial. Los electrodos de referencia (reference electrode, por sus siglas en inglés, RE) son dispositivos que presentan un potencial conocido y constante a lo largo del tiempo debido a la presencia de un par redox donador/receptor en condiciones de amortiguamiento, lo que les confiere estabilidad y los hace no polarizables<sup>32,33</sup>. Las clasificaciones para los distintos tipos de electrodos indicadores se resumen en la Tabla A<sup>34</sup>.

Tabla A. Clasificación de electrodos indicadores.

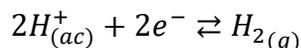
Tipo de electrodo	Descripción	Notación de celda
Tipo 0	Metales nobles o conductores que permiten el intercambio de electrones entre especies químicas.	Pt <sup>0</sup> Au <sup>0</sup> Grafito
Tipo 1	Metales en contacto con iones del propio metal.	M <sup>0</sup>  M <sup>n+</sup>
Tipo 2	Metales en contacto con una sal insoluble en disolución del anión de la sal insoluble.	M <sup>0</sup>  M <sub>m</sub> X <sub>n(s)</sub>  X <sup>m-</sup>
Tipo 3	Metales en contacto con una sal insoluble que a su vez está en contacto con otra sal insoluble quienes únicamente comparten el anión.	M <sup>0</sup>  M <sub>m</sub> X <sub>n(s)</sub>  A <sub>m</sub> X <sub>j(s)</sub>  A <sup>j+</sup>
Tipo 4	Electrodos membranales	

Sin embargo, cuando se emplean disolventes no acuosos, se suele recurrir al uso de electrodos de cuasi-referencia, los cuales son electrodos que mantienen un potencial dado, pero no bien definido, durante una serie de mediciones electroquímicas. Estos electrodos tienen la ventaja de no contaminar la disolución con iones electroactivos que un electrodo de referencia convencional podría contener y transferir.<sup>35</sup> Desafortunadamente, este tipo de electrodos deben calibrarse con respecto a un electrodo de referencia real o un par redox de referencia interna para obtener valores de potencial significativos, además, carecen de un equilibrio termodinámico asociado a un par redox definido, lo que deriva en potenciales desconocidos o gobernados por procesos que dependen de las condiciones del medio de reacción<sup>32,33</sup>.

En medio acuoso se propone el uso del electrodo estándar de hidrógeno (standard hydrogen electrode, por sus siglas en inglés, SHE), al que se le asigna un valor arbitrario de 0.0 V y que sirve como marco de referencia para reportar con respecto a él los potenciales de reducción en la literatura. A pesar de que su potencial absoluto se estima en 4.44 V a 25 °C, su potencial se fija como 0.0 V para todos los valores de temperaturas para la

semirreacción asociada y presentada en la Ecuación 1.<sup>36</sup> Ésta es útil para realizar una base de comparación con cualquier otra reacción electroquímica en medio acuoso.

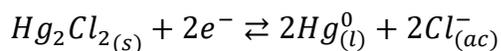
Ecuación 1



Sin embargo, desde el punto de vista operacional, el electrodo de hidrógeno resulta ser incómodo y delicado de manejar dentro del laboratorio, por ello se han desarrollado propuestas más accesibles basados en pares redox presentes en las interfaces  $Hg^0 | Hg_2Cl_{2(s)}$ ,  $Ag^0 | AgCl_{(s)}$  y  $Cu^0 | CuSO_{4(sat)}$ .

El electrodo de calomel saturado (saturated calomel electrode, por sus siglas en inglés, SCE), es un electrodo de referencia de Tipo 2, basado en la interfase entre el mercurio y el cloruro de mercurio(I). Tiene asociada la semirreacción presentada en la Ecuación 2.

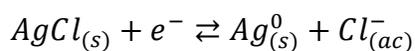
Ecuación 2



El potencial asociado a la semirreacción es de +0.2415 V vs. SHE cuando la disolución interna de KCl se encuentra saturada<sup>32</sup>. Esta disolución se encuentra en contacto con el mercurio líquido y el cloruro de mercurio(I). El electrodo está normalmente conectado por medio de una porcelana porosa que actúa como unión líquida. Desafortunadamente esta clase de electrodos son un riesgo para la salud por envenenamiento al estar basados en mercurio.

El electrodo de plata – cloruro de plata, es un electrodo de Tipo 2, y está conformado por un alambre de  $Ag^0$  el cual se recubre de  $AgCl_{(s)}$ , generalmente por vía electroquímica, en una disolución de KCl a distintas concentraciones. La semirreacción asociada responsable del potencial se presenta en la Ecuación 3.

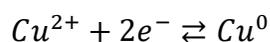
Ecuación 3



El potencial del electrodo depende esencialmente de la concentración de KCl en la disolución en la cámara de llenado, cuando esta se encuentra en condiciones de saturación, es de +0.2220 V vs. SHE. A pesar de las ventajas que este electrodo pueda presentar, el uso inadecuado y la exposición prolongada a la luz solar puede ocasionar la fotorreducción del recubrimiento de  $\text{AgCl}_{(s)}$  a plata elemental<sup>37</sup>.

Por otro lado, el electrodo de cobre – sulfato de cobre(II), es un electrodo de Tipo 1, está formado por un alambre de cobre metálico sumergido en una disolución acuosa de  $\text{CuSO}_4$  saturado a un pH de 1.0. El contacto electrolítico con la disolución se realiza mediante una membrana o unión líquida. La semireacción responsable del potencial de electrodo se anuncia en la Ecuación 4.

Ecuación 4



Cuando la cámara de llenado contiene una disolución saturada de  $\text{CuSO}_4$ , el potencial de electrodo es de +0.318 V vs. SHE. Este tipo de electrodo puede utilizarse en cualquier ambiente, sea en el suelo o agua de mar, aguas dulces o saladas. Entre otras ventajas, presenta la sencillez de su preparación y su gran estabilidad; sin embargo, cuando se utiliza en agua de mar, éste puede contaminarse con cloruros, modificando la composición del electrodo.

Como se sabe, los costos de electrodos de referencia suelen ser elevados, pues sus composiciones principalmente requieren de metales nobles como la plata o el platino; o bien, de metales tóxicos como el mercurio. Con esta premisa, en el presente trabajo se plantea la construcción y la caracterización de una serie de electrodos de referencia verdaderos de Tipo 1 y Tipo 2 tomando como base las interfaces del tipo  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}||$ ,  $\text{Ag}^0|\text{Ag}^+||$  y  $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}||$  preparados en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Primeramente se pretende reproducir la metodología reportada por García-Mendoza<sup>38</sup> para la construcción de RE basado en Ag(I) en RTIL del tipo imidazolio. Posteriormente, la metodología se extrapolará para la eventual construcción de electrodos basados en Cu(II), con los que se pretende

disminuir el costo por el uso de metales relativamente más baratos, incrementar la capacidad amortiguadora dada por un aumento en el número de partículas intercambiadas y adicionalmente, ampliar la información electroquímica que se tiene sobre la reactividad química de cationes metálicos en RTIL. En este trabajo se indagará sobre la especiación química de cada uno de los polisistemas involucrados en los RE, a partir de la cual se estimarán los valores de los  $\log\beta_n$ ,  $pK_{r,n}$  y  $pK_{ps}$ , según corresponda.

Para cubrir los objetivos del proyecto, el trabajo se ha dividido en tres capítulos, de esta forma se podrán describir a detalle los fenómenos responsables del potencial de electrodo en los polisistemas en donde la Ag(I) y el Cu(II) son los polirreceptores.

En el Capítulo 1 se describe la construcción de electrodos de referencia verdaderos basados en par redox  $Ag^+/Ag^0$ ; se incluye, además, la especiación química del polisistema  $AgCl_{(s)}/[AgCl_n]^{1-n}$  a través de mediciones potenciométricas. Resulta indispensable caracterizar e identificar las especies responsables del potencial de electrodo para justificar los valores de potencial observados.

En el Capítulo 2 se describe la construcción de electrodos de referencia verdaderos basados en par redox  $Cu^{2+}/Cu^0$ , así como la caracterización potenciométrica de la dupla redox responsable del potencial de electrodo.

En los dos casos se presentará la evaluación de la deriva de potencial en función del tiempo de los RE construidos bajo las mejores condiciones operatorias, mediante voltamperometría cíclica empleando como sistema de referencia interna el par redox cobaltoceno – cobalticio,  $Cc^{+/0}$ .

Finalmente, en el Capítulo 3 se introduce el concepto del coeficiente de transferencia de las distintas especies químicas de los polisistemas de estudio esto con la finalidad de correlacionar las escalas de potencial de cinco diferentes tipos de líquidos iónicos basados en imidazolio y encontrar alguna relación entre el valor de este parámetro termodinámico y las propiedades físicas de los disolventes iónicos.

## Hipótesis.

Dado que posible la construcción, caracterización y evaluación de electrodos de referencia en disolventes moleculares, como el agua, basados en el modelo de reactividad de intercambio de partículas, entonces será posible extender estos modelos en líquidos iónicos para la eventual construcción de electrodos de referencia verdaderos a base de las interfaces concomitantes  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  y  $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}$ , sabiendo que existe evidencia de especies solvatadas estables en estos disolventes.

## Objetivo general.

Describir, diseñar y caracterizar los procesos electroquímicos responsables del potencial de electrodo a lo largo del tiempo en una interfase para la semi-celda  $M^0 | M^{n+} | RTIL |$ , y utilizar la información recabada para construir electrodos de referencia del primer o segundo tipo que contengan una disolución interna de un líquido iónico representativo.

## Objetivos particulares.

- Describir la especiación química de los polisistemas  $Ag^+ - Cl^- - e^-$  y  $Cu^{2+} - e^-$  a través del modelo de intercambio de partículas.
- Caracterizar sistemas electroactivos en RTIL en dos vertientes: sistemas de referencia interna ( $Cc^{+/0}$ ) y electrodos de referencia  $Ag^{0/I}$  y  $Cu^{0/II}$ .
- Diseñar electrodos de referencia y evaluar su comportamiento como semiceldas de potencial constante a lo largo del tiempo, para proponerlos como electrodos de referencia verdaderos para su uso en disolventes iónicos.

# Capítulo 1. Plata.

## 1.1. Metodología.

### 1.1.1. Reactivos.

El líquido iónico de carácter aprótico empleado en éste trabajo es la bis(trifluorometilsulfonilimida) de 1-(butil)-3-metilimidazolio ( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , Merck,  $p \geq 98\%$ ). Se utilizó un alambre de plata ( $\text{Ag}^0$ , Sigma-Aldrich, 1.0 mm de diámetro,  $p \geq 99.99\%$ ), cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ( $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ , Sigma-Aldrich,  $p > 98\%$ ) y bis(trifluorometilsulfonil)imida de plata ( $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ , Sigma-Aldrich,  $p > 97\%$ ), nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ , Sigma-Aldrich,  $p \geq 99.0\%$ ), tiocianato de potasio ( $\text{KSCN}$ , Monterrey,  $p > 98.5\%$ ), nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , Sigma-Aldrich,  $p \geq 98\%$ ), sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , J.T. Baker,  $p \geq 98.52\%$ ) y tiosulfato de sodio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , J.T. Baker,  $p \geq 99.5\%$ ) para la especiación química del sistema de  $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{1-n}$  y la construcción de los REs en el RTIL. Se utilizó también alambre de plata ( $\text{Ag}^0$ , Sigma-Aldrich, 0.5 mm de diámetro,  $p \geq 99.90\%$ ), ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ , J.T. Baker,  $1.0 \text{ eq L}^{-1}$ ) y cloruro de potasio ( $\text{KCl}$ , J.T. Baker,  $p \geq 99.0\%$ ) para la construcción de un RE en  $\text{H}_2\text{O}$ . Como sistemas de referencia interna, se utilizaron ferroceno-metanol ( $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CpOH})]$ , Sigma-Aldrich,  $p \geq 97\%$ ) y hexafluorofosfato de cobalticinio ( $[\text{Co}(\text{Cp})_2](\text{PF}_6)$ , Sigma-Aldrich,  $p \geq 98\%$ ) estos dos últimos se emplearon tal y como se recibieron y se mantuvieron dentro de un desecador. El RTIL así como todas las soluciones preparadas en él, fueron secadas por 24 h a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  antes de su uso. Para los lavados con agua se empleo agua desionizada ( $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ). Se utilizó nitrógeno 4.8 ( $\text{N}_2$ , ProSpec,  $p \geq 99.998\%$ ) para ejecutar las mediciones bajo atmósfera inerte. En la Figura 2 se esquematizan las estructuras de los iones medulares de este trabajo.

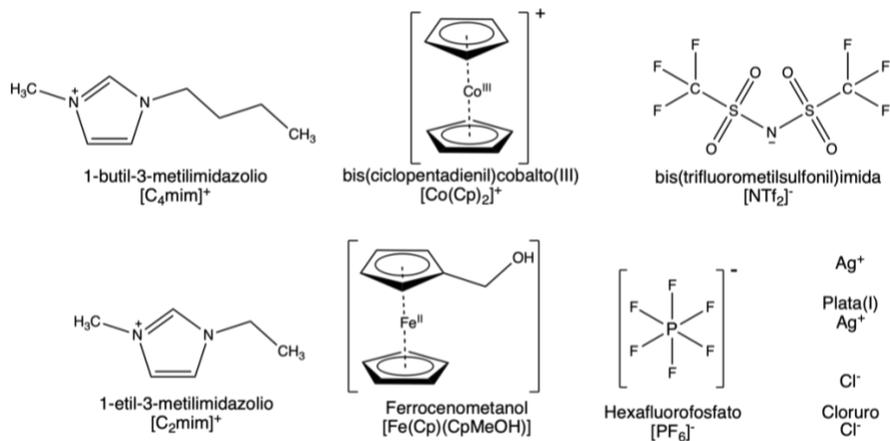


Figura 2. Estructuras de los iones medulares empleados en este trabajo. En cada caso se muestra la estructura química, el nombre y la abreviatura que se usara en este trabajo.

### 1.1.2. Equipos e instrumentos.

Para la preparación de los recubrimientos de AgCl<sub>(s)</sub> y las mediciones potenciométricas de potencial de circuito abierto (open circuit potential, por sus siglas en inglés, OCP), se utilizó un bipotenciostato (modelo 920C, CH Instruments, USA), con una configuración de tres electrodos. Se utilizó un alambre de plata como electrodo de trabajo (working electrode, por sus siglas en inglés, WE) y se usó un alambre en espiral de platino (Pt<sup>0</sup>, Aldrich, 0.5 mm de diámetro, 99.99%) como contraelectrodo (auxiliary electrode, por sus siglas en inglés, AE).

Para la evaluación electroquímica de los RE, se utilizó un potenciostato (100B, Bioanalytical Systems, USA) y una configuración de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de oro (Au<sup>0</sup>, CH Instruments, 2.0 mm diámetro) como WE y un alambre en espiral de platino como CE.

Para las mediciones electroquímicas (voltamperometría de onda cuadrada de redisolución anódica, espectroscopía de impedancia electroquímica, cronoamperometría y cronopotenciometría) se usó de un potenciostato (PalmSens4, Palm Sens BV, NL) y un arreglo de celda de tres electrodos. Se empleó un electrodo de carbón vítreo (GC, CH Instruments, 3.0 mm de diámetro), un electrodo de Ag<sup>0</sup> de disco y un electrodo de AgCl<sub>(s)</sub>

de disco como WE, un espiral de platino como CE y un electrodo de referencia a conveniencia.

Todos los electrodos de trabajo se pulieron con alúmina en polvo (Buehler) con un tamaño de partícula de 0.05  $\mu\text{m}$  y se lavaron con agua desionizada dosificada de un sistema de agua Milli-Q® (Milli-Q® Reference, Merck, USA). Todas las masas se midieron usando una balanza Mettler (XP105DR,  $\pm 0.01$  mg, Mettler Toledo, USA). El secado de las soluciones se realizó en una estufa Blue M (SW17TA, Blue®, USA).

### 1.1.3. Construcción de electrodos de referencia.

Se fabricaron dos electrodos a base de la semicelda  $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)} | [\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}, [\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2] ||$ ; uno a base de la semicelda  $\text{Ag}^0 | \text{Ag}[\text{NTf}_2], [\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2] ||$  y otro más con la semicelda  $\text{Ag}^0 | [\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}, [\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Estos electrodos se construyeron en tubos de vidrio sellados usando recubrimientos plásticos termorretráctiles por un lado y con tapones de vidrio sinterizado Vycor® por el otro. El alambre se soldó a una conexión de bronce. Los alambres de  $\text{Ag}^0$  o  $\text{AgCl}_{(s)}$  se introdujeron dentro de los tubos de vidrio sellados con el Vycor®, los cuales contienen en su interior una disolución de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  o de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  preparadas en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . En todos los electrodos se utilizó un vial de vidrio a manera de compartimiento de guarda que contiene un pequeño volumen de la disolución de llenado de cada RE. Los RE fueron almacenados en la oscuridad para evitar la reducción de plata(I) por efecto de la radiación UV. En la Figura 3 se muestra el esquema de armado de este tipo de electrodos de referencia. Las características de cada RE construido se presentan en la Tabla 1.

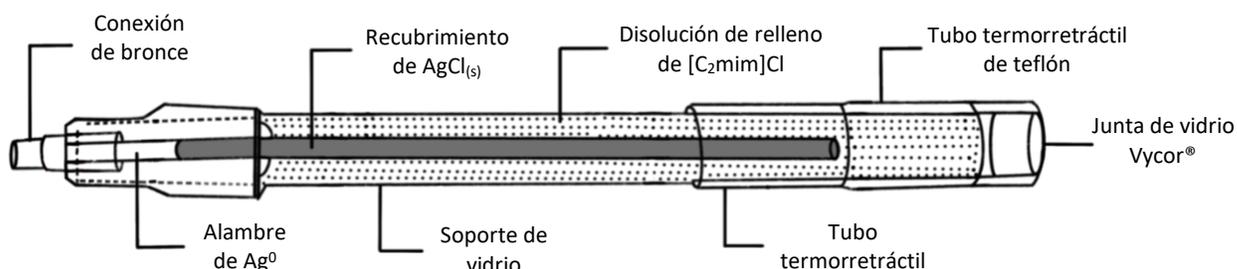


Figura 3. Representación esquemática de la construcción de los electrodos de referencia de primer o segundo tipo, con semiceldas del tipo  $M^0 | M^{n+} | M[NTf_2]_n, [C_4mim][NTf_2] ||$ .

Tabla 1. Características y condiciones de la cámara interna de los electrodos de referencia construidos en  $[C_4mim][NTf_2]$ .

Tipo <sup>a</sup>	Interfase	Color <sup>b</sup>	$C_{[C_2mim]Cl}^c$ /mol L <sup>-1</sup>	$C_{Ag[NTf_2]}^c$ /mol L <sup>-1</sup>
FB	$Ag^0   AgCl_{(s)}   [C_2mim]Cl, [C_4mim][NTf_2]   $	Verde	0.01040	–
FB	$Ag^0   [C_2mim]Cl, [C_4mim][NTf_2]   $	Amarillo	0.01040	–
DB	$Ag^0   AgCl_{(s)}   [C_2mim]Cl, [C_4mim][NTf_2]   $	Rojo	0.99857	–
SHB	$Ag^0   Ag[NTf_2], [C_4mim][NTf_2]   $	Azul	–	0.29936

<sup>a</sup> Las acotaciones empleadas a manera de etiquetas se refieren a la concentración del soluto en la cámara interna (D para 0.1000 mol L<sup>-1</sup>, F para 0.0100 mol L<sup>-1</sup> y H para 0.3000 mol L<sup>-1</sup>); al tipo de soluto empleado (S para Ag[NTf<sub>2</sub>]) y al tipo de RTIL usado (B para [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]).

<sup>b</sup> El color asignado al electrodo fue con base en el tubo termorretráctil utilizado para su identificación.

<sup>c</sup> Las concentraciones molares se calcularon asumiendo que la densidad de la mezcla [C<sub>2</sub>mim]Cl con [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] y Ag[NTf<sub>2</sub>] con [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] es la misma que la del líquido iónico puro.

#### 1.1.4. Mediciones electroquímicas por CV.

Todas las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo bajo atmósfera de N<sub>2</sub> seco, burbujeando el gas dentro de la celda; el volumen máximo de aquella fue de 2.0 mL. La evolución de los valores de potencial de los RE a través del tiempo se determinó por CV (cyclic voltammetry, por sus siglas en inglés, CV) a nueve velocidades de barrido en V s<sup>-1</sup>: 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, 0.100, 0.250, 0.500, 0.750 y 1.000. Se empleó un electrodo de oro como WE; y un alambre de platino como CE. Se usó el par redox

cobalticinio/cobaltoceno,  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ , como estándar interno. La preparación de la disolución estándar redox se llevó a cabo pesando la cantidad suficiente de hexafluorofosfato de cobalticinio en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , de tal suerte que  $C \approx 25 \text{ mmol L}^{-1}$ . Para homogenizar satisfactoriamente el sistema, se agitó de manera continua durante 24 h en un desecador. Los valores de potencial de este apartado se encuentran referidos al potencial de media onda, del par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ . Durante la adquisición se datos se compensó hasta el 95 % de la resistencia eléctrica de cada disolución en forma de caída óhmica,  $iR$ .

#### **1.1.5. Determinación del OCP en disoluciones.**

El OCP de las disoluciones de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  y  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  se midió a partir de distintas concentraciones de estas sales las mismas en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , empleando como electrodos indicadores alambres de  $\text{Ag}^0$  y de  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ , para describir la especiación química del polisistema  $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{1-n}$ . En cada una de las mediciones, se registró el valor de OCP en intervalos de muestreo de 0.2 segundos durante 300 segundos totales en una celda electroquímica con configuración de tres electrodos, empleado un RE conveniente recién calibrado con respecto al par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ , un electrodo de platino como CE y un electrodo de  $\text{Ag}^0$  o  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  como WE. Cada adquisición se realizó tanto con agitación como sin ella.

#### **1.1.6. Determinación electroquímica de plata total soluble en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .**

El contenido de plata total soluble se determinó a partir de una alícuota de una disolución de un sistema heterogéneo de  $\text{AgCl}_{(s)}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . La especie  $\text{AgCl}_{(s)}$  se preparó *in situ* mezclando cantidades equimolares de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  y  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ , de donde la fracción soluble total, denominada como solubilidad máxima,  $S_{\text{max}}$ , está dada por el aporte de la solubilidad iónica (referida a la disociación iónica modulada por el  $\text{p}K_{ps}$  del par  $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^+$ ) y por la solvatación molecular (descrita por el equilibrio de solubilidad intrínseca,  $S_0$ , de la especie  $[\text{AgCl}]$ ).

Esta determinación se realizó a través de voltamperometría de onda cuadrada con redisolución anódica (anodic stripping square wave voltammetry, por sus siglas en inglés, ASSWV) sobre electrodo de carbón vítreo en medio coordinante en disolución acuosa. A la disolución, se le adicionaron alícuotas de una disolución de  $\text{AgNO}_3$  previamente estandarizada y, empleando la metodología de curva de calibración por adición de estándar, se determinó el valor de la  $S_0$  y  $S_{\text{max}}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

#### **1.1.7. Caracterización de las interfases por impedancia electroquímica.**

Para la caracterización de las interfases conductor electrónico – conductor electrolítico se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (electrochemical impedance spectroscopy, por sus siglas en inglés, EIS). Las mediciones se realizaron bajo una atmósfera inerte y sin agitación, capturando el espectro de impedancia en intervalos de frecuencia de  $10^{-2}$  hasta  $10^6$  Hz sobre el valor de OCP, se realizaron mediciones en el mismo intervalo de frecuencias, incrementando y disminuyendo el valor de potencial en intervalos de  $\pm 100$  mV y  $\pm 200$  mV manteniendo la amplitud de pico en un valor de 5 mV. Para regresar a los valores de OCP se suministró un pulso cronoamperométrico por 10 segundos con el valor de éste. Finalmente, con los registros recabados se procedió a realizar el ajuste al modelo no lineal de cada espectro para conocer los componentes de los circuitos equivalentes de cada una de las interfases y reportar valores como la resistencia eléctrica de la disolución,  $R_s$ , el valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica,  $C_{dl}$ , el valor de la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{ct}$ , elementos de fase constante, CPE (constant phase element, por sus siglas en inglés, CPE), elementos de Warburg, W, entre otros.

#### **1.1.8. Elucidación del número de electrones intercambiados por cronopotenciometría.**

Con la finalidad de corroborar que, efectivamente la semirreacción asociada al par redox  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$  intercambia uno y sólo un electrón, se procedió a realizar un estudio cronopotenciométrico. A través de CV se obtuvieron los dominios de electroactividad, usando GC como WE, iniciando los registros a partir del potencial de circuito abierto. Los potenciales de inversión fueron seleccionados de tal manera que la corriente de las barreras

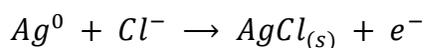
se encontrará entre 50 y 100  $\mu\text{A}$ . Debido a que la ecuación de Sand<sup>35,39</sup> precisa el valor del coeficiente de difusión para calcular el valor de la corriente de imposición, se procedió a realizar estudios por cronoamperometría para la determinación del coeficiente de difusión de las especies en cuestión. Finalmente, a través de un ajuste lineal de la ecuación de Karaglnoff<sup>40</sup> fue posible estimar, de la ordenada al origen, el potencial de tau cuartos,  $E_{\tau/4}$ , y de la pendiente, el número de electrones intercambiados. Estos experimentos se realizaron tanto en el RTIL como en medio acuoso.

## 1.2. Resultados y discusión

### 1.2.1. Preparación de las interfases $Ag^0|AgCl_{(s)}$

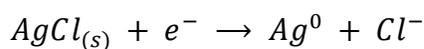
En la Figura 3 se presenta el registro típico obtenido por CV durante la preparación de las interfases de  $Ag^0|AgCl_{(s)}$  en medio ácido en disolución acuosa. El valor de OCP fue, en promedio,  $E = 0.296 \text{ V vs. } Ag^0/AgCl_{(s)}$ . Conforme el potencial se incrementa durante el barrido anódico, la reducción de hidrógeno sobre el electrodo auxiliar incrementa, pues se observa un aumento de burbujas en la interfase de éste. En primera instancia la superficie del electrodo de plata sufre una reacción de oxidación, que se esquematiza en la Ecuación 5, y se atribuye al pico anódico observado en la Figura 4 en  $E_{p,a} = 0.546 \text{ V vs. } Ag^0/AgCl_{(s)}$ . Durante la electrolisis, se presenta la oxidación de  $Ag^0$  y la formación de la especie  $AgCl_{(s)}$  insoluble que se adsorbe al electrodo. Debido al valor de pCl impuesto en la disolución, no hay presencia predominante de los complejos de tipo  $[AgCl_n]^{1-n}$ , con  $1 \leq n \leq 4$ <sup>41</sup>.

Ecuación 5



Durante el barrido catódico, se observa la reducción de la especie  $AgCl_{(s)}$  adsorbida sobre el electrodo, de acuerdo con la Ecuación 6, que corresponde al pico catódico de la Figura 3 en  $E_{p,c} = -0.090 \text{ V vs. } Ag^0/AgCl_{(s)}$ .

Ecuación 6



La electrólisis de los recubrimientos se detuvo durante los últimos instantes del barrido anódico para favorecer primordialmente la especiación del  $AgCl_{(s)}$  sobre el electrodo. La disolución del medio de reacción fue reemplazada en su totalidad entre ensayos. En caso de no lograr un recubrimiento uniforme, los electrodos se sumergieron nuevamente colocando la zona no recubierta en sentido al electrodo auxiliar para que las líneas de campo favorezcan el fenómeno de oxidación y adsorción sobre la zona no recubierta.

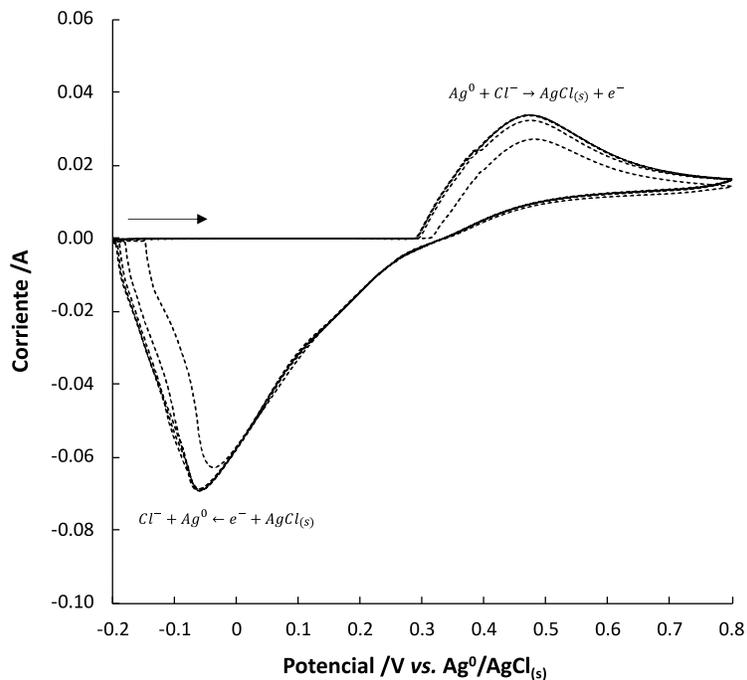


Figura 4. Registro típico obtenido por CV a una velocidad de barrido de  $0.05 \text{ V s}^{-1}$  para la electrólisis de  $Ag^0$  en una disolución acuosa de HCl,  $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . El barrido anódico se inició en  $-0.200 \text{ V vs. } Ag^0|AgCl_{(s)}$ .

Todos los recubrimientos fueron inspeccionados visualmente y presentaron una tonalidad blanca, sin grietas ni motas de color oscuro. Los electrodos recubiertos se secaron bajo flujo de  $N_2$  y se almacenaron en la oscuridad por 2 días antes de ser empleados en RTIL.

### 1.2.2. Ensayos potenciométricos en RTIL

En la Figura 5 se presenta el conjunto de datos obtenidos al analizar los casos mencionados en la Tabla 2 para  $[C_4mim][NTf_2]$ . Se observan únicamente dos tipos de comportamiento.

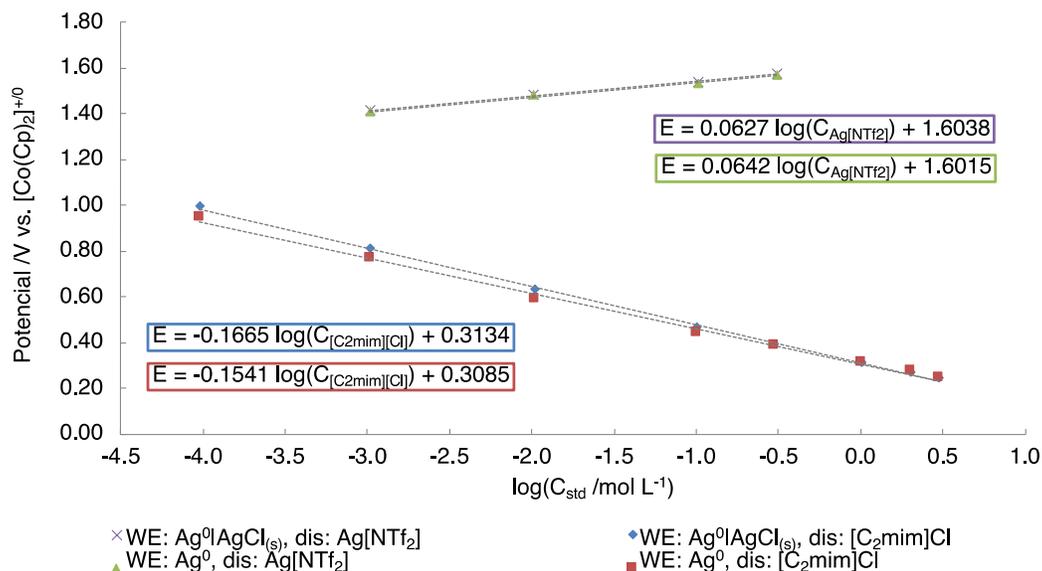


Figura 5. Dependencia del OCP de los electrodos indicadores de  $Ag^0$  y  $AgCl(s)$  como función del logaritmo de la concentración de  $Ag^+$  o  $Cl^-$  en  $[C_4mim][NTf_2]$ . Los datos se obtuvieron a una temperatura de  $18.8^\circ C$ .

El valor promedio del OCP de las celdas electroquímicas compuestas por los electrodos indicadores de  $Ag^0$  o de  $Ag^0|AgCl(s)$  presentado frente al logaritmo de la concentración de las disoluciones tanto de  $[C_2mim]Cl$  como de  $Ag[NTf_2]$  preparadas en  $[C_4mim][NTf_2]$  se puede ajustar a sus respectivas líneas rectas. Estas relaciones lineales se ajustan al modelo de la ecuación de Nernst<sup>42</sup>, que se deduce para cada caso a partir de una condición de equilibrio termodinámico que asocia una reacción electroquímica que ocurre en la interfase  $M^0|RTIL$  y a la que se le atribuye la deriva de potencial del electrodo.

Por otro lado, la pendiente de Nernst de cada reacción electroquímica está relacionada con la temperatura de trabajo y el número de partículas intercambiadas en cada una de las semirreacciones. Dicho esto, de acuerdo con el equilibrio descrito en la Ecuación 7, el electrodo indicador de  $Ag^0$  (Figura 5, en verde) y el electrodo indicador de  $Ag^0|AgCl(s)$  (Figura 5, en morado), responden reversiblemente a  $Ag^+$ . En el primer caso, cuando WE:

$Ag^0$ , la Ecuación 7 se presume como el equilibrio responsable del potencial de electrodo; en el segundo caso, cuando WE:  $Ag^0|AgCl_{(s)}$ , el equilibrio responsable del potencial de electrodo queda descrito en la Ecuación 8, el cual involucra implícitamente al valor del  $K_{ps}$  del par  $AgCl_{(s)}/Ag^+$  en  $[C_4mim][NTf_2]$ . En la Tabla 2 se resumen las expresiones de Nernst que describen cada uno de los casos.

Ecuación 7



Ecuación 8

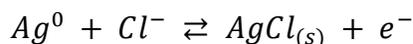
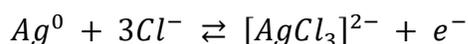


Tabla 2. Ecuaciones de Nernst para la interfase  $Ag^0|[C_2mim][NTf_2]$  y  $Ag^0|AgCl_{(s)}|[C_2mim][NTf_2]$  cuando se emplean disoluciones de  $Ag[NTf_2]$ .

Electrodo indicador	Disolución estándar	Ecuación de Nernst responsable del potencial de electrodo
$Ag^0$	$Ag[NTf_2]$	$E_{RE} = E'_{Ag^+/Ag^0} + \frac{RT \ln(10)}{F} \log [Ag^+]$
$Ag^0 AgCl_{(s)}$		$E_{RE} = E'_{AgCl_{(s)}/Ag^+} - \frac{RT \ln(10)}{F} \log K_{ps} + \frac{RT \ln(10)}{F} \log [Ag^+]$

Cuando se utiliza un electrodo indicador de  $Ag^0|AgCl_{(s)}$  para determinar el OCP de las disoluciones de  $[C_2mim]Cl$  a distintas concentraciones, existe evidencia experimental de que la especie  $AgCl_{(s)}$  se solubiliza por efecto del exceso de  $Cl^-$  en el medio<sup>43</sup>. En consecuencia, se propone la formación de especies químicas del tipo  $[AgCl_n]^{1-n}$ , debido a que el anión  $[NTf_2]^-$  es poco coordinante y la presencia del ión  $Cl^-$  en estas concentraciones favorece la formación de la especie  $[AgCl_3]^{2-}$ . Por esto, la Ecuación 9 se asume como responsable del potencial de electrodo de la interfase  $M^0|[C_4mim][NTf_2]$ . Este comportamiento se ha observado en RTIL de la misma familia<sup>38</sup>.

Ecuación 9



Cuando se utilizan electrodos indicadores de  $Ag^0$  para las lecturas del OCP, se observa el mismo fenómeno. A partir de los datos presentados en la Figura 5 se pueden deducir las

expresiones de las ecuaciones de Nernst, mostradas en la Tabla 3, que explican el potencial de electrodo para las soluciones de [C<sub>2</sub>mim]Cl en [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>].

Tabla 3. Ecuaciones de Nernst para la interfase Ag<sup>0</sup>|[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] y Ag<sup>0</sup>|AgCl<sub>(s)</sub>|[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] cuando se emplean disoluciones de [C<sub>2</sub>mim]Cl.

Electrodo indicador	Disolución estándar	Ecuación de Nernst responsable del potencial de electrodo
Ag <sup>0</sup> Ag <sup>0</sup>  AgCl <sub>(s)</sub>	[C <sub>2</sub> mim]Cl	$E_{RE} = E^{\circ\prime}_{[AgCl_3]^{2-}/Ag^0} - \frac{3RT \ln(10)}{F} \log [Cl^-]$

Las expresiones de la Tabla 2 y Tabla 3 contienen parámetros que permiten la determinación de los valores de p*K<sub>r</sub>* de los pares redox Ag<sup>0</sup>/Ag<sup>+</sup>, Ag<sup>0</sup>/AgCl<sub>(s)</sub> y Ag<sup>0</sup>/[AgCl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, además permiten estimar el valor de logβ<sub>3</sub> a través de la resta de las ordenadas al origen divididas entre la pendiente experimental de cada una de las expresiones de Nernst. Para todas las constantes de equilibrio y potenciales estimados, se estará hablando de constantes de equilibrio aparentes y potenciales formales debido a que no es posible determinar los coeficientes de actividad, γ<sub>*i*(RTIL)</sub>, de forma directa en RTIL<sup>44</sup>.

### 1.2.3. Titulaciones potenciométricas.

Las valoraciones potenciométricas de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cl}^-$  perfilaron un comportamiento típico en el RTIL de estudio, sin importar la naturaleza del analito o del titulante. En la Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6 se muestra el llenado típico de las tablas de variación de especies en términos de parámetros operacionales asociadas a las titulaciones volumétricas realizadas en esta sección. Cada una de estas tablas contiene la información necesaria para construir las funciones tipo Gunnar Gran para los intervalos comprendidos antes y después del punto de equivalencia, durante la valoración de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  o  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  con adiciones de titulante, según sea el caso, empleando un electrodo indicador a conveniencia.

Cuando la concentración del analito es mayor que la solubilidad intrínseca de la especie  $\text{AgCl}_{(s)}$  ( $C_0 > S_0$ ), se satisface la condición para tener un medio heterogéneo, de esta forma se sustituyen los términos de los renglones correspondientes de la Tabla 4 para dos situaciones. La primera, para el equilibrio de  $K_{ps}$  del par  $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^+$  escrito en términos de la ley de acción de masas para su constante aparente; y la segunda, para la concentración en exceso de titulante. Así se llega a dos funciones que pueden ser alimentadas con los valores de  $\text{pAg}$  obtenidos a lo largo de la titulación para antes (Ecuación 10) y después (Ecuación 11) del punto final de valoración.

Tabla 4. Tabla de variación de especies para la valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico de una disolución  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  con adiciones de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  empleando un electrodo indicador de  $\text{Ag}^0$ .

Reacción operativa	$\text{Cl}^-$	+	$\text{Ag}^+$	$\rightleftharpoons$	$\text{AgCl}_{(s)}$
Inicio	$V_0C_0$				
Agregado			$VC_{\text{Ag}^+}$		
Antes del primer punto final de valoración <sup>a</sup>	$V_0C_0 - VC_{\text{Ag}^+}$		$10^{-\text{pAg}}$		$VC_{\text{Ag}^+}$
Después del primer punto final de valoración	$\varepsilon$		$VC_{\text{Ag}^+} - V_0C_0$		$V_0C_0$

$$^a\text{pAg definido como } \text{pAg} = -\log[\text{Ag}^+] = (E_{\text{RE}} - E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}) \left( \frac{RT \ln(10)}{F} \right)^{-1}$$

Las expresiones de tipo Gunnar Gran presumen que la reacción operativa es cuantitativa para despreciar el término de la concentración residual,  $\varepsilon$ , en sus formas típicamente conocidas<sup>45</sup>.

Ecuación 10

$$G(V) = \frac{V + V_0}{C_{Ag^+} 10^{-pAg}} = \frac{C_0 V_0}{K_{ps} C_{Ag^+}} - \left( \frac{1}{K_{ps}} \right) V$$

Ecuación 11

$$H(V) = \frac{10^{-pAg}(V + V_0)}{C_{Ag^+}} = V - \frac{V_0 C_0}{C_{Ag^+}}$$

Aplicando las funciones a los datos experimentales obtenidos a lo largo de la operación analítica, se obtienen dos rectas con una abscisa al origen en común, cuando  $n_0 = n_{agregado}$ , de acuerdo con la Figura 6B, se tiene el valor del punto final de valoración. El valor de  $K_{ps}$  del par  $AgCl_{(s)}/Ag^+$  se calculó a partir del valor absoluto del inverso de la pendiente del ajuste lineal de la función  $G(V)$  (Figura 6B y Ecuación 10). Experimentalmente se observó que la disolución se tornó turbia desde las primeras adiciones del titulante.

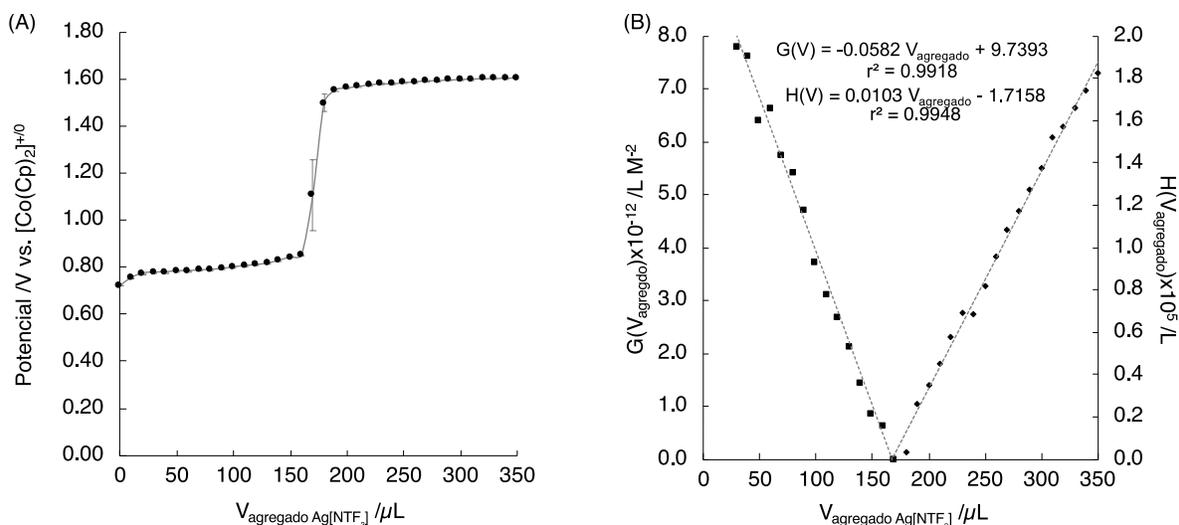


Figura 6. Registros de (A) evolución del OCP de un electrodo indicador de  $\text{Ag}^0$  durante la titulación de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  ( $C_0 = 0.10001 \text{ mol L}^{-1}$ ) con adiciones de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  ( $C_{\text{Ag}^+} = 0.09972 \text{ mol L}^{-1}$ ) en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  y (B) ajustes lineales correspondientes al modelo de Gran para antes del punto final de valoración ( $G(V)$ ) y después del mismo ( $H(V)$ ).

Cuando el valor de la concentración del analito está por debajo de  $S_0$  ( $C_0 < S_0$ ), se satisface la condición para tener un medio homogéneo, por lo que la reacción operativa que se asocia a la titulación de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  con adiciones de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  corresponde a la formación de  $[\text{AgCl}]$  soluble. La Figura 7A presenta la curva de valoración potenciométrica, en la cual, no se observó la formación de sólidos en la disolución de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  a lo largo de la operación analítica.

Tabla 5. Tabla de variación de especies para la valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico del volumen de punto final de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  con adiciones de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  empleando un  $\text{Ag}^0|\text{Ag}^+$  como electrodo indicador.

Reacción operativa	$\text{Cl}^-$	+	$\text{Ag}^+$	$\rightleftharpoons$	$[\text{AgCl}]$
Inicio	$V_0 C_0$				
Agrego			$V C_{\text{Ag}^+}$		
Antes del primer punto final de valoración <sup>a</sup>	$V_0 C_0 - V C_{\text{Ag}^+}$		$10^{-\text{pAg}}$		$V C_{\text{Cl}^-}$
Después del primer punto final de valoración	$\varepsilon$		$V C_{\text{Ag}^+} - V_0 C_0$		$V_0 C_0$

<sup>a</sup>pAg definido como  $\text{pAg} = -\log[\text{Ag}^+] = (E_{\text{RE}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}) \left( \frac{RT \ln(10)}{F} \right)^{-1}$

El valor de  $\beta_1$  puede estimarse sustituyendo las concentraciones correspondientes en la ley de acción de masas de la constante de formación global. Se tiene la Ecuación 12 y la Ecuación 11 para antes y después del punto de equivalencia, respectivamente.

Ecuación 12

$$I(V) = \frac{V}{10^{-pAg}} = \frac{\beta_1 C_0 V_0}{C_{Ag^+}} - (\beta_1)V$$

Al aplicar el modelo de Gran (Figura 7B), se tienen dos rectas que difieren en aproximadamente 34 unidades de distancia de la abscisa al origen en común, esto se debe a la cuantitatividad de la reacción que queda comprometida por el efecto de dilución. El valor de  $\beta_1$  del par  $[AgCl]/Ag^+$  se determinó a partir del valor absoluto de la pendiente del ajuste para  $I(V)$  (Figura 7B) para los datos de volumen antes del punto final de valoración. Se observa que tanto  $I(V)$  como  $H(V)$  disminuyen su precisión, con respecto al caso anterior, esto puede verse reflejado en el valor del coeficiente de determinación,  $r^2 = 0.9844$  para  $I(V)$  y  $r^2 = 0.9816$  para  $H(V)$ . Esta diferencia se atribuye a que las ecuaciones fueron evaluadas a distintas concentraciones de analito, en donde la concentración más diluida presenta una correlación lineal menor.

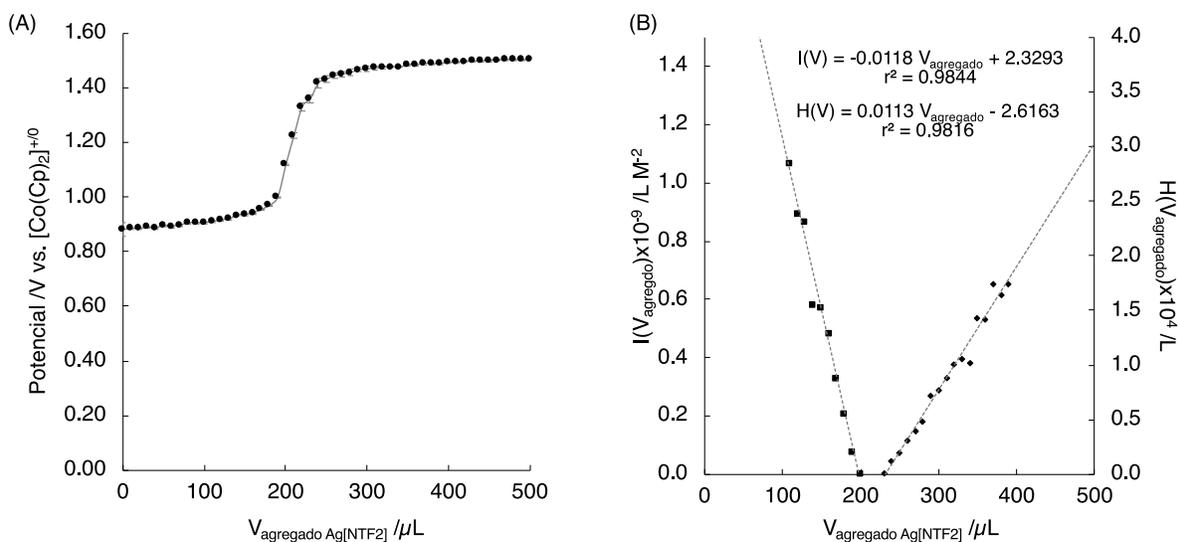


Figura 7. Registros de (A) evolución del OCP de un electrodo indicador de  $\text{Ag}^0$  durante la titulación de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  ( $C_0 = 0.00104 \text{ mol L}^{-1}$ ) con adiciones de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  ( $C_{\text{Ag}^+} = 0.00099 \text{ mol L}^{-1}$ ) en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  y (B) ajustes lineales correspondientes al modelo de Gran para antes del punto final de valoración ( $I(V)$ ) y después del mismo ( $H(V)$ ).

Adicionalmente, con la finalidad de corroborar los valores de  $K_{ps}$  y  $\beta_1$  estimados en esta sección, así como  $\beta_3$  estimada en la sección anterior, se realizó una titulación potenciométrica de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  con adiciones de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ , utilizando un electrodo indicador de  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ , añadiendo titulante hasta un 400% de exceso de la valoración. Con este experimento, además, se determinó el valor de  $\beta_2$  del par  $[\text{AgCl}_2]^-/\text{Ag}^+$ . A continuación, se presenta la tabla de variación de especies para la reacción operativa de valoración volumétrica.

Tabla 6. Tabla de variación de especies para la valoración volumétrica con monitoreo potenciométrico del volumen de punto final de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  con adiciones de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  empleando un  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  como electrodo indicador.

Reacción operativa	$\text{Ag}^+$	+	$\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{AgCl}_{(s)}$
Inicio	$V_0C_0$				
Agrego			$VC_{\text{Cl}^-}$		
Antes del primer punto de equivalencia <sup>b</sup>	$V_0C_0 - VC_{\text{Cl}^-}$		$10^{-\text{pCl}}$		$VC_{\text{Cl}^-}$
Reacción operativa	$\text{AgCl}_{(s)}$	+	$\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons$	$[\text{AgCl}_2]^-$
Inicio	$V_0C_0$				
Agrego			$VC_{\text{Cl}^-}$		
Antes del segundo punto de equivalencia <sup>c</sup>	$V_0C_0 - V'C_{\text{Cl}^-}$		$10^{-\text{pCl}}$		$V'C_{\text{Cl}^-}$
Reacción operativa	$[\text{AgCl}_2]^-$	+	$\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons$	$[\text{AgCl}_3]^{2-}$
Inicio	$V_0C_0$				
Agrego			$VC_{\text{Cl}^-}$		
Antes del tercer punto de equivalencia	$V_0C_0 - V''C_{\text{Cl}^-}$		$10^{-\text{pCl}}$		$V''C_{\text{Cl}^-}$
Después del tercer punto de equivalencia <sup>d</sup>	$\epsilon$		$VC_{\text{Cl}^-} - 3V_0C_0$		$V_0C_0$

<sup>b</sup>pCl se define como  $\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-] = \left( E_{\text{RE}} - E_{\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^0} \right) \left( \frac{RT \ln(10)}{F} \right)^{-1}$

<sup>c</sup> $V' = V - V_{\text{equivalencia1}}$ .

<sup>d</sup> $V'' = V - (V_{\text{equivalencia1}} + V_{\text{equivalencia2}})$ .

Las condiciones de reacción fueron tales para tener un medio heterogéneo ( $C_0 > S_0$ ) asegurando la formación de un precipitado. Antes del primer punto de equivalencia, se forma  $\text{AgCl}_{(s)}$  y la Ecuación 13 describe la función de Gran asociada a este proceso en donde es viable la estimación del valor del  $K_{ps}$ . Un sólido blanco se observó a lo largo de esta etapa de la titulación.

Ecuación 13

$$J(V) = \frac{(V_0 + V)}{10^{-\text{pCl}} C_{\text{Cl}^-}} = - \left( \frac{1}{K_{ps}} \right) V + \frac{C_0 V_0}{C_{\text{Cl}^-} - K_{ps}}$$

En la segunda etapa de la titulación, las adiciones subsecuentes de [C<sub>2</sub>mim]Cl provoca la redisolución del sólido precipitado, formando lo que se presume es la especie [AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> que predomina a lo largo de esta etapa. La Ecuación 14 fue deducida planteando el equilibrio de formación de [AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> a partir de AgCl<sub>(s)</sub>, el cual se encuentra en la segunda reacción operativa de la Tabla 6. El valor de β<sub>2</sub> del par [AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>/Ag<sup>+</sup> se determinó a través del cociente de pK<sub>ps</sub> y la pendiente de K(V).

Ecuación 14

$$K(V) = \frac{(V_0 + V)10^{-pCl}}{C_{Cl^-}} = \frac{pK_{ps}}{\beta_2} V - \frac{pK_{ps}}{\beta_2} V_{eq1}$$

En la tercera etapa de la titulación, la adición continua de [C<sub>2</sub>mim]Cl provoca el cambio de coloración de la disolución teniendo una tonalidad lila, dando paso a la formación de [AgCl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, de acuerdo con los estudios de E vs. log(C<sub>std</sub>/mol L<sup>-1</sup>), esta especie predomina a lo largo de la tercera etapa. La Ecuación 15 fue deducida planteando el equilibrio de formación de [AgCl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> a partir de [AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, el cual se encuentra en la tercera reacción operativa de la Tabla 6. El valor de β<sub>3</sub> del par [AgCl<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>/Ag<sup>+</sup> se determinó a través del cociente de β<sub>2</sub> y la pendiente de L(V).

Ecuación 15

$$L(V) = \frac{(C_0V_0 - [V - (V_{eq1} + V_{eq2})]C_{Cl^-})10^{-pCl}}{C_{Cl^-}} = \frac{\beta_2}{\beta_3} V - \frac{\beta_2}{\beta_3} (V_{eq1} + V_{eq2})$$

Para el franco exceso de titulante, al 400% de la titulación, se dedujo la Ecuación 16.

Ecuación 16

$$M(V) = \frac{(V_0 + V)10^{-pCl}}{C_{Cl^-}} = V - \frac{3C_0V_0}{C_{Cl^-}}$$

En la Figura 8B y 8C se observa que las funciones de Gran propuestas se ajustan a cuatro rectas. La función J(V) representa los datos obtenidos de la Ecuación 13 y la función K(V), los de la Ecuación 14. Existe una abscisa al origen en común para estas dos ecuaciones, cuando  $n_0 = n_{agregado}$ . Como en los casos anteriores, las constantes de equilibrio de interés fueron obtenidas a través del manejo adecuado de las pendientes obtenidas en el ajuste

lineal. Tras el tercer punto de equivalencia, se tiene un exceso de ion cloruro que impone un valor  $pCl$  que se puede relacionar con el valor de potencial de celda asociado a la calibración del electrodo. La ordenada al origen de las funciones de  $K(V)$  y  $L(V)$  se asociaron al volumen de punto final de valoración y a la suma de los volúmenes del primer y segundo punto final de valoración; de acuerdo con las funciones obtenidas, la suma de volúmenes no es precisamente estequiométrica y esto se debe a los valores de incertidumbre asociados al error de la técnica. Finalmente, la función  $M(V)$  presenta los valores de la Ecuación 12, en donde la abscisa al origen es  $n_{Cl^-} = 3C_0V_0 = VC_{Cl^-}$ , justificando la estequiometría de la reacción de valoración propuesta.

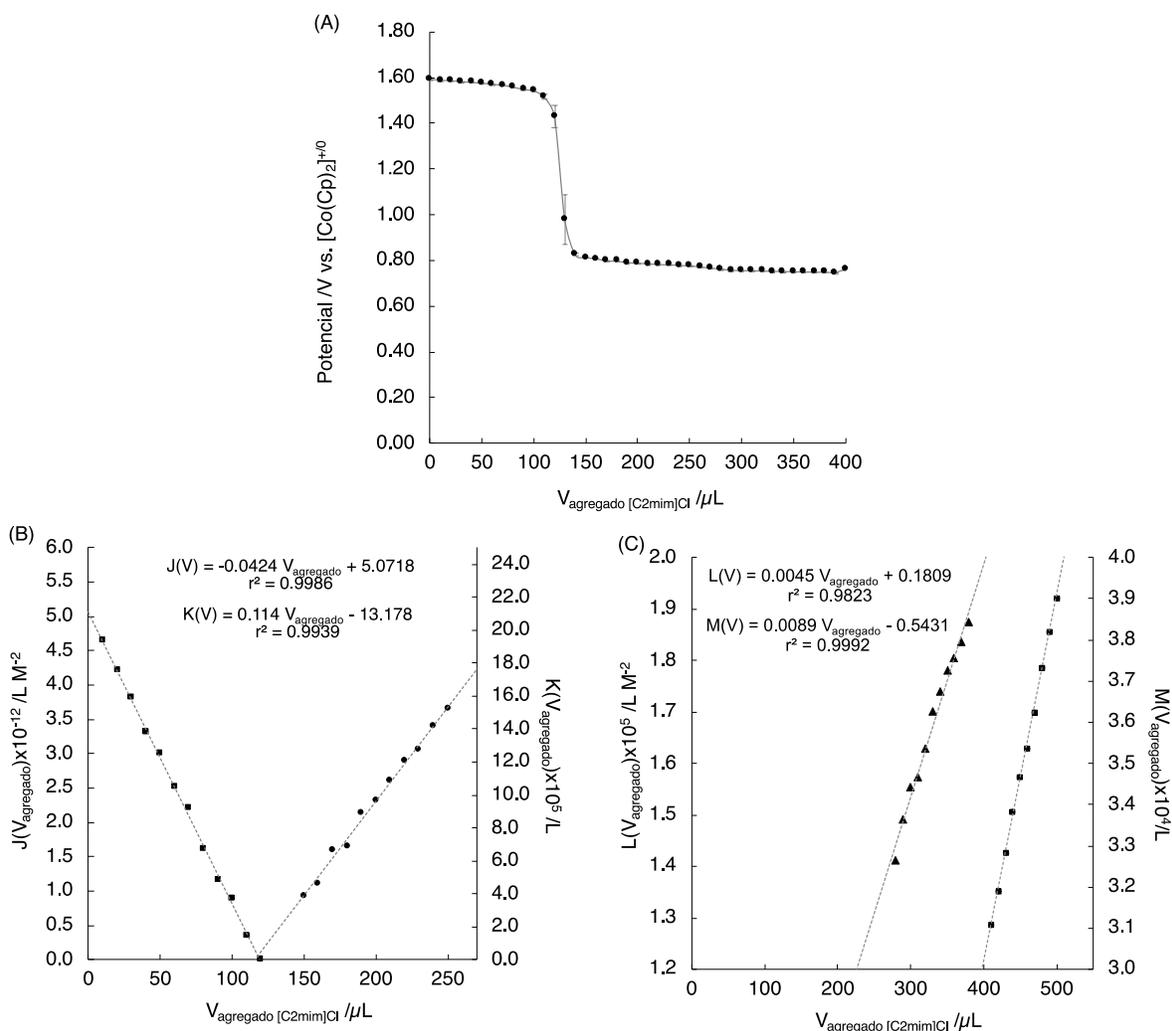


Figura 8. Registros de (A) evolución del OCP de un electrodo indicador de  $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)}$  durante la titulación de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  ( $C_0 = 0.09972 \text{ mol L}^{-1}$ ) con adiciones de  $[\text{C2mim}]\text{Cl}$  ( $C_{\text{Cl}^-} = 0.10001 \text{ mol L}^{-1}$ ) en  $[\text{C4mim}][\text{NTf}_2]$ ; (B) ajustes lineales correspondientes al modelo de Gran para  $J(V)$  y  $K(V)$ ; y (C) ajustes lineales correspondientes al modelo de Gran para  $L(V)$  y  $M(V)$ .

Adicionalmente la metodología experimental propuesta para la determinación de  $\text{p}K_{\text{ps}}$  y las constantes de formación del polisistema  $[\text{AgCl}_n]^{1-n} / \text{Ag}^+$  en RTIL fue reproducida en disolución acuosa, con el fin de comprobar que las funciones de Gran permiten estimar constantes aparentes comparables con las reportadas en la literatura. Se obtuvo un valor de  $\text{p}K_{\text{ps}} = 9.41$  en medio acuoso, el cual resulta ser un valor cercano al reportado<sup>46</sup>.

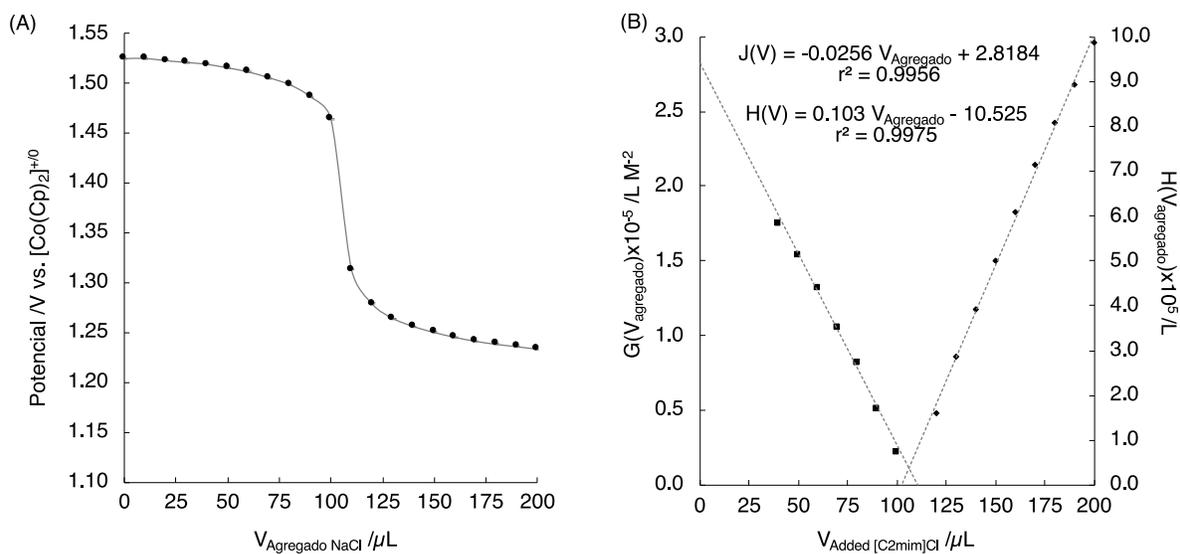


Figura 9. Registros de (A) evolución del OCP de un electrodo indicador de  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  durante la titulación de  $\text{AgNO}_3$  ( $C_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) con adiciones de  $\text{NaCl}$  ( $C_{\text{Cl}^-} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) en disolución acuosa y (B) ajustes lineales correspondientes al modelo de Gran para antes del punto final de valoración ( $G(V)$ ) y después del mismo ( $H(V)$ ).

#### 1.2.4. Determinación total de plata soluble en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

Se determinó el contenido de plata total en una alícuota de la fracción homogénea de una mezcla de  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  y  $\text{AgCl}_{(s)}$ , en donde la solubilidad total, denotada como  $S_{\text{max}}$ , viene descrita por la Ecuación 17.

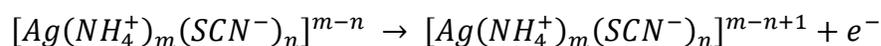
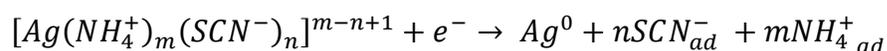
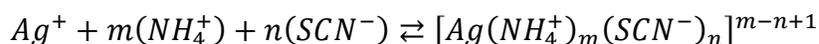
Ecuación 17

$$S_{\text{max}} = \sum_{n=0}^i [[\text{AgCl}_n]^{1-n}] = S_0 + K_{ps}^{1/2} + [[\text{AgCl}_2]^-] + [[\text{AgCl}_3]^{2-}] + \dots$$

La solubilidad máxima de  $\text{Ag(I)}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  se determinó a través de voltamperometría de onda cuadrada con redisolución anódica (ASSWV) sobre un electrodo de carbón vítreo en medio coordinante en disolución acuosa. El análisis por esta técnica resultó tener la mejor sensibilidad para el análisis de muestras de  $\text{Ag(I)}$  que contienen bajas concentraciones, en otras palabras, ASSWV es una técnica electroquímica que provee una mayor sensibilidad en la detección de plata<sup>47</sup>. En la Ecuación 18 se resumen las reacciones

representativas que acontecen durante el análisis. Primeramente, se presenta la formación del complejo  $[Ag(NH_4)_m(SCN)_n]^{m-n+1}$  en disolución acuosa; luego se muestra la reducción y adsorción de la especie formada debido al pulso cronoamperométrico del stripping y finalmente la redisolución del complejo mediante la oxidación y liberación de éste.

Ecuación 18



En la Figura 10A se observa el conjunto de registros por ASSWV- $I_f$  obtenido para el dominio de electroactividad, la adición de la alícuota homogénea de  $[C_4mim][NTf_2]$  con  $Ag(I)$  y las posteriores adiciones de una disolución previamente estandarizada de  $AgNO_3$  en disolución acuosa. Por otro lado, en la Figura 10B se presenta el ajuste lineal de la  $i_{p,a}$  de cada voltamperograma tras cada adición, junto con los límites de confianza para la curva de calibración por adición de estándar.

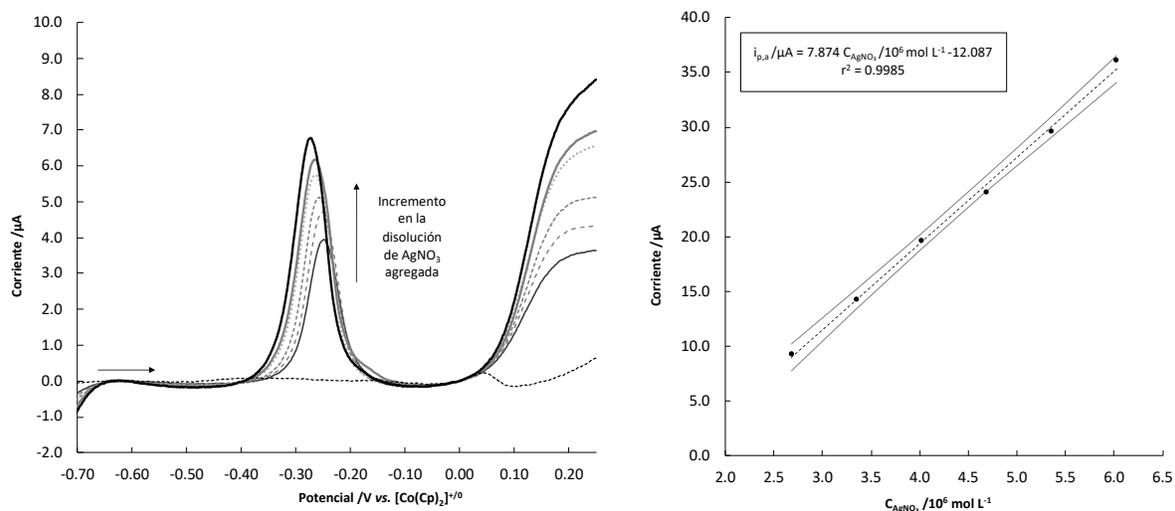


Figura 10. Determinación de plata total en una alícuota de  $[C_4mim][NTf_2]$  en presencia de  $AgCl_{(s)}$  en exceso mediante la formación de un compuesto coordinado de plata en medio amortiguado en disolución acuosa. (A) Registros de ASSWV- $I_f$  para seis adiciones de una disolución estándar de  $AgNO_3$  en disolución acuosa. Los parámetros utilizados para la adsorción del compuesto por cronoamperometría fueron  $T = 20.3\text{ }^\circ C$ ,  $t_{pol} = 90\text{ s}$  y  $E_{pol} = -0.9\text{ V}$ . El programa de perturbación optimizado para las mediciones es:  $E_{begin} = -0.80\text{ V}$ ,  $E_{end} = 0.25\text{ V}$ , incremento en cada pulso de  $0.002\text{ V}$ , amplitud  $0.025\text{ V}$  y frecuencia de  $120\text{ Hz}$ , el tiempo de análisis fue de  $4.8$  segundos. Todos los potenciales se encuentran referenciados vs.  $Ag^0/AgCl_{(s)}$ . (B) Curva de calibración por adiciones estándar con base en la dependencia de la corriente de pico anódico en función de la concentración obtenida por ASSWV- $I_f$ .

A través de la metodología de adiciones de estándar, se puede determinar el contenido total de  $Ag(I)$  soluble en el líquido iónico, esto se realiza a través del valor absoluto del cociente entre la ordenada al origen y la pendiente. El valor del  $\log S_0$  de plata fue de  $(-2.8 \pm 0.5)$   $mol\text{ L}^{-1}$  en  $[C_4mim][NTf_2]$ . De acuerdo con lo reportado en la literatura para estos disolventes iónicos basados en imidazolio, la cadena hidrocarbonada en la posición uno del anillo imidazólico influye notablemente en el valor de  $S_0$ , al aumentar el número de carbonos,  $S_0$  disminuye<sup>38</sup>.

### 1.2.5. Recopilación de las constantes de equilibrio estimadas del polisistema $[\text{AgCl}_n]^{1-n}/\text{Ag}^0$ en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

La Tabla 7 resume los parámetros medidos y calculados relacionados al polisistema  $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{1-n}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

Tabla 7. Parámetros termodinámicos obtenidos a través del tratamiento adecuado de las ecuaciones de electrodo y ajustes lineales del modelo de Gran convenientes en titulaciones potenciométricas.

Parámetro	Par (donador/receptor)	
$E^{\circ'}/V^a$	$\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$	$0.951 \pm 0.006$
$E^{\circ'}/V^a$	$\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_3]^{2-}$	$-0.339 \pm 0.007$
$pK_{ps}$	$\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^+$	$16.6 \pm 0.1$
$\log(\beta_1)$	$[\text{AgCl}]/\text{Ag}^+$	$13.1 \pm 0.1$
$\log(\beta_2)$	$[\text{AgCl}_2]^-/\text{Ag}^+$	$16.6 \pm 1.5$
$\log(\beta_3)$	$[\text{AgCl}_3]^{2-}/\text{Ag}^+$	$17.9 \pm 1.7$
$\log(S_0)$	$\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}]$	$-2.8 \pm 0.5$
Sistema del RE	-	$\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_3]^{2-}$

<sup>a</sup>Los valores de potencial se presentan con respecto al par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+}/0$ .

A pesar de usar concentraciones de cloruro y de plata elevadas en este trabajo, no son lo suficientemente altas para superar la concentración de los iones que componen al líquido iónico. Aunque existe evidencia de la formación de pares iónicos u otras especies asociadas iónicas en los RTIL<sup>48</sup>, la concentración efectiva de sus iones conformantes es relativamente elevada, y mayor a la concentración de los solutos disueltos en ellos. De esta forma la fuerza iónica en estos sistemas está impuesta por los iones que provienen del mismo disolvente, es decir, el RTIL fija este valor por lo que las constantes de equilibrio estimadas son constantes aparentes, de igual manera, los potenciales estimados son entonces potenciales formales redox,  $E^{\circ'}$ .

La fuerza iónica en estos sistemas se puede estimar con la Ecuación 19.

$$I_{RTIL} = \frac{1000 \rho_{RTIL}}{\bar{M}_{RTIL}}$$

Dónde  $I_{RTIL}$  es la fuerza iónica impuesta por el RTIL, en  $\text{mol L}^{-1}$ ;  $\rho_{RTIL}$  es la densidad del RTIL en  $\text{g mL}^{-1}$  y  $\bar{M}_{RTIL}$  es la masa molar del RTIL en  $\text{g mol}^{-1}$ . De esta forma la fuerza iónica impuesta por el  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  es de  $3.55 \text{ mol L}^{-1}$  en todas las soluciones.

### 1.2.6. Descripción del sistema $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{1-n}$ en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

Los parámetros termodinámicos obtenidos en las secciones anteriores permiten justificar el comportamiento de los electrodos de referencia previamente construidos. Para ello se presenta la descripción de la especiación química de la plata en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  con la finalidad de conocer los pares redox responsables de la deriva de potencial,  $\text{M}^0|\text{RTIL}$ , tomando como referencia las distintas concentraciones de cloruro en la cámara de relleno.

Se construyeron los diagramas de fracción molar distributiva<sup>49</sup>,  $\phi_i$ , en función del pCl para conocer a las especies químicas predominantes del sistema  $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$ . A continuación, se presentan las funciones de  $\phi_i$  para construir los diagramas de fracción molar distributiva en un sistema homogéneo<sup>50,51</sup>, es decir, cuando  $C_0 < S_0$  (Ecuación 20).

Ecuación 20

$$\phi_0 = \phi_{\text{Ag}^+} = (1 + \beta_1 10^{-pCl} + \beta_2 10^{-2pCl} + \beta_3 10^{-3pCl})^{-1}$$

$$\phi_1 = \phi_{[\text{AgCl}]} = \phi_0 (\beta_1 10^{-pCl})$$

$$\phi_2 = \phi_{[\text{AgCl}_2]^-} = \phi_0 (\beta_2 10^{-2pCl})$$

$$\phi_3 = \phi_{[\text{AgCl}_3]^{2-}} = \phi_0 (\beta_3 10^{-3pCl})$$

Por otro lado, en la Ecuación 21, se presentan las expresiones de  $\bar{\phi}_i$  que describen la distribución de las especies químicas en un sistema heterogéneo, conformado por una fase dispersiva en contacto con una fase sólida precipitada. Las expresiones se construyen a partir del balance de materia en donde la actividad de la especie  $\text{AgCl}_{(s)}$  se reescribe empleando el equilibrio de solubilidad. Obsérvese la incorporación de un término que describe la fracción de la especie insoluble<sup>38</sup>.

$$\bar{\phi}_0 = \bar{\phi}_{Ag^+} = (1 + \beta_1 10^{-pCl} + \beta_2 10^{-2pCl} + \beta_3 10^{-3pCl} + C_0 \beta_1^\circ 10^{-pCl})^{-1}$$

$$\bar{\phi}_1 = \bar{\phi}_{[AgCl]} = \bar{\phi}_0 (\beta_1 10^{-pCl})$$

$$\bar{\phi}_2 = \bar{\phi}_{[AgCl_2]^-} = \bar{\phi}_0 (\beta_2 10^{-2pCl})$$

$$\bar{\phi}_3 = \bar{\phi}_{[AgCl_3]^{2-}} = \bar{\phi}_0 (\beta_3 10^{-3pCl})$$

$$\bar{\phi}_{AgCl(s)} = \bar{\phi}_0 (C_0 \beta_1^\circ 10^{-pCl})$$

En la Figura 11 se presentan el diagrama de fracción molar distributiva (Figura 11A), así como el diagrama de solubilidad (Figura 11B) para el sistema  $AgCl_{(s)}/[AgCl_n]^{(1-n)}$  en  $[C_4mim][NTf_2]$  a las condiciones de trabajo, cuando  $C_0 > S_0$ . Se usaron los valores de las constantes aparentes de la Tabla 7 para su construcción.

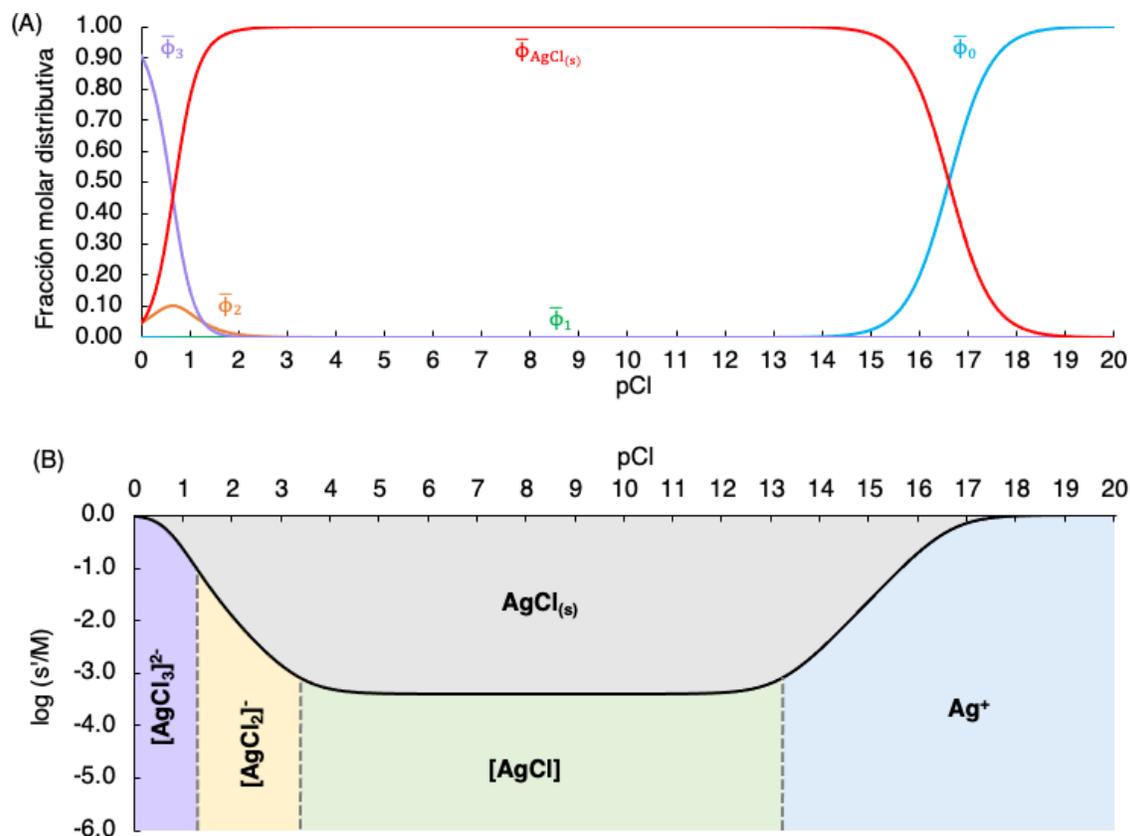


Figura 11. (A) Diagrama de fracción molar distributiva de las especies químicas predominantes en el sistema  $\text{AgCl}_{(s)}/[\text{AgCl}_n]^{(1-n)}$  y (B) diagrama de solubilidad de  $\text{AgCl}_{(s)}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Se presenta en color azul para  $\text{Ag}^+$ ; en verde para  $[\text{AgCl}]$ ; en amarillo para  $[\text{AgCl}_2]^-$ ; en morado para  $[\text{AgCl}_3]^{2-}$  y en rojo para  $\text{AgCl}_{(s)}$ .

De acuerdo con los diagramas de la Figura 11A, la especie  $\text{AgCl}_{(s)}$  predomina en la mayor parte de la escala de pCl; no hay predominancia apreciable de la especie  $[\text{AgCl}]$ ; la especie  $[\text{AgCl}_2]^-$  presenta una abundancia máxima relativa del 10%; asimismo, la predominancia de la especie  $[\text{AgCl}_3]^{2-}$  comienza a ser relevante a valores de pCl < 0.5. Es importante mencionar que se deben emplear concentraciones elevadas de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  para asegurar que la especie  $[\text{AgCl}_3]^{2-}$  predomine y que el par redox responsable de la deriva de potencial de la interfase  $\text{Ag}^0 | [\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  y  $\text{Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)} | [\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  sea  $\text{Ag}^0 / [\text{AgCl}_3]^{2-}$ . De no ser así, al emplear valores de pCl > 0, se tendrían procesos variados que ocasionarían la elección incorrecta del par redox asociado al potencial de electrodo.

En  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  se tiene prácticamente un 100 % de  $\text{AgCl}_{(s)}$  cuando  $2.0 \leq \text{pCl} \leq 14.0$ , esto sugiere que a una concentración de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl} = (0.0104 \pm 0.0013) \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$

el equilibrio responsable de la caída de potencial sería el descrito en la Ecuación 8; sin embargo, a ese valor de concentración existe un porcentaje mínimo de cloro-complejos solubles que podrían interferir en la estabilidad del potencial de electrodos de segundo tipo. El amplio predominio de la especie  $\text{AgCl}_{(s)}$  puede deberse a que la metilación sobre el C2 en el catión imidazolio evita que el RTIL promueva interacciones para solubilizarlo<sup>52</sup>.

Por otro lado, para una concentración de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl} = (0.99857 \pm 0.00009) \text{ mol L}^{-1}$ , la especie predominante es  $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ , teniendo que la Ecuación 9 es la responsable de potencial de electrodo, desafortunadamente, al igual que el caso anterior existen porcentajes de especies que puede interferir en la estabilización del potencial de electrodo a lo largo del tiempo.

### 1.2.7. Evaluación de RE para su uso en $[C_4mim][NTf_2]$ .

Con la finalidad de evaluar la estabilidad del valor de potencial de electrodo a lo largo del tiempo y conocer el valor del pCl o pAg en el cual la deriva en el potencial de electrodo de los RE es mínima, se determinó el  $E_{1/2}$  del par  $[Co(Cp)_2]^{+0}$  por CV en  $[C_4mim][NTf_2]$ . Se evaluó la deriva de los cuatro electrodos descritos en la sección 1.3 por un periodo de 3500 horas, como se observa en la Figura 12.

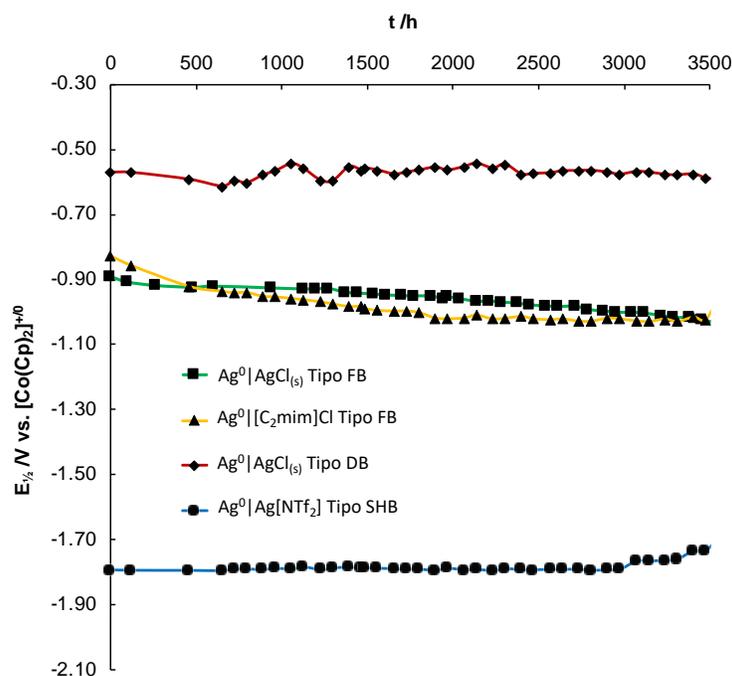


Figura 12. Variación del potencial de los electrodos de referencia construidos a lo largo del tiempo, empleando disoluciones de llenado de  $[C_2mim]Cl$  con valores de  $1.0000 \text{ mol L}^{-1}$  (Tipo DB),  $0.0100 \text{ mol L}^{-1}$  (Tipo FB) y de  $Ag[NTf_2]$  con concentración de  $0.3000 \text{ mol L}^{-1}$  (Tipo SHB) en  $[C_4mim][NTf_2]$ . Se reporta el valor de  $E_{1/2}$  encontrados por CV para el par redox  $[Co(Cp)_2]^{+0}$ .

Los potenciales de electrodo obtenidos fueron practicamente constantes a partir de los primeros días de fabricación. La deriva de potencial en función del tiempo observada para los RE puede deberse a la adsorción de agua por parte del líquido iónico. Otro factor importante a considerar es la degradación paulatina del recubrimiento de  $AgCl_{(s)}$  por la radiación UV que incide sobre éste, provocando la fotoreducción del recubrimiento de

$\text{Ag}^{037}$ , además, se observó la fotodegradación de la disolución de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  a  $\text{Ag}^0$  en el interior de la cámara de llenado del electrodo Tipo SHB (Figura 13).

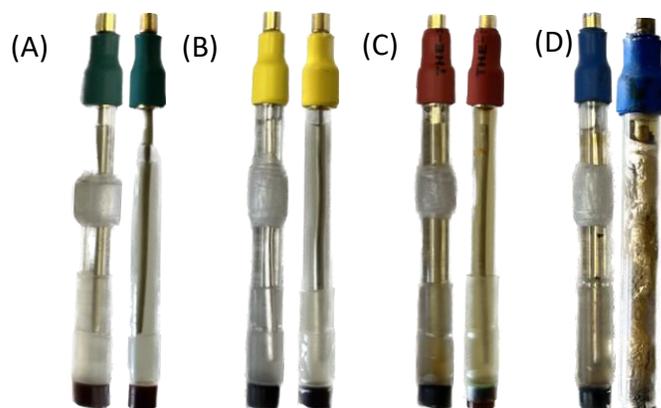


Figura 13. Electrodo de referencia construídos en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . A) Electrodo de referencia de Tipo F a las 360 h (izquierdo) y a las 3264 h de haberse construído (derecha). B) Electrodo de referencia de Tipo F a las 360 h (izquierdo) y a las 3264 h de haberse construído (derecha). C) Electrodo de referencia de Tipo D a las 360 h (izquierdo) y a las 3264 h de haberse construído (derecha). D) Electrodo de referencia de Tipo SH a las 360 h (izquierdo) y a las 3264 h de haberse construído (derecha).

Los electrodos de tipo F y D no tuvieron cambios notables en ninguno de sus componentes estructurales. El electrodo que presentó cambios dentro de la cámara de llenado, no alteró considerablemente el valor del potencial. Los resultados de los potenciales de electrodo frente al par  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+ / 0}$  evaluados a lo largo de un período de 3500 h se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8. Evaluación del potencial de electrodo a lo largo de 3577 h usando como sistema de referencia interna  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ .

Tipo de electrodo	Potencial /V	Deriva de potencial / $\mu\text{V h}^{-1}$
FB	$-0.963 \pm 0.035$	9.78
FB	$-0.989 \pm 0.033$	9.22
DB	$-0.5716 \pm 0.0019$	0.53
SHB	$-1.7802 \pm 0.0021$	0.58

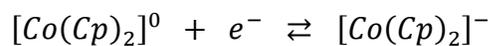
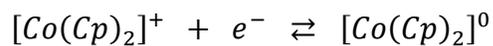
Se observó que los electrodos de tipo D y SH son los que presentan las menores derivas de potencial; de acuerdo con el diagrama de solubilidad, el electrodo de tipo D contiene las condiciones de amortiguamiento para mantener la especiación de  $\text{Ag}(\text{I})$  mayoritariamente de la forma  $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ . Por otro lado, el par redox  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$  resulta ser un sistema de aparente respuesta rápida y estable en este disolvente iónico. Las características de estos dos sistemas pueden ser propuestas como las condiciones arquetipo para el uso y construcción de electrodos de referencia verdaderos en este líquido iónico.

Adicionalmente, se preparó un electrodo de  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(\text{s})}$  en medio acuoso, con la finalidad de comparar la deriva de potencial de electrodo que presenta un dispositivo a base de la misma interfase y del cual se tiene suficiente evidencia experimental de su estabilidad a lo largo del tiempo<sup>53</sup>. Las derivas de potencial en los RE preparados en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  resultaron comparables a aquellas que se obtienen empleando un RE construido en las condiciones habituales reportadas<sup>54</sup>, donde el valor de  $E_{1/2}$  fue reportado para el sistema de referencia interna  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{MeOH}]^{+/0}$  con concentración aproximada de  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  y cuya deriva de potencial a las 3500 horas fue de  $1.4 \mu\text{V h}^{-1}$ . El par  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{MeOH}]^{+/0}$  presenta un potencial estándar de reducción en  $E^\circ = 0.640 \text{ V vs. SHE}^{55,56}$ .

### 1.2.8. Comportamiento electroquímico de $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$

La reducción de  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$  se llevó a cabo sobre un electrodo de trabajo de Au debido a que este material permite la determinación exitosa del contenido residual de agua en RTIL antes y después de las mediciones electroquímicas sin necesidad de agregar un reactivo adicional<sup>57</sup>, de esta forma, se puede tener un mejor control sobre la limpieza de los registros. Este sistema de referencia interna presenta dos procesos reversibles de reducción que siguen un mecanismo de transferencia monoeléctronica<sup>58</sup> de acuerdo con la Ecuación 22.

Ecuación 22



Sin embargo, la reducción de cobaltoceno a su especie anionica ocurre a potenciales muy negativos (reductores), por lo que la barrera catódica del disolvente puede provocar la superposición de las señales del par  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{0/-}$ <sup>59</sup>. Por esto, en este estudio se considera únicamente el primer proceso de reducción.

Los registros obtenidos por CV del  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  presentan un perfil similar al obtenido en disolventes convencionales<sup>60,61</sup>. Estos registros se presentan en la Figura 14 para las nueve distintas velocidades analizadas.

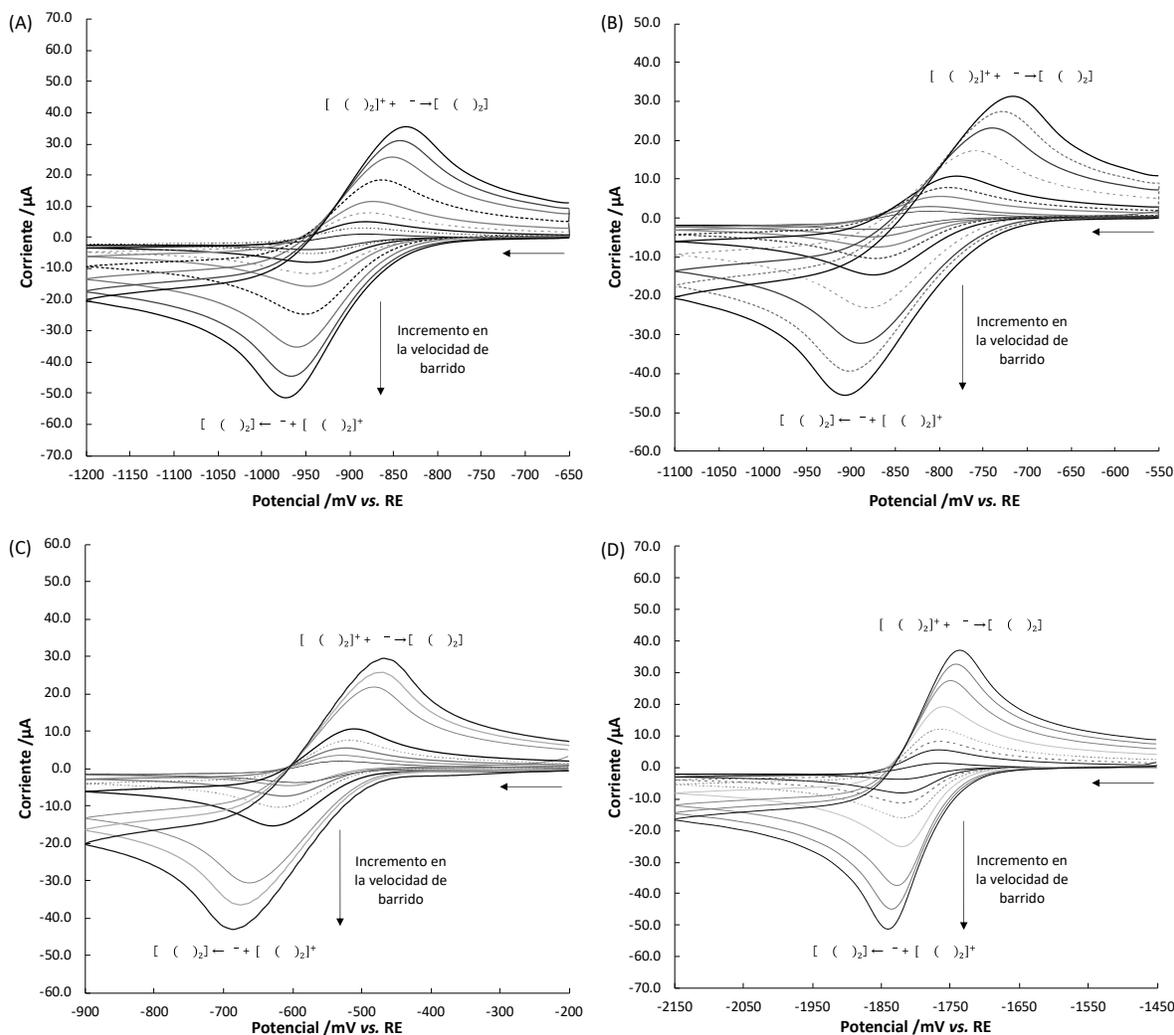


Figura 14. Registros típicos obtenidos por CV para la electrolisis de  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  empleando los cuatro distintos electrodos de referencia construidos: (A) Electrodo Tipo F con interfase  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ , (B) Electrodo Tipo F con interfase  $\text{Ag}^0|[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}^-$ , (C) Electrodo Tipo D con interfase  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$  y (D) Electrodo Tipo SH con interfase  $\text{Ag}^0|\text{Ag}^+$ . Las disoluciones de  $[\text{Co}(\text{Cp})_2](\text{PF}_6)$  con concentración aproximada de  $25 \text{ mmol L}^{-1}$  se almacenaron en un desecador y antes de cada medición se burbujearon con  $\text{N}_2$  por diez minutos para desplazar el  $\text{H}_2\text{O}$ . Las flechas horizontales indican el inicio y sentido del barrido.

A partir de estos registros obtenidos por CV se puede hacer uso de la ecuación de Randles-Ševčík (Ecuación 23) para determinar el coeficiente de difusión del oxidante ( $D_O$ ) y el coeficiente de difusión de la entidad reducida ( $D_R$ ) del par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ .

Ecuación 23

$$i_{p,i} = 0.4463nFAC^* \left( \frac{nFD_i}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2}$$

En esta ecuación,  $n$  es el número de electrones intercambiados, que para el sistema de referencia empleado es 1;  $A$  es el área del electrodo de trabajo en  $\text{cm}^2$ ;  $F$  es la constante de Faraday en  $\text{C mol}^{-1}$ ;  $C^*$  es la concentración del oxidante o reductor, según sea el caso, en la disolución en  $\text{mol L}^{-1}$ ;  $R$  es la constante universal de los gases en  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ;  $T$  es la temperatura absoluta;  $v$  es la velocidad de barrido en  $\text{V s}^{-1}$ ;  $D_i$  es el coeficiente de difusión en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ; e  $i_{p,i}$  es la corriente máxima de pico en A. Es importante señalar que, cuando  $i_{p,i} = i_{p,c}$ , entonces se determinara el coeficiente de difusión del reductor ( $D_R$ ); mientras que, cuando  $i_{p,i} = i_{p,a}$ , se estima el coeficiente de difusión del oxidante ( $D_O$ ).

Los gráficos lineales de  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$  proporcionan evidencia de un proceso redox químicamente reversible en donde el único fenómeno de transporte de masa que se manifiesta es la difusión. En la Figura 15 se presentan los ajustes lineales de  $i_p = f(v^{1/2})$  para la estimación de los coeficientes de difusión.

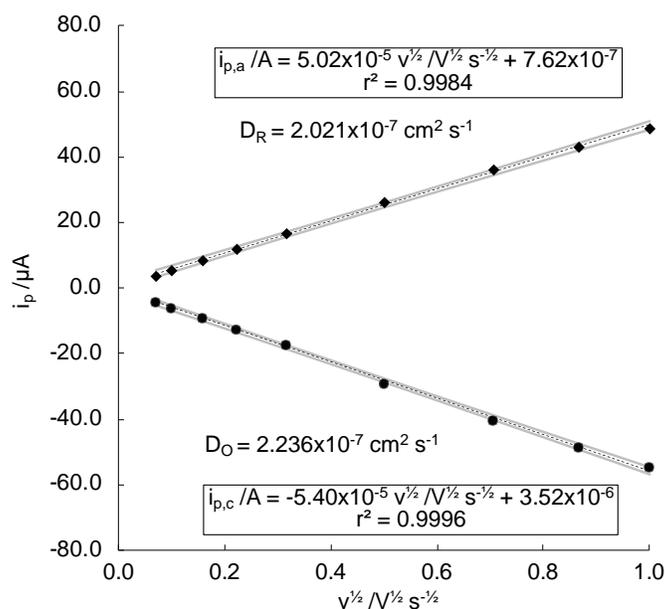


Figura 15. Dependencia de la corriente de pico anódico y catódico con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, para los CV del análisis del par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  a diferentes velocidades de barrido.

Los valores de  $D_O$  y  $D_R$  para las especies redox del par  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  resultan ser comparables con los que se reporta por Rogers *et al*<sup>62</sup>. Los valores de  $D$  son

independientes del WE y RE; sin embargo, de acuerdo con lo reportado por García-Mendoza, son dependientes de la concentración de agua en el líquido iónico<sup>57</sup>. Por esta razón, las soluciones de  $[\text{Co}(\text{Cp})_2](\text{PF}_6)$  preparadas en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  se almacenaron en un desecador que contenía malla molecular y además, se burbujeaba  $\text{N}_2$  por 10 minutos entre mediciones y se mantenía una atmósfera inerte, con el objetivo de desplazar el agua absorbida y mantener condiciones libres de humedad, respectivamente.

La Ecuación 24, llamada ecuación de Stokes-Einstein, relaciona el coeficiente de difusión y la viscosidad del medio. Cuando el radio de un ion solvatado se puede considerar igual en disolventes de distintas viscosidades, se obtiene que el producto de Walden,  $D\eta$ , resulta constante.

Ecuación 24

$$D\eta = \frac{k_B T}{6\pi r}$$

En el líquido iónico analizado, se observa que la relación de Stokes-Einstein se cumple, ya que el producto de Walden se mantiene constante durante todas las evaluaciones de los RE, lo que indica que este parámetro es independiente del RE utilizado, además, asevera que el tamaño de las especies que difunden es similar al tamaño de los iones que componen al líquido iónico. Por otro lado, se ha observado que existe una dependencia entre el tamaño de la cadena alifática del C2 del anillo imidazólico y el producto Walden: a mayor cadena alifática, menor valor de  $D\eta$ <sup>52</sup>.

Finalmente, el valor de la constante aparente heterogénea de transferencia electrónica,  $k^0$ , fue estimada haciendo uso de los datos obtenidos por CV y realizando ajustes lineales sugeridos por Lavagnini *et al*<sup>63</sup>, en la que se define el parámetro adimensional  $\Psi$  de acuerdo con la Ecuación 25.

Ecuación 25

$$\Psi = k^0 \left( \frac{\pi D n F v}{RT} \right)^{-1/2}$$

El gráfico de  $\Psi$  vs.  $\left(\frac{\pi D n F v}{RT}\right)^{-1/2}$  perfila un ajuste lineal, en donde la pendiente corresponderá al valor de  $k^0$ . Por otro lado, los autores proponen la construcción del gráfico de la variación de  $\Psi$  frente a  $\Delta E \times n$ ; dónde  $\Delta E = |E_{p,c} - E_{p,a}|$  y  $n$  corresponde al número de electrones intercambiados en el sistema redox. El perfil de este gráfico proporciona información acerca de la reversibilidad del sistema de referencia intera, ya que, si el gráfico tiende a una línea recta, estaremos hablando de un sistema irreversible, mientras que, si el perfil es típico de una parábola, estaremos frente a un sistema reversible. En la Figura 16 se presentan los gráficos de  $\Psi$  vs.  $\left(\frac{\pi D n F v}{RT}\right)^{-1/2}$  y  $\Psi$  vs.  $\Delta E \times n$ .

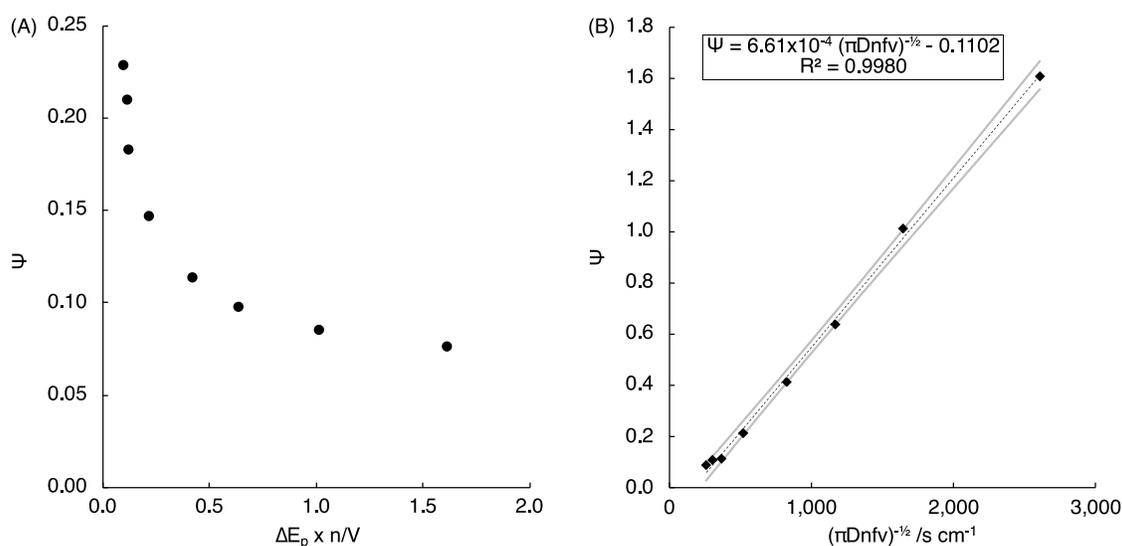


Figura 16. (A) Variación del parámetro adimensional  $\Psi$  vs.  $\Delta E \times n$ , para el análisis por CV del par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  sobre un electrodo de disco de oro. (B) Determinación de  $k^0$  para el par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  mediante el método propuesto por Lavagnini *et al.* El valor del coeficiente de difusión empleado es el obtenido a través del ajuste lineal de la Figura 14 bajo las mismas condiciones experimentales.

De acuerdo con Habekost *et al.*<sup>64</sup>, los valores de  $k^0$  para el sistema redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  obtenidos en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  sugieren que se clasifique como un sistema quasireversible, pues el valor de la constante aparente heterogénea de transferencia electrónica se encuentra en un intervalo de  $(3.5 \times 10^{-4}) \text{ v}^{1/2} < k^0 < 0.35 \text{ v}^{1/2}$  (Figura 17A); de igual forma, Matsuda & Ayabe<sup>65</sup> caracterizan al sistema redox como quasirreversible, pues el valor de  $k^0$  se encuentra en un intervalo de  $(2 \times 10^{-5}) \text{ v}^{1/2} \leq k^0 \leq 0.3 \text{ v}^{1/2}$  (Figura 17B). Las líneas rojas y

verdes del gráfico delimitan las fronteras de predominio así, el valor de  $\Lambda$  o  $k^0$ , según sea el caso, para sistemas reversibles se encontrará por encima de la línea verde, para sistemas quasireversibles estará entre ambas líneas y para un sistema irreversible se encontrará por debajo de la línea roja. Por otro lado, el gráfico de  $\Psi$  vs.  $\Delta E \times n$  muestra una tendencia típica de sistemas reversibles regido por difusión.

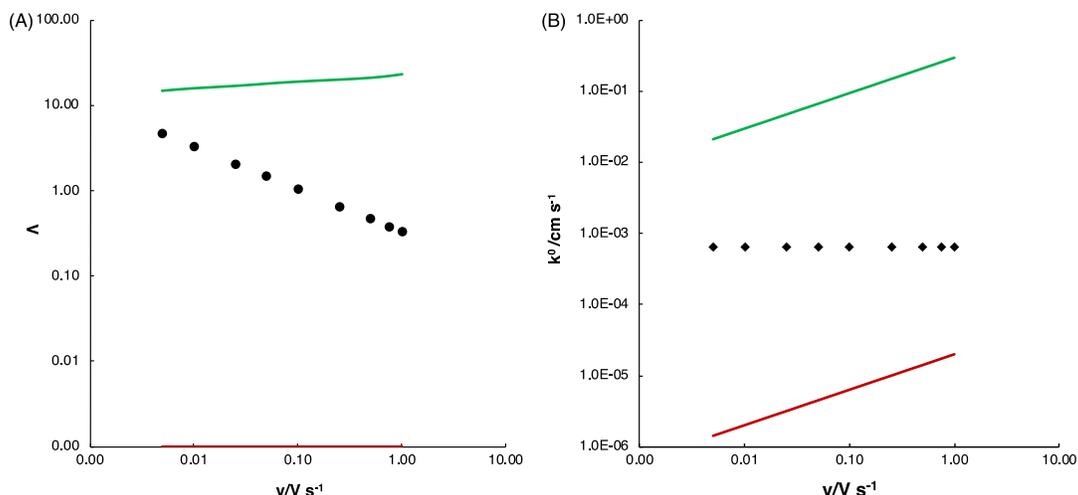


Figura 17. Clasificación de la reversibilidad del sistema redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  a través del intervalo propuesto por: (A) Habekost et al y (B) Matsuda & Ayabe, en las condiciones experimentales. Las líneas rojas y verdes delimitan las fronteras de predominio entre sistemas reversible, quasireversible e irreversible.

Para determinar el valor del potencial de media onda,  $E_{1/2}$ , a través de CV, se empleó la ecuación modificada de Nernst en donde se evalúan los coeficientes de difusión del par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$  (Ecuación 26)<sup>66</sup>.

Ecuación 26

$$E_{1/2} = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}}$$

Como  $D_R \approx D_O$ , entonces el potencial de media onda será igual al potencial estándar condicional; dicho de otro modo,  $E^{0'}$  será el promedio del potencial de pico catódico y de pico anódico,  $\frac{E_{p,c} + E_{p,a}}{2}$ .

Los parámetros electroquímicos discutidos en esta sección se encuentran resumidos en la Tabla 9 para el par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

Tabla 9. Parámetros electroquímicos para el par  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  medidos por CV, empleando un arreglo de tres electrodos, WE: Au, AE: Pt y usando como RE los electrodos construídos en este trabajo.

Parámetro	ER FB	ER FB	ER DB	ER SHB
	$\text{Ag}^0   \text{AgCl}_{(s)}$	$\text{Ag}^0   \text{Cl}^-$	$\text{Ag}^0   \text{AgCl}_{(s)}$	$\text{Ag}^0   \text{Ag}^+$
$E^{\circ}_{\text{O/R}}/\text{V}$	$-0.963 \pm 0.035$	$-0.989 \pm 0.033$	$-0.5716 \pm 0.0019$	$-1.7802 \pm 0.0021$
$D_{\text{O}}/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$2.21 \pm 0.46$	$1.506 \pm 0.038$	$1.393 \pm 0.051$	$1.491 \pm 0.043$
$D_{\text{R}}/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$0.96 \pm 0.050$	$1.335 \pm 0.042$	$1.165 \pm 0.050$	$1.238 \pm 0.046$
$D_{\text{O}}/D_{\text{R}}$	1.38	1.16	1.22	1.22
$D_{\text{O}}\eta/10^{-6} \text{ g cm s}^{-2}$	8.47	9.21	8.52	9.12
$k^0/10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$	$3.5 \pm 1.1$	$7.2 \pm 1.1$	$0.90 \pm 0.24$	$1.88 \pm 0.18$
$R_s/\Omega^a$	1004.6	1135.2	1093.9	1136.7

<sup>a</sup> Resistencia de la disolución fue determinada a través de la compensación de caída ohmica.

### 1.2.9. Estudio de las interfases entre conductores electrónicos y electródicos a través de espectroscopía de impedancia electroquímica.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (electrochemical impedance spectroscopy, por sus siglas en inglés, EIS), es una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio), particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores<sup>65</sup>.

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y ángulo de fase (Ecuación 27)<sup>67,68</sup>:

Ecuación 27

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)}$$

Donde  $Z^*$  es la impedancia de transferencia electroquímica de la interfase de los materiales electrónico-electródico,  $E_0$  es el potencial de imposición del pulso,  $I_0$  es la intensidad de corriente,  $\omega$  es la frecuencia y  $\phi$  es el ángulo de desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud  $Z_0$  y el ángulo de desfase  $\phi$ .

Dado que la impedancia es un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares (Ecuación 28)<sup>67</sup>. Obsérvese este ejemplo para un circuito  $R_s + C_{dl}$ .

Ecuación 28

$$Z^* = A \cos \phi + i B \sin \phi = Z' + iZ'' = R - \frac{1}{\omega C} i$$

Ecuación 29

$$|Z| = \sqrt{A^2 + B^2}$$

Ecuación 30

$$\phi = \tan^{-1} \left( \frac{B}{A} \right)$$

De la parte real,  $Z'$ , se puede calcular la resistencia,  $R$ , y de la parte imaginaria,  $Z''$ , la capacitancia  $C$ .

En este apartado se pretende caracterizar las interfases del tipo  $M^0|M^{n+}$ ,  $RTIL||$  o  $M^0|MX_{(s)}|RTIL||$  de los electrodos de referencia contruídos, con la finalidad de obtener información sobre la adsorción de especies químicas y tratar de ofrecer una explicación del porqué de la deriva de potencial observada al evaluar los RE previamente contruídos.

#### **1.2.9.1. Espectros de impedancia**

En la Figura 18, Figura 19, Figura 20 y Figura 21 se muestran los registros obtenidos por EIS durante el análisis de las interfases concomitantes para los electrodos de referencia contruídos. Los espectros presentados corresponden a cinco valores de potencial partiendo del OCP y con incrementos de  $\pm 100$  mV y  $\pm 200$  mV con respecto a éste, con la finalidad de tener certeza sobre si la interfase del electrodo sufre modificaciones representativas por procesos que pueden tomar relevancia en potenciales superiores o menores al OCP dado por la deriva de potencial. Los procesos que suceden a frecuencias bajas no son objetivo de este trabajo, por ello todos los gráficos fueron delimitados en el intervalo de frecuencias de 10 a  $10^6$  Hz.

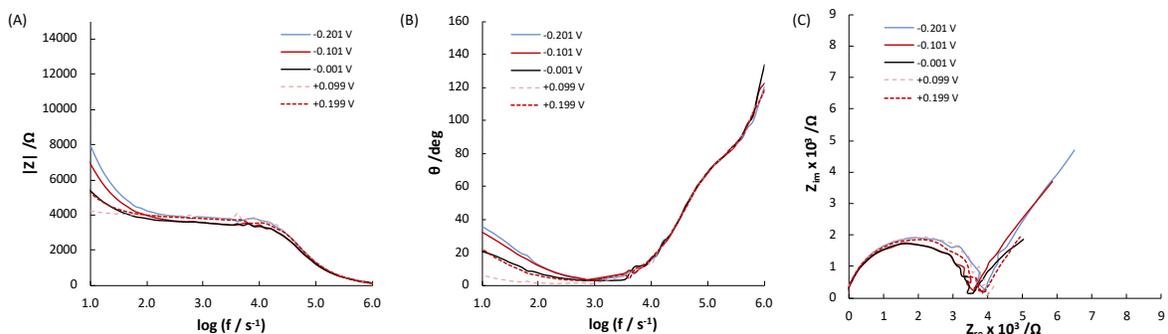


Figura 18. Espectros de impedancia electroquímica, usando como WE un electrodo de disco de plata recubierto de  $\text{AgCl}_{(s)}$  sumergido en una disolución de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ ,  $C = 0.0100 \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (RE Tipo F), donde el OCP fue de  $-0.001 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia,  $|Z|$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase,  $\theta$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist.

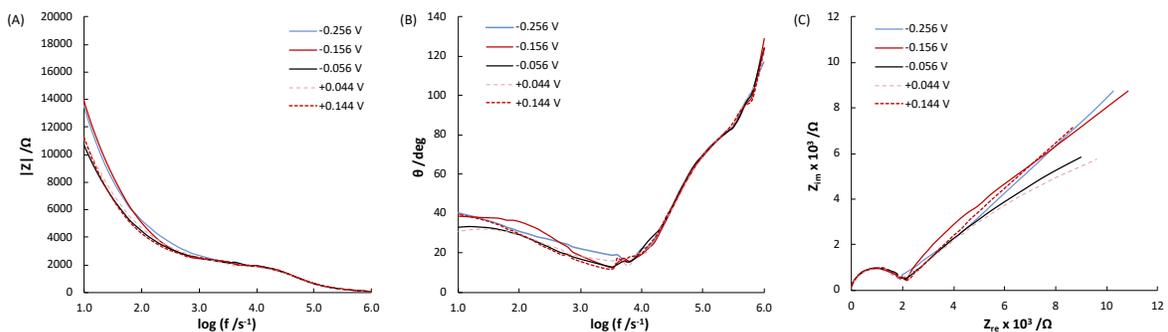


Figura 19. Espectros de impedancia electroquímica, usando como WE un electrodo de disco de plata prístino sumergido en una disolución de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ ,  $C = 0.0100 \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (RE Tipo F), donde el OCP fue de  $-0.056 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia,  $|Z|$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase,  $\theta$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist.

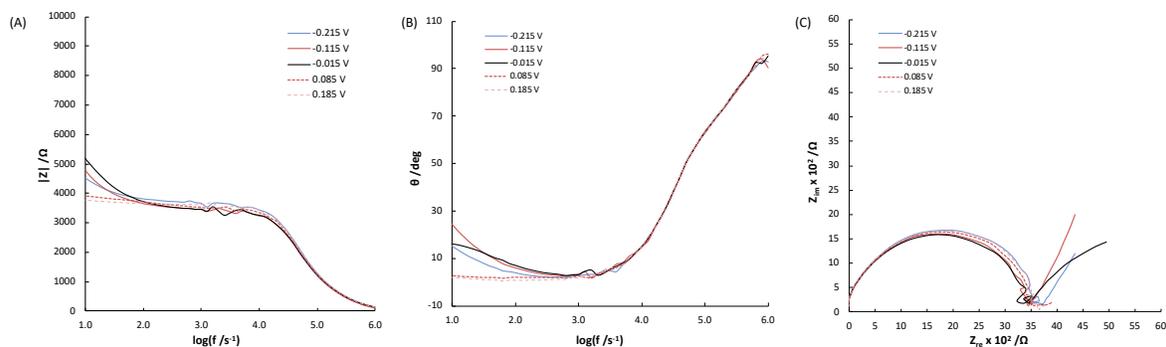


Figura 20. Espectros de impedancia electroquímica, usando como WE un electrodo de disco de plata recubierto de  $\text{AgCl}_{(s)}$  sumergido en una disolución de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ ,  $C = 1.0000 \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (RE Tipo D), donde el OCP fue de  $-0.015 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia,  $|Z|$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase,  $\theta$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist.

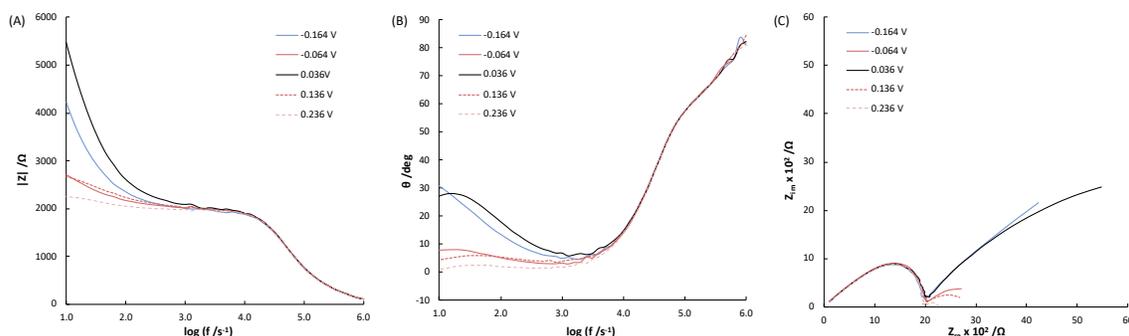


Figura 21. Espectros de impedancia electroquímica, usando como WE un electrodo de disco de plata prístino sumergido en una disolución de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ ,  $C = 0.3000 \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (RE Tipo SH), donde el OCP fue de  $0.036 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia,  $|Z|$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase,  $\theta$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist.

Los espectros obtenidos, expresados en forma de diagramas de Bode (Figura 18A, Figura 19A, Figura 20A, Figura 21A) y diagramas de Nyquist (Figura 18C, Figura 19C, Figura 20C y Figura 21C) muestran que en intervalos de frecuencias bajas se empalman, lo que nos da indicios que la interfase no se modifica en estos valores de frecuencias; sin embargo, cuando el logaritmo de la frecuencia es menor a 2.0, comienzan a tomar relevancia procesos capacitivos asociados al acomodo de la doble capa eléctrica debido a la perturbación de potencial<sup>69</sup>. Todos los diagramas de Nyquist tienden a formar un semicírculo, asociado a procesos farádicos en potenciales periféricos al OCP.

Como todos los diagramas logran empalmarse en la mayor parte del intervalo de frecuencias de análisis, el ajuste no lineal para conocer características fisicoquímicas y los circuitos equivalentes para cada sistema se realiza en el intervalo de frecuencias de 10 a  $10^6$  Hz.

#### **1.2.9.2. Circuitos equivalentes.**

Se utilizó el software PStTrace 5.9 para la estimación de los circuitos equivalentes mediante el ajuste de diversas propuestas de circuitos eléctricos para cada uno de los diagramas de Nyquist, registrados sobre el OCP. Como resultado se obtuvieron gráficos teóricos, que evalúan los parámetros de interés como la resistencia de la disolución,  $R_s$ ; la capacitancia de la doble capa eléctrica,  $C_{dl}$ ; la resistencia de transferencia de carga,  $R_{ct}$ ; entre otros. La elección del mejor circuito equivalente se realizó con base en el valor del parámetro  $\chi^2$ . A continuación, se presentan los espectros de impedancia experimentales bajo la representación del diagrama de Nyquist, el ajuste no lineal propuesto, así como el circuito equivalente asociado con el valor de sus elementos concertados.

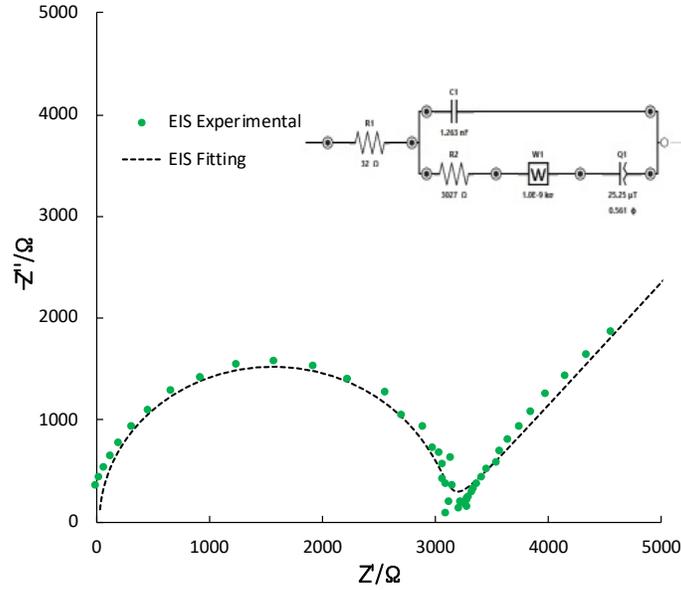


Figura 22. Diagrama de Nyquist registrado en el intervalo de frecuencias de 10 a 10<sup>6</sup> Hz sobre el valor de OCP para los datos experimentales (en verde) y para el ajuste teórico (negro). En la esquina superior derecha se encuentra la representación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo F.

Para este electrodo se encontró que la resistencia de la disolución tiene un valor de 32.0 Ω, el valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica es de 1.263 nF, el valor de la resistencia de transferencia de carga es de 3027 Ω, además, el circuito equivalente considera un elemento de Warburg (denotado como W) y un elemento de fase constante (constant phase element, por sus siglas en inglés, CPE), cuyos valores son 1.09x10<sup>-9</sup> kσ y n de 0.561, respectivamente.

De acuerdo con la Ecuación 31, a partir del elemento de Warburg se puede estimar los coeficientes de difusión del oxidante y del reductor.

Ecuación 31

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[ \frac{1}{D_O^{1/2} C_O^*} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R^*} \right]$$

Si solo 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. Por otro lado, el valor de la impedancia del CPE esta dado por la Ecuación 32:

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

El valor de  $n$  está delimitado a valores entre  $0 \leq n \leq 1.0$ , y tendrá distintos significados de acuerdo a dicho valor, particularmente para este caso, tomará el significado de un elemento generalizado de Warburg, que nos habla acerca de la no linealidad de la capa de difusión; así como la presencia de migración o convección en el sistema<sup>68</sup>. El valor de  $\chi^2$  para este ajuste fue de 0.0398. El circuito equivalente se puede expresar como  $R_s + (C_{dl}/(R_{ct} + W + CPE_{ad}))$ .

El ajuste no lineal y estimación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo F se presenta en la Figura 23.

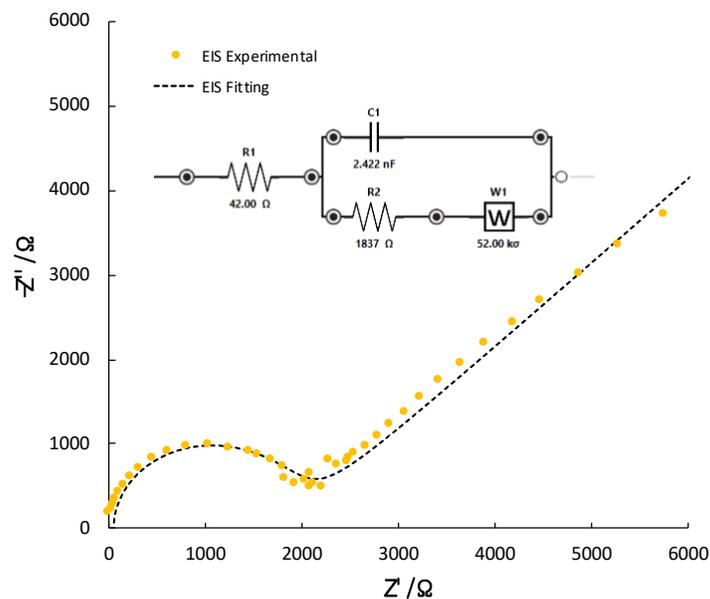


Figura 23. Diagrama de Nyquist registrado en el intervalo de frecuencias de 10 a  $10^6$  Hz sobre el valor de OCP para los datos experimentales (en amarillo) y para el ajuste teórico (negro). Esquina superior derecha. Representación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo F.

La resistencia de la disolución tiene un valor de 42.0  $\Omega$ , el valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica es de 2.422 nF, el valor de la resistencia de transferencia de carga es de 1837  $\Omega$ , además, el circuito equivalente considera un elemento de Warburg cuyo valor es

52.00 k $\Omega$ . El valor de  $\chi^2$  para este ajuste fue de 0.0705. El circuito equivalente se puede expresar como  $R_s + (C_{dl}/(R_{ct} + W))$ . Dado que en este electrodo no existe recubrimiento de  $\text{AgCl}_{(s)}$  como ocurre en su análogo, la resistencia de transferencia de carga es menor.

Para electrodo de Tipo D, en la Figura 24 se presenta el diagrama de Nyquist así como el ajuste no lineal y el circuito equivalente.

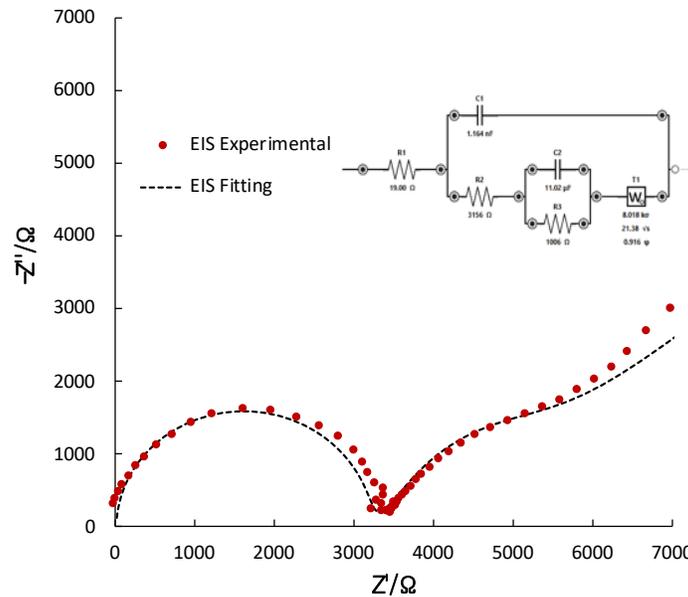


Figura 24. Diagrama de Nyquist registrado en el intervalo de frecuencias de 10 a  $10^6$  Hz sobre el valor de OCP para los datos experimentales (en rojo) y para el ajuste teórico (negro). Esquina superior derecha. Representación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo F.

Para este electrodo, la resistencia de la disolución tiene un valor de 19.0  $\Omega$ , el valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica es de 1.164 nF y el valor de la resistencia de transferencia de carga es de 3156  $\Omega$ . El circuito precisa de una segunda resistencia, a la cual se le denomina como resistencia de adsorción,  $R_{ad}$ , con valor de 1006  $\Omega$ , además, se presenta un capacitor de adsorción,  $C_{ad}$ , con un valor de 11.02  $\mu\text{F}$ ; estos dos últimos parámetros son significativos debido a la alta concentración de cloruros en el medio, ocasionando la eventual resolubilización del recubrimiento de  $\text{AgCl}_{(s)}$  dando paso a la formación predominante de la especie  $[\text{AgCl}_3]^{2-}$  y su distribución electrostática sobre la

interfase<sup>69</sup>. El valor de  $\chi^2$  para este ajuste fue de 0.0029. El circuito equivalente se puede expresar como  $R_s + (C_{dl}/(R_{ct} + (C_{ad}/R_{ad}) + W))$ .

Finalmente, el ajuste para el electrodo de Tipo SH se presenta en la Figura 25.

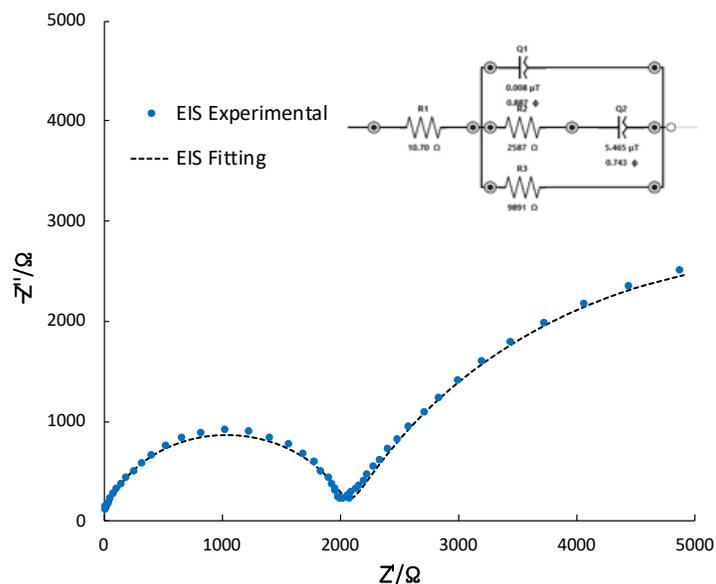


Figura 25. Diagrama de Nyquist registrado en el intervalo de frecuencias de 10 a  $10^6$  Hz sobre el valor de OCP para los datos experimentales (en azul) y para el ajuste teórico (negro). Esquina superior derecha. Representación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo F.

La resistencia de la disolución tiene un valor de  $10.7 \Omega$  y el valor de la resistencia de transferencia de carga es de  $9891 \Omega$ , este alto valor puede estar dado por la paulatina formación del recubrimiento de  $Ag^0$  sobre el electrodo. En este circuito se precisan dos CPE, uno de ellos con un valor de  $n$  de 0.887, la cual nos da indicios sobre la rugosidad de la superficie del electrodo, es decir, una doble capa eléctrica con estructura complicada; el segundo CPE tiene un valor de  $n$  de 0.743 que se atribuye nuevamente a la no homogeneidad y acumulación de cargas sobre la interfase. Por otro lado, la resistencia de adsorción tiene un valor de  $2587 \Omega$ . El valor de  $\chi^2$  para este ajuste fue de 0.0017. El circuito equivalente se puede expresar como  $R_s + CPE_{dl}/(R_{ad} + CPE_{ad})/R_{tc}$ .

De este estudio es importante señalar que el valor de  $C_{dl}$  en cada uno de los electrodos esta relacionado con la deriva de potencial ya que, los electrodos de Tipo DB y SHB que, en

principio, presentan un menor valor de deriva, tienen valores de capacitancia menores mientras que, el electrodo de Tipo FB sin recubrimiento al que se le atribuye un mayor valor de deriva de potencial presenta el valor más alto de  $C_{dl}$ .

#### 1.2.10. Estudios cronopotenciométricos.

La cronopotenciometría (chronopotentiometry, por sus siglas en inglés, CP), es una técnica galvanostática en el que la corriente que se suministra sobre el WE se mantiene constante durante un período de tiempo determinado, tanto la corriente como el potencial se monitorean a lo largo del tiempo<sup>35,65</sup>.

El potencial de un electrodo plano varía sólo en pequeña medida hasta el final del tiempo de transición,  $\tau$ , que corresponde al consumo total de las especies electroactivas en las inmediaciones del electrodo; este proceso está descrito por la ecuación de Sand (Ecuación 33)<sup>71</sup> para un proceso reversible:

Ecuación 33

$$i\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D_i^{1/2} C_i^*}{2}$$

Donde  $n$  es el número de electrones intercambiados,  $F$  es la constante de Faraday en  $C \text{ mol}^{-1}$ ;  $A$  es el área electroactiva del electrodo en  $\text{cm}^2$ ;  $D_i$  es el coeficiente de difusión de la especie oxidante o reductora, según sea el caso, en  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $C^*$  es la concentración del oxidante o reductor, según sea el caso, en la disolución en  $\text{mol cm}^{-3}$ ; e  $i$  es la corriente de oxidación o reducción en A. Si el proceso que se llevara a cabo fuese una reducción, el valor de la corriente tomará un valor negativo; mientras que, si se hablara de un proceso de oxidación, la corriente será positiva.

Si se desprecia la contribución de la corriente capacitiva, hablamos de un sistema reversible y, por ende, reorganizando la ecuación de Nernst, tenemos la relación de Karaoglanoff para un proceso de reducción en donde se tiene únicamente la concentración inicial del oxidante (Ecuación 34)<sup>72</sup>:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \right)$$

El término logarítmico se anula cuando el argumento del término logarítmico es igual a la unidad, lo cual ocurre cuando  $t = \tau/4$ . Así, cuando el tiempo es igual a un cuarto del tiempo de transición se cumple que  $E = E_{1/2} = E_{\tau/4} \cong E^{\circ}$ .

En este apartado se pretende elucidar y corroborar que el número de electrones intercambiados en el sistema redox del par  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  corresponde a uno, como ocurre en medio acuoso, para ello se realizarán estudios cronopotenciométricos en medio acuoso y en el disolvente iónico.

#### **1.2.10.1. Medio acuoso.**

##### **1.2.10.1.1. Voltamperometría cíclica.**

Se llevó a cabo un estudio por voltamperometría cíclica para conocer los valores de la ECW en medio acuoso y del líquido iónico. En medio acuoso, se empleó un buffer de  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $C = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$  ajustado a un valor de  $\text{pH} = 4.332$ ; como electrolito soporte se utilizó  $\text{LiClO}_4$  a una  $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . El volumen final de celda fue de 2.5 mL. Se empleó un WE de CG, un AE de  $\text{Pt}^0$  y un RE de  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}|$  conectado a la disolución a través de un puente salino que contiene una disolución de  $\text{KNO}_3$  saturada. En la Figura 26 se presenta los voltamperogramas de la ECW.

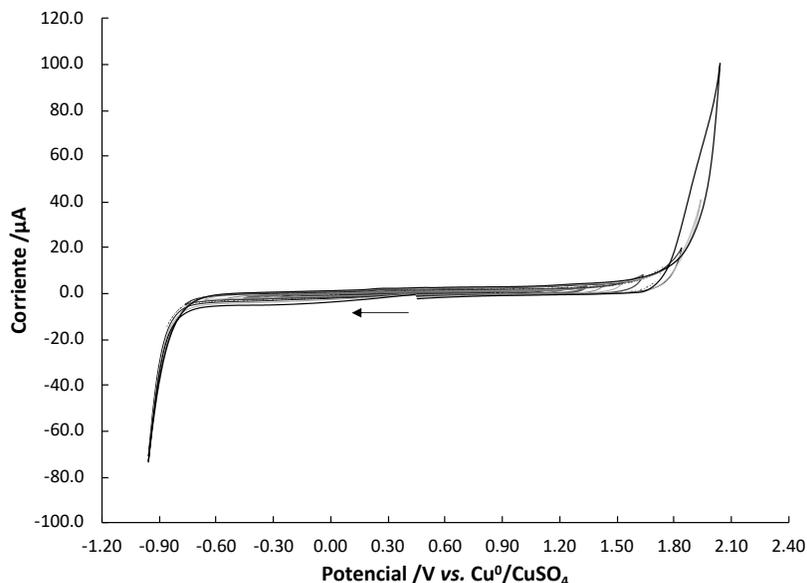
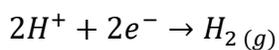


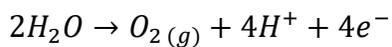
Figura 26. Voltamperogramas cíclicos del dominio de electroactividad. La disolución acuosa se compone de 2.5 mL de un buffer de  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $C = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$  ajustado a un valor de  $\text{pH} = 4.332$  y  $\text{LiClO}_4$   $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a una  $T = 13 \text{ }^\circ\text{C}$ . Barrido catódico a una  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

Se observa que la barrera catódica se encuentra delimitada por una reacción de electroreducción del agua a hidrógeno (Ecuación 35). Para la barrera anódica se propone una reacción de electrooxidación que nuevamente involucra al disolvente y que corresponde a la oxidación del agua a oxígeno (Ecuación 36).

Ecuación 35



Ecuación 36



La ECW se encontró en el intervalo de  $-0.95 \text{ V} \leq \Delta E \text{ vs. Ag}^0 | \text{AgCl}_{(\text{s})} \leq 2.15 \text{ V}$ , es decir, tiene una amplitud de 3.1 V donde no se aprecian reacciones electroquímicas asociadas al disolvente ni al electrolito soporte. Una vez delimitada la ECW, se procedió a adicionar 375  $\mu\text{L}$  de una disolución estándar de  $\text{AgNO}_3$ ,  $C = (0.00398 \pm 0.00003) \text{ mol L}^{-1}$ , y se inició el barrido catódico por voltamperometría cíclica para encontrar las señales de oxidación y reducción del par  $\text{Ag}^{+}/0$ . En la Figura 27 se presenta el voltamperograma cíclico registrado tras la adición del estándar de plata.

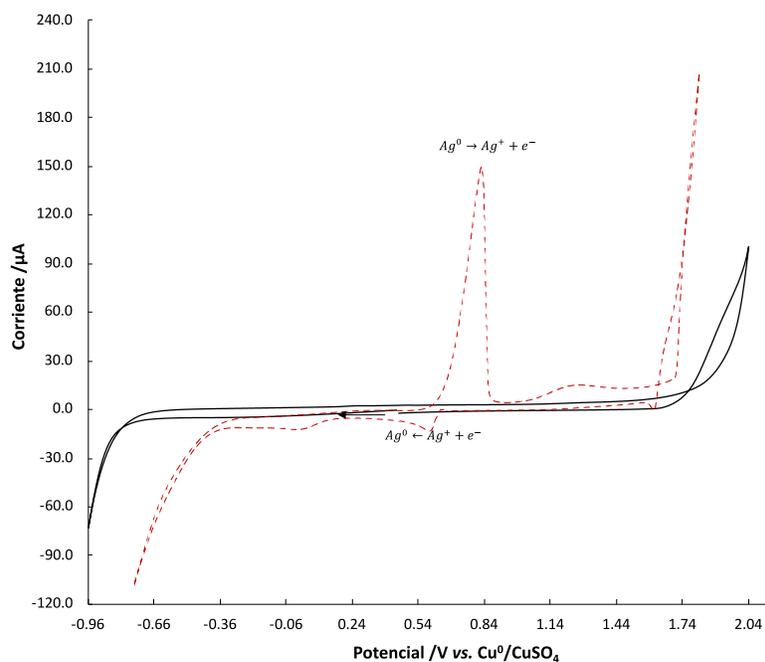


Figura 27. Voltamperogramas cíclicos típicos del dominio de electroactividad (negro) y del medio de reacción con la adición de 375  $\mu\text{L}$  de  $\text{AgNO}_3$ ,  $C = 4.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (rojo). El medio de reacción se compone de 2.5 mL de buffer de  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $C = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$  ajustado a un valor de  $\text{pH} = 4.332$  y  $\text{LiClO}_4$   $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a una  $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ . Barrido catódico a una  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

Dado que en los voltamperogramas cíclicos registrados en la Figura 26 no se observa ninguna señal de electrooxidación o electroreducción, salvo las barreras dadas por el disolvente; entonces las señales observadas en el registro de color rojo de la Figura 26 son atribuidas a la presencia de  $\text{Ag}^+$  en el medio. Así, las señales del sistema redox  $\text{Ag}^{+}/0$  se encuentran en un intervalo de potencial de  $0.30 \text{ V} \leq \Delta E \text{ vs. Ag}^0 | \text{AgCl}_{(s)} \leq 1.0 \text{ V}$ .

#### **1.2.10.1.2. Cronoamperometría.**

La ecuación de Sand (Ecuación 33) precisa evaluar el valor del coeficiente de difusión del oxidante o reductor, según sea el caso, para calcular el valor de la corriente de electrólisis, por ello, se realizaron estudios cronoamperométricos con la finalidad de estimar de una forma rápida y directa el valor del coeficiente de difusión de la especie  $\text{Ag}^+$ , haciendo uso de la ecuación de Cottrell (Ecuación 37).

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

A continuación, se presenta el cronoamperograma obtenido (Figura 28A), así como el gráfico de  $i_d = f(t^{1/2})$  (Figura 28B) para la estimación del coeficiente de difusión.

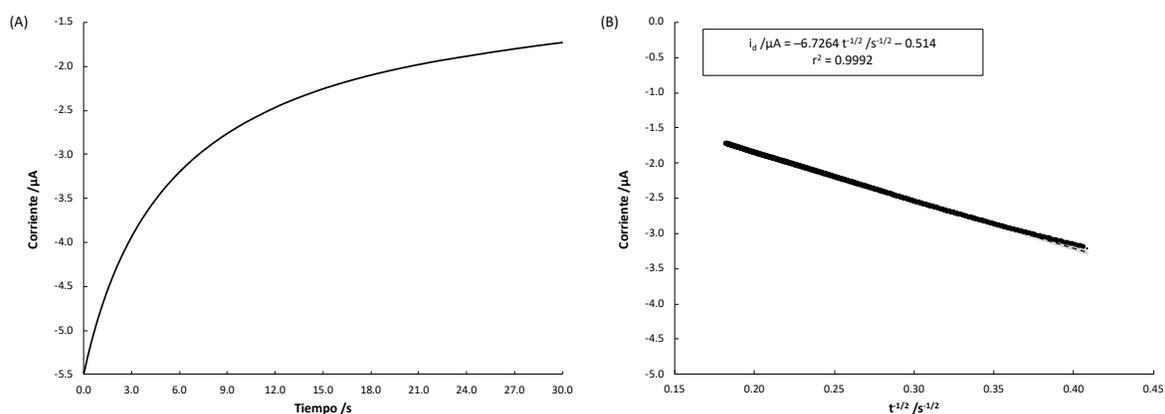


Figura 28. (A) Cronoamperograma típico registrado para un pulso de potencial de 0.360 V vs.  $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$  por 30 segundos para una disolución de  $\text{AgNO}_3$ ,  $C = 5.24 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , sobre un electrodo de GC. (B) Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell. La medición se realizó a una  $T = 18^\circ \text{C}$  con un OCP de 0.658 V vs.  $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ .

El valor del coeficiente de difusión para la especie  $\text{Ag}^+$  en este medio fue de  $1.1715 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y se encuentra dentro del orden de magnitud que se reporta en este disolvente<sup>73</sup>. Una vez estimado el coeficiente de difusión, se procedió a calcular la corriente de electrólisis a suministrar para apreciar el proceso de reducción de la  $\text{Ag(I)}$  a través de cronopotenciometría en un intervalo de tiempo razonablemente práctico e inferior a 120 s.

### 1.2.10.1.3. Cronopotenciometría.

La corriente de reducción fue de  $-0.3258 \mu\text{A}$  y se mantuvo por un tiempo de 120 segundos. En la Figura 29 se muestra el cronopotenciograma (Figura 29A) así como el ajuste de Karaoglanoff (Figura 29B) para la estimación del número de electrones intercambiados en este sistema redox.

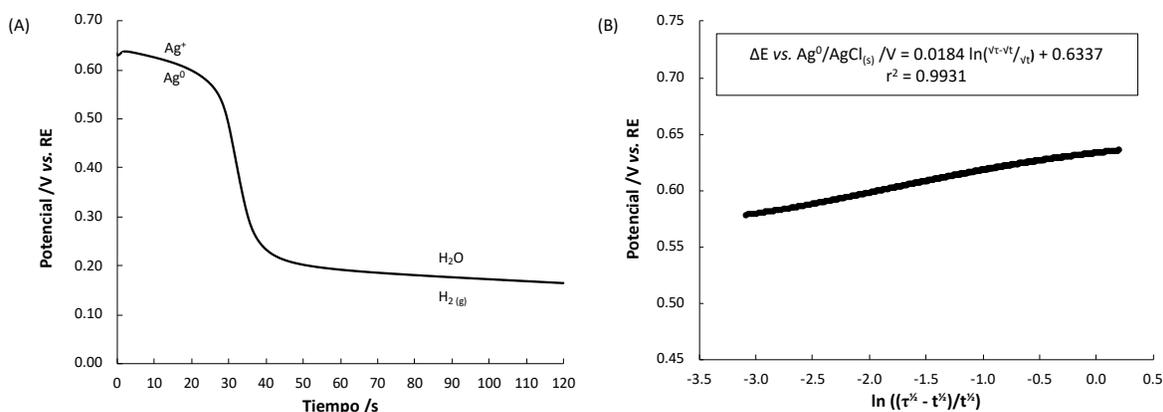


Figura 29. (A) Cronopotenciograma típico registrado para un pulso de corriente de  $-0.3258 \mu\text{A}$  por 120 segundos sobre un electrodo de GC en una disolución de  $\text{AgNO}_3$ ,  $C = 5.24 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Ajuste lineal de la ecuación de Karaoglanoff. La medición se realizó a una  $T =$  de  $19 \text{ }^\circ\text{C}$  con un OCP de  $0.659 \text{ V vs. } Ag^0/AgCl_{(s)}$ .

En la Figura 29A se presenta el cronopotenciograma para el estudio de la reducción de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$ , en donde se observa un proceso de reducción en un  $E = 0.60 \text{ V vs. } Ag^0/AgCl_{(s)}$  que coincide con la estimación por CV del  $E_{1/2}$  del par redox. Por otro lado, un proceso que no permite alcanzar la barrera catódica toma relevancia a un  $E = 0.20 \text{ V vs. } Ag^0/AgCl_{(s)}$ . Éste puede atribuirse a impurezas adsorbidas al electrodo debido al proceso de reducción de la  $\text{Ag}^+$ .

En la Figura 29B se presenta el ajuste de Karaoglanoff que resulta lineal para un amplio intervalo de valores dentro del tiempo de transición observado. Esto indica que existe un único proceso redox atribuido a la reducción de la especie en disolución. A partir de este modelo se tiene que el valor de  $E_{\tau/4} \text{ vs. } Ag^0/AgCl_{(s)}$  para el par redox  $\text{Ag}^{+/0}$  es de  $(0.63335 \pm 0.00011) \text{ V}$  y el número de electrones intercambiados en la semirreacción es de 1.37 que, en términos prácticos, corresponde a un electrón intercambiado. El tiempo de transición,  $\tau$ , fue de 26 segundos.

La metodología presentada en este apartado se extrapolará hacia el  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  para la estimación del número de electrones intercambiados de los sistemas redox en estudio en este disolvente iónico.

### 1.2.10.2. Medio no acuoso.

#### 1.2.10.2.1. Voltamperometría cíclica.

Se realizó un estudio voltamperométrico para conocer el potencial de electrodo en donde se manifiestan las barreras tanto catódicas como anódicas del líquido iónico. El volumen final de la celda fue de 3.0 mL, que son equivalentes a 3.7182 g de  $[C_4mim][NTf_2]$  y 0.0074 g de  $Ag[NTf_2]$   $0.300 \text{ mol L}^{-1}$ , tal que la concentración final fue de  $C = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; ambas soluciones se secaron a la estufa a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h y se burbujeó  $N_2$  por 5 minutos. La velocidad de barrido fue de  $0.100 \text{ V s}^{-1}$  y la ventana de potencial se incrementó en intervalos de  $\pm 0.100 \text{ V}$  sobre el valor de OCP. Se usó una configuración de celda de tres electrodos: GC como WE,  $Pt^0$  como AE y un electrodo de  $Cu^0|Cu^{2+}|$  en  $[C_4mim][NTf_2]$  como RE; además se empleó una unión líquida para puentear el electrodo de referencia a la disolución la cual contenía líquido iónico puro con la finalidad de evitar difusión de iones  $Cu^{2+}$  hacia el disolvente de estudio.

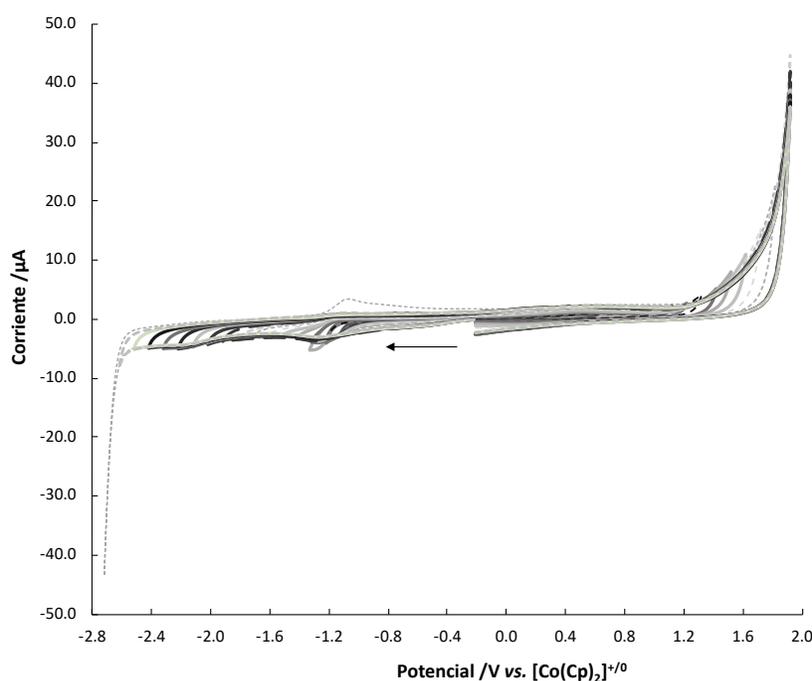
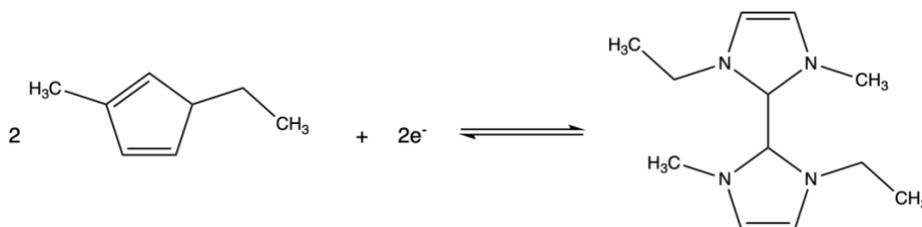


Figura 30. Voltamperogramas cíclicos del dominio de electroactividad. El medio se compone de 3.7182 g de  $[C_4mim][NTf_2]$  puro secado en la estufa a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. El estudio se realizó a una  $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de  $N_2$ . Barrido catódico a una  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$  con un OCP de  $-0.218 \text{ V}$  utilizando GC como WE.

En los RTIL basados en el catión  $[C_n\text{mim}]^+$  la barrera catódica se asocia a la reacción de reducción del catión imidazolio sobre el C2 para producir un dímero, presentado en la Ecuación 38<sup>74</sup>.

Ecuación 38



La barrera catódica se presenta en  $E = -1.29 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  cuando el valor de  $i = -45 \mu\text{A}$ . Por otro lado, a la barrera anódica está asociada a la oxidación del anión que compone al líquido iónico, en este caso, bis(trifluorometilsulfonil)imida. La Ecuación 39 presenta la oxidación de  $[\text{NTf}_2]^-$  a su forma radicalaria<sup>74</sup>.

Ecuación 39



El valor de la barrera anódica se encuentra cuando  $E = 3.35 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ , donde el valor de la corriente de barrera es igual a  $45 \mu\text{A}$ . Dicho esto, el dominio de electroactividad de  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  es de  $4.64 \text{ V}$ .

Cuando al medio de reacción se le añade una alícuota de una disolución de  $\text{Ag}(\text{I})$   $0.300 \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , se obtiene el voltamperograma presentado en la Figura 31 en color rojo.

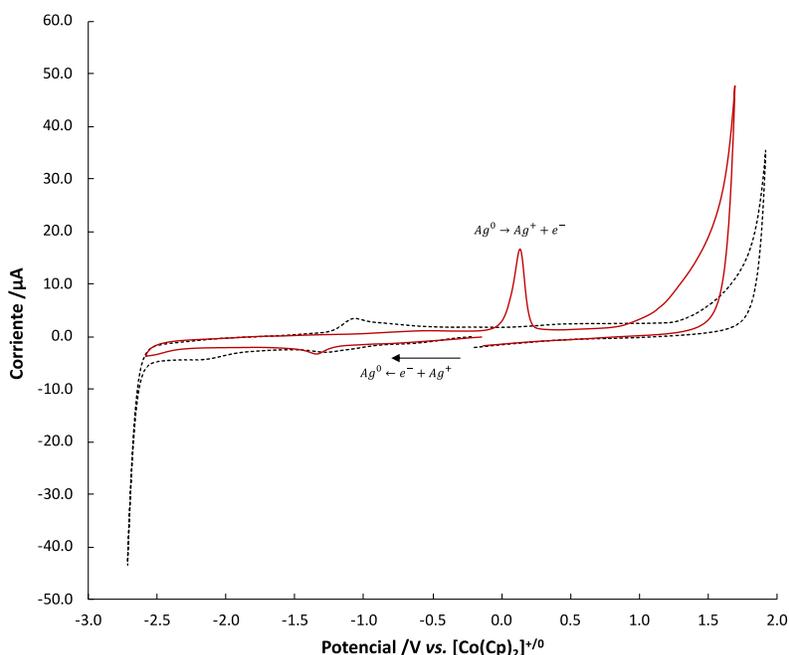


Figura 31. Voltamperogramas cíclicos del dominio de electroactividad (negro) y con adición de Ag(I) (rojo). El medio se compone de 3.7182 g de  $[C_4mim][NTf_2]$  puro y 0.0074 g de  $Ag[NTf_2]$ ,  $C = 0.300 \text{ mol L}^{-1}$ , secados en la estufa a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. El estudio se realizó a una  $T = 13 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de  $N_2$ . Barrido catódico a una  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$  con un OCP de  $-0.591 \text{ V}$  utilizando GC como WE.

Tal como se observó en medio acuoso, la presencia de plata en el medio produce respuestas dentro de la ventana de electroactividad del disolvente. Se aprecia un pico de oxidación en  $E = 0.134 \text{ V vs. } [Co(Cp)_2]^{1+/0}$ , con una corriente de oxidación es de  $16.6 \text{ } \mu\text{A}$  y que puede ser atribuida a la oxidación de  $Ag^0$  a  $Ag^+$ . Por otro lado, existe una señal de reducción en  $E = -0.2 \text{ V vs. } [Co(Cp)_2]^{1+/0}$  con  $i_{red} = 3.3 \text{ } \mu\text{A}$  que se asocia a la reducción de  $Ag^+$  a  $Ag^0$ . La señal que aparece en aproximadamente  $E = -1.34 \text{ V vs. } [Co(Cp)_2]^{1+/0}$  se atribuye a la reducción del  $H_2O$  remanente presente en el líquido iónico, pues el pico de reducción se aprecia también en el voltamperograma del medio de reacción y aumenta a medida que el LI se expone a las condiciones atmosféricas. Esta señal desaparece tras el secado del medio de reacción en la estufa.

#### **1.2.10.2.2. Cronoamperometría.**

En la Figura 32 se presenta el cronoamperograma registrado (Figura 32A) tras imponer un pulso de potencial  $E = -0.500 \text{ V vs. } [Co(Cp)_2]^{1+/0}$  por 30 segundos y el ajuste lineal de la

ecuación de Cottrell (Figura 29B) para determinar el valor del coeficiente de difusión de  $\text{Ag}^+$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

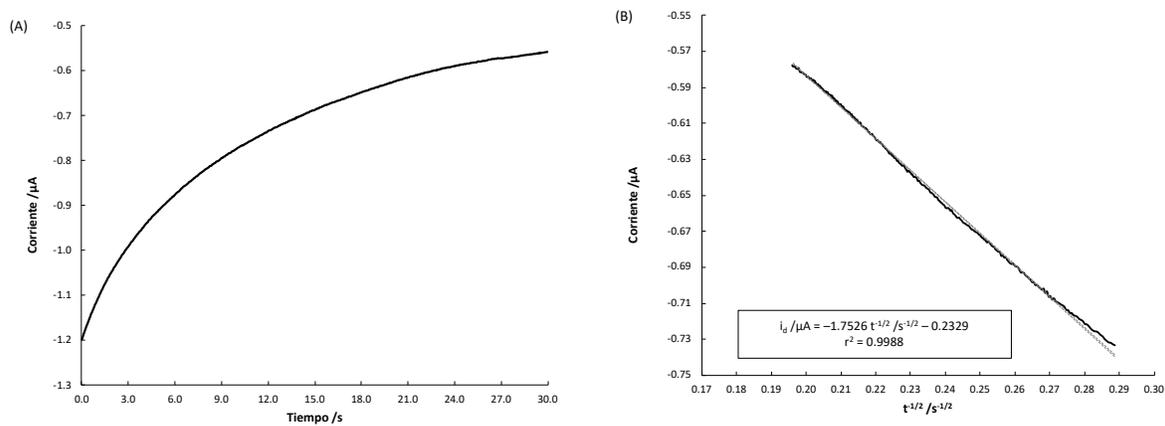


Figura 32. (A) Cronoamperograma típico registrado para un pulso de potencial de  $-0.500 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$  por 30 segundos para una disolución de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ ,  $C = 5.95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , sobre un electrodo GC. (B) Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell. La medición se realizó a una  $T = 19 \text{ }^\circ\text{C}$  con un OCP de  $-0.334 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ .

El coeficiente de difusión de  $\text{Ag}^+$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  es de  $7.54 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Éste se encuentra dentro del orden de magnitud que los reportados en la literatura en estos disolventes<sup>58,62,75</sup>.

### 1.2.10.2.3. Cronopotenciometría.

Se aplicó una corriente de  $3.0 \text{ } \mu\text{A}$  en este estudio electroquímico. Se observaron procesos capacitivos que dificultan la difusión de  $\text{Ag}^+$  hacía la interfase, evitando que se observe la reducción en el cronopotenciograma. Para solventar este problema, se realizó un stripping anódico imponiendo un pulso de potencial lo suficientemente reductor por 120 segundos seguido de un pulso de corriente para observar la oxidación de la materia que logró electrolizarse al electrodo. A continuación, se presenta el cronoamperograma obtenido (Figura 33).

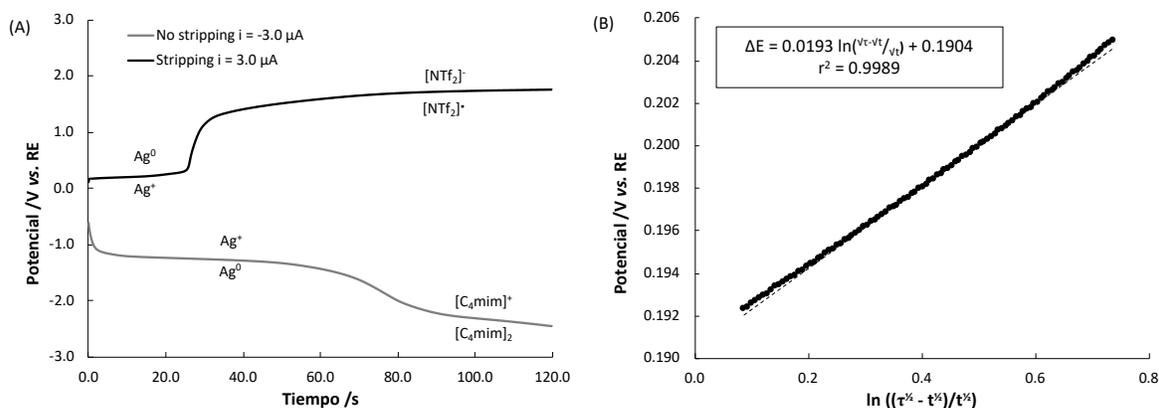


Figura 33. (A) Cronopotenciograma típico registrado para un pulso de corriente de  $-3.0 \mu\text{A}$  sin stripping (gris) y  $3.0 \mu\text{A}$  con stripping (negro) por 120 segundos sobre un electrodo GC en una disolución de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ ,  $C = 5.95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Ajuste lineal de la ecuación de Karaoglanoff. La medición se realizó a una  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  con un OCP de  $0.056 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ .

Al igual que en medio acuoso, en el cronoamperograma (Figura 33A) se perfila una y sólo una meseta en  $E = 0.2 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  atribuida al proceso de oxidación de  $\text{Ag}^0$  previamente electrolizada por cronoamperometría, posteriormente a este proceso, el cronoamperograma alcanza el valor del potencial de la barrera anódica sin elucidar algún otro proceso. El salto tan abrupto observado en el cronoamperograma se debe a la desorción de la plata previamente electrolizada.

Por otro lado, en el cronopotenciograma de color gris, al imponer un valor de corriente para efectuar la reducción de  $\text{Ag}^+$  evitando el stripping, existe un proceso de reducción en  $E = -1.3 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  que es atribuido a la reducción de  $\text{H}_2\text{O}$  remanente en el IL. Al comparar ambos cronoamperogramas resulta que el stripping anódico funciona como una herramienta para la determinación del número de partículas intercambiadas en un proceso.

En la Figura 33B se presenta el ajuste lineal de Karaoglanoff. Se encontró que el valor de  $E_{\tau/4}$  vs.  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  para el par redox  $\text{Ag}^{+/0}$  fue de  $1.1532 \text{ V}$  y el número de electrones intercambiados en la semirreacción corresponde a  $1.31$ . Este valor garantiza que el par redox  $\text{Ag}^{+/0}$  intercambia un y sólo un electrón en la semirreacción. El tiempo de transición,  $\tau$ , para el ajuste lineal fue de  $27$  segundos y fue lo suficientemente corto como para evitar procesos de adsorción y contaminación del IL por absorción del agua.

### 1.3. Conclusiones parciales.

Fue posible la especiación química del polisistema  $\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_n]^{1-n}$  mediante una serie de titulaciones volumétricas representativas para estimar el valor de  $K_{sp}$  (constante del producto de solubilidad),  $\beta_n$  (constante n-ésima de formación) y  $S_0$  (solubilidad intrínseca); mientras que la medición del OCP de disoluciones de distinta concentración de  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  y  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  permitió determinar los valores de  $E^\circ$  (potencial normal condicional). Esta información permite tener una comprensión más amplia sobre la construcción adecuada de RE para su uso en disolventes iónicos.

Los estudios voltamperométricos aluden que los RE preparados con las siguientes configuraciones de semicelda con una unión líquida de vidrio sintetizado (Vycor®), tienen una menor deriva de potencial a lo largo de 3500 h de uso con respecto a aquellos preparados con una interfase distinta y con concentración de cloruros menor: (1)  $\text{Ag}^0|\text{Ag}^+|\text{RTIL}$  con una disolución interna de  $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ ,  $C = 0.3000 \text{ mol L}^{-1}$ , preparada en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  y (2)  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}|\text{RTIL}$  con una disolución interna de  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ,  $C = 1.000 \text{ mol L}^{-1}$ , preparada en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

El par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ , utilizado como compuesto de referencia extratermodinámica, resultó apto para su uso en este disolvente iónico, pues presenta desempeños electroquímicos similares a los que se reportan en disolventes moleculares como el  $\text{CH}_3\text{CN}$ , el DMSO o bien, en disolventes iónicos de la misma naturaleza como  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ , entre otros.

La caracterización de las interfases conductor electrónico – conductor electroquímico realizada por espectroscopía de impedancia electroquímica permitió la simulación de circuitos equivalentes que permitieron la estimación de los valores de los elementos concentrados que los componen, tales como  $R_s$  (resistencia de la disolución),  $C_{dl}$  (capacitancia de la doble capa eléctrica),  $R_{ct}$  (resistencia a la transferencia de carga),  $C_{ad}$  (capacitancia de adsorción) y  $R_{ad}$  (resistencia de adsorción). Estos valores favorecen la comprensión de los fenómenos que ocurren en la interfase de cada uno de los RE.

Los estudios cronopotenciométricos en medio acuoso dieron paso a la estimación del coeficiente de difusión de la  $\text{Ag}^+$  bajo condiciones de amortiguamiento, así como la subsecuente determinación del número de electrones intercambiados en la semirreacción del par redox  $\text{Ag}^{+}/0$ . Por otro lado, en el líquido iónico  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , la metodología presentada permitió realizar un estudio sistemático para estimar los parámetros antes mencionados con la misma precisión que en un disolvente convencional.

## Capítulo 2. Cobre.

### 2.1. Metodología.

#### 2.1.1. Reactivos.

El líquido iónico de carácter aprótico empleado en éste trabajo fue bis(trifluorometilsulfonilimida) de 1-(butil)-3-metilimidazolio ( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , Merck,  $p \geq 98\%$ ). Se utilizó un alambre de cobre ( $\text{Cu}^0$ , Sigma-Aldrich, 0.75 mm de diámetro,  $p \geq 99.98\%$ ) y bis(trifluorometilsulfonil)imida de cobre(II) ( $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich), cloruro de cobre(I) ( $\text{CuCl}$ , P.Q. Monterrey,  $p \geq 97.0\%$ ), tiocianato de potasio ( $\text{KSCN}$ , P.Q. Monterrey,  $p > 98.5\%$ ), nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , Sigma-Aldrich,  $p \geq 98\%$ ), sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , J.T. Baker,  $p \geq 98.52\%$ ) y tiosulfato de sodio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , J.T. Baker,  $p \geq 99.5\%$ ) para la estimación de la solubilidad de cobre total y la construcción de los RE en el RTIL. Se utilizó también alambre de Cu ( $\text{Cu}^0$ , Sigma-Aldrich, 0.75 mm de diámetro,  $p \geq 99.98\%$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , J.T. Baker, 5.0 eq  $\text{L}^{-1}$ ) y sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich,  $p \geq 98.0\%$ ) para la construcción de un RE en  $\text{H}_2\text{O}$ . Como sistemas de referencia interna, se utilizaron ferroceno-metanol ( $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CpOH})]$ , Sigma-Aldrich,  $p \geq 97\%$ ) y hexafluorofosfato de cobalticinio ( $[\text{Co}(\text{Cp})_2](\text{PF}_6)$ , Sigma-Aldrich,  $p \geq 98\%$ ) que fueron empleados tal y como se recibieron y se mantuvieron dentro de un desecador. El RTIL así como todas las soluciones preparadas en él, fueron secadas por 24 h a  $90^\circ\text{C}$  antes de su uso. Para los lavados con agua se empleó agua desionizada ( $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ). Se utilizó nitrógeno 4.8 ( $\text{N}_2$ , ProSpec,  $p \geq 99.998\%$ ) para ejecutar las mediciones bajo atmósfera inerte. En la Figura 34 se esquematizan las estructuras de los iones medulares de éste trabajo.

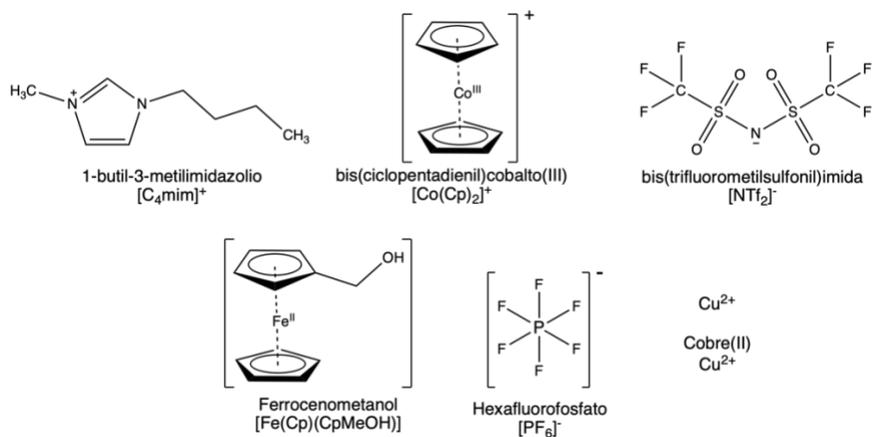


Figura 34. Estructuras de los iones medulares empleados en éste trabajo. En cada caso se muestra la estructura química, el nombre y la abreviatura que se usara en este trabajo.

### 2.1.2. Equipos e instrumentos.

Para la determinación de las concentraciones de las soluciones de  $Cu[NTf_2]_2$  en  $[C_4mim][NTf_2]$  por absorción atómica de flama (atomic absorption spectrometry, por sus siglas en inglés, AAS), se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Varian® modelo SpectrAA-200, con una mezcla de combustible y comburente de acetileno y aire ajustada con un flujo de  $2\text{ L min}^{-1}$  y  $13.5\text{ L min}^{-1}$ , respectivamente. Además, se empleó una lámpara de cátodo hueco de cobre Phroton®.

Para las mediciones potenciométricas de OCP, se utilizó un bipotenciostato (modelo 920C, CH Instruments, USA), con una configuración de tres electrodos. Se utilizó un alambre de cobre como WE y se usó un alambre en espiral de platino ( $Pt^0$ , Aldrich, 0.5 mm de diámetro, 99.99%) como AE.

Para la evaluación electroquímica de los electrodos de referencia (RE), se utilizó un potenciostato (100B, Bioanalytical Systems, USA) y una configuración de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de oro ( $Au^0$ , CH Instruments, 2.0 mm diámetro) como WE y un alambre en espiral de platino como CE.

Para las mediciones electroquímicas (espectroscopía de impedancia electroquímica, cronoamperometría y cronopotenciometría) se usó un potenciostato (PalmSens4, Palm Sens BV, NL) con un arreglo de celda de tres electrodos. Se empleó un electrodo de carbón

vítreo (GC, CH Instruments, 3.0 mm de diámetro) y un electrodo de  $\text{Cu}^0$  de disco como WE, un espiral de platino como CE y un electrodo de referencia a conveniencia.

Todos los electrodos de trabajo se pulieron con alúmina en polvo (Buehler) con un tamaño de partícula de  $0.05 \mu\text{m}$  y se lavaron con agua desionizada dosificada de un sistema de agua Milli-Q® (Milli-Q® Reference, Merck, USA). Todas las masas se midieron usando una balanza Mettler (XP105DR,  $\pm 0.01 \text{ mg}$ , Mettler Toledo, USA). El secado de las soluciones se realizó en una estufa Blue M (SW17TA, Blue®, USA).

### 2.1.3. Construcción de electrodos de referencia.

Se fabricaron dos electrodos a base de la semicelda  $\text{Cu}^0 | \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2] ||$ , variando la concentración de la cámara interna. Estos electrodos se construyeron en tubos de vidrio sellados usando recubrimientos plásticos termorretráctiles por un lado y con tapones de vidrio sinterizado Vycor® por el otro. El alambre se soldó a una conexión de bronce. Los alambres de  $\text{Cu}^0$  se introdujeron dentro de los tubos de vidrio sellados con el Vycor®, los cuales contienen en su interior una disolución de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$  preparadas en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . En todos los electrodos se utilizó un vial de vidrio a manera de compartimiento de guarda que contiene una pequeña cantidad de la disolución de llenado de cada RE. En la Figura 35. Se muestra el esquema de armado de este tipo de electrodos de referencia.

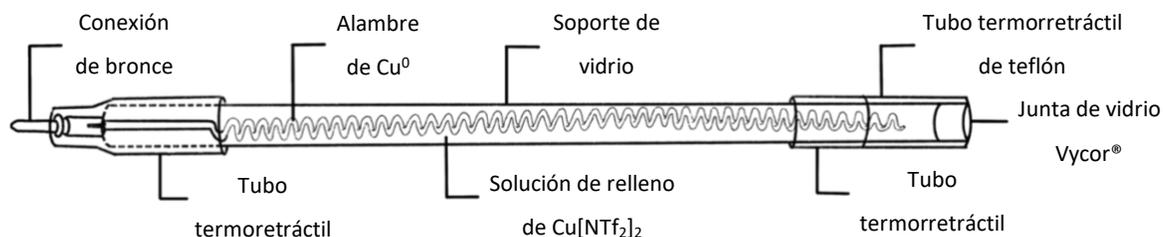


Figura 35. Representación esquemática de la construcción de los electrodos de referencia de primer con semiceldas del tipo  $\text{M}^0 | \text{M}^{n+}, \text{M}[\text{NTf}_2]_n$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2] ||$ .

Las características de cada RE construido se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Características y condiciones de la cámara interna de los electrodos de referencia construidos en [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>].

Tipo <sup>a</sup>	Interfase	Color <sup>b</sup>	C <sub>Cu[NTf<sub>2</sub>]<sub>2</sub></sub> <sup>c</sup> /mol L <sup>-1</sup>
CHB	Cu <sup>0</sup>  Cu <sup>2+</sup>  Cu[NTf <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> en [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Amarillo	0.0151
CGB	Cu <sup>0</sup>  Cu <sup>2+</sup>  Cu[NTf <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> en [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	Verde	0.000025

<sup>a</sup> Las acotaciones empleadas a manera de etiquetas se refieren a la concentración del soluto en la cámara interna (H para 0.0151 mol L<sup>-1</sup> y G para 0.000025 mol L<sup>-1</sup>); al tipo de soluto empleado (C para Cu[NTf<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) y al tipo de RTIL usado (B para [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]).

<sup>b</sup> El color asignado al electrodo fue con base en el tubo termorretráctil utilizado para su identificación.

<sup>c</sup> Las concentraciones molares se calcularon asumiendo que la densidad de la mezcla Cu[NTf<sub>2</sub>]<sub>2</sub> con [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] es la misma que la del líquido iónico puro.

#### 2.1.4. Mediciones electroquímicas por CV.

Todas las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo bajo atmósfera de N<sub>2</sub> seco, burbujeando el gas dentro de la celda; el volumen máximo de aquella fue de 2.0 mL. La evolución de los valores de potencial de los RE a través del tiempo se determinó por CV a nueve velocidades de barrido en V s<sup>-1</sup>: 0.005, 0.010, 0.025, 0.050, 0.100, 0.250, 0.500, 0.750 y 1.000. Se empleó un electrodo de oro como WE; y un alambre de platino como CE. Se usó el par redox cobalticinio/cobaltoceno, [Co(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+0</sup>, como estándar interno. La preparación de la dosolución estándar redox se llevó a cabo pesando la cantidad suficiente de hexafluorofosfato de cobalticinio en [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] de tal suerte que C ≈ 25 mmol L<sup>-1</sup>. Para homogenizar satisfactoriamente el sistema, se agitó de manera continua durante 24 h en un desecador. Los valores de potencial de este apartado se encuentran referidos al potencial de media onda, del par redox [Co(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+0</sup>. Durante la adquisición se datos se compensó hasta el 95% de la resistencia eléctrica de cada disolución en forma de caída óhmica.

### 2.1.5. Determinación de la concentración de disoluciones de $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ por absorción atómica de flama.

Se prepararon dos curvas de calibración directa, de acuerdo con lo reportado por Parker<sup>76</sup>, partiendo de una disolución stock de  $\text{Cu}^{2+}$ . Para preparar la disolución "A", se pesaron aproximadamente 158 mg de un alambre de  $\text{Cu}^0$  extra puro y se añadieron 640  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  para solubilizarlo e imponer un valor de pH igual a 1.0; esta disolución tuvo un valor de concentración aproximado de  $(0.05000 \pm 0.00010) \text{ mol L}^{-1}$ .

Para la disolución B1, que se emplearía para preparar la primera curva de calibración, se tomaron 6.0 mL de la disolución "A" y se añadió agua Tipo I c.b.p. completar un volumen de aforo de 50.0 mL. La concentración final de esta disolución fue de  $(0.00600 \pm 0.00003) \text{ mol L}^{-1}$ . Los volúmenes y concentraciones de la curva de calibración I se presenta en la Tabla 11.

Tabla 11. Volúmenes de disolución B1 adicionados para preparar la curva de calibración I y concentraciones finales de los estándares.

Volumen de disolución B1 /mL	Concentración $\text{Cu}(\text{II})^a$ /ppm		
0.5	7.61	±	0.19
1.0	15.24	±	0.20
2.0	30.48	±	0.75
3.0	45.72	±	0.38
4.0	60.96	±	0.43
5.0	76.20	±	0.49
6.0	91.44	±	0.55

<sup>a</sup> Las incertidumbres se calcularon considerando la resolución de la balanza analítica, el error asociado al matraz volumétrico, el error asociado a la pipeta volumétrica y finalmente, considerando la incertidumbre de las concentraciones de las soluciones stock, en los casos que aplique.

Debido al intervalo de concentraciones de los estándares que precisa la segunda curva de calibración se prepararon dos disoluciones stock adicionales, nombradas disolución B2 y B3; para ello se tomaron dos alícuotas de 1.0 mL y se entregaron en dos matraces volumétricos de 50.0 y 25.0 mL, respectivamente. De la disolución B2 se tomó 1.0 mL y se entregó en un matraz volumétrico de 50.0 mL, a esta disolución se le nombró como B2.1. La concentración

final de las disoluciones B2, B2.1 y B3 fueron  $(0.00100 \pm 0.00001)$  mol L<sup>-1</sup>,  $2 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> y  $(0.001999 \pm 0.00002)$  mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. En la Tabla 12 se presentan los volúmenes necesarios de la disolución B2.1 para preparar el primer intervalo de la curva de calibración II.

Tabla 12. Volúmenes de disolución B2.1 adicionados para preparar la curva de calibración II y concentraciones finales de los estándares.

Volumen de disolución B2.1 /mL	Concentración Cu(II) <sup>a</sup> /ppm		
0.5	0.02540	±	0.00069
1.0	0.05081	±	0.00088
5.0	0.2540	±	0.0034
10.0	0.5081	±	0.0067
20.0	1.016	±	0.014

<sup>a</sup> Las incertidumbres se calcularon considerando la resolución de la balanza analítica, el error asociado al matraz volumétrico, el error asociado a la pipeta volumétrica y finalmente, considerando la incertidumbre de las concentraciones de las soluciones stock, en los casos que aplique.

En la Tabla 13 se presentan los volúmenes de requeridos de la disolución B3 para preparar el segundo intervalo de la curva de calibración II.

Tabla 13. Volúmenes de disolución B3 adicionados para preparar la curva de calibración II y concentraciones finales de los estándares.

Volumen de disolución B3 /mL	Concentración Cu(II) <sup>a</sup> /ppm		
1.0	5.081	±	0.088
2.0	10.16	±	0.28

<sup>a</sup> Las incertidumbres se calcularon considerando la resolución de la balanza analítica, el error asociado al matraz volumétrico, el error asociado a la pipeta volumétrica y finalmente, considerando la incertidumbre de las concentraciones de las soluciones stock, en los casos que aplique.

La preparación de las muestras se realizó pesando la masa necesaria de cada una de las disoluciones de Cu[N(Tf)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en [C<sub>4</sub>mim][N(Tf)<sub>2</sub>] para que las concentraciones de éstas se encontrarán al centro de las curvas de calibración. El volumen final de cada solución fue de 25.0 mL. Debido a la baja solubilidad de las soluciones en el RTIL, se añadieron 4.0 mL de metanol para tener sistemas homogéneos, Souza *et. al.*<sup>77</sup> y Kojima & Iida<sup>78</sup> reportan que no

hay diferencia apreciable en la cuantificación de  $\text{Cu}^{2+}$  en mezclas de solventes. En la Tabla 14 se resumen las masas pesadas de las disoluciones de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  para la cuantificación.

Tabla 14. Masas de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  pesadas para la preparación de las disoluciones problema. Todas las disoluciones se llevaron a un volumen de aforo de 25.0 mL con agua Tipo I.

Disolución	Masa de la disolución de $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ /g
CHB	0.14872
CEB	0.15406
CFB	0.15449
CGB	0.15160
CIB	0.15387

#### 2.1.6. Determinación del OCP en disoluciones.

El OCP de las disoluciones de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$  se midió a partir de distintas concentraciones de esta sal en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , usando una celda electroquímica con configuración de tres electrodos, con un RE conveniente recién calibrado con respecto al par redox  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ , un electrodo de platino (CE) y un electrodo de  $\text{Cu}^0$  (WE). En cada una de las mediciones, se registró el valor de OCP en intervalos de muestreo de 0.2 segundos durante 600 segundos totales. Cada adquisición se realizó tanto con agitación como sin ella.

#### 2.1.7. Caracterización de las interfases por impedancia electroquímica.

Se utilizó la técnica EIS para la caracterización de las interfases conductor electrónico – electrolito. Las mediciones se realizaron bajo atmósfera inerte y sin agitación, capturando el espectro de impedancia en intervalos de frecuencia de  $10^{-2}$  hasta  $10^6$  Hz sobre el valor de OCP, además, se realizaron mediciones en el mismo intervalo de frecuencias, incrementando y disminuyendo el valor de potencial en intervalos de  $\pm 100$  mV y  $\pm 200$  mV manteniendo la amplitud de pico en un valor de 5 mV. Para regresar a los valores de OCP se suministró un pulso cronoamperométrico por 10 segundos con el valor de éste. Finalmente, con los registros recabados se procedió a realizar el ajuste al modelo no lineal

de cada espectro para conocer los componentes de los circuitos equivalentes de cada una de las interfaces y reportar valores como la resistencia eléctrica de la disolución,  $R_s$ , el valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica,  $C_{dl}$ , el valor de la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{ct}$ , elementos de fase constante, CPE, elementos de Warburg,  $W$ , entre otros.

#### **2.1.8. Elucidación del número de electrones intercambiados por cronopotenciometría.**

Se procedió a realizar un estudio cronopotenciométrico con la finalidad de corroborar que la semirreacción asociada al par redox  $Cu^0/Cu^{2+}$  intercambia dos electrones y evaluar la estabilidad de la especie  $Cu^+$  en este disolvente iónico. A través de CV se obtuvieron los dominios de electroactividad, iniciando los registros a partir del OCP. Los potenciales de inversión fueron seleccionados de tal manera que la corriente de las barreras se encontrará entre 50 y 100  $\mu A$ . Debido a que la ecuación de Sand<sup>35,39</sup> precisa el valor del coeficiente de difusión para calcular el valor de la corriente de electrólisis de imposición, se procedió a realizar estudios por cronoamperometría para la determinación del coeficiente de difusión de las especies en cuestión. Finalmente, a través de un ajuste lineal de la ecuación de Karaglnoff<sup>40</sup> fue posible estimar, de la ordenada al origen, el potencial de  $\tau/4$ ,  $E_{\tau/4}$ , y de la pendiente el número de electrones intercambiados. Estos experimentos se realizaron tanto en el RTIL como en medio acuoso.

## **2.2. Resultados y discusión.**

### **2.2.1. Cuantificación de cobre(II) por absorción atómica de flama en medio acuoso.**

La sal de cobre soluble en el RTIL, denotada como  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y empleada en lo subsecuente para las curvas potenciométricas, resulta ser sumamente higroscópica y en consecuencia la cantidad efectivamente pesada de la sal para preparar las disoluciones resulta desconocida. Para subsanar este problema, se llevó a cabo la cuantificación de cobre total a través de absorción atómica de flama. Debido a que las concentraciones esperadas de Cu(II) en cada una de las disoluciones en el RTIL eran distintas, se tuvieron que realizar dos curvas de calibración con sus respectivos intervalos de linealidad y longitudes de onda características.

La primera curva de calibración, de acuerdo con Parker<sup>76</sup>, se preparó en un intervalo lineal de  $1.0 \leq C \text{ [ppm]} \leq 280.0 \text{ ppm}$  y se trabajó a una longitud de onda,  $\lambda$ , de 222.6 nm. Las muestras que pueden ser analizadas en el intervalo de concentraciones en esta curva son aquellas preparadas a partir de las disoluciones del tipo CEB y CHB. En la Figura 36 se presenta la curva de calibración directa de cobre por absorción atómica de flama.

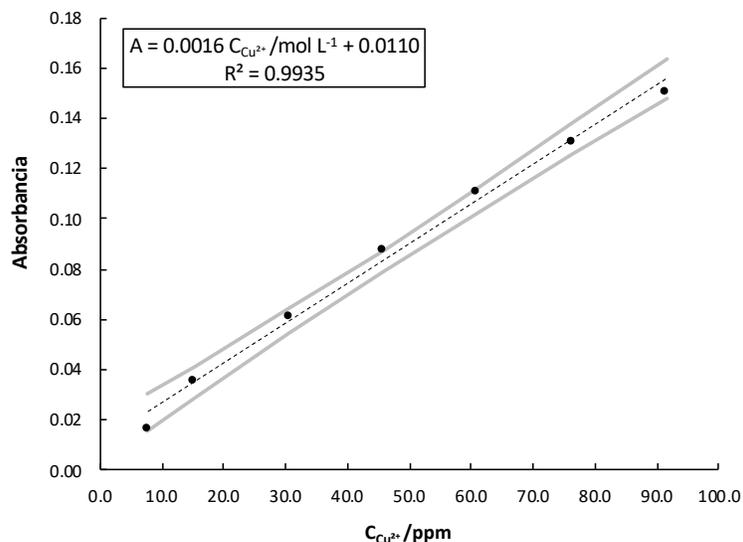


Figura 36. Curva de calibración directa de cobre en medio acuoso en un intervalo de concentraciones de  $1.0 \leq C$  [ppm]  $\leq 280.0$  ppm a una  $\lambda = 222.6$  nm a un valor amortiguado de pH = 1.0 medida por absorción atómica de flama.

Las disoluciones CEB y CHB se encontraban preparadas a una formalidad de  $0.100 \text{ mol L}^{-1}$  y  $0.300 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Sin embargo, estas soluciones presentaron un valor de absorbancia de 0.0571 para CEB y 0.1109 para CHB. Con la Ecuación 40 fue posible calcular la concentración exacta de cada una de ellas.

Ecuación 40

$$C_i = \frac{A_i - 0.0110}{0.0016} \left( \frac{0.001 \text{ g}}{1 \text{ mg}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}}{63.5 \text{ g}} \right) \left( \frac{m_{\text{disolución}}}{m_{\text{muestra}}} \right)$$

Dado que las concentraciones de la curva están en unidades de partes por millón (ppm) fue necesario emplear factores para convertir de miligramo a gramo y de gramo a cantidad de sustancia en mol usando la masa molar. En la ecuación anterior,  $m_{\text{disolución}}$  corresponde a la masa total de la disolución original y  $m_{\text{muestra}}$  es la masa pesada para preparar la solución que se cuantificó en la curva de calibración. Las concentraciones de las soluciones CHB y CEB fueron  $(0.0151 \pm 0.008) \text{ mol L}^{-1}$  y  $(0.0048 \pm 0.0026) \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, con lo que es evidente la elevada higroscopicidad del  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

La segunda curva de calibración, se preparó en un intervalo lineal de  $0.03 \leq C \text{ [ppm]} \leq 10.0$  y se trabajó a una  $\lambda = 324.7 \text{ nm}$ . Las muestras que pueden ser analizadas en el intervalo de concentraciones en esta curva son aquellas preparadas a partir de las disoluciones del tipo CIB, CGB y CFB. En la Figura 37 se presenta la curva de calibración directa de cobre por absorción atómica de flama.

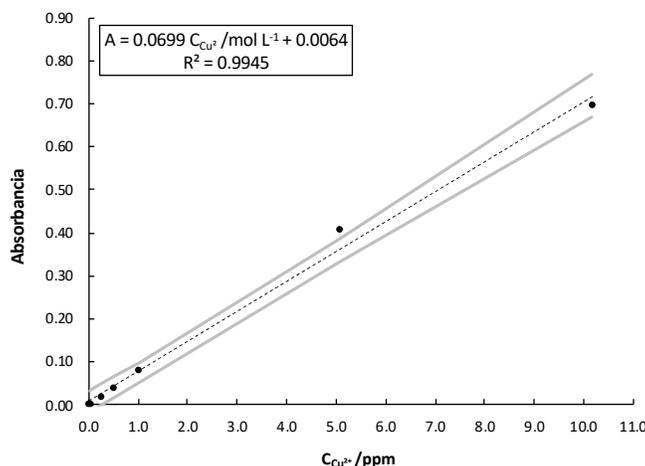


Figura 37. Curva de calibración directa de cobre en medio acuoso en un intervalo de concentraciones de  $0.03 \leq C \text{ [ppm]} \leq 10.0 \text{ ppm}$  a una  $\lambda = 324.7 \text{ nm}$  a un valor amortiguado de  $\text{pH} = 1.0$  medida por absorción atómica de flama.

Las soluciones CFB, CGB y CIB, tuvieron un valor de absorbancia de 0.1791, 0.0139 y 0.0036, respectivamente. Al igual que en la curva de calibración anterior, con la Ecuación 40 fue posible determinar la concentración analítica de  $\text{Cu}^{2+}$  en cada una de estas soluciones que resultó ser de  $(0.00057 \pm 0.00191) \text{ mol L}^{-1}$ ,  $(0.00003 \pm 0.00009) \text{ mol L}^{-1}$  y  $(0.000008 \pm 0.000027) \text{ mol L}^{-1}$  para las soluciones CFB, CGB y CIB, respectivamente. Estos resultados confirman, nuevamente, que el contenido de cobre(II) en las soluciones es menor debido a la higroscopicidad de la sal  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.2.2. Ensayos potenciométricos en RTIL.

Los valores reales de las concentraciones de las soluciones de cobre(II) en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , determinados previamente, sirvieron para construir la curva de calibración potenciométrica y estimar así el valor del  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0)$  y el número de electrones intercambiados.

En la Figura 38 se presenta el conjunto de datos obtenidos al monitorear el OCP por 600 segundos en cada una de las soluciones de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$  en el RTIL. La adquisición se llevó con y sin agitación. Se observó sólo un tipo de comportamiento lineal a lo largo de la curva.

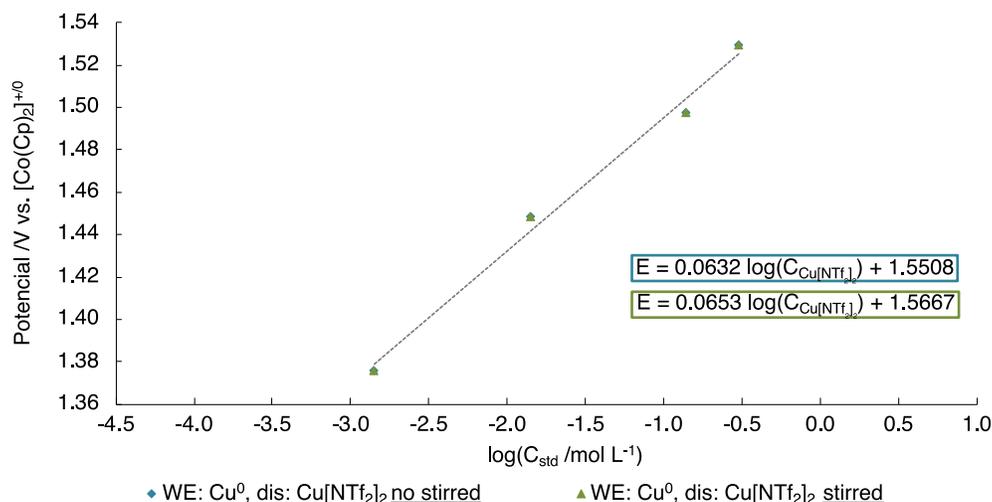


Figura 38. Dependencia del OCP como función del logaritmo de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Los datos se obtuvieron a una  $T = 23.8^\circ\text{C}$ . Se empleó un alambre de  $\text{Cu}^0$  como WE, un electrodo de  $\text{Pt}^0$  como CE y un RE de tipo  $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}|[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

Las relaciones lineales se ajustan al modelo de la ecuación de Nernst<sup>42</sup>, que puede ser presentada a partir de una condición de equilibrio termodinámico asociable a una reacción electroquímica que ocurre en la interfase  $\text{M}^0|\text{RTIL}$  y a la que se le atribuye la deriva de potencial del electrodo (Ecuación 41).

La pendiente de dicha ecuación de Nernst está relacionada con la temperatura de trabajo y el número de partículas intercambiadas en la semirreacción.

Ecuación 41



Así, de acuerdo con el equilibrio descrito en la Ecuación 401 el electrodo indicador de  $\text{Cu}^0$  responde reversiblemente a  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución. En la Tabla 15 se muestra la expresión de Nernst para este electrodo.

Tabla 15. Ecuación de Nernst para la interfase  $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}||$ , cuando se emplean disoluciones de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ .

Electrodo indicador	Disolución estándar	Ecuación de Nernst responsable del potencial de electrodo
$\text{Cu}^0$	$\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$	$E_{\text{RE}} = E'_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} + \frac{RT \ln(10)}{nF} \log [\text{Cu}^{2+}]$

Las pendientes registradas en la Figura 36 indicarían que existe un electrón intercambiado por el par redox a la temperatura de trabajo; sin embargo, esto no satisface la relación estequiométrica de la Ecuación 41. La diferencia observada puede atribuirse al arreglo geométrico de la celda pues, tratándose de un análisis de una disolución altamente higroscópica en un RTIL, se tuvo que trabajar con un vial con un volumen máximo de aproximadamente 3 mL. El acomodo de los electrodos dentro de éste pudo ocasionar que el electrodo indicador y el electrodo auxiliar se encontraran cercanos, produciendo una mezcla de procesos electroquímicos. Por otro lado, existe evidencia experimental de la estabilización de la especie de  $\text{Cu}^+$  en este disolvente<sup>79,80</sup>, por lo que se podría estarse hablando de un par redox distinto al propuesto, esto es, se puede plantear una hipótesis en la que el par redox de la celda  $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}||$  para un  $\text{pCu}^{2+} = 1.82$  es  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ .

Este experimento se repitió en medio acuoso (en donde se sabe de la inestabilidad de la especie  $\text{Cu}^+$ )<sup>81</sup> para comprobar si el arreglo geométrico de la celda influye en la estimación del número de electrones intercambiados por potenciometría. Para ello se prepararon cinco disoluciones de  $\text{CuCl}_2$  a distintas concentraciones y se midió el OCP bajo el mismo arreglo y condiciones descritas en el párrafo anterior. Al realizar por triplicado las mediciones, se encontró que el número de electrones intercambiados fue de 3.99; sin embargo, éste sigue sin satisfacer la relación estequiométrica de la Ecuación 41. Cuando se empleó una celda electroquímica de mayor capacidad con una arreglo tal que mantuviera una distancia considerable entre el WE y AE, se obtuvo un  $n = 1.99$ . Este arreglo de celda fue similar al empleado en todos los ensayos por CV. Se puede comentar que el arreglo geométrico es determinante para esta clase de ensayos; desafortunadamente, debido a las cantidades tan pequeñas que deben emplearse al trabajar con disolventes iónicos, los experimentos de esta sección en RTIL quedan limitados.

### **2.2.3. Elucidación del número de electrones intercambiados en el sistema de Cu(II).**

#### **2.2.3.1. Medio acuoso.**

##### **2.2.3.1.1. Voltamperometría cíclica.**

Los experimentos de voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría en medio acuoso se realizaron bajo las mismas condiciones de medio de reacción descritas en el capítulo anterior, por lo que a continuación se presentarán exclusivamente los resultados después de la adición de una alícuota de una disolución de CuSO<sub>4</sub> saturada.

La ECW se encontró en el intervalo de  $-0.95 \text{ V} \leq \Delta E \text{ vs. FcMeOH}^{0/+} \leq 2.15 \text{ V}$ , es decir, tiene una amplitud de 3.1 V donde no se apreciaron reacciones electroquímicas asociadas al disolvente ni al electrolito soporte. Después se adicionó una alícuota de 15  $\mu\text{L}$  de una solución saturada de CuSO<sub>4</sub>,  $C = 0.8130 \text{ mol L}^{-1}$ , tal que la concentración en la celda electroquímica fuera de aproximadamente  $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  tras la dilución<sup>82</sup>. Se realizó el barrido catódico por voltamperometría cíclica para encontrar las señales de oxidación y reducción del par Cu<sup>2+/0</sup>. En la Figura 39 se presenta el voltamperograma cíclico registrado tras la adición de la alícuota de Cu(II).

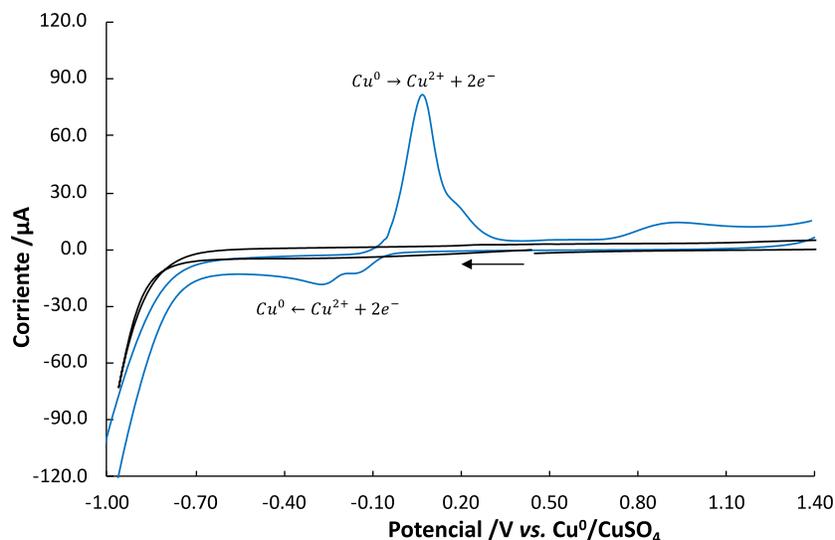


Figura 39. Voltamperograma cíclico típico del dominio de electroactividad (negro) y del medio de reacción con la adición de 15  $\mu\text{L}$  de  $\text{CuSO}_4$ ,  $C = 0.10 \text{ mol L}^{-1}$  (azul). El medio de reacción se compone de 2.5 mL de buffer de  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $C = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$  ajustado a un  $\text{pH} = 4.332$  y  $\text{LiClO}_4$ ,  $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  a una  $T = 16 \text{ }^\circ\text{C}$ . Barrido catódico partiendo del OCP 0.06 V a una  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

Dado que en los voltamperogramas cíclicos registrados en la Figura 39 no se observa ninguna señal de electrooxidación o electroreducción, salvo las barreras dadas por el disolvente, las señales que aparecen en el registro de color azul son atribuidas a la presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  en el medio. Así, las señales del sistema redox  $\text{Cu}^{2+}/0$  se encuentran en un intervalo de potencial de  $-0.3 \text{ V} \leq \Delta E \text{ vs. FcMeOH}^{0/+} \leq 0.3 \text{ V}$ . Se aprecian algunas señales adicionales de reducción y oxidación que pueden atribuirse a la estabilización de compuestos de coordinación de cobre con el anillo imidazolio del catión del RTIL. Se sugiere esta explicación debido a los reportes de estabilización de compuestos del tipo  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{B}]$ , en donde B es una base con átomos de nitrógeno de naturaleza heteroaromática<sup>83</sup>.

#### **2.2.3.1.2. Cronoamperometría.**

Se realizaron estudios cronoamperométricos con la finalidad de calcular el valor del coeficiente de difusión de  $\text{Cu}^{2+}$  mediante el ajuste lineal de la ecuación de Cottrell presentado en la Ecuación 37. El pulso de potencial aplicado para la reducción del  $\text{Cu(II)}$  hacia  $\text{Cu(0)}$  fue de  $-0.40 \text{ V vs. FcMeOH}^{0/+}$ .

A continuación, se presenta el cronoamperograma obtenido (Figura 40A), así como el gráfico de  $i_d = f(t^{-1/2})$  (Figura 40B) para la estimación del coeficiente de difusión.

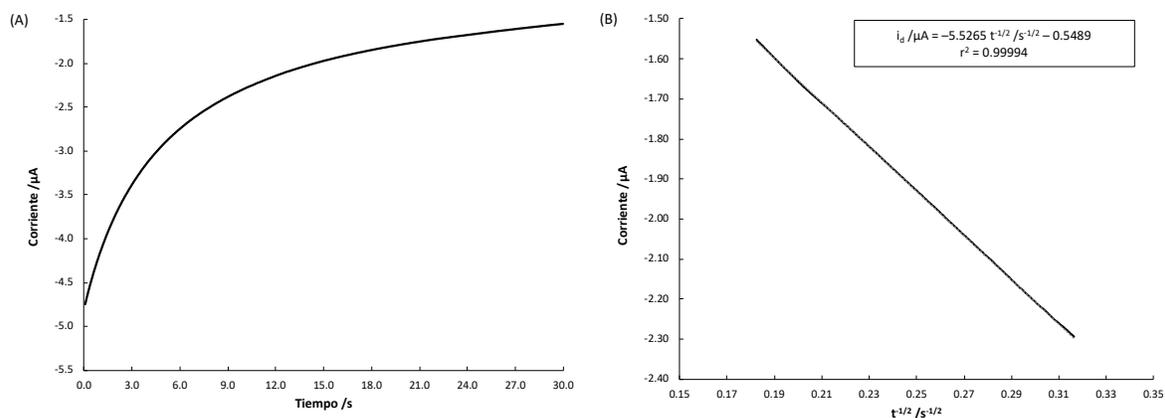


Figura 40. (A) Cronoamperograma típico registrado para un pulso de potencial de -0.40 V vs. FcMeOH<sup>+/0</sup> por 30 segundos para una disolución de CuSO<sub>4</sub>, C = 6.0x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> sobre un electrodo GC. (B) Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell. La medición se realizó a una T = 16 °C con un OCP = 0.060 V vs. FcMeOH<sup>+/0</sup>.

El valor del coeficiente de difusión para la especie Cu<sup>2+</sup> en este medio fue de 5.77x10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, y se encuentra dentro del orden de magnitud que se reporta en este disolvente<sup>84</sup>. Una vez estimado el coeficiente de difusión, se procedió a calcular la corriente de electrólisis a suministrar para observar el proceso de reducción de Cu(II) usando cronopotenciometría con tiempos de transición razonablemente pequeños.

### 2.2.3.1.3. Cronopotenciometría.

La corriente de reducción para los estudios cronopotenciométricos en disolución acuosa fue de -5.0 µA y se mantuvo por un tiempo de 120 segundos. A continuación, se muestra el cronopotenciograma (Figura 41A) así como el ajuste de Karaoglanoff (Figura 41B) para la estimación del número de electrones intercambiados en este sistema redox.

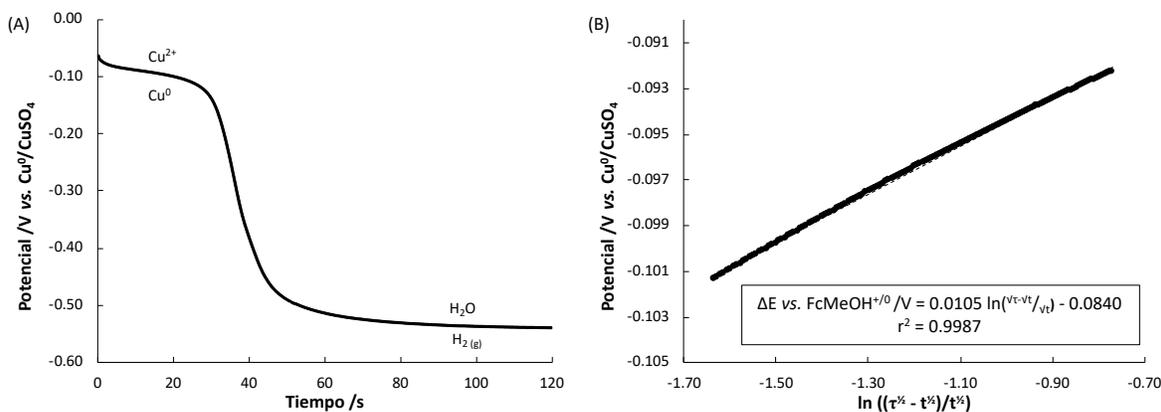


Figura 41. (A) Cronopotenciograma típico registrado para un pulso de corriente de  $-5.0 \mu\text{A}$  por 120 segundos sobre un electrodo GC en una disolución de  $\text{CuSO}_4$ ,  $C = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Ajuste lineal de la ecuación de Karaoglanoff. La medición se realizó a una  $T = 16 \text{ }^\circ\text{C}$  y con un  $\text{OCP} = 0.067 \text{ V vs. FcMeOH}^{+/0}$ .

En la Figura 41A se observa que el cronopotenciograma revela un único proceso de reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  hacia  $\text{Cu}^0$  en un potencial aproximado de  $-0.10 \text{ V vs. FcMeOH}^{+/0}$ , toda vez que en agua se tiene evidencia suficiente para sustentar que el anfolito,  $\text{Cu}^+$ , no es estable<sup>85</sup>. Por otro lado, un proceso que no permite alcanzar la barrera catódica toma relevancia a un potencial de  $-0.60 \text{ V vs. FcMeOH}^{+/0}$ . Éste puede atribuirse a los productos adsorbidos al electrodo debido al proceso anterior.

El ajuste de Karaoglanoff presentado en la Figura 41B permite evaluar que  $E_{\tau/4}$  vs.  $\text{FcMeOH}^{+/0}$  para el par redox  $\text{Cu}^{2+/0}$  es de  $-0.0840 \text{ V}$  y el número de electrones intercambiados en la semirreacción es de 2.35. En términos prácticos se habla de dos electrones intercambiados. El tiempo de transición,  $\tau$ , fue de 30 segundos. Esta metodología se extrapolará a  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  para la estimación del número de electrones intercambiados del sistema redox de cobre en este disolvente iónico.

### 2.2.3.2. Medio no acuoso.

#### 2.2.3.2.1. Voltamperometría cíclica.

Como en el capítulo anterior se presentó el estudio voltamperométrico del medio de reacción, en este apartado únicamente se presentarán los resultados electroquímicos de la disolución que resulta al mezclar una masa de una solución de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ ,

$C = 4.79 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  en una masa suficiente de  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  para tener una concentración aproximada de  $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}(\text{II})$  tras la dilución (Figura 42).

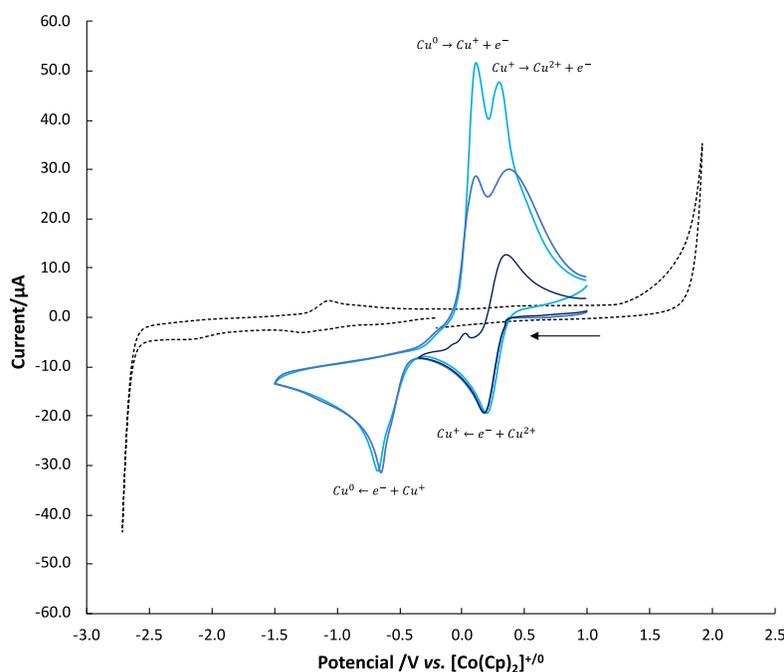


Figura 42. Voltamperograma cíclico del dominio de electroactividad (negro) y con adición de cobre (azul). El medio se compone de 3.9190 g de  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  puro y 0.5635 g de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ ,  $C = 4.70 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , secados en la estufa a  $90^\circ \text{C}$  por 24 h. El estudio se realizó a una  $T = 18^\circ \text{C}$  bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ . Barrido catódico a una  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$  con un valor de OCP =  $-0.218 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  utilizando GC como WE.

Al igual que se observó en medio acuoso, la presencia de cobre en el medio produce respuestas dentro de la ventana electroactiva del disolvente. Con la finalidad de asignar las señales de reducción y oxidación, se realizaron tres barridos de potencial a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  con diferentes valores de potencial de inversión e inicio. El primer barrido se realizó en un intervalo de  $-0.30 \text{ V} \leq E \text{ vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0} \leq 1.00 \text{ V}$  en donde se observó un proceso reversible que se asocia a la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ . Al ampliar la ventana en un intervalo de  $-1.50 \text{ V} \leq E \text{ vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0} \leq 1.00 \text{ V}$  se puede observar un segundo proceso de reducción irreversible debido a la separación de los picos, este par de señales se asocia al par redox  $\text{Cu}^{+/0}$ . La reducción de la especie  $\text{Cu}^{2+}$  a la especie  $\text{Cu}^+$  ocurre de manera directa y no puede atribuirse a la formación de especies coordinadas de cobre con los anillos

aromáticos del catión del RTIL ya que no poseen suficiente densidad electrónica y no hay presencia de acetatos<sup>80, 83</sup>.

### 2.2.3.2.2. Cronoamperometría.

En la Figura 43A se presenta el cronoamperograma resultante tras imponer un pulso de potencial  $E = -0.300$  V vs.  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  por 30 segundos y en la Figura 43B, el ajuste lineal de la ecuación de Cottrell para determinar el valor del coeficiente de difusión de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

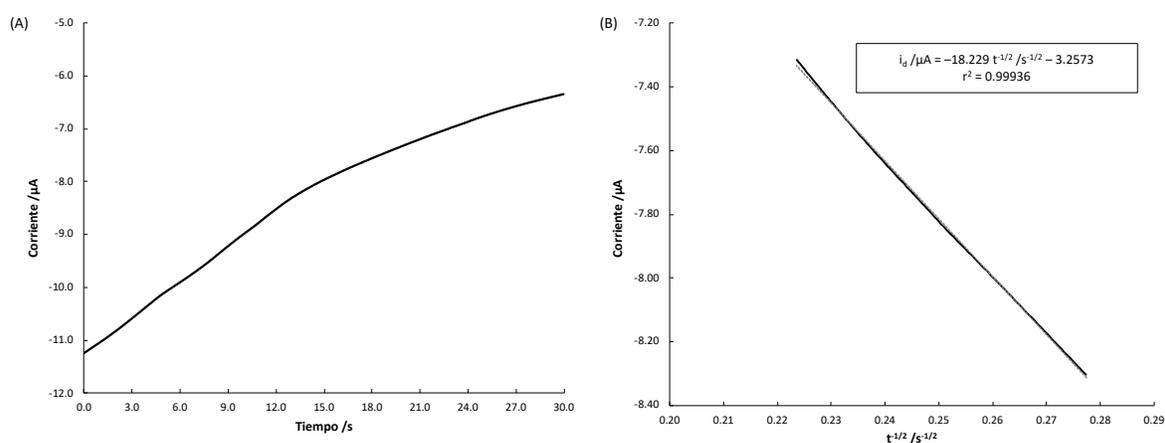


Figura 43. (A) Cronoamperograma típico registrado para un pulso de potencial de  $-0.300$  V vs.  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  por 30 segundos para una disolución de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ ,  $C = 6.0 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$  sobre un electrodo GC. (B) Ajuste lineal de la ecuación de Cottrell. La medición se realizó a una  $T = 21$  °C con un OCP =  $0.371$  V vs.  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ .

Se encontró que el coeficiente de difusión del  $\text{Cu}^{2+}$ , en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , es de  $6.19 \times 10^{-7}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Este valor se encuentra dentro del orden de magnitud a los reportados en la literatura en estos disolventes iónicos<sup>58,62,75</sup>.

### 2.2.3.2.3. Cronopotenciometría.

Se utilizó una corriente de reducción de  $-5.0$   $\mu\text{A}$  durante un periodo de 1500 segundos para apreciar los procesos de electrólisis entre el OCP y el valor de potencial de la ventana catódica. A continuación, se muestra el cronopotenciograma resultante (Figura 44A), así como el ajuste de Karaoglanoff (Figura 44B) para la estimación del número de electrones intercambiados en este sistema redox.

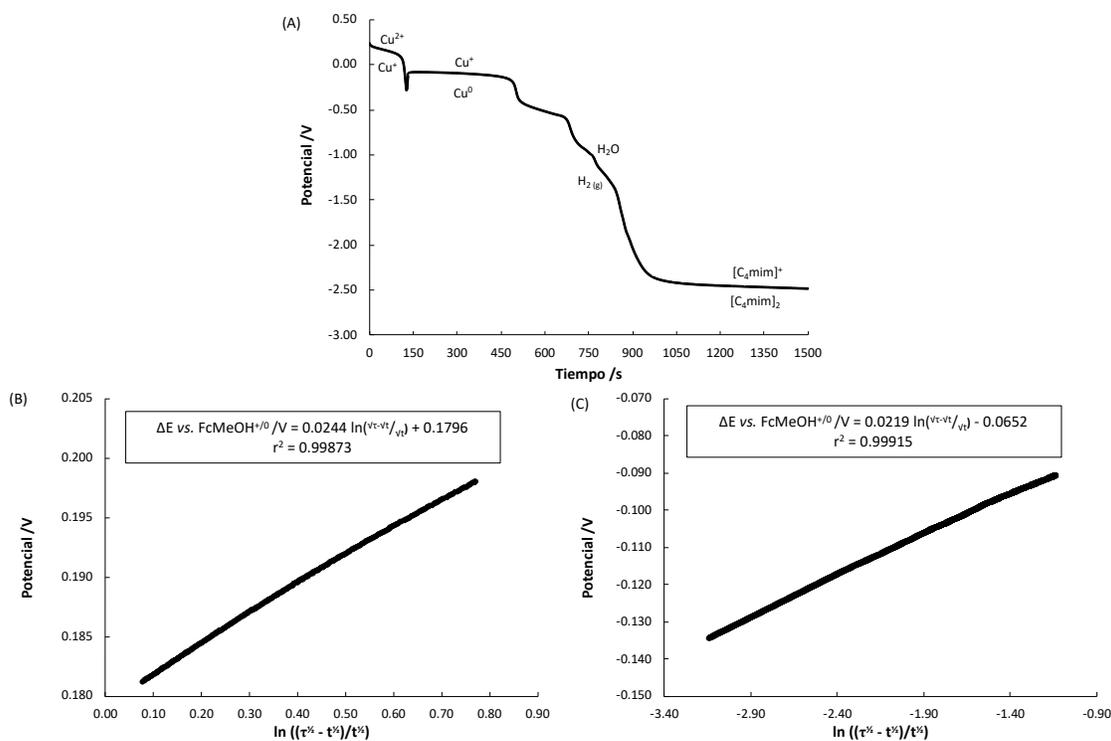


Figura 44. (A) Cronopotenciograma típico registrado para un pulso de corriente de  $-5.0 \mu\text{A}$  (negro) por 1500 segundos sobre un electrodo GC en una disolución de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ ,  $C = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Ajuste lineal de la ecuación de Karaglanoff para el intervalo de tiempo de  $0 < t \leq 120$ . (C) Ajuste lineal de la ecuación de Karaglanoff para el intervalo de tiempo de  $130 \leq t \leq 500$ . La medición se realizó a una  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  con un OCP =  $0.056 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ .

En el cronopotenciograma (Figura 44A) se perfilan varias mesetas; sin embargo, de acuerdo con el voltamperograma de la Figura 42, en  $E = 0.15 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ , existe una meseta que puede atribuirse a la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  hacia el anfolito,  $\text{Cu}^+$ . Al realizar el ajuste de Karaglanoff para esta sección del cronopotenciograma, considerando un tiempo de transición,  $\tau_1$ , de 120 segundos, se observa que la pendiente del ajuste tiene implícito un número de electrones igual a 1.03 (Figura 44B). Este cálculo justifica en parte el porqué la primera señal se atribuye a la reacción de reducción del par  $\text{Cu}^{2+}/^+$ . El  $E_{\tau/4}$  de este par redox fue de  $1.1062 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ .

La siguiente señal del cronopotenciograma, en  $E = -0.11 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ , puede atribuirse a la reducción inmediata de  $\text{Cu}^+$  electroreducido sobre la interfase del electrodo hacia  $\text{Cu}^0$ . Se llevo a cabo el ajuste lineal tomando un tiempo de transición,  $\tau_2$ , de 490 segundos

(Figura 44C). Se observó que el número de electrones intercambiados en este proceso fue de 1.13. Este cálculo justificaría el proceso de reducción del par  $\text{Cu}^{+}/0$ . El  $E_{\tau/4}$  de este par redox fue de 0.8614 V vs.  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+}/0$ .

Finalmente, se perfilan otras mesetas después de las descritas con anterioridad, estas señales se atribuyen a las trazas de agua de la sal de cobre de partida. Se observaron señales similares con el IL húmedo. Es importante mencionar que a partir de  $t = 1000$  segundos, el cronoamperograma alcanzó el potencial de la barrera catódica.

#### **2.2.4. Estimación de la solubilidad total de cobre(II) en $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .**

Se estimó el contenido total de  $\text{Cu}(\text{II})$  en una alícuota de una disolución de  $\text{CuCl}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , en donde la solubilidad total se define como la suma de todas las especies solubles que pueden formarse en este disolvente. Se tomó la disolución de  $\text{Cu}(\text{I})$  ya que, en la sección anterior, dado el arreglo geométrico de las celdas, se presupone que las disoluciones de  $\text{Cu}^{2+}$  contienen una fracción de  $\text{Cu}^+$  debido a la estabilización del anfolito en el líquido iónico, por lo que se asume que las disoluciones de  $\text{Cu}^+$  saturadas, tendrán una fracción soluble de  $\text{Cu}^{2+}$  de acuerdo con su diagrama de fracciones molares distributivas (Figura 45)<sup>38</sup>.

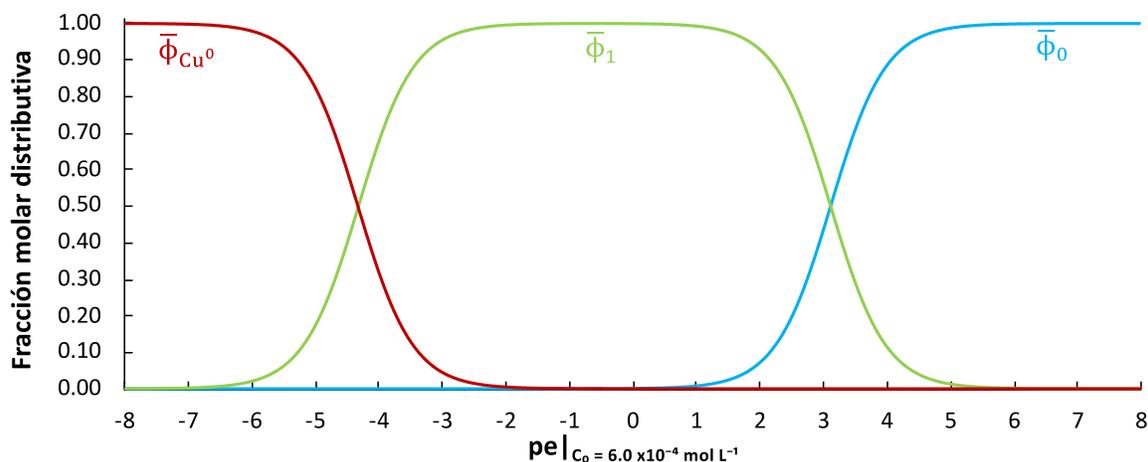


Figura 45. Diagrama de fracción molar distributiva de las especies químicas predominantes en el polisistema  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  a una concentración  $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}(\text{II})'$ . Se presenta el color rojo para  $\text{Cu}^0$ , en color verde para  $\text{Cu}^+$  y en color azul para  $\text{Cu}^{2+}$ .

De acuerdo con el diagrama de la Figura 45, la especie  $\text{Cu}^+$  predomina un amplio intervalo de  $pe$ , este fenómeno no se aprecia en medio acuoso, por lo que en este disolvente a un determinado valor de potencial se puede conocer la concentración molar efectiva de todas las especies del polisistema; por otro lado, el modelo propuesto permite conocer la fracción molar de  $\text{Cu}^0$  depositada sobre el electrodo de carbón vítreo, a pesar de que esta se encuentre en una fase condensada.

La solubilidad máxima se determinó a través de voltamperometría de onda cuadrada con redisolución anódica (ASSWV) sobre un electrodo de carbón vítreo en medio coordinante en disolución acuosa. El análisis por esta técnica, además de tener la mejor sensibilidad para el análisis de muestras de  $\text{Ag}(\text{I})$ , responde sensiblemente a interferencias de  $\text{Cu}(\text{II})^{47}$ .

En la Figura 46A se observa el conjunto de registros por ASSWV- $\Delta I$  obtenido para el dominio de electroactividad, la adición de la alícuota homogénea de  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  con  $\text{Cu}(\text{I})$  y las posteriores adiciones de una disolución de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Se observan dos picos en  $E_{p,1} = 0.07 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  y  $E_{p,2} = 0.18 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ , estos se asocian a los procesos descritos en la Ecuación 42 y Ecuación 43, respectivamente.

Ecuación 42





Por otro lado, en la Figura 46B, se presenta el ajuste lineal de la  $i_{p,a}$  de cada voltamperograma tras cada adición, junto con los límites de confianza para la curva de calibración por adición de estándar.

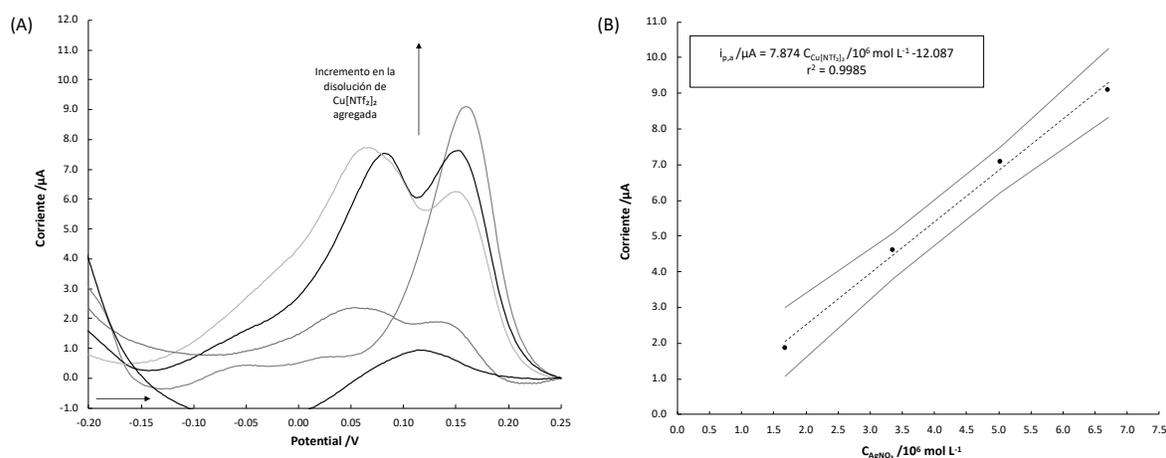


Figura 46. Determinación de cobre(II) total en una alícuota de una disolución saturada de CuCl en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  mediante la formación de un compuesto coordinado de cobre(II) en medio amortiguado en disolución acuosa. (A) Registros de ASSWV- $\Delta I$  para cuatro adiciones de una disolución de  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Los parámetros utilizados para la adsorción del compuesto por cronoamperometría fueron  $T = 20.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{pol}} = 90 \text{ s}$  y  $E_{\text{pol}} = -0.9 \text{ V}$ . El programa de perturbación optimizado para las mediciones es:  $E_{\text{begin}} = -0.80 \text{ V}$ ,  $E_{\text{end}} = 0.25 \text{ V}$ , incremento en cada pulso de  $0.002 \text{ V}$ , amplitud  $0.025 \text{ V}$  y frecuencia de  $120 \text{ Hz}$ , el tiempo de análisis fue de  $4.8 \text{ segundos}$ . Todos los potenciales se encuentran referenciados vs.  $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(\text{s})}$ . (B) Curva de calibración por adiciones estándar con base en la dependencia de la corriente de pico anódico en función de la concentración obtenida por ASSWV- $\Delta I$ .

Se estimó el contenido total de  $\text{Cu}(\text{II})'$  soluble en el líquido iónico a partir de una disolución del anfolito mediante la metodología de adiciones de estándar. Para ello, se tomó el valor absoluto del cociente entre la ordenada al origen y la pendiente. Se encontró que el valor del  $\log S_{\text{max}}$  de  $\text{Cu}(\text{II})'$  fue de  $(-3.631 \pm 0.006) \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .

A manera de perspectiva, se propone la ejecución de la curva de calibración con un mayor número de adiciones y con una optimización del programa de perturbación. De esta forma

se logrará una mejor resolución de las señales y, en consecuencia, una mejor estimación de los parámetros de pico usando el software del equipo PalmSens4. Debido a cuestiones logísticas que escapan del control de este sustentante, no fue posible realizar el estudio con otras sales de Cu(I) con aniones semejantes a los del RTIL.

### 2.2.5. Evaluación de los RE contruidos en [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>].

La estabilidad de los electrodos de referencia de cobre contruidos en el líquido iónico se evaluó haciendo uso del sistema de referencia extratermodinámico Cc<sup>+/0</sup>. Se evaluó la variación del E<sub>1/2</sub> de este par redox a lo largo de 3500 horas a partir de la construcción de los ER, con la finalidad de conocer su deriva de potencial y encontrar el valor de pCu' ideal bajo las condiciones de estudio (Figura 47).

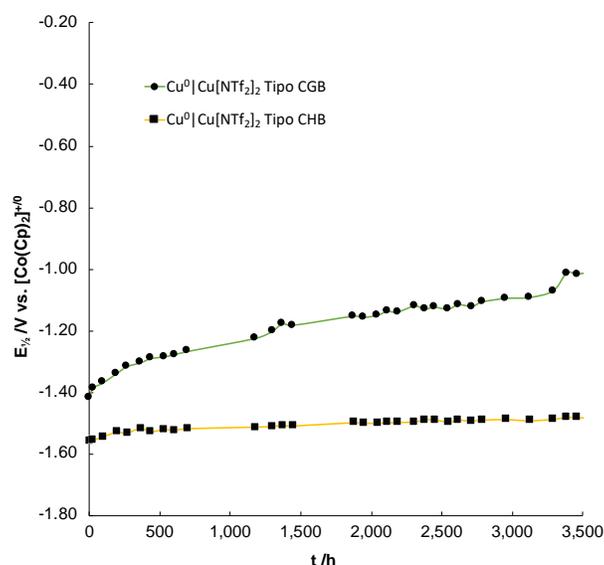


Figura 47. Variación del potencial de los electrodos de referencia contruidos a lo largo del tiempo, empleando disoluciones de llenado de Cu[NTf<sub>2</sub>]<sub>2</sub> con valores de C = 0.0151 mol L<sup>-1</sup> (Tipo CH) y C = 2.55x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> (Tipo CGB) en [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. Se reporta el valor de E<sub>1/2</sub> encontrados por CV para el par redox [Co(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+/0</sup>.

Para el electrodo de Tipo CHB se observaron valores de potenciales de celda prácticamente constantes a partir de los primeros días de su fabricación; mientras que, para el electrodo de Tipo CGB, el potencial no logró estabilizarse en todo el intervalo de tiempo de análisis. La gran deriva de potencial observada para este electrodo puede deberse a la baja capacidad amortiguadora producto de la baja concentración total de Cu(II) y a la

contaminación por humedad. En la Figura 48 se presentan imágenes ilustrativas de los electrodos de referencia construidos al inicio y una vez transcurridas 4300 h.



Figura 48. Electrodos de referencia construidos a base del par  $\text{Cu}^{2+/0}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . A) Electrodo de referencia de Tipo CH a las 360 h (izquierdo) y a las 3264 h de haberse construido (derecha). B) Electrodo de referencia de Tipo CG a las 360 h (izquierdo) y a las 3264 h de haberse construido (derecha).

El electrodo de Tipo CGB no presentó cambios significativos en su físico, salvo marcas normales de uso. Debido a las bajas concentraciones de cobre(II) empleadas en la solución de relleno, no se observó ningún color del RTIL ni al inicio ni al término del experimento (3264 h). Por otro lado, el electrodo Tipo CHB presentó una coloración azul tenue recién preparado; sin embargo, al paso del tiempo, este color fue desapareciendo y comenzó a tornarse ligeramente verdoso, probablemente debido a la eventual reducción y estabilización del catión  $\text{Cu}^+$  en este disolvente. Los resultados de los potenciales de electrodo frente al par  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  evaluados a lo largo de un período de 3500 h se resumen en la Tabla 16.

Tabla 16. Evaluación del potencial de electrodo a lo largo de 3553 h usando como sistema de referencia interna  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ .

Tipo de electrodo	Potencial /V	Deriva de potencial / $\mu\text{V h}^{-1}$
CGB	$-1.1848 \pm 0.0796$	22.41
CHB	$-1.5064 \pm 0.0033$	0.91

Se observó que el electrodo de Tipo CHB presenta la menor deriva de potencial a pesar de que una fracción del cobre total de la solución se encuentra especiado en forma de  $\text{Cu}^+$ . La concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  es suficiente para lograr mantener un potencial constante; a diferencia del electrodo Tipo CGB, que no tiene la concentración suficiente de la especie soluble para mantener dicha capacidad de amortiguamiento. Se esperaría que el sistema de  $\text{Cu}^{2+} - \text{e}^-$  presente un efecto amortiguador mayor debido al aumento en el número de partículas intercambiadas entre el polirreceptor y el polidonador; sin embargo, la evidencia experimental parece ser contraria pues el electrodo Tipo SHB ( $\text{Ag}^0|\text{Ag}^+||$ ) presenta una deriva de potencial menor que la presentada para el electrodo de Tipo CHB ( $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}||$ ). No debe olvidarse que la discrepancia yace en que la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  para el electrodo de Tipo CHB no es efectivamente  $0.300 \text{ mol L}^{-1}$ ; sino 20 veces más diluida que en el electrodo Tipo SHB. Sin duda, al preparar un electrodo con base en la interfase  $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}||$  a las mismas concentraciones que su análogo de plata, se esperaría una deriva de potencial menor a  $0.58 \mu\text{V h}^{-1}$ .

Adicionalmente, se preparó un electrodo a base de la interfase  $\text{Cu}^0|\text{CuSO}_{4(\text{sat})}||$  en medio acuoso, con la finalidad de comparar la deriva de potencial de electrodo que presentaría un dispositivo a base de la misma interfase que la analizada para el LI. Reportes previos apuntan a que existe suficiente evidencia experimental de su estabilidad a lo largo del tiempo<sup>82</sup>. La deriva de potencial del electrodo de Tipo CHB resultó comparable con la que se obtuvo al construir y evaluar un RE bajo condiciones de saturación, donde el valor de  $E_{1/2}$

fue reportado para el sistema de referencia interna  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2\text{MeOH}]^{+/0}$  con concentración aproximada de  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  y cuya deriva de potencial a las 3500 horas fue de  $0.52 \mu\text{V h}^{-1}$ .

### 2.2.6. Parámetros electroquímicos del par $\text{Cc}^{+/0}$ .

Al igual que para el sistema de  $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}^0$  el sistema de referencia interno que se empleó fue el hexafluorofosfato de cobalticinio ( $\text{Cc}^{+/0}$ ). Usando CV se determinaron los coeficientes de difusión del oxidante,  $D_{\text{O}}$ , y del reductor,  $D_{\text{R}}$ ; se estimó la constante aparente heterogénea de transferencia electrónica,  $k^0$ ; y se clasificó el sistema como reversible, quasireversible o irreversible de acuerdo con los criterios de Matsuda & Ayabe. En la Figura 49 se presentan los registros típicos obtenidos por CV para el par  $\text{Cc}^{+/0}$ .

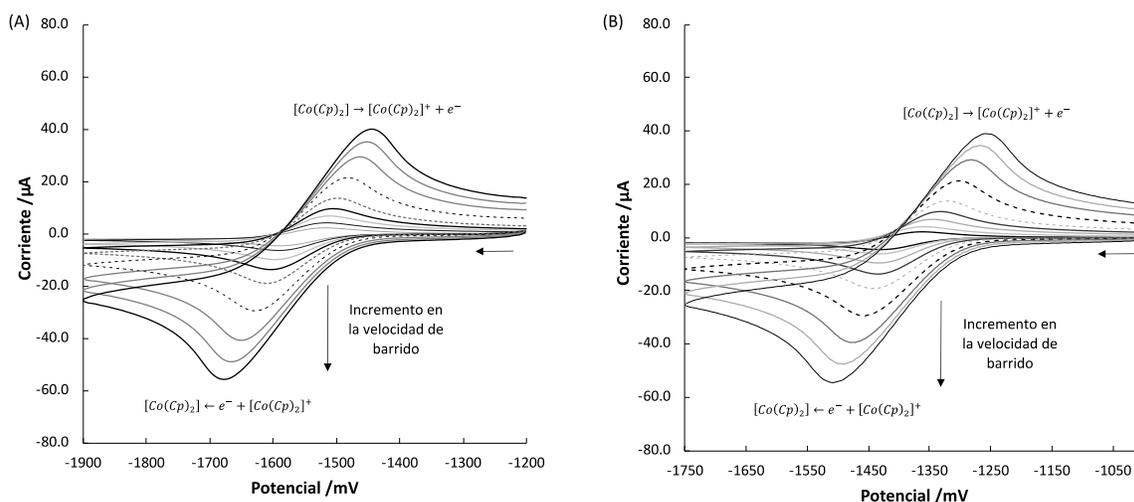


Figura 49. Registros típicos obtenidos por CV para la electrocatalisis de  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  empleando los dos electrodos de referencia construidos: (A) Electrodo Tipo CH con interfase  $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}$  y (B) Electrodo Tipo CG con interfase  $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}$ . Las disoluciones de  $[\text{Co}(\text{Cp})_2](\text{PF}_6)$  con concentración aproximada de  $25 \text{ mmol L}^{-1}$  se almacenaron en un desecador y antes de cada medición se burbujearon con  $\text{N}_2$  por diez minutos para desplazar el  $\text{H}_2\text{O}$ . Las flechas horizontales indican el inicio y sentido del barrido.

Para la estimación de los parámetros electroquímicos de este sistema redox interno se siguió la metodología descrita en el capítulo anterior. Así, se presentan los resultados de la Tabla 17 para cada uno de los electrodos de referencia.

Tabla 17. Parámetros electroquímicos para el par  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  medidos por CV, empleando un arreglo de tres electrodos, WE: Au, AE: Pt y usando como RE los electrodos construídos en este trabajo.

Parámetro	ER CHB <sup>b</sup>	ER CGB <sup>b</sup>
	$\text{Cu}^0 \text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^0 \text{Cu}^{2+}$
$E^0/\text{V}$	$-1.5064 \pm 0.0033$	$-1.185 \pm 0.080$
$D_O/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$1.991 \pm 0.038$	$1.248 \pm 0.036$
$D_R/10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$1.801 \pm 0.033$	$1.177 \pm 0.048$
$D_O/D_R$	1.13	1.06
$D_O\eta/10^{-6} \text{ g cm s}^{-2}$	10.80	7.63
$k^0/10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$	$2.20 \pm 0.55$	$1.10 \pm 0.27$
$R_s/\Omega^a$	1685.9	910.2

<sup>a</sup> Resistencia de la disolución fue determinada a través de la compensación de caída ohmica.

<sup>b</sup> La notación del tabulado hace referencia a la construcción física de la celda. Para mayor detalle a los pares redox asociados a la deriva de potencial, revisar el texto.

Los parámetros electroquímicos del sistema de referencia interna usada en esta evaluación resultó comparable con los obtenidos en el capítulo anterior lo cual es coherente ya que los estudios se realizan en el mismo disolvente empleando el mismo par conjugado como referencia interna. Se observan valores de coeficientes de difusión similares usado cualesquiera de los electrodos de referencia. A pesar de que la constante estándar heterogénea de transferencia electrónica resulta ser mayor en estos ensayos, su incertidumbre cubre los valores encontrados con los electrodos de plata. Las discrepancias observadas pueden deberse a un control poco estricto de la temperatura; sin embargo, en estudios ulteriores, se pretende controlarla con celdas modificadas y conectadas a un recirculador para disminuir el valor de esta incertidumbre. Por otro lado, se aprecia un valor relativamente constante en el coeficiente de Einstein-Stokes a lo largo de los estudios electroquímicos que indica la baja dispersión en el valor del coeficiente de difusión del oxidante,  $D_O$ .

Los estudios por CV se realizaron mezclando cantidades equimolares de  $[\text{Co}(\text{Cp})_2](\text{PF}_6)$  con  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]$  con una concentración final aproximada de  $25 \text{ mmol L}^{-1}$  con la finalidad de evaluar si la presencia del par redox influye en la estimación del  $E_{1/2}$  y los parámetros electroquímicos. Esta disolución se monitoreó con el RE de Tipo CH por 200 horas.

El CV se realizó a las 9 velocidades de barrido en ambos sentidos, catódico y anódico. Se observó que las condiciones de ventana e  $iR$  se mantienen para ambos barridos; los parámetros electroquímicos fueron similares. La señal se encuentra desplazada menos de 10 mV, con respecto a la disolución que solo contiene  $\text{Cc}^+$ , por lo que se concluye que la presencia de  $\text{Cc}^0$  no aporta notablemente al valor de  $E_{1/2}$ ; esto se debe a que el barrido de estudio es catódico y todo lo que se encuentra en la interfase se electrooxida hacia  $\text{Cc}^+$  y esto es análogo a únicamente contener cobalticinio en la disolución.

#### **2.2.7. Estudio de las interfases entre conductores electrónicos y electródicos a través de espectroscopía de impedancia electroquímica.**

En este apartado se pretende caracterizar las interfases del tipo  $\text{M}^0|\text{M}^{n+}, \text{RTIL}||$  de los electrodos de referencia contruídos, con la finalidad de obtener información sobre la adsorción de especies químicas y tratar de ofrecer una explicación del porqué de la deriva de potencial observada al evaluar los RE previamente contruídos.

##### **2.2.7.1. Espectros de impedancia**

En la Figura 50 y Figura 51 se muestran los registros obtenidos por EIS durante el análisis de las interfases concomitantes elegidas para el diseño y construcción de los electrodos de referencia analizados ente capítulo. Los espectros presentados corresponden a cinco valores de potencial partiendo del OCP y con incrementos de  $\pm 100 \text{ mV}$  y  $\pm 200 \text{ mV}$  con respecto a éste. Lo espectros fueron delimitados en el intervalo de frecuencias de  $10 \leq f [\text{Hz}] \leq 10^6 \text{ Hz}$ .

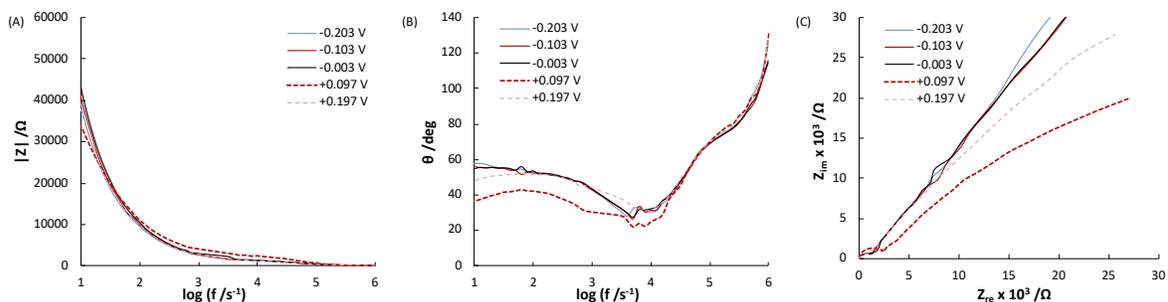


Figura 50. Espectros de impedancia electroquímica, usando como WE un electrodo de disco de cobre sumergido en una disolución de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ ,  $C = 2.55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (RE Tipo CG), donde el OCP fue de  $-0.003 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ , la temperatura de trabajo fue de  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia,  $|Z|$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase,  $\theta$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist.

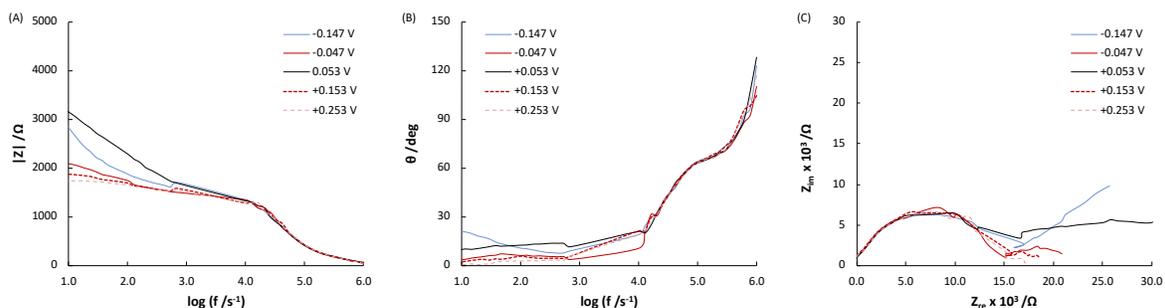


Figura 51. Espectros de impedancia electroquímica, usando como WE un electrodo de disco de cobre sumergido en una disolución de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ ,  $C = 0.0151 \text{ mol L}^{-1}$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (RE Tipo CH), donde el OCP fue de  $0.053 \text{ V vs. } [\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+/0}$ , la temperatura de trabajo fue de  $19 \text{ }^\circ\text{C}$ . (A) Diagrama de Bode. Módulo de la impedancia,  $|Z|$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (B) Diagrama de Bode. Ángulo de fase,  $\theta$ , vs. logaritmo de la frecuencia. (C) Diagrama de Nyquist.

Los espectros obtenidos, expresados en forma de diagramas de Bode (Figura 50A y Figura 51A) y diagramas de Nyquist (Figura 50C y Figura 51C) muestran que en intervalos de frecuencias bajas los espectros se empalman, indicando que la interfase no se modifica en estos valores de frecuencias; sin embargo, cuando el logaritmo de la frecuencia es menor a 4.0, comienzan a tomar relevancia procesos capacitivos asociados al acomodo de la doble capa eléctrica debido a la perturbación de potencial. Todos los diagramas de Nyquist tienden a formar un semicírculo, asociado a procesos farádicos en potenciales periféricos al OCP.

Como los registros logran empalmarse en la mayor parte del intervalo de frecuencias de análisis, se puede argumentar que dentro de los potenciales de imposición del pulso sinusoidal ( $OCP \pm 200$  mV) no existen cambios significativos en la interfase concomitante entre el conductor eléctrico y el medio electroquímico. Como este intervalo de potenciales absorbe la deriva de potencial observada para los RE contruídos con estas interfases, entonces puede sustentarse que sus interfases son incorruptas en el tiempo.

El ajuste no lineal para conocer características fisicoquímicas y los circuitos equivalentes para cada sistema se realiza en el intervalo de frecuencias de  $10 \leq f [\text{Hz}] \leq 10^6$  Hz.

### 2.2.7.2. Circuitos equivalentes.

Para la estimación de parámetros concentrados de los circuitos equivalentes propuestos, se utilizó del software PStace® 5.9. A continuación, se presentan los espectros de impedancia experimentales bajo la representación del diagrama de Nyquist, el ajuste no lineal propuesto, así como el circuito equivalente asociado con el valor de sus elementos concertados asociado al valor óptimo del parámetro de ajuste,  $\chi^2$ .

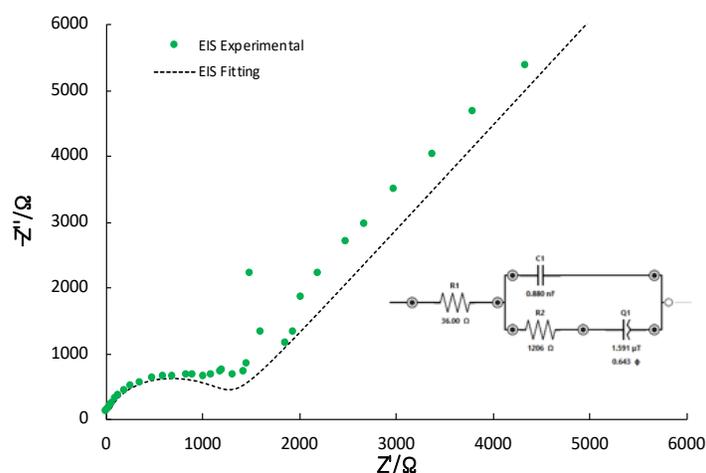


Figura 52. Diagrama de Nyquist registrado en el intervalo de frecuencias de 10 a  $10^6$  Hz sobre el valor de OCP para los datos experimentales (en verde) y para el ajuste teórico (negro). Esquina inferior derecha. Representación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo CG.

Para este electrodo se encontró que la resistencia de la disolución tiene un valor de 36.0 Ω, el valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica es de 0.880 nF, el valor de la resistencia

de transferencia de carga es de  $1206 \Omega$ , además, el circuito equivalente considera un CPE con un valor de  $n$  igual a  $0.643$ , que se asocia con un elemento generalizado de Warburg que puede representar la geometría no ideal de la capa de difusión. El valor de  $\chi^2$  para este ajuste fue de  $1.7131$ . El circuito equivalente se puede expresar como  $R_s + (C_{dl}/(R_{ct} + CPE_{ad}))$ .

El ajuste no lineal y estimación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo CH se presenta en la Figura 53.

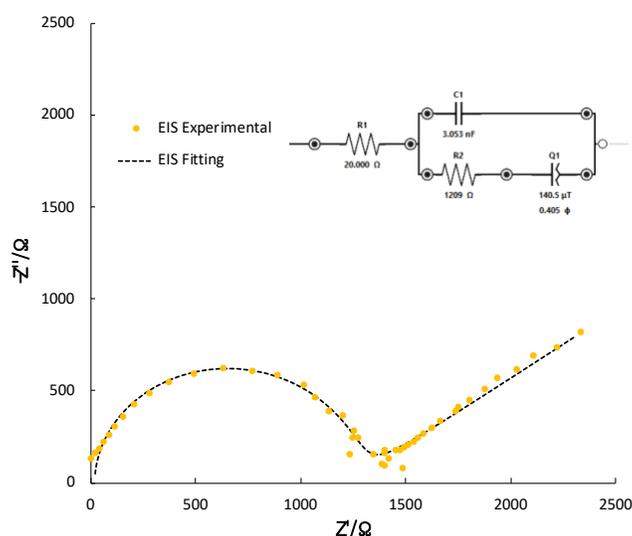


Figura 53. Diagrama de Nyquist registrado en el intervalo de frecuencias de  $10$  a  $10^6$  Hz sobre el valor de OCP para los datos experimentales (en amarillo) y para el ajuste teórico (negro). Esquina superior derecha. Representación del circuito equivalente para el electrodo de Tipo CH.

La resistencia de la disolución tiene un valor de  $20.0 \Omega$ , el valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica es de  $3.053 \text{ nF}$ , el valor de la resistencia de transferencia de carga es de  $1209 \Omega$ , además, el circuito equivalente considera CPE cuyo valor de  $n$  es igual a  $0.405$  que, tal como en el circuito anterior, hace referencia a una geometría no ideal de la capa de difusión o bien, que exista presencia de migración o convección<sup>68</sup>. El valor de  $\chi^2$  para este ajuste fue de  $0.0325$ . El circuito equivalente se puede expresar como  $R_s + (C_{dl}/(R_{ct} + CPE_{ad}))$ .

A pesar de que ambos electrodos se acoplan relativamente al mismo tipo de circuito, el único parámetro que se puede relacionar la deriva de potencial es el valor de  $\chi^2$ , esto debido a que el electrodo de Tipo CG no presenta un valor de correlación fuerte, lo que podría indicar que este esta asociado a otro circuito, sin embargo, durante el ajuste no se encontro un circuito que pudiese ajustarse a un valor de  $\chi^2$  más bajo.

### 2.3. Conclusiones parciales.

A través de AAS de llama fue posible la determinación del contenido total de  $\text{Cu}^{2+}$  en disoluciones preparadas en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , mostrando que la sal de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]$  resulta ser altamente higroscópica pues un 94% la masa pesada corresponde a agua. A pesar de esto se logró controlar la humedad realizando las mediciones bajo una atmósfera seca.

Se determinó el valor del  $E^\circ$  (potencial normal condicional) del par redox  $\text{Cu}^{2+/0}$  mediante mediciones de OCP de una serie de disoluciones de distinta concentración de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$  en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Se evidenció la importancia del arreglo de celda usando el mismo sistema en disolución acuosa a manera de comparación.

Los estudios por CV aluden a que un RE preparado con base en la semicelda  $\text{Cu}^0|\text{Cu}^{2+}|\text{RTIL}$  con una disolución interna de  $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2$ ,  $C = 0.01510 \text{ mol L}^{-1}$ , preparada en  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  y una unión líquida de vidrio sintetizado (Vycor<sup>®</sup>) presenta una deriva de potencial comparable con un RE convencional preparado en medio acuoso, a lo largo de 3500 horas de monitoreo. Se espera que al incrementar la concentración de cobre(II) de la cámara del electrodo, éste disminuya su deriva de potencial.

La caracterización de las interfases conductor electrónico – conductor electródico realizada por EIS y la posterior comparación con los espectros teóricos con base en el enfoque de circuitos equivalentes, permitieron la estimación de los valores de los parámetros  $R_s$  (resistencia de la disolución),  $C_{dl}$  (capacitancia de la doble capa eléctrica),  $R_{ct}$  (resistencia a la transferencia de carga),  $C_{ad}$  (capacitancia de adsorción) y  $R_{ad}$  (resistencia de adsorción). Éstos favorecieron la comprensión de los fenómenos que ocurren en cada uno de los RE.

Los estudios por CP permitieron la determinación del número de electrones intercambiados en la semirreacción  $\text{Cu}^{2+/0}$  y confirmaron la inestabilidad del anfolito  $\text{Cu}^+$ . Sin embargo, en el LI,  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , estos mismos experimentos arrojaron evidencia experimental acerca de la estabilización de la especie  $\text{Cu}^+$ , debido a las interacciones supramoleculares que el disolvente tiene con el centro metálico.

### Capítulo 3. Coeficientes de transferencia.

La solvatación de una especie química conduce a consecuencias energéticas que varían con la naturaleza del soluto, así como con la del disolvente. Como resultado de esto, a un mismo valor de concentración en dos diferentes disolventes, un soluto es caracterizado a través del valor de su potencial químico<sup>86</sup>. Las escalas de reactividad de pL, pH, pe, pM, entre otras, en diferentes disolventes puros o mixtos se pueden correlacionar a través del valor del coeficiente de transferencia de la i-ésima especie de un solvente de referencia, R, a cualquier otro disolvente, S, y se denota como  $\Gamma_{i(R \rightarrow S)}$ <sup>87</sup>.

El coeficiente de transferencia se define como el cociente de actividad de la i-ésima especie en el disolvente R entre la actividad de la i-ésima especie en el disolvente S; se puede entonces considerar al coeficiente de actividad como un parámetro termodinámico del cambio de la reactividad de la i-ésima especie por el cambio de disolvente (Ecuación 44).

Ecuación 44

$$\Gamma_{i(R \rightarrow S)} = \frac{a_{i(H_2O)}}{a_{i(S)}}$$

Es importante mencionar que la determinación de estos coeficientes de transferencia se puede efectuar por medio de diversos compuestos, llamados compuestos de referencia extratermodinámica, que por su gran tamaño se presume presentan la misma energía de solvatación en todos los disolventes<sup>88</sup>, tal que:

Ecuación 45

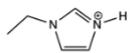
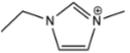
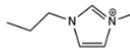
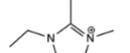
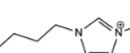
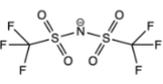
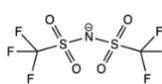
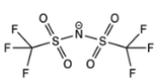
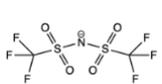
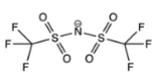
$$\Gamma_{i(R \rightarrow S)} = \frac{a_{i(R)}}{a_{i(S)}} = 1$$

En este apartado se presenta la estimación de los valores de los coeficientes de transferencia del polisistema  $Ag^0/[AgCl_n]^{1-n}$  en cinco diferentes líquidos iónicos basados en imidazolio, además, se pretende encontrar alguna tendencia entre las propiedades fisicoquímicas de estos disolventes y el valor de los coeficientes de transferencia.

### 3.1 Estimación de los coeficientes de transferencia.

En la Tabla 18 se enlistan las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos basados en imidazolio y basados en el anión [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> utilizados para la estimación de los valores de los coeficientes de transferencia. Todos son líquidos iónicos a temperatura ambiente.

Tabla 18. Propiedades de los RTIL empleados en la estimación de los coeficientes de transferencia del polisistema Ag<sup>0</sup>/[AgCl<sub>n</sub>]<sup>1-n</sup>.

Parámetro	[C <sub>2</sub> Him][NTf <sub>2</sub> ]	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	[C <sub>3</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	[C <sub>2</sub> mmim][NTf <sub>2</sub> ]	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]
Estructura					
					
mm /g mol <sup>-1</sup>	377.28	391.31	405.34	405.34	419.36
ρ /g mL <sup>-1</sup>	1.614	1.53	1.48	1.495	1.49
η /10 <sup>2</sup> cP	54	34	45.7	88	61.14
κ /10 <sup>3</sup> S cm <sup>-1</sup>	8.4	8.8	2.52	3.2	3.9
T <sub>m</sub> /°C	7	-15	0	27	2.93
T <sub>g</sub> /°C	-88	-98	-87	—	-91.65
T <sub>d</sub> /°C	413	455	452	456	439

Los valores aquí presentados se refieren a los RTIL puros de acuerdo con las referencias<sup>52,89,90</sup>.

Primeramente, se determinó el coeficiente de transferencia del electrón del agua a los RTIL usando la expresión de la Ecuación 46.

Ecuación 46

$$(pK_r(Cc^0/Cc^+))_{H_2O} = (pK_r(Cc^0/Cc^+))_{RTIL} - \log \Gamma_{e^- (H_2O \rightarrow RTIL)}$$

Como se ya se mencionó, se espera que la energía de solvatación de las especies del par redox Cc<sup>0/+</sup> sea la misma debido a que se trata de un compuesto de referencia extratermodinámica; de esta manera el cociente entre los coeficientes de transferencia de ambas entidades químicas será igual a la unidad. Los valores de pK<sub>r</sub> en medio acuoso se

tomaron de la literatura, mientras que los valores en los RTIL se estimaron experimentalmente a partir de estudios previos por voltamperometría cíclica.

Es importante mencionar que los términos  $p_e$  y  $pK_r$ , pertenecen un modelo termodinámico en función de la actividad relativa del electrón solvatado en términos adimensionales que permite el análisis predictivo en congruencia con el modelo de intercambio de partícula<sup>86</sup>. Esta incorporación permite la generalización inmediata del modelo de condicionalidad química y otorga una mayor facilidad en el trazo de diagramas de Pourbaix y el cálculo gráfico<sup>50</sup>.

A manera de ejemplo, en la Ecuación 47 se presenta la estimación del coeficiente de transferencia del ion cloruro de medio acuoso a los RTIL.

Ecuación 47

$$(pK_r(Ag^0/AgCl_{(s)}))_{H_2O} = (pK_r(Ag^0/AgCl_{(s)}))_{RTIL} - \log \Gamma_{e^- (H_2O \rightarrow RTIL)} - \log \Gamma_{Cl^- (H_2O \rightarrow RTIL)}$$

De acuerdo con la expresión mostrada, el valor del coeficiente de transferencia del ion cloruro depende tanto del  $pK_r$  del par  $Ag^0/AgCl_{(s)}$  en ambos medios, como del coeficiente de transferencia del electrón, por lo que, al deducir cada una de las expresiones se tendrá una dependencia de algún parámetro de la expresión anterior. En la Tabla 19 se presentan los valores de los  $\log(\Gamma_{i (H_2O \rightarrow RTIL)})$  para cada una de las especies de los dos polisistemas de éste trabajo en los cinco líquidos iónicos.

Tabla 19. Estimación de los valores de los coeficientes de transferencia de las especies involucradas en el polisistema  $\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_n]^{1-n}$  y  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$  en cada uno de los RTIL.

Parámetro	[C <sub>2</sub> Him][NTf <sub>2</sub> ]	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	[C <sub>3</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	[C <sub>2</sub> mmim][NTf <sub>2</sub> ]	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]
$\log\Gamma_{e^-(H_2O \rightarrow RTIL)}$	-17.29	-14.15	-14.29	-15.66	-14.08
$\log\Gamma_{Cl^-(H_2O \rightarrow RTIL)}$	-19.18	-9.89	-8.94	3.86	-8.38
$\log\Gamma_{Ag^+(H_2O \rightarrow RTIL)}$	21.95	18.03	18.16	3.96	17.70
$\log\Gamma_{[AgCl]^- (H_2O \rightarrow RTIL)}$	-4.84	-3.18	-4.18	-3.08	-4.68
$\log\Gamma_{[AgCl_2]^- (H_2O \rightarrow RTIL)}$	–	-12.09	-12.83	-0.94	-12.48
$\log\Gamma_{[AgCl_3]^{2-} (H_2O \rightarrow RTIL)}$	-46.94	–	–	1.93	–
$\log\Gamma_{Cu^+(H_2O \rightarrow RTIL)}$	–	–	–	–	0.29
$\log\Gamma_{Cu^{2+}(H_2O \rightarrow RTIL)}$	–	–	–	–	12.76

Los espacios en blanco corresponden a las especies que no pudieron ser detectadas experimentalmente.

Con base en los valores de potencial de la barrera catódica y anódica de los RTIL [C<sub>2</sub>Him][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], [C<sub>3</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] y [C<sub>2</sub>mmim][NTf<sub>2</sub>], así como los determinados en este trabajo para [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] y medio acuoso, se construyeron las escalas de pe presentadas en la Figura 54.

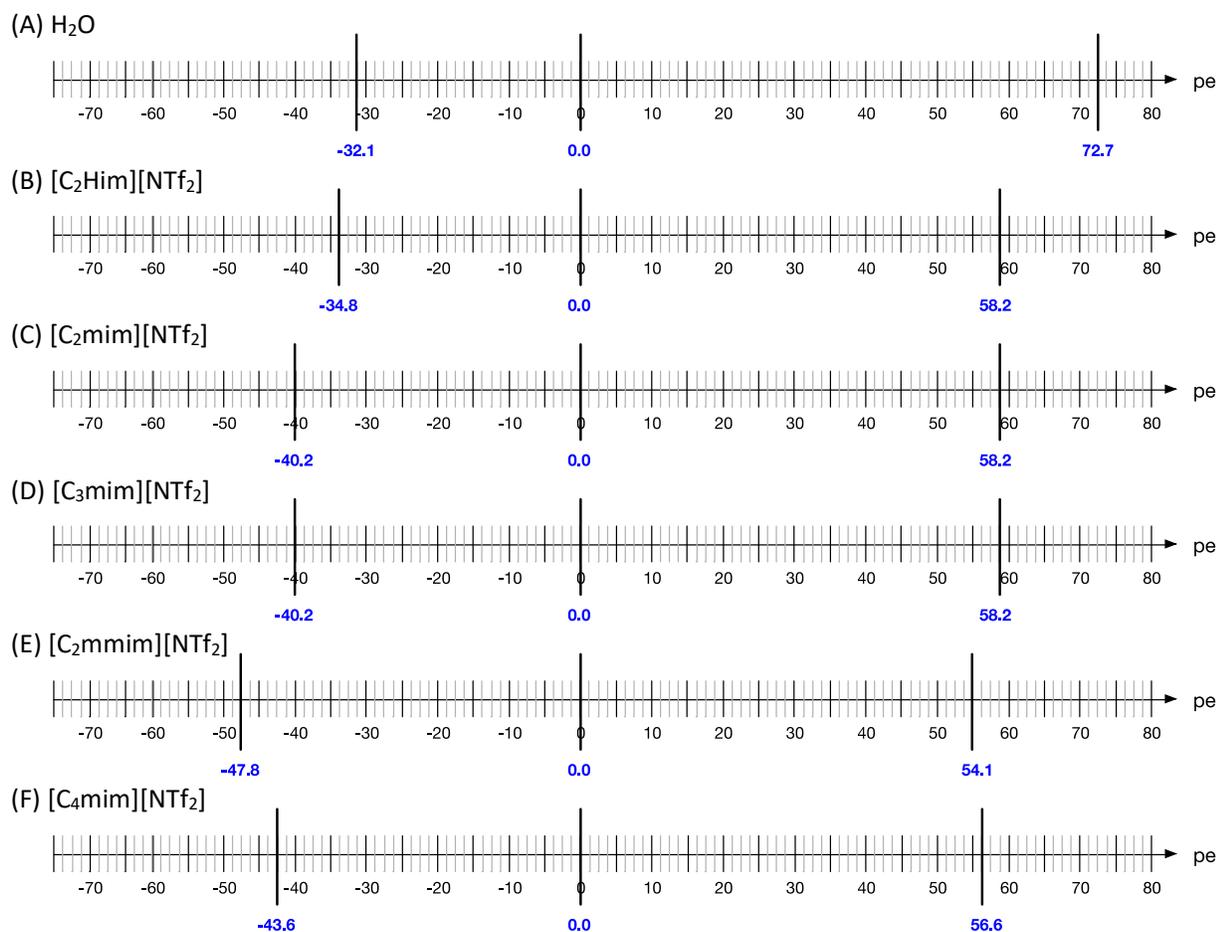


Figura 54. Escalas de pe que ilustran las EW de cada uno de los disolventes moleculares e iónicos en estudio. (A) Medio acuoso compuesto por buffer de  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ;  $C = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{LiClO}_4$   $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . (B)  $[\text{C}_2\text{Him}][\text{NTf}_2]$ . (C)  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . (D)  $[\text{C}_3\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . (E)  $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$ . (F)  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Se utilizó GC como WE y un RE a conveniencia. Todos los valores de  $\text{pK}_r$  se encuentran referenciados vs.  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^{+0}$ .

A pesar de que  $[\text{C}_2\text{mmim}][\text{NTf}_2]$  y  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  están compuestos por el mismo anión que los otros RTIL, su barrera anódica está desplazada ligeramente a potenciales negativos, debido a que la metilación en el C2 en uno y la longitud de la cadena alifática en el otro provoca que se manifiesten interacciones supramoleculares más débiles entre los iones de estos RTIL<sup>48</sup>, facilitando la oxidación del anión. Por otro lado, la diferencia en los valores de la barrera catódica se debe principalmente al empaquetamiento que el catión  $[\text{C}_n\text{mim}]^+$  presenta en las inmediaciones del electrodo. De esta forma el catión  $[\text{C}_2\text{Him}]^+$  es mayormente adsorbido al ser el menos impedido estéricamente; caso contrario al  $[\text{C}_2\text{mmim}]^+$  que al estar sustituido en la posición C2 del anillo imidazolio tendrá un mayor impedimento estérico para que el catión pueda agruparse en las inmediaciones de la doble

capa eléctrica. Este argumento resulta ser congruente con el desplazamiento observado de los valores de las barreras catódica y anódica.

Dado que los cinco líquidos iónicos se encuentran basados en el mismo anión, las tendencias que se puedan encontrar están asociadas directamente con el aumento en el número de carbonos de la cadena alifática en el C2 del anillo imidazólico. En la Figura 55 se presenta el valor de algunos de los logaritmos de los coeficientes de transferencia calculados en función de la conductividad de cada líquido iónico.

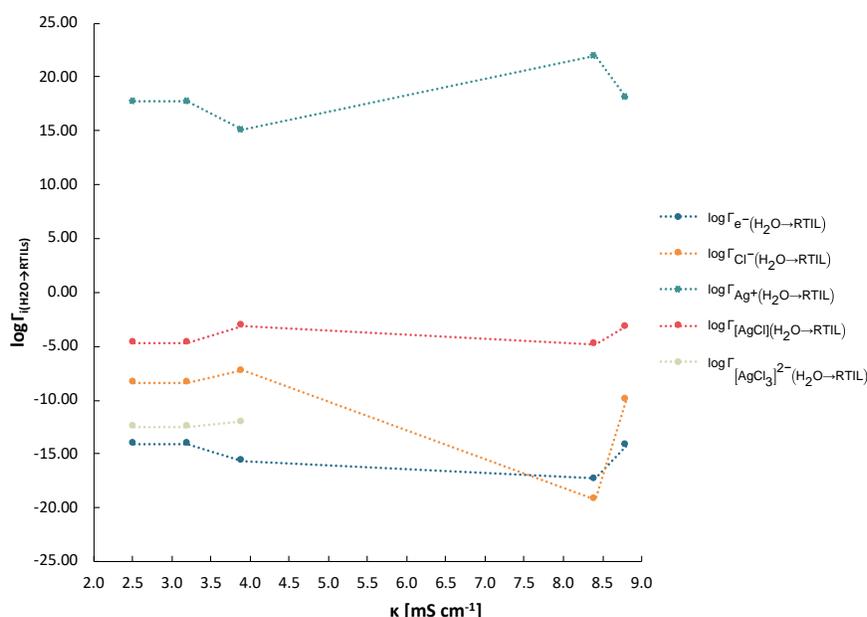


Figura 55. Logaritmo del coeficiente de transferencia de la *i*-ésima especie química como función del valor de la conductividad de cada líquido iónico para el polisistema  $\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_n]^{1-n}$ .

Se realizaron gráficos de distintas propiedades de los IL como conductividad, viscosidad, densidad, masa molar, temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea; sin embargo, la propiedad que mayor tendencia presentó es la conductividad. Se observa que el valor del  $\log \Gamma_{[\text{AgCl}_3]^{2-}}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RTIL})$  incrementa a medida que el valor de conductividad crece; por otro lado, el valor del  $\log \Gamma_{[\text{AgCl}]}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RTIL})$  prácticamente se mantiene constante y no depende del valor de conductividad. Es importante señalar que los puntos en un valor de conductividad  $8.4 \text{ mS cm}^{-1}$  se deben a los coeficientes encontrados en el PRTIL, bajo el cual el comportamiento del polisistema de  $\text{Ag}^0/[\text{AgCl}_n]^{1-n}$  es diferente al observado en los ARTIL.

Para el polisistema de  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$ , no existe información suficiente para encontrar una tendencia en los valores del coeficiente de transferencia.

### **3.2. Conclusiones parciales.**

En este capítulo se presenta la determinación de los coeficientes de transferencia del agua al líquido iónico como una herramienta de posible interés pues, bajo el supuesto del uso de un compuesto de referencia interna, es posible plantear correlaciones de escalas de pX entre disolventes.

Además, se enfatiza la importancia del uso del parámetro  $pK_r$  y de las escalas de  $p_e$  para simplificar el tratamiento y construcción de diagramas de zonas de predominio, así como la eventual elaboración de cálculos gráficos.

## 4. Conclusiones generales.

Con base en la evidencia experimental recabada se puede concluir que:

- La reactividad química descrita que usa el modelo de intercambio partícula es útil para el diseño de electrodos de referencia verdaderos de primer o segundo tipo para su uso en líquidos iónicos.
- Es posible la eventual construcción de electrodos de referencia verdaderos de Tipo I y Tipo II en líquidos iónicos a base de la interfaz concomitante  $\text{Ag}^0/[\text{AgCln}]^{1-n}$  y  $\text{Cu}^{0/2+}$  y presentan desempeños comparables, en términos de deriva de potencial, con electrodos de referencia verdaderos construidos en medio acuoso.
- Se obtuvieron valores de  $K_{sp}$ ,  $\beta_n$ ,  $S_0$ ,  $K_{r,n}$ , entre otros, necesarios para describir y caracterizar los procesos responsables de la deriva de electrodo para cada polisistema de cada electrodo de referencia. Además, se encontró evidencia experimental acerca de la estabilización y predominancia de Cu(I) en este disolvente iónico.
- Los estudios por EIS permitieron realizar una correlación entre las derivas de potencial de cada electrodo y parámetros físicos como la capacitancia de la doble capa eléctrica. Además de determinar propiedades como  $R_s$ ,  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$ , entre otros.

## **5. Perspectivas.**

Se pretende continuar con el trabajo de investigación y caracterización de especies químicas que son estables en estos disolventes iónicos y no pueden ser estudiadas en disolventes convencionales; con la finalidad de brindar más información sobre las propiedades fisicoquímicas de dichas entidades.

Los resultados de este trabajo permitirán la construcción de un manuscrito para su presentación y eventual publicación.

## 6. Referencias.

1. Vale, J., Fernández-Pereira, C. & Alcalde, M. General treatment of aqueous ionic equilibria: Using predominance diagrams. *J Chem Educ* **70**, 790–795 (1993).
2. Burgot, J. L. *Ionic Equilibria in Analytical*. (Springer Science, 2012).
3. Laitinen, H. A. & Harris, W. E. *Análisis químico*. (Editorial Reverte, 1982).
4. Kreshkov, A. P. Present-day theory and practice of the analytical chemistry of non-aqueous solutions. *Pergamon Press* **17**, 1029–1044 (1970).
5. Quijada-Maldonado, E. *et al.* Possibilities and challenges for ionic liquids in hydrometallurgy. *Sep Purif Technol* **251**, 117289 (2020).
6. Łuczak, J., Joskowska, M. & Hupka, J. Imidazolium ionic liquids in mineral processing. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* **42**, 223–236 (2008).
7. Marrucho, I. M., Branco, L. C. & Rebelo, L. P. N. Ionic liquids in pharmaceutical applications. *Annu Rev Chem Biomol Eng* **5**, 527–546 (2014).
8. Smith, K. B., Bridson, R. H. & Leeke, G. A. Solubilities of pharmaceutical compounds in ionic liquids. *J Chem Eng Data* **56**, 2039–2043 (2011).
9. Fritz, J. S. *Acid-base titrations in nonaqueous solvents*. (G.F. Smith Chemical Co., 1952).
10. Lawoski, J. J. *The Chemistry of nonaqueous solvents*. *Synlett* vol. VA (Academic Press, 1978).
11. Lei, Z., Chen, B., Koo, Y. M. & Macfarlane, D. R. Introduction: Ionic Liquids. *Chem Rev* **117**, 6633–6635 (2017).
12. Wasserscheid, P. & Weilton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*. *Synthesis* (Wiley-VCH, GmbH & Co., 2002). doi:10.1055/s-2003-40869.
13. Barrosse-Antle, L. E. *et al.* Voltammetry in room temperature ionic liquids: Comparisons and contrasts with conventional

- electrochemical solvents. *Chem Asian J* **5**, 202–230 (2010).
14. Caminiti, R. & Gontrani, L. *The Structure of Ionic Liquids. Microscopic Structure and Dynamics of Liquids* (Springer, 2014). doi:10.1007/978-1-4684-0859-1\_6.
  15. Rogers, R. D. & Seddon, K. R. Ionic Liquids - Solvents of the Future? *Science* (1979) **302**, 792–793 (2003).
  16. Mohammad, A. & Inamuddin. *Green Solvents II: Properties and applications of ionic liquids. Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids* (2012). doi:10.1007/978-94-007-2891-2.
  17. Seddon, K. R., Stark, A. & Torres, M. J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry* **72**, 2275–2287 (2000).
  18. Egorova, K. S., Gordeev, E. G. & Ananikov, V. P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine. *Chem Rev* **117**, 7132–7189 (2017).
  19. Armstrong, D. W., He, L. & Liu, Y. S. Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography. *Anal Chem* **71**, 3873–3876 (1999).
  20. A, A., L, B. & W, H. D. Ionic Liquids as Stationary Phase Solvents for Methylated Cyclodextrins in Gas Chromatography. *Chromatographia* **53**, 63–68 (2001).
  21. Visser, A. E., Swatloski, R. P. & Rogers, R. D. pH-dependent partitioning in room temperature ionic liquids: Provides a link to traditional solvent extraction behavior. *Green Chemistry* **2**, 1–4 (2000).
  22. Ventura, S. P. M. *et al.* Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends. *Chem Rev* **117**, 6984–7052 (2017).
  23. McEwen, A. B., Ngo, H. L., LeCompte, K. & Goldman, J. L. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for

- Electrochemical Capacitor Applications. *J Electrochem Soc* **146**, 1687–1695 (1999).
24. Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E. & Grätzel, M. A new ionic liquid electrolyte enhances the conversion efficiency of dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 13280–13285 (2003).
  25. Zhang, Z., Song, J. & Han, B. Catalytic Transformation of Lignocellulose into Chemicals and Fuel Products in Ionic Liquids. *Chem Rev* **117**, 6834–6880 (2017).
  26. Qiao, Y., Ma, W., Theyssen, N., Chen, C. & Hou, Z. Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications. *Chem Rev* **117**, 6881–6928 (2017).
  27. Dai, C., Zhang, J., Huang, C. & Lei, Z. Ionic Liquids in Selective Oxidation: Catalysts and Solvents. *Chem Rev* **117**, 6929–6983 (2017).
  28. Watanabe, M. *et al.* Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. *Chem Rev* **117**, 7190–7239 (2017).
  29. Pandey, S. Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. *Anal Chim Acta* **556**, 38–45 (2006).
  30. Gong, K., Fang, Q., Gu, S., Li, S. F. Y. & Yan, Y. Nonaqueous redox-flow batteries: Organic solvents, supporting electrolytes, and redox pairs. *Energy Environ Sci* **8**, 3515–3530 (2015).
  31. Torriero, A. A. J. *Electrochemistry in ionic liquids. Electrochemistry in Ionic Liquids: Volume 1: Fundamentals* vol. 1 (Springer, 2015).
  32. Inzelt, G., Lewenstam, A. & Scholz, F. *Handbook of reference electrodes. Handbook of Reference Electrodes* (2013). doi:10.1007/978-3-642-36188-3.
  33. Kahlert, H. Reference electrodes. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications* **2967**, 291–308 (2010).
  34. Saheb, A., Janata, J. & Josowicz, M. Reference electrode for ionic liquids. *Electroanalysis* **18**, 405–409 (2006).

35. Bard, A., J., Inzelt, G. & Scholz, F. *Electrochemical Dictionary*. 724 (2008).
36. Mc Naught, a. D. & Wilkinson, a. *Compendium of Chemical Terminology-Gold Book. Iupac 1670* (2012) doi:10.1351/goldbook.
37. Yalcinkaya, F. & Powner, E. T. Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup> coated silver-stripe reference electrode. *Med Eng Phys* **19**, 299–301 (1997).
38. García-Mendoza, A. & Aguilar, J. C. Silver(I) chlorides speciation and its relationship to the design, construction and evaluation of true Ag (s) / [AgCl<sup>n</sup>]<sup>1-n</sup> reference electrodes for their use in bis(trifluoromethylsulfonyl)imide room temperature ionic liquids. *Electrochim Acta* **302**, 344–351 (2019).
39. Pingarrón C., J. M. & Sánchez B., P. *Química electroanalítica: Fundamentos y aplicaciones*. (Sintesis, 2003).
40. Delahay, P. & Mamantov, G. *Voltammetry at Constant Current: Review of Theoretical Principles. Anal Chem* **27**, 478–483 (1955).
41. Martell, A. E. & Smith, R. M. *Critical Stability*. vol. 4 (1976).
42. Arévalo, A. & Pastor, G. Verification of the nernst equation and determination of a standard electrode potential. *J Chem Educ* **62**, 882–884 (1985).
43. Rodil, E., Aldous, L., Hardacre, C. & Lagunas, M. C. Preparation of AgX (X = Cl, I) nanoparticles using ionic liquids. *Nanotechnology* **19**, (2008).
44. Dobryakov, Y. G., Tuma, D. & Maurer, G. Activity coefficients at infinite dilution of alkanols in the ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate, and 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide using the dilutor t. *J Chem Eng Data* **53**, 2154–2162 (2008).
45. Gran, G. Determination of the Equivalent Point in Potentiometric Titrations. *Acta Chem Scand* **4**, 559–577 (1950).

46. Langdon, G. M. The solubility of silver chloride in true and colloidal solution. *Transactions of the Faraday Society* **19**, 285–287 (1923).
47. Dilleen, J. W., Sprules, S. D., Birch, B. J. & Haggett, B. G. D. Electrochemical determination of silver in photographic solutions using fixed-volume single-use sensors. *Analyst* **123**, 2905–2907 (1998).
48. Leclercq, L. & Schmitzer, A. R. Supramolecular effects involving the incorporation of guest substrates in imidazolium ionic liquid networks: Recent advances and future developments. *Supramol Chem* **21**, 245–263 (2009).
49. Rodríguez-Laguna, N. *et al.* The Conditions Needed for a Buffer to Set the pH in a System. *Advances in Titration Techniques* 3–22 (2017) doi:10.5772/intechopen.69003.
50. Baeza, A. Química Analítica: Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas. 347 (2010).
51. Schoofs, B. *et al.* Characterisation of the sol-gel process in the superconducting NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> system. *J Mater Chem* **17**, 1714–1724 (2007).
52. Mendoza-García, A. Influencia Del Nivel De Acidez Sobre Reacciones Electroquímicas En Líquidos Iónicos. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2017).
53. Sophocleous, M. & Atkinson, J. K. A review of screen-printed silver/silver chloride (Ag/AgCl) reference electrodes potentially suitable for environmental potentiometric sensors. *Sens Actuators A Phys* **267**, 106–120 (2017).
54. East, G. A. & del Valle, M. A. Easy-to-Make Ag/AgCl Reference Electrode. *J Chem Educ* **77**, 97 (2000).
55. Cardona, C. M., Li, W., Kaifer, A. E., Stockdale, D. & Bazan, G. C. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications.

- Advanced Materials* **23**, 2367–2371 (2011).
56. Gritzner<sup>1</sup>, G. & Kuta<sup>2</sup>, J. International union of pure and applied chemistry physical chemistry division commission on electrochemistry recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents. *Pure and Applied Chemistry* **56**, 461–466 (1984).
  57. García-Mendoza, A. & Aguilar, J. C. Analysis of water in room temperature ionic liquids by linear sweep, differential pulse and square wave cathodic stripping voltammetries. *Electrochim Acta* **182**, 238–246 (2015).
  58. Lewandowski, A., Waligora, L. & Galinski, M. Electrochemical behavior of cobaltocene in ionic liquids. *J Solution Chem* **42**, 251–262 (2013).
  59. Stojanovic, R. S. & Bond, A. M. Examination of Conditions under Which the Reduction of the Cobaltocenium Cation Can Be Used as a Standard Voltammetric Reference Process in Organic and Aqueous Solvents. *Anal Chem* **65**, 56–64 (1993).
  60. Ciocirlan, O., Berinde, D. A., Pilan, L. & Ungureanu, E. M. Cobaltocenium diffusion coefficients evaluation by electrochemistry in acetonitrile and dimethyl sulfoxide. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science* **79**, 195–208 (2017).
  61. Limon-Petersen, J. G., Dickinson, E. J. F., Belding, S. R., Rees, N. v. & Compton, R. G. Cyclic voltammetry in weakly supported media: The reduction of the cobaltocenium cation in acetonitrile - Comparison between theory and experiment. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **650**, 135–142 (2010).
  62. Rogers, E. I. *et al.* Voltammetric characterization of the ferrocene|ferrocenium and cobaltocenium|cobaltocene redox couples in RTILs. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 2729–2735 (2008).
  63. Lavagnini, I., Antiochia, R. & Magno, F. An extended method for

- the practical evaluation of the standard rate constant from cyclic voltammetric data. *Electroanalysis* **16**, 505–506 (2004).
64. Aristov, N. & Habekost, A. Cyclic Voltammetry - A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes. *World Journal of Chemical Education, Vol. 3, 2015, Pages 115-119* **3**, 115–119 (2015).
65. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications* (2001).
66. Zutshi, K. *Introduction to Polarography and Allied Techniques*. (2006).
67. Orazem, M. E. & Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. (2008).
68. Bermejo G., C. M. Estudio electroquímico de las interfases entre conductores eléctricos y líquidos iónicos del tipo imidazolio. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2017).
69. Lasia, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. (Springer, New York, 2014). doi:10.1007/978-1-4614-8933-7.
70. Jimenez, J., Chakraborty, I., del Cid, A. M. & Mascharak, P. K. Five- and Six-Coordinated Silver(I) Complexes Derived from 2,6-(Pyridyl)iminodiadamantanes: Sustained Release of Bioactive Silver toward Bacterial Eradication. *Inorg Chem* **56**, 4784–4787 (2017).
71. Macdonald, D. D. Chronopotentiometry. *Transient Techniques in Electrochemistry* 119–184 (1977) doi:10.1007/978-1-4613-4145-1\_5.
72. Garcia Mendoza, A. de J. & Baeza Reyes, J. A. Influencia del nivel de acidez en la electroreducción de la p-Benzocquinona en dos líquidos iónicos representativos. *Revista Cubana de Química* **XXIII**, 72–79 (2011).
73. Johnston, R. R. M. & Spiro, M. Diffusion coefficients of Ag<sup>+</sup> and Ag(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup> by the rotating disk

- method. *Journal of Physical Chemistry* **71**, 3784–3790 (1967).
74. DeVos, N., Maton, C. & Stevens, C. v. Electrochemical Stability of Ionic Liquids: General Influences and Degradation Mechanisms. *ChemElectroChem* **1**, 1258–1270 (2014).
75. Moya, C., Palomar, J., Gonzalez-Miquel, M., Bedia, J. & Rodriguez, F. Diffusion Coefficients of CO<sub>2</sub> in Ionic Liquids Estimated by Gravimetry. *Ind Eng Chem Res* **53**, 13782–13789 (2014).
76. Parker, G. A. Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chemistry of Molybdenum* 75–82 (1983) doi:10.1007/978-3-642-68992-5\_8.
77. de Souza, J. C., Toci, A. T., Beluomini, M. A. & de Paula Eiras, S. Determination of copper in sugarcane spirit by flame atomic absorption spectrometry using a ternary solvent mixture (water-ethanol-acetone). *Eletica Quimica* **42**, 33–39 (2017).
78. Kojima, I. & Iida, C. Effect of organic solvents on the flame atomic absorption spectrometry of copper using discrete nebulisation of mixed aqueous solutions. *J Anal At Spectrom* **2**, 463–467 (1987).
79. Barrado, E., Rodriguez, J. A., Hernández, P. & Castrillejo, Y. Electrochemical behavior of copper species in the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl) ionic liquid on a Pt electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **768**, 89–101 (2016).
80. Leong, T.-I., Sun, I.-W., Deng, M.-J., Wu, C.-M. & Chen, P.-Y. Electrochemical Study of Copper in the 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Dicyanamide Room Temperature Ionic Liquid. *J Electrochem Soc* **155**, F55 (2008).
81. Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. (Reed Educational and Professional, 1997).
82. Stern, H. A. G., Sadoway, D. R. & Tester, J. W. Copper sulfate reference electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **659**, 143–150 (2011).

83. Nakasuka, N., Azuma, K. & Tanaka, M. Complex formation of copper(II) acetate with pyridine bases in anhydrous acetic acid. *Inorganica Chim Acta* **238**, 83–87 (1995).
84. Quickenden, T. I. & Jiang, X. The diffusion coefficient of copper sulphate in aqueous solution. *Electrochim Acta* **29**, 693–700 (1984).
85. Moffett, J. W. & Zika, R. G. Oxidation kinetics of Cu(I) in seawater: implications for its existence in the marine environment. *Mar Chem* **13**, 239–251 (1983).
86. Trémillon, B. Correlation Between Properties in Different Solvents. *Chemistry in Non-Aqueous Solvents* 199–276 (1974) doi:10.1007/978-94-010-2123-4\_6.
87. Trémillon, B. & Coetzee, J. F. Proposed terminology and symbol for the quantity representing the transfer of solutes from one solvent to another. *Pure & Appl. Chem* **50**, 587–591 (1978).
88. Trémillon, B. *Chemistry in non-aqueous solvents*. (D. Reidel Publishing Company, 1971). doi:https://doi.org/10.1007/978-94-010-2123-4.
89. Zhang, S. *et al.* Imidazolium. *Ionic Liquids* 23–197 (2009) doi:10.1016/b978-0-444-53427-9.00002-6.
90. Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X. & Zhang, X. Physical properties of ionic liquids: Database and evaluation. *J Phys Chem Ref Data* **35**, 1475–1517 (2006).

## 7. Glosario

Concomitante.

Que acompaña a una cosa o que actúa junto a ella. En este caso, la interfase acompaña a las fases que resultan del contacto entre el conductor electrónico y la disolución.

Fuerza iónica.

Es una medida de la concentración de todos los iones presentes en el medio de reacción y es una función de la concentración molar efectiva de los iones multiplicado por el cuadrado de su carga.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

pe.

Artificio matemático que facilita la construcción y cálculo gráfico ya que, se integra con el modelo de intercambio de partícula. Se calcula a partir del cociente entre el potencial de celda y la pendiente de Nernst evaluada a la temperatura de trabajo.

$$pe = \frac{\Delta E}{\left(\frac{RT \ln(10)}{nF}\right)}$$

pK<sub>r,n</sub>.

Cologaritmo de la constante de reacción redox. Se calcula a partir del cociente del potencial estándar o potencial normal condicional del par redox por el número de electrones intercambiados entre la pendiente de Nernst evaluada a la temperatura de trabajo.

$$pK_{r,n} = \frac{E^\circ n}{\left(\frac{RT \ln(10)}{nF}\right)}$$

Potencial normal condicional.

Es el potencial asociado a la semirreacción redox a las condiciones de amortiguamiento y a las concentraciones de trabajo.

Semirreacción

Expresión de la oxidación o de la reducción de una especie.



Sistema de referencia interna.

Son sistemas redox reversibles o casi reversibles que se utilizan para proporcionar un punto de referencia conocido y estable en disolventes no acuosos en condiciones en las que es difícil establecer o construir electrodos de referencia.

## 8. Anexos.

### 8.1. Anexo A.

Constancia de presentación de la primera parte de este trabajo en la 72<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, en 2021.



## 72<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

29 August - 3 September 2021  
Hybrid Meeting - Jeju Island, Korea/Online

### CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that **Arturo-de-Jesus Garcia-Mendoza** participated with the **Poster** presentation entitled  
*A detailed study on the behavior of common reference electrodes in aqueous solution for their eventual construction and use in room temperature ionic liquids.*  
(Co-Authors: Jorge Ruvalcaba-Juarez, Arturo-de-Jesus Garcia-Mendoza)  
in the 72<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry held in Jeju Island, Korea/Online (Hybrid) from 29 August to 3 September 2021.

Kind regards,

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Woonsup Shin'.

Professor Woonsup Shin  
Chair, Organizing Committee  
President of KECS  
Department of Chemistry  
Sogang University  
1 Shinsu-dong, Mapo-gu  
Seoul, 04107, Korea

## 8.2. Anexo B.

Constancia de presentación de la primera parte de este trabajo en el 1er Congreso Iberoamericano de Ciencia, Educación y Tecnología (CICET), en 2021.

**1<sup>ER</sup>** CONGRESO IBEROAMERICANO DE CIENCIA, EDUCACIÓN Y TECNOLOGÍA  
(durante 6 años consecutivos Congreso de Ciencia, Educación y Tecnología)

**3<sup>ENCUENTRO</sup>** DE BUENAS PRÁCTICAS DOCENTES  
en ciencia, humanidades y tecnología

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

Otorga la presente

**CONSTANCIA** a:

**Arturo Pedroza-Rojas, Jorge Ruvalcaba-Juárez, Arturo de Jesús García Mendoza**

Por su participación con el trabajo titulado: **Estudio Teórico de la temperatura y fuerza iónica sobre la construcción de diagramas de predominio de estados para los polisistemas de  $Ag^+ - Cl^- - H^+ - e^-$  y  $Cu^{2+} - H^+ - Ox^{2-} - e^-$  en medio acuoso, en modalidad de trabajo ORAL y que fue presentado el 8 de diciembre de 2021**

*Alma L. Revilla V.*  
**Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez**  
Jefa de la División de Ciencias Químico-Biológicas  
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

### 8.3. Anexo C.

Constancia de presentación de la primera parte de este trabajo en la 72<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, en 2021.



## 73<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

12-16 September 2022  
Online Meeting

### CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that **Jorge Ruvalcaba-Juarez** participated with the **Poster** presentation entitled

***Ag<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>-e<sup>-</sup> and Cu<sup>2+</sup>-Ox<sup>2-</sup>-e<sup>-</sup> polysystems chemical speciation in room temperature ionic liquids and its relationship with the design and construction of reference electrodes.***

*(Co-Authors: Arturo-de-Jesus Garcia-Mendoza, Jorge Ruvalcaba-Juarez)*  
in the 73<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

Kind regards,

A handwritten signature in blue ink that reads 'Katharina Krischer'.

Prof. Katharina Krischer  
Chair of the 73<sup>rd</sup> Annual Meeting of the  
International Society of Electrochemistry  
Nonequilibrium Chemical Physics  
Physik-Department  
Technische Universität München  
James-Frank-Str. 1  
D - 85748 München  
Germany