

---

CAPÍTULO II

MÉTODOS EXPERIMENTALES

---

## II. MÉTODOS EXPERIMENTALES.

### II.A. Voltametría cíclica.

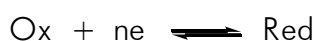
Una de las técnicas experimentales empleadas en esta tesis doctoral es la voltametría cíclica [1-4]. Principalmente se utiliza como herramienta para la determinación de los mecanismos de reacción en los procesos electroquímicos.

La voltametría se caracteriza por la aplicación de una perturbación de potencial en forma de variación lineal con el tiempo. El registro de la respuesta a la perturbación, la corriente, en función del potencial aplicado se denomina voltagrama, voltamograma o voltamperograma. En cualquier momento se puede modificar tanto la velocidad de barrido como el límite superior y/o inferior del mismo. Las velocidades que se han utilizado están en el rango de las decenas de milivoltio por segundo, siendo en la mayoría de los casos  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Los límites del barrido de potencial varían según el material electródico y el tipo de disolvente utilizado. Para los diferentes electrodos usados, se ha fijado el límite negativo de potencial en el comienzo del proceso de reducción del disolvente o del electrolito correspondiente en cada caso. El límite positivo fue elegido para evitar la posible oxidación del electrodo, disolvente y/o electrolito.

A continuación se resumirá brevemente la teoría voltamétrica para procesos reversibles e irreversibles.

El tratamiento matemático que proporciona expresiones teóricas que relacionan la corriente de pico, el potencial de pico y otros parámetros experimentales (concentración, velocidad de barrido, temperatura) es similar para ambos procesos. La diferencia radica en las distintas características cinéticas de los procesos y por tanto, en las condiciones de contorno necesarias para resolver el correspondiente sistema de ecuaciones diferenciales.

Para un proceso reversible, las concentraciones de las distintas especies en la superficie del electrodo cumplen la ley de Nernst. Para ello, la velocidad de transferencia electrónica debe ser muy alta. Después de un tratamiento matemático que aparece descrito en cualquier tratado de Electroquímica [1-4], se obtiene que para un proceso de reducción definido como:



La corriente presenta un máximo que puede expresarse como:

$$I_p = -0.4463 \cdot \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{\text{Ox}}^{1/2} \cdot C_{\text{Ox}}^* \cdot v^{1/2} \quad (\text{II-1})$$

Donde el área (A) viene expresada en (cm<sup>2</sup>), el coeficiente de difusión de la especie oxidada (D<sub>Ox</sub>) en (cm<sup>2</sup>/s), la concentración en el seno de la disolución de la especie oxidada (C<sub>Ox</sub><sup>\*</sup>) en (mol/cm<sup>3</sup>), la velocidad de barrido (v) en (V/s) y la corriente de pico (I<sub>p</sub>) en (A).

Esta ecuación se conoce como de Randles-Sevcik y, a 298 K, se transforma en:

$$I_p = -2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{\text{Ox}}^{1/2} \cdot C_{\text{Ox}}^* \cdot v^{1/2} \quad (\text{II-2})$$

El potencial de pico viene expresado como:

$$E_p = E^{o'} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{D_R^{1/2}}{D_{\text{Ox}}^{1/2}} \right) - 1.109 \cdot \left( \frac{RT}{nF} \right) \quad (\text{II-3})$$

Donde el potencial formal (E<sup>o'</sup>) viene expresado en (V) y el coeficiente de difusión de la especie reducida (D<sub>R</sub>) viene expresado en (cm<sup>2</sup>/s).

Para un proceso totalmente irreversible de un solo electrón, se obtiene que la corriente de reducción, presenta un máximo que corresponde a la corriente de pico y que puede expresarse como:

$$I_p = -0.4958 \cdot F \cdot A \cdot C_{Ox}^* \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot \left( \frac{\alpha \cdot F}{R \cdot T} \right)^{1/2} \quad (II-4)$$

Donde ( $\alpha$ ) es el coeficiente de transferencia electrónica y el resto de parámetros mantiene las mismas unidades y significado que en la ecuación (II-1).

Para 298 K se transforma en:

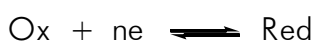
$$I_p = -2.99 \cdot 10^5 \cdot \alpha^{1/2} \cdot A \cdot C_{Ox}^* \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (II-5)$$

El potencial de pico viene expresado como:

$$E_p = E^{o'} - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot F} \left[ 0.780 + \ln \left( \frac{D_{Ox}^{1/2}}{k^o} \right) + \ln \left( \frac{\alpha \cdot F \cdot v}{R \cdot T} \right)^{1/2} \right] \quad (II-6)$$

Donde ( $k^o$ ) es la constante estándar de la reacción electroquímica.

Para un proceso como el definido anteriormente:



Existen, en términos generales, una serie de diferencias y similitudes entre los procesos reversibles e irreversibles, que se resumen en la tabla II-1. El potencial de pico de un proceso reversible es independiente de la velocidad de barrido (ecuación II-3). En cambio, para un proceso totalmente irreversible la velocidad de barrido

influye en el potencial de pico (ecuación II-6). Con respecto a la corriente máxima de pico, en ambos casos depende de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido así como de la concentración de la especie electroactiva (ecuaciones II-1 y II-4). También hay que indicar que la corriente de pico es mayor para los procesos reversibles.

Reversible process	Totally irreversible process
Peaks associate to the direct and reverse processes	One only peak
$I_p \propto v^{1/2}$	$I_p \propto v^{1/2}$
$ I_p^A / I_p^C  = 1$	
$\Delta E = (E_p^A - E_p^C) = 0.059/n$	

Table II-1. Comparison of features for reversible and totally irreversible processes in cyclic voltammetry.

La voltametría cíclica, además de fuente de información que se utiliza para determinar los mecanismos de reacción, permite comprobar tanto la limpieza de la disolución como el estado superficial del electrodo de trabajo. Para llevar a cabo el estudio voltamétrico presentado en esta tesis doctoral se emplearon los siguientes instrumentos: El potencial se aplica con un potenciostato AMEL modelo 2053 o un potenciostato/columbimetro EG&G Princenton Applied Research modelo 173/179, ambos controlados por un generador de señales analógico EG&G Princenton Applied Research modelo 175. Los voltagramas se obtienen con un registrador analógico X-Y Kipp-Zonen modelo BD90 o se registran digitalmente con un osciloscopio LeCroy modelo LT322. En los casos en que las disoluciones eran poco conductoras, se utilizó la opción de corrección de caída óhmica (IR) del potenciostato, mediante la cual se aplica una retroalimentación positiva de la corriente y se consigue minimizar la caída de potencial que se produce entre el electrodo de trabajo y el de referencia. Así pues, para el caso de un barrido de

potencial hacia valores negativos, la corrección de caída IR actúa del modo siguiente:

$$E_{\text{trabajo}} = E_{\text{inicial}} - (v \cdot t) - (I_c \cdot R) \quad (\text{II-7})$$

Para el caso de un barrido de potencial hacia valores positivos, la corrección de caída IR actúa del modo siguiente:

$$E_{\text{trabajo}} = E_{\text{inicial}} + (v \cdot t) - (I_a \cdot R) \quad (\text{II-8})$$

Donde ( $I_c < 0$ ) es la corriente catódica y ( $I_a > 0$ ) es la corriente anódica, ambas en (A), ( $v$ ) es la velocidad de barrido en (V/s), ( $t$ ) es el tiempo de barrido en (s), ( $R$ ) es la resistencia de la disolución en ( $\Omega$ ).

### II.A.1. Tipos de célula.

En todos los casos se han utilizado células construidas en vidrio borosilicato, tipo Pyrex, de un solo compartimento. Estas células tienen entradas para los tres electrodos, el de trabajo, el de referencia y el contraelectrodo y otra para el sistema de desoxigenación, que permite el paso de gas a través de la disolución o sobre la misma. En algunos casos, para evitar cambios en la concentración de las especies electroactivas en el interior de la célula, el gas fue previamente saturado burbujeándolo en una disolución de composición similar a la del experimento llevado a cabo. Como contraelectrodo se utiliza una espiral de platino con un área superficial muy superior a la del electrodo de trabajo. El electrodo de referencia, salvo que se indique lo contrario, es un electrodo reversible AgCl/Ag (disolución acuosa de KCl 3 M) situado en un recipiente aparte, en contacto con la disolución de trabajo a través de una llave de vidrio y un capilar Luggin. La conductividad de la película de electrolito en la llave de vidrio es suficiente para asegurar el contacto eléctrico entre el electrodo de

trabajo y el de referencia. En la figura II-1 se muestra una foto de la célula electroquímica utilizada.



Figure II-1. Electrochemical set up for voltammetric experiments.

Debido a la elevada sensibilidad de la voltametría cíclica a la presencia de contaminación y/o adsorción de compuestos orgánicos en la superficie del electrodo, lo que puede modificar el compartamiento voltamétrico de los diferentes compuestos estudiados, se necesita un procedimiento muy riguroso de limpieza. Para ello la célula electroquímica se introduce, o bien en ácido sulfúrico, Merck p.a., caliente ( $300^{\circ}\text{C}$ ) durante aproximadamente dos horas, o bien en una disolución saturada de dicromato potásico en ácido sulfúrico concentrado (mezcla crómica) sin calentar durante al menos una hora. En esta etapa se elimina cualquier resto de materia orgánica que pudiera estar presente. Posteriormente, la célula se enjuaga varias veces con agua ultrapura. El objetivo de esta etapa es la eliminación de las impurezas orgánicas e inorgánicas. Antes de cada experimento la célula se hierve varias veces con agua ultrapura y se

comprueba la limpieza de la célula y de la disolución registrando varios voltagramas de la disolución sin la presencia de la especie electroactiva.

### II.A.2. Tipos de electrodos y tratamientos.

En la mayor parte de los experimentos voltamétricos se ha utilizado como electrodo de trabajo un disco de grafito (diámetro 7 mm) del tipo 216-N suministrado por la compañía Le Carbone Lorraine. Con el fin de conseguir una superficie limpia y reproducible, el electrodo de grafito ha sido pulido con alúmina de diferentes tamaños de partícula (1, 0.3 y 0.05  $\mu\text{m}$ ).

El electrodo de carbón vítreo en forma de disco ( $d=3$  mm) suministrado por la compañía Goodfellow, también ha sido empleado como electrodo de trabajo para el estudio voltamétrico. El tratamiento superficial también se ha llevado a cabo por pulido con alúmina de diferentes tamaños de partícula, hasta alcanzar un brillo especular.

El electrodo policristalino de platino ha sido empleado como electrodo de trabajo para voltametría, con el fin de comparar, en algunos casos, las propiedades de los electrodos carbonosos frente a otros materiales también usuales en los procesos electroquímicos. Dicho electrodo fue preparado a partir de un hilo de platino suministrado por la compañía Goodfellow. En este caso se ha utilizado el tratamiento a la llama para conseguir una superficie limpia y reproducible [5].

El electrodo de plata ha sido utilizado como electrodo de trabajo en voltametría, debido a sus propiedades electrocatalíticas sobre determinados sustratos. Dicho electrodo se ha utilizado en forma de disco ( $d=1$  mm) y el tratamiento superficial para conseguir una superficie limpia y reproducible también se ha realizado por pulido con alúmina. Dicho electrodo fue preparado a partir de un hilo de plata suministrado por la compañía Goodfellow.



En todos los casos se utiliza como contraelectrodo una espiral de platino (diámetro 0.5 mm y longitud 15 cm). Se ha empleado el tratamiento a la llama para eliminar la contaminación del contraelectrodo de platino.

En la mayor parte de las voltametrías se utiliza como electrodo de referencia, el electrodo AgCl/Ag modelo 52-40 suministrado por la compañía Crison Instruments S. A. (utiliza diafragma cerámico y disolución acuosa de KCl 3 M como electrolito) [6-7]. El uso de un capilar Luggin que separa el electrodo de referencia de la disolución de trabajo, minimiza la contaminación por trazas de agua cuando se utilizan disolventes anhidros en dicha disolución. En ningún caso se llevó a cabo la corrección del potencial de unión líquido-líquido. En los casos concretos en que se utiliza Acetonitrilo (AN) o Dimetilformamida (DMF) como disolventes, el electrodo de referencia utilizado ha sido (Ag/AgI/0.1M n-Bu<sub>4</sub>NI en DMF) fabricado por el departamento de Ciencias Químicas de la Universidad de Padova (Italia) y que se introduce directamente en la disolución de trabajo. Este electrodo de referencia se calibra al final de cada experimento por medio del par ferrocenium/ferroceno. De este modo, todos los potenciales obtenidos experimentalmente pueden ser referidos a un electrodo más convencional, como es el electrodo de calomelanos saturado (SCE), usando para ello los valores del par ferrocenium/ferroceno sobre carbón vítreo obtenidos frente al SCE [8]:

$$E_{\text{Fe}^+/\text{Fe}}^0 = 0.391 \text{ V vs SCE en AN.}$$

$$E_{\text{Fe}^+/\text{Fe}}^0 = 0.475 \text{ V vs SCE en DMF.}$$

## II.B. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR-in situ).

La espectroscopía infrarroja es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos bajo diferentes condiciones experimentales. En concreto, la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier *in situ* [9-11] permite obtener información sobre la composición de la interfase electrodo/disolución e identificar las especies químicas adsorbidas sobre la superficie del electrodo a un determinado potencial. En determinados casos, esta técnica es capaz de dar información sobre el tipo de adsorción (sitio de adsorción, orientación del adsorbato, interacciones laterales entre adsorbatos vecinos, etc...) a partir del análisis de las frecuencias de vibración y de la variación de éstas con el potencial del electrodo y/o el grado de recubrimiento del adsorbato. La espectroscopía infrarroja in-situ también ofrece la posibilidad de seguir la formación y desaparición de las especies en disolución durante el transcurso de una reacción electroquímica.

Desde un punto de vista experimental, cabe indicar que hay dos aproximaciones posibles a la aplicación de la espectroscopía infrarroja al estudio *in situ* de los procesos electroquímicos : por transmisión y por reflexión. La viabilidad de estas dos aproximaciones está condicionada por la fuerte absorción de la radiación infrarroja por parte de la mayoría de disolventes utilizados en las experiencias electroquímicas (especialmente, por parte del agua), lo que hace necesario limitar en lo posible el espesor de la capa de disolución muestreada por el haz infrarrojo. En el caso de la espectroscopía de transmisión se añade la dificultad de tener que trabajar con electrodos transparentes que permitan el paso del haz infrarrojo a su través. Estos requisitos hacen difícil la realización de experiencias de transmisión *in situ*, de modo que principalmente se usa para obtener información sobre la composición de la disolución en experimentos *ex situ*. En cuanto a la espectroscopía infrarroja de reflexión, existen dos configuraciones posibles a la hora de ser aplicada al estudio *in situ* de la interfase electrodo/disolución: de reflexión externa (figura II-2) y de reflexión interna (figura II-3). En la tabla II-2 se describen las principales

características de ambas configuraciones. De forma resumida se puede señalar que el problema de la absorción por parte del disolvente, se resuelve en el caso de las experiencias de reflexión externa, adoptando una configuración de capa fina tras presionar el electrodo de trabajo contra una ventana de material transparente a la radiación infrarroja y con un índice de refracción no muy alto (por ejemplo, fluoruro de calcio). En el caso de las experiencias de reflexión interna, se trabaja con una capa fina del material electródico depositado sobre una ventana de un material transparente al infrarrojo y con un índice de refracción alto (por ejemplo, seleniuro de cinc, germanio o silicio). Haciendo que el haz infrarrojo incida en la interfase ventana/electrodo con un ángulo adecuado que consiga una penetración muy restringida del haz infrarrojo a través de la disolución y de este modo se cumplan las condiciones de reflexión total atenuada (ATR). Esta penetración puede variar entre una micra y unos pocos nanómetros, dependiendo del índice de refracción del material, del ángulo de incidencia y de la longitud de onda considerada.

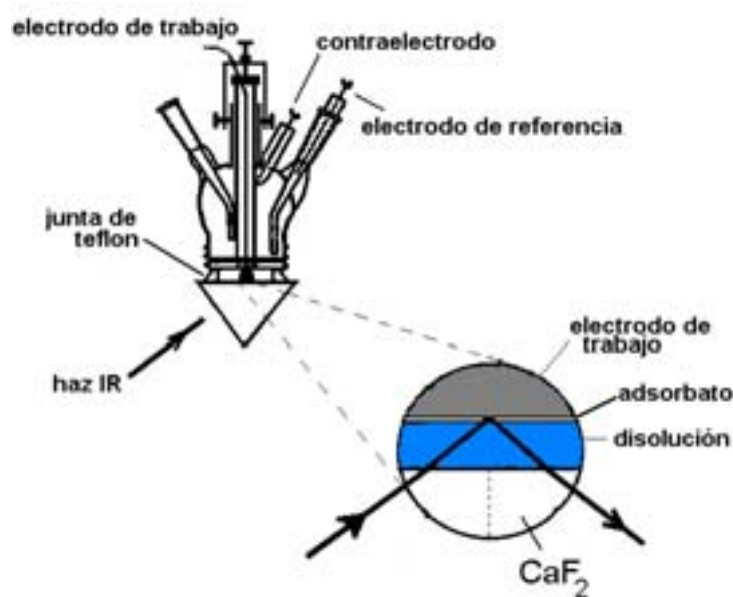


Figure II-2. Spectroelectrochemical cell for external IR reflexion experiments, showing the optical path for the infrared beam before and after reflection at the electrode/solution interface.

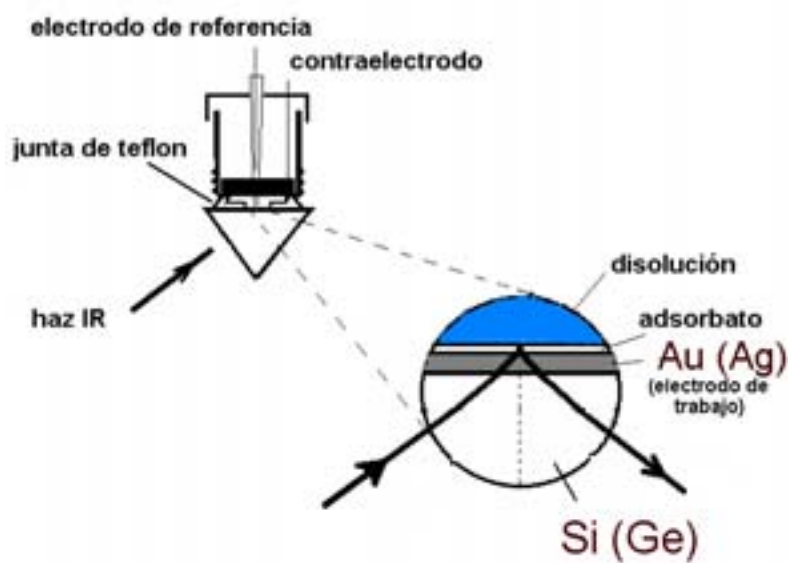


Figure II-3. Spectroelectrochemical cell for internal IR reflexion experiments, showing the optical path for the infrared beam under total reflection conditions.

IR external reflexion	IR internal reflexion
The IR beam goes through the prismatic window and a thin solution layer (1-10 $\mu\text{m}$ ) before arriving to the electrode surface.	The IR beam does not go through the solution because the electrode is deposited over the prismatic window.
The IR beam probes both the solution and the adsorbed layer.	Higher sensitivity only to adsorbed species.
$\text{H}_2\text{O}$ bands dominate the single beam spectra. Uncompensated water bands can give rise to interferences in these spectra.	The observed $\text{H}_2\text{O}$ bands are mostly related to interfacial water.
Potential difference spectra have to be collected to observe bands corresponding to electrode processes.	Potential difference spectra have to be collected to observe bands corresponding to electrode processes.
This thin layer of solution probed by the IR beam is diffusionaly decoupled from the working solution. Besides, a high electric resistance makes this configuration unsuitable for kinetic measurements.	This technique is preferred for kinetic studies.

Table II-2. Main features of the two methods of infrared reflexion spectroscopy.

A pesar de todo lo indicado anteriormente, lo pequeño de los cambios de concentración de las especies, adsorbidas o en disolución, que se generan o consumen en la interfase electrodo/disolución cuando se comparan con la señal del disolvente (presente siempre en una concentración mucho mayor), hace que los espectros de simple haz estén siempre dominados por las bandas de éste último. Para eliminar la contribución del disolvente se recurre a restar dos espectros, tomados a potenciales distintos, esperando que la señal proveniente del disolvente se anule. De esta forma, se define el cambio de transmitancia como:

$$\%R = \frac{R - R_{ref}}{R_{ref}} 100 = \frac{\Delta R}{R_{ref}} 100 \quad (II-9)$$

También se puede expresar la intensidad de las bandas en unidades de absorbancia:

$$A = -\log\left(\frac{R}{R_{ref}}\right) \quad (II-10)$$

En las ecuaciones (II-9) y (II-10),  $R$  y  $R_{ref}$  son las intensidades de la radiación reflejada a los potenciales  $E$  y  $E_{ref}$  a una determinada longitud de onda. Así pues, el espectro tomado al potencial  $E$  se denomina espectro de muestra, mientras que el tomado al potencial  $E_{ref}$  se denomina de referencia y corresponde a un valor de potencial en el que no existen procesos faradaicos o de adsorción. Para que en el espectro IR resultante aparezcan señales no nulas, es necesario que las especies electroactivas o adsorbidas sufran alguna transformación inducida por la variación del potencial. Por tanto, en los espectros resultantes aparecerán bandas negativas o positivas, en función del tipo de transformación que ocurra. De este modo, aparecen bandas negativas en un espectro con unidades de absorbancia, cuando al potencial de muestra la especie electroactiva o adsorbida está disminuyendo su concentración y por tanto, da lugar a una menor absorción que al potencial de referencia. Aparecen bandas positivas en un espectro con unidades de absorbancia, cuando al potencial de muestra se está generando un producto resultado de la transformación del reactivo correspondiente y por tanto, este nuevo compuesto da lugar a una absorción mayor que la que se tenía al potencial de referencia.

Los espectros de diferencia de potencial pueden presentar bandas de agua no compensada asociadas principalmente a fenómenos de migración que ocasionan, por ejemplo, los cambios de pH local que se producen al pasar del potencial de referencia al potencial de muestra. Estas bandas aparecen, obviamente, en el rango

espectral en el que el agua líquida absorbe radiación infrarroja, es decir, alrededor de 3500 y 1650  $\text{cm}^{-1}$ , debido a la tensión y flexión de los enlaces O-H, respectivamente. Cuando la molécula a estudiar presenta bandas de absorción en esas zonas del espectro infrarrojo que se pueden ver solapadas por las bandas del agua, ésta puede reemplazarse como disolvente por agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ). En este caso, la banda asociada a la flexión del enlace O-D aparece alrededor de 1250  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la banda que corresponde al modo de tensión se traslada a números de onda alrededor de 2500  $\text{cm}^{-1}$ .

Para solucionar el problema de la baja intensidad de las bandas (especialmente las de especies adsorbidas) y la interferencia del ruido aleatorio en los espectros, se recurre a promediar un gran número de espectros tanto al potencial de muestra como al potencial de referencia. De esta manera el ruido aleatorio se cancela y se aumenta la relación señal/ruido (de forma proporcional a la raíz cuadrada del número de espectros promediados). Esta estrategia se ve facilitada enormemente cuando se trabaja con espectrómetros de transformada de Fourier, basados en el uso del interferómetro de Michelson [12], en los que el tiempo necesario para adquirir un espectro (a partir del correspondiente interferograma) es mucho menor del necesario en el caso de los espectrómetros dispersivos.

Otro aspecto importante a la hora de diseñar las experiencias de espectroscopía infrarroja in situ es el de la polarización y el ángulo de incidencia del haz infrarrojo. Con la ayuda de un polarizador, el haz infrarrojo se puede hacer incidir en la interfase a estudiar con el vector eléctrico oscilando perpendicular a la superficie (o, lo que es lo mismo, paralela al plano de incidencia), lo que se conoce como polarización p. En el otro extremo, tenemos la posibilidad de hacer que el vector eléctrico oscile de forma paralela a la superficie (perpendicular al plano de incidencia, polarización s). La intensidad del campo eléctrico en la superficie es distinta según el estado de polarización del haz incidente y del ángulo de incidencia. Así pues, en función del tipo de material electródico se pueden distinguir distintos comportamientos frente a la luz polarizada:

\_ En el caso de superficies metálicas, la componente s de la radiación electromagnética se anula en la interfase independientemente del ángulo de incidencia. Por su parte, la componente p no se anula y presenta un máximo a un ángulo de incidencia ligeramente inferior a  $90^\circ$  (incidencia rasante). Este comportamiento está en el origen de la conocida como regla de selección superficial, que hace que la componente s de la radiación electromagnética sea "ciega" a las especies adsorbidas. Para estas especies, sólo serán visibles, y con radiación p, los modos de vibración que tengan una componente del momento dipolar de transición no nula en la dirección perpendicular a la superficie. Las especies en disolución, orientadas al azar con respecto a la superficie, serán visibles tanto con luz s como con luz p.

\_ En el caso de materiales parcialmente transparentes al haz IR, como es el caso del carbono vítreo, la componente s de la radiación no se anula en la interfase, pero su intensidad en la misma es menor que la de la luz p, la cual será, por tanto, más sensible para la detección de especies adsorbidas. Para este tipo de electrodos, el ángulo de incidencia para el que la intensidad del campo eléctrico en la superficie es máximo es del orden de  $60^\circ$  [13].

A lo largo de esta tesis doctoral se ha trabajado con IR de transmisión e IR de reflexión externa. En el primero de los casos las muestras líquidas se han preparado en forma de película capilar sobre una ventana formada por dos láminas cristalinas de  $\text{CaF}_2$ . En el segundo de los casos, para todos los experimentos se ha empleado luz polarizada tipo p. Por eso se usan ventanas prismáticas de  $\text{CaF}_2$  que consiguen un ángulo de incidencia próximo a  $60^\circ$ . La capa de electrolito entre la superficie del electrodo y la ventana prismática está comprendida entre 1 y  $10\ \mu\text{m}$ , de modo que se consigue minimizar la absorción de radiación por parte del disolvente. El tiempo de adquisición de cada espectro, en todo el rango de longitudes de onda determinado por el detector, es muy pequeño y del orden de 40 segundos por espectro. Tomando 100 interferogramas, esta acumulación sucesiva de espectros permite reducir el ruido que aparece si se adquiere un solo interferograma. Estas



condiciones son suficientes para alcanzar una relación señal/ruido aceptable dada la intensidad de las bandas observadas en los espectros obtenidos.

Para registrar los espectros que aparecen a lo largo de esta tesis doctoral se ha empleado un espectrómetro Nicolet Magna-IR 850, con un detector MCT (telururo de cadmio y mercurio) tipo A, enfriado con nitrógeno líquido. Los interferogramas se registran con una resolución espectral de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . En las experiencias de reflexión externa se empleó luz polarizada tipo p, mientras que en las experiencias de transmisión se empleó luz no polarizada.

### **II.B.1. Tipos de célula.**

Todo lo descrito anteriormente determina las condiciones experimentales empleadas en las experiencias de espectroscopía infrarroja realizadas a lo largo de esta tesis doctoral. Así, se han realizado tanto experiencias de transmisión, como experiencias in situ con una configuración de reflexión externa.

Las experiencias de transmisión se realizaron con una célula comercial (Spectratech) en la que las muestras líquidas, en forma de película, quedan situadas entre dos ventanas planas de  $\text{CaF}_2$ . Los espectros correspondientes a un determinado compuesto en disolución, están referidos al espectro obtenido en ausencia de este compuesto con una disolución que contiene el mismo electrolito soporte en el mismo disolvente.

La célula espectroelectroquímica utilizada en las experiencias de reflexión externa (in situ) tiene un diseño que, en parte, es similar al de la célula utilizada en los experimentos electroquímicos (figura II-1). Existen varias entradas para la inserción de los tres electrodos, así como para el burbujeador de gases. La principal diferencia con una célula electroquímica convencional radica en la parte inferior de la célula, que en este caso es abierta y dispone de una rosca que permite fijar un dispositivo, en forma de canastilla, en el que se coloca un

prisma de fluoruro de calcio biselado a  $60^\circ$  y una junta cónica de teflón, situada entre la célula y la cara superior del prisma que evita que la célula se vacíe.

La figura II-4 muestra un esquema que permite apreciar la disposición de la célula en un accesorio de reflexión (Veemax <sup>®</sup> de Spectratech) que se sitúa en el compartimento de muestra del espectrofotómetro. Es importante resaltar que, a excepción del prisma, la célula queda fuera del espectrofotómetro, lo que permite manipular el electrodo de trabajo sin perder la purga del sistema (imprescindible para eliminar el dióxido de carbono y el vapor de agua del interior del espectrofotómetro).

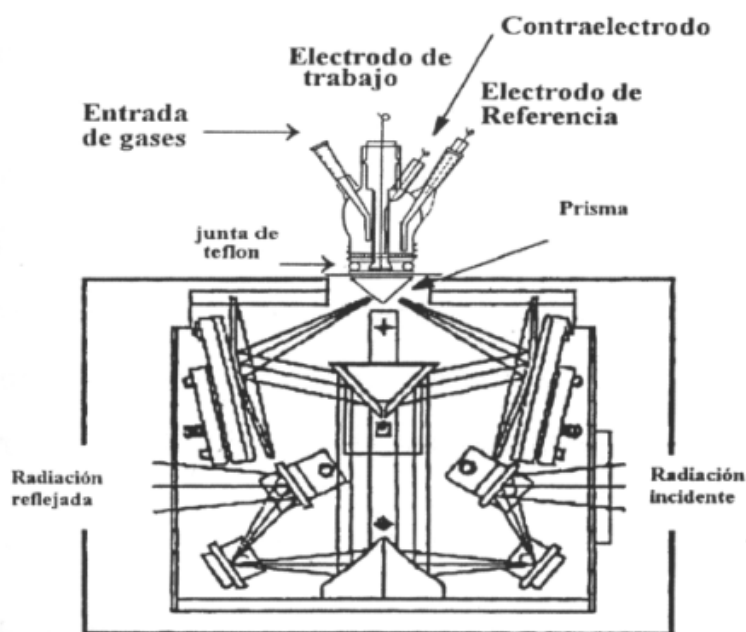


Figure II-4. Spectroelectrochemical system in the reflectance set up.

### II.B.2. Tipos de electrodos y tratamientos.

En los experimentos de reflexión externa se empleó carbón vítreo como material electródico. En concreto, se utiliza un disco de carbón vítreo (diámetro=10 mm) (espesor=3 mm) suministrado por la compañía Goodfellow.

Este disco se ensambla en un tubo de PTFE que a su vez está insertado en el extremo de un vástago de vidrio que se introduce por la abertura superior de la célula. Una varilla de acero, situada en el interior del vástago de vidrio que toca la parte trasera del disco de carbón, sirve de contacto eléctrico para aplicar el potencial requerido sobre el electrodo. Como contraelectrodo se utiliza un anillo de platino ajustado a la pared interna de la célula. El electrodo de referencia empleado es un electrodo reversible AgCl/Ag (disolución acuosa KCl 3 M) situado en un recipiente separado de la célula. Este recipiente contiene una disolución igual a la de trabajo y está en contacto con la célula a través de un capilar Luggin.

El tratamiento superficial para conseguir una superficie limpia y reproducible se lleva a cabo por pulido con alúmina de diferentes tamaños de partícula hasta alcanzar un brillo especular en el electrodo.

### II.C. Electrólisis.

Los procesos electroquímicos producen transformaciones químicas a consecuencia de la o las transferencias electrónicas que tienen lugar entre un sustrato y un electrodo. La técnica empleada para el estudio de las reacciones electroquímicas, sobre todo desde un punto de vista sintético (obtención de intermedios y productos), es la electrólisis. Las electrólisis se pueden llevar a cabo controlando el potencial aplicado o la intensidad de corriente circulada [14-15].

En el caso de la electrólisis a corriente constante, el consumo del sustrato a lo largo de la electrólisis provoca que el potencial del electrodo de trabajo vaya variando a lo largo de dicho proceso para mantener constante la intensidad impuesta. Esto puede llegar a provocar la descomposición del disolvente y/o el electrolito, simultáneamente con la transformación del sustrato. En el caso de la electrólisis a potencial constante, el consumo del sustrato va a acarrear un descenso progresivo en la corriente que circula entre los electrodos. Pero va a permitir evitar

interferencias de otros procesos electroquímicos, lo que es muy interesante cuando se está investigando el mecanismo de reacción del proceso. Debido a la gran dificultad que presenta mantener en un reactor industrial formado por varios electrodos en paralelo, un potencial constante en todos los puntos, se puede concluir que la implantación industrial de las electrólisis a corriente constante, es más sencilla tecnológicamente y más viable económicamente que las electrólisis a potencial constante.

Durante el transcurso de esta tesis doctoral se han utilizado ambos tipos de electrólisis, dependiendo, en cada caso, de cual fuera el objetivo a alcanzar. Debido a que se han realizado colaboraciones con diferentes laboratorios, también se han utilizado una gran variedad de equipos. Así pues, para llevar a cabo las electrólisis a potencial controlado se emplearon los siguientes instrumentos:

a) El potencial se controla con un potencióstato/galvanostato AMEL modelo 2053 y la carga se mide registrando la curva intensidad-tiempo e integrándola.

b) El potencial se controla con el potencióstato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 173/179 que lleva incorporado un coulombímetro.

c) El potencial se controla con un potencióstato AMEL modelo 552 y la carga se cuantifica usando el integrador electrónico AMEL modelo 721.

d) El potencial se controla con un potencióstato/galvanostato Hokuto modelo HA-501 y la carga se mide con un coulombímetro Hokuto modelo HF-201.

Para llevar a cabo las electrólisis a corriente constante se emplearon los siguientes instrumentos:

e) La intensidad de corriente se aplica con una fuente de corriente continua PROMAX modelo FA-672 y el tiempo se mide con un cronómetro.

f) La intensidad de corriente se aplica con un potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 173/179 que lleva incorporado un coulombímetro.

### **II.C.1. Tipos de célula.**

Las electrólisis han sido llevadas a cabo utilizando como reactor electroquímico cuatro tipos de células de vidrio distintas. Esto es debido a que durante el transcurso de esta tesis doctoral se han realizado colaboraciones con diferentes laboratorios y por tanto, se han utilizado las células de electrólisis usuales en cada laboratorio.

En primer lugar, la célula de electrólisis usada en el departamento de Química Física de la Universidad de Alicante, está compuesta por dos compartimentos en hache herméticos que están separados por una membrana intercambiable según las necesidades. Cada compartimento tiene capacidad para 125 mL de disolución. La agitación del catolito durante la electrólisis se consigue con un agitador magnético. El compartimento catódico presenta varias entradas, una para el capilar Luggin que contiene el electrodo de referencia, otra para el electrodo de trabajo y otra para el burbujeador de gas, que bien puede servir para desoxigenar la disolución como para introducir un reactivo gaseoso en el medio. El compartimento anódico presenta una entrada para el contraelectrodo y otra para un burbujeador de gas. La célula se muestra en la figura II-5.



Figure II-5. Electrochemical set up for electrolysis experiments.

La membrana de separación no ha sido un parámetro variable en los estudios realizados a lo largo de la presente tesis doctoral, ya que se ha prestado especial interés a los mecanismos de reacción y no demasiado a la optimización de los procesos descritos. Por tanto, la membrana únicamente ha sido utilizada para asegurar la estabilidad de los productos formados y controlar la influencia del contraelectrodo en los procesos de electrosíntesis. Así pues, la membrana Nafion N117 se ha utilizado en la mayoría de las electrólisis con separación. Únicamente, en los casos en que el mecanismo de reacción implicaba un proceso concertado de ánodo y cátodo, se han empleado otros separadores. La membrana Nafion N117 suministrada por la compañía Dupont está construida usando como base un polímero del ácido perfluorosulfónico y actúa como una membrana de intercambio catiónico. Presenta una alta estabilidad térmica y muy buena estabilidad química en diversos medios electrolíticos. También presenta una alta conductividad eléctrica.

En segundo lugar, la célula de electrólisis usada en el departamento de Química Aplicada de la Universidad de Tokio (Japón), está compuesta por tres

compartimentos, catolito, anolito y compartimento de alimentación del gas reactivo, en este caso  $\text{CO}_2$ . Por un lado, el catolito y el anolito están separados por una membrana de intercambio catiónico. Por el otro, el catolito y el compartimento de alimentación del  $\text{CO}_2$  están separados por un electrodo de difusión de gas que actúa de cátodo. La agitación del catolito durante la electrólisis se consigue con un agitador magnético. El electrodo de referencia utilizado en las electrólisis llevadas a cabo con esta célula fue el SCE.

En tercer lugar, la célula de electrólisis usada en el departamento de Química Orgánica de la Universidad de Alcalá, está formada por dos compartimentos concéntricos de vidrio [16]. Esta célula está formada por un compartimento más grande en forma de vaso y con capacidad para 50 mL de disolución y otro de menor capacidad (30 mL de disolución) con forma cilíndrica. Dichos compartimentos están separados por un diafragma de vidrio fritado tipo D3. En este tipo de células, debido al empleo de diafragmas de separación que presentan cierta resistencia eléctrica, aparece un fenómeno de emisión de calor por efecto Joule [17] durante el transcurso de la electrólisis, que hace indispensable el trabajar en condiciones de temperatura controlada. Para ello se hace circular agua a temperatura ambiente por el exterior de la célula a través de un encamisado de vidrio. La agitación del catolito durante la electrólisis se consigue con un agitador magnético. El electrodo de referencia utilizado en las electrólisis llevadas a cabo con esta célula fue el SCE.

En cuarto lugar, la célula de electrólisis usada en el departamento de Ciencias Químicas de la Universidad de Padova (Italia), está formado por uno o dos compartimentos de vidrio, en función del tipo de electrólisis que se lleve a cabo en ella. Esencialmente es una célula con las mismas características que las utilizadas para el estudio voltamétrico (figura II-1), posee varias entradas, para el electrodo de trabajo, el de referencia ( $\text{Ag}/\text{AgI}/0.1 \text{ M n-Bu}_4\text{NI}$  en DMF), el contraelectrodo y para el sistema de desoxigenación. También incluye un encamisado de vidrio para termostatar la célula durante las electrólisis. Se

utiliza en modo monocompartimento para las electrólisis en las que se usa un ánodo consumible para controlar el proceso de oxidación. En el caso en que se desee realizar la electrólisis con separación de compartimentos, se le puede incorporar a la célula un compartimento cilíndrico de vidrio a través de una de sus entradas. De este modo, los compartimentos quedan separados por un diafragma de vidrio fritado y un puente de unión entre disoluciones formado por un polímero conductor saturado en electrolito soporte (Tilosa+n-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>). En ambas configuraciones la disolución se agita por medio de un agitador magnético.

### **II.C.2. Tipos de electrodos y tratamientos.**

En las diferentes electrólisis llevadas a cabo durante esta tesis doctoral se han utilizado principalmente 4 materiales catódicos.

a) Grafito. Se ha utilizado como cátodo un cilindro de grafito (área geométrica 7cm<sup>2</sup>) del tipo 216-N suministrado por la compañía Le Carbone Lorraine, cuyas principales características se muestran en la tabla II-3. Con el fin de conseguir una superficie limpia y reproducible antes de cada electrólisis, el electrodo de grafito ha sido sometido a un pretratamiento por inmersión en una disolución de KOH 45% durante 2h a reflujo a una temperatura de 110 °C. Después de este pretratamiento, el electrodo se enjuaga con agua ultrapura y se mantiene 12h sumergido en el disolvente en que se vaya a realizar la electrólisis correspondiente [18].



Properties	Values
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	1.74
Porosity (%)	16
Compression strength (Kg/cm <sup>2</sup> )	420
Electric Resistivity ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	1600
Specific heat (cal/g)	0.18
Maximum grain size (mm)	0.05

Table II-3. Physical and chemical properties for graphite 216-N (provided by the supplier company).

b) Plata. Se ha utilizado una lámina de plata de área 8 cm<sup>2</sup> unida a un hilo de plata, como cátodo en determinadas electrólisis. El tratamiento de limpieza se ha realizado sumergiendo dicho electrodo en HNO<sub>3</sub> 65% durante 2 minutos. A continuación se enjuaga el electrodo con agua ultrapura y acetona, para finalmente secarlo e introducirlo en la célula.

c) Platino. Se ha utilizado una lámina de platino de área 13 cm<sup>2</sup> como cátodo en determinadas electrólisis. El tratamiento a la llama ha sido el método de limpieza empleado.

d) Electrodos de difusión de gas. Se han utilizado diferentes tipos y composiciones de electrodos de difusión de gas, tanto comerciales (compañía suministradora E-Tek) como fabricados por nosotros mismos. También han sido empleados los formados sólo por una matriz carbonosa y los que contienen partículas metálicas soportadas sobre una matriz carbonosa. Todos los detalles de composición, variedad y fabricación de estos electrodos se presentan en el capítulo IV de esta tesis doctoral.

En las diferentes electrólisis llevadas a cabo se han utilizado principalmente 2 materiales anódicos:

a) Platino. Se han utilizado láminas de Pt de distinta área como ánodo, en función del proceso electrosintético concreto. El tratamiento a la llama ha sido el método de limpieza utilizado.

b) Aluminio. Se ha utilizado una espiral de Al (diámetro de hilo=1 mm) como ánodo en los procesos de electrólisis llevados a cabo sin separación de compartimentos. El tratamiento de limpieza se ha realizado sumergiendo dicho electrodo en una disolución H<sub>2</sub>O/HCl 35% (1:1, v/v) durante 2 minutos. A continuación se enjuaga el electrodo con agua ultrapura y acetona, para finalmente secarlo e introducirlo en la célula.

### II.C.3. Parámetros electroquímicos y no electroquímicos empleados.

a) Conversión del reactivo ( $X_A$ , %).

Se define como el porcentaje de reactivo consumido durante el proceso electroquímico [19]. Así pues, para una reacción electroquímica general en la que un reactivo A, genera un producto P.



Donde  $v_A$  y  $v_P$  son los coeficientes estequiométricos del reactivo A y del producto P, respectivamente y n es el número de electrones del proceso.

El tanto por ciento de conversión del reactivo se definirá como:

$$X_A = \left( 1 - \frac{n_A}{n_A^0} \right) \cdot 100 \quad (II-12)$$

Siendo  $n_A^0$  y  $n_A$ , el número de moles inicial y final de reactivo A, respectivamente. En las reacciones donde hay más de un reactivo inicial, el

porcentaje de conversión del reactivo se puede definir de modo análogo para cada reactivo.

b) Rendimiento del producto ( $\theta_p, \%$ ).

Se define como la relación entre el número de moles de producto formado,  $n_p$ , y el número de moles de reactivo consumido, teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos correspondientes [19].

$$\theta_p = \left( \frac{n_p}{n_A^0 - n_A} \times \frac{v_A}{v_P} \right) \cdot 100 \quad (II-13)$$

c) Carga teórica ( $Q_{teo}, C$ ).

Se define como la cantidad de carga que se debe aportar a un proceso electroquímico para que todos los moles de reactivo se transformen. Se calcula aplicando la ley de Faraday y es necesario conocer la estequiometría de la reacción.

$$Q_{teo} = n_A^0 \cdot \frac{n}{v_A} \cdot F \quad (II-14)$$

Donde  $F$ , es la constante de Faraday que tiene un valor de  $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Dado la complejidad de algunas de las reacciones mostradas a lo largo de esta tesis doctoral, en algunos casos, no ha sido posible calcular la carga teórica al no conocerse el número de electrones intercambiados.

d) Carga circulada ( $Q_{circ}, C, F \cdot \text{mol}^{-1}$  ó  $e \cdot \text{molecula}^{-1}$ ).

Se define como la cantidad de carga aportada al proceso electroquímico. Se puede expresar en Coulombios, como número de Faradays por mol de reactivo o como número de electrones por molécula de reactivo [20-21].

e) Rendimiento en corriente ( $\phi_p$ , %).

Se define como la relación entre la carga consumida en obtener un producto y la carga total circulada.

$$\phi_p = \frac{n_p \cdot \frac{n}{v_p} \cdot F}{Q_{\text{circ}}} \quad (\text{II-15})$$

## II.D. Productos químicos utilizados.

Los disolventes utilizados para preparar las diferentes disoluciones son:

\_ Agua. Calidad ultrapura ( $12 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) obtenida con un sistema Elix de la compañía Millipore.

\_ Metanol. Calidad HPLC, suministrado por la compañía J. T. Baker (0.006%  $\text{H}_2\text{O}$ )

\_ Dimetilformamida (DMF). Pureza del 99%, suministrada por la compañía Janssen. Se destilada dos veces en atmósfera de  $\text{N}_2$  antes de ser utilizada y se almacena en una botella con filtro ultravioleta bajo atmósfera inerte de  $\text{N}_2$ .

\_ Acetonitrilo (AN). Calidad HPLC, suministrada por la compañía J. T. Baker. Se destila sobre  $\text{CaH}_2$  y se almacena bajo atmósfera inerte de Ar.

Los reactivos utilizados han sido de la máxima calidad disponible en el mercado.

Los gases utilizados fueron Argón (99.9998%),  $\text{N}_2$  (99.9998%) y  $\text{CO}_2$  (99.98%) todos ellos suministrados por la compañía Air Liquide.

## II.E. Bibliografía.

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons, New York, 2001.
- [2] D. K. Gosser Jr., "Cyclic voltammetry: Simulation and Analysis of Reactions Mechanisms" VCH Publishers, Inc. New York, 1993.
- [3] H. M. Villullas, E. A. Ticianelli, V. A. Macagno, E. R. González en "Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario" Editorial Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 1999.
- [4] M. Noel, K. I. Vasu, "Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry", Aspect publications Ltd., London, 1990.
- [5] J. Clavilier, S. G. Sun, D. Armand, M. Petit, J. Electroanal. Chem., 205 (1986) 276.
- [6] "Reference Electrodes. Theory and practice" D. J. G. Ives, G. J. Janz, (Eds.), Academic Press, New York, 1961.
- [7] D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts Jr., "Electrochemist for chemist" 2<sup>o</sup> ed., John Wiley and Sons, New York, 1995.
- [8] A. Gennaro, C. M. Sánchez-Sánchez, A. A. Isse, V. Montiel, Electrochem. Commun., 6 (2004) 627-631.
- [9] A. Rodes, J. M. Pérez, A. Aldaz en "Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications. Vol. 2", W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, (Eds.), John Wiley and Sons, Chichester, 2003. Páginas 191-219.
- [10] T. Iwasita, F. C. Nart en " In-situ infrared Fourier Transform Spectroscopy. A tool to characterize the electrode-electrolyte interface at a molecular level". En Advances in Electrochemical Series and Engineering Vol. 4, H. Gessischer, W. Tobias (Eds.), VCH, Weinheim, 1995. Páginas 123-216.
- [11] B. C. Smith "Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy", CRC Press, Boca Ratón, 1996.

- [12] F. W. Sears, M. W. Zemansky, H. D. Young, R. A. Freedman, "University Physics", 9<sup>th</sup> edition, Addison Wesley, 1996.
- [13] M. D. Porter, *Anal. Chem.*, 60 (20) (1988) 1143A-1155A.
- [14] "Organic Electrochemistry" H. Lund, M. M. Baizer (Eds.), 3<sup>rd</sup> ed. Marcel Dekker, New York, 1991.
- [15] H. Lund, *J. Electrochem. Soc.* 149 (4) (2002) S21-S33.
- [16] F. Barba, "Introducción a la electroquímica orgánica", Patronato Ángel García Rogel, Murcia, 1975. Página 54.
- [17] P. A. Tipler, "Physics for Scientists and Engineers", 3<sup>rd</sup> ed. versión española, Reverté, Barcelona, 1993.
- [18] M. A. Climent, P. Garcés, A. Aldaz, *Bull. Electrochem.* 4 (1988) 845-848.
- [19] C. M. Sánchez-Sánchez, E. Expósito, J. Solla-Gullón, V. García-García, V. Montiel, A. Aldaz, *J. Chem. Educ.* 80 (5) (2003) 529-533.
- [20] M. M. Baizer, H. Lund en: "Organic Electrochemistry", H. Lund, M. M. Baizer (Eds.), 3<sup>rd</sup> ed. Marcel Dekker, New York, 1991.
- [21] E. Duñach en: "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Vol 5", 2<sup>nd</sup> ed., M. Sainsbury (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 2002.