

EVALUACION DEL SISTEMA ELECTROQUIMICO DE $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ SOBRE SUSTRATO DE ALUMINIO

EVALUATION OF THE ELECTROCHEMICAL SYSTEM $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ON ALUMINUM SUBSTRATE

Álvaro Gómez-Peña^{*}, Juan S. Arcila-Henao^x

Grupo de Procesos Químicos Catalíticos y Biotecnológicos, Facultad de Ingeniería y
Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales

(Recibido: 09/2012. Aceptado: 12/2012)

Resumen

En el presente trabajo, se caracterizó un sistema electroquímico mediante el empleo de técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría. Ecuaciones de la electroquímica fundamental como la ecuación de Nernst, ecuación de Cottrell y la ecuación de Tafel fueron empleadas para determinar los parámetros difusionales y cinéticos durante el proceso de deposición de Pd sobre un sustrato de aluminio, utilizando una solución electrolítica de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Los parámetros calculados fueron el coeficiente de difusión (D), coeficiente de transferencia (α), la velocidad cinética (k_0) y la corriente de intercambio (I_0).

Palabras clave: Tafel, cronoamperometría, voltametría cíclica.

Abstract

In the present work, electrochemical reaction system was characterized by means of electrochemical techniques of cyclic voltammetry and chronoamperometry. We used equations of basic electrochemistry including the equations of Nernst, Cottrell and Tafel, in order to determine

^{*} alvgomez@unal.edu.co

^x jarcila@ucm.edu.co

the diffusional and kinetic parameters during the process of deposition of Pd on a substrate of aluminum, using a $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ electrolyte solution. The calculated parameters were the diffusion coefficient (D), transfer coefficient (α), kinetic rate (k_0), and exchange current (I_0).

Keywords: Tafel, chronoamperometry, cyclic voltammetry.

1. Introducción

La electrodeposición sobre diferentes tipos de sustratos continúa siendo un motivo de estudio para la generación de materiales que puedan ser utilizados en diferentes campos de aplicación como en procesos catalíticos para la producción de hidrogeno [1, 2] así como en procesos ambientales en tratamientos de lixiviados [3, 4] y almacenamiento y reducción de NO_x . [5]

En la actualidad, técnicas como voltametría cíclica y cronoamperometría son utilizadas para la caracterización y evaluación de sistemas electroquímicos reaccionantes. Evaluación de las zonas de reducción o de oxidación de la especie de cobre depositante y el tipo de nucleación presente durante la reacción de nucleación de Cobalto sobre diferentes sustratos metálicos fueron analizados utilizando dichas técnicas. [6]

Así mismo se realizaron estudios de los mecanismos de nucleación de paladio sobre grafito, aleaciones de cobre, plomo y acero inoxidable, determinando en este último sustrato que la deposición de paladio no obedece a procesos controlados por la difusión. [7–9]

Debido a que los procesos de electrodeposición requieren del conocimiento de diversos medios de transferencia tanto de cargas como de masa, se han establecido una serie de ecuaciones que permiten calcular de manera experimental los parámetros relevantes de dichos modelos, tal es el caso de los coeficientes de difusión D y de transferencia de carga α . Las siguientes, son las ecuaciones fundamentales que gobiernan el mecanismo de reacción cinético y difusional entre la superficie del electrodo y vecindades de la solución electrolítica. [10]

1.1 Ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst encuentra el potencial de una celda electroquímica en un sistema irreversible con una cinética rápida. Esta ecuación es válida solo en el equilibrio y en la superficie del electrodo.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_0^*}{C_R^*}\right) \quad (1)$$

Donde E^0 [V], es el potencial estándar, C^* [mol/L] es la concentración de la especie oxidada o reducida en la solución.

1.2 Ecuación de Cottrell

La ecuación de Cottrell es derivada de la segunda ley de Fick de difusión, y predice la variación de la corriente con el tiempo, cuando un potencial es aplicado bajo condiciones de grandes sobrepotenciales. Esta ecuación es limitada a procesos de deposición controlados por difusión del complejo iónico sobre la superficie del electrodo. El sobrepotencial en el cual la reacción ocurre debe ser lo suficientemente grande para asegurar el rápido decrecimiento de la especie electroactiva (C_0^*) en la superficie del electrodo, tal que el proceso sea controlado por el gradiente de concentración entre el seno de la solución y la superficie del electrodo. Esta ecuación es frecuentemente aplicada al método de potenciales de paso.

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

Donde D_0 [cm² s⁻¹] es el coeficiente de transferencia de masa de la especie oxidada y A [cm²] es el área del electrodo, el número de electrones que se necesitan para oxidar o reducir una molécula del analito, F [C/mol] constante de Faraday equivalente a 96485 C/mol y t [s] el tiempo del proceso.

1.3 Ecuación de Tafel

La ecuación de Tafel, relaciona el potencial aplicado η [V] con la corriente i [A] que pasa a través de un circuito.

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln(i_0) - \frac{RT}{\alpha F} \ln(i) \quad (3)$$

Donde i_0 [A] es la corriente de intercambio, cuyo valor refleja intrínsecamente la velocidad de transferencia de electrones entre la solución y el electrodo, α el coeficiente de transferencia de carga el cual se denomina como un coeficiente de simetría de la barrera energética presente en las reacciones de óxido-reducción, T [K] es la temperatura y R [J/molK] constante universal de gases equivalente a 8,314 J/molK. En la ecuación anterior, el intercepto en el eje (y) es usado para calcular i_0 . La ecuación de Tafel puede ser escrita de una forma muy elemental como.

$$\eta = a + b \ln(i) \quad (4)$$

Donde a y b son constantes que pueden ser fácilmente inferidas de la Ecuación (3). Sin embargo, la utilidad de la Ecuación (4) es limitada por las reacciones reversibles y la difusión; estas limitantes se encuentran en sobrepotenciales más grandes de 100mV, donde su comportamiento presenta una desviación del comportamiento lineal de la ecuación de Tafel.

2 Experimentación

2.1 Preparación de la Solución Electrolítica

El electrolito fue una solución acuosa de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ al 46 % w/w, en primera instancia se utiliza 1g de PdCl_2 Sigma-Aldrich en polvo, luego se añade 2 ml de ácido clorhídrico concentrado, hasta disolver completamente el PdCl_2 y la solución se torne de color marrón. Luego se adicionan 70 ml de solución amoniacal concentrada, apareciendo coágulos rosados que indican la presencia del ión de la sal compleja conjugada de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$. Posteriormente esta solución se calienta y agita hasta tornarse de un color amarillo claro; esto se efectúa con el fin de remover el exceso de amoníaco presente en la solución, que pueda a futuro causar distorsiones o errores en las medidas. Finalmente el pH de la solución se ajusta a (pH=7) mediante la adición de ácido sulfúrico diluido 0.1M, obteniéndose una solución final de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ concentrada la cual se diluye hasta la concentración deseada [11].

2.2 Procedimiento Experimental

La solución electrolítica utilizada fue una solución acuosa de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ al 46 % p/p, mantenida a temperatura constante $T=294\text{K}$. El electrodo de trabajo fue un electrodo de aluminio del 99.9999 % de pureza con un área de 0.064cm^2 previamente electropulido mediante técnicas electroquímicas, utilizando $\text{HClO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en una relación 25/75. El contra electrodo fue un alambre de platino con área superficial de $0,1\text{cm}^2$. Todas las medidas se realizaron de acuerdo al electrodo de referencia de Calomel saturado (E_{calomel} vs NHE). Antes de cada experimento se aplicó un potencial (E) más positivo al potencial de equilibrio, para eliminar los depósitos de paladio depositados en previos ensayos. Las pruebas experimentales se realizaron mediante el uso de un potenciostato GAMRY serie G750. En la primera etapa experimental se utilizaron técnicas de voltametría cíclica con agitación, cuyo barrido se realizó entre potenciales de -1.4V y 1.4V con una velocidad de escaneo de 100mVs^{-1} hasta alcanzar un voltagrama $I(E)$ estable. Se debe tener en cuenta que en promedio para alcanzar dicha estabilidad se deben hacer como mínimo dos ciclos voltamétricos. En la segunda etapa, se utilizó la técnica de cronoamperometría a potenciales que van desde $(-0,452\text{V}$ hasta $-0.905\text{V})$, estas pruebas fueron llevadas a cabo sin agitación, con el fin de establecer como etapa controlante la transferencia de masa mediante difusión. El Diagrama esquemático del montaje experimental se observa en la figura 1.

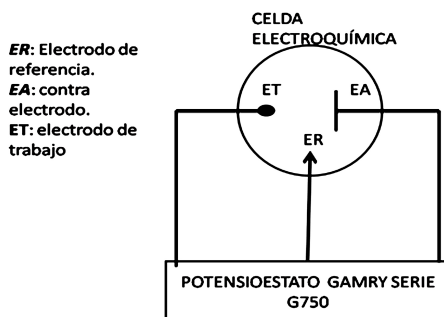
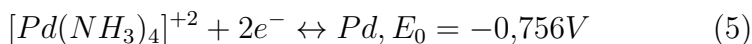


FIGURA 1. Diagrama esquemático del montaje experimental de una celda electroquímica de tres electrodos.

3 Resultados y Discusión

3.1 Voltametría Cíclica

Se realizaron voltametrías cíclicas cuyo intervalo de análisis fue (-1.4V a 1.4V). La figura 2 muestra la curva catódica correspondiente a la zona de reducción de la especie electro activa $[Pd(NH_3)_4]^{+2}$, la cual se caracterizó por un crecimiento negativo de la corriente, que en nuestro caso de estudio inicia en - 0.402V y presenta su máximo pico de corriente en potenciales cercanos a -0.876V. Estos resultados están en concordancia con lo encontrado en trabajos previos [8].



Basados en estos resultados, la búsqueda de los parámetros cinéticos, se restringe al análisis de los potenciales establecidos anteriormente (-0.402V a -0.876V) que corresponden a la reacción de reducción del Paladio

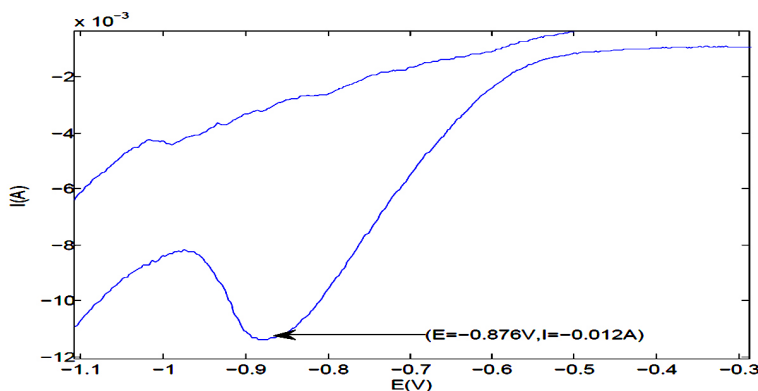


FIGURA 2. Curva catódica, correspondiente a la zona de reducción del complejo $[Pd(NH_3)_4]^{+2}$.

3.2 Cálculo del coeficiente de Difusión

Para el cálculo del coeficiente de difusión, en primera instancia se definió el régimen de transporte de masa dominante en el proceso de electrodeposición de Paladio, a través de ensayos de cronoamperometría. Los resultados obtenidos mediante esta técnica

fueron utilizados para construir una gráfica de i vs $t^{-1/2}$ de la cual se concluye que el régimen de transporte de los iones de paladio es puramente difusional de acuerdo a la tendencia lineal presentada por el comportamiento de los datos figura 3. Sin embargo, se observa la existencia de desviaciones frente al comportamiento lineal en tiempos muy cortos y largos del proceso transitorio de electrodeposición; estos comportamientos se deben a efectos borde o de convección en tiempos largos y corrientes de carga que se presentan al inicio del proceso [10]. Por otra parte, el cálculo del coeficiente de difusión se realizó mediante el ajuste de datos experimentales a la Ecuación (2), cuya pendiente está relacionada con $(nFAD^{1/2} C^*)/\pi^{1/2}$.

$$D = \frac{\text{Pendiente}^2 \pi}{(nFAC^*)^2} \quad (6)$$

Donde $n=2$, $F=96400$ A/mol.s, $A=0.064\text{cm}^2$ es el área activa donde la reacción puede ocurrir y $C^*=5.52 \times 10^{-5} \text{mol/cm}^3$. De acuerdo a esta ecuación, el coeficiente de difusión de los iones paladio hacia el cátodo es $D=2.7 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$; este valor es cercano a los observados en la literatura [8].

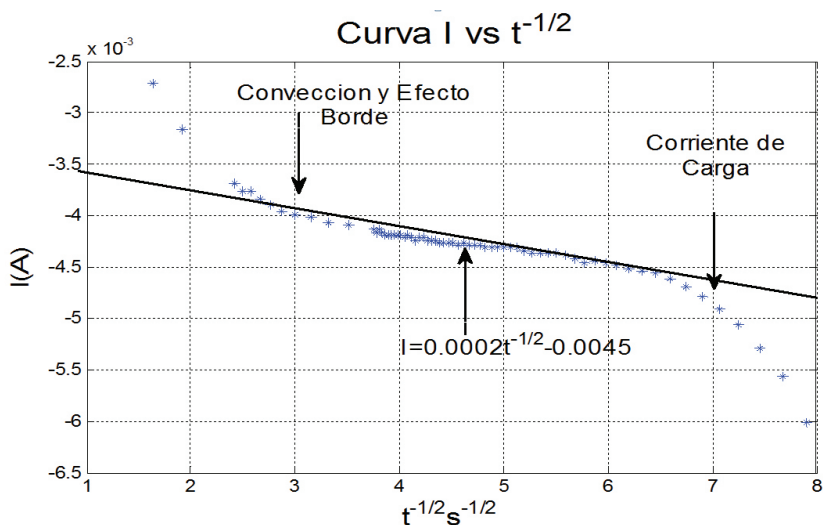


FIGURA 3. Curva de la ecuación de Cottrell para determinar el coeficiente de difusión D (cm^2/s).

3.3 Cálculo del coeficiente de Transferencia

Para el cálculo del coeficiente de transferencia (α), se analizaron potenciales positivos y negativos respecto al potencial de equilibrio, el cual está relacionado con la no generación de corriente neta (I_n) dentro del sistema electroquímico ($I_a - I_c = I_{net} = 0$). Esta condición de equilibrio, puede ser evidenciada claramente en la figura 4 y se caracteriza por un decrecimiento rápido de la corriente llegando a un punto de inflexión que genera un cambio abrupto en la dirección de la corriente. En este punto se ubica el potencial de equilibrio del sistema electroquímico estudiado. Obtenido el potencial de equilibrio (E_{eq}), se procedió a calcular el coeficiente de transferencia (α) de modo netamente cinético. Los cálculos se realizaron de acuerdo a la ecuación de Tafel, cuya representación lineal permite encontrar el valor de α para ambas reacciones (anódica y catódica). Este valor se obtuvo al igualar los valores de las pendientes obtenidas mediante una regresión lineal de la figura 4. Tanto las reacciones de reducción como de oxidación son definidas por las siguientes ecuaciones, las cuales fueron obtenidas acorde a la Ecuación (4).

$$\log|I_c| = -3,055\eta - 3,6768 \quad (7)$$

$$\log|I_\alpha| = 2,3191\eta - 3,768 \quad (8)$$

De acuerdo a las Ecuaciones (7 y 8) se obtuvieron los valores de α_c y la corriente de intercambio I_0 , la cual está determinada por el valor del intercepto con el eje (y) y la constante de velocidad de la reacción k_0 del electrodo para la reducción y oxidación. Los valores de estas constantes se presentan en la Tabla 1.

PARÁMETROS	
D(cm ² /s)	2.7E-7
α	0.2
I_0 (A)	1.7E-4
k_0 (cm/s)	3.5E-5

TABLA 1. *Parámetros que caracterizan el sistema electroquímico.*

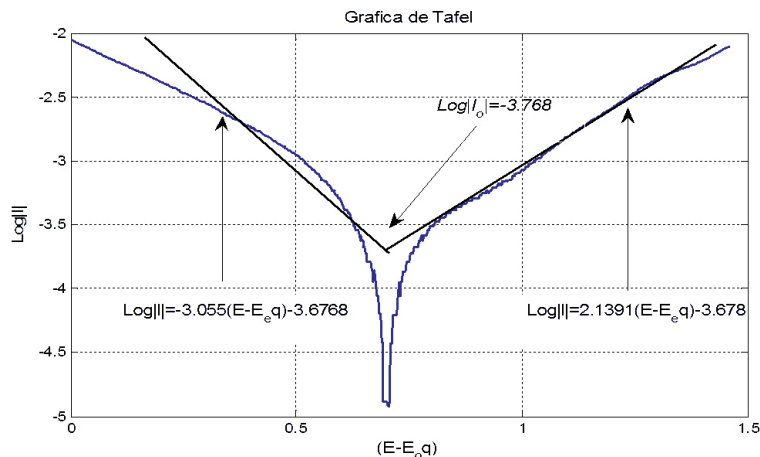


FIGURA 4. Curva de Tafel para calcular el coeficiente de transferencia.

Debido a que el coeficiente de transferencia α es una medida de simetría de la barrera de energía que debe superar una reacción tanto de oxidación como de reducción, el valor hallado de α induce a pensar que la reacción predominante en el proceso redox es la oxidación de la especie, permitiendo con esto inferir que para generar una reducción a Pd^0 se necesita una mayor energía que la utilizada para oxidar las especie iónica.

Conclusión

Técnicas electroquímicas como la voltametría cíclica y la cronoamperometría se establecen como procedimientos simples que permiten caracterizar el sistema electroquímico de forma rápida y adecuada. Los parámetros cinéticos y difusionales de un sistema electroquímico, son determinantes para la caracterización y simulación de procesos electroquímicos, permitiendo en nuestro caso de estudio, conocer de esta manera el comportamiento dinámico de la deposición de partículas de paladio sobre el sustrato de aluminio. Los parámetros encontrados en el desarrollo experimental, permitieron determinar un régimen de transferencia de masa dominada por la difusión. Además se observa que el proceso de reducción no es el proceso dominante en la reacción de óxido-reducción del Paladio sobre aluminio como sustrato. Por otro

parte, la magnitud de las constantes k_0 e i_0 , indica que la reacción de transferencia de electrones de la interface solución/electrodo es lento, lo que puede deberse a mecanismos más complejos de transferencia de carga donde los electrones son transferidos en múltiples etapas.

Agradecimiento

Este trabajo fue realizado con el patrocinio del Instituto de Investigación y Desarrollo de Ciencia y Tecnología COLCIENCIAS a través del proyecto 20201004804, y el apoyo de la dirección de investigación de la Universidad Nacional Manizales (DIMA).

Referencias

- [1] S. Yun and S. T. Oyama, *Journal of Membrane Science* **375**, 28 (2011).
- [2] C. Ledesma, M. Domínguez, N. Jiménez, E. López, and J. Llorca, *Chimica oggi. Chemistry Today* **27**, 40 (2009).
- [3] L.-C. Chiang, J.-E. Chang, and T.-C. Wen, *Water Research* **29**, 671 (1995).
- [4] E. Turro, A. Giannis, R. Cossu, E. Gidarakos, D. Mantzavinos, and A. Katsaounis, *Journal of Hazardous Materials* **190**, 460 (2011).
- [5] I. Malpartida, M. A. L. Vargas, L. J. Alemany, E. Finocchio, and G. Busca, *Applied Catalysis B: Environmental* **80**, 214 (2008).
- [6] A. Sahari, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, and A. Dinia, *Materials Chemistry and Physics* **108**, 345 (2008).
- [7] M. Rezaei, S. H. Tabaian, and D. F. Haghshenas, *Electrochimica Acta* **Inpress** (2012).
- [8] J.-W. Lee, J.-B. Ju, and J.-D. Kim, *Korean Journal of Chemical Engineering* **24**, 960 (2007).
- [9] I. Danaee, F. Shoghi, M. Dehghani Mobarake, and M. Kameli, *Journal of Solid State Electrochemistry* **14**, 57 (2010).
- [10] C. Zoski, *Handbook of Electrochemistry* (Elsevier, 2007).

- [11] X. Fei, S. Tang, R. Wang, H. Su, and Y. Du, Solid State Communications **141**, 25 (2007).