



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EXTRACCIÓN DE IONES DE Ag^+ DE UNA
SOLUCIÓN ACUOSA EN AUSENCIA Y
PRESENCIA DE IONES Cu^{2+} CON UN LÍQUIDO
IÓNICO DERIVADO DE LA PIRIDINA: ESTUDIO
ELECTROQUÍMICO Y CARACTERIZACIÓN DE LA
FASE EXTRAÍDA**

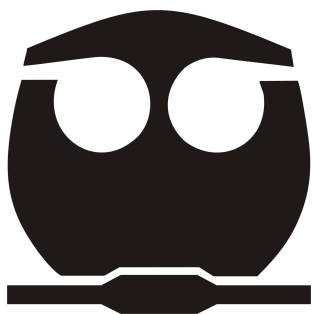
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

Juan Carlos Reyes López



MÉXICO, D.F.

AÑO 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor: LUIS FRANCISCO FARRERA GAMBOA
VOCAL:	Profesor: MARTHA AGUILAR MARTÍNEZ
SECRETARIO:	Profesor: JUAN MANUEL REYNA GONZÁLEZ
1° SUPLENTE:	Profesor: MARIA CRISTINA TORRES LOMELÍ
2° SUPLENTE:	Profesor: MA. GUADALUPE LEMUS BARAJAS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO 4-F ANEXO, EDIFICIO A, DEPARTAMENTO DE FISICOQUÍMICA,
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

ASESOR

DR. JUAN MANUEL REYNA GONZÁLEZ

SUSTENTANTE

JUAN CARLOS REYES LÓPEZ

AGRADECIMIENTOS

A LA UNAM POR DARME LA OPORTUNIDAD DE PODER ESTUDIAR EN ESTA GRAN INSTITUCIÓN, ARQUETIPO DE MUCHAS ESCUELAS EN EL MUNDO Y EN MÉXICO.

A LA FACULTAD DE QUÍMICA Y SUS PROFESORES QUE NO SOLAMENTE ME DIERON UNA FORMACIÓN COMO PROFESIONAL SINO TAMBIÉN HUMANA, POR SU GRAN CALIDAD Y POR LOS BUENOS MOMENTOS QUE SIEMPRE RECORDARÉ EN SUS PASILLOS Y AULAS.

AL DR. JUAN MANUEL REYNA POR INVITARME A PARTICIPAR EN ESTE PROYECTO POR SUS CONOCIMIENTOS SU APOYO DURANTE LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO Y POR LOS BUENOS MOMENTOS.

A LA DRA. MARTHA AGUILAR POR SU COLABORACIÓN, POR FACILITAR NUESTRO TRABAJO EN SU LABORATORIO, POR MATERIAL APORTADO Y POR SU APOYO EN LA REALIZACIÓN DEL TRABAJO ESCRITO.

A LA IQ GUADALUPE LEMUS POR SU APOYO EN LA REVISIÓN DE ESTA TESIS Y POR SU GRAN CALIDAD PROFESIONAL Y PERSONAL, GRACIAS POR SU APOYO.

A ALEJANDRINA ACOSTA HUERTA POR SU APOYO EN LA REALIZACIÓN DE LOS EXPERIMENTOS DE RMN.

AGRADECIMIENTOS

A DIOS POR DARME SALUD Y PERMITIRME CONCLUIR EXITOSAMENTE ESTA ETAPA DE MI VIDA.

A MIS PADRES, LORENA Y JUAN CARLOS, POR DARME LA VIDA, POR APOYARME SIEMPRE, POR SUS VALIOSOS CONSEJOS Y POR DARME LA MEJOR HERENCIA DE TODAS: UNA BUENA EDUCACIÓN.

A MIS HERMANOS, DANIEL Y ERICK, POR ESTAR AHÍ SIEMPRE QUE LO NECESITÉ Y POR AGUANTARME TANTOS AÑOS MI PARTICULAR FORMA DE SER.

A MARIANA: MARÍ, GRACIAS AMOR POR PERMITIRME FORMAR PARTE DE TU VIDA Y POR ENTRAR EN LA MÍA, POR TODO TU AMOR, COMPRENSIÓN Y APOYO. TERMINAMOS JUNTOS UNA ETAPA MUY BELLA Y EXITOSA, COMENZAMOS OTRA QUE NOS TRAERÁ MAYORES SATISFACCIONES Y ALEGRÍAS, MÁS UNIDOS QUE NUNCA, TE AMO.

A MI TÍA Y MADRINA, ARACELI REYES, POR TODO SU APOYO, SU CARÍÑO Y CONSEJOS A LO LARGO DE TODA MI VIDA, LA QUIERO MUCHO TÍA.

A GÉNESIS JULIAN POR SER UNA GRAN AMIGA, POR TUS CONSEJOS Y POR ESTAR JUSTO EN EL MOMENTO QUE MÁS LO NECESITABA, GRACIAS.

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS DE LA FACULTAD DE QUÍMICA POR TODOS ESOS BUENOS MOMENTOS Y POR BRINDARME SU AMISTAD.

ÍNDICE

I. GLOSARIO DE ABREVIATURAS	7
II. LISTA DE FIGURAS Y TABLAS	9
III. PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN	13
1. INTRODUCCIÓN	14

2. ANTECEDENTES	16
2.1. Líquidos iónicos	16
2.2. Síntesis y purificación de los líquidos iónicos	18
2.3. Líquidos iónicos próticos	20
2.4. Extracción de iones metálicos con líquidos iónicos próticos	21
2.5. Electrocrystalización	23
2.6. Modelos generales de electrocrystalización	29
2.6.1. Nucleación 2D limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato	31
2.6.2. Nucleación 3D limitada por difusión de la especie electroactiva	33
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	38
3.1. Hipótesis	38
3.2. Objetivo General	38
3.3. Objetivos Particulares	38
4. CONDICIONES EXPERIMENTALES	40
4.1. Reactivos	40
4.1.1. Síntesis y caracterización del IL [3-BuPyr][NTf ₂]	40
4.2. Equipos y procedimientos	44
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
5.1. Voltamperometría cíclica de Ag(I)	46
5.2. Cronoamperometría de Ag(I)	48
5.3. Mecanismo de nucleación	51
5.4. Voltamperometría cíclica de Cu(II)-Ag(I) en solución acuosa	57
5.5. Voltamperometría cíclica de la fase extraída Ag ⁺ -Cu ²⁺ -[3-BuPyr][NTf ₂]-H ₂ O	66
5.6. SEM y análisis EDX de los electrodeósitos	70

6. CONCLUSIONES	73
7. REFERENCIAS	74
8. ANEXOS	78
8.1. Congresos	78
8.2. Artículos	79

I. GLOSARIO DE ABREVIATURAS

IL	Líquido iónico
3-BuPyr	3-butilpiridina
[3-BuPyr][NTf ₂]	3-butilpiridinio bis(trifluorometánsulfonil)amida
VOC	Disolvente volátil orgánico
DMC	Dimetilcarbonato

PIL	Líquido iónico prótico
pKa	Menos logaritmo de la constante de disociación de un ácido
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
IR	Espectroscopía infrarroja
UV-vis	Espectroscopía de ultravioleta-visible
M^{m+}	Catión metálico
$[ML_n]^{m+}$	Catión metálico complejo
1H -NMR	Resonancia magnética nuclear de Hidrógeno
^{13}C -NMR	Resonancia magnética nuclear de Carbono
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
SEM	Espectroscopia electrónica de barrido
EDX	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
Me_{ads}	Adátomo metálico
2D	Bimimensional
3D	Tridimensional
c_r	Radio crítico
A	Velocidad de nucleación
No	Número de sitios activos
S	Área normalizada
S_x	Área normalizada recubierta
Ns	Densidad numérica de núcleos formados
k_g	Constante de velocidad de crecimiento de un núcleo
h	Altura de la mono capa
I	Intensidad de corriente (Ampere)
I_m	Intensidad de corriente máxima (Ampere)
t	Tiempo (segundos)
t_m	Tiempo correspondiente a la I_m (segundos)
TGA	Análisis termogravimétrico
GC	Carbón vítreo
CV	Voltamperometría cíclica
j	Densidad de corriente (A/cm^2)

E_{λ}

Potencial de inversión (voltios)

II. LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 2.1. Rutas generales para la síntesis de líquidos iónicos: Intercambio de aniones metatéticos (ruta A), neutralización de una base de Brønsted con un ácido de Brønsted (ruta B), alquilación directa de alquilimidazol (ruta C), vía del carbonato (ruta D) [38].

Figura 2.2. Estructura de los cationes imidazolio, piridinio y tetraalquilamonio.

Figura 2.3. Estructura y nombre de los aniones más comunes que se usan en la síntesis de IL's.

Figura 2.4. Representación esquemática de los principales procesos que ocurren durante la extracción de iones metálicos de una solución acuosa con un líquido derivado de la piridina. M= Cu(II) o Ag(I).

Figura 2.5. Esquema del proceso de electro-deposición de un ión metálico.

Figura 2.6. Curvas teóricas, en coordenadas adimensionales, para las nucleaciones instantánea y progresiva, Ecuaciones (8) y (9), respectivamente. Para un crecimiento de tipo 2D, limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato.

Figura 2.7. Curvas teóricas, en coordenadas adimensionales, para la nucleación instantánea y progresiva, Ecuaciones (12) y (13), respectivamente. Para un crecimiento de tipo 3D.

Figura 4.1. Estructura del líquido iónico [3-BuPyr][NTf₂].

Figura 4.2. Espectro de infrarrojo de [3-BuPyr][NTf₂].

Figura 4.3. Espectros de RMN de [3-BuPyr][NTf₂]: A) ¹H; B) ¹³C

Figura 4.4. Curva TGA obtenida para el IL [3-BuPyr][NTf₂] a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Figura 5.1. Voltamperogramas cíclicos sobre un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1Vs⁻¹, para una solución acuosa 5.0 mM AgOTf con 0.1M LiNTf₂ como electrolito soporte.

Figura 5.2. Voltamperogramas cíclicos sobre un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1Vs⁻¹, para 51.8 mM AgOTf en [3-BuPyr][NTf₂].

Figura 5.3. Voltamperogramas cíclicos sobre un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1Vs⁻¹, para 20.8 mM Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O.

Figura 5.4. Respuestas transitorias de corriente sobre electrodo de GC del sistema 5.0 mM AgOTf en 0.1M LiNTf₂, en solución acuosa.

Figura 5.5. Respuestas transitorias de corriente sobre electrodo de GC del sistema 51.8 mM AgOTf en [3-BuPyr][NTf₂].

Figura 5.6. Respuestas transitorias de corriente sobre un electrodo de GC del sistema 20.8 mM Ag^+ –[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O.

Figura 5.7. Comparación de los valores teóricos de los transientes de corriente adimensionales $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m para la nucleación instantánea ($\square$) y progresiva ($\circ$) calculadas con las ecuaciones (8) y (9), respecto a los valores experimentales obtenidos de la Figura 5.4.

Figura 5.8. Comparación de los valores teóricos de los transientes de corriente adimensionales $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m para la nucleación instantánea ($\square$) y progresiva ($\circ$) calculadas con las ecuaciones (12) y (13), respecto a los valores experimentales obtenidos de la Figura 5.4.

Figura 5.9. Comparación de los valores teóricos de los transientes de corriente adimensionales $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m para la nucleación instantánea ($\square$) y progresiva ($\circ$) calculadas con las ecuaciones (12) y (13), respecto a los valores experimentales obtenidos de la Figura 5.5.

Figura 5.10. Comparación de los valores teóricos de los transientes de corriente adimensionales $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m para la nucleación instantánea ($\square$) y progresiva ($\circ$) calculadas con las ecuaciones (12) y (13), respecto a los valores experimentales obtenidos de la Figura 5.6.

Figura 5.11. Voltamperogramas cíclicos de una solución acuosa 1.0 mM Cu^{2+} –0.1 M LiNTf₂ sobre un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1 Vs⁻¹ a diferentes potenciales de inversión, E_λ : **A)** -0.6 V; **B)** -0.1 V.

Figura 5.12 Voltamperogramas cíclicos sobre un electrodo de GC para una solución acuosa 5.0 mM Ag^+ –5.0 mM Cu^{2+} –0.1M LiNTf₂ a una velocidad de barrido de 0.1 Vs⁻¹ a diferentes potenciales de inversión, E_λ : **a)** –0.6 V; **b)** –0.4 V; **c)** –0.2 V; **d)** –0.06 V; **e)** 0.13 V.

Figura 5.13. A) Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo, con una velocidad de barrido de 0.1 Vs⁻¹, sobre un electrodo de GC, en una solución 5.0 mM AgOTf, inmediatamente después de haber aplicado un pulso constante de reducción (mV),

durante 30 segundos: a) 320, b) 240, c) 160, d) 0, e) -400, f) -800. **B)** Cambio de las cargas asociadas a los picos de oxidación mostrados en **A**).

Figura 5.14. A) Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo, con una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} , sobre un electrodo de GC, en una solución equimolar $5.0 \text{ mM Ag}^+ \text{-Cu}^{2+}$, inmediatamente después de haber aplicado un pulso constante de reducción (V), durante 30 segundos: a) -0.8 , b) -0.16 . **B)** Cambio de las cargas asociadas a los picos de oxidación que se obtuvieron en los experimentos de **A**).

Figura 5.15. Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo con $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, sobre un electrodo modificado de GC, en una solución acuosa 0.1 M LiNTf_2 . Previo a obtener el voltamperograma, se depositó sobre el electrodo Ag, Cu o Ag-Cu mediante un barrido de potencial de 0.9 V a -0.6 V en una solución: **A)** (a) 5.0 mM Ag^+ (b) 5.0 mM Cu^{2+} , (c) primero en 5.0 mM Ag^+ , y después en 5.0 mM Cu^{2+} . **B)** (a) 20.0 mM Ag^+ (b) 20.0 mM Cu^{2+} , (c) mezcla de 20.0 mM Ag^+ y 20.0 mM Cu^{2+} .

Figura 5.16. A) Voltamperometría cíclica sobre un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} para la fase orgánica después de la extracción de una solución acuosa 20 mM Cu^{2+} con $300 \mu\text{L}$ de IL.

Figura 5.17. Voltamperometría cíclica sobre un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} para la fase orgánica después de la extracción de una solución acuosa equimolar 20 mM de $\text{Ag}^+ \text{-Cu}^{2+}$ con $300 \mu\text{L}$ de IL.

Figura 5.18. A) Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo, con una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} , sobre un electrodo de GC, en la fase extraída $\text{Ag}^+ \text{-Cu}^{2+}$ -IL- H_2O , inmediatamente después de haber aplicado un pulso constante de reducción (V), durante 30 segundos: a) -0.3 , b) -0.9 . **B)** Cambio de las cargas asociadas a los picos de oxidación que se obtuvieron en los experimentos de **A**).

Figura 5.19. Análisis por SEM del electrodeposición de plata en un electrodo de GC a partir de una solución $20.8 \text{ mM Ag}^+ \text{-[3-BuPyr][NTf}_2\text{]-H}_2\text{O}$ manteniendo un potencial constante durante 30 minutos en: A) -0.35 V ; B) -0.51 V .

Figura 5.20. Análisis por SEM (**A**) y EDX (**B**) del sistema electrodepositado plata-cobre en un electrodo de GC. Las películas se obtuvieron al mantener un potencial fijo de -1.2 V

durante 50 minutos en la fase orgánica después de la extracción de una solución acuosa equimolar 20 mM Ag^+ –20 mM Cu^{2+} con 300 μL de IL.

Tabla 4.1. Propiedades fisicoquímicas, térmicas y electroquímicas de [3-BuPyr][NTf₂].

Tabla 5.1. Características de los transientes de corriente-tiempo para diferentes potenciales de depósito de plata en electrodos de carbón vítreo y valores calculados de coeficiente de difusión (D), densidad de número de sitios activos (N_0), y rapidez de nucleación (A) para la nucleación 3D.

III. PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

CONGRESOS NACIONALES

XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 4th Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society. Ciudad de México, del 30 de Mayo al 1 de Junio de 2011.

- 1) Estudio del Depósito Electroquímico de plata en ausencia y presencia de iones Cu^{2+} en un Líquido Iónico Derivado de la Piridina. **J.C. Reyes López**, J.M. Reyna González, R. Galicia Pérez, M. Aguilar Martínez.
- 2) Estudio Voltamperométrico de la Extracción de Cu^{2+} y Ag^+ de una Fase Acuosa con el Líquido Iónico 3-butilpiridinio bis(trifluorometánsulfonil)imida. R. Galicia Pérez, M. Aguilar Martínez, **J.C. Reyes López**, J.M. Reyna González.

ARTÍCULOS

- 1) Extraction of copper(II) from aqueous solutions with the ionic liquid 3-butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. Juan M. Reyna-González, Rogelio Galicia-Pérez, **Juan C. Reyes-López**, Martha Aguilar-Martínez. Separation and Purification Technology 89 (2012) 320-328.
- 2) Silver and Silver-Copper Electrodeposition from a Pyridinium-Based Ionic Liquid. Juan M. Reyna-González, **Juan C. Reyes-López**, Martha Aguilar-Martínez. Artículo por someterse.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha puesto especial atención en los líquidos iónicos (IL's) porque exhiben propiedades genéricas ampliamente aceptadas, como la estabilidad térmica y química, baja toxicidad, baja presión de vapor, alta conductividad iónica y una amplia ventana electroquímica [1], lo que los convierte en potenciales candidatos para reemplazar a los disolventes orgánicos tradicionales [2,3]. Dos de las áreas de investigación en las que se ha puesto especial énfasis para la aplicación de los IL's, son el electrodeposición de metales y la extracción de iones metálicos de soluciones acuosas [4-10]. La mayor desventaja que se ha encontrado en la extracción de iones metálicos con IL's es que estos compuestos pueden perder uno de sus componentes mediante un intercambio iónico durante la extracción, lo que evita su posterior recuperación, y por consiguiente el proceso se convierte en poco "amigable" con el medio ambiente [11-18]. Una de las soluciones que se le ha dado a este problema es adicionar ligandos orgánicos al sistema bifásico que puedan formar un complejo con el ión metálico. Pero el inconveniente con este proceso es que además del agente complejante que se adiciona, se debe manipular la acidez de la fase acuosa para que se pueda llevar a cabo la extracción, lo que conlleva al uso de más sustancias orgánicas. Otra alternativa ha sido la de sintetizar líquidos iónicos que contengan grupos funcionales específicos (task specific ionic liquids) que puedan interactuar con el ión de interés. Sin embargo, la síntesis de estos compuestos suele ser compleja y muy costosa [19,20].

Recientemente se reportó una nueva alternativa para extraer iones cobre(II) y plata(I) de disoluciones acuosas con líquidos iónicos derivados del metimazol y de la piridina [21-25]. El proceso de extracción con estos líquidos iónico próticos es no contaminante porque el IL no pierde alguno de sus componentes durante la extracción [21-25]. Esto se debe a que el intercambio catiónico se da entre un hidrógeno del catión del IL y el ion metálico de la

solución acuosa [21-25]. Además, este proceso no requiere de un control de pH, ni de la adición de un agente complejante ya que el IL hace esta función, y el IL puede recuperarse para su reuso después de la extracción lavando la fase extraída con un ácido fuerte [21-25]. A este tipo de IL's se les puede considerar como una buena alternativa para sustituir a los baños venenosos de galvanoplastia que se utilizan actualmente, especialmente los de la galvanoplastia de plata [26,27]. La plata se ha usado intensamente en recubrimientos delgados porque presenta excelentes propiedades físico-químicas y antibacterianas, resistencia a la corrosión y excelentes características para fines decorativos [26].

Debido a sus potenciales aplicaciones, el depósito electroquímico de la plata se ha estudiado en diferentes líquidos iónicos [26-36]. Se ha reportado que algunos parámetros como la viscosidad y el contenido de agua en los líquidos iónicos pueden influir en el electrodeposición de la plata. Para disminuir el efecto de estos parámetros y mejorar el depósito electroquímico se podrían usar líquidos iónicos puros bajo atmósfera inerte y emplear temperaturas cercanas a los 100° C, sin embargo, los costos aumentarían significativamente. En este trabajo se estudia el depósito y co-depósito electroquímico de plata y cobre en electrodos de carbón vítreo (GC) a temperatura ambiente en soluciones acuosas, en el líquido iónico 3-butilpiridinio bis(trifluorometánsulfonil)amida ([3-BuPyr][NTf₂]), y en la fase orgánica después de la extracción de plata (I) y cobre (II) de soluciones acuosas con el IL [3-BuPyr][NTf₂].

2. ANTECEDENTES

2.1. Líquidos iónicos [37].

Un líquido iónico se define generalmente como aquella sustancia formada por iones (normalmente un catión orgánico y un anión inorgánico) cuyo punto de fusión es menor a 100 °C. Aunque este valor de temperatura es arbitrario, evita el problema de la concreción del término temperatura ambiente, que, probablemente, es lo que se busca en muchas de las aplicaciones de este tipo de compuestos; que sean líquidos a temperatura ambiente para facilitar el trabajo. La primera gran ventaja de los líquidos iónicos viene, por lo tanto, encerrada en su definición; su bajo punto de fusión, en caso de que no se descompusiesen antes de llegar a esa temperatura, como les pasa a algunos compuestos de este estilo, que permite trabajar con ellos bajo una nueva perspectiva, lo cual les dota de innumerables ventajas. También bajo esta definición se encuentra un amplio abanico de combinaciones de iones, entre los que se encuentran también cationes inorgánicos y aniones orgánicos, con grandes variaciones en sus propiedades físicas, lo que nos lleva a su segunda gran ventaja, la posibilidad de diseñar un líquido iónico para cada proceso de modo que los resultados fueran los óptimos.

Otra gran ventaja a resaltar viene dada por la baja volatilidad de estos compuestos. Las sales inorgánicas tienen la capacidad de formar pares de iones en fase gas, pero los líquidos iónicos, debido a las mismas débiles fuerzas que permiten que sean líquidos por debajo de 100°C, no pueden componer esos pares iónicos, por lo que generalmente se descomponen antes de vaporizarse. Aún así, se han descrito algunos líquidos iónicos destilables a elevada temperatura y muy baja presión de vapor. De cualquier manera, esta baja presión de vapor tiene sus ventajas, ya que permite poder separar compuestos volátiles fácilmente, como restos de disolventes que hayan sido usados para elaborar la formación del líquido iónico,

reactivos que no hayan reaccionado o productos de reacción, facilitando muchas veces la elaboración del proceso químico llevado a cabo en el sistema iónico.

La baja presión de vapor que presentan los IL's constituye una ventaja fundamental con respecto a los disolventes volátiles orgánicos (VOC's). Estos compuestos, que combinan altas presiones de vapor con otras desventajas como inflamabilidad y toxicidad, se usan todavía con mucha frecuencia en los laboratorios porque no se les han encontrado sustitutos que puedan competir con ellos en relación calidad/precio. Los IL's son candidatos potenciales para reemplazar a los VOC's, sin embargo, cabe destacar que los IL's no son totalmente inocuos, ya que siguen siendo tóxicos, la ventaja es que no lo son por vía aérea. Diversos estudios sobre la toxicidad de los IL's se han llevado a cabo, pero todavía falta mucho para poder conocer el verdadero alcance de su toxicidad.

Una de las áreas en la que los IL's se han estado probando para reemplazar a los VOC's es la extracción de iones metálicos de soluciones acuosas. Estos IL's, que deben diseñarse para ser inmiscibles en agua, se usan generalmente como medios para llevar a cabo la extracción con un agente complejante, sin embargo, también hay algunos IL's que participan en el proceso de extracción. Uno de los problemas que se ha encontrado en este tipo de proceso, es la pérdida de alguno de los componentes del líquido iónico durante la extracción cuando la solución acuosa es muy ácida.

Los IL's también se han empleado ampliamente en el campo de la electroquímica porque pueden actuar como disolvente y electrolito al mismo tiempo, por lo que es de gran importancia conocer la conductividad y la ventana electroquímica que exhibe cada líquido iónico en una determinada aplicación. En el área de depósito de metales el uso de los IL's se ha visto limitado porque la viscosidad que exhiben estos líquidos es muy alta, y esta propiedad tiene un gran influencia en la transferencia de masa.

2.2. Síntesis y purificación de los líquidos iónicos

Existen principalmente cuatro rutas de síntesis para obtener un líquido iónico, las cuales se describen brevemente a continuación y se muestran en la Figura 2.1:

Ruta A: Intercambio de aniones metatéticos: producen compuestos de haluros como subproductos.

Ruta B: Neutralización de una base de Brönsted con un ácido de Brönsted, difícilmente se obtienen IL's de alta pureza por lo que es necesario purificarlos posteriormente.

Ruta C: Alquilación directa de alquilimidazol: Evita la presencia de haluros

Ruta D: La vía del carbonato: se emplea dimetilcarbonado (DMC) como agente de metilación limpia para reemplazar los halogenuros de alquilo y productos derivados.

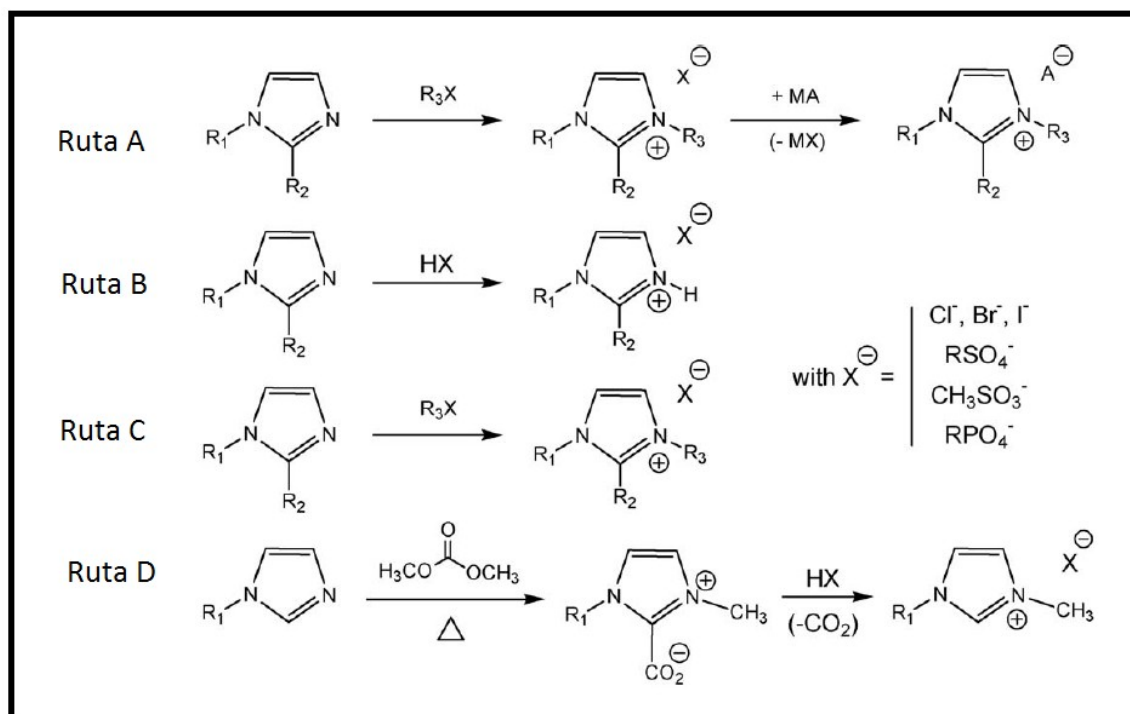


Figura 2.1. Rutas generales para la síntesis de líquidos iónicos: Intercambio de aniones metatéticos (ruta A), neutralización de una base de Brönsted con un ácido de Brönsted (ruta B), alquilación directa de alquilimidazol (ruta C), vía del carbonato (ruta D) [38].

Existe una gran diversidad de aniones y cationes que se pueden emplear para la elaboración de líquidos iónicos. Los compuestos que se emplean con mayor frecuencia para generar el catión del líquido iónico son los derivados de imidazolio, piridinio y tetraalquilamonio (Figura 2.2). Por otra parte, los aniones más comunes que se usan para obtener un líquido iónico son hexafluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, triflimida, y tetrafluoroborato (Figura 2.3). [39]

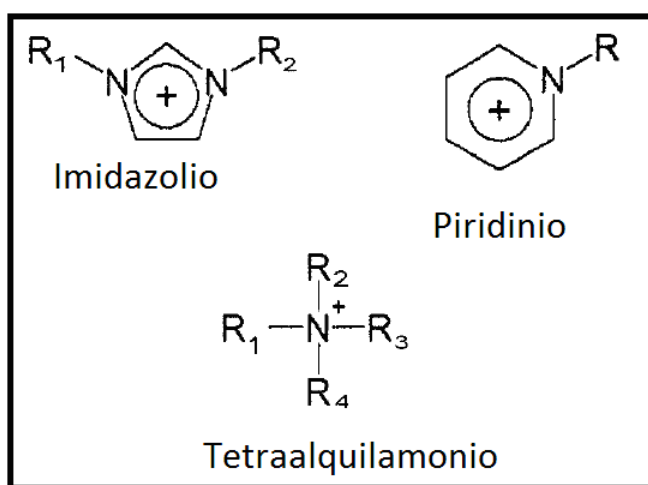


Figura 2.2. Estructura de los cationes imidazolio, piridinio y tetraalquilamonio.

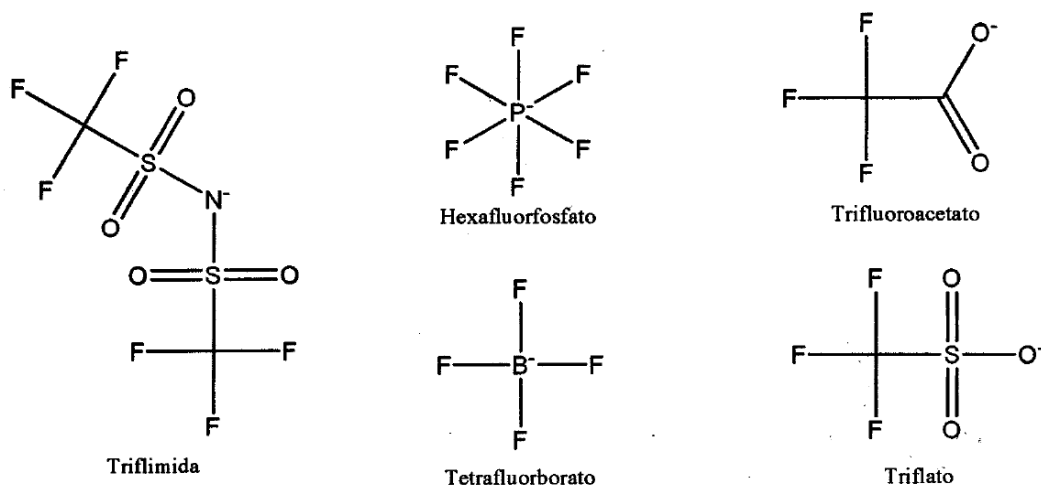


Figura 2.3. Estructura y nombre de los aniones más comunes que se usan en la síntesis de IL's.

El éxito de la aplicación de un líquido iónico depende notablemente de sus propiedades fisicoquímicas, las cuales se ven seriamente afectadas por el grado de impurezas que pueda tener dicho líquido iónico. Por esta razón se han implementado una gran cantidad de métodos de purificación. Comúnmente la mayoría de las impurezas provienen de la síntesis incompleta de los líquidos iónicos. Entre las impurezas se pueden encontrar agentes alquilantes, compuestos poco volátiles, halogenuros inorgánicos, compuestos aminados y agua. Entre los métodos que se usan para la purificación de IL's se encuentra el uso de carbón activado para decolorar el IL, así como tratamientos con sílice y alúmina. Las impurezas ácidas son difíciles de remover de los IL's hidrofóbicos por lo que han sido empleados procesos de neutralización en columnas; el método de cristalización-fusión es un método de ultra alta pureza que se emplea a escala industrial [40], Otro método empleado es la destilación a presión reducida, la cual se lleva a cabo calentando el IL a temperaturas cercanas a 90°C.

2.3. Líquidos iónicos próticos

A los líquidos iónicos que se forman por la transferencia de protones de un ácido de Brönsted a una base de Brönsted (Ecuación 1), se les conoce como líquidos iónicos próticos (PIL's).



El proceso general para la síntesis de PIL's consiste en colocar cantidades equimolares del ácido y de la base previamente disueltos en un disolvente orgánico. Debido a que la reacción es muy exotérmica el ácido se adiciona gota a gota a la disolución que contiene la base, la cual se encuentra en agitación constante y en un baño de acetona/hielo para

mantener la temperatura entre 0 y 5 °C. La mezcla se deja en agitación y con reflujo durante varias horas a una temperatura menor al punto de ebullición del disolvente. Finalmente, la disolución se calienta a presión reducida para eliminar el disolvente [41,42].

La transferencia del protón del ácido a la base se puede mejorar mediante el uso de ácidos y/o bases fuertes. Generalmente se toma la diferencia de los valores de pK_a , $\Delta pK_a = (pK_a(\text{base}) - pK_a(\text{ácido}))$ para tener una idea de qué tan fuerte será la transferencia del protón, cuanto más grande sea el valor de ΔpK_a , mejor será la transferencia del protón [40,43]. Debido a la gran versatilidad estructural que se le puede conferir a un PIL, el campo de aplicación es muy amplio; los PIL's se pueden usar como electrolitos en las celdas de combustible; como medio catalítico en reacciones de transesterificación; en el desarrollo de artefactos explosivos y como disolventes en la extracción líquido-líquido de iones metálicos y en los procesos de electrodeposición de metales [1,44 45,].

2.4. Extracción de iones metálicos con líquidos iónicos próticos

Recientemente se han reportado diversos trabajos sobre la extracción de iones cobre (II) y plata (I) de disoluciones acuosas con líquidos iónicos próticos derivados del metimazol y de la piridina [21-25]. Para determinar de una manera rápida y sencilla si el IL es capaz de extraer iones metálicos de una fase acuosa, se monitorearon extracciones con la técnica de voltamperometría cíclica *in situ* [21-25]. Según Reyna y colaboradores la estructura del complejo que se forma entre el líquido iónico, el agua y el ión metálico no se pudo determinar debido a que no se pudieron obtener cristales y el proceso de extracción es muy complejo. Sin embargo, se realizaron estudios espectroscópicos de RMN, IR y UV-vis, que ayudaron a establecer las rutas más probables por las que se lleva a cabo el proceso de extracción.

La Figura 2.4 muestra los principales procesos, propuestos por Reyna y colaboradores, que ocurren durante la extracción de Ag(I) o Cu(II) con un líquido iónico derivado de la piridina [24,25]. Experimentalmente se encontró que durante el proceso de extracción la acidez de la fase acuosa se incrementa notablemente. La única fuente de protones en el medio de extracción es el catión del líquido iónico (Figura 2.4, A), por lo que se estableció que el agua libera al hidrógeno adjunto al átomo de nitrógeno del catión del líquido iónico ($A \rightarrow B$). Para mantener la electro-neutralidad en el líquido iónico, este átomo de nitrógeno puede ser re-protonado por otras moléculas de agua ($B \rightarrow C$), o bien, puede interaccionar con el ión metálico que se está extrayendo ($B \rightarrow D$). Otra opción es que el ión metálico interaccione con el catión del líquido iónico indirectamente a través del agua ($C \rightarrow E$).

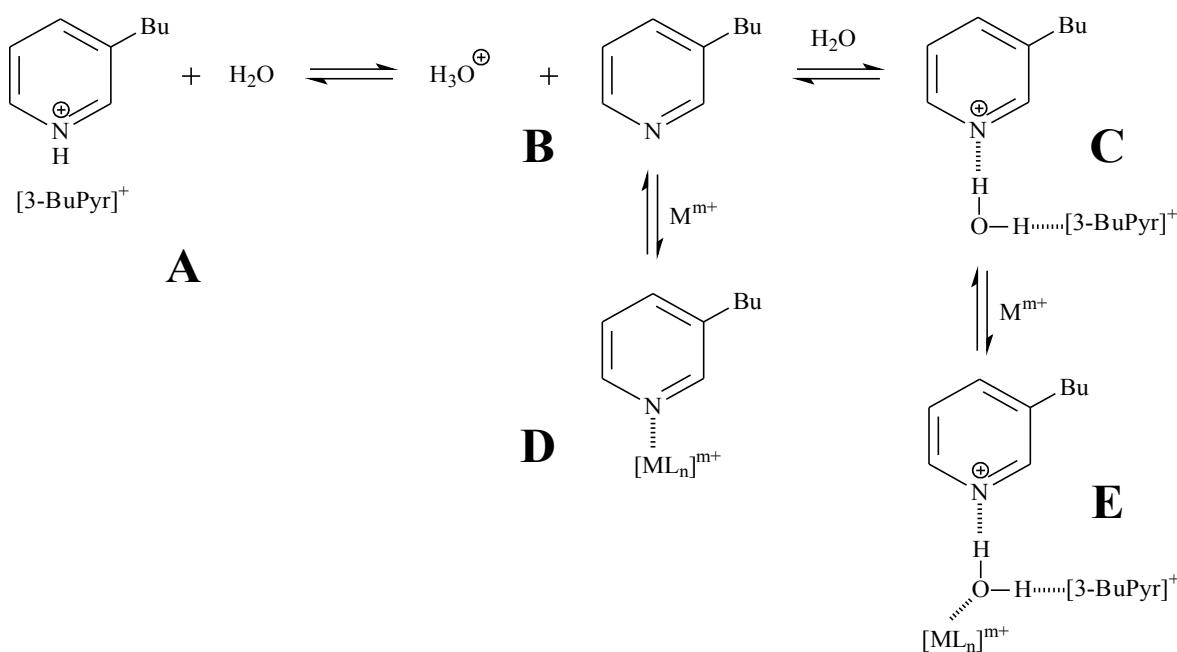


Figura 2.4. Representación esquemática de los principales procesos que ocurren durante la extracción de iones metálicos de una solución acuosa con un líquido derivado de la piridina. M= Cu(II) o Ag(I).

El complejo formado entre los iones cobre(II), el agua y el IL es de color azul-violeta y los resultados obtenidos con las espectroscopías de UV-vis, FT-IR, ^1H -NMR y ^{13}C -NMR mostraron que la interacción entre los iones cobre(II) y el IL en este complejo es principalmente a través del N del catión piridinio (Figura 2.4-D) [24,25]. Por el contrario, el líquido iónico no presenta un cambio de color cuando extrae iones plata (I), y la interacción entre estos iones Ag^+ y el IL es indirecta a través del agua (Figura 2.4, E).

El proceso de extracción con este tipo de líquidos iónicos presenta grandes ventajas sobre cualquier otro proceso de extracción, entre ellas se puede mencionar que es un proceso no contaminante porque el IL no pierde alguno de sus componentes durante la extracción; no se requiere de un control de pH ni de la adición de un agente complejante ya que el líquido iónico hace esta función; y el IL puede recuperarse para su reuso después de la extracción lavando la fase extraída con un ácido fuerte.

En estos estudios también se mostró que el cobre y la plata se pueden electrodepositar de sus respectivos complejos en electrodos de carbón vítreo o platino a temperatura ambiente. Sin embargo, no se hicieron estudios sistemáticos sobre los depósitos electroquímicos. En este trabajo se estudia el mecanismo de nucleación y crecimiento de plata sobre carbón vítreo, la influencia del agua en la deposición electroquímica, y la morfología de los depósitos obtenidos.

2.5. Electrocrystalización

Las reacciones de formación de películas o depósitos de un metal sobre la superficie de un electrodo se conocen como reacciones de electrodeposición. Al estudio de los estados iniciales de formación de una nueva fase, sobre un sustrato bajo la influencia de un campo eléctrico, se le define como proceso de electrocrystalización. Este proceso toma lugar en la

interfase de un conductor electrónico (sustrato)/conductor iónico (electrolito). La Figura 2.5 muestra de manera esquemática los pasos que se llevan a cabo durante el depósito electroquímico de un metal sobre otro sustrato.

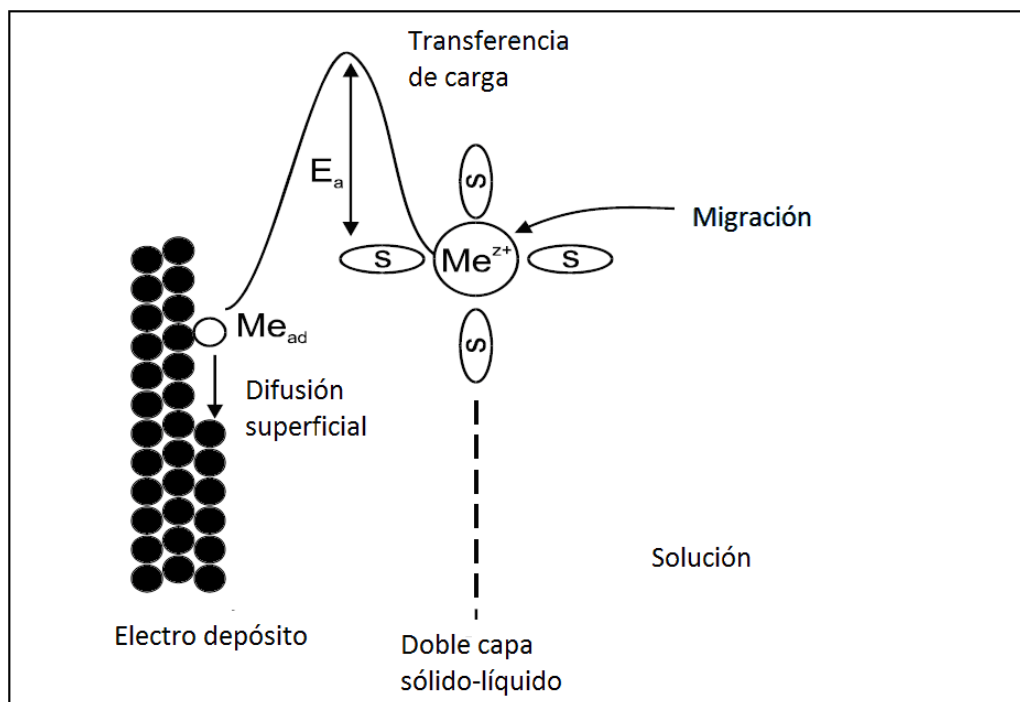


Figura 2.5. Esquema del proceso de electro-deposición de un ión metálico.

La Figura 2.5 se puede resumir en los siguientes pasos [46,47]:-

- 1.- Los iones metálicos en solución se difunden desde el seno de la solución hasta la superficie del sustrato.
- 2.- El ión en solución se encuentra solvatado por moléculas del disolvente, y dependiendo de la esfera de coordinación que rodea al ión metálico, se puede presentar adsorción específica sobre la superficie del sustrato.
- 3.- Transferencia de carga.
- 4.- Diferentes estados de solvatación del adátomo metálico (Me_{ads}).

- 5.- Los adátomos del metal (Me_{ads}) formados sobre la matriz del sustrato del metal Me ó sobre un sustrato de naturaleza diferente, se difunden superficialmente para formar grupos de átomos.
- 6.- Grupos de átomos de tamaño crítico llamados cluster, inician la formación de núcleos o cristales (puntos de nucleación) mediante la unión de clusters.
- 7.- Los núcleos o cristales, son centros de crecimiento de la nueva fase formada, la cual puede crecer en dirección paralela a la superficie del sustrato, crecimiento bidimensional (2D), o bien en dirección paralela y perpendicular a la superficie del sustrato, crecimiento tridimensional (3D).

De las etapas descritas anteriormente se puede decir que las etapas 4-7 participan directamente en la formación de la nueva fase. Las etapas 1-3 no se consideran propias del proceso de electrocristalización sin embargo tiene gran influencia en el proceso de manera indirecta. Las etapas del proceso de electrocristalización pueden ser alteradas por las propiedades que presenta la interfase, sea por la composición química del electrolito ó bien por la naturaleza del sustrato, bien sea de la misma composición química del metal a depositar (metal nativo) ó de diferente naturaleza. Cabe mencionar que un sustrato de diferente naturaleza es un sólido de composición diferente a Me y se considera no-electroactivo, es decir no es susceptible de oxidarse ó reducirse en el sistema de trabajo para un cierto intervalo de potencial.

El estudio de los procesos de electrocristalización está enfocado en explicar la formación de la nueva fase en función de las condiciones de interfase. Las teorías de electrocristalización se enfocan en el aspecto cinético del crecimiento y la nucleación considerando tres aspectos [46]:

1. La formación de los adátomos del metal, Me_{ads} , sobre un sustrato de la misma naturaleza o de naturaleza diferente, vía adsorción.
2. Formación de la fase del metal bidimensional (2D) y tridimensional (3D) vía transiciones de fases (nucleación) y crecimiento de núcleos.
3. Crecimiento de cristales 3D de la fase metálica.

Hay dos factores principales los cuales deben ser considerados en el proceso de deposición electroquímica de un metal. Primero, las propiedades termodinámicas y de crecimiento 2D y 3D de la fase, pueden ser tratadas de manera similar que para el depósito del metal por vapor. Segundo, las propiedades de la fase electrolito afectan fuertemente la estructura de la interfase sustrato/electrolito, de tal modo que las cinéticas de la transferencia de masa y carga a través de ella se ven afectadas.

La primera etapa en la producción de una nueva fase es la formación de núcleos estables a partir de grupos de átomos (clusters) de tamaño subcrítico, así los núcleos, una vez formados, crecen espontáneamente. Es claro que los “clusters” son intermediarios en la formación de núcleos y que requieren un tiempo para su distribución sobre el sustrato. Por otra parte, los núcleos son intermediarios en la formación de una nueva fase, que necesitan de un tiempo para su crecimiento. A nivel microscópico, el proceso de formación y crecimiento de clusters y núcleos involucra la incorporación de átomos a la red de una superficie sólida (sustrato). Si la superficie sólida es un cristal, éste presenta sitios bien definidos y ordenados en los cuales se pueden incorporar los átomos e iniciar la formación de clusters. La incorporación a estos sitios depende de su localización. Así se habla de incorporación directa de los átomos cuando se lleva a cabo sobre la superficie del cristal, una incorporación en los bordes ocurre cuando el sitio se encuentra en los bordes de una dislocación. La incorporación sobre las caras se realiza cuando el sitio se encuentra

dispuesto en una esquina, la incorporación en huecos cuando en un borde se presenta un hueco y la incorporación sobre huecos superficiales cuando en la superficie se presenta algún sitio hueco. La incorporación de átomos neutros sobre la superficie de un cristal, que involucra diferentes sitios, descrita anteriormente, fue propuesta por Kossel y Stranski para el estudio del crecimiento de cristales a partir de la fase vapor.

En el caso de nucleación electroquímica, la incorporación de átomos neutros a la superficie de un cristal, la situación es diferente y más complicada, dado que en la reacción de transferencia de carga es posible que no se genere un átomo neutro, se pueden generar especies con carga parcial o residual las cuales retienen parte de su esfera de hidratación o solvatación formando ad-iones, o bien puede ser que después de la transferencia de carga el átomo quede rodeado de una esfera de solvatación y en este caso se habla de adátomos. La incorporación a la red del cristal en diferentes sitios involucra la pérdida de la esfera de solvatación. Asimismo, dependiendo del grado de solvatación surge la tendencia por sitios preferenciales, este hecho provoca la difusión sobre la superficie del cristal de los adátomos, previa a su incorporación.

De lo anterior destaca que la presencia de dislocaciones o defectos sobre el cristal favorece la incorporación de adátomos a la red. Cuando se trata de un sustrato policristalino, aumentan los defectos estructurales, la disposición de estas dislocaciones carecen de orden espacial en la colocación atómica de sus planos, provocando elevaciones o depresiones que se prolongan en todo el volumen, así la incorporación de adátomos sigue la discordancia existente en los planos del sustrato. Este hecho implica que la nueva fase formada tienda a replicar la matriz inicial del sustrato. Por esta razón se asocia al crecimiento de núcleos una geometría específica, sean semicírculos, conos circulares o cilindros.

El crecimiento de núcleos, requiere de un tamaño crítico (radio crítico c_r) y de una velocidad de formación (velocidad de nucleación A) esto depende de la distribución de los cluster en sitios preferenciales (sitios activos N_0) sobre el sustrato. Así en la cinética heterogénea de nucleación se define el número de sitios activos, como N_0 . La velocidad de formación de centros de crecimiento estables se expresa por la cinética de primer orden, donde la densidad numérica de centros de crecimiento (núcleos) está dada por la Ecuación (2):

$$N(t) = N_0 \{1 - \exp(-At)\} \quad (2)$$

en el límite $At \gg 1$ y la ecuación anterior se transforma en (3):

$$N(t) = N_0 \quad (3)$$

mientras que para valores pequeños de At la densidad numérica de centros de crecimiento está dada por la Ecuación (4):

$$N(t) = N_0 At \quad (4)$$

en las expresiones anteriores, A es la velocidad de nucleación de primer orden y los casos límite de las Ecuaciones (3) y (4) representan la nucleación instantánea y progresiva, respectivamente. La nucleación instantánea indica que se forman un número de núcleos igual al número de sitios activos existentes y que no depende de la velocidad de nucleación. La nucleación progresiva se refiere a que los centros de crecimiento se incrementan en función del tiempo y la velocidad. La nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente.

Para cualquier tipo de nucleación (instantánea o progresiva), los centros de crecimiento se expanden y se colapsan y forman una monocapa, a esto se le da el nombre de crecimiento bidimensional (2D). Asimismo cuando los núcleos crecen de forma paralela y

perpendicular al plano del sustrato y se colapsan formando más de una monocapa, se habla de un crecimiento tridimensional (3D).

2.6. Modelos generales de electrocristalización [47]

De manera general la descripción anterior muestra que las etapas de incorporación, diferente localización de sitios activos y velocidad de nucleación, juegan un papel muy importante, en los estados iniciales de nucleación y crecimiento del proceso de electrocristalización; y que estas etapas ocurren en función del tiempo. Por otra parte, en los aspectos termodinámicos se destaca la importancia de las condiciones energéticas de la interfase en la estabilidad de formación de una fase. Conjuntando los aspectos termodinámicos y cinéticos, se han propuesto teorías y modelos para describir de manera cuantitativa este tipo de procesos. Para simplificar el proceso de electrocristalización, estas teorías hacen uso del concepto de etapa determinante de la velocidad. Dependiendo del modelo se fija dicha etapa, así como las condiciones energéticas, las cuales se asocian directamente con el potencial (campo eléctrico) aplicado a la interfase. De esta manera los modelos de nucleación y crecimiento se introdujeron por primera vez por Bewick et al. en 1962, para el caso de electrocristalización con crecimiento 2D. Se han realizado muchos avances en los modelos, donde el fundamento central se basa en el fenómeno de traslape. Mediante la ecuación de Avrami se describe este fenómeno:

$$S = 1 - \exp(-S_x) \quad (5)$$

donde S representa el área normalizada recubierta y S_x el área normalizada expandida. En los estados iniciales de crecimiento los núcleos están ampliamente espaciados, pero al crecer radialmente los centros adyacentes entran en contacto, reduciendo el área de la

dislocación para la incorporación del núcleo a la red, así los núcleos se colapsan formando un área expandida (S_x), a esto se le llama efecto de traslape.

Otras consideraciones que se hacen en los modelos aunado al fenómeno de traslape, es la geometría que adoptan los núcleos al crecer, la difusión de los adátomos sobre la superficie para su incorporación, el crecimiento radial y perpendicular al plano del electrodo (hemisférico, conos rectos). Algunos modelos consideran los tiempos de adsorción y desorción de adátomos, tiempos de inducción e incorporación, además se consideran otras etapas no propias de la nucleación, como la difusión de la especie electroactiva hacia la interfase y adsorción de especies con carga o neutras. Todos estos modelos se han desarrollado para los diferentes casos límites de nucleación (progresiva o instantánea) y crecimiento (2D o 3D) donde se asocian las condiciones energéticas (potencial) de la interfase con una respuesta transitoria de la corriente mediante la cual es posible estimar los parámetros cinéticos tales como: el número de sitios activos (N_0), la velocidad de nucleación (A), radio crítico (r_c), constantes de relajación, tiempos de incorporación, espesor de las capas formadas, número de átomos depositados.

La respuesta transitoria de corriente o potencial se puede obtener experimentalmente aplicando diferentes tipos de perturbaciones al electrodo, sea de corriente directa o corriente alterna. Las técnicas electroquímicas son las más viables para el estudio del proceso de electrocristalización. En los estudios de cinética de nucleación se suelen comparar los transitorios de corriente que se obtienen experimentalmente con las representaciones teóricas de I-t. El análisis de estos transitorios por diferentes modelos teóricos permite identificar los diferentes tipos de crecimiento (2D o 3D) así como otras etapas, las cuales controlan o determinan los procesos de nucleación. Mediante este análisis, es posible identificar y caracterizar un proceso de nucleación en particular, así

como obtener valores cinéticos del proceso de electrocristalización, tales como el número de sitios activos (N_0), la velocidad de nucleación (A), y la densidad numérica de núcleos formados (N_s).

2.6.1. Nucleación 2D limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato

Para el crecimiento 2D, el modelo teórico propuesto por Bewick [46], describe la cinética de formación de las etapas iniciales de un crecimiento bidimensional (2D), donde la etapa determinante del proceso de electrocristalización es la incorporación de adátomos a los núcleos de formación, tomando en cuenta el traslape de los núcleos. Este modelo considera dos límites de nucleación, instantánea y progresiva. En la nucleación instantánea los adátomos se depositan uniformemente en un número finito de sitios de nucleación, y el crecimiento ocurre a la misma velocidad (dependiendo del potencial). Por otra parte, en la nucleación progresiva los adátomos se depositan y crecen, en un número infinito de sitios de nucleación, a diferentes velocidades que dependen del tiempo de deposición y del potencial. Las ecuaciones matemáticas que describen los modelos de nucleación instantánea y progresiva, respectivamente, son:

$$I_{\text{instantánea}} = \frac{2\pi nFMhN_0k_g^2t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi N_0M^2k_g^2t^2}{\rho^2}\right) \quad (6)$$

$$I_{\text{progresiva}} = \frac{\pi nFMhAN_0k_g^2t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi AN_0M^2k_g^2t^3}{3\rho^2}\right) \quad (7)$$

donde N_0 es la densidad numérica de los sitios activos, k_g es la constante de velocidad de crecimiento de un núcleo, A está asociada a la constante de velocidad de nucleación, M es

la masa molar, ρ es la densidad del material depositado, n es el número de electrones intercambiados durante el electrodeposición, F es la constante de Faraday, y h es la altura de la mono capa.

Como ya se mencionó, para diagnosticar el tipo de crecimiento y nucleación de un electrodeposición se pueden comparar los transitorios potencioestáticos experimentales con los teóricos que se obtienen de las Ecuaciones (6) y (7). Sin embargo, la evaluación de estas dos ecuaciones no es sencilla, por lo que se usan formas simplificadas. Las Ecuaciones (8) y (9), que se presentan en coordenadas adimensionales (I/I_m vs. t/t_m), describen los modelos de nucleación instantánea y progresiva, respectivamente:

$$\frac{I}{I_m} = \frac{t}{t_m} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{t^2 - t_m^2}{t_m^2}\right)\right) \quad \text{instantánea} \quad (8)$$

$$\frac{I}{I_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \exp\left(-\frac{2}{3}\left(\frac{t^3 - t_m^3}{t_m^3}\right)\right) \quad \text{progresiva} \quad (9)$$

donde I_m es la corriente máxima, y t_m es el tiempo correspondiente a ese máximo. En la Figura 2.6 se representa I/I_m vs. t/t_m descritas por las Ecuaciones (8) y (9).

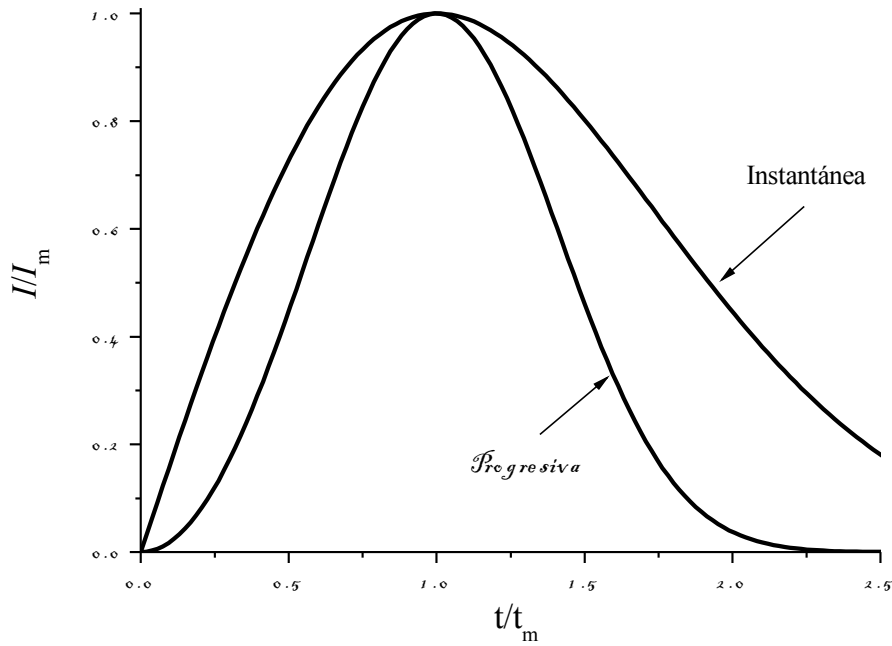


Figura 2.6. Curvas teóricas, en coordenadas adimensionales, para las nucleaciones instantánea y progresiva, Ecuaciones (8) y (9), respectivamente. Para un crecimiento de tipo 2D, limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato.

2.6.2. Nucleación 3D limitada por difusión de la especie electroactiva

Para el caso del crecimiento tridimensional (3D), los transitorios de corriente teóricos se describen por el modelo propuesto por Hills, Scharifker y Mostany [46-48]. Este modelo describe la cinética de formación, en los estados iniciales de los núcleos, cuando la difusión de la especie electroactiva del seno de la solución hacia la interfase es la etapa más lenta del proceso. El crecimiento de los núcleos, es 3D y toma en cuenta el traslape de zonas de difusión. Para este modelo la nucleación instantánea y progresiva están descritas matemáticamente por las Ecuaciones (10) y (11).

$$I_{\text{instantánea}} = \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp(-N_0\pi k_g Dt) \right] \quad (10)$$

donde k_g se define por la siguiente ecuación,

$$k_g = \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2} \quad (10.1)$$

$$I_{progresiva} = \frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left(-\frac{AN_0\pi k_{g2}Dt^2}{2} \right) \right] \quad (11)$$

donde k_{g2} se define por la siguiente ecuación,

$$k_{g2} = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2} \quad (11.1)$$

donde D es el coeficiente de difusión, c es la concentración de la especie electroactiva, y los demás términos se describieron anteriormente.

De la misma manera que en el caso del crecimiento 2D, estas ecuaciones se pueden representar en forma más sencilla mediante coordenadas adimensionales (Ecuaciones (12) y (13)). En la Figura 2.7 se representa en coordenadas adimensionales, $((I/I_m)^2 \text{ vs. } t/t_m)$, los transitorios teóricos para 3D. Donde I_m , es la corriente máxima y t_m , el tiempo correspondiente a ese máximo.

$$\left(\frac{I}{I_m} \right)^2 = \frac{1.9542}{(t/t_m)} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad \text{instantánea} \quad (12)$$

$$\left(\frac{I}{I_m} \right)^2 = \frac{1.2254}{(t/t_m)} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad \text{progresiva} \quad (13)$$

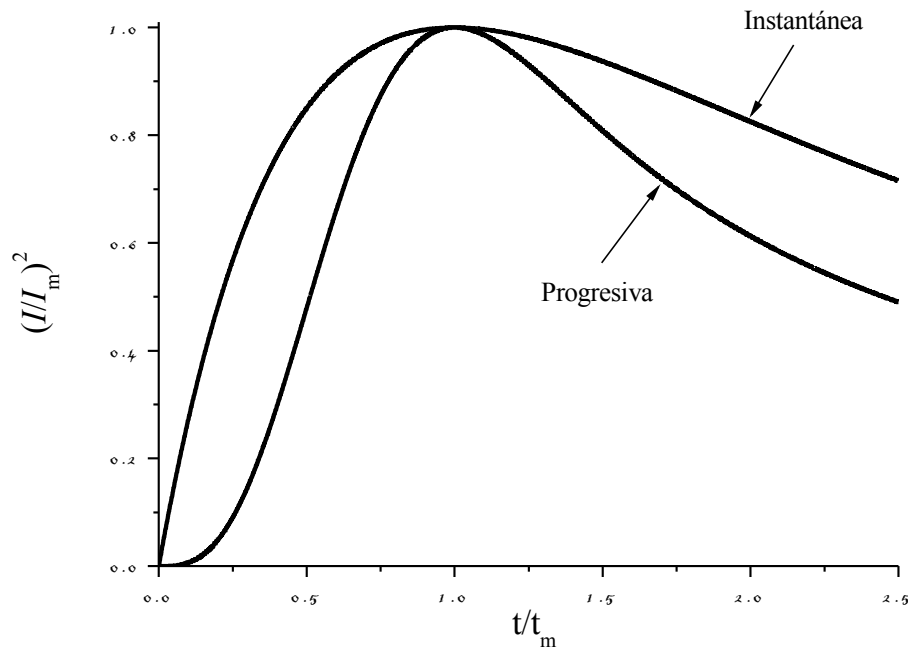


Figura 2.7. Curvas teóricas, en coordenadas adimensionales, para la nucleación instantánea y progresiva, Ecuaciones (12) y (13), respectivamente. Para un crecimiento de tipo 3D.

Es importante señalar que en estos casos particulares, es necesario obtener los máximos de corriente y de tiempo de los transitorios experimentales. Para que los modelos teóricos sean válidos es necesario que las curvas adimensionales experimentales se encuentren entre las curvas adimensionales teóricas de los casos límite de nucleación instantánea y progresiva. En caso de que esto no ocurra, el mecanismo de nucleación estará descrito por otro modelo. Cabe señalar que para ambos crecimientos, 2D y 3D (Figuras 2.6 y 2.7, respectivamente), se presenta un incremento de corriente hasta llegar a un máximo con valor de 1, después la corriente decae en ambos casos, pero para el crecimiento 2D (Figura 2.6), los transitorios caen hasta cero a tiempos grandes, mientras que para el crecimiento 3D (Figura 2.7), la relación $(I/I_m)^2$ se hace asintótica, no decae a cero.

Cuando algunos datos experimentales caen dentro de la región delimitada por las nucleaciones progresiva e instantánea, los parámetros cinéticos de la deposición no pueden obtenerse mediante las gráficas no dimensionales $[(I/I_m)^2 \text{ vs } t/t_m]$ porque el mecanismo de nucleación cambia con el sobrepotencial aplicado. Para estos casos se utiliza la ecuación general de Scharifker (14), esta ecuación es válida para ambos tipos de nucleación, instantáneo y progresivo, y no requiere de la clasificación del mecanismo de nucleación para emplearla.

$$I(t) = \left(\frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \right) \left[1 - \exp \left(-N_0 \pi k D \left(t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right) \right] \quad (14)$$

donde k se obtiene con la Ecuación (11.1), y los demás términos se definieron anteriormente.

Para resolver la ecuación anterior y obtener algunos parámetros cinéticos se utilizó el procedimiento propuesto por Mostany y Scharifker [27], el cual consiste en resolver simultáneamente las siguientes ecuaciones:

$$\ln \left\{ 1 + \left[2x \left(1 - \exp \left(-\frac{x}{\alpha} \right) \right) \right] \right\} - x + \left[\alpha \left(1 - \exp \left(-\frac{x}{\alpha} \right) \right) \right] = 0 \quad (15)$$

$$a = \frac{i_m t_m^{1/2}}{\left\{ 1 - \exp \left[- \left(x - \left(\alpha \left(1 - \exp \left(-\frac{x}{\alpha} \right) \right) \right) \right] \right] \right\}} \quad (16)$$

$$b = \frac{x}{t_m} \quad (17)$$

y los parámetros cinéticos se calculan de la siguiente manera:

$$D = \left(\frac{a\pi^{1/2}}{nFc} \right)^2 \quad (18)$$

$$A = \frac{b}{\alpha} \quad (19)$$

$$N_0 = \frac{b}{\pi k D} \quad (20)$$

donde k está definida por la Ecuación 11.1.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis

Debido a que la cantidad de agua presente en los líquidos iónicos afecta sus propiedades, se espera que el mecanismo de nucleación de plata, sobre un electrodo de carbón vítreo, sea diferente en el IL 3-butilpiridinio bis(trifluorometánsulfonil)amida ([3-BuPyr][NTf₂]), con respecto al que se obtendría en la fase orgánica (IL) después de la extracción de plata (I) de una solución acuosa con [3-BuPyr][NTf₂].

3.2. Objetivo general

❖ Estudiar el depósito electroquímico de plata en ausencia y presencia de iones Cu (II) en tres medios: 1) en solución acuosa, 2) en el IL [3-BuPyr][NTf₂], y 3) en el IL (fase orgánica) después de la extracción de plata (I) de soluciones acuosas. Determinar el efecto que tiene el agua en el mecanismo de nucleación de plata empleando modelos de crecimiento en 2D y 3D.

3.3. Objetivos particulares

- ❖ Sintetizar el líquido iónico prótico [3-BuPyr][NTf₂].
- ❖ Extraer iones plata(I) en presencia y ausencia de cobre(II) de soluciones acuosas con el IL [3-BuPyr][NTf₂].

- ❖ Estudiar y caracterizar el depósito electroquímico de plata en soluciones acuosas, en el IL [3-BuPyr][NTf₂], y en el IL (fase orgánica) después de la extracción, mediante las siguientes técnicas: voltamperometría cíclica, cronoamperometría, SEM y EDX.
- ❖ Estudiar el co-depósito electroquímico de plata y cobre en soluciones acuosas y en la fase orgánica (IL) después de la extracción mediante las siguientes técnicas: voltamperometría cíclica, depósito-disolución, SEM y EDX.
- ❖ Estudiar el efecto que tiene el agua en el mecanismo de nucleación de plata empleando modelos de crecimiento en 2D y 3D.

4. CONDICIONES EXPERIMENTALES

4.1. Reactivos

- ❖ Acetato de cobre(II) (Sigma-Aldrich)
- ❖ Trifluorometánsulfonato de plata (AgOTf, Aldrich)
- ❖ Bis(trifluorometán)sulfonimida de litio (LiNTf₂, Aldrich)
- ❖ 3-butilpiridina (3-BuPyr, Aldrich)
- ❖ Bis(trifluorometánsulfonil)amida de litio (HNTf₂Fluka).

Todos los reactivos se utilizaron como se recibieron del fabricante. Se utilizó agua desionizada por el método de purificación Milli-Q-MilliRho (resistividad, 18MΩcm) para preparar las disoluciones acuosas.

4.1.1. *Síntesis y caracterización del IL [3-BuPyr][NTf₂]*

La síntesis del IL 3-butilpiridinio bis(trifluorometánsulfonil)amida, [3-BuPyr][NTf₂] (Figura 4.1) se llevó a cabo siguiendo un procedimiento similar reportado en la literatura [24,25]. 44.4mmol de 3-butilpiridina se disolvieron en 10 ml de cloroformo seco y se colocaron en un matraz de tres bocas. A la disolución anterior se le adicionaron lentamente 44.4mmol de ácido bis(trifluorometán)sulfonamida previamente disueltos en 20mL de cloroformo seco. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación en un baño de hielo para mantener una temperatura de entre 0-5°C. Después de adicionar el ácido, la mezcla se mantuvo en agitación y con reflujo por 4 horas a una temperatura de 50°C. Finalmente, la disolución se calentó a una temperatura de 80°C a presión reducida en un evaporador rotatorio para eliminar el disolvente y secar el líquido iónico formado. Como producto se obtuvo un aceite de color café claro.

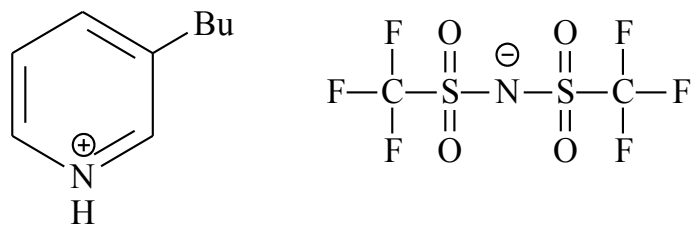


Figura 4.1. Estructura del líquido iónico [3-BuPyr][NTf₂].

Para confirmar la estructura del líquido iónico [3-BuPyr][NTf₂] (Figura 4.1) se tomaron espectroscopías de IR y RMN. Los resultados de la espectroscopía ATR-FTIR se muestran en la Figura 4.2, y se enlistan a continuación: ν (cm⁻¹) 3257 (N-H, aromático), 3194, 3142, 3095 (C-H, aromático), 2964, 2937, 2877 (C-H, alifático), 1632, 1612 (C=C), 1553 (C=N), 1471 (C-H), 1347, 1131 (S=O), 1178, 1053 (C-F).

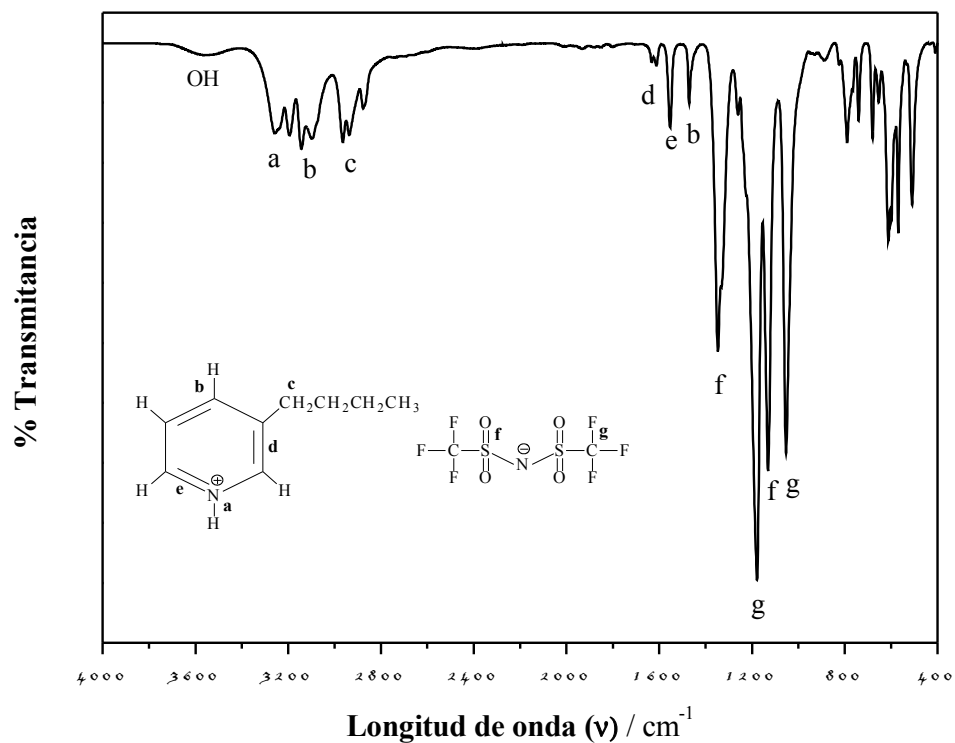


Figura 4.2. Espectro de infrarrojo de [3-BuPyr][NTf₂].

Los resultados de las espectroscopías de ^1H RMN y ^{13}C RMN se enlistan a continuación y se muestran en la Figura 4.3. ^1H RMN (300 MHz, Figura 4.3-A) $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$: 0.47-0.52 (3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.95–1.02 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.27–1.34 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.51–2.56 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.69–7.74 (1H, $-\text{CH}=\text{}$), 8.21–8.29 (3H, $-\text{CH}=\text{}$), 13.20 (1H, ^+NH). ^{13}C RMN (75 MHz, Figura 4.3-B) $\delta_{\text{C}}(\text{ppm})$: 147.7, 143.9, 140.3, 138.6, 127.3 (aromáticos); 125.9, 121.7, 117.5, 113.2 (CF_3); 31.9, 31.8, 21.5, 12.7 (alifáticos).

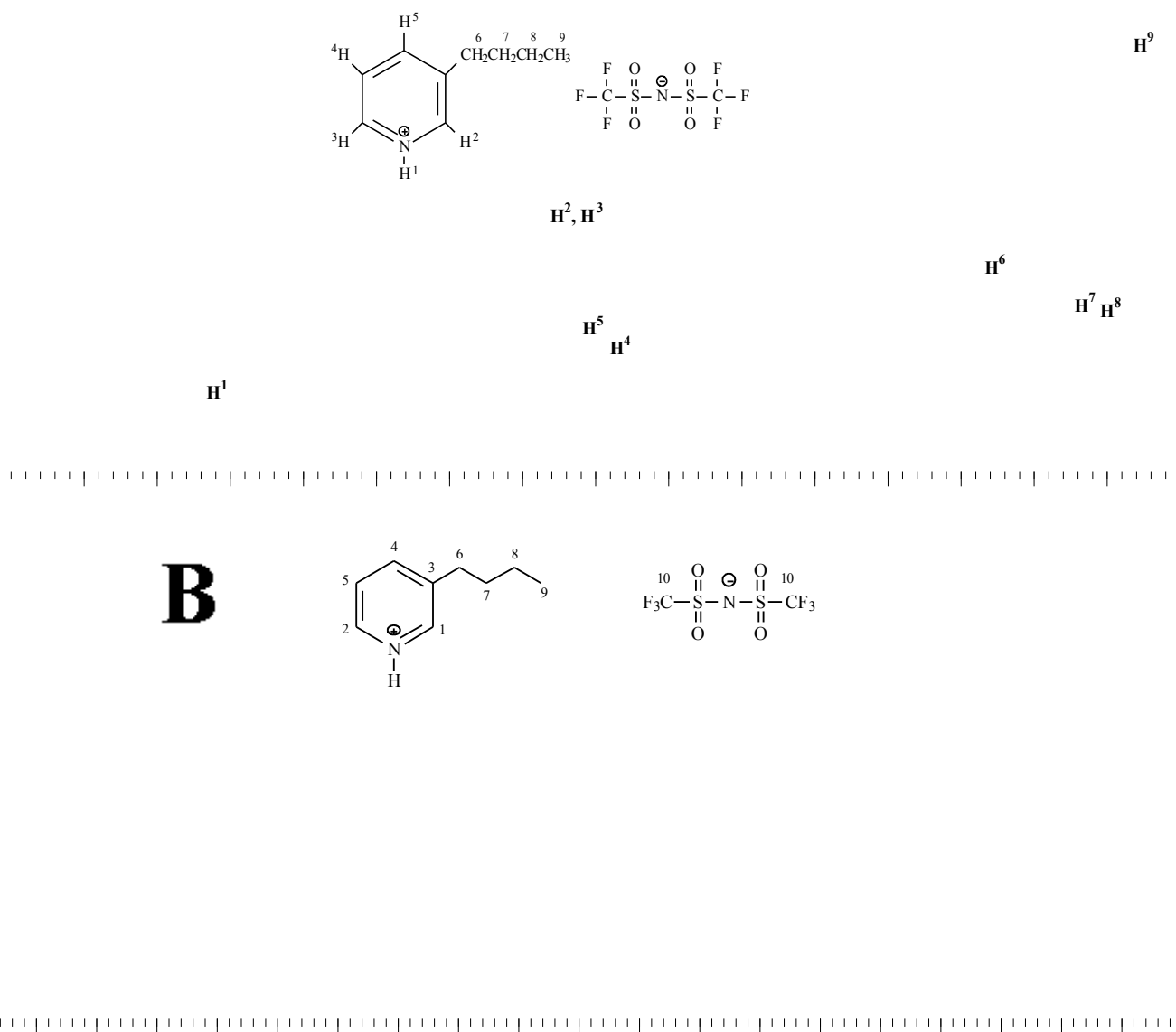


Figura 4.3. Espectros de RMN de $[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$: **A)** ^1H ; **B)** ^{13}C

La Figura 4.4 y la Tabla 4.1 muestran algunas de las propiedades físicas, térmicas y electroquímicas del líquido iónico [3-BuPyr][NTf₂]. Se puede apreciar que este líquido iónico tiene una aceptable estabilidad térmica, y una amplia ventana electroquímica.

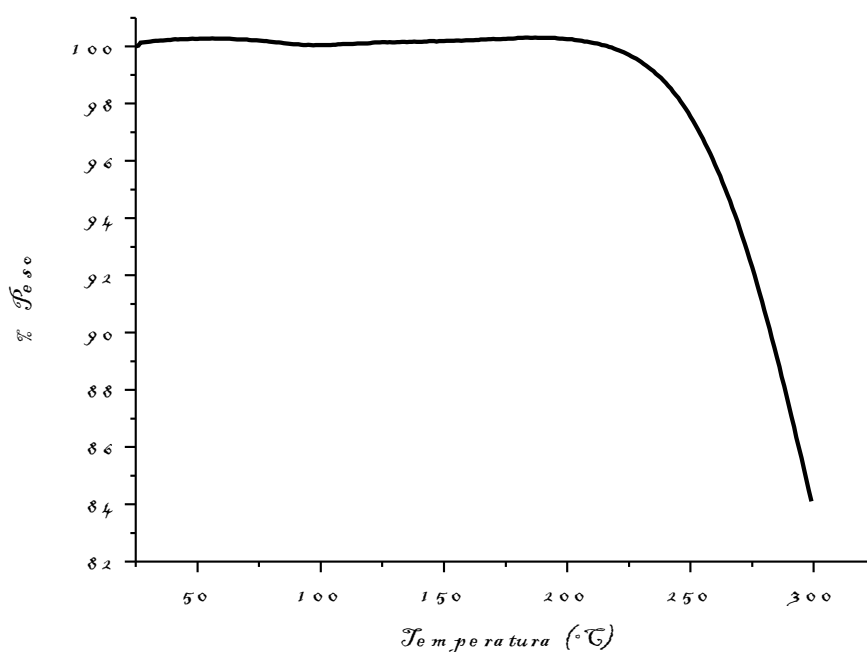


Figura 4.4. Curva TGA obtenida para el IL [3-BuPyr][NTf₂] a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Tabla 4.1. Propiedades fisicoquímicas, térmicas y electroquímicas de [3-BuPyr][NTf₂].

Líquido iónico	δ (gcm ⁻³)	H (mPa s)	T ₅ (°C)	Ventana electroquímica (V vs. Ag 10 mM AgOTf)	
				En GC	En Pt
[3-BuPyr][NTf ₂]	1.44	92.98	263.7	-1.5 a 2.0	-1.3 a 2.2

4.2. Equipos y procedimientos

- ❖ Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda convencional no dividida para tres electrodos a temperatura ambiente. La celda se conectó a un potenciostato BAS 100 B/W (Bioanalytical Systems, Inc. USA), que a su vez estaba conectado a una computadora personal para el almacenamiento de datos. Las técnicas electroquímicas que se usaron fueron: voltamperometría cíclica, cronoamperometría , y depósito/redisolución (“linear sweep stripping voltammetry, LSSV”).
- ❖ Como electrodo de trabajo se usó carbón vítreo (GC) (CH Instruments, Inc.), con un área efectiva de $7.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. Como contra electrodo se utilizó un alambre de platino, y como electrodo de referencia se empleó un electrodo Ag|AgCl (3M KCl) para la fase acuosa y Ag|10mM AgOTf para la fase orgánica.
- ❖ Antes de cada experimento, se hacía pasar $\text{N}_2(\text{g})$ en la solución durante 15 minutos para eliminar la presencia de O_2 , y el electrodo de trabajo se pulía con alúmina LECO de 0.05 micras, se lavaba con agua destilada y acetona, y finalmente se secaba con papel.
- ❖ Los análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) para ^1H y ^{13}C se realizaron en un espectrómetro Varian de 300MHz VNMRS, empleando agua deuterada (D_2O), y dioxano- d_6 - D_2O como referencias externas, respectivamente.
- ❖ El pH de la soluciones se midió con un pHmetro Conductronic pH 20.
- ❖ Los espectros de ATR-FTIR se obtuvieron en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 400 FTIR equipado con el accesorio ATR.
- ❖ El valor de la densidad se obtuvo pesando la masa de una muestra en un recipiente de 1 mL a temperatura ambiente.
- ❖ El análisis termogravimétrico (TGA) se obtuvo en un instrumento Mettler Toledo TGA/SDTA 3510 (de 20 a 300°C) con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se obtuvo la T_5 , que es la temperatura a la cual la muestra pierde el 5% de su masa.

- ❖ Las micrografías por SEM y el análisis EDX se obtuvieron en un microscopio JEOL 5290 SEMLV.
- ❖ La viscosidad se obtuvo a 25°C en un reómetro AR-2000 de esfuerzo controlado usando una configuración de cono y plato ($\phi = 60$ mm, ángulo del cono = 1°).
- ❖ Las soluciones acuosas de cobre y plata se prepararon adicionando los reactivos precursores de estos iones en agua desionizada. Las soluciones de cobre y plata se pusieron en contacto con el IL para comenzar la extracción, la cual se facilitó mediante agitación con N₂. Después de la extracción no se necesitó de centrifugación para separar las fases. Al complejo formado entre los iones plata (I) y el IL después de la extracción se le va denominar Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O. Al complejo formado entre los iones plata (I) y cobre (II) con el IL después de la extracción se le va denominar Ag⁺-Cu²⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Voltamperometría cíclica de Ag(I)

El comportamiento electroquímico de Ag(I) se estudió sobre un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} en tres diferentes soluciones: en solución acuosa, en el IL [3-BuPyr][NTf₂], y la fase orgánica resultante de la extracción de Plata (I) de una fase acuosa con el IL [3-BuPyr][NTf₂]. La Figura 5.1 muestra el voltamperograma típico que se obtuvo para la reducción de 5.0 mM AgOTf en una solución acuosa que contiene 0.1M LiNTf₂ como electrolito soporte. En el barrido catódico del primer ciclo se detectó un pico ancho de reducción (1c) en 0.251 V vs Adg/AgCl (3M NaCl) que corresponde al depósito electroquímico de plata. Al invertir la dirección del barrido, se observa un pico de oxidación en 0.544 V (1a) que corresponde a la re-disolución o "stripping" de la plata depositada en el proceso 1c. A partir del segundo ciclo se puede apreciar que el potencial de deposición de la plata se desplaza a valores más positivos, pico 2c, dando lugar al proceso 2a al invertir la dirección de barrido. Estos procesos se pueden atribuir al depósito-redisolución de plata, 2c y 2a respectivamente, sobre micropartículas de plata que no se disolvieron durante el proceso de oxidación 1a. [49,50].

Las Figuras 5.2 y 5.3 muestran los voltamperogramas para los sistemas electroquímicos AgOTf-[3-BuPyr][NTf₂] y Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O, respectivamente. En ambas figuras se aprecian los picos de reducción (Ic) y oxidación (Ia), asociados al depósito y disolución de plata, que se observaron en el comportamiento redox de AgOTf en la solución acuosa (Figura 5.1). A partir del segundo ciclo se observa el mismo comportamiento que se detectó en la solución acuosa. En todas las voltamperometrías cíclicas que se llevaron a cabo en estos tres sistemas electroquímicos se aprecia un cruce después de invertir la dirección del barrido catódico, que es indicativo de un mecanismo de nucleación y crecimiento.

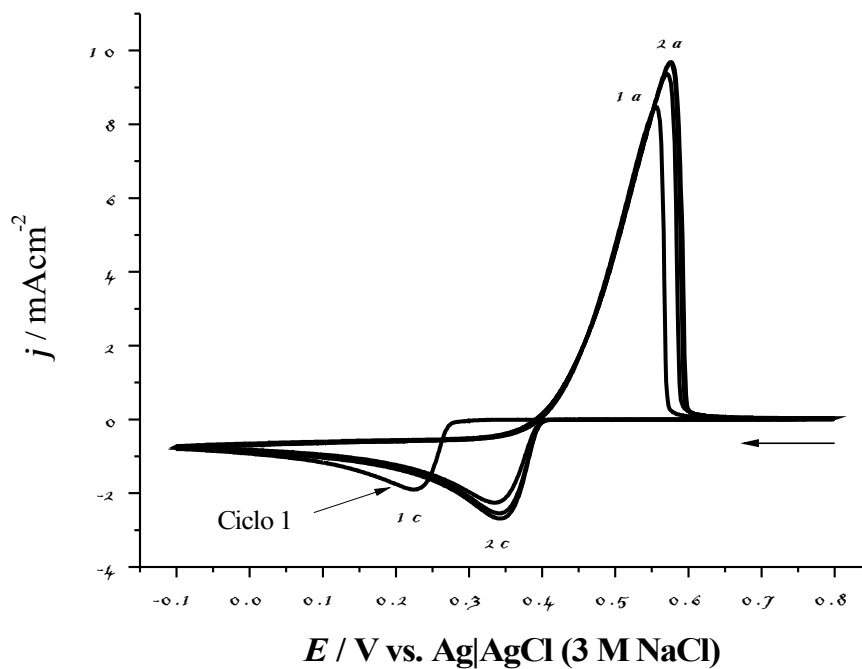


Figura 5.1. Voltamperogramas cíclicos sobre un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} , para una solución acuosa 5.0 mM AgOTf con 0.1M LiNTf₂ como electrolito soporte.

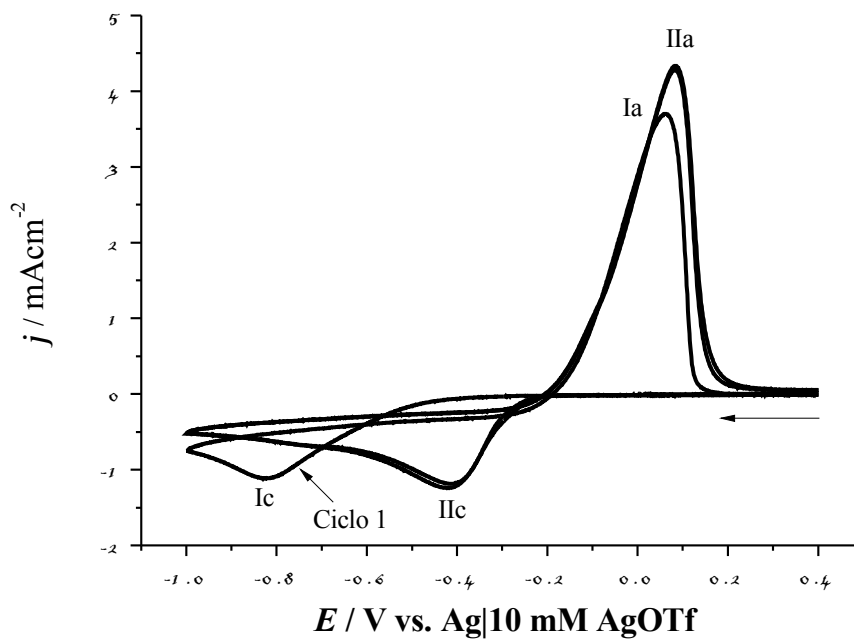


Figura 5.2. Voltamperogramas cíclicos sobre un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} , para 51.8 mM AgOTf en [3-BuPyr][NTf₂].

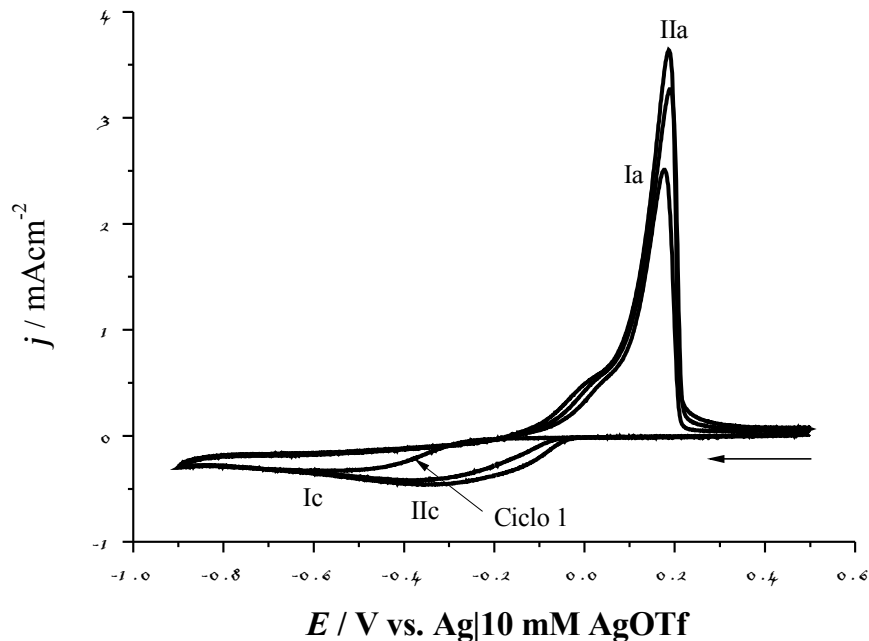


Figura 5.3. Voltamperogramas cíclicos sobre un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1 V s^{-1} , para $20.8 \text{ mM Ag}^+ - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$.

5.2. Cronoamperometría de Ag(I)

Para estudiar el proceso de nucleación y crecimiento del depósito electroquímico de la plata, se realizaron mediciones de cronoamperometría en las mismas soluciones que se usaron para los estudios de voltamperometría cíclica. En estas gráficas se pueden apreciar familias de transitorios de corriente experimentales a diferentes potenciales de depósito de plata. El primer cambio repentino de la corriente que se aprecia en dichas curvas se le atribuye a la carga de la doble capa, después, se observa la respuesta típica de la nucleación y el crecimiento se lleva a cabo. Para los sistemas $\text{Ag}^+ - \text{LiNTf}_2$ (Figura 5.4) y $\text{Ag}^+ - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ (Figura 5.5), la densidad de corriente aumenta con el tiempo y alcanza un valor máximo, j_m , en un tiempo t_m , y luego disminuye lentamente. Las curvas convergen en un valor de corriente constante después de cierto tiempo. Por otro lado, las curvas para el

sistema $\text{Ag}^+ \text{-} [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] \text{-} \text{H}_2\text{O}$ (Figura 5.6) también muestran una corriente máxima, pero las curvas convergen en distintos valores de corriente, dependiendo del potencial aplicado. Todas estas curvas presentan una respuesta típica de nucleación en tres dimensiones (3D) y crecimiento controlado por difusión [51].

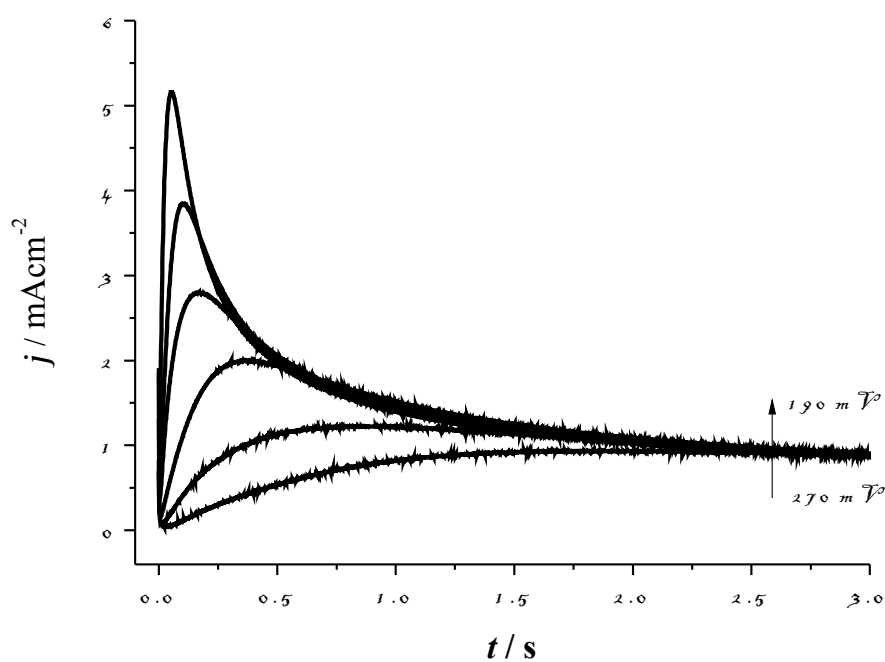


Figura 5.4. Respuestas transitorias de corriente sobre electrodo de GC del sistema 5.0 mM AgOTf en 0.1M LiNTf₂, en solución acuosa.

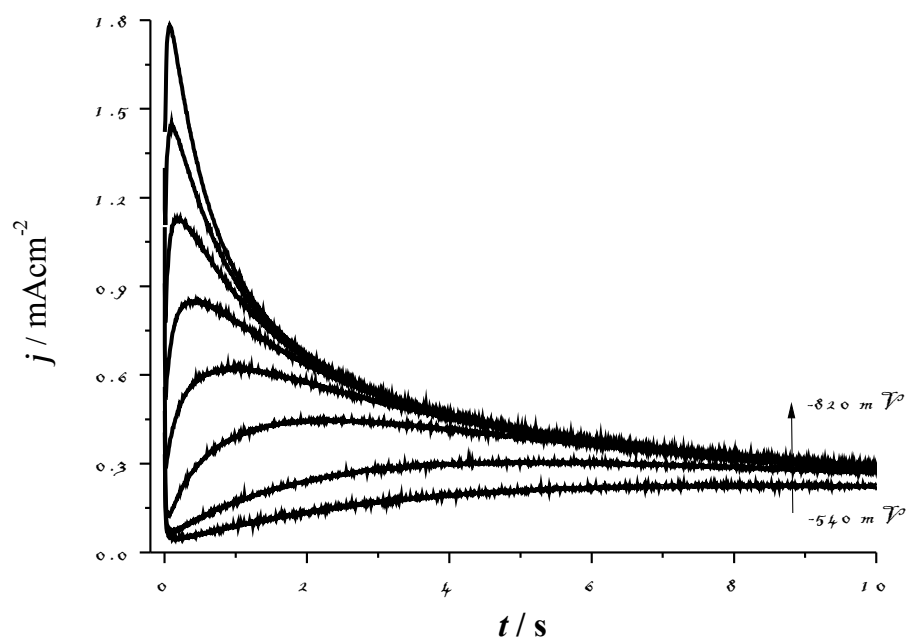


Figura 5.5. Respuestas transitorias de corriente sobre electrodo de GC del sistema 51.8 mM AgOTf en [3-BuPyr][NTf₂].

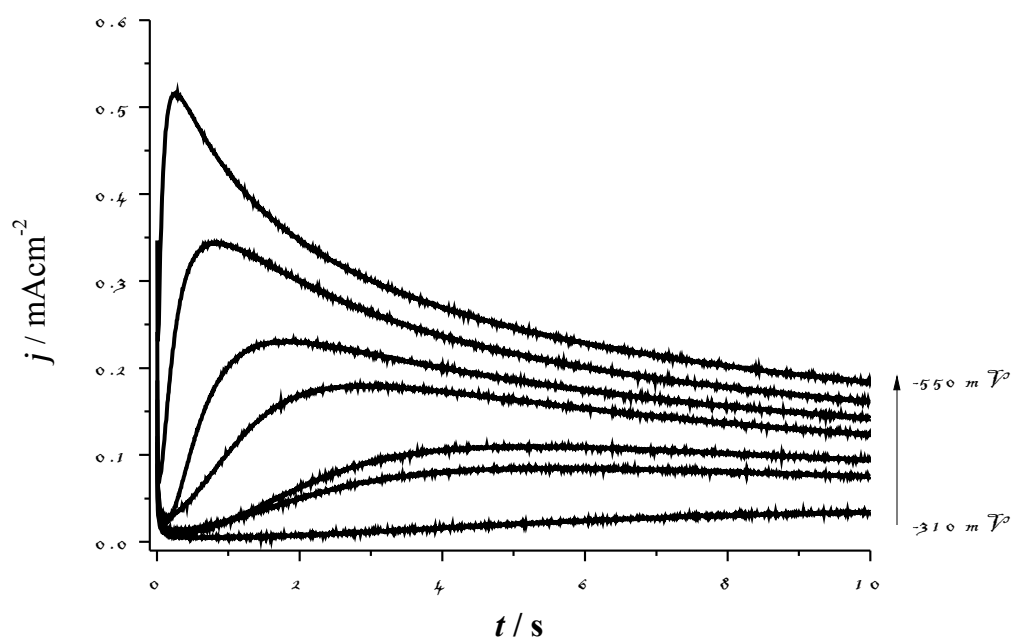


Figura 5.6. Respuestas transitorias de corriente sobre un electrodo de GC del sistema 20.8 mM Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O.

Como la parte decreciente de los transitorios obedece la ecuación de Cottrell (21), se estimaron los coeficientes de difusión para plata (I) en LiNTf₂ y [3-BuPyr][NTf₂].

$$j(t) = nFD^{1/2}C / (\pi^{1/2}t^{1/2}) \quad (21)$$

donde $j(t)$ es la densidad de corriente, n es el número de electrones involucrados, F es la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión, C es la concentración de especies en el seno de la disolución, y t es el tiempo. Los valores de D que se obtuvieron con la Ec. (21) para AgOTf en [3-BuPyr][NTf₂] y en la solución acuosa de LiNTf₂ fueron 1.0×10^{-7} y $3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. El valor que se obtuvo para AgOTf en [3-BuPyr][NTf₂] es más bajo con respecto al de la solución acuosa porque el IL es más viscoso.

5.3. Mecanismo de nucleación

Se han desarrollado diferentes modelos para describir los mecanismos de nucleación y crecimiento. Los modelos que se usan con mayor frecuencia para el depósito electroquímico de metales son los de nucleación en 2D y 3D y crecimiento controlado por difusión de las especies electroactivas. Hay dos casos límites por el cual la nucleación puede ocurrir. Una de ellas es la nucleación instantánea en donde todos los núcleos se crean inmediatamente y su número se mantiene constante durante el proceso de crecimiento. Por otra parte, está la nucleación progresiva, que se puede dar en un número infinito de sitios de nucleación, donde nuevos núcleos se forman continuamente durante todo el proceso del depósito. En este estudio, los transitorios adimensionales corriente-tiempo que se obtuvieron con los datos experimentales se compararon con los transitorios adimensionales que se obtuvieron teóricamente con las ecuaciones para la nucleación progresiva e instantánea con crecimiento en 2D (Figura 5.7) y 3D (Figuras 5.8-5.10).

En la Figura 5.7 se muestran los transitorios de corriente adimensionales que se obtuvieron para el depósito de plata en una solución acuosa de LiNTf_2 , junto con las curvas teóricas para la nucleación instantánea y progresiva calculadas con las Ecuaciones (8) y (9). Como se puede apreciar, todas las curvas experimentales se salen del dominio de crecimiento en 2-D. Resultados similares se obtuvieron para el depósito de plata en $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ y $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]\text{-H}_2\text{O}$. Como las curvas experimentales no se ajustaron a este modelo, se probó el modelo para la nucleación instantánea y progresiva con crecimiento en 3D (Figuras 5.8-5.10).

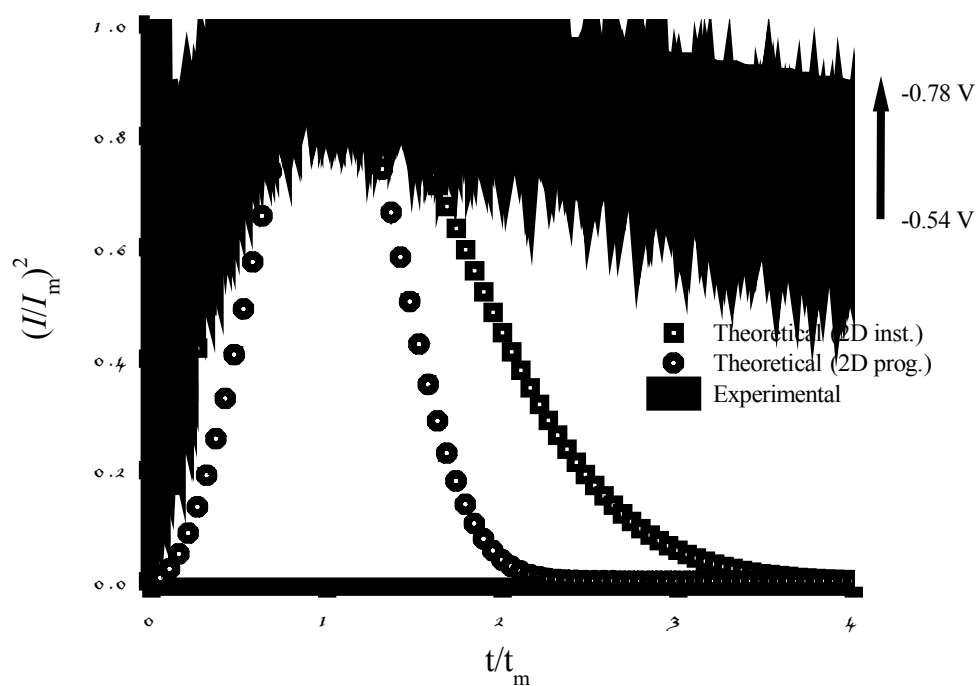


Figura 5.7. Comparación de los valores teóricos de los transientes de corriente adimensionales $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m para la nucleación instantánea ($\square$) y progresiva ($\circ$) calculadas con las ecuaciones (8) y (9), respecto a los valores experimentales obtenidos de la Figura 5.4.

En las Figuras 5.8, 5.9 y 5.10 se muestran, respectivamente, los transitorios de corriente adimensionales que se obtuvieron para el depósito de plata en los medios LiNTf_2 , $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ y $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]\text{-H}_2\text{O}$, junto con las curvas teóricas para la nucleación instantánea y progresiva calculadas con las Ecuaciones (12) y (13). Para el depósito de plata en la solución acuosa con LiNTf_2 (Figura 5.8), se puede observar que los transitorios experimentales adimensionales se encuentran en el intervalo delimitado por las curvas de nucleación instantánea y progresiva hasta t_{max} . Después de la corriente máxima, las curvas experimentales obtenidas para bajos potenciales de depósito parecen ajustarse a las curvas teóricas para la nucleación instantánea. A medida que el potencial de depósito se fija en valores más negativos, la naturaleza del mecanismo parece cambiar hacia la nucleación progresiva. Sin embargo, este caso parece apegarse más a una nucleación instantánea con crecimiento controlado por la cinética y la difusión [28,52].

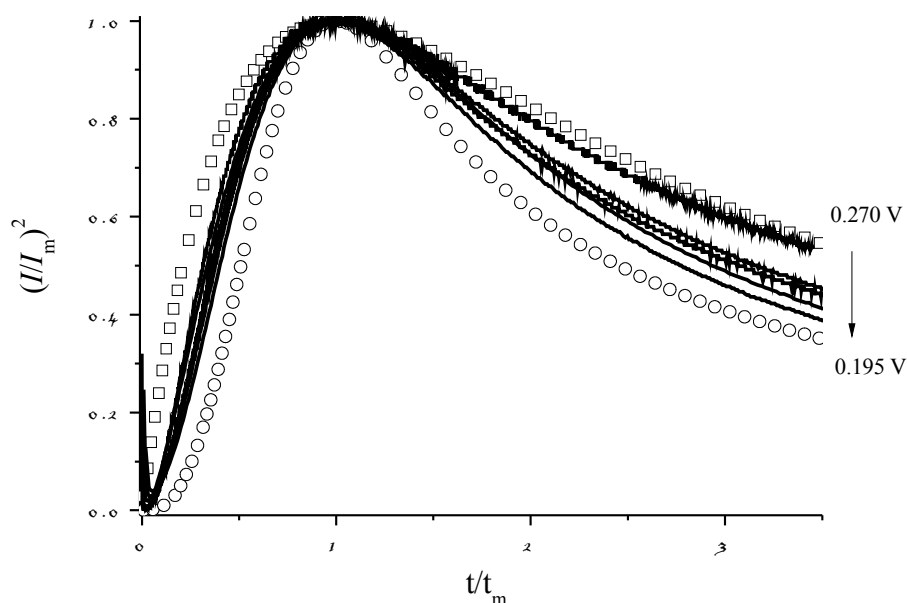


Figura 5.8. Comparación de los valores teóricos de los transientes de corriente adimensionales $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m para la nucleación instantánea ($\square$) y progresiva ($\circ$) calculadas con las ecuaciones (12) y (13), respecto a los valores experimentales obtenidos de la Figura 5.4.

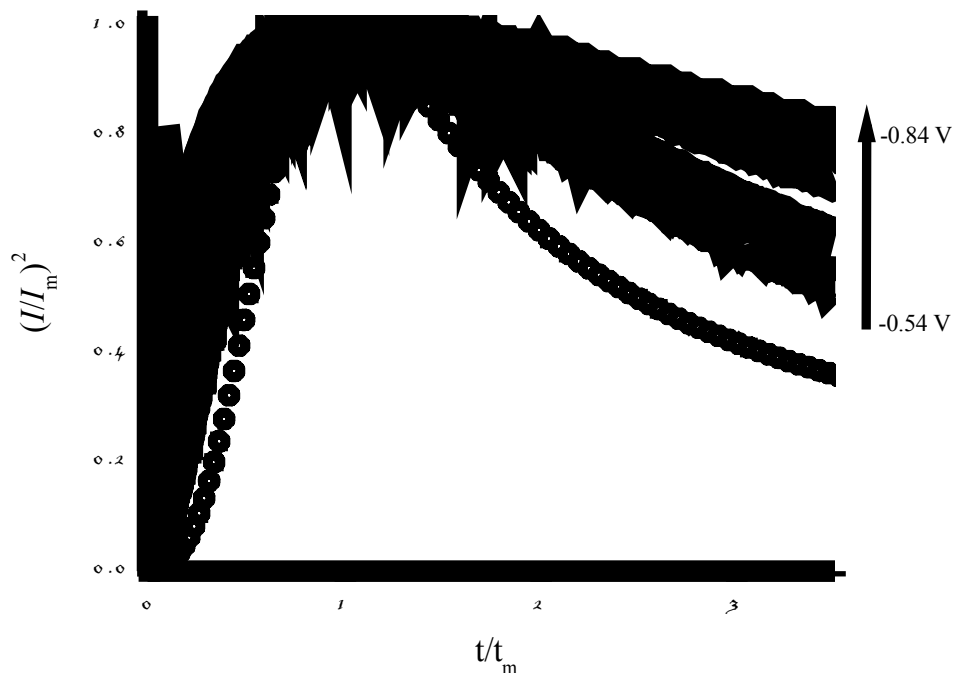


Figura 5.9. Comparación de los valores teóricos de los transientes de corriente adimensionales $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m para la nucleación instantánea ($\square$) y progresiva ($\circ$) calculadas con las ecuaciones (12) y (13), respecto a los valores experimentales obtenidos de la Figura 5.5.

Para el caso de los transitorios adimensionales que se obtuvieron para el depósito de plata en [3-BuPyr][NTf₂] (Figura 5.9), las curvas experimentales se ajustan muy bien a las curvas teóricas obtenidas para la nucleación instantánea con crecimiento controlado por difusión hasta t_{max} . Después de t_{max} , las curvas experimentales se salen del dominio de crecimiento en 3D. Para el sistema [3-BuPyr]-[NTf₂]-H₂O (Figura 5.10), donde hay una cantidad considerable de agua en el líquido iónico, la naturaleza del mecanismo depende del potencial de depósito. A bajos potenciales, los transitorios experimentales adimensionales se ajustan a las curvas teóricas para la nucleación progresiva. Sin embargo, a medida que el potencial de depósito se fija en valores más negativos, el mecanismo de nucleación-crecimiento tiende a ser instantáneo. A altos potenciales de depósito y tiempos mayores a

t_{max} , las curvas se salen del dominio de crecimiento 3D. Estos resultados sugieren que el agua presente en el líquido iónico altera el mecanismo de nucleación de la plata. En estudios previos, Basile y colaboradores [35] encontraron que el mecanismo de nucleación-crecimiento de plata en [bmPyr][NTf₂] cambia de instantáneo a progresivo cuando este líquido iónico contiene agua, y que estas diferencias en el mecanismo de crecimiento impactan de manera significativa la morfología del electrodepósito resultante.

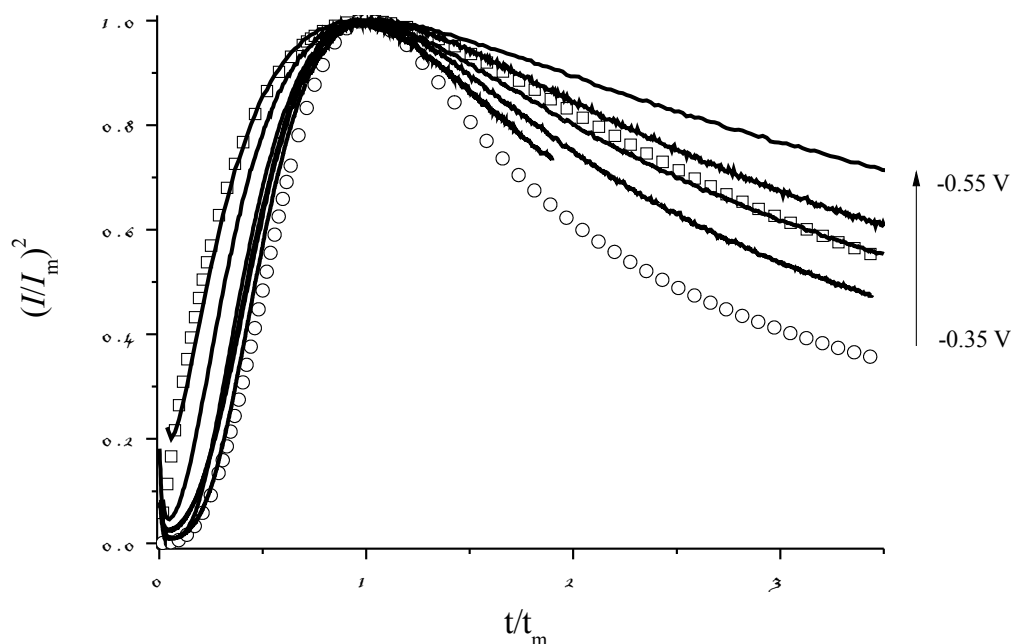


Figura 5.10. Comparación de los valores teóricos de los transientes de corriente adimensionales $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m para la nucleación instantánea ($\square$) y progresiva ($\circ$) calculadas con las ecuaciones (12) y (13), respecto a los valores experimentales obtenidos de la Figura 5.6.

Como los datos experimentales $[(I/I_m)^2 \text{ vs } t/t_m]$ que se muestran en las Figuras 5.8-5.10 no se ajustan totalmente ni a la nucleación progresiva ni a la nucleación instantánea, y caen dentro de la región delimitada por estas nucleaciones, los parámetros cinéticos de la electrodeposición no pueden obtenerse mediante las gráficas no dimensionales $[(I/I_m)^2 \text{ vs } t/t_m]$.

t/t_m] porque el mecanismo de nucleación cambia con el sobrepotencial aplicado. Por lo tanto, los datos experimentales se ajustaron a la Ec. 14 resolviendo las Ecs. 15-17. La Ec. 14 es válida para ambos tipos de nucleación, instantánea y progresiva, y no requiere de la clasificación del mecanismo de nucleación para su uso. Los parámetros cinéticos D , A , y N_0 , de la electrodeposición de plata en función del potencial aplicado en las soluciones de AgOTf en LiNTf₂, AgOTf en [3-BuPyr][NTf₂] y Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O, se obtuvieron con las Ecuaciones 18, 19 y 20, y los resultados se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Características de los transientes de corriente-tiempo para diferentes potenciales de depósito de plata en electrodos de carbón vítreo y valores calculados de coeficiente de difusión (D), densidad de número de sitios activos (N_0), y rapidez de nucleación (A) para la nucleación 3D.

E_{dep} (mV)	t_m (s)	j_m (mA cm ⁻²)	D (cm ² s)	N_0 (cm ⁻²)	A (s ⁻¹)
5.0 mM AgOTf in 0.1M LiNTf₂					
270	1.89	0.93	3.5×10^{-5}	0.1×10^6	4.0
255	0.87	1.22	3.1×10^{-5}	0.3×10^6	16.8
240	0.37	1.99	3.2×10^{-5}	1.0×10^6	16.4
225	0.17	2.79	3.0×10^{-5}	2.1×10^6	48.7
210	0.10	3.84	2.9×10^{-5}	6.4×10^6	23.6
195	0.05	5.15	2.9×10^{-5}	9.1×10^6	80.3
51.8 mM AgOTf in [3-BuPyr][NTf₂]					
-540	5.20	0.30	9.1×10^{-8}	4.1×10^6	1.8
-590	2.30	0.44	1.1×10^{-7}	4.6×10^6	5.1
-640	0.99	0.62	1.0×10^{-7}	1.1×10^7	11.9
20.8 mM Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O					
-350	5.75	0.08	0.57×10^{-7}	1.4×10^7	2.5
-370	5.26	0.10	0.69×10^{-7}	3.6×10^7	0.26
-430	2.94	0.17	1.1×10^{-7}	2.0×10^7	1.2
-470	1.85	0.23	1.5×10^{-7}	1.7×10^7	3.5

Para los casos en donde el depósito se realizó en la solución acuosa con LiNTf₂ y en el IL [3-BuPyr][NTf₂], los valores de N_0 y A se incrementan cuando el potencial se vuelve más negativo. Estos resultados están en concordancia con la teoría de nucleación 3D con crecimiento controlado por difusión [53,54]. Los valores del coeficiente de difusión para la plata (I) en LiNTf₂ y [3-BuPyr][NTf₂], en sus respectivos intervalos de potencial (Tabla

5.1), son muy cercanos a los valores que se obtuvieron con la ecuación de Cottrell (Ecuación 21), $3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para plata (I) en LiNTf_2 y $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para plata (I) en $[\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2]$. Por el contrario, cuando el electrodeposición se lleva a cabo en el sistema $\text{Ag}^+ - [\text{3-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$, los valores de N_0 y A varían caóticamente al imponer potenciales más negativos en el electrodo. Para este caso el coeficiente de difusión se ve afectado por dos factores, la viscosidad del sistema, que disminuye de 92.98 a 52.0 mPa s, y probablemente por la interacción $\text{Ag}^+ - \text{IL}$ dentro del complejo formado.

5.4 Voltamperometría cíclica de Cu(II)-Ag(I) en solución acuosa

Antes de estudiar el comportamiento electroquímico de la mezcla Cu(II)-Ag(I), se llevó a cabo el estudio de la solución acuosa 1.0 mM $\text{Cu}^{2+} - 0.1 \text{ M LiNTf}_2$ mediante la técnica de voltamperometría cíclica. La Figura 5.11 muestra los voltamperogramas cíclicos que se obtuvieron en un electrodo de GC a diferentes potenciales de inversión (E_λ), con una velocidad de 0.1 Vs^{-1} . En el voltamperograma que se muestra en la Figura 5.11-A, se aprecian dos picos de reducción (1c y 2c) cuando el barrido se realiza del potencial de corriente nula hacia potenciales más negativos. El primer pico (1c) que se observa en 0.0 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl} (3\text{M NaCl})$ se le puede atribuir a la reducción de Cu(II) a Cu(I), mientras que el segundo pico (2c) en -0.3V , se le puede asignar al depósito de cobre metálico a partir de la reducción de Cu(I). Al invertir la dirección de barrido en -0.6V hacia potenciales más positivos, sólo se aprecia un pico de oxidación (2a) en 0.07 V. La forma de este pico es característica de los procesos de redisolución de depósito de metales, por lo que se le puede atribuir a la oxidación del cobre metálico depositado en el proceso 2c.

Debido a que la oxidación de Cu(I) a Cu(II) no se aprecia en el voltamperograma A, se llevó a cabo un segundo experimento en donde el potencial de inversión (E_λ) se fijó en –

0.1V (Figura 5.11-B). El pico de oxidación (1a) que se observa en 0.09 V al invertir la dirección de barrido hacia potenciales más positivos corresponde a la oxidación de Cu(I) a Cu(II). Ahora que ya se conoce el comportamiento electroquímico de plata(I) (Figura 5.1) y cobre(II) (Figura 5.11) se procedió a estudiar el comportamiento de la mezcla de estos iones metálicos.

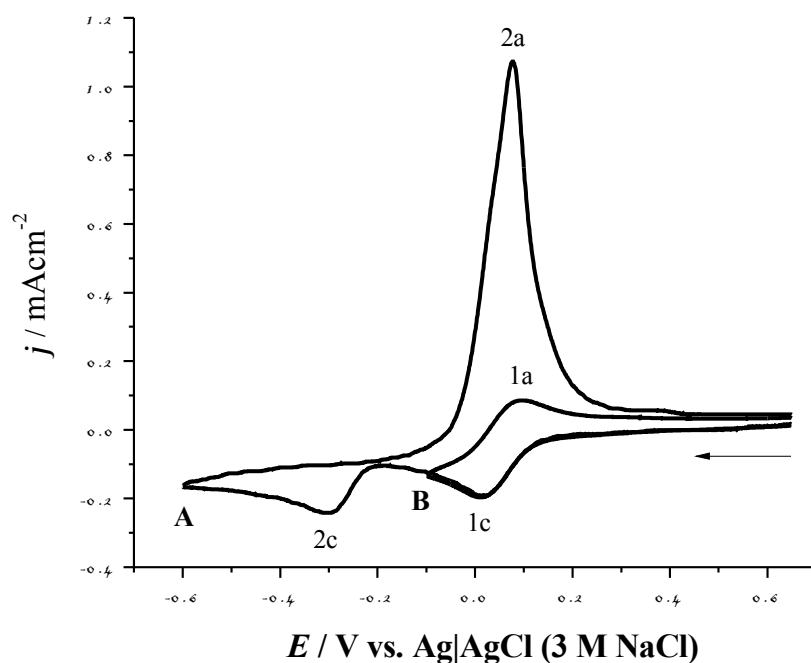


Figura 5.11. Voltamperogramas cíclicos de una solución acuosa 1.0 mM Cu^{2+} –0.1 M LiNTf₂ sobre un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1 Vs⁻¹ a diferentes potenciales de inversión, E_{λ} : **A)** -0.6 V; **B)** -0.1 V.

En la Figura 5.12 se muestran los voltamperogramas cíclicos que se obtuvieron en un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1 Vs⁻¹ para una solución equimolar acuosa (5.0 mM) Ag^{+} – Cu^{2+} a diferentes potenciales de inversión (E_{λ}). El voltamperograma en donde el potencial de inversión se fija en –0.6V (Figura 5.12-a) muestra 3 procesos de reducción (1c', 1c y 2c) cuando el barrido de potencial se lleva del potencial de corriente

nula hacia potenciales más negativos. El pico de reducción 1c' en 0.2 V se le puede atribuir al depósito de plata metálica a partir de la reducción de plata (I). Este proceso de reducción se aprecia mejor en el voltamperograma 5.12-e, el cual es muy parecido al que se obtuvo en la Figura 5.1. El siguiente pico de reducción 1c en 0.0 V se puede asignar a la reducción de cobre(II) a cobre(I) sobre el electrodo de GC y/o sobre la plata que se depositó en el proceso 1c'. El último proceso de reducción 2c en -0.165 V se puede atribuir al depósito de cobre metálico sobre el electrodo de GC y/o sobre la plata que se depositó en el proceso 1c', o al co-depósito cobre-plata.

Al invertir el barrido de potencial hacia potenciales más positivos se observan cuatro procesos de oxidación (2a, 1a, 1a' y 3a). Los procesos (2a) y (1a) se pueden asignar, respectivamente, a la oxidación de cobre metálico a cobre (I) y de cobre (I) a cobre (II). El pico de oxidación 1a' corresponde a la redisolución de plata metálica. La aparición de un nuevo pico de oxidación (3a), aunado a la disminución drástica de la intensidad de corriente del proceso de redisolución de cobre metálico (2a), comparada con la intensidad de corriente que se obtiene para el electrodeposición de cobre bajo las mismas condiciones, pero en ausencia de plata(I), sugieren la formación de una aleación cobre-plata.

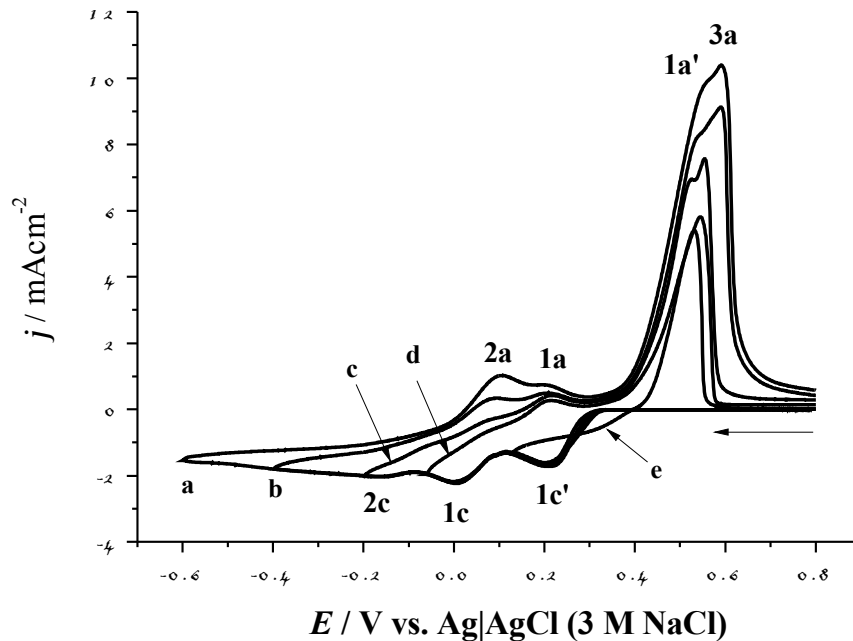


Figura 5.12 Voltamperogramas cíclicos sobre un electrodo de GC para una solución acuosa 5.0 mM Ag^+ –5.0 mM Cu^{2+} –0.1M LiNTf_2 a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} a diferentes potenciales de inversión, E_λ : **a)** -0.6 V ; **b)** -0.4 V ; **c)** -0.2 V ; **d)** -0.06 V ; **e)** 0.13 V .

Para estudiar electroquímicamente la posible formación de la aleación plata-cobre se usó la técnica de redisolución del depósito formado (LSSV), la cual consiste en aplicar potenciales constantes de reducción durante un tiempo determinado para concentrar las especies depositadas. Inmediatamente después se realiza una voltamperometría lineal en sentido positivo, para re-disolver el depósito formado y analizar las cargas asociadas a los picos de oxidación. Al realizar este procedimiento a diferentes potenciales de reducción se puede obtener una relación entre las cargas de los picos de oxidación con respecto a los potenciales aplicados [55].

La Figura 5.13-A muestra los voltamperogramas lineales que se obtuvieron en un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} , para una solución acuosa 5.0 mM

AgOTf, inmediatamente después de haber aplicado diferentes pulsos de reducción durante 30 segundos. Los potenciales para depositar la plata se seleccionaron de acuerdo al voltamperograma de la Figura 5.1. En la Figura 5.13-B se muestran los valores calculados de las cargas asociadas a los picos de oxidación de la Figura 5.13-A. Como se esperaba, la relación entre la carga y el potencial de deposición exhibe un comportamiento lineal y tiene una pendiente de $-23.57 \text{ mCcm}^{-2}\text{V}^{-1}$.

El mismo procedimiento se le aplicó a una solución acuosa equimolar $5.0 \text{ mM Ag}^+ - \text{Cu}^{2+}$ (Figura 5.14). A diferencia del resultado que se obtuvo con la solución acuosa de plata (I) (Figura 5.13), en este caso se aprecian tres zonas que se pueden ajustar linealmente. En la primera zona, que se encuentra delimitada por 320 y 30 mV, se obtiene una pendiente de $-23.52 \text{ mCcm}^{-2}\text{V}^{-1}$. Este valor es prácticamente el mismo que se obtuvo en la Figura 5.13-B, y por lo tanto esta zona se puede asociar al depósito selectivo de plata. En la segunda zona, que comprende el intervalo de 30 a -270 mV , se observa un aumento de la pendiente ($-122.2 \text{ mCcm}^{-2}\text{V}^{-1}$). Este cambio indica que el proceso de reducción es diferente, y que la especies reducidas se encuentran depositadas sobre la superficie del electrodo. Por lo tanto, es muy posible que se esté presentando una aleación de Ag-Cu. Cuando se aplican potenciales de reducción más negativos que -270 mV , se presenta otro cambio de pendiente ($-12.82 \text{ mCcm}^{-2}\text{V}^{-1}$), lo que significa que la estequiometría del co-depósito formado está cambiando.

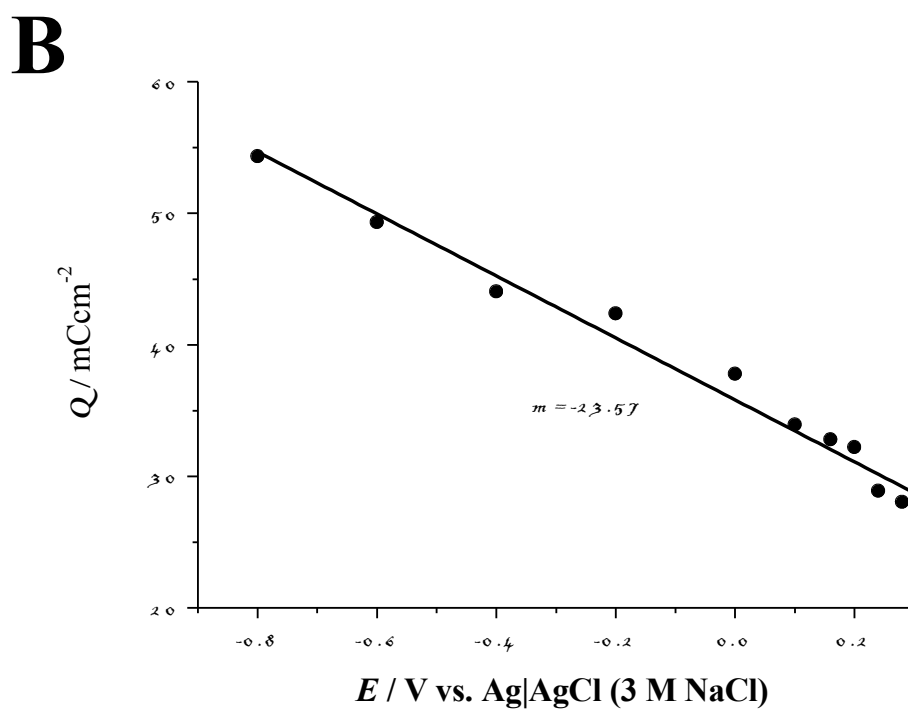
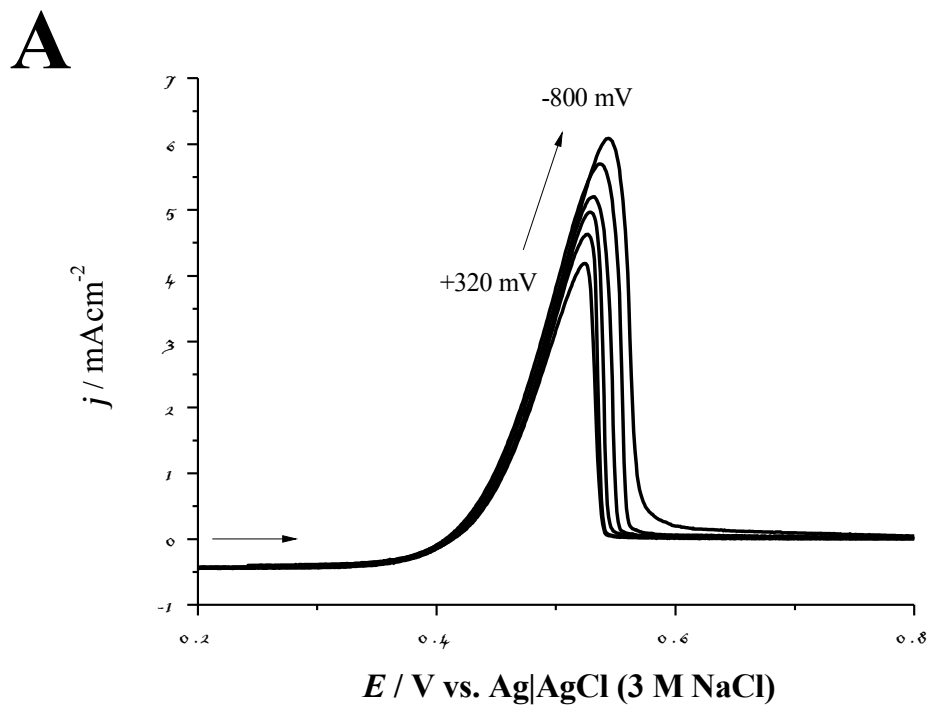


Figura 5.13. A) Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo, con una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} , sobre un electrodo de GC, en una solución 5.0 mM AgOTf , inmediatamente después de haber aplicado un pulso constante de reducción (mV), durante 30 segundos: a) 320, b) 240, c) 160, d) 0, e) -400, f) -800. **B)** Cambio de las cargas asociadas a los picos de oxidación mostrados en A).

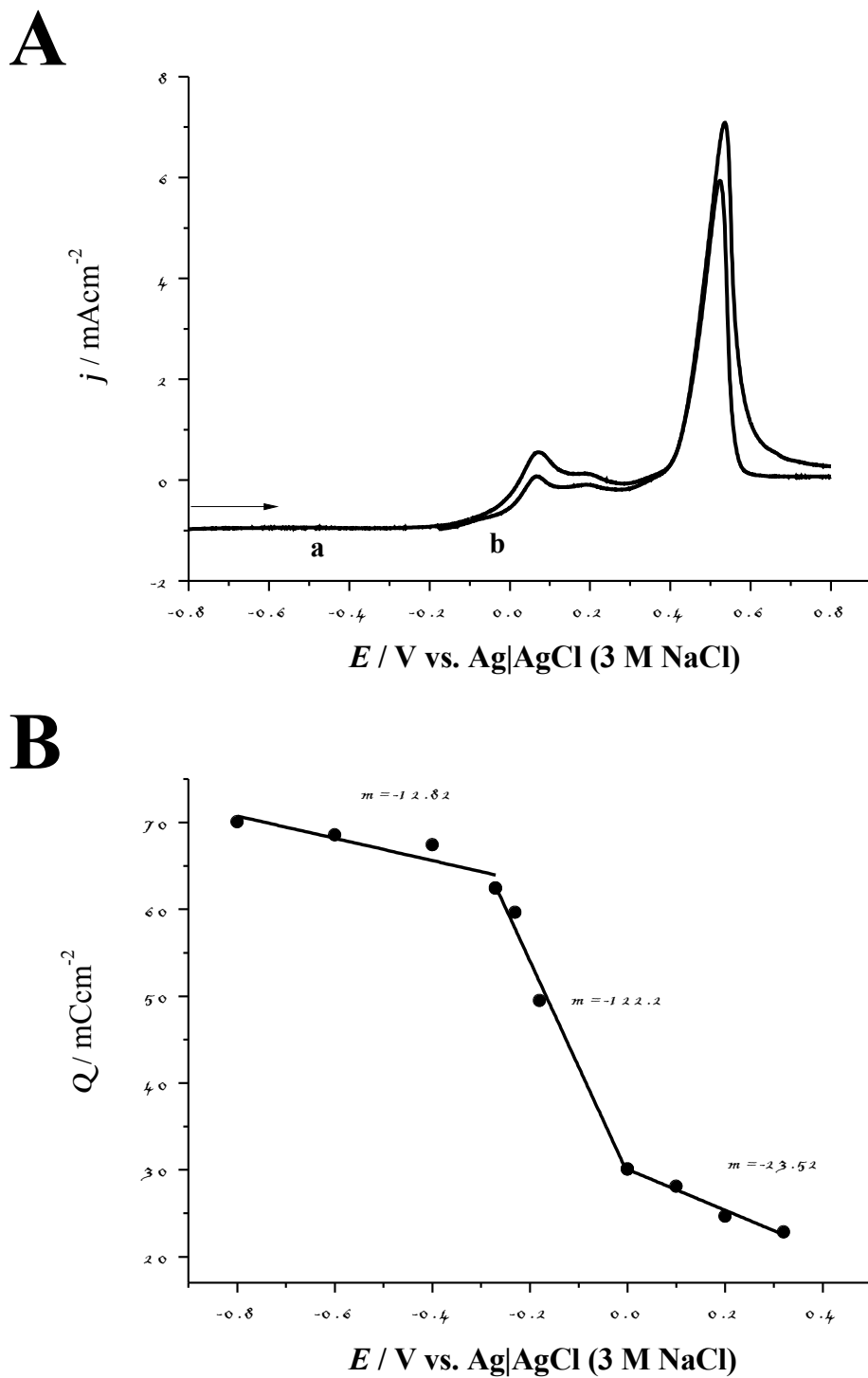


Figura 5.14. A) Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo, con una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} , sobre un electrodo de GC, en una solución equimolar $5.0 \text{ mM Ag}^+ \text{-Cu}^{2+}$, inmediatamente después de haber aplicado un pulso constante de reducción (V), durante 30 segundos: a) -0.8 , b) -0.16 . B) Cambio de las cargas asociadas a los picos de oxidación que se obtuvieron en los experimentos de A).

Para comprobar la formación de una aleación plata-cobre durante el electrodeposición se llevaron a cabo dos series de experimentos adicionales. La primera serie de pruebas consistió en electrodepositar, plata, cobre, y plata-cobre, sobre un electrodo de GC, haciendo un barrido de potencial de 0.9V a -0.6V a una velocidad de 10mVs^{-1} , (en tres experimentos separados). La plata y el cobre se depositaron, de soluciones acuosas 5.0mM Ag^+ y 5.0 mM Cu^{2+} , respectivamente. El co-depósito de plata-cobre se obtuvo depositando primero la plata a partir de una solución acuosa 5.0mM Ag^+ , y posteriormente, sobre este electrodo se depositó cobre a partir de una solución acuosa 5.0 mM Cu^{2+} . Los electrodos se lavaron con acetona y se secaron con N_2 antes de realizar el “stripping”. Los voltamperogramas que se obtuvieron con estos electrodos en una solución 0.1M de LiNTf_2 se muestran en la Figura 5.15A. En los voltamperogramas (b) y (c) se aprecia que los picos de oxidación que corresponden a la disolución de cobre metálico (1a), se superponen muy bien. Este resultado es congruente porque el cobre no está formando una aleación con la plata en el experimento #3, sólo se está formando una capa bi-metálica del tipo “core-shell”.

La segunda serie de experimentos arrojó resultados muy diferentes ya que se co-depositaron simultáneamente ambos metales sobre un electrodo de GC, en lugar de hacerlo por separado, a partir de una solución acuosa equimolar 20 mM Ag^+ - Cu^{2+} . Se aprecia que la intensidad de corriente (Figura 5.15B) del pico de oxidación (1a), correspondiente a la disolución de cobre que se depositó sobre el electrodo a partir de una solución acuosa 20 mM Cu^{2+} (Figura 5.15B-b) disminuye drásticamente cuando hay co-deposición de plata (Figura 5.15B-c). Este resultado y el hecho de que el área del pico 3a sea notablemente mayor que la del pico 2a, que corresponde a la disolución de plata, permite asegurar que se está formando una nueva fase, la cual corresponde a la aleación plata-cobre.

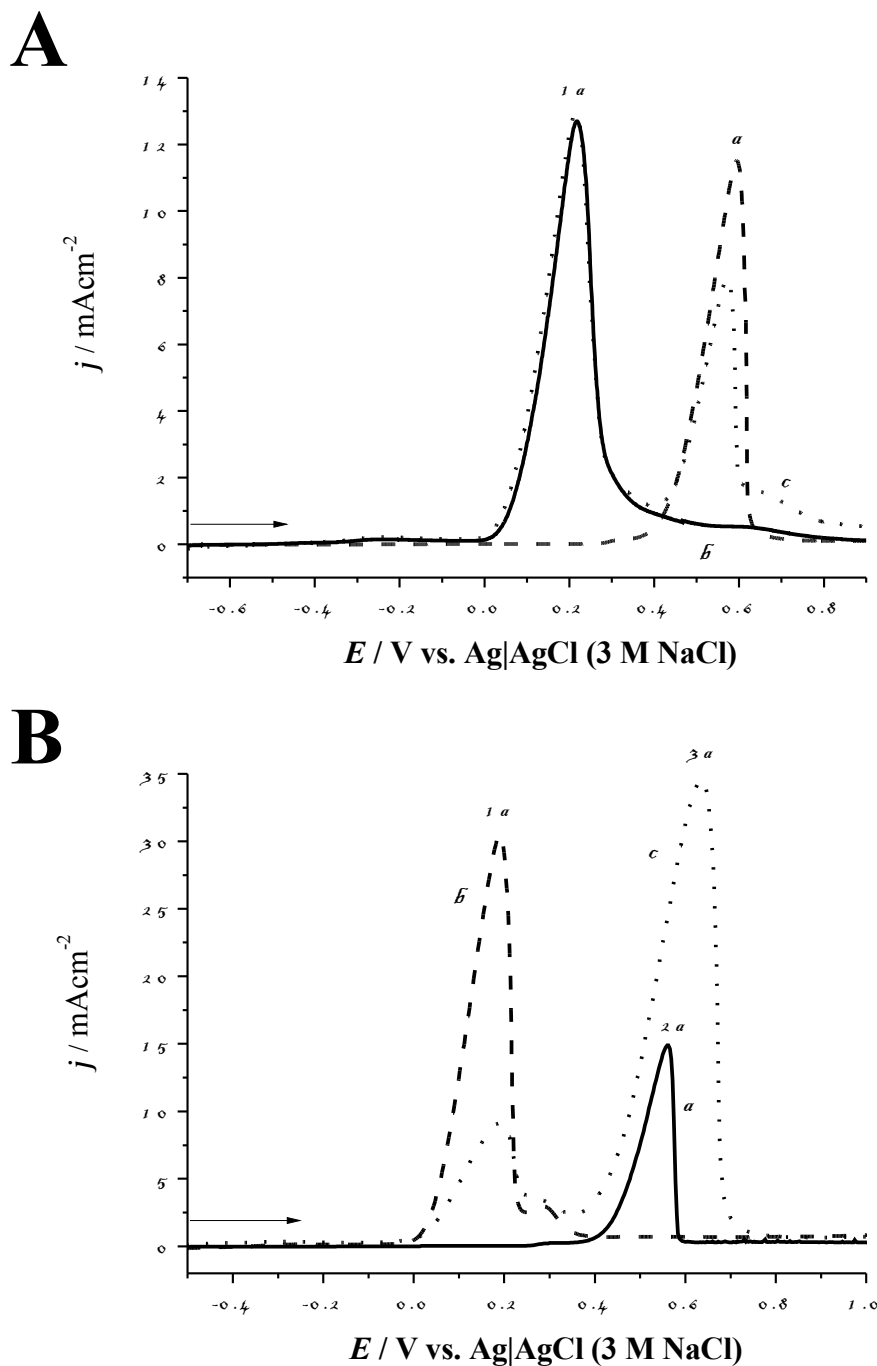


Figura 5.15. Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo con $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, sobre un electrodo modificado de GC, en una solución acuosa 0.1M LiNTf₂. Previo a obtener el voltamperograma, se depositó sobre el electrodo Ag, Cu o Ag–Cu mediante un barrido de potencial de 0.9 V a –0.6 V en una solución: **A)** (a) 5.0 mM Ag⁺ (b) 5.0 mM Cu²⁺, (c) primero en 5.0 mM Ag⁺, y después en 5.0 mM Cu²⁺. **B)** (a) 20.0 mM Ag⁺ (b) 20.0 mM Cu²⁺, (c) mezcla de 20.0 mM Ag⁺ y 20.0 mM Cu²⁺.

5.5 Voltamperometría cíclica de la fase extraída $\text{Ag}^+ \text{-Cu}^{2+}$ -[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O

Ya que se estudió el comportamiento electroquímico de $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ en una solución acuosa, se llevó a cabo su estudio en el IL [3-BuPyr][NTf₂]. Para obtener las muestras, se llevaron a cabo extracciones de Cu^{2+} y $\text{Ag}^+ \text{-Cu}^{2+}$ de soluciones acuosas con el IL. Después de la extracción, la fase orgánica se separó de la fase acuosa para su estudio. La Figura 5.16 muestra el voltamperograma cíclico que se obtuvo en un electrodo de GC a 0.1 Vs^{-1} para el sistema Cu^{2+} -IL-H₂O después de la extracción de 20 mM Cu^{2+} de una solución acuosa con 300 μL de IL. En trabajos anteriores [24,25], este sistema se estudió a detalle y los resultados mostraron que el pico Ic corresponde a la reducción de Cu^{2+} -IL-H₂O a Cu^+ -IL-H₂O, y el pico IIc se debe al depósito de cobre a partir de Cu^+ -IL-H₂O. Por otra parte, el comportamiento de la fase extraída Ag^+ -IL ya se mostró en la Figura 5.3.

Para preparar el sistema $\text{Ag}^+ \text{-Cu}^{2+}$ -IL se mezclaron 300 μL de IL con 4.0 mL de una solución acuosa que contenía una mezcla equimolar 20mM $\text{Ag}^+ \text{-Cu}^{2+}$. La Figura 5.17 muestra la voltamperometría cíclica que se obtuvo en un electrodo de GC a 0.1 Vs^{-1} para la fase orgánica de esta extracción. Durante el barrido catódico (hacia potenciales más negativos) se observaron dos procesos de reducción, Ic y IIc, localizados en -0.5 V y -1.4 V vs. $\text{Ag}|10\text{mM AgOTf}$, respectivamente. Debido a que el proceso de reducción de Ag^+ -IL-H₂O a plata metálica (Figura 5.3) se traslapa con el proceso de reducción del complejo Cu^{2+} -IL-H₂O a Cu^+ -IL-H₂O (Figura 5.17), es difícil determinar a que proceso corresponde la señal Ic. Es muy probable que el pico de reducción IIc corresponda al depósito y co-depósito electroquímico de plata, cobre y plata-cobre. Los dos picos de oxidación, IIa en 0.0 V , y Ia en 0.34 V , que se detectan al invertir la dirección del barrido hacia potenciales más positivos, tampoco son sencillos de asignar, por lo que se recurrió a la técnica de depósito/disolución para tener un mejor estudio del electrodepósito.

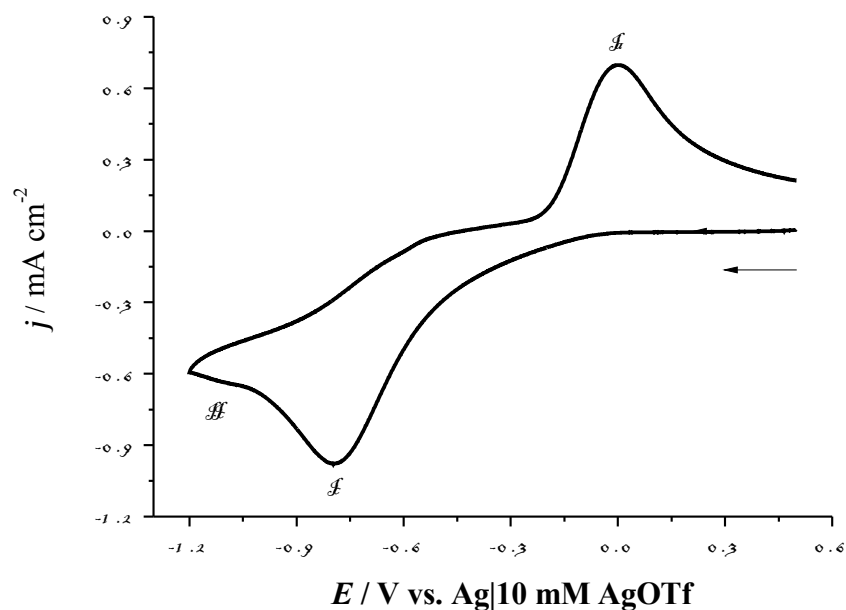


Figura 5.16. A) Voltamperometría cíclica sobre un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} para la fase orgánica después de la extracción de una solución acuosa 20 mM Cu^{2+} con $300 \mu\text{L}$ de IL.

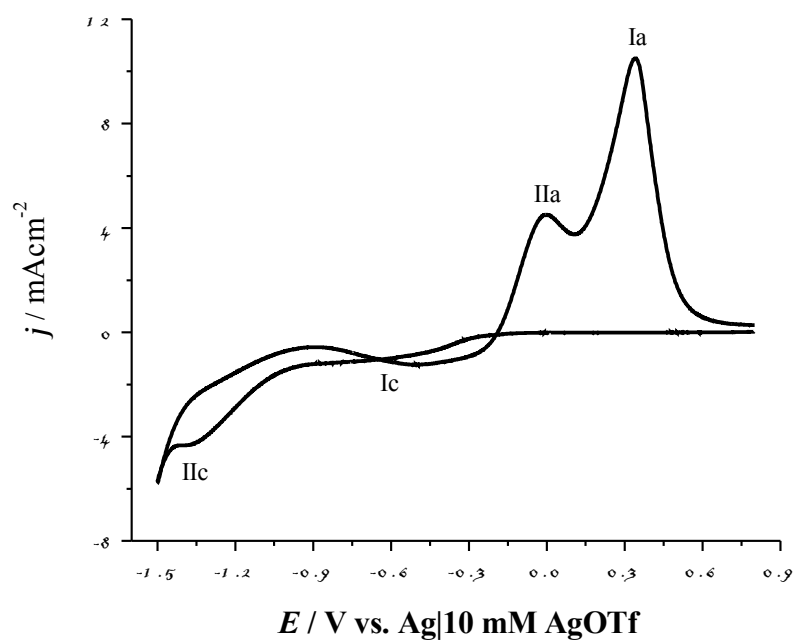


Figura 5.17. Voltamperometría cíclica sobre un electrodo de GC a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} para la fase orgánica después de la extracción de una solución acuosa equimolar 20 mM de $\text{Ag}^+ \text{-Cu}^{2+}$ con $300 \mu\text{L}$ de IL.

Para los experimentos de depósito/redisolución se mantuvo un potencial de reducción constante durante 30 segundos para concentrar las especies a depositar, posteriormente se realizó una voltamperometría lineal para oxidar el depósito y analizar la carga asociada a la señal de oxidación. El intervalo de potencial se varió de -0.3 a -1.4 V. La Figura 5.18-A sólo muestra dos de los voltamperogramas que se obtuvieron en dicho intervalo de potencial. En la Figura 5.18-B se puede observar la carga asociada a los picos de oxidación que se obtuvieron para cada potencial de reducción. Al igual que en la solución acuosa, se pueden apreciar tres zonas de ajuste lineal. La primera zona, de -0.1 V a -1.0 V, exhibe una pendiente $-0.35 \text{ mCcm}^{-2}\text{V}^{-1}$; la segunda, comprendida entre -1.0 V a -1.2 V, tiene una pendiente $-11.41 \text{ mCcm}^{-2}\text{V}^{-1}$; y la última zona (mayor a -1.2 V), presenta una pendiente $-0.124 \text{ mCcm}^{-2}\text{V}^{-1}$. Siguiendo el mismo razonamiento que se empleó en el análisis de la Figura 5.14-B, la primera zona correspondería al depósito selectivo de plata, la segunda zona al co-depósito de cobre-plata, y la última zona al cambio en la estequiometría del co-depósito formado.

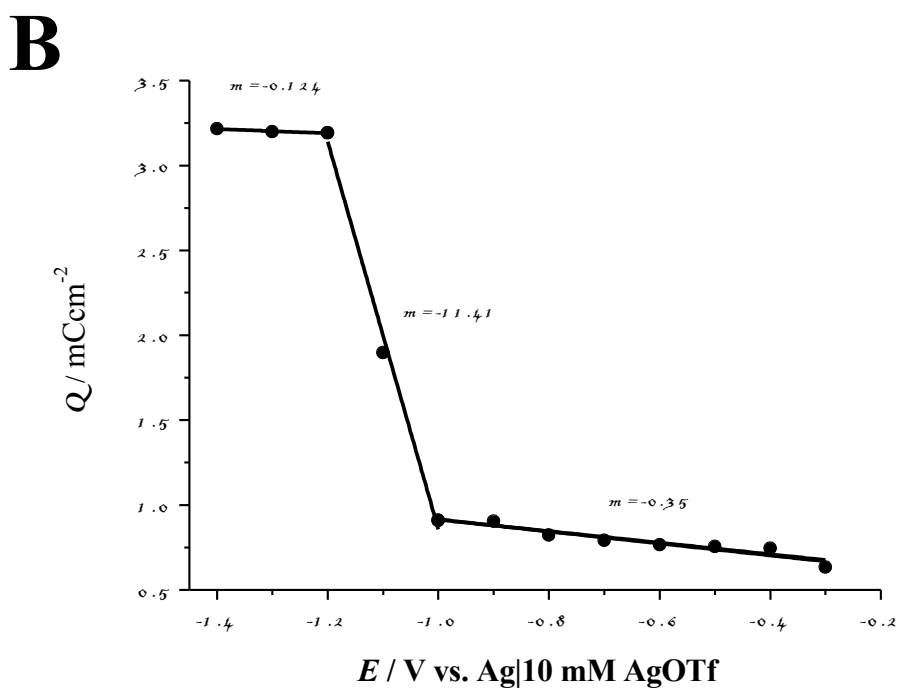
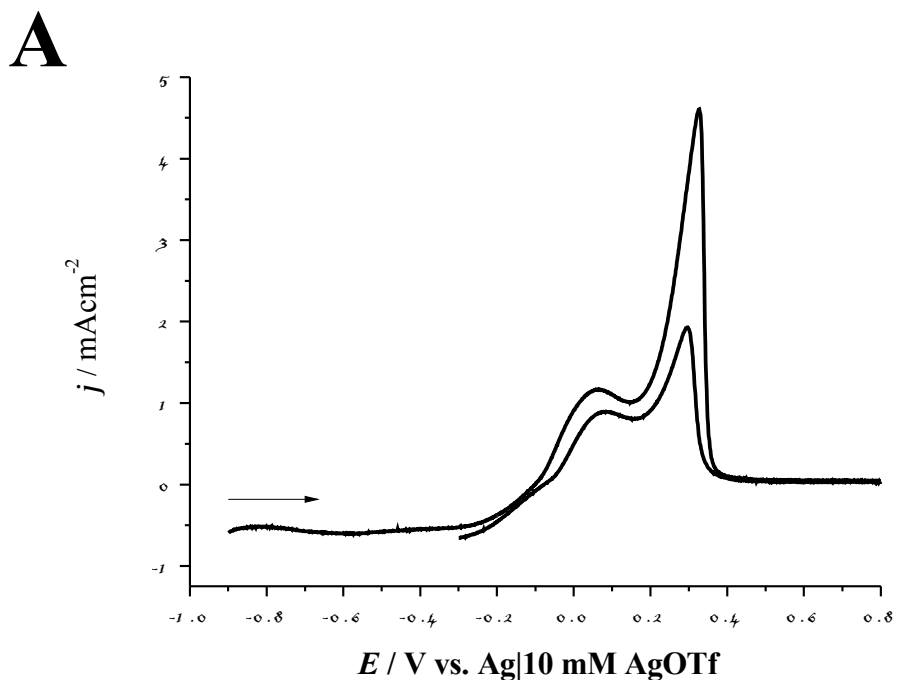


Figura 5.18. A) Voltamperogramas característicos realizados en sentido positivo, con una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} , sobre un electrodo de GC, en la fase extraída $\text{Ag}^+ \text{-Cu}^{2+} \text{-IL-H}_2\text{O}$, inmediatamente después de haber aplicado un pulso constante de reducción (V), durante 30 segundos: a) -0.3 , b) -0.9 . B) Cambio de las cargas asociadas a los picos de oxidación que se obtuvieron en los experimentos de A).

5.6 SEM y análisis EDX de los electrodepuestos

Los análisis de cronoamperometría sugieren que el mecanismo de nucleación de la plata sobre el electrodo que está inmerso en la fase orgánica después de la extracción de plata (I) de una fase acuosa con el líquido iónico, depende tanto del potencial aplicado como de la cantidad de agua presente en el líquido iónico. Para corroborar estas afirmaciones se tomaron micrografías de los depósitos sobre el electrodo usando la técnica de SEM. En la Figura 5.19 se muestran las micrografías de los electrodepuestos de plata metálica (confirmado por EDX) que se obtuvieron a partir de una solución 20.8 mM Ag^+ -IL- H_2O manteniendo potenciales de reducción constantes durante 30 minutos en -0.35V (Figura 5.19-A) y -0.51V (Figura 5.19-B) vs. $\text{Ag}|10\text{mM AgOTf}$. Se puede observar que el depósito de plata cuando se mantiene el potencial constante en -0.35V exhibe una morfología de tipo dendrítico, la cual es característica del mecanismo de nucleación-crecimiento progresivo [35]. Por otra parte, cuando se fija un potencial constante de reducción en -0.51V (Figura 5.19-B), se obtiene un depósito de plata más homogéneo con algunos cristales en forma globular. Este resultado indica que el tipo de nucleación que se presenta es del tipo instantáneo [35]. Estos resultados están en concordancia con las observaciones que se dedujeron con la cronoamperometría (Figura 5.10).

La Figura 5.20-A muestra la micrografía SEM para el co-depósito Ag-Cu (confirmado por EDX, 77.5% en peso de plata, Figura 5.20) que se obtuvo electroquímicamente en un electrodo de GC manteniendo un potencial constante de -1.2 V durante 30 minutos en el sistema $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{2+} - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$. La morfología que exhibe este co-depósito de plata-cobre es del tipo dendrítico y es característica de los electrodepuestos de plata-cobre cuando el depósito tiene una mayor cantidad de plata [56].

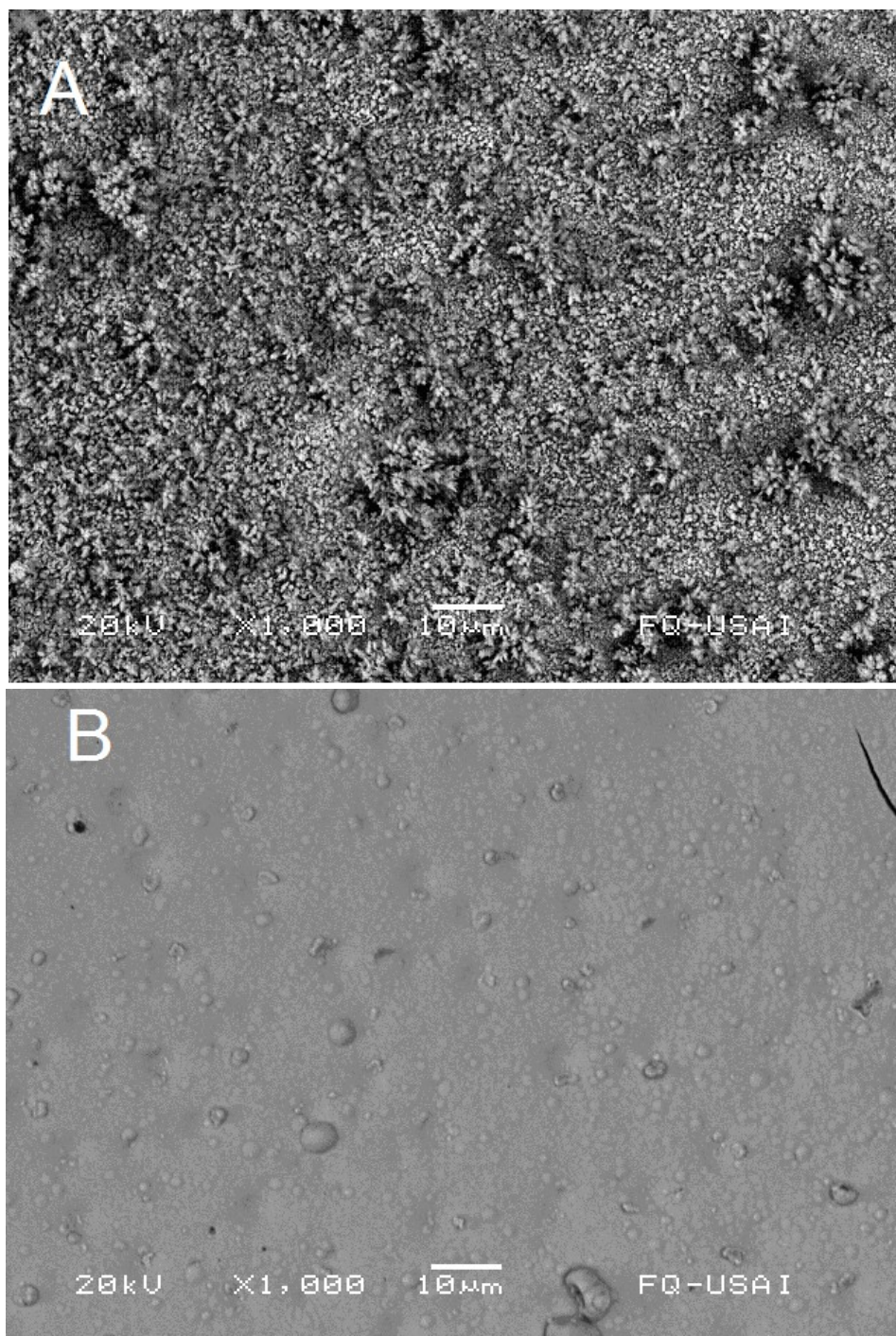
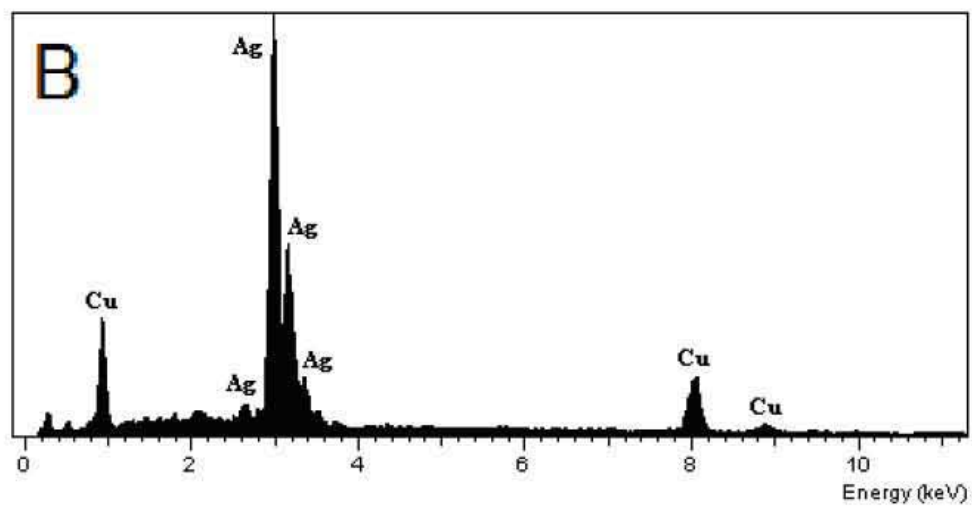
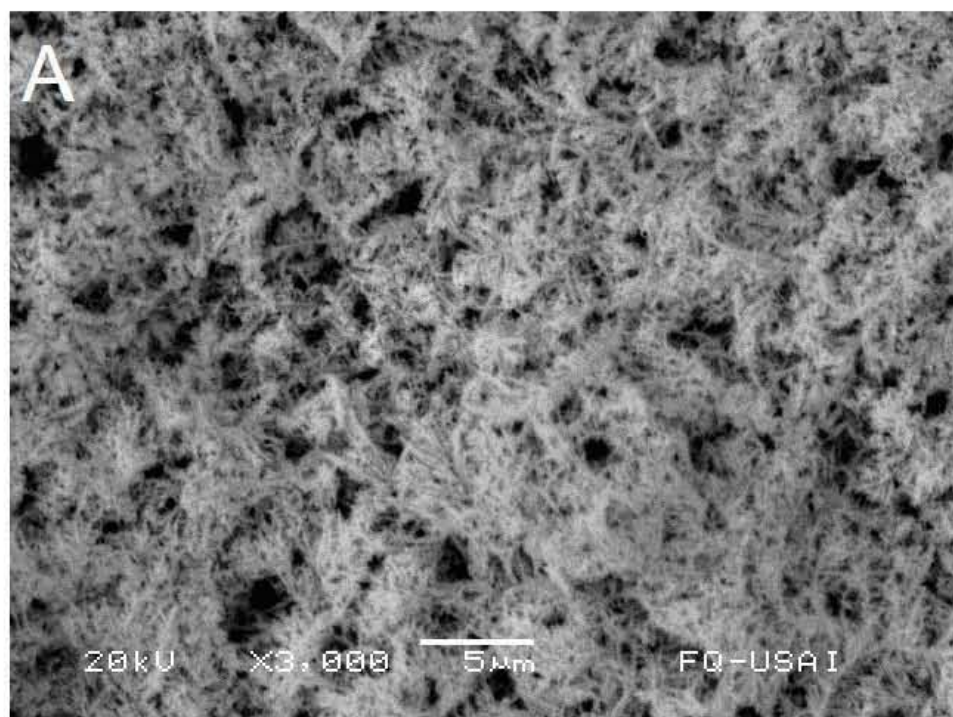


Figura 5.19. Análisis por SEM del electrodeposición de plata en un electrodo de GC a partir de una solución 20.8 mM Ag^+ -[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O manteniendo un potencial constante durante 30 minutos en: **A)** -0.35 V; **B)** -0.51V.



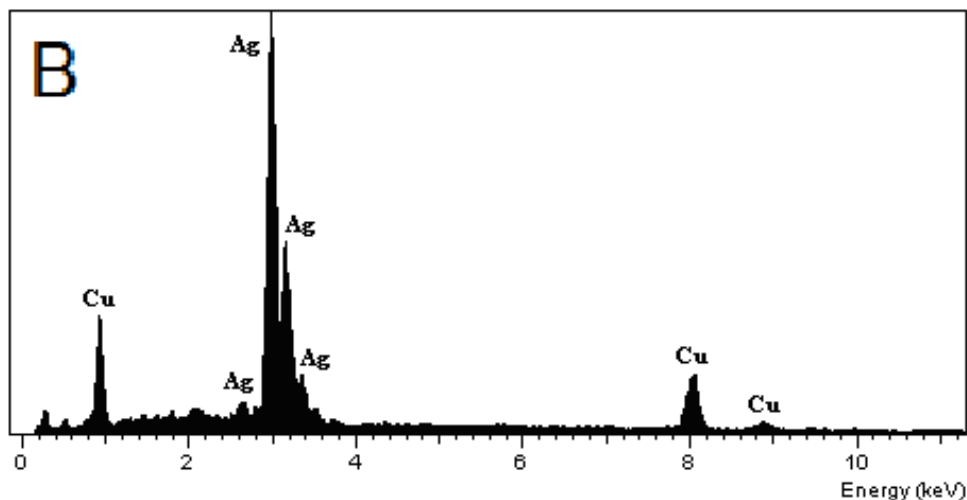


Figura 5.20. Análisis por SEM (A) y EDX (B) del sistema electrodepositado de plata-cobre en un electrodo de GC. Las películas se obtuvieron al mantener un potencial fijo de -1.2V durante 50 minutos en la fase orgánica después de la extracción de una solución acuosa equimolar 20 mM Ag^+ -20 mM Cu^{2+} con 300 μL de IL.

6 CONCLUSIONES

Se sintetizó exitosamente el IL [3-BuPyr][NTf₂], el cual se comprobó que es capaz de extraer iones Cu(II) o Ag(I) de una solución acuosa. Cuando ambos iones están presentes en la misma solución, el líquido iónico no es selectivo hacia alguno de ellos. Para recuperar el líquido iónico del complejo formado se puede electrodepositar el metal extraído sobre carbón vítreo.

Cuando ambos iones metálicos se extraen con el líquido iónico y se electrodepositan, se forma una aleación de plata-cobre. La formación de esta nueva fase se corroboró mediante un análisis EDX y la técnica depósito-redisolución.

El mecanismo de nucleación y crecimiento de la plata metálica en diferentes soluciones se estudió empleando la técnica de cronoamperometría, siendo el modelo teórico 3D de Scharifker el que mejor ajustó a los datos experimentales. Para el caso de los transitorios adimensionales que se obtuvieron para el depósito de plata en soluciones acuosas se observó que antes del t_{max} los transitorios experimentales se encuentran entre los intervalos de nucleación progresiva e instantánea; después del t_{max} las curvas obtenidas a bajos potenciales se ajustan a las curvas de nucleación instantánea y a valores más negativos el mecanismo cambia a progresivo.

Al ser depositada la plata en el medio [3-BuPyr][NTf₂], el mecanismo de nucleación se ajusta muy bien a un crecimiento instantáneo controlado por difusión hasta t_{max} ; después de este punto las curvas experimentales se salen del dominio 3D.

Para el sistema [3-BuPyr]-[NTf₂]-H₂O, donde hay una cantidad considerable de agua en el líquido iónico, la naturaleza del mecanismo depende del potencial de depósito. A bajos potenciales, los transitorios experimentales adimensionales se ajustan a las curvas teóricas para la nucleación progresiva (forma dendrítica). Sin embargo, a medida que el potencial de depósito se fija en valores más negativos, el mecanismo de nucleación-crecimiento tiende a ser instantáneo (forma globular). Estas observaciones se corroboraron con las micrografías por SEM.

Por lo tanto, la hipótesis originalmente planteada se confirmó como cierta: “la cantidad de agua presente en el IL [3-BuPyr]-[NTf₂] afecta todas sus propiedades, por lo tanto el

mecanismo de nucleación de plata en carbón vítreo es diferente en el IL con respecto al IL- H_2O .

7 REFERENCIAS

- [1] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, Appl. Catal. A: General 373 (2010) 1.
- [2] R. Bomparola, S. Caporali, A. Lavacchi, U. Bardi, Surface & Coatings Tech. 201 (2007) 9485.
- [3] S. Zein El Abedin, F. Endres, Electrochim. Acta 54 (2009) 5673.
- [1-7 EA10]
- [4] S. Chun, S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, Anal. Chem. 73 (2001) 3737.

- [5] M.L. Dietz, J. Dzielawa, *J. Chem. Commun.* (2001) 2124.
- [6] A. Visser, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *J. Chem. Commun.* (2001) 2484.
- [7] A. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, S.T. Griffin, R.D. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3596.
- [8] A. Visser, R.D. Rogers, *J. Sol. St. Chem.* 171 (2003) 109.
- [9] V.A. Cocalia, J.D. Holbrey, K.E. Gutowski, N.J. Bridges, R.D. Rogers, *Tsinghua Sci. Technol.* 11 (2006) 188.
- [10] H. Heitzman, B.A. Young, D.J. Rausch, P. Rickert, D.C. Stepinski, M.L. Dietz, *Talanta* 69 (2006) 527.
- [11] G.T. Wei, Z. Yang, C.J. Chen, *Anal. Chim. Acta* 488 (2003) 183.
- [12] X.Q. Sun, B. Peng, Y. Ji, J. Chen, D. Li, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 61.
- [13] X.Q. Sun, B. Peng, J. Chen, D.Q. Li, F. Luo, *Talanta* 74 (2008) 1071.
- [14] K. Shimojo, M. Goto, *Anal. Chem.* 76 (2004) 5039.
- [15] M. Baghdadi, F. Shemirani, *Anal. Chim. Acta* 613 (2008) 56.
- [16] M. Baghdadi, F. Shemirani, *Anal. Chim. Acta* 634 (2009) 186.
- [17] S.C.N Hsu, C.J. Su, F.L. Yu, W.J. Chen, D.X. Zhuang, M.J. Deng, I.W. Sun, P.Y. Chen, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1744.
- [18] H. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen, *Anal. Chem.* 76 (2004) 2773.
- [19] A. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2523.
- [20] N. Papaiconomou, J.M. Lee, J. Salminen, M.V. Stosch, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5080.
- [21] J. Reyna-González, A. Torriero, A. Siriwardana, I. Burgar, A. Bond, *Anal. Chem.* 82 (2010) 7691.
- [22] A. Siriwardana, A. Torriero, J. Reyna-González, I. Burgar, N. Dunlop, A. Bond, G. Deacon, D. Macfarlane, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 8376.
- [23] J. Reyna-González, A. Torriero, A. Siriwardana, I. Burgar, A. Bond, *Analyst* 136, (2011) 3314.
- [24] Juan M. Reyna-González, Juan C. Reyes-López, Rogelio Galicia-Pérez, Martha Aguilar-Martínez, *Sep. and Purif. Technol.* 89 (2012) 320.

- [25] Rogelio Galicia Pérez, Estudio Voltamperométrico en la extracción de Cu(II) y Ag(I) con el Líquido Iónico Bis(trifluorometano)sulfonimido de 3-n-butilpiridinio., para obtener el grado de Químico, Facultad de Química UNAM, México.
- [26] R. Bomparola, S. Caporali, A. Lavacchi, U. Bardi, *Surface & Coatings Tech.* 201 (2007) 9485.
- [27] S. Zein El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5673.
- [28] P. He, H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, J. Li, *Langmuir* 20 (2004) 10260.
- [29] E.I. Rogers, D.S. Silvester, S.E. Ward Jones, L. Aldous, C. Hardacre, A.J. Russell, S.G. Davies, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13957.
- [30] A.P. Abbott, S. Nandhra, S. Postlethwaite, E.L. Smith, K.S. Ryder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 3735.
- [31] A.I. Bhatt, A.M. Bond, *J. Electroanalytical Chem.* 619-620 (2008) 1.
- [32] C. Fu, H. Zhou, W. Peng, J. Chen, Y. Kuang, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 806.
- [33] T.-H. Tsai, S. Thiagarajan, S.-M. Chen, *Electroanalysis* 22 (2010) 680.
- [34] M.-C. Tsai, D.-X. Zhuang, P.-Y. Chen, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1019.
- [35] A. Basile, A.I. Bhatt, A.P. O'Mullane, S.K. Bhargava, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 2895.
- [36] Z. Duan, Y. Gu, J. Zhang, L. Zhu, Y. Deng, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 250 (2006) 163.
- [37] Masahiro Yoshizawa, Wu Xu C. Austen Angell, *J. AM CHEM. SOC.*, 125 (2003) 15411.
- [38] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *Ionic Liquids, Clean Products and Processes I*, 1 (1999) 223.
- [39] A.P. de los Rios, "Líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de transesterificación enzimática", para obtener el grado de Doctora por la Universidad de Murcia, 2007, Universidad de Murcia.
- [40] Philipp Keil, Jose Sola, Axel König, Abstract for 2nd Asia Pacific Conference on Ionic Liquids and Green Processes, Septiembre 7-10, Dalian, China.
- [41] Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH, 2003
- [42] Evans, D. F.; Kaler, E. W.; Benton, W. J. *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 533.
- [43] Y. Oyumi, T. B. Brill, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 4325.

- [44] L.C. Branco, J.G. Crespo, and C.A.M. Alfonso, High Selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 2771.
- [45] G. M. de Oliveira, I.A. Carlos, *J. Appl. Electrochem.*, 39 (2009), 1217.
- [46] Adriana Ispas, “Electrochemical Phase Formation of ni and Ni-Fe Alloy in a Magnetic Field”, para obtener el grado de Doctor rerum naturalium, Facultad de Matemáticas y Ciencias Naturales Universidad Tecnológica de Dresde, 2007.
- [47] Margarita Miranda Hernández, “Técnicas Electroquímicas para Discriminar Diferentes Etapas del Proceso de Electrocrystalización de Plata en Disoluciones Acuáticas de Elilamina y Amoníaco”, para obtener el grado de Doctora en Ciencias, Departamento de Química, Área de Electroquímica, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, 1999.
- [48] E. Garcia-Pastoriza, J. Mostany, B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 441 (1998) 13.
- [49] F. van Rantwijk, R. Madeira Lau, R.A. Sheldon, Biocatalytic transformations in ionic liquids, *Trends Biotechnol.* 21 (3) (2003) 131.
- [50] J.M. Reyna-González, J.C. Reyes-López, Martha Aguilar-Martínez, (Manuscrito sometido a publicación como artículo en *Electrochimica Acta*)
- [51] B.R. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- [52] Y. Cao, A.C. West, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C223.
- [53] B.R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 13.
- [54] A. Ramos, M. Miranda-Hernández, I. González, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C-315.
- [55] A.R. Alonso, “Electroseparación selectiva de plata a partir de soluciones amoniacales de tiosulfato” para obtener el grado de Doctor en Ciencias, 2007, UAM-I.
- [56] G.M. de Oliveira, I.A. Carlos, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1217.

8 ANEXOS

8.2 Congresos



30 de mayo al 03 de junio de 2011
Ciudad de México



La Sociedad Mexicana de Electroquímica

Otorga la presente constancia a:

J. C. Reyes López, J. M. Reyna González, R. Galicia Pérez, M.
Aguilar Martínez

Por su participación en el XXVI Congreso Nacional de la Sociedad
Mexicana de Electroquímica y 4th Meeting of The Mexican Section
of The Electrochemical Society
Con el trabajo titulado

*Estudio del depósito electroquímico de plata en ausencia y
presencia de iones Cu^{2+} en un líquido iónico derivado de la
piridina*

Dr. Manuel Palomar Pardavé
Presidente SMEQ

Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez
Presidente del comité organizador



30 de mayo al 03 de junio de 2011
Ciudad de México



La Sociedad Mexicana de Electroquímica

Otorga la presente constancia a:

R. Galicia Pérez, M. Aguilar Martínez, J.C. Reyes López, J.M.
Reyna González

Por su participación en el XXVI Congreso Nacional de la Sociedad
Mexicana de Electroquímica y 4th Meeting of The Mexican Section
of the Electrochemical Society
Con el trabajo titulado

*Estudio Voltamperométrico de la Extracción de Cu^{2+} y Ag^{+}
de una Fase Acuosa con el Líquido Iónico 3-butilpiridinio
bis(trifluorometansulfonil)amida*

Dr. Manuel Palomar Pardavé
Presidente SMEQ

Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez
Presidente del Comité organizador





30 de mayo al 03 de junio de 2011
Ciudad de México

La Sociedad Mexicana de Electroquímica

Otorga la presente constancia a:

R. Galicia Pérez, M. Aguilar Martínez, J.C. Reyes López, J.M.
Reyna González



Por su participación en el XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 4th Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society
Con el trabajo titulado

Estudio Voltamperométrico de la Extracción de Cu^{2+} y Ag^{+} de una Fase Acuosa con el Líquido Iónico 3-butilpiridinio bis(trifluorometansulfonil)amida

Dr. Manuel Palomar Pardavé
Presidente SMEQ

Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez
Presidente del Comité organizador



8.3 Artículos



Extraction of copper(II) from aqueous solutions with the ionic liquid 3-butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

Juan M. Reyna-González, Rogelio Galicia-Pérez, Juan C. Reyes-López, Martha Aguilar-Martínez *

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 D.F. México, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 May 2011

Received in revised form 29 January 2012

Accepted 1 February 2012

Available online 10 February 2012

Keywords:

Extraction

Ionic liquid

Copper

Electrodeposition

ABSTRACT

The new room temperature protic ionic liquid 3-butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [3-BuPyr][NTf₂], was used for the extraction of copper(II) ions from aqueous solutions without addition of a complexing agent or pH control of the aqueous phase. During the extraction process the hydrogen atom attached to the N atom of the pyridine ring is released by water to form H₃O⁺ ions in the aqueous phase. This N atom can be re-protonated by other molecules of water or interact with copper(II) to form a labile complex system. The solubility of [3-BuPyr][NTf₂] in the aqueous phase does not increase during extraction and it can be recovered from the formed complex by washing it with a strong acid. The extracted phase was characterized by cyclic voltammetry (CV) as well as UV–vis and NMR spectroscopies. Copper can be electrodeposited from the formed complex on glassy carbon (GC) or platinum (Pt) electrodes at room temperature. The resultant electrodeposits were characterized by CV and energy dispersive X-ray (EDX) analysis.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ionic liquids (ILs) have been attracting increasing attention for their potential use as green solvents and possible replacements for traditional volatile organic solvents for a variety of applications, as a result of their unique chemical and physical properties. In contrast to high temperature melts that are commonly referred to as molten salts, ionic liquids are generally defined as those fused salts with a melting point less than 100 °C. Over the last few years, ILs have been used for metal extraction from aqueous solutions; however, their applications have been limited by the loss of their components in the aqueous phase during the extraction [1–6]. Several options have been tested in order to overcome this problem, including the synthesis of task-specific ionic liquids [7,8] and the addition of organic ligands in biphasic solutions [9–15]. Even though some works indicate that water-immiscible ionic liquids can be used successfully as solvents for metal ion extraction [9–15], other studies suggest that under certain conditions, the presence of neutral extractants can significantly increase the solubility of the hydrophobic IL, which affects the “greenness” of the process [3,16]. In previous works, the methimazole-based ionic liquid 2-butylthionium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [mimSbu][NTf₂], was used to extract copper(II) [17] and silver(I)

[18] from aqueous solutions. It was shown that the extraction process is more environmentally friendly than other extraction methods since this IL does not lose its components during extraction, and it is capable of extracting copper(II) and silver(I) from an aqueous phase at room temperature with no addition of a complexing agent or pH control of the aqueous phase [17,18].

In this paper, we report the extraction of copper(II) from an aqueous solution using the new room temperature protic ionic liquid (PIL) 3-butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [3-BuPyr][NTf₂] (Scheme 1). PILs are a subset of ILs and they are formed through the transfer of a proton from a Brønsted acid to a Brønsted base [19–21]. [3-BuPyr][NTf₂] was used instead of a methimazole-based ionic liquid because its synthesis and purification are easier. 3-Butylpyridine was chosen due to its asymmetric properties and because the capacity of pyridine derivatives to form complex with copper(II) is well known [22–26]. The extracted phase, named here Cu²⁺-IL-H₂O, was characterized by CV, UV–vis and NMR spectroscopies. Copper was electrodeposited on GC and Pt electrodes at room temperature and the deposits were characterized by CV and EDX analysis.

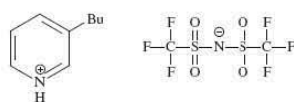
2. Experimental

2.1. Materials

Copper(II) acetate monohydrate (Baker), bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (LiNTf₂, Aldrich), silver trifluoromethanesulfonate (AgOTf, Aldrich), 3-butylpyridine ([3-BuPyr],

* Corresponding author. Address: Edificio A, Laboratorio 4F, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 D.F. México, México. Tel./fax: +52 55 56223758.

E-mail address: martha.aguilarmartinez@gmail.com (M. Aguilar-Martínez).

[3-BuPyr][NTf₂]

Scheme 1. Structure and nomenclature of the IL employed in this study.

Aldrich), bis(trifluoromethane)sulfonimide (HNTf₂, Fluka), cobalt(II) acetate (Sigma–Aldrich), nickel chloride (May & Baker Ltd.), potassium chloride (Sigma), anhydrous sodium acetate (Baker), acetic acid glacial (Sigma), and chloroform spectrophotometric grade (Sigma–Aldrich) were used as received from the manufacturer. Deionized water from a Milli-Q-MilliRho purification system (resistivity, 18 M Ω cm) was used to prepare all aqueous solutions.

2.2. Synthesis of 3-butylpyridinium

bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [3-BuPyr][NTf₂]

The synthesis was made using a similar procedure described elsewhere [27,28]. 3-Butylpyridine (44.4 mmol) and 10 mL dried CHCl₃ were charged in a three-necked flask, which was equipped with a magnetic stirring and a condenser. Then bis(trifluoromethane)sulfonimide (44.4 mmol) in 20 mL dried CHCl₃ was added slowly over a period of 60 min while stirring and cooling to maintain the temperature at 0–5 °C. Then, the reaction mixture was stirred for an additional period of 4 h at 50 °C. After the solvent was removed by distillation under reduced pressure, the product was dried under vacuum at 80 °C for 2 h to give i: a light brown oil. ¹H NMR (300 MHz, D₂O as external reference) δ _H (ppm): 0.47–0.52 (t, 3H, –CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.95–1.02 (m, 2H, –CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.27–1.34 (m, 2H, –CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.51–2.56 (t, 2H, –CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.69–7.74 (t, 1H, –CH=), 8.21–8.29 (m, 3H, –CH=), 13.20 (s, br, 1H, ¹NH). ¹³C NMR (75 MHz, dioxane-d₆-D₂O as external reference) δ _C (ppm): 147.7, 143.9, 140.3, 138.6, 127.3 (aromatic); 125.9, 121.7, 117.5, 113.2 (CF₃); 31.9, 31.8, 21.5, 12.7 (aliphatic). ATR-FTIR ν (cm^{–1}): 3257 (N–H, aromatic stretch), 3194, 3142, 3095 (C–H, aromatic stretch), 2964, 2937, 2877 (C–H, aliphatic stretch), 1632, 1612 (C=C, stretch), 1553 (C=N, stretch), 1471 (C–H, bending), 1347, 1131 (S=O, stretch), 1178, 1053 (C–F, stretch).

2.3. Methods

Three hundred microliter or 400 μ L of IL was used to extract copper(II) from aqueous solutions. After contact was made between the aqueous and IL phases, the extraction was facilitated by N₂ bubbling for 10 min. The color of the ionic liquid phase becomes blue-violet as copper ions are extracted from the aqueous phase. Centrifugation was not required to enhance the separation of the two phases. The IL phase, after separation from the aqueous phase, was used directly for the UV–vis and NMR experiments. The loss of the IL cation during extraction was investigated by UV–vis spectroscopy. After extraction, 1.0 mL of the aqueous phase was diluted by adding 33 mL deionized water. UV–vis spectra were obtained with an Agilent 8453 UV–vis spectrophotometer.

ATR-FTIR spectra of [3-BuPyr][NTf₂] and [3-BuPyr][NTf₂]-H₂O was obtained using Perkin–Elmer Spectrum 400 FTIR spectrometer equipped with an ATR accessory. Density value was obtained by measuring the weight of the sample in a 1 mL volumetric flask at room temperature. Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted on a Mettler Toledo TGA/SDTA 3510 instrument (from 20 to 300 °C) with a heating rate of 10 °C/min, and T₅ (5% weight loss

temperature) was determined. ¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra were recorded with a Varian 300 MHz VNMRs spectrometer. ¹H, ¹³C and ¹⁹F chemical shifts (ppm) are reported relative to an external deuterated water (D₂O), dioxane-d₆-D₂O standard, and CF₃COOH-D₂O, respectively. The pH of the aqueous solutions was determined by use of a pH meter Conductronic pH 20 with a glass pH electrode. Energy dispersive X-ray (EDX) analysis was obtained in a JEOL JSM 5900 LV microscope. The viscosity was obtained at 25 °C on a TA Instruments AR-2000 controlled stress rheometer using a cone and plate configuration (diameter = 60 mm, cone angle 1°).

Voltammetric measurements were undertaken at room temperature with a BAS 100B/W (Bioanalytical Systems, Inc., USA) electrochemical workstation. Electrochemical studies were made in a typical three-electrode cell. As working electrodes glassy carbon and platinum (CH Instruments, Inc.) with areas of 0.73 and 2.69 mm², respectively, were used. A Pt wire was used as the counter electrode. For measurements in aqueous solutions or during microextraction experiments, an Ag|AgCl (3 M KCl) reference electrode was used. An Ag|10 mM AgOTf reference electrode containing the IL of interest in a separate compartment was used for voltammetric studies in the ionic liquid phase after extraction of copper(II). Prior to each experiment, the working electrodes were polished with 0.05 μ m alumina (LECO) on a clean polishing cloth (Buehler), sequentially rinsed with distilled water and acetone, and then dried with lint free tissue paper. The *in situ* voltammetric experiments were made as described in previous works [17,18].

3. Results and discussion

3.1. Cyclic voltammetry of Cu²⁺ in aqueous solution containing [3-BuPyr]

To investigate the interaction between copper(II) and [3-BuPyr] in aqueous media, voltammetric experiments were undertaken using KCl as the electrolyte. Then, [3-BuPyr] (pK_a = 5.7) was added to the aqueous solution. The pyridine ring can interact with copper(II) to form a complex or it can be protonated by water to form [3-BuPyr]⁺. The interaction in a mixture pyridine–water is predominantly electrostatic due to the moderately strong hydrogen bond between the N atom of pyridine and the OH group of water, although the π -electrons of pyridine ring and OH interactions are also considerable [29–32]. Fig. 1A displays voltammograms obtained for reduction of copper(II) in aqueous solutions as a function of chloride ions concentration. For the Cu²⁺–0.1 M KCl aqueous system (Fig. 1A-a) two well defined processes (1c and 2c) are detected in the cathodic scan at about 0.079 and –0.412 V vs. Ag|AgCl (3 M NaCl), respectively. In the reverse scan, an oxidation peak at 0.0 V (2a) followed by another peak at about 0.164 V (1a) are detected. The increase of concentration of Cl[–] ions from 0.1 M (Fig. 1A-a) to 1.0 M (Fig. 1A-b) shifts these cathodic and anodic peak potentials to opposite directions. The first one shifts to the anodic direction and the second one to the cathodic. This behavior is a result of strong interactions between copper ions and chloride ions. The influence of Cl[–] ions on the copper electrodeposition has been extensively studied and different mechanisms have been proposed [33–35]. According to those mechanisms copper(I) is stable in chloride aqueous solutions [33–35]. Therefore, the first reduction peak (1c) (Fig. 1A), is attributed to one-electron reduction of Cu(II) to Cu(I). The second cathodic peak, 2c, corresponds to the further reduction of Cu(I) to Cu(0). In the anodic scan, the process 2a is due to the oxidation of metallic copper to Cu(II), which can react with the residual copper to form Cu₂(I) [36]. As the potential becomes more positive, Cu(I) and any residual copper is oxidized to Cu(II), giving peak 1a [36]. Fig. 1B shows the influence of [3-BuPyr]

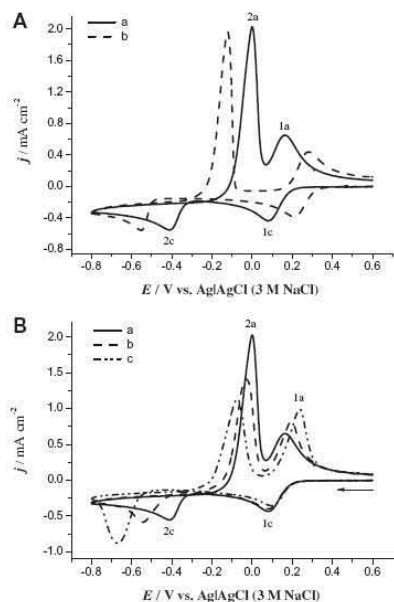


Fig. 1. Cyclic voltammograms obtained at a scan rate of 0.1 Vs^{-1} with a GC electrode for 2.0 mM Cu^{2+} in KCl aqueous solutions: (A) (a) 0.1 M KCl , (b) 1.0 M KCl ; (B) 0.1 M KCl with consecutive addition of $[3\text{-BuPyr}]$ (a) 0.0 mM , (b) 1.35 mM , and (c) 2.70 mM .

on the electrochemical behavior of copper(II) in 0.1 M KCl aqueous solutions. The continuous addition of $[3\text{-BuPyr}]$ leads to a progressive shift of the deposition potential ($2c$) and its corresponding oxidation process ($2a$) to more negative potentials. In contrast, peaks $1c$ and $1a$ are shifted to the anodic direction. This behavior is quite similar to that exhibited by Cu(II) when the Cl^- concentration is increased (Fig. 1A). This result suggests that $[3\text{-BuPyr}]$ interacts with copper ions in the aqueous solution since it is unlikely that Cu(II) can interact with $[3\text{-BuPyr}]^+$ in aqueous solution.

3.2. *In situ* cyclic voltammetry of microextraction of Cu^{2+} into the IL

The microextraction followed by *in situ* cyclic voltammetry is a technique which provides a fast method to ascertain whether an ionic liquid is able to extract electroactive species from an aqueous solution [17,18]. The ionic liquid $[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$, whose some physical properties and the electrochemical potential window are displayed in Table 1, was tested for copper(II) extraction. Fig. 2A

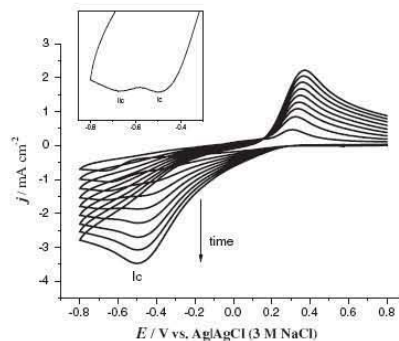


Fig. 2. *In situ* cyclic voltammograms obtained at a scan rate of 0.1 Vs^{-1} during the course of microextraction of 2.0 mM Cu^{2+} – 0.1 M LiNTf_2 aqueous solutions into $1.0 \mu\text{L } [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ adhered onto a GC electrode.

provides an example of the *in situ* voltammograms obtained when copper(II) microextraction is achieved using a modified electrode where $1.0 \mu\text{L}$ of $[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ was adhered to a GC electrode surface and placed in contact with 1.5 mL of a 2.0 mM Cu^{2+} – LiNTf_2 aqueous solution. The color of the ionic liquid thick film adhered to the GC electrode was blue-violet at the end of the experiment. At the commencement of the extraction, in the forward scan two reduction peaks, $1c$ and $1c'$, are detected at about -0.46 and $-0.67 \text{ V vs. Ag|AgCl (3 M NaCl)}$, respectively (Inset of Fig. 2A). At longer times, these two peaks become one broad reduction peak. In the reverse scan only one broad oxidation peak ($1a$) can be appreciated. The peak currents increase with time because copper ions are transferred from the aqueous phase into the ionic liquid film. Therefore, the microextraction monitored by *in situ* cyclic voltammetry confirms that the ionic liquid $[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ is able to extract Cu^{2+} from aqueous media. Other transition-metal dications, as Co^{2+} and Ni^{2+} , are not extracted from an aqueous phase by this ionic liquid. In contrast, $[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ is able to extract silver ions, and a competition with the copper(II) extraction was detected. For this particular case, it seems that the electronic configuration of metal ions plays an important role for the extraction.

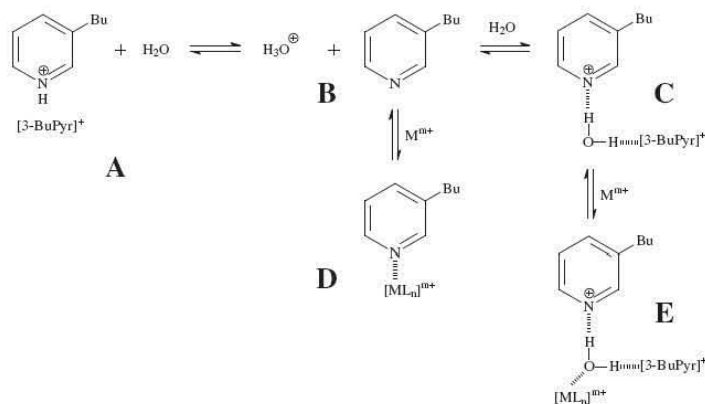
3.3. Study of the extraction process

3.3.1. FTIR of the Cu^{2+} –IL system

In a set of experiments 4.0 mL of a 20 mM Cu^{2+} aqueous solution was extracted with $300 \mu\text{L}$ IL. The acidity of the aqueous phase increases notably during extraction. At the end of copper(II) extraction, a pH value of 2.3 was measured for the aqueous phase. The only source of H^+ is the hydrogen attached to the nitrogen atom of the cation of the IL (A, Scheme 2), which can be released by some molecules of water to form H_3O^+ ions in the aqueous phase (B, Scheme 2). Then, the N atom of the pyridine ring can be re-protonated by other molecules of water (C, Scheme 2) as it occurs in the

Table 1
Physical properties and electrochemical window of $[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$.

Ionic liquid	δ (g cm^{-3})	η (mPa s)	T_g ($^\circ\text{C}$)	Electrochemical window (V vs. Ag 10 mM AgOTf)	
				On GC	On Pt
$[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$	1.44	92.98	263.7	–1.5 to 2.0	–1.3 to 2.2



Scheme 2. Schematic representation of the principal processes that occur during extraction of copper(II) with [3-BuPyr][NTf₂]. (M = Cu²⁺).

pyridine-water mixture [29–32]. To corroborate the re-protonation of the cation of the IL by water (C, Scheme 2), 300 μ L [3-BuPyr][NTf₂] was mixed with 4.0 mL of water. Then, FTIR spectra of the organic phase, [3-BuPyr][NTf₂]-H₂O (C, Scheme 2), and neat [3-BuPyr][NTf₂] were recorded (Fig. 3). For [3-BuPyr][NTf₂] (Fig. 3A), a band at 3257 cm⁻¹, ascribed to the =N–H stretching vibrations of the pyridinium ring [37–39] followed by a series of bands at 3194, 3142 and 3095 cm⁻¹ attributed to =C–H stretching vibrations of the aromatic ring were observed. In addition, a series of bands at 2964, 2937 and 2877 cm⁻¹ due to the aliphatic –C–H was observed. The bands appearing at 1632 and 1612 cm⁻¹ followed by the band at 1553 cm⁻¹ are attributed to C=C and C=N stretching vibrations of the pyridinium ring, respectively [37–39]. The bands at 1347 and 1131 cm⁻¹ and the bands at 1178 and 1053 cm⁻¹ are due to S=O and C–F stretching vibrations of the

anion NTf₂, respectively [40]. The small band at 3557 cm⁻¹ is due to the uptake of atmospheric water in the IL. It can be appreciated that this band increases notably after water addition into the IL and shifts from 3557 to 3565 cm⁻¹ (Fig. 3B). It can also be observed that the band at 3257 cm⁻¹ (=N–H) does not disappear and it is slightly shifted by 1.0 cm⁻¹ (Fig. 3B). As the pH value of the aqueous phase decreases to 1.9 after mixing, which indicates that [3-BuPyr]⁺ is losing the hydrogen attached to the N atom, it is reasonable to assume that [3-BuPyr] is re-protonated by water.

Therefore, during extraction it is probable that Cu²⁺ ions can interact directly (D, Scheme 2) and/or indirectly through water (E, Scheme 2) with the N atom of the pyridine ring. Copper(II) acetate is insoluble in neat [3-BuPyr][NTf₂] and [3-BuPyr][NTf₂]-H₂O, which means that copper(II) needs to interact directly with the N atom of the cation of the IL to be extracted (D, Scheme 2). Hence, the labile copper(II)-IL-H₂O system is formed by the interaction of Cu²⁺ with both the water and the cation of IL (structures D and E in Scheme 2).

In order to study the acidity effect of the aqueous phase on the copper(II) extraction, known amounts of cupric acetate were dissolved in acetate-acetic acid buffer (pH = 4.0) and sulfuric acid (1.0 M) solutions. [3-BuPyr][NTf₂] was able to extract copper(II) from the buffer solution but not from the sulfuric acid solution. Copper(II) is not extracted from the sulfuric acid media because the excess of protons H⁺ shifts the equilibrium of the reaction A → B (Scheme 2) to the left side. As it was mentioned above, the pH of an unbuffered aqueous solution decreases to 2.3 after copper(II) extraction, therefore, a pH control of the aqueous phase is not necessary during copper(II) extraction since the acidity of the aqueous phase does not increase enough to avoid the extraction.

3.3.2. NMR of the Cu²⁺-IL system

The ¹H NMR resonance associated with the ⁴NH of the neat ionic liquid at δ_H = 13.20 ppm (Fig. 4A) is shifted to 6.5 ppm when the IL is saturated with water, and it has an intensity three times larger than expected (Fig. 4B). This behavior was also observed for the IL [mimSbu][NTf₂] saturated with water [17,18]. This result implies that as hydrogen atoms of the IL cation molecules (⁴NH) are released by water to form H₃O⁺, they are rapidly replaced by

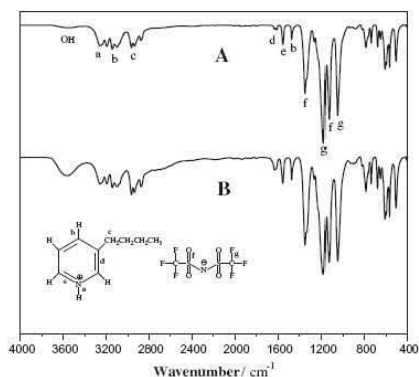


Fig. 3. FTIR spectra of (A) [3-BuPyr][NTf₂]; (B) [3-BuPyr][NTf₂]-H₂O.

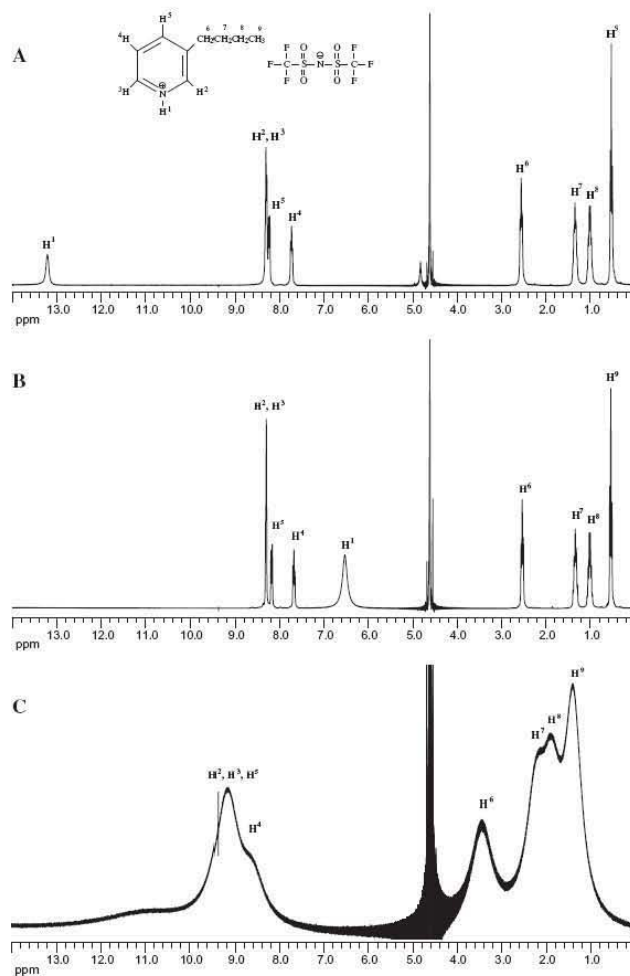


Fig. 4. ¹H NMR spectra of (A) [3-BuPyr][NTf₂]; (B) [3-BuPyr][NTf₂·H₂O]; (C) Cu²⁺-[3-BuPyr][NTf₂·H₂O].

hydrogen atoms from other water molecules (Scheme 2, C), which explain the large intensity observed during the integration for the ¹NH group. The addition of copper ions by extraction into [3-BuPyr][NTf₂] affects the ¹H NMR resonances due to the paramagnetic property of copper(II) (Fig. 4C). All protons are shifted to lower field by about 1 ppm, except the hydrogen attached to the N atom

(*NH), which is not detected. The ¹³C and ¹⁹F NMR resonances for the CF₃ carbons and fluorines of the IL [NTf₂]⁻ anion are not affected by the presence of Cu²⁺ (data not shown). These results imply that in the Cu²⁺-IL-H₂O complex there is a strong interaction between Cu²⁺ and the N atom of the pyridine ring (Scheme 2, D), which are in agreement to the results obtained by FTIR spectroscopy (Fig. 3).

3.3.3. [3-BuPyr]⁺ loss

The absorption spectrum of [3-BuPyr]⁺ in the aqueous phase when 300 μ L IL and 4.0 mL H₂O are mixed exhibits the typical pyridine absorption bands at $\lambda = 263$ and 269 nm (data not shown). On addition and then extraction of Cu²⁺ into the IL phase, the IL cation absorption bands decrease slightly as [3-BuPyr]⁺ is lost from the aqueous phase. To quantify the [3-BuPyr]⁺ concentration change in the aqueous phase, a calibration plot was prepared using the absorption band at $\lambda_{\text{max}} = 263$ nm exhibited by [3-BuPyr] aqueous solutions. Initially, the concentration of IL cation in the aqueous phase was 4.1 mM. After 20 mM Cu²⁺ was added to the water phase and extracted with 300 μ L IL, the concentration of the IL cation in the aqueous phase decreased to 3.5 mM. Thus, the solubility of the IL cation in the aqueous phase does not increase as a result of copper(II) extraction.

3.3.4. Extraction capacity of [3-BuPyr][NTf₂]

In order to estimate the Cu²⁺ extraction capacity of [3-BuPyr][NTf₂] by UV–vis spectroscopy, different volumes of this IL were mixed with 4.0 mL of aqueous solutions containing 50 mM of Cu²⁺. Since the pH of the aqueous phase is dependent on the concentration of [3-BuPyr][NTf₂], and the acidity can affect the absorption spectrum, 0.1 M acetate–acetic acid buffer solutions (pH = 4.0) were used. It should be noticed that the buffer solution was not used to improve the extraction process. After extraction, the aqueous

phase was separated from the IL phase and used for the UV–vis experiments.

The UV–vis absorption spectra of 50 mM Cu²⁺ in the aqueous phase containing an acetate–acetic acid buffer, before and after addition of 400 μ L [3-BuPyr][NTf₂] are shown in Fig. 5A. It can be appreciated that the characteristic absorption band for high concentration of Cu²⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 769$ nm), attributed to Cu²⁺ d–d transition [12], decreases as Cu²⁺ is extracted into the IL phase. Using copper acetate as a standard and via use of Beer's Law, it was estimated that 400 μ L of [3-BuPyr][NTf₂] can extract about 33.7 mM from 50 mM Cu²⁺ aqueous solutions. Table 2 summarizes the results obtained when different volumes of [3-BuPyr][NTf₂] were used to extract copper(II) from 50 mM Cu²⁺ aqueous solutions. It is evident that the extraction ratio is not linear with the volume of the IL at high concentrations of IL. This is probably a consequence of the decrease in the effective contact area between phases as the IL volume increase and also to changes in viscosity and hence diffusion characteristics of the copper–IL system within the IL phase.

3.3.5. UV–vis of the Cu²⁺–IL system

In order to study the interaction between Cu²⁺ and [3-BuPyr] by UV–vis spectroscopy, a solution of 2.5 mM Cu²⁺ in pure [3-BuPyr] was prepared. Since the UV–vis absorption bands of Cu²⁺ and pyridine ring are overlapped in the 200–400 nm wavelength range, the interactions between Cu²⁺ and [3-BuPyr] were investigated in the range from 450 to 800 nm (Fig. 5B). The UV–vis spectrum obtained for 2.5 mM Cu²⁺ in pure [3-BuPyr] is shown in Fig. 5B-a. The color of the formed complex, Cu²⁺–[3-BuPyr], is royal blue and it exhibits an absorption band at $\lambda_{\text{max}} = 663$ nm. The effect on the UV–vis absorption spectrum of 20 mM Cu²⁺ aqueous solution (Fig. 5B-b) of the consecutive addition of [3-BuPyr], which can be protonated by water, is shown in Fig. 5B-c and d. The characteristic blue color of Cu²⁺ aqueous solution becomes royal blue when [3-BuPyr] is added. It can be appreciated that the characteristic absorption band at $\lambda_{\text{max}} = 769$ nm exhibited by copper(II) is blue shifted, indicating a strong interaction between Cu²⁺ and [3-BuPyr] in aqueous solution. Fig. 6A shows the absorption spectrum obtained for the Cu²⁺–IL–H₂O system. Since NTf₂[−] does not affect the UV–vis absorption spectrum of Cu²⁺ [17], and according to the results obtained in aqueous solutions (Fig. 5B), the shift of the characteristic absorption band of Cu²⁺ from 769 to 571 nm is attributed to the interaction of Cu²⁺ ions with the cation of the ionic liquid (D, Scheme 2). This result shows a good concordance with the results obtained by FTIR and NMR spectroscopies, Figs. 3 and 4, respectively.

3.3.6. Recovery of IL

The ionic liquid can be recovered from the copper(II)–IL–H₂O complex by washing it with a strong acid, as sulfuric or hydrochloric acid. To study the copper(II) extraction from the complex with HCl, 300 μ L of the blue-violet extracted phase was washed several times with a 1.0 M HCl solution. The colorless aqueous phase became yellow and the IL recovered its original light brown color. Then, the aqueous phase was separated from the IL phase and a UV–vis absorption spectrum was recorded (Fig. 6B-a). Two absorp-

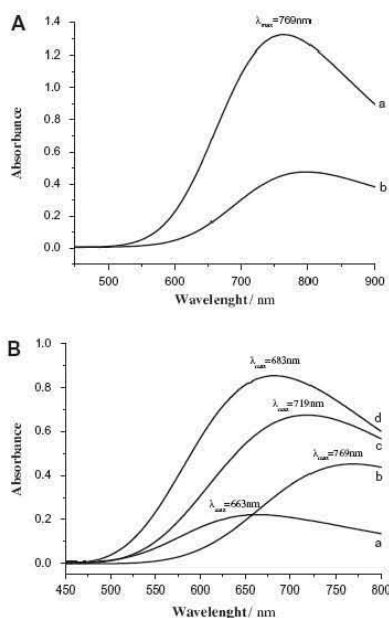


Fig. 5. UV–vis absorption spectra of: (A) (a) 50 mM Cu²⁺ (pH = 4.0), (b) aqueous phase after the extraction of 50 mM Cu²⁺ with 400 μ L [3-BuPyr][NTf₂] (pH = 4.0); (B) (a) 2.5 mM Cu²⁺ in [3-BuPyr], (b–d) 20 mM Cu²⁺ aqueous solution with consecutive addition of [3-BuPyr] (b) 0.0 mM, (c) 22.45 mM, and (d) 44.90 mM.

Table 2
Copper(II) extraction capacity of [3-BuPyr][NTf₂].

Volume IL (μ L)	[Cu ²⁺] _{0,aq} (mM)	[Cu ²⁺] _{IL,aq} (mM)	% Extraction
50	50	38.3	23.4
100	50	32.5	35.0
200	50	22.6	54.8
400	50	16.3	67.4
800	50	8.7	82.6

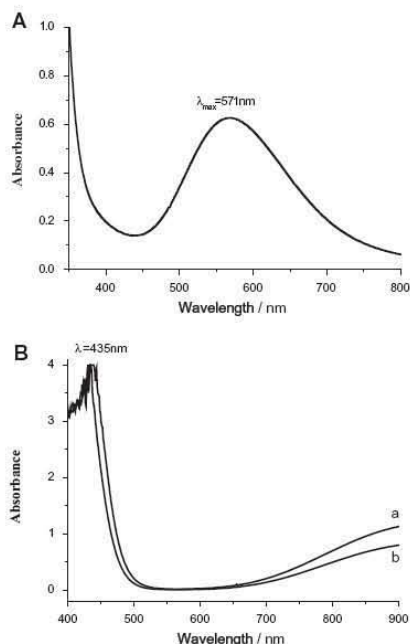


Fig. 6. UV-vis absorption spectra of: (A) 16 mM Cu^{2+} -IL- H_2O ; (B) (a) 7.0 mM Cu^{2+} in HCl, (b) aqueous phase after mixing 4.0 mL HCl with 16 mM Cu^{2+} -IL- H_2O .

tion bands were detected at $\lambda = 435$ and 900 nm, respectively. The first absorption band, $\lambda = 435$ nm, is attributed to the formation of $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ions in aqueous solutions [41–43], and the second band can be attributed to the Cu^{2+} d–d transition. This absorption spectrum is very similar to that exhibited by the yellow Cu^{2+} -HCl solution (Fig. 6B-b), which confirms the extraction of copper(II) from the IL.

3.4. Cyclic voltammetry of Cu^{2+} in [3-BuPyr][NTf₂]

In order to study the copper(II)-IL- H_2O complex by cyclic voltammetry, 20 mM Cu^{2+} aqueous solution was extracted with 300 μL IL. Fig. 7A shows cyclic voltammograms obtained for the IL phase after copper(II) extraction in a potential window where [3-BuPyr][NTf₂] is not electroactive (See Table 1). In contrast to the voltammogram recorded at 0.05 V s^{-1} (Fig. 7A-a), where only one well defined reduction process (1c) can be appreciated at about -0.793 V vs. Ag|10 mM AgOTf, the voltammogram recorded at 0.01 V s^{-1} (Fig. 7A-b) shows two well defined reduction peaks (1c and 1c'). The first reduction peak (1c) can be assigned to the one electron reduction of the complex formed between Cu^{2+} and [3-BuPyr][NTf₂], Cu^{2+} -IL- H_2O to Cu^+ -IL- H_2O . The second reduction peak (1c') is probably due to the copper electrodeposition from Cu^+ -IL- H_2O . When the potential sweep direction is switched to the positive potential scan direction one broad peak (1a) at about 0.0 V is

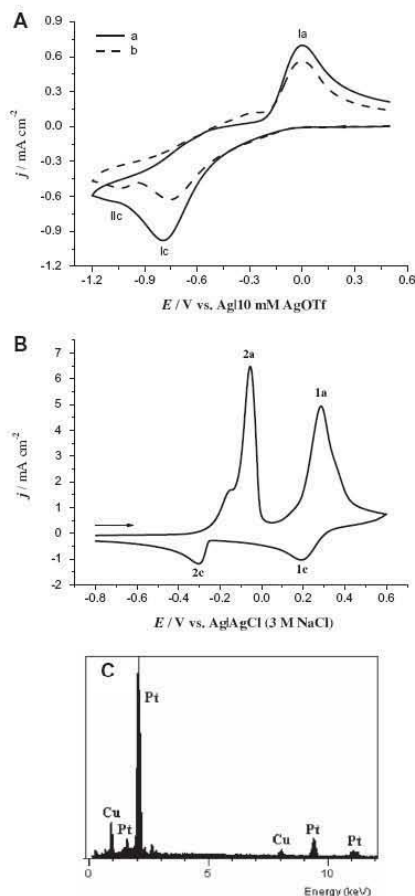


Fig. 7. Cyclic voltammograms obtained on a GC electrode in (A) 16 mM Cu^{2+} -IL- H_2O at a scan rate of (a) 0.05 V s^{-1} , (b) 0.01 V s^{-1} ; (B) 1.0 M KCl aqueous solution at 0.1 V s^{-1} ; prior to recording the voltammogram the potential was held at -1.2 V for 40 min in 16 mM Cu^{2+} -IL- H_2O . (C) EDX analysis of the layer deposited on a Pt electrode by holding the potential at -1.2 V for 40 min in 16 mM Cu^{2+} -IL- H_2O .

detected. This peak is probably due to both processes; the redissolution of deposited metallic copper and the subsequent oxidation of Cu^+ -IL- H_2O back to Cu^{2+} -IL- H_2O . A similar behavior was obtained on a Pt electrode. In order to corroborate the copper deposition, the potential was held at different potentials (-0.8 and -1.2 V) for 40 min in the extracted phase, then, the modified GC or Pt electrode was removed from this phase, washed with acetone and dried with N_2 prior to recording a cyclic voltammogram in 1.0 M KCl aqueous solution. The voltammogram obtained at

–0.8 V did not show any electrochemical process. On the contrary, when the potential was held at –1.2 V, the same four well defined peaks shown in Fig. 1 were detected in the voltammogram (Fig. 7B). This result, supported by the EDX analysis of the modified Pt electrode (Fig. 7C), confirms the copper electrodeposition from the extracted phase. Therefore, the assignment of peaks Ic and IIc in Fig. 7A was validated.

4. Conclusions

It was established by the *in situ* cyclic voltammetry technique that the new room temperature ionic liquid [3-BuPyr][NTf₂] is able to extract readily copper(II) from aqueous solutions. The extraction process does not require the addition of a complexing agent or pH control of the aqueous phase. In the extraction process the water assists the release of the hydrogen atom attached to the N atom of the pyridine ring leading to an increase of the acidity in the aqueous phase. This N atom can be re-protonated by other molecules of water and/or interact with Cu²⁺ during extraction to form a labile complex. It was found that there is a strong interaction between Cu²⁺ and the N atom of the IL cation in the formed complex. Metallic copper can be electrodeposited on GC or Pt electrodes from the extracted phase at room temperature. The IL [3-BuPyr][NTf₂] can be recovered from the Cu²⁺–IL–H₂O system, and re-used, after washing it with hydrochloric acid and further purification.

Acknowledgments

J.M. Reyna-González is grateful to CONACyT Mexico for a post-doctoral fellowship. We thank Q. Alejandrina Acosta and Dr. Luis Medina Torres for their assistance with NMR spectroscopy and viscosity measurement, respectively. We also thank CONACyT (Project 48796-Q) for its financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.seppur.2012.02.003.

References

- [1] A. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, S.T. Griffin, R.D. Rogers, Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3596–3604.
- [2] S. Chen, S.V. Dzyuba, R.A. Bartish, Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether, *Anal. Chem.* 73 (2001) 3737–3741.
- [3] M.L. Dietz, J.A. Dzielawa, Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implication for the ‘greenness’ of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction, *Chem. Commun.* (2001) 2124–2125.
- [4] A. Visser, R.D. Rogers, Room-temperature ionic liquids: new solvents for *f*-element separations and associated solution chemistry, *J. Sol. St. Chem.* 171 (2003) 109–113.
- [5] V.A. Cocchi, J.D. Hollbre, K.E. Gutowski, N.J. Bridges, R.D. Rogers, Separations of metal ions using ionic liquids: The challenges of multiple mechanisms, *Tangshu Sci. Tech.* 11 (2006) 188–193.
- [6] H. Heltzman, B.A. Young, D.J. Rausch, P. Rickett, D.C. Stepinski, M.L. Dietz, Fluorous ionic liquids as solvents for the liquid-liquid extraction of metal ions by macrocyclic polyethers, *Talanta* 60 (2006) 527–531.
- [7] A. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺: synthesis, characterization, and extraction studies, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2523–2529.
- [8] N. Papaiconomou, J.M. Lee, J. Salminen, M.V. Storch, J.M. Prauznitz, Selective extraction of copper, mercury, silver, and palladium ions from water using hydrophobic ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5080–5086.
- [9] C.T. Wei, Z. Yang, C.J. Chen, Room-temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions, *Anal. Chim. Acta* 488 (2003) 183–192.
- [10] H. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen, Solvent extraction of Sr²⁺ and Cs⁺ based on room-temperature ionic liquids containing monoaza-substituted crown ethers, *Anal. Chem.* 76 (2004) 2773–2779.
- [11] K. Shimizu, M. Goto, Solvent extraction and stripping of silver ions in room-temperature ionic liquids containing calixarenes, *Anal. Chem.* 76 (2004) 5039–5044.
- [12] X.Q. Sun, B. Peng, J. Chen, D.Q. Li, F. Luo, An effective method for enhancing metal-ions' selectivity of ionic liquid-based extraction system: Adding water-soluble complexing agent, *Talanta* 74 (2008) 1071–1074.
- [13] M. Baghaddadi, F. Shemirani, In situ solvent formation microextraction based on ionic liquids: A novel sample preparation technique for determination of inorganic species in saline solutions, *Anal. Chim. Acta* 614 (2009) 186–191.
- [14] S.C.N. Hsu, C.J. Su, F.L. Yu, W.J. Chen, D.X. Zhuang, M.J. Deng, L.W. Sun, P.Y. Chen, Extracting Cu(II) from aqueous solutions with hydrophobic, room-temperature ionic liquid in the presence of a pyridine-based ionophore to attempt Cu recovery: A laboratory study, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1744–1751.
- [15] R. Lertlappasit, N. Bhawant, A. Imyim, S. Puangswasdi, Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants, *Sep. and Purif. Technol.* 72 (2010) 70–76.
- [16] P.G. Rickett, D.C. Stepinski, D.J. Rausch, R.M. Berggren, S. Jakob, M.L. Dietz, Solute-induced dissolution of hydrophobic ionic liquids in water, *Talanta* 72 (2007) 315–320.
- [17] J.M. Reyna-González, A.A.J. Torriero, A.I. Siriwardana, I.M. Burgar, A.M. Bond, Extraction of copper(II) ions from aqueous solutions with a methimazole-based ionic liquid, *Anal. Chem.* 82 (2010) 7601–7608.
- [18] J.M. Reyna-González, A.A.J. Torriero, A.I. Siriwardana, I.M. Burgar, A.M. Bond, Extraction of silver(I) from aqueous solutions in the absence and presence of copper(II) with a methimazole-based ionic liquid, *Analyst* 136 (2011) 2334–2322.
- [19] M. Yoshizawa, W. Wu, C.A. Angell, Ionic liquids by proton transfer: Vapor pressure, conductivity, and the relevance of A₁ from aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15411–15419.
- [20] C.A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belieres, Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: Physical chemistry and applications, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 1228–1236.
- [21] T.L. Grimes, C.J. Drummond, Protic ionic liquids: Properties and applications, *Chem. Rev.* 108 (2008) 206–237.
- [22] S. Bhattacharya, K. Sohalatha, S.K. George, Synthesis of some copper(II)-chelating (dialkylamino)pyridine amphiphiles and evaluation of their extractive capacities in cationic micellar media, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 27–35.
- [23] D.M. Goss, N.N. Murthy, V.G. Young, K.D. Karlin, Synthesis, structure, and solution NMR studies of cyanide-copper(II) and cyanide-bridged iron(III)-copper(II) complexes, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 848–858.
- [24] W. Evans, J.H. Hain, R. Broomhall-Dillard, J.W. Ziller, Structural studies of the copper(II) acetate complexes Cu(O₂CCH₃)₂(pyridine)₂ and Cu₂(μ-O₂CCH₃)₂(μ₂-O₂CCH₃)₂(μ₂-OCH₃)₂, *J. Coord. Chem.* 47 (1999) 199–209.
- [25] S. Winter, W. Seichter, E.Z. Weber, Complexes of 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridine with different copper(II) salts involving the anions chloride, perchlorate, nitrate and acetate. Synthesis and crystal structures of the complexes, *Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 434–442.
- [26] B. Kozlevčar, A. Murn, K. Podlipnik, N. Lah, I. Leban, P. Segedin, Two types of pyridine ligands in mononuclear and dinuclear copper(II) carboxylates, *Croat. Chem. Acta* 77 (2004) 613–618.
- [27] Z. Duan, Y. Gu, J. Zhang, L. Zhu, Y. Deng, Protic pyridinium ionic liquids: Synthesis, acidity determination and their performances for acid catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 250 (2006) 163–168.
- [28] L. Mayrand-Provencher, S. Lin, D. Lazzarini, D. Rochefort, Pyridinium-based protic ionic liquids as electrolytes for RuO₂ electrochemical capacitors, *J. Power Sources* 195 (2010) 5114–5122.
- [29] K. Aidas, A. Maršalka, L. Kimbys, V. Urbā, V. Bulevičius, Magnetic shielding properties of water in various molecular and molecular-ionic structures, *Lithuanian J. Phys.* 46 (2006) 169–175.
- [30] A.L. Lopes-Sinoti, J.R. Santos-Politi, L.C. Gomide-Freitas, Monte Carlo simulation of water-pyridine mixtures, *J. Braz. Chem. Soc.* 7 (1996) 133–141.
- [31] M.C. Sicilia, A. Nifo, C. Muñoz-Caro, Mechanism of pyridine protonation in water clusters of increasing size, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 8341–8347.
- [32] S. Çakır, E. Coşkun, P. Naumov, E. Bicer, I. Bulut, H. Işbudak, O. Çakır, Synthesis, spectroscopic and thermal studies of the copper(II) aspartate chloride complex, *J. Mol. Struct.* 608 (2002) 101–107.
- [33] Y.H. Ogata, J. Sasano, J. Jorne, I. Tsubok, F.A. Harraz, T. Sakka, Immersion plating of copper on porous silicon in various solutions, *Phys. Stat. Sol. A* 182 (2000) 71–77.
- [34] W. Shao, G. Pattanaik, C. Zangari, Influence of chloride anions on the mechanism of copper electrodeposition from acidic sulfate electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) D201–D207.
- [35] W. Shao, G. Zangari, Dendritic growth and morphology selection in copper electrodeposition from acidic sulfate solutions containing chlorides, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10097–10102.
- [36] A. Ramos, M. Miranda-Hernández, I. González, Influence of chloride and nitrate anions on copper electrodeposition in ammonia media, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C315–C321.
- [37] S. Lutta, N. Chernova, P. Zavalij, M. Whittingham, Solvothermal synthesis and characterization of a layered pyridinium vanadate, (C₁₀H₄N)₂V₂O₈, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1424–1428.

Juan M. Reyna-González, Juan C. Reyes-López, Martha Aguilar-Martínez*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria,
04510 D.F. México, México

*Corresponding author. Email: martha.aguilarmartinez@gmail.com; Phone: +52 55 56223758. Fax: +52 55 56223758. Edificio A, Laboratorio 4F, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 D.F. México, México

Abstract

Silver(I) was extracted from aqueous solutions in the absence and presence of copper(II) with the ionic liquid 3-butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [3-BuPyr][NTf₂]. After extraction, silver and silver-copper were electrodeposited on glassy carbon at room temperature from the ionic liquid phase. The mechanism of silver electrodeposition has been studied using electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and chronoamperometry. At suitably overpotentials silver electrocrystallization proceeds via a diffusion controlled mechanism and was analyzed using the Scharifker and Hills model for potentiostatic growth. The growth-nucleation mechanism of silver from the extracted phase is more progressive in character at low overpotentials, while at elevated overpotentials an instantaneous nucleation behavior was determined. In contrast, the silver nucleation closely followed the response predicted for instantaneous nucleation in neat [3-BuPyr][NTf₂]. The electrochemical co-deposit of Ag–Cu was studied by linear sweep stripping voltammetry. The resultant electrodeposits were characterized by scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray analysis.

Keywords: silver; copper; extraction; ionic liquid; electrodeposition;

1. Introduction

Nowadays, the electrodeposition of metals from ionic liquids (IL's) has received extensive attention because IL's exhibit widely accepted generic properties as chemical and thermal stability, low toxicity, low vapor pressure, high ionic conductivity, and a wide electrochemical window [1]. As IL's are considered environmentally friendly, they are a good alternative to replace the poisonous electroplating baths currently used, especially for silver electroplating [2,3]. Silver has been intensively used for thin coatings because it shows excellent physiochemical and antibacterial properties, good corrosion resistance and excellent features for decorative purposes [2]. Due to the potential applications of silver, the electrochemical deposition of silver in different ionic liquids has been studied [2–12]. It has been reported that some parameters such as viscosity and water content of IL's can influence the electrodeposition behavior of silver [3,4,11]. The influence of atmospheric water uptake in N-butyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [bmPyr][NTf₂], on the silver electrodeposition process was investigated by Basile et al. [11]. It was found that the nucleation-growth mechanism for silver in dry [bmPyr][NTf₂] changes from instantaneous to progressive when this ionic liquid is wet [11]. The morphology of the resultant electrodeposits was affected by the differences in the growth mechanism [11]. To decrease the effect of viscosity and water content on the electrochemical deposition of silver, pure ionic liquids under an inert atmosphere and heated to temperatures around 100°C should be used; however, the costs would increase significantly.

In previous papers, different IL's, such as 2-butylthiolonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([mimSBu][NTf₂]) [12,13], 2-(cyanomethyl)thiolonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([mimSCH₂CN][NTf₂]) [14], 2-(2-cyanoethyl)thiolonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([mimSCH(CH₃)CN][NTf₂]) [14], and 3-butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([3-BuPyr][NTf₂]) [15], were used to extract copper(II) [12,13,15] and/or silver(I) [13,14] from aqueous solutions. The mechanism of the extraction process with each IL, the interaction metal ion–IL in the formed complex, the extraction capacity of the IL, and the IL recovery were studied in detail [12–15]. [3-BuPyr][NTf₂] and [mimSBu][NTf₂] are highly selective to copper(II) over other divalent transition-metal cations, as cobalt(II) and nickel(II); however,

a different situation was observed when silver ions were present in the aqueous solution, where competition with the copper(II) extraction was detected [12,13,15].

In this paper we report the extraction of silver(I) from aqueous solutions, in the absence and presence of copper(II), with the IL [3-BuPyr][NTf₂]. The electrochemical deposition of silver on GC electrodes from the ionic liquid phase after extraction, the neat [3-BuPyr][NTf₂], and LiNTf₂ aqueous solutions, was studied at room temperature. Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) were used to elucidate the silver deposition mechanism in each system. The co-deposition of silver and copper from the IL phase after extraction was studied by linear sweep stripping voltammetry (LSSV). The resultant electrodeposits were characterized by scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray (EDX) analysis.

2. Experimental

2.1. Reagents

Copper(II) acetate monohydrate (Sigma-Aldrich), silver trifluoromethanesulfonate (AgOTf, Aldrich) and bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (LiNTf₂, Aldrich) were used as received from the manufacturer. The synthesis and characterization of 3-butylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [3-BuPyr][NTf₂] was reported in a previous work [15]. Deionized water from a Milli-Q-MilliRho purification system was used to prepare all aqueous solutions.

2.2. Apparatus and Procedures

300 μ L of IL was used to extract silver(I) and copper(II) from aqueous solutions. After contact was made between the aqueous and IL phases, the extraction was facilitated by N₂ bubbling for 10 minutes. Centrifugation was not required to enhance the separation of the two phases. Copper or silver ions extracted into the IL phase form a labile complex system with the IL cation component and water. In contrast to the extracted labile Cu(II)-[3-BuPyr][NTf₂]-water system formed by copper(II) [15], the extraction of silver(I) ions interact indirectly, through water, with the N atom of the pyridine ring. The silver(I) concentration in the extracted phase was estimated by cyclic voltammetry. Scanning electron microscopy images and energy dispersive X-ray analysis were obtained in a JEOL JSM 5900 LV microscope. The viscosity was obtained at 25°C on a TA Instruments AR-

2000 controlled stress rheometer using a cone and plate configuration (diameter = 60 mm, cone angle 1°).

All electrochemical measurements were undertaken at room temperature with a BAS 100B/W (Bioanalytical Systems, Inc., USA) electrochemical workstation. Electrochemical studies were made in a typical three-electrode cell. GC (CH Instruments, Inc.) with an area of 0.73 mm² was used as working electrode. A Pt wire was used as the counter electrode. For measurements in aqueous solutions an Ag|AgCl (3M KCl) reference electrode was used. An Ag|10 mM AgOTf reference electrode containing the IL of interest in a separate compartment was used for voltammetric studies in the ionic liquid phase after extraction of silver(I) and copper(II). Prior to each experiment, the working electrode was polished with 0.05 micron alumina (LECO) on a clean polishing cloth (Buehler), sequentially rinsed with distilled water and acetone, and then dried with lint free tissue paper. All experiments were made with an initial oxygen purge using a N₂ current and N₂ bubbling was maintained during the whole experiment. As the experiments were not performed in a dry box, the IL [3-BuPyr][NTf₂] was saturated by the atmospheric water.

3. Results and discussion

3.1. Electrochemical reduction of Ag⁺.

3.1.1 Voltammetric Study

The electrochemical behavior of silver(I) was studied onto a GC electrode at a scan rate of 0.1 Vs⁻¹ from the systems AgOTf in LiNTf₂ aqueous solution, AgOTf in [3-BuPyr][NTf₂], and Ag⁺ extracted into [3-BuPyr][NTf₂] (named here Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O). Fig. 1A shows successive voltammograms obtained for the reduction of 5.0 mM AgOTf in aqueous solution containing 0.1 M LiNTf₂ as the supporting electrolyte. The voltammograms were scanned from 0.8 V to -0.1 V prior to switching of the scan direction. The broad reduction peak (1c) detected in the first scan at about 0.225 V vs. Ag|AgCl (3M NaCl) is due to the electrochemical deposition of silver. In the reverse scan, the sharp oxidation peak (1a) detected at 0.555 V corresponds to the re-dissolution or “stripping” of the deposited silver. Figs 1B and 1C show the successive voltammograms obtained for the electrochemical systems 51.8 mM AgOTf in [3-BuPyr][NTf₂] and 20.8 mM Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O, respectively. Both voltammograms showed the presence of reduction and oxidation peaks,

Ic and Ia, respectively, associated with the deposition and dissolution of silver, resembling the redox behavior of AgOTf in LiNTf₂ aqueous solution (Fig. 1A). For all cases, a crossover loop was observed in the cyclic voltammograms, indicating a nucleation–growth mechanism. It was also observed that the reduction peak potential (1c or Ic) shifts to more positive values on the second cycle, which indicates that the removal of silver from a GC surface is not a fully chemically reversible process. This means that the reduction-oxidation processes, 2c/2a or IIc/IIa, can be attributed to the deposition and reduction of Ag⁺ onto Ag deposited on the GC surface on the preceding scan.

In the system Ag⁺–[3–BuPyr][NTf₂]-H₂O the reduction peak potential for silver(I), Ic (–0.55 vs. Ag|10 mM AgOTf, Fig. 1C), is less negative than that detected for the system AgOTf in [3–BuPyr][NTf₂] (–0.82 vs. Ag|10 mM AgOTf, Fig. 1B). This difference can be attributed to the higher water content in Ag⁺–[3–BuPyr][NTf₂]-H₂O since the E_{red} and E_{ox} potentials are a function of water content; the reduction process shifts to more negative potentials at low content of water [7,11], but then shifts to more positive values as the water content increases [7].

[Fig. 1]

3.1.2 Chronoamperometric Study

In order to study the nucleation and growth process for the electrochemical deposition of silver, chronoamperometric measurements based on the current transient recording were performed at a glassy carbon electrode. The potential was stepped from an initial value where no deposition occurs to those potentials sufficiently negative to induce the reduction process. Fig. 2 shows a family of experimental current transients at different step potentials for the deposition process of silver onto a GC electrode obtained from the systems AgOTf in LiNTf₂ aqueous solution, AgOTf in [3–BuPyr][NTf₂], and Ag⁺–[3–BuPyr][NTf₂]-H₂O. In all current transient curves, the first sudden change of current is attributed to the double layer charge, and then, the typical response of nucleation and growth takes place. For the systems AgOTf in LiNTf₂ aqueous solution (Fig. 2A) and [3–BuPyr][NTf₂] (Fig. 2B), the current increases with time and reaches a maximum value, I_m , at the time t_m , and then decreases slowly, indicating a diffusion controlled process, and ends in a constant state. On the other hand, the curves for the system Ag⁺–[3–BuPyr][NTf₂]-H₂O (Fig. 2C), show a maximum current followed by a decrease toward different currents in accordance with the

potentials applied. All these curves presented a typical response of three-dimensional (3-D) nucleation diffusion-limited growth [19].

[Fig. 2]

The diffusion coefficient for Ag^+ in LiNTf_2 aqueous solution and neat $[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ was estimated by using the Cottrell equation (Eq. 1) and analyzing the part after the maximum of current transients. The Cottrell equation is given by:

$$j(t) = zFD^{1/2}C / (\pi^{1/2}t^{1/2}) \quad (1)$$

where $j(t)$ is the current density, z is the number of electrons involved, F is the Faraday constant, D is the diffusion coefficient, C is the concentration of species in the bulk, and t is time. The D value obtained for AgOTf in LiNTf_2 aqueous solution was $2.9 \pm 0.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, which is in the range reported for silver(I) in KNO_3 aqueous solution [4,11,20]. The D value for AgOTf in $[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ was found to be $1.0 \pm 0.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. The lower value of D obtained in $[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ can be attributed to the high viscosity of the ionic liquid ($\eta=92.92 \text{ mPa s}$, $T=25^\circ\text{C}$).

A number of models have been developed to describe nucleation and growth mechanisms. The most commonly reported model for electrochemical deposition of metal is 3D nucleation and growth process controlled by diffusion of electroactive species. There are two limiting cases whereby 3D nucleation can occur. One is by instantaneous nucleation where all the nuclei are immediately created and their number remains constant during the growth process. Alternatively, progressive rather than uniform nucleation can occur on an infinite number of nucleation sites, where new nuclei are continuously formed during the whole deposition process. In this study, the theoretical model of Scharifker and Hills [19] for the 3D diffusion-controlled nucleation and growth process was used for the analysis. The dimensionless experimental current–time transients obtained experimentally were compared with the dimensionless theoretical transients obtained with the equations for instantaneous (Eq. 2) and progressive nucleation (Eq. 3):

$$\left(\frac{I}{I_m} \right)^2 = \frac{1.9542}{(t/t_m)} \left[1 - \exp \left(-1.2564 \frac{t}{t_m} \right) \right]^2 \quad (2)$$

$$\left(\frac{I}{I_m} \right)^2 = \frac{1.2254}{(t/t_m)} \left[1 - \exp \left(-2.3367 \frac{t^2}{t_m^2} \right) \right]^2 \quad (3)$$

where I is current at time t , and I_m is the maximum current obtained at time t_m .

Fig. 3 shows the dimensionless current transients obtained for silver deposition from the systems AgOTf in LiNTf₂ aqueous solution, AgOTf in [3-BuPyr][NTf₂], and Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O, together with the theoretical curves for instantaneous and progressive nucleation predicted by Eqs. (2) and (3). For silver deposition in 0.1M LiNTf₂ aqueous solution (Fig. 3A), it can be observed that the dimensionless experimental transients range within the interval delimited by instantaneous and progressive nucleation up to $t_{\max}$. After the current maximum, the experimental curves at low overpotentials are closer to the theoretical curves for instantaneous nucleation, and tend towards progressive nucleation and growth as the potential is stepped towards more negative values. A similar tendency was reported for silver deposition in KNO₃ aqueous solution [11]. In the case of dimensionless plots of silver deposition in [3-BuPyr][NTf₂] (Fig. 3B), at low overpotentials, the experimental curves are best fitted with the theoretical curves for instantaneous nucleation with diffusion-controlled growth. The current transients at high overpotentials follow the theoretical curve for instantaneous nucleation up to $t_{\max}$, but go beyond the domain of 3-D growth at longer times; this deviation has been attributed to partial kinetic control [4,21]. For the system Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O (Fig. 3C) the nature of the mechanism is dependent on the deposition voltage. At low overpotentials, the dimensionless experimental transients are best fitted by the theoretical curves for progressive nucleation. However, as the deposition potential is stepped towards more negative values, the nucleation-growth mechanism tends towards instantaneous. The difference in the silver electrodeposition mechanism in [3-BuPyr][NTf₂]-H₂O and [3-BuPyr][NTf₂] can be attributed to the water content in the IL after extraction, although it could be also affected by the interaction between silver ions and the IL in the labile complex.

[Fig. 3]

As some experimental data fall within the range delimited by instantaneous and progressive nucleation and the evaluation of kinetic parameters for silver deposition based on the nondimensional $[(I/I_m)^2 \text{ vs } t/t_m]$ plots cannot be used when the nucleation mechanism changes with the applied overpotential [22,23], the Scharifker's general equation (Eq. 4) for time evolution of the current density via the 3-D nucleation with growth limited by

diffusion was used as an alternative. This equation is valid for both instantaneous and progressive nucleation and does not require the classification of the nucleation mechanism prior to its use.

$$I(t) = \left(\frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \right) \left[1 - \exp \left(-N_0 \pi k D \left(t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right) \right] \quad (4)$$

where N_0 is the number density of active sites, A is the nucleation rate constant, and k is defined by the following equation:

$$k = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2} \quad (5)$$

where $M = 107.8 \text{ g mol}^{-1}$ and $\rho = 10.5 \text{ g cm}^{-3}$ are the atomic weight and the density of Ag, respectively.

The experimental data were adjusted by a nonlinear fitting of Eq 4. using the procedure proposed by Mostany and Scharifker [24]. From this procedure, N_0 , D , and A values were obtained for the silver electrodeposition as function of applied potential from AgOTf in LiNTf₂ aqueous solution, AgOTf in [3-BuPyr][NTf₂], and Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O (Table 1). In the case where the deposition is made in LiNTf₂ aqueous solution and [3-BuPyr][NTf₂], N_0 and A tend to increase as the potential becomes more negative, thus complying with the theory of 3-D nucleation growth diffusion-control [24,25]. The values of diffusion coefficient for silver(I) in LiNTf₂ aqueous solution and [3-BuPyr][NTf₂] in their respective potential range are very close to those values obtained from Cottrell equation ($2.9 \pm 0.2 \times 10^{-5}$ and $1.0 \pm 0.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively). On the other hand, for the case in which the deposition is made from Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O, N_0 and A vary chaotically with the application of the negative electrode potential. The diffusion coefficient for this case is affected by the viscosity, which decreases from 92.98 to 52.0 mPa s, and the interaction between Ag⁺ and [3-BuPyr][NTf₂] in the labile complex.

[Table 1]

3.2. Electrochemical co-deposition of Ag-Cu.

The IL [3-BuPyr][NTf₂] does not extract selectively silver(I) or copper(II) when both are present in the aqueous solution. To prepare the Ag⁺-Cu²⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O system, 300 μL [3-BuPyr][NTf₂] was used to extract Ag⁺ and Cu²⁺ from an equimolar mixture (20 mM) in aqueous solution, following the same extraction procedure described above. Then,

the IL phase was separated from the aqueous phase and its electrochemical behavior was investigated by CV. Fig. 4A displays the voltammogram obtained for reduction of copper(II) and silver(I) from the IL phase after extraction. Two broad reduction processes (Ic and Iic) are detected in the cathodic scan at about -0.54 and -1.37 V vs. Ag|10 mM AgOTf, respectively. In the reverse scan, an oxidation peak at -0.0 V (IIa) followed by another peak at about -0.34 V (Ia) are observed. The assignment of peak Ic is not simple since the process where silver is electrodeposited (Fig. 1C) is overlapped with the reduction process of $\text{Cu}^{2+}\text{-IL-H}_2\text{O}$ to $\text{Cu}^+\text{-IL-H}_2\text{O}$ [15]. For this reason, the silver(I) concentration in the extracted phase could not be estimated by CV. As silver is electrodeposited in this process, the following reduction process (Iic) can be attributed to the simultaneous electrochemical deposition of copper and silver onto the GC electrode and/or onto Ag deposited on the GC surface. At high overpotentials, it is possible the formation of a bimetallic structure resulting from the co-deposition of silver(I) and copper(II) onto the working electrode surface rather the pure silver and copper metals [13, 26-27].

In order to study the co-deposition process from the $\text{Ag}^+\text{-Cu}^{2+}\text{-[3-BuPyr][NTf}_2\text{]-H}_2\text{O}$ system, the technique LSSV was employed. This technique allows determining the potential range where a silver-copper co-deposit is formed [28]. First, a constant potential of -0.3 V vs. Ag|10 mM AgOTf was applied for 30 seconds in order to concentrate the deposited species, then, a linear sweep voltammetry was performed to oxidize the deposit and analyze the charge associated to the corresponding oxidation peak. This procedure was carried out at different deposit potentials, from -0.3 V to -1.4 V vs. Ag|10 mM AgOTf, on a GC electrode (Fig. 4B shows some results). Then, a plot of the oxidation charge with respect to the deposit potentials was obtained (Fig. 4C). Three well defined zones can be appreciated in the plot and a simple linear regression of data can be applied in each zone. The first zone (slope= $m=-0.35$ mCcm $^{-2}$ V $^{-1}$) can be associated with the silver deposit. The second one, with a higher slope ($m=-11.41$ mCcm $^{-2}$ V $^{-1}$) can be related to the Ag-Cu co-deposit formation, since the increase in the slope is a clear indication that a larger number of electrons is being transferred during the reduction [28,29]. When more negative potentials are applied, a new change in the slope is obtained ($m=-0.124$ mCcm $^{-2}$ V $^{-1}$), which is probably due to a change in the stoichiometry of the co-deposit. A similar behavior was obtained for the equimolar mixture $\text{Ag}^+\text{-Cu}^{2+}$ in 0.1M LiNTf $_2$ aqueous solution (Fig. 5A).

The slopes calculated for the three well defined zones are, respectively, $-23.52 \text{ mCcm}^{-2}\text{V}^{-1}$, $-122.2 \text{ mCcm}^{-2}\text{V}^{-1}$, and $-12.82 \text{ mCcm}^{-2}\text{V}^{-1}$. It can be appreciated that the numerical value of the slope of the first zone, between -0.32 V and 0.0 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$ (3M NaCl), is practically the same value than that obtained for 5.0 mM AgOTf in 0.1M LiNTf_2 aqueous solution (Fig. 5B). This result suggests that from the second zone there is a co-deposition of silver with copper.

[Fig. 4]

[Fig. 5]

3.3. SEM and EDX analysis of the electrodeposits.

SEM images were recorded to characterize the silver and silver-copper electrodeposits formed from the systems $\text{Ag}^+ - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{2+} - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$, respectively. Fig. 6A shows the SEM image of silver (confirmed by EDX analysis, Fig. 6B) electrodeposited on glassy carbon from $20.8 \text{ mM Ag}^+ - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$ at -0.35 V for 30 minutes. The morphology of the silver layer deposited shows a dendritic growth, which is in agreement with a progressive nucleation–growth mechanism [11]. This result supports the hypotheses based on the chronoamperometric studies. The silver–copper (confirmed by EDX analysis, Fig. 7B) electrodeposit obtained from $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{2+} - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$ at -1.25 V for 30 minutes was composed of dendrites (Fig. 7A), similarly to the silver electrodeposit shown in Fig. 6A. This morphology is typical of silver–copper [30] or silver–palladium [31] electrodeposits when the deposits contain mainly Ag. EDX analysis of the silver–copper deposit showed that the silver content in the deposit was about 77.5 wt%.

[Fig. 6]

[Fig. 7]

4. Conclusions

It was established that the IL $[3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2]$ is able to extract silver(I) from aqueous solutions. This ionic liquid is not selective to silver(I) over copper(II) when both are present in the aqueous solution, and an electrochemical co-deposit of Ag–Cu on glassy carbon at room temperature, confirmed by EDX analysis, is obtained at high overpotentials from the extracted phase $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{2+} - [3\text{-BuPyr}][\text{NTf}_2] - \text{H}_2\text{O}$. The electrochemical deposition of silver

onto glassy carbon electrodes was investigated in three different systems: LiNTf₂ aqueous solution, [3-BuPyr][NTf₂], and the IL phase after silver(I) extraction. For the first system, it can be considered that the growth-nucleation mechanism of silver changes from instantaneous to progressive nucleation as the potential is stepped towards more negative values. For the second system, the analysis of chronoamperometry data indicates that the electrodeposition proceeds through an instantaneous nucleation–growth mechanism. For the system Ag⁺–[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O, it was found that the electrodeposition mechanism changes from progressive (confirmed by SEM imaging), to instantaneous nucleation and growth as the applied potential was increased to more negative potentials. This behavior was attributed to the increase of water content in the ionic liquid.

Acknowledgements

J.M. Reyna-González is grateful to CONACyT Mexico for a postdoctoral fellowship. We also thank Ivan Puente Lee for his assistance with SEM spectroscopy and EDX analysis. We thank CONACYT Mexico (Project 49796-Q) for its financial support.

References

- [1] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A: General* 373 (2010) 1.
- [2] R. Bomparola, S. Caporali, A. Lavacchi, U. Bardi, *Surface & Coatings Tech.* 201 (2007) 9485.
- [3] S. Zein El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5673.
- [4] P. He, H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, J. Li, *Langmuir* 20 (2004) 10260.
- [5] E.I. Rogers, D.S. Silvester, S.E. Ward Jones, L. Aldous, C. Hardacre, A.J. Russell, S.G. Davies, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13957.
- [6] A.P. Abbott, S. Nandhra, S. Postlethwaite, E.L. Smith, K.S. Ryder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 3735.
- [7] A.I. Bhatt, A.M. Bond, *J. Electroanalytical Chem.* 619-620 (2008) 1.
- [8] C. Fu, H. Zhou, W. Peng, J. Chen, Y. Kuang, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 806.
- [9] T.-H. Tsai, S. Thiagarajan, S.-M. Chen, *Electroanalysis* 22 (2010) 680.
- [10] M.-C. Tsai, D.-X. Zhuang, P.-Y. Chen, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1019.
- [11] A. Basile, A.I. Bhatt, A.P. O'Mullane, S.K. Bhargava, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 2895.
- [12] J.M. Reyna-González, A.A. Torriero, A.I. Siriwardana, I.M. Bugar, A.M. Bond, *Anal. Chem.* 82 (2010) 7691.

- [13] J.M. Reyna-González, A.A. Torriero, A.I. Siriwardana, I.M. Burgar, A.M. Bond, *Analyst* 136 (2011) 3314-3322.
- [14] A.I. Siriwardana, A.A. Torriero, J.M. Reyna-González, I.M. Burgar, N.F. Dunlop, A.M. Bond, G.B. Deacon, D.R. MacFarlane, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 8376.
- [15] J.M. Reyna-González, R. Galicia-Pérez, Aguilar-Martínez, *Sep. and Purif. Technol.* 89 (2012) 320-328.
- [16] K. Aidas, A. Maršalka, L. Kimtys, V. Urba, V. Balevičius, *Lithuanian J. Phys.* 46 (2006) 169-175.
- [17] A.L. Lopes-Sinoti, J.R. Santos-Politi, L.C. Gomide-Freitas, *J. Braz. Chem. Soc.* 7 (1996) 133-141.
- [18] M.C. Sicilia, A. Niño, C. Muñoz-Caro, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 8341-8347.
- [19] B.R. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- [20] M. Miranda-Hernández, M. Palomar-Pardavé, N. Batina, I. González, *J. Electroanal. Chem.* 443 (1998) 81.
- [21] G. Oskam, P. Vereecken, P. Searson, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1436.
- [22] M. Palomar-Pardavé, M.T. Ramírez, I. González, A. Serruya, B.R. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1551.
- [23] M. Miranda-Hernández, I. González, N. Batina, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4214.
- [24] B.R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 13.
- [25] A. Ramos, M. Miranda-Hernández, I. González, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C-315.
- [26] H. Kwok, R.M. Penner, *J. Electroanal. Chem.* 522 (2002) 86.
- [27] J. Zhang, M. An, L. Chang, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2883.
- [28] A. Alonso, G. Lapidus, I. González, *Hydrometallurgy* 85 (2007) 144.
- [29] V. Reyes, C. Ponce-de-Leon, I. González, M.T. Oropeza, *Hydrometallurgy* 65 (2002) 187.
- [30] G.M. de Oliveira, I.A. Carlos, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1217.
- [31] C.-C. Tai, F.-Y Su, I.-W. Sun, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5504.

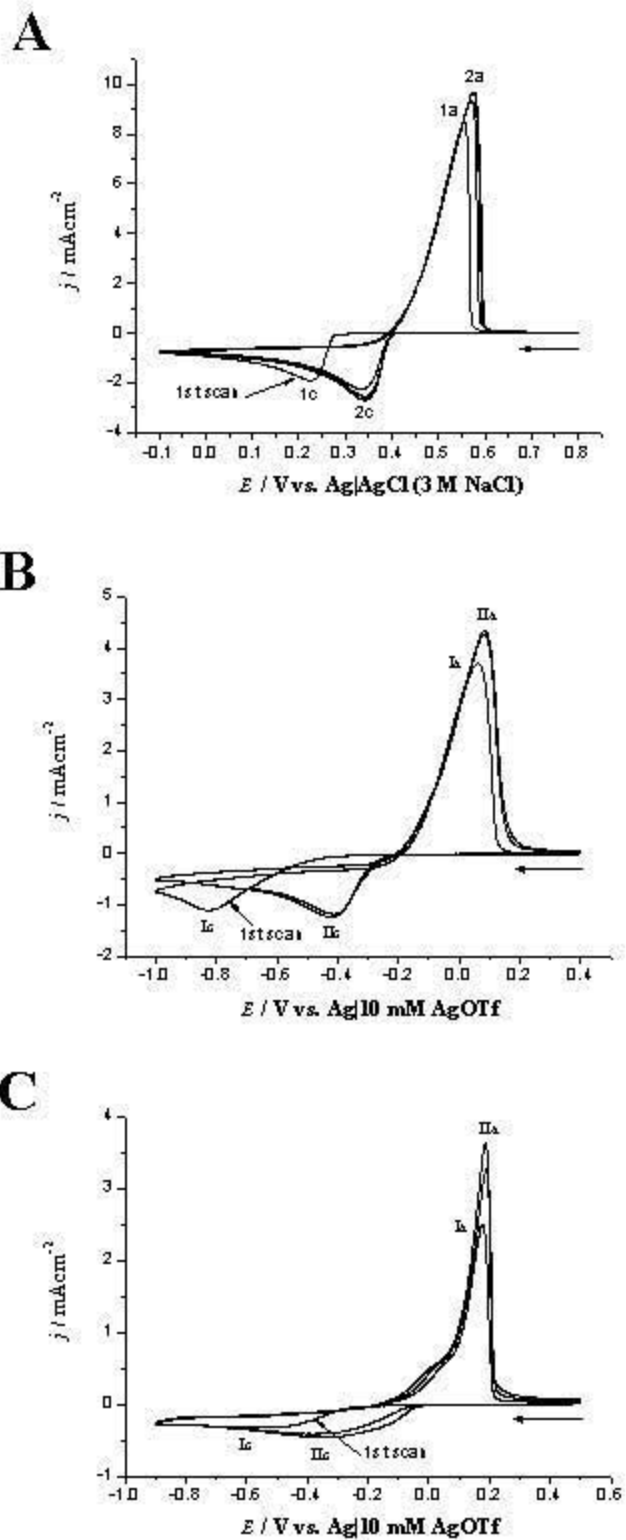


Fig. 1. Cyclic voltammograms obtained on a GC electrode at $\nu=0.1 \text{ Vs}^{-1}$ for **A)** 5.0 mM AgOTf in 0.1M LiNTf₂ aqueous solution; **B)** 51.8 mM AgOTf in [3-BuPyr][NTf₂]; **C)** 20.8 mM Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O.

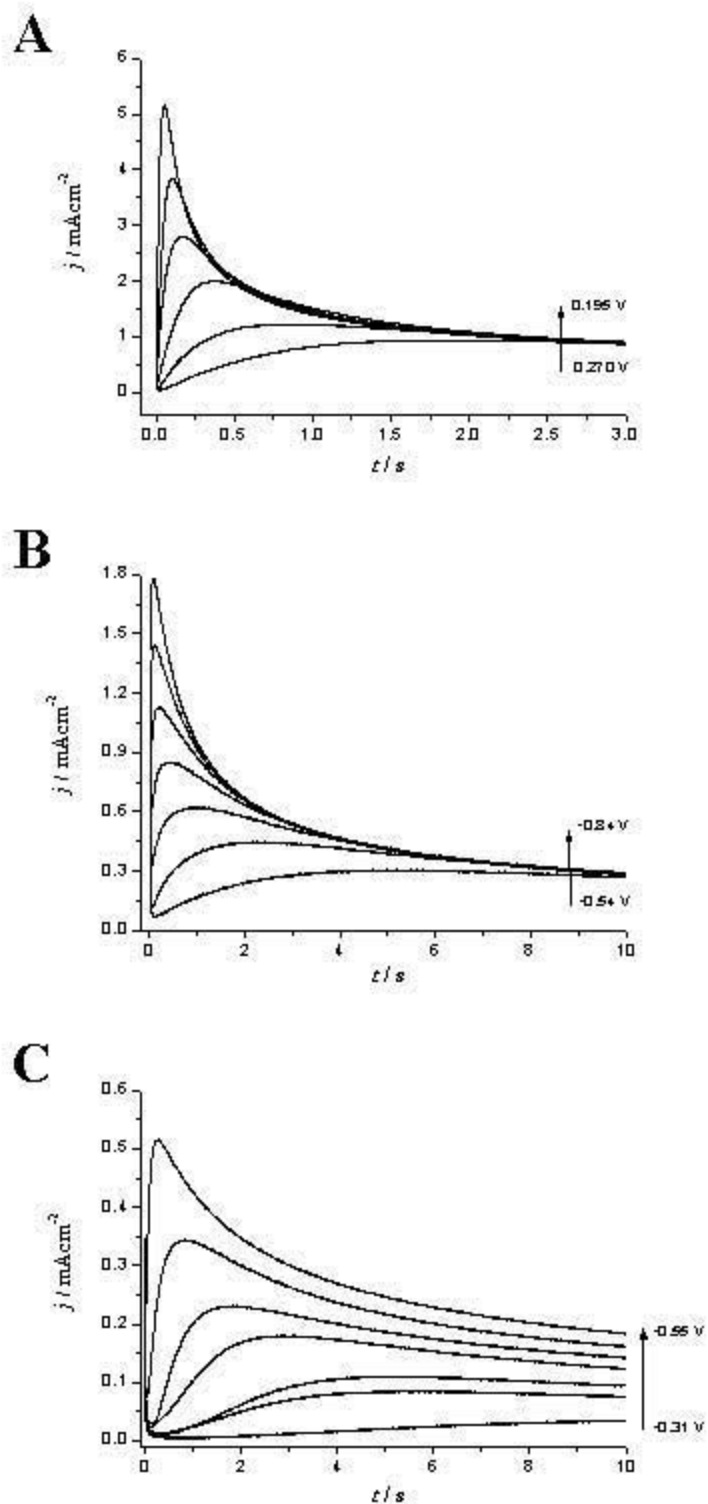


Fig. 2. Typical family of potentiostatic current density transients for the nucleation of silver on a GC electrode obtained in: **A)** 5.0 mM AgOTf in 0.1M LiNTf₂ aqueous solution (0.015 V steps); **B)** 51.8 mM AgOTf in [3-BuPyr][NTf₂] (0.05 V steps); **C)** 20.8 mM Ag⁺–[3-BuPyr][NTf₂]–H₂O (0.04 V steps).

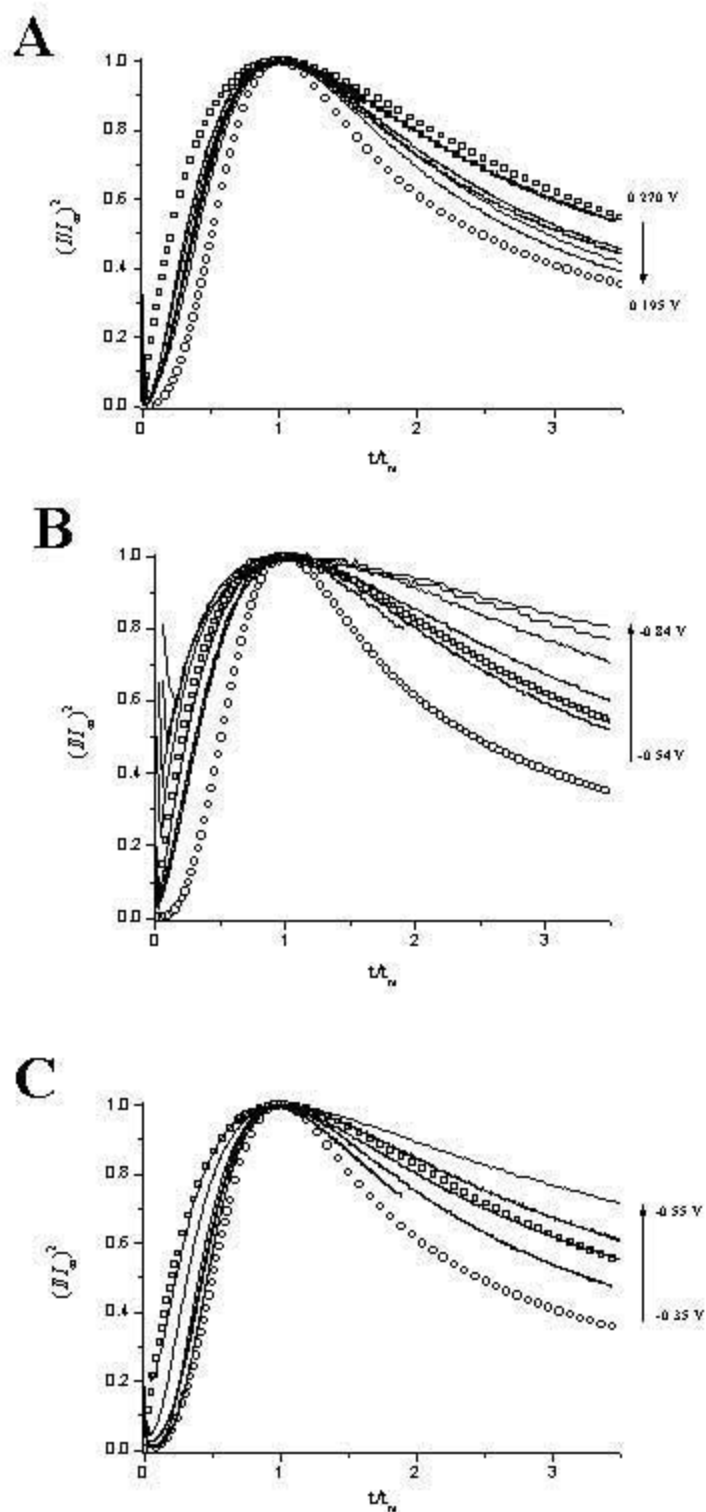


Fig. 3. Dimensionless plots $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m for the electrodeposition of silver from: **A)** 5.0 mM AgOTf in 0.1M LiNTf₂ aqueous solution (0.015 V steps); **B)** 51.8 mM AgOTf in [3-BuPyr][NTf₂] (0.05 V steps); **C)** 20.8 mM Ag⁺-[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O (0.04 V steps). Overlaid are the theoretical curves calculated using Eqs. (2) and (3) for instantaneous (□) and progressive (○) nucleation and diffusion limited growth.

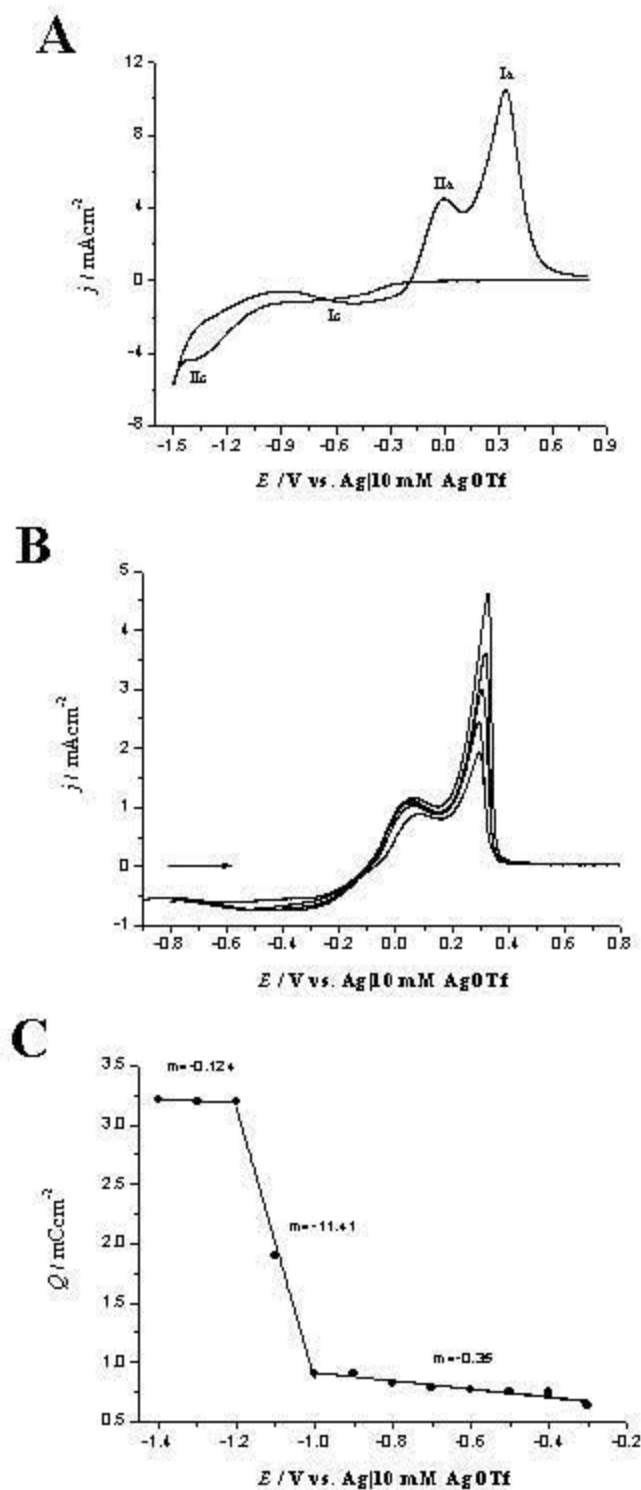


Fig. 4. A) Cyclic voltammogram and **B)** Linear sweep voltammograms obtained on a GC electrode for the IL phase after the extraction of 20 mM Ag^+ –20 mM Cu^{2+} aqueous solution with 300 μL [3-BuPyr][NTf₂] at a scan rate of 0.1 Vs^{-1} . For the LSSV the deposition potential was ranged from –0.3 V to –1.4 V with a deposition time of 30 seconds. **C)** Change in the associated oxidation charge with respect to the deposition potential obtained from the anodic peak areas of **B)**.

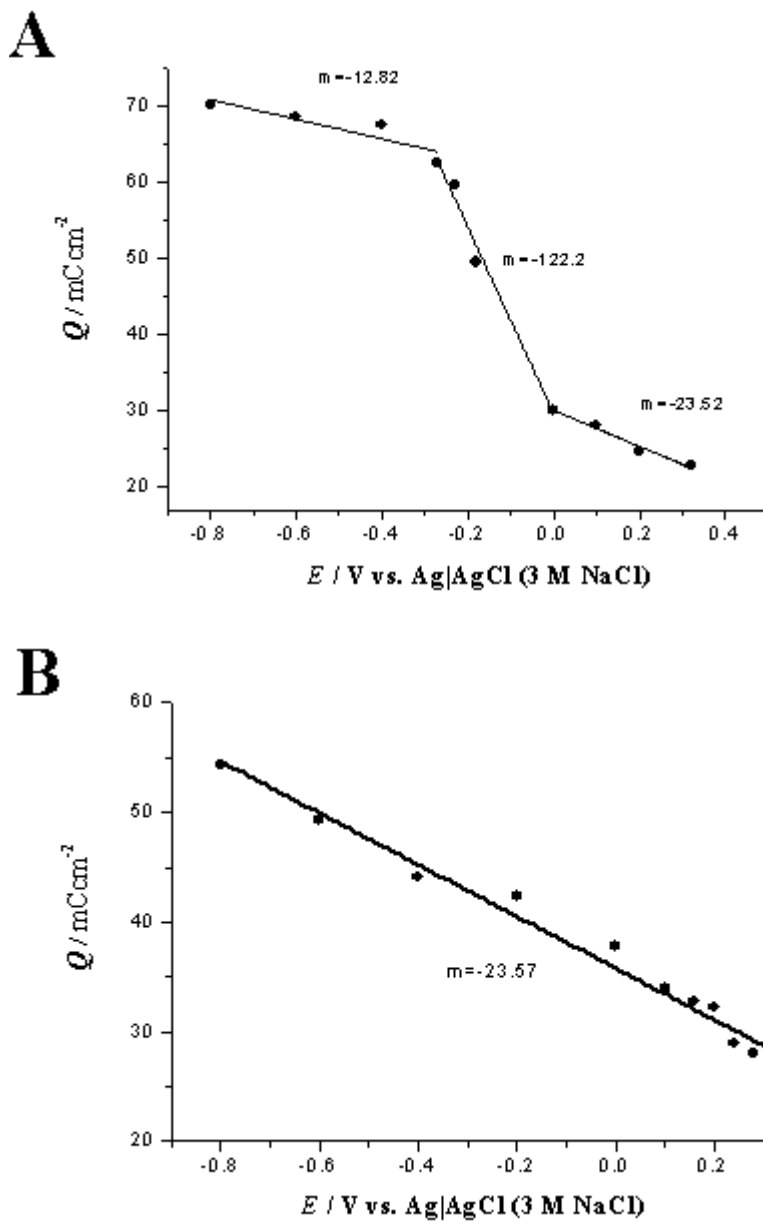


Fig. 5. Change in the associated oxidation charge with respect to the deposition potential obtained on a GC electrode from 0.1M LiNTf₂ aqueous solution: **A)** equimolar mixture (5.0 mM) Ag⁺–Cu²⁺. **B)** 5.0 mM AgOTf. The deposition potential was ranged from 0.32 V to –0.80 V with a deposition time of 30 seconds and a scan rate of 0.1 Vs^{–1}.

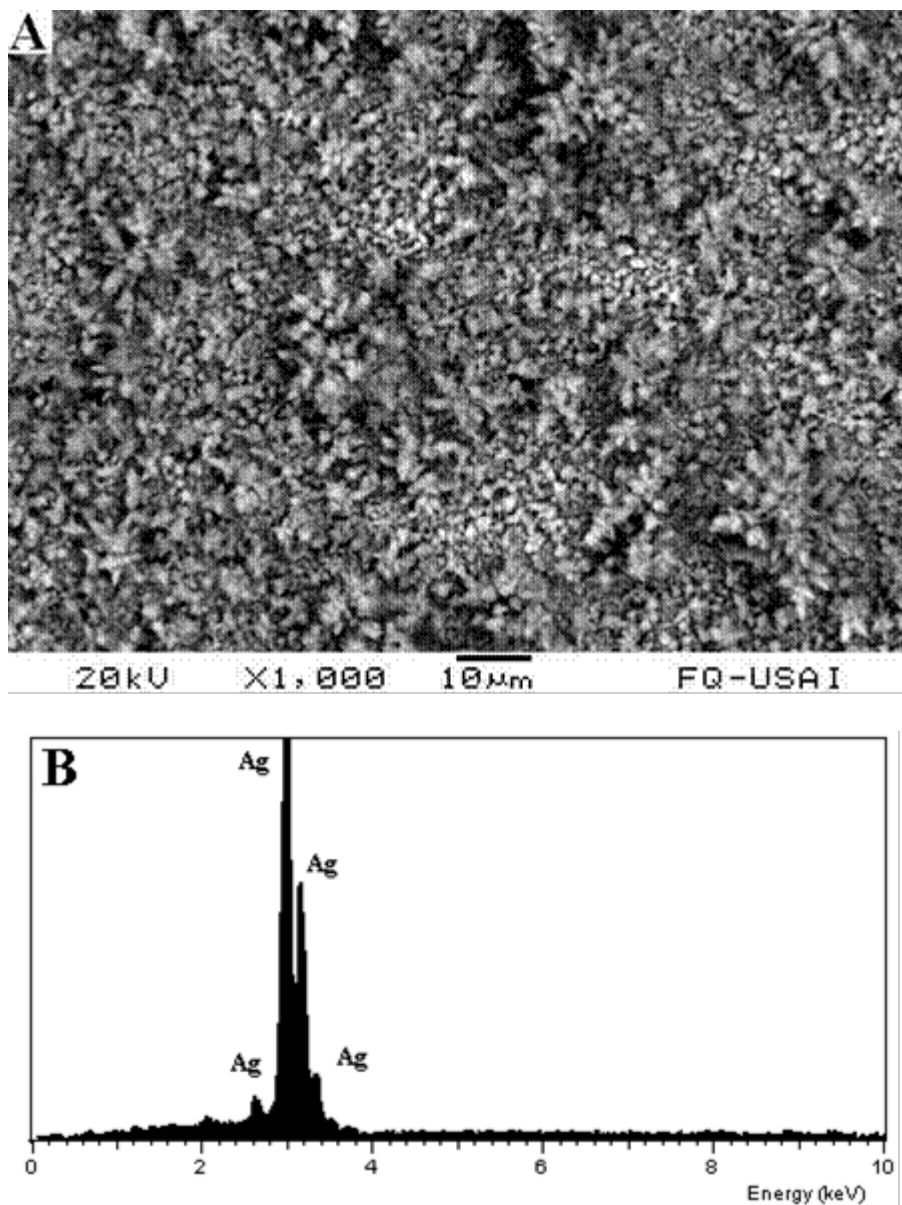


Fig. 6. SEM image (A) and EDX analysis (B) of Ag layer electrodeposited on a GC electrode. The layer was obtained by holding the potential at -0.35 V vs. Ag|10 mM AgOTf for 30 min in 20.8 mM Ag^+ -[3-BuPyr][NTf₂]-H₂O.

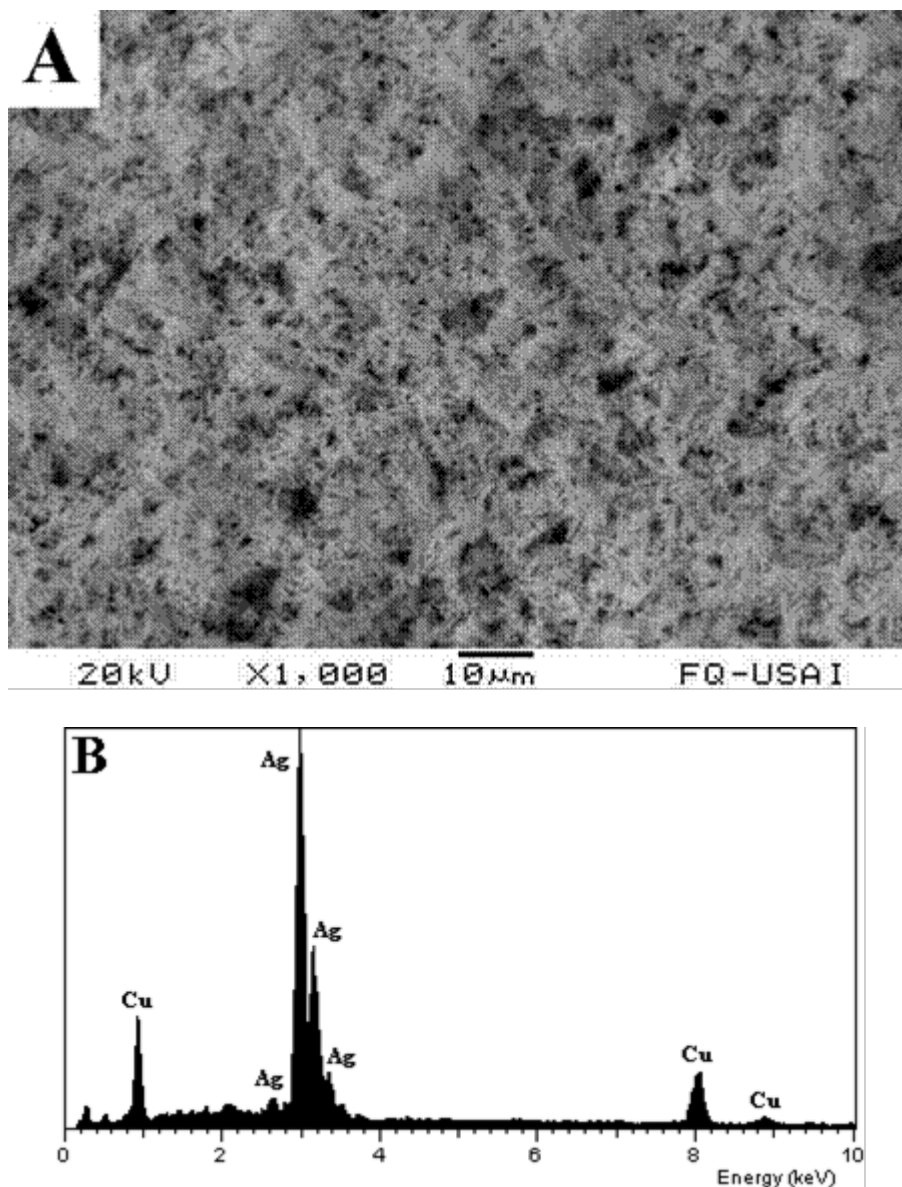


Fig. 7. SEM image (A) and EDX analysis (B) of Ag–Cu layer electrodeposited on a GC electrode. The layer was obtained by holding the potential at -1.25 V vs. Ag|10 mM AgOTf for 30 min in the IL phase after extraction of 20 mM Ag^+ –20 mM Cu^{2+} aqueous solution with 300 μL [3-BuPyr][NTf₂].

Table 1. Characteristics of “current–time” transients for different silver deposition potentials (E_{dep}) on glassy carbon substrates and calculated values of coefficient diffusion (D), number density of active sites (N_0), and nucleation rate (A) for 3D nucleation.

E_{dep} (mV)	t_m (s)	j_m (mA cm ⁻²)	D (cm ² s)	N_0 (cm ⁻²)	A (s ⁻¹)
5.0 mM AgOTf in 0.1M LiNTf ₂					
270	1.89	0.93	3.5×10^{-5}	0.1×10^6	4.0
255	0.87	1.22	3.1×10^{-5}	0.3×10^6	16.8
240	0.37	1.99	3.2×10^{-5}	1.0×10^6	16.4
225	0.17	2.79	3.0×10^{-5}	2.1×10^6	48.7
210	0.10	3.84	2.9×10^{-5}	6.4×10^6	23.6
195	0.05	5.15	2.9×10^{-5}	9.1×10^6	80.3
51.8 mM AgOTf in [3-BuPyr][NTf ₂]					
-540	5.20	0.30	9.1×10^{-8}	4.1×10^6	1.8
-590	2.30	0.44	1.1×10^{-7}	4.6×10^6	5.1
-640	0.99	0.62	1.0×10^{-7}	1.1×10^7	11.9
20.8 mM Ag ⁺ -[3-BuPyr][NTf ₂]-H ₂ O					
-350	5.75	0.08	0.57×10^{-7}	1.4×10^7	2.5
-390	5.26	0.10	0.69×10^{-7}	3.6×10^7	0.26
-430	2.94	0.17	1.1×10^{-7}	2.0×10^7	1.2
-470	1.85	0.23	1.5×10^{-7}	1.7×10^7	3.5