



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

CATÁLISIS DE LA ELECTROREDUCCIÓN DE CO₂ UTILIZANDO COMPLEJOS DE Ru (II)

POLIPIRIDILO

Lic. Yeimi Milena Franco Pachón

Director

Dr. Reynaldo Oscar Lezna

2014

El presente trabajo de tesis, para optar por el título de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, fue realizado en el instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-Departamento de Química) de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.



**A mi madre “Mi Uchis”, pilar central de mi vida
A Melissa “Melita” Franco, por su apoyo y amor.**

AGRADECIMIENTOS.

La presentación de esta tesis doctoral representa la culminación de una de las etapas más importantes de mi vida y quiero en este momento agradecer a todas las personas e instituciones que contribuyeron directamente al desarrollo de este proceso.

A la educación pública, gratuita y de excelencia de Argentina representada, por la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) por permitirme alcanzar esta instancia de mi formación académica.

A mi director Dr. Reynaldo O. Lezna por brindarme su confianza, su apoyo constante, por las enseñanzas sobre la ciencia, por las charlas sobre la vida y por su sincera amistad.

A mis jurados de tesis por su gran disposición y ayuda en el proceso de evaluación de mi tesis.

Al grupo dirigido por el Dr. Frederick MacDonnell de la Universidad de Texas Arlignton por su colaboración en el desarrollo del trabajo incluido en esta tesis, en especial a la Dra. Norma Tacconi por su valiosa colaboración e interés permanente.

A todos los becarios e investigadores del cuarto piso por hacer más placenteras mis horas allí, por su calidez.

A todo el personal del INIFTA, por su excelente predisposición y ayuda.

A Alicia Ledesma y la Dra. Mónica Moreno por su valiosa ayuda en la búsqueda bibliográfica.

A CONICET por otorgarme las becas de posgrado durante el tiempo que se desarrolló este trabajo de tesis.

A la UNLP, CONICET PIP N.0246 y National Science Foundation CHE (1301332, 0840509
y NSF-SusChem # 1301332) EEUU por los recursos con los que se financiaron los
trabajos incluidos en este trabajo de tesis.

A la universidad del Cauca (Colombia) donde completé mis estudios de pregrado en
Química, a los profesores que más paciencia tuvieron conmigo y mis miles preguntas,
Mg. Luis Alfonso Vargas, Dr. Jhony Vilard, Dra. Maite del Pilar Rada y muy
especialmente al Dr. Jorge Enrique Rodriguez Páez quien fue mi director de tesis de
pregrado y fue quien me dio la gran oportunidad de hacer un proyecto de
investigación y por todas sus enseñanzas.

*Al grupo de las “chic@s INIFTA” con los que compartimos tantos buenos e inolvidables
momentos, por su apoyo, su calidez, todas las risas compartidas.*

Al grupo de los “nano-INIFTA” por adoptarme y permitirme compartir con ellos.

*A los amigos sinceros que me deja esta etapa de mi vida, Mariela Ortiz, María Ana
Huergo, Rita Humana, Ángela Contreras, Valeria Lemejis, Ezequiel López, Damián
Marino, Diego Valdeblanquéz, Julie Maya, a los que espero conservar siempre, un
sincero gracias por el aguante y por su amistad*

*A mis amigos de siempre, que han estado a lo largo de estos años, gracias por el apoyo,
por la amistad y por el amor que me tienen, Paola Sotelo (mi corazón), Patricia Zuluaga
(eternamente positiva), Carlos Ararat “la etnia” (la alegría), Ángela Pino (la lucha y la
tenacidad) lo que cada uno me da, lo que quiero siempre recordar.*

*Y por último un gracias inmenso a mi toda mi amada familia, a mis abuelos por ser
centro y cabeza de todo, e inculcarnos tantos valores y respeto, a mis padres y
hermana por sus esfuerzos de cada día, por transmitirme su apoyo y optimismo, por
haberme dado lo mejor siempre, en especial a mi madre y hermana por su amor, su
confianza en mí y por ser un ejemplo siempre.*

Resumen.

La tesis describe el estudio espectroelectroquímico y fotoquímico de la electroreducción de CO₂ en medios orgánicos y acuosos catalizada por complejos polipiridínicos de Ru (II).

El interés sobre este tema ha venido creciendo en las últimas décadas alentado por la detección del impacto nocivo del efecto invernadero sobre el ambiente atribuido, al menos parcialmente, a gases tales como, CO₂, CH₄, N₂O, fluorocarbonos, e.g., CFC-12, etc.

J-M. Lehn et al., fueron los primeros en reportar la reducción fotocatalítica de CO₂ por complejos de Re, del tipo Re (L) (CO)₃X (donde L: 2,2'-bipy o 1,10-phen y X: Cl o Br) utilizando TEA (triethanolamina) como reductor de sacrificio (compuesto donante de electrones, por lo general una amina terciaria) y complejos de Ru como [Ru (bpy)₃]²⁺.

*Los complejos utilizados en este estudio fueron principalmente **Ru α** [Ru (phen)₂ pbtp α] (PF₆)₂, pbtp α : pirido[2',3':5,6]piracina[2,3-f][1,1]fenantrolina y **Ru β** [Ru (phen)₂ pbtp β] (PF₆)₂, pbtp β :pirido[3',4':5,6]piracina[2,3-f][1,1]fenantrolina sintetizados ad-hoc con bloques dppz como ligandos, ligados a fenantrolinas en su función de captadoras de la radiación solar (antenas).*

Los complejos de coordinación polipiridínicos (dppz) de Ru (II), utilizados han sido diseñados y sintetizados para ser activos foto y electroquímicamente, con potenciales de reducción menores a los que presenta el CO₂ sobre electrodo de Pt en ausencia del catalizador. Estos compuestos están formados por un ligando central el 4,5,9,11,14 pentaaza-benzo (X) trifenileno (pbtp), donde (X= es un nitrógeno en posición α o β) sobre el cual se realiza la reducción electroquímica. Dos unidades de fenantrolina completan la estructura enlazadas directamente al Ru. Las mismas actúan como antenas fotosensibilizadoras, captadoras de fotones a través de una transición tipo MLCT.

El estudio del ligando dppz, bloque constituyente de los complejos estudiados y de muchos otros de interés, ha sido motivado por sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas, e.g. intercalación en ADN en donde actúa como “light switch”.

La intercalación de este tipo de compuestos, e.g., Ru (bpy)₂ (dppz)²⁺ en el ADN de doble hélice, aumenta notablemente la luminiscencia en medio acuoso (dppz no fluoresce en el estado libre en soluciones acuosas).

Bocarsly y colaboradores han propuesto que la piridina en medio acuoso es capaz de reducir el CO₂ a metanol usando electrodos de Pt, a través de un proceso secuencial de transferencia de protones y electrones que involucra la formación de una especie intermediaria tipo carbamato. Este mecanismo comenzaría con la formación de un aducto de CO₂-piridina en solución y conduce, a través de un proceso lento, principalmente a la formación de metanol, con buenos rendimientos más pequeñas cantidades de fórmico. El mecanismo de reacción sigue siendo objeto de investigación y debate científico, con relación a la estructura del aducto entre la piridina y el CO₂.

Sin embargo, el esquema de reacción de una especie intermediaria tipo carbamato es el que hasta aquí mejor describe en detalle la catálisis de la reducción de CO₂ por medio de especies cíclicas nitrogenadas como la de los complejos estudiados en esta tesis.

El primer capítulo hace una descripción breve de la acumulación de CO₂ en la atmósfera y su supuesta influencia en el cambio climático (efecto invernadero). Se discuten opciones para la mitigación de este fenómeno.

En el segundo capítulo se realiza la descripción de las técnicas utilizadas en el desarrollo de la tesis con una breve introducción teórica de los temas relacionados con los fenómenos estudiados.

En el tercer y cuarto capítulo se detalla el estudio electroquímico, fotoquímico y espectroelectroquímico de los complejos [Ru (phen)₂ pbtp α] (PF₆)₂ y [Ru (phen)₂ pbtp β] (PF₆)₂ respectivamente, en presencia y en ausencia de CO₂.

Las medidas espectroelectroquímicas se realizaron principalmente mediante dos métodos complementarios, evolución temporal de los espectros de absorción. UV-Vis a potenciales estacionarios y reflectancia diferencial ($\delta R/R$) a longitudes de onda fijas, tomadas de las titulaciones con cobaltoceno (monitoreadas a través de espectros de absorción a diferentes tiempos). En soluciones de complejo saturadas con CO₂, [Ru (phen)₂ pbtp α] (PF₆)₂ y [Ru (phen)₂ pbtp β] (PF₆)₂ la respuesta voltamétrica convencional de estos complejos indica la presencia de procesos catalíticos.

El quinto capítulo presenta las conclusiones generales donde se comparan los resultados para los dos catalizadores utilizados en el proceso de reducción de CO₂.

“CATÁLISIS DE LA ELECTROREDUCCIÓN DE CO₂ UTILIZANDO COMPLEJOS DE Ru (II) POLIPIRIDILO”

Dedicatoria

Agradecimientos

Resumen

Índice de contenido

Listado de acrónimos y símbolos.

Capítulo I – Introducción general

	Pág.
I.1 Aspectos generales	I.1
I.2 Bibliografía	I.5

Capítulo II – Técnicas Experimentales

	Pág.
II.1 Parte experimental	II.1
II.1.1 Medidas electroquímicas	II.2
II.2 Métodos electroquímicos	II.4
II.2.1 Sistema electroquímico	II.4
II.2.2 La doble capa eléctrica	II.5
II.2.3 Pulsos potenciométricos	II.11
II.3 Voltamperometría	II.14
II.3.1 Voltamperometría cíclica	II.14
II.3.2 Voltamperometría de alterna ACV	II.20
II.4 Métodos ópticos acoplados a medidas electroquímicas	II.24
Espectroelectroquímica (SEC)	
II.4.1 Propiedades ópticas de una fase homogénea	II.25
II.4.1.1 Reflectancia de la luz	II.27
II.4.2 Espectroscopía UV-Vis acoplada a métodos electroquímicos	II.27
II.4.2.1 Espectroscopía UV-Vis (OTTLES)	II.29
II.4.2.2 Reflectancia total atenuada (ATR)	II.30
II.4.2.3 Espectroscopía de reflectancia modulada especular	II.33

II.4.2.4	Espectroscopía de reflectancia para especies en la superficie del electrodo	II.35
II.4.3	Medidas Integrales UV-visible	II.37
II.4.4	Medidas diferenciales de UV-Vis	II.40
II.5	Bibliografía	II.43

Capítulo III. Reducción de CO₂ catalizada por [(phen)₂Ru (pbtp α)]²⁺

	Pág.
III.1	III.1
III.2	III.5
III.2.1	III.5
III.2.2	III.6
III.3	III.7
III.4	III.12
III.5	III.14
III.6	III.22
III.7	III.23

Capítulo IV Reducción de CO₂ catalizada por [Ru (phen)₂ (pbtpβ)]²⁺

	Pág.
IV.1 Introducción	IV.1
IV.2 Parte experimental	IV.5
IV.2.1 Electrólisis galvanostáticas	IV.6
IV.2.2 Detección de productos	IV.6
IV.3 Electroquímica de [Ru (phen)₂ pbtpβ](PF₆)₂	IV.7
IV.4 Espectro electrónico de [Ru (phen)₂ pbtpβ](PF₆)₂	IV.15
IV.5 Fotoquímica de [Ru (phen)₂ pbtpβ](PF₆)₂	IV.17
IV.6 Resultados electrólisis galvanostáticas	IV.21
IV.7 Detección de productos por GC-MS y prueba de ácido cromotrópico	IV.23
IV.8 Conclusiones	IV.25
IV.9 Bibliografía	IV.26

Capítulo V Conclusiones generales

	Pág.
IV.1 Conclusiones generales	V.1

Anexo.

Otros complejos probados en el marco de la tesis.

Trabajos publicados y presentaciones a congresos en el marco del trabajo de tesis.

Listado de acrónimos y símbolos.

Acrónimos.

Listado alfabético de los acrónimos utilizados en esta tesis.

CE	:	Contraelectrodo
AC	:	Corriente alterna
ECS	:	Electrodo de calomel saturado
ER	:	Electrodo de referencia
ET	:	Electrodo de trabajo
ES	:	Electrolito soporte
SEC	:	Espectroelectroquímica
IR	:	Infrarrojo
I_0	:	Intensidad de luz incidente
I_R	:	Intensidad de luz reflejada
PHE	:	Plano externo de Helmholtz
PHI	:	Plano interno de Helmholtz
R	:	Reflectancia
RI	:	Reflexión interna
ATR	:	Reflexión total atenuada
UHV	:	Ultra alto vacío

UV : Ultravioleta

ACV : Voltamperometría de corriente alterna

DCV : Voltamperometría de corriente continua

Símbolos

A continuación se listan los símbolos empleados en la tesis.

Símbolo : Significado

E^0 : Amplitud de ondasinusoidal

\AA : Ångström

β : Ángulo de fase inicial. Segunda posición respecto a átomo ó grupo en estructura orgánica. Ángulo de refracción

θ : Ángulo

A : Área del electrodo

l : Camino óptico

C_{dl} : Capacidad diferencial

C_{M-2} : Capacidad diferencial de la capa compacta

C_{2-s} : Capacidad diferencial de la capa difusa

C^i : Capacitancia integral

Q : Carga

q_s : Carga de los iones en la interfase

D_R : Coeficiente de difusión de especie reducida

κ : Coeficiente de extinción

D_{ox}	: Coeficiente de difusión de la especie oxidada
$r_{ }$: Coeficiente de reflexión (polarización paralela)
r_{\perp}	: Coeficiente de reflexión (polarización perpendicular)
α	: Coeficiente de transferencia. Primera posición respecto a átomo ó grupo en estructura orgánica.
C_i^s	: Concentración de iones i en el seno de la solución
C_0	: Concentración de la especie O
C_o^*	: Concentración de la especie O en el seno de la solución
C_R	: Concentración de la especie R
C_{ox}	: Concentración en el seno de la solución de la especie oxidada
k°	: Constante de velocidad estándar
ϵ	: Constante dieléctrica a frecuencias ópticas
$\hat{\epsilon}_n$: Constante dieléctrica compleja de la fase n
i_d	: Corriente de difusión
d_p	: Distancia de penetración en solución de una onda evanescente
\equiv	: Equivalente
d	: Espesor de película
F	: Faradio
ω	: Frecuencia angular
n	: Índice de refracción

λ	: Longitud de onda
μ	: Permeabilidad magnética del material. Potencial químico
E_q	Potencial de equilibrio (Nernst)
E_{pzc}	: Potencial de carga cero
E^{o^-}	: Potencial en condiciones estándar
E_{pa}	: Potencial correspondiente a la corriente de pico anódico
E_{pc}	: Potencial correspondiente a las corriente de pico catódico
E_z	: Potencial de referencia (capacidad integral)
ϕ_2	: Potencial fuera de la doble capa compacta en el límite con la solución
\hat{n}	: Índice de refracción complejo
n_{crit}	: Índice de refracción crítico
Z	: Valencia iónica
r	: Vector de posición
s	: Vector unitario (versor)
v	: Velocidad de barrido de potencial
V	: Voltios
T	: Temperatura
η_a	: Sobrepotencial aplicado ($\eta_a = E - E_q$)

Capítulo I

Introducción

Capítulo I – Introducción general

	Pág.
I.1 Aspectos generales	I.1
I.2 Bibliografía	I.5

I.1 Aspectos generales.

El consumo de energía se ha incrementado continuamente desde la revolución industrial acompañando el aumento de la población, principalmente para transporte y generación de electricidad. La demanda ha sido cubierta con la combustión de combustibles fósiles que resulta en la acumulación de CO₂ en la atmósfera. El CO₂ conjuntamente con otros gases tales como CH₄, N₂O, vapor de agua, O₃, fluorocarbonos (e.g. CFC-12), etc., contribuyen al llamado “efecto invernadero” y son, supuestamente, responsables del calentamiento global (*Aresta, M. 2010*).

Un método sostenible para convertir CO₂ en un combustible líquido viable, es reducir la acumulación de CO₂ y al mismo tiempo generar energía. Entre los métodos siendo investigados para ese fin se cuentan procesos químicos, electroquímicos y fotoquímicos. Los métodos térmicos no resultan adecuados ya que requieren reductores muy potentes o condiciones extremas tales como las de reformado con vapor y, por tanto, son necesarias mejores alternativas como las electroquímicas y fotoquímicas. Si bien ambas son sostenibles, la mayoría de las mismas conducen a CO o a ácido fórmico con sólo unos pocos ejemplos de reducciones más profundas para dar formaldehido, metanol o metano. Todos los sistemas capaces de reducir CO₂ con más de dos electrones requieren un catalizador heterogéneo o un electrodo (*Aresta, M. et al., 2010*).

Estudios de complejos de metales de transición como catalizadores han venido creciendo en las últimas décadas, dentro de estos se destaca Lehn et al., quienes fueron los primeros en reportar la reducción fotocatalítica de CO₂ por un complejo de Re, usando complejos del tipo Re(L)(CO)₃X (donde L: 2,2'- bpy o 1,10-phen y X: Cl o Br) utilizando TEA (trietanolamina) como reductor de sacrificio.

Otros tres sistemas catalíticos estudiados por Lehn y colaboradores en la reducción fotocatalítica de CO₂ fueron. [Ru(bpy)₃]²⁺ y [Co(bpy)₃]²⁺ o iones Co (II) (como facilitador electrónico y como catalizador de las reducciones de H₂O y CO₂), obteniendo la generación de H₂ y CO.

El segundo sistema, fue el complejo fac-[Re(bpy)(CO)₃Cl] el cual condujo a altos rendimientos de CO. El tercer sistema, involucró complejos de Ru y produjo pequeñas cantidades catalíticas de formiato.

En este trabajo de tesis se describe el estudio espectroelectroquímico de complejos de coordinación polipiridínicos con el objetivo de relacionar sus propiedades electroquímicas y espectroscópicas con su comportamiento catalítico, fotoquímico y fotofísico. Fueron objeto de esta investigación compuestos de coordinación de Ru, incluyendo el grupo 4,5,9,11,14 pentaaza-benzo (X) trifениleno (pbtp), donde (X= es un nitrógeno en posición α o β) (**pbtp**), dichos complejos fueron sintetizados en el laboratorio de Frederick M. MacDonnel y N.R de Tacconi, en la Universidad Texas Arlington (Boston, D.; Franco, Y.M. et al, 2014). La potencialidad de estos compuestos como catalizadores de procesos de eliminación de contaminantes, e.g. CO₂, como agentes de clivaje de la molécula de ADN y para la catálisis de la electroreducción de CO₂ y generación de hidrógeno solar, fue investigada con técnicas electroquímicas y fotoasistidas.

En el grupo se han investigado complejos de Rutenio (II) con ligandos polipiridilos, **fig. I.1**, que poseen cromóforos muy estudiados debido a su estabilidad química y a sus favorables propiedades electroquímicas y fotofísicas (*Kim, M-J. et al., 2002, Chao, H. et al., 2003, Gut, D. et al., 2003, Konduri, R. et al., 2004, Tacconi, N. R., Lezna, R.O. et al., 2005*). Este tipo de complejos juega un papel importante en el desarrollo de sistemas artificiales de múltiples componentes (supramoleculares) para la conversión de energía solar a energía eléctrica. (*Kim, M-J. et al., 2002, Gut, D. et al., 2003*).

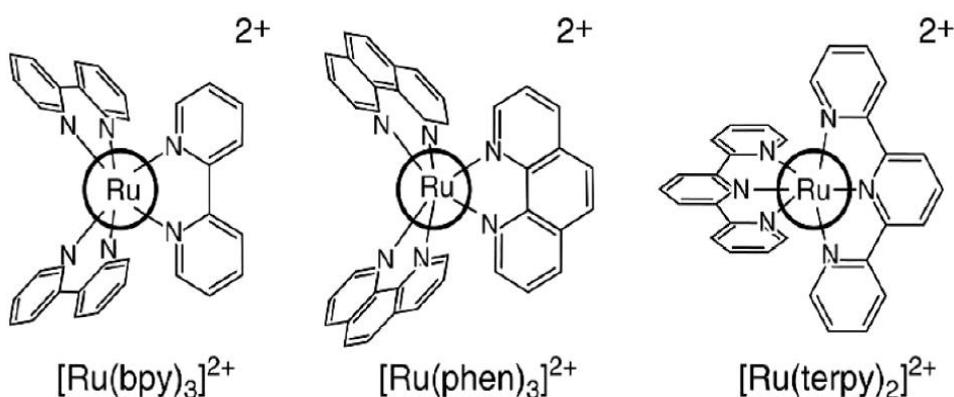


Figura I.1. Estructura química de tres complejos de Ru (II) polipiridilo estudiados para aplicaciones catalíticas (*Mac Donnell, F.M., 2008*).

En los últimos años, se ha desarrollado una variedad de ligandos puente para ensamblarlos a las estructuras de complejos de polipiridilo Ru (II) (*De Cola, L. et al., 1998, Barigelli, F. et al., 2000*). Sin embargo, el interés se ha centrado en los sistemas que contienen ligandos puentes simétricos (*Chao, H. et al., 2003*).

En la mayoría de los casos, la actividad redox y las propiedades del estado excitado de los complejos estudiados, son dependientes del tamaño, forma y naturaleza electrónica del ligando puente. Así, el diseño sintético de éste ligando es uno de los pasos claves en la realización de dispositivos moleculares basados en complejos polinucleares de Ru (II) (*Chao, H. et al., 2003*).

A partir de las investigaciones realizadas con estos complejos, se demostró que el ligando puente central tetraazapentaceno (tatpp) y tetrazapentacenoquinona (tatpq) juega el papel de subunidad almacenadora de electrones de los procesos de separación de carga fotoinducida y también asume el rol de unidad de almacenamiento multielectrónico (*Konduri, R. et al., 2004*).

Los complejos mencionados **fig. I.1** poseen un ligando puente central y grupos funcionales que actúan como antenas. La antena actúa como cromóforo, capturando luz visible (máx 480 nm, MLCT, en nuestro caso) y los ligandos puente (tatpp y tatpq) poseen aceptores internos o sitios de almacenamiento multielectrónicos**fig. I.1**; estos

ligandos puente, exhiben similitudes estructurales con componentes de sistemas naturales que sustentan procesos fotosintéticos fundamentales.

En nuestro grupo de investigación se ha realizado últimamente el estudio de complejos mono y dinucleares de Ru, con características estructurales similares a las mostradas en la **fig. I.1**. Las propiedades de estos complejos permiten compararlos, en general, con los procesos fotosintéticos artificiales, debido a que poseen distintos grupos funcionales que actúan como antenas (Ru-fenantrolina) encargadas de absorber fotones y como almacenadores electrónicos (ligando central) como describe la **fig. I.2**. Los complejos poseen como bloque constituyente el ligando dppz: bipiridilo [3,2-*a*:2',3'-*c*]fenacina[(phen)₂ Ru (dppz)]²⁺su comportamiento fotofísico y fotoquímico está ampliamente documentado (*Reinhardt; R. Kaim; W. et al. 2004, Ruiz; G.T, Juliarena; M.P et al. 2005*)

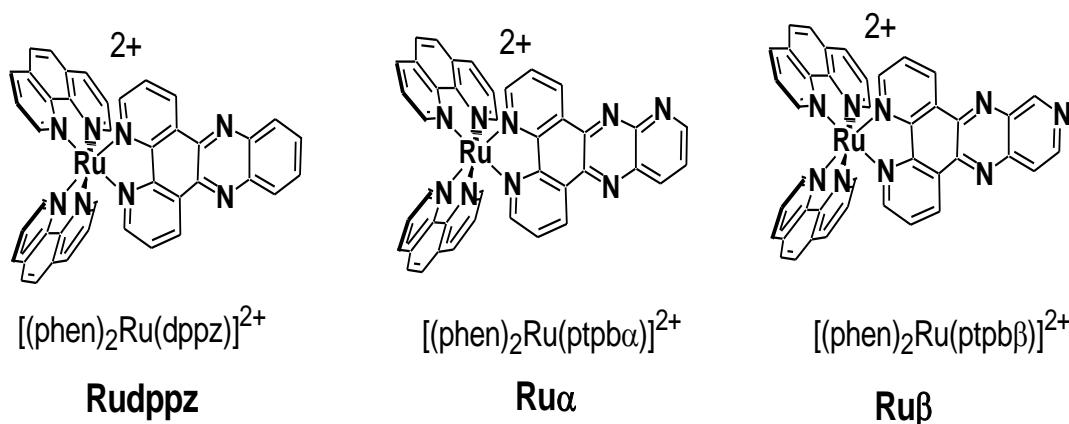


Figura I.2. Estructura de los complejos estudiados **Ru α** , **Ru β** con el complejo precursor Ru dppz.

Experimentalmente, lo que se realiza en el laboratorio es la reducción electroquímica (en el estado electrónico fundamental y por diferentes métodos) del complejo a estudiar en medio orgánico (acetonitrilo, DMF, etc.), utilizando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio como electrolito soporte, en presencia de CO₂ o en ausencia del mismo.

I.2. Bibliografía

Arana, C.; Yan, S.; Keshavarz-K, M.; Potts, T.; Abruña, H. D. Inorg. Chem. **1992**, 31, 3680 -3682.

Aresta; M. CARBON DIOXIDE AS CHEMICAL FEEDSTOCK, **2010**, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim.

Barigelli, F.; Flamigni, L. Chem Soc. Rev. **2000**, 29, 1 - 12.

Borgschulte; A.; Züttel; L. (Editores). HYDROGEN AS A FUTURE ENERGY. **2008**, Wiley-VCH, Weinheim.

Boston, D.J.; Franco, Y.M.; Lezna, R.O.; de Tacconi, N.R. y MacDonnell, F. M. Inorg. Chem., **2014**, 53 (13), pp 6544-6553.

Chao, H.; Qiu, Z-R.; Cai, L-R.; Zhang, H.; Li, X-Y.; Wong, K-S. Ji, L-N. Inorg. Chem. **2003**, 42, 8823 – 8830.

Conti; J. J.; Doman; L. E.; Smith; K. A.; Mayne; L. D.; Yucel; E. M.; Barden; J. L.; Fawzi; A. M.; Martin; P. D.; Zaretskaya, M. L.; Mellish, D. R.; Kearney, B. T.; Murphy, K. R.; Vincent, P. M.; Lindstrom; M. T.; Leff; A.; Geagla; J.; Holte; B.; Kapilow-Cohen; M.; La Riviere; C. L.; Smith; J.; Staub; G.; Sweetnam; P. INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK 2010. DOE/EIA-0484. **2010**. Washington, DC. EE.UU.

De Cola, L.; Belser, P. Coord. Chem. Rev. **1998**, 177, 301- 346.

G.T. Ruiz, M.P. Juliarena, R.O. Lezna, M.R. Feliz, G. Ferraudi, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **2006**, 179, 289–297.

Gut, D.; Goldberg, I.; Kol, M. Inorg. Chem. **2003**, *42*, 3483 – 3491.

Kim, M-J.; Konduri, R.; Ye, H.; MacDonnell, F.M.; Puntoriero, F.; Serroni,S.; Campagna, S.; Holder, T.; Kinsel, G.; y Rajeshwar, K. Inorg. Chem. **2002**, *41*, 2471 - 2476.

Holder, T.; Kinsel, G.; Rajeshwar, S. K. Inorg. Chem.**2002**, *41*, 2471 - 2476.

S. Berger, J.; Friedler, R.; Reinhardt, W.; Kaim. Inorg. Chem. **2004**, *43*, 1530–1538.

Sears; F.W.;Zemansky M.W.; Young; H.D.; Freedman; R.A. UNIVERSITY PHYSICS, **1996**,
9a Ed. Addison Wesley.

Capítulo II

Técnicas experimentales

Este capítulo describe conceptos fundamentales pertinentes al trabajo realizado, como son ,e.g. , sistemas electroquímicos en general, además de la teoría de las técnicas utilizadas como son las espectroelectroquímicas y las voltamperometrías de corriente continua y alterna.

Capítulo II – Técnicas Experimentales

	Pág.
II.1 Parte experimental	II.1
II.1.1 Medidas electroquímicas	II.2
II.2 Métodos electroquímicos	II.4
II.2.1 Sistema electroquímico	II.4
II.2.2 La doble capa eléctrica	II.5
II.2.3 Pulses potenciométricos	II.11
II.3 Voltamperometría	II.14
II.3.1 Voltamperometría cíclica	II.14
II.3.2 Voltamperometría de alterna ACV	II.20
II.4 Métodos ópticos acoplados a medidas electroquímicas	II.24
Espectroelectroquímica (SEC)	
II.4.1 Propiedades ópticas de una fase homogénea	II.25
II.4.1.1 Reflectancia de la luz	II.27
II.4.2 Espectroscopía UV-Vis acoplada a métodos electroquímicos	II.27
II.4.2.1 Espectroscopía UV-Vis (OTTLES)	II.29
II.4.2.2 Reflectancia total atenuada (ATR)	II.30
II.4.2.3 Espectroscopía de reflectancia modulada especular	II.33

II.4.2.4	Espectroscopía de reflectancia para especies en la superficie del electrodo	II.35
II.4.3	Medidas Integrales UV-visible	II.37
II.4.4	Medidas diferenciales de UV-Vis	II.40
II.5	Bibliografía	II.43

II.1 PARTE EXPERIMENTAL

Electrodos utilizados.

Como electrodos de trabajo (ET), se utilizaron discos de Pt u Au (6 mm de diámetro) encapsulados en Kel-F o soldados en vidrio como se muestra en la **fig. II.1**. Previo a las medidas el ET fue pulido mecánicamente hasta acabado especular, empleando Al_2O_3 de diferentes tamaños (hasta 0.05) μm ; seguido de un baño ultrasónico para remover partículas de alúmina de la superficie del electrodo. El acondicionamiento de la superficie del electrodo y la limpieza cuidadosa de la solución, se hacen necesarias para obtener medidas reproducibles y confiables tanto electroquímicas como espectroelectroquímicas (*Southampton Electrochemistry Group, 1985*).

Como contraelectrodo (CE) se utilizó una malla de Pt, mientras que como referencia fueron utilizados electrodos de plata - cloruro de plata (Ag/AgCl) o electrodos de calomel saturado (ECS), por lo cual, todos los potenciales reportados están referidos respecto a estos electrodos.



Figura II.1. Electrodos de trabajo Pt.

Celdas de medida.

Para realizar las medidas electroquímicas se utilizó una celda convencional de tres electrodos, mientras que para las medidas de reflectancia se empleó una unidad con ventanas de cuarzo UV Spectrosil™ cuyo diseño general se muestra en la **fig. II.2 (a)**. En la **fig. II.2 (b)** se puede observar el camino óptico en el interior de la celda. Los dos tipos de celdas utilizadas poseen tres entradas, para los electrodos de trabajo, contra-electrodo y una para el electrodo de referencia con una punta tipo Luggin para disminuir la caída óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

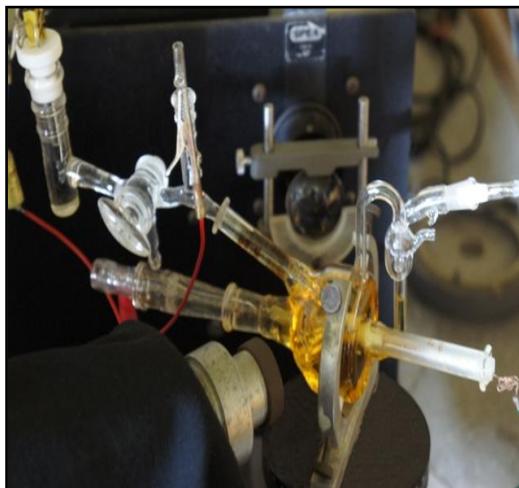


Figura II.2 (a). Imagen de la celda empleada en las medidas de reflectancia.

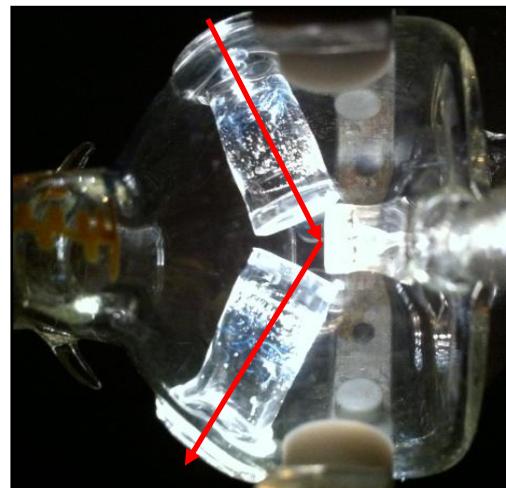


Figura II.2 (b). Camino óptico en la celda de medidas de reflectancia.

II.1.1 Medidas electroquímicas

Las medidas electroquímicas convencionales se realizaron con un equipo computarizado controlado por programas hechos en el laboratorio, **fig. II.3** el sistema se compone de un potenciómetro PAR 175 con una interfase IEEE-488 (M276PAR), un generador de funciones HI-TEK (UK) y un osciloscopio Nicolet 2090 para almacenar las

respuestas en forma digital, función que también puede ser realizada por la PC que controla el sistema.

La unidad M276, permite interconectar el potenciómetro con el resto de los equipos que se encuentren sobre la interfase GPIB. M276 se compone de un microprocesador, memorias y programas internos, en ROMs, que le permiten operar autónomamente como controlador de experimentos incluyendo la generación de funciones. Los datos almacenados en M276 son posteriormente transferidos al controlador principal (PC).

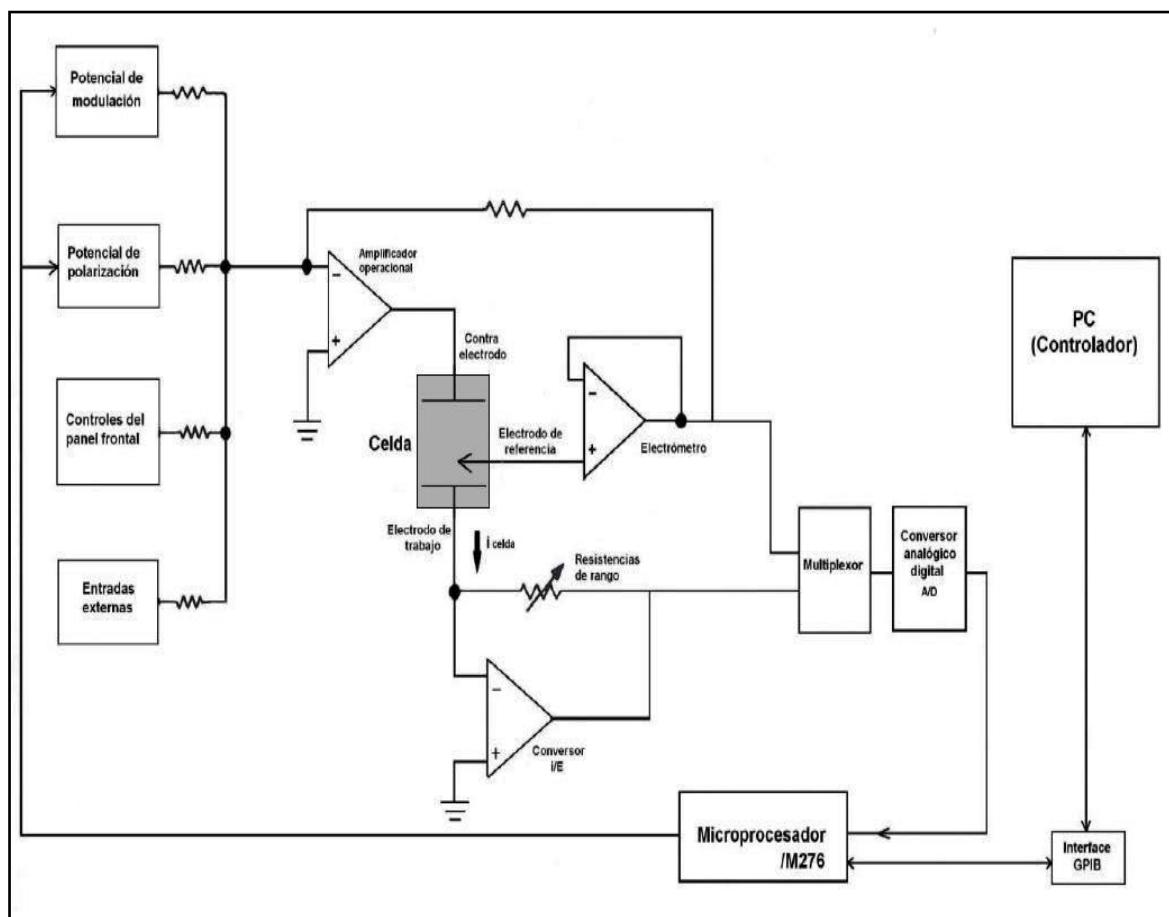


Figura II.3. Sistema utilizado para medidas electroquímicas convencionales.

II.2. Métodos electroquímicos.

II.2.1. Sistema electroquímico.

En sistemas electroquímicos se estudian procesos que comprenden la transferencia de carga a través de interfases, por ejemplo, entre un conductor electrónico (un metal) y un conductor iónico (un electrolito). La carga es transportada a través del electrodo Pt u Au por electrones mientras que en la fase electrolito, la carga es llevada por iones **fig. II.4**. Las reacciones de transferencia de electrones dan lugar a procesos de oxidación o reducción gobernadas por las leyes de Faraday.

En ciertas condiciones, una interfase electrodo/solución puede exhibir un intervalo de potenciales en donde no ocurren procesos faradaicos de transferencia de carga sino sólo capacitivos, i.e. zona de carga (descarga) de doble capa, en donde las reacciones faradaicas no son posibles termodinámicamente o cinéticamente.

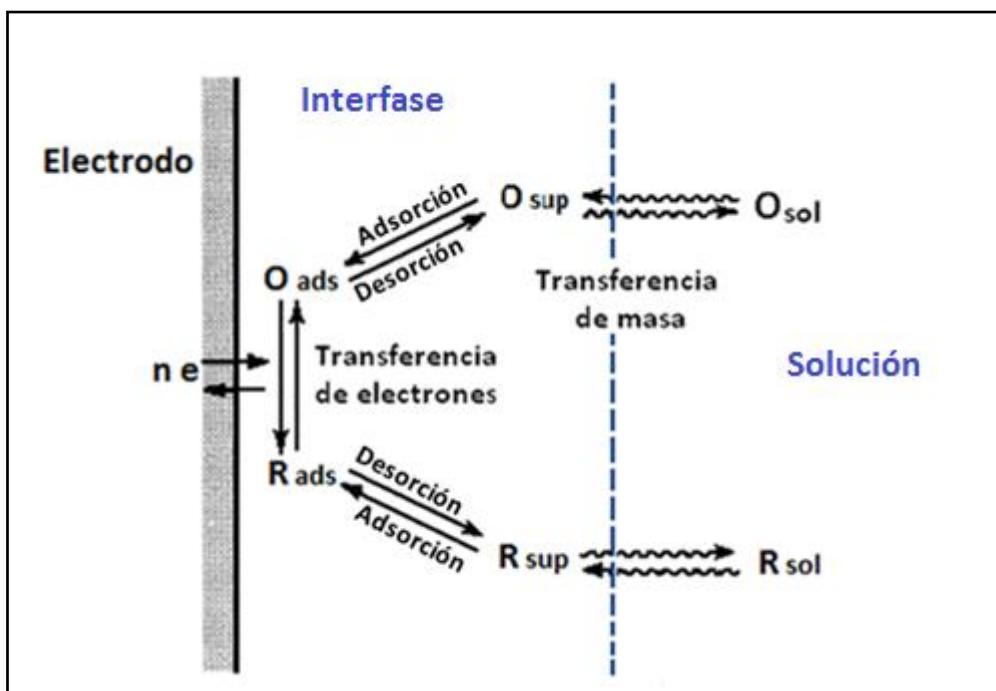


Figura II.4. Esquema general de los fenómenos en la superficie de un electrodo.

En procesos capacitivos (no faradaicos) a pesar de que no existe transferencia de carga a través de la interfase, la corriente fluye (transitoriamente) cuando el potencial, el área del electrodo o la composición de la interfase son modificados, estos procesos se denominan corrientes de carga de doble capa (*Bockris, J.O'M y Reddy, A.K.N., 2006*).

II.2.2.Doble capa eléctrica

El término doble capa eléctrica se utiliza para describir la estructura de cargas o dipolos que constituyen la región de interfase en los límites de un electrólito, por tanto, no constituyen un rasgo particular de interfasess electrodo-electrólito sino son una consecuencia general del contacto entre dos fases, en donde se desarrolla una diferencia de potencial (*Bockris, J.O'M y Reddy, A.K.N., 2006*).

La doble capa comprende en nuestro caso zonas iónicas del lado de la solución, para compensar el exceso de carga en el electrodo (q_e). Un electrodo con carga positiva atrae así una capa de iones negativos (y viceversa) ya que la interfase debe ser neutra.

$$q_e + q_s = 0 \quad (\text{II.1})$$

Donde q_s es la carga de los iones en la interfase del lado de la solución, por consiguiente, dicha capa consta de iones de signo opuesto a la carga del electrodo.

En la interfase electrodo-solución, que puede ser conductora como en nuestro caso (electrodo metálico), o semiconductora, la existencia de la doble capa se debe a la acumulación de carga en el límite de las dos fases que da lugar a un comportamiento capacitivo, se asemeja formalmente a un condensador (de placas paralelas).

Aún cuando la diferencia de potencial a través de la interfase no es grande (~ 1 V), las dimensiones de la región que la constituyen son muy pequeñas ($\sim 10 \text{ \AA}$), por tanto, la intensidad del campo (gradiente de potencial) es enorme, del orden de 10^7 V.cm^{-1} . Para un condensador ideal, la carga Q es directamente proporcional a la diferencia de potencial entre las placas:

$$q = \mathbb{C}^i E \quad (\text{II.2})$$

Donde \mathbb{C}^i es la capacitancia integral (en faradios, F), específicamente la cantidad de carga almacenada para un determinado potencial aplicado. Se define la capacidad integral \mathbb{C}^i en el potencial E.

$$q = \mathbb{C}^i (E - E_{pzc}) \quad (\text{II.3})$$

Donde E_{pzc} es el potencial de carga cero. La capacidad integral varía con el potencial, \mathbb{C}^i (E) por tanto es más conveniente introducir la capacidad diferencial, definida como:

$$\mathbb{C}_{dl} = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_\mu \quad (\text{II.4})$$

En esta ecuación la temperatura, la presión y μ (potencial químico por mol) son constantes.

La carga de la doble capa eléctrica es:

$$q = \mathbb{C}_{dl} A (E - E_{pzc}) \quad (\text{II.5})$$

Donde C_{dl} es la capacitancia diferencial por unidad de área y E_{pzc} es el potencial de carga cero (es decir, cuando no existe carga neta en la doble capa), los valores C_{dl} están generalmente en el intervalo de 10-40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (Delahay, P., 1965). Como se ilustra en la **fig. II.5**, la doble capa eléctrica tiene una estructura compleja formada por dos zonas características (Bard, A. J. y Faulkner, L. R. 2001).

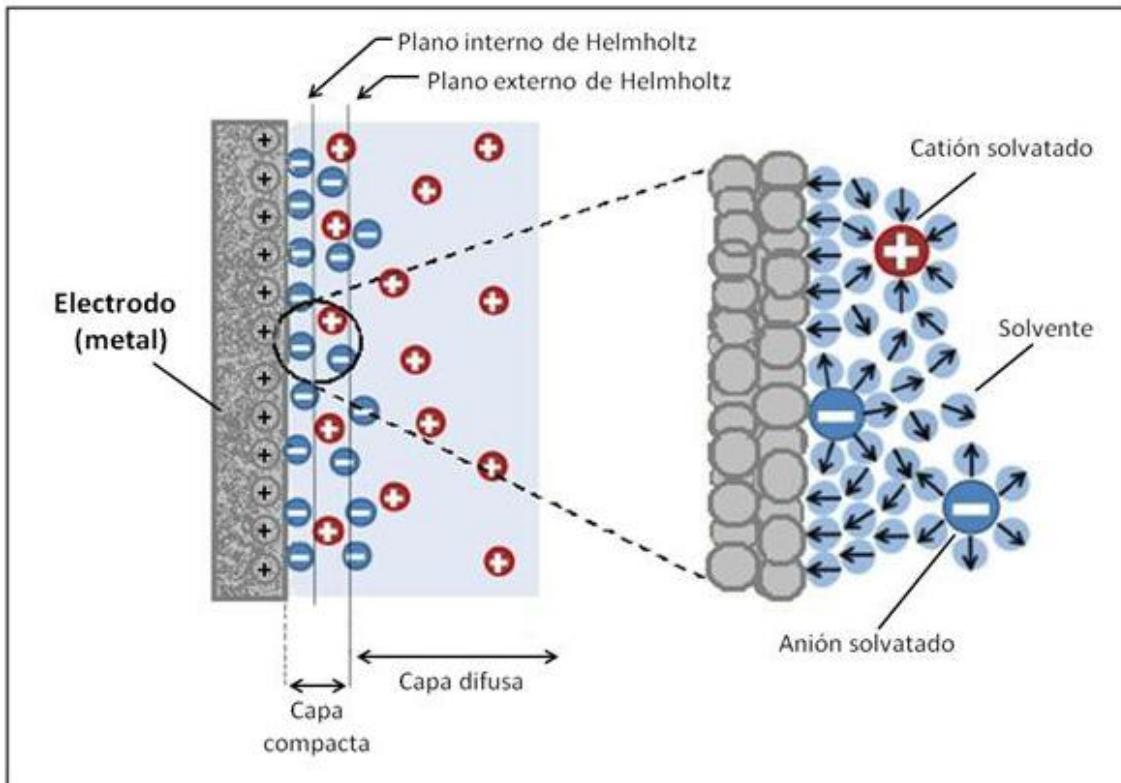


Figura II.5. Representación esquemática de la doble capa eléctrica.

La doble capa compacta: La capa interna (cerca al electrodo), hasta el plano interno de Helmholtz (PIH), contiene moléculas de solvente e iones específicamente adsorvidos (tal como Br^- o I^-) que no están fuertemente hidratados en soluciones acuosas). PIH es el lugar geométrico de los iones específicamente adsorvidos.

La siguiente capa del lado de la solución, contiene el plano exterior de Helmholtz (PEH), un plano imaginario que pasa por el centro de los iones solvatados

cercanos a la superficie, los iones solvatados se adsorben inespecíficamente y son atraídos a la superficie por fuerzas de Coulomb de largo alcance (*Delahay, P., 1965*). La capa compacta es una estructura fuertemente adherida al electrodo que se mantiene incluso cuando el electrodo es extraído de la solución bajo condiciones controladas (*Hansen, W.N. y Kolb, D.M., 1979, Hansen, W.N., 1983*).

La doble capa difusa: La capa adyacente a la compacta hacia el seno de la solución, se denomina también capa de Gouy-Chapman, es una región de iones dispersos, que se extiende desde el PEH hacia el seno de la solución. Tal distribución iónica refleja el equilibrio entre las fuerzas de ordenamiento del campo eléctrico y el desorden causado por el movimiento térmico aleatorio.

La capacidad total de la doble capa se puede entonces escribir como la suma de las partes constituyentes (*Serway, R.A. y Jewett., J.W Jr., 2005*). La doble capa compacta y la doble capa difusa se pueden describir como capacitores en serie.

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_{M-2}} + \frac{1}{C_{2-S}} \quad (\text{II.6})$$

Donde C_{dl} es la capacitancia diferencial de la doble capa, C_{M-2} y C_{2-S} son las capacidades diferenciales correspondientes a la doble capa compacta y difusa, respectivamente.

La capacidad diferencial para C_{2-S} se obtiene derivando con respecto a ϕ_2 , el potencial fuera de la doble capa compacta en el límite con la solución. Las correcciones de doble capa en las ecuaciones cinéticas son importantes en concentraciones bajas.

Una curva (C_{dl} vsE) **fig. II.6** para bajas concentraciones de NaF 0.001 M (sistema prácticamente sin adsorción) muestra en el mínimo el PZC (*Bard, A. J. y Faulkner, L. R. 2001*). El sistema presenta un aplanamiento en la capacidad a potenciales más negativos, y el mínimo del PZC desaparece a concentraciones elevadas de electrolito (≥ 1 M). La capacidad diferencial se puede calcular también por métodos ópticos de alta sensibilidad, **fig II.7**, donde el mínimo corresponde por los dos métodos al PZC ya que

la corriente y la reflectancia diferencial están determinados por los cambios en la carga sobre el electrodo.

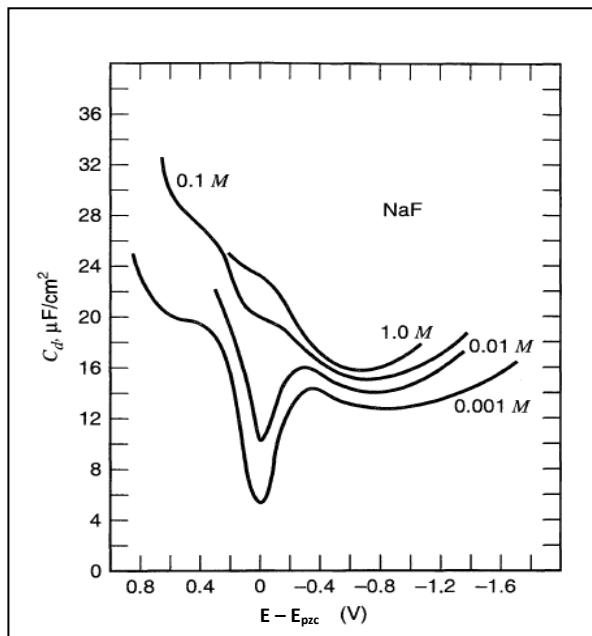


Figura II.6. Predicción de C_{dl} de la teoría de Gouy-Chapman. Calculado para las concentraciones indicadas de un electrolito 1:1 en contacto con Hg a 25 °C.

La carga de la capa difusa se puede expresar:

$$q = \pm \left[\frac{RT\epsilon}{2\pi} \sum C_i^s (e^{-z_i f \phi_2} - 1) \right]^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

Donde R es la constante de los gases, T la temperatura, C_i^s concentración de iones i en el seno de la solución, z la valencia iónica, $f=F/RT$ (F cte de Faraday) y ϕ_2 es el potencial fuera de la doble capa compacta en el límite con la solución.

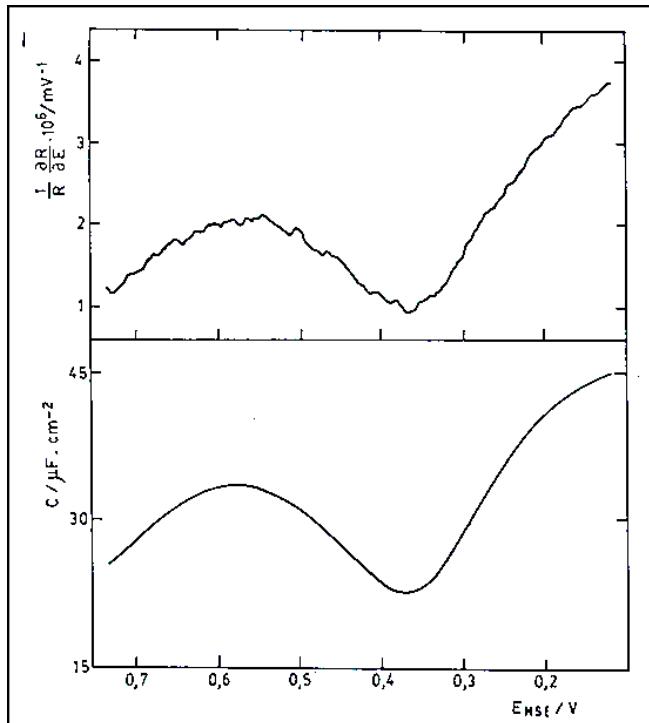


Figura II.7. Comparación de las curvas de capacitancia y reflectividad diferencial $\theta=45^\circ$ Au/NaF 10^{-2} M, 22 Hz, $\delta E=20$ mV rms, $v=5$ mV/s.

De la derivada respecto al potencial se obtiene la capacidad diferencial de la capa difusa:

$$\mathbb{C}_{2-s} = 228.5|z|(C^s)^{1/2} \cosh(19.46|z|\phi_2) \quad (\text{II.8})$$

Donde \mathbb{C}_{2-s} está en microfaradios por cm^2 , ϕ_2 en voltios y C^s en moles por litro (*Delahay, P., 1965*).

En el equilibrio la concentración de especies iónicas a una distancia dada de la superficie, $C(x)$, decrece exponencialmente con la relación entre la energía electrostática ($zF\phi_2$) y la energía térmica (RT), de acuerdo con la ecuación de Boltzmann:

$$C(x) = C(0) \exp\left(\frac{-ZF\phi_2}{RT}\right) \quad (\text{II.9})$$

La carga total de las capas compacta y difusa es igual a (y de signo opuesto) a la carga neta del lado del electrodo. El perfil distancia-potencial a través de la región de doble capa involucra dos segmentos, el primero con un incremento o decrecimiento lineal (depende del sistema) hasta el PEH seguido por un decaimiento exponencial en la capa difusa.

Dependiendo de la fuerza iónica, el espesor de la doble capa puede ser mayor de 10 nm (*Delahay, P., 1965*).

II.2.3. Pulsos potenciostáticos

Se entiende como pulso la variación rápida/abrupta del valor de una magnitud normalmente constante. Se entiende por rápida una velocidad de cambio mucho mayor que la velocidad de respuesta esperable del sistema.

En el caso específico de los experimentos de pulsos de potencial, el potencial (determinado por la carga) del electrodo de trabajo es cambiado muy rápidamente registrándose la respuesta en forma de curvas corriente - tiempo (i vs. t) o carga-tiempo (q vs. t).

Suponiendo una reacción reversible como se describe en **II.1** en la que inicialmente sólo O está presente en solución.



Para una perturbación potencial – tiempo como la mostrada en la **fig. II.8**, inicialmente se conecta el potenciómetro a la celda a un potencial E_1 , en el cual no hay reducción de la especie O , luego, en $t = 0$, el potencial es rápidamente cambiado a un nuevo valor de potencial E_2 , donde la reducción de O ocurre a una velocidad controlada por difusión (*Southampton Electrochemistry Group, 1985*).

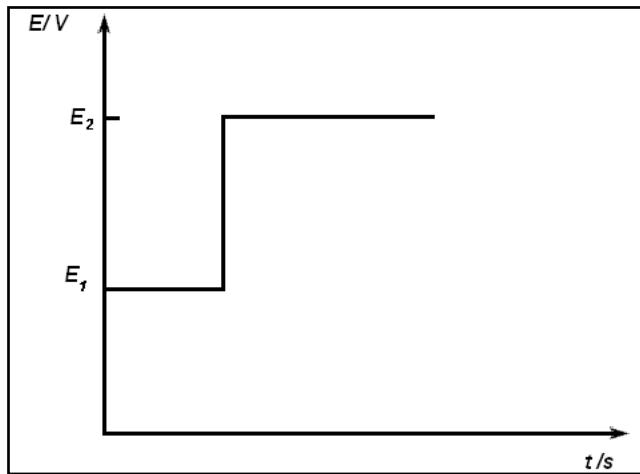


Figura II.8. Perfil potencial-tiempo para un pulso de potencial.

Es decir, se asume que la cinética de transferencia de carga es muy rápida para el caso de la **reacción II.1** (caso reversible), por lo cual la velocidad del proceso está controlado por la transferencia de masa y puede ser descripto por las leyes de Fick **ecuaciones (Ecs. II.10 y II.11)**.

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{II.10})$$

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{II.11})$$

Donde C_0 y C_R corresponden a las concentraciones de las especies O y R en la **reacción II.1**.

Las condiciones iniciales para las **ecuaciones II.10 y II.11** comprenden la homogeneidad en la solución antes de iniciar la medida a $t = 0$.

$$C_0(x, 0) = C_0^* C_R(x, 0) = 0 \quad (\text{II.12})$$

La condición de difusión semi-infinita, que supone que en el experimento las regiones alejadas de los electrodos no son perturbadas por el potencial.

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_0(x, 0) = C_0^* \lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x, 0) = 0 \quad (\text{II.13})$$

La condición de contorno en la interfase (electrodo/solución) después de la aplicación del potencial es

$$C_0(0, t) = 0 \quad \text{para } (t > 0) \quad (\text{II.14})$$

Resolviendo las ecuaciones de Fick teniendo en cuenta las condiciones de contorno, se llega a la relación i-t (transitorio), denominada ecuación de Cottrell, **ecuación II.15** la cual describe la corriente de un sistema bajo control difusional.

$$i_d(t) = \frac{nAFD_0^{1/2}C_0^*}{(\pi t)^{1/2}} \quad (\text{II.15})$$

Donde i_d corresponde a la corriente de difusión, n número de electrones transferidos en el proceso, A al área del electrodo, t al tiempo, F es la constante de Faraday, C_0^* concentración de la especie O en el seno de la solución.

Utilizando pulsos de potencial (o combinación de los mismos) se pueden realizar análisis mecanístico de diferentes sistemas electroquímicos que incluyen, además del caso descripto (proceso reversible/difusional), electrocristalización, estudios cinéticos, de adsorción, etc. (Bockris, J.O'M y Reddy, A.K.N., 2006). Pulsos de potencial también se emplean como perturbaciones en medidas ópticas *vide infra*.

II.3. Voltamperometría

Los métodos voltamperométricos se pueden describir como técnicas en las cuales el potencial que se aplica al E.T. varía linealmente con el tiempo y por tanto la corriente se puede medir en función del tiempo o del potencial de la perturbación (*Will, Von F.G y Knorr, C.A. 1960, Bockris, J.O'M y Reddy, A.K.N., 2006.*).

Estas técnicas se han convertido en procedimientos electroquímicos habituales para estudios iniciales de nuevos sistemas y han demostrado ser útiles para obtener información con rapidez de reacciones en la interfase y en solución. En el desarrollo de esta tesis se llevaron a cabo medidas voltamperométricas de corriente continua **DCV** y de corriente alterna **ACV**.

II.3.1. Voltamperometría de corriente continua (DCV)

La voltamperometría de corriente continua es una técnica de uso común en electroquímica que permite caracterizar mecanismos y determinar parámetros cinéticos (*Southampton Electrochemistry Group, 1985, Bockris, J.O'M y Reddy, A.K.N., 2006, Evans, D. H., O'Connell, K. M.; et al. 1983, Srinivasan, S. y Gileadi, E. 1966*).

Habitualmente es la primera técnica que se emplea para investigar un sistema desconocido. Se aplica una onda triangular, **fig. II.9**, desde un potencial E_1 hasta alcanzar un valor de potencial E_2 , la velocidad (v) es constante y se la conoce como velocidad de barrido.

$$v = dE/dt \quad (\text{II.16})$$

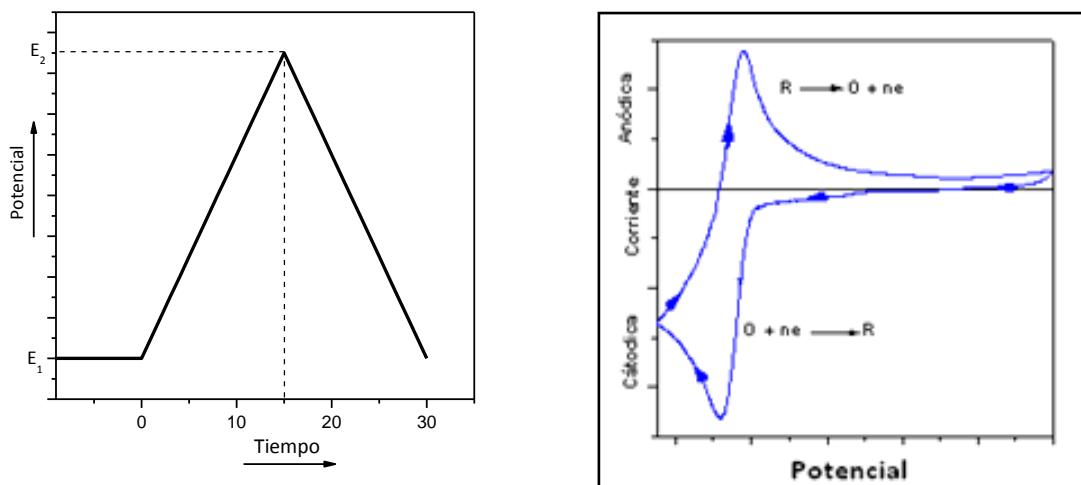


Figura II.9. (a) Perturbación lineal de potencial. **(b)** Voltamperograma difusional cíclico (dual) resultante.

En E_2 el sentido del barrido de potencial se invierte para regresar a su valor inicial E_1 , en un barrido simétrico. La aplicación de la onda puede repetirse, también se pueden modificar el límite superior o inferior del potencial aplicado, así como la velocidad a la cual se aplica dicho potencial. Como respuesta se obtiene una curva corriente vs. potencial (tiempo) llamada voltamperograma. Generalmente se observan uno o varios picos de corriente, la evolución de los mismos en función de los parámetros permite determinar la naturaleza de los procesos y realizar cálculos de magnitudes cinéticas. Los límites del potencial aplicados se varían dependiendo del tipo de electrodo, el tipo de solvente utilizado y la naturaleza del analito, para evitar la posible oxidación y/o reducción del electrodo, solvente (electrolito) y analito (Bard, A. J. y Faulkner, L. R. 2001).

Voltamperometría para procesos reversibles.

Por reversible se entiende que la transferencia electrónica es suficientemente rápida para que se mantengan las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos en la interfase del electrodo cuando varía el potencial de este último, **reacción II.1**, en otras palabras, cuando la velocidad de transferencia de electrones en cualquier valor de potencial es mucho mayor que la velocidad de transferencia de masa, las concentraciones superficiales son calculables por la ecuación termodinámica de Nernst, **ecuación II.17**.

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0(0,t)}{C_R(0,t)} \quad (\text{II.17})$$

Donde, $E^{0'}$ es el potencial en condiciones estándar (potencial de equilibrio cuando las concentraciones de O y R en la superficie del electrodo son de actividad unitaria), C_0 es la concentración de la especie O en la interfase electrodo/solución, C_0^* es la concentración de la especie O en la solución, F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases, T es la temperatura (en grados K) y n es el número de electrones intercambiados en la reacción.

La curva corriente vs. Potencial **fig. II.9 b.** corresponde a una cupla redox reversible perturbada por un ciclo de barrido lineal de potencial hacia potenciales negativos (catódico). Se supone que sólo la forma oxidada O está presente inicialmente. En el comienzo del barrido de potencial se observa sólo corriente capacitiva (corriente de doble capa).

El potencial es incrementado negativamente, empezando desde un valor E_1 en el que no existen reacciones faradaicas. A medida que el potencial aplicado se approxima al E^0 característico del proceso redox en estudio, la corriente catódica

comienza a aumentar (corriente \equiv velocidad de reducción), disminuyendo la concentración de la especie O en la interfase (electrodo/solución).

A potenciales más negativos que E^0 , la concentración de O en la interfase disminuye gradualmente mientras que la corriente aumenta con el potencial, los dos efectos opuestos dan lugar a un máximo en la respuesta seguido por un decaimiento con $t^{-1/2}$ característico de procesos difusionales. Cuando el barrido llega al potencial E_2 se invierte la dirección del cambio de potencial (desde E_2 hasta E_1). En el proceso inverso se observa la oxidación de las moléculas R (generadas y acumuladas en la interfase) para regenerar la especie O (*Bockris, J.O'M et al., 2006*).

Como resultado se obtiene información acerca del potencial redox, las velocidades de reacción electroquímica de los compuestos y la concentración de las especies. Al variar (aumentar) la velocidad de barrido la forma del pico catódico evoluciona desde la correspondiente a un estado estacionario hacia las de un transitorio con incremento en la corriente como se muestra en la **fig. II.10**. A potenciales más negativos se observa un máximo de corriente a partir de los efectos combinados de mayor velocidad de transferencia de carga y agotamiento progresivo de O en la interfase **reacción II.1** (*Southampton Electrochemistry Group, 1985*).

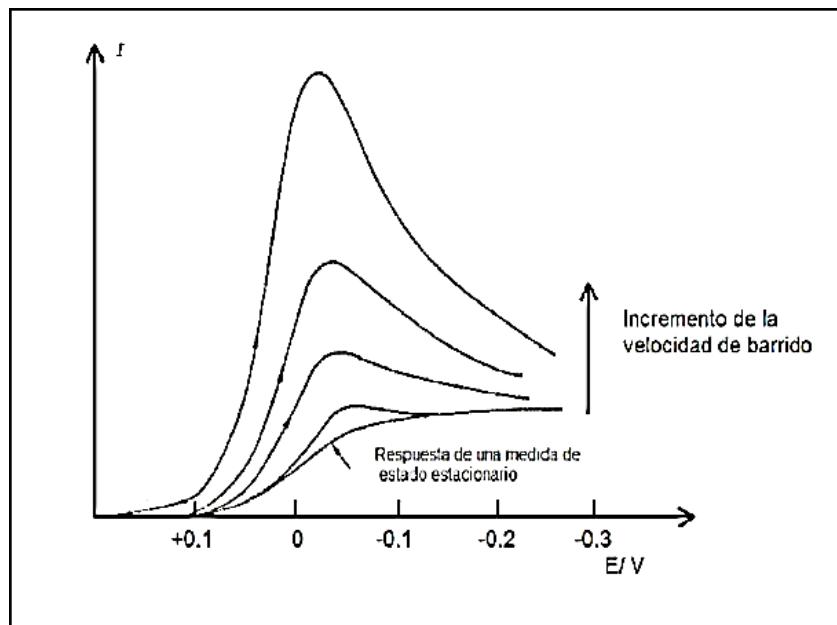


Figura II.10. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido de potencial.

En un proceso reversible difusional las corrientes de pico anódico y catódico tienen la misma magnitud y la diferencia de potencial entre los picos es:

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{2.22RT}{nF} = \frac{57.0}{n} (mV) \quad (\text{II.18})$$

Donde E_{pa} y E_{pc} son los potenciales a los cuales se observan las corrientes de pico anódico y catódico respectivamente y n es el número de electrones intercambiados en la reacción. La ecuación de Randles-Sevcik a (25 °C) proporciona una expresión para la corriente de pico:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^* \quad (\text{II.19})$$

Donde el área A viene expresada en (cm^2), el coeficiente de difusión de la especie oxidada D_{ox} en (cm^2/s), la concentración en el seno de la solución de la especie oxidada C_{ox} en (mol/cm^3), la velocidad de barrido v en (V/s) y la corriente de pico I en (A).

El potencial de pico viene expresado como:

$$E_p = E^{O'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R^{1/2}}{D_{ox}^{1/2}} \right) - 1.109 \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (\text{II.20})$$

Donde $E^{O'}$ es el potencial formal expresado en V y el coeficiente de difusión de la especie reducida se expresa como (D_R) en (cm^2/s) (Bard, A. J. y Faulkner, L. R. 2001).

Voltamperometría para procesos irreversibles.

Por proceso irreversible se entiende un proceso que sucede con un intercambio lento de electrones (respecto de la velocidad de la perturbación), los picos, respecto a los reversibles, **fig. II.11** se reducen en tamaño y se encuentran separados en potencial, con ecuaciones del tipo, **reacción II.2**.



Para un sistema irreversible de un solo electrón, la corriente de reducción presenta un máximo, corriente de pico, que puede expresarse como:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n(\alpha\eta_a)^{1/2} AD_0^{1/2} v^{1/2} C_0^* \quad (\text{II.21})$$

Donde el área A viene expresada en (cm^2), el coeficiente de difusión de la especie oxidada D_{ox} en (cm^2/s), la concentración en el seno de la disolución de la especie oxidada C_{ox}^* en (mol/cm^3), la velocidad de barrido v en (V/s) y la corriente de pico I_p en (A) (Bockris, J.O'M.; y Reddy, A.K.N., 2006).

Los sistemas irreversibles se caracterizan por el desplazamiento del potencial de pico con la velocidad de barrido, de acuerdo a la ecuación:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha nF} \left[0.78 - \frac{k^\circ}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha \eta_a Fv}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{II.22})$$

Donde el coeficiente de transferencia α es el coeficiente involucrado en el proceso de transferencia de carga, η_a es el sobrepotencial aplicado ($\eta_a = E - E_q$). Así E_p aparece a potenciales más positivo que E^0 , y está relacionado a k° (constante de velocidad estándar), tal que el desplazamiento del pico es función del cambio en la velocidad de barrido (Heineman, P.; Kissinger, T. et al., 1983).

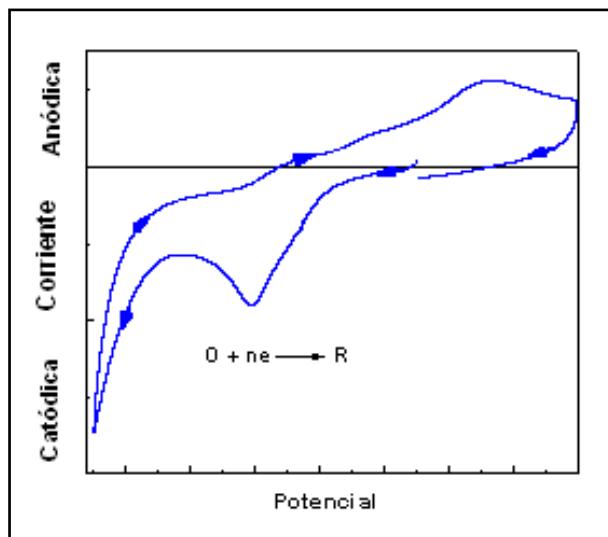


Figura II.11. Voltamperograma cíclico resultante de un proceso irreversible.

II.3.2. Voltamperometría de alterna ACV.

La voltamperometría de corriente alterna (ACV), es una técnica de régimen transitorio, que consiste en la superposición de un voltaje de pequeña amplitud sobre una rampa lenta de barrido lineal de potencial (ca. estacionaria, que sólo sirve para llevar el potencial de un valor estacionario al siguiente) (*Southampton Electrochemistry Group, 1985, Wang, J., 2001*). La técnica es una herramienta importante para el estudio mecanístico de procesos electroquímicos y útil también para determinaciones analíticas (*Bond A. M.; Oldham K. B. et. al., 2008, Oldham, K.B.; Gavaghan, D.J et al., 2001, Bond, A.; Magnus Rosvall, S. et al., 2002*).

Para esta metodología, se utiliza una celda convencional de tres electrodos y como perturbación se utiliza una señal sinusoidal $AC \leq 10 \text{ mV}$ pico a pico (mV_{p-p}) para asegurar linealidad en la respuesta (*Wang, J., 2001*). El barrido lineal de potencial lento ($\leq 3 \text{ mV/s}$) fija un nivel de concentración superficial estacionario, que se toma como referencia para la modulación; la señal AC superpuesta genera una perturbación en esta concentración superficial.

La respuesta en corriente AC (también de forma sinusoidal, atenuada y desfasada respecto de la perturbación) se grafica en función del potencial y es analizada con un detector sincrónico (lock-in amplifier) o analizador de frecuencias, que aumenta de forma notable la sensibilidad de la detección, obteniéndose una señal rectificada (continua) como respuesta final.

Así, una voltamperometría AC muestra un pico a un potencial igual al de la media onda polarográfica; para un sistema reversible dicha respuesta es en realidad la derivada del pico polarográfico DC.

La perturbación aplicada es de la forma descripta por la **ecuación II.20** y se representa en la **Fig. II.12** (*Bockris, J.O'M y Reddy, A.K.N., 2006*).

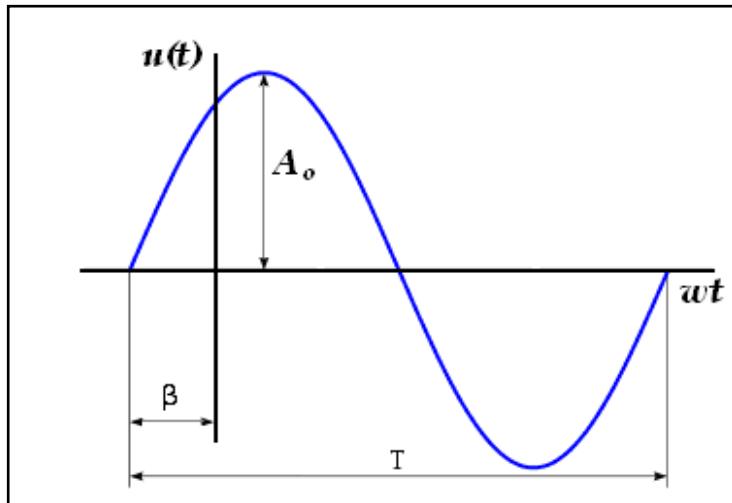


Figura II.12. Perturbación sinusoidal

$$u(t) = A \cdot \operatorname{sen}(\omega t + \beta) \quad (\text{II.23})$$

Donde $u(t)$ es el potencial sinusoidal aplicado, A es la amplitud (mV), ω es la frecuencia (rad/s) y β es el ángulo de fase inicial.

El esquema experimental para las mediciones voltamperométricas AC realizadas, se representa en la **fig. II.13**, consta de un generador de onda que superpone la onda sinusoidal de potencial (perturbación) sobre la rampa de potencial lineal impuesta al E.T. por el potenciómetro. La componente AC de la corriente (respuesta) es medida, como se describió anteriormente.

La **fig. II.14** muestra un voltamperograma de corriente alterna para un sistema reversible donde se mide la reducción de (4-dimetilaminobencil)-(CO₂) Renio (I) (CO₃) (phen), [DMAB - CO₂ - Re^I(CO₃)(phen)] DMAB: Dimetilaminobencil, phen: fenantrolina, obtenido en nuestro laboratorio con el sistema descripto anteriormente, **fig.II.13**, bajo las condiciones descriptas a continuación: frecuencia 11 Hz, amplitud 1.6 mV_{p-p}, $v = 3$ mV/s, ET Pt (disco).

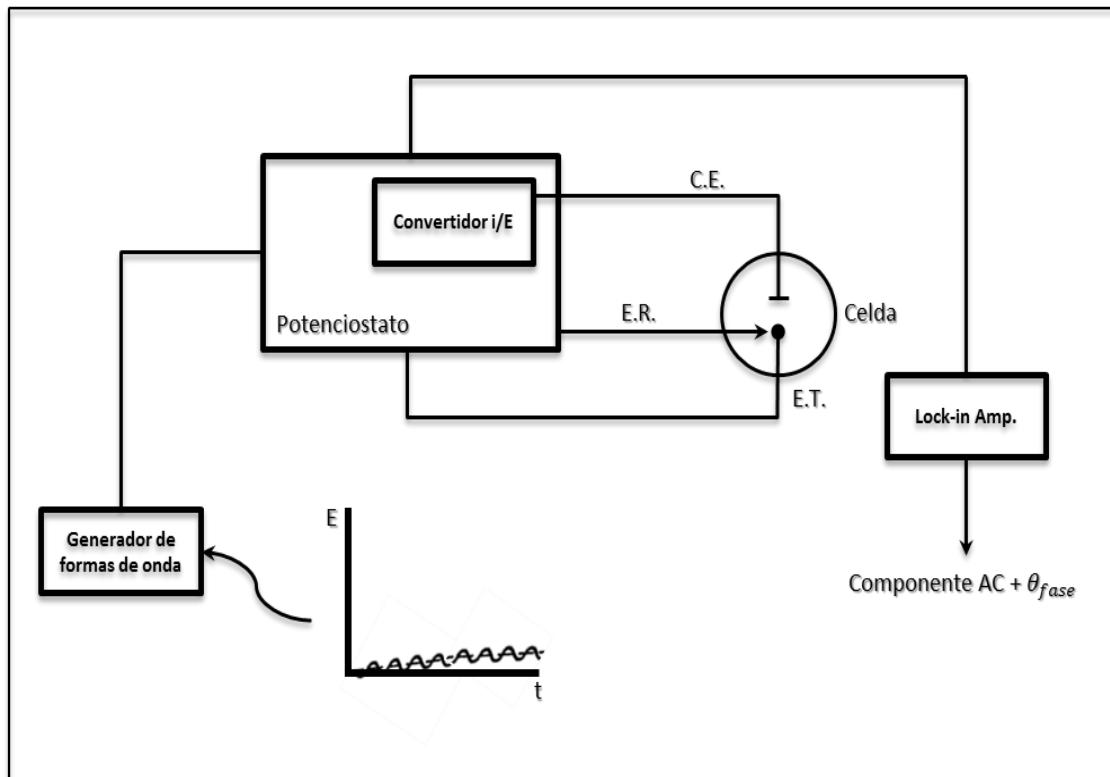


Figura II.13. Montaje utilizado para voltamperometría de alterna, ACV

En la **fig. II.14** se muestran claramente tres picos voltamétricos, el primero corresponde a la reducción del ligando (phen) en -1.28 V, el siguiente en +0.91 V fue asignado al potencial de oxidación de la amina y el correspondiente a la oxidación del metal Re^I a Re^{II} en +1.47 V (*Juliarena, M.P.; Lezna, R.O.; et al. 2008*).

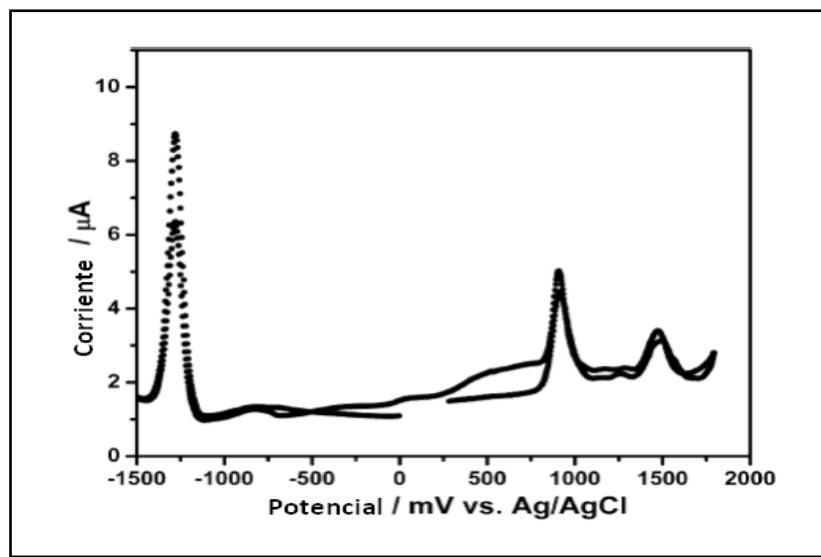


Figura II.14. Voltamperograma de corriente alterna, $[DMAB - CO_2 - Re^I(CO_3)(phen)]$
perturbación 1.6 mV p-p, 11 Hz, ET Pt (disco).

II.4. Métodos ópticos: Espectroelectroquímica (SEC)

Aspectos generales: En los últimos años se ha desarrollado un marcado interés en el estudio de los procesos de electrodo por medio de experimentos que involucran metodologías que investigan variables diferentes de las electroquímicas habituales: corriente, carga y potencial.

Dentro de los primeros trabajos reportados usando técnicas espectroelectroquímicas se cuentan, e.g., los trabajos de Heineman, Strojek, T. Kuwana, N. Winograd, W.N. Hansen, Strojek, J. W, et al., que a mediados de la década del 60' hicieron uso de la espectroscopia de reflexión interna para el estudio de especies orgánicas, e.g., la oxidación de o-toluidina (Strojek, J. W.; Kuwana, T., 1968).

Las técnicas *in-situ* comprenden el estudio de la interfase de electrodo en solución, bajo control de potencial, utilizando la luz/radiación como elemento de detección (Bewick y Tuxford, *Simposio of the Faraday Society No. 4, 1970; Sagara, T., 2008*). Estas técnicas SEC son de suma utilidad para estudiar la interfase electrodo/solución a través de la identificación de productos e intermediarios de reacción y para monitorear la concentración de las diferentes especies presentes (y su variación temporal). Esto es, para investigar el mecanismo y la cinética de procesos electroquímicos, mediante su absorción espectral (*Southampton Electrochemistry Group, 1985*).

Este trabajo de tesis hace uso de técnicas *in-situ* aplicadas en medidas diferenciales y/o integrales. Lezna et al. aplicaron SEC *in-situ*, por ejemplo, a estudios de adsorción de compuestos inorgánicos (Lezna, R.O.; Tacconi, N.R et al., 1988) y orgánicos (Lezna, R.O.; Centeno, S A, et al., 1991) sobre Au y de moléculas orgánicas sobre películas de Hg como E.T. (Lezna, R.O.; Centeno, S A et al., 1996). Más recientemente se aplicaron la metodologías de SEC al estudio de fotocatalizadores para generación de hidrógeno solar (Lezna, R.O.; MacDonnell, F. M et al., 2008; Lezna, R.O.; Muñoz-Zúñiga, J. et al., 2011).

En las técnicas *ex situ* el ET se retira de la celda electroquímica para ser examinado, en ultra alto vacío (UHV), estas técnicas se emplean para el estudio de la superficie del electrodo, (*Kolb, D.M. y Lehmfpuhl, G., 1980*).

Espectroscopías y técnicas UHV (ultra-high vacum) de superficie son aplicadas también para caracterizar e identificar productos fuertemente adsorbidos sobre electrodos generados en procesos electroquímicos (*Brandt, K.; Vogler, E. et al, 2004, Hayden, B.E, Anastasopoulos.A. 2011*).

II.4.1. Propiedades ópticas de una fase homogénea.

Considerando que las especies analizadas se encuentran en general en fase homogénea, es pertinente presentar una breve descripción de los fenómenos principales que fundamentan las medidas en este medio.

Cuando una onda electromagnética plana se propaga en un medio no absorbente, el valor instantáneo del vector campo eléctrico está dada por la solución en función del tiempo de las ecuaciones de Maxwell:

$$\vec{E} = E^0 \exp \left[i \left(\omega t - \frac{2\pi n}{\lambda} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} \right) \right] \quad (\text{II.24})$$

Donde E^0 es la amplitud de la onda, $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular, \mathbf{r} es un vector de posición respecto de un sistema de coordenadas arbitrario, \mathbf{s} es un vector unitario en la dirección de propagación, (*McIntyre, J.D.E., 1973*). El índice de refracción del medio n es definido como:

$$n = \frac{c}{v} = (\mathcal{E}\zeta)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.25})$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío, v es la velocidad de fase de la onda en el medio, \mathcal{E} es la constante dieléctrica a frecuencias ópticas (alta frecuencia) y ζ es la permeabilidad magnética del material. En una fase que presente absorción, la onda se transmite a través del medio, tal que:

$$\vec{E} = E^{\circ} \exp \left[i \left(\omega t - \frac{2\pi n}{\lambda} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} \right) \right] \exp \left(-\frac{2\pi\kappa}{\lambda} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} \right) \quad (\text{II.26})$$

Donde el coeficiente de extinción $\kappa \geq 0$.

Por analogía con la **ecuación II.24** se define un índice de refracción complejo \hat{n} que consiste en un índice de refracción n , parte real y un coeficiente de extinción κ , parte imaginaria (*McIntyre, J.D.E., 1973*). El índice de refracción complejo se define como:

$$\hat{n} = n - i\kappa \quad (\text{II.27})$$

Donde κ es el coeficiente de extinción, que se relaciona con el coeficiente de absorbtividad molar \mathcal{E} , empleado en la ley de Lambert-Beer de acuerdo a:

$$\mathcal{E} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (\text{II.28})$$

Donde λ es la longitud de onda en el vacío.

II.4.1.1. Reflectancia de la luz.

Las medidas de reflexión en sistemas donde la interfase se puede asimilar a un conjunto de capas ópticamente planas se realizan principalmente con dos configuraciones básicas: reflexión externa e interna **fig. II.15**.

En la reflexión externa, la luz se propaga en medios ópticos donde la fase incidente posee un índice de refracción n_1 menor que el índice de refracción en el medio de transmisión n_2 ($n_1 < n_2$), mientras que en la reflexión interna, RI, (generalmente reflexión total atenuada (ATR)) el medio de transmisión es ópticamente menos denso que el medio de incidencia ($n_1 > n_2$) (Hecht, E., 1974, Steiner, G., 2003).

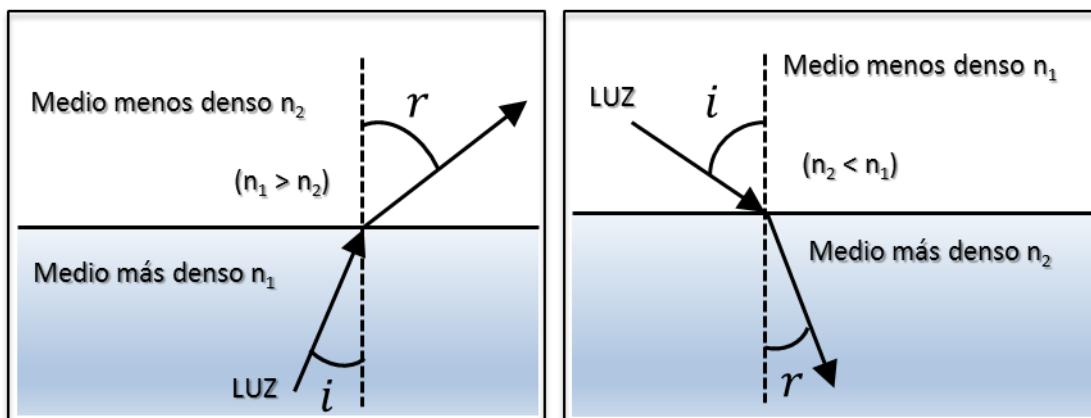


Figura II.15. Representación gráfica de: reflexión externa ($n_1 < n_2$), reflexión interna ($n_1 > n_2$).

II.4.2. Espectroscopía de reflectancia UV-Vis acoplada a métodos electroquímicos.

Métodos ópticos son empleados en electroquímica en diversas técnicas, una de ellas es espectroelectroquímica **fig. II.16**, muestra esquemáticamente algunas de las configuraciones más usadas. La técnica más frecuentemente usada es la espectroscopía de absorción en la región ultravioleta-visible e infrarrojo implementada para tres configuraciones:

1. Espectroscopía de transmisión en capa delgada la cual involucra el paso del haz óptico directamente a través del electrodo transparente o malla metálica semi transparente a la solución (OTTEs).
2. Espectroscopía de reflectancia interna, que consiste en la introducción del haz óptico a través de la parte posterior de electrodos transparentes con un ángulo mayor que el crítico (ángulo a partir del cual no existe refracción y toda la luz es reflejada al medio incidente) (*Hecht, E., 1974*) para que el haz se refleje totalmente y sólo la onda evanescente explore el sistema (*Heineman, W.R. 1978*).

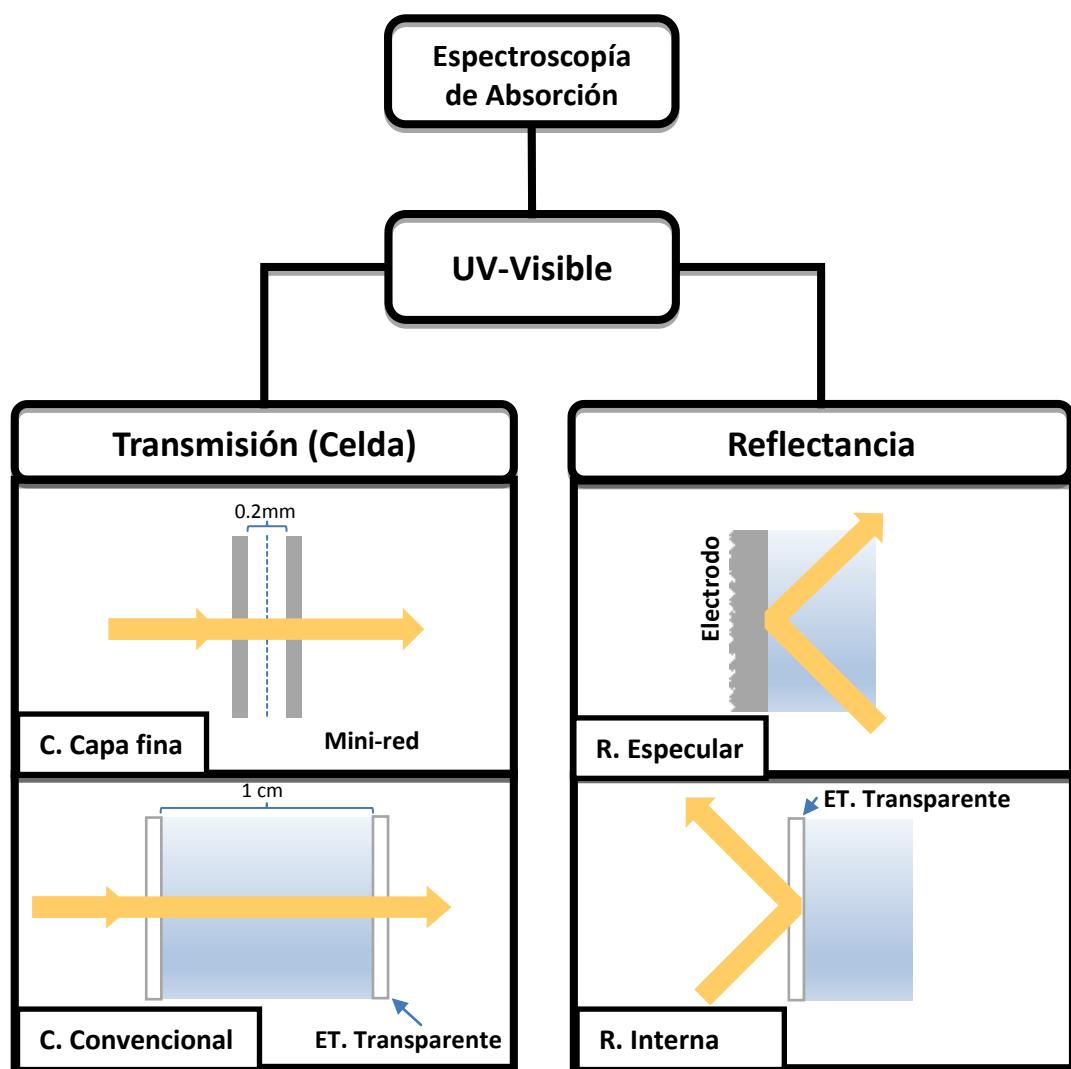


Figura. II.16. Descripción general de las técnicas SEC basadas en absorción.

(*Heineman W.R. 1978*).

3. Espectroscopía de reflectancia especular externa en donde el haz incidente se hace pasar a través de la solución y se refleja en la superficie del electrodo con un ángulo definido por el sistema de medida.

II.4.2.1 Espectroscopía UV-vis - (OTTLEs)

Se describen electrodos ópticamente transparentes usados generalmente en configuraciones de capa fina (OTTLEs), (*Heineman W.R. 1978*) como una celda de placas paralelas que se mantienen unidas por un espaciador de *ca.*~100 μm (*Southampton Electrochemistry Group, 1985*), como se muestra en la **fig II.17**. Estos electrodos permiten, parcialmente, el paso del haz de luz directamente a través de los mismos (*Bard, A. J. et al., 2001*).

Las placas paralelas contienen un electrodo semitransparente en forma de grilla (una lámina delgada que puede ser de Au, Ag o Cu con 100 / 2000 perforaciones por pulgada capaz de transmitir entre el 20% y el 80% de luz visible) a través de los agujeros en la estructura. Si bien las grillas son en sí mismas bastante frágiles, una vez montado el sistema resulta robusto.

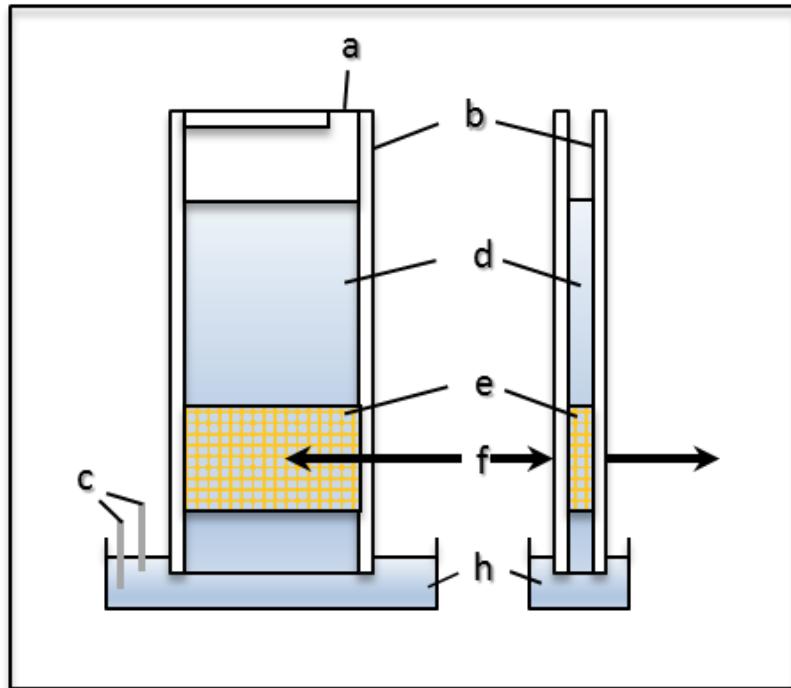


Figura. II.17. Celda de capa fina con un electrodo OTTLEs; **a.** Espacio por donde se adiciona la solución, **b.** Espaciador de teflón, **c.** Electrodos de referencia y auxiliar, **d.** Solución para la medida, **e.** Grilla de oro, ≈ 1 cm de alto, **f.** Dirección del haz óptico. (Bard, A. J. et al., 2001).

Electrodos OTTLEs de Hg se han preparado por electrodeposición de Hg sobre una película de Pt que permite una ventana de potencial más amplia (más negativa) en las medidas. Otro tipo de OTTLEs consiste en una placa de vidrio cubierta con una película delgada de un material semiconductor, ópticamente transparente por ejemplo: óxido de Indio dopado con estaño (ITO.)

Las principales ventajas de los OTTLEs incluyen su construcción en forma rápida y económica, además de su uso directo en un espectrómetro convencional. (Heineman W.R. 1978).

El llenado de la celda puede hacerse por acción capilar o mediante la aplicación de vacío en la parte superior. En la **fig II.17**, se muestra que el recipiente (h) contiene ET, el CE y el ER. Las características de la celda electrolítica son las de sistemas convencionales de capa fina (Bard, A. J. y Faulkner, L. R., 2001).

II.4.2.2. Reflectancia Total Atenuada (ATR)

La absorbancia es definida como el logaritmo de la relación entre las intensidades de la luz incidente I_0 y de la luz transmitida I_T **ecuación II.29**.

$$A = -\log \left(\frac{I_T}{I_0} \right) \quad (\text{II.29})$$

La ley de Lambert-Beer **ecuación II.30** relaciona la absorbancia a una determinada longitud de onda de las especies con una concentración C , un coeficiente de absorvedad molar ε , y un camino óptico l .

$$A_{(\lambda)} = \varepsilon_{(\lambda)} Cl \quad (\text{II.30})$$

El principio de reflectancia total atenuada ATR consiste en estudiar la atenuación de la radiación incidente en una interfase entre un material transparente con un índice de refracción n_1 (el cristal ATR de medida) y un medio transparente con un índice de refracción n_2 (la solución), $n_1 > n_2$. **fig. II.15.**

La reflexión total de un haz de luz en una interfase electrodo transparente/electrolito se obtiene si el haz se aproxima a la interfase del lado del electrodo con un ángulo de incidencia mayor que el ángulo critico (*Hecht, E., 2003*).

La ley de Snell define el ángulo crítico θ_c (ángulo partir del cual no existe refracción y toda la luz es reflejada al medio incidente), **ecuación II.31** (*Hecht, E., 2003*)

$$\theta_c(\lambda) = \operatorname{sen}^{-1} \left(\frac{n_{2(\lambda)}}{n_{1(\lambda)}} \right) \quad (\text{II.31})$$

En el caso de un ángulo de incidencia θ_1 mayor que θ_c se produce reflexión interna total, la radiación es completamente reflejada en el cristal en la fase n_1 ópticamente más densa **fig. II.18**, la reflexión total de la luz crea una onda evanescente que penetra la fase del electrolito hasta una profundidad d_p **ecuación II.32** del orden de $\lambda/10$. (*Plieth, W.; Wilson, G. S.; et al 1998*)

$$d_p = \frac{\lambda}{[4\pi(n_1^2 \operatorname{sen}^2 A(\lambda) - n_2^2)]^{1/2}} \quad (\text{II.32})$$

Para la espectroscopia ATR el camino óptico / no es constante porque la intensidad de la penetración d_p de la onda evanescente en la solución es una función del ángulo de incidencia θ , de la longitud de onda λ , y de los índices de refracción n_1 y n_2 (n_2 varía además con la temperatura y longitud de onda) (*Steiner, G., 2003*).

La interacción (absorción) entre la onda evanescente y las especies presentes en solución, resulta en una atenuación del haz reflejado, proporcional a la intensidad de absorción de las especies presentes.

Las bandas obtenidas por ATR aparecen siempre distorsionadas por características de la técnica respecto de las normales, la corrección de estas distorsiones se realiza por programas específicos en el espectrómetro de medida.

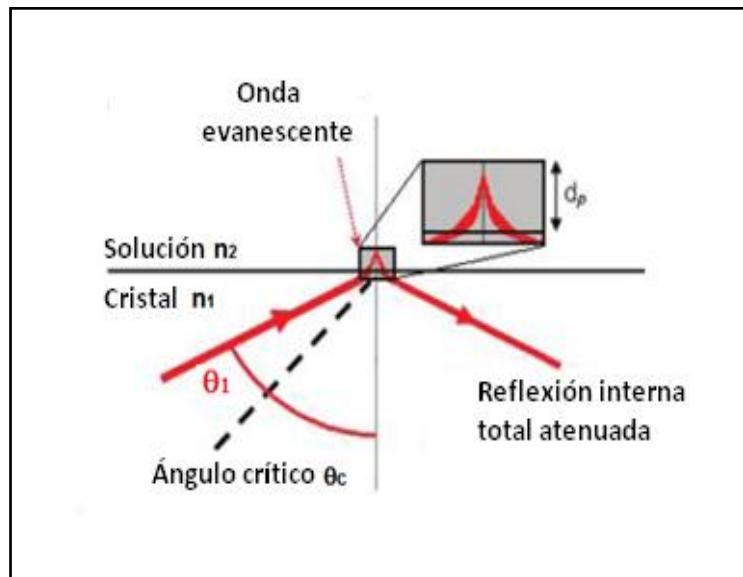


Figura. II.18. (a) Reflexión interna total.

Para un dispositivo comercial de ATR, el ángulo de incidencia y el índice de refracción del cristal n_1 son característicos del sistema. Por lo que, en lugar de un ángulo crítico, se puede definir un índice de refracción crítico para la solución n_{crit} **ecuación II.33** por encima del cual la reflexión interna total no se observa y domina la reflexión externa.

$$n_{crit} = n_1 \operatorname{sen} \theta \quad (\text{II.33})$$

La atenuación del haz reflejado se mide típicamente con un espectrofotómetro convencional IR o UV.

II.4.2.3. Espectroscopía de reflectancia modulada especular.

En la reflectancia externa **fig II.19**. La distribución de la intensidad entre la luz transmitida y reflejada en la interfase (aproximada como un plano óptico) se basa en la teoría de Maxwell y en las ecuaciones de Fresnel.

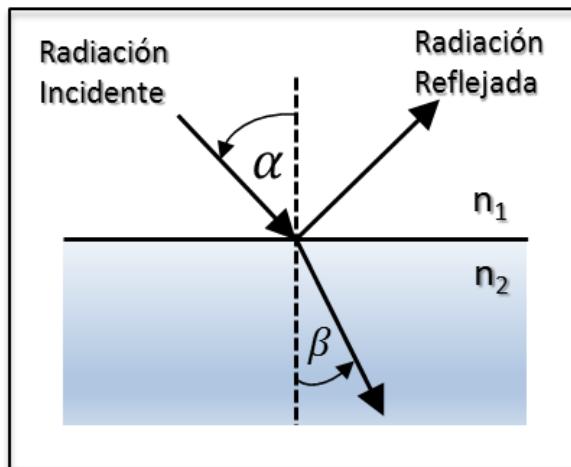


Figura. II.19. Reflectancia externa, α ángulo de incidencia y β ángulo de refracción.

La reflectancia R es la relación entre la intensidad I_R de la luz reflejada y la intensidad I_0 de la luz incidente se basa en la teoría de Maxwell y en las ecuaciones de Fresnel

$$R = |r|^2 = \frac{I_R}{I_0} \quad (\text{II.34})$$

Donde r (número complejo) es el coeficiente de amplitud de reflexión (Hecht, E., 2003). La magnitud de la reflectancia R depende de la polarización de la radiación con respecto al plano de incidencia, entre la normal a la superficie y el haz incidente. Los coeficientes de amplitud para la polarización paralela $r_{||}$ y perpendicular r_{\perp} se encuentran dados por las **ecuaciones. II.35 y II.36** respectivamente:

$$r_{||} = \frac{n_2 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta} \quad (\text{II.35})$$

$$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \alpha - n_2 \cos \beta}{n_2 \cos \beta + n_1 \cos \alpha} \quad (\text{II.36})$$

Para calcular la intensidad transmitida $T = (1-R)$, se realiza el cálculo de una manera similar al de la **ecuación II.34** en donde se tienen en cuenta las intensidades en los diferentes medios **ecuación II.36**.

$$I_T = (1 - R)I_0 \quad (\text{II.37})$$

El índice de refracción descripto **ecuación. II.25** considera ν la velocidad de fase de la luz en el medio en estudio (la velocidad de transmisión de la energía está dada por la velocidad de grupo, v_g).

El índice de refracción complejo **ecuación. II.27** se aplica cuando el medio en estudio absorbe (disipa) radiación, de esta manera se conserva la forma y la validez de las ecuaciones de Fresnel, **ecuación II.27** (Steiner, G., 2003).

II.4.2.4. Espectroscopía de reflectancia para especies adsorbidas en la superficie del electrodo.

La teoría general de la reflectancia de películas delgadas adsorbidas en la interfase, modelada como sistema de tres fases, permite que las ecuaciones para $\Delta R/R$ en sistemas multifásicos con películas delgadas (respecto a λ , $d/\lambda \sim 0.001$) se puedan reducir a una forma más sencilla **ecuación II.37, II.38** (McIntyre, J.D.E. et al., 1971).

Utilizando espectroscopia de reflectancia se realizan, entre otras aplicaciones, estudios de propiedades ópticas de sólidos, propiedades de películas delgadas, productos e intermediarios de una reacción (química y/o electroquímica), etc. Si medimos $\Delta R/R$ durante el curso real de un experimento, se puede determinar el cubrimiento de la superficie por una especie adsorbida, incluso en presencia de otra

reacción en la superficie. La técnica es también de importancia para estudios de mecanismos en catálisis heterogénea y de electroreflectancia de semiconductores.

Consideremos las propiedades ópticas de películas delgadas cuyo espesor, d , sea mucho menor que la longitud de onda (λ), de la radiación incidente sobre la superficie. Se ha demostrado que mediante una aproximación lineal válida para $d \ll \lambda$, las expresiones complejas de la reflexión para sistemas multifásicos, ecuaciones de Fresnel, **fig. II.20** se pueden reducir a una forma más simple que aporta una idea física más directa de las propiedades de estos sistemas.

El cambio de reflectancia producido por la formación de una película delgada sobre la superficie del sustrato (electrodo) está relacionado con el espesor de la película, la cobertura de la superficie, la longitud de onda, la constante dieléctrica de la solución, del sustrato y de la película misma (*McIntyre, J.D.E. et al., 1971*).

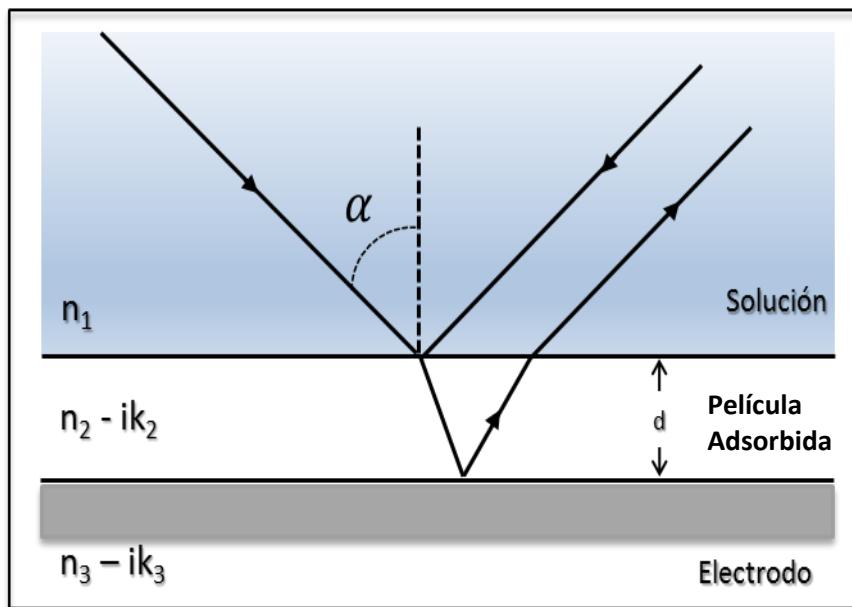


Figura. II.20. Modelo de tres capas para la interfase electrodo-solución.

En este caso, cuando $d \ll \lambda$, pueden hacerse ciertas aproximaciones, que simplifiquen el análisis del cambio de reflectividad y que conducen a la forma:

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\perp} = \frac{8\pi d n_1 \cos \alpha}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{(\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3)}{(\epsilon_1 - \hat{\epsilon}_3)} \right) \quad (\text{II.38})$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\parallel} = \frac{8\pi d n_1 \cos \alpha}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\left(\frac{(\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3)}{\epsilon_1 - \hat{\epsilon}_3} \right) \frac{1 - \left(\frac{\hat{\epsilon}_1}{\hat{\epsilon}_2 \hat{\epsilon}_3} \right) (\hat{\epsilon}_2 + \hat{\epsilon}_3) \sin^2 \alpha}{1 - \left(\frac{1}{\hat{\epsilon}_3} \right) (\epsilon_1 + \hat{\epsilon}_3) \sin^2 \alpha} \right) \quad (\text{II.39})$$

Donde $\hat{\epsilon}_n$ corresponde a la constante dieléctrica compleja de la fase n , n_1 es el índice de refracción de la fase incidente transparente, e Im se refiere a la parte imaginaria de la variable (\hat{x}) compleja. $\hat{\epsilon}_n$ se define por la **ecuación II.40**,

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (\text{II.40})$$

Y, a su vez, ϵ' y ϵ'' se relacionan con n y k de acuerdo a **ecuaciones II.41, II.42**.

$$\epsilon' = \frac{n^2 - k^2}{\mu} \quad (\text{II.41})$$

$$\epsilon'' = 2nk/\mu \quad (\text{II.42})$$

Donde μ es la permeabilidad magnética (*Southampton Electrochemistry Group, 1985*). Los sistemas estudiados en este trabajo tratan en general con especies en solución, no adsorbidas, y por consiguiente no se han empleado las ecuaciones de Fresnel.

II.4.3. Medidas integrales de reflectancia UV-visible

Medidas de reflectancia integrales (perturbaciones de potencial significativas) han sido usadas en estudios espectroelectroquímicos y consisten en enfocar un haz de luz sobre el electrodo, que puede ser polarizado paralelo (**p**) o perpendicular (**s**) al plano de incidencia. Para el estudio de especies libres en solución no hay dependencia de la absorción con el estado de polarización de la luz.

La intensidad del haz reflejado (todas las longitudes de onda), se grafica en función del potencial o del tiempo (espectroscopía con resolución temporal). La **fig. II.21** muestra un diagrama de un sistema UV-visible para medidas integrales, diseñado y ensamblado en el laboratorio de métodos ópticos del INIFTA.

Consiste en una lámpara de cuarzo-halógeno de 250 watts (con alimentación altamente estabilizada), que ilumina con luz blanca el electrodo de trabajo pulido a espejo (e.g. Pt, Au, etc.), la luz reflejada es llevada al policromador que dispersa la luz en sus colores desde el UV hasta el IR cercano sobre una matriz de diodos de Si que cuantifica, en 20 ms, la intensidad en cada λ .

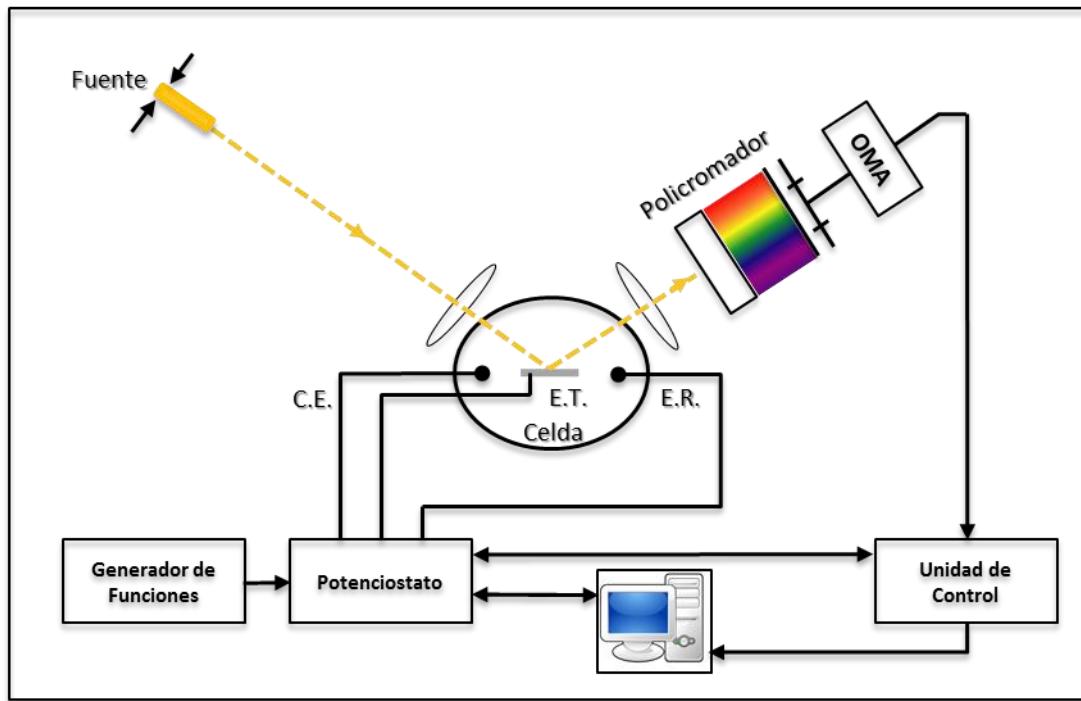


Figura II.21. Esquema detallado para espectroscopía UV-visible in-situ.

Las medidas se realizan en una celda con ventanas de cuarzo **fig.II.2 (b)** con un ángulo de incidencia de $(45 \text{ o } 60)^{\circ}$ (45° es el ángulo de Brewster de la interfase (Mcintyre, J.D.E. y Aspnes, D. E. 1971), es decir aquel que presenta una contribución mínima de la doble capa al cambio de reflectividad).

El detector utilizado permite tomar espectros cada 20 ms de todo el rango espectral y consiste en una matriz de diodos, OMA III (Optical Multichannel Analyzer). El sistema óptico computarizado OMA es controlado por un conjunto de programas (almacenados en la unidad de control del OMA y en la PC del sistema), diseñados en el grupo específicamente para realizar cinética electroquímica en forma sincronizada con el resto de la instrumentación electroquímica convencional.

La **fig. II.22** muestra una medida espectroelectroquímica realizada con el sistema anteriormente descripto, para un complejo $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{tatpp})]^{2+}(3^{2+})$ (Muñoz Zúñiga, J. 2012) siguiendo el crecimiento de la especie $\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}$ antes y después de una desconexión de potencial sobre un barrido lineal de potencial entre 0.0 V y -1.2 V.

La especie $\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}$ se detecta ópticamente a 565 nm durante su formación electroquímica (hasta -1.2 V), en donde se observa que su curva de absorción pasa por un máximo mientras que después de la apertura del circuito se detecta un significativo incremento en la absorbancia de $\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}$ en ausencia de potencial aplicado.

La formación *química* (a circuito abierto) de la especie $\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}$, se observa durante ca. 180 s hasta que difunde fuera de la trayectoria del haz. Esta medida proporciona una explicación de la acumulación continua de la especie $\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}$ (*Muñoz-Zúñiga, J. 2012*).

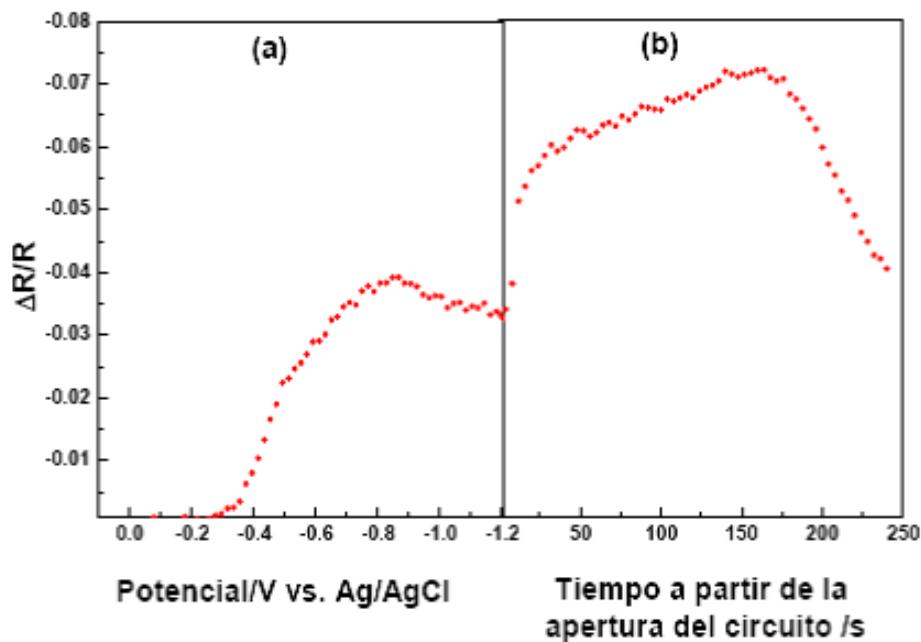


Figura. II.22. Reflectancia integral normalizada $\Delta R/R$, (a) monitoreando la presencia de $\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}$ (565 nm) a pH 10.5, durante un barrido de potencial de 0.0 V a -1.2 V (que abarca los procesos Cl y CII (*Muñoz-Zúñiga, J. 2012, capítulo 4, pag 16-21*)) (b) generación química de $\text{H}_2\mathbf{3}^{2+}$ después de la apertura de circuito. En (a) y (b) los espectros fueron tomados con un OMA a intervalos de 4 seg \equiv 20 mV.

II.4.4. Medidas diferenciales de reflectancia UV-Vis

El espectrómetro consta de una lámpara de cuarzo-halógeno de 250 W alimentada por una fuente de tensión continua altamente regulada, acoplada a un monocromador doble (para reducir al mínimo la luz parásita/dispersada). La radiación monocromática es luego llevada a la celda a través de una ventana de cuarzo UV Spectrosil™ con un ángulo de incidencia de 45° o 60° **fig. II.2.b.**

Las lentes y las ventanas de las celdas ópticas están hechas de cuarzo. Órdenes de difracción superiores son suprimidos por medio de filtros adecuados (*Lezna, R.O.; Tacconi, N.R. et al., 1991*).

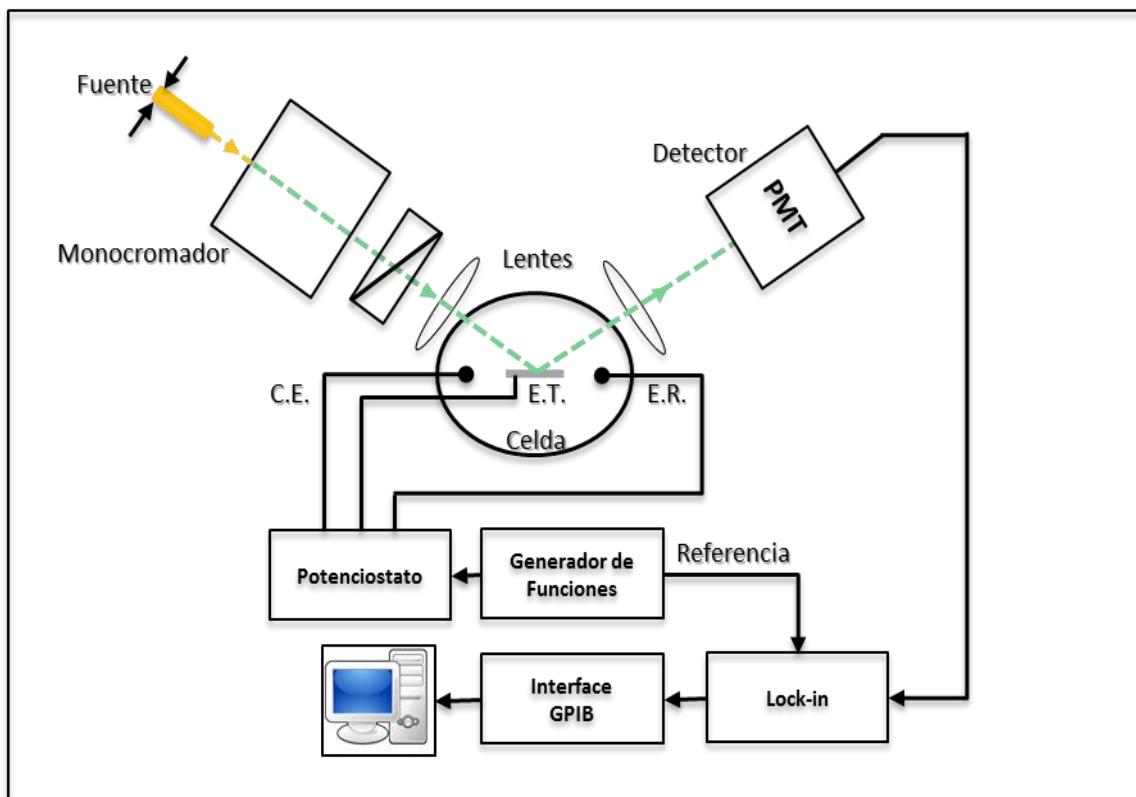


Figura II.23. Esquema detallado para espectroscopía UV-visible in situ.

La **fig. II.23** describe esquemáticamente el equipo de reflectancia con modulación de potencial utilizado para medidas ópticas diferenciales en la elaboración

de esta tesis. La radiación de longitud de onda seleccionada mediante un monocromador doble es reflejada por el electrodo de trabajo (en nuestro caso, principalmente, Pt, Au, etc). Al mismo tiempo el potencial del electrodo es modulado con una señal sinusoidal de ca. 50 mV_{p-p} que, a su vez, modula a través del electrodo, la intensidad de la luz reflejada.

El potencial estacionario se modifica mediante un barrido lineal de potencial de muy baja velocidad, i.e. ≤ 5 mV/s. La luz es luego conducida por una lente hacia un fototubo, con sensibilidad extendida hasta el rojo del espectro, que la convierte en una señal eléctrica amplificada de alterna (a.c), esta señal va a un lock-in amplifier que extrae la frecuencia con relación de fase a la referencia (análisis de Fourier analógico), y la rectifica a una señal de continua.

El tamaño significativo de la amplitud de la modulación, 50 mV pico-pico, está impuesto por la necesidad de obtener una respuesta óptica (siempre naturalmente muy pequeña, 10^{-4} / 10^{-5}) medible frente al nivel de ruido de fondo.

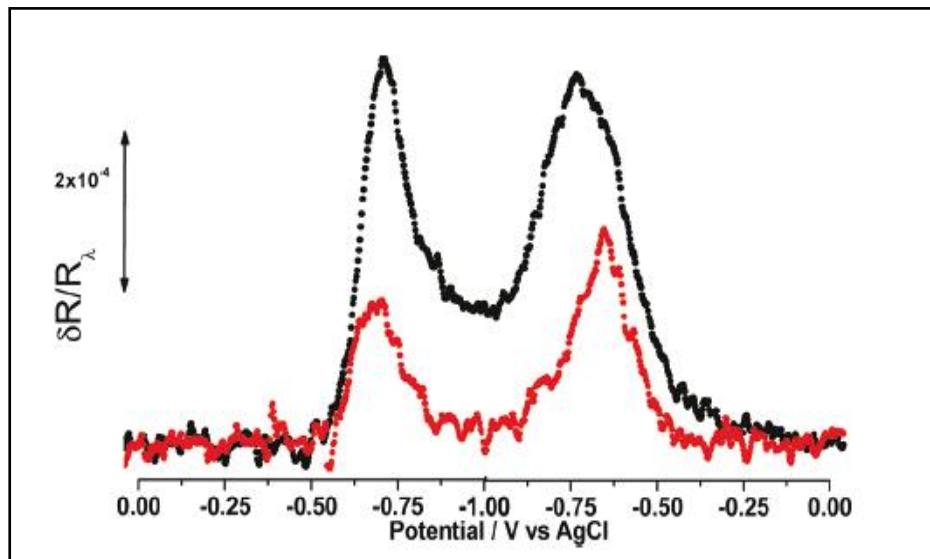


Figura II.24. Reflectograma diferencial a 460 nm $[(\text{phen})_2 \text{Ru} (\text{tatppa}) \text{Ru} (\text{phen})_2]^{4+}$
 $(\mathbf{1}^{4+})$ (Lezna, R.O et al.,2011).

La **fig. II.24** muestra la medida espectroelectroquímica realizada con el sistema anteriormente descripto, para un complejo $[(\text{phen})_2 \text{Ru}(\text{tatpp}\alpha)\text{Ru}(\text{phen})_2]^{4+}$ (**1⁴⁺**) (*Lezna, R.O.; Muñoz-Zúñiga., J. et al., 2011*), con seguimiento espectral a una longitud de onda fija de 460 nm con modulación alrededor de la primera reducción electroquímica, se observa claramente el potencial al cual se genera la especie absorbente a la longitud de onda seleccionada.

II.5 Bibliografía.

Alonso-Vante N. Electroquímica y electrocatálisis: Materiales aspectos fundamentales y aplicaciones Vol. Ia, **2003**, Ed. e-libros.net, Buenos Aires, Argentina. Cap 2, 5.

Bard, A. J.; Faulkner, L. R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, **2001**, 2da. Ed. Wiley & Sons. New York, EE.UU. Cap. 1, 12, 10, 17.

Bockris, J.O'M.; Reddy, A.K.N. Electroquímica Moderna, **2006**, Vol 2. Reverté. Madrid, España. Cap. 7.

Bockris, J.O'M.; Shahid, U.M. Surface Electrochemistry (A molecular level approach), **1993**, Plenum Press. London U.K, Cap 2.

Bond, A. M.; Oldham, K. B.;Lee, C.-Y.; Guo, S.-X. J. Electroanal. Chem, **2008**, 615-618.

Bond, A. M; Magnus Rosvall, S. J; Sharp, M.J. Electroanal Chem, **2002**, 536, 161-169.

Borrás, C. A.; Romagnoli, R.; Lezna, R.O. Electroquim. Acta, **2000**, 45, 1717–1725.

Brandt, K.; Vogler, E.; Parthenopoulos, M.; Wandelt, K. J. Electroanal Chem, **2004**, 570, 47-53.

Delahay, P. DOUBLE LAYER AND ELECTRODE KINETICS, **1965**, John Wiley & Sons. New York, EE.UU. Cap. 1,2,3.

Evans, D H.; O'Connell, K. M.; Petersen, R. A.; Kelly, M. J. J. Chem. Educ, **1983**, 60, 4, 290-293.

Goswami, A. THIN FILM FUNDAMENTALS, **2006**, New Age International Ltd., Cap 1.

Hansen, W.N.; Kolb, D.M. J Electroanal Chem, **1979**, 100, 493-500.

Hansen, W.N. J Electroanal Chem, **1983**, 133, 140.

Hansen, W.N.; Osteryoung, R.A.; Kuwana, T. J. Am. Chem. Soc, **1966**, (5) 88.

Hayden, B.E.; Anastasopoulos, A. Surf. Sci, **2011**, 605, 174-178.

Hecht, E. OPTICS, **2003**, 4ta edición, Ed. Adisson – Wesley.

Heineman W.R. Anal Chem, **1978**. 50. 3, 390A-402A.

Heineman, P.; Kissinger, T.; William, R. J. Chem Educ, **1983**, 60, 9, 702-706.

Juliarena, M.P.; Lezna, R.O.; Ruiz, G.T.; Félix, M.R.; Ferraudi, G.J.; Wolcan, E.
Polyhedron, 2002, 27, 1471-1478.

Lezna, R.O.; Arvia, A.J.; de Tacconi N.R.; Centeno, S. A. Langmuir, 1991, 7, 1241-1246.

Lezna, R.O.; Centeno, S. A. Langmuir, 1996, 12, 4905-4908.

Lezna, R.O.; de Tacconi N.R.; Arvia, A.J. J. Electroanal. Chem, 1988, 255, 251-266.

Lezna, R.O.; MacDonnell, F. M; de Tacconi N.R.; Chitakunye, R.;J. Phys. Chem, 2008, A 112, 497-507.

Lezna, R.O.; Muñoz-Zúñiga, J.; de Tacconi N.R.; Singh, S.; Diaz, N.R.G.; Abayan, K.; MacDonnell, F. M. Inorg. Chem, 2011, 50, 9318-9328.

McIntyre, J.D.E.; Aspnes, D. E. Surface Science, 1971, 24, 417-434.

McIntyre, J.D.E., ADVANCES IN ELECTROCHEMISTRY AND ELECTROCHEMICAL ENGINEERING: OPTICAL TECHNIQUES IN ELECTROCHEMISTRY, 1973, Vol 9, Cap 2. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. Cap 2.

Oldham, K.B.; Gavaghan, D.J.; Bond, A.M.; Elton, D.; J Electroanal. Chem. **2001**, 512, 1-15.

Plieth, W.; Wilson, G. S.; Gutiérrez, C. Pure & Appl. Chem. **1998**, Vol. 70, 7, 1395-1414.

Sagara, T. ADVANCES IN ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND ENGINEERING: DIFFRACTION AND SPECTROSCOPIC METHODS IN ELECTROCHEMISTRY Vol 9. **2008**, Wiley-VCH Verlag Gmb. Alemania. Cap 2.

Serway, R.A. y Jewett, J.W Jr., FÍSICA PARA CIENCIAS E INGENIERÍA. **2005**, Vol 2, 6 Ed., International Thompson S.A. México. Cap 5.

Southampton Electrochemistry Group. INSTRUMENTAL METHODS IN ELECTROCHEMISTRY, Ellis Horwood Limited, Chichester U.K, **1985**, Cap. 2,6,8,10.

Srinivasan, S.; Gileadi, E. Electrochim. Acta. **1966**, 11, 321-335.

Steiner, G. HANDBOOK OF SPECTROSCOPY. Editado por Günter Gauglitz y Tuan Vo-Dinh, **2003**, (1) 70-87.

Strojek, J. W.; Kuwana, T. J. Am. Chem. Soc. **1968**, 90, 5.

Wang, J., Analytical Electrochemistry. **2001**, 2da. Ed., John Wiley & Sons. Cap. 2.

Will, Von F.G.; Knorr, C.A. Zeitschrift für Elektrochemie. **1960**, Bd. 64, N. 2, 258-269.

Capítulo III

Reducción de CO₂ catalizada por [(phen)₂Ru (pbtp α)]²⁺

Capítulo III. Reducción de CO₂ catalizada por [(phen)₂Ru (pbtp α)]²⁺

	Pág.
III.1 Introducción	III.1
III.2 Parte experimental	III.5
III.2.1 Voltamperometría DCV y ACV	III.5
III.2.2 Medidas espectroelectroquímicas	III.6
III.3 Electroquímica de [Ru (phen)₂ pbtpα](PF₆)₂	III.7
III.4 Espectro electrónico de [(phen)₂Ru (ptpbα)](PF₆)₂	III.12
III.5 Fotoquímica de [(phen)₂Ru (ptpbα)](PF₆)₂	III.14
III.6 Conclusiones	III.22
III.7 Bibliografía	III.23

Este capítulo describe la espectroelectroquímica del complejo [(phen)₂Ru pbtp α](PF₆)₂, Ru α , además del comportamiento catalítico que presenta en la reducción de CO₂ con la determinación cuantitativa de los productos de reducción

III.1 Introducción.

La electroreducción de dióxido de carbono, principalmente en soluciones acuosas, ha sido un tema de interés desde hace varias décadas. Inicialmente se utilizaron electrodos metálicos (*Azuma, M.; Hashimoto, K., et al. 1990*), e.g, cadmio, indio y mercurio que favorecieron la reducción de CO₂ a ácido fórmico mientras que plata, oro y cobre condujeron a la formación de monóxido de carbono. Por su parte, rutenio, rodio, iridio y platino dieron lugar principalmente a la formación de hidrógeno molecular.

Como resultado de múltiples estudios se estableció que en general la naturaleza de los productos de electroreducción sobre electrodos metálicos está limitada por la termodinámica del proceso, determinada por la interacción metal-CO₂ y el número de electrones que se generan en el proceso de reducción. Se requieren altos sobrepotenciales negativos, alrededor de -2.21 V (ECS), sobre electrodos metálicos y soluciones acuosas, para la generación de la cupla CO₂/CO₂⁻ (*Collin, J-P.; Sauvage, J-P., 1989*).

La búsqueda de electrocatalizadores, que mejoren la eficiencia y selectividad de la reducción, se desarrolló adicionando al metal compuestos orgánicos adecuados para controlar el centro metálico y aportar centros redox adicionales en la molécula por adición de ligandos (i.e. catalizadores organometálicos) (*Collin, J-P.; Sauvage, J-P., 1989*). Dentro de esta línea se sintetizaron complejos de níquel incorporando ligandos acíclicos, complejos diamino níquel, donde se estudió la fijación espontánea de CO₂ del aire, etc. Los resultados permitieron plantear mecanismos para la unión del CO₂ al metal vía carbonato (*Tanase, T.; Yano, S., et al. 1992*).

Aprovechando las ventajas estructurales de los ligandos polipiridínicos que proveen actividad fotoquímica y electroquímica, capacidad de óxido-reducción a bajos sobrepotenciales y estabilidad ante la descomposición térmica y fotoquímica.

Se han sintetizado complejos con iones metálicos como Ru (II), Re (I), Rh (III) unidos a ligandos polipiridínicos electrocatalíticamente activos para la reducción de CO₂, (*Hori, H., et al., 1999, Begum, A., et al. 2007, Sullivan, P., et al. 1985*).

Los compuestos [fac-Re(bpy)(CO)₃(4-Xpy)]⁺Ru(2,2'-bipyridine)₂[2-(2-pyridyl)benzotiazol]²⁺, Cis-[Rh(bpy)₂Cl₂]⁺ mostraron actividad y estabilidad tanto para procesos en fase homogénea como heterogénea (especies adsorbidas sobre el electrodo) obteniéndose como productos ácido fórmico, formaldehido, metanol y monóxido de carbono en procesos a baja temperatura y en medios apolares o mezcla de solventes orgánicos / agua (*Hori, H., et al., 1999, Begum, A., et al. 2007*).

Dentro de los ligandos polipiridínicos más estudiados se encuentra el ligando 2,2'bipiridilo (bpy) debido a su comportamiento redox altamente reversible y a su estabilidad ante la descomposición térmica y fotoquímica.

Las propiedades fotoquímicas más importantes del complejo [Ru(bpy)₃]²⁺ son la intensa absorción en la región espectral correspondiente al visible, y el largo tiempo de vida media en el estado excitado además de exhibir alta eficiencia de la especie reactiva para el proceso de reducción de CO₂ (*Balzani, V. et al. 2001*). Los complejos organometálicos que poseen en su estructura el ligando bipiridilo son activos para la reducción de CO₂, ya que presentan potenciales adecuados en el estado fundamental y excitado (*Balzani, V.; Barigelli, F., et al. 1988*), e.g. (5,5'-bisfeniletinil-2,2'-bipiridil) Re (CO)₃Cl, compuesto activo tanto electro- como fotoquímicamente que proveyó un rendimiento faradaico cercano al 100% para la formación de CO (*Portenkirchner, E.; Oppelt, K., 2012*).

Los estudios de la reducción de CO₂ incluyeron también ligandos más complejos como las ftalocianinas, i.e. de cobalto y níquel tetrasulfonadas y por tanto solubles en agua (*Hiratsuka, H.; Takahashi, K., et al. 1977*) y porfirinas e.g, el complejo de cobalto (II) de meso-tetracarbonilfenil-porfirina el cual generó como producto principal ácido fórmico.

En nuestro grupo se analizaron diferentes complejos polipiridínicos de Ru (II) con el objetivo de estudiar su actividad fotocatalítica (*De Tacconi, N.R.; Lezna, R.O., et al., 2005, Wouters, K.L., et al., 2006, Tacconi, N. R.; Lezna, R.O., et al., 2008a; 2008b, Lezna, R.O.; Muñoz-Zúñiga, J., et al., 2009, Shreeyukta, S., et al., 2011*).

Dentro de esta línea se caracterizó el complejo dinuclear [(phen)₂Ru (tatpp β)Ru (phen)₂]⁴⁺ (*Kim, M-J., et al., 2002, Konduri, R., et al., 2004, De Tacconi, N. R.; Lezna, R.O., et al., 2005*). Este complejo con una longitud mayor de 2 nm, **fig. III.1**, posee una carga de +4 de los dos iones Ru (II) coordinados al ligando puente [9, 11, 20, 22-tetraazatetrapirido [3,2-a:2'3'-c:3'',2''-l:2''',3'''] pentaceno] denominado **tatpp β** (*Konduri, R., et al., 2004*); este ligando central juega un papel determinante en las propiedades fotofísicas y redox del complejo (*Kim, M-J., et al., 2002*) ya que es el sitio destinado al almacenamiento electrónico. Este compuesto, (**tatpp β**), posee fuerte absorción y fotoestabilidad en la región del espectro solar, y capacidad de almacenamiento de dos electrones. (*Kim, M-J., et al., 2002, Konduri, R., et al., 2004, De Tacconi, N. R.; Lezna, R.O., et al., 2005*).

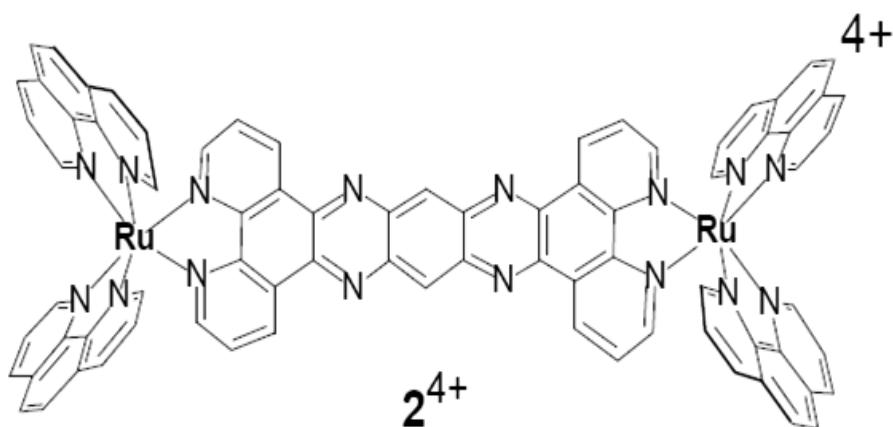


Figura III.1. Estructura del complejo denominado tatpp β (*Konduri, R., et al., 2004*)

También fueron estudiados complejos mononucleares de rutenio e.g. [(bpy)₂Ru (tatpp)]²⁺, con actividad fotoquímica y electroquímica que exhiben cuatro procesos redox en solución acuosa (*Lezna, R.O.; De Tacconi, N.R., 2009*).

Teniendo en cuenta los estudios de Bocarsly de la reducción de CO₂ sobre electrodos de platino, en soluciones acuosas de piridina, en los cuales se obtuvo como producto principal metanol a bajos sobrepotenciales, se estudiaran en este trabajo de tesis grupos funcionales similares a la piridina, e.g. [(phen)₂Ru (pbtp α)]²⁺, con el objetivo de formar intermediarios adecuados para reducir el CO₂ a productos útiles.

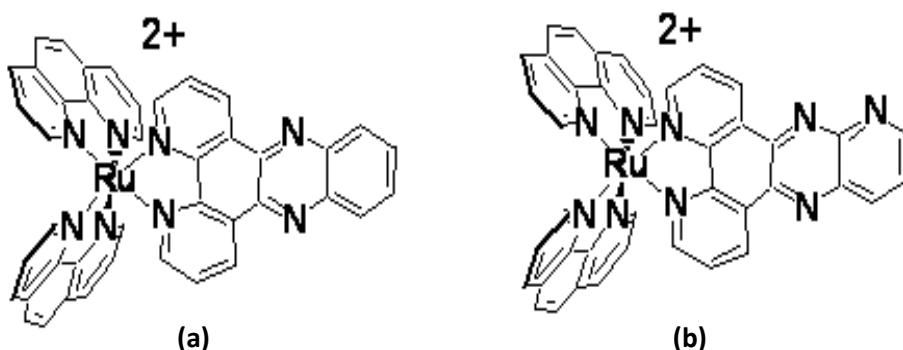


Figura III.2. (a): [(phen)₂Ru dppz]⁺² **y (b):** [(phen)₂Ru pbtp α]⁺²

En este capítulo se analiza, por medios fotoquímicos y electroquímicos, el proceso de reducción de CO₂ catalizado por el complejo [(phen)₂Ru (pbtp α)](PF₆)₂, fig. III.2, en adelante denominado **Ru α** .

Ru α es estructuralmente similar a la familia de complejos de coordinación de rutenio-polipiridilo (*Amouyal, E.; Homsi A., et al. 1990, Tacconi, N. R.; Lezna, R.O. et al. 2005*) derivados del **dppz**. La especie **Ru α** se estudió en solventes orgánicos.

III.2 PARTE EXPERIMENTAL.

Los solventes, electrolito soporte y material de vidrio fueron secados para minimizar la presencia de agua. Antes de cada medida las soluciones fueron desoxigenadas con burbujeo de argón (Ar 5.7 research grade) manteniéndose esta atmósfera sobre la solución electroquímica durante el transcurso del experimento.

Las medidas realizadas tanto ópticas como electroquímicas de los complejos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (~22 °C). Las soluciones fueron preparadas con acetonitrilo (MeCN) Aldrich Biotech Grade 99.93 %, N, N-dimetilformamida (DMF) 99.9 %, Aldrich y agua Milli-Q, como electrolito soporte se utilizó 0.1 M hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) Aldrich, secado previamente en estufa de vacío a ~60°C durante ca. 24 horas.

Las medidas electroquímicas fueron, principalmente, voltamperometría de corriente continua y de corriente alterna aprovechando la reversibilidad de los complejos.

III.2.1 Técnicas voltamperométricas.

Voltamperometría de continua: los datos electroquímicos fueron obtenidos con un analizador electroquímico CHI620C usando una celda de tres compartimentos (volumen ~ 3 mL), electrodo de trabajo de carbono vítreo (disco 1.5 mm diámetro) Cypress Systems, alambre de Pt como contraelectrodo y electrodo de referencia Ag/AgCl (Cypress, EE009). Las soluciones fueron saturadas inicialmente con argón o nitrógeno para una experiencia en blanco del sistema (libre de O₂), luego se procedió a la caracterización de cada complejo y finalmente se saturó el sistema con CO₂ para explorar la electrocatálisis.

Voltamperometría de alterna: se utilizó una celda convencional de tres electrodos con una perturbación de potencial sinusoidal AC ≤ 10 mV pico a pico (mV_{p-p}), superpuesta a un barrido lineal de potencial lento (≤ 3 mV/s).

La respuesta, rectificada con un detector sincrónico (lock-in amplifier), se grafica en función del potencial. Como electrodo de trabajo se utilizó un disco de Pt pulido a espejo, **sección II.1.1**, el contraelectrodo es una malla de Pt y el electrodo de referencia Ag/AgCl.

III.2.2. Medidas espectroelectroquímicas.

Para las determinaciones espectroelectroquímicas de UV-visible se hizo uso de dos configuraciones principales.

Medidas de absorbancia: éstas se realizaron a potencial constante en una cubeta de 4 mm de camino óptico, empleando un electrodo semitransparente de óxido de indio dopado con estaño (ITO) sobre un sustrato de vidrio. Los resultados se presentan como diferencias de espectros de absorción, ΔA (espectros integrales).

Los datos obtenidos con un espectrómetro convencional de diodos (Hewlett-Packard 8453) se registraron en función del tiempo. El contraelectrodo y el referencia se colocaron lateralmente en la cubeta.

Medidas ópticas de reflectancia diferencial: Se utilizaron como electrodos de trabajo discos de Pt encapsulados en vidrio o Kel-F como se muestran en la **figura II.1**. pulido con acabado especular, como se detalló en el capítulo II. Para todas las medidas ópticas se utilizó una celda con ventana de cuarzo, diseñada *ad hoc* **figura II.2 (a, b)**. Los datos se presentan como $\delta R / R$ vs. potencial, a longitud de onda fija.

III.3 Electroquímica de [Ru (phen)₂ pbtp α] (PF₆)₂

Se utilizaron inicialmente técnicas de voltamperometría cíclica (DCV) y de alterna (ACV) para encontrar las condiciones óptimas para la reducción de CO₂ en presencia del complejo **Ru α** .

La **fig. III.3** muestra el efecto de la concentración del complejo **Ru α** entre 0,5 a 3,0 mM en medio DMF+H₂O (1 M) con los dos picos principales C_I catódico y A_I anódico. La forma de los voltamperogramas y la separación de los picos, en ausencia de CO₂, sugieren un comportamiento nernstiano (reversible) bajo control difusional. Por otra parte, la separación de los picos no se ve afectada por la concentración del complejo, lo que indica que reacciones químicas tales como formación de dímeros y/o agregados, no se observan en este nivel de concentración. El aumento de los picos de corriente con la concentración de complejo sigue una relación lineal **fig. III.4**. Los datos voltamperométricos de la **fig. III.3** se muestran en la **Tabla III.1**.

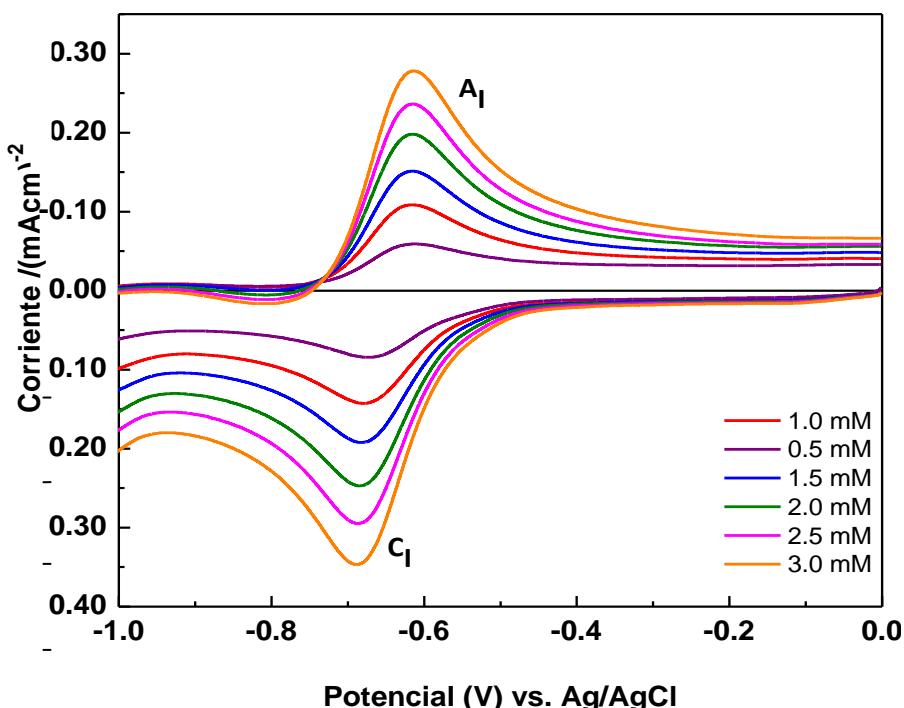


Figura III.3. DCV a del complejo **Ru α** , E. T: carbono vítreo, $v = 50$ mV/s

La relación teórica de la corriente de pico frente a la concentración **fig. III.4.** para un proceso reversible está dada por:

$$i_{pc} = -0.446 nFc (nFvD/RT)^{1/2} \quad (\text{III.1})$$

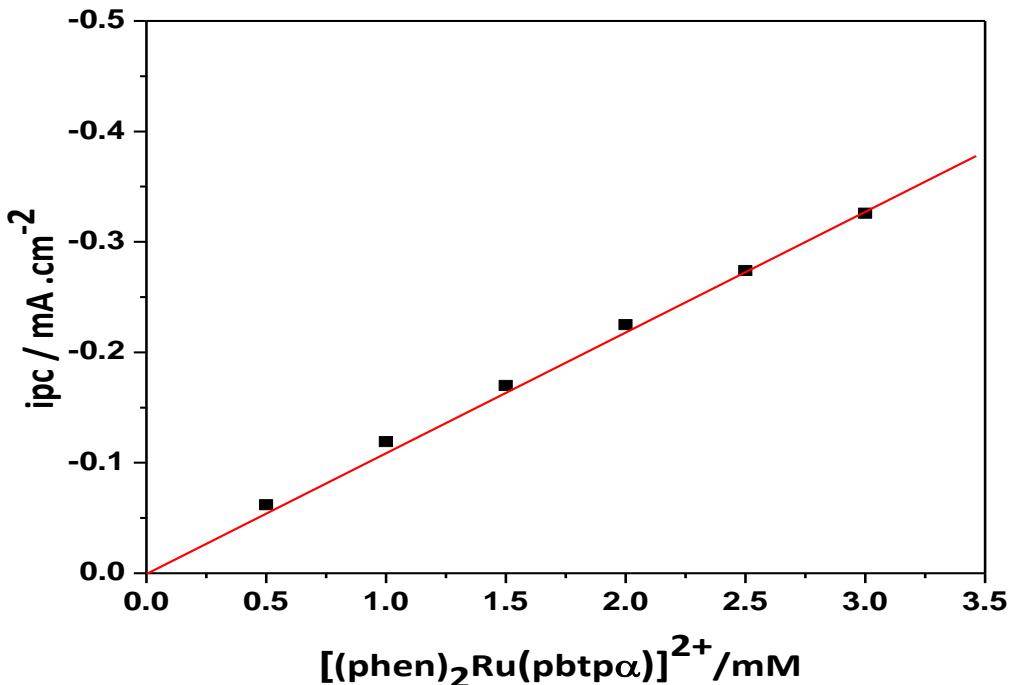


Figura. III.4. Relación entre la corriente de pico catódica y la concentración de **Ru α** .

De la pendiente de la curva i_{pc} experimental, vs. concentración de **Ru α** se calcula un coeficiente de difusión $D = 3.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para la transferencia de un electrón. En la ecuación. **III.1**, i_p es el máximo de densidad de corriente, n es el número de electrones en la reducción de **Ru α** , F es la constante de Faraday, c la concentración en mol/cm³, v es la velocidad de barrido, D es el coeficiente de difusión, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

El valor de D obtenido está en concordancia con los valores determinados para complejos de rutenio similares (*De Tacconi, N. R.; Lezna, R. O. et al., 2005*).

Tabla III.1. Valores de corriente para diferentes concentraciones de **Ru α .**

Concentración (mM)	Corriente de reducción (mA)	Corriente de oxidación (mA)
Ruα.		
0.5	-0.059	0.084
1.0	-0.108	0.143
1.5	-0.150	0.191
2.0	-0.198	0.247
2.5	-0.234	0.294
3.0	-0.279	0.347

Electrodo de referencia Ag/AgCl, electrolito soporte TBAPF₆, medio DMF.

El comportamiento voltamperométrico de la electroreducción de CO₂ en presencia de **Ru α** se muestra en la **fig. III.5**, la velocidad de barrido, (5 mV/s), es menor que en las voltamperometrías mostradas en la **fig. III.3** para potenciar el efecto de la reacción química del primer producto de reducción del complejo con CO₂ (mecanismo catalítico) (*Southampton Electrochemistry Group, 1985*).

El aumento en la corriente catódica del pico de reducción en presencia de CO₂, y el desplazamiento del pico catódico a potenciales menos negativos, evidencia la presencia de un mecanismo catalítico del tipo EC en la reducción de CO₂.

La **fig. III.5** muestra la voltamperometría de **Ru α** en medio DMF/H₂O (1 M, pH 5.5) en la ventana (0 entre -1.2) V. Se observa que la reducción de **Ru α** comienza a un potencial de ~-0.4 V y presenta un pico en ~-0.6 V. El esquema **III.1** sugiere el mecanismo por el cual se presenta la reducción de Ru α .

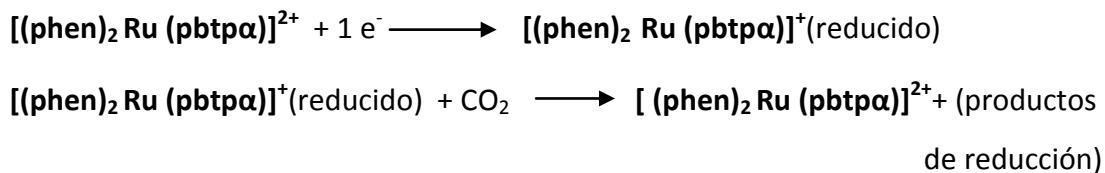
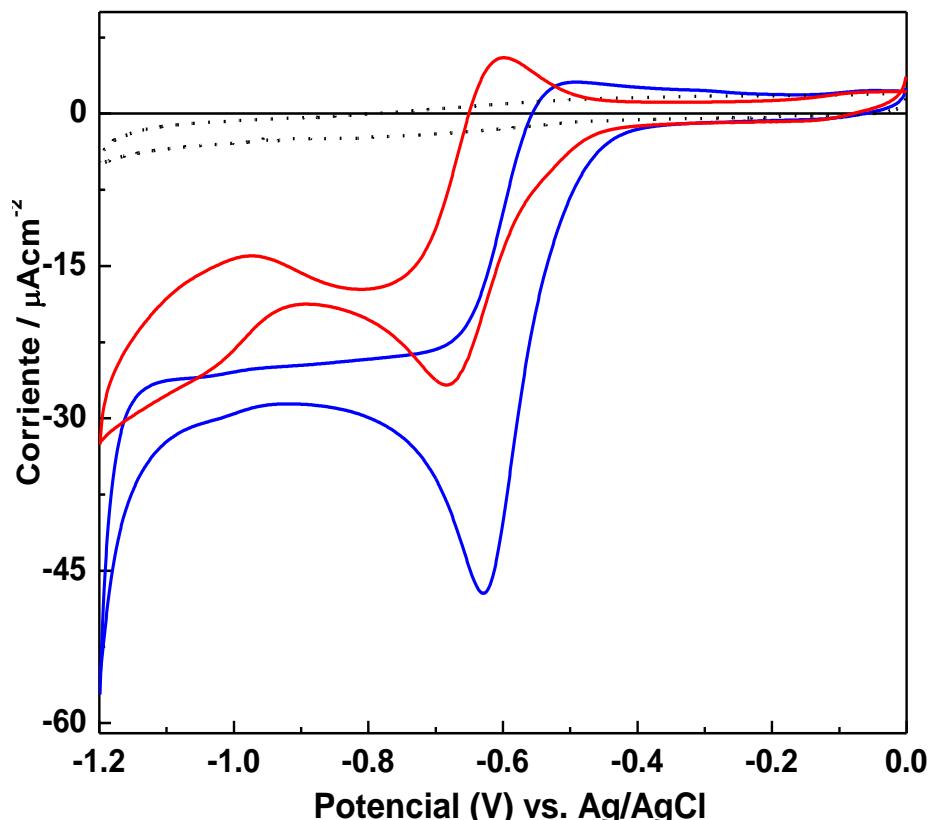
**Esquema III.1-** Mecanismo EC para el complejo **Ru α** .

Figura. III.5. Voltamperometría, **Ru α** , [22 μM], DMF, E.S: TBAHFP 1 M, v : 5 mV/s. Ausencia de CO₂ (línea roja), con CO₂ (línea azul)] + H₂O 1 M (pH 5.5), con CO₂ sin complejo (trazo negro punteado).

La **fig. III.6**, muestra una voltamperometría de alterna del complejo **Ru α** , con un pico principal en -0.6 V, en ausencia de CO₂, (trazo negro). El valor de potencial del pico coincide con el valor correspondiente obtenido por voltametría de continua. Sobre el pico de reducción se detecta un hombro en -0.74 V que desaparece en presencia de CO₂. El trazo en azul, presencia de CO₂, corresponde a la reducción catalizada por **Ru α** , mostrando la disminución del pico de **Ru α** por la reacción entre la especie reducida del complejo y CO₂.

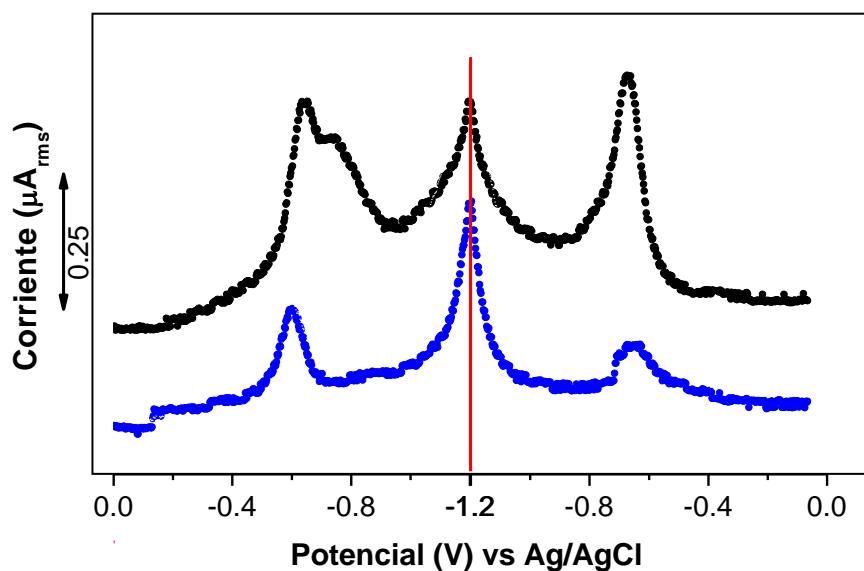


Figura. III.6. ACV de **Ru α** en ausencia (línea negra) y en presencia de CO₂, (línea azul), v : 5 mV/s, E.T: disco Pt, frecuencia: 11 Hz.

III.4 Espectro electrónico de [(phen)₂Ru(ptp α)]²⁺

Para una interpretación correcta de los resultados espectroelectroquímicos de **Ru α** es importante analizar el espectro de absorción del mismo. La **fig. III.7** muestra los espectros electrónicos absolutos del complejo **Ru α** [22 μ M] en DMF: H₂O 1 M en presencia de un reductor de sacrificio, trietilamina, **TEA** [0.25 M], en ausencia y en presencia de CO₂.

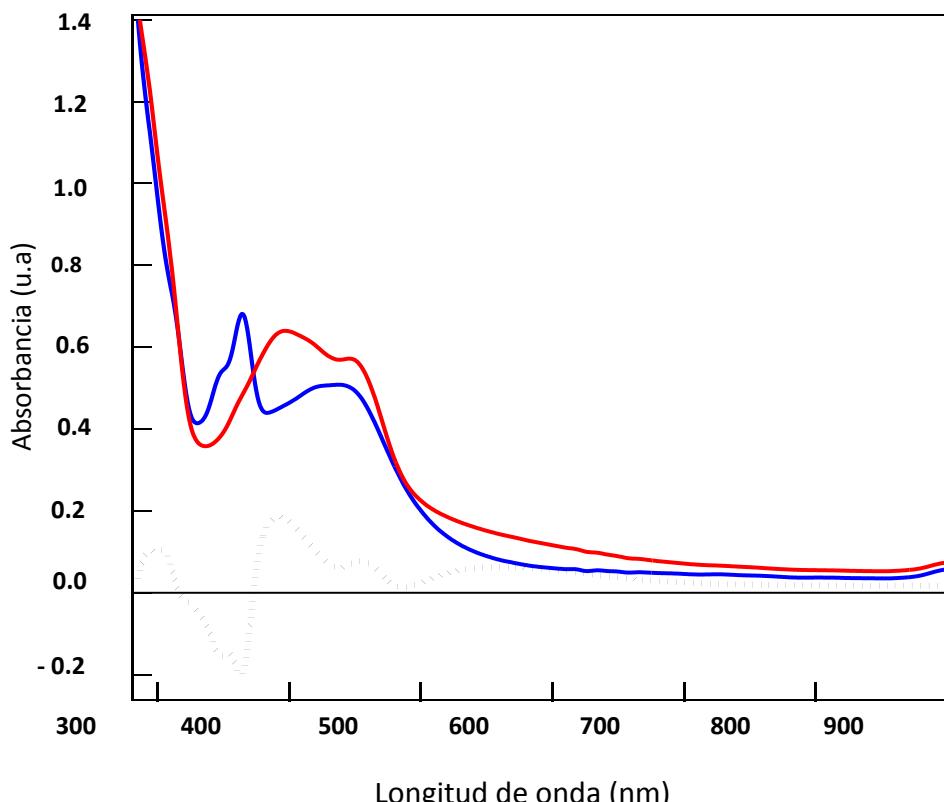


Figura. III.7 – Espectro UV-Vis de **Ru α** saturado con CO₂, irradiación con luz blanca antes de la irradiación (trazo azul) y después de la misma, 60 s de irradiación (trazo rojo). Línea punteada negra corresponde a la diferencia, ΔA .

Con el fin de evaluar la capacidad de **Ru α** como fotocatalizador para la fotoreducción de CO₂ con luz blanca, el primer requisito a considerar es la actividad fotoquímica de **Ru α** con CO₂ a saturación, antes y después de la irradiación.

La **fig. III.8** contiene el espectro de absorción en línea punteada, en la forma de diferencia, ΔA , para el complejo **Ru α** , obtenido restando el espectro inicial del de la especie fotolizada con el fin de enfatizar los cambios.

En el espectro que corresponde a la diferencia, ΔA , las bandas que crecen en la escala de absorbancia (\uparrow), revelan la aparición de nuevas especies, mientras que las especies que desaparecen están representadas por bandas que disminuyen en intensidad de absorbancia (\downarrow). El espectro de las especies fotolizadas de **Ru α** presentan una banda ancha de absorción en la región de 500-650 nm acompañada por dos absorciones más definidas a 388 y 460 nm.

III.5 Fotoquímica de [(phen)₂Ru(ptp α)]²⁺

En presencia de Ar, la fotólisis continua de **Ru α** en presencia de un reductor de sacrificio, trietilamina, **TEA** [0.25 M], **fig. III.8**, dio lugar al crecimiento de dos bandas en 349 y 364 nm que corresponden a la aparición de nuevas especies (bandas hacia arriba). Las absorciones en 390, 460, 517 y 575 nm alcanzan un valor de estado estacionario después de ca. 400 s de irradiación con la mayor contribución proveniente de la absorción a 517 nm. De todas estas bandas, las de 390 y 460 nm son las más representativas de la evolución del sistema, ya que son las primeras (en tiempo) en aparecer y crecen durante los primeros 150 s iniciales de la irradiación.

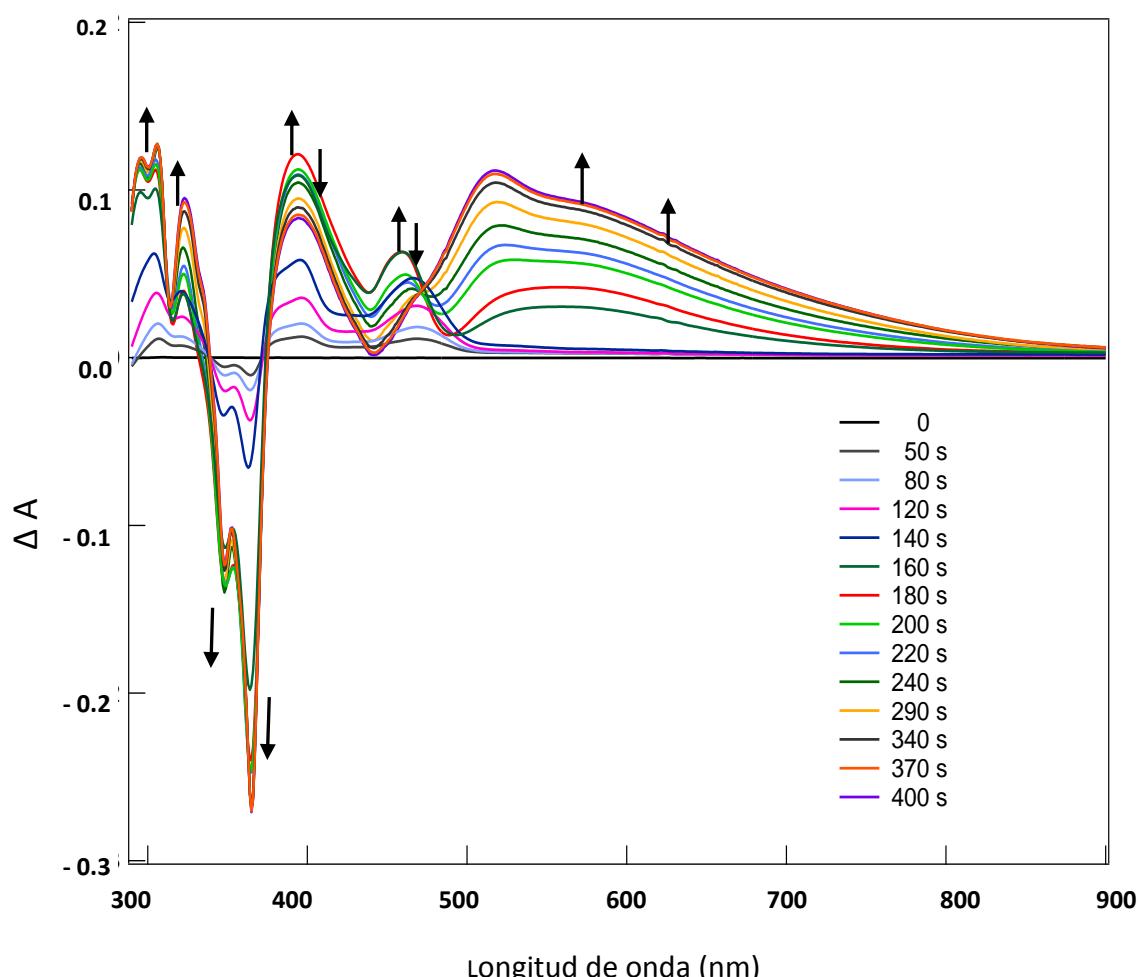


Figura. III.8 – Evolución temporal durante irradiación de **Ru α** [22 μ M] saturado con Ar, en DMF: H₂O, 1 M, pH 5.5. (HAc/Ac⁻).

A continuación, su intensidad disminuye a expensas de la de otras bandas situadas a longitudes de onda más altas. Por ejemplo, la banda a 575 nm crece continuamente en una ventana de tiempo de 400 s, mientras que la de 517 nm aparece a mayores tiempos de irradiación.

El comportamiento descripto anteriormente de las bandas a 390 y 460 nm parece señalar la formación de una especie (probablemente un radical) que se convierte a continuación en otra más estable (detectada a 517 nm), posible formación de un dímero de la especie alfa reducida, esto se asume de complejos que presentaron bandas similares y fueron caracterizados como dímeros (Singh, S.; MacDonnell, F.; et.al. 2011).

Cuando la fotólisis se mide en soluciones saturadas de CO₂, **fig. III.9** la alta reactividad entre el complejo reducido y el CO₂ para formar el intermediario de reducción del dióxido de carbono, se manifiesta claramente a través de tiempos más cortos para lograr el régimen estacionario, ca. 250 s, con respecto a una solución de DMF / **TEA** saturada con Ar.

Por otra parte, la contribución espectral a 517 nm es más pequeña en presencia de CO₂ con respecto a la que se presenta con saturación de Ar. Esta menor respuesta espectral sugiere que en presencia de CO₂ la reacción entre la especie reducida del complejo y el CO₂, impide la formación del dímero de la especie reducida (reacción competitiva).

La identificación espectroelectroquímica y el seguimiento de las especies que se generan tanto en la electroreducción de **Ru α** como en su posterior reacción con CO₂, se realizaron por medio de reflectancia diferencial ($\delta R/R$) a longitudes de onda fijas. Estas últimas, las λ_s , se determinaron mediante reducción química con cobaltoceno. Su evolución temporal fue además seguida (separadamente) durante la irradiación por absorbancia convencional **fig. III.8** y **III.9**.

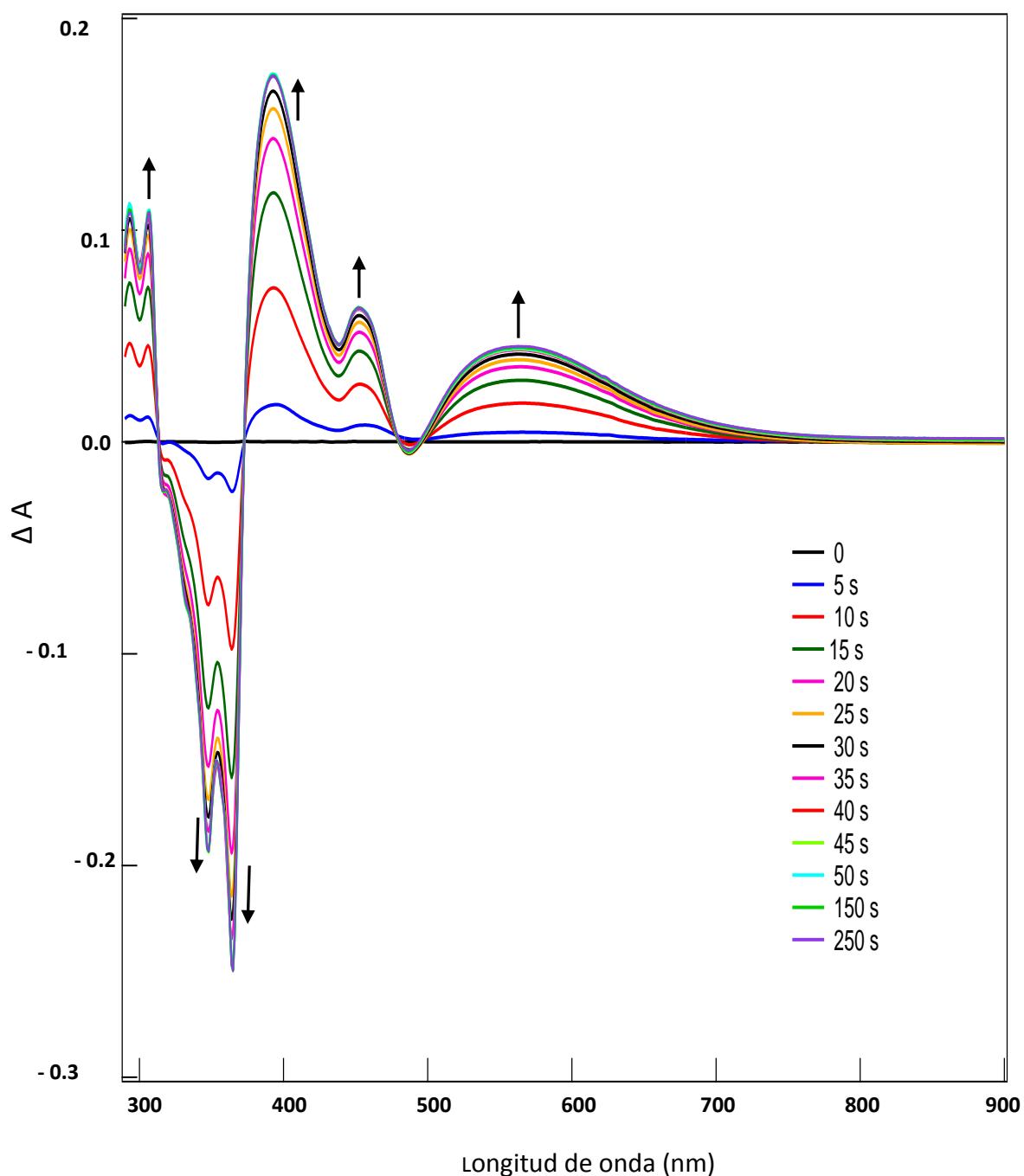


Figura. III.9 –Espectro UV-Vis en DMF: H₂O 1 M de 22 μM Ru α saturado con CO₂, evolución temporal durante irradiación.

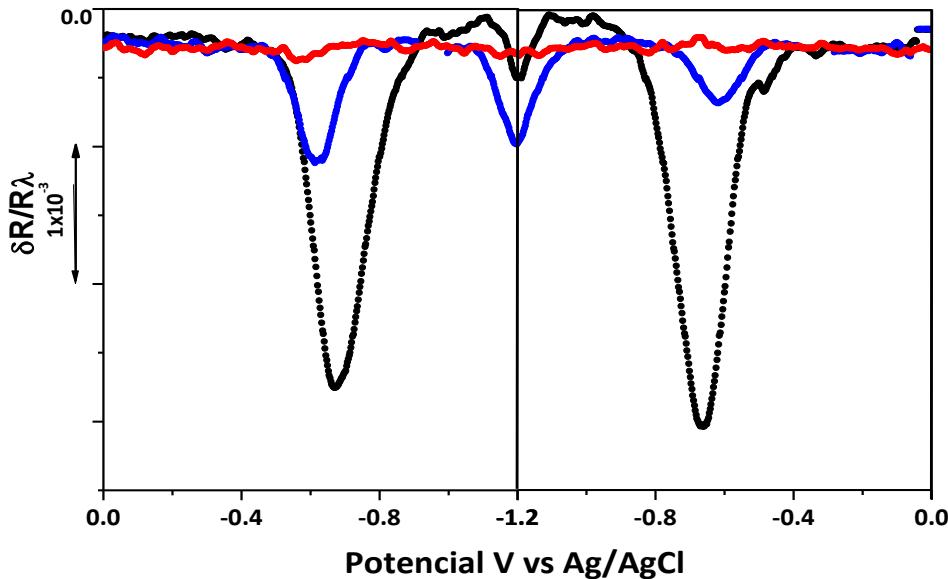


Figura. III.10. Reflectograma diferencial $\lambda=575$ nm para **Ru α** , [22 μM], en ausencia de CO₂ (línea negra) y con CO₂, (línea azul). Con CO₂ y adición de H₂O 1 M HAc/Ac⁻ pH: 5.5 (línea roja). E.T: disco Pt, E.R: Ag/AgCl.

El reflectograma diferencial de la **fig. III.10**, en DMF, **Ru α** , muestra curvas en solución saturada con Ar (ausencia de CO₂, trazo negro), en presencia de CO₂, (línea azul) y con CO₂ más adición de H₂O, 1 M HAc/Ac⁻ pH: 5.5 (línea roja) para **Ru α** durante un barrido lento de potencial a 2 mV/ssobre el cual se superpone una perturbación de potencial, señal ac (11 Hz, 50 mV p-p), como se detalló en II.4.2.2.

El reflectograma diferencial en la **fig. III.11** muestra la formación electroquímica del radical **Ru α ^{•-}**, entre (0 a -1) V. En el gráfico, la aparición de especies electroquímicamente generadas da lugar a señales de $\delta R/R$ positivas, independientemente del sentido del barrido de potencial.

La **fig. III.10** a 575 nm muestra un máximo en -0.65 V, correspondiente a la generación del intermediario de reducción **Ru α ^{•-}**, se observa además que la intensidad de la señal ($\delta R/R$) es mayor en el barrido de vuelta, indicando un aumento en la concentración de la especie reducida por acumulación en la interfase, como se espera para un proceso controlado por difusión.

Para la medida con CO₂, el gas se burbujea por ~30 minutos (saturación), la intensidad de la banda a ~ 0.65 V disminuye significativamente, **fig. III.10** (línea azul), indicando, según se postula, que el intermediario reducido Ru α ^{•-}, reacciona con el CO₂ disuelto de acuerdo a un mecanismo tipo EC' **esquema III.1**. La reducción del complejo comienza a potenciales ligeramente más positivos respecto al encontrado con saturación con Ar.

Por otro lado, en presencia de CO₂, el máximo de la señal óptica es menor en el barrido de vuelta, contrariamente a lo mostrado en ausencia de CO₂ lo que indica que el CO₂ consume químicamente el radical generado Ru α ^{•-}. Cuando se adicionan protones al medio, 1 M HAc/Ac⁻ pH: 5.5 (línea roja), se observa la desaparición completa de la respuesta óptica para la especie reducida ya que el medio ácido facilita la reducción del CO₂ (consumo del radical anión).

Con el objetivo de dilucidar el mecanismo de la fotoquímica de Ru α reducido en ausencia de CO₂ se realizaron medidas de reflectancia diferencial a 460 y 517 nm **fig. III.11 y III.12** ya que a estas longitudes de onda se observaron cambios en la intensidad de absorbancia durante las medidas fotoquímicas **fig. III.8**.

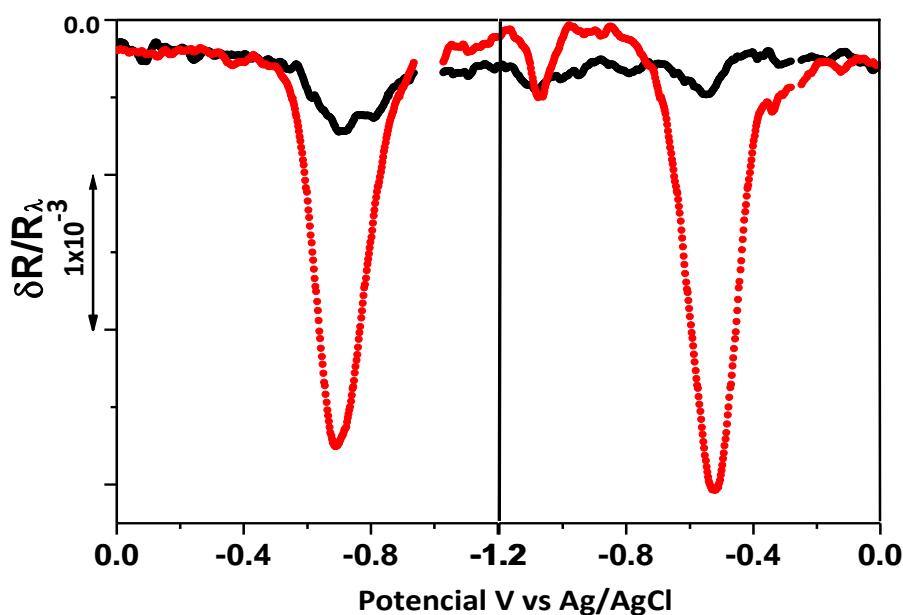


Figura. III.11. Reflectograma diferencial de **Ru α** , [22 μ M] a λ =460 nm en Ar (línea negra) y a λ =575 nm (línea roja), E.T: disco Pt y E.R: Ag/ AgCl.

La **fig. III.11** compara las reflectancias diferenciales, en DMF en solución saturada con Ar, de la banda a 575 nm con la de 460 nm. En 460 nm se observa dos señales la primera en - 0.7 V y otra más negativo en aproximadamente -0.8 V, lo que indica que a esta longitud de onda también es posible estudiar la primera reducción de **Ru α** aunque la menor intensidad disminuye la resolución de la respuesta óptica.

La **fig. III.12** compara las respuestas de reflectancia diferencial de **Ru α** a 517 nm, con y sin CO₂, con respecto a la curva obtenida a 575 nm que muestra la respuesta espectral de la especie reducida **Ru α [•]**. En la **fig. III.8** se observa que la banda a 575 nm crece continuamente hasta alcanzar el estado estacionario (en ~400 s), mientras que la banda a 517 nm aparece a tiempos mayores de irradiación lo que lleva a suponer que un aumento en la concentración de la especie reducida **Ru α [•]** da lugar a la formación de una especie más estable, probablemente un dímero de la especie alfa reducida.

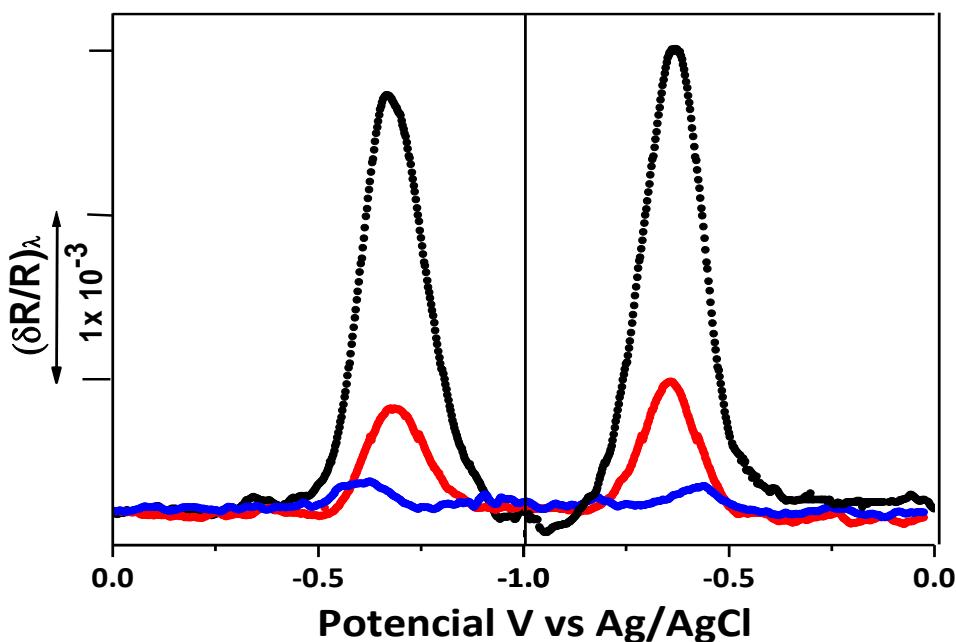
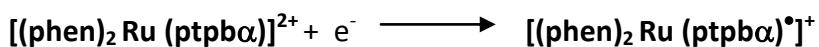


Figura. III.12. Reflectograma diferencial de Ruα, $\lambda=517$ nm en ausencia (línea roja) y con CO₂ (línea azul). $\lambda=575$ nm, en ausencia de CO₂, se usa como referencia (línea negra).

La fig. III.12, muestra que la reducción (517 nm, línea roja) en presencia de Ar aparece a potenciales ligeramente más negativos que el pico del monómero (575 nm). La banda ancha a 517 nm presenta un aumento de la señal óptica en el barrido de regreso (hacia potenciales más positivos), consecuencia de la acumulación de la especie reducida y aumento de la concentración de dímero (que se supone como monómeros unidos por enlaces σ). La atenuación de la respuesta óptica en presencia de CO₂ se podría deber a la competencia por el radical anión entre el CO₂ y el proceso de formación del dímero.

Con los resultados obtenidos se propone el siguiente mecanismo para la primera reducción de Ruα.



$[(\text{phen})_2\text{Ru}(\text{ptpb}\alpha)^{\bullet}]^+$ es detectada a 460 nm y 575 nm)



III.6. Conclusiones.

El complejo **Ru α** actúa como catalizador para la fotoreducción y/o electroreducción de CO₂ en soluciones de DMF a través del intercambio reversible de un electrón en procesos electroquímicos y fotoquímicos.

La reducción electrocatalítica de CO₂ se produce en el potencial del primer proceso de electroreducción del complejo Ru α , -0,64 V. El proceso, sin embargo, se complica por la presencia de una reacción química secundaria entre las especies reducidas, que genera un dímero que disminuye la corriente de reducción de CO₂ lo que derivó en que no se realizara la identificación de productos de reducción.

La identificación de los estados redox de **Ru α** se obtuvo mediante una combinación de medidas de voltamperometría y reflectancia diferencial más determinaciones de absorbancia integral con resolución temporal que aportaron los valores específicos de la absorción de las especies.

III.6. Bibliografía

Amouyal, E.; Homsi, A. J. Chem. Soc., DaltonTrans. **1990**, 1841-1845.

Azuma, M.; Hashimoto, K.; Hiramoto, M., J. Electrochem. Soc. **1990**, 137, 6, 1772.

Balzani, V.; Barigelli, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. Coord. Chem. Rev. **1988**, 84, 85-227.

Balzani, V.; Juris, A. Coord. Chem. Rev, **2001**, (211), 97-115.

Begum, A.; Pickup, P G., Electrochemistry Communications. **2007**, 9, 2525–2528.

Bolinger, C. M.; Story, N.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. Inorg. Chem. **1988**, 27, 4582-4587

Collin, J-P.; Sauvage, J-P. Coordination Chemistry Reviews. **1989**, 93, 245-268.

De Tacconi, N. R.; Chitakunye, R.; MacDonnell, F.M.; Lezna, R. O. J. Phys. Chem. **2008** a, 112, 497-507.

De Tacconi, N. R.; Lezna, R. O.; Chitakunye, R.; MacDonnell, F. M. Inorg. Chem. **2008** b, 47, 8847-8858.

De Tacconi, N. R.; Lezna, R. O.; Konduri, R.; Ongeri, F.; Rajeshwar, K.; MacDonnell, F. M. Chem. Eur. J. **2005**, 11, 4327-4339.

Hiratsuka, H.; Takahashi, K.; Sasaki, H.; Toshima, S. Chem. Lett. **1977**, 1137-1140.

Hori, H.; Ishihara, J.; Koike, Koji Takeuchi, Ishitani, O.; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **1999**, 120, 119-124.

Kim, M-J.; Konduri, R.; Ye, H.; MacDonnell, F.M.; Puntoriero, F.; Serroni,S.; Campagna, S.; Holder, T.; Kinsel, G. y Rajeshwar, K. Inorg. Chem.**2002**, 41, 2471-2476.

Konduri, R.; de Tacconi, N. R.; Rajeshwar,K.; MacDonnell, F. M. J. Am. Chem. Soc. **2004**, 126, 11621-11629.

Lezna, R. O.; de Tacconi, N. R.; Janaratne, T.; Muñoz Zúñiga, J. y MacDonnell, F. M. J. Argent. Chem. Soc. **2009**, 97 (1), 273-288.

Portenkirchner, E.; Oppelt, K.; Ulbricht, C.; Egbe, D A.M.; Neugebauer, H.; Knör, G.; Sariciftci, N. S. J. Organomet. Chem. **2012**, 716, 19-25.

Shreeyukta, S.; de Tacconi, N.R.; Díaz, N.R.G.; Lezna, R. O.; Muñoz Zúñiga, J.; Abayan, K.; MacDonnell, F.M. Inorg. Chem. **2011**, 50, (19), 9318-9328.

Southampton Electrochemistry Group. INSTRUMENTAL METHODS IN
ELECTROCHEMISTRY, Ellis Horwood Limited, Chichester U.K, **1985**, Cap. 2,6,8,10.

Tanase, T.; Nitta, S.; Yoshikawa, S.; Kobayashi, K.; Sakurai, T.; Yano, S. Inorg. Chem. **1992**, 31, 6, 1059.

Wouters, K. L.; de Tacconi, N. R.; Konduri, R.; Lezna, R. O.; MacDonnell, F. M., Photosynth. Res. **2006**, 87, 41-55.

Capítulo IV

Reducción de CO₂ catalizada por

[(phen)₂Ru (pbtpβ)]²⁺

Este capítulo presenta la descripción electroquímica, espectroelectroquímica del complejo [Ru (phen)₂ pbtpβ]²⁺, Ruβ, y su comportamiento catalítico en la reducción de CO₂, con la respectiva identificación cuantitativa de los productos de reducción

Capítulo IV Reducción de CO₂ catalizada por [Ru (phen)₂ (pbtpβ)]²⁺

	Pág.
IV.1 Introducción	IV.1
IV.2 Parte experimental	IV.5
IV.2.1 Electrólisis galvanostáticas	IV.6
IV.2.2 Detección de productos	IV.6
IV.3 Electroquímica de [Ru (phen)₂ pbtpβ]	IV.7
IV.4 Espectro electrónico de [Ru (phen)₂ pbtpβ](PF₆)₂	IV.15
IV.5 Fotoquímica de [Ru (phen)₂ pbtpβ](PF₆)₂	IV.17
IV.6 Resultados electrólisis galvanostáticas	IV.21
IV.7 Detección de productos por GC-MS y prueba del ácido cromotrópico	IV.23
IV.8 Conclusiones	IV.25
IV.9 Bibliografía	IV.26

IV.1 Introducción.

En el desarrollo de complejos organometálicos foto y electro activos para catalizar diferentes reacciones, los complejos de Ru polipiridilo han sido investigados ampliamente, e.g. Ru(bpy)₃ como photocatalizadores de la descomposición del agua (*Sutin, et al., 1974, Balzani et al., 2001*), con adiciones de co-catalizadores como la piridina, e.g. (*MacDonnell et al., 2013*) para la reducción de CO₂.

Nuestro grupo ha estudiado diferentes complejos de Ru con el fin de investigar su actividad photocatalítica para la generación de hidrógeno y/o la reducción de CO₂, e.g. la síntesis y caracterización del complejo dinuclear [(phen)₂ Ru (tatppβ)Ru(phen)₂]⁴⁺ denominado **2⁴⁺**, **fig IV.1** (*Kim, M-J., et al., 2002, Konduri, R. et al., 2004, de Tacconi, N. R., Lezna, R.O. et al., 2005*). **2⁴⁺** cataliza la formación de hidrógeno, sin embargo, sus potenciales de reducción no resultaron lo suficientemente negativos para impulsar eficientemente los procesos de transferencia multielectrónica involucrados. (*Muñoz-Zúñiga J., 2012*).

Estos resultados sugirieron encauzar la búsqueda hacia complejos con potenciales de reducción más negativos. A tal efecto se sintetizó el complejo [(phen)₂ Ru (tatppα)Ru(phen)₂]⁴⁺ que denominaremos **1⁴⁺** (*Lezna; R.O., Muñoz-Zúñiga, J. et al., 2011*). **1⁴⁺**, **fig IV.1** es un isómero geométrico de **2⁴⁺**, ambos complejos contienen unidades fenantrolinas como ligandos axiales y se diferencian en el ligando puente central: tatppα para **1⁺⁴** y tatppβ para **2⁴⁺**.

El ligando tatppα tiene una estructura similar, con la misma fórmula química que su análogo tatppβ, la diferencia entre ambos radica en que el ligando tatppβ es lineal, mientras que tatppα tiene una sustitución en la posición orto (α) sobre el benceno central, que origina un ángulo de 120° en la estructura.

A partir de esta variación estructural mejoró el comportamiento catalítico obteniendo para **1⁺⁴** potenciales de reducción más negativos, los valores se muestran en la **tabla IV.1** (*Muñoz-Zúñiga J., 2012*)

Tabla IV.1. Potenciales redox para **1⁺⁴** y **2⁺⁴** (Muñoz-Zúñiga J, 2012).

Complejo	Potencial de reducción (V)		Potencial de Oxidación (V)
	1 ^{er}	2 ^{do}	
[(phen) ₂ Ru(tatppα)Ru(phen) ₂] ⁴⁺ (1⁺⁴)	-0.73	-1.14	1.35
[(phen) ₂ Ru(tatppβ)Ru(phen) ₂] ⁴⁺ (2⁺⁴)	-0.22	-0.71	1.35

Potenciales indicados vs Ag/AgCl, utilizando TBAPF₆ como electrolito soporte en medio MeCN.

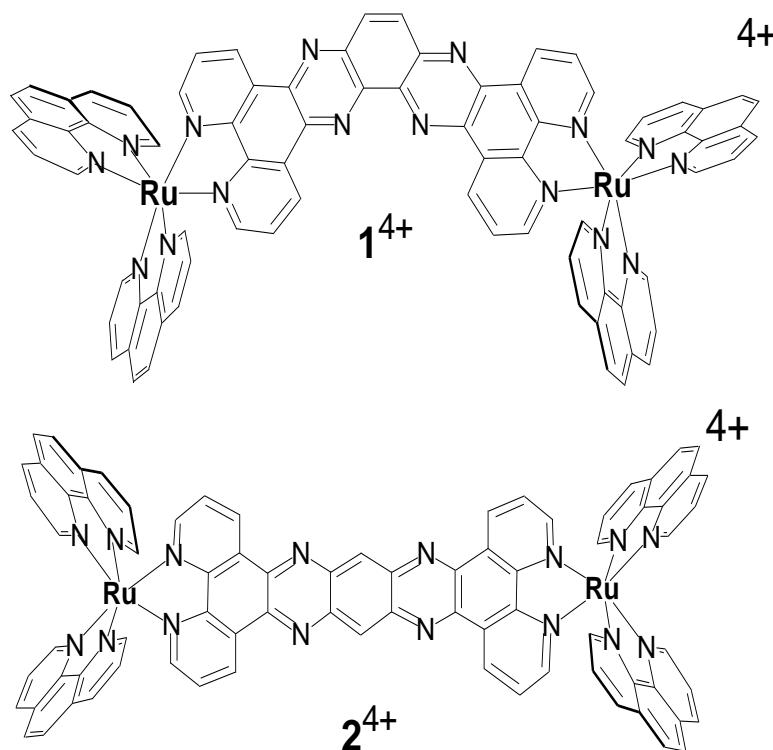


Figura IV.1. Estructura de los complejos $[(\text{phen})_2\text{Ru}(\text{tatpp}\alpha)\text{Ru}(\text{phen})_2]^{4+}$: **1⁺⁴**, $[(\text{phen})_2\text{Ru}(\text{tatpp}\beta)\text{Ru}(\text{phen})_2]^{4+}$: **2⁺⁴**.

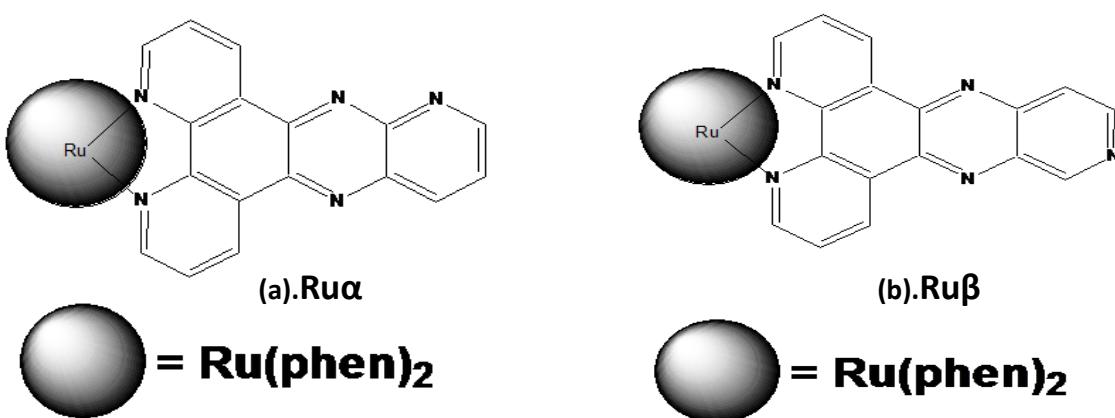


Figura IV.2. Estructura de los complejos Ru α (a): [Ru(phen)₂pbtp α](PF₆)₂ y Ru β (b): [Ru(phen)₂pbtp β](PF₆)₂.

Considerando que la variación estructural en $\mathbf{1}^{4+}$ favoreció el proceso de transferencia multielectrónica buscado y teniendo en cuenta las ideas desarrolladas en el párrafo anterior, se sintetizó un nuevo catalizador, $[(\text{phen})_2 \text{Ru}(\text{ptpb}\beta)](\text{PF}_6)_2$, en adelante **Ru β** , **fig IV.2 (a)** con cambios estructurales respecto de **Ru α** para mejorar el comportamiento catalítico de la reducción de CO₂. En el complejo, **Ru β** se modifica la posición del nitrógeno en el ligando puente **ptpb**, **fig IV.2 (a y b)**, además se genera el complejo **Ru β** con contra iones para medio orgánico y acuoso, el último medio más amigable ambientalmente.

Los complejos **Ru α** y **Ru β** tienen como compuesto de partida el Ru(dppz), la similitud estructural entre el Ru(dppz) y **Ru α** y **Ru β** se manifiesta, por ejemplo, en la emisión débil o no emisión en solución acuosa y por la intensa emisividad en solventes no-apróticos tales como acetonitrilo y mezclas DMF-H₂O, donde exhiben marcada luminiscencia (*Murphy, C. et al. 1997, Barton, J.K. et al. 1992, Batista, V.S. et al. 2001*).

El mecanismo de la electroreducción de CO₂ en los sistemas en solución acuosa, se ha complementado por estudios teóricos utilizando DFT sobre electrodos, Pt, Rh, Ni, Cu, Au, Ag y Pd usados para electroreducir CO₂, (*Norskov. J.K et al. 2012*).

En los mismos se sugiere la formación de intermediarios superficiales por adsorción inicial de CO₂ generando CO adsorbido en la superficie de los metales mencionados, que, por reducciones posteriores generan los productos, e.g. ácido fórmico, metanol, metano, etc.

Bocarsly A.B et al. usando catalizadores para la reducción fotoelectroquímica de CO₂ sobre electrodos metálicos, e.g. Pd en presencia de piridina obtuvieron metanol a bajos sobrepotenciales con rendimientos de ca. 30 % (*Bocarsly A.B et al. 1994*). El uso de electrodos semiconductores, GaP tipo p, con adiciones de piridina condujo a la obtención de metanol con eficiencia faradaica cercana al 100% como producto de la reducción de CO₂ (*Bocarsly A.B et al. 2008*). Más recientemente, con electrodos de óxidos de Fe, pirita, se obtuvo metanol como producto principal de la reducción en presencia de imidazol y piridina (*Bocarsly A.B et al. 2012*).

Musgrave C.B et al. 2013, estudiaron teóricamente los parámetros termodinámicos de la reducción de CO₂, incluyendo la formación de un intermediario tipo carbamato mediado por moléculas de agua que retransmiten la transferencia de protones disminuyendo de esa manera significativamente la energía de la reacción. Los resultados de Musgrave concuerdan con el mecanismo propuesto por Bocarsly.

En este capítulo se analiza el proceso de reducción de CO₂ catalizado por el complejo **Ruβ** por medios fotoquímicos y electroquímicos en solventes orgánicos y acuosos a diferentes pH's. Se realizaron medidas electroquímicas, fotoquímicas y espectroelectroquímicas con identificación de los productos de reducción.

IV.2 PARTE EXPERIMENTAL.

El complejo **Ruβ** presenta dos versiones para las medidas ópticas y electroquímicas, una para solventes orgánicos **[(phen)₂Ru (pbtpβ)]²⁺** y otra para medio acuoso **[(phen)₂Ru (pbtpβ)]²⁺**.

Todas las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente (~22 °C).

Medio orgánico: Las soluciones fueron preparadas con acetonitrilo (MeCN) Aldrich Biotech Grade 99.93 %, N, N-dimetilformamida (DMF) 99.9 %, Aldrich y agua Milli-Q. Como electrolito soporte se utilizó 0.1 M hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) Aldrich, secado previamente en una estufa de vacío a 60°C durante ca. 24 horas. Los solventes, electrolito soporte y material de vidrio en general fueron secados para minimizar la presencia de agua.

Medio acuoso: Las soluciones fueron preparadas con sulfato de potasio J.T. Baker, cloruro de potasio J.T. Baker, fosfato monobásico de sodio, 99% Merck, fosfato dibásico de sodio, 99 % Merck, ácido acético glacial, 99.8 %, Merck pro análisis, acetato de sodio, Aldrich y agua Milli-Q, H₂SO₄, 95-97 % Merck e hidróxido de sodio, 99% Merck, para ajustar pH en soluciones amortiguadoras.

Para todos los casos, antes de cada medida las soluciones fueron desoxigenadas con argón manteniéndose esta atmósfera sobre la solución electroquímica durante el transcurso del experimento.

Las medidas electroquímicas y ópticas se realizaron como se detalló en el capítulo III, secciones **III.2.1** (técnicas voltamperométricas), **III.2.2** (medidas espectroelectroquímicas).

IV.2.1 Electrólisis galvanostáticas.

Los experimentos de electrólisis se realizaron en una celda de dos compartimentos, en el principal se dispuso el electrodo de trabajo cilíndrico de carbono vítreo de 4 cm de longitud x 3,5 cm de diámetro y el electrodo de referencia Ag/AgCl. El compartimento (principal) del electrodo de trabajo contenía ~ 300 mM de Ruβ. Una lámina de Pt rectangular (2 x 8 cm) se usó como contraelectrodo en el compartimento secundario. La electrólisis se llevó a cabo en DMF, agua 0.1 M con 0,1 M TBAPF₆ como electrolito soporte. La solución se satura con CO₂ y la celda se mantiene cerrada herméticamente.

IV.2.1. Detección de productos.

La detección se realizó por dos métodos: colorimetría y cromatografía gaseosa. El procedimiento colorimétrico (ácido cromotrópico) para la detección de formaldehido se realizó sobre alícuotas de solución (0,5 mL) extraídas en el curso de los experimentos de electrólisis.

Se determinó inicialmente el formaldehido presente en solución como producto de la reducción de CO₂. En una segunda etapa mediante una reducción ácida (HCl + cinta de Mg) se redujo el ácido fórmico presente a formaldehido. El precipitado de MgCl₂ se retira por centrifugación y mediante una segunda prueba con ácido cromotrópico, se obtiene la cantidad total de aldehído. Por sustracción se obtiene la cantidad de fórmico generada en la reducción de CO₂.

Para la detección de los productos de la reducción de CO₂, generados durante la electrólisis, se empleó cromatografía gaseosa (GC) usando como detector un espectrómetro de masas acoplado. El sistema, está compuesto por un cromatógrafo

de gases con columna cromatográfica de tipo capilar ShinCarbon no polar, compuesta de 5% difenil / 95% de fase estacionaria Polidimetilsiloxano (PDMS) de espesor 0.25μm de la fase estacionaria, 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro externo. N₂ se usó como gas portador.

IV.3 Electroquímica de [Ru (phen)₂ pbtpβ]²⁺

Se llevaron a cabo medidas de voltamperometría cíclica (DCV) y de alterna (ACV) del complejo **Ruβ**, en medio orgánico y acuoso, inicialmente en ausencia de CO₂, lo que permitió determinar parámetros electroquímicos y la cinética del proceso de reducción. Posteriormente se realizaron medidas en presencia de CO₂ para estudiar la catálisis.

Medio acuoso: Inicialmente se realizaron medidas voltamperométricas en todo el intervalo de pH para delimitar el intervalo de medida, teniendo en cuenta la importancia del pH para la reducción de CO₂ catalizada por **Ruβ**. A pHs ácidos la reducción esta favorecida por la concentración de protones necesarios para generar el intermediario tipo carbamato **fig. III.6**. Por el contrario el CO₂ presenta en pH ácidos una menor solubilidad, disminuyendo su disponibilidad para ser reducido.

La solubilidad de CO₂ se ve desfavorecida a pHs básicos mayores de 9 y, además, disminuye la concentración de protones necesaria para la formación del intermediario. La **fig.IV.3** presenta la variación del potencial de media onda en función del pH.

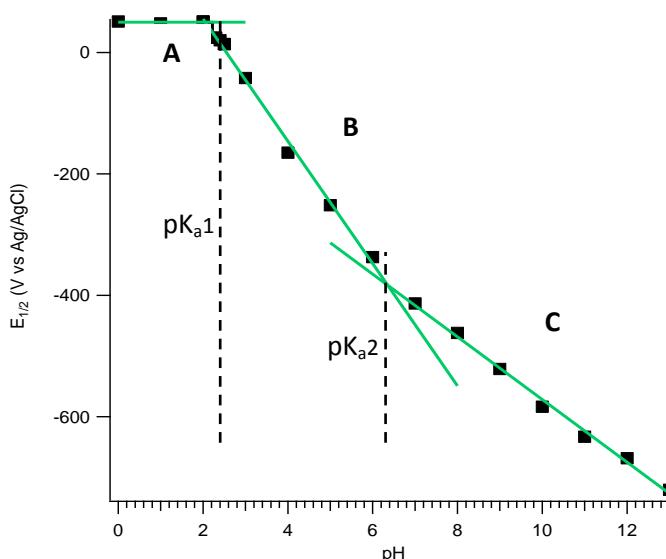
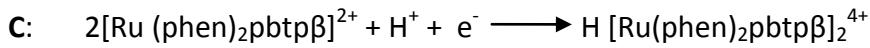
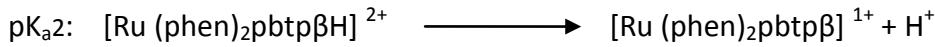
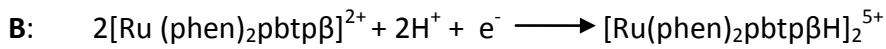
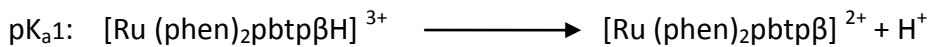
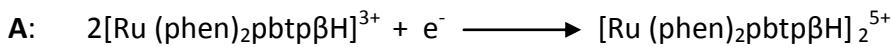


Figura IV.3. Potencial de media onda vs pH para el complejo **Ruβ** 0.22 mM, E.S: TBAHFP 0.1 M, E.T: Carbón Vítreo, v= 50 mV/s, pH ajustado con adición de H₂SO₄.

Se observan dos cambios de pendiente para dos valores de pK_a, lo que define un intervalo de medida posible entre esos dos valores de pH (2 a ~6). La **fig. IV.3** muestra tres zonas, A, B y C que delimitan los procesos de reducción de **Ruβ**.

Reacciones para cada zona de pH, complejo **Ruβ**:



En resumen:

	Intervalo de pH	Pendiente	Ec. Nernst
A	0 - 2.05	0 mV/pH	$E^\circ = B$
B	2.05 - 6.26	-101 mV/pH	$E^\circ = B - 2 \text{ pH} * 59 / n$
C	6.26 - 13	-52 mV/pH	$E^\circ = B - \text{pH} * 59 / n$

$$B = -\text{pK}_a * 0.059 * m / n$$

$$m = \# \text{ protones}$$

$$n = \# \text{ electrones}$$

El potencial de media onda se desplaza positivamente ~59 mV por unidad de pH en el intervalo de 6 a 3, lo que sugiere un proceso redox de 1 e⁻ + 1 H⁺.

Se utilizaron electrodos metálicos de Pt y Au para realizar la reducción. Las **figs. IV.4 y IV.5** presentan los voltamperogramas del blanco (línea azul) con el de **Ruβ** (línea roja) determinando la ventana óptima de potencial para el estudio.

Los blancos proveen los potenciales de los procesos en la superficie del electrodo (Pt o Au) como formación de óxidos metálicos y electroadsorción de hidrógeno.

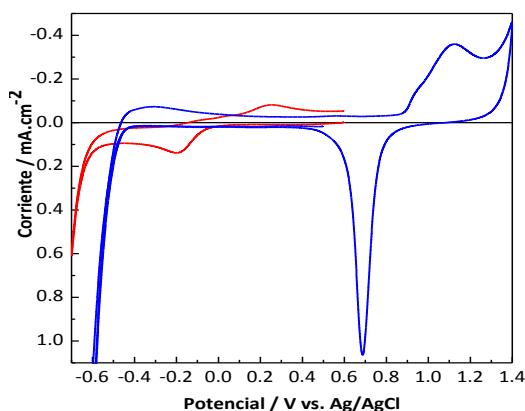


Figura IV.4. NaF (línea azul) **Ruβ** (línea roja), pH = 2, E.T: Au, $\nu=50$ mV/s

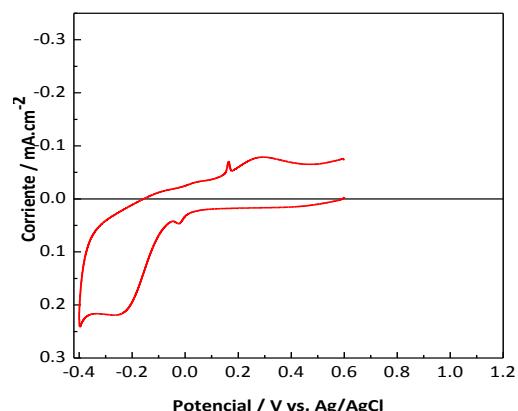


Figura IV.5. **Ruβ** (línea roja), pH = 2, E.T: Pt, $\nu=50$ mV/s

La **fig. IV.4** muestra los procesos electroquímicos básicos del electrodo de Au superpuestos a los del complejo **Ruβ**, para estas medidas las corrientes catódicas aparecen con signo positivo, observándose que no existe interferencia entre los mismos, el electrodo de Au se ha usado para la reducción de CO₂ en numerosos estudios previos (*Hori, Y.; Kikuchi, K., 1985*). La **fig. IV.5** presenta además un pre-pico previo al pico de reducción de **Ruβ** que indica la presencia de un proceso de adsorción sobre la superficie del electrodo.

Para determinar las características superficiales del pre-pico se realizaron voltamperometrías a diferentes velocidades de barrido (*Wopschall, R.H; Shain, I, 1967 a, Wopschall, R.H; Shain, I, 1967 b)* **fig IV.6 y IV.7.**

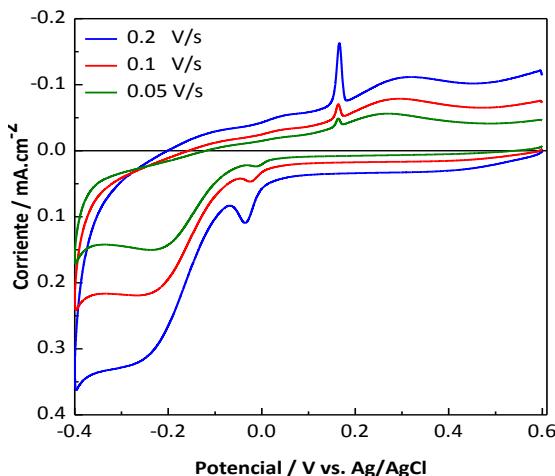


Figura IV.6 Ru β 1 mM, 0.2 M NaF, pH = 2,
E: T: Pt, diferentes velocidades de barrido.

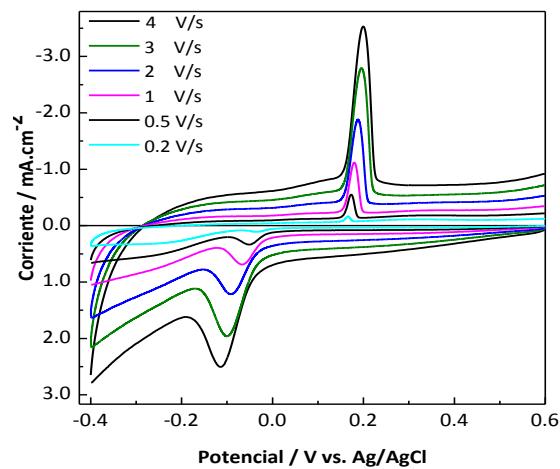


Figura IV.7 Ru β 1 mM, 0.2 M NaF, pH = 2,
E: T: Pt, diferentes velocidades de barrido.

Se observa que el pre-pico aumenta su respuesta en corriente linealmente al incrementarse la velocidad de barrido lo que indica que se está en presencia de un proceso de electroadsorción sobre el electrodo metálico (*Wopschall, R.H.; Shain, I., 1967 a, Wopschall, R.H; Shain, I, 1967 b, Srinivasan, S. y Gileadi, 1966*).

La **fig.IV.8** muestra la relación lineal entre la corriente del pre-pico y la velocidad de barrido, para estas medidas las corrientes catódicas aparecen con signo positivo, confirmando que en estas condiciones de concentración y de pH se presenta adsorción de los productos de reducción (*Wopschall, R.H; Shain, I, 1967 a*).

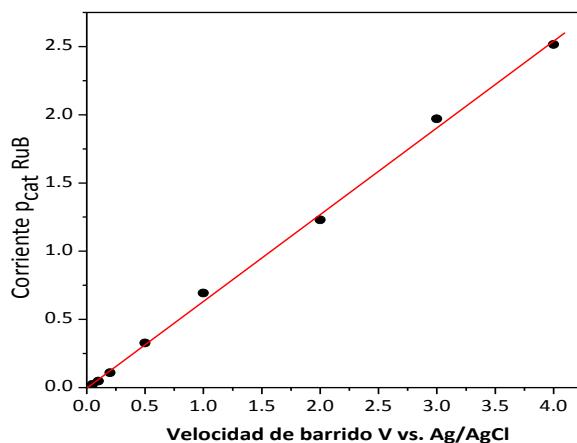


Figura IV.8. Relación corriente catódica del pre-pico Ruβ vs. velocidad de barrido, NaF, E.T: Pt, pH=2.0.

La **fig. IV.9** presenta la superposición de voltamperogramas de Ruβ en el intervalo de pH's de 2 a 6 observándose la primera reducción de Ruβ con características de un proceso controlado por difusión. La dependencia con el pH de la respuesta del sistema se manifiesta en el desplazamiento del máximo hacia valores más negativos con la disminución de la concentración de protones (~60 mV por unidad de pH).

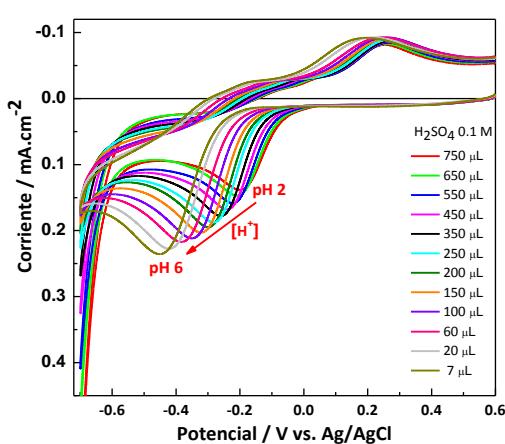


Figura IV.9 Ruβ, NaF ,E.T: Au, con adiciones de H_2SO_4 , velocidad de barrido 50 mV/s.

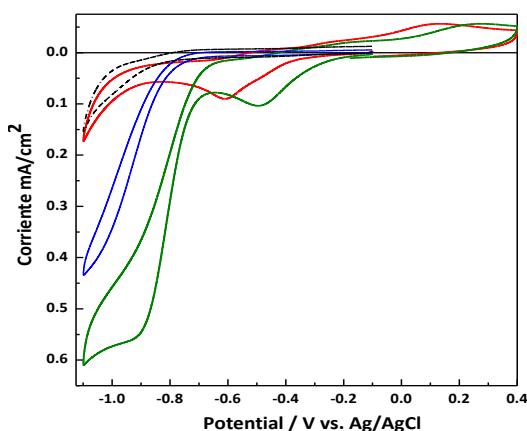


Figura IV.10 Ruβ, pH = 5.5, E.T: Au, N_2 , v= 5 mV/s (trazo negro, blanco NaF) (trazo azul NaF+ CO_2), (trazo rojo Ruβ), (trazo verde Ruβ+ CO_2).

La **fig IV.10** muestra, trazo negro, la respuesta del sistema en NaF a pH 5.5 libre de procesos faradaicos. El trazo azul muestra la reducción no catalizada de CO₂ a pH 5.5, sin **Ruβ**, en ~ -0.875 V.

El proceso redox para **Ruβ** se describe en rojo con una onda catódica en ~ -0.611 V, mientras que **Ruβ** + CO₂ da lugar a un pico de reducción para **Ruβ** en ~ -0.499 V (trazo verde), i.e. un corrimiento del pico de reducción del complejo **Ruβ** de 0.117 V y de la reducción de CO₂ en ~ -0.781 V, originados por el cambio de pH (1.5 unidades) y la catálisis de **Ruβ**.

Se graficó la corriente del pico catódico frente a la raíz de la velocidad de barrido obteniéndose una relación lineal confirmando que el proceso de reducción se encuentra controlado por difusión.

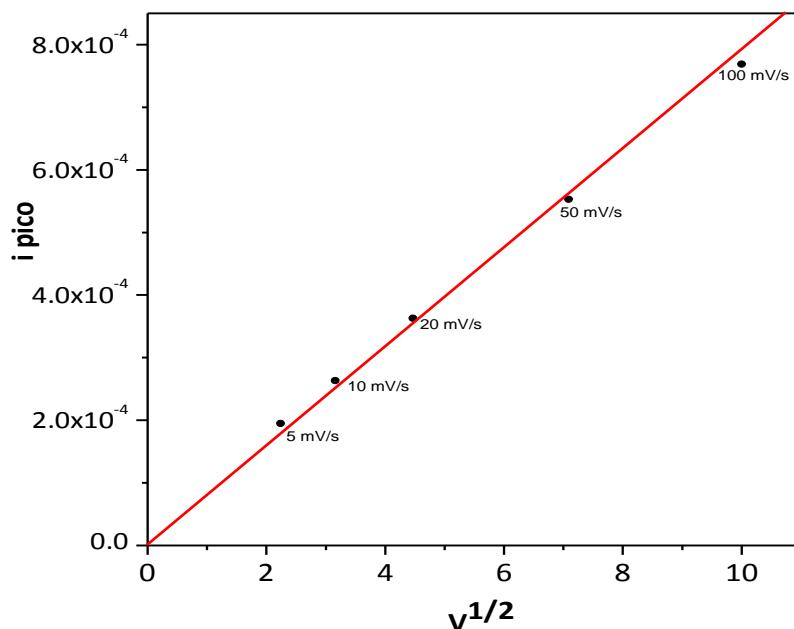
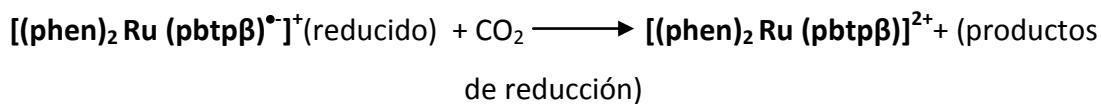
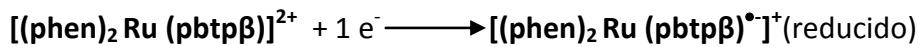


Figura IV.11. Relacion entre(velocidad de barrido)^{1/2} **vs.** corriente de pico catódica,
Ruβ 0.5 mM, saturación N₂E.T: Au.

La **fig. IV.12** muestra, la voltamperometría de **Ruβ** en medio DMF/H₂O (1 M, pH 5.5) en presencia de buffer HAc/Ac⁻, en la ventana (0<>-0.9) V, para esta

voltamperometría las corrientes catódicas son positivas, donde se observa la primera reducción de **Ruβ** en ~-0.6 V, trazo rojo, **Ruβ** con adición de CO₂, trazo azul, el máximo se presenta en potenciales ligeramente menos negativos, pero con un marcado aumento en la corriente catódica, lo que indica que existe una reacción entre la especie reducida **Ruβ** y el CO₂ posiblemente formando un intermediario tipo carbamato, **fig. III.6**, como se consideró, en el capítulo III.



Esquema IV.1- Mecanismo ECE para el complejo **Ruβ**.

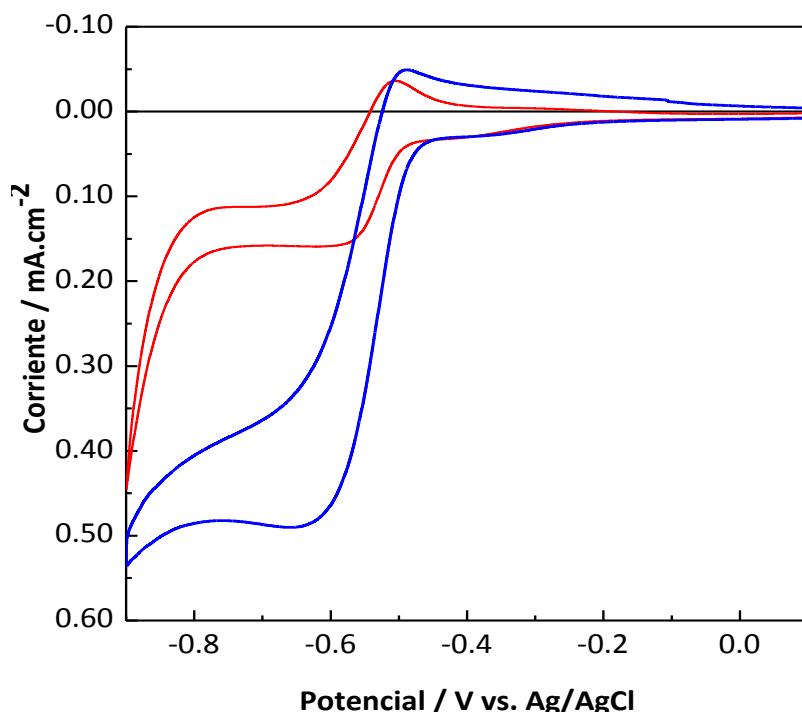


Figura. IV.12. Voltamperometría de **Ruβ** 0.22 mM, DMF/H₂O 1M pH 5.5 HAc/Ac⁻ en ausencia (línea roja) y en presencia de CO₂, (línea azul), ν : 5 mV/s.

La **fig. IV.13**, muestra el ACV de **Ruβ** en ausencia de CO₂, (línea negra) y en presencia de CO₂, (línea azul), con una onda principal en -0.6 V. El potencial de pico coincide con el valor correspondiente obtenido por voltamperometría de continua. Sobre la onda de reducción se observa, en barridos de potencial crecientes y decrecientes, un hombro, lo que podría indicar la formación de un dímero de la especie reducida o la formación de una especie intermediaria.

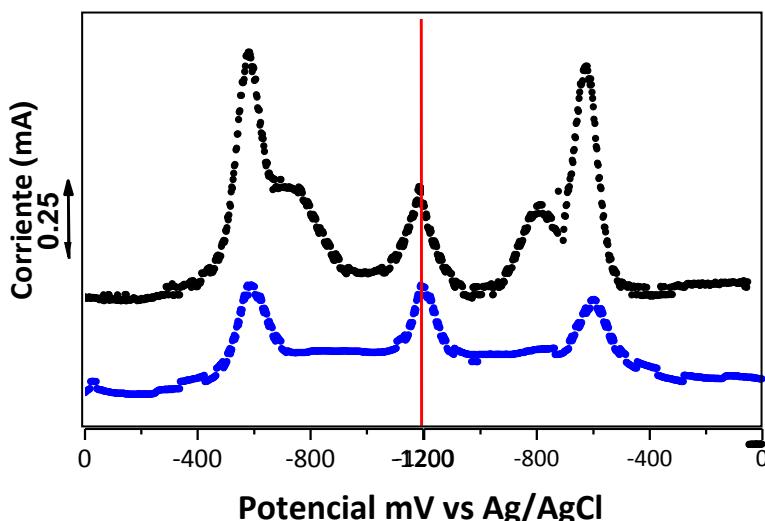


Figura. IV.13. ACV de **Ruβ** en ausencia (línea negra) y en presencia de CO₂, (línea azul),

v : 5 mV/s, E.T: disco Pt, frecuencia: 11 Hz.

En presencia de CO₂ en solución el hombro desaparece. El trazo en azul, corresponde a la reducción de CO₂ catalizada por **Ruβ**, con disminución del pico de **Ruβ** por la consumición de la especie reducida del complejo por el CO₂.

IV.4 Espectro electrónico de [(phen)₂Ru(ptpbβ)]²⁺

La **fig. IV.14** muestra los espectros electrónicos absolutos del complejo **Ruβ** fotolizado [22 μM] en DMF: (H₂O 1 M) en ausencia de CO₂. El trazo azul corresponde a **Ruβ**, antes de la irradiación y el rojo después de la misma, la línea punteada corresponde a la diferencia **ΔA** que se obtiene restando el espectro inicial, medido en ausencia de radiación, del de la especie fotolizada con el fin de enfatizar los cambios y evaluar la capacidad de **Ruβ** para fotoreducirse con luz blanca.

Se utilizó DMF como solvente para extender la vida media de las especies producidas fotoquímicamente con respecto a la vida media en MeCN. Adicionalmente la solubilidad del CO₂ en DMF es seis veces mayor que la que se obtiene en agua (0.199 M en DMF vs. 0.033 M en agua) (*Perisanu, S.T. 2001*); el reductor de sacrificio empleado fue trietilamina, **TEA** [0.25 M].

En el espectro que corresponde a **ΔA**, las bandas que aumentan en la escala de absorbancia (↑), se asignan a la aparición de nuevas especies, mientras que las especies que desaparecen están representadas por bandas que disminuyen en intensidad de absorbancia (↓).

El espectro de las especies fotolizadas de **Ruβ** presentan una banda ancha de absorción en la región de 500-650 nm acompañada por dos absorciones más agudas en 388 y 460 nm.

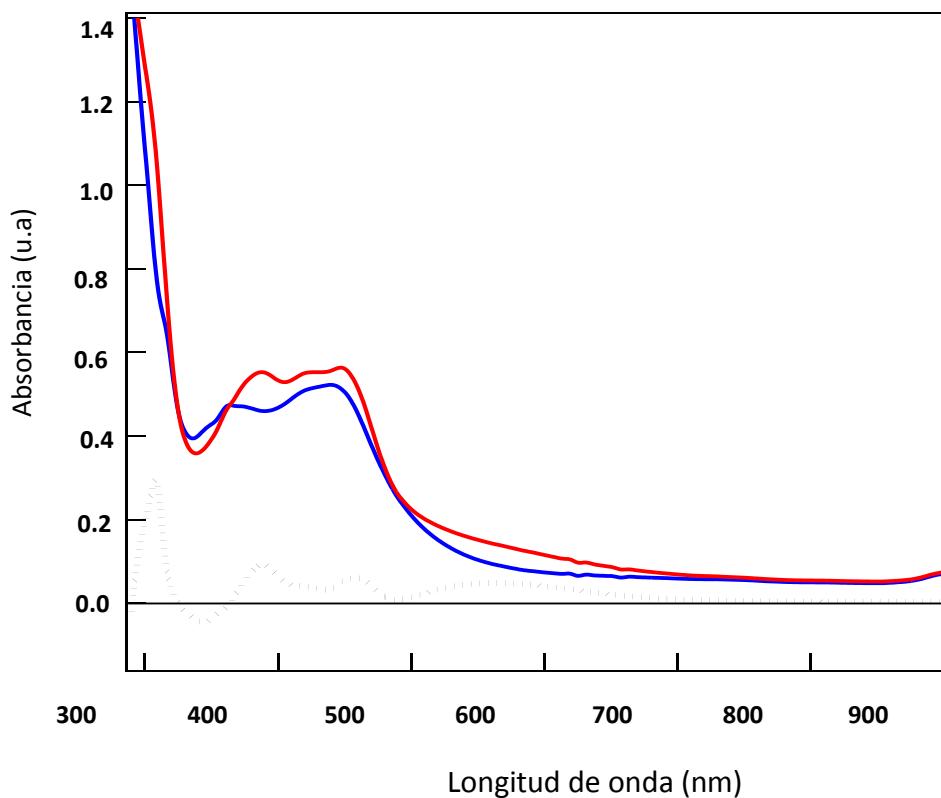


Figura. IV.14. Espectro UV-Vis de Ru β en ausencia de CO₂, antes de la irradiación (trazo azul) y después de la misma (trazo rojo). Línea punteada negra corresponde a la diferencia, ΔA .

IV.5 Fotoquímica de [(phen)₂ Ru (ptpbβ)]²⁺

La fotólisis continua de **Ruβ** en Ar con presencia de un reductor de sacrificio (TEA), **fig. IV.15**, permite la identificación de las especies formadas fotoquímicamente. En presencia de Ar, se observa el crecimiento de una banda en 349 nm que corresponde a la desaparición de una especie (banda hacia abajo) caracterizada por una transición tipo MLCT, **Ruβ** → ptpbβ dπ; el quenching (desactivación energética) reductivo del estado MLCT excitado lleva el electrón al ligando ptpbβ generando **[(phen)₂ Ru (ptpbβ)^{•-}]⁺**, esta especie reducida es estable y puede ser re-oxidada a **Ruβ** por la introducción de aire en el sistema.

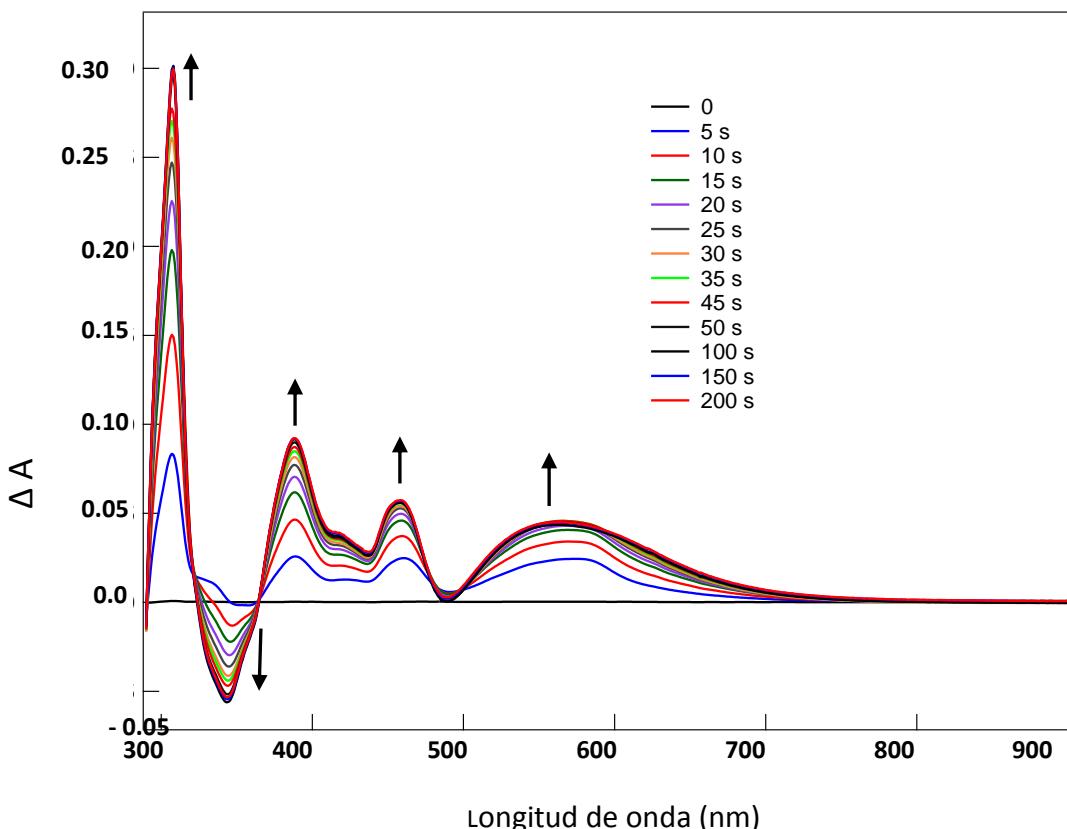


Figura. IV.15. Evolución temporal durante irradiación con luz blanca de **Ruβ** [22 μM] saturado con Ar, en DMF: H₂O, 1 M, pH 5.5. (HAc/Ac⁻).

Los cambios en las bandas de 308 y 458 nm en función del tiempo de irradiación se consideran los más representativos de la evolución del sistema, ya que son los primeros (en tiempo) en aparecer y crecen durante los 150 segundos de la irradiación. La banda ancha en la región entre 500-600 nm, alcanza un valor de estado estacionario después de ca. 25 s de irradiación, presentando como contribución principal la absorción a ~ 560 nm.

La figura IV.16 presenta la fotólisis en soluciones saturadas de CO₂, de **Ruβ**. La alta reactividad entre el intermediario inicial del complejo reducido **[(phen)₂ Ru (pbtpβ)]²⁺** y el CO₂, se manifiesta claramente en el menor tiempo requerido por el sistema para llegar al estado estacionario, ca. 30 s respecto del obtenido con Ar ca. 200 seg. Por otra parte, la absorbancia, en el intervalo explorado, en presencia de CO₂ es menor comparada con la de la fotólisis con saturación de Ar debido a la disminución de las especies absorbentes.

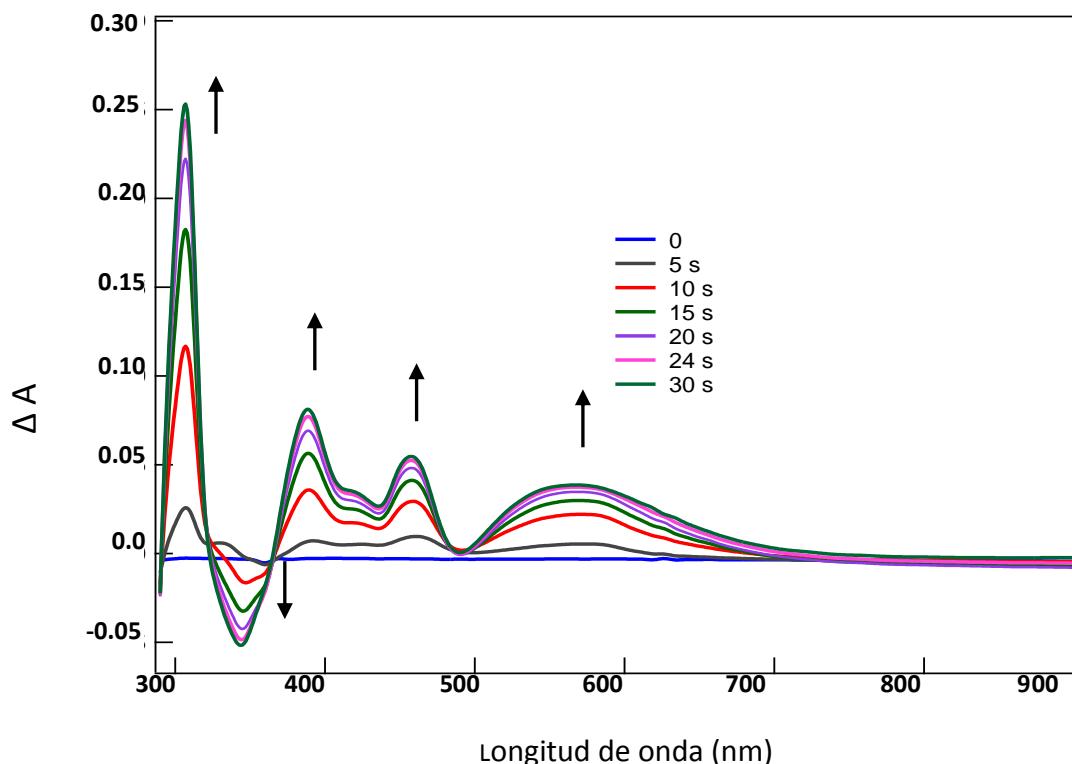


Figura. IV.16 Evolución temporal durante irradiación de **Ruβ** [22 μM] saturado con CO₂, en DMF: H₂O, 1 M, pH 5.5. (HAc/Ac⁻)

Ciclos fotocatalíticos reversibles

La eficiencia fotocatalítica se midió en tres experimentos sucesivos de irradiación con luz blanca, de 30 segundos duración tomando datos cada 5 seg. Seguidos por 5 min de oscuridad (para una solución de Ru β (2.2 x 10⁻⁴ M), 0.25 M TEA, en DMF:H₂O, en presencia de CO₂), **fig. IV.17**. El tiempo de irradiación fue elegido para detectar el estado estacionario de las especies que absorben a 564 nm y a 344 nm.

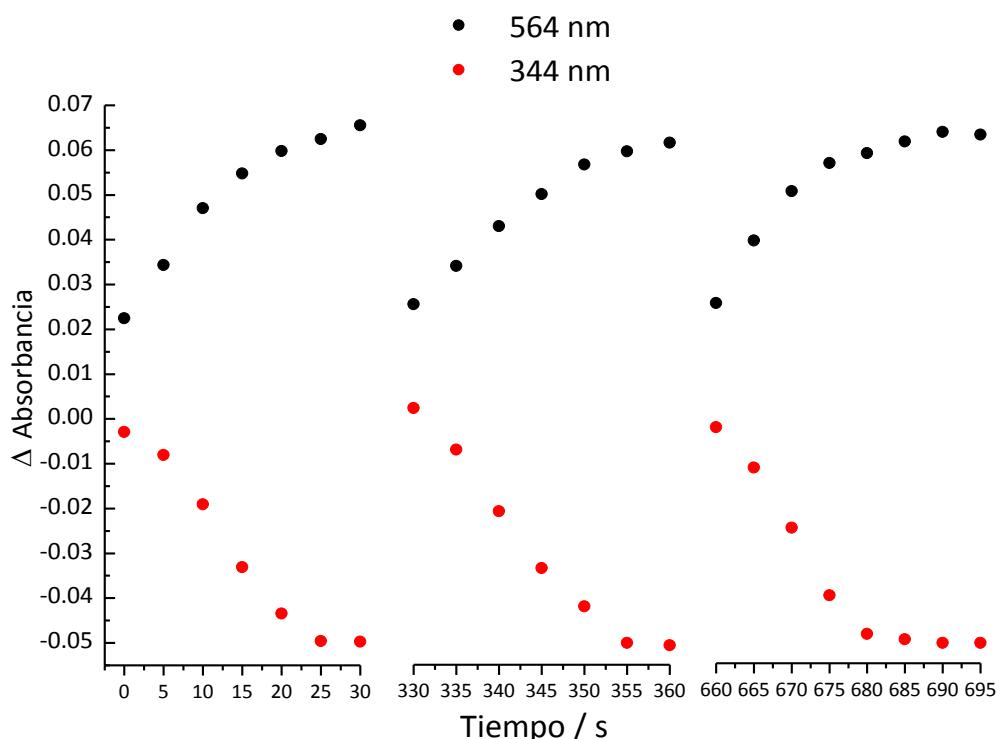


Figura IV.17 Ciclos de eficiencia fotocatalítica: [Ru(phen)₂pbtpp]²⁺ (2.2 x 10⁻⁴ M), CO₂,DMF/H₂O (1 M)/TEA (0.25 M). El complejo fotoreducido HRu β absorbe a 564 nm, la banda crece a expensas del decrecimiento de 344 nm de la especie no reducida. Se presentan tres ciclos consecutivos de fotoreducción de CO₂.

Durante los tiempos de irradiación (30 segundos) la banda a 564 nm sigue la formación de la especie protonada monoreducida (Ru β ⁺ → HRu β), mientras que la banda a 344 nm solamente indica la desaparición del complejo Ru β inicial. Los datos

obtenidos muestran perfiles temporales similares para **HRuβ** y **Ruβ** confirmando la presencia de regeneración photocatalítica reversible.

El seguimiento espectroelectroquímico diferencial ($\delta R/R$) y la identificación de las especies que se generan en la electroreducción de **Ruβ**, con o sin CO₂, se lleva a cabo durante un barrido lento de potencial 2 mV/s, sobre el cual se superpone una perturbación de potencial, señal **ac** (11 Hz, 50 mV p-p) como se detalló en II.4.2.2. Las longitudes de onda estudiadas pertenecen a los máximos de absorción determinados mediante reducción química con cobaltoceno y corroboradas por la reflectancia integral con evolución temporal (ΔA).

La **fig. IV.18** muestra la respuesta óptica a 564 nm en ausencia y en presencia de CO₂. El trazo azul muestra la absorbancia de la especie reducida de **Ruβ** en presencia de Ar, la respuesta electroelectroquímica de mayor intensidad en el barrido de vuelta, sugiere una acumulación difusional de la especie reducida en la interfase lo que aumenta la intensidad de la absorbancia.

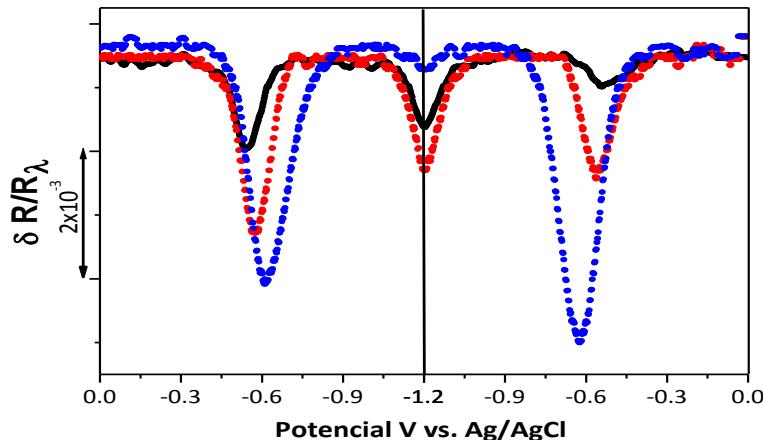
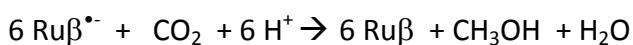
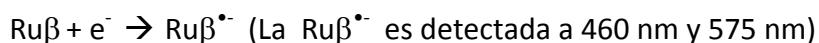


Figura. IV.18. Reflectograma diferencial $\lambda=575$ nm para **Ruβ**, [22 μ M], en presencia de Ar (línea azul), con CO₂, (línea roja) y con CO₂ y adición de 1 M de HAc/Ac⁻ (línea negra)
E.T: disco Pt, E.R: Ag/ AgCl.

La respuesta de la especie reducida **Ruβ** en presencia de CO₂, trazo rojo, presenta una disminución de intensidad respecto de la encontrada en Ar lo que indica

reacción entre el intermediario reducido del complejo y el CO₂. El trazo negro representa la respuesta después de la adición de 1M de protones, HAc/Ac⁻, que da lugar a una disminución más marcada de la absorbancia de la especie Ruβ reducida, debido a la inclusión de protones que aceleran la transformación (reducción) de CO₂. En resumen, para Ruβ, la fotoreacción no involucra la formación de un β-dímero, un posible mecanismo puede ser:



IV.6. Electrólisis galvanostáticas.

La electrólisis galvanostáticas catódica se realizó a corriente constante, -0.6 mA, en una celda de dos compartimentos, con un ET de carbón vítreo reticulado de gran área, más 300 μM Ruβ en DMF: H₂O (1M) TBAPF₆ con saturación de CO₂. Se analizaron alícuotas periódicamente. El perfil potencial/ tiempo, **fig.IV.19**, muestra una meseta (estabilización de potencial) durante las primeras 6 horas en c.a.~0.6 V asociada principalmente con el primer proceso redox Ruβ^{•-}/Ruβ.

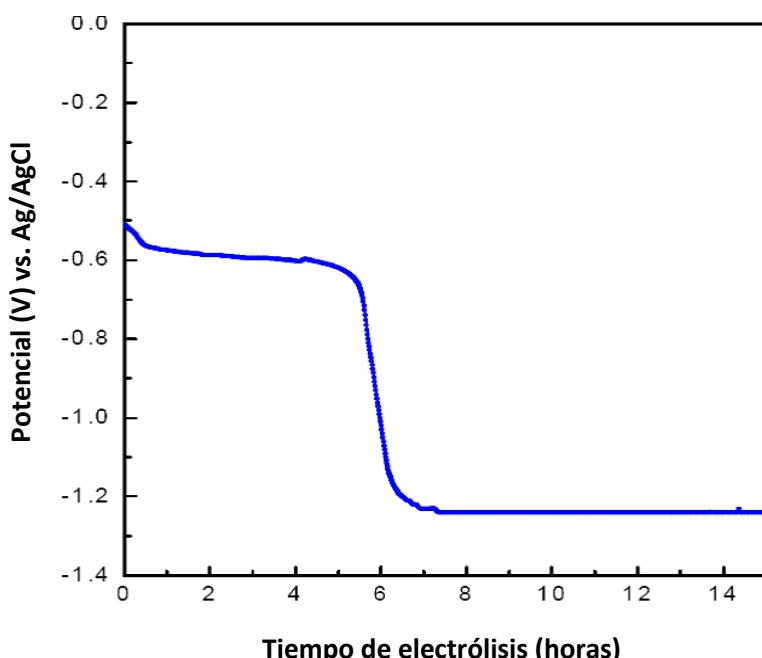


Figura IV.19 Perfil potencial / tiempo para la electrólisis galvanostática de Ruβ 330 μM en DMF: H₂O (1M, pH 5.5) saturado con CO₂, corriente constante -0.6 mA.

A continuación el potencial evoluciona rápidamente a valores más negativos señalando el final del primer proceso electrocatalítico por consumo exhaustivo del intermediario correspondiente. Se genera una nueva zona en la electrólisis, asociada a la segunda electroreducción del complejo **Ruβ** que continúa hasta 15 hrs de iniciada la electrólisis manteniendo el potencial en ~-1.2V.

El cálculo columbimétrico del número de electrones que se consumen hasta llegar a la primera meseta condujo a 5.5 equivalentes de electrones de **Ruβ** durante este período de la electrólisis (~-0.6 V), este valor coincide con el número de electrones necesarios, seis en total, para convertir CO₂ a metanol, en cada ciclo de **Ruβ** (1 electrón / ciclo).

IV.7. Detección de productos por GC-MS y prueba colorimétrica semicuantitativa (ácido cromotrópico).

Para el análisis de los productos empleando la prueba colorimétrica con ácido cromotrópico (HCOOH y HCOH) y CG-MS (metanol) inicialmente se elimina el electrolito soporte y el complejo **Ruβ** por medio de una resina de intercambio iónico Amberlite IRN-150, la desaparición de **Ruβ** se confirmó por la pérdida de coloración de las soluciones tratadas.

Durante el tiempo de la electrólisis se tomaron alícuotas periódicamente, las que fueron calentadas a 80°C para volatilizar los productos y realizar el análisis por GC-MS headspace (cámara superior de gas), técnica adecuada para analizar productos que se volatilizan fácilmente como metanol y monóxido de carbono en nuestro caso.

La **fig. IV.20** presenta el cromatograma correspondiente al análisis de las alícuotas tomadas periódicamente y tratadas por el método headspace. Entre las 4 h y las 6 hrs de electrólisis, los datos de GC-MS revelan que se produjo metanol durante el primer periodo de electroreducción del complejo **Ruβ** cuando el potencial era ~ -0.6. La detección se fijó en valores m/z de 31 (CH₂OH⁺) y 28 (CO⁺) para el seguimiento de la formación de metanol (CH₃OH) y monóxido de carbono CO. En las dos determinaciones realizadas el producto mayoritario fue metanol, el segundo producto que se detectó durante la primera etapa de la electrólisis (4 a 6) h fue formaldehido, señal m/z 29, confirmado adicionalmente por la prueba del ácido cromotrópico.

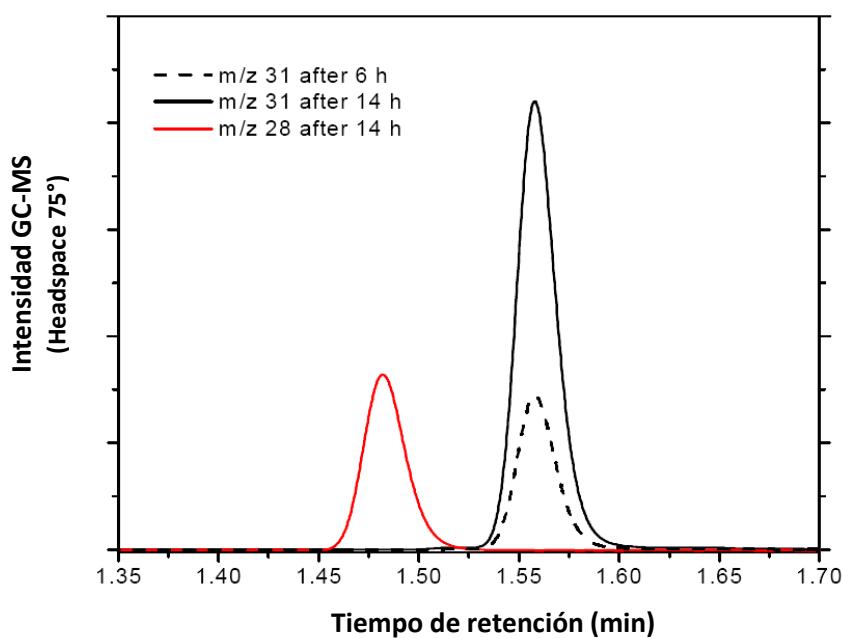


Figura IV.20 Cromatograma GC-MS de alícuotas tomadas durante la electrólisis entre 6 y 14 hs de electrólisis, la señal a 1.56 min ($m/z = 31$) corresponde a CH₃OH, a 1.47 min ($m/z = 28$) a CO.

0.1 M TBAPF₆ electrolito soporte, E.T: Electrodo cilíndrico de carbón vítreo reticulado,
corriente aplicada - 0.6 mA.

La concentración de metanol después de 14 h de electrólisis fue ~ 900 μM, más del doble de la que se encuentra en las primeras 6 horas. Los cambios en la distribución de productos se asocian a los cambios de potencial de ~(- 0.6 a -1.2) V. Aunque el producto mayoritario sigue siendo metanol, ~ 900 μM, que se produce a los dos potenciales de la electrólisis, el segundo producto mayoritario fue CO producido únicamente a potenciales más negativos (-1.2V).

Con los resultados electroquímicos, espectroelectroquímicos y cromatográficos obtenidos, se sugiere el siguiente mecanismo:

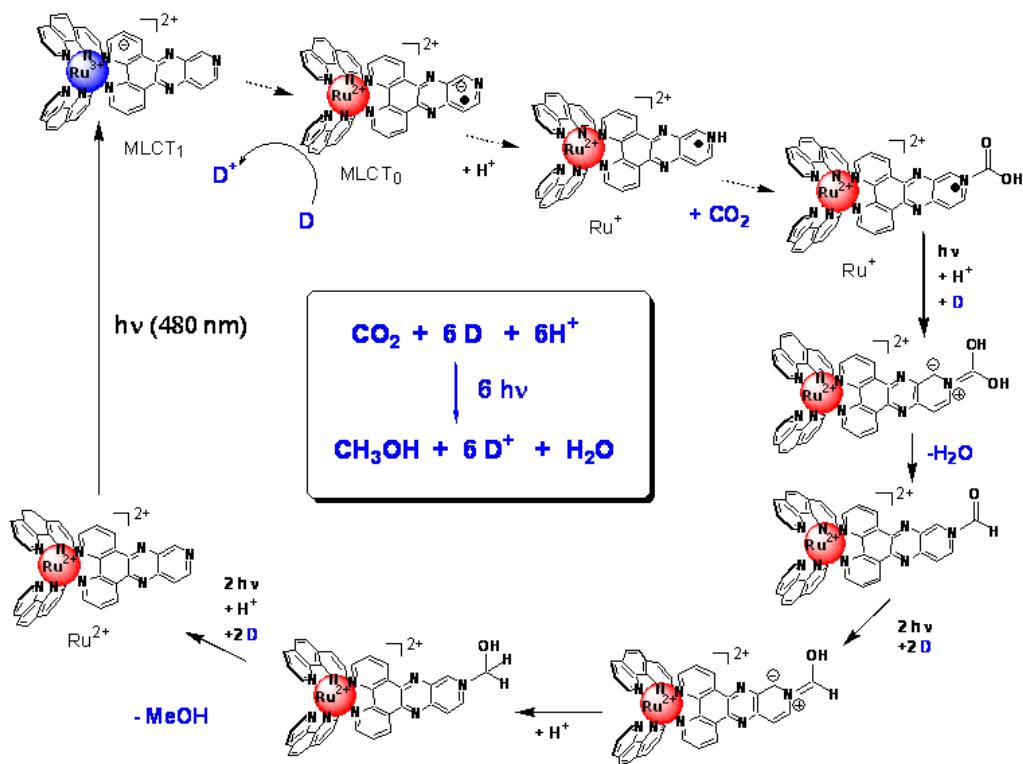


Figura IV.21. Mecanismo propuesto para la reducción fotoquímica del complejo Ruβ.

IV.8. Conclusiones.

El complejo **Ruβ** presenta actividad electrocatalítica y fotocatalítica para la reducción de CO₂, en medio acuoso y orgánico (DMF, con adición de protones).

El proceso de reducción, tanto electroquímico como fotoquímico, es reversible, lo que permitiría un ciclo catalítico completo.

Los resultados de la detección de productos en electrólisis sugieren que **Ruβ** exhibe su efecto catalítico para la reducción de CO₂ en dos procesos electroreductivos el primero a -0.6 V y el segundo a -1.2 V. A -1.2 se determinó una distribución de productos de 75 % metanol y 25 % CO después de 14 horas de electrólisis.

IV.9 Bibliografía

Arakawa, H.; Aresta, M.; Armor, J. N.; Barreau, M. A.; Beckman, E. J.; Bell, A. T.; Bercaw, J. E.; Creutz, C.; Dinjus, E.; Dixon, D. A.; Domen, K.; DuBois, D. L.; Eckert, J.; Fujita, E.; Gibson, D. H.; Goddard, W. A.; Goodman, D. W.; Keller, J.; Kubas, G. J.; Kung, H. H.; Lyons, J. E.; Manzer, L. E.; Marks, T. J.; Morokuma, K.; Nicholas, K. M.; Periana, R.; Que, L.; Rostrup-Nielson, J.; Sachtler, W. M. H.; Schmidt, L. D.; Sen, A.; Somorjai, G. A.; Stair, P. C.; Stults, B. R.; Tumas, W., Chem. Rev. **2001**, 101, 953-996.

Balzani, V.; Juris, A., Coord. Chem. Rev. **2001**, 97-115.

Barton, J. K.; Jenkins, Y.; Friedman, A. E.; Turro, N. J., Biochem. **1992**, 31, 10809-10816.

Bocarsly, A. B.; Barton, E. E.; Rampulla, D. M., J. Am. Chem. Soc. **2008**, 130, 6342-6344.

Bocarsly, A. B.; Gibson, Q. D.; Morris, A. J.; L'Esperance, R. P.; Detweiler, Z. M.; Lakkaraju, P. S.; Zeitler, E. L.; Shaw, T. W., ACS Catal. **2012**, 2, 1684-1692

Bocarsly, A.B.; Barton Cole, E.; Lakkaraju, P. S.; Rampulla, D. M.; Morris, A. J. Abelev, E., J. Am. Chem. Soc. **2010**, 132, 11539-11551.

Bocarsly, A.B.; Seshadri, G.; Lin, C., J. Electroanal. Chem. **1994**, 372, 145-150.

Bracco, L.L.B.; Lezna, R.O.; Muñoz-Zúñiga, J.; Ruiz, G.T.; Félix, M.R.; Ferraudi, G.J.; Einschlag García, F.S.; Wolcan, E., Inorganic Chimica Acta. **2011**, 370, 482-491.

Costamagna, J.; Ferraudi, G.; Canales. J.; Vargas., J. Coordination Chemistry Reviews, **1996**, 148,221-248.

Batista, V.S.; Ertem, M.Z.; Konezny, S. J.; Araujo, C.M., J. Phys. Chem. **2013**, 117, 745-748.

Hori, Y.; Koga, O.; Teruya, S.; Tomita, Y. J. Electrochemical Society. **2000**, 147, (11), 4164-4167.

Keith, J.A.; Carter, E.A., J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 7580-7583.

Kim, M-J.; Konduri, R.; Ye, H.; MacDonell, F.M.; Puntoriero, F.; Serroni, S.; Campagna, S.; Holder, T.; Kinsel, G. y Rajeshwar, K., Inorg. Chem. **2002**, 41, 2471-2476.

Konduri, R.; de Tacconi, N.R.; Rajeshwar, K. y.; MacDonell, F.M., J. Am. Chem. Soc. **2004**, 126, 11621-11629.

MacDonnell; F. M.; Boston; D.J. Xu; Armstrong; C., J. Am. Chem. Soc., **2013**, 135, (44), 16252–16255.

Bocarsly, A. B.; Morris, A. J.; McGibbon, R. T., Chem. Sus. Chem **2011**, 4, 191 – 196.

Muñoz-Zúñiga, J. ESTUDIO ESPECTROELECTROQUÍMICO DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN PARA APLICACIONES CATALÍTICAS. Tesis. **2012**, UNLP.

Musgrave, C. B.; Lim,C-H.; Holder, A. M., J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 142–154.

Nair, R. B.; Cullum, B. M.; Murphy, C., *J. Inorg. Chem.* **1997**, 36, 962-965.

Perisanu, S.T., *J. Solution Chem.* **2001**, 2, 183-192.

Savéant, J-M. *Chem. Rev.* 2008, 108, 2348.

Sutin, N.; Navon, G.; *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2159-2165.

Srinivasan, S. y Gileadi, E. *Electrochim. Acta.* **1966**, 11, 321-335.

Tacconi, N.R.; Lezna, R.O.; Konduri, R.; Ongeri, F.; Rajeshwar, K.; MacDonell, F.M. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4327-4339.

a. **Wopschall, R.H.**; Shain, I, *Anal. Chem.*, **1967**, 39, 1514-1529

b. **Wopschall, R.H.**; Shain, I, *Anal. Chem.*, **1967**, 39, 1535.

Capítulo V

Conclusiones generales

V.1 Conclusiones Generales.

Los complejos **Ru α** y **Ru β** son activos para la reducción de CO₂ en DMF, su catálisis se potencia con la adición de 1M HAc/Ac⁻, ambos complejos muestran un primer proceso de reducción de un electrón (-0.57 V para **Ru β** y -0.64 V para **Ru α**), con características reversibles. El mismo fue estudiado por métodos electroquímicos, espectroscópicos in-situ y fotoquímicos.

El proceso de reducción de **Ru α** se caracteriza por la presencia, además de las reducciones convencionales, de una reacción química secundaria, rápida, de dimerización del radical reducido que genera competencia con la reacción de reducción de CO₂. La presencia de la dimerización en la catálisis con **Ru α** disminuye la velocidad de la reducción de CO₂. Por este inconveniente no se realizó en este caso el análisis de productos.

Los procesos fotoquímicos de los complejos se vieron favorecidos en DMF como solvente, ya que este medio extiende la vida media de los intermediarios producidos, además de permitir una mayor solubilidad de CO₂ en el medio.

Se estableció además que el complejo **Ru β -Cl⁻** presenta actividad catalítica en medio acuoso, se estudió el pH en el cual se favorece la reacción de reducción de CO₂ determinando el valor óptimo de 5.5 para el mismo. Se controló la acidificación del medio para evitar la electroadsorción de especies sobre la superficie del electrodo (caracterizada por prepicos) y para lograr una adecuada disolución de CO₂ en la solución de reacción.

Comparando **Ru β** en medio orgánico y acuoso se determina que las mayores corrientes de electroreducción se observan en medios orgánicos.

La identificación de los estados redox de los dos complejos se obtuvieron mediante una combinación de voltametría y espectroelectroquímica (integral con evolución temporal y diferencial).

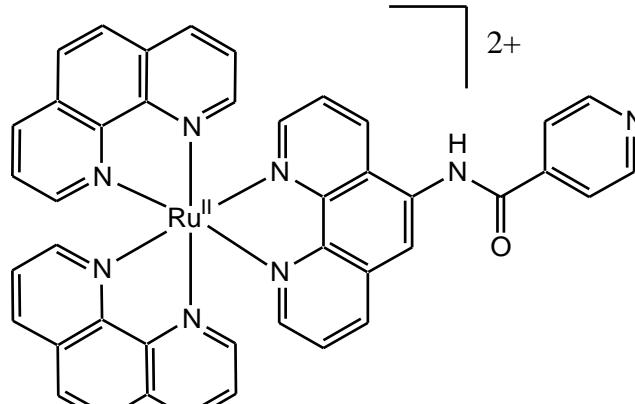
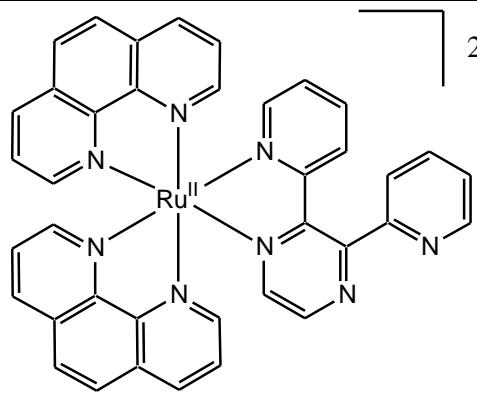
Las medidas espectroelectroquímicas diferenciales fueron particularmente útiles para la identificación de las especies en ausencia y en presencia de CO₂, y para investigar el mecanismo de reducción fotoquímico y electroquímico de los complejos. Su empleo permitió confirmar la competencia que existe en el caso de **Ruα** entre el proceso de dimerización y la reducción de CO₂.

Comparando **Ruα** con **Ruβ** se encuentra que **Ruβ** es más eficiente como foto - y electocatalizador para la reducción de CO₂, principalmente debido a que el complejo **Ruα** presenta un proceso de dimerización que compite con el proceso de reducción de CO₂ haciéndolo más lento.

Los análisis cromatográficos de productos generados en la electrólisis a corriente constante,-0.6 mA, se dividieron en dos etapas, en la primera, de 0 a 6 horas, se detectó por CG-MS (m/z 31) la formación de metanol como producto principal de la reducción de CO₂ más formaldehido con una señal m/z 29. Este último confirmado por la prueba semicuantitativa con ácido cromotrópico. En la segunda parte de la electrólisis, entre 6 y 14 horas se duplica la cantidad de metanol y aparece formación de CO en una proporción del 25%.

Anexos

En esta parte del trabajo se muestran algunos de los complejos probados para la reducción de CO₂ tanto en medio orgánico y acuoso, estos complejos no fueron considerados para el proceso electrocatalítico porque presentaron principalmente problemas de solapamiento de los picos electroquímicos del complejo con la formación del óxido del metal que se usa como electrodo de trabajo.

Nombre	Estructura
[Ru(phen) ₂ (phenpy)]Cl ₂	
[Ru(phen) ₂ (dpp)]Cl ₂	

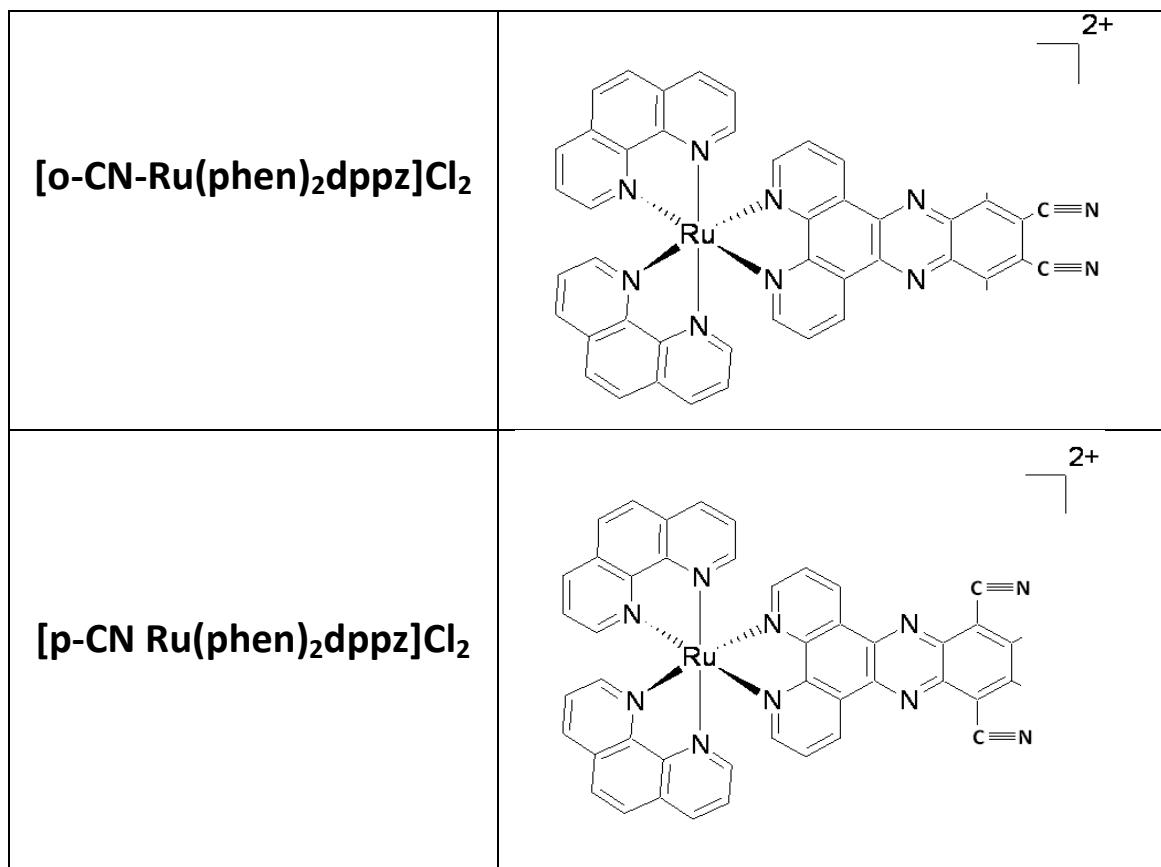


Tabla 1: Potenciales de reducción de los complejos probados con Electrodo de Platino, como electrolito soporte TBAHFP 0.1 M, contraelectrodo Ag/AgCl, en medio orgánico acetonitrilo, velocidad 50 mV/s.

Complejos	¹ E	² E	³ E	⁴ E	⁵ E
Ru(phen) ₃ (PF ₆) ₂	-1.05 V	-1.25 V	-1.5 V		
Ru(bpy) ₂ dppz(PF ₆) ₂	-0.72 V	-1.15 V	-1.35 V		
Ru(phen) ₂ dppz(PF ₆) ₂	-0.72 V	-1.11 V	-1.32 V		
R ₂ -Br Ru(phen) ₂ dppz(PF ₆) ₂	-0.53 V	-1.17 V ^c	-1.33 V		
p-Br Ru(phen) ₂ dppz(PF ₆) ₂	-0.49 V	-1.18 V ^c	-1.34 V		
o-CN Ru(phen) ₂ dppz(PF ₆) ₂	-0.26 V	-0.90 V ^{b,c}		-1.16 V	-1.33 V

p-CN Ru(phen) ₂ dppz(PF ₆) ₂	-0.18 V	-0.5 V ^{a,c}	-0.84 V	-1.19 V	-1.35 V
Co(Cp(CH ₃) ₅) ₂	-1.3V				

Trabajos publicados y presentaciones a congresos en el marco del trabajo de tesis.

- ❖ Participación en Congresos y Jornadas en INIFTA.

“Estudio espectroelectroquímico del complejo BMP para reducción de CO₂”

Seminario dictado en las “JORNADAS 2012 BECARIOS INIFTA”
INIFTA-UNLP 2013, Octubre 15-17, 2013 (Ponencia Oral)

“Espectroelectroquímica de fotocatalizadores para reducción CO₂”

Seminario dictado en las “JORNADAS 2012 BECARIOS INIFTA”
INIFTA-UNLP 2013, Octubre 15-17, 2013 (Ponencia Oral)

“Caracterización espectroelectroquímica del complejo ((bpy)₂Ru(ptpbβ)₂Cl⁻) para la reducción catalítica de CO₂”

XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Rosario, Santa Fe,
Del 9 al 12 de Abril 2013 (Poster).

“Espectroelectroquímica de fotocatalizadores para reducción CO₂”

Seminario dictado en las “JORNADAS 2012 BECARIOS DEL INIFTA”
INIFTA- UNLP, 23 al 25 de Octubre de 2012 (Ponencia Oral).

“Electroquímica de fotocatalizadores moleculares capaces de reducir CO₂ a combustibles de interés”

Seminario dictado en las “JORNADAS 2011 BECARIOS DEL INIFTA”
INIFTA - UNLP, 11 al 14 de Octubre de 2011 (Ponencia Oral).

“Electroquímica de fotocatalizadores capaces de reducir CO₂ a combustibles de interés”, “XVII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA”Córdoba capital, Córdoba, Del 3 al 6 de Abril 2011 (Poster)

Boston, D. J.; Franco Pachón, Y. M.; Lezna, R. O.; de Tacconi, N. R.; MacDonnell, F. M.; “**Electrocatalytic and Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methanol using Ruthenium Complexes**”, 2014, aceptado para publicación en Inorganic Chemistry.

Yeimi Franco, Norma Tacconi, Frederick M. MacDonnell y Reynaldo O. Lezna
Espectroelectroquímica de fotocatalizadores supramoleculares para reducción de CO₂, J. Argent. Chem. Soc., 2013, 100, 91-95

David J. Boston, Yeimi M. Franco Pachón, Norma R. de Tacconi, Reynaldo O. Lezna, Frederick M. MacDonnell

“Electrochemical and photochemical reduction of CO₂ to methanol and formate by Ru polypyridyl complexes containing a pyridine group (#299)”.

ACS spring 2014, Dallas, TX, USA.