



**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**Comportamiento electroquímico de  $\text{CdCl}_4^{2-}$  y  $\text{HoCl}_6^{3-}$**

**sobre cátodo de wolframio en el eutéctico**

**LiCl-KCl entre 673 y 773K.**

*Autor: Ricardo Alonso Diez*

*Tutor/es: M<sup>a</sup> Yolanda Castillejo*



## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera dar las gracias al Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid, y en concreto al GIR QUIANE por permitirme llevar a cabo este proyecto en el Laboratorio de Electroquímica en Sales Fundidas C101, al igual que a la Junta de Castilla y León (Proyecto VA171U14) por su apoyo económico.

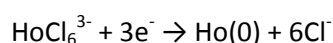
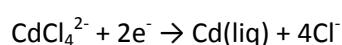
Sin olvidar a Yolanda Castrillejo, tutora de este trabajo de fin de grado, por su incansable esfuerzo y dedicación durante todo este año, a mis compañeros de laboratorio: Prisciliano Hernández, Fernanda Oduber y Diego Sanz, por su ayuda y consejos.



## Resumen

El presente trabajo estudia el comportamiento electroquímico de los iones Cd(II) y Ho(III) en la mezcla eutéctica LiCl-KCl sobre electrodo inerte de Wolframio, mediante voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría convolutiva de potencial (CPSV) voltamperometría de onda cuadrada (SWV), cronopotenciometría (CP) y cronoamperometría (CA), en el rango de temperaturas 673-723K. De los resultados obtenidos podemos extraer que:

1.- Las electrodeposiciones de Cd y de Ho ocurren en una única etapa, mediante el intercambio de dos electrones para el Cd y de tres electrones para el Ho, de acuerdo con las siguientes reacciones:



2.- No se han detectado estados de oxidación intermedios, ni reacciones químicas acopladas a la transferencia de carga.

3.- El mecanismo de electrodeposición consta para ambas especies de dos etapas, una primera etapa controlada por la difusión de los iones desde la disolución hasta la superficie del electrodo, seguida de una segunda etapa de transferencia de carga controlada por los parámetros cinéticos  $k^0$  y  $\alpha$ .

4.- Cd(II) y Ho(III) presentan importantes sobretensiones debidas a fenómenos de nucleación y crecimiento cristalino.

5.- Las curvas I-t se ajustan a los modelos adimensionales propuestos por Scharifker, de modo que podemos afirmar que el Cd presenta nucleación progresiva, mientras que la del Ho es instantánea.

6.- Se han determinado los coeficientes de difusión de ambas especies por CV, CPSV y CP.

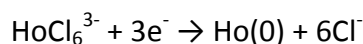
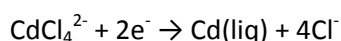
7.- Los depósitos de Cd presentan una buena adhesión sobre el electrodo de wolframio, lo cual nos permite preparar un electrodo de trabajo recubierto de una capa fina de Cd líquido (CdTFE), con el cual se detectaron cinco compuestos intermetálicos Ho-Cd.

**Palabras clave:** Holmio, Cadmio, Electroquímica, Sales fundidas, Nucleación, Coeficiente de difusion

## Abstract

Electrochemical behaviour of Cd(II) and Ho(III) at inert tungsten electrode in the eutectic mixture LiCl-KCl at 673-723K has been studied by cyclic voltammetry (CV), convolutive potential sweep voltammetry (CPSV), square wave voltammetry (SWV), chronopotentiometry (CP) and chronoamperometry (CA). We can extract from the experimental data that:

1.-The electrodepositions of Cd and Ho takes place in one single step through the exchange of two electrons for the Cd and through the exchange of three electrons for the Ho, according to the next reactions:



2.- Intermediate oxidation states or chemical reactions coupled to the charge transfer not has been detected.

3.-The electrodeposition mechanism for the two species has two steps, a first step controlled by the diffusion of the ions from the solution to electrode surface and a second step of charge transfer controlled by the kinetic parameters  $k^0$  and  $\alpha$ .

4.- The ions Cd(II) and Ho(III) presented an important overpotential due to nucleation and crystalline growth phenomena.

5.- The curves I-t follows the dimensionless models proposed by Scharifker, so that, we can say that the Cd exhibits progressive nucleation and the Ho exhibits instant nucleation.

6.-The diffusion coefficients (D) for the two species has been also calculated by CV, CPSV and CP.

7.-The deposits of Cd above the tungsten electrode has a good adherence and it allows us to prepare a tungsten working electrode coated with a thin film of liquid Cd (CdTFE), and with that electrode, five intermetallic compounds Ho-Cd has been detected.

**Key words:** Holmium, Cadmium, Electrochemistry, Molten salts, Nucleation, Diffusion coefficient

# Índice

	Pág.
<b>Resumen/Abstract</b>	<b>I-II</b>
<b>1.-Introducción</b>	<b>1</b>
Referencias bibliográficas.	<b>7</b>
<b>2.-Objetivos</b>	<b>11</b>
<b>3.- Experimental</b>	<b>15</b>
3.1.-Celda de trabajo.	<b>17</b>
3.2.-Horno y sistema de control de temperatura.	<b>17</b>
3.3.-Electrodos.	<b>18</b>
3.4.-Sistema de frascos lavadores a la salida de la celda.	<b>18</b>
3.5.- Potenciostato-Galvanostato.	<b>19</b>
3.6.- Protocolo experimental.	<b>19</b>
3.6.1.- Procedimiento dentro de la caja de guantes.	<b>20</b>
3.6.2.-Procedimiento dentro de la campana extractora.	<b>21</b>
3.7.-Propiedades Físico-Químicas del medio eutéctico LiCl-KCl.	<b>22</b>
3.8.-Cálculo de las actividades de LiCl y KCl.	<b>23</b>
Referencias bibliográficas.	<b>23</b>
<b>4.-Resultados y discusión.</b>	<b>25</b>
4.1.- Ventana electroquímica de la mezcla eutéctica LiCl-KCl sobre un electrodo inerte de wolframio.	<b>27</b>
4.2.- Estudio del comportamiento electroquímico de los iones Cd(II) en la mezcla eutéctica LiCl-KCl a varias temperaturas.	<b>30</b>
4.2.1.- Identificación de sistemas.	<b>30</b>

4.2.2.- Sistema $\text{CdCl}_4^{2-}/\text{Cd}(\text{liq})$ .	<b>35</b>
4.2.2.1.- Test de reversibilidad.	<b>35</b>
4.2.2.2.- Nucleación y crecimiento cristalino de Cd sobre wolframio en el eutéctico LiCl-KCl.	<b>38</b>
4.2.2.3.- Determinación del coeficiente de difusión de los iones $\text{CdCl}_4^{2-}$ . Verificación de la ley de Arrhenius.	<b>41</b>
4.3.- Estudio del comportamiento electroquímico de los iones Ho(III) en la mezcla eutéctica LiCl-KCl a varias temperaturas.	<b>47</b>
4.3.1.- Caracterización electroquímica de los sistemas.	<b>47</b>
4.3.2.- Mecanismo de electrodeposición de Ho.	<b>50</b>
4.3.3.- Nucleación electroquímica de Ho en el eutéctico LiCl-KCl.	<b>52</b>
4.3.4.- Determinación del coeficiente de difusión de los iones $\text{HoCl}_6^{3-}$ .	<b>54</b>
4.4.- Reacciones electródicas de Ho(III) sobre electrodo de película de Cd. Detección de compuestos intermetálicos Ho-Cd.	<b>56</b>
4.4.1.- Ventana electroquímica sobre un electrodo de wolframio recubierto con una película fina de Cd.	<b>56</b>
4.4.2.- Aspectos generales de la electro-reducción de Ho(III) sobre un electrodo de W recubierto de Cd líquido.	<b>57</b>
Referencias bibliográficas.	<b>59</b>
<b>5.-Conclusiones.</b>	<b>61</b>
5.1.- Ventana electroquímica de la mezcla eutéctica LiCl-KCl sobre W y un CdTFE.	<b>63</b>
5.2.- Electrodeposición de Cadmio sobre W en la mezcla eutéctica LiCl-KCl.	<b>63</b>
5.3.- Electrodeposición de Holmio sobre W en la mezcla eutéctica LiCl-KCl.	<b>64</b>
5.4.- Reacciones electródicas de Ho(III) sobre electrodo de película de Cd. Detección de compuestos intermetálicos Ho-Cd.	<b>65</b>



## **1.- INTRODUCCIÓN**



Las demandas cada vez mayores de energía del mundo moderno, han llevado a varios países a desarrollar sistemas avanzados de energía nuclear, definidos por el Fórum Internacional de IV Generación, como sistemas de generación de energía sostenible para el futuro [1-2]. Los objetivos principales de los sistemas avanzados son por lo tanto: i) una utilización más eficiente del combustible y ii) una minimización de los residuos a través del reciclado de todos los actínidos. Es obvio por lo tanto, que los correspondientes ciclos del combustible jugarán un papel central para alcanzar estos objetivos.

Las principales estrategias para el reproceso del combustible nuclear irradiado son [1]:

- (i) Almacenamiento del combustible sin reciclar en depósitos geológicos profundos, lo que se conoce como ciclo abierto del combustible y que es la opción elegida por países como Suecia, Finlandia, España, Alemania y los Estados Unidos.
- (ii) Ciclo cerrado, utilizando procedimientos hidrometalúrgicos (proceso PUREX o sus análogos) para conseguir un reciclado del uranio y el plutonio en una sola etapa. Opción elegida y utilizada desde hace varias décadas por Francia, el Reino Unido y que será implementada próximamente por Japón. Tras el reproceso, los residuos de alta actividad (HLW) son vitrificados, y contienen todos los productos de fisión de vida larga, entre ellos los actínidos minoritarios, principalmente Am, Cm y Np.
- (iii) Un ciclo cerrado avanzado que incluya el reproceso de todos los actínidos (Ans), productos de fisión de vida larga ( $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$  y  $^{135}\text{Cs}$ ), y productos de fisión generadores de calor ( $^{90}\text{Sr}$  y  $^{137}\text{Cs}$ ). Los MAs y algunos PFs de vida larga son transmutados en i) reactores rápidos (FRs), o ii) sistemas aceleradores (Accelerator-driven system ADS). El reciclado o destrucción (transmutación) de los radionucleidos más radiotóxicos presentes en los combustibles irradiados, convirtiéndolos en otros de vida corta o estable, reduciría significativamente el volumen y el tiempo de almacenamiento requerido para los residuos [2].

En este sentido, “la separación y transmutación” (S&T) de los productos de fisión de vida larga y los actínidos minoritarios representa una prometedora alternativa a las estrategias (i) y (ii), especialmente para los nuevos tipos de combustible, los cuales presentan diferencias significativas con los actuales combustibles comerciales.

Por tanto, en el marco de un ciclo de combustible cerrado avanzado los principales objetivos son: i) recuperar los actínidos (Ans) para su posterior reciclado o destrucción, (ii) conseguir la suficiente descontaminación de los Ans frente el resto de los productos de fisión (PFs),

especialmente de los lantánidos (Lns), (iii) generar el mínimo volumen de residuos y (iv) conseguir confinamientos adecuados para los residuos producidos [3-4].

Dentro de este marco, las sales fundidas pueden ser utilizadas como medio de reacción para la separación de los Ans del resto de los PFs, debido a las excelentes propiedades que presentan, destacando, su alta estabilidad térmica y resistencia a la radiación, lo que permite reprocesar combustibles con un alto contenido en Ans, bajos tiempos de enfriamiento del combustible antes del reprocesamiento, un ciclo del combustible con tecnología compacta y una inherente resistencia a la proliferación.

A pesar de que los combustibles propuestos para la transmutación toleran un bajo contenido en PFs, la mayoría de ellos han de eliminarse, prestando especial atención a los lantánidos (Lns) no sólo por la semejanza de sus propiedades químicas con las de los Ans, sino por su “efecto veneno”, ya que capturarían los neutrones reduciendo la eficacia de los procesos de transmutación en el núcleo del reactor [2]. Por otra parte, en la fabricación del combustible, los Lns tienden a formar distintas fases, que crecen bajo tratamiento térmico conduciendo a un material heterogéneo [5]. Otro aspecto importante a considerar es que durante el proceso de separación electroquímica, los Lns se van acumulando en el medio fundido como consecuencia de múltiples tratamientos; ésta acumulación modifica las propiedades del electrolito y da lugar a problemas de contaminación del producto catódico final. Cuando la concentración de Lns excede el 10% en peso en el medio fundido, éste debe ser purificado o regenerado, para evitar que se reduzca la eficacia de la separación Ans/Lns [6].

Las técnicas piroquímicas más desarrolladas utilizan sales fundidas a base de cloruros y/o fluoruros, como medio de reacción, y consisten en [7-11]:

- i) Disolución del combustible
- ii) Electro-extracción de Ans utilizando i) cátodos inertes y ii) cátodos reactivos
- iii) Extracción líquido-líquido con un metal reductor
- iv) Des-extracción y conversión a óxidos.

En la Figura 1 aparece el esquema de separación piroquímica en cloruros fundidos para un combustible metálico, en la figura 2 el esquema del reproceso de los residuos de alta actividad mediante extracción reductora, y en la figura 3 el diagrama de flujo propuesto por el Instituto de transuránidos (ITU) utilizando cátodos reactivos de Al.

El grupo de sales fundidas de la Universidad de Valladolid, al que me incorporado para la realización de este trabajo de fin de grado, viene trabajando en un programa de investigación en el cual se contemplan dos procesos en el marco de cloruros fundidos: i) la extracción

selectiva de Ans, y ii) la extracción de Lns para la descontaminación del medio salino. Los estudios se centran en la adquisición de datos básicos de Lns que permitan el diseño conceptual y la valoración de los procesos de reprocesamiento, considerando como etapas de separación, la extracción electroquímica utilizando cátodos inertes, cátodos reactivos (Cd, Bi o Al), y la disolución/precipitación selectiva de óxidos y oxiclорuros [12-33].

Como parte de este programa de investigación se ha realizado este trabajo de fin de grado, que versa sobre el comportamiento electroquímico de holmio, un lantánido pesado con penalización neutrónica, presente en los combustibles irradiados, que se va acumulando en el medio fundido sometido a varios reprocesos, por lo que sus posibilidades de electro-extracción vía: (i) cátodos inertes y (ii) cátodos reactivos líquidos (p.e.Cd) deben ser investigadas en detalle. Por estas razones el presente trabajo se ha enfocado en los siguientes aspectos:

- 1) Estudio del Comportamiento Electroquímico y Elucidación del Mecanismo de Electro-extracción de Ho utilizando un cátodo inerte de W.
- 2) Estudio del Cátodo Reactivo (Cd), por lo que se ha realizado el estudio del comportamiento electroquímico de Cd(II) en el eutéctico LiCl-KCl. Elucidación del mecanismo de formación de películas de Cd.
- 3) Elucidar si es posible la formación de compuestos intermetálicos Ho-Cd, mediante la electrorreducción de Ho(III) sobre una película de Cd previamente depositada sobre W.

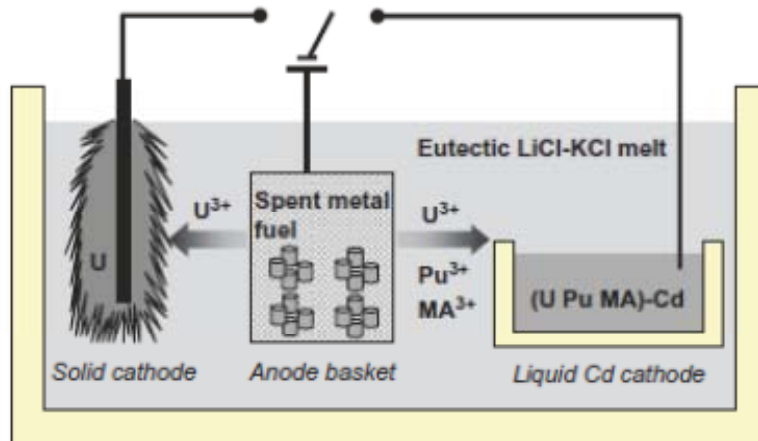


Figura 1.- Esquema de electrorefinado de combustible metálico irradiado [2]

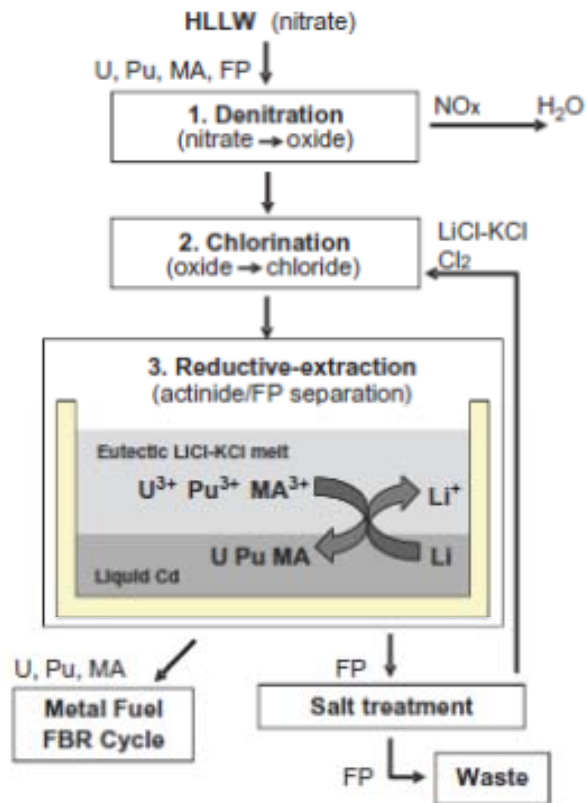


Figura 2.- Diagrama de flujo para el reproceso de los residuos de alta actividad mediante extracción reductora [2]

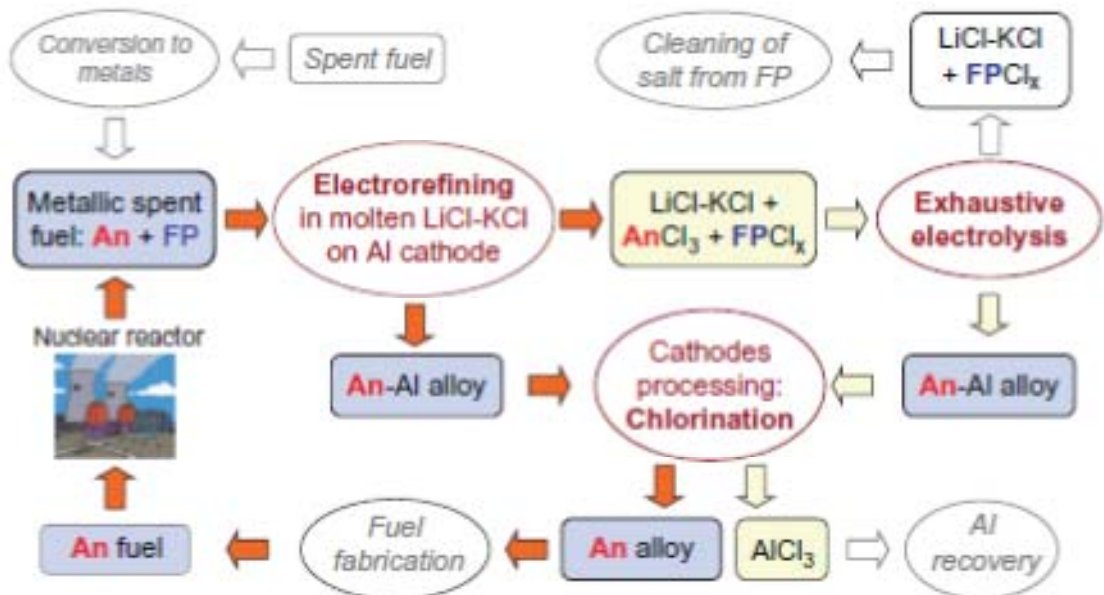


Figura 3.- Diagrama de flujo propuesto por el ITU basado en la utilización de cátodos reactivos de Al [2]

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] *"A technology roadmap for generation IV Nuclear Energy Systems"*, 2002 U.S. DOE Nuclear Research Advisory Committee at the Generation IV International Forum (December 2002, GIF-002-00). <http://www.ne.doe.gov/genIV/neGenIV1.html>.
- [2] J.P. Paul Glatz, R. Malmbeck, P. Souček, B. Claux, R. Meier, M. Ougier, T. Murakami. *"Development of Pyrochemical Separation Processes for Recovery of Actinides from Spent Nuclear Fuel in Molten LiCl-KCl"*. Molten Salts Chemistry, **26** (2013) 541.
- [3] J. Lacquement, H. Boussier, A. Laplace, O. Conocar, A. Grandjean, *"Potentialities of fluoride-based salts for specific nuclear reprocessing: Overview of the R&D program at CEA"*, J. Fluorine Chem. **130** (2009) 18.
- [4] P. Carbol, D. Serrano-Purroy, E. Gonzalez-Robles, E. Hrncek, F. Quinto, P. Soucek, R. Malmbeck, S. van Winckel, J.-P. Glatz, *"The Nuclear Fuel Cycle Back-end after Fukushima"*, ATALANTE 2012 International Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles, Procedia Chemistry, **7** (2012) 202.
- [5] J.-P. Glatz, *"The state of the art and the main challenges in the field of actinide partitioning"*, ATALANTE 2008, Montpellier, France, May 19–23, 2008 (available on CD-ROM).
- [6] D. Hudry, I. Bardes, A. Rakhnatullin, C. Bessada, F. Bart, S. Jobic, P. Deniard, *"Synthesis of rare earth phosphates in molten LiCl–KCl eutectic: Application to preliminary treatment of chlorinated waste streams containing fission products"* J. Nucl. Mater. **381** (2008) 284.
- [7] L. Cassayre, C. Caravaca, R. Jardin, R. Malmbeck, P. Masset, E. Mendes, J. Serp, P. Soucek, J.P. Glatz, *"On the formation of U–Al alloys in the molten LiCl–KCl eutectic"* J. Nucl. Mater. **378** (2008) 79.
- [8] O. Conocar, N. Douyere, J. Lacquement, *"Extraction behavior of actinides and lanthanides in a molten fluoride/liquid aluminum system"*, J. Nucl. Mater. **344**, 1–3, (2005) 136.
- [9] J. Serp, M. Allibert, A. Le terrier, R. Malmbeck, M. Ougier, J. Rebizant, J.P. Glatz, *"Electroreparation of Actinides from Lanthanides on Solid Aluminum Electrode in LiCl-KCl Eutectic Melts"*, J. Electrochem. Soc. **152**, 3, (2005) C167.
- [10] M. Iizuka, T. Koyama, N. Kondo, R. Fujita, H. Tanak, *"Actinides recovery from molten salt/liquid metal system by electrochemical methods"* J. Nucl. Mater. **247** (1997) 183.
- [11] D. Lambertin, J. Lacquement, S. Sanchez, G. Picard, Proc. ATALANTE, Nimes, 2004.

- [12] J. Zhang, *“Electrochemistry of actinides and fission products in molten salts—Data review”*, J. Nucl. Mater. **447** (2014) 271.
- [13] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, R. Pardo and A.M. Martínez, *“Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium–oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides”*, J. Electroanal. Chem. **522** (2002) 124.
- [14] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martínez and P. Díaz Arocas, *“Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450 °C and in the equimolar CaCl<sub>2</sub>-NaCl melt at 550 °C”*, J. Electroanal. Chem. **545** (2003) 141.
- [15] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, A.M. Martínez and P. Díaz Arocas, *“Electrochemical behavior of lanthanum and yttrium ions in two molten chlorides with different oxoacidic properties: the eutectic LiCl- KCl and the equimolar mixture CaCl<sub>2</sub>-NaCl”*, J. Mining and Metallurgy, **39**, (1-2)B, (2003) 109.
- [16] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, P. Díaz Arocas, A.M. Martínez and E. Barrado, *“Electrochemical behaviour of praseodymium (III) in molten chlorides”*, J. Electroanal. Chem. **575** (2005) 61.
- [17] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, P. Díaz Arocas, A.M. Martínez and E. Barrado, *“The electrochemical behavior of the Pr(III)/Pr redox system at Bi and Cd liquid electrodes in molten eutectic LiCl-KCl”*, J. Electroanal. Chem. **579** (2005) 343.
- [18] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, P. Díaz Arocas, F. De la Rosa and E. Barrado, *“Electrode reaction of cerium into liquid bismuth in the eutectic LiCl-KCl”*, Electrochemistry, **73** (2005), 636.
- [19] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, A.I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado and A.M. Martínez, *“Electrochemical behaviour of dysprosium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes”*, Electrochim. Acta, **50** (2005) 2047.
- [20] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martínez, *“Electrochemical behaviour of erbium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes”*, Electrochim. Acta, **51** (2006) 1941.
- [21] M.R. Bermejo, J. Gómez, J. Medina, A.M. Martínez, Y. Castrillejo, *“The electrochemistry of gadolinium in the eutectic LiCl-KCl on W and Al electrodes”*, J. Electroanal. Chem. **588** (2006) 253.
- [22] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, E. Barrado, J. Medina and A.M. Martínez, *“Electrodeposition of Ho and Electrochemical Formation of Ho-Al Alloys from the Eutectic LiCl-KCl”*, J. Electrochem. Soc. **153**, 10, (2006) C713.



- [23] Y. Castrillejo, R. Bermejo, A.M. Martínez, E. Barrado, and P. Diaz Arocas, *“Application of Electrochemical techniques in Pyrochemical processes.- Electrochemical behaviour of Rare Earth at W, Cd, Bi and Al electrodes”*, *J. Nucl. Mater.* **360**, 1, (2007) 32.
- [24] M.R. Bermejo, F. De la Rosa, E. Barrado and Y. Castrillejo, *“Cathodic behaviour of europium (III) on glassy carbon, electrochemical formation of Al<sub>4</sub>Eu, and oxoacidity reactions in the eutectic LiCl–KCl”*, *J. Electroanal. Chem.* **603** (2007) 81.
- [25] M.R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martínez and Y. Castrillejo, *“Electrodeposition of Lu on W and Al electrodes: Electrochemical formation of Lu–Al alloys and oxoacidity reactions of Lu(III) in the eutectic LiCl–KCl”*, *J. Electroanal. Chem.* **617** (2008) 85.
- [26] M.R. Bermejo, J. Gómez, A.M. Martínez, E. Barrado and Y. Castrillejo, *“Electrochemistry of terbium in the eutectic LiCl–KCl”*, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 5106.
- [27] Y. Castrillejo, P. Fernández, M.R. Bermejo, E. Barrado and A.M. Martínez, *“Electrochemistry of thulium on inert electrodes and electrochemical formation of a Tm–Al alloy from molten chlorides”*, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 6212.
- [28] Y. Castrillejo, P. Fernández, J. Medina, M. Vega, E. Barrado, *“Chemical and Electrochemical Extraction of Ytterbium from Molten Chlorides in Pyrochemical Processes”*, *Electroanalysis*, **23** (2011) 222.
- [29] Y. Castrillejo, P. Fernandez, J. Medina, P., Hernández, E. Barrado, *“Electrochemical extraction of samarium from molten chlorides in pyrochemical processes”*, *Electrochim. Acta*, **56** (2011) 8638.
- [30] Y. Castrillejo, P. Hernández, J.A. Rodriguez, M. Vega, E. Barrado, *“Electrochemistry of scandium in the eutectic LiCl–KCl”*, *Electrochim. Acta*, **71** (2012) 166.
- [31] Y. Castrillejo, C. de la Fuente, M. Vega, F. de la Rosa, R. Pardo, E. Barrado *“Cathodic behaviour and oxoacidity reactions of samarium (III) in two molten chlorides with different acidity properties: The eutectic LiCl–KCl and the equimolar CaCl<sub>2</sub>–NaCl melt”*, *Electrochim. Acta* **97** (2013) 120.
- [32] Y. Castrillejo, A. Vega, M. Vega, P. Hernández, J.A. Rodriguez, E. Barrado, *“Electrochemical formation of Sc–Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl–KCl. Determination of thermodynamic properties”*, *Electrochim. Acta*, **118** (2014) 58.

[33] Y. Castrillejo, P. Hernández, R. Fernández, E. Barrado, *“Electrochemical behaviour of terbium in the eutectic LiCl-KCl in Cd liquid electrodes.- Evaluation of the thermochemical properties of the TbCd<sub>x</sub> intermetallic compounds”*, *Electrochim. Acta*, **147** (2014) 743.

## **2.- OBJETIVOS**



## Objetivos de aprendizaje

1. Iniciación a la experimentación en sales fundidas:
  - 1.1. Manejo de Caja de Guantes.- Preparación de la mezcla eutéctica y muestras en atmosfera inerte.
  - 1.2. Manipulación de gases tóxicos y peligrosos (HCl).
  - 1.3. Protocolos de fusión y purificación.
  - 1.4. preparación de electrodos.
2. Aplicar y ampliar los conocimientos de electroquímica adquiridos en el grado:
  - 2.1. Preparación de electrodos (referencia, trabajo y contraelectrodo).
  - 2.2. Adquisición de datos mediante Técnicas Electroquímicas: (voltamperometría cíclica (CV), convolución de los voltamperogramas (CPSV), voltamperometría de onda cuadrada (SWV), cronopotenciometría (CP), cronoamperometría (CA)).
  - 2.3. Análisis e interpretación de datos.

## Objetivos científicos

1. Estudiar el comportamiento electroquímico de los iones  $\text{HoCl}_6^{3-}$  en la mezcla eutéctica LiCl-KCl, elucidando el mecanismo de electrodeposición de Ho, un lantánido pesado, sobre un cátodo inerte (W).
  1. Determinar el coeficiente de difusión de la especie  $\text{HoCl}_6^{3-}$  en el eutéctico LiCl-KCl, estudiando el efecto de la temperatura.
  2. Elucidar el mecanismo de nucleación y crecimiento cristalino de Ho sobre wolframio.
2. Estudiar el comportamiento electroquímico de los iones  $\text{CdCl}_4^{2-}$  en la mezcla eutéctica LiCl-KCl, elucidando el mecanismo de electrodeposición de Cd sobre un cátodo inerte (W).
  1. Determinar el coeficiente de difusión de la especie  $\text{CdCl}_4^{2-}$  en el eutéctico LiCl-KCl, estudiando el efecto de la temperatura.
  2. Elucidar el mecanismo de nucleación y crecimiento cristalino de Cd sobre wolframio.
3. Estudiar la viabilidad de la formación de compuestos intermetálicos Ho-Cd mediante electrodeposición de Ho sobre una película fina de Cd.



### **3.- EXPERIMENTAL**





### 3.1.-Celda de trabajo

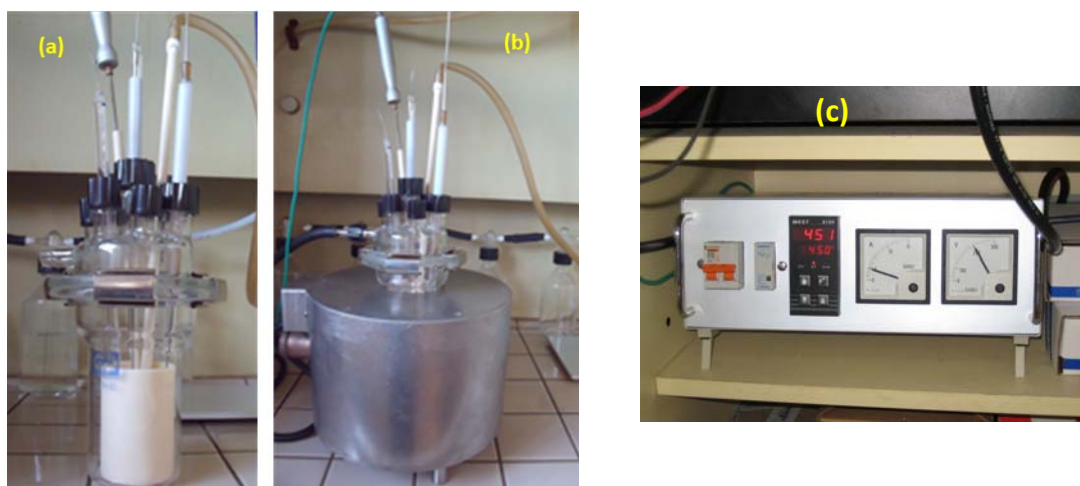
La celda de trabajo (ver Figura 1.a), consta de dos cuerpos:

*Cuerpo inferior:* Es un cilindro de cuarzo de fondo plano de 110 mm de altura y 65 mm de diámetro externo, con un ensanchamiento en la parte superior, que sirve como apoyo al horno, sobre el cual se coloca la tapa. En su interior se introduce el crisol de alúmina que contiene la mezcla eutéctica LiCl-KCl.

*Cuerpo superior o tapa de la celda o reactor:* Es de vidrio Pyrex, y está provista de ocho orificios roscados de diferentes diámetros por los que se introducen los electrodos, el termopar y los tubos de entrada y salida de gases y una entrada para la adición de reactivos. Todas las uniones se llevan a cabo con juntas de teflón y tapones roscados.

Las dos partes de la celda se unen mediante puntos de anclaje con 4 grapas de sujeción.

### 3.2.-Horno y sistema de control de temperatura



**Figura 1.- (a) celda de trabajo, (b) horno de trabajo, (c) Sistema de regulación de temperatura**

Se ha utilizado un horno tubular de resistencia de Kanthal A1, protegida por un material aislante, suministrado por la casa RENAT S.A. (Francia) con las siguientes características: 140 mm de altura y 70 y 160 mm de diámetro interno y externo respectivamente. Su potencia es de 1000W y permite trabajar hasta una temperatura máxima de 1100°C (Figura 1.b).

El horno está conectado a un regulador de temperatura de la firma West modelo 8100, (Figura 1.c) que controla la temperatura en  $\pm 2K$  medida con un termopar tipo K de Ni/Cr (0-1371°C), introducido en un tubo de alúmina para su protección.

### 3.3.-Electrodos

#### *Electrodo de referencia*

Como electrodo de referencia se utilizó el basado en la pareja  $\text{Ag(I)/Ag(s)}$ , sistema reversible, reproducible, estable en el tiempo, pudiéndose utilizar durante las 120h de duración de un experimento. El electrodo se prepara con un hilo de Ag (Sigma Aldrich, 99.9%), introducido en una disolución de  $\text{AgCl}$  de concentración 0,75 mol/kg en el medio fundido  $\text{LiCl-KCl}$ , todo ello introducido en un tubo de Pyrex (Figura 2.a ).

#### *Electrodo de trabajo y electrodo auxiliar o contraelectrodo*

El electrodo de trabajo es un hilo de wolframio de 1mm de diámetro (Figura 2.b) introducido en un tubo de vidrio Pyrex provisto de regleta graduada, lo que facilita el control de la altura de inmersión. El extremo del hilo de wolframio se pule con lijas de SiC de distinto grano.

El contra-electrodo es también un hilo de wolframio (Alfa Aesar, 99,95%) de 1,5mm de diámetro (Figura 2.c) y una altura de inmersión mayor que la del electrodo de trabajo, con el fin de asegurar la buena distribución de las líneas de corriente.



Figura 2.- Electrodos: (A) Referencia, (B) Trabajo, (C) Contraelectrodo.

### 3.4.-Sistema de frascos lavadores a la salida de la celda

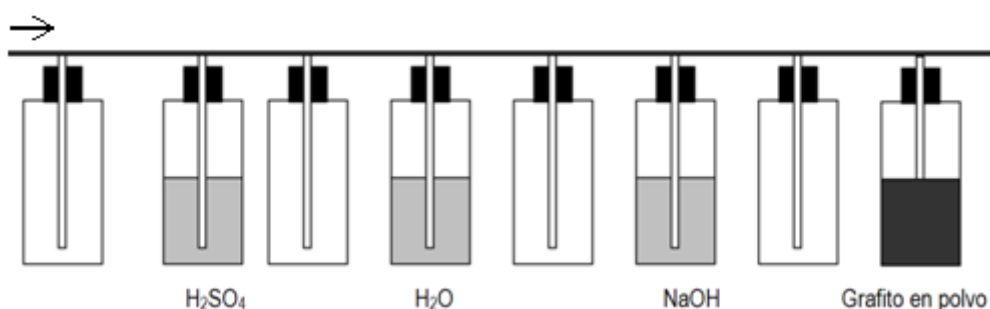


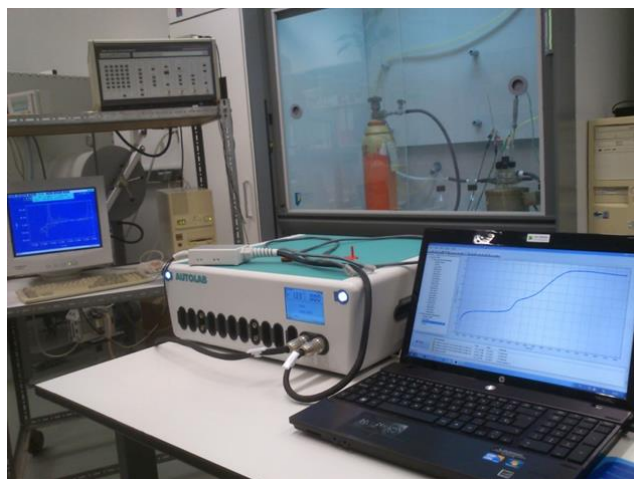
Figura 4.- Esquema del montaje en batería de los frascos lavadores.

La celda de trabajo se conecta a una batería de frascos lavadores de gases (Figura 3) con el fin de: i) evitar la entrada de humedad en la celda de trabajo, ii) retener  $\text{HCl}$  mediante reacciones ácido-base y procesos de adsorción, minimizando así su salida al exterior.

### **3.5.- Potenciostato-Galvanostato**

Para la adquisición de los datos electroquímicos se han utilizado los siguientes potenciostatos-galvanostatos:

- i. Potenciostato-galvanostato EG&G Par Model 273 A controlado por ordenador, mediante el software PAR EG&G M270 4, 6. Los datos fueron almacenados en disquetes para su posterior tratamiento y análisis con los siguientes programas:
  - a. Echem software PAR EG&G M270 4, 6.
  - b. Condecon 2000 CV system version 1.20 EG&G Instruments.
  - c. Microsoft Office Excel 2007.
- ii. Potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N controlado con el software Nova 1.10



*Figura 5.- Equipos utilizados*

### **3.6.- Protocolo experimental**



*Figura 6.- Caja de guantes MBraun Labstar 50*

Durante toda la experimentación se trabajó en atmósfera inerte de argón (Ar N-50, Air liquide) en la celda. La preparación y sellado de la celda y preparación de muestras se llevó a cabo en caja de guantes MBRAUM bajo atmósfera inerte del mismo gas.

### **3.6.1.- Procedimiento dentro de la caja de guantes:**

- i. Se introduce en la antecámara de la caja de guantes todo el material necesario para la experimentación, limpio y exento de humedad.
- ii. Se realiza vacío en la misma durante aproximadamente 10 min, seguido de la introducción de Ar, para igualar las presiones de la cámara y de la antecámara. Se repite el proceso 2 veces.
- iii. Se desconecta el sistema de recirculación, nos colocamos los guantes e introducimos los brazos en el interior de la caja.
- iv. Se abre la puerta interior de acceso a la antecámara, se recoge el material, y se cierra la puerta de nuevo.
- v. Preparación de la mezcla LiCl-KCl en un crisol de alúmina: Se pesan las cantidades adecuadas de LiCl y KCl para obtener la mezcla eutéctica en balanza analítica y se procede a la homogenización de la mezcla.



*Figura 7.- Preparación de la mezcla salina en caja de guantes*

- vi. Se pesa el  $\text{CdCl}_2$  o  $\text{HoCl}_3$ , este se puede guardar en un recipiente de cristal convenientemente cerrado, de manera que su adición se realizará cuando el medio esté ya fundido o puede añadirse directamente a la mezcla LiCl-KCl dentro de la caja de guantes, asegurando una buena homogenización.

- vii. Introducción del crisol con ayuda de las pinzas dentro de la celda de cuarzo. Se sella la celda utilizando grasa de litio y se cierra en los puntos de anclaje con 4 grapas metálicas. Se aseguran todos los tapones antes de poner la celda en la pre-cámara.
- viii. Se cierra la pre-cámara y se abre la otra puerta, recogiendo la celda bien cerrada.

**3.6.2.-Procedimiento dentro de campana extractora:**

- i. Se abre la botella de Ar seco, se conecta la entrada de gases y se abre la válvula milimite, de control de caudal de Ar.
- ii. Una vez conectado el sistema de entrada de Ar seco dentro de la celda, se introduce el termopar y el electrodo de referencia.
- iii. Se conectan el horno y el sistema de regulación de temperatura y se procede a la fusión de la mezcla programando el regulador para que aplique una rampa de temperaturas.



Figura 8.- Preparación de la celda dentro de la campana extractora.

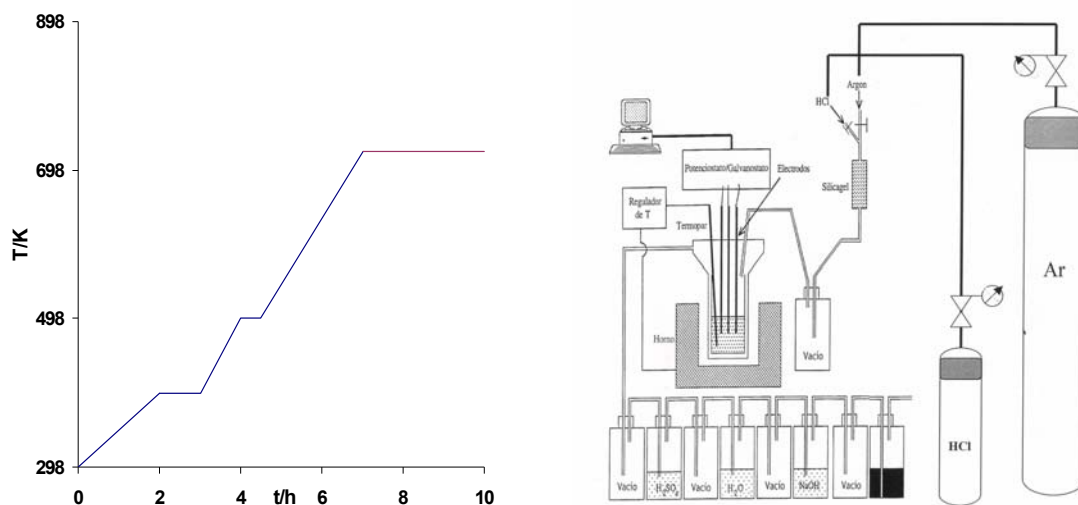


Figura 9.- (a) fusión en modo rampa. (b) Montaje completo

Tras la fusión se procede a la purificación del medio frente a los iones  $O^{2-}$ , realizando para ello el siguiente protocolo:

- 1.- Burbujeo de HCl durante 20 minutos.
- 2.- Burbujeo de Ar seco hasta eliminar el HCl disuelto.
- 3.- Se mantiene una atmósfera de Ar durante toda la experimentación (Air liquide:  $H_2O < 3$  ppm,  $O_2 < 2$  ppm).

Cada día antes de empezar la experimentación, se burbujea HCl durante 10 minutos para eliminar del medio los óxidos y oxocloruros que se hayan podido formar por la entrada de humedad en la celda.

### 3.7.-Propiedades Físico-Químicas del medio eutéctico LiCl-KCl

El diagrama de fases de las mezclas LiCl-KCl, representado en la Figura 10, ha sido estudiado por Aukrust [1]. En él se observa la existencia de un eutéctico a 627K que corresponde a una composición de 41,5% de KCl y 58,5% de LiCl, cuyas propiedades físico-químicas se resumen en la tabla I, obtenida utilizando la base de datos MOLTEN [2]

Figura .10 - Diagrama de fases LiCl-KCl

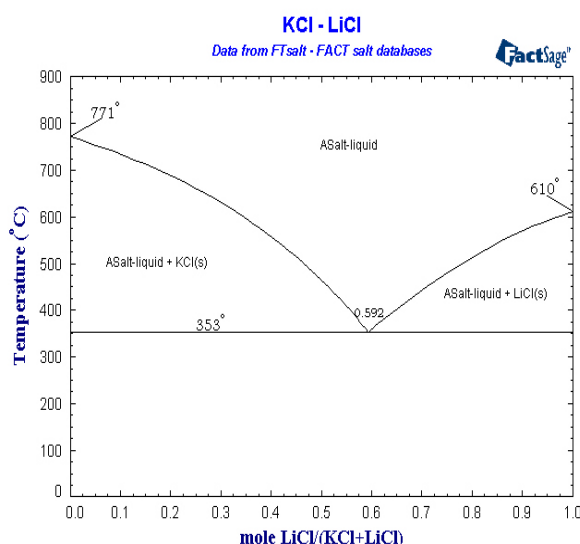


Tabla 1.- Propiedades fisicoquímicas de la mezcla eutéctica LiCl-KCl [2]

	Expresión	673 K	723 K	773 K
Temperatura de fusión/ °C	353			
Densidad/ $gcm^{-3}$	$2.0286-5.267 \times 10^{-4}$	1.674	<b>1,648</b>	1.621
Viscosidad/ $mN s m^{-2}$	$0.08703 \exp(20852.57/RT)$	3.615	<b>2,974</b>	2.232
Conductividad/ $\Omega^{-1} cm^{-1}$	$23.021 \exp(-16204.9/RT)$	1.272	<b>1,554</b>	1.850
Tensión superficial/ $mN m^{-1}$	$189.5657-0.0823478T$	134.1	<b>130.0</b>	125.9

### 3.8.-Cálculo de las actividades de LiCl y KCl

Las actividades de los cloruros de litio y potasio ( $a_{\text{LiCl}}$ ;  $a_{\text{KCl}}$ ) en la mezcla eutéctica, se han calculado utilizando las siguientes expresiones [3-5]:

$$\text{LiCl(KCl: 1: } N_{\text{Li}^+} = 0,584) \quad (1)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{Li}^+} = -670 \text{ cal} \quad (2)$$

$$\text{KCl(LiCl: 1: } N_{\text{K}^+} = 0,416) \quad (3)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{K}^+} = -1150 \text{ cal} \quad (4)$$

R es igual a  $1.99 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $\gamma$  es el coeficiente de actividad;  $N_{\text{K}^+}$  y  $N_{\text{Li}^+}$  representan las fracciones molares de LiCl y KCl en la mezcla eutéctica.

Teniendo en cuenta que  $\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}$ , en la Tabla II se recogen los valores de  $a_{\text{LiCl}}$ ;  $a_{\text{KCl}}$  a las temperaturas de trabajo (673-773 K).

Tabla 2. Valores de las actividades de LiCl y KCl, en el eutéctico LiCl-KCl.

T/K	$a_{\text{LiCl}}$	$a_{\text{KCl}}$
673	0.35	0.18
723	0.37	0.19
773	0.38	0.20
823	0.39	0.21

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] E. Aukrust, B. Björge, H. Flood and T. Førland, "*Activities in molten salt mixtures of potassium-lithium-halide mixtures: a preliminary report*". Ann. N.Y. Acad. Sci. **79** (1960) 830
- [2] NIST Standard Reference Database 27. "*NIST properties of molten salts database*", Versión 2.0. G.J Janz, (Copyrigh 1991-1992).
- [3] J. Lumsdem, "*Thermodynamics of molten salts mixtures*", Acad. Press. New York (1966).
- [4] F. Seón, "*Reactions d'échange de l'ion oxyde dans l'eutectique LiCl-KCl a 470°C application a la chloruration selective d'oxides metalliques en milieu chlorures fondus*", Tesis doctoral de estado de la Universidad de París VI, Francia (1981).

[5] R.M. Bermejo, *“Adquisición de datos básicos en cloruros fundidos de las tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, e Y) presentes en un combustible nuclear simulado (simfuel)”*, Tesis doctoral Universidad de Valladolid, (2003).



## **4.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**



#### 4.1.- Ventana electroquímica de la mezcla eutéctica LiCl-KCl sobre un electrodo inerte de wolframio.

La zona de electroactividad y la naturaleza de las reacciones que la limitan, puede determinarse a partir de un estudio termodinámico. La utilización de la base de datos HSC Chemistry 4.1 [1], nos permite calcular el potencial estándar de las especies susceptibles de oxidarse y reducirse, vía el cálculo de la entalpía libre de Gibbs de las reacciones entre cuerpos puros:



y la de la misma reacción pero con la composición de la mezcla eutéctica:



Teniendo en cuenta las actividades del LiCl y KCl, a través de la expresión:

$$\Delta E = \Delta E^* - \frac{2.3RT}{F} \log(a_{\text{MCl}}) \quad (3)$$

En el caso de la mezcla eutéctica, los iones Li(l) y K(l) son susceptibles de reducirse. El cálculo termodinámico (ver tabla 1) conduce por ejemplo a 723 K, a un potencial para la pareja Li(l)/Li de  $-3.679 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  (considerando p.e.  $a_{\text{LiCl}} = 0,37$  [2]), mientras que el de la pareja K(l)/K es de  $-3,909 \text{ V}$  vs  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  (con p.e.  $a_{\text{KCl}} = 0,19$  [2]). Esto indica que el límite inferior de la zona de electroactividad que ha de observarse sobre un electrodo inerte (ausencia de reacción química entre la especie reducida y el electrodo, no hay formación de aleaciones o compuestos intermetálicos) corresponderá a la reducción de los iones Li(l) a Li(0). Este límite representa la barrera de reducción del disolvente.

Por otra parte la oxidación del ión cloruro a cloro corresponde al límite anódico teórico de la zona de electroactividad, límite que es posible alcanzar en estos medios, siempre y cuando el material utilizado como electrodo no se oxide antes que el ión cloruro.

En la Figura 1 se recogen ejemplos de los voltamperogramas experimentales sobre un electrodo inerte de wolframio.

Tabla 2.- Valores termodinámicos de la ventana electroquímica accesible en el eutéctico LiCl-KCl a 673, 723 Y 773K.

<b>T</b>	<b>Reacción</b>	<b><math>\Delta E^*</math>(cuerpos puros)/V [1]</b>	<b><math>a_{LiCl} ; a_{KCl}</math></b>	<b><math>\Delta E</math> (mezcla eutéctica)/V</b>
<b>673</b>	$\frac{1}{2} Cl_2 (g) + Li (l) \leftrightarrow LiCl (s)$	3.660	$a_{LiCl} = 0.35$	3.721
<b>723</b>	$\frac{1}{2} Cl_2 (g) + Li (l) \leftrightarrow LiCl (s)$	3,617	$a_{LiCl} = 0.37$	3.679
<b>773</b>	$\frac{1}{2} Cl_2 (g) + Li (l) \leftrightarrow LiCl (s)$	3,575	$a_{LiCl} = 0.38$	3.639
<b>673</b>	$\frac{1}{2} Cl_2 (g) + K(l) \leftrightarrow KCl (s)$	3,856	$a_{KCl} = 0.18$	3.955
<b>723</b>	$\frac{1}{2} Cl_2 (g) + K(l) \leftrightarrow KCl (s)$	3,806	$a_{KCl} = 0.19$	3.909
<b>773</b>	$\frac{1}{2} Cl_2 (g) + K(l) \leftrightarrow KCl (s)$	3,756	$a_{KCl} = 0.20$	3.863

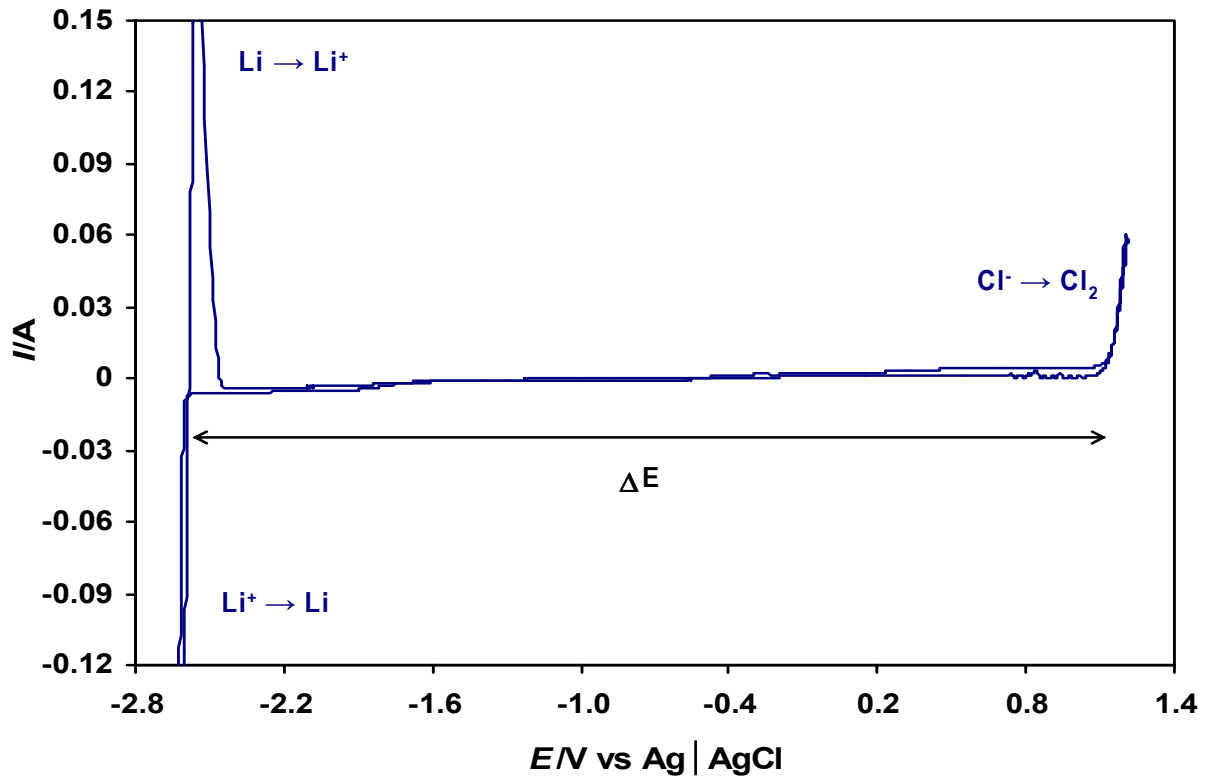


Fig. 1.- Determinación de la zona de electroactividad. Ejemplo de voltamperograma cíclico del eutéctico LiCl-KCl sobre un electrodo de W a 723 K.

El wolframio no forma aleaciones con los metales alcalinos y la zona de electroactividad, calculada experimentalmente por extrapolación de las barreras anódica y catódica a intensidad cero (Fig. 1), es muy parecida a la termodinámica,  $\Delta E = 3.68$  V a 723 K, si bien se puede observar una pequeña sobretensión anódica responsable de que el cloruro se oxide a un potencial ligeramente superior; junto a la oxidación de los iones  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$  se produce la oxidación del electrodo de wolframio. Este electrodo, será en principio, adecuado para el estudio de un gran número de especies, entre ellas Cd y Ho, ambos elementos objeto de este estudio.

## 4.2.- Estudio del comportamiento electroquímico de los iones Cd(II) en la mezcla eutéctica LiCl-KCl a varias temperaturas.

### 4.2.1.- Identificación de sistemas.

#### a) Resultados obtenidos por voltamperometría cíclica.

Tras la purificación del medio frente a los iones  $O^{2-}$ , se adicionó una cantidad conocida de  $CdCl_2$ , se burbujeó Ar para proceder a su disolución/solvatación, en la forma de  $CdCl_4^{2-}$  y se realizaron barridos de potencial en sentido catódico-anódico a diferentes potenciales de inversión, registrándose los correspondientes voltamperogramas como los que aparecen recogidos en la Figura 2, en la que pueden distinguirse claramente dos zonas: Zona I y Zona II:

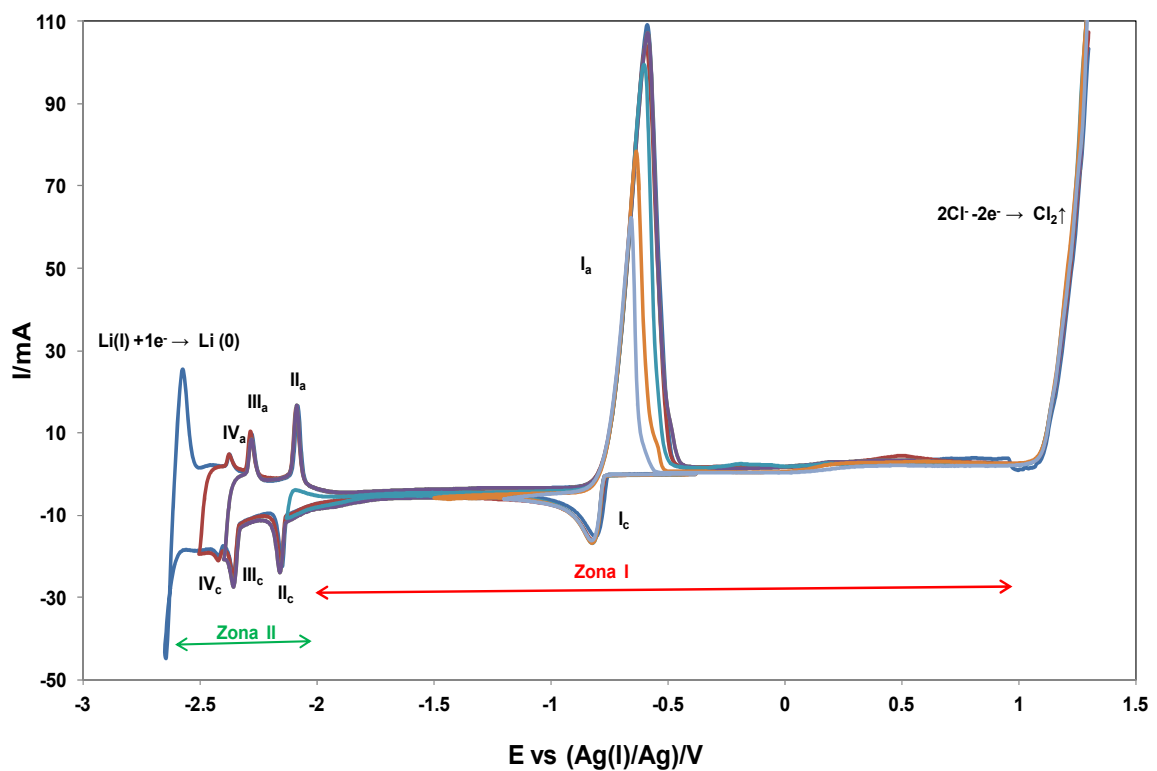


Fig. 2 - CVs obtenidos con una disolución de Cd(II) ( $C_0 = 7,83 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ) a varios potenciales de inversión a 673K,  $\nu = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ .

**Zona I.-** Situada a potenciales de inversión menos catódicos que -2.0V. Se observa un único sistema I<sub>c</sub>/I<sub>a</sub>, con la forma característica de formación de una nueva fase que permanece adherida sobre el electrodo, probablemente Cd(liq):

- (i) pico catódico con una caída brusca de la corriente y evolución paulatina de la misma una vez sobrepasado el potencial de pico.

- (ii) pico anódico con un aumento paulatino de la corriente y tras alcanzar su valor máximo, una disminución brusca de la misma.
- (iii) la ratio  $I_{p_a}/I_{p_c} \gg 1$ .

**Zona II.-** Situada entre -2.0 V y la barrera del litio. Presenta 2 sistemas bien definidos denominados II<sub>a</sub>/II<sub>c</sub>, III<sub>a</sub>/III<sub>c</sub>, cuyos potenciales de pico catódico aparecen a aproximadamente -2.1V y -2.3V, y un 3<sup>er</sup> sistema, IV<sub>a</sub>/IV<sub>c</sub>, de menor intensidad a aproximadamente -2.4V. La forma de estos sistemas, señales catódicas y anódicas afiladas, es el esperado con la formación/disolución de aleaciones y compuestos intermetálicos presumiblemente Li-Cd.

**b) Resultados obtenidos por cronopotenciometría.**

Idénticos resultados se obtuvieron por cronopotenciometría. En el cronopotenciograma de la Figura 4 (curva roja) se observan varias mesetas de potencial, correspondientes a los sistemas I<sub>c</sub>, II<sub>c</sub>, III<sub>c</sub>, IV<sub>c</sub> y electrodeposición de Li.

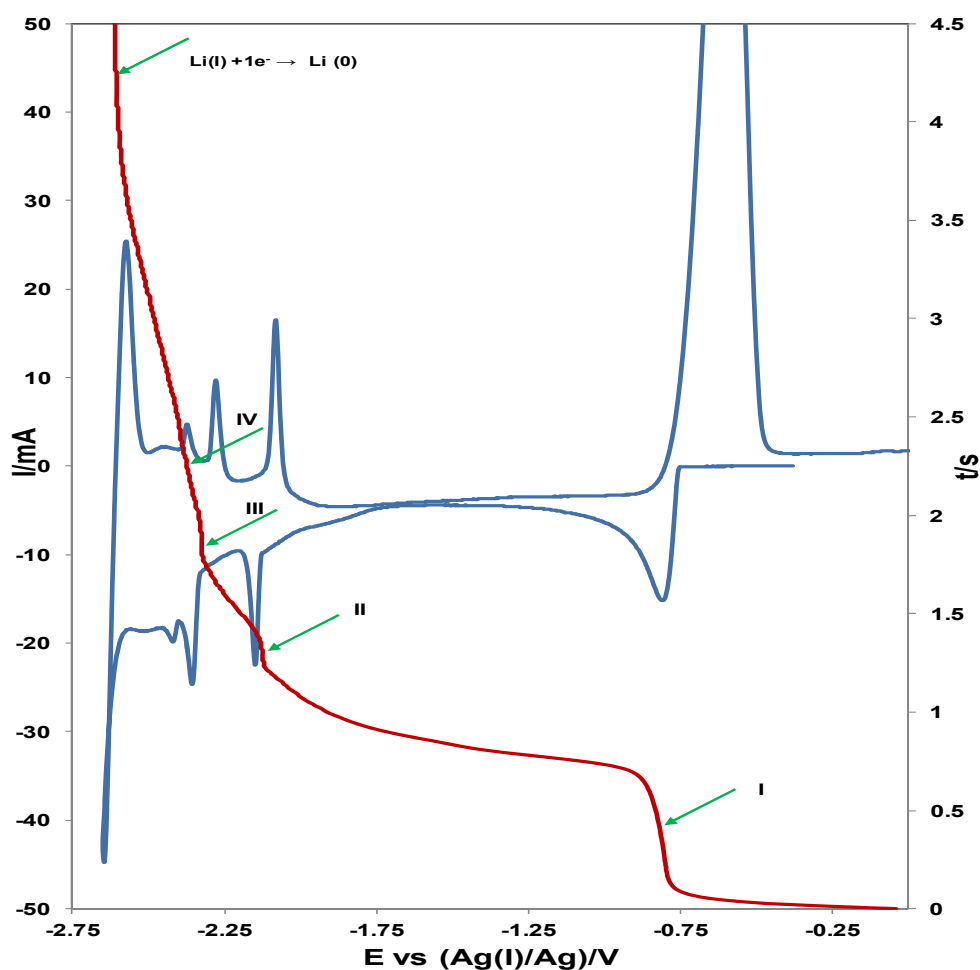


Figura. 4– Voltamperograma y cronopotenciograma registrados sobre W a 673 K con una disolución de Cd(II) ( $C_0 = 7,83 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ). CV: velocidad de barrido  $0.2 \text{ V s}^{-1}$ ; CP  $I_{impuesta} = -20 \text{ mA}$ .

Los valores del potencial a los que se producen las respectivas mesetas coincidentes con los potenciales de pico de reducción de los voltamperogramas (curva en azul).

**c) Resultados obtenidos por convolución o semi-integración de los voltamperogramas en la Zona I.**

Se llevó a cabo la convolución o semi integración de los voltamperogramas obtenidos sobre W en la zona I a diferentes velocidades de barrido, utilizando el siguiente algoritmo [3, 4]:

$$m(t) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{-\frac{1}{2}} \int_0^t i(u)(t-u)^{-\frac{1}{2}} du \quad (4)$$

La técnica de semi-integración nos permite transformar los voltamperogramas experimentales en “neopolarogramas” independientes de la velocidad de barrido.

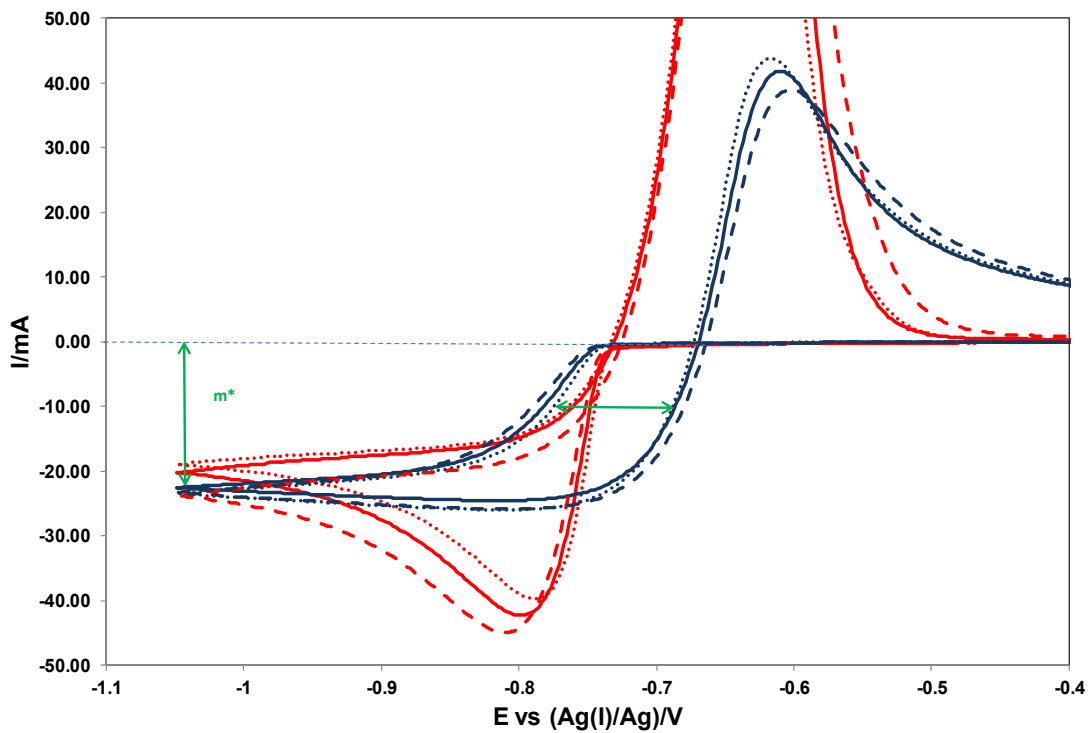


Fig.5- CV (rojo) y su correspondientes neopolarogramas ( azul) registrados a 723K y a varias velocidades de barrido: 0.4, 0.5 y 0.6 V s<sup>-1</sup> (C<sub>0</sub>=7,7 x 10<sup>-5</sup> mol cm<sup>-3</sup>).

El valor límite de la curva convolucionada o neopolarograma, m\*, viene dado por la expresión (5), independientemente de que el sistema electroquímico objeto de estudio sea reversible, cuasi-reversible o irreversible [3,4].

$$m^* = n \cdot F \cdot S \cdot C_0 \cdot D^{1/2} \quad (5)$$

Donde *n* el número de electrones intercambiados, *F* la constante de Faraday, *S* la superficie activa, *C<sub>0</sub>*, la concentración y *D* el coeficiente de difusión de la especie electro-activa.



En la Figura 5, se recogen ejemplos de voltamperogramas y curvas convolucionadas a distintas velocidades de barrido de potencial.

Las principales observaciones son las siguientes:

- (i) Todos los neopolarogramas presentan una misma corriente límite,  $m^*$ , independientemente de la velocidad de barrido con la que fueron obtenidos.
- (ii) Se observa que los neopolarogramas catódicos y los obtenidos al invertir el sentido del barrido de potencial no se superponen, sino que existe una separación importante entre los mismos, lo que puede atribuirse a: i) una cuasi-reversibilidad del sistema electroquímico, ii) la existencia de fenómenos de nucleación y crecimiento cristalino, iii) a ambos fenómenos.
- (iii) En la parte del neopolarograma correspondiente a potenciales anódicos, se obtienen intensidades de convolución positivas, teniendo lugar la aparición de un pico, lo que es característico de la formación de una especie que permanece adherida sobre el electrodo.

### ***c) Resultados obtenidos por voltamperometría de onda cuadrada en la zona I.***

Esta técnica, descrita de forma extensa en la bibliografía [5], consiste en imponer dos impulsos cuadrados de la misma amplitud y duración, pero de signo opuesto, a una variación del potencial en forma de rampa. La corriente diferencial resultante se calcula restando las dos corrientes sucesivas medidas al final de cada impulso, esto permite eliminar las corrientes capacitiva y residual por lo que se aumenta la sensibilidad de la técnica.

En el caso de sistemas reversibles, se obtienen curvas I-E en forma de campana y simétricas con respecto al potencial de onda media, donde la altura del pico es proporcional a la concentración de la especie electroactiva presente en disolución. La anchura de pico medio,  $W_{1/2}$  (anchura de la curva a la mitad del valor máximo de la intensidad), está relacionada con el número de electrones intercambiados en el proceso, y con la temperatura de trabajo según la expresión [5]:

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \quad (6)$$

Siendo  $R$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) la constante de los gases ideales,  $T$  (K) la temperatura absoluta,  $F$  ( $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) el número de Faraday y  $n$  el número de electrones intercambiados.

Esta ecuación se emplea con sistemas reversibles, sin embargo, es posible su uso con sistemas cuasi-reversibles dentro del rango de frecuencias en que la raíz de esta sea una función lineal de la intensidad.

En la Figura 6 se recoge un ejemplo de voltamperograma de onda cuadrada obtenido con una disolución de  $\text{CdCl}_4^{2-}$ , en el rango de potencial catódico correspondiente a la zona I. El pico observado no es completamente simétrico; un fenómeno documentado previamente para la reducción de U(III) [6], Nd(III) [7], Tb(III) [8] en sus correspondientes metales, y que ha sido atribuido al efecto de la nucleación. La perturbación de la señal debida al efecto de la nucleación puede ser resuelta si solamente se calcula la parte decreciente del pico en las medidas de la anchura de pico medio [6-8]. Usando esta metodología, el resultado obtenido para n fue de  $n=1.8\pm 0.1$  electrones.

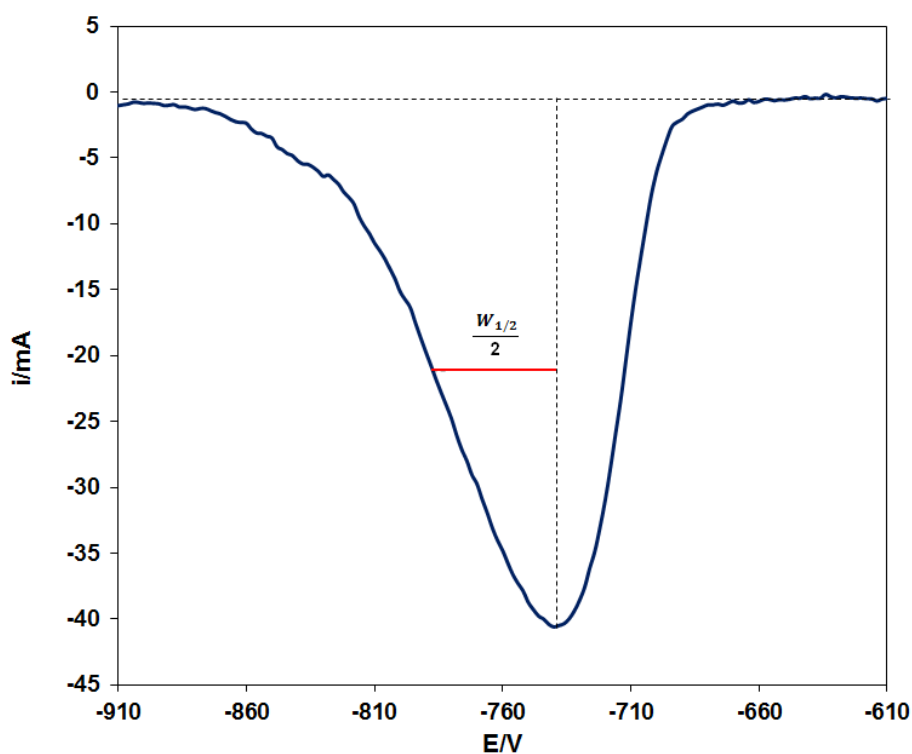


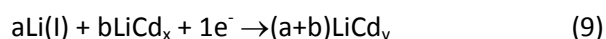
Figura 6.- SWV a 75 Hz,  $\text{CdCl}_4^{2-p}$  ( $1.29 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ ) a 673K.

A la vista de los resultados obtenidos en este apartado podemos concluir que:

1. El sistema  $I_c/I_a$  que aparece en la zona I, se debe a la reducción de Cd(II), como  $\text{CdCl}_4^{2-}$ , para dar Cd(0), líquido a las temperaturas de trabajo que permanece adherido sobre W, según la siguiente reacción:



2. Teniendo en cuenta el diagrama de fases de los compuestos Li-Cd [9], los sistemas II<sub>c</sub>/II<sub>a</sub> y III<sub>c</sub>/III<sub>a</sub> de la zona II, podríamos atribuirlos a la electrodeposición de Li(l) sobre Cd(liq) previamente depositado en la Zona I, mediante un fenómeno conocido como “under potential deposition” (UPD), teniendo lugar la formación de varios compuestos intermetálicos LiCd<sub>x</sub>.



3. El desplazamiento de los potenciales hacia valores menos catódicos se debe a una disminución de la actividad del Li según:

$$E = E_{\text{Li(l)/Li}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{LiCl}}}{a_{\text{Li(LiCd}_x)}} \quad (9)$$

4. Las señales de menor intensidad IV<sub>c</sub>/IV<sub>a</sub> podrían deberse a la incorporación de K por un mecanismo similar.
5. La separación entre los potenciales de pico de las señales disminuye al aumentar la temperatura.

#### 4.2.2.- Sistema CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cd(liq).

En este trabajo nos centraremos en el estudio del sistema Cd(II)/Cd(0).

##### 4.2.2.1.- Test de reversibilidad.

Con objeto de recabar información sobre el mecanismo electrodo, se registraron diversos voltamperogramas cíclicos del sistema I<sub>c</sub>/I<sub>a</sub> a diferentes velocidades de barrido (Figura 7), y se estudió:

1. La evolución de los potenciales de pico catódico y anódico con la velocidad de barrido de potencial (Figura 8).
2. La evolución de las intensidades de los picos anódico y catódico (Figura 9) con la velocidad de barrido de potencial.

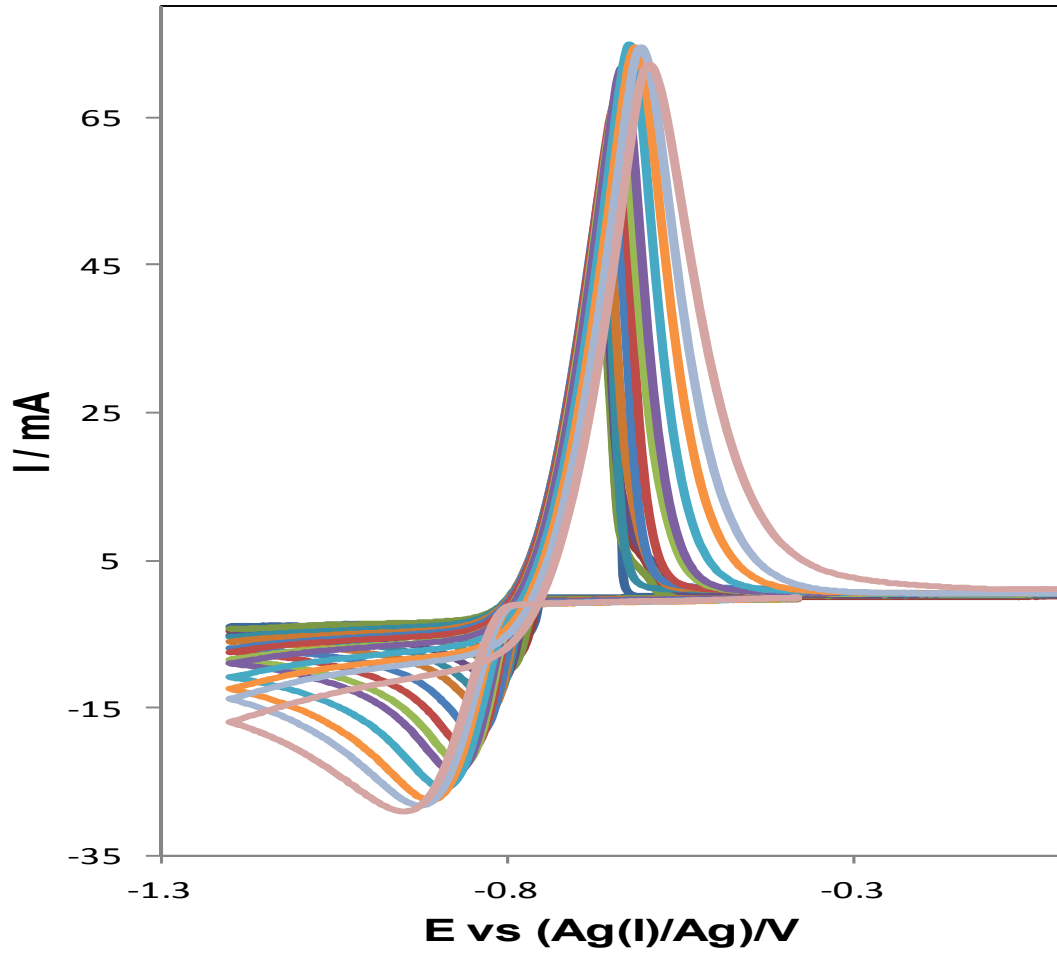


Fig. 7 - Voltamperogramas cíclicos de Cd (II) a velocidades de barrido variables obtenidos sobre un electrodo de W en el eutéctico LiCl-KCl a 673K. ( $C_0 = 7,83 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ).

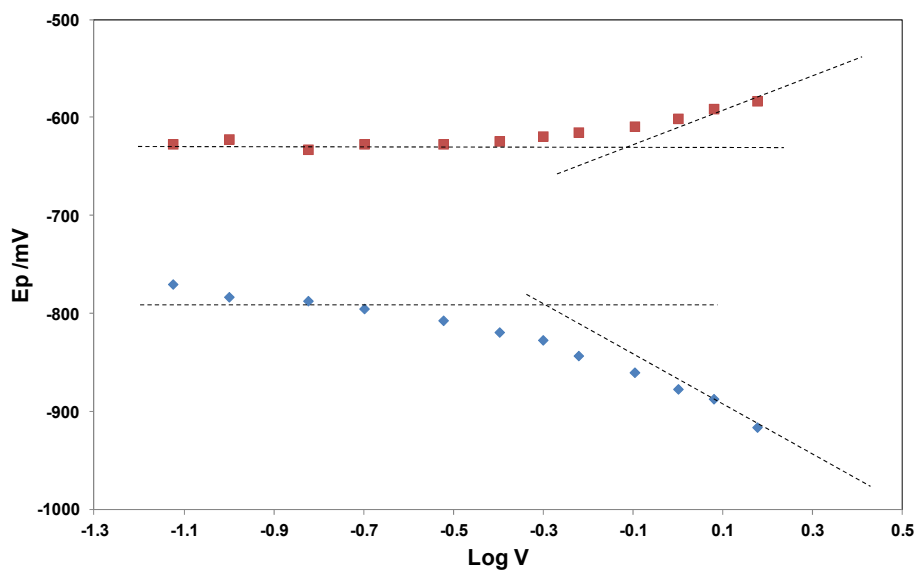


Fig.8- Variación de  $E_{pc}$  (azul) y  $E_{pa}$  (rojo) con el  $\log v$  a  $T = 773\text{K}$  ( $C_0 = 7.58 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ).

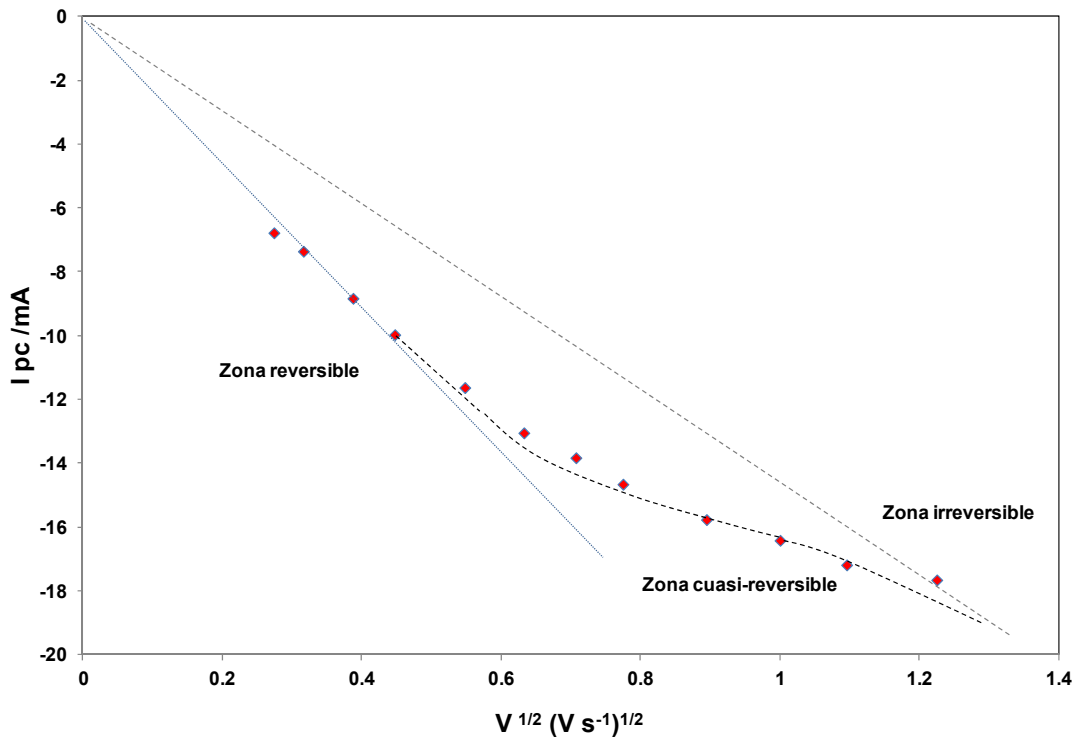


Fig.9 - Variación de  $I_{pc}$  con  $V^{1/2}$  a 773K ( $C_0 = 7.58 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ )

Los fenómenos más remarcables se resumen a continuación:

- I. Los potenciales de pico catódico y anódico se mantienen prácticamente constantes a velocidades de barrido inferiores a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , evolucionando hacia valores más catódicos y anódicos respectivamente, al aumentar la velocidad (Figuras 4-5) indicando un cambio en la reversibilidad del sistema, que pasa de reversible a cuasi-reversible.
- II. La relación  $I_{pa}/I_{pc} \gg 1$  a todas las velocidades de barrido y a todas las temperaturas de trabajo estudiadas (Figura 4).
- III. Ambas corrientes, catódica y anódica varían con la velocidad de barrido (Fig 4).
- IV. La evolución de la intensidad de pico catódico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido no presenta un comportamiento constante, siendo posible identificar dos tramos lineales ambos con ordenada en el origen cero, con una zona de transición entre ellos (Figura 6), lo que indica un cambio de reversibilidad del sistema en función de las condiciones experimentales.

#### 4.2.2.2.- Nucleación y crecimiento cristalino de Cd sobre wolframio en el eutéctico LiCl-KCl.

El proceso de electrodeposición de Cd sobre wolframio parece estar gobernado por fenómenos de nucleación y crecimiento cristalino como se observa en el voltamperograma de la Figura 10. La electrodeposición de cadmio no comienza hasta que no se alcanza un potencial más catódico que el  $E_{rev.}$  por lo que se produce un cruce entre los barridos anódico y catódico. La razón de este comportamiento es que la formación de núcleos estables de Cd sobre un sustrato diferente requiere un potencial más negativo que el de reducción de iones Cd(II) sobre una superficie recubierta de Cd.

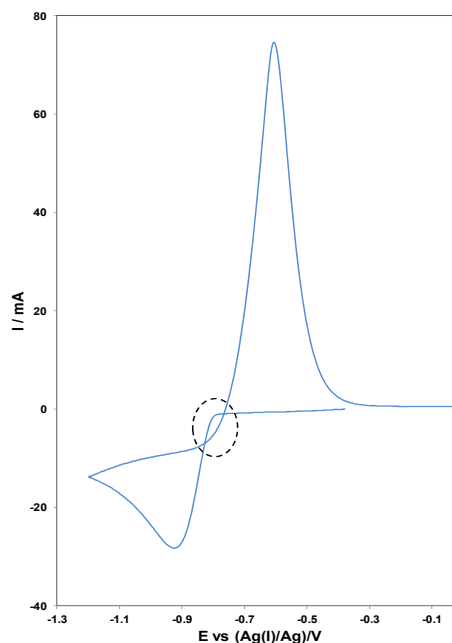


Fig.10.- CV a 673K ( $C_0 = 7,83 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  
 $v = 1,2 \text{ V s}^{-1}$ )

La Cronoamperometría fue la técnica utilizada para el estudio del proceso nucleación y crecimiento cristalino de cadmio sobre un electrodo de W. Los experimentos se realizaron con una disolución de Cd(II), a la cual se aplicaron diferentes pulsos de potencial, desde un potencial inicial en el que no hay deposición de Cd sobre el electrodo, a un potencial suficientemente negativo que induce la nucleación. Después de cada medida el metal depositado fue eliminado mediante polarización anódica del electrodo de trabajo.

En la Figura 11 se muestran ejemplos de curvas intensidad-tiempo. La forma de las mismas pone de manifiesto que la nucleación y el crecimiento de Cd juega un papel importante en el proceso de electrodeposición.

Dichas curvas presentan tres zonas perfectamente definidas:

**Zona I:** Corresponde a la formación de la doble capa en la interfase electrodo-disolución y tras ella a la aparición de los primeros núcleos de Cd (0).

**Zona II:** Es una zona de crecimiento de la corriente, lo que implica un aumento de la superficie activa del electrodo, provocada por el crecimiento de los núcleos. Esta zona presenta un punto singular, de coordenadas  $t_m$  e  $i_m$ , (zona del pico). En aquellos casos en los cuáles no hay

formación de núcleos, o la cinética de formación es muy rápida, los cronoamperogramas no presentan esta zona.

**Zona III:** La corriente decae de manera proporcional a  $t^{-1/2}$ , el proceso de reducción está limitado por la difusión lineal semi-infinita de los iones hacia el cátodo de acuerdo con la ley de Cottrell.

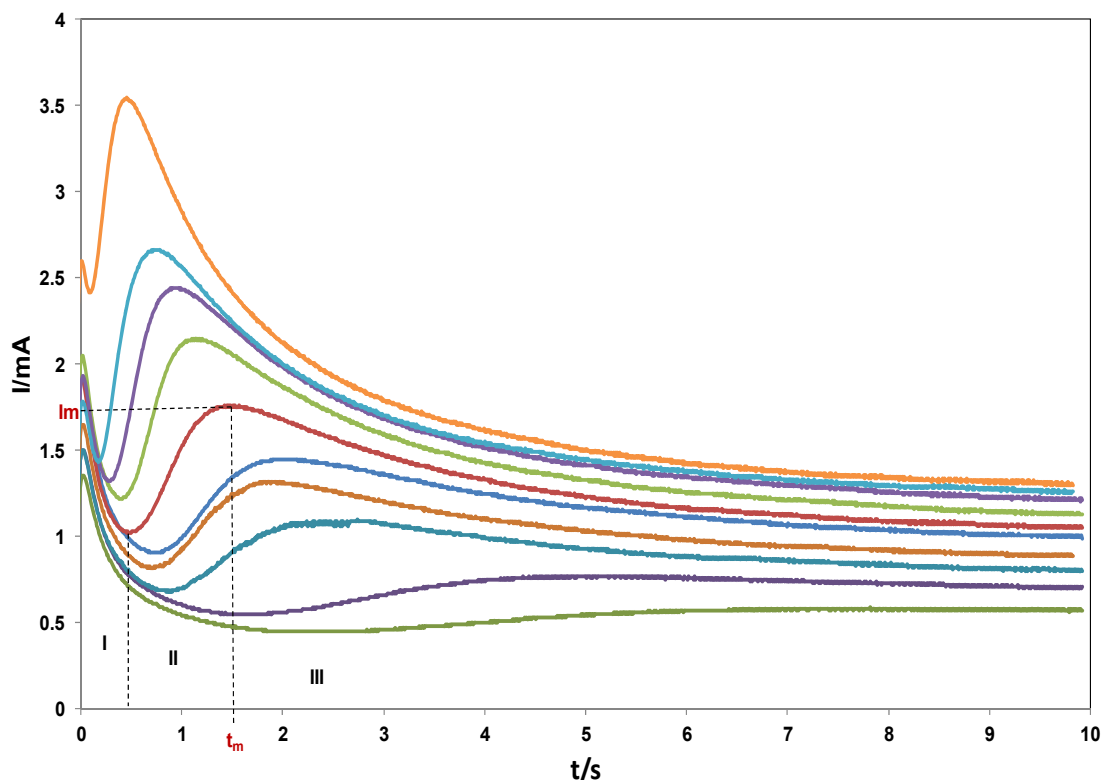


Fig.11 - Curvas I-t obtenidas a 673K con una disolución de Cd (II) ( $C_0 = 7,83 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ) a varios potenciales sobre un electrodo de W

Con objeto de extraer de los cronoamperogramas la información encerrada, se compararon las curvas adimensionales, generadas a partir de las experimentales intensidad-tiempo, con los modelos teóricos derivados por Scharifker y Hills [10].

Los modelos utilizan las coordenadas de los picos cronoamperométricos distinguiendo entre dos modelos límite de nucleación: instantánea y progresiva, que son representados por las ecuaciones (10) y (11) respectivamente:

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.9542 \frac{[1 - \exp(-1.2564(t/t_m))]^2}{(t/t_m)} \quad (10)$$

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.2254 \frac{[1 - \exp(-2.3367(t/t_m)^2)]^2}{(t/t_m)} \quad (11)$$

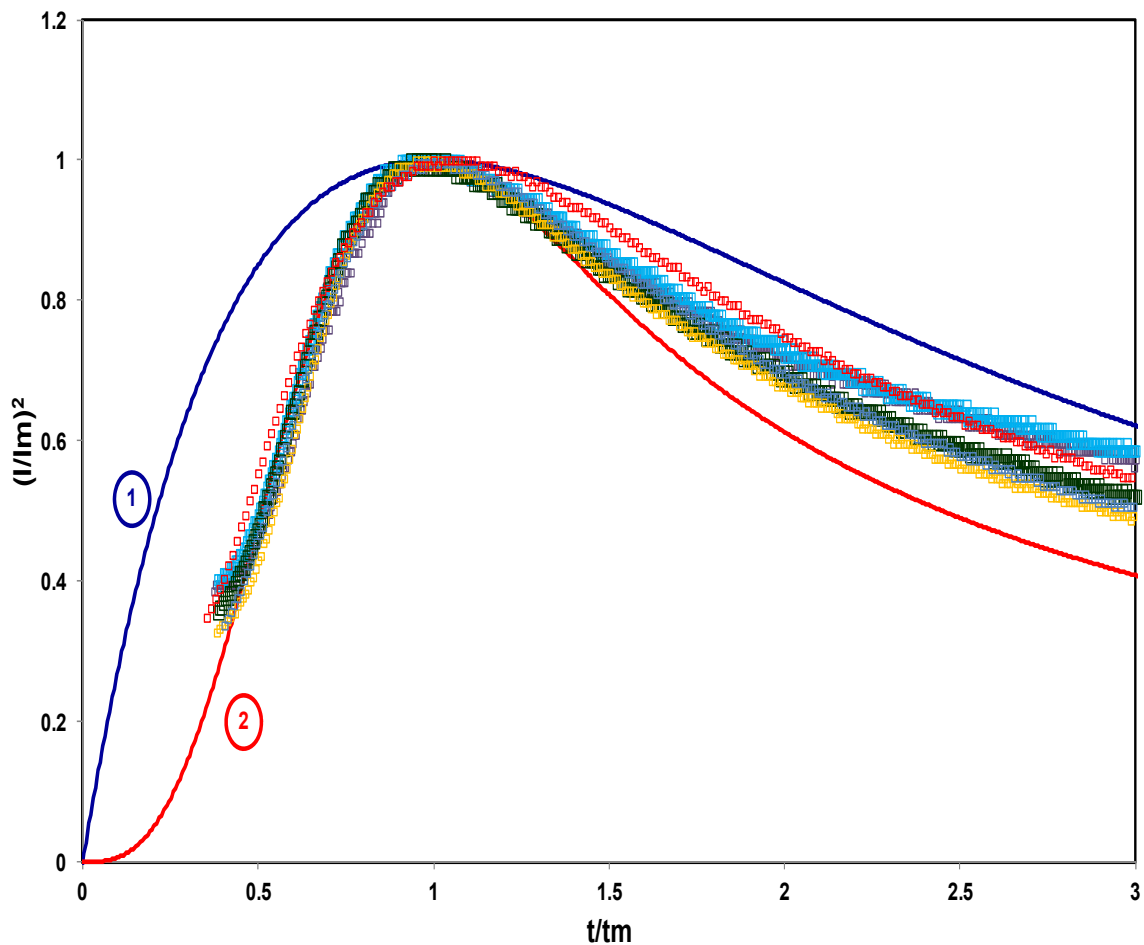


Fig.12 – Modelos teóricos de nucleación: (1) instantánea y (2) progresiva, y curvas adimensionales experimentales.  $T=673\text{K}$ ;  $C_0=1.31 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $E_{\text{aplicado}}$  entre  $-0.788$  y  $0.802\text{V}$  vs  $\text{Ag(I)/Ag}$ .

La nucleación Instantánea hace referencia a un lento crecimiento de los núcleos de  $\text{Cd}(0)$ , en un número limitado de sitios activos, todos ellos activados a la vez, al principio de la electrolisis. La nucleación progresiva por el contrario, hace referencia corresponde a un crecimiento rápido de los núcleos de  $\text{Cd}(0)$  en muchos sitios activos activados a lo largo de la electrolisis.

En la Figura 12 se han representado los dos modelos derivados por Scharifker y Hills [10] (nucleación instantánea (curva 1) y progresiva (curva 2)), así como las curvas adimensionales experimentales, en dicha figura se observa que independientemente del potencial aplicado, los estados iniciales correspondientes a la electrodeposición de  $\text{Cd}$  sobre  $\text{W}$ , pueden explicarse en términos de un modelo que implica nucleación progresiva con crecimiento tridimensional de los núcleos.

Los resultados obtenidos a  $723\text{K}$  y  $773\text{K}$  se ajustaron al mismo modelo de nucleación.



#### 4.2.2.3.- Determinación del coeficiente de difusión de los iones $\text{CdCl}_4^{2-}$ . Verificación de la ley de Arrhenius.

El coeficiente de difusión de la especie  $\text{CdCl}_4^{2-}$ , se determinó mediante distintas técnicas electroquímicas utilizando las ecuaciones adecuadas.

##### ➡ *Voltamperometría cíclica.*

Para el cálculo del coeficiente de difusión mediante voltamperometría cíclica utilizamos la ecuación de Berzins-Delahay [11]. Dicha ecuación es específica para sistemas reversibles controlados por difusión y con formación de una nueva fase, pero se puede utilizar en el caso de sistemas cuasi-reversibles (como el nuestro), siempre y cuando trabajemos a velocidades de barrido inferiores a 200 mVs<sup>-1</sup>.

$$I_p = 0.061(nF)^{3/2}C_V^{1/2}(RT)^{-1/2}D^{1/2}S \quad (12)$$

Siendo n el número de electrones intercambiados en el proceso, F la constante de Faraday, C la concentración de Cd(II) en la mezcla eutéctica, T la temperatura de trabajo, R la constante de los gases y D el coeficiente de difusión.

De tal forma que representando la intensidad de pico  $I_p$  frente a  $v^{1/2}$  se obtiene una línea recta, y a partir del valor de la pendiente puede obtenerse el valor del coeficiente de difusión aplicando directamente la ecuación (12), si se conocen el resto de los parámetros.

En la determinación de coeficientes de difusión de especies electroactivas es muy difícil definir exactamente el área activa del electrodo de trabajo en la sal fundida, principalmente debido al efecto menisco provocado por los ángulos de mojado entre el electrodo y la sal fundida. No obstante es posible cancelar este efecto registrando los voltamperogramas a diferentes alturas de inmersión del electrodo de trabajo para una velocidad de barrido fija y una temperatura constante. La ecuación de Berzins-Delahay queda modificada del siguiente modo:

$$I_p = 0.061(nF)^{3/2}C_V^{1/2}(RT)^{-1/2}D^{1/2}(S_0 + \Delta S) \quad (13)$$

con  $\Delta S = 2 \pi r \Delta h$ , y r el radio del electrodo de trabajo.

En la Figura 13 hemos representado ejemplos de los voltamperogramas obtenidos a 75 mV s<sup>-1</sup> al modificar la altura de inmersión del electrodo de trabajo, y su correspondiente análisis de acuerdo a la ecuación (13).

El coeficiente de difusión se calculó a partir de la pendiente de la recta obtenida de la variación de  $I_p$  vs ( $\Delta S$ ). Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1.

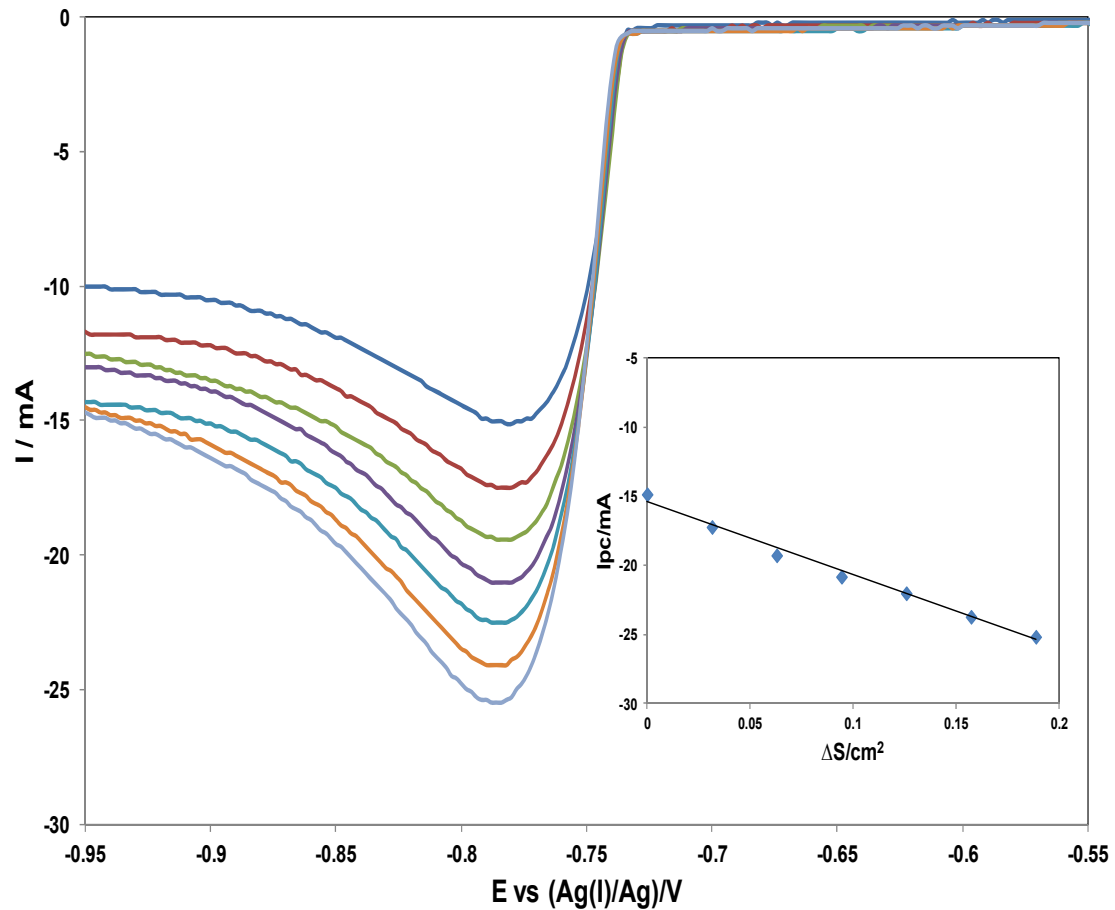


Fig.13 - CVs sobre W variando la altura de inmersión. ( $T = 773K$   $C_0 = 7.58 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $v = 0.075 \text{ Vs}^{-1}$ )

### ➡ **Análisis por convolución.**

La convolución de los voltamperogramas, utilizando el algoritmo (4) [3-5], permite el cálculo del coeficiente de difusión a través de la siguiente expresión [3-5]:

$$m^* = nFC_0D^{1/2} \quad (14)$$

Ecuación aplicable independientemente de la reversibilidad o no del sistema electroquímico, en la cual  $m^*$  es el valor máximo de la semi-integral, y es un valor independiente de la velocidad de barrido a la que se obtuvieron los voltamperogramas.

Con objeto de minimizar el error a la hora de definir la superficie activa del electrodo de trabajo, el análisis se realizó a diferentes alturas de inmersión del electrodo, utilizando la ecuación (15) [12].

$$m^* = nFC_0D^{1/2}(S_0 + \Delta S) \quad (15)$$

En la Figura 14 (a) hemos representado, a modo de ejemplo, los neopolarogramas registrados con una disolución de Cd(II)  $C_0 = 7,7 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ , a 723 K y  $v = 600 \text{ mV s}^{-1}$  a diferentes alturas de inmersión del electrodo y en la Figura 14 (b) el correspondiente análisis de los mismos utilizando la ecuación 15.

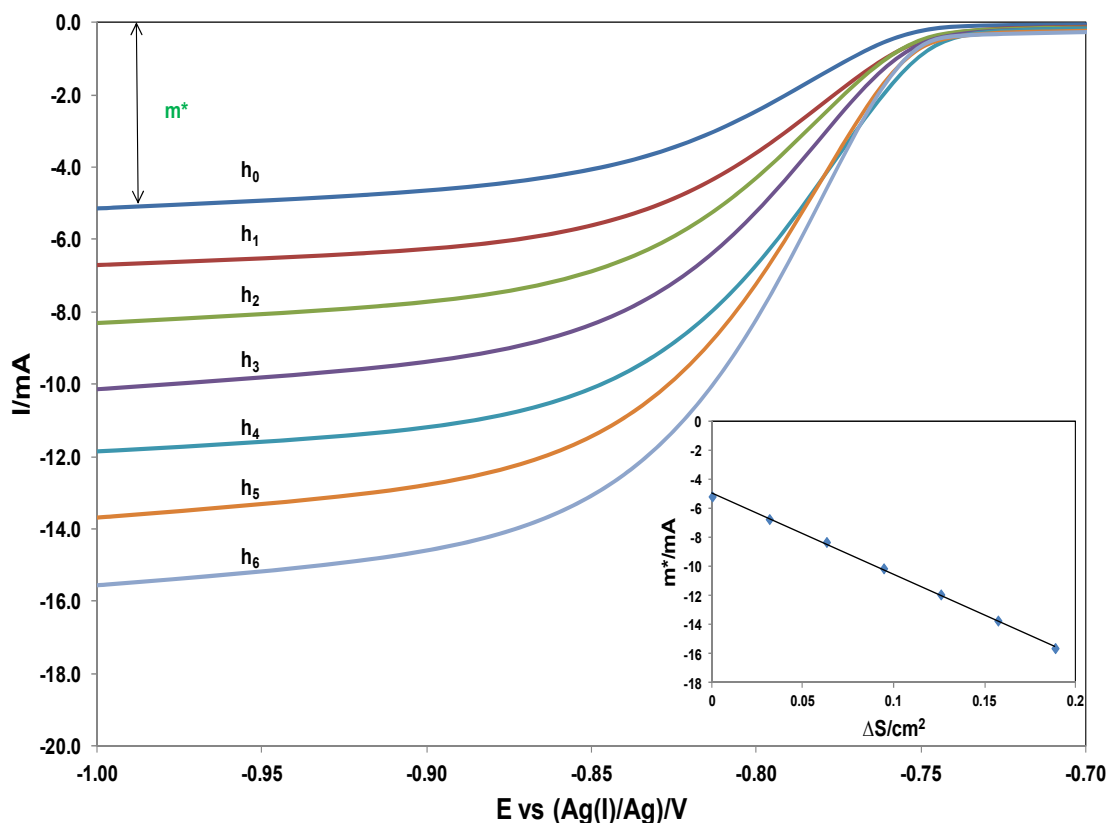


Fig.14 - Neopolarogramas de Cd (II) registrados sobre W a diferentes alturas de inmersión ( $T = 723K$   $v = 0,6 \text{ V s}^{-1}$  y  $C_0 = 7,7 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ).

Los valores del coeficiente de difusión obtenidos, siguiendo esta metodología aparecen reflejados en la Tabla 1.

### ➡ Cronopotenciometría.

La Técnica Cronopotenciométrica consiste en aplicar al electrodo de trabajo una corriente y registrar la variación del potencial adoptado por el electrodo con el tiempo, obteniéndose cronopotenciogramas como el recogido en la Figura 15. Dichos cronopotenciogramas presentan un hábito similar a las curvas de valoración clásicas, y que describimos a continuación, siendo en esta técnica los electrones los que actúan como reactivo.

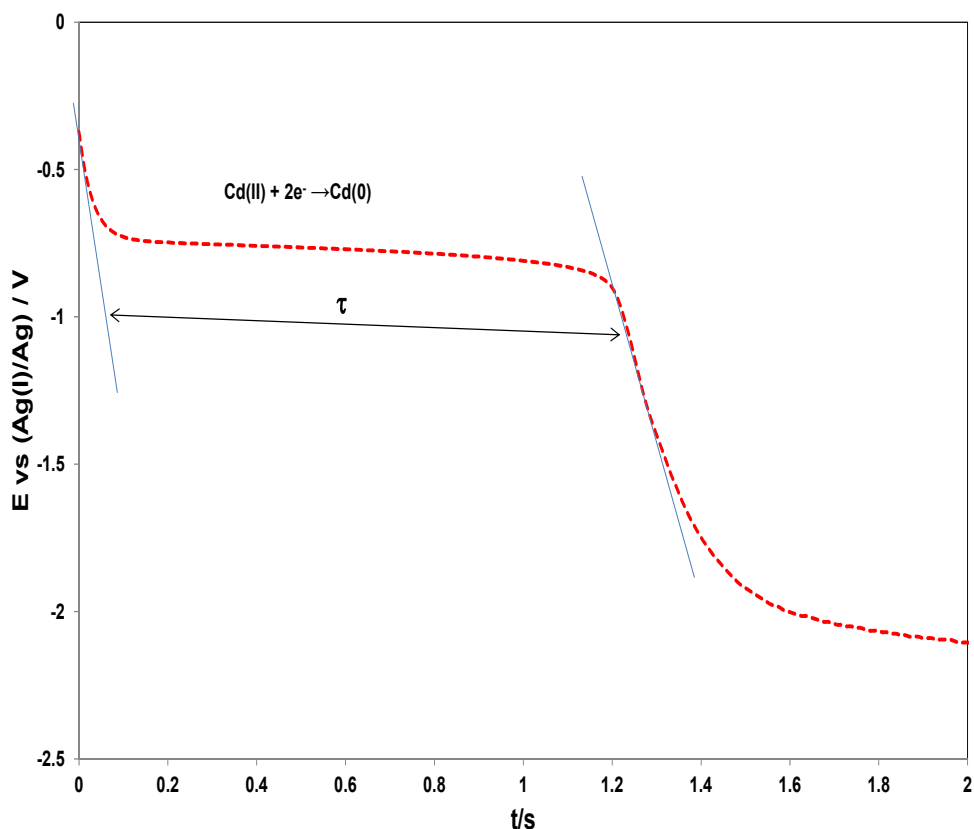


Figura 15. Ejemplo de cronopotenciograma obtenido a 723K

Podemos distinguir varias zonas:

**Zona I.-** Se obtiene en los primeros ms y corresponde a la formación de la doble capa, en la que se observa una disminución del potencial.

**Zona II.-** Se obtiene tras la formación de la doble capa, se trata de una meseta de potencial que corresponde al intercambio  $\text{Cd(II)}/\text{Cd(0)}$ . A medida que aumenta el tiempo, el potencial va disminuyendo a la vez que la concentración de  $\text{Cd(II)}$  en la interfase electrodo-disolución va desapareciendo hasta hacerse cero, por lo que una segunda reacción electroquímica debe tener lugar para que se consuman los electrones en la interfase, registrándose un salto brusco de potencial.

**Zona III.-** Corresponde a una 2ª reacción electroquímica en la interfase electrodo-disolución, en este caso la electrodeposición de  $\text{Li(I)}$  sobre un electrodo de  $\text{W}$  recubierto con una película de  $\text{Cd}$ .

El parámetro más interesante de un cronopotenciograma, es el denominado tiempo de transición,  $\tau$ , aquel al cual se produce la caída a cero de la concentración de la especie electroactiva en la interfase.

La solución matemática a los cronopotenciogramas fue elucidada por primera vez por H.J.S. Sand [13], y constituye la denominada ecuación de Sand [3-5] que nos permite el cálculo del coeficiente de difusión.

$$I\tau^{1/2} = \frac{nFC_0D^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \quad (22)$$

Al igual que con las otras técnicas, para minimizar el error de la medida de la superficie activa del electrodo, el análisis de las curvas se realizó a diferentes alturas de inmersión del electrodo (ver Figura 16), por lo que la ecuación de Sand queda modificada como sigue [12]:

$$I\tau^{1/2} = \frac{nFC_0D^{1/2}\pi^{1/2}}{2} (S + \Delta S) \quad (23)$$

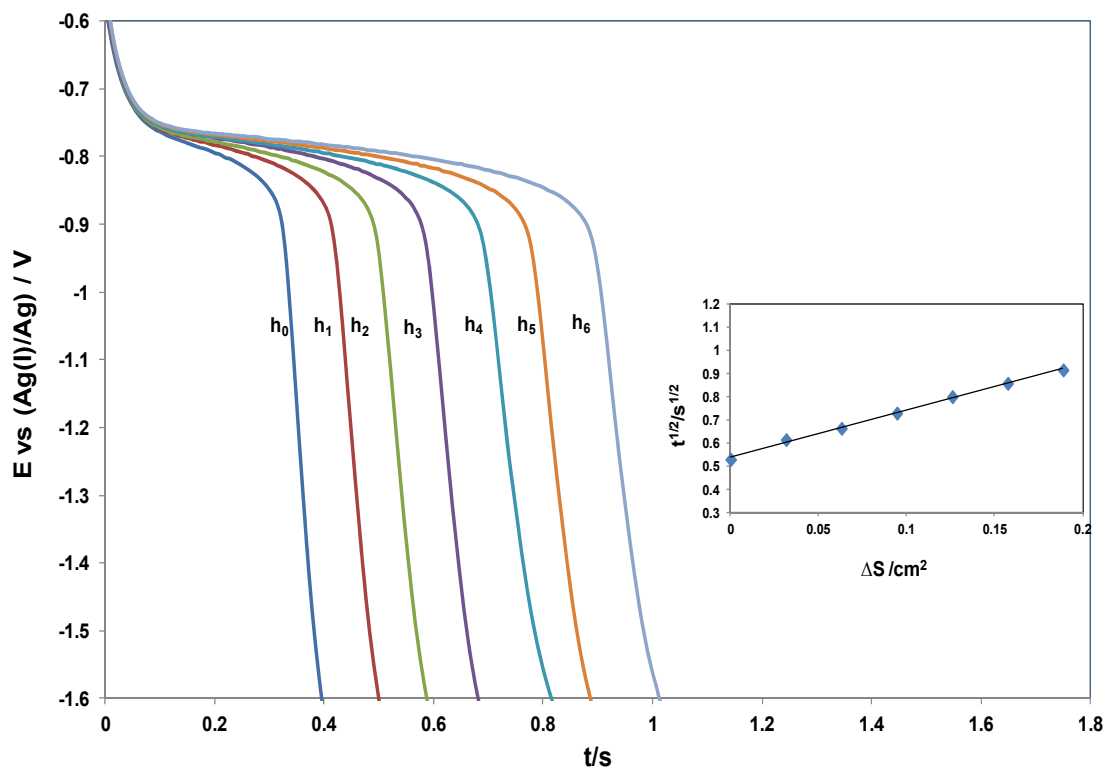


Fig.16- Cronopotenciograma de Cd (II) realizado sobre electrodo de W variando la altura de inmersión al aplicar una intensidad de -28 mA a 773K ( $C_0 = 7.58 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ )

En la Figura 16 puede apreciarse que el tiempo de transición  $\tau$  aumenta al aumentar la superficie del electrodo de trabajo.

Los resultados del coeficiente de difusión a diferentes temperaturas se recogen en la Tabla 2.

Con objeto de determinar si existen diferencias significativas entre los valores obtenidos por distintas técnicas, y si hay una variación con la temperatura, se llevó a cabo un análisis de varianza de dos vías ANOVA. La hipótesis nula es la no existencia de diferencias significativas

entre los datos. Con respecto al efecto de la temperatura, el estadístico  $F_{\text{calculado}}$  (30.30) resultó ser mayor que el valor crítico  $F_{\text{crítico}}$  (4.75), por lo que la hipótesis nula debe descartarse, mientras que para el efecto de las técnicas de adquisición, el  $F_{\text{calculado}}$  (3.16) resultó ser menor que el  $F_{\text{crítico}}$  (5.14), por lo que la hipótesis nula debe mantenerse, y podemos concluir que con un 95% de intervalo de confianza: i) los tres métodos utilizados para el cálculo del coeficiente de difusión conducen al mismo valor, y ii) El coeficiente de difusión de  $\text{CdCl}_4^{2-}$  cambia con la temperatura, siguiendo la ley de Arrhenius (Figura 17).

Tabla 2 – Valores del coeficiente de difusión de la especie  $\text{CdCl}_4^{2-}$  obtenidos a diferentes temperatura y con varias técnicas electroanalíticas.

$D_{\text{Cd(II)}}/10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$			
T/K	Voltamperometría cíclica	Análisis convolucional.	Cronopotenciometría
673	$0.8 \pm 0.1$	$1.1 \pm 0.1$	$1.1 \pm 0.2$
723	$1.6 \pm 0.4$	$1.4 \pm 0.1$	$1.6 \pm 0.2$
773	$1.6 \pm 0.1$	$1.9 \pm 0.1$	$2.0 \pm 0.1$
823	$2.2 \pm 0.1$	$2.1 \pm 0.1$	$2.7 \pm 0.1$

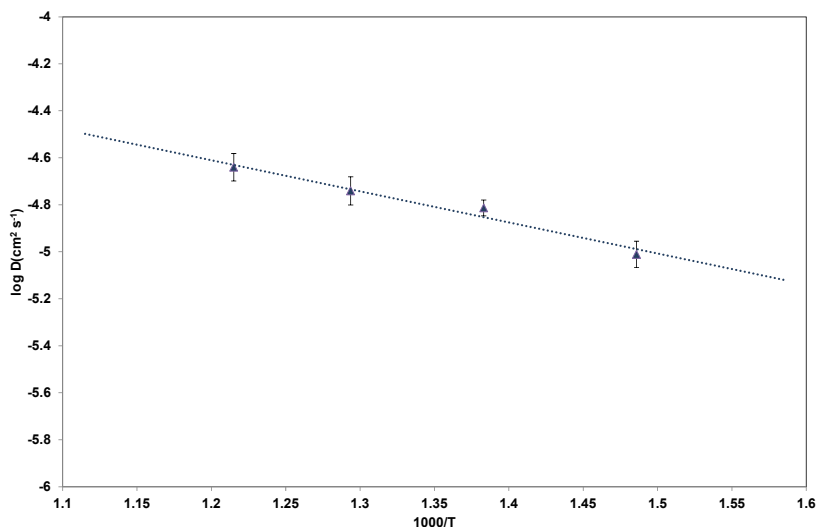


Figura 17.- Evolución de  $\log D$  con  $1000/T$

$$\log D = -3.022 \pm 0.221 - \frac{1324 \pm 164}{T} \quad (25)$$

Siendo la energía de activación para la difusión  $25.4 \pm 3.0$  KJ/mol. Un valor similar al previamente reportado por Jafarian et al ( $24.8 \pm 2.0$  KJ/mol) obtenido por voltamperometría, sin tener en cuenta el efecto menisco [14].

### 4.3.- Estudio del comportamiento electroquímico de los iones Ho(III) en la mezcla eutéctica LiCl-KCl a varias temperaturas.

#### 4.3.1.- Caracterización electroquímica de los sistemas.

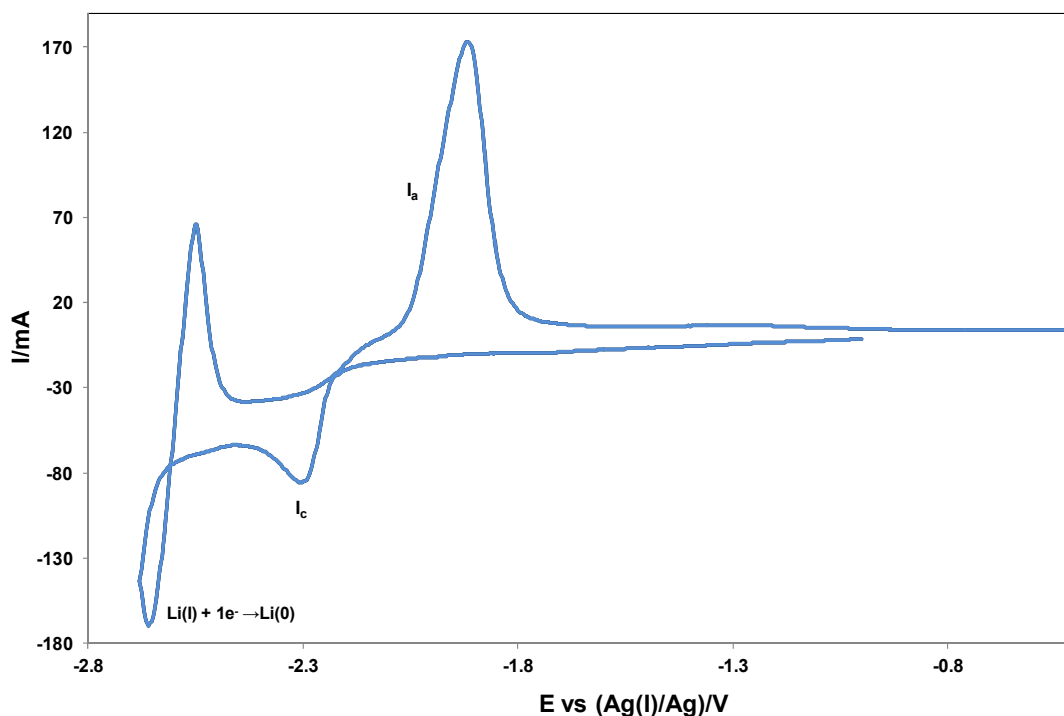


Figura. 18 – Voltamperograma cíclico registrado sobre wolframio a 673K, con una disolución de Ho(III) ( $C_0 = 1.13 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ ), a  $0.5 \text{ V s}^{-1}$

En la Figura 18 se muestra un ejemplo representativo de los voltamperograma cíclicos obtenidos, sobre un electrodo de wolframio, con una disolución de Ho(III) introducida en el eutéctico LiCl-KCl previamente purificado en la forma de HoCl<sub>3</sub> anhidro. La electroreducción de la especie electroactiva, Ho(III), tiene lugar en una única etapa I<sub>c</sub> con la forma característica de la formación de una nueva fase, Ho(0), aumento brusco y disminución paulatina de la corriente, en el rango de potencial cercano al límite catódico del medio (electrodeposición de litio líquido). En el barrido de potencial positivo se observa un pico I<sub>a</sub> con las características propias de un pico de redisolución, disminución más acusada que el incremento de la corriente, debido al agotamiento del metal, Ho(0), depositado durante el barrido catódico.

La electroreducción en una única etapa se confirmó por cronopotenciometría (Figura.19). Las curvas cronopotenciométricas muestran la existencia de una meseta de potencial a aproximadamente -2.30 V (vs Ag(I)/Ag). Después de esta meseta se produce una rápida disminución del potencial, y cuando la corriente se mantiene constante durante un largo

tiempo, el potencial del electrodo alcanza un valor límite correspondiente a la electrodeposición de litio metálico.

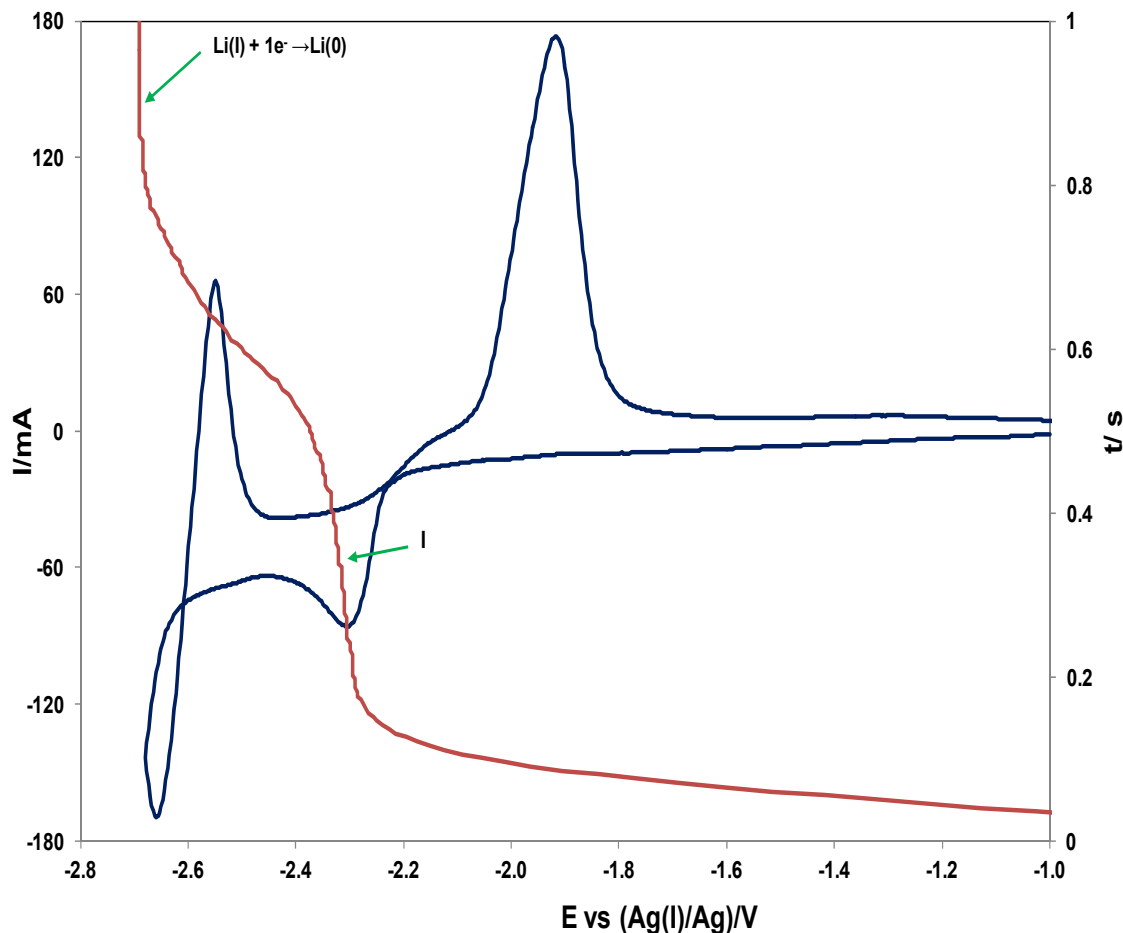


Figura.19 – Voltamperograma y cronopotenciograma obtenidos con una disolución de Ho(III) ( $C_0 = 1.13 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ ) a 673 K. Condiciones experimentales:  $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ ;  $I = -32 \text{ mA}$  respectivamente .

La formación de una nueva fase que permanece adherida sobre el electrodo de wolframio se comprobó mediante convolución de los voltamperogramas. En la figura 20 hemos representados varios voltamperogramas cíclicos obtenidos a distintas velocidades de barrido (en rojo) y sus correspondientes curvas de convolución en azul.

Los neopolarogramas presentan un valor único para la corriente límite,  $m^*$ , independientemente de la velocidad de barrido a la que fueron registrados, observándose que al invertir el barrido de potencial, se produce un aumento de la corriente de convolución,  $m$ , llegando ésta a alcanzar valores positivos y teniendo lugar la aparición de un pico, confirmatorio de la formación de una nueva fase que permanece adherida sobre el electrodo,



un fenómeno totalmente análogo al descrito en [Sec. 3.2.1 \(c\)](#) para el caso del cadmio.

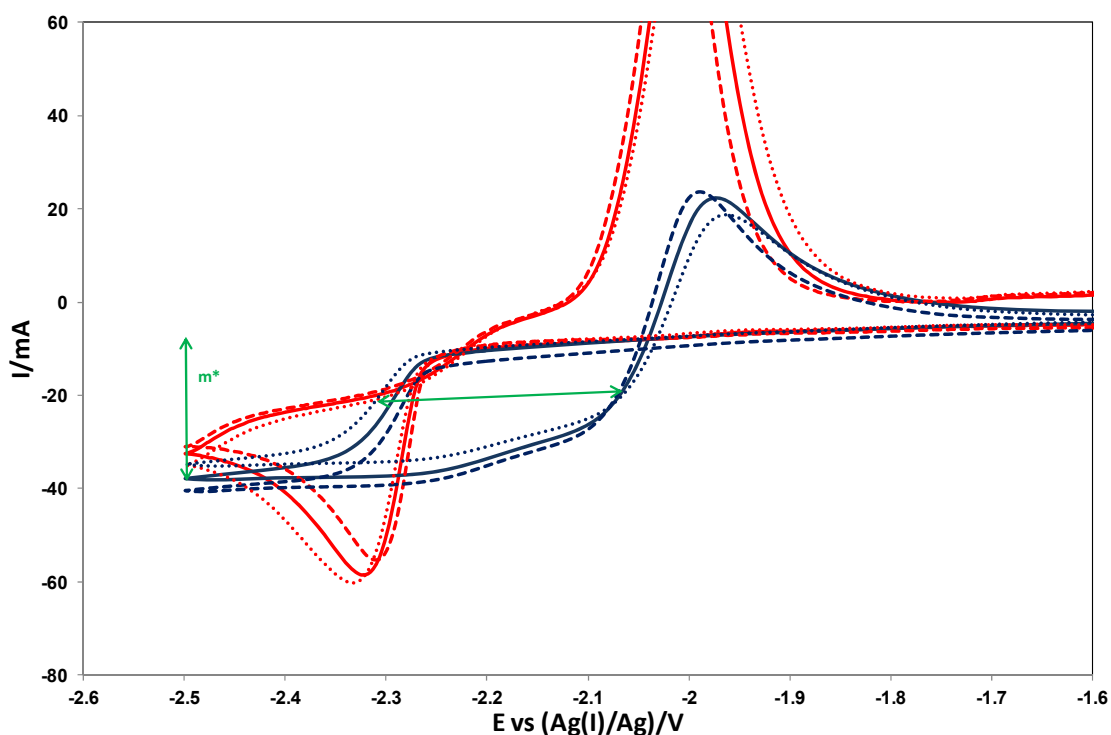


Figura 20.- Voltamperogramas cíclicos y sus correspondientes curvas de convolución, obtenidos a 723 K con una disolución de Ho(III) ( $C_0 = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ ) a 0.4; 0.5 y 0.6  $\text{V s}^{-1}$

Además de la formación de una nueva fase, en la figura 20, otro fenómeno remarcable es que los barridos anódico y catódico de las curvas convolucionadas no se superponen, existiendo una gran separación entre los mismos, de aproximadamente 250 mV lo cual puede ser indicativo de:

- Que el proceso electroquímico está controlado por nucleación y crecimiento cristalino.
- Cuasi-reversibilidad del sistema unido a una importante sobretensión de nucleación.

El número de electrones involucrado en el proceso electroquímico se determinó por voltamperometría de onda cuadrada utilizando la siguiente expresión [5]:

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \quad (26)$$

La Figura 21 recoge un voltamperograma de onda cuadrada obtenido con una disolución de Ho(III), trazado en el rango de potencial catódico. El pico observado no es completamente simétrico; un fenómeno documentado previamente para la reducción de U(III) [6], Nd(III) [7] y Tb(III) [8] en sus correspondientes metales, y que ha sido atribuido al efecto de la nucleación. La perturbación de la señal debida al efecto de la nucleación puede ser resuelta si solamente

se calcula la parte decreciente del pico en las medidas de la anchura de pico medio [6-8]. Usando esta metodología, el resultado obtenido para n fue de  $2,7 \pm 0,2$  electrones.

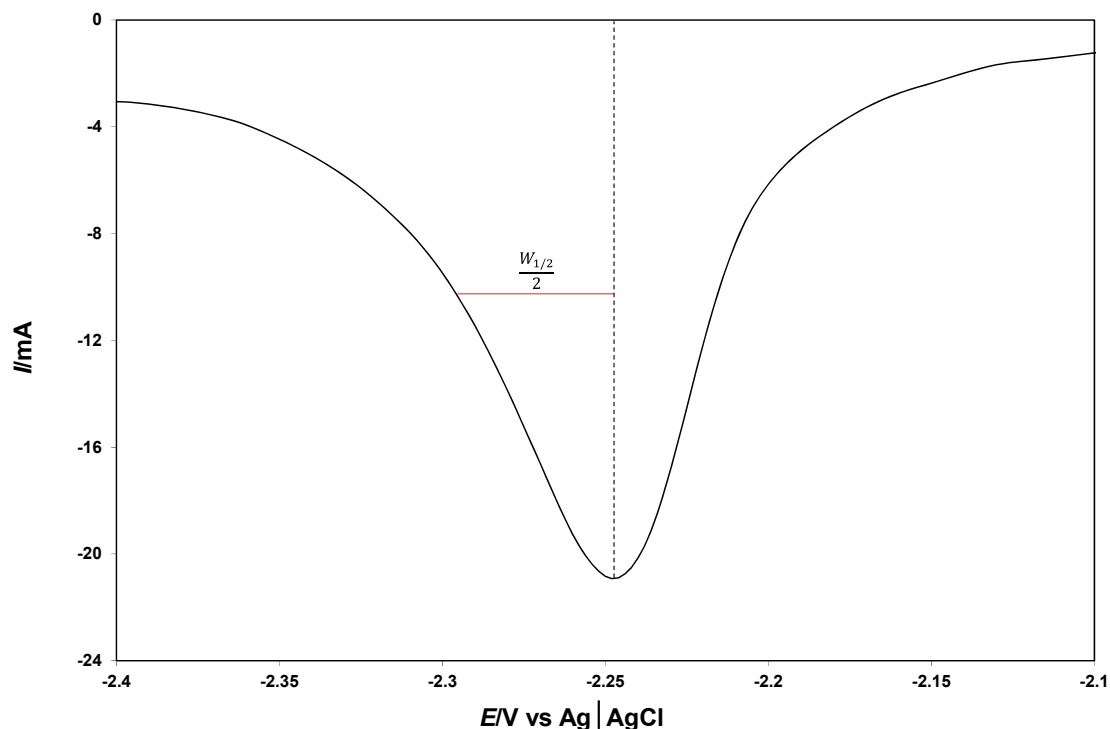


Figura 21.- Voltamperograma de onda cuadrada registrado con una disolución de Ho(III) a 723 K.

#### 4.3.2.- Mecanismo de electrodeposición de Ho.

Con objeto de recabar información sobre el mecanismo electroquímico, se registraron los voltamperogramas cíclicos para el sistema  $I_c/I_a$  a diferentes velocidades de barrido de potencial una vez corregida la caída óhmica (Figura 22.a), y se estudió la variación tanto de las intensidades de pico como de los potenciales de pico con la velocidad, (Figuras 22 b - c).

En la Figura 22a se observa que los picos, anódico y catódico, aumentan con la velocidad de barrido de potencial, mientras que en la Figura 22b se observa que  $I_{pc}$  no varía linealmente con  $v^{1/2}$  en todo el intervalo de velocidades estudiadas, sino que se obtienen 2 tramos lineales, ambos con ordenada en el origen cero, y entre ellos se puede definir una zona intermedia de transición, lo que nos hizo pensar en un cambio de reversibilidad del sistema electroquímico.

De forma general, los sistemas redox no presentan un comportamiento reversible puro, sino que se producen cambios según las escalas de tiempo. De esta forma, los procesos que podemos considerar como reversibles a velocidades de barrido de potencial bajas, se transforman en irreversibles a velocidades altas, pasando por una región denominada cuasi-reversible a valores intermedios [6]. El cambio en la reversibilidad tiene lugar cuando la velocidad de transferencia de carga es comparable a la de transferencia de masa.

El análisis de las curvas voltaperométricas (fig 22.c) muestra que el potencial de pico catódico permanece constante para velocidades de barrido de potenciales inferiores a  $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ , siendo éste el comportamiento esperado para un proceso controlado por difusión (la difusión del Ho(III) desde la disolución hacia la superficie del electrodo es la etapa cinéticamente limitante), sin embargo al aumentar la velocidad de barrido de potencial ( $v \geq 0,2 \text{ V s}^{-1}$ ), se observa un desplazamiento y a la vez una mayor separación entre los potenciales de pico y los de pico medio, sugiriendo que a partir de este valor, la velocidad de transferencia de carga es comparable a la velocidad de transferencia de masa y el proceso electroódico se puede considerar como cuasi-reversible.

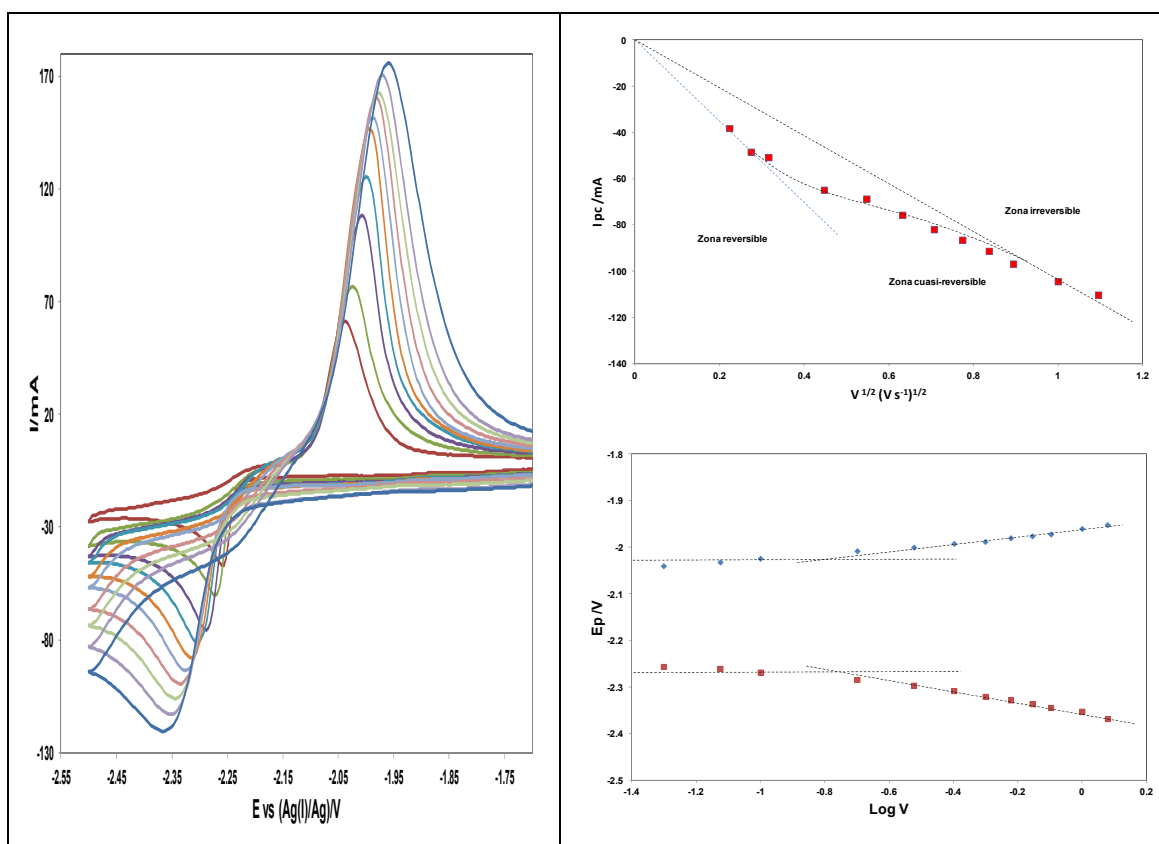


Figura 22 (a).- Voltamperogramas cíclicos obtenidos a 673 K con una disolución de Ho(III) ( $C_0 = 1.13 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ ) a varias velocidades de barrido de potencial. (b) Variación de la  $I_{pc}$  con  $V^{1/2}$  (c) Variación de  $E_{pc}$  (azul) y  $E_{pa}$  (rojo) con el logaritmo de la velocidad de barrido.

Según los resultados anteriores, la reducción de los iones Ho(III), implica una primera etapa de difusión de la especie electroactiva desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo (proceso caracterizado por el coeficiente de difusión,  $D_{\text{Ho(III)}}$ ) y una segunda etapa de transferencia electrónica en la que el número de electrones intercambiados es 3 (caracterizada por la constante intrínseca de transferencia de carga,  $k^0$ , y el coeficiente de transferencia de carga,  $\alpha$ ). Hay además un tercer fenómeno observable en los voltamperogramas de la Figura

22 a, la electrodeposición de holmio sobre W no comienza hasta que no se alcanza un potencial más catódico que el  $E_{rev}$ . La formación de núcleos estables de Ho sobre un sustrato diferente requiere un potencial más negativo que el de reducción de iones Ho(III) sobre una superficie recubierta de Ho, por lo que se produce el típico cruce entre los barridos anódico y catódico.

La razón de la existencia de este fenómeno de histéresis es que para que se puedan formar los primeros núcleos de la nueva fase, se necesita el aporte de una sobretensión suplementaria, que se añade a las demás sobretensiones (transferencia de carga, difusión superficial y de concentración) denominada sobretensión de nucleación y cuya amplitud es función de la energía de formación de esta nueva fase. Además, el crecimiento de los núcleos demanda una sobretensión extra (denominada sobretensión de cristalización) alrededor de un orden de magnitud más débil que la sobretensión de nucleación.

Por tanto, el desplazamiento de potencial en las señales voltamperométricas de pico catódico se explica en base a la necesidad de suministrar una sobretensión adicional para que se formen los núcleos de holmio y a su vez crezcan. El comportamiento de histéresis se debe al hecho de que al invertir el sentido del barrido de potencial las condiciones no son las de un electrodo metálico sino las de un electrodo recubierto de holmio, es decir, las de un electrodo de holmio propiamente dicho. Al no existir entonces sobretensión de nucleación se produce el cruce de los voltamperogramas.

#### **4.3.3.- Nucleación electroquímica de Ho en el eutéctico LiCl-KCl.**

El proceso de nucleación de Ho, que tiene lugar sobre el electrodo de wolframio, se examinó con más detalle utilizando la técnica cronopotenciométrica. En la Figura 23 se muestran ejemplos de las curvas intensidad-tiempo registradas, que evidencian que la nucleación y el crecimiento de Ho juegan un papel relevante en el proceso de electrodeposición.

Las curvas experimentales presentan tres zonas perfectamente definidas:

**Zona I:** corresponde a la carga de la doble capa y tras ella a la formación de los primeros núcleos.

**Zona II:** se trata de una zona de crecimiento de la corriente, e implica un aumento de la superficie activa del electrodo debido al crecimiento de los núcleos formados. Esta zona presenta un punto particular, el pico de la curva de coordenadas  $t_m$  e  $i_m$ . En aquellos casos en

los cuáles no hay formación de núcleos, o la cinética de formación es muy rápida, los cronoamperogramas no presentan esta zona.

**Zona III:** el decrecimiento de la corriente es proporcional a  $t^{-1/2}$ ; el proceso de reducción está limitado por la difusión lineal semi-infinita de los iones hacia el cátodo (ley de Cottrell).

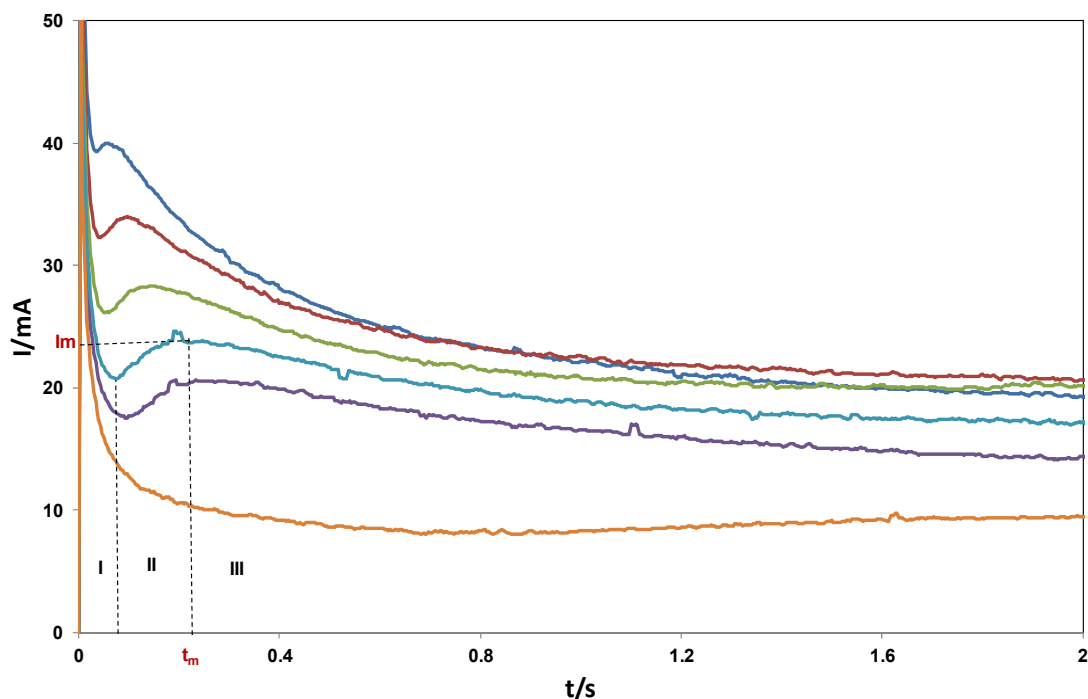


Figura 23.- Curvas I-t obtenidas con una disolución de Ho (III) a varios potenciales entre -2,215 y -2.245V, sobre un electrodo de W. ( $T = 773K$  y  $C_0 = 1.09 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ ).

En principio, la parte más interesante de las curvas i-t es la parte ascendente (zona II), que corresponde a la corriente antes de la superposición de las zonas de difusión de la primera monocapa del crecimiento del núcleo, y por ello puede emplearse para determinar la cinética de crecimiento de los núcleos. La parte ascendente de los cronoamperogramas podría compararse con modelos que implican nucleación tridimensional instantánea o progresiva, con crecimiento de los núcleos controlado por difusión. El primer modelo corresponde con una nucleación muy rápida de Ho sobre un número limitado de núcleos, y el último representa un modelo de nucleación más lento sobre un gran número de núcleos.

Sin embargo, en la práctica es más conveniente utilizar otra metodología consistente en analizar los gráficos adimensionales de las curvas cronoamperométricas de acuerdo a los modelos establecidos por Scharifker y Hills [10], puesto que se analiza la totalidad de la curva. Las curvas adimensionales generadas a partir de las curvas intensidad-tiempo experimentales, para los diferentes potenciales aplicados, se comparan con las curvas teóricas calculadas a

partir de los modelos adimensionales para nucleación instantánea y progresiva (Ecuaciones (27) y (28) respectivamente) (Figura 24).

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.9542 \frac{[1 - \exp(-1.2564(t/t_m))]^2}{(t/t_m)} \quad (27)$$

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.2254 \frac{[1 - \exp(-2.3367(t/t_m)^2)]^2}{(t/t_m)} \quad (28)$$

En la Figura 24 hemos representado los dos modelos adimensionales, junto con las curvas adimensionales experimentales, observándose que a todos los potenciales aplicados, los estados iniciales correspondientes a la electrodeposición de holmio sobre W, pueden explicarse en términos de un modelo que implica nucleación instantánea con crecimiento tridimensional de los núcleos.

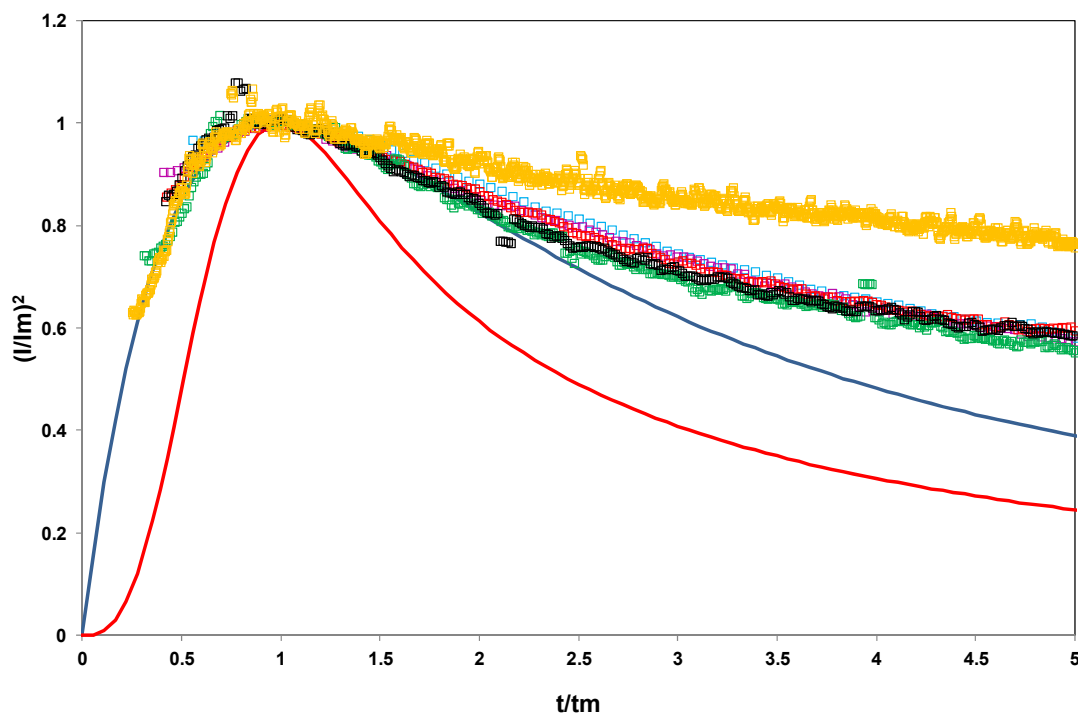


Figura 24.- Curvas adimensionales según los modelos de nucleación instantánea (curva 1) y progresiva (curva 2) y valores experimentales a 773K. Rango de Potenciales aplicados (-2.215 - -2.245V vs Ag(l)/Ag ( $C_0 = 1.09 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ ).

#### 4.3.4.- Determinación del coeficiente de difusión de los iones $\text{HoCl}_6^{3-}$

El coeficiente de difusión de la especie  $\text{HoCl}_3^{2-}$ , se determinó a tres temperaturas (673, 723, 773K) mediante cronopotenciometría utilizando la ecuación de Sand. Con objeto de eliminar la incertidumbre introducida por el efecto menisco, los cronopotenciogramas se registraron a varias alturas de inmersión.

En la Figura 25 se recogen ejemplos de los cronopotenciogramas obtenidos sobre W, con una disolución de Ho(III) de concentración perfectamente conocida, al imponer una intensidad de corriente constante y variar la altura de inmersión del electrodo de trabajo. En dicha figura se observa que, al aumentar la altura de inmersión se produce un aumento del tiempo de transición,  $\tau$ , de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\tau^{1/2} = \frac{nFC_0D^{1/2}\pi^{1/2}}{2I}(S + \Delta S) \quad (23)$$

En la misma Figura 25, parte superior derecha, hemos representado a modo de ejemplo la evolución de  $\tau^{1/2}$  con el incremento de la superficie del electrodo de wolframio,  $\Delta S$ , obteniéndose una línea recta de cuya pendiente podemos deducir el valor del coeficiente de difusión.

Los valores del coeficiente de difusión obtenidos siguiendo esta metodología aparecen reflejados en la Tabla 3.

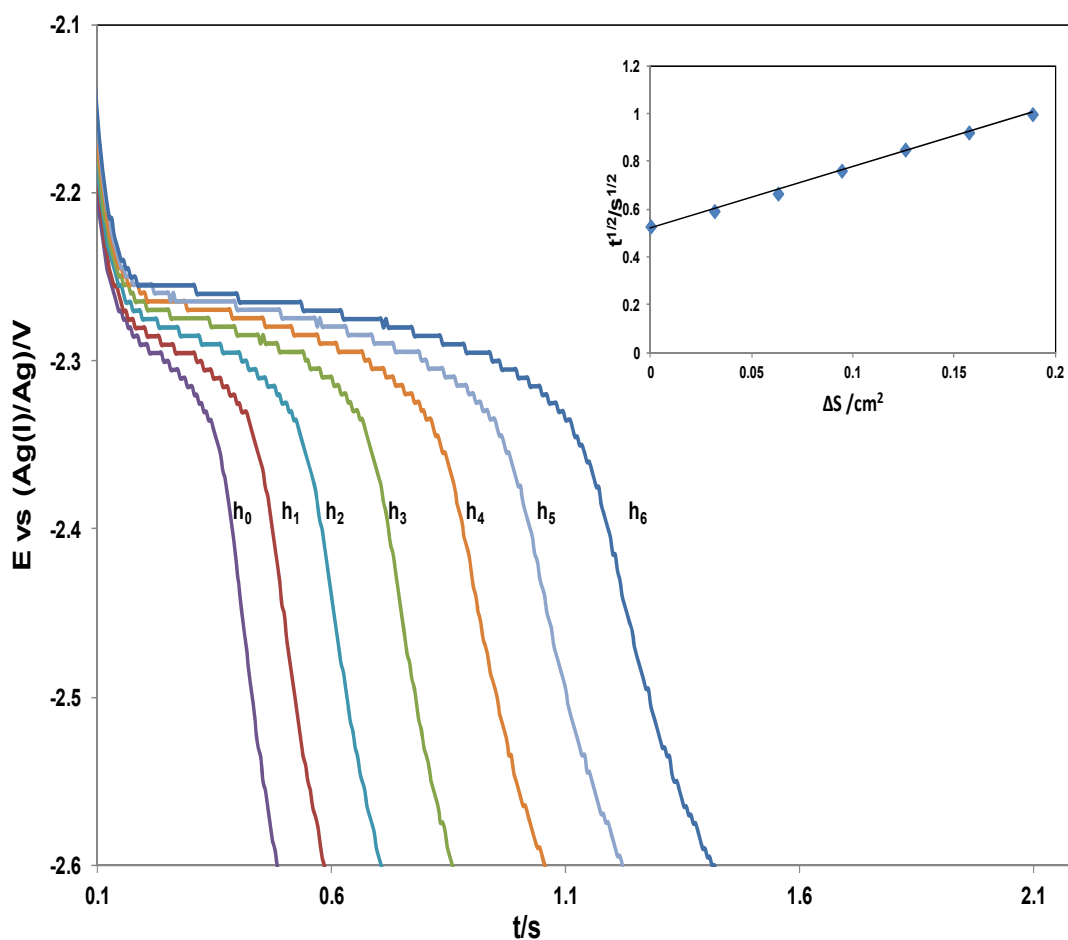


Figura.25 - Cronopotenciogramas obtenidos a 723 K con una disolución de Ho (III) ( $C_0 = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ ) al imponer una intensidad de corriente de -36 mA, y variar la altura de inmersión del electrodo de W.

Tabla 3 - Valores del coeficiente de difusión de la especie  $\text{HoCl}_6^{3-}$  a varias temperaturas

T/K	673	723	773
$D_{\text{Ho(II)}}/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$5.85 \pm 0.71$	$8.79 \pm 2.16$	$11.4 \pm 1.85$

El coeficiente de difusión de  $\text{HoCl}_6^{3-}$  cambia con la temperatura, siguiendo la ley de Arrhenius (Figura 26.).

$$\log D = -2.978 \pm 0.183 - \frac{1513 \pm 132}{T} \quad (25)$$

Siendo la energía de activación para la difusión  $29.0 \pm 2.5 \text{ KJ/mol}$ .

En la Figura 26, se observa que la especie  $\text{HoCl}_6^{3-}$  difunde más lentamente que  $\text{CdCl}_4^{2-}$ .

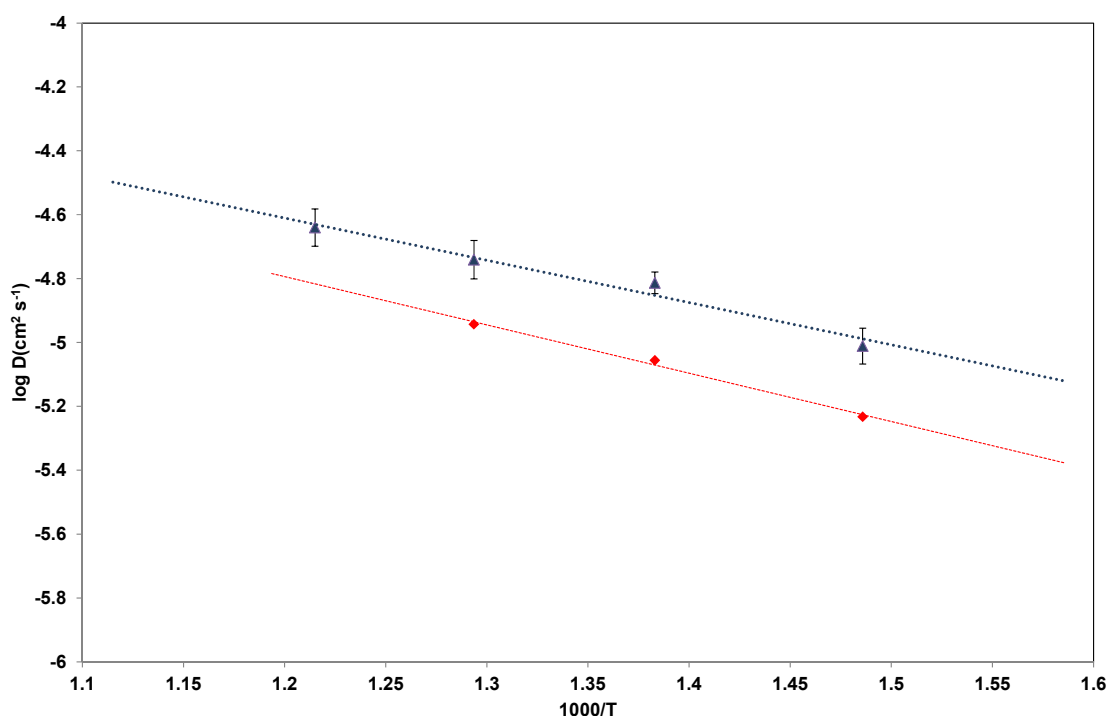


Figura 26.- Evolución del  $\log D$  con  $1000/T$  (rojo) para  $\text{HoCl}_6^{3-}$  y (azul) para  $\text{CdCl}_4^{2-}$

#### 4.4.- Reacciones electródicas de Ho(III) sobre electrodo de película de Cd.

##### Detección de compuestos intermetálicos Ho-Cd.

##### 4.4.1.- Ventana electroquímica sobre un electrodo de wolframio recubierto con una película fina de Cd.

En la Figura 27 se recogen ejemplos de voltamperogramas cíclicos del eutéctico LiCl-KCl a 723K previamente purificado, cuando se utiliza como electrodo de trabajo W recubierto con una película fina de Cd.



La ventana electroquímica cuando se utiliza un CdTFE es menor que cuando se utiliza W, y está limitada anódicamente por la oxidación de la película de Cd y catódicamente por la formación de aleaciones Li-Cd

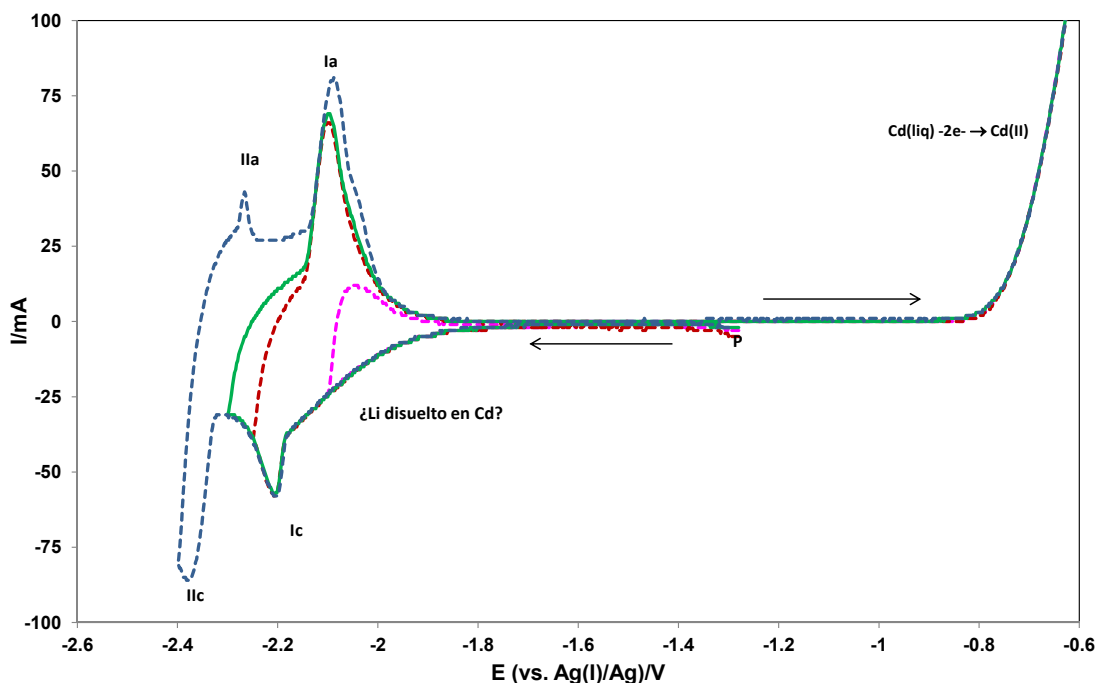


Figura 27.- Voltamperogramas cíclicos a distintos potenciales de inversión, obtenidos en el eutéctico LiCl-KCl purificado sobre un electrodo de wolframio recubierto con una película de Cd líquido.

#### 4.4.2.- Aspectos generales de la electro-reducción de Ho(III) sobre un electrodo de W recubierto de Cd líquido.

No se dispone del diagrama de fases del sistema Ho-Cd, pero están descritos en la bibliografía 5 compuestos intermetálicos  $\text{HoCd}_6$ ,  $\text{Ho}_{11}\text{Cd}_{45}$ ,  $\text{HoCd}_3$ ,  $\text{HoCd}_2$  y  $\text{HoCd}$  [16]. Con objeto de recabar información acerca de la viabilidad de la síntesis electroquímica de dichos compuestos, realizamos un estudio electroquímico de la electro-reducción de Ho(III) sobre un electrodo de wolframio recubierto con una película fina de Cd, a partir de ahora un “CdTFE.”

Optamos por la utilización de un CdTFE y no por un lecho de Cd líquido, dado el menor volumen del CdTFE, lo que nos permite asegurar que no se cumplen las condiciones de difusión lineal semi-infinita, en el interior del electrodo líquido, y por lo tanto durante el proceso de electrodeposición puede tener lugar la formación de distintas fases no homogéneas.

### Resultados obtenidos por voltamperometría cíclica.

En la Figura 28 se comparan los voltamperogramas cíclicos obtenidos con una disolución de  $\text{HoCl}_6^{3-}$  sobre: i) un electrodo inerte de W, y ii) un CdTFE. La forma de la curva obtenida sobre el CdTFE es muy diferente a la obtenida sobre un electrodo de W.

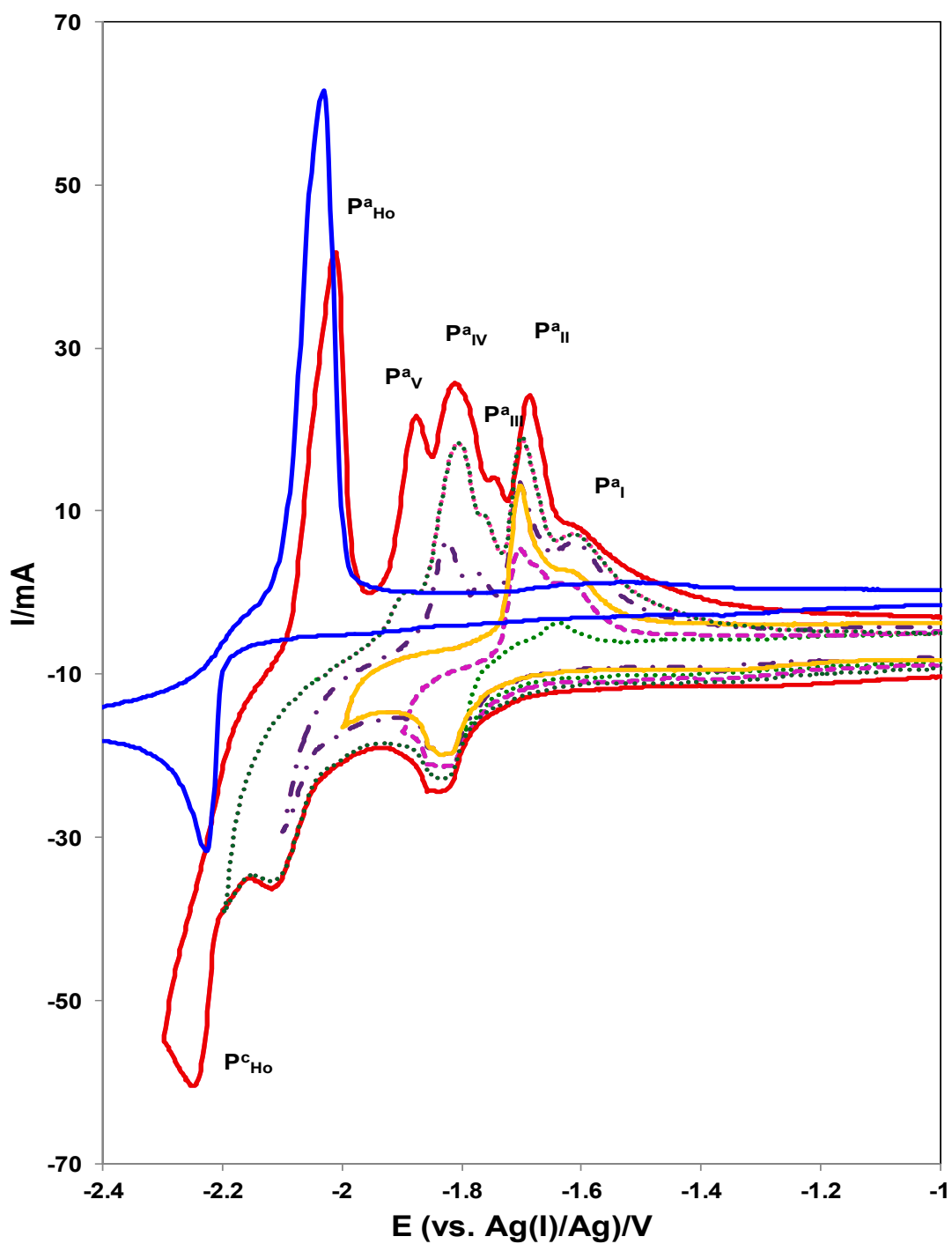
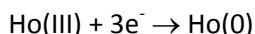


Figura 28.- Voltamperogramas cíclicos registrados a diferentes potenciales de inversión sobre un electrodo CdTFE ( $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ , ratio Ho/Cd = 9.8) y sobre un electrodo inerte de W (línea azul) ( $\nu = 75 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $C_{\text{Ho}} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ ) a 723K.

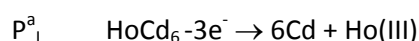
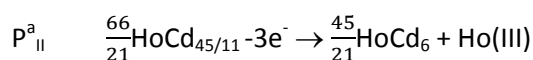
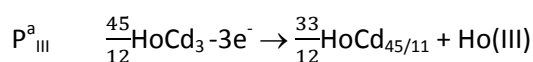
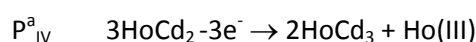
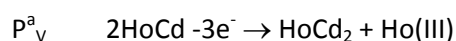
Como se mostró en la sección anterior, si el electrodo es un hilo de W (*curva azul*) la reacción se produce en una única etapa electroquímica:



y el voltamperograma muestras las señales ( $P_{\text{Ho}}^c / P_{\text{Ho}}^a$ ) correspondientes.

Sobre un CdTFE, además de las señales  $P_{\text{Ho}}^c / P_{\text{Ho}}^a$ , y a potenciales menos catódicos, se observan una serie de picos catódicos/anódicos atribuibles a la formación/disolución de distintos compuestos intermetálicos  $\text{HoCd}_x$ . El desplazamiento de las señales hacia potenciales menos catódicos se debe por lo tanto a una disminución de la actividad de Ho en la fase Cd. Para poder asociar los picos de redisolución anódica con sus correspondientes zonas de formación, registramos los voltamperogramas a distintos potenciales de inversión.

Teniendo en cuenta la existencia de los 5 compuestos intermetálicos reportados en la bibliografía, podemos asumir que las señales obtenidas pueden corresponder a los siguientes intercambios:



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] HSC Chemistry 4.1, *“Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database”*, A.Roine, Outokumpu, Finland, Copyright (1974-2000).
- [2] J. Lumsden, *“Thermodynamics of molten salts mixtures”*, Acad. Press. New York (1966).
- [3] D.D. Mc Donald, *“Transient Techniques in Electrochemistry”*, Plenum Press, New York, (1997).
- [4] Southampton Electrochemistry Group, University of Southampton, *“Instrumental Methods in Analytical Chemistry”*, E. Horwood, Chichester, (2001).

- [5] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *“Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications”*, John Wiley & Sons, New York, (1980).
- [6] K. Serrano, P. Taxil, *“Electrochemical reduction of trivalent uranium ions in molten chlorides”*, J. Appl. Electrochem, **29**, 4, (1999) 497.
- [7] C. Hamel, P. Chamelot, P. Taxil, *“Neodymium(III) cathodic processes in molten fluorides”*, Electrochimica Acta, **49**, 25 (2004) 4467.
- [8] M.R. Bermejo, J. Gomez, A.M. Martinez, E. Barrado. Y. Castrillejo *“Electrochemistry of Terbium in the eutectic LiCl–KCl”*; Electrochimica Acta, **53**, 16,(2008), 5106.
- [9] A.D. Pelton, *“The Cd-Li (Cadmium-Lithium) System”*, Bull. Alloy Phase Diagrams, **9**, 1, (1988) 36.
- [10] B. Scharifker, G. Hills, *“Theoretical and experimental studies of multiple nucleation”*, Electrochimica Acta, **28**, 7 (1983) 879.
- [11] T.B. Berzins, P. Delahay, *“Theory of Electrolysis at Constant Current in Unstirred Solution. II. Consecutive Electrochemical Reactions”*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 17 (1953) 4205.
- [12] Y. Castrillejo, P. Fernández, J. Medina, M. Vega, E. Barrado, *“Chemical and electrochemical extraction of Ytterbium from molten chlorides in pyrochemical processes”*, Electroanalysis, **23**, 1 (2011) 222.
- [13] H.J.S. Sand, *“On the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid”*, Phil.Mag. **1**, 1 (1901) 45.
- [14] M. Jafarian, B. Bouteillon, *“Etude voltamperométrique du chlorure de cadmium dans l'eutectique LiCl-KCl fondu”*, Electrochim Acta. **35**, 7 (1990) 1201.
- [15] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, J. Medina, *“Electrodeposition of Ho and electrochemical formation of Ho–Al alloys from the eutectic LiCl–KCl”*, J. Electrochem. Soc. **153**, 10 (2006) C713.
- [16] K. A. Gschneider, Jr. and F. W. Calderwood, *“Cd-Ho (Cadmium-Holmium)”*, Bull. Alloy Phase Diagrams. **9**, 1, (1988) 31.

## **5.-CONCLUSIONES**

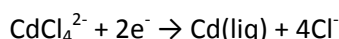


### 5.1- Ventana electroquímica de la mezcla eutéctica LiCl-KCl sobre W y un CdTFE.

1. Sobre un electrodo de wolframio, la zona de electroactividad está limitada anódicamente por la oxidación de los iones  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$  y catódicamente por la reducción de los iones  $\text{Li(I)}$  a  $\text{Li(0)}$ .
2. Sobre un electrodo de wolframio recubierto con una película de Cd está limitada anódicamente por la disolución de la película y catódicamente por la formación de una aleación Li-Cd.

### 5.2- Electrodeposición de Cadmio sobre W en la mezcla eutéctica LiCl-KCl

1. En la mezcla eutéctica LiCl-KCl fundida, la electrodeposición de Cd a partir de disoluciones de  $\text{CdCl}_4^{2-}$ , introducido como  $\text{CdCl}_2$  anhidro, tiene lugar en una única etapa con el intercambio de dos electrones, según la reacción:

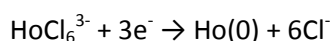


2. A lo largo del proceso no se han detectado estados de oxidación intermedios, ni reacciones químicas acopladas al proceso electródico.
3. El Cd formado está en estado líquido y presenta una buena adherencia sobre la superficie del electrodo de wolframio.
4. El sistema electroquímico cambia su reversibilidad dependiendo de la velocidad de barrido, esto es depende de las escalas de tiempo utilizadas.
5. El mecanismo de electrodeposición consta únicamente de dos etapas: i) difusión de  $\text{CdCl}_4^{2-}$  desde la disolución hasta la interfase electrodo-disolución, ii) transferencia de carga con formación de Cd líquido que presenta buena adherencia sobre wolframio.
6. con un 95% de intervalo de confianza los tres métodos utilizados para el cálculo del coeficiente de difusión conducen al mismo valor.

7. Con un 95% de confianza, el coeficiente de difusión de  $\text{CdCl}_4^{2-}$  cambia con la temperatura, siguiendo la ley de Arrhenius. Se ha determinado el valor de  $D_0$  y la energía de activación para la difusión  $E_a = 25.4 \pm 3.0$  KJ/mol.
8. La nucleación y el crecimiento cristalino juegan un papel importante en el proceso de electrodeposición de Cd líquido. Las curvas I-t adimensionales, se ajustan al modelo de nucleación progresiva con crecimiento tridimensional de los núcleos.

### 5.3- Electrodeposición de Holmio sobre W en la mezcla eutéctica LiCl-KCl.

1. La electrodeposición de Ho a partir de disoluciones de  $\text{HoCl}_6^{3-}$ , introducidos como  $\text{HoCl}_3$  anhidro, tiene lugar en una única etapa cercana a la electroreducción de Li(I) con el intercambio de 3 electrones, según la reacción:



2. A lo largo del proceso no se han detectado estados de oxidación intermedios, ni reacciones químicas acopladas al proceso electrodródico.
3. El mecanismo de electrodeposición consta de dos etapas: i) difusión de  $\text{HoCl}_6^{3-}$  desde la disolución hasta la interfase electrodo-disolución, ii) transferencia de carga con formación de una nueva fase,  $\text{Ho}(0)$ .
4. La nucleación y el crecimiento cristalino juegan un papel fundamental en el proceso de electrodeposición de Ho. Las curvas I-t adimensionales, se ajustan al modelo de nucleación instantánea con crecimiento tridimensional de los núcleos.
5. El coeficiente de difusión de  $\text{HoCl}_6^{3-}$  cambia con la temperatura, siguiendo la ley de Arrhenius. Se ha determinado el valor de  $D_0$  y la energía de activación para la difusión  $E_a = 29.0 \pm 2.5$  KJ/mol.



#### 5.4- Reacciones electródicas de Ho(III) sobre electrodo de película de Cd. Detección de compuestos intermetálicos Ho-Cd.

1. La utilización de un CdTFE, ha demostrado ser una alternativa poderosa para la detección de compuestos intermetálicos.
2. Debido al pequeño volumen de Cd, la electro-reducción de Holmio sobre la película tiene lugar vía la formación de distintas fases heterogéneas.
3. La electrorreducción de Ho(III) sobre un CdTFE se produce a potenciales menos catódicos que sobre un electrodo inerte de wolframio. El desplazamiento del potencial se interpreta desde un punto de vista termodinámico como una disminución de la actividad de Ho en la fase metálica, por formación de compuestos intermetálicos.
4. La voltamperometría cíclica muestra 5 picos de redisolución correspondientes a las siguientes reacciones:

