

# EFFECTO CATALÍTICO DE IONES CLORURO EN LA DEPOSICIÓN DE IONES $\text{Cu}^{2+}$

Estefania Colombo<sup>1</sup>, Gustavo Belletti<sup>1</sup> y Paola Quaino<sup>1</sup>



<sup>1</sup> Instituto de Química Aplicada del Litoral, IQAL (CONICET-UNL), Santa Fe, Argentina



## INTRODUCCIÓN

La deposición de metales constituye una etapa clave para los procesos electroquímicos, por lo que conocer de manera detallada los mecanismos que gobiernan esta etapa, resulta de gran interés, principalmente debido a su aplicación en dispositivos tan cotidianos como ser las baterías.

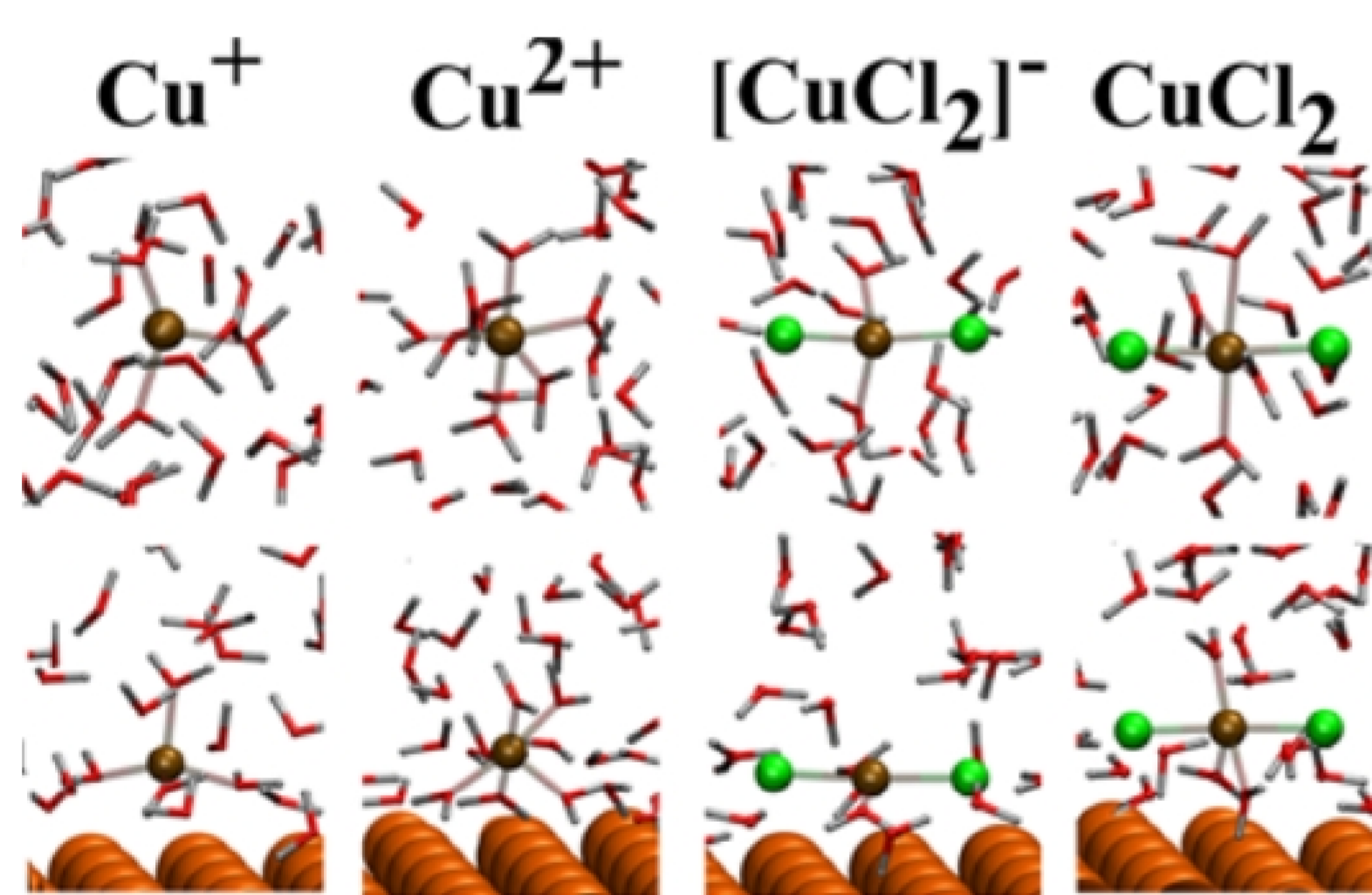
Si bien existe bibliografía al respecto, ninguna de ellas ahonda en el conocimiento de la cinética de deposición de iones multivalentes, que son los incluidos en muchos de estos casos, y cuya cinética tiene lugar mediante una serie de etapas de a un electrón. Debido a la solvatación, para lograr acercarse a la superficie del electrodo los iones deben reducir su carga efectiva, por ejemplo, mediante la formación de complejos. Por eso, se suele utilizar aditivos que aceleren la reacción, como ser el empleo de soluciones electrolíticas conteniendo cloruros, que favorezcan la formación de estos complejos.

## METODOLOGÍA

Con el objetivo de modelar lo que ocurre en las celdas electrolíticas en estos casos, en el presente trabajo se estudió la formación de complejos de iones de Cu y Cl en solución acuosa y su deposición sobre superficies de Cu(100).

Las simulaciones de dinámica molecular fueron realizadas en LAMMPS. Los sistemas fueron modelados mediante una superficie de Cu(100) de 6 capas metálicas y un ensamble de 668 moléculas de agua, con el ion o complejo correspondiente inicialmente localizado en el centro del volumen de agua. Se consideraron condiciones de borde periódicas en la dirección xy (paralelas a la superficie del electrodo).

Para investigar el efecto de los complejos con cloruros en el proceso de deposición, se consideraron las siguientes especies en solución:  $[\text{CuCl}_2]$  y  $[\text{CuCl}_2]^-$ , como complejos con cloruros; y  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ , para comparar con los casos sin presencia de cloruros.



**Figura 1:** Modelos de  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{CuCl}_2]^-$ , and  $[\text{CuCl}_2]$ . Arriba: iones en el seno de la solución acuosa. Abajo: iones en la posición del mínimo en cercanías de la superficie. Las líneas de sombras muestran la coordinación entre Cu-Cl y Cu- $\text{H}_2\text{O}$ .

En las dinámicas fueron específicamente considerados los efectos de polarización debidos a la carga imagen de los iones que se aproximan a la superficie, utilizando un modelo propuesto por Geada et al. [1].

Los cálculos químicos cuánticos fueron llevados a cabo mediante la teoría de la funcional densidad (DFT) en Gaussian 16, mediante un modelado de celda de 3 capas de Cu53(16+21+16) describiendo la superficie de Cu(100). La geometría modelada se corresponde con los datos cristalográficos del cobre.

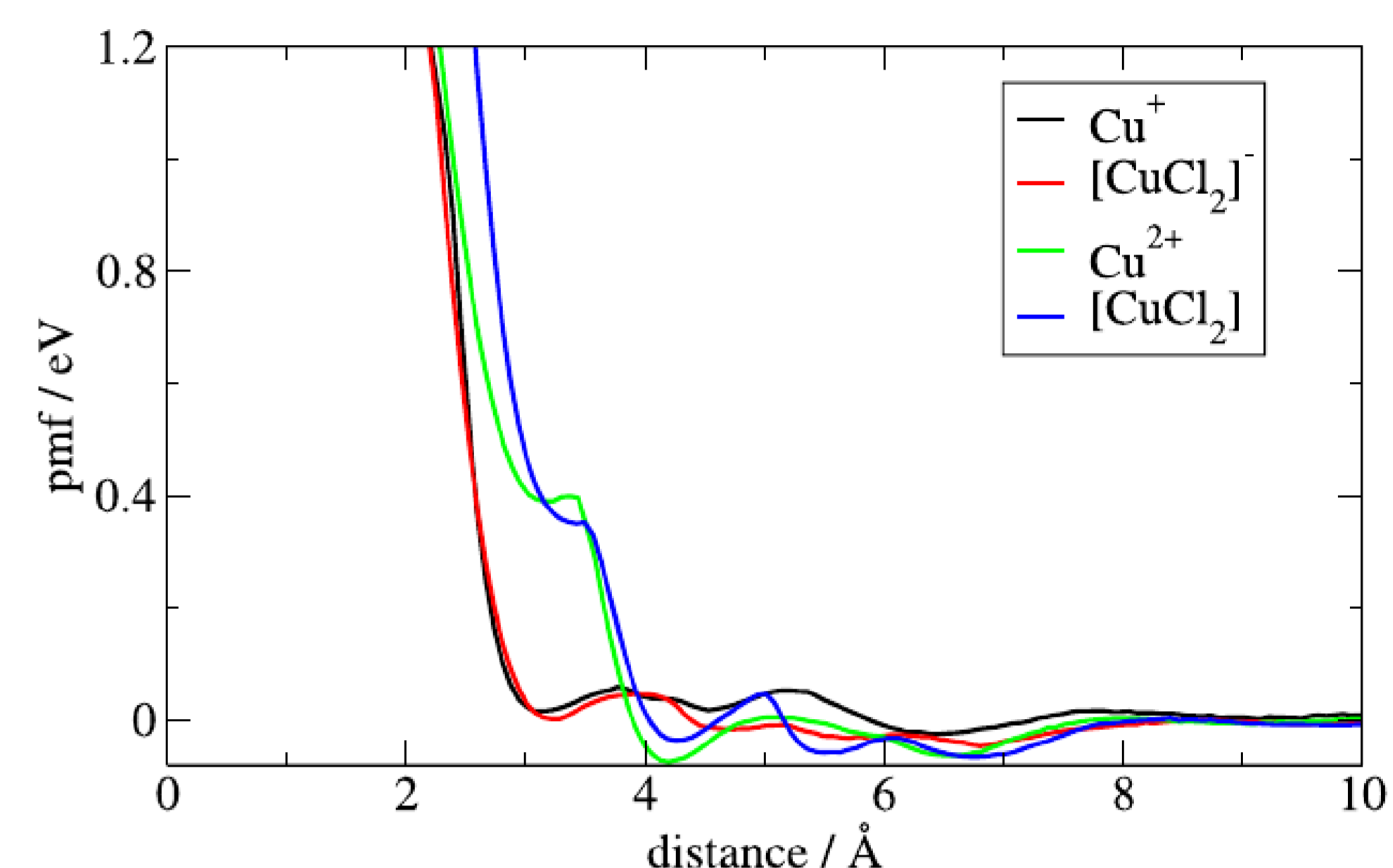
## Referencias

- 1- Geada, I. L.; Ramezani-Dakhel, H.; Jamil, T.; Sulpizi, M.; Heinz, H. Insight into induced charges at metal surfaces and biointerfaces using a polarizable Lennard-Jones potential. Nat. Commun. 2018, 9, No. 716.
- 2- Pinto, L. M. C.; Spohr, E.; Quaino, P.; Santos, E.; Schmickler, W. Why Silver Deposition is so Fast: Solving the Enigma of Metal Deposition. Angew. Chem., Int. Ed. 2013, 52, 7883–7885.
- 3- Pinto, L. M. C.; Quaino, P.; Santos, E.; Schmickler, W. On the Electrochemical Deposition and Dissolution of Divalent Metal Ions. ChemPhysChem 2014, 15, 132–138.

## RESULTADOS

Combinando simulaciones MD con cálculos DFT hemos investigado el par  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  en soluciones que contienen iones cloruro, con el fin de evaluar la cinética de la reacción.

Se verificó la estabilidad en la formación de varios complejos de cloruro de cobre en la solución electrolítica, y se estimó el mecanismo de deposición mediante el análisis del potencial de fuerza media de estos complejos moviéndose desde el seno de la solución hacia las superficies electródicas. Como era de esperar, acorde con trabajos previos<sup>4,5</sup>, los iones  $\text{Cu}^+$  se aproximan a la superficie del electrodo sin perder energía de solvatación. En cambio, los iones divalentes exhiben mayores energías de solvatación, por lo que no pueden acercarse a la superficie y quedan en solución solvatados.



**Figura 2:** Potenciales de fuerza media (PMF) para el acercamiento de iones Cu y complejos Cu-Cl, desde al seno de la solución acuosa hacia la superficie del electrodo de Cu(100).

Se hizo una estimación de la constante de velocidad del primer paso de transferencia electrónica, en el marco de la teoría de la mecánica cuántica utilizando los resultados de simulaciones de MD y resultados del modelado químico cuántico adicional. Los resultados obtenidos confirman el efecto catalítico del  $\text{Cl}^-$ , ya que se encontró que la relación de las constantes de velocidad de deposición calculadas para  $[\text{CuCl}_2]/[\text{CuCl}_2]^-$  y  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  difieren en más de dos órdenes de magnitud.

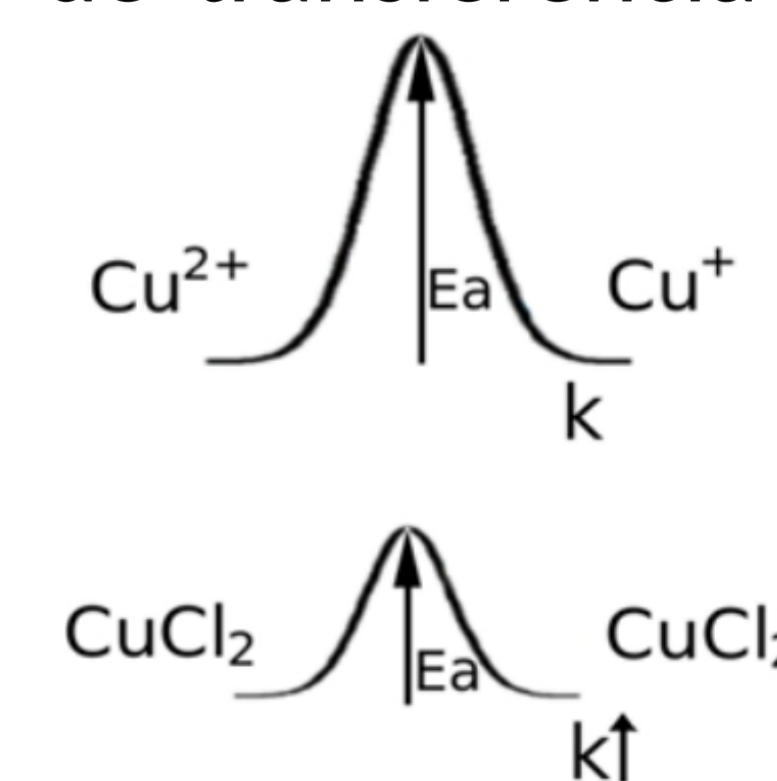
Cupla redox	k [cm/s]
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$0.86 \times 10^{-5}$
$[\text{CuCl}_2]/[\text{CuCl}_2]^-$	$2.76 \times 10^{-3}$

**Tabla 1:** Constante de velocidad del primer paso de transferencia electrónica para las dos suplas redox consideradas.

## CONCLUSIONES

Se estudió el efecto catalítico de cloruros en la deposición de iones de cobre, mediante simulaciones de dinámica molecular y de DFT, y se pudo concluir que sorprendentemente, la presencia de cloruro tiene un pequeño efecto sobre el potencial de fuerza media cuando se aproxima un ion de cobre a un electrodo. Además, se calcularon los coeficientes de transmisión electrónica para las cuplas redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  y  $[\text{CuCl}_2]/[\text{CuCl}_2]^-$ , en el marco de la teoría moderna de transferencia de carga en medios condensados.

Nuestros resultados muestran que el primer paso de transferencia electrónica se produce en un casi régimen adiabático para ambos reactivos. Se confirma el efecto catalítico del  $\text{Cl}^-$ .



## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento continuo de CONICET, UNL y ANPCyT.