

ESTUDIO MICROELECTROANALÍTICO DE FERROCENO EN CUATRO LÍQUIDOS IÓNICOS POR TÉCNICAS POTENCIOESTÁTICAS, POTENCIODINÁMICAS Y GALVANOESTÁTICAS

Arturo de Jesús García-Mendoza, José Alejandro Baeza-Reyes 

joresen@hotmail.com

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México

● Resumen

En este trabajo se describe un estudio comparativo del comportamiento electroquímico del ferroceno, Fc, en cuatro líquidos iónicos representativos, empleando condiciones de microescalamiento tanto en las celdas ($V < 400 \mu\text{L}$) como con los electrodos (ET:Pt⁰, EA:Pt⁰ y ER:Ag⁰|AgCl_(s)||LI||LI||), para los experimentos por voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría. El Fc presentó una solubilidad baja en los disolventes empleados, por lo se tuvo que determinar su solubilidad intrínseca, S_0 , por medio de una análisis de adiciones estándar por la técnica de voltamperometría diferencial de pulsos en AN. En los experimentos electroquímicos de Fcen los líquidos iónicos, éste presentó un mecanismo Er en la mayoría de estos medios, lo que permite su uso como un estándar electroquímico para correlacionar escalas de potencial. Se evaluó un número importante de parámetros electroquímicos del sistema Fc/Fc⁺ en cada medio y se determinó el efecto de reacciones químicas acopladas sobre la electrooxidación del mismo bajo diferentes condiciones experimentales. En [bmp][BF₄] y en [emim][BF₄] se encontró más de un proceso de electrooxidación para el Fc en potenciales relativamente oxidantes.

Palabras clave: líquidos iónicos, ferroceno, microescala electroanalítica.

● Abstract

Electrochemical behavior of ferrocene in four ionic liquids media, was studied in order to compare electrochemical reactivity in these media. A suitable microcell was designed for cyclic voltammetric, chronoamperometric and chronopotentiometric experiments with small solvent volumes, $V < 500 \mu\text{L}$. Also, microelectrodes were designed for this task, included a micro-reference electrode based in each ionic liquid. A Nernstians current-concentration linear behavior was found. Ferrocene showed an Er mechanism, only when electrochemical barriers were avoided. Several new parameters were obtained as well. In both media, [bmp][BF₄] and [emim][BF₄], a new oxidation process was found in oxidant environments.

Keywords: Ionic liquids, ferrocene, microelectrochemistry.

● Introducción

El estudio electroquímico de sustratos orgánicos en disolventes moleculares, como el AN, el DMS, o el THF, entre otros, es un área de investigación consolidada y difundida /1, 3/; sin embargo, su uso

involucra interferencias debido a las sales empleadas para lograr los medios conductores electrolíticos, lo cual representa elevados costos ambientales y monetarios en los procesos de separación de los productos electrogenerados y en la recuperación de los disolventes orgánicos /4/.

Los líquidos iónicos (LI) presentan una alternativa exitosa a los disolventes orgánicos clásicos /5/. Son sales que presentan un punto de fusión menor a 100 °C y están compuestos por un catión orgánico y por un anión convencional /6/. Presentan una estabilidad química y electroquímica excepcional y carecen de presión de vapor. La importancia evidente de estos sistemas es la posibilidad de trabajar con ellos en ausencia de electrolitos soportes /7/.

Ya que no existe suficiente información sobre los parámetros electroquímicos del Fc y sobre su uso como sustancia de referencia interna para el análisis electroquímico cotidiano en estos LI's, se plantea realizar un análisis sistemático de la electrooxidación del Fc en cada uno de estos medios para obtener información analítica nueva, a fin de emular las condiciones experimentales que permitieron establecer las características del sistema Fc/Fc⁺ que se conocen hoy en día, por ejemplo, en AN /8/.

Materiales y métodos

Para determinar la S_0 del Fc por voltamperometría diferencial de pulsos en los líquidos iónicos, se utilizó un Polarógrafo marca Metrohm®, modelo Metrohm-626 Polarecord. Fue utilizada una celda electroquímica convencional y un juego de microelectrodos: ET: Pt⁰ con $d = 0,080$ cm, EA: Pt⁰, ER: Ag⁰|AgCl_(s)|TBAP en AN, $F = 0,10$ mol L⁻¹|TBAP en AN, $F = 0,10$ mol L⁻¹||.

Como disolvente se empleó AN anhidro, secado con malla molecular 3A proveído por Aldrich®. Se tomó una alícuota de 50 μ L de solución saturada de Fc en cada LI y se adicionó a una disolución de TBAP, $F = 0,10$ mol L⁻¹ en AN.

Se realizaron adiciones posteriores de 50 μ L de una disolución estándar de Fc, $F = 0,01$ mol L⁻¹ en AN a celda electroquímica. Entre cada adición, se obtuvo un voltamperograma diferencial de pulsos en sentido anódico.

Para los experimentos en líquidos iónicos, se utilizó un potenciostato/galvanostato, marca Tacussel®, modelo PGP201, controlado de manera remota vía el software VoltaMaster 1.0 en ambiente Windows®, para la imposición de los programas de perturbación cronopotenciométricos y cronopotenciométricos.

Para los análisis por voltamperometría cíclica se empleó un Potenciostato marca BAS®, modelo

CV-27, conectado a un graficador XY Yokogawa®, 3025. Se empleó una celda de vidrio con un volumen de 400 mL y un juego de microelectrodos: ET: Pt⁰ con una superficie geométrica de 5×10^{-3} cm², EA: Pt⁰, ER: Ag⁰|AgCl_(s)|LI||LI||.

La celda se conectó a una doble trampa de humedad con malla molecular 3A y con burbujeo de nitrógeno. Ningún ensayo en algún líquido iónico requirió de la presencia de electrolito soporte.

En todos los ensayos, el Fc se utilizó en $C_0 = 0,10$ mol L⁻¹ y se analizó con los siguientes líquidos iónicos como disolventes: tetrafluoroborato de 1-butil-4-metilpiridonio, [bmp][BF₄]; tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio, [emim][BF₄]; hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, [bmim][PF₆] y tiocianato de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][SCN]. Todos ellos fueron obtenidos por Merck®.

Los ensayos voltamperométricos se ejecutaron con un programa de perturbación en sentido anódico a un ciclo a nueve velocidades de barrido en mV s⁻¹: 10, 25, 50, 100, 150, 250, 500, 750 y 1 000. De tales registros se determinaron los parámetros electroquímicos de Nicholson & Shain para demostrar reacciones químicas acopladas al mecanismo E_r esperado /9/.

Para la cronoamperometría se ejecutaron pulsos de potencial, dentro de la ventana electroactiva del disolvente, durante tres minutos. A partir de los cronoamperogramas, se construyó el voltamperograma de muestreo cronopotenciométrico, VMC, para $\tau = 2$ min.

Finalmente, los ensayos cronopotenciométricos se obtuvieron para pulsos positivos de corriente en el orden de μ A, a fin de promover el proceso de electrooxidación. Esta metodología ha permitido obtener resultados satisfactorios en diversos medios y análisis /10, 11/.

• Discusión de resultados

Determinación de la S_0 de Fc en los medios en estudio por VDP

Los líquidos iónicos [bmp][BF₄], [emim][BF₄] y [bmim][PF₆] resultaron ser electroactivos en AN. En

la figura 1 se muestran los VDP para [emim][BF₄], donde aparece una onda en E_p^a= 0,590V/Ag⁰|AgCl_(s). Esta señal es inalterable y no interfirió en la determinación del Fc. La señal

del proceso de electrooxidación de Fc a Fc⁺ aparece en E_p^a= 0,400V/Ag⁰|AgCl_(s), y es dependiente de la concentración de estandar añadido.

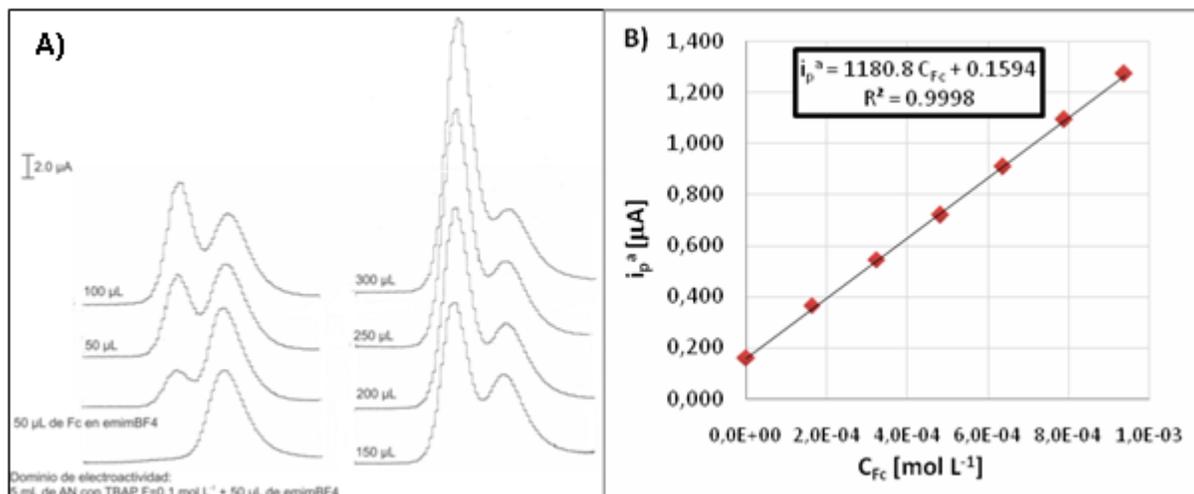


Fig. 1A) Registro por voltamperometría diferencial de pulsos. Determinación de S₀ del Fc en [emim][BF₄] por adiciones estándar en AN. B) Curva de adiciones estándar de Fc en AN. Muestra: 50 µL de Fc en [emim][BF₄], Ci= 9,824x10⁻² mol L⁻¹.

La S₀ del Fc en cada líquido iónico aparece resumida en la tabla 1. El valor de S₀ permite sustituir el término de la concentración de bulto en las funciones voltamperométricas. Esta condición permitió trabajar en condiciones de amortiguamiento de S₀, gracias a la presencia de la fase condensada /12/.

TABLA 1. SOLUBILIDAD INTRÍNSECA DEL Fc EN LOS MEDIOS ANALIZADOS

Parámetro	S ₀ [mol L ⁻¹]
[bmp][BF ₄]	2,342·10 ⁻²
[emim][BF ₄]	1,350·10 ⁻²
[bmim][PF ₆]	5,896·10 ⁻²
[bmim][SCN]	1,000·10 ⁻¹

Dominios de electroactividad de los medios en estudio por VC

El dominio de electroactividad de los líquidos iónicos fue determinado por voltamperometría cíclica. No se detectaron reacciones electroquímicas asociadas a cada disolvente dentro de los intervalos de potencial señalados en la figura 2.

La dirección del barrido no condicionó la amplitud del dominio de electroactividad, en ningún caso. El catión de cada medio es responsable de la barrera catódica /13/, por lo que el [bmp]⁺ es menos estable electroquímicamente. En todo los demás líquidos iónicos, el anión condiciona la barrera anódica, siendo el [SCN]⁻ más inestable. En el caso del [bmim][SCN], el anión es responsable de los procesos de electrolisis de acuerdo a reportes consultados.

Estudio de la electrooxidación de Fc en los medios de estudio en condiciones de dominio acotado por VC

El Fc resultó electroactivo en todos los líquidos iónicos. En [bmp][BF₄], [emim][BF₄] y [bmim][PF₆], se obtuvieron los perfiles clásicos de la electrooxidación del Fc; mientras que en [bmim][SCN] la electrooxidación muestra claras evidencias de reacciones químicas acopladas debido a su cercanía con la barrera anódica (figura 3).

Al aplicar las funciones de Nicholson & Shain /14/ se determinó el potencial de medio pico (E_{v/2}), el coeficiente de difusión (D_{Fc}), la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones (k⁰) y el coeficiente de simetría (α)

para el ferroceno en cada LI, cuyos valores resultaron coherentes en orden de magnitud con respecto a los reportes para otros líquidos iónicos similares /15, 16/.

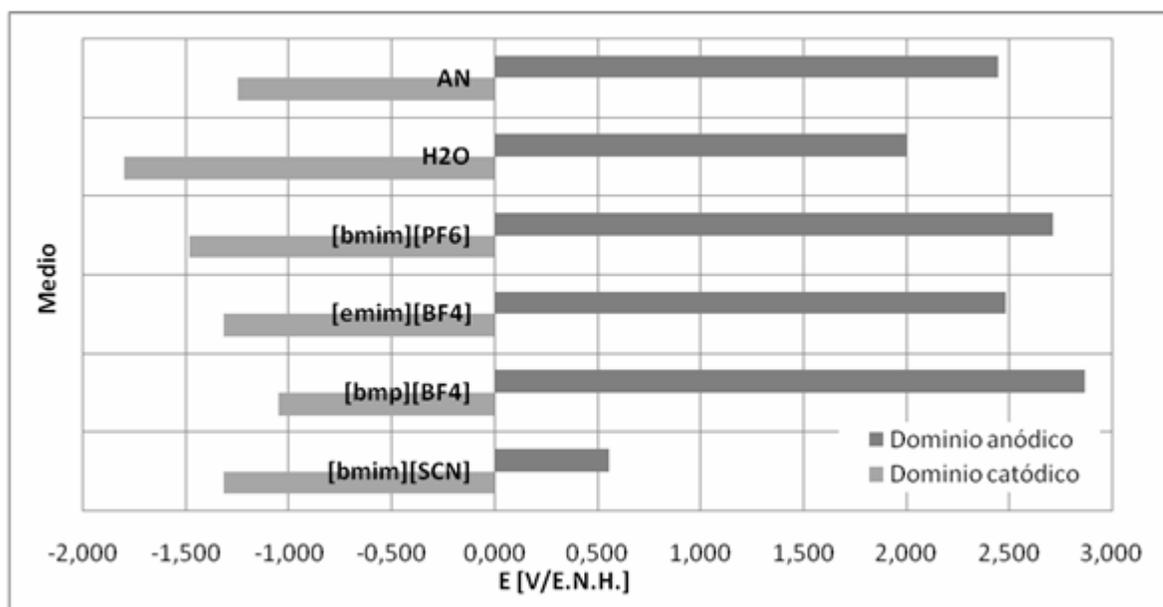


Fig. 2 Dominios de electroactividad de $V=400\ \mu\text{L}$ de los cuatro líquidos iónicos analizados. En el dominio de electroactividad del agua se empleó KNO_3 como electrolito soporte y en AN, TBAP, ambos a $C_T=0.1\ \text{mol L}^{-1}$. Se presentan únicamente con fines comparativos.

Para todos los ensayos, se encontró que $D_{\text{Fc}} = D_{\text{Fc}^+}$, por lo que el potencial normal condicional del par tiende al $E_{1/2}$.

La clasificación del sistema Fc/Fc^+ se realizó por medio de los criterios de Matsuday y Ayabe /17/. De acuerdo con esto, el proceso de electrooxidación es reversible para $[\text{bmp}][\text{BF}_4]$, $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ y $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$; mientras que en $[\text{bmim}][\text{SCN}]$ un proceso cuasirreversible es asociado.

El mecanismo respectivo se asoció por medio del cociente de intensidades de corriente de pico que, excepto $[\text{bmim}][\text{SCN}]$, arrojó valores de 1,0 para las

diversas velocidades de barrido ensayadas (tabla 2). Para estos líquidos iónicos, la diferencia de potencial de picos observada fue de 0,060 V, evidenciando una transferencia monoelectrónica. El proceso de electrooxidación mostró en todos los casos una respuesta Nernstsiana, y exhibe un comportamiento lineal en las gráficas de corriente en función de la velocidad de barrido.

Se ha reportado el valor de los coeficientes de difusión del Fc para $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ para diversas concentraciones de analito, y estos coinciden para aquéllas cercanas a las descritas en este trabajo /15/.

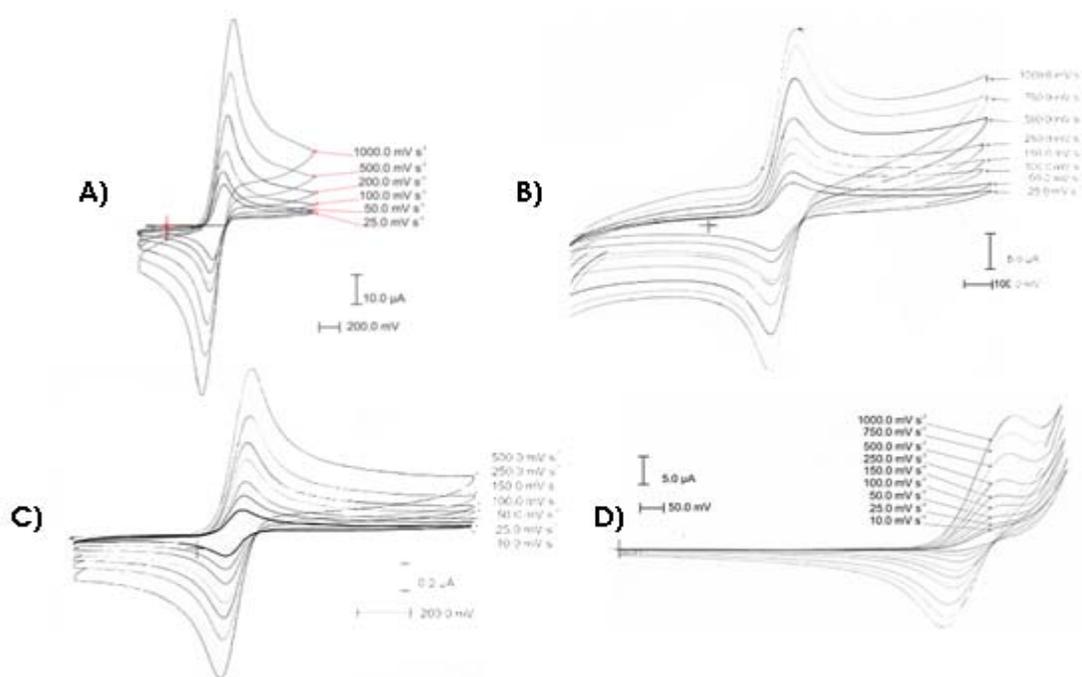


Fig. 3 Electrooxidación de 400 mL de Fc, $C_0 = 0.10 \text{ mol L}^{-1}$ en ausencia de electrolito soporte y a diferentes velocidades de barrido anódico con ET:Pt⁰, EA:Pt⁰ y ER: Ag⁰|AgCl_(s)|(LI)||LI en A) [bmp][BF₄], $E_i = -0.220 \text{ V}$, $E_\lambda = 1.150 \text{ V}$; B) [emim][BF₄], $E_i = -0.500 \text{ V}$, $E_\lambda = 1.000 \text{ V}$; C) [bmim][PF₆], $E_i = -0.500 \text{ V}$, $E_\lambda = 1.000 \text{ V}$; D) [bmim][SCN], $E_i = 0.000 \text{ V}$, $E_\lambda = 0.940 \text{ V}$.

TABLA 2. PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS EVALUADOS POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Parámetro	Función	[bmp][BF ₄]	[emim][BF ₄]	[bmim][PF ₆]	[bmim][SCN]
E_p , [V]	$E_p^a = f(\ln(v))$	0,392±0,003	0,276±0,002	0,145±0,003	0,775±0,001
D_{Fc} [cm ² s ⁻¹]	$i_p^a = f(v^{1/2})$	1,06·10 ⁻⁶	1,12·10 ⁻⁶	3,04·10 ⁻¹⁰	1,22·10 ⁻⁷
k^0 [cm s ⁻¹]	$\ln(i_p^a) = f(E_p^a - E^0)$	1,38·10 ⁻³	9,60·10 ⁻⁵	1,98·10 ⁻⁵	1,27·10 ⁻⁴
α	$\ln(i_p^a) = f(E_p^a - E^0)$	0,5	→1	0,8	→1
Mecanismo	$(i_p^c)/(i_p^a) = f(v)$	E_r	E_r	E_r	$E_r C_1$
Caracterización	$\Delta = f(v)$	Reversible	Reversible	Reversible	Cuasi-irreversible

Estudio de la electrooxidación de Fc en los medios de estudio en condiciones de dominio amplio por VC

Únicamente en [bmp][BF₄] y en [emim][BF₄] fue observado un segundo proceso de electrooxidación

del ferroceno. Esta reacción resultó irreversible en ambos medios y su intensidad de corriente se incrementó con la velocidad de barrido.

A velocidades de barrido superiores a 500 mV s⁻¹, la señal observada tomó el comportamiento

típico de una barrera anódica. En los voltamperogramas (figura 4) se registró un consumo de ferricinio y la pérdida de reversibilidad sobre el sistema. En

[bmp][BF₄] la segunda señal de electrooxidación apareció en E_p^a= 1,708V/Ag⁰/AgCl_(s); mientras que en [emim][BF₄] lo hizo en E_p^a= 1,970V/Ag⁰/AgCl_(s).

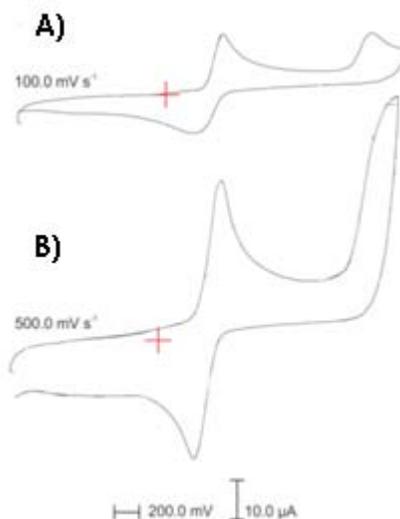


Fig. 4 Electrooxidación de 400 µL de Fc, C₀ = 0,10 mol L⁻¹ en ausencia de electrolito soporte en [bmp][BF₄] con ET:Pt⁰, EA:Pt⁰ y ER: Ag⁰/AgCl_(s)||[bmp][BF₄]||[bmp][BF₄]|| y con E_i = -1,220 V, E_λ = 1,950 V a A) 100 mV s⁻¹ y B) 500 mV s⁻¹.

En estas condiciones, el sistema Fc/Fc⁺ se describió como cuasirreversible, de acuerdo con los criterios de Matsuday y Ayabe. Diversos parámetros electroquímicos fueron calculados y se aplicó la

función de corrientes de pico, i_p^c/i_p^a=f(v) y la función i_p^c/v^{1/2}=f(v) para determinar la modificación sobre el mecanismo de electrooxidación. Estos resultados son mostrados en la tabla 3.

TABLA 3. PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS RELATIVOS AL PAR Fc/Fc⁺ EVALUADOS POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN CONDICIONES DE DOMINIO AMPLIO

Parámetro	Función	[bmp][BF ₄]	[emim][BF ₄]
E _λ , [V]	E _p ^a = f(ln(v))	0,371±0,024	0,237±0,013
D _{Fc+} [cm ² s ⁻¹]	i _p ^c = f(v ^{1/2})	9,24·10 ⁻⁷	2,66·10 ⁻⁷
Mecanismo	(i _p ^c)/(i _p ^a)= f(v)	E _r C ₁ E ₁	E _r C ₁ E ₁
Caracterización	Λ= f(v)	Cuasirreversible	Cuasirreversible

El valor de D_{Fc+} en la tabla 3 resultó un 15 % más bajo con respecto a la condición de dominio acotado de la tabla 2. Si todas las variables involucradas en la ecuación de Randles–Sevcik presentan valores constantes, entonces el cambio en el valor de este parámetro se debe a la

modificación de C_{ox}^s, ya que ésta es consecuencia de las reacciones electroquímicas y químicas que acontecen hasta el potencial de inversión. Se evidencia la presencia de una reacción química acoplada que consume Fc⁺ durante el segundo proceso de electrooxidación.

Estudio de la electrooxidación de Fc en los medios de estudio por CA

Sólo fue posible aplicar las técnicas cronoamperométricas y cronopotenciométricas a [bmp][BF₄], [emim][BF₄] y [bmim][PF₆]. En [bmim][SCN] se observaron efectos de descomposición a los pocos segundos de iniciado el pulso.

En la figura 5, se muestra el voltamperograma de muestreo cronoamperométrico (VMC) obtenido en [bmim][PF₆]. Este registro presenta una sola onda de

electrooxidación, bien definida y sin evidencia de reacciones químicas acopladas en las inmediaciones del E_{1/2}.

Del cronoamperograma que indica el comienzo de proceso de electrooxidación controlado por difusión, se determinó el D_{Fc} por medio del ajuste a la función de Cottrell. De aquellos que están entre la corriente nula y este punto, se calculó la función de Heyrovský-Ikovic con la que se determinó el E_{1/2} del par y el número de electrones efectivamente intercambiados, α_n, tabla 4.

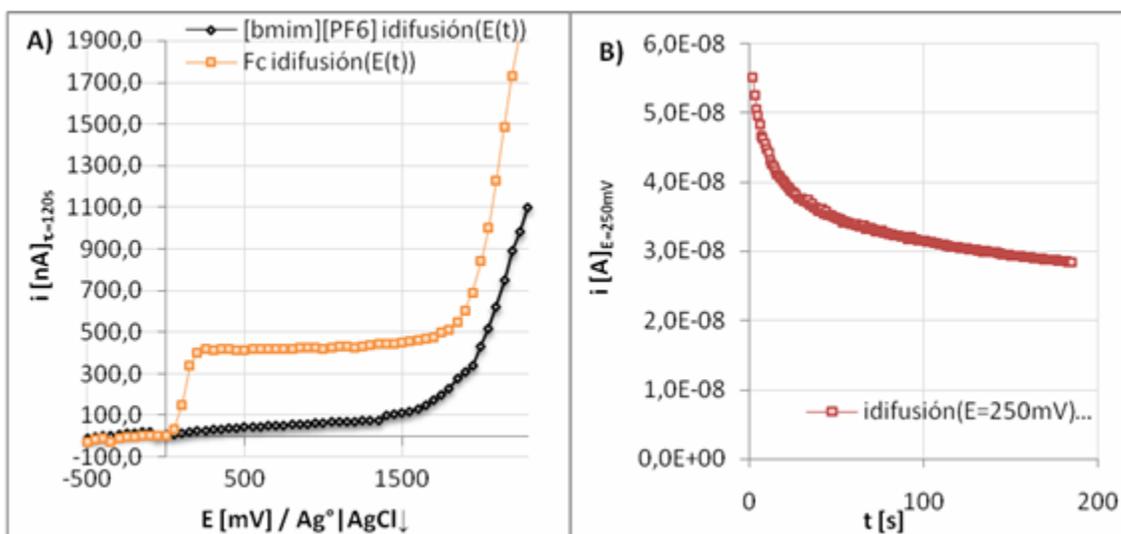


Fig. 5A) VMC de Fc en [bmim][PF₆] para el intervalo 0,500 ≤ E[V] ≤ 2300. B) Cronoamperograma de la solución de Fc en [bmim][PF₆] durante el décimo sexto pulso de potencial. Ambos para 400 μL de Fc, C₀ = 10 mmol L⁻¹ en ausencia de electrolito soporte con ET:Pt⁰, EA:Pt⁰ y ER: Ag⁰|AgCl_(s)||[bmim][PF₆]|

El efecto de la viscosidad del [bmp][BF₄] y del [bmim][PF₆] es más notorio en esta técnica, pues su elevado valor dificulta el transporte de

masa. En [emim][BF₄] se obtienen productos constantes, según la ecuación de Einstein-Stokes, para los coeficientes encontrados por VC y los reportados en la literatura /18/.

TABLA 4. PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS EVALUADOS POR CRONOAMPEROMETRÍA

Técnica	Parámetro	Función	[bmp][BF ₄]	[emim][BF ₄]	[bmim][PF ₆]
Cronoamperometría	D _{Fc} [cm ² s ⁻¹]	i _{diff} = f(t ^{1/2})	1,73 · 10 ⁻¹¹	3,14 · 10 ⁻⁷	2,30 · 10 ⁻¹¹
	E _{1/2} [V]	E = f(ln((i _{diff} - i(t))/i _{lt}))	0,380	0,299	0,115
	α _n	E = f(ln((i _{diff} - i(t))/i _{lt}))	0,807	1,000	0,953

Estudio de la electrooxidación de Fc en los medios de estudio por CP

En los cronopotenciogramas se observa únicamente una transición, independientemente de la intensidad de los pulsos de corriente aplicados (figura 6).

El potencial normal condicional del par Fc/Fc⁺ presentó el mismo valor de potencial, para un mismo líquido iónico, independientemente del pulso de corriente empleado para conocerlo. Los registros resultaron siempre reversibles.

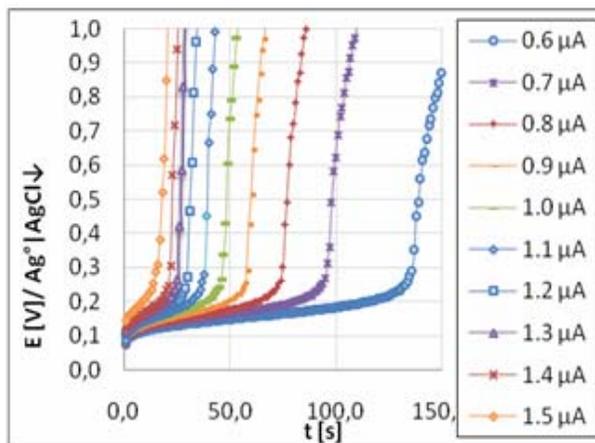


Fig. 6 Cronopotenciogramas de Fc en [bmim][PF₆] para distintos pulsos de corriente. Se utilizaron 400 μL de Fc, C₀ = 0,1 mol L⁻¹ en ausencia de electrolito soporte con ET:Pt⁰, EA:Pt⁰ y ER: Ag⁰|AgCl_(s)||[bmim][PF₆]||[bmim][PF₆]|.

El E_{1/2} se asignó mediante la interpolación de potencial con respecto a E_{0,4} y se corroboró por el obtenido de la ordenada al origen según el ajuste de la función de Karaoglanoff /19/. El potencial inicial es común para todos los cronopotenciogramas y coincide con aquél evaluado por medio del parámetro *pe* en el diagrama logarítmico de concentraciones molares efectivas/20/.

El coeficiente de difusión se calculó mediante la función de corriente cronopotenciométrica, *i*τ^{1/2} = *f*(*i*). Se observó que ésta tiende a una línea recta sin pendiente, que describe la ausencia de reacciones químicas acopladas y absorciones para todo tiempo de muestreo inferior a 3 500 s (tabla 5).

TABLA 5 PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS EVALUADOS POR CRONO-MÉTODOS

Técnica	Parámetro	Función	[bmp][BF ₄]	[emim][BF ₄]	[bmim][PF ₆]
Cronopotenciometría	D _{Fc} [cm ² s ⁻¹]	<i>i</i> τ ^{1/2} = <i>f</i> (<i>i</i>)	5,92·10 ⁻⁷	8,37·10 ⁻⁷	8,14·10 ⁻⁸
	k ⁰ [cm s ⁻¹]	E = <i>f</i> (ln (τ ^{1/2} - t ^{1/2}))	1,70·10 ⁻⁴	2,78·10 ⁻⁴	5,61·10 ⁻⁵
	E _{τ/4} [V]	E = <i>f</i> (ln ((τ ^{1/2} - t ^{1/2})/t ^{1/2}))	0,375±0,004	0,278±0,002	0,141±0,004
	α	E = <i>f</i> (ln ((τ ^{1/2} - t ^{1/2})/t ^{1/2}))	0,4	0,3	0,3
	Mecanismo	<i>i</i> τ ^{1/2} = <i>f</i> (<i>i</i>)	E _r	E _r	E _r

Los registros obtenidos por esta técnica resultaron más repetibles que el resto. En principio, la imposición de un pulso de corriente estabiliza la caída óhmica /19/.



Conclusiones

La reversibilidad del sistema Fc/Fc⁺ se cumple, en orden decreciente, mejor en [bmp][BF₄], [emim][BF₄], [bmim][PF₆] que en [bmim][SCN]; siendo este último disolvente el que presenta las condiciones más difíciles de manipulación y control.

Los cambios que se obtiene para los valores de D_{Fe} á y k⁰ en un mismo líquido iónico se deben a las diferencias en las ventanas de tiempo inherentes a cada técnica electroquímica.

Es posible correlacionar las escalas de potencial de cada disolvente con respecto a una escala de potencial absoluto.

El ajuste que se obtiene de los datos con las funciones electroquímicas describe que estos procesos están controlados por el transporte de masa por difusión.

Tres problemas fueron encontrados: (1) es necesario determinar la S₀ del Fc en cada LI para evaluarla dentro de las funciones electroquímicas y asegurar su valor al trabajar en condiciones de amortiguamiento, es decir, con una fase condensada presente; (2) una distorsión de los voltamperogramas cíclicos aparece si se ejecutan barridos de potencial en ambiente relativamente oxidantes y (3) existen diferencias significativas en los parámetros electroquímicos al ser determinados por distintas técnicas electroquímicas.

Los líquidos iónicos son una alternativa a los disolventes orgánicos tradicionales que se han empleado durante décadas. La situación social y la legislación medio ambiental hacen imperativa la investigación sobre el tema dado el interés científico y su máxima novedad.



Bibliografía

1. BAEZA REYES, A. JOSÉ, JOSÉ L. ORTIZ, IGNACIO GONZÁLEZ, RUBÉN SANABRIA, and RENÉ MIRANDA. "Control of the Electrochemical Reduction of Horminona by pH Imposition in Acetonitrile". *J. Electroanal. Chem.* 411 (1996): 103-107.
2. BAEZA REYES, *et al.* "Electrochemistry in Buffered Organic Solvents. Effect of the Acidity Level on the Extension of Total Pathways of the Organic Molecules Transformation" *Recent. Res. Devel. in Electrochem.* 1 (1998): 85-100.
3. BAEZA, Alejandro, J. Luis ORTIZ, and Ignacio GONZÁLEZ. "Control of the Electrochemical Reduction of o-Nitrophenol by pH Imposition in Acetonitrile". *J. Electroanal. Chem.*, no. 429 (1997): 121-127.
4. IZUTZU, K. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions.* Germany: Wiley-VCH, 2002.
5. HAPIOT, PHILIPPE and Corinne LAGROST. "Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids". *Chem. Rev.* 108 (2008): 2238-2264.
6. JOHNSON, Keith E. "What's an Ionic Liquid?" *The Electrochem. Soc., Interface Spring 2007* (2007): 38-41.
7. GARCÍA MENDOZA, Arturo, JOSÉ A. BAEZA REYES and Adrián de Santiago ZÁRATE. "Estudio microelectroanalítico de ferroceno en un líquido iónico: tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-piridinio". *Rev. Cub. de Quím.* XX, no. 2 (2008): 32-39.
8. GONZÁLEZ, I. and H. SÁNCHEZ. «Estudio electroquímico de ferroceno en acetonitrilo con técnicas no estacionarias". *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2, no. 36 (1992): 81-87.
9. BARD, Allen J. and Larry R. FAULKNER. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications.* 2a. U.S.A.: Wiley, 2000.
10. COSIO CASTAÑEDA, C., G. TAVISON, R. BAEZA and P. de la MORA. "Structure and Magnetic Properties of the Weak Ferromagnet Sr_{2-x}LaxIrO₄". *J. Phys. Condens. Matter* 1:446210, no. 19 (2007): (13pp).
11. GARCÍA MENDOZA, Arturo, Karen LÓPEZ CARDEÑA, Alejandro BAEZA REYES and Adrián de SANTIAGO. "Química Analítica a Microescala Total: Microconductimetría". *Revista Cubana de Química* Vol. XVII, no. 1 (2005): 346.
12. BAEZA REYES, José Alejandro. *Control del mecanismo de eletrorreducción de moléculas orgánicas por imposición del nivel de acidez en medios apróticos.* México D.F.: UNAM, 1997.
13. XIAO, Li and Keith JOHNSON. "Electrochemistry of 1-Buthyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid". *J. Electrochem. Soc.* 150, no. 6 (2003): E307-E311.
14. NICHOLSON, R. and I. SHAIN. "Theory of Stationary Electrode Polarography". *Anal. Chem.* 36 (1964): 706.
15. EISELE, Sandra, Markus SCHWARZ, Bernd SPEISER and Carsten TITTEL. "Diffusion Coefficient of Ferrocene in 1-Butyl-3-Methylimidazoliumtetrafluoroborate - Concentration Dependence and Solvent Purity". *Electrochim. Acta* 51 (2006): 5304-5306.
16. LEWANDOWSKI, Andrzej, Lukasz WALIGORA and Maciej GALINSKI. "Ferrocene as a Reference Redox Couple for Aprotic Ionic Liquids". *Electroanal.* 21, no. 20 (2009): 2221 - 2227.
17. MATSUDA, H. and Y. AYABE. *Electrochem.* 59 (1955): 494.

- 18.KOSMULSKI, M., R. A. OSTERYOUNG and M. CISZKOWSKA. "Diffusion Coefficients of Ferrocene in Composite Materials Containing Ambient Temperature Ionic Liquids". *J. Electrochem. Soc.* 147, no.4(2000): 1454-1458.
- 19.DELAHAY, Paul , and Gleb MAMANTOV. "Voltammetry at Constant Current: Review of Theoretical Principles". *Anal. Chem.* 27, no. 4 (1955): 478-483.
- 20.BAEZA REYES, José Alejandro. *Química Analítica: Expresión Gráfica de las Reacciones Químicas*. 2a Ed. México D.F.: S y G Editores, 2010.