

Influencia de las propiedades fisicoquímicas sobre el proceso de electronucleación de metales sobre substratos de diferente naturaleza (superficie mono y policristalinas). Desarrollo de modelos teóricos que describen la formación y crecimiento de núcleos metálicos que involucran las transiciones de nucleación 2D-2D y 2D-3D.

Tesis que presenta:

M. en Q. Manuel Eduardo Palomar Pardavé
para obtener el grado de: **Doctor en Ciencias**
Mayo de 1998



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Influencia de las propiedades fisicoquímicas sobre el proceso de electronucleación de metales sobre substratos de diferente naturaleza (superficie mono y policristalinas). Desarrollo de modelos teóricos que describen la formación y crecimiento de núcleos metálicos que involucran las transiciones de nucleación 2D-2D y 2D-3D.

Tesis que presenta:

M. en Q. Manuel Eduardo Palomar Pardavé

para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias

Mayo de 1998

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis se realizó, bajo la dirección del **Doctor: Ignacio González Martínez** en el área de electroquímica, del departamento de química de la D.C.B.I. de la UAM-I

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT** de México, la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de Doctorado.

Agradezco profundamente a los miembros del jurado:

Dr. Benjamin R. Scharifker.

Dr. Alberto Rojas Hernández.

Dr. Jorge Fujioka.

Dr. Nikola Batina.

Dr. Ignacio González

Dra. Elsa M. Arce

Por la revisión y las sugerencias hechas a este trabajo de tesis.

Deseo también expresar mi gratitud a las siguientes personas:

Dr. Jorge Mostany. (USV).

Dra. Maria Teresa Ramírez Silva. (UAM).

Dra. Adriana Morales Pérez (UNAM)

Dra Mercedes Teresita Oropeza Guzmán. (UAM).

Dra. Margarita Viniegra (UAM)

M. en C. Abraham Serruya. (USV)

M. en Q. Margarita Miranda Hernández. (UAM)

I. Q. I. Ana B. Soto. (IPN)

I. Q. I. Martha Carreto. (IPN)

Por su colaboración en distintos aspectos del desarrollo histórico de mi trabajo de tesis.

y al Dr. Jorge G. Ibáñez (UIA) por facilitarnos el uso del microscopio de Fuerza atómica con el que algunas de las imágenes AFM de este trabajo fueron obtenidas.

También mi sincero agradecimiento al Dr. Nikola Batina ya que me permitió comprender mejor el proceso de electrocristalización al iniciarme en el estudio de superficie monocristalinas.

Así mismo agradezco de todo corazón, ¡pero no desde el músculo cardíaco! sino desde esa zona del alma de donde brotan los sentimientos más puros de las personas, a mi profesor y amigo Dr. Ignacio González Martínez. Tengo muchas razones para hacerlo, pero haciendo un recuento creo que la más fundamental es que siempre has creído en mí. Con este trabajo se culminan siete años de mi formación como científico y ser humano, quedándome ahora el enorme reto de hacerme digno colega tuyo y así poder decirte con orgullo: "¡Thank you my dear colleague!".

Mi agradecimiento a:

***Dios** por darme vida, salud y todo aquello que hace posible que pueda dedicarme a esta actividad con agrado y por permitir al ser humano, ser el medio por el cual, el universo se conozca a sí mismo.*

*A mi esposa **Tere** por todo su amor y comprensión, por darme más pero mucho más de lo que yo puedo merecer. Por el camino andado y por el que nos reste por andar. ¡Te quiero chula!*

*A mi hijo **Carlos Federico** porque su existencia y cariño son la bendición mas grande que dios me ha dado. ¡Te quiero mucho mi pequeño Son-Goku-Hércules!*

*A mis padres **María Teresa Pardavé Robles** y **Carlos Berea Peralta** por su cariño y apoyo incondicional.*

*A **Ady** por brindarme su amistad y ayuda.*

*A **Alberto** por ser un ejemplo de profesionalismo y ser el químico más químico que conozco, casi diría yo que alquímico. Gracias compadre.*

A la querida UAM-I y especialmente al área de electroquímica:

Laurita, Paty, Alberto, Carlos, Teresita, Carmen, Leo, Adrián, Hugo, Jaime, Ulises, René, Guillermo, Hilario, Jaime René, Enrique, Arturo, Pedro, Lulú, Vic, Martín, Almita, Mago, Gaby, Víctor, Aurora, Irma, Eliceo. Roel, Pastora

¡A los compañeros de la UAEH!

*A mis hermanos **Andrés, Marco, Araceli y Edgar.***

¡Al pueblo de México!

INDICE

INDICE

Agradecimientos.	(i)
Indice.	(v)
Resumen.	(xiii)
Abstract.	(xv)
Prólogo.	(xvii)
Lista de símbolos.	(xxiii)
Introducción General.	(1)
Capítulo I. Formalismos teóricos que describen el proceso de formación y crecimiento electroquímico de núcleos metálicos bajo condiciones potencioestáticas.	(5)
I.1. Aspectos generales sobre el proceso de formación electroquímica de una nueva fase.	(5)
I.2. Electrocrystalización.	(7)
I.2.1 Etapas del proceso de electrocrystalización.	(8)
I.2.2 Aspectos morfológicos de la electrocrystalización.	(10)
I.2.3 Teorías Clásica y Atomística de la nucleación electrolítica heterogénea.	(13)
I.2.3.1 Teoría Clásica.	(14)
I.2.3.2 Atomística.	(16)
I.3 Desarrollo de modelos teóricos de electrocrystalización.	(17)
I.3.1 Proceso de nucleación bidimensional (2D) limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento.	(17)
I.3.1.1 Análisis de los máximos de los transitorios.	(31)
I.3.1.2 Criterio para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva en el caso de crecimiento 2D limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento.	(36)
I.3.2 Proceso de nucleación tridimensional (3D) limitada por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento	(37)
I.3.2.1 Centros de crecimiento con geometría hemisférica	(37)
I.3.2.2 Centros de crecimiento con geometría de conos rectos circulares	(39)
I.3.2.2.1 Nucleación Instantánea	(39)
I.3.2.2.2 Nucleación Progresiva	(42)
I.3.2.2.3. Criterio para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva en el caso de crecimiento 3D (conos rectos circulares) limitado por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento.	(44)

I.3.3	Proceso de nucleación tridimensional (3D) limitada por la difusión de la especie electrodepositante, del seno de la disolución a los centros de crecimiento	(47)
I.3.3.1	Análisis sin considerar interacción entre núcleos en crecimiento	(47)
I.3.3.2	Efectos del traslape de los campos de difusión alrededor de los núcleos en crecimiento	(51)
I.3.3.3	Análisis de los máximos de los transitorios	(59)
I.3.3.4	Criterio para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva en el caso de crecimiento 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva del seno de la disolución a los centros de crecimiento	(60)
I.3.3.5	Cálculo de A y N_0 por separado a partir de un transitorio potencioestático	(61)
I.3.3.5.1	La aproximación de Scharifker y Mostany	(61)
I.3.3.5.2	La aproximación de Sluyters-Rehbach y colaboradores	(69)
I.3.3.5.3	La aproximación de Mirkin y Nilov	(70)
Capítulo II Análisis Crítico de los diferentes modelos teóricos que describen a los transitorios potencioestáticos de corriente involucrados en el proceso de Electrocrystalización tridimensional limitada por la difusión		(73)
II.1	Resumen	(73)
II.2	Introducción	(74)
II.3	Teoría	(75)
II.3.1	Crecimiento de centros independientes	(76)
II.3.2	Traslape de zonas de difusión	(78)
II.3.2.1	El límite a $At \rightarrow 0$	(84)
II.4	Experimental	(85)
II.5	Simulación Monte Carlo	(86)
II.6	Resultados y discusión	(88)
II.6.1	Comparación de transitorios teóricos, simulados y experimentales	(88)
II.6.2	Velocidades de crecimiento de las zonas de difusión	(94)
II.7	Conclusiones	(98)

Capítulo III. Comparación entre las predicciones teóricas obtenidas a través del análisis de los transitorios potenciostáticos experimentales y la observación microscópica directa de la superficie nucleada del electrodo		
III.1	Resumen	(99)
III.2	Introducción	(99)
III.3	Detalles experimentales	(100)
III.3.1	Estudio de las imágenes	(102)
III.3.2	Estudio de los transitorios de corriente	(104)
III.4	Resultados y discusión	(105)
III.4.1	Especie electrodepositante	(105)
III.4.2	Transitorios potenciostáticos de corriente	(106)
III.4.3	Determinación del coeficiente de difusión	(108)
III.4.4	Análisis de los transitorios	(109)
III.4.5	Análisis Micrográfico	(112)
III.4.6	Variación de N_0 con el sobrepotencial	(115)
III.4.7	Dependencia de A con el sobrepotencial	(116)
III.4.8	Distribución espacial de núcleos	(117)
III.5	Conclusiones	(121)
Capítulo IV. Influencia de la concentración sobre el mecanismo de electrocristalización de plata sobre carbón vítreo, en el sistema $Ag(I)-NH_3-NO_3-H_2O$.		(123)
IV.1	Intervalo 2.2mM a 10mM	(123)
IV.1.1	Introducción	(123)
IV.1.2	Experimental	(125)
IV.1.3	Resultados y discusión	(126)
IV.1.3.1	Análisis termodinámico de la disolución	(126)
IV.1.3.2	Voltamperometría de barrido lineal	(127)
IV.1.3.3	Estudio potenciostático	(128)
IV.1.3.3.1	Análisis de los transitorios de corriente	(130)
IV.1.3.3.1.1	Análisis clasificando el proceso de nucleación como instantánea o progresiva	(131)
IV.1.3.3.1.2	Análisis sin clasificar el proceso de nucleación	(138)
IV.1.3.3.1.2.1	Variación de la densidad numérica de sitios activos y velocidad de nucleación con el potencial	(140)

IV.1.3.3.1.3	Tamaño y mecanismo de formación del núcleo crítico.	(142)
IV.1.4	Conclusiones particulares	(144)
IV.2	Procedimiento para modificar la adsorción específica del ión $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo	(147)
IV.2.1	Cambio de electrolito soporte.	(147)
IV.2.2	Activación electroquímica de la superficie del electrodo.	(149)
IV.3	Estudio de la influencia de la concentración de la especie electrodepositante en el intervalo 10^{-4} M a 10^{-1} M, sobre los mecanismos de electrocristalización de plata sobre un electrodo de carbón vítreo pre-activado electroquímicamente.	(152)
IV.3.1	Disolución 10^{-2} M de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.	(153)
IV.3.2	Disolución 10^{-4} M de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	(159)
IV.3.3	Disolución 10^{-1} M de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	(166)
IV.3.3.1	Análisis de los transitorios obtenidos a potenciales menos catódicos que -170mV vs. SCE.	(169)
IV.3.3.2	Análisis de los transitorios obtenidos al potencial de -170mV o más catódicos.	(172)
IV.4	Conclusiones.	(176)
Capítulo V. Caracterización detallada de transitorios potencioestáticos de corriente que involucran las transiciones de nucleación 2D-2D y 2D-3D.		
V.1	Resumen	(177)
V.2	Introducción	(179)
V.3	Experimental	(182)
V.4	Resultados y discusión	(184)
V.4.1	Análisis voltamperométrico del proceso de depósito de plata.	(184)
V.4.2	Análisis cronoamperométrico del proceso de depósito de plata.	(186)
V.4.2.1	Transitorios potencioestáticos de corriente experimentales.	(186)
V.4.2.2	Mecanismos del depósito de plata evaluados a partir del análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente	(190)
V.4.2.2.1	Reconocimiento de la contribución debida a la carga de la doble capa electroquímica	(191)

V.4.2.2.2 Reconocimiento del proceso de nucleación 2D bajo el primer máximo de corriente (M1).	(192)
V.4.2.2.3 Reconocimiento del proceso de nucleación 2D bajo el segundo máximo de corriente (M2).	(197)
V.4.2.2.4 Reconocimiento del proceso de nucleación 3D bajo la meseta (P) de los transitorios de corriente.	(199)
V.4.2.3 Una interpretación cuantitativa de los transitorios de corriente con transición de nucleación 2D-2D.	(201)
V.4.2.4 Una interpretación cuantitativa de los transitorios de corriente con transición de nucleación 2D-3D.	(207)
V.4.3. Análisis mediante microscopía de fuerza atómica	(214)
V.5 Conclusiones.	(220)
Capítulo VI. Estudio de la nucleación electroquímica de cobalto sobre carbón vítreo, libre de la influencia de la reacción de evolución de hidrógeno, a partir de una disolución acuosa de cloruro de amonio de pH 4.6 a 25°C.	(223)
VI.1 Resumen.	(223)
VI.2 Introducción.	(224)
VI.3 Experimental.	(226)
VI.4 Resultados y discusión.	(227)
VI.4.1 La disolución electrolítica: un análisis termodinámico.	(227)
VI.4.2 Electrodepósito de cobalto.	(229)
VI.4.2.1 Voltamperometría de barrido triangular.	(229)
VI.4.2.2 Estudio potenciostático.	(235)
VI.4.2.2.1 Análisis cuantitativo del proceso de nucleación.	(237)
VI.4.2.2.1.1 Análisis de la parte creciente de los transitorios de corriente.	(237)
VI.4.2.2.1.2 Análisis de los máximos de corriente.	(238)
VI.5 Conclusiones.	(244)
Capítulo VII. Influencia de la esfera de coordinación sobre el mecanismo de electronucleación de cobalto en carbón vítreo.	(245)
VII.1 Resumen.	(245)

VII.2	Introducción.	(246)
VII.3	Experimental	(248)
VII.4	Resultados y discusión.	(249)
VII.4.1	Análisis termodinámico.	(249)
VII.4.2	Análisis espectrofotométrico.	(250)
VII.4.3	Estudio voltamperométrico.	(251)
VII.4.4	Estudio cronoamperométrico.	(258)
VII.4.4.1	Análisis del depósito de cobalto a partir de la especie $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.	(258)
VII.4.4.2	Análisis del depósito de cobalto a partir de la especie $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$.	(261)
VII.5	Conclusiones.	(270)
Capítulo VIII. Efectos de la temperatura sobre el proceso de electronucleación y crecimiento de cobalto en medio amoniacal.		(273)
VIII.1	Resumen.	(273)
VIII.2	Introducción.	(274)
VIII.3	Experimental.	(275)
VIII.4	Resultados y discusión.	(276)
VIII.4.1	Estudio voltamperométrico.	(276)
VIII.4.2	Estudio potencioestático.	(278)
VIII.4.2.1	Análisis de los transitorios experimentales	(280)
VIII.4.2.1.1	Determinación de los parámetros cinéticos a partir del máximo de corriente.	(282)
VIII.4.3	Análisis cuantitativo de transitorios potencioestáticos de corriente que involucran formación y crecimiento de núcleos 3D limitados por la difusión y la reducción simultánea de átomos de hidrógeno sobre la superficie de estos núcleos.	(286)
VIII.5	Conclusiones.	(293)
Capítulo IX Estudio del proceso de electrodeposición de metales sobre sustratos con superficies estructuralmente bien definidas		(295)
IX.1	Resumen.	(295)
IX.2	Introducción	(296)
IX.3	Depósito a subpotencial (UPD) de una monocapa de cobre sobre el electrodo monocristalino Au(111). Mecanismos y cinética de formación.	(299)
IX.3.1	El depósito de metales a subpotencial.	(299)
IX.3.2	Experimental.	(303)
IX.3.3	Análisis termodinámico del sistema $\text{Cu}(\text{II})\text{-H}_2\text{O-SO}_4^{2-}\text{-H}^+$.	(309)
IX.3.4	Formación de la monocapa a pH = 1.0.	(312)

IX.3.4.1 Estudio potenciodinámico.	(312)
IX.3.4.2 Estudio potencioestático.	(315)
IX.3.5 Formación de la monocapa a pH =4.0.	(333)
IX.3.5.1 Estudio potenciodinámico	(333)
IX.3.5.2 Estudio potencioestático.	(335)
IX.4 Depósito a sobrepotencial (OPD) de cobre sobre el electrodo monocristalino Au(111).	(339)
IX.4.1 Iniciando el proceso de depósito de cobre OPD sobre la superficie del electrodo Au(111) libre de átomos de cobre ($E_{ar} = -0.05V$).	(340)
IX.4.1.1 pH = 1.0.	(340)
IX.4.1.1.1 Estudio potenciodinámico.	(340)
IX.4.1.1.2 Estudio potencioestático.	(341)
IX.4.1.2 pH 4.0.	(350)
IX.4.1.2.1 Estudio potenciodinámico.	(350)
IX.4.1.2.2 Estudio potencioestático.	(351)
IX.4.2 Iniciando el proceso de depósito de cobre OPD sobre la superficie del electrodo Au(111) cubierta con una monocapa de cobre ($E_{ar} = -0.43V$).	(356)
IX.5 Conclusiones.	(363)
Conclusiones Generales	(367)
Anexo A.	(A-1)
Referencias.	(R-1)

RESUMEN

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio fundamental de las primeras etapas involucradas en el proceso de formación y crecimiento de núcleos metálicos electrodepositados sobre sustratos de diferente naturaleza, a partir de disoluciones acuosas de sus iones. Dicho estudio se basa principalmente en el análisis de transitorios potencioestáticos de corriente, obtenidos en cada sistema, a través de modelos teóricos previamente publicados en la literatura; y otros desarrollados, en el transcurso de este trabajo de investigación. Se pone especial atención a la influencia de las propiedades fisicoquímicas de la disolución (p.e. concentración de la especie electroactiva, esfera de coordinación del ion metálico, temperatura del baño electrolítico) sobre los mecanismos y la cinética del electrodepósito (determinación de velocidades de nucleación, densidad de sitios activos de nucleación sobre la superficie de los sustratos, tamaño del núcleo crítico). Para interpretar las formas complejas de algunos transitorios obtenidos a lo largo de esta tesis, no descritas por ninguno de los formalismos teóricos hasta ahora publicados, se plantean modelos de mecanismos de depósito que involucran, tanto la presencia simultánea de diferentes modos de nucleación, como de la evolución de reacciones redox (p. e. evolución de hidrógeno) sobre la superficie de los núcleos recién formados. Los mecanismos propuestos en este trabajo, describen con detalles (ecuaciones matemáticas) dichos procesos complejos, ofreciendo en todos los casos un análisis cuantitativo del fenómeno.

ABSTRACT

Abstract

This PhD thesis deals with a fundamental study of the early stages (adsorption, nucleation and growth) involved during the metal electrodeposition process onto different nature substrates, from aqueous solutions. Such study is mainly based in the analysis of experimental potentiostatic current transients, using theoretical models already reported in the literature and some others proposed and developed during the course of this researches work. Special attention has been focus on the influence of the physical-chemical properties of the solution (i.e. electroactive species concentration, coordination sphere of the metallic ion, temperature) on the kinetics and mechanism of the electrodeposition process (nucleation rates, number density of active sites on the electrode surface, critical nucleus size, number density of formed nuclei). In order to theoretical and quantitatively describe the unusual and complex shapes of a number of experimental current transients obtained in this work (which are not describe by the theoretical formalism so far reporter), different mechanism were proposed. These mechanism involve the simultaneous present of different types of nucleation (i.e. two-dimensional (2D) nucleation limited by lattice incorporation of ad-atoms, three-dimensional (3) nucleation limited by diffusion of the electroactive species) and in some cases, hydrogen evolution on the surfaces of the freshly formed metallic nuclei (i.e. cobalt). The electrodeposition mechanisms proposed in this work can described with details (mathematical equations) such a complex process, offering in all cases a quantitatively analysis of this phenomenon.

PRÓLOGO

Prólogo

En esta tesis doctoral, se presenta un estudio fundamental de las primeras etapas del proceso de formación y crecimiento de núcleos metálicos (electrocristalización) electrodepositados sobre distintos sustratos en condiciones potencioestáticas a partir de distintas disoluciones. Para este estudio se utilizaron técnicas electroquímicas (cronoamperometría (técnica principal) y voltamperometría cíclica) y técnicas Microscópicas (microscopia de fuerza atómica (AFM) y microscopia de barrido electrónico (SEM)). La tesis ha sido dividida en nueve capítulos, contando además con una sección dedicada a la introducción general y con otra para conclusiones generales y perspectivas. En la **introducción general** se presenta el llamado "estado del arte" del proceso de electrodeposición, que incluye una revisión crítica de las investigaciones realizadas (por la comunidad mundial) en este campo del saber, justificando de esta manera la razón de ser de esta tesis de doctorado.

Debido a que en este trabajo, el análisis cuantitativo (mecanismos y cinética) del proceso de electrodeposición, está basado en su mayor parte en la interpretación y análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente experimentales (obtenidos mediante la técnica cronoamperométrica) en el contexto de formalismos teóricos desarrollados para tal efecto, en el **Capítulo I** se presentan con ciertos detalles dichos formalismos teóricos. En este trabajo (y en muchos otros) se ha encontrado que en diversas ocasiones el mecanismo que describe el proceso de nucleación 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva describe bien a los transitorios experimentales; sin embargo, existen tres distintos modelos (ver **Capítulo**

I) que son capaces de dar una explicación cuantitativa (p. e. determinar la velocidad de nucleación, la densidad numérica de sitios activo, la densidad de núcleos formados) a este tipo de nucleación. En el **Capítulo II** se analizan y comparan dichos modelos con datos experimentales y otros obtenidos mediante una simulación por computadora (método de Monte Carlo). Mediante esta comparación y análisis de dichos modelos, se encuentra cual de las teorías analizadas describe en forma más correcta a los transitorios potencioestáticos de corriente, en las condiciones mencionadas. En el **Capítulo III** se corrobora (valida) el método utilizado (el cual, en el capítulo II, se mostró ser el más correcto de los existentes) para el análisis de los transitorios de corriente experimentales descritos por nucleación tridimensional limitada por la difusión. Esta validación se llevó a cabo mediante la comparación de los datos obtenidos por el análisis indirecto del proceso de nucleación (análisis de los transitorios potencioestáticos) con los obtenidos mediante la observación microscópica directa de la superficie nucleada del sustrato, encontrándose que la formación de núcleos predicha en forma indirecta correspondía completamente con lo observado directamente. Cabe mencionar que en este caso se investigó el proceso de nucleación de la plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución compleja (sistema $\text{Ag(I)-NH}_3\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$), resultante de un proceso de lixiviación de un mineral de plata.

Los capítulos IV al VIII están dedicados a estudiar los efectos de las propiedades fisicoquímicas (la concentración de la especie electroactiva, la esfera de coordinación del ión metálico y la temperatura del baño electrolítico) de la disolución sobre la cinética y el mecanismo del proceso de electrocristalización de metales sobre sustratos de diferente

naturaleza. En el **Capítulo IV** se estudia la electrocristalización de la plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)-NH}_3\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ el cual, al no contener al ion cloruro, es en principio un sistema un poco menos complejo que el estudiado en el capítulo III, situación deseable ya que se pretenden estudiar una amplia gama de influencias sobre el proceso de electrocristalización. Al principio se analizó un pequeño intervalo de concentraciones de Ag(I) , 2.2mM a 10mM, encontrando que los transitorios potencioestáticos experimentales obtenidos en este sistema pueden ser bien descritos en todo el intervalo de concentraciones considerado, por nucleación múltiple 3D limitada por la difusión. Sin embargo, para el análisis cuantitativo de dichos transitorios, fue necesario utilizar un coeficiente de difusión para el complejo $\text{Ag(NH}_3)_2^+$ inusualmente grande. Basados en la evidencia experimental disponible, se propone que este coeficiente de difusión "aparente" tiene su origen en la competencia de los procesos de adsorción-difusión del ion plata en este sistema. Note que en presencia del ión cloruro (capítulo III), no se presentó esta situación. Se comprueba que el uso de este coeficiente de difusión aparente se puede evitar si se agregan cloruros al sistema o mediante un proceso de activación superficial del electrodo carbón vítreo, previo al proceso de nucleación. De este modo se reinicia el estudio del efecto de la concentración de la plata sobre los mecanismos y la cinética de nucleación, pero esta vez sobre una superficie de carbón vítreo pretatada con un proceso electroquímico de activación superficial. En esta ocasión se estudia un intervalo de concentraciones más grande, 10^{-4}M a 10^{-1}M . Se encontró que el proceso de nucleación de la plata en la concentración 10^{-4}M es bien descrito por un mecanismo 2D limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento, en todo el intervalo de potencial

considerado. A 10^{-2}M y 10^{-1}M , la nucleación de plata fue bien explicada por nucleación 3D limitada por la difusión (10^{-2}M , todos los potenciales considerados y 10^{-1}M a altos sobrepotenciales) ó limitada por la incorporación de ad-átomos (10^{-1}M a bajos sobrepotenciales). El estudio de la electrocristalización de la plata a partir de una concentración 10^{-3}M mereció un capítulo aparte (**Capítulo V**) ya que en estas condiciones, los transitorios potencioestáticos de corriente presentaron una forma muy compleja que ninguno de los formalismos teóricos (por separado) publicados hasta antes del momento en que se inició la tesis, era capaz de describir. En este capítulo se presenta y describe una de las mayores contribuciones de esta tesis ya que se propone la posibilidad de que en un simple transitorio potencioestático ocurran procesos de nucleación simultáneamente (se verá más adelante en la tesis que este mecanismo es operativo también para otros metales), por ejemplo transiciones 2D-2D y 2D-3D. Así mismo se describen con detalle el análisis de transitorios con estas características reportándose la metodología y las ecuaciones que los describen. De lo anterior se observa que en el caso de la nucleación de la plata sobre carbón vítreo, la influencia de la concentración de la especie depositante se refleja en la identificación de diferentes mecanismos.

En el **Capítulo VI** se inicia el estudio del proceso de electrocristalización de cobalto sobre carbón vítreo a partir de distintas disoluciones. Primero se encuentran condiciones en las cuales se puede estudiar este proceso sin la interferencia del proceso de evolución de hidrógeno (usualmente involucrada en el depósito de metales como el cobalto a partir de disolución acuosa). En el **Capítulo VII** se muestra cual es la influencia de la esfera de coordinación sobre el proceso de electrocristalización. Se encuentra que el mecanismo de nucleación del

cobalto se ve afectado drásticamente al cambiar su esfera de coordinación primaria (de H_2O a NH_3). En el caso de la esfera de coordinación formada por moléculas de agua se encontró que la nucleación de cobalto sobre carbón vítreo es bien representada por el modelo que describe la nucleación 3D limitada por la difusión, mientras que en el caso de la esfera de coordinación formada por moléculas de amoníaco, la nucleación es compleja e involucra transiciones de nucleación 2D-2D-3D.

También se muestra el efecto que tiene la temperatura (**Capítulo VIII**) sobre la electrocristalización de cobalto, encontrándose que la evidencia experimental obtenida indirectamente apoya la idea de que la nucleación de cobalto en este medio es un proceso exotérmico. Así mismo se demuestra que en el intervalo de temperaturas estudiadas (20°C a 50°C), el proceso de nucleación de cobalto puede ser bien explicado en términos de nucleación 3D limitada por la difusión; sin embargo, se encontró que el depósito de cobalto llevado a cabo a 50°C ocurre con la presencia simultánea del proceso de evolución de hidrógeno (HER) sobre los núcleos de cobalto recién formados. Situación que se deduce de la forma que adquieren los transitorios experimentales en estas condiciones. En este caso se propone deconvolucionar la corriente total en términos de dos contribuciones, una debida al proceso de nucleación 3D limitado por la difusión y otra debida a proceso HER. Como resultado, se propone una ecuación que describe a un transitorio potencioestático de corriente, que involucra la formación progresiva tridimensional de núcleos sobre los cuales se puede producir (simultáneamente) una reacción redox cualquiera. En este caso en particular, la reducción de hidrógeno sobre la superficie de cobalto.

En el **Capítulo IX** (y por primera vez en México) se comienza con el

estudio de la electrocristalización de cobre sobre el electrodo de oro monocristalino Au(111). Originalmente el motivo principal de la existencia de este capítulo de la tesis era el de dar un sustento más sólido a los mecanismos de nucleación complejos propuestos en capítulos anteriores ya que al tratar con superficies bien definidas como la de Au(111), se puede tener una mejor idea de lo que implica cada etapa en el mecanismo propuesto. Se estudia con detalle la cinética de formación de la primera monocapa de cobre depositada (en la región correspondiente a subpotencial) sobre el Au(111) a partir de dos disoluciones acuosas de CuSO_4 10^{-3}M en 0.1M de H_2SO_4 con diferente pH (1 y 4). Se encontró que el mecanismo de formación de esta monocapa depende del potencial anódico inicial e involucra la concurrencia de, en el caso de pH= 1, dos procesos de nucleación 2D (instantáneo y progresivo) y un proceso de adsorción (carga de la doble capa) y en el caso de pH= 4 un proceso de nucleación 2D (instantáneo) y uno de adsorción. Así mismo se analiza la influencia de la formación de esta monocapa sobre el proceso de depósito a sobrepotencial. Se muestra que en el caso del depósito de cobre sobre Au(111), iniciando en un potencial mucho más anódico que el necesario para que se forme la primera monocapa, e imponiendo un potencial francamente en la región de sobrepotencial, se encontró que la forma de los transitorio era compleja y que involucraba a los procesos adsorción-nucleación (2D)-nucleación (3D), siendo muy claro en este caso que la nucleación 2D corresponde a la formación de la monocapa ya que cuando el potencial inicial era ligeramente menor al del equilibrio del par Cu(II)/Cu(0) , entonces los transitorios encontrados eran menos complejos e involucrando únicamente a los procesos adsorción-nucleación (3D).

LISTA DE SIMBOLOS

LISTA DE SIMBOLOS:

A	Velocidad de nucleación por sitio activo, s^{-1}
C^{∞}	Concentración de la especie electrodepositante en el seno de la disolución, $mol\ cm^{-3}$
D	Coefficiente de difusión, $cm^2\ s^{-1}$
I	Densidad de corriente, $A\ cm^{-2}$
I_{MN}	Transitorio de corriente de acuerdo con la ecuación (2.11)
I_{SM}	Transitorio de corriente de acuerdo con la ecuación. (2.8)
I_{SRWBS}	Transitorio de corriente de acuerdo con la ecuación. (2.9)
i	Corriente, A.
k	$= (2^3\pi cM/\rho)^{1/2}$, adimensional
M/ρ	Volumen molar de la especie electrodepositante $cm^3\ mol^{-1}$
N_0	Densidad numérica de sitios activos, cm^{-2}
N_s	Densidad numérica de núcleos de saturación, cm^{-2}
$N_{s,m}$	Densidad numérica nuclear de saturación obtenida mediante el análisis de micrografías tomadas in situ, de la superficie nucleada del electrodo
$N_{s,i}$	Densidad numérica nuclear de saturación obtenida mediante obtenidas el análisis de los transitorios potenciostaticos de corriente, $N_{s,i} = \left(\frac{AN_0}{2kD}\right)^{\frac{1}{2}}$
r_0	Radio del núcleo, cm
ν	Viscosidad de la disolución.
I_{DL}	Corriente debida a la carga de la doble capa.
BFT	Teoría desarrollada por Bewick, Fleischmann and Thirsk.
AFT	Teoría desarrollada por Armstrong, Fleischmann and Thirsk.
AFM	Microscopía de fuerza atómica.

δ ó r_d	Radio de la zona de difusión, cm
θ_{ex}	Fracción del área cubierta por zonas de difusión.
θ	Fracción real del área cubierta.
t	Tiempo transcurrido desde que comenzo el pulso de potencial.
t_m	Tiempo en que se forma el máximo de corriente, s
$t-u$	Tiempo transcurrido desde que nació el núcleo, s
α	$= \pi k D N_0 / A = (2\pi)^{3/2} D (cM/\rho)^{1/2} N_0 / A$, adimensional
η	Sobrepotencial, V.
E	Potencial aplicado a la superficie del electrodo, V ó mV vs. electrodo de referencia.
t_0	Tiempo de inducción, s
I_m	Densidad de corriente máxima, $A\text{cm}^{-2}$
h	Altura del depósito, cm
M	Masa atómica, g mol^{-1}
ρ	Densidad del depósito, g cm^{-3}
zF	Carga molar transferida durante el electrodeposición, C mol^{-1}
I_{3Dp-dc}	Densidad de corriente teórica debida a nucleación tridimensional progresiva, limitada por la difusión de la especie electroactiva.
I_{3Di-dc}	Densidad de corriente teórica debida a nucleación tridimensional instantánea, limitada por la difusión de la especie electroactiva.
I_{3Dg-dc}	Densidad de corriente teórica debida a nucleación tridimensional (caso general), limitada por la difusión de la especie electroactiva.
I_{2Dp-li}	Densidad de corriente teórica debida a nucleación bidimensional progresiva limitada por la incorporación de adátomos a los centros de crecimiento.

$I_{2D\text{-li}}$	Densidad de corriente teórica debida a nucleación bidimensional instantánea limitada por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento.
$I_{3D\text{p-li}}$	Densidad de corriente teórica debida a nucleación tridimensional progresiva limitada por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento.
2D	Crecimiento bidimensional.
3D	Crecimiento tridimensional.
2D-li	Mecanismo de nucleación con crecimiento bidimensional de núcleos, limitados por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento.
3D-li	Mecanismo de nucleación con crecimiento tridimensional de núcleos, limitados por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento.
3D-dc	Mecanismo de nucleación con crecimiento tridimensional de núcleos, limitados por la difusión de la especie electroactiva, en el seno de la disolución a los centros de crecimiento.
λ	Longitud de onda, nm
A	Absorbancia UV-Visible.
E_{λ}	Potencial de inversión del barrido, mV.
E_c	Potencial de cruce, mV.
v	Velocidad del barrido de potencial
E_{eq}	Potencial de equilibrio, mV.
E_n	Potencial de nucleación.
E_c	Potencial de sobrecruce.
K_R	Constante de velocidad de la reacción redox, ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$).
S	Area de la superficie del depósito (por unidad de área de la superficie del electrodo) sobre la cual la reacción redox tiene lugar.

K_H	Constante de velocidad de la reacción 8.2, ($\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).
I_{HER}	Corriente involucrada en la evolución de átomos de hidrógeno sobre la superficie de núcleos tridimensionales recién formados mediante nucleación 3D limitada por la difusión.
Au(111)	Electrodo monocristalino de oro cuya superficie esta formada principalmente por la cara (111).
E^0	Potencial estándar.
$E^{0'}$	Potencial formal.
K	Constante de equilibrio
I	Fuerza ionica, molL^{-1}
Γ	Grado de recubrimiento.
q_{2Dp-LI}	Carga involucrada en el proceso de nucleación 2D progresivo.
q_{2Di-LI}	Carga asociada al proceso de nucleación 2D instantáneo.
$q_{\text{nucleación}}$	Carga total debida al proceso de nucleación.
$q_{\text{adsorción}}$	Carga debida al proceso de adsorción.
q_{total}	Carga total, $q_{\text{nucleación}} + q_{\text{adsorción}}$.
η_{eo}	Sobrepotencial de electrocristalización, mV.
n_k	Tamaño del núcleo crítico, átomos.
E_{cp}	Potencial de pico catódico, mV.
CV	Carbón vítreo
HER	Reacción de evolución de hidrógeno.
i_l	Corriente límite. A ó mA.
ω	Velocidad angular, revoluciones s^{-1} .
Γ^*	Factor de Zeldovich.
D^*	Flujo del agregado subcrítico al núcleo crítico a lo largo de las coordenadas de tamaño del modelo cinético.
ΔG^*	Trabajo reversible involucrado en el proceso de nucleación, J.
T	Temperatura absoluta, K.
k	Constante de Boltzmann, $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

β	Coeficiente de transferencia, adimensional.
γ_s	Tensión interfacial del núcleo con su fase madre, $J\text{cm}^{-2}$.
γ	Coeficiente de actividad.
ΔG_V	Energía libre de Gibbs de formación de la nueva fase por unidad de volumen.
$\phi(\theta)$	Es una función del ángulo de contacto entre el núcleo y el substrato.
k^+	Factor de frecuencia
e_0	Carga eléctrica elemental, $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$.
W_K	Trabajo para la formación del núcleo crítico que consiste de n_K átomos.
A	Area sobre la cual ocurre el depósito.
ν	Viscosidad de la disolución / cm^2s^{-1} .
k_g	Constante de velocidad de crecimiento lateral a la superficie del electrodo, $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_g'	Constante de velocidad de crecimiento vertical a la superficie del electrodo, $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
NHE	Electrodo estándar de hidrógeno, 0.0V.
SCE	Electrodo saturado de calomel, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl (sat.), 0.24 V vs. NHE.
SSE	Electrodo saturado de sulfatos, $\text{Hg}/\text{Hg}_2 \text{SO}_4$, K_2SO_4 (sat.), 0.64 V vs. NHE.
UPD	Depósito a subpotencial.
OPD	Depósito a sobrepotencial.
Ear	Potencial anódico de reposo. Potencial aplicado a la superficie del electrodo, antes de iniciar un pulso de potencial en la técnica potencioestática, V ó mV.
k_1 y k_2	Constantes asociadas con el proceso de adsorción y desorción

V	Volumen del depósito
n_m	Número de moles de especie depositante.
v	Velocidad de la reacción.
m	Masa, Kg ó gr..
S	Fracción de la superficie cubierta por centros de crecimiento.
S_{ext}	Fracción de la superficie que sería cubierta en la ausencia de traslape
$i(1,t)$	Corriente debida a un núcleo en función del tiempo.
$i(j,t)$	Corriente asociada a un núcleo j de edad t.
i_{st}	Velocidad de nucleación del estado estacionario, igual al producto AN_0 .

INTRODUCCIÓN GENERAL

Introducción General

El estudio del electrodepósito de metales a partir de disoluciones acuosas tiene una tradición muy larga en electroquímica, lo cual es un reflejo de la gran importancia tecnológica y fundamental que este proceso tiene para la industria y la ciencia. La protección contra la corrosión, la modificación o refinamiento de superficies, el electrograbado de circuitos eléctricos, son sólo unos cuantos ejemplos de los muchos procesos industriales en los cuales el electrodepósito de metales tiene una papel muy importante.

La experiencia ha demostrado que la tradición y la investigación de frontera van de la mano en este campo, es decir que, el conocimiento adquirido durante muchas generaciones mediante ensayos (prueba y error) sobre sistemas reales, y la aplicación de técnicas modernas de superficies así como teorías sobre sistemas modelo son contribuciones importantes hacia el mejor entendimiento y manejo del electrodepósito de metales [1-4].

Desde hace dos décadas, las etapas iniciales (formación de los primeros núcleos metálicos) del electrodepósito de metales han recibido un creciente interés por la comunidad científica internacional [5-10], debido a que éstas, representan un sistema en el cual importantes fenómenos de superficie, tales como: adsorción ordenada, nucleación y crecimiento, transición de fase, formación de agregados ("clusters"), incluyendo las llamadas nanopartículas y muchos otros pueden ser estudiados excepcionalmente bien.

Como resultado, este proceso ha sido estudiado por casi todas las técnicas de la electroquímica interfacial moderna (AFM, STM, XRD,

RHEED, LEED), disponibles en la actualidad. Por lo tanto una gran cantidad de información (sobre todo estructural) está disponible.

Como se describirá a lo largo de esta tesis, la técnica electroquímica que ha resultado ser más adecuada para estudiar este tipo de fenómenos interfaciales es la potenciostática. El análisis de la respuesta temporal de la corriente que pasa a través de un electrodo al que se le ha impuesto un potencial (en el contexto de diversos formalismos teóricos), permite determinar entre otras cosas la dimensionalidad del depósito (2D, 3D), la etapa limitante del proceso global (incorporación de átomos, difusión), así como la cinética del proceso (velocidad de nucleación (A) densidad de sitios activos (N_0)) de electrodepósito.

La aplicabilidad de estos formalismos se ha demostrado en una gran variedad de sistemas, sin embargo, casi todos ellos han resultado ser muy simples (alejados de las condiciones prácticas del electrodepósito) en su composición (p.ej. una disolución de iones de un metal Me^{z+} a bajas concentraciones, en disolución acuosa junto con algún electrolito soporte que presente adsorción débil sobre electrodo de trabajo). Cuando se ha intentado analizar el proceso de electronucleación de metales en medios más cercanos a las condiciones reales (complejas) de electrodepósito, mediante los formalismos antes mencionados, en diversas ocasiones se ha encontrado que la respuesta transitoria de la corriente presentaba formas muy complejas, que ningún formalismo por separado era capaz de explicar. Por razones como esta, el estudio fundamental de la electronucleación de metales mediante la técnica potenciostática ha visto en ocasiones, restringida su aplicación en ciertos sistemas de importancia.

Las propiedades fisicoquímicas (temperatura, concentración y esfera de coordinación de la especie electroactiva) de la disolución son sin duda

parámetros importantes cuya influencia sobre las propiedades del electrodepósito es decisiva. Sin embargo, su función aún no ha sido analizada en forma fundamental, entre otras razones por la complejidad de los sistemas que presupone. El objetivo principal de esta tesis será entonces, el estudiar en forma fundamental la influencia de las propiedades fisicoquímicas de la disolución, sobre los mecanismos y la cinética del electrodepósito de metales, mediante la técnica potencioestática. Se mostrará que, a pesar de que en este estudio, formas complejas para los transitorios de corriente fueron encontradas, esto no evitó la interpretación cuantitativa de dichos transitorios. Para llevar a cabo esto último, se proponen en esta tesis, nuevos modelos de formación y crecimiento de núcleos metálicos, que involucran transiciones de nucleación (2D-2D, 2D-3D. 2D-2D-3D).

Capítulo I

***Formalismos teóricos que describen al
proceso de formación y crecimiento
electroquímico de núcleos metálicos bajo
condiciones potencioestáticas.***

Capítulo I

Formalismos teóricos que describen al proceso de formación y crecimiento electroquímico de núcleos metálicos bajo condiciones potencioestáticas.

I.1 Aspectos generales

Las reacciones electroquímicas involucran la transferencia de carga en la interfase conductor electrónico / conductor iónico. Esta interfase forma lo que se conoce como electrodo, aunque algunas veces se utiliza este término para hacer referencia a la parte de conducción electrónica únicamente. Estas reacciones son ejemplos de una clase general de reacciones conocidas como procesos heterogéneos. La cinética de este tipo de reacciones heterogéneas está normalmente determinada por una secuencia de etapas que entre otras, involucran tanto, el transporte de masa a través de la fase conductora iónica (y algunas veces en el conductor electrónico) hacia la interfase, como a la transferencia de carga en la interfase [1].

Por ejemplo, si se considera la siguiente reacción electroquímica sencilla



Por lo menos cinco etapas se pueden distinguir en la conversión de "O" en "R".

- 1) Transporte de "O" desde el seno del conductor iónico hasta la interfase
- 2) Adsorción de "O" en la interfase.
- 3) Transferencia de carga en la interfase para formar "R".

4) Desorción de "R" de la interfase.

5) Transporte de "R" desde la interfase hasta el seno del conductor iónico.

Los pasos 2 a 4 son comúnmente referidos como los procesos de activación, mientras que los pasos 1 y 5 son conocidos como procesos de transporte de masa. En la Figura I.1 se ilustran estos pasos en forma esquemática. Como estos procesos ocurren en forma secuencial entonces la velocidad de la reacción global es igual a las velocidades de las etapas individuales (note que esto no implica iguales constantes de velocidad) más aún, bajo condiciones de estado no estacionario o condiciones transitorias las velocidades de los procesos individuales son también dependientes del tiempo, el análisis de esta forma de dependencia temporal constituye la base de las técnicas electroquímicas transitorias.

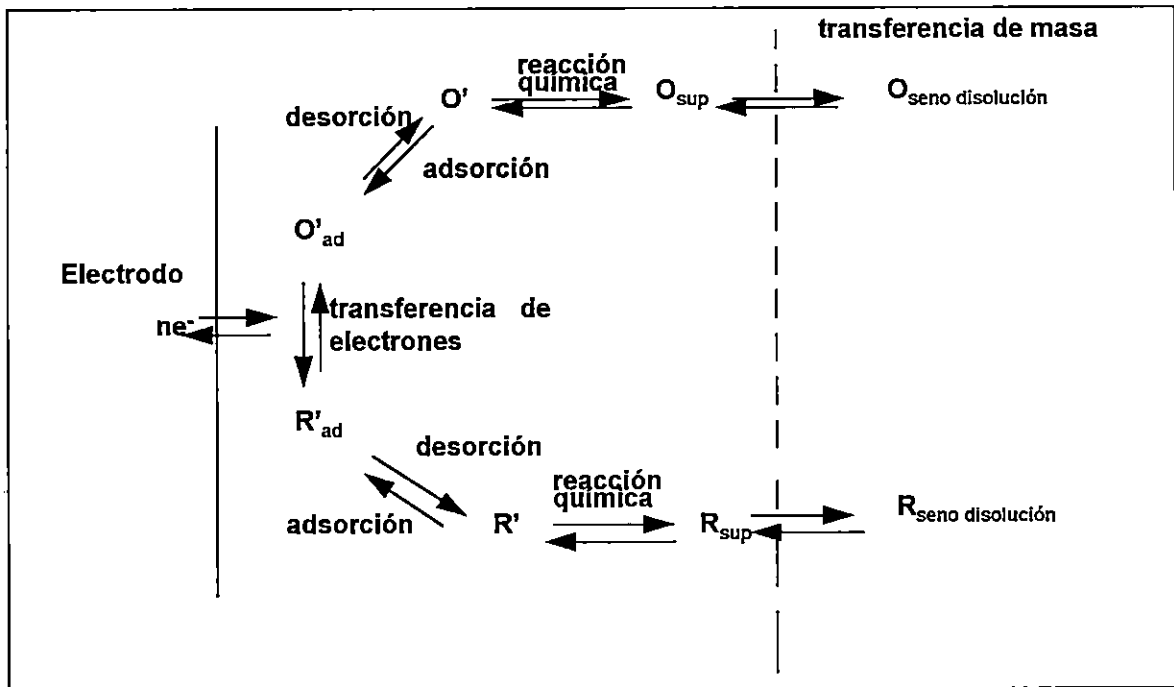
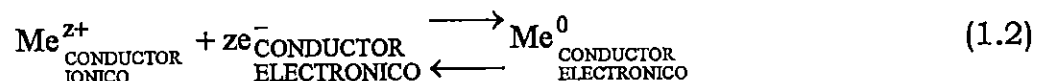


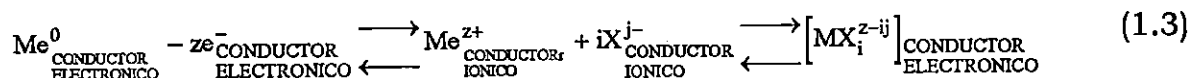
Figura I.1. Representación esquemática de las posibles rutas involucradas en la conversión electroquímica de la sustancia O en disolución (conductor iónico) a la sustancia R, en este caso también en disolución.

1.2 Electrocrystalización

Muchas reacciones electródicas importantes involucran la formación de una fase sólida, como en el caso de la reducción de iones metálicos (Me^{z+}) durante el proceso de electrodeposición de metales,



o bien (el caso contrario) por la oxidación (corrosión) de un substrato metálico, en un medio iónico capaz de reaccionar con los iones metálicos recién disueltos, formando un producto insoluble (en ocasiones llamada capa anódica). Esta capa anódica no siempre es un conductor electrónico. Algunas veces es un aislante, y entonces se forma una capa anódica pasivante.



donde $ij=z$

En estas reacciones, la formación de la fase insoluble usualmente involucra la formación de cristales, de ahí que el término electrocrystalización sea utilizado para describir procesos electródicos de esta clase.

En el estudio de la electrocrystalización hay que tener en cuenta toda una serie de factores, tales como:

- * la naturaleza y textura superficial del sustrato metálico utilizado como electrodo de trabajo [2,3] (conductor electrónico), los cuales como es conocido, presentan irregularidades en las ordenaciones de sus capas de átomos, llamadas dislocaciones cuya influencia en la textura del depósito puede ser muy importante;
- * la importancia que resulta de la semejanza existente entre la naturaleza de los iones que van a constituir el depósito metálico y los átomos del sustrato;
- * la etapa limitante del proceso global;
- * la geometría de los núcleos formados;
- * la posibilidad de que el electrodo se ionice u oxide anódicamente, formando una película superficial y por último;
- * el tratamiento electroquímico para la formación de esta nueva fase metálica, en cada caso [4].

Atendiendo a estos factores principalmente, se han desarrollado formalismos teóricos que dan la posibilidad de establecer la cinética de formación de agregados de la nueva fase en crecimiento (nucleación), así como el tipo de crecimiento (dimensión) producido [5,6] en el proceso de electrocristalización.

1.2.1 Etapas del proceso de electrocristalización

Para abordar el proceso de la electrocristalización en toda su amplitud, se ha de considerar que este proceso electródico implica una serie de etapas sucesivas (ver Figura I.2), tales como:

a) La difusión de los iones en disolución, que están solvatados, hacia la interfase electrodo /disolución.

- b) La reacción de electrodo (transferencia de carga).
- c) Pérdida parcial o total de la esfera de solvatación para constituirse en átomos adsorbidos (ad-átomos)
- d) Difusión superficial a lo largo del plano del electrodo que constituye la interfase.
- e) Formación de núcleos críticos de crecimiento sobre este plano debido a la agrupación de los ad-átomos, y por último;
- f) La incorporación de los ad-átomos a la red del sustrato y desarrollo de las características morfológicas propias del depósito.

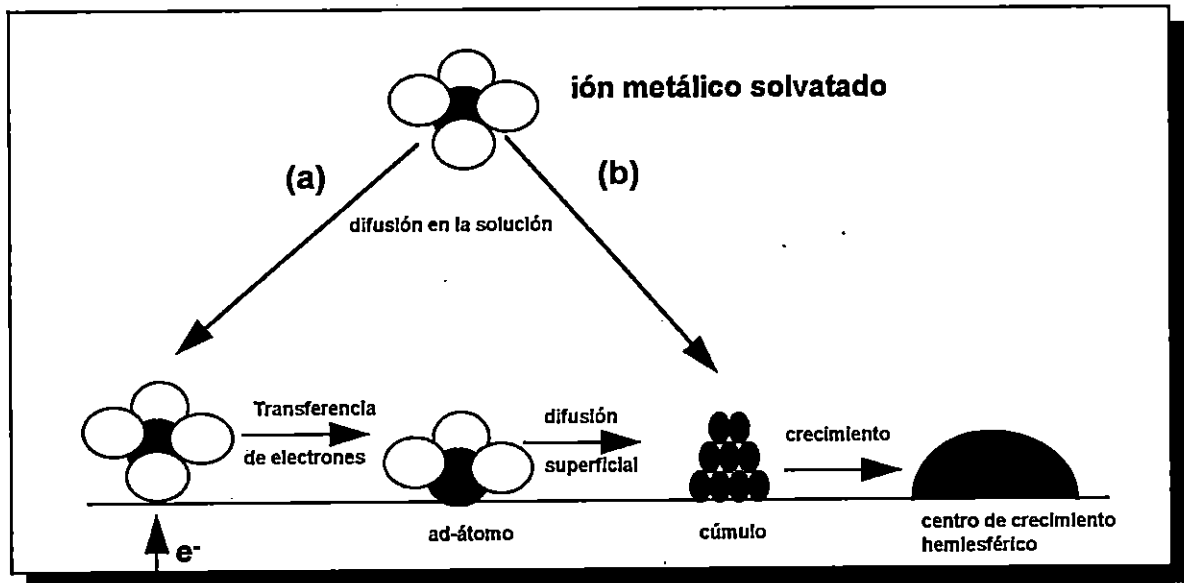


Figura I.2. Algunas de las posibles etapas presentes en el mecanismo de electrocristalización de un metal sobre un sustrato de diferente naturaleza tal como carbono. (a) Incorporación vía ad-átomos y (b) directa [3], en este caso la transferencia de carga se da a través de los núcleos de la nueva fase y no a través del sustrato.

Todas ellas intervienen en el estudio cinético (aunque no necesariamente en el orden planteado). Si se aplica el concepto de la etapa

determinante de la velocidad global del proceso, se pueden desarrollar diferentes modelos teóricos, considerando además, la dimensión de los núcleos formados y la geometría del cristal en crecimiento.

I.2.2 Aspectos morfológicos de la electrocristalización.

Las superficies metálicas policristalinas presentan microscópicamente una serie de irregularidades que esquemáticamente pueden apreciarse en la Figura I.3.

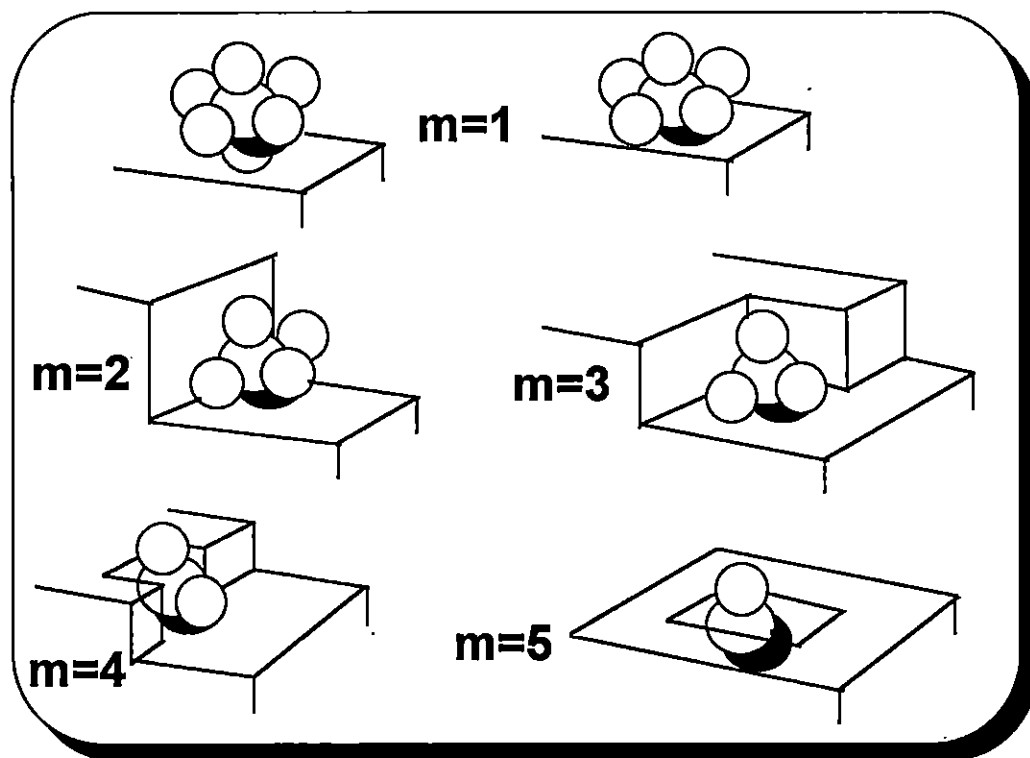


Figura I.3. Iones solvatados situados en distintos lugares de la superficie del conductor electrónico. También se muestran los valores (m) de coordinación cúbica según las irregularidades que los sólidos metálicos presentan en sus planos.[1]

Si se apoya el razonamiento, en el estudio del crecimiento de

cristales a partir de la fase vapor sobre una superficie metálica [7], se debe partir de considerar que la situación más favorable (para el depósito) energéticamente, será la que presentan los átomos (depositantes) que están rodeados por el mayor número posible de otros átomos, de la misma o de diferente naturaleza (es decir de átomos del mismo depósito o del substrato, que en general es de diferente naturaleza), en el caso del depósito ilustrado en la Figura I.3, esta posición correspondería al máximo número de coordinación cúbica "m". Desde esta posición más estable, hasta alcanzar la opuesta que sería la del átomo adsorbido (ad-átomo) en el inicio de la nucleación (con un solo punto de contacto superficial, $m = 1$), el átomo o el ion ha pasado por una serie de colocaciones superficiales que energéticamente van desde un valor menor de la energía, con $m=5$, a otro mayor y por lo tanto menos favorable, con valor de $m=1$ (ver Figura I.3)

Es evidente que si el átomo depositante tiene que alcanzar una posición más favorable energéticamente para constituir el depósito, tendrá que desprenderse de las moléculas que le solvatan¹ en sucesivos pasos, partiendo desde la posición inicial en que esté adsorbido hasta alcanzar una posición más estable (en algunos casos se puede dar el proceso de difusión superficial). Como se esquematiza en la Figura I.4, el átomo realizará movimientos (dependiendo de la ruta) hasta provocar la pérdida de la esfera de coordinación; en ese momento su carga será prácticamente nula y quedará incorporado a la red del substrato.

¹ En el proceso de electrocristalización, la primera etapa es la referida a la difusión de los iones (en el seno de la disolución) hacia la superficie del electrodo. Estos iones difunden a la interfase con una esfera de solvatación y al producirse la etapa de transferencia electrónica en los planos constituyentes de la doble capa electroquímica, puede originarse un ad-átomo que no sea completamente neutro, sino que se constituya en una especie con una cierta carga residual, quedando parcialmente coordinado.

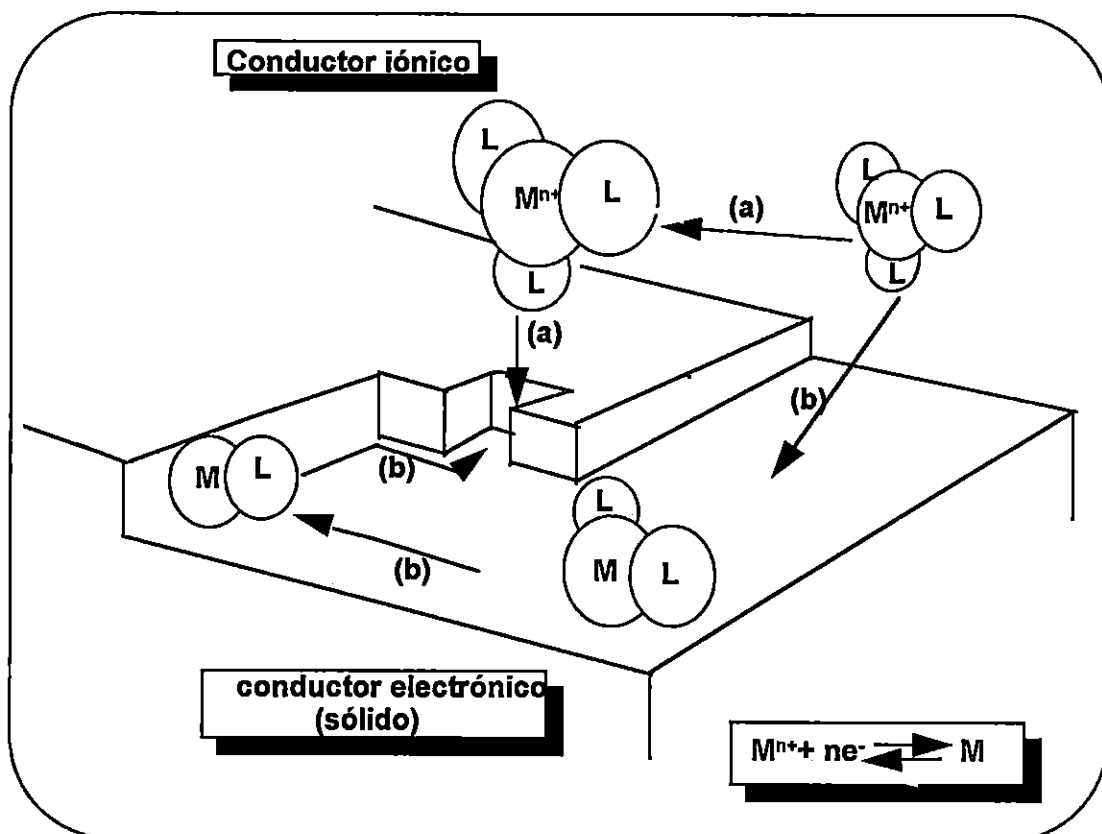


Figura I.4. Representación esquemática de algunas etapas del proceso de electrodeposición, donde se muestran los pasos sucesivos en la pérdida de moléculas de coordinación del átomo depositante hasta su incorporación. Ruta (a) descarga directa del ion en la posición de incorporación a la red. Ruta (b) descarga seguida de difusión superficial a la posición de incorporación.

No son estas irregularidades superficiales a nivel atómico las únicas que pueden presentar los substratos que constituyen el electrodo. Puede haber falta de orden espacial en la colocación atómica de sus planos, provocando elevaciones o depresiones que se transmiten en todo el volumen. Esto es lo que se conoce como dislocaciones. Su existencia proporciona las situaciones favorecedoras de la formación de los depósitos.

Los depósitos crecerán siguiendo la discordancia existente en los planos del substrato. Tal es el caso de las dislocaciones en tornillo que se presentan cuando las nuevas capas de átomos crecen siguiendo un

escalón que da una revolución completa.

A una escala mayor pueden formarse los ordenamientos no uniformes denominadas dendritas [8]. Pueden ser de dos tipos, formadas por una punta firme que crece por un proceso de difusión esférica apoyada en círculos concéntricos, o bien, aquéllas en que la punta se ha abierto y crece de forma irregular.

1.2.3 Teorías Clásica y Atomística de la nucleación electrolítica heterogénea.

Las teorías clásica [9] y atomística [10-18] para la nucleación heterogénea se basan en el concepto de supersaturación, (que en el caso estudiado de una nucleación electrolítica, tiene que ver directamente con el sobrepotencial) y con el trabajo necesario para la formación de núcleos estables.

La diferencia fundamental entre estas teorías radica en que en la clásica se utilizan parámetros macroscópicos en su desarrollo (por ejemplo la tensión superficial); mientras que en la atomística se caracteriza al núcleo crítico (n_k) a través de la energía de interacción entre los elementos que lo constituyen. El núcleo crítico es un núcleo para el cual la probabilidad de que se le una otro átomo es aún menor que 0.5. Sin embargo, la unión de un nuevo átomo convierte al núcleo crítico en estable (supercrítico). Para este núcleo estable, la probabilidad de que se le una un nuevo átomo es ahora mayor de 0.5 y por lo tanto es un núcleo con capacidad de crecer espontáneamente. Por esta característica la teoría atomística parece ser más adecuada para el estudio de la electronucleación, sobre todo a altas sobresaturaciones. donde los núcleos

críticos constan de unos cuantos átomos (ej. 1-10 e inclusive 0 donde un sitio activo hace las veces de núcleo crítico) y es muy arriesgado en este caso tratar con parámetros macroscópicos (requeridos por la teoría clásica) como por ejemplo tensión superficial. Sin embargo, a bajas sobresaturaciones las teorías coinciden.

Los mecanismos detallados de la nucleación heterogénea admiten dos posibilidades: tanto la nucleación directa por la unión de monómeros desde el seno de la disolución al núcleo crítico (ver figura I.4 ruta a); como su incorporación a través de intermediarios previamente adsorbidos (Figura I.4 ruta b). Únicamente el primero de estos dos mecanismos mostrará una dependencia de la velocidad de nucleación del estado estacionario con la concentración del ion depositante [13].

I.2.3.1 Teoría Clásica

La expresión para la velocidad nucleación heterogénea (**A**), utilizando la teoría clásica está dada por (1.4):

$$A = \Gamma^* D^* \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1.4)$$

Donde Γ^* es el factor de Zeldovich [19], D^* es el flujo del agregado subcrítico al núcleo crítico a lo largo de las coordenadas de tamaño del modelo cinético y ΔG^* es el trabajo reversible para la nucleación. Los otros términos tienen su significado usual. Únicamente el término preexponencial está sujeto a dependencia de la concentración, a través de D^* .

Para el tipo de nucleación aquí estudiado se puede relacionar a D^* con la velocidad de reducción de iones metálicos sobre el agregado crítico de la manera (1.5):

$$D^* = K' C^{(1-\beta)} \exp\left(\frac{\beta z F \eta}{RT}\right) \quad (1.5)$$

donde K' es una constante independiente de la concentración y del potencial, la cual contiene el área del agregado crítico así como su población, β es el coeficiente de transferencia, zF es la carga molar del depósito y η es el sobrepotencial.

y ΔG^* está dado por (1.6):

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_s^3}{3\Delta G_v^2}\right)\phi(\theta) \quad (1.6)$$

donde γ_s es la tensión interfacial del núcleo con su fase madre, ΔG_v es la energía libre de Gibbs de formación de la nueva fase por unidad de volumen y $\phi(\theta)$ es una función del ángulo de contacto entre el núcleo y el substrato

Sustituyendo las ecuaciones anteriores en (1.4) y desarrollando se puede encontrar que una gráfica del logaritmo de la velocidad de nucleación como función de $1/\eta^2$ deberá ser una línea recta con pendiente (1.7):

$$\frac{\partial \ln A}{\partial \left(\frac{1}{\eta^2}\right)} = \frac{-16\pi\gamma_s^3 M^2 \phi(\theta)}{3(\rho z F)^2 kT} \quad (1.7)$$

Una discusión amplia de esta teoría así como su utilización en nucleación a partir de fase gaseosa se puede encontrar en la literatura [20]

1.2.3.2 Teoría Atomística

La expresión de la velocidad de nucleación heterogénea utilizando la teoría atomística es (1.8):

$$A = k^+ \exp\left[\frac{-W_k}{kT}\right] \exp\left[\frac{\beta z e_0 \eta}{kT}\right] \quad (1.8)$$

donde β es el coeficiente de transferencia, z es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, k^+ es el factor de frecuencia, e_0 es la carga eléctrica elemental y W_k es el trabajo para la formación del núcleo crítico que consiste de n_k átomos. Ha sido demostrado [21] que sin importar el modelo de nucleación, y para el caso cuando la energía libre de Gibbs para la formación del núcleo es independiente del sobrepotencial, n_k , A , W_k y η están relacionados mediante:

$$n_k = \frac{kT}{ze_0} \frac{d \ln A}{d \eta} - \beta \quad (1.9)$$

y

$$n_k = -\frac{1}{ze_0} \frac{dW_k}{d \eta} \quad (1.10)$$

Integrando la ecuación (1.10) se tiene(1.11):

$$W_k(\eta) = W_k(\eta_1) - ze_0 \int_{\eta_1}^{\eta} n_k d\eta \quad (1.11)$$

De lo anterior queda claro que a partir de la pendiente de la gráfica de la variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación (A) con el sobrepotencial es posible, utilizando la ecuación (1.9), estimar el número de átomos que forman el núcleo crítico en el intervalo de potencial correspondiente. Con esta información y ocupando la ecuación (1.11), es posible estimar el trabajo de formación del núcleo ($W_k(\eta)$), si se conoce el trabajo a algún sobrepotencial específico

Debido a las características del electrodepósito (a altas sobresaturaciones), esta teoría se aplica para el análisis de los parámetros cinéticos de nucleación en este trabajo.

I.3 Desarrollo de formalismos teóricos que describen el proceso de electrocristalización bajo condiciones de potencial controlado.

I.3.1 Proceso de nucleación bidimensional (2D) limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento

Este proceso ocurre cuando la etapa limitante del proceso global de electrocristalización es la velocidad de crecimiento de los núcleos críticos, que, en el caso más simple (considerado aquí), ocurre por expansión periférica (ver Figura I.5) de centros cilíndricos 2D. Se asume que después de imponer la perturbación en el potencial, los núcleos se forman como centros discretos y crecen lateralmente a través de la superficie del substrato. También se supone que la velocidad de crecimiento (número de moles de especie electrodepositada por unidad de tiempo para formar el núcleo) es proporcional al área (A) sobre la cual ocurre el depósito y que el área de crecimiento podría ser modificada por el traslape de núcleos adyacentes.

Las suposiciones anteriores permiten escribir a la corriente (i) para la formación de un núcleo como (1.12):

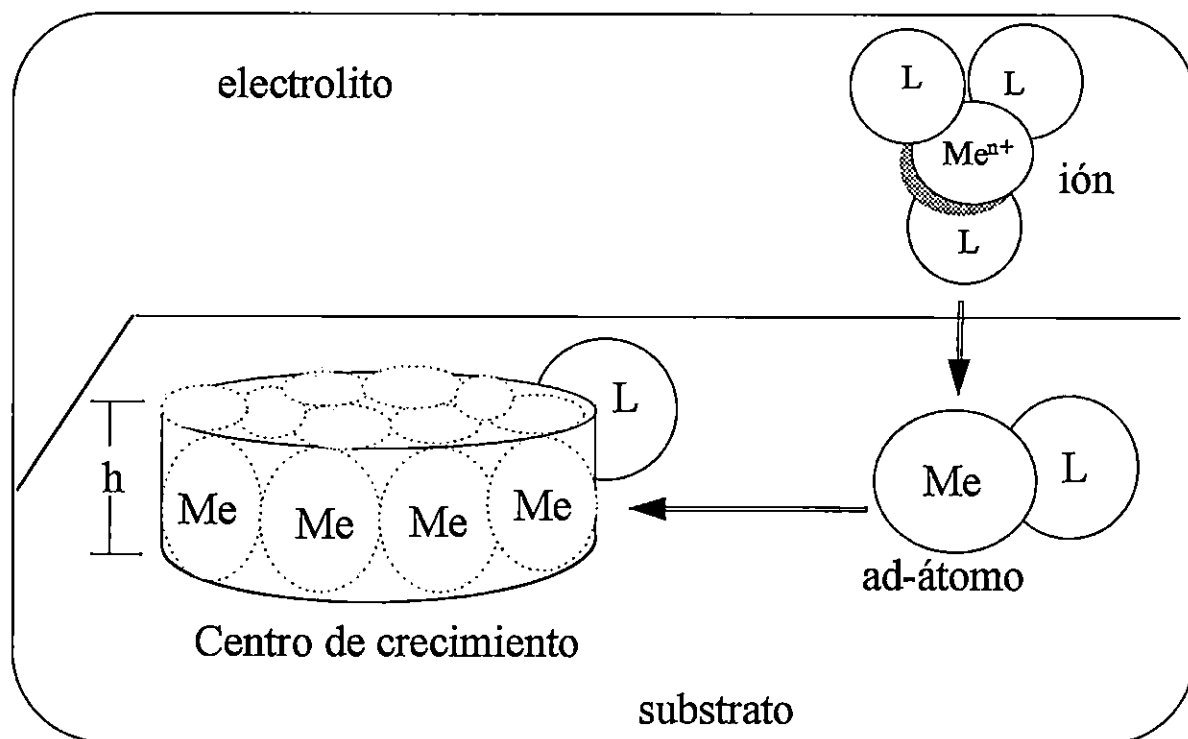


Figura I.5 Modelo para el crecimiento de un núcleo (cilíndrico) bidimensional (2D) aislado, vía la incorporación de ad-átomos (Me) a la periferia del centro de crecimiento (etapa limitante) de la nueva fase. También se ilustra la reducción del ion metálico complejoado y descoordinación parcial de ligandos (L), quedando algunos aún relacionados con el átomo ya incorporado

$$i = zFK_g \quad (1.12)$$

Donde K_g es la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), zF es la carga molar del depósito y A es el área electroactiva

(que crece conforme el tiempo transcurre).

Ahora, por otro lado, la corriente también es igual a la velocidad de cambio de la carga acumulada sobre la superficie (nueva fase) con respecto al tiempo (ley de Faraday)(1.13):

$$\frac{i}{zF} = v = \frac{dn_m}{dt} \quad (1.13)$$

donde n_m en este caso es el número de moles de especie depositante y v es la velocidad de la reacción.

Sustituyendo en (1.13) al número de moles n_m en términos de la masa (m) y ésta en términos de la densidad (ρ) y el volumen (V) del depósito, conduce a (1.14) :

$$\frac{i}{zF} = v = \frac{dn_m}{dt} = \frac{d\left(\frac{m}{M}\right)}{dt} = \frac{1}{M} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{M} \frac{d(V\rho)}{dt} = \frac{\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (1.14)$$

y despejando la corriente en (1.14), se tiene(1.15):

$$i = zF \frac{\rho}{M} \left(\frac{dV(t)}{dt} \right) \quad (1.15)$$

La derivada temporal del volumen puede ser expandida usando la regla de la cadena con respecto al radio (r) (1.16):

$$\left(\frac{dV}{dt}\right) = \left(\frac{d(V(r(t)))}{dt}\right) = \left(\frac{dV}{dr}\right)\left(\frac{dr}{dt}\right) \quad (1.16)$$

Igualando las ecuaciones (1.12) y (1.15) y sustituyendo la ecuación (1.16), se tiene (1.17):

$$\left(\frac{dr}{dt}\right) = \frac{K_g AM}{\rho \left(\frac{dV}{dr}\right)} \quad \text{Caso general} \quad (1.17)$$

La ecuación (1.17) por sustitución de A y V (para el modelo particular bajo consideración, (ver Figura I.5) proporciona la variación temporal del radio del núcleo .

Para la formación de un núcleo cilíndrico aislado de radio r , bajo las condiciones de crecimiento periférico se tiene que el área (A_c) y el volumen (V_c), pueden ser definidos como(1.18) y (1.19), respectivamente:

$$A_c = 2\pi r h \quad (1.18)$$

$$V_c = \pi r^2 h \quad (1.19)$$

donde h es la altura del núcleo cilíndrico.(Se considera que la altura de los núcleos son independientes del tiempo, ya que el crecimiento sólo se hace de modo lateral)

Entonces, sustituyendo (1.18) y (1.19) en la ecuación (1.17), se tiene (1.20) :

$$\left(\frac{dr}{dt}\right) = \frac{2\pi rhMK_g}{\rho \left(\frac{d(\pi r^2 h)}{dr}\right)} = \frac{MK_g}{\rho} \quad (1.20)$$

Integrando la ecuación (1.20), sin límites, se tiene que(1.21):

$$\int dr = \int \frac{MK_g}{\rho} dt \Rightarrow r = \frac{MK_g}{\rho} t + C \quad (1.21)$$

y para las condiciones iniciales $t = 0$ y $r = 0$ se tiene que $C = 0$ por lo tanto, el radio del núcleo crece con el tiempo de la forma dada por (1.22):

$$r = \frac{K_g M}{\rho} t \quad (1.22)$$

Sustituyendo la ecuación (1.22) en (1.18) se puede encontrar la dependencia del área del núcleo con el tiempo(1.23):

$$A_c = \frac{2\pi KMht}{\rho} \quad (1.23)$$

Por sustitución de la ecuación (1.23) en (1.12) se llega a la expresión (1.24):

$$i = \frac{2\pi zFK_g^2 hM}{\rho} t \quad (1.24)$$

la cual corresponde a corriente asociada al crecimiento de un núcleo cilíndrico aislado. Según esta ecuación se espera que en este caso la corriente se incremente linealmente con el tiempo que dure la perturbación en el potencial.

Hasta ahora únicamente se ha considerado un núcleo; sin embargo ver Figura I.6, a un tiempo dado (t_i), después de impuesta la perturbación en el potencial (E_c), un gran número de núcleos existirán sobre la superficie macroscópica de un substrato real, por lo tanto es necesario introducir en el modelo la dependencia temporal de la población de núcleos. En el caso más simple (nucleación instantánea), se asume que tan pronto se imponga el potencial (E_c) a la superficie del substrato, se formará instantáneamente una densidad (N_0) de núcleos y que no se establece ningún nuevo centro de crecimiento al transcurrir el tiempo de la perturbación en el potencial (es decir que los núcleos tendrán la misma edad), entonces la densidad de corriente total es simplemente(1.25):

$$I(t) = \frac{2\pi z F N_0 K_g^2 h M}{\rho} t \quad (\text{nucleación instantánea}), \quad (1.25)$$

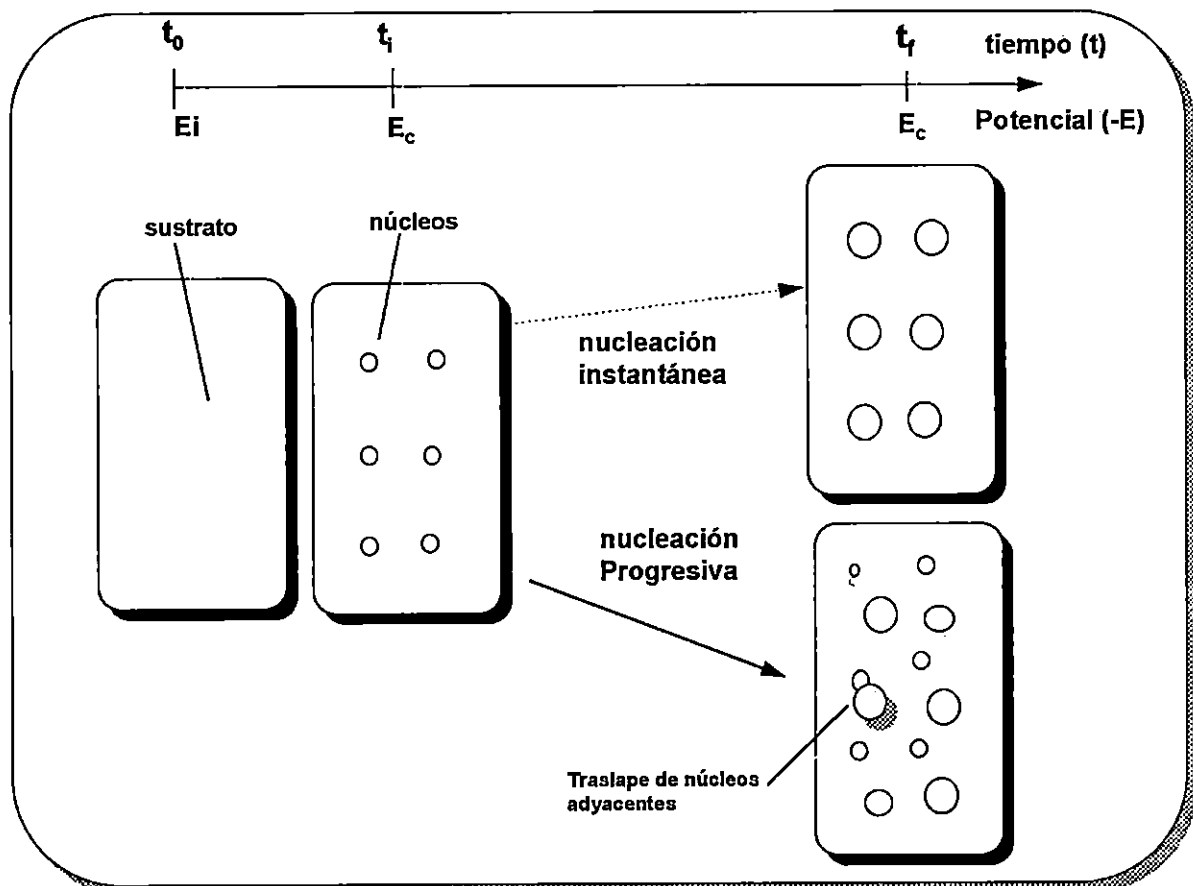


Figura I.6. Representación esquemática de los cambios morfológicos del depósito en función del tiempo de duración de la perturbación en el potencial catódico (E_c) y del mecanismo de nucleación.

Un modelo más realista supone que la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente (nucleación progresiva) y que por lo tanto los nuevos centros de crecimiento (núcleos) deberán incrementarse exponencialmente con el tiempo en una forma dada por (1.26):

$$N(t) = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (1.26)$$

donde A es la constante de velocidad de aparición de núcleos.

Es decir que se admite que N_0 sea la densidad numérica total de

centros activos inicialmente existentes en la superficie del electrodo y se supone que la velocidad de aparición de centros estables de crecimiento $N(t)$ siguen una cinética de primer orden.

La velocidad de cambio de N con el tiempo se obtiene diferenciando (1.26) con respecto del tiempo, para obtener (1.27):

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 e^{-At} \quad (1.27)$$

Para tiempos pequeños, tales que $N \ll N_0$ se tiene que (1.28):

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 \quad (1.28)$$

Debido a que la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente, entonces la densidad de corriente total al tiempo (t), después de comenzar el depósito puede ser escrita como (1.29):

$$i = \int_0^t i(u) \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t-u} du \quad (1.29)$$

donde $i(u)$ es la corriente de crecimiento local de los núcleos y está dada por la ecuación (1.24), dN/dt por la ecuación (1.28), con la sustitución de $t = (t-u)$ y u es la edad de los núcleos

Sustituyendo las ecuaciones (1.25) y (1.28) en (1.29) se tiene (1.30):

$$I(t) = \frac{\pi z F A N_0 K_g^2 h M}{\rho} t^2 \quad (\text{nucleación progresiva}) \quad (1.30)$$

Es importante mencionar en este caso la diferencia en K_g y A . Mientras que K_g corresponde a la velocidad de crecimiento de un núcleo, A corresponde a la velocidad de aparición de los núcleos.

Tanto la ecuación (1.25) como la (1.30) predicen que la corriente se incrementa para cualquier tiempo lo que es físicamente inaceptable, debido a que en algún momento durante el proceso de depósito bidimensional, los centros de crecimiento vecinos se traslaparán consecuentemente, el área disponible para el crecimiento A no se incrementará más con el tiempo t (instantáneo) o t^2 (progresivo), pero disminuirá conforme el tiempo se incrementa. Bewick, Fleischmann y Thirsk [22] han adoptado la técnica de Avrami [23] para mostrar que si ocurre un traslape aleatorio entre núcleos, entonces la fracción de la superficie cubierta por centros de crecimiento (S) (ver Figura I.7) está relacionada con la fracción que sería cubierta en la ausencia de traslape S_{ext} , mediante(1.31):

$$\frac{dS}{dS_{\text{ext}}} = 1 - S \quad (1.31)$$

donde :

$$S_{\text{ext}} = N_0 \pi r^2 \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (1.32)$$

o

$$S_{\text{ext}} = \pi \int_0^t r(u)^2 \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t-u} du \quad (\text{nucleación progresiva}) \quad (1.33)$$

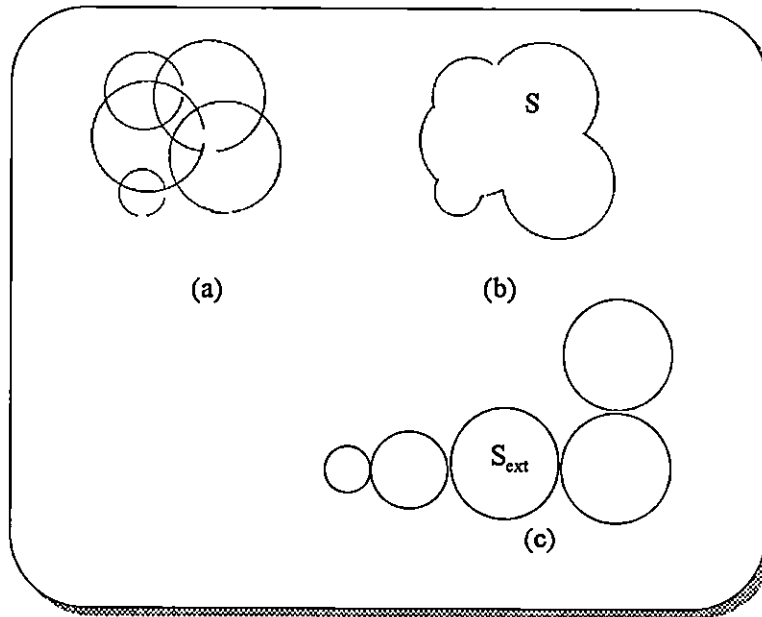


Figura 1.7 El problema del traslape. El teorema de Avrami (ecuación(1.31)) relaciona el área superficial real, S, con el valor nominal del "área extendida", S_{ext}. Esta figura ilustra como el traslape de centros de crecimiento mostrados en (a) produce al área real correspondiente a (b) y al área extendida mostrada en (c).

Sustituyendo a r en términos de t (representado por la ecuación (1.22)), en la ecuación (1.32), se encuentra la variación de temporal de S_{ext} en el caso de una nucleación instantánea (1.34):

$$S_{\text{ext}} = \frac{\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2 \quad (\text{instantánea}) \quad (1.34)$$

y si se sustituyen las ecuaciones (1.22) y (1.28) en (1.33) se encuentra la expresión de la variación temporal de S_{ext} para una nucleación

progresiva(1.35):

$$S_{\text{ext}} = \frac{\pi M^2 A N_0 K_g^2}{3\rho^2} t^3 \quad (\text{progresiva}) \quad (1.35)$$

Las ecuaciones (1.34) y (1.35) representan la superficie del substrato que estaría cubierta si no se hubiesen traslapado los núcleos, para los casos de nucleación instantánea y progresiva.

La ecuación (1.31) es fácilmente integrada para obtener S en términos de S_{ext} y de aquí, en términos del tiempo, por sustitución de las ecuaciones (1.34, nucleación instantánea) y (1.35, progresiva), obteniéndose (1.36):

para nucleación instantánea:

$$S = 1 - \exp\left(\frac{-\pi M^2 A N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2\right) \quad (1.36)$$

y para nucleación progresiva (1.37):

$$S = 1 - \exp\left(\frac{-\pi M^2 A N_0 K_g^2}{3\rho^2} t^3\right) \quad (1.37)$$

Estas expresiones representan la fracción de la superficie del substrato cubierta por centros de crecimiento, considerando que existe un traslape aleatorio.

Finalmente el volumen por unidad de área de la superficie total está dado por (1.38):

$$V = S(t)h \quad (1.38)$$

y por sustitución de (1.38) en la ecuación (1.15), conduce a la expresión general (1.39):

$$i(t) = zF \frac{\rho}{M} \left(\frac{dV(t)}{dt} \right) = zF \frac{\rho}{M} \left(\frac{d(hS(t))}{dt} \right) = \frac{zF\rho h}{M} \left(\frac{d(S(t))}{dt} \right) \quad (1.39)$$

Ahora, la sustitución de la dependencia temporal de la superficie del depósito ($S=S(t)$) en (1.39), para el caso particular de nucleación instantánea (1.36) conduce a la ecuación que describe la respuesta transitoria de la densidad de corriente, debido a un proceso de nucleación instantánea 2D limitada por incorporación de ad-átomos, tomando en cuenta el traslape entre centros de crecimiento (1.40):

$$I_{2Di-li}(t) = \frac{2\pi zFMhN_0K_g^2 t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad (1.40)$$

y por sustitución de (1.37) en (1.39) se encuentra el transitorio teórico correspondiente para la nucleación progresiva 2D limitada por incorporación de ad-átomos, tomando en cuenta el traslape entre centros de crecimiento (1.41):

$$I_{2Dp-li}(t) = \frac{\pi z F M h A N_o K_g^2 t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_o K_g^2 t^3}{3\rho^2}\right) \quad (1.41)$$

La comparación de las ecuaciones (1.25) y (1.30) con (1.40) y (1.41) respectivamente muestra que el efecto del traslape en el tiempo está contenido en el término exponencial. Note que anterior a un crecimiento significativo (por ejemplo cuando $t \rightarrow 0$), la ecuación (1.40) se reduce a la ecuación (1.25) y la ecuación (1.41) a la (1.30).

Las respuestas transitorias potenciostáticas de las densidades de corriente, de acuerdo con las ecuaciones (1.40) y (1.41) están graficadas en la Figura I.8. En ambos casos, la corriente pasa por un máximo, el cual se alcanza a partir de los efectos opuestos de incrementar el área periférica y el traslape. Para tiempos muy cortos, la corriente se incrementa linealmente con el tiempo (nucleación instantánea, Figura I.8a) o con t^2 (nucleación progresiva, Figura I.8b) debido a que el término exponencial en ambos casos es prácticamente igual a uno. Por otro lado a tiempos grandes ($t > t_m$) la exponencial domina y el logaritmo de la corriente disminuye linealmente con t^2 (instantánea) o con t^3 (progresiva), aproximándose a cero en ambos casos.

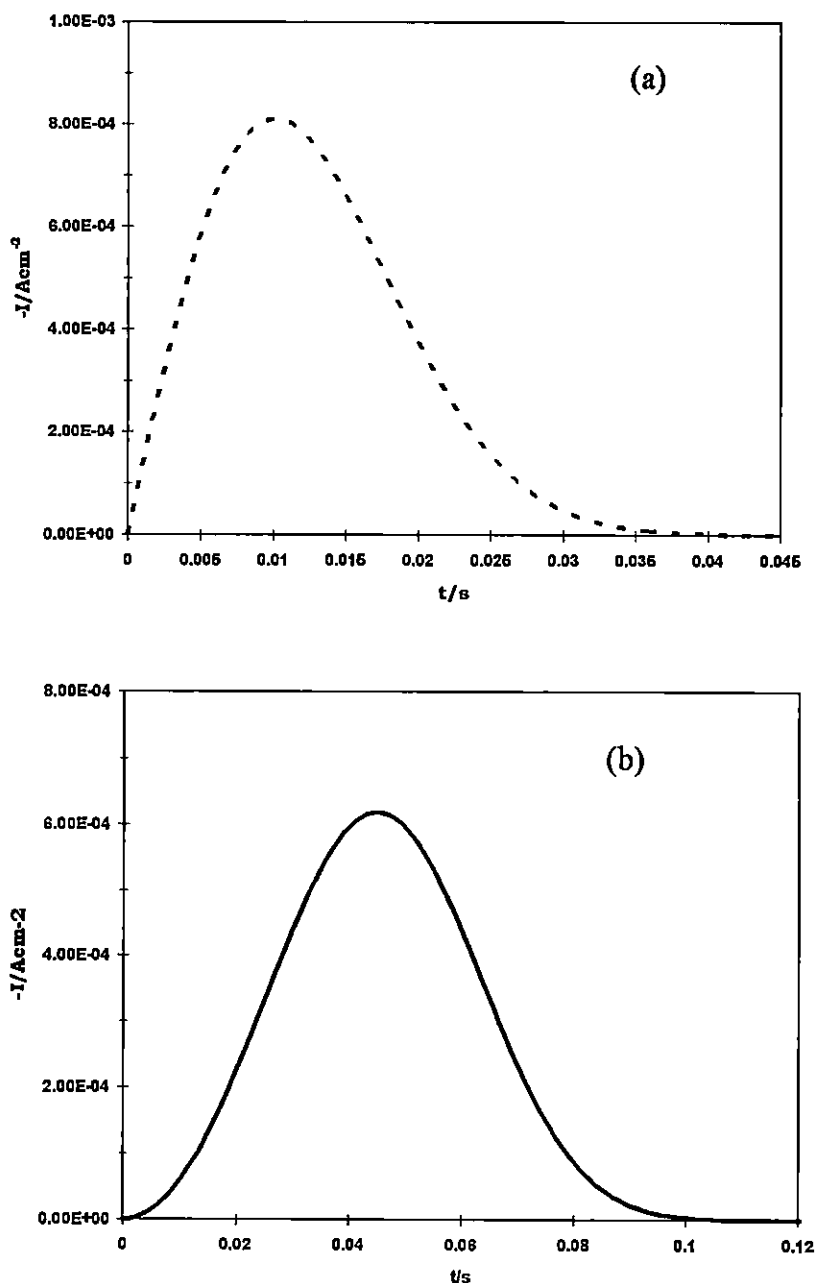


Figura 1.8. Transitorios potenciostáticos teóricos correspondientes a la nucleación y crecimiento de una fase bidimensional limitada en su crecimiento por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento (ver Figura 1.5) sobre la superficie de un electrodo, incluyendo los efectos de traslape, para dos mecanismos de nucleación diferentes. (a) instantánea, ecuación (1.40) con los valores $N_0 = 2.2 \times 10^9$ núcleos cm^{-2} , $K_g = 1.44 \times 10^{-5}$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $z = 1$, $h = 1.44 \times 10^{-9}$ cm, $M = 107.8 \text{ g mol}^{-1}$ y $\rho = 10.5 \text{ g cm}^{-3}$ y (b) progresiva ecuación (1.41), con los mismos valores anteriores y considerando además el valor $A = 4.5 \text{ s}^{-1}$.

1.3.1.1 Análisis de los máximos de los transitorios.

El máximo en la densidad de corriente (I_m) ocurre en un tiempo (t_m), después de impuesta la perturbación en el potencial, y se presenta con la condición $\left(\frac{dI}{dt}\right) = 0$. Así que usando este punto es posible obtener bastante información, referente a la cinética de este proceso. Para facilitar este análisis, primero se reescribirán las ecuaciones (1.40, instantánea) y (1.41, progresiva) en los términos descritos por las ecuaciones (1.42) y (1.46) respectivamente:

Para nucleación **instantánea** se tiene:

$$I_{2Di-li}(t) = P_1 t \exp(-P_2 t^2) \quad (1.42)$$

donde

$$P_1 = \frac{2\pi z F M h N_0 K_g^2}{\rho}, \quad (1.43)$$

$$P_2 = \frac{\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} \quad (1.44)$$

y P_1 y P_2 están relacionados entre sí mediante (1.45):

$$P_1 = 2P_2 q_{nucl} \quad (1.45)$$

donde q_{nucl} es la densidad de carga total involucrada en el proceso de nucleación.

y para nucleación **progresiva**

$$I_{2Dp-li}(t) = P_3 t^2 \exp(-P_4 t^3) \quad (1.46)$$

donde:

$$P_3 = \frac{\pi z F M h A N_0 K_g^2}{\rho}, \quad (1.47)$$

$$P_4 = \frac{\pi M^2 A N_0 K_g^2}{3\rho^2} \quad (1.48)$$

y P_3 y P_4 están relacionados entre sí mediante (1.49):

$$P_3 = 3P_4 q_{nucl} \quad (1.49)$$

Ahora diferenciando las ecuaciones (1.42) y (1.46) con respecto al tiempo, e igualando a cero la diferencial, se obtiene las ecuaciones (1.50) y (1.51) respectivamente:

Para nucleación **instantánea** se encuentra que el tiempo del máximo está definido como:

$$t_m = \left(\frac{1}{2P_2} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\rho}{(2\pi N_0)^{1/2} M K_g^2} \quad (1.50)$$

y para progresiva se tiene:

$$t_m = \left(\frac{2}{3P_4} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{2\rho^2}{\pi M^2 A N_0 K_g^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.51)$$

La sustitución de (1.50) en (1.40) y de (1.51) en (1.41) permite encontrar las condiciones de la densidad de corriente máxima para la nucleación instantánea (1.52) y progresiva (1.53) respectivamente.

Para **instantánea** se tiene:

$$I_m = P_1 \left(\frac{1}{2P_2} \right)^{\frac{1}{2}} = zFK_g h \exp\left(-\frac{1}{2}\right) (2\pi N_0)^{\frac{1}{2}} \quad (1.52)$$

y para **progresiva**:

$$I_m = P_3 \left(\frac{2}{3P_4} \right)^{\frac{2}{3}} \exp\left(-\frac{2}{3}\right) = zFh \exp\left(-\frac{2}{3}\right) \left(\frac{4\pi A N_0 K_g^2 \rho}{M} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.53)$$

Como queda claro en las ecuaciones que describen las coordenadas de los máximos de los transitorios potencioestáticos de corriente, los parámetros cinéticos que describen este proceso (A , N_0 y K_g) pueden ser estimados en forma conjunta (producto $A N_0 K_g^2$, para nucleación progresiva o $N_0 K_g^2$, para instantánea) únicamente, pero no como cantidades individuales. Experimentalmente, la variación de estos parámetros con el potencial, puede ser obtenida al graficar $\log I_m$ o $\log t_m$ en función del potencial aplicado. Para el caso de la nucleación **instantánea** se realizan

las siguientes operaciones:

Al obtener el logaritmo de la ecuación (1.50) y diferenciarla con respecto al potencial aplicado (E) resulta (1.54):

$$\left(\frac{\partial \log t_m}{\partial E}\right) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \log N_0 K_g^2}{\partial E}\right) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \log P_2}{\partial E}\right) \quad (1.54)$$

así mismo si se toma el logaritmo de la ecuación (1.52) y se deriva con respecto a E, se obtiene (1.55):

$$\left(\frac{\partial \log I_m}{\partial E}\right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \log N_0 K_g^2}{\partial E}\right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \log P_2}{\partial E}\right) \quad (1.55)$$

Estas relaciones predicen una relación lineal, tanto para la variación del log t_m con el potencial como para log I_m vs. E. Al comparar las ecuaciones (1.54) y (1.55) se observa que la pendiente de sendas relaciones lineales debe de ser de la misma magnitud pero de signo contrario.

En forma similar se encuentra para la nucleación **progresiva** las ecuaciones (1.56) y (1.57)

$$\left(\frac{\partial \log t_m}{\partial E}\right) = -\frac{1}{3} \left(\frac{\partial \log AN_0 K_g^2}{\partial E}\right) = -\frac{1}{3} \left(\frac{\partial \log P_4}{\partial E}\right) \quad (1.56)$$

$$\left(\frac{\partial \log I_m}{\partial E}\right) = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \log AN_0 K_g^2}{\partial E}\right) = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \log P_4}{\partial E}\right) \quad (1.57)$$

En ambos casos el tiempo en el cual ocurre el máximo disminuye al aumentar la constante de velocidad de crecimiento de los núcleos K_g , siendo mayor la dependencia para la nucleación instantánea que para la progresiva. Así mismo, la magnitud de la corriente se incrementa con K_g ; de nuevo, la dependencia es mayor en el caso de nucleación instantánea. El producto $I_m t_m$ para ambos modelos está descrito por (1.58) y (1.59) para la nucleación instantánea y progresiva respectivamente:

$$I_m t_m = \frac{zF\rho h \exp\left(-\frac{1}{2}\right)}{M} \quad (1.58)$$

$$I_m t_m = \frac{2zF\rho h \exp\left(-\frac{2}{3}\right)}{M} \quad (1.59)$$

Estos productos son independientes de la constante de velocidad de crecimiento K_g , de la velocidad de nucleación A y de N_0 , por lo tanto de la perturbación en el potencial. Consecuentemente el producto $I_m t_m$ no puede ser usado, en este caso para distinguir entre estos dos mecanismos. Sin embargo, todas las cantidades del lado derecho de las ecuaciones (1.58) y (1.59) excepto h pueden ser medidas independientemente; de este modo el producto $I_m t_m$ proporciona un método para estimar el grosor de la fase depositada.

I.3.1.2. Criterio para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva en el caso de crecimiento 2D limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento.

Las ecuaciones (1.40) y (1.41) pueden ser reducidas a una forma más conveniente, usando las coordenadas de sus respectivos máximos para obtener expresiones en términos de variables reducidas. En el caso de nucleación instantánea, se divide la expresión (1.40) entre (1.52, I_m) y entre la inversa de (1.50, t_m) obteniéndose (1.60)

$$\frac{I}{I_m} = \left(\frac{t}{t_m} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left\{ \frac{t^2 - t_m^2}{t_m^2} \right\} \right] \quad (1.60)$$

En forma similar para la nucleación progresiva, se obtiene (1.61)

$$\frac{I}{I_m} = \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left\{ \frac{t^3 - t_m^3}{t_m^3} \right\} \right] \quad (1.61)$$

La gráfica de las ecuaciones (1.60) y (1.61) se puede observar en la Figura I.9. La comparación de los datos experimentales con las gráficas de la Figura I.9 es la forma más conveniente para clasificar el mecanismo de nucleación (instantáneo o progresivo) en este modelo.

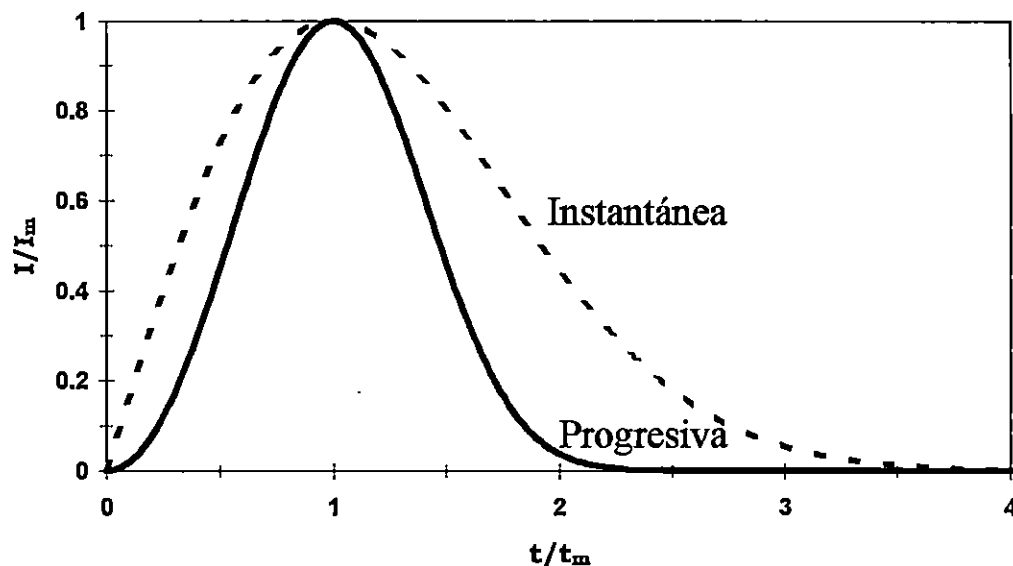


Figura I.9. Gráficas teóricas adimensionales de acuerdo a las ecuaciones (1.60) (línea punteada) y (1.61) (línea continua) para el crecimiento bidimensional del depósito mediante nucleación instantánea y progresiva respectivamente.

I.3.2 Proceso de nucleación tridimensional (3D) limitada por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento

I.3.2.1 Centros de crecimiento con geometría hemisférica.

El análisis descrito anteriormente para la nucleación instantánea y progresiva de una fase bidimensional es fácilmente extendido a otras geometrías de los centros de crecimiento, mediante el uso de expresiones apropiadas para el área (A_h) y el volumen (V_h). Por ejemplo, si se consideran centros de crecimiento hemisféricos, estos parámetros se definen como:

$$A_h = 2\pi r^2 \quad (1.62)$$

$$V_h = 2\pi r^3/3 \quad (1.63)$$

La sustitución de estas ecuaciones en la ecuación (1.17) da por resultado que la variación del radio en función del tiempo en el caso de la nucleación hemisférica es igual al de la cilíndrica (ecuación 1.22). Integrando esa relación con respecto al tiempo de la perturbación, es posible, determinar la variación del radio del núcleo con el tiempo, cuando el núcleo es hemisférico. De la misma manera es posible determinar la corriente debida al crecimiento de un núcleo hemisférico(1.64):

$$i(t) = 2\pi zFK_g \left(\frac{MK_g}{\rho} \right)^2 t^2 \quad (1.64)$$

La corriente total para la nucleación instantánea y progresiva sin permitir traslape son:

$$I(t) = 2\pi zFK_g^3 N_0 \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 t^2 \quad \text{instantánea} \quad (1.65)$$

$$I(t) = \frac{2}{3} \pi zFK_g^3 A N_0 \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 t^3 \quad \text{progresiva} \quad (1.66)$$

Las ecuaciones (1.65) y (1.66) se obtienen siguiendo los mismos pasos que los mostrados para obtener las ecuaciones (1.25) y (1.30) para la nucleación bidimensional de cilindros.

I.3.2.2 Centros de crecimiento con geometría de Conos rectos circulares

I.3.2.2.1 Nucleación Instantánea

El efecto de traslape en la respuesta transitoria para el crecimiento 3D (conos rectos circulares) ha sido considerado por Armstrong, Fleischmann y Thirsk [24]. Considere el centro de crecimiento con geometría de cono recto circular, en el cual el crecimiento paralelo a la superficie del sustrato tiene lugar con la constante de velocidad K_g y el crecimiento perpendicular a la superficie ocurre con la constante de velocidad K_g' de la Figura I.10. Note que un incremento δx está a una altura (x) (1.66):

$$x = \frac{MK_g' u}{\rho} \quad (1.66)$$

donde u es el tiempo de crecimiento del núcleo.

Utilizando la ecuación (1.40) es posible estimar la contribución diferencial a la densidad de corriente total (1.67), debida al incremento en el tamaño del depósito de grosor δx :

$$dI = \frac{2zF\pi MN_0 K_g^2 (t-u)}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 (t-u)^2}{\rho^2}\right) dx \quad (1.67)$$

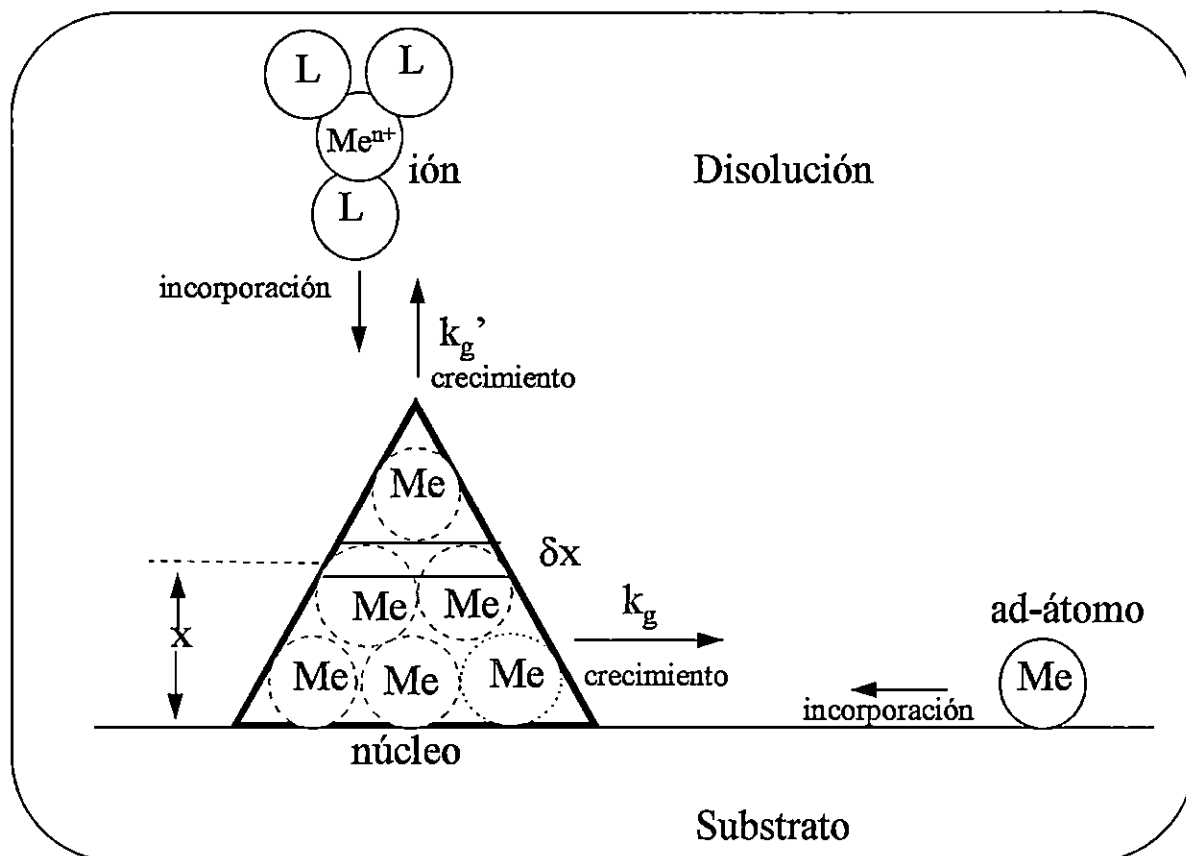


Figura I.10. Crecimiento de un cono recto circular (3D) sobre la superficie de un substrato

La expresión para la densidad de corriente total (1.68) puede ser encontrada al sustituir dx a partir de la ecuación (1.66) en la ecuación (1.67) e integrando:

$$I = \int_0^t \left[\frac{2zF\pi MN_0 K_g^2 (t-u)}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 (t-u)^2}{\rho^2}\right) \right] \frac{MK_g'}{\rho} du \quad (1.68)$$

$$\text{sea } w = \frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 (t-u)^2}{\rho^2} \quad (1.69)$$

entonces

$$I = \frac{\int_0^{\infty} -zFK'_g \exp(-w) dw}{\frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 t^2}{\rho^2}} \quad (1.70)$$

y por lo tanto la densidad de corriente total debida a un proceso de nucleación instantánea con crecimiento tridimensional de núcleos en forma de conos rectos circulares está dada por (1.71):

$$I_{3Di-li}(t) = zFK'_g \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \right] \quad (1.71)$$

A tiempos cortos la ecuación (1.71) se reduce a (1.72):

$$I(t) = \frac{zF\pi M^2 K'_g N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2 \quad (1.72)$$

y a tiempos largos se aproxima asintóticamente a zFK'_g , formando una meseta con un valor de estado estacionario para la densidad de corriente; la forma general del transitorio potencioestático de corriente de la expresión (1.71) se puede observar en la Figura I.11.

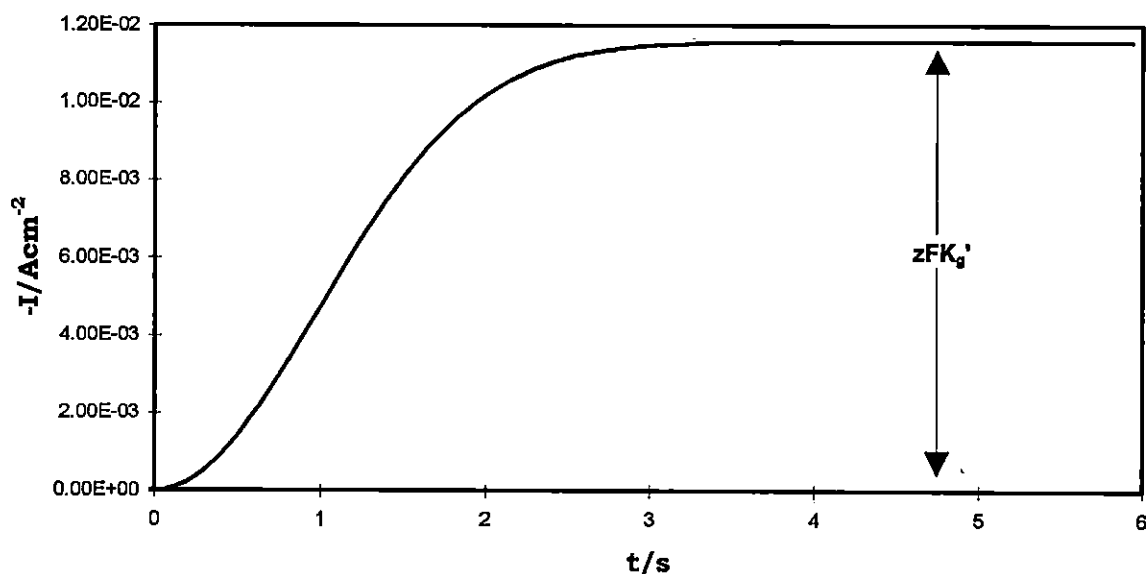


Figura I.11. Transitorios potencioestáticos teóricos correspondientes a la nucleación y crecimiento de una fase tridimensional limitada en su crecimiento por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento (ver Figura I.10) sobre la superficie de un electrodo, incluyendo los efectos de traslape, para el mecanismo de nucleación instantánea, ecuación (1.71) con los valores de:
 $N_0 = 1 \times 10^6$ núcleos cm^{-2} , $K_g = 4 \times 10^{-5}$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $K_g' = 1.2 \times 10^{-7}$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ $z = 1$, $M = 107.8 \text{g mol}^{-1}$ y $\rho = 10.5 \text{g cm}^{-3}$.

I.3.2.2.2 Nucleación progresiva

Considere de nuevo el mismo cono de la Figura I.10 e imagine la misma rebanada δx a la altura x . La contribución de la densidad de corriente (1.73) debida a esta rebanada en este caso se encuentra en forma similar al caso instantáneo pero esta vez usando la ecuación (1.41):

$$dI = \frac{zF\pi M A N_0 K_g^2 (t-u)^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_0 K_g^2 (t-u)^3}{3\rho^2}\right) dx \quad (1.73)$$

usando la ecuación (1.66) y definiendo (1.74):

$$w = \frac{\pi M^2 A N_0 K_g^2 (t-u)^3}{3\rho^2} \quad (1.74)$$

se tiene (1.75):

$$I = \frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 t^3}{3\rho^2} \int_0^0 -zFK_g' \exp(-w) dw \quad (1.75)$$

y por lo tanto, la densidad de corriente total debida a nucleación progresiva de centros de crecimiento 3D, conos rectos circulares es (1.76):

$$I_{3Dp-li}(t) = zFK_g' \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 A N_0 K_g^2 t^3}{3\rho^2}\right) \right] \quad (1.76)$$

la ecuación anterior se reduce a la ecuación (1.77)

$$I(t) = \frac{zFK_g' \pi M^2 A N_0 K_g^2}{3\rho^2} t^3 \quad (1.77)$$

para tiempos cortos, (al igual que en el caso instantáneo) se aproxima asintóticamente a zFK_g' a tiempos largos. La forma general de los transitorios predichos por la ecuación (1.76) se muestra en la Figura I.12, con los mismos datos que los usados en la Figura I. 11 y considerando diferentes velocidades de nucleación.

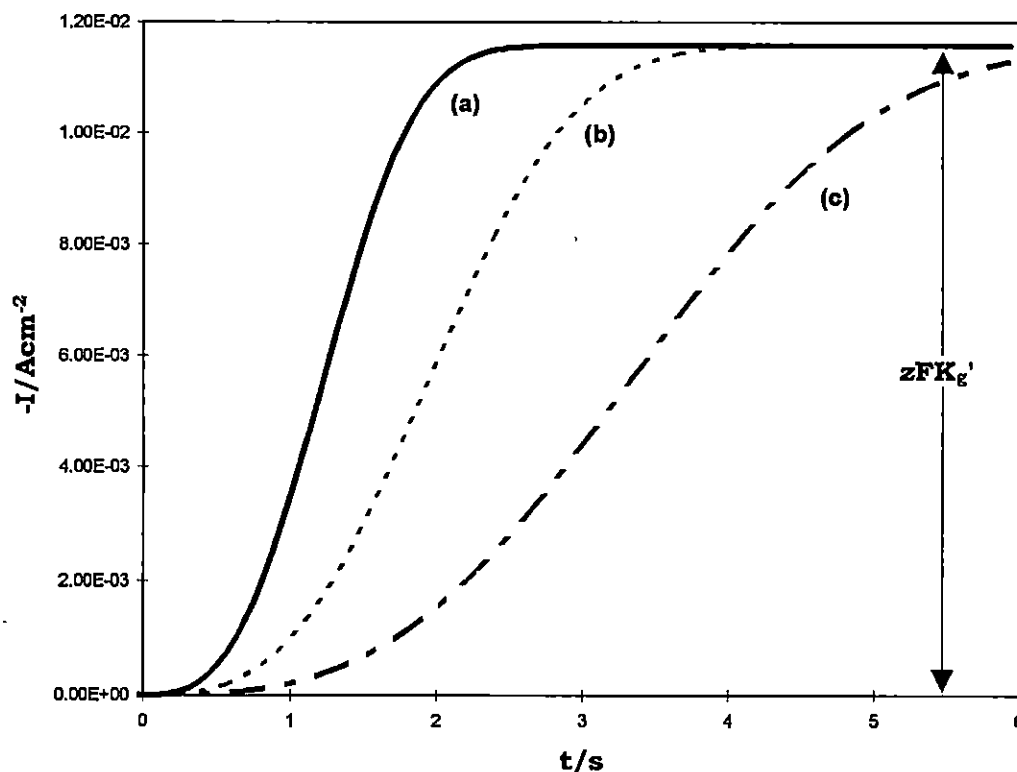


Figura I.12. Transitorios potencioestáticos teóricos correspondientes a la nucleación y crecimiento de una fase tridimensional limitada en su crecimiento por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento (ver Figura I.10) sobre la superficie de un electrodo, incluyendo los efectos de traslape, para el mecanismo de nucleación progresiva, ecuación (1.76) con los valores de:

$N_0 = 1 \times 10^6$ núcleos cm^{-2} , $K_g = 4 \times 10^{-5}$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $K_g' = 1.2 \times 10^{-7}$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ $z = 1$, $M = 107.8$ g mol^{-1} y $\rho = 10.5$ g cm^{-3} , a diferentes velocidades de nucleación (a) 2, (b) 0.5 y (c) 0.1 s^{-1} .

I.3.2.2.3 Criterio para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva en el caso de crecimiento 3D (conos rectos circulares) limitado por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento.

En este caso la única forma de distinguir entre nucleación instantánea y progresiva es considerar tiempos cortos, cuando aún no se ha dado el traslape de los centros de crecimiento ya que para tiempos largos ambos tipos de nucleación se aproximan asintóticamente al mismo

valor. El criterio de clasificación consiste en graficar los datos experimentales de la densidad de corriente (para tiempos anteriores al desarrollo de la meseta de corriente con estado estacionario) en función de t^2 o de t^3 , ya que de acuerdo a la ecuación (1.72), se esperaría una relación lineal entre la corriente y t^2 para nucleación instantánea; o con t^3 , para una nucleación progresiva, de acuerdo a (1.77).

Únicamente en unos cuantos casos (ej. depósito de amalgamas) es aparentemente encontrada la verdadera formación de monocapa. En la gran mayoría de los casos la formación de capas sucesivas de depósito es observada. Esto conduce a una significativa diferencia de respuesta transitoria que la descrita por las ecuaciones (1.40) y (1.41), especialmente a tiempos mayores que t_m . El problema del depósito de multicapas ha sido estudiado por Armstrong y Metcalfe [25] y por otros autores (referencias contenidas en [25]). El trabajo numérico hecho por Armstrong y Metcalfe [25] en el cual, las contribuciones a la respuesta transitoria total, proporcionada por 50 capas bidimensionales fueron consideradas. La contribución de las primeras 4 monocapas son graficadas esquemáticamente en la Figura I.13, junto a la corriente total la cual es obtenida por la suma de las individuales.

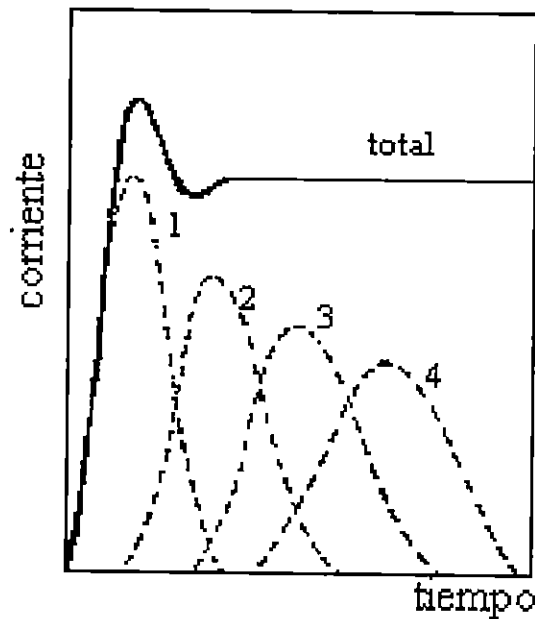


Figura I.13. Contribución de las capas individuales (líneas cortadas) a la corriente total (línea continua) debida a las 4 primeras capas para la nucleación y crecimiento de multicapas [25].

Dos rasgos importantes se deben hacer notar. Primero la respuesta transitoria adquiere la forma de una oscilación amortiguada, a tiempos mayores que t_m . Segundo, únicamente a tiempos cortos $t < t_m$, para la primera capa, es aparentemente posible distinguir entre mecanismos de crecimiento. Mas aún la corriente alcanza un valor límite después de 4 o 5 monocapas y fue mostrado que para tiempos grandes (44-48 capas) la corriente total es constante dentro del $5 \times 10^{-6} \%$.

I.3.3. Proceso de nucleación tridimensional (3D) limitada por la difusión de la especie electrodepositante, del seno de la disolución a los centros de crecimiento

I.3.3.1 Análisis sin considerar interacción entre núcleos en crecimiento

En todo el análisis anterior se presupone que la etapa más lenta del proceso de electrocristalización es la nucleación propiamente dicha. En la práctica por supuesto esto podría no ser el caso. A continuación se considerará el caso en el que la difusión de la especie electroactiva del seno de la disolución a la interfase substrato/disolución es la etapa más lenta y los núcleos formados crecen en forma tridimensional (hemisférica) [3].

A grandes sobrepotenciales, la densidad de corriente en un electrodo esférico de radio constante r_0 está dada por la suma de dos términos:

$$i(t) = zFc^\infty \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} + \frac{zFDc^\infty}{r_0} \quad (1.78)$$

Donde D y c^∞ son el coeficiente de difusión y la concentración en el seno de la disolución de la especie depositante.

Si r_0 es suficientemente pequeño, el primer término en la ecuación (1.78) puede ser despreciado, y la densidad de corriente en un centro de crecimiento esférico microscópico puede, por lo tanto, ser escrita como (1.79)

$$i(t) \approx \frac{zFDc^\infty}{r(t)} \quad (1.79)$$

Hill, Schiffrin y Thompson [26] han derivado expresiones para el transitorio de corriente en los dos casos límites de nucleación instantánea y progresiva mediante el siguiente argumento. La corriente instantánea está relacionada con la velocidad de cambio en volumen de los centros de crecimiento (ecuación 1.15) y debido al pequeño tamaño del núcleo, su crecimiento es bien descrito en términos de difusión esférica localizada (1.79). De este modo la corriente de un núcleo hemisférico aislado está descrita por (1.80):

$$i(1,t) = \frac{zF\pi(2DC^\infty)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \text{ instantánea} \quad (1.80)$$

donde $i(1,t)$ es la corriente debida a un núcleo en función del tiempo

A bajos sobrepotenciales , la concentración superficial de la especie depositante es significativamente mayor que cero y la ecuación (1.80) se transforma en(1.81):

$$i(t) \approx \frac{zFD(c^\infty - c^0)}{r_0} \quad (1.81)$$

y debido a que la relación C^0/C^∞ (supersaturación) se asume que está determinada por la ecuación de Nernst entonces se obtiene la expresión más general (1.82):

$$i(1,t) = \frac{zF\pi(2DC^\infty)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{zF\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{1/2} \quad (1.82)$$

donde η es el sobrepotencial igual al potencial de equilibrio menos el potencial impuesto al electrodo de trabajo. (ver Figura I.14)

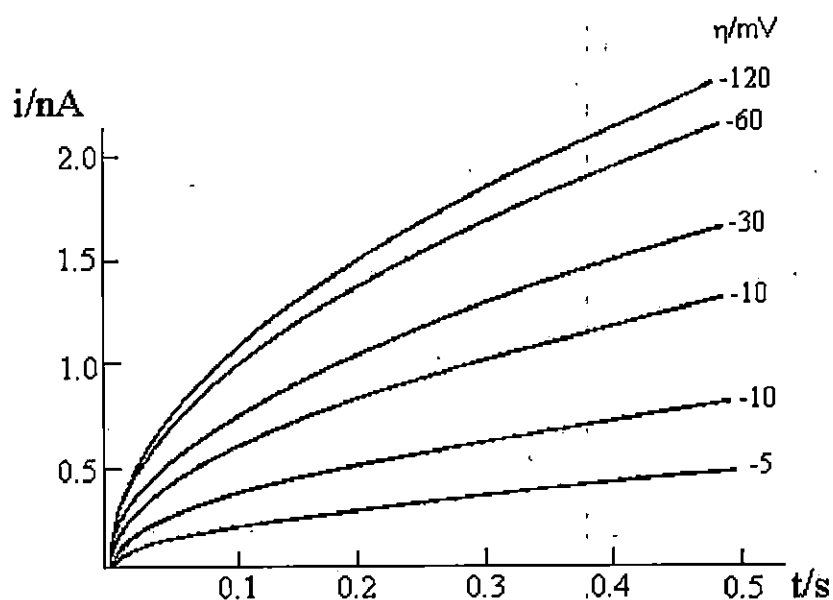


Figura I.14. Transitorios de corriente calculados a partir de la ecuación (1.82) para diferentes sobrepotenciales. Los transitorios muestran el comportamiento $t^{1/2}$ típico esperado para el crecimiento de un núcleo sencillo bajo control difusional.

Por supuesto que en general, un gran número de núcleos son formados sobre la superficie del electrodo y la interacción de sus campos de difusión conducen a un problema intratable para el cual únicamente tratamientos aproximados han sido intentados [27-31].

A tiempos muy cortos, la interacción de los campos de difusión se presume despreciable. Esto es, que se considera que un núcleo crece

independientemente de los otros y que bastante antes del máximo de corriente, la corriente total puede ser identificada con la suma de corrientes individuales. Por ejemplo:

$$i(N,t) = \sum_1^N i(j,t) \quad (1.83)$$

donde $i(j,t)$ es la corriente en un núcleo j de edad t y N es el número total de núcleos. Mas aún si la nucleación inicial es efectivamente instantánea, todos los núcleos serían de la misma edad y crecería con la misma velocidad por lo tanto (1.82), puede ser simplificada a (1.84):

$$I(N,t) = NI(1,t) = \frac{zF\pi(2DC^\infty)^{3/2} NM^{1/2}}{\rho^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{zF\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{1/2} \quad (1.84)$$

En el caso de nucleación progresiva, la densidad de corriente en función del tiempo está descrita por (1.85):

$$i(t) = \frac{2zFAN_0\pi(2DC^\infty)^{3/2} M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} t^{3/2} \quad (1.85)$$

Y en el caso general:

$$I(t) = \frac{2zFAN_0\pi(2DC^\infty)^{3/2} M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{zF\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{3/2} \quad (1.86)$$

donde A es la constante de velocidad de nucleación del estado por sitio activo y N_0 es la densidad numérica de sitios activos sobre la superficie del

electrodo.

El producto AN_0 define la velocidad de nucleación del estado estacionario i_{st}

En estos casos el criterio de diagnóstico (clasificación de la nucleación) es la dependencia temporal de la densidad de corriente a tiempos cortos. La densidad de corriente es proporcional a $t^{1/2}$ si la nucleación es instantánea, y proporcional a $t^{3/2}$ si la nucleación es progresiva.

En la práctica, sin embargo, los transitorios experimentales son frecuentemente distorsionados a tiempos cortos por la corriente debida a la carga de la doble capa y por la formación de ad-átomos, por lo tanto, un análisis claro del mecanismo de nucleación bajo esta aproximación no es siempre posible.

1.3.3.2 Efectos del traslape de los campos de difusión alrededor de los núcleos en crecimiento.

La principal dificultad en el análisis matemático de este proceso de nucleación y crecimiento, es que, aunque el proceso de nucleación ocurre en el plano de la superficie del electrodo, el crecimiento de los núcleos y la difusión de la especie depositante se extiende hacia el seno del electrolito, generando con esto un problema de dimensión "2.5" [32], intratable en términos del teorema de Avrami [23], usado para describir el traslape entre núcleos en crecimiento en el caso de nucleación 2D.

El efecto del traslape de los campos de difusión de un arreglo aleatorio de núcleos en crecimiento ha sido considerado teóricamente por

Scharifker y Hills [31], quienes describen un formalismo teórico, capaz de describir las características principales de los transitorios de corriente potencioestáticos que involucra nucleación múltiple tridimensional de centros de crecimiento limitados por la difusión de la especie electroactiva, considerando el posible traslape de las zonas de difusión alrededor de los núcleos en crecimiento.

La aproximación seguida por Scharifker y Hills para tratar este problema, considera al área equivalente de una superficie plana a través de la cual difunde (mediante difusión lineal), la misma cantidad de materia que sería transferida (a través de difusión esférica) a un centro hemisférico en crecimiento. El traslape de los campos difusionales de núcleos individuales es de este modo reducido a un problema 2D, para el cual la aplicación del teorema de Avrami es exacta. El transitorio de corriente es obtenido por considerar la difusión lineal de la especie electroactiva al área real de campos de difusión proyectados. De este modo, considerando un conjunto de núcleos hemisféricos aleatoriamente distribuidos sobre la superficie del electrodo y creciendo bajo control difusional, como se muestra (en un plano) en la Figura I. 15.

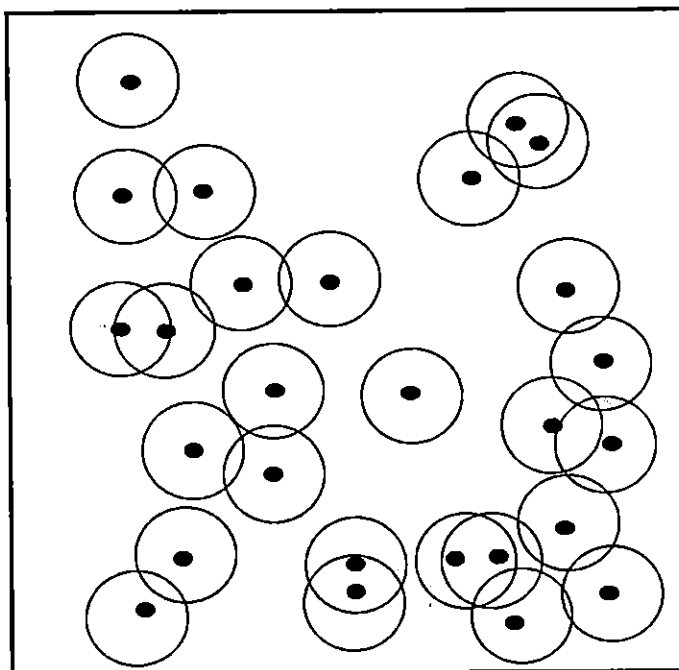


Figura I.15. Representación esquemática en un plano (del electrodo) de núcleos (puntos) aleatoriamente distribuidos sobre la superficie del electrodo. Los círculos alrededor de los núcleos representan sus zonas de difusión [31].

Una zona de difusión hemisférica radiando de cada centro, crece a una velocidad radial tal que, su radio, δ , está descrito en función del tiempo por la relación (1.87):

$$\delta(t) = (kDt)^{1/2} \quad (1.87)$$

donde k es una constante determinada por las condiciones del experimento. A tiempos cortos (antes del traslape de las zonas de difusión) la densidad de corriente estará dada (en el caso instantáneo) por la ecuación (1.84), pero a medida que el radio de las zonas de difusión

crezcan y se traslapen, la reposición de materia en el plano cerca de la superficie del electrodo está restringida y la única fuente de especie electrodepositante es aquella que llega al electrodo perpendicularmente, como se muestra en la Figura I.16.

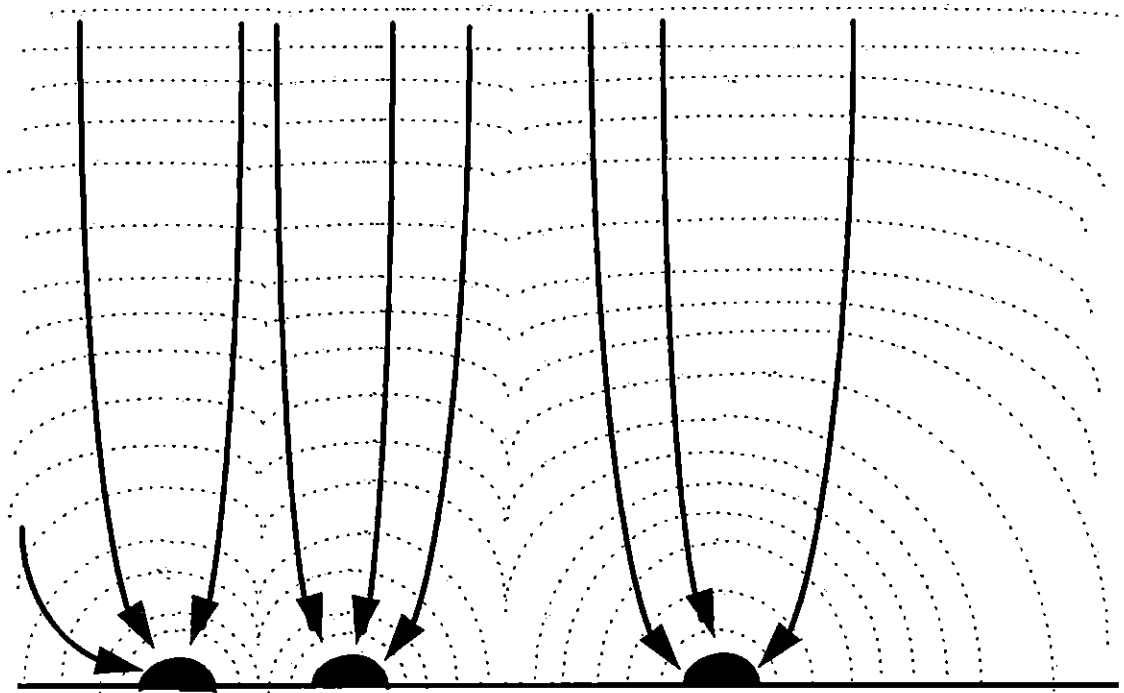


Figura I.16. Representación esquemática del crecimiento de zonas de difusión (líneas discontinuas) y su eventual traslape. Las flechas indican la dirección de los campos de difusión durante el crecimiento de los núcleos (puntos negros)[31].

El flujo de difusión correspondiente y la corriente pueden entonces ser expresadas en términos de difusión linear semi-infinita a la fracción del área del electrodo dentro de el perímetro circular de las zonas de difusión crecientes. El área plana de una sola zona de difusión está descrita por (1.88):

$$S(t) = \pi\delta^2(t) = \pi kDt \quad (1.88)$$

Si inmediatamente después de $t = 0$, N centros fueron instantáneamente nucleados por unidad de área, entonces, al tiempo posterior t , la fracción del área cubierta por zonas de difusión (θ_{ex}), sin tomar en cuenta el traslape de estas zonas estará dada por (1.89):

$$\theta_{ex}(t) = N\pi kDt \quad (1.89)$$

Si los N centros están aleatoriamente distribuidos sobre la superficie del electrodo, la fracción real del área cubierta (θ), puede ser relacionada con θ_{ex} a través del teorema de Avrami (1.90)

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad (1.90)$$

que para este caso en particular es igual a (1.91):

$$\theta(t) = 1 - \exp(-N\pi kDt) \quad (1.91)$$

y la densidad de flujo radial a través de límites de las zonas de difusión estará dado por el flujo de difusión plana, equivalente a un electrodo de área fraccional θ . La conservación de la masa requiere que la cantidad de

materia entrante a las zonas de difusión sea igual a la cantidad incorporada dentro del núcleo creciente y la densidad de corriente de toda el área del electrodo es por lo tanto (1.92):

$$I_{3Di-dc}(t) = \frac{zFD^{1/2}c^{\infty}\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{zFD^{1/2}c^{\infty}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (1.92)$$

para tiempos muy cortos $N\pi kDt \ll 1$ y

$$1 - \exp(-N\pi kDt) \approx N\pi kDt \quad (1.93)$$

Por lo tanto, en el límite cuando $Nt \rightarrow 0$, (1.92) se reduce a (1.94):

$$I_{Nt \rightarrow 0} = zFD^{3/2}C^{\infty 1/2} Nkt^{1/2} \quad (1.94)$$

y esta densidad de corriente debe de ser idéntica a aquella debida a N núcleos hemisféricos aislados (1.84). Igualando estas expresiones, es posible definir a k como (1.95):

$$k = \left(\frac{8\pi c^{\infty} M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (1.95)$$

Si por otro lado, la nucleación es progresiva, entonces $N(t) = AN_0t$ y

$$\theta_{\text{ex}}(t) = \int_0^t AN_0 \pi k' Dt dt = \frac{AN_0 \pi k' Dt^2}{2} \quad (1.96)$$

de donde se sigue que:

$$I_{3Dp-dc}(t) = \frac{zFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{AN_0 \pi k' Dt^2}{2}\right) \right] \quad (1.97)$$

y k' de nuevo es evaluada por tomar el límite $AN_0 t \rightarrow 0$ y comparando con (1.86), resulta que para nucleación progresiva, k' está definida por la relación (1.98):

$$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (1.98)$$

Por lo tanto (1.92) y (1.97) describen la densidad de corriente transitoria para nucleación instantánea y progresiva respectivamente, en cada caso la corriente pasa por un máximo, ver Figura I.17. A tiempos cortos, los transitorios se aproximan a aquellos predichos por el crecimiento de núcleos no interactuantes, mientras que a tiempos y sobrepotenciales grandes se aproximan a la forma límite dada por la ecuación de Cottrell (1.99):

$$I(t) = \frac{zFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1.99)$$

correspondiente a una difusión semiinfinita hacia una superficie plana.

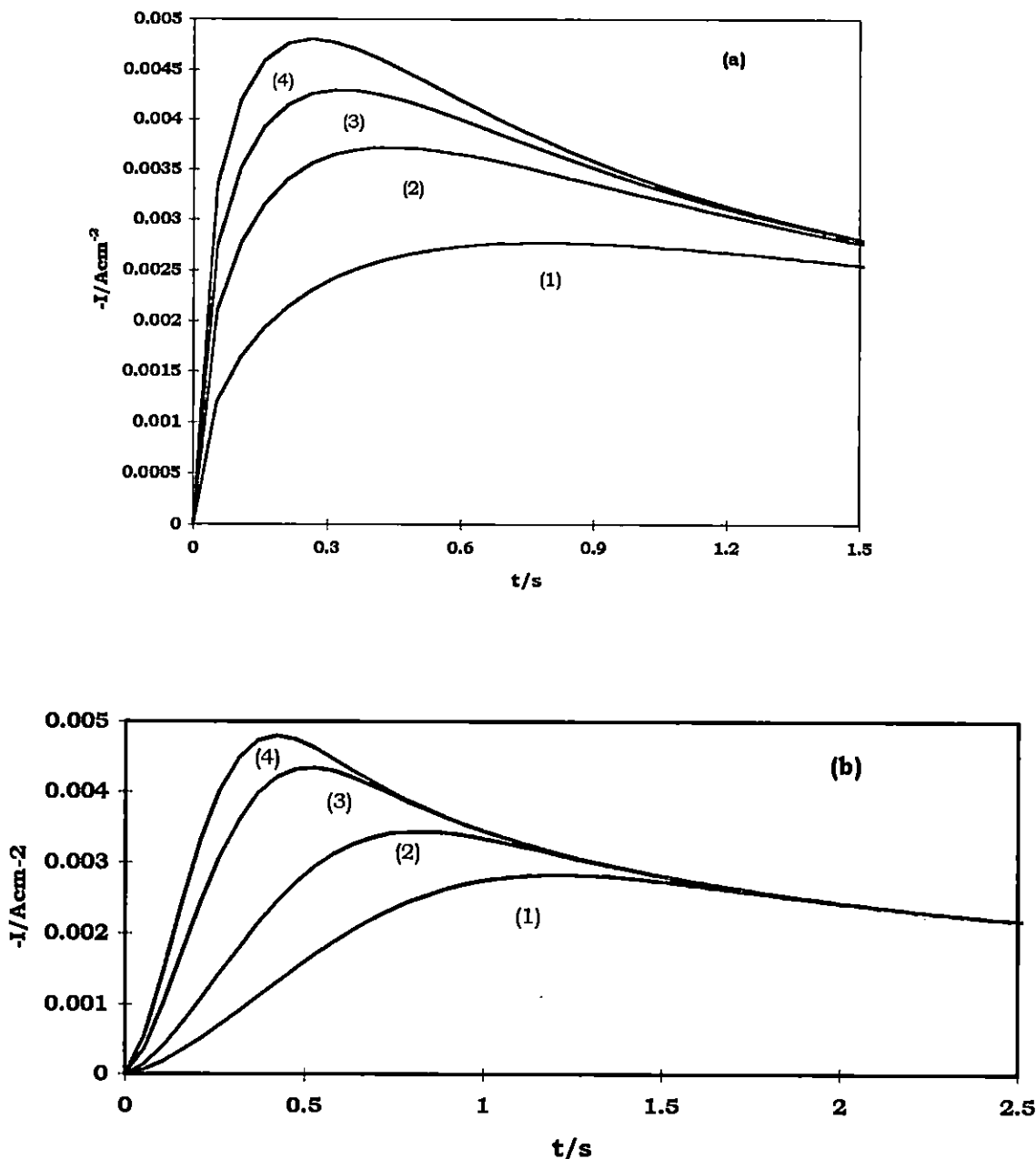


Figura I.17 (a) Transitorios de corriente calculados a partir de la ecuación (1.92) para el crecimiento bajo control difusional de un número de núcleos formados por nucleación instantánea. Los valores de $N \text{ (cm}^{-2}\text{)}$, (1) 5×10^5 , (2) 9×10^5 , (3) 1.2×10^6 , (4) 1.5×10^6 . Otros valores $z = 2$, $C^\infty = 10 \text{ mM}$, $D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $M = 58.9 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 8.9 \text{ g cm}^{-3}$. (b) Transitorios de corriente calculados a partir de la ecuación (1.97) para el crecimiento bajo control difusional de núcleos formados progresivamente. Valores de $AN_0 \text{ (cm}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)}$; (1) 1.8×10^6 , (2) 3×10^6 , (3) 1×10^7 , (4) 1.4×10^7 . Otros valores como en (a).

I.3.3.3 Análisis de los máximos de los transitorios.

Al igual que en el caso de nucleación 2D, la corriente I_m y el tiempo t_m correspondientes al máximo de un transitorio que involucra nucleación 3D, pueden ser evaluados al igualar la primera derivada de la relación I-t a cero. Las expresiones resultantes para estas cantidades, tanto para nucleación instantánea como para progresiva se encuentran a continuación:

$$t_m = \frac{1.2564}{N\pi kD} \quad \text{instantánea} \quad (1.100)$$

$$t_m = \left(\frac{4.6733}{ANo\pi k'D} \right)^{1/2} \quad \text{progresiva} \quad (1.101)$$

y

$$I_m = 0.6382zFDC^\infty (kN)^{1/2} \quad \text{instantánea} \quad (1.102)$$

$$I_m = 0.4615zFD^{3/4}C^\infty (k'ANo)^{1/4} \quad \text{progresiva} \quad (1.103)$$

I.3.3.4. Criterio para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva en el caso de crecimiento 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva del seno de la disolución a los centros de crecimiento.

El producto $I_m^2 t_m$ no contiene las cantidades k , k' , AN_0 ó N y en este caso (a diferencia de la nucleación 2D) puede ser un criterio de diagnóstico conveniente para establecer rápidamente el tipo de comportamiento de nucleación

$$I_m^2 t_m = 0.1629(zFC)^2 D \text{ instantánea} \quad (1.104)$$

$$I_m^2 t_m = 0.2598(zFC)^2 D \text{ progresiva} \quad (1.105)$$

Alternativamente el transitorio experimentales puede ser presentado en una forma adimensional, mediante la gráfica de $\frac{I^2}{I_m^2}$ vs $\frac{t}{t_m}$ y comparando con las gráficas teóricas de las ecuaciones (1.106) y (1.107) para las nucleaciones instantánea y progresiva respectivamente.

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{19542}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad \text{instantánea} \quad (1.106)$$

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{12254}{\frac{t}{t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad \text{progresiva} \quad (1.107)$$

Un hecho importante es que estas ecuaciones además de representar a todo el transitorio, son independientes del coeficiente de difusión, de la concentración y de la carga de la especie depositante, a diferencia de las ecuaciones (1.104) y (1.105). Las gráficas adimensionales teóricas para la nucleación instantánea y progresiva se muestra en la Figura I.18.

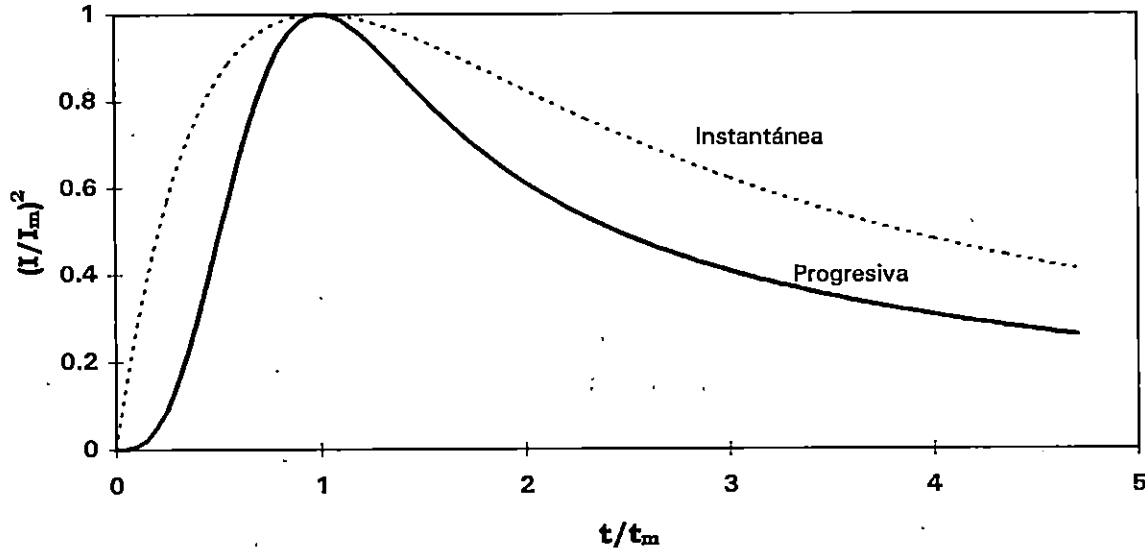


Figura I.18. Gráficas teóricas adimensionales $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m para nucleación instantánea (ecuación 1.106) y progresiva (1.107) correspondientes a nucleación múltiple con crecimiento 3D limitada por la difusión.

La densidad numérica de núcleos observada a tiempos grandes N_s puede ser determinada para la nucleación progresiva mediante la ecuación(1.108):

$$N_s = \left(\frac{AN_0}{2k'D} \right)^{1/2} \quad (1.108)$$

I.3.3.5. Cálculo de A y N_0 por separado a partir de un transitorio potencioestático.

I.3.3.5.1 La aproximación de Scharifker y Mostany.

Como se estableció en las secciones anteriores, un parámetro importante relacionado con la formación de fase electroquímica es la

densidad numérica de sitios activos sobre la superficie del electrodo (N_0). Esta cantidad está no solamente relacionada con la velocidad de nucleación del estado estacionario i_{st} sino también con el número máximo N_S de núcleos que pueden ser formados sobre el substrato a ciertas condiciones experimentales dadas.

N_0 y N_S raramente coinciden y la razón es que en la mayoría de los casos, las zonas de exclusión de nucleación crecen alrededor de un agregado estable, entonces los sitios activos que se encuentran dentro de dichas zonas no están disponibles para la formación de núcleos y por lo tanto N_S se espera que sea menor que N_0 .

La evidencia experimental en la nucleación electrolítica de metales sobre substratos de diferente naturaleza [15,16,33,34] muestra que los valores para N_S (10^3 - 10^6cm^{-2}) son muy bajos comparados con la densidad atómica del substrato ($\cong 10^{15}\text{cm}^{-2}$) y no es claro cuando los valores bajos de N_S son debidos a la rápida extensión de las zonas de exclusión o que el número real N_0 de sitios activos es en sí una cantidad pequeña para estos substratos. Esta cuestión se puede solucionar si se determina directamente N_0 ; sin embargo esto es algo difícil debido a que los experimentos de nucleación normalmente proporcionan información de N_S y/o i_{st} pero no directamente de N_0 .

Scharifker y Mostany [35] sugieren un método de encontrar N_0 y A separadamente mediante el análisis del máximo del transitorio potencioestático de corriente. Esta es una idea muy valiosa sobre todo para estudiar la cinética de nucleación (teoría clásica o atomística).

La información al respecto obtenida hasta antes de esta teoría se basaba en datos de i_{st} , [36,37] (suponiendo tácitamente que N_0 dependía poco del potencial) y no en sus componente A y N_0 , siendo estas dos últimas cantidades de mayor importancia para la cinética de nucleación.

Brevemente, la formulación teórica [35] considera que la nucleación de la fase depositada procede inicialmente a una velocidad $A(s^{-1})$ sobre una densidad numérica inicial de sitios activos, $N_0 (cm^{-2})$. La velocidad, a la cual efectivamente aparecen núcleos sobre la superficie, disminuye continuamente, debido bien sea a la reducción del área o al número de sitios disponibles para la nucleación. Los núcleos crecen en tres dimensiones a una velocidad determinada por la incorporación de nuevos átomos, dictada por la velocidad de transporte de masa al electrodo. Cada núcleo genera alrededor de sí un campo difusional hemisférico. Además, alrededor de cada núcleo existe una zona circular en la superficie del substrato dentro de la cual el proceso de nucleación se encuentra inhibido, debido a la disminución de la concentración del material depositante en la solución que se encuentra en contacto directo con la interfase. El proceso

difusional presenta cambios graduales en su simetría, de esférica a plana, como se muestra en la Figura I.16.

El problema fundamental radica en la cuantificación del transporte de masa tomando en cuenta la superposición de los campos difusionales hemisféricos. Para simplificar el cálculo, las expresiones de transporte de masa en coordenadas esféricas alrededor de cada núcleo se transformaron en lineales, definiendo un área plana equivalente hacia la cual difunde linealmente la misma cantidad de materia que sería transferida por difusión hemisférica al núcleo, como se muestra en la Figura 1.19.

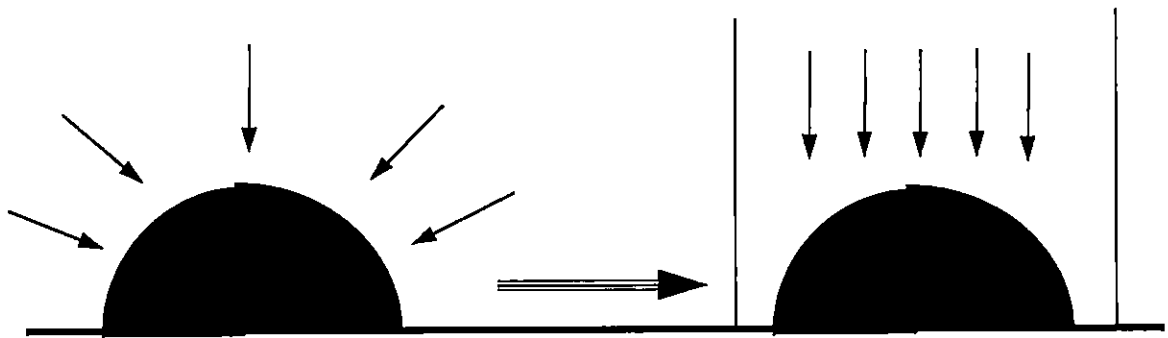


Figura I.19. Transformación del transporte de masa hemisférico en transporte lineal equivalente a una área plana.

Utilizando el método de Evans [38] para contar las superposiciones, el cual es equivalente al de Avrami [23], se obtuvo la siguiente expresión para la densidad de corriente:

$$I_{3D-dc}(t) = \left(\frac{zFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \right) \left(1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k' D \left[t - \frac{(1 - \exp(-At))}{A} \right] \right\} \right) \quad (1.109)$$

El transitorio de corriente teórico obtenido mediante este formalismo tiene una forma característica, con un incremento en la velocidad de formación del depósito hasta cierto máximo y luego una caída asintótica de la corriente de acuerdo a la ecuación de Cottrel (1.99) ver Figura I.20, donde también es posible observar los efectos debidos a diferencias valores de A y N_0 .

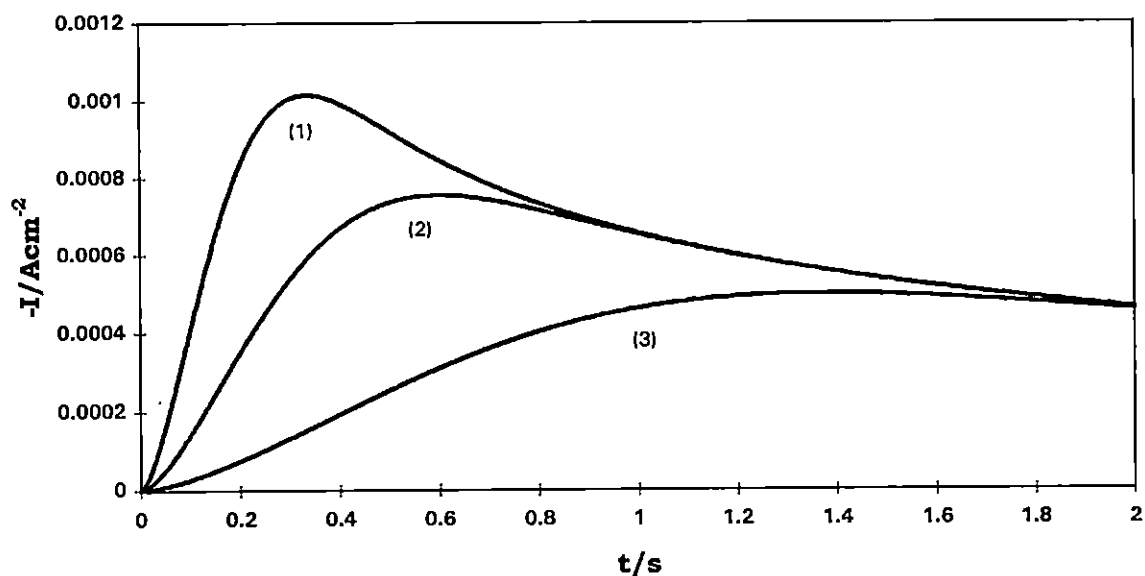


Figura I.20. Transitorios potenciostáticos de corriente generados con la ecuación (1.109) que describe el proceso de nucleación 3D limitado por la difusión. Los datos usados fueron: $D = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $z = 1$, $C^\infty = 2.2 \text{ mM}$, $M = 107.86 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 10.5 \text{ g cm}^{-3}$, con diferentes valores de A y N_0 : (1) $A = 1 \text{ s}^{-1}$ y $N_0 = 2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, (2) $A = 0.8 \text{ s}^{-1}$ y $N_0 = 8 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ y (3) $A = 0.3 \text{ s}^{-1}$ y $N_0 = 4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$.

Las cantidades importantes que definen la cinética del proceso de nucleación, A y N_0 , se pueden obtener de la ecuación (1.109) a partir de las coordenadas del punto máximo de un simple transitorio de corriente (I_m, t_m) .

Tanto la corriente I_m como el tiempo t_m correspondientes a ese máximo, pueden ser evaluados al igualar la primera derivada de la ecuación (1.109) a cero y alimentar los valores de I_m y t_m obtenidos directamente de los transitorios experimentales a esta igualdad. Este procedimiento permite la determinación simultánea de x ($x = N_0 \pi k D t_m$) y de α ($\alpha = \frac{\pi k D N_0}{A}$) al resolver el sistema de ecuaciones trascendentales (no-lineales) formado por las ecuaciones (1.110a) y (1.110b).

$$\ln\left(1 - \frac{I_m t_m^{1/2}}{a}\right) + x - \alpha \left[1 - \exp\left(\frac{-x}{\alpha}\right)\right] = 0 \quad (1.110a)$$

$$\ln\left\{1 + 2x \left[1 - \exp\left(\frac{-x}{\alpha}\right)\right]\right\} - x + \alpha \left[1 - \exp\left(\frac{-x}{\alpha}\right)\right] = 0 \quad (1.110b)$$

$$\text{donde } a = \frac{zFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}}$$

Por otro lado sumando la ecuación (1.110a) a la ecuación (1.110b) se encuentra la igualdad (1.111):

$$\ln\left(1 - \frac{I_m t_m^{1/2}}{a}\right) = \ln\left\{1 + 2x \left[1 - \exp\left(\frac{-x}{\alpha}\right)\right]\right\} \quad (1.111)$$

a partir de la cual se encuentra la relación (1.112):

$$\frac{I_m t_m^{1/2}}{a} = \frac{2x \left[1 - \exp\left(\frac{-x}{\alpha}\right) \right]}{1 + 2x \left[1 - \exp\left(\frac{-x}{\alpha}\right) \right]} \quad (1.112)$$

Si N_0 es muy pequeña y/o A es muy grande (α tiende a cero), entonces la nucleación está limitada por la rapidez de agotamiento de sitios activos, para este caso y considerando la definición de (a), la ecuación (1.112) se reduce a (1.113):

$$\frac{I_m t_m^{1/2}}{\pi^{-1/2} zFD^{1/2} C^\infty} = 0.7153 \quad (1.113)$$

Al contrario, si α tiende a infinito, entonces la nucleación está controlada por la extensión de las zonas de exclusión (1.112) se convierte en (1.114)

$$\frac{I_m t_m^{1/2}}{\pi^{-1/2} zFD^{1/2} C^\infty} = 0.9034 \quad (1.114)$$

Estos dos casos límites corresponden a lo que anteriormente ha sido llamado nucleación instantánea y progresiva respectivamente. Por lo tanto, las ecuaciones (1.113 y 1.114) proporciona otro criterio para clasificar la nucleación experimental como instantánea o progresiva, a partir de las coordenadas de los máximos de los transitorios experimentales y de parámetros propios de la especie depositante. Sin embargo, esta deducción también demuestra que los mecanismos de nucleación instantáneo o progresivo son casos especiales del modelo más general considerado aquí y representado por la ecuación (1,109).

El conjunto de ecuaciones (1.110) puede ser resuelto gráficamente, mediante el procedimiento señalado en la referencia [35]. Sin embargo, es posible encontrar soluciones al sistema, por medio del análisis numérico [39]. Dado un conjunto de ecuaciones continuas y diferenciables en las vecindades de las raíces x, α :

$$\begin{cases} f_1(x, \alpha) \\ f_2(x, \alpha) \end{cases} \quad (1.115)$$

La matriz Jacobiana del conjunto puede ser derivada de f_1 y f_2 con respecto a sus variables,

$$W(x, \alpha) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x} & \frac{\partial f_1}{\partial \alpha} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x} & \frac{\partial f_2}{\partial \alpha} \end{bmatrix} \quad (1.116)$$

Teniendo una aproximación a las raíces del conjunto x_p y α_p , una mejor aproximación x_{p+1} , α_{p+1} puede ser encontrada de la expresión

$$\begin{bmatrix} x_{p+1} \\ \alpha_{p+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_p \\ \alpha_p \end{bmatrix} - W^{-1}(x_p, \alpha_p) \begin{bmatrix} f_1(x_p, \alpha_p) \\ f_2(x_p, \alpha_p) \end{bmatrix} \quad (1.117)$$

La solución del conjunto de ecuaciones (1.110) es de este modo encontrado iterativamente mediante sucesivas aproximaciones de x y α hasta que los residuales $f_1(x, \alpha)$ y de $f_2(x, \alpha)$ son más pequeños que un cierto valor preestablecido como criterio de convergencia. La determinación experimental de N_0 y A (por separado) para el estudio de la nucleación en todo el presente trabajo de tesis fue obtenida mediante este método

numérico, utilizando el programa EQ001 desarrollado por el Dr Jorge Mostany de la Universidad Simón Bolívar en Caracas, Venezuela.

1.3.3.5.2 La aproximación de Sluyters-Rehbach y colaboradores

Sluyters-Rehbach y colaboradores[40], también han abordado el estudio fundamental del proceso de nucleación 3D limitada por la difusión, basando su estudio en la aproximación de Scharifker y Mostany. En este caso se propone la siguiente expresión para la respuesta teórica de la corriente (1.118):

$$I_{SRWBS}(At) = \frac{1}{\alpha(At)^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[-\alpha(At)^{1/2} \left[(At)^{1/2} - e^{-At} \int_0^{\sqrt{At}} e^{\lambda^2} d\lambda \right] \right] \right\} \quad (1.118)$$

Esta expresión es algo compleja e involucra integrales tipo Dawson(1.119):

$$Daw(A,t) = \int_0^{(At)^{1/2}} \left(e^{\lambda^2} \right) d\lambda \quad (1.119)$$

a diferencia de la aproximación de Scharifker y Mostany este formalismo requiere, para la estimación de A y N_0 , del ajuste numérico de la expresión (1.118) a los datos experimentales. En la Figura I.21 se presenta un transitorio teórico obtenido mediante la ecuación (1.118).

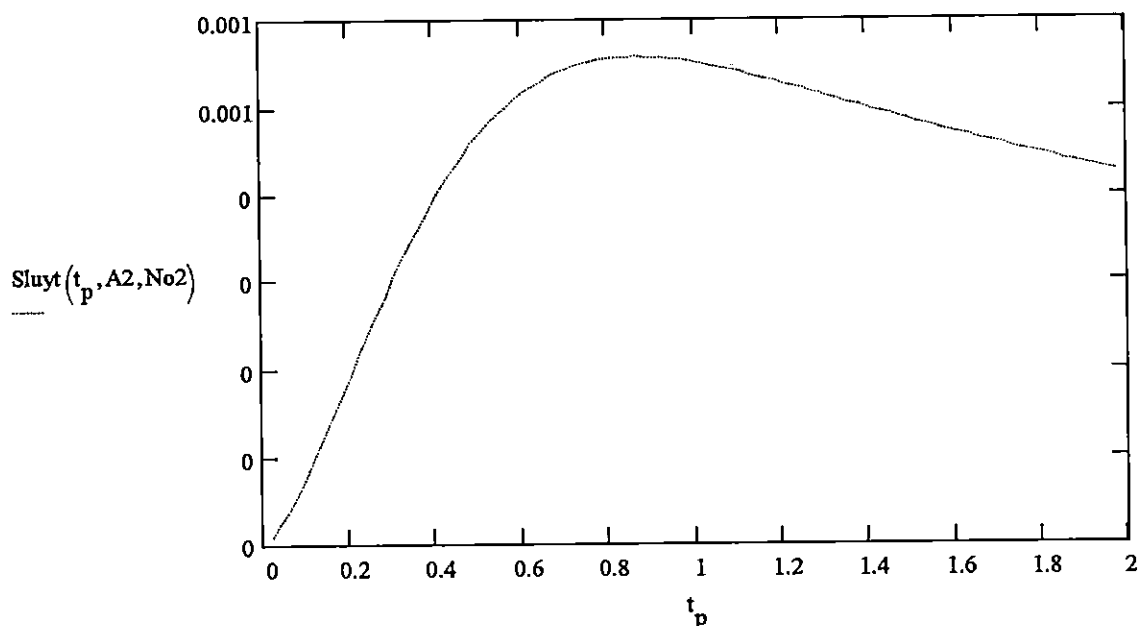


Figura I.21. Transitorio de corriente teórico correspondiente a la aproximación de Sluyters-Rehbach y colaboradores[40], de acuerdo a la ecuación (1.118). Los datos ocupados para generar el transitorio fueron: $D = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $z = 1$, $C^\infty = 2.2\text{mM}$, $M = 107.86\text{g mol}^{-1}$, $\rho = 10.5 \text{ g cm}^{-3}$, $A = 1.4 \text{ s}^{-1}$ y $N_0 = 2.36 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$.

I.3.3.5.3 La aproximación de Mirkin y Nilov

Más recientemente Mirkin y Nilov [41] también han propuesto un modelo que en principio puede explicar el proceso de nucleación 3D limitado por la difusión. La expresión propuesta por estos autores está descrita por la ecuación (1.120):

$$I_{MN}(At) = \frac{(At)^{1/2} - e^{-At} \int_0^{\sqrt{At}} e^{\lambda^2} d\lambda}{\alpha(At - 1 + e^{-At})} \left\{ 1 - \exp[-\alpha(At - 1 + e^{-At})] \right\} \quad (1.120)$$

Como se ve existen al menos tres diferentes formalismos teóricos capaces de describir el proceso de nucleación múltiple tridimensional limitada por la difusión de la especie electroactiva del seno de la disolución a los centros de crecimiento. Cada uno de estos modelos aporta una expresión para el transitorio teórico de corriente del cual es posible determinar los parámetros A y N_0 ; entonces, y debido a la importancia de este tipo de nucleación en particular, es necesario hacer un estudio crítico de estas tres teorías para así tener una mejor idea de sus semejanzas y diferencias, pero sobre todo de a cual de ellas será más conveniente recurrir para el análisis de los datos experimentales. El capítulo II de esta tesis se dedicará a dicho estudio.

Capítulo II

Análisis crítico de los diferentes modelos teóricos que describen a los transitorios potencioestáticos de corriente involucrados en el proceso de electrocristalización tridimensional limitada por la difusión.

Capítulo II

Análisis crítico de los diferentes modelos teóricos que describen a los transitorios potencioestáticos de corriente involucrados en el proceso de electrocristalización tridimensional limitada por la difusión.

II.1 Resumen

Las diferentes descripciones teóricas disponibles para el análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente que involucran nucleación y crecimiento tridimensional limitado por la difusión y que permiten determinar la velocidad de nucleación, A , y la densidad numérica de sitios activos para nucleación, N_0 , son críticamente examinados y comparados con datos experimentales así como con simulaciones computacionales. Todos estos modelos obtienen la corriente global a partir del flujo de materia hacia centros de crecimiento no-interactuantes, considerando el traslape de zonas de difusión circulares que se expanden alrededor de ellos. Se muestra que aunque al compararlos con datos experimentales, las diversas teorías parecen casi indistinguibles, diferencias esenciales entre éstas, surgen de las distintas maneras de estimar la velocidad de crecimiento de las zonas de difusión, resultando en valores significativamente diferentes para A y N_0 . Las simulaciones por computadora de este proceso, para las cuales los valores de A

y No son conocidos con precisión, permiten hacer comparaciones significativas entre las teorías así como evaluar la precisión con la que cada una de ellas es capaz de determinar los parámetros cinéticos.

II.2 Introducción

Varias descripciones detalladas de los transitorios potencioestáticos que ocurren durante la nucleación tridimensional con crecimiento limitado por la difusión están actualmente disponibles [1-8]. Aunque estas formulaciones difieren en las aproximaciones y métodos usados para obtener las respectivas descripciones de los transitorios potencioestáticos de corriente, están basadas sobre modelos físicamente comparables. No es sorprendente que lleguen a resultados que en algunos caso son prácticamente indistinguibles. No obstante, debido a que la determinación experimental precisa de los parámetros cinéticos que describen el proceso de electrocristalización, depende de la descripción teórica exacta de los transitorios de corriente, una revisión crítica de las teorías existentes se vuelve necesaria. Este es el objetivo del presente capítulo. Primero se examinarán y contrastarán las diferentes formulaciones, después se relacionarán con datos experimentales así como con simulaciones computacionales, para las cuales se conoce con precisión (uno los determina) los parámetros cinéticos involucrados y a partir del análisis y de la

comparación, se considerará la precisiones relativas con las cuales las teorías disponibles pueden estimar la cinética de electrocristalización.

II.3 Teoría

Es generalmente aceptado que en un inicio los núcleos crecen de manera independiente y que el crecimiento está controlado por difusión esférica o hemisférica ("comportamiento a tiempos cortos"). Después de algún tiempo los campos difusionales alrededor de cada núcleo interactúan (se traslapan) hasta que eventualmente el crecimiento del depósito queda limitado por difusión lineal hacia la superficie total del electrodo ("comportamiento a tiempos largos"). Las más importantes diferencias entre los distintos modelos se presentan en la descripción matemática de la interacción difusiva inter-nuclear que ocurre durante la transición entre tiempos "cortos" y "largos". Para evitar las dificultades matemáticas de este problema de muchos cuerpos, algunos modelos han considerado el problema del traslape de campos difusionales tridimensionales, usando el teorema de Avrami [9], tanto en forma de cortes (rebanada)[3], o proyecciones de estos campos al plano del electrodo como zonas de difusión bidimensionales [1, 2, 4, 5]. Otras aproximaciones han evitado el concepto de Avrami mediante el uso de la aproximaciones de campos de concentración [6] o con cálculos de mecánica estadística del crecimiento de núcleos [8,10] pero restringiéndose únicamente al caso de nucleación instantánea. Dado que no consideran a la nucleación progresiva, estos últimos modelos no serán discutidos aquí.

Dentro de estos modelos, los más recientes han sido propuestos por Mirkin y Nilov [7], quienes intentaron generalizar la aproximación de Sluyters-Rehbach y colaboradores [5], quienes a su vez desarrollaron el formalismo de Scharifker y Mostany [4]. Todas estas teorías fueron diseñadas para permitir la determinación de la densidad numérica de sitios activos y la velocidad de nucleación a partir del análisis de los transitorios de corriente formados durante un pulso simple de potencial. Se discutirán estas teorías en este capítulo y de ahora en adelante se referirá a ellas como las teorías MN, SRWBS y SM, respectivamente.

II.3.1 Crecimiento de centro independientes

En estas tres aproximaciones, las expresiones del transitorio de corriente teórico fueron a partir del flujo de materia hacia centros de crecimiento no-interactuantes (se considera que el crecimiento de un núcleo ocurre en forma independiente al del resto de los núcleos formados), considerando zonas de difusión circulares alrededor de ellos a las cuales les corresponde el radio (dependiente del tiempo) r_a . Estas "zonas de difusión" son proyecciones bidimensionales de los campos de difusión hemisféricos tridimensionales que se desarrollan alrededor de núcleos con geometría hemisférica durante su crecimiento, las cuales definen, para un núcleo hemisférico de radio r_0 , una área plana equivalente hacia la cual difunde linealmente la misma cantidad de

materia que sería transferida por difusión hemisférica a la superficie del núcleo. Las expresiones corriente-tiempo obtenidas por MN, SRWBS y SM difieren esencialmente en la expresión de r_d en función del tiempo. Consecuentemente la cobertura de la superficie con un número creciente de estas hipotéticas zonas de difusión y por lo tanto la corriente, difieren entre estos formalismos.

Para tomar en cuenta los diferentes tiempos de nacimiento de las diferentes zonas de difusión, SM consideraron que la variable de tiempo apropiada para considerar el tamaño de una zona de difusión al tiempo t , debida a un núcleo que nació al tiempo u , era $(t-u)$, p.ej., la edad del núcleo que originó cada zona de difusión al tiempo t . Por lo tanto el flujo radial (densidad de flujo por área) a un núcleo hemisférico creciente, igualado al flujo planar a la zona de difusión, define su área como [4](2.1).

$$\pi(r_{d,SM})^2 = (2\pi)^{3/2} D \left(\frac{C^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} (t-u) \quad (2.1)$$

SRWBS argumentaron que, para preservar el grosor uniforme de la capa de difusión apropiada a la difusión plana, el flujo planar hipotético hacia las zonas de difusión no debería únicamente relacionarse con su edad $(t-u)$ sino también con t , el tiempo transcurrido desde el momento en que se impusieron las condiciones de potencial (constante) necesarias para que aparecieran núcleos

sobre la superficie. El área de la zona de difusión fue entonces expresada como (2.2)[5]:

$$\pi(r_{d,SRWBS})^2 = (2\pi)^{3/2} D \left(\frac{C^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} (t-u)^{1/2} t^{1/2} \quad (2.2)$$

Las ecuaciones (2.1) y (2.2) establecen la diferencia fundamental entre los tratamientos SM y SRWBS. Mientras que en SM el área cubierta por una zona de difusión es únicamente debida a la edad (t-u) del núcleo que la originó, en SRWBS no es únicamente función de su edad (t-u) sino también del tiempo desde que comenzó el pulso de potencial (t), lo cual es claramente irreal (sin significado físico). Ya que $t \geq (t-u)$, entonces SRWBS sobrestima la fracción del área cubierta por las zonas de difusión con respecto a SM.

II.3.2 Traslape de zonas de difusión

De acuerdo con SM, quienes siguieron un método originalmente concebido por Evans [11], para tomar en cuenta el traslape, el número esperado de zonas de difusión (Ex) que cubren un punto representativo de la superficie está expresado por (2.3):

$$Ex(t) = \int_0^{\sqrt{kDt}} \int_{R^2/kD}^t 2\pi R A N_0 \exp[-A(t-u)] du dR \quad (2.3)$$

de la cual se sigue que la fracción de área cubierta por zonas de difusión, $\theta(t) = 1 - \exp[-Ex(t)]$, (2.4)

$$\theta(t) = 1 - \exp\left\{-\alpha[At - 1 + \exp(-At)]\right\} \quad (2.4)$$

Mientras que de acuerdo con SRWBS, quienes siguieron el método equivalente debido a Avrami, la cobertura "extendida" (θ_{ext}) está expresada por (2.5)

$$\theta_{\text{ext}}(t) = \pi k D A N_0 t^{1/2} \int_0^t (t-u)^{1/2} \exp(-Au) du \quad (2.5)$$

a partir de la cual el área cubierta por zonas de difusión $\theta(t) = 1 - \exp[-\theta_{\text{ext}}(t)]$, es (2.6)

$$\theta(t) = 1 - \exp\left\{-\alpha(At)^{1/2} \left[(At)^{1/2} - \exp(-At) \int_0^{(At)^{1/2}} \exp(\lambda^2) d\lambda \right] \right\} \quad (2.6)$$

Los significados de $Ex(t)$ en (2.3) y de $\theta_{\text{ext}}(t)$ en (2.5) son en lo que a todo respecta equivalentes. Sin embargo, aparecen representados con expresiones matemáticas no-equivalentes, la discrepancia surge de las diferentes definiciones del área cubierta por zonas de difusión, como fue descrito previamente.

En ambas formulaciones (SM y SRWBS) se obtienen la densidad de corriente (I) como el flujo difusivo plano a un electrodo de área fraccional θ (2.7)

$$I(t) = \frac{zFC^\infty D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \theta(t) \quad (2.7)$$

Por lo tanto las ecuaciones (2.4) y (2.6) conducen a las siguientes expresiones (2.8 y 2.9) para la corriente (expresadas en las unidades adimensionales introducidas por SRWBS, ver lista de símbolos), respectivamente:

$$I_{SM}(At) = \frac{1}{\alpha(At)^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[-\alpha(At - 1 + e^{-At}) \right] \right\} \quad (2.8)$$

y

$$I_{SRWBS}(At) = \frac{1}{\alpha(At)^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[-\alpha(At)^{1/2} \left[(At)^{1/2} - e^{-At} \int_0^{\sqrt{At}} e^{\lambda^2} d\lambda \right] \right] \right\} \quad (2.9)$$

La formulación MN está cercanamente relacionada a las otras dos. Primero la corriente "extendida" [12] correspondiente a centros de crecimiento libre (no-interactuantes) es derivada a partir de la cobertura extendida,

$$I_{ex}(At) = (At)^{1/2} - e^{-At} \int_0^{\sqrt{At}} e^{\lambda^2} d\lambda \quad (2.10)$$

después se considera el traslape, siguiendo el teorema de Avrami. En los casos donde la corriente es proporcional a $d\theta/dt$, como en, p.ej., nucleación y crecimiento 2D limitada por la incorporación de átomos a la periferia de los centros de crecimiento, con velocidad radial de crecimiento constante [12],

entonces a partir del teorema de Avrami, $I = d\theta/dt = (d\theta_{ex}/dt)\exp(-\theta_{ex}) = I_{ex}\exp(-\theta_{ex})$. La aproximación MN define una densidad de corriente "extendida" por unidad de área cubierta por zonas de difusión, $j_{ex} = i_{ex}/\theta_{ex}$, y obtiene la densidad de corriente corregida por el traslape como $I = j_{ex}\theta = (i_{ex}/\theta_{ex})(1 - e^{-\theta_{ex}})$.

La expresión para la cobertura extendida en MN es idéntica a $Ex(t)$ resultante de (2.3) de acuerdo con SM, pe. $\theta_{ext} = \alpha(At - 1 + e^{-At})$. Esto se obtiene inmediatamente a partir de (2.4) ya que, de acuerdo al teorema de Avrami, $\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex})$. Entonces la corriente es obtenida como (2.11):

$$I_{MN}(At) = \frac{(At)^{1/2} - e^{-At} \int_0^{\sqrt{At}} e^{\lambda^2} d\lambda}{\alpha(At - 1 + e^{-At})} \left\{ 1 - \exp[-\alpha(At - 1 + e^{-At})] \right\} \quad (2.11)$$

Este es un resultado sorprendente, abarca términos resultantes de SRWBS, (ver ecuación (2.6)), así como de SM (ver (2.4)), pero como se mostrará posteriormente, la ecuación (2.11) no describe apropiadamente a los transitorios experimentales de corriente¹.

La Figura II.1 muestra los transitorios de corriente surgidos a partir de las teorías SM, SRWBS y MN, ecuaciones (2.8), (2.9) y (2.11) respectivamente, para diferentes valores de α . De las gráficas se observa que las tres expresiones coinciden para valores pequeños de α , pero importantes diferencia surgen a medida que el valor de α crece, p.ej., a medida que N_0/A se vuelve más grande y la nucleación avanza hacia el régimen "progresivo". Todas convergen a la ecuación de Cottrell a tiempos suficientemente grandes, aunque SM y SRWBS lo hacen más rápidamente que MN. Para $\alpha > 0$, surgen diferencias en el límite $At \rightarrow 0$ entre, por un lado SM y SRWBS y MN y por otro, como ya fue señalado

¹ Ya que en el crecimiento 3D limitado por la difusión las zonas de difusión no crecen a velocidad radial constante y que la corriente no es la derivada temporal de θ , entonces este procedimiento toma en cuenta el efecto del traslape sólo parcialmente y por lo tanto sobrestima las corrientes.

[5] el tratamiento SM no se aproxima a la corriente extendida en el límite $At \rightarrow 0$.

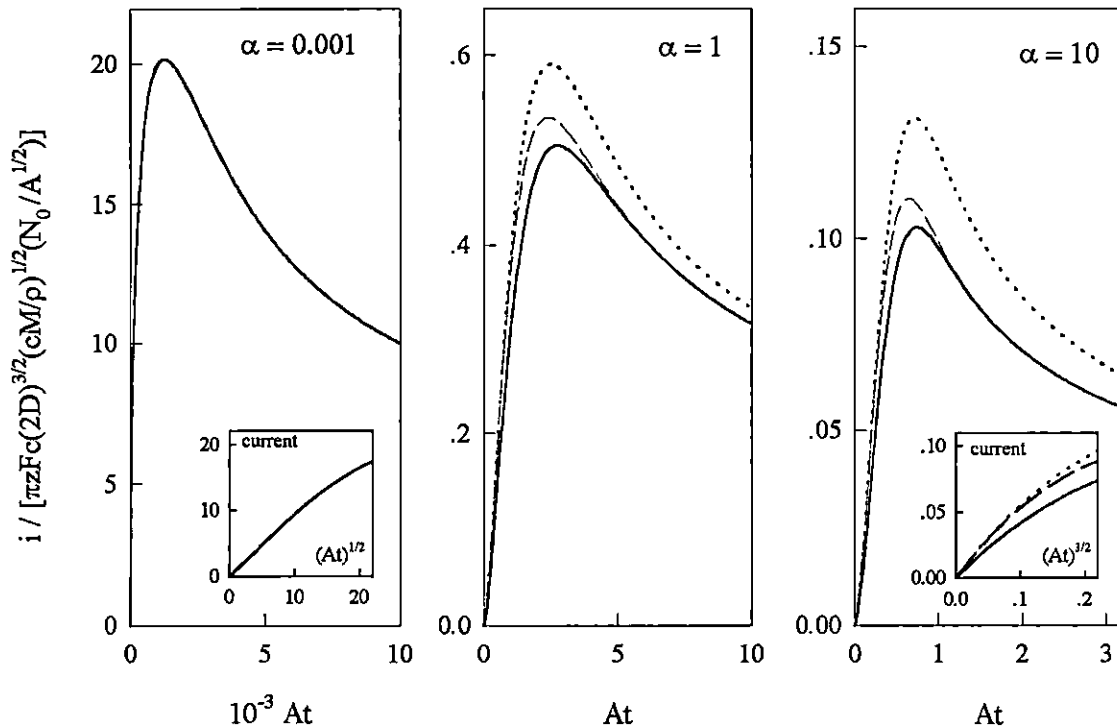


Figura II.1. Transitorios de corriente adimensionales de acuerdo a la ecuación (2.8), a partir de SM [4] (—); ecuación (2.9), a partir de SRWBS [5] (- - - -) y ecuación (2.11), a partir de MN [7] (· · · · ·), para diferentes valores de α , como se indica. La corriente adimensional a tiempos cortos es mostrada en los recuadros como función de $(At)^{1/2}$ (izquierda, $\alpha = 0.001$, ‘nucleación instantánea’), y $(At)^{3/2}$ (derecha, $\alpha = 10$, ‘nucleación progresiva’).

Ha sido propuesto [5,7] que la discrepancia entre las formulaciones SRWBS y SM surgen de las diferentes consideraciones relativas a la transferencia de masa planar dentro de las zonas de difusión. Estas propuestas [5,7], aseguran que la formulación SM atribuye diferentes grosores de capa de

difusión a zonas de difusión emergiendo a diferentes tiempos, mientras que SRWBS (y también MN) asignan un origen común a $t=0$ para todas las zonas de difusión y por lo tanto el mismo grosor de capa de difusión para todas, como se requiere para el modelo. Sin embargo, esto no queda claro a partir del bosquejo de las diferentes formulaciones descrito anteriormente. La comparación de la ecuación (2.4) con (2.6), las cuales consideran la cobertura real (corregida por el traslape) y que son usadas por los modelos SM y SRWBS respectivamente, para obtener el flujo, muestra que ambas están expresadas en términos de la mismas variable de tiempo y por lo tanto ambos tratamientos asumen las mismas condiciones de difusión dentro de las zonas de difusión.

De la anterior discusión, se entiende que las diferencias entre los resultados obtenidos a partir de las varias formulaciones, yace en la derivación de la respectiva relación $\theta(t)$. Este es un aspecto de la descripción teórica de los transitorios potencioestáticos de corriente discutida en este capítulo. También se discutirá más adelante cómo las diferentes aproximaciones desarrolladas hasta el momento se relacionan con los datos experimentales. El principal propósito del análisis de los transitorios de corriente es el describir al proceso de electrocristalización en términos de sus parámetros cinéticos, p.ej., la densidad numérica de sitios de nucleación, la velocidad de nucleación en esos sitios y la velocidad de crecimiento de los núcleos. Ya que esto no es conocido *a priori* a partir de datos experimentales, también se compararán las descripciones teóricas con simulaciones Monte Carlo (para las cuales A y N_0 son conocidas exactamente) construidas siguiendo los principios fundamentales del modelo físico, pero libre de aproximaciones y/o de intrincadas fórmulas matemáticas.

II.3.2.1 El límite a $At \rightarrow 0$

A bajas coberturas de la superficie por zonas de difusión, lo que ocurre a medida que $At \rightarrow 0$, su traslape mutuo es despreciable y por lo tanto la corriente extendida y la corregida por traslape convergen. Dado que un núcleo individual nacido al tiempo u , creciendo independientemente de todos los otros, produce una corriente al tiempo t de $I_1(t) = f_1(t-u)$, y dada, una ley de nucleación $N(t) = f_2(t)$, entonces la corriente global está expresada por (2.12):

$$I_{N,t} = \int_0^t f_1(t-u) (df_2/du) du \tag{2.12}$$

Si el proceso de nucleación ha alcanzado un estado estacionario y la densidad numérica de sitios activos permanece constante a través del proceso, entonces $N = AN_0t$, $df_2/dt = AN_0$, obteniendo (2.13) [13],

$$I(At \rightarrow 0) = \frac{2}{3}(At)^{3/2} \tag{2.13}$$

Más aún, si la densidad numérica de sitios activos para la nucleación, disminuye durante el proceso [4, 5, 7], entonces $N(t) = N_0[1-\exp(-At)]$ y $dN/dt = AN_0\exp(-At)$. Sustituyendo entonces $df_2/dt = AN_0\exp(-At)$ en (2.12) se obtiene (2.14)

$$I(At \rightarrow 0) = A \int_0^t (At)^{1/2} e^{-At} \tag{2.14}$$

la cual también converge a (2.13). Por lo tanto la ecuación (2.13) es una descripción apropiada del transitorio de corriente para $At \rightarrow 0$. En tanto que bajo estas condiciones, ambas formulaciones SRWBS y MN (ver ecuaciones (2.9 y 2.12) conducen respectivamente a (2.15):

$$I_{\text{SRWBS}}(At \rightarrow 0) = I_{\text{MN}}(At \rightarrow 0) = (At)^{1/2} - e^{-At} \int_0^{\sqrt{At}} e^{\lambda^2} d\lambda \quad (2.15)$$

convergiendo a la expresión derivada para crecimiento de núcleos independientes, ecuación (2.13), la aproximación de SM (ver ecuación (2.8)) produce (2.16)

$$I_{\text{SM}}(At \rightarrow 0) = (At)^{1/2} - (At)^{-1/2} + (At)^{-1/2} e^{-At} \quad (2.16)$$

la cual converge a $\frac{1}{2}(At)^{3/2}$. Un crecimiento más rápido de las zonas, en un factor 4/3, [1, 2] se requerirá para regenerar la convergencia de la ecuación (2.16) a la ecuación (2.13) a $At \rightarrow 0$. Por lo tanto la aproximación SM falla para representar apropiadamente el transitorio de corriente en el límite $At \rightarrow 0$.

II.4 Experimental.

Los depósitos de plata y de mercurio fueron estudiados a partir de soluciones acuosas de los iones Ag^+ y Hg_2^{2+} respectivamente, con 1M de KNO_3 como electrolito soporte, en una celda de tres electrodos, con dos compartimentos. El electrodo de trabajo fue una disco de carbón vítreo de $7.07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ pulido a acabado espejo con alúmina de $0.05 \mu\text{m}$. El potencial fue controlado con un potencióstato EG&G 273A, usando plata metálica ó

mercurio, en contacto con la solución de trabajo como electrodo de referencia. Futuros detalles pertinente a la parte experimental serán proporcionados más adelante, también ver [14-16].

II.5 Simulación Monte Carlo

Los transitorios de corriente experimentales pueden ser ajustados a las expresiones matemáticas disponibles tanto para probar los modelos subrayados y sus formulaciones como para caracterizar un sistema experimental. Sin embargo, como se muestra en la Figura II.1, las diferentes formulaciones producen transitorios de formas similares, haciendo difícil el estimar la precisión de los valores correspondientes de A y N_0 obtenidos del análisis de los transitorios, más aún cuando los parámetros cinéticos son desconocidos *a priori* en el análisis de los datos experimentales. Por lo tanto los transitorios de corriente surgidos a partir del modelo físico fueron simulados numéricamente, con un procedimiento Monte Carlo [17] que permite la estimación directa de la cobertura real producida por zonas de difusión, sin la necesidad de la consideración independiente de cobertura o corriente extendida, debida a crecimiento de centros independientes. Las corrientes simuladas bajo diversas condiciones fueron comparados con aquéllas predichas por las teorías SM, SRWBS y MN.

El método de simulación está relacionado con aquél usado en el estudio de distribución espacial de núcleos [14, 18, 19]. Las simulaciones tipo Monte Carlo fueron llevadas a cabo en una región cuadrada con condiciones de contorno periódica (toroidal) y con áreas suficientes para generar 256 núcleos en condiciones de saturación a $N_0/A \rightarrow \infty$, estimada como [20] $N_s = (AN_0/2kD)^{1/2}$. Debido a que las características de los transitorios de corriente dependen de la relación N_0/A , la nucleación fue permitida únicamente

sobre un número finito de sitios activos, aleatoriamente colocados sobre la superficie, en el principio de la simulación. Varias relaciones N_0/A fueron usadas, para cubrir una variedad de valores de α , de tal manera que se pudiera simular el proceso a través de intervalo "instantáneo a progresivo". Los sitios de nucleación fueron seleccionados a intervalos regulares t_s , uno a la vez de tal manera que la velocidad de nucleación fue $1/t_s$, introduciendo un nuevo núcleo sólo si el sitio seleccionado correspondía a un sitio activo y no se encontraba dentro de la zona de difusión de un núcleo ya establecido (estableciendo con esto zonas de exclusión). Al radio de cada zona de difusión se le permitió crecer con la raíz cuadrada de su edad, p.ej., $r_d = [kD(t-u)]^{1/2}$, asegurando de este modo que se cumpla con el modelo físico. La cobertura de la superficie con zonas de difusión fue evaluada después de cada paso de tiempo al probar 2048 locaciones aleatoriamente generadas, para una precisión del orden del 2%. Una frontera de $1/N_s^{1/2}$ de ancho en cada lado, de la región simulada se dejó sin probar durante la determinación de la cobertura, para evitar introducir efectos debidos a las condiciones de contornos periódicas. La corriente fue directamente obtenida a partir de la cobertura de acuerdo a la ecuación (2.7). La simulación termina cuando se llega a la condición $\theta = 1$, 16 transitorios fueron obtenidos de esta forma para obtener un conjunto promedio en cada grupo de condiciones.

Una copia del código (desarrollado por el grupo de electroquímica de la Universidad Simón Bolívar está en Caracas Venezuela) está disponible en <http://www.labeq.usb.ve/lineas/simutran.bas>.

II.6 Resultados y discusión

II.6.1 Comparación de transitorios teóricos, simulados y experimentales

Cuando se relacionan a los datos experimentales con los transitorios predichos por las teorías SRWBS y SB se obtienen resultados que parecen casi indistinguibles. Esto es mostrado en la Figura II.2, donde se puede observar excelentes ajustes de ambas teorías a transitorios de corriente obtenido durante la electrocristalización de plata y de mercurio sobre carbón vítreo bajo diversas condiciones.

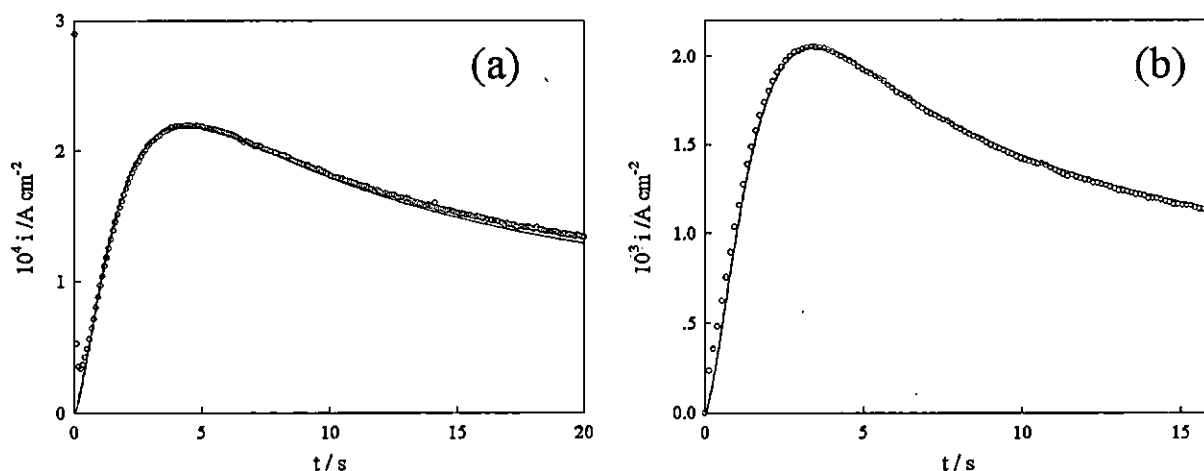


Figura II.2. Transitorios de corriente obtenidos durante el electrodeposición de plata a partir de una disolución acuosa 2.26 mM de Ag^+ a $\eta = 160$ mV (a), y mercurio a partir de una disolución 10.1 mM de Hg_2^{2+} a $\eta = 230$ mV (b), sobre carbón vítreo, en presencia de 1 M de KNO_3 . Los datos experimentales son mostrados con círculos vacíos; los ajustes con las teorías SRWBS y SM son mostrados con líneas rotas (---) y continuas (—), respectivamente, pero aparecen sobrepuestas en la escala de la Figura.

Sin embargo los respectivos valores de A y N_0 obtenidos al resolver las correspondientes ecuaciones con las coordenadas del máximo de corriente, difieren de acuerdo con la teoría usada. La Tabla II.1 muestra los valores obtenidos, se observa que el ajuste de los datos experimentales con la teoría SRWBS produce valores para A que son consistentemente menores que aquellos obtenidos con la teoría SM y en forma similar se presentan los valores de N_0 obtenidos por ambas teorías. No fue posible ajustar los datos con la expresión de MN, por lo tanto no se pudieron obtener los datos de A y N_0 correspondientes a esta teoría.

Tabla II.1. Valores de A y N_0 obtenidos a partir del análisis de acuerdo a las SM [4] y SRWBS [5] de los transitorios de corriente experimentales obtenidos durante el electrodeposición de plata y mercurio sobre carbón vítreo.

			Parámetros cinéticos obtenidos a partir del análisis de los transitorios							
C/mM	η /mV	SM				SRWBS				
		A/s^{-1}	N_0/cm^{-2}	$AN_0/s^{-1}cm^{-2}$	α	A/s^{-1}	N_0/cm^{-2}	$AN_0/s^{-1}cm^{-2}$	α	
Ag^+	2.26	160	1.13	2.73×10^5	3.08×10^5	0.402	0.816	2.63×10^5	2.15×10^5	0.538
Hg_2^{2+}	10.1	230	0.814	1.69×10^5	1.38×10^5	0.968	0.629	1.60×10^5	1.01×10^5	1.19

Otra comparación entre las expresiones I_{SM} , I_{SRWBS} y I_{MN} es llevada a cabo en la Figura II.3. Los transitorios de corriente fueron generados a partir de las tres expresiones, las cuales coincidieron en el máximo de corriente, para varios valores de α (relación N_0/A), cubriendo desde el régimen instantáneo hasta el progresivo. El resultado más notable a partir de esta comparación es que los transitorios de corriente predichos por las expresiones I_{SM} y I_{SRWBS} para un valor

dado de I_m y t_m son prácticamente indistinguibles, las diferencias entre ellos está bien por debajo del 1% de la corriente para todos los tiempos. Los transitorios predichos por la teoría MN a valores muy pequeños de α ($\alpha \leq 0.01$) son también indistinguibles de aquéllos predichos por las expresiones de SM y de SRWBS. A valores grandes de α , MN se aparta de las otras dos teorías.

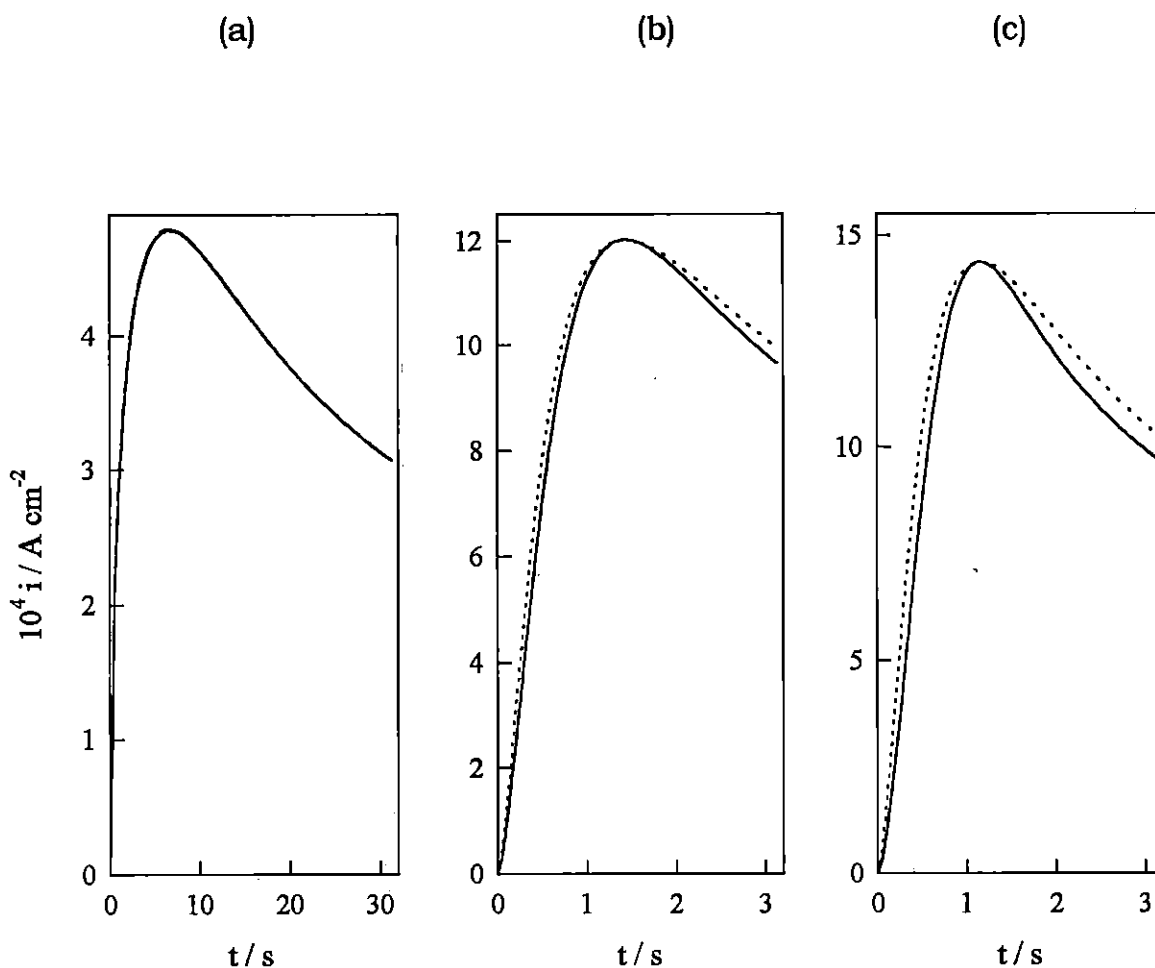


Figura II. 3. Transitorios de corriente con valores comunes de I_m y t_m , calculados de acuerdo con la ecuación (8) (—); (9) (---), y (11) (.....), para $\alpha \ll 1$ (a), $\alpha \approx 1$ (b), y $\alpha \gg 1$ (c). Los parámetros cinéticos que satisfacen a los diferentes transitorios están indicados en la Tabla II.2.

Los correspondientes valores de A y N_0 que satisfacen los valores de I_m y t_m de los transitorios de corriente mostrados en la Figura II. 3, usando las diferentes teorías, aparecen en la Tabla II.2. En todos los casos la expresión SM sobrestima A con respecto de la expresión SRWBS, pero ambas expresiones producen valores similares de N_0 . La teoría MN produce en general valores que difieren ampliamente de aquellos obtenidos a partir de SM y de SRWBS para todos los valores de α , por lo tanto no será considerada en las subsecuentes comparaciones entre las teorías

Tabla II. 2. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de pares de valores dados para I_m y t_m , como se evalúan a partir de las expresiones correspondientes a las teorías SM, SRWBS y MN.

Máximo de corriente ^a		Teoría	Parámetros cinéticos			
$I_m/A \text{ cm}^{-2}$	t_m/s		A/s^{-1}	$10^6 N_0/cm^{-2}$	$10^6 AN_0/cm^{-2}s^{-1}$	α
4.79×10^{-4}	6.68	SM	19	0.10	1.9	0.01
		SRWBS	9.7	0.10	1.0	0.02
		MN	15	0.10	1.5	0.01
1.20×10^{-3}	1.44	SM	1.9	1.0	1.9	1.0
		SRWBS	1.5	0.95	1.4	1.2
		MN	3.0	0.65	2.0	0.41
1.44×10^{-3}	1.16	SM	0.19	10.0	1.9	100
		SRWBS	0.16	9.1	1.4	109
		MN	2.7	0.99	2.6	0.71

^a Evaluado para el depósito de mercurio a partir de una soluciones de Hg_2^{2+} , con $z = 2 \text{ F mol}^{-1}$; $M = 401.18 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho = 13.546 \text{ g cm}^{-3}$; $D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $C^\infty = 5 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$; $\eta = 0.1 \text{ V}$.

A partir de los ejemplos presentados en las Figura II.2 y II.3 y debido a la cercana similitud de los transitorios obtenidos a partir de las expresiones I_{SM} y I_{SRWBS} bajo todas las condiciones experimentalmente relevantes, se podría concluir que los valores obtenidos para A y N_0 a partir de, ya sea la aproximación SM o la SRWBS (ver Tablas II.1 y II.2) están dentro de la repetibilidad y error usual de esta clase de experimentos. Aún más, debido a que los valores de estas cantidades no son *a priori* conocidos, entonces se deduce que no es posible resolver, a partir del ajuste de las teorías a los datos experimentales, cual teoría produce los resultados más precisos.

En las simulaciones por computadora, los valores de A y N_0 son conocidos exactamente y por lo tanto permiten comparaciones significativas. En la Figura II.4 se muestra los resultados de las simulaciones junto con el correspondiente transitorio teórico de acuerdo con las teorías SM y SRWBS.

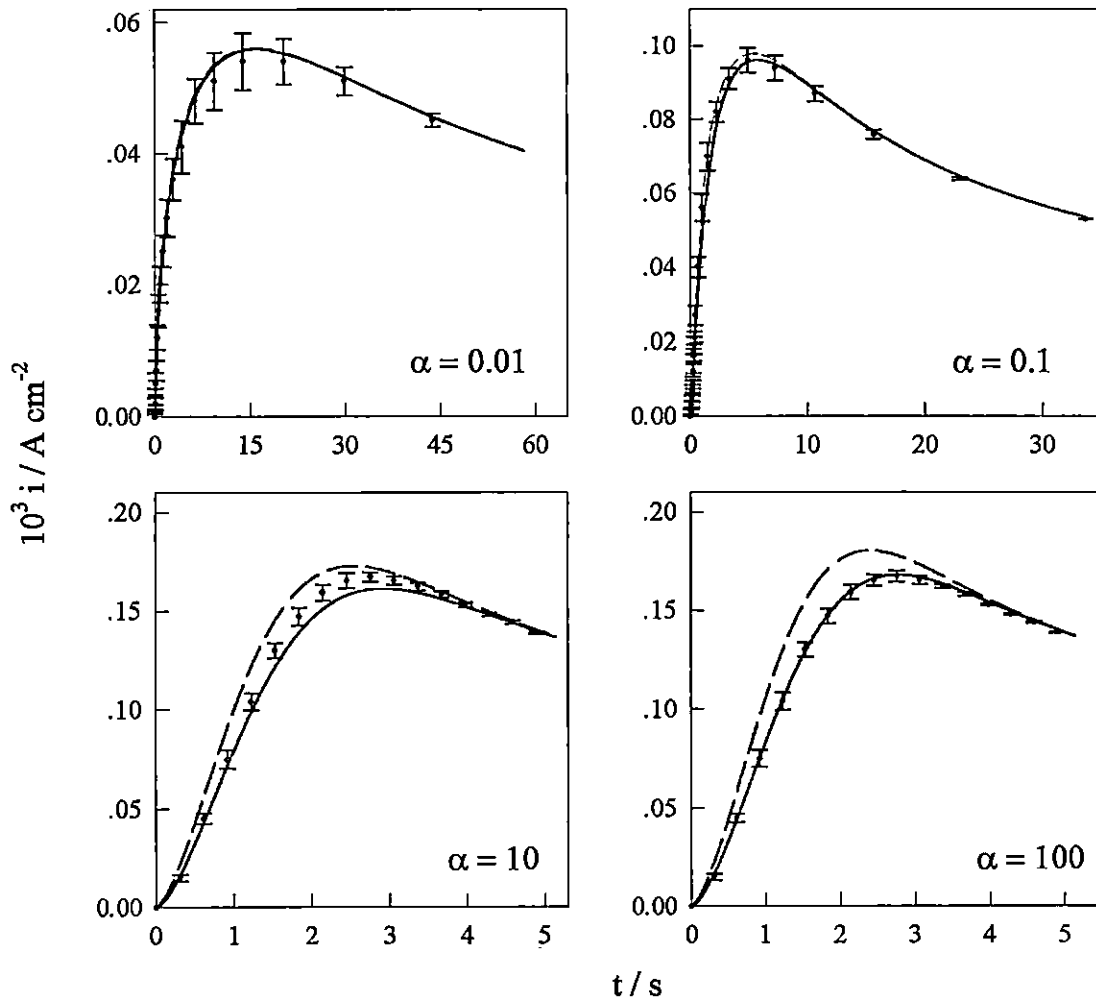


Figura II. 4. Resultados de la simulación Monte Carlo (•) de la nucleación con crecimiento controlado por la difusión, con diferentes valores de α como se indica, y transitorios predichos por las teorías SRWBS (---) y SM (—) con los respectivos valores de α , los valores de A y N_0 usados como datos de entrada en las simulaciones se reportan en la Tabla II.3. Las barras de error representan la desviación estándar obtenida a partir de un promedio de 16 simulaciones.

Los valores de A y N_0 usados como datos de entrada en las simulaciones están indicados en la Tabla II.3. Como se anticipa de los resultados mostrados en la Figura II.3, ambas teorías concuerdan con los datos simulados para

valores pequeños de α . Para valores intermedios de α , ambas teorías predicen corriente fuera de la barra de error obtenida mediante las simulaciones, particularmente a tiempos cercanos al máximo de corriente. Para grandes valores de α se encontró que la teoría SM representa apropiadamente los datos simulados, mientras que la teoría SRWBS se aparta significativamente, excepto al final del transitorio. Por lo tanto los datos mostrados en la Figura II.4 muestran que la formulación SM describe correctamente a los transitorios de corriente en los límites instantáneo ($\alpha \rightarrow 0$) y progresivo ($\alpha \rightarrow \infty$), mientras que ambas teorías SM y SRWBS describen incorrectamente a los resultados de la simulación en situaciones distintas a los casos extremos de nucleación, lo cual a la luz de los resultados presentados en la Figura II.2 y en la tabla I.1 los hace experimentalmente relevantes

Tabla II. 3. Parámetros cinéticos α , A y N_0 usados como valores de entrada para las simulaciones computacionales de los transitorios de corriente mostrados en la Figura II. 4.

α	A/s ⁻¹	N_0/cm^{-2}	$AN_0/\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$
0.01	8	1.25×10^5	1×10^6
0.1	2.53	3.95×10^5	1×10^6
10	0.253	3.95×10^6	1×10^6
100	0.08	1.25×10^7	1×10^6

II.6.2 Velocidades de crecimiento de las zonas de difusión

Como ya fue descrito en el breve bosquejo de las teorías realizado anteriormente, en ambos tratamientos SM y SRWBS el transitorio de corriente es obtenido de la consideración del flujo de materia hacia centros de

crecimiento libre (no-interactuante) a través de zonas de difusión circulares que poseen un radio dependiente del tiempo r_d . Estas teorías difieren esencialmente en la estimación de la velocidad de crecimiento de las zonas de difusión. A partir de las ecuaciones (2.1) y (2.2), el radio al tiempo t de una zona de difusión surgiendo de un núcleo nacido al tiempo u está dado por :

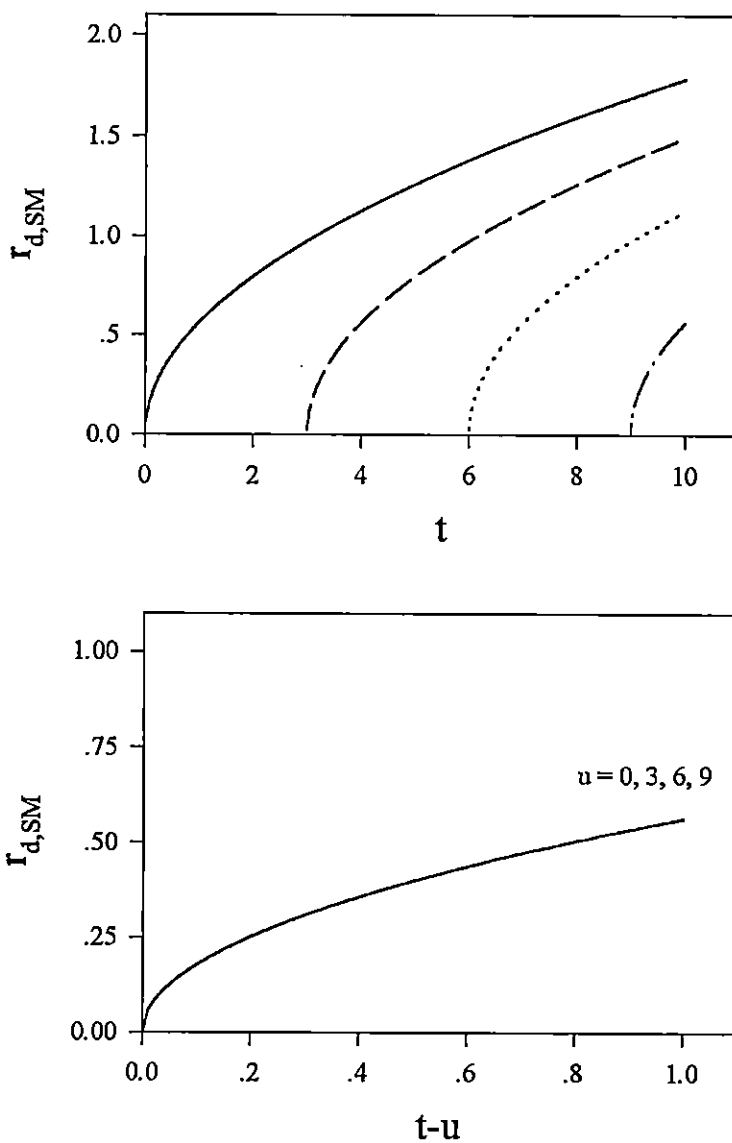
$$r_{d,SM} = [(2^3\pi cM/\rho)^{1/2}D]^{1/2}(t-u)^{1/2} \quad (2.17)$$

$$r_{d,SRWBS} = [(2^3\pi cM/\rho)^{1/2}D]^{1/2}t^{1/4}(t-u)^{1/4} \quad (2.18)$$

respectivamente, p.ej., $r_d \propto (t-u)^{1/2}$ de acuerdo con SM, y $r_d \propto [t^{1/2}(t-u)^{1/2}]^{1/2}$ de acuerdo con SRWBS. La Figura II. 5 muestra en unidades arbitrarias la expansión del radio de las zonas de difusión originadas a diferentes instantes durante el proceso de electrocristalización, de acuerdo a ambas teorías. Para cada zona de difusión $r_{d,SM}$ y $r_{d,SRWBS}$ son representados como función de t , el tiempo desde que comenzó el pulso de potencial, así como de $t-u$, su edad. En la formulación SM, las zonas de difusión originadas a diferentes tiempos crecen a exactamente la misma velocidad. Por otro lado en la teoría SRWBS, las zonas de difusión que se extiende a partir de los núcleos que aparecen tarde, crecen inicialmente con velocidades más rápidas que los que nacieron anteriormente, lo cual es inconsistente con la hipótesis de crecimiento independiente de centros no-interactuantes. En cualquier caso, si la interacción durante el crecimiento de núcleos fue considerada, entonces se esperaría el efecto opuesto sobre los núcleos que nacen tardíamente, es decir que estos deberían crecer

con velocidades menores que aquéllos que aparecieron anteriormente, debido a la disminución en la concentración de la especie electrodepositante en las vecindades de los centros ya establecidos. De aquí que las teorías SM y SRWBS representan modelos físicos bastante diferentes.

(a)



(b)

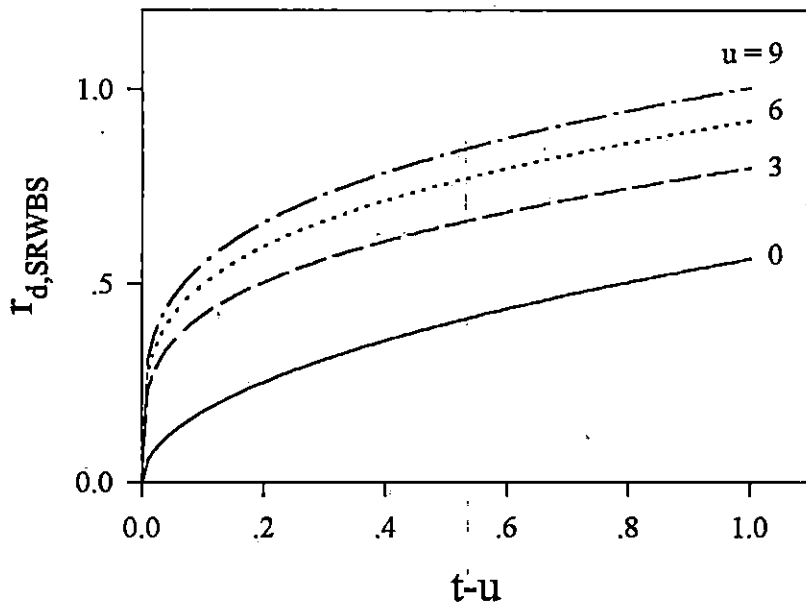
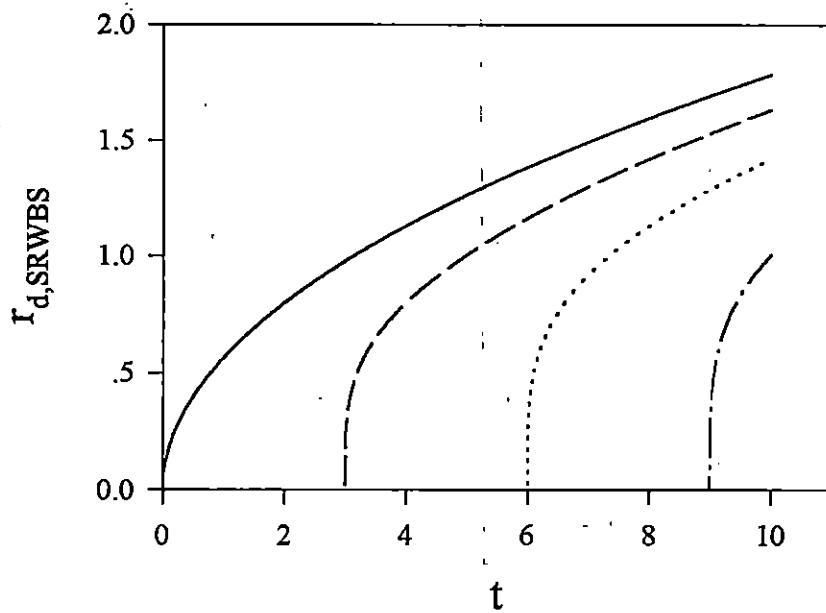


Figura II. 5. Radio de las zonas de difusión originadas a $u = 0, 3, 6$ y 9 como una función de t , el tiempo transcurrido desde el comienzo de la aplicación del pulso de potencial, y $t-u$, la edad de la zona de difusión respectiva, de acuerdo a las teorías SM (a) y SRWBS (b). $r_{d,SM}$, $r_{d,SRWBS}$, t y $t-u$ han sido representados en unidades arbitrarias.

II. 7 Conclusiones

Se ha mostrado que la diferencia esencial entre las descripciones SM [4] y SRWBS [5], de los transitorios potencioestáticos de corriente bajo nucleación tridimensional con la condición de crecimiento limitado por la difusión, no está relacionada a las condiciones de contorno requeridas para preservar un grosor uniforme de la capa de difusión apropiada para la difusión plana durante el crecimiento de núcleos hemisféricos [5], pero sí con sus distintas evaluaciones de las velocidades de crecimiento de las zonas de difusión. Mientras que la teoría SM postula que el crecimiento del radio de las zonas de difusión independientes, depende únicamente de su edad; SRWBS conjetura que éste también depende del tiempo transcurrido desde que principió el pulso de potencial. Esto conduce a velocidades de crecimiento nucleares que son dependientes de el momento en que nacieron, este efecto no es soportado por el modelo físico o por la evidencia experimental.

A través de contrastar transitorios de corriente experimentales obtenidos bajo diversas condiciones con las diferentes teorías disponibles para el análisis de las velocidades de nucleación, se encontró que en general no fue posible ajustar los datos a la expresión de MN, mientras que se obtuvieron ajustes correctos con las teorías SM y SRWBS. Los ajustes de ambas teorías produjeron valores prácticamente iguales de N_0 , pero los valores de A obtenidos a partir de la teoría SRWBS fueron aproximadamente 25% menores que los obtenidos mediante SM.

A partir de simulaciones computacionales del proceso de nucleación, se ha mostrado que la formulación SM predice transitorios de corriente más correctos que los predichos por SRWBS, a pesar de su descripción exacta en el límite $At \rightarrow 0$, en el cual la aproximación SM falla. La aproximación MN se encontró que es incorrecta para la descripción de transitorios de corriente para todos los caso, diferentes al de nucleación instantánea ($\alpha \approx 0$).

Capítulo III

***Comparación entre las predicciones teóricas
obtenida a través del análisis de los
transitorios potencioestáticos experimentales
y la observación microscópica directa de la
superficie nucleada del electrodo***

Capítulo III

Comparación entre las predicciones teóricas obtenida a través del análisis de los transitorios potenciostáticos experimentales y la observación microscópica directa de la superficie nucleada del electrodo

III.1 Resumen

Se presenta un estudio potenciostático de la electrocristalización de plata a partir de una disolución acuosa 2.2mM de Ag(I) con $\text{pH} = 11$, $\text{pCl} = 0$ y $\text{pNH}_3 = -0.2$, donde la especie química predominante del ion Ag(I) es el complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. A pesar de la complejidad de este medio, los resultados experimentales se pueden describir en forma satisfactoria en términos de electronucleación múltiple con núcleos que crecen en forma hemisférica bajo control difusivo. La velocidad de nucleación, (A) , y la densidad numérica de sitios activos, (N_0) , fueron determinadas a partir de transitorios potenciostáticos de corriente como una función del sobrepotencial. La densidad numérica de saturación de núcleos de plata sobre la superficie del electrodo, obtenida a partir de los valores de (A) y (N_0) resultó estar en excelente acuerdo con aquéllas obtenidas a partir de la observación microscópica directa de la superficie del electrodo. La distribución espacial de núcleos fue también analizada para el depósito de plata a diferentes potenciales. Se encontró que los núcleos estuvieron

uniformemente distribuidos cuando se electrodepositaban a bajos sobrepotenciales, mientras que la inhibición de la nucleación cerca de núcleos ya establecidos ocurrió a altos sobrepotenciales. A partir del cambio de la velocidad de nucleación con el sobrepotencial, se encontró que el núcleo crítico está formado por un sólo átomo en el intervalo de potencial de -100 a -300mV..

III.2. Introducción

Las primeras etapas de formación electroquímica de núcleos a potencial constante, sobre sustratos diferentes han sido estudiadas desde el punto de vista teórico por diferentes autores [1-13], quienes han descrito las formas funcionales de la corriente con el tiempo, dependiendo de cuál se considere la etapa limitante del proceso global y de la geometría de los núcleos formados. En el caso de que la etapa limitante del proceso sea la difusión de la especie electrodepositante con crecimiento hemisférico de núcleos, Scharifker y Mostany [9] han propuesto un modelo con el cual con un sólo punto de todo el transitorio potencioestático de corriente, es posible estimar parámetros como la constante de velocidad de nucleación por sitio (A) y la densidad numérica de sitios activos para nucleación (N_0), que antes únicamente se podían encontrar como producto (AN_0) al que comúnmente se le llama velocidad de nucleación del estado estacionario

(I_{st}), la cual es generalmente obtenida a través del conteo microscópico de los núcleos aparecidos sobre la superficie del electrodo a un potencial dado, como una función del tiempo. Por lo tanto este modelo ofrece ventajas para el estudio de la electrocristalización en los límites clásico y atomístico [14-16].

Para probar la validez de estas teorías se han utilizado por lo regular sistemas simples [17-26] donde la especie química predominante del ion metálico depositante presenta una esfera de coordinación primaria, formada por moléculas del solvente utilizado y donde el electrolito soporte seleccionado ha sido un electrolito fuerte, con débil adsorción sobre la superficie del electrodo o de los núcleos formados, tal como nitrato de potasio. En este capítulo de la tesis se prueba la validez del modelo propuesto por Scharifker y Mostany al estudiar la electrocristalización de plata en un medio mucho más complejo como lo es un baño lixivante que utiliza amoníaco y cloruros en altas concentraciones a un pH alcalino, donde la especie predominante es el diaminplata, corroborando los resultados mediante la contrastación de los resultados del análisis de los trasitorios experimentales y la observación microscópica directa de la superficie del electrodo. Cabe mencionar que el baño seleccionado para analizar el depósito de plata en este trabajo, ha demostrado ser efectivo para la extracción de plata a partir de minerales que la contengan [27-30],

con la ventaja de ser mucho menos contaminante que la cianuración tradicional. Por lo tanto la información que se pueda obtener de los primeros núcleos formados en estos medios, puede contribuir a mejorar los depósitos obtenidos y de esta forma alentar la utilización de esta nueva técnica con beneficios para el ambiente.

III.3 Detalles experimentales

Se empleó una celda electroquímica de tres electrodos con dos compartimientos. El fondo del compartimiento principal fue una ventana óptica plana, de tal forma de poder observar, *in situ*, la superficie del electrodo de trabajo, mediante una cámara de video monocromática COHU 4815 conectada al sistema óptico de un microscopio metalográfico y comandada por un sistema digital de procesamiento de imágenes, que permite adquirirlas y almacenarlas para su posterior análisis y despliegue en un monitor de TV. El electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo (Electrosynthesis, GC-30) con un área de $7.07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, pulido con diferentes grados de alúmina hasta $0.05 \mu\text{m}$. El electrodo se ubicó aproximadamente a 1 cm de la ventana óptica. El electrodo secundario fue un aro de platino ubicado en el fondo de la celda. Se utilizó un alambre de plata como electrodo de referencia, inmerso en la misma solución de trabajo, pero en un compartimiento separado y conectado al central a

través de un capilar de Luggin. El potencial del electrodo de trabajo se controló con un potenciostato/galvanostato EG&G PAR 273, conectado a una computadora personal. La electrocristalización de la plata se estudió a partir de una disolución acuosa 2.2 mM de AgNO_3 , la cual contenía además 1 M de NaCl y 1.6 M de NH_3 , $\text{pH} = 11$, condiciones bajo las cuales se forma la especie $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\text{Cl}^-$ [28]. Todas las soluciones se prepararon con reactivos grado analítico, empleando agua destilada y ultrafiltrada, de resistividad 17.6 $\text{M}\Omega \text{ cm}$. La cinética de nucleación se estudió aplicando pulsos simples de potencial catódico entre -100 y -300 mV a intervalos de 10 mV. Se registraron los transitorios de corriente correspondientes a cada sobrepotencial aplicado y se adquirió, después de cada pulso, una imagen de la superficie del electrodo con los núcleos electrodepositados, con la cual se estudió su distribución espacial. Los núcleos se disolvieron entre cada experimento, sumergiendo la superficie del electrodo de trabajo en (i) una solución preparada con 1% de NaCN y 6% de H_2O_2 (ii) agua destilada, (iii) solución de amoníaco a $\text{pH} = 11$ y por último (iv) agua destilada, antes de colocarla nuevamente en la celda.

III. 3.1 Estudio de las imágenes

El tamaño del segmento de la superficie del electrodo bajo estudio se calibró con una reglilla de 1 mm, provista de divisiones cada 10 μm . Se analizaron áreas de 1.00×10^{-4} a 4.00×10^{-4} cm^2 , dependiendo de la densidad numérica de núcleos sobre la superficie. Las coordenadas de cada núcleo dentro de la región analizada se determinó con la ayuda del sistema de adquisición y procesamiento de imágenes y un monitor de TV, posicionando un cursor sobre cada núcleo y almacenando las coordenadas correspondientes, obteniéndose luego la distribución espacial de los núcleos mediante análisis de la distribución de las distancias entre los vecinos más cercanos y la densidad numérica nuclear de saturación $N_{s,m}$.

III. 3.2 Estudio de los transitorios de corriente

La velocidad de nucleación, (A) , y la densidad numérica de sitios activos, N_0 , se obtuvieron del punto máximo de la curva cronoamperométrica [9]. Con estos valores se estimó la densidad de saturación a partir del transitorio de corriente, $N_{s,t}$, la cual posteriormente se comparó con el valor obtenido por microscopía, $N_{s,m}$.

III. 4. Resultados y discusión

III. 4.1 Especie electrodepositante

Con el fin de establecer cuál es la especie química predominante del ion plata en las condiciones de operación del baño lixivante aquí estudiado [30] se hizo un análisis termodinámico basado en la teoría propuesta por Rojas y colaboradores [31-35]. De este análisis se obtiene el diagrama de existencia predominio $pAg = f(pCl)$ amortiguado a un $pH = 11$ y $pNH_3 = -0.2$. A partir de este diagrama (ver Figura III.1) y considerando la concentración de plata estudiada ($pAg = 2.66$) así como la concentración de los cloruro impuesta al sistema ($pCl = 0$) se puede establecer que la especie predominante del ion plata es el complejo $Ag(NH_3)_2^+$, a pesar de la relativamente gran cantidad de cloruros (1M) en el medio.

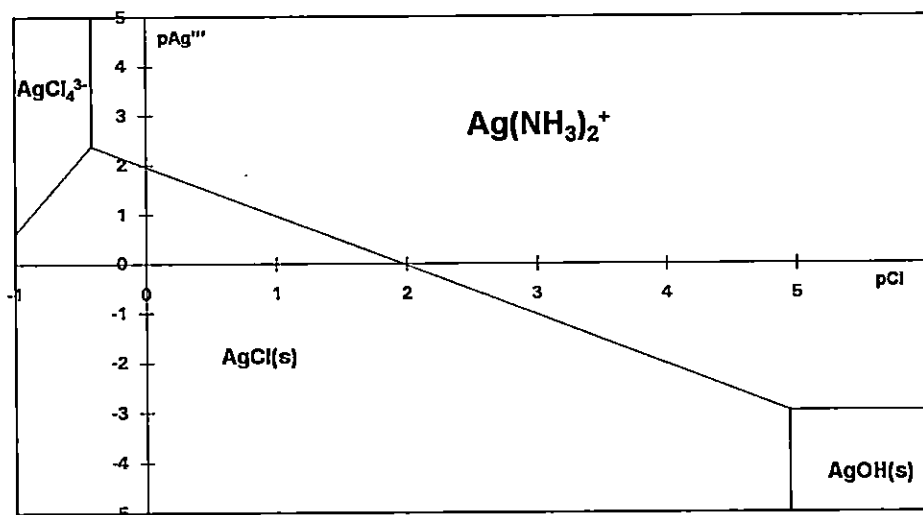
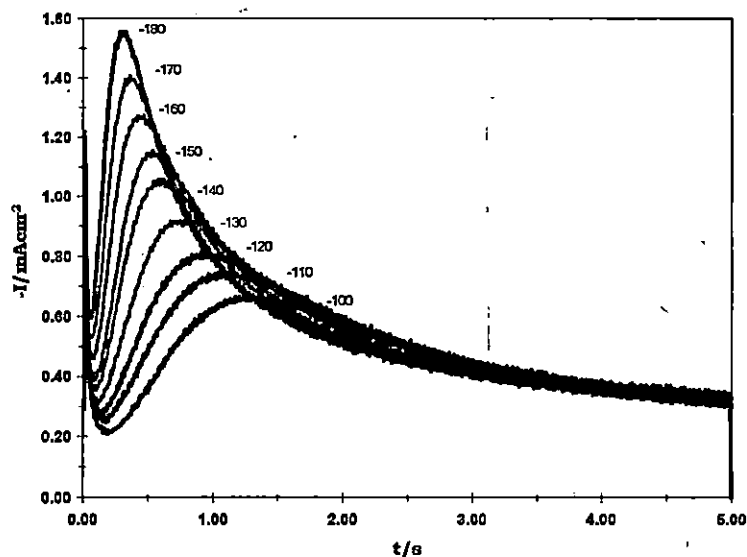


Figura III.1. Diagrama de existencia predominio para las especies de Ag(I) en disolución acuosa para diferentes concentraciones de Ag^+ y de Cl^- , obtenido mediante el formalismo propuesto por Rojas y colaboradores[31-35] tomando en cuenta las condiciones de amortiguamiento: $pH=11$ y $pNH_3=-0.2$.

III. 4.2 Transitorios potenciostáticos de corriente

Una familia de transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo a partir del baño lixivante aquí estudiado, se muestra en la Figura III. 2. Los transitorios presentan la forma característica predicha en [9], mostrando un aumento en la corriente debido a la aparición y crecimiento de núcleos hasta un

(a)



(b)

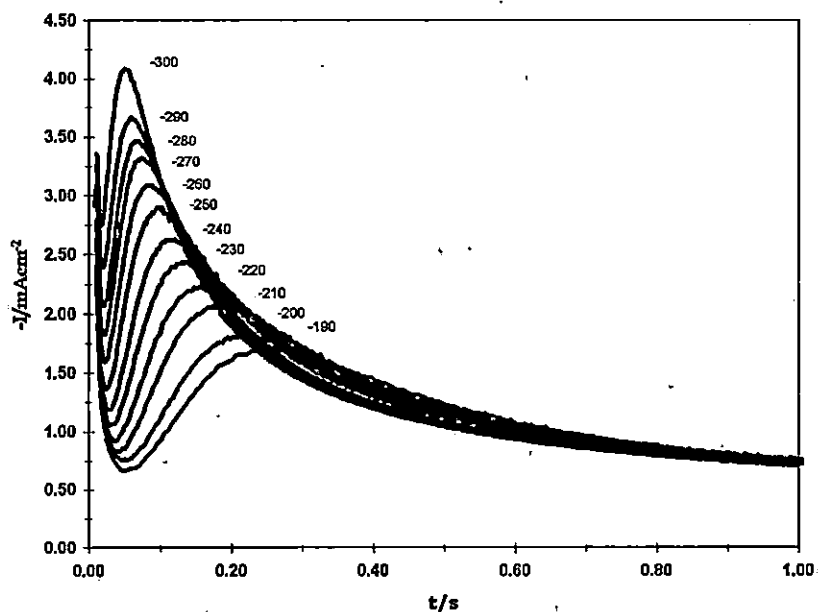


Figura III.2. Transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante la electrocristalización de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa 2.2 mM de AgNO_3 en 1M de NaCl y 1.6 M de NH_3 , $\text{pH}=11$, a los sobrepotenciales indicados : (a) 100 a 180 y (b) 190 a 300 mV.

valor máximo, seguido de una caída asintótica de la corriente que, a sobrepotenciales lo suficientemente catódicos como para que la concentración en la interfase de la especie electrodepositante sea virtualmente cero, cumplen la bien conocida ecuación de Cottrell (ver capítulo I, sección I.3.3.2).

III. 4.3 Determinación del coeficiente de difusión

El análisis cuantitativo de transitorios de corriente tales como los mostrados en la Figura III.2, requiere el conocimiento del coeficiente de difusión de la especie electrodepositante en el medio estudiado. La determinación del coeficiente de difusión del ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ se llevó a cabo mediante varias técnicas electroquímicas: cronoamperometría con electrodo estacionario a altos sobrepotenciales, corriente estacionaria con electrodo de disco rotatorio, conductimetría y polarografía. Los valores del coeficiente de difusión encontrados con cada una de estas técnicas se muestran en la Tabla III.1. El valor relativamente alto obtenido de la determinación cronoamperométrica posiblemente se debe a efectos convectivos que aparecen por el crecimiento de la nueva fase. El valor obtenido por polarografía es un tanto incierto, debido a la proximidad de los potenciales de oxidación de plata y mercurio. El valor utilizado para el

análisis de los transitorios fue $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, el cual es cercano al obtenido por conductimetría y disco rotatorio y, como se describe más adelante, conduce a soluciones de los sistemas de ecuaciones utilizados en la interpretación de los transitorios de corriente registrados durante la electrocristalización de plata.

Tabla III.1 Cálculo del coeficiente de difusión del complejo diamínplata(I) mediante diferentes técnicas electroquímicas.

<i>Técnica Electroquímica</i>	$10^5 D_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Cronoamperometría con electrodo estacionario	3
Cronoamperometría con electrodo rotatorio	1.13
Voltamperometría con electrodo rotatorio	1.10
Polarografía	1.8 1.28
Conductimetría	2.21

III. 4.4 Análisis de los transitorios

Tal como lo sugiere Milchev [21], antes de llevar a cabo el análisis con un único valor experimental obtenido del máximo del transitorio, es

conveniente verificar si la ecuación utilizada describe el experimento en su totalidad. Esto se puede hacer comparando gráficos de $(I/I_m)^2$ vs t/t_m de los datos experimentales con los obtenidos de la expresión teórica (3.1).

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{t}{t_m} \frac{\left\{1 - \exp\left[\frac{-xt}{t_m} + a\left(1 - \exp\left(\frac{-xt}{t_m}\right)\right)\right]\right\}^2}{\left\{1 - \exp\left[-x + a\left(1 - \exp\left(\frac{-x}{a}\right)\right)\right]\right\}^2} \quad (3.1)$$

donde

$$x = N_o \pi D \left(\frac{8\pi c M}{\rho}\right)^2 t_m \quad (3.2)$$

$$a = \frac{N_o \pi D \left(\frac{8\pi c M}{\rho}\right)^2}{A} \quad (3.3)$$

En la ecuación (3.1) y (3.2) I_m y t_m son las coordenadas del máximo de corriente experimental y los otros términos tienen el significado antes mencionados (ver lista de símbolos).

Tal comparación entre los transitorios experimentales y teóricos es mostrada en la Figura III.3.

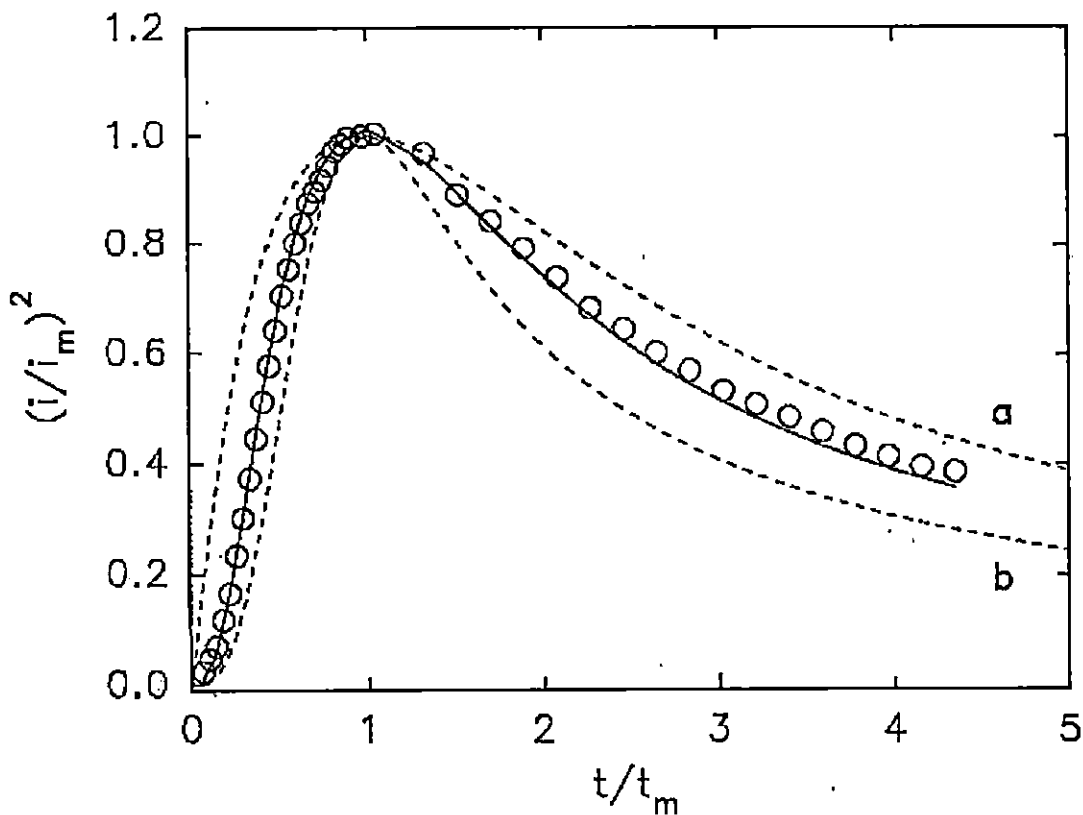


Figura III.3. Comparación entre un transitorio experimental obtenido durante la electrocristalización de plata a un sobrepotencial de 160mV (○) y un transitorio teórico (---) obtenido de acuerdo a la ecuación (1.109), con $D = 2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $A = 1.06 \text{ s}^{-1}$ y $N_0 = 2.77 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Las líneas discontinuas muestran los transitorios correspondientes a los tipos extremos de nucleación: (a) "instantánea" y (b) "progresiva".

Una vez demostrado que el modelo teórico describe en forma adecuada al transitorio entero, es posible analizar con confianza los transitorios, basándose únicamente en las coordenadas del máximo de corriente. Un aspecto importante del modelo desarrollado en [9] es que no

es necesario clasificar a priori a la nucleación como instantánea o progresiva [7,8], debido a que estas formas aparecen como casos límites, si bien algunos autores [35-41] continúan haciendo esta clasificación.

Por las razones anteriores, en el presente capítulo de la tesis, la nucleación de la plata será estudiada indirectamente, a través del análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente, suponiendo como válida la expresión (1.109), para representarlos teóricamente y entonces a partir de los máximos de los transitorios de corriente experimentales obtener los valores de A y N_0 , al resolver el sistema de ecuaciones (1.110a y b).

En el presente trabajo se resolvió el sistema de ecuaciones (1.110) numéricamente [9], utilizando el programa EQ001 desarrollado por J. Mostany[42].

III.4.5 Análisis Micrográfico

A fin de validar el método de análisis de transitorios descrito, se analizaron también micrografías de la superficie del electrodo (ver Figura III.4), obtenidas *in situ* inmediatamente después de haber aplicado la perturbación de potencial. De las microfotografías se obtuvo directamente la densidad numérica de saturación de núcleos ($N_{s,m}$).

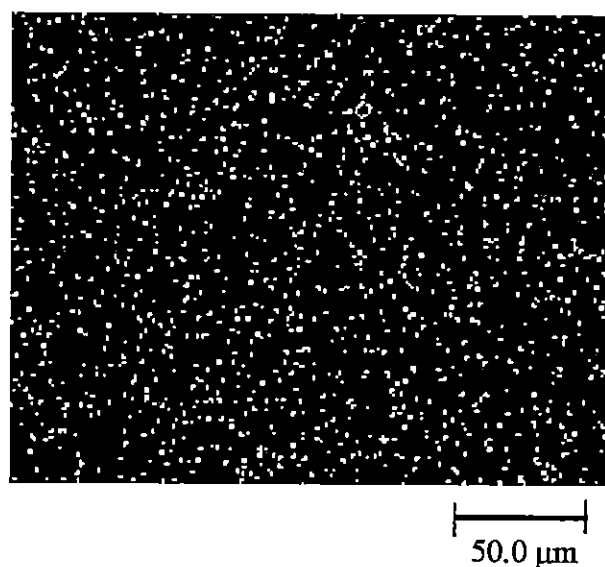


Figura III.4. Micrografía digitalizada de la superficie del carbón vítreo después del depósito de plata a partir de una disolución acuosa 2.2 mM de AgNO_3 en 1M de NaCl y 1.6 M de NH_3 , pH=11, al potencial de 180mV durante 5 s. Correspondiente al transitorio de corriente mostrado en la Figura II.2a.

Los detalles técnicos han sido explicados trabajos anteriores [43,44]. Las densidades numéricas de saturación de núcleos de este modo obtenidas, para cada potencial impuesto a la superficie del electrodo, se compararon con las determinadas por análisis de los transitorios ($N_{s,i}$), obtenidas mediante la siguiente expresión:

$$N_{s,i} = \left(\frac{AN_o}{2kD} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

La Figura III.5 muestra la comparación entre los valores de $N_{s,i}$

deducidos de la interpretación de los datos cronoamperométricos y los valores de $N_{s,m}$, obtenidos directamente a partir de imágenes microscópicas de la superficie del electrodo, adquiridas después de aplicado el pulso de potencial. La inspección de esta figura indica claramente la excelente capacidad predictiva que ofrece la teoría en este medio, en lo que a $N_{s,i}$ se refiere, ya que la correlación obtenida es muy cercana a uno, validando de este modo el método usado para el análisis de los transitorios.

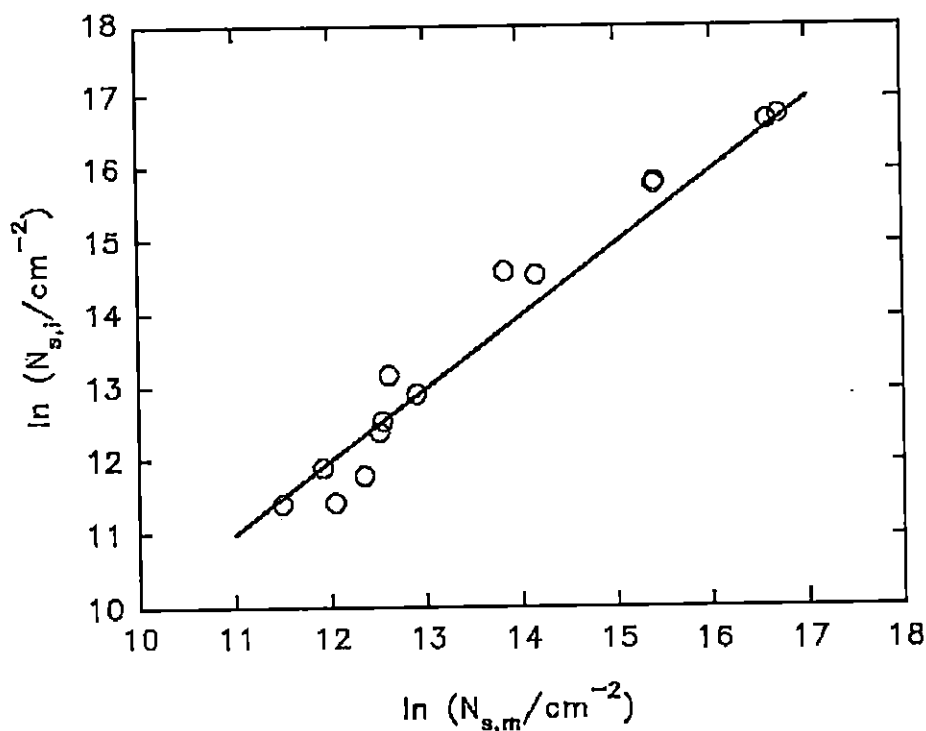


Figura III.5. Densidad numérica de núcleos formados, derivada del análisis de los transitorios potencioestáticos de, $N_{s,i}$, como una función del la densidad numérica de núcleos observados mediante imágenes microscópicas, $N_{s,m}$ de la superficie del electrodo. La línea representa la correlación, con pendiente unitaria.

III.4.6 Variación de N_0 con el sobrepotencial

En la Figura III.6 se muestra la densidad numérica de sitios activos (N_0) como una función del sobrepotencial para el depósito de plata. N_0 se incrementa conforme el potencial aplicado se hace más catódico, de alrededor de 2×10^5 sitios cm^{-2} a bajos sobrepotenciales a aproximadamente 7×10^7 sitios cm^{-2} a sobrepotenciales tan altos como 280mV. Sin embargo, incluso a altos sobrepotenciales, los valores de N_0 encontrados son aproximadamente de 7 órdenes de magnitud menores que la densidad atómica del substrato, lo cual aparentemente constituye un hecho común en la nucleación de metales sobre carbón vítreo [44].

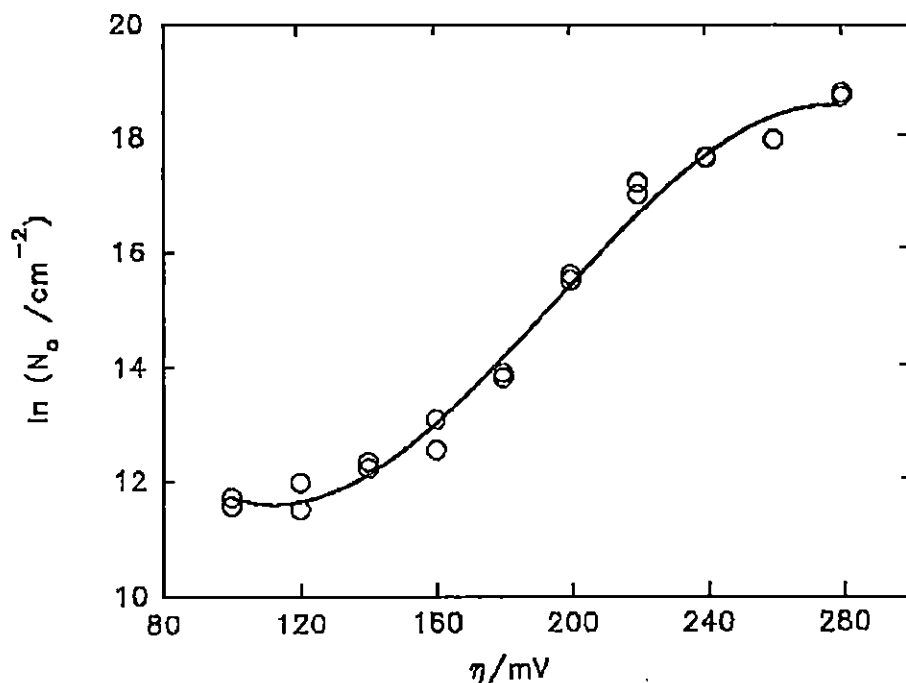


Figura III. 6. Densidad numérica de sitios activos para la nucleación como una función del sobrepotencial aplicado para el depósito de plata.

III.4.7 Dependencia de A con el sobrepotencial

La Figura III.7 muestra el incremento exponencial de la velocidad de nucleación por sitio activo, A, con el sobrepotencial. A partir de la pendiente de esta gráfica [14,15] es posible estimar el número de átomos que conforman al núcleo crítico (n_k). En este caso se obtuvo que el núcleo crítico está conformado por un único átomo, en todo el intervalo de sobrepotenciales estudiado. Este resultado se encontró utilizando la ecuación (1.9), asumiendo un coeficiente de transferencia (β) de 0.5 y temperatura (T) de 25 °C.

El resultado obtenido sugiere que en este medio, el agregado supercrítico consta de dos átomos y que el mecanismo de formación de los núcleos es por incorporación directa de átomos desde la solución y no a través de ad-átomos. Previamente Milchev y colaboradores [18,19] han mostrado que, en la electrocristalización de plata sobre carbón vítreo a partir de un baño de nitrato de potasio, n_k disminuye de 1 a 0 átomos, a medida que el sobrepotencial se incrementa.

La presencia de moléculas de amoníaco en la esfera de coordinación de la plata en fase acuosa podría ser la causa de esta diferencia de comportamiento, así como la posible adsorción específica de iones cloruro en la interfase.

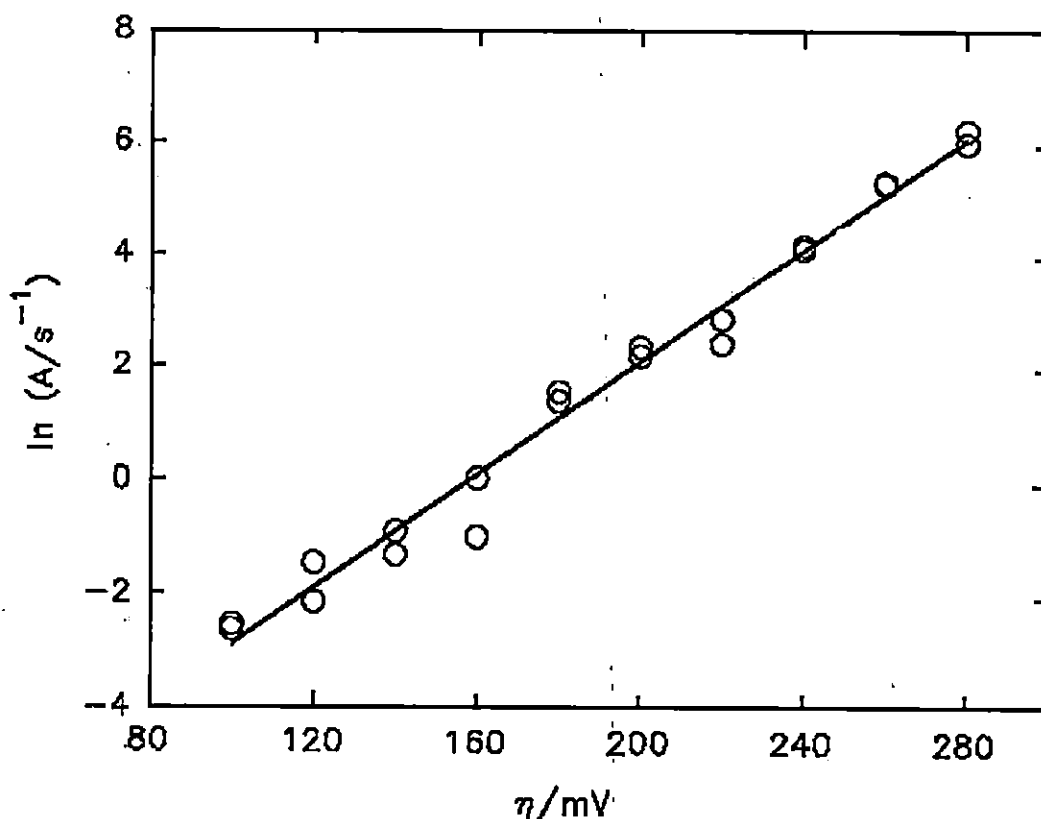


Figura III.7. Velocidad de nucleación por sitio activo como una función del sobrepotencial aplicado para el electrodeposición de plata.

III.4.8 Distribución espacial de núcleos

La velocidad de aparición de núcleos sobre la superficie del electrodo está limitada por la disponibilidad de sitios activos [44], los cuales disminuyen continuamente a lo largo del proceso de nucleación, bien sea por la conversión de sitios activos en núcleos en crecimiento, así como también debido a la disminución de la actividad de los sitios remanentes,

debido a la inhibición de la nucleación causada por el crecimiento de los núcleos adyacentes. La inhibición del proceso de nucleación alrededor de los núcleos en crecimiento no solamente produce un valor de saturación de la densidad numérica sino que afecta la distribución espacial de los núcleos sobre la superficie del electrodo. Esta distribución espacial puede estudiarse mediante el análisis de la distribución de las distancias de los vecinos más cercanos a cada núcleo [45]. Al representar esta distribución en forma adimensional, se elimina la densidad numérica nuclear como parámetro en la distribución y la función de densidad de probabilidad de la distribución de las distancias de los vecinos más cercanos refleja solamente la forma como los núcleos están dispuestos en el plano, permitiendo la comparación de las distribuciones experimentales con distribuciones teóricas, correspondientes a casos hipotéticos, como por ejemplo la distribución aleatoria de partículas en un plano, redes cuadradas o hexagonales y otras [45]. Al analizar la distribución espacial se encontró que, en medio amoniacal, los núcleos de plata se encuentran uniformemente distribuidos cuando el proceso de nucleación se realiza a sobrepotenciales bajos, mientras que a sobrepotenciales altos la distribución se ve afectada por el desarrollo de zonas de inhibición de la nucleación alrededor de los núcleos ya establecidos, las cuales crecen con $t^{1/2}$. Estos resultados se muestran en la Figura III.8, donde se presentan,

en forma adimensional, las distribuciones experimentales, así como las funciones de densidad de probabilidad de la distribución de las distancias de los vecinos más cercanos para núcleos distribuidos al azar y el resultado de simulaciones del proceso de nucleación teniendo en cuenta zonas de inhibición de la nucleación alrededor de los núcleos [45]. Las gráficas en la Figura III.8 muestran que las distancias cortas entre núcleos son evitadas cuando la electrocristalización es llevada a cabo a altos sobrepotenciales. Este comportamiento es similar al obtenido para la distribución espacial de núcleos de plata electrodepositados a partir de un baño de nitratos [46], así como en otros sistemas estudiados previamente [43] y guarda relación con la forma sigmoide obtenida entre N_0 y el sobrepotencial (ver Figura III.6), la cual está relacionada con la existencia de distribuciones de energías de nucleación a lo largo de la superficie [45,47].

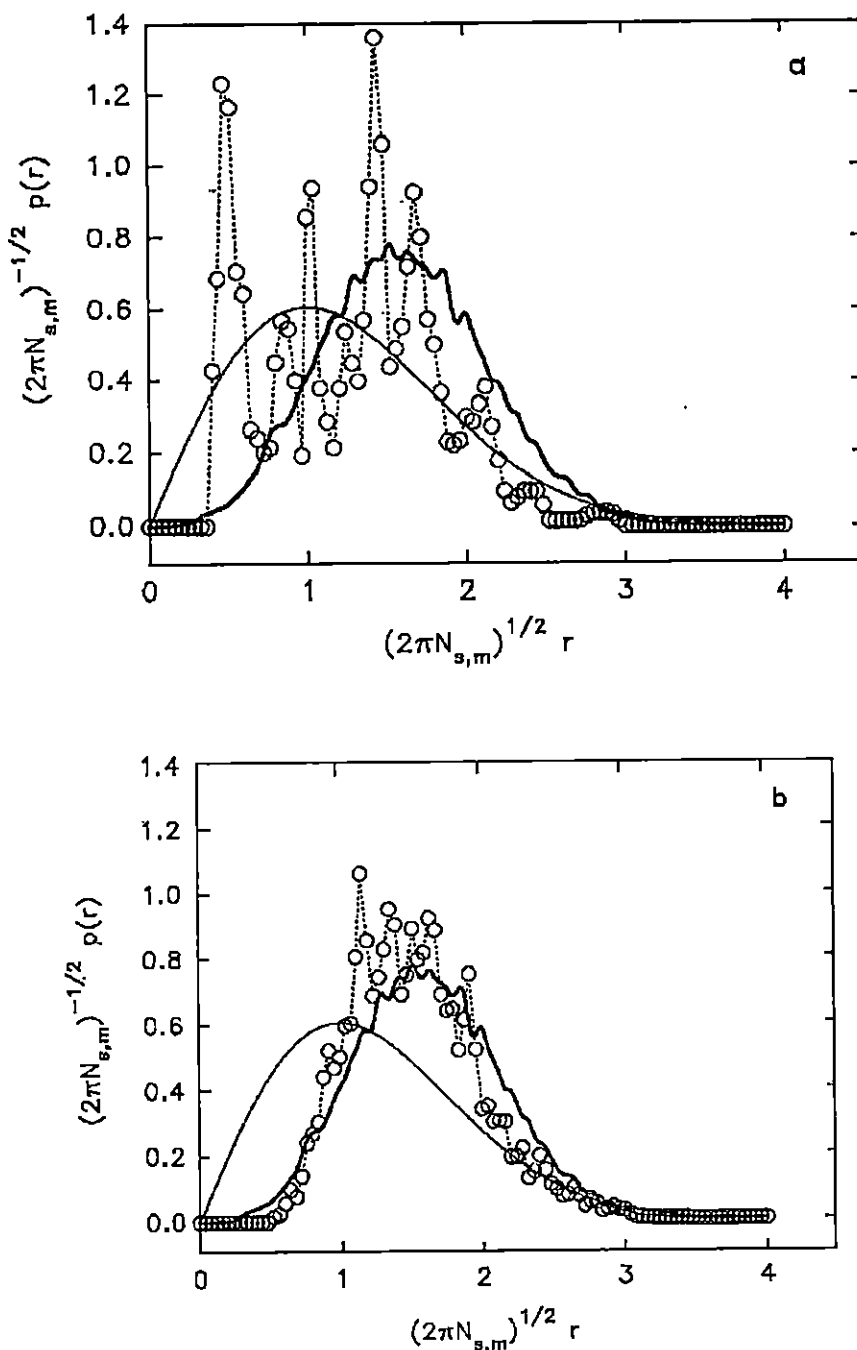


Figura III.8. Función de distribución de vecinos más cercanos obtenida del análisis de las imágenes microscópicas de la superficie del electrodo después del proceso de nucleación a: (a) 100 (b) 200 mV. Datos experimentales (---O---), distribución uniforme (—), distribución simulada por computadora, considerando zonas de exclusión para la nucleación alrededor de núcleos establecidos (---).

III.5 Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el análisis de transitorios de corriente propuesto en [9] resulta adecuado para el estudio de la nucleación en un medio bastante complejo, como lo es el baño lixivante aquí empleado. La capacidad de predicción que tiene el modelo usado para la interpretación de los transitorios de corriente, en relación a la densidad numérica de saturación de núcleos formados, fue respaldada por el análisis micrográfico *in situ* de la superficie del electrodo. Las primeras etapas del depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de este baño lixivante se lleva a cabo por nucleación múltiple con crecimiento hemisférico controlado por la difusión de la especie electroactiva. Tanto la constante de velocidad de nucleación como la densidad numérica de sitios activos mostraron tener una dependencia importante con el sobrepotencial impuesto. Bajo el contexto de la teoría atomística para la electronucleación, se determinó que, en todo el intervalo de sobrepotencial estudiado, el número de átomos que forman el núcleo crítico es uno. La distribución espacial de los núcleos depositados sobre la superficie del electrodo es uniforme a sobrepotenciales bajos, mientras que a sobrepotenciales elevados la distribución se ve afectada por el desarrollo de zonas de exclusión alrededor de los núcleos ya establecidos.

Capítulo IV

***Influencia de la concentración sobre el
mecanismo de electrocristalización de plata
sobre carbón vítreo, en el sistema:
Ag(I)-NH₃-NO₃-H₂O***

Capítulo IV

Influencia de la concentración sobre el mecanismo de electrocristalización de plata sobre carbón vítreo, en el sistema: $\text{Ag(I)-NH}_3\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$

IV. 1 Intervalo 2.2mM a 10mM

IV.1.1 Introducción

En los capítulos anteriores se han descrito diferentes modelos teóricos que describen la respuesta transitoria (potenciostática) de la corriente, durante las primeras etapas del proceso de electrocristalización, considerando diferentes tipos de circunstancias (p.ej. la dimensionalidad del depósito, la etapa limitante del proceso global, el tipo de nucleación). Así mismo, se han discutido ampliamente, las tres diferentes aproximaciones [1-3] propuestas para describir a estos transitorios bajo el supuesto de nucleación múltiple tridimensional limitada por la difusión de la especie depositante¹, mostrando que la propuesta de Scharifker y Mostany [1] es en general la que describe en forma más correcta a los transitorios de corriente. En el capítulo III, se corroboró por un método independiente (experimental), la capacidad descriptiva de esta más correcta aproximación, usando para ello un sistema complejo, como lo es la disolución resultante de un proceso de lixiviación de un mineral de plata (sistema $\text{Ag(I)-NH}_3\text{-Cl-H}_2\text{O}$). Los

¹ Por cierto, se ha encontrado que este modelo (nucleación 3D limitada por la difusión) ha sido capaz de describir al proceso de nucleación en una gran cantidad de sistemas y es sin duda, el que más ampliamente ha sido utilizado.

resultados mostraron que a pesar de la complejidad del medio iónico, el modelo usado fue capaz de describir en forma muy adecuada, al proceso de electrodeposición. Entonces, con el propósito de estudiar la importancia o influencia de diferentes factores (p.ej. la concentración de la especie electroactiva) sobre el proceso de electrocristalización, en este capítulo se estudia el proceso de electrodeposición de plata sobre carbón vítreo, a partir de una disolución acuosa amoniacal (pH=11), que posee las características básicas de la disolución usada en el capítulo III. Primero se estudiará el efecto de la concentración de la especie depositante, en este caso el complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, en un pequeño intervalo de concentraciones (2.2mM a 10mM). Con el ánimo de "simplificar" el sistema a analizar, se abordará el estudio de esta disolución sin presencia del ion cloruro (en el capítulo III se estudió en presencia de 1M de NaCl) en vez de éste se usará el ion nitrato. Se mostrará que en la disolución que no contenía cloruros, los transitorios potenciostáticos son bien descritos teóricamente si se considera lo que en este caso se llamó, el coeficiente de difusión "aparente" (el cual incluye otros procesos además del difusivo) así mismo se mostrará que la nucleación de plata sobre carbón vítreo a partir de esta disolución no puede, en general ser clasificada como "instantánea" o "progresiva". A pesar de esto, el análisis cuantitativo de este proceso, se puede llevar a cabo mediante el modelo de Scharifker y Mostany ya que, como se discutió anteriormente, esta aproximación describe un caso más general del proceso de nucleación, en el cual los tipos de nucleación "instantánea" y "progresiva" son descritos como casos límites.

IV.1.2 Experimental

El depósito potencioestático de plata sobre carbón vítreo fue estudiado a partir de una disolución acuosa de AgNO_3 en el intervalo de concentraciones 2.2-10 mM, usando 1M de KNO_3 como electrolito soporte y 1.6M de NH_4OH como agente complejante. Todas las disoluciones fueron preparadas con reactivos grado analítico, usando agua destilada y desionizada con un valor de resistencia de 18 $\text{M}\Omega$ cm. Una celda a tres electrodos fue usada en este trabajo. El electrodo de trabajo se construyó a partir de una barra de carbón vítreo de 3mm de diámetro sellada con teflón a la parte final de un tubo de vidrio, de tal manera que se expusiera una superficie de 0.0707cm^2 . Para asegurar la reproducibilidad entre los experimentos, lo cual es esencial en el análisis comparativo, tal como los que se llevarán a cabo en este trabajo, el área expuesta fue pulida a acabado espejo con polvo de alúmina de diámetros menores a los $0.05\ \mu\text{m}$ sobre una pulidora "Microcloth (Buehler)". El electrodo secundario fue una barra de grafito. Un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) fue usado y conectado a la celda principal a través de un capilar de Luggin el cual se encontró a aproximadamente, 2 mm del disco de carbón vítreo. Todos los potenciales son indicados con respecto del SCE. Un potencioestato EG&G PAR 273 conectado a una computadora personal fue usado para el control de los experimentos y la adquisición de los datos, usando el software EG&G M270. La cinética del electrodepósito de plata fue estudiada con pulsos simples (negativos) de potencial dentro del intervalo de potencial de -300 a -780 mV vs. SCE.

Para los experimentos en que fue necesario controlar las condiciones hidrodinámicas de la disolución, se utilizaron los dispositivos EDI101T y CTV101T (Tacussel) para mantener el contacto eléctrico del electrodo de trabajo y controlar su velocidad angular respectivamente.

IV.1.3 Resultados y discusión

IV.1.3.1 Análisis termodinámico de la disolución

Para establecer la especie química predominante del ion Ag(I) en la disolución bajo estudio, se construyó el diagrama de zonas de predominio de la Figura IV.1, de acuerdo a la teoría propuesta por Rojas y colaboradores [4-8] usando los datos termodinámicos disponibles en la literatura [9-11]. La semejanza entre este diagrama pAg'' vs. pNH_3' y el tipo Pourbaix es notoria; mientras que el último diagrama muestra la zona de estabilidad termodinámica de una especie a un estado de oxidación específico, el primero muestra la misma información para una especie a un grado de complejación dado [9]. La línea continua de la Figura IV.1 representa la solubilidad de AgOH(s) a las condiciones específicas del baño electrolítico usado en este estudio (ver apéndice A). A partir de este diagrama y las condiciones químicas impuestas al baño electrolítico, p.ej. $\text{pH} = 11$, $\text{pNH}_3' = -0.2$ y $\text{pNO}_3 = 0$, se concluye que el complejo diamina plata (I),

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, es la especie química predominante de $\text{Ag}(\text{I})$ en todo el intervalo de concentraciones estudiado en este trabajo.

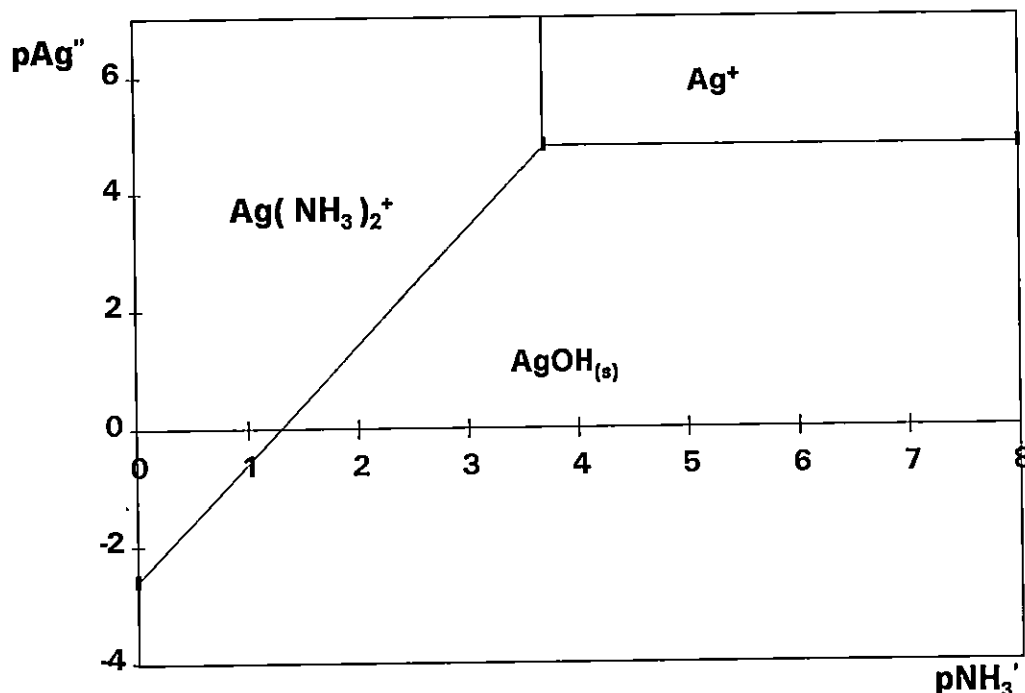


Figura IV.1. Diagrama de existencia predominio para el sistema $\text{Ag}(\text{I})\text{-NH}_3\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O-H}$ en el espacio $p\text{Ag}'''/p\text{NH}_3'$ amortiguado a $p\text{NO}_3 = 0$ y $\text{pH} = 11$. $p\text{Ag}''' = -\log[\text{Ag}(\text{I})]$ y $p\text{NH}_3' = -\log[\text{NH}_3]$.

IV.1.3.2 Voltamperometría de barrido lineal

Voltamperometrías de barrido lineal fueron tomadas en el sistema $\text{C}/\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$; los voltamperogramas obtenidos a diferentes concentraciones de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ son mostrados en la Figura IV.2. Estos voltamperogramas muestran los rasgos característicos del fenómeno de nucleación, que son, una gran separación

de picos y un sobrecruce de las ramas catódicas, debido a la presencia del proceso de nucleación y crecimiento.

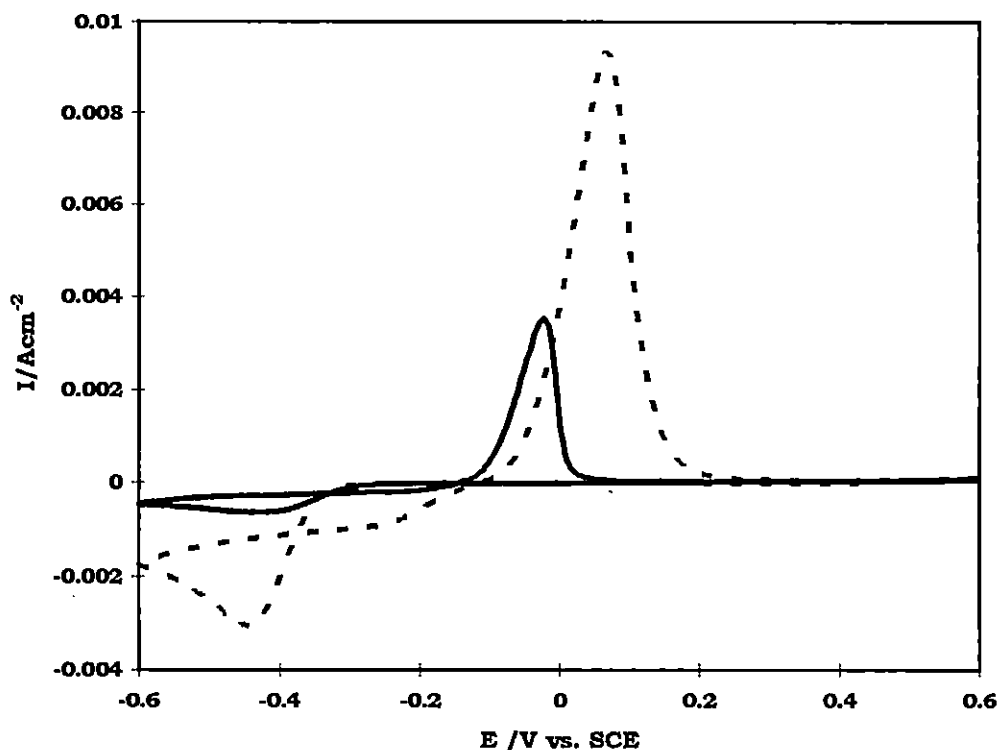


Figura IV. 2. Voltamperogramas de barrido lineal para el depósito de plata sobre un electrodo de carbón vítreo a partir de diferentes concentraciones de $AgNO_3$ (—) 2.2mM y (---) 10mM en disolución acuosa 1M de KNO_3 y 1.6M de NH_4OH ; a la velocidad de barrido de 100mV/s.

IV.1.3.3 Estudio potencioestático

Una familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos a diferentes sobrepotenciales es mostrada en la Figura IV.3. La forma de estos transitorios sugiere que podrían ser analizados de acuerdo a los modelos teóricos propuestos por Hills y colaboradores [12, 13] y/o Scharifker y Mostany [1].

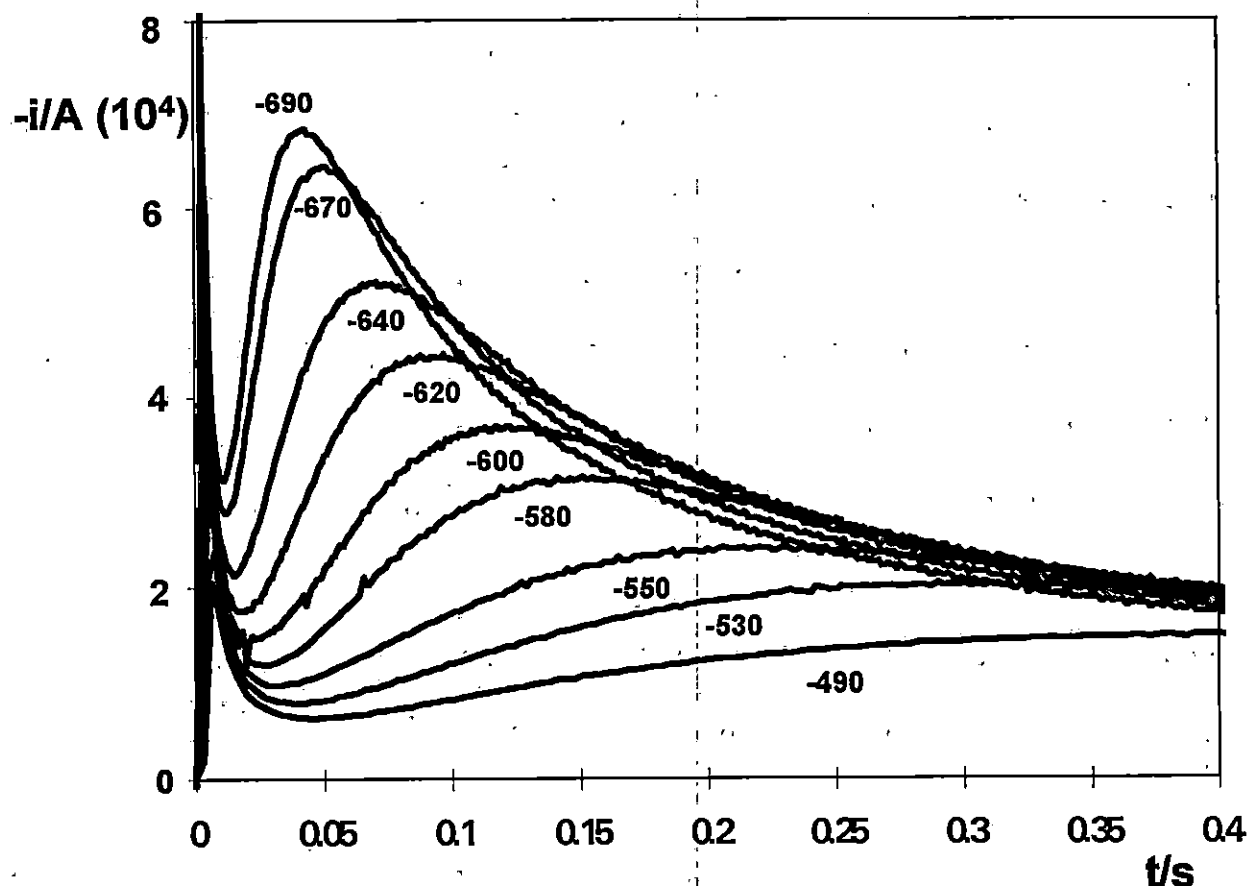


Figura IV. 3. Transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa 4mM de AgNO_3 en 1M de KNO_3 y 1.6M de NH_4OH a los potenciales indicados en la Figura (en mV vs. SCE). Área del electrodo = 0.0707cm^2 .

Utilizando la primera aproximación [12,13], se hace necesario clasificar la nucleación como instantánea o progresiva, ya que únicamente estos casos extremos son considerados en el contexto de esta aproximación. Los parámetros cinéticos de nucleación A (constante de velocidad de nucleación) y N_0 (densidad numérica de sitios activos sobre la superficie del sustrato) pueden ser estimados, en el caso de nucleación progresiva, únicamente en la forma del producto AN_0 . Por

otro lado bajo la segunda aproximación [1], no es necesario el clasificar a priori el proceso de nucleación, ya sea como instantánea o progresiva como se ha demostrado en el capítulo I; estos casos aparecen como extremos del mecanismo más general planteado por Scharifker y Mostany y que involucra el continuo agotamiento de sitios activos superficiales disponibles para nucleación. Más aún, esta aproximación permite la determinación de A y N_0 como cantidades separadas. En esta parte de la tesis se analizan los resultados experimentales de acuerdo a estas dos teorías [1,12], para comparar los resultados obtenidos de cada una de ellas. También se interpretará la dependencia con el potencial de A en el contexto de la teoría atomística de la nucleación electrolítica [14,21], a partir de la cual se estima el tamaño del núcleo crítico y su mecanismo de formación.

IV.1.3.3.1 Análisis de los transitorios de corriente

En las curvas mostradas en la Figura IV.3, la corriente que cae a tiempos muy cortos (usualmente asociada con la carga de la doble capa), es seguida de una corriente creciente debida al crecimiento de una nueva fase y/o al incremento del número de núcleos. A medida que éstos crecen, la coalescencia o traslape de campos de difusión vecinos con simetría esférica local, da lugar a un máximo de corriente, seguido de una corriente que cae; y la cual se aproxima a la correspondiente difusión lineal hacia la superficie total del electrodo.

Como se verá más adelante, el análisis de los transitorios de corriente mediante la clasificación del proceso de nucleación como instantánea o progresiva, puede ser llevado a cabo únicamente en caso extremos de potencial.

IV.1.3.3.1.1 Análisis clasificando el proceso de nucleación como instantánea o progresiva.

Como se presentó anteriormente, el criterio más conveniente para clasificar la nucleación como en el contexto de esta aproximación [12,13], es mediante la comparación de los transitorios potencioestáticos experimentales, normalizados a través de sus máximos respectivos, con las curvas teóricas correspondiente a nucleación instantánea (ecuación 1.106) y progresiva (1.107)

La Figura IV.4 muestra el procedimiento anterior, para algunos de los datos experimentales obtenidos en el curso de este trabajo. Es evidente que la nucleación de la plata sobre carbón vítreo sigue muy de cerca a la respuesta predicha para la nucleación progresiva, especialmente a los potenciales más negativos. Un comportamiento similar se observó en las demás concentraciones de plata exploradas en esta parte. Sin embargo también es claro de la Figura IV.4 que en algunos casos no es posible categorizar a la nucleación experimental como instantánea o progresiva, ver p.ej. (d), (e) y (f) en la Figura IV.4. Aun así, el criterio de diagnóstico para distinguir entre estos casos extremos de nucleación, dado por las ecuaciones (1.106) y (1.107) es amplio, ya que no contiene

parámetros relacionados a propiedades físicas o químicas del sistema, tal como: volumen molar, concentración, coeficiente de difusión o constantes cinéticas.

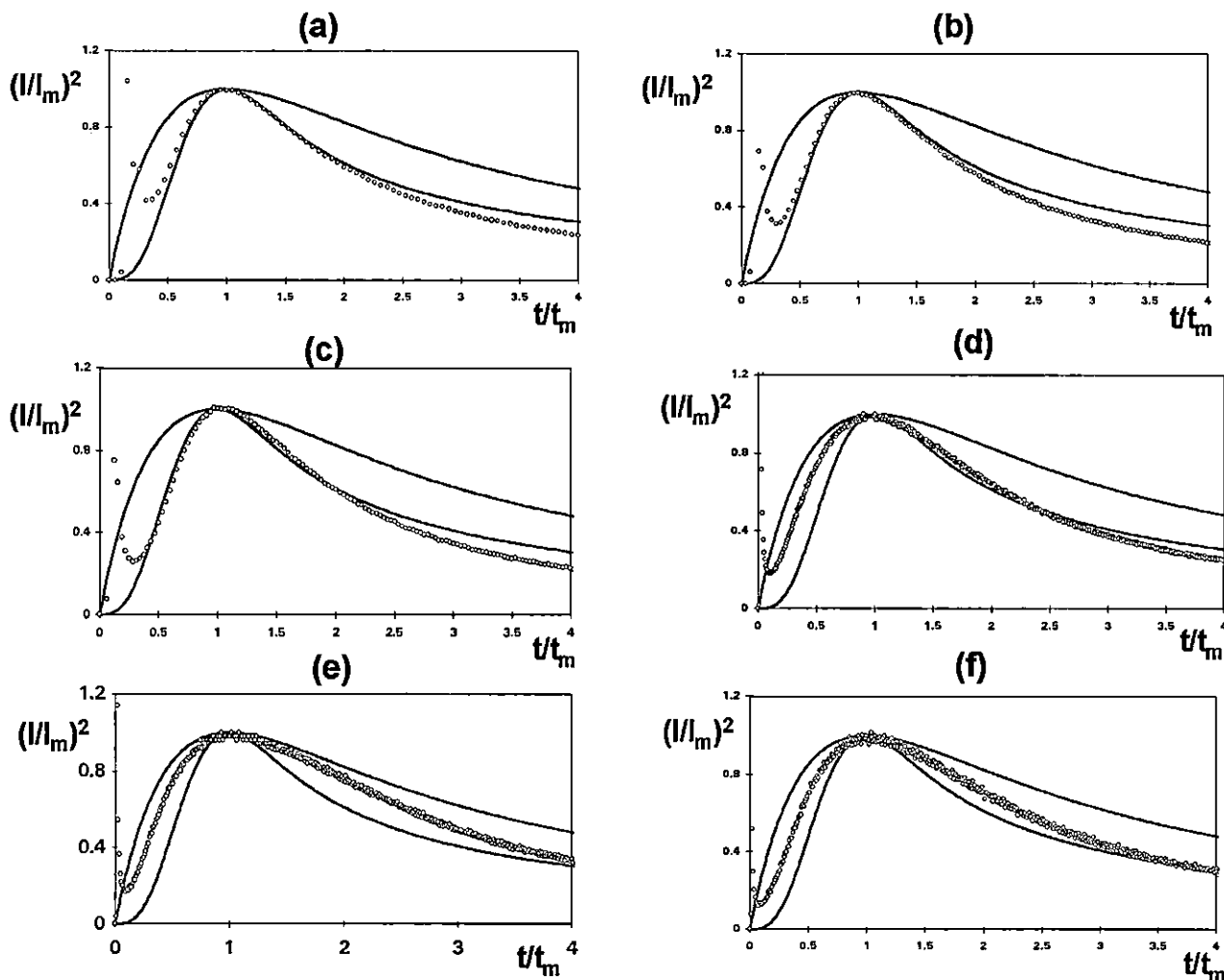


Figura IV.4. Comparación de los transitorios potenciostáticos de corriente experimentales (puntos) obtenidos durante el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa 4mM de $AgNO_3$ en 1M de KNO_3 y 1.6M de NH_4OH , con los transitorios teóricos correspondientes a nucleación instantánea (curva superior, ecuación 1.106) y progresiva (curva inferior, 1.107). El depósito de plata se realizó a (a)-760, (b) -730, (c) -710, (d) -490, (e)-440 y (f) -390 mV vs SCE.

La densidad de corriente para la nucleación progresiva está dada por la ecuación (1.97), ocurriendo el máximo al tiempo representado por la ecuación (1.101) y a una densidad de corriente máxima indicada por la ecuación (1.103). A

sobrepotenciales lo suficientemente altos, a los cuales la concentración superficial del ion plata es efectivamente cero, esta descripción de los transitorios potencioestáticos requiere que el producto $I_m^2 t_m$ sea independiente de las velocidades de nucleación y crecimiento (y por lo tanto del potencial) como lo manifiesta la ecuación (1.105)

Para ilustrar el tratamiento de los datos experimentales, se describirá en detalle los resultados obtenidos en una de las concentraciones explorada (4mM). Como se muestra en la Tabla IV.1, los valores experimentales del producto $I_m^2 t_m$ permanecen esencialmente invariables con los cambios en el potencial, para los potenciales más negativos aplicados. A potenciales menos negativos esto no se cumple, debido a que el proceso de nucleación no puede ser descrito ni como instantáneo ni como progresivo, como se muestra En la Figura IV.4 (d), (e) y (f). El análisis de los transitorios de corriente mediante este método, es por lo tanto válido en el sistema bajo estudio, únicamente a supersaturaciones muy grandes. El comportamiento obtenido en las otras concentraciones fue similar a lo descrito para la concentración 4mM. Utilizando la ecuación (1.105), el valor promedio de producto $I_m^2 t_m$ (a los potenciales más negativos) y los concentración conocida de plata en la disolución, se obtuvo un valor del coeficiente de difusión (D) del complejo $Ag(NH_3)_2^+$ de $9 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$, ver Tabla IV.1. Este valor es mayor que el

Tabla IV.1. Análisis de los máximos de corriente considerando nucleación progresiva. Para el depósito de plata sobre carbón vítreo, a partir de una disolución 4mM de AgNO_3 .

E /mV us. SCE	$10^{-4}I_m$ /Acm ⁻²	t_m /s	$10^{-8}A_{No}^a$ /cm ⁻² s ⁻¹	$10^6 I_m^2 t_m$ /A ² cm ⁻⁴ s	$10^5 D^b$ /cm ² s ⁻¹	Tipo de nucleación ^c
300	5.70	5.02	-	1.64	-	No es posible clasificar
320	6.51	3.69	-	1.56	-	"
340	7.46	2.84	-	1.57	-	"
360	8.63	2.09	-	1.55	-	"
380	10.1	1.50	-	1.52	-	"
400	11.4	1.16	-	1.49	-	"
420	12.5	0.96	-	1.49	-	"
440	14.7	0.71	-	1.52	-	"
460	16.3	0.64	-	1.69	-	"
480	19.9	0.46	-	1.82	-	"
500	22.3	0.40	-	1.96	-	"
520	25.9	0.33	-	2.19	-	"
540	31.8	0.23	-	2.26	-	"
570	42.8	0.17	-	3.06	-	"
590	46.6	0.14	-	3.01	-	"
600	52.2	0.12	-	3.27	-	"
620	62.8	0.09	0.45	3.66	9.4	Progresiva
630	64.8	0.08	0.53	3.58	9.2	"
640	74.0	0.07	0.79	3.83	9.9	"
660	79.0	0.06	0.11	3.66	9.4	"
670	91.2	0.05	1.54	4.16	9.9	"
680	93.1	0.05	1.80	4.00	9.9	"
690	96.4	0.04	2.14	3.95	9.8	"
700	104	0.04	2.94	3.93	9.8	"
710	107	0.03	3.39	3.84	9.7	"
720	110	0.03	4.30	3.66	9.4	"
730	117	0.03	5.60	3.61	9.3	"
740	132	0.02	6.84	4.13	9.8	"
750	137	0.02	9.65	3.74	9.6	"
760	140	0.02	126	3.40	8.8	"
770	147	0.01	146	3.51	9.0	"
780	162	0.01	171	3.94	9.0	"

a Estimado por medio de la ecuación 1.103

b Calculado a partir de la ecuación 1.105

c Clasificación desarrollada al comparar los transitorios experimentales de corriente con las gráficas de las ecuaciones 1.106 y 1.107

esperado para el coeficiente de difusión típico del ion Ag(I) en disolución acuosa (aproximadamente $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Debido a que esto, podría ser tomado como una inadecuada determinación de D , se procuró una segunda estimación a partir de la ecuación de Cottrell, usando los datos de los transitorios de corriente obtenidos a los potenciales más negativos durante la electrocristalización de plata. El valor de D obtenido fue también alto, $8 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, pero en concordancia con el valor estimado a partir del máximo de los transitorios de corriente. Varios autores estudiando otros sistemas [22,23], han mostrado que la estimación de D mediante la ecuación (1.105) conduce a valores apropiados. Sin embargo, usando la ecuación de Cottrell, se han obtenido valores altos de D . Por ejemplo, Hussey y Xu [9] obtuvieron a partir de la ecuación de Cottrell valores de D que eran aproximadamente dos órdenes de magnitud más grandes que aquéllos obtenidos a través del máximo de corriente.

Por lo tanto se utilizó un método más para estimar el coeficiente de difusión: Cronoamperometría con un disco de carbón vítreo rotatorio como electrodo de trabajo, para mayores detalles ver [24]. El potencial aplicado fue de -0.5V/SCE . A partir de transitorios de corriente obtenidos a diferente velocidad de rotación (ω), se obtuvieron las corriente en estado estacionario respectivas (i_l); se encontró una relación lineal para la gráfica (i_l) vs. $\omega^{1/2}$, cuya línea pasaba por el origen. A partir de la pendiente de esta línea se estimó el coeficiente de difusión del ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, usando la ecuación de Levich(4.1)

$$i_l = 0.620zFAD^{2/3}v^{-1/6}c^\infty\omega^{1/2} \quad (4.1)$$

Donde i_l , es la corriente límite catódica, v es la viscosidad de la disolución, ω es la velocidad angular del electrodo y los demás signos tienen su significado antes asignado (de todas formas ver lista de símbolos).

El valor de D de este modo obtenido fue de $1.5 \times 10^{-5} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$. Este último valor es comparable a los previamente encontrados para el coeficiente de difusión de metales (con carga 1+) en disolución acuosa.

En esta etapa del análisis es necesario establecer cuál de los valores del coeficiente de difusión (D) es el más apropiado para evaluar los parámetros cinéticos de nucleación. A pesar del valor relativamente grande de D , obtenido, en este trabajo, a partir del análisis de los máximos de corriente, se decidió usarlo para calcular los parámetros cinéticos del proceso de electrocristalización de plata a partir de esta disolución amoniacal. Se discutirá posteriormente el por qué de esta decisión y las posibles razones de su más alto valor.

Una vez que se estableció que la nucleación es progresiva durante la electrocristalización a grandes supersaturaciones, el producto AN_0 que define a la velocidad de nucleación del estado estacionario I_{ss} , puede ser calculada a partir del máximo de corriente por medio de las ecuaciones (1.101) y/o (1.103), los valores de este modo obtenidos también aparecen en la Tabla IV.1, cuando fue posible obtenerlos.

La velocidad de nucleación no permanece constante durante el proceso de electrocristalización pero disminuye continuamente debido al agotamiento de la densidad numérica de sitios activos disponibles para la nucleación. Por lo tanto, la densidad numérica de saturación de núcleos obtenida a tiempos grandes está descrita por la ecuación (1.108).

La dependencia con el potencial de $\ln(N_s)$ es mostrada en la Figura IV. 5, para las diferentes concentraciones de plata analizadas en esta parte del capítulo IV. De esta gráfica resulta evidente que existe una relación exponencial entre N_s y el potencial aplicado, en todos estos casos.

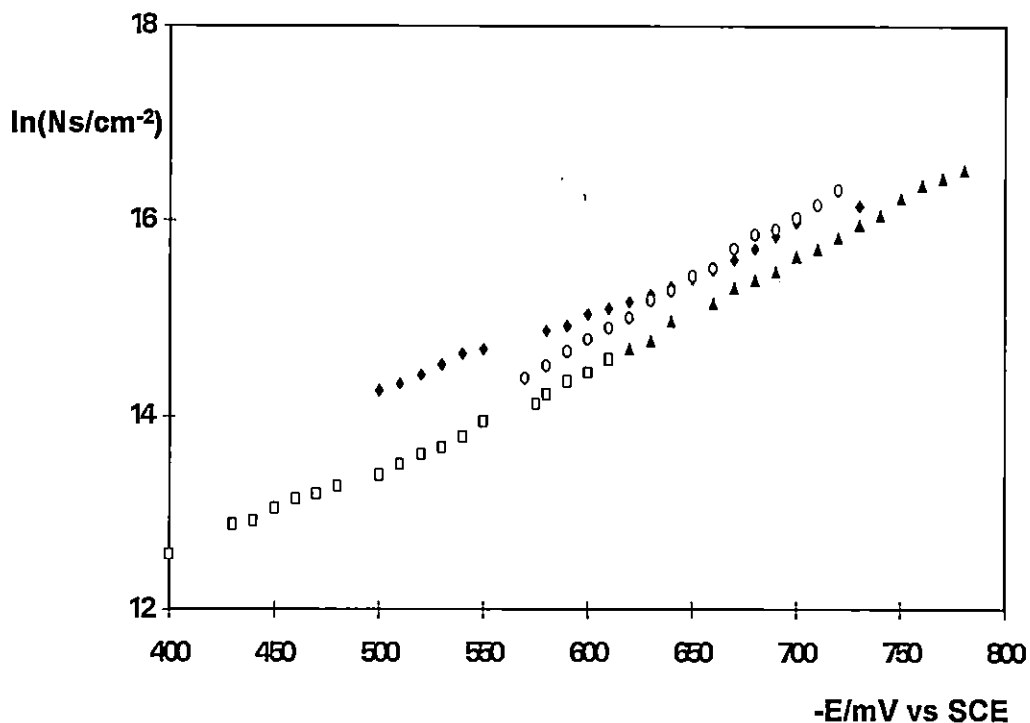


Figura IV. 5 Dependencia de la densidad numérica de saturación de núcleos (N_s) con el potencial aplicado para el electrodeposito de plata sobre carbón vítreo a diferentes concentraciones de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ en disolución (\square) 2.2mM, (\blacktriangle) 4mM, (\circ) 6mM y (\blacklozenge) 10mM. Los valores de N_s a cada potencial y para cada concentración de plata, fueron obtenidos mediante la ecuación (1.108).

IV.1.3.3.1.2 Análisis sin clasificar el proceso de nucleación.

En el contexto de la aproximación propuesta por Scharifker y Mostany [1], los parámetros A y N_0 pueden ser estimados separadamente a partir de un sólo punto de los transitorios de corriente experimentales, tal como el máximo de corriente, o mediante ajuste no lineal del transitorio completo a la expresión dada por la ecuación (1.109).

En esta parte de la tesis, se obtuvieron los valores de A y N_0 a partir de las coordenadas del máximo de corriente experimental (t_m, I_m), al resolver el sistema de ecuaciones (1.110a y 1.110b)

La precisión de este método para la determinación de N_0 y A , ha sido recientemente demostrada [20,25]. A pesar de las ventajas que ofrece, en relación con el método que involucra únicamente a los casos extremos, algunos autores [26-28] aun continúan clasificando el proceso de nucleación para llevar a cabo el análisis cuantitativo de los transitorios de corriente con las características señaladas. La Figura IV.6 muestra una comparación de algunos transitorios potencioestáticos de corriente experimentales y los transitorios teóricos obtenidos a partir de la ecuación (1.109) usando los valores de A y N_0 obtenidos del análisis de los máximos de corriente, como se describió anteriormente.

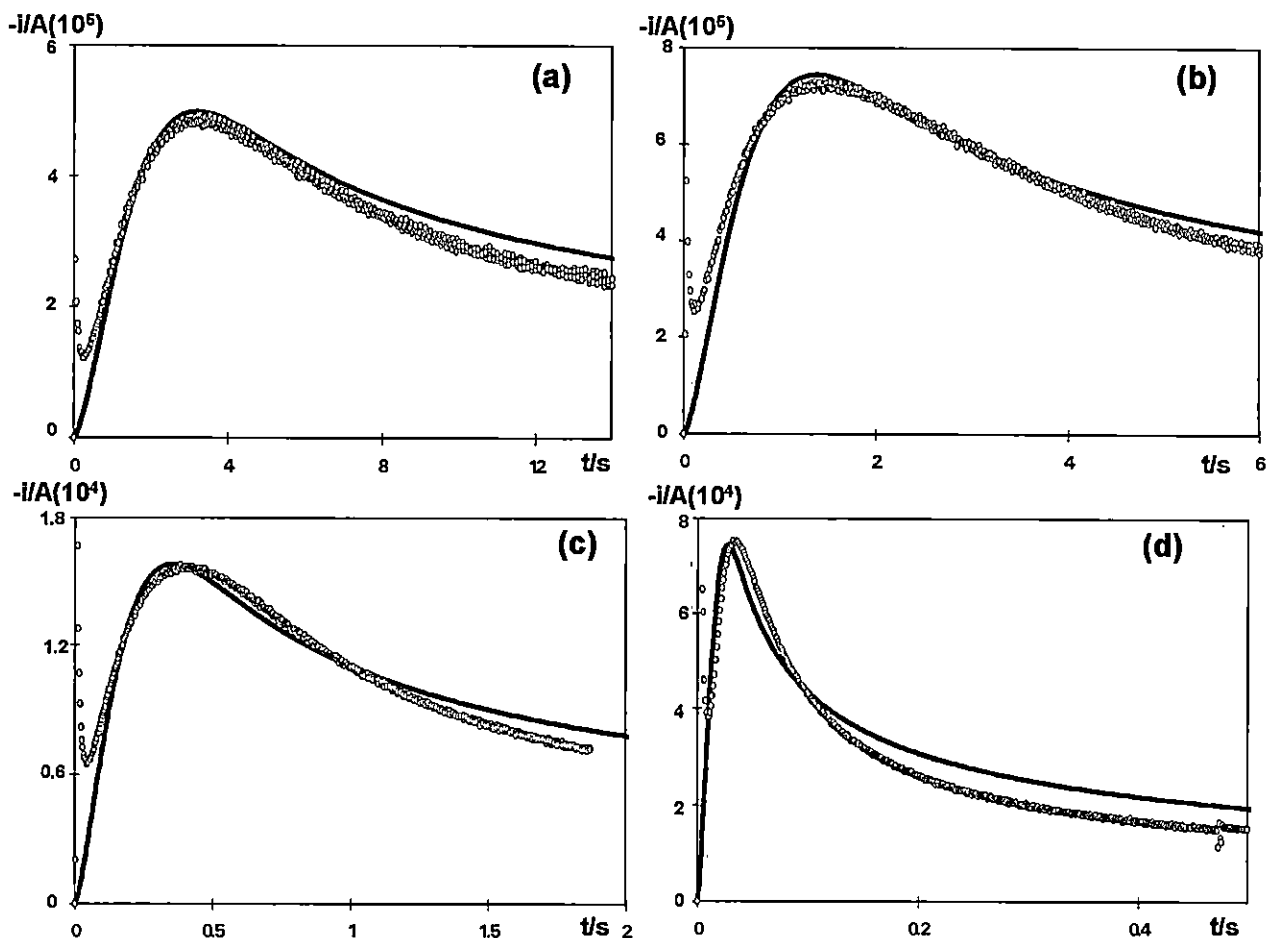


Figura IV.6. Transitorios de corriente experimentales (puntos) obtenidos durante el electrodeposición de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (4mM) sobre carbón vítreo y teóricos (líneas continuas) de acuerdo a la ecuación (1.109) con los valores de A y N_0 determinados a partir del máximo de corriente. El depósito de plata se obtuvo a : (a) -310, (b) -390, (c) -500 y (d) -700mVvs SCE.

A partir de esta figura resulta claro que la ecuación (1.109) describe adecuadamente a la evidencia experimental en este sistema. Es importante hacer notar que cuando se utilizó el valor del coeficiente de difusión de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ($1.5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), no fue posible resolver el sistema de ecuaciones (1.110a y b) sin embargo ocupando el relativamente más grande valor de D, entonces si fue posible obtener soluciones a este sistema.

IV.1.3.3.1.2.1 Variación de la densidad numérica de sitios activos y velocidad de nucleación con el potencial.

La Figura IV.7 muestra la dependencia de la densidad numérica de sitios activos de nucleación de plata sobre carbón vítreo, con el potencial a varias concentraciones de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. En todos los casos, la densidad numérica de sitios sobre la superficie que son activos para la nucleación (N_0) se incrementa a medida que el potencial cambia hacia valores más negativos. Para sobrepotenciales moderados para la nucleación de plata, N_0 depende marcadamente de la concentración de la especie $\text{Ag}(\text{I})$ en disolución. Para depósitos entre -300 y -600 mV vs. SCE, los valores de N_0 se incrementan en un factor de 4, correspondiendo a un incremento en la concentración de $\text{Ag}(\text{I})$ de 2.2 a 10 mM. La dependencia de N_0 con el potencial y con la concentración son debidas a la distribución de energías de nucleación sobre diferentes sitios [25,26]. A bajos sobrepotenciales, la nucleación está restringida a unos cuantos sitios activos sobre la superficie, los cuales se agotan en etapas tempranas del proceso, la nucleación en estas condiciones se aproxima al límite instantáneo a bajas supersaturaciones. Bajo estas condiciones, la densidad sitios capaces de albergar núcleos depende fuertemente del sobrepotencial y de la concentración de la especie de $\text{Ag}(\text{I})$ en disolución; mientras que a altos sobrepotenciales catódicos, la dependencia de N_0 tanto con el potencial como con la concentración disminuye y la nucleación se aproxima al límite progresivo a sobrepotenciales catódicos muy grandes en cada

concentración. Otro aspecto importante de estas gráficas es relativo a los valores de N_0 ($10^6 \text{ cm}^{-2} < N_0 < 10^9 \text{ cm}^{-2}$). Estos valores son mucho menores que la densidad atómica del sustrato (aprox. 10^{15} cm^{-2}), indicando que la restricción en la densidad de sitios activos sobre la superficie puede constituir una seria limitación para la formación de núcleos. Estas dos características parecen ser comunes para la nucleación de metales, p.ej. de plomo [25] y mercurio [20] sobre carbón vítreo.

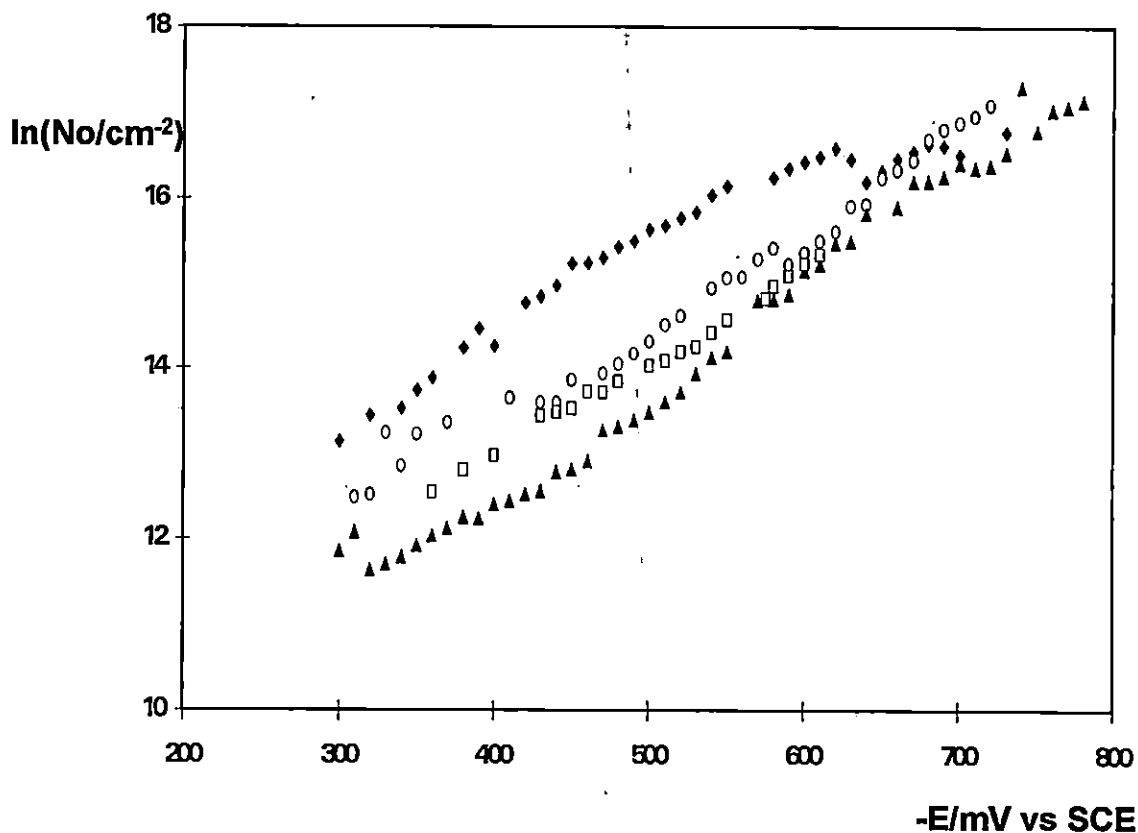


Figura IV.7. Dependencia con el potencial de la densidad numérica de sitios activos (N_0) para el electrodeósito de plata sobre carbón vítreo a diferentes concentraciones de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ en disolución (\square) 2.2mM, (\blacktriangle) 4mM, (\circ) 6mM y (\blacklozenge) 10mM. Los valores de N_0 a cada potencial y a cada concentración fueron obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones (1.110) con los máximos de corriente respectivos.

IV.1.3.3.1.3. Tamaño y mecanismo de formación del núcleo crítico.

Dentro del contexto de la teoría atomística de la nucleación, se puede estimar el número de átomos necesario para formar el núcleo crítico (n_k) [14,21], directamente de la dependencia de la velocidad de nucleación con el potencial (ver Figura IV.8). El agregado más grande de átomos, para el cual la probabilidad de que un átomo más se le una es menor a $1/2$, es definido como crítico. Sin embargo, la unión de un nuevo átomo convierte a este agregado en estable, para el cual la probabilidad de unión del próximo átomo es ahora mayor que $1/2$ y por lo tanto, capaz de crecer espontáneamente.

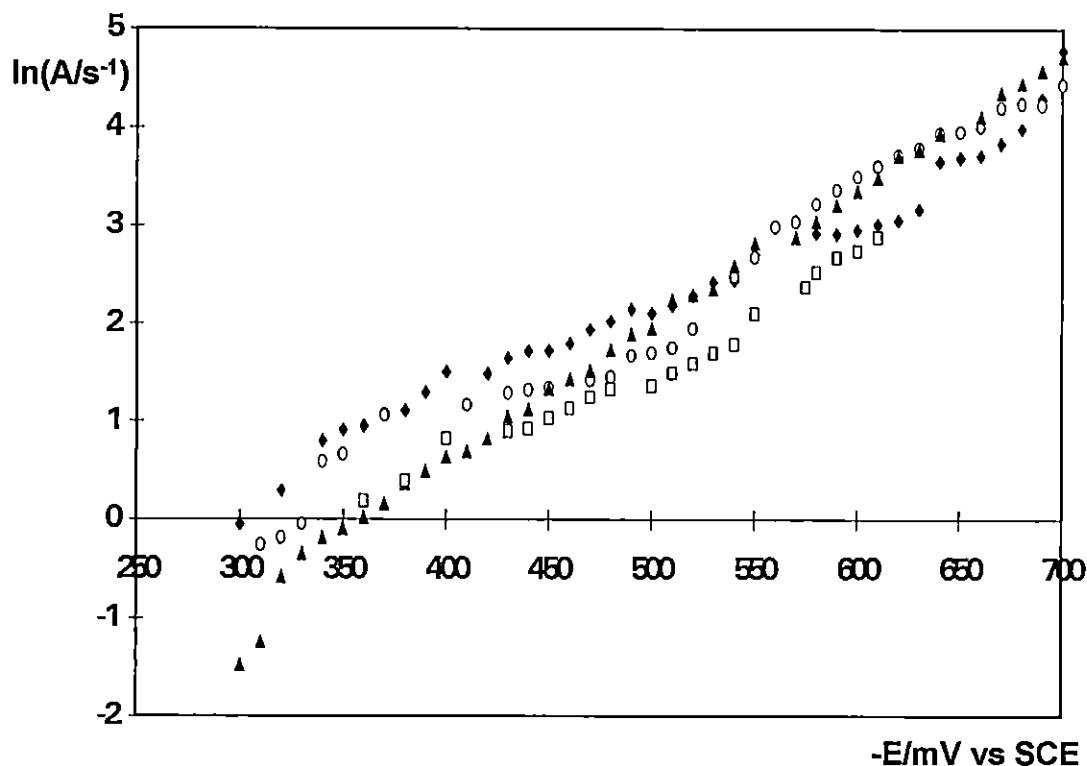


Figura IV.8. Dependencia de la velocidad de nucleación (A) con el potencial aplicado para el depósito de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ sobre carbón vítreo a diferentes concentraciones del ión plata (\square) 2.2mM, (\blacktriangle) 4mM, (\circ) 6mM y (\blacklozenge) 10mM.

Entonces, de acuerdo con la teoría atomística, la velocidad de nucleación puede ser expresada mediante la ecuación (1.8) y el tamaño del núcleo crítico mediante la ecuación (1.9)

La ecuación (1.9) indica que la pendiente de la curva experimental de la gráfica $\ln A$ vs. η es proporcional al tamaño del núcleo crítico en el intervalo de potencial correspondiente. Las gráficas experimentales $\ln A$ vs. η para todas las concentraciones aquí consideradas (ver Figura IV.8) fueron lineales en todo el intervalo de potencial considerado. A partir de sus pendientes y usando un valor del coeficiente de transferencia 0.5 y una temperatura de 298 K en la ecuación (1.9), se estimó el número de átomos que forman el núcleo crítico. Se encontró que los valores de n_k variaron en el intervalo de 0.5 a 1.25 átomos para las diferentes concentraciones de plata, por lo tanto la transformación de un sólo átomo adsorbido en un agregado bi-atómico estable, ya sea por la combinación de ad-átomos o por la reducción de un ion de plata sobre un átomo adsorbido, constituyen en este caso el paso crítico del proceso de nucleación. El valor de n_k obtenido en este trabajo es similar a aquél obtenido por otros autores [17,18], quienes usaron métodos no relacionados con los aquí usados, y encontraron valores de n_k de 0 y 1 (dependiendo de la zona de potencial) para la nucleación de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa de AgNO_3 altamente concentrada.

IV.1.4 Conclusiones particulares

El modelo de nucleación múltiple de centros de crecimiento tridimensionales limitados por la velocidad del transporte de masa representan adecuadamente al proceso de electrocristalización de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa de hidróxido de amonio. El análisis de los transitorios potenciostáticos dentro del contexto de la aproximación propuesta por Scharifker y Mostany [1], fue particularmente útil, debido a que permitió determinar los valores de A y N_0 en todo el intervalo de potencial considerado en este trabajo. Esto fue posible gracias a que el análisis cuantitativo de los transitorios dentro de este formalismo, no requiere de la clasificación a priori del proceso de nucleación como instantáneo o progresivo. Ambos tipos de nucleación, surgen como casos especiales del proceso más general descrito por este formalismo, evitando con esto el uso innecesario de un caso extremo de nucleación para el análisis de los datos experimentales. El análisis de los transitorios de acuerdo con la aproximación de Hills y colaboradores [12,13], para nucleación progresiva fue únicamente adecuada, para aquellos transitorios obtenidos a sobrepotenciales catódicos muy grandes.

La dependencia con el potencial de la velocidad de nucleación indica que un simple átomo de plata reducido sobre la superficie de carbón vítreo, constituye en este caso el núcleo crítico, el cual se vuelve estable, ya sea por la incorporación de otro átomo o por la reducción de un ion de diamina plata (I) sobre él. Se encontró

que la densidad numérica de núcleos de plata electrodepositados a partir de la disolución de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ es mayor que aquella obtenida a partir de disoluciones de AgNO_3 [27], por lo tanto se puede concluir que el medio amoniacal promueve la textura suave del depósito. Para el electrodepósito a potenciales negativos grandes, esta característica del macrodepósito es independiente de la concentración de ion plata.

El valor del coeficiente de difusión del complejo diamina plata (I), calculado mediante la ecuación (1.105) resultó ser mayor que el estimado a través de la ecuación de Levich (usando un electrodo de disco rotatorio), pero en concordancia con el obtenido mediante la ecuación de Cottrell. Más aún, los transitorios de corriente teóricos generados con el valor del coeficiente de difusión relativamente alto (calculado con la ecuación 1.105) y los parámetros cinéticos A y N₀ encontrados a partir del análisis de los datos experimentales, produjeron excelente ajuste de los transitorios experimentales respectivos. El origen del valor alto para el coeficiente de difusión (D) obtenido del análisis de los datos relacionados con el proceso de nucleación no es aún claro, pero podría indicar contribuciones debidas a procesos no considerados en la teoría. En el caso analizado aquí parece que el proceso de adsorción de la especie electroactiva es la causa principal para el valor alto del coeficiente de difusión. Trejo y colaboradores [28], han estudiado el electrodepósito de oro a partir de un baño amoniacal. Estos autores encontraron un valor para el coeficiente de difusión del complejo $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, usando tanto la ecuación de Cottrell como el análisis de

los máximos de los transitorios (ecuación 1.105). Sin embargo, también encontraron un valor para D de $3 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ a partir del análisis de los datos obtenidos mediante el uso de un electrodo de disco rotatorio. Esta diferencia obtenida entre los valores de D podría ser asociado a la presencia de un proceso de adsorción, compitiendo con el proceso de difusión durante el depósito de metales en medio amoniacal. Para el electrodeposición de oro [28], el proceso de adsorción es tan importante que a 25°C los transitorios de corriente no presentan los rasgos característicos del proceso de nucleación limitado por la transferencia de masa (ver Figura 5 en referencia [28]). Sin embargo, a mayores temperaturas, los transitorios de corriente presentaron el comportamiento típico del proceso de nucleación 3D limitado por la transferencia de masa.

A partir de las argumentos anteriores, es factible asumir que en este caso, durante el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo a partir del medio amoniacal, la adsorción de la especie electroactiva en este medio ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) compite con el proceso de difusión y que este hecho está notoriamente presente en el valor del coeficiente de difusión obtenido a partir del máximo de corriente y la ecuación de Cottrell, pero no en la forma de los transitorios de corriente experimentales. Otra evidencia que indica esto, es que cuando se agregaron iones cloruros en este medio amoniacal (capítulo III), fue entonces posible obtener valores típicos para el coeficiente de difusión de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ en la disolución 2.2 mM de AgNO_3 , 1.6 M de NH_4OH y 1 M de NaCl mediante 3 métodos diferentes, incluyendo el análisis de los máximos de corriente. En ese caso, esto fue posible

gracias a que la presencia de los iones Cl^- (los cuales se sabe que se adsorben fuertemente al electrodo de carbón vítreo) evitando la adsorción específica del complejo diamina plata(I)

Aunque esta discrepancia no afecta las principales conclusiones obtenidas hasta el momento, sería más adecuado investigar los efectos debidos a la concentración de la especie electroactiva, en un sistema donde no fuese necesario recurrir a un parámetro como el coeficiente de difusión "aparente", cuyo significado físico no es del todo claro, para describir cuantitativamente al proceso de nucleación. Aparentemente la existencia de este coeficiente de difusión propuesto, está relacionada con la competencia entre los procesos adsorción-difusión de la especie electroactiva. Por lo tanto, sería adecuado encontrar un(os) procedimiento(s) que hicieran que el proceso de adsorción de la especie electroactiva fuese menos importante, o en caso extremo, que sea el más importante, de tal manera que un sólo proceso domine durante la nucleación. En vista de lo anterior, a continuación se mostrarán algunos procedimientos que resultaron ser adecuados para promover esta situación.

IV.2 Procedimientos para modificar la adsorción específica del ión $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo.

IV. 2.1 Cambio de electrolito soporte

Como se mencionó anteriormente, el cambiar KNO_3 por NaCl en el baño electrolítico para el depósito de plata, evita la adsorción específica de ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ sobre el electrodo de carbón vítreo, ocasionando con esto que cualquier técnica

usada para determinar el coeficiente de difusión, conduzca a valores típicos del coeficiente de difusión, para este tipo de iones en el medio aquí considerado. Entonces a continuación se mostrarán los efectos ocasionados por la presencia del ion cloruro sobre la respuesta voltamperométrica. Antes de esto, cabe aclarar que en las condiciones de ambos sistemas (sin y con cloruros) la especie electroactiva del ion Ag(I) fue la misma; $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

En la Figura IV. 9 se muestran dos voltamperogramas típicos obtenidos en los baños electrolíticos de plata discutidos anteriormente con NaCl como electrolito soporte (capítulo III) o con KNO_3 parte inicial de este capítulo. Se observa que el potencial necesario para iniciar la reducción del complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ sobre el electrodo de carbón vítreo en el medio que contiene cloruros, es menos catódico que el correspondiente en la disolución que contiene nitratos; así mismo, el pico catódico de depósito está más claramente resuelto cuando hay cloruros en el medio.

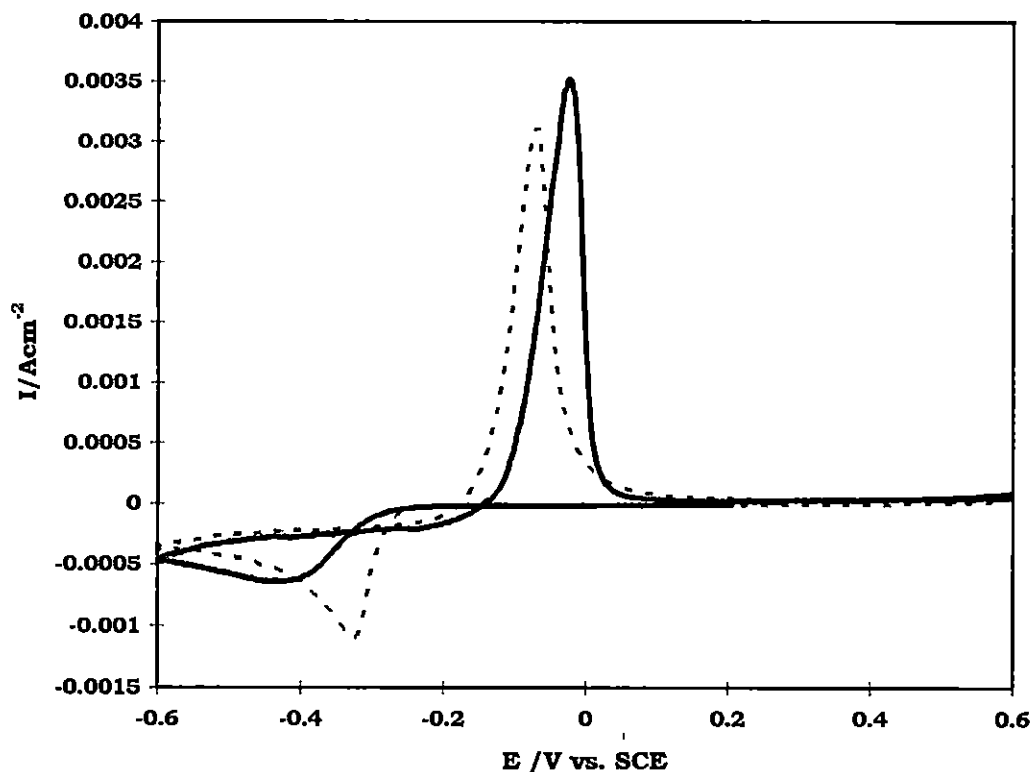


Figura IV.9 Voltamperometría de barrido triangular para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones 2.2mM de nitrato de plata a las que se les impuso un pH=11 y un $pNH_3=-0.2$. Línea continua, con 1M de nitrato de potasio. Línea cortada en 1M de cloruro de sodio. Ambas a 100mV/s. La especie electroactiva en ambos medios es el complejo $Ag(NH_3)_2^+$.

IV. 2.2 Activación electroquímica de la superficie del electrodo

Debido a que el proceso de adsorción es un fenómeno relacionado con las propiedades de la superficie, se intentó tratar al electrodo de carbón vítreo con métodos de activación superficial, comunes en el estudio de procesos electroquímicos [29,30]. El tratamiento de la superficie se realizó previamente a su utilización como substrato para el electrodeposición de plata en el medio

amoniacal. El tratamiento de la superficie del electrodo de trabajo consistió, además de lo señalado en la parte experimental de este capítulo, en sumergir al electrodo de carbón vítreo en una disolución $10^{-2}M$ de $K_4[Fe(CN)_6]$ y $1M$ de KCl y variar su potencial en forma cíclica (hasta completar 15 ciclos) en el intervalo de -700 a 700 mV vs. SCE. Esta operación se llevó a cabo, de tal manera que se promoviera el proceso indicado por la reacción (4.2)², en sus dos sentidos sobre la superficie del carbón vítreo. La forma del voltamperograma obtenido así como los parámetros electroquímicos que lo describen (p.e. la separación entre el potencial de pico anódico y catódico) son bien conocidas.



En la Figura IV.10 se muestran dos voltamperogramas típicos para el electrodo de carbón vítreo, obtenidos en la disolución acuosa $10mM$ de $AgNO_3$ en $1.6M$ de NH_4OH y $1M$ de KNO_3 (donde la especie predominante del ion $Ag(I)$ es el complejo $Ag(NH_3)_2^+$), con diferente pre-tratamiento de la superficie de carbón vítreo.

² Es importante aclarar que algunos investigadores [H. Sugimura, N. Shimo, N. Kitamura, H. Masuhara and K. Itaya, *J. Electroanalchem.*, 346(1993)147, C. Kuhnhardt, *J. Electroanalchem.*, 369(1994)71]. han observado que durante el transcurso de la reacción planteada por (4.2), en dirección "f", es posible formar los compuesto insolubles $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (azul de Prusia) o $K_4Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (blanco de Prusia), sin embargo en ambos casos, existía en la disolución el ion Fe^{3+} . Es posible que la presencia de estos compuestos, modifiquen la superficie del electrodo de carbón vítreo durante estos experimentos, sin embargo esta posibilidad será verificada en trabajos posteriores (p.e. mediante espectroscopia uv-vis de la superficie).

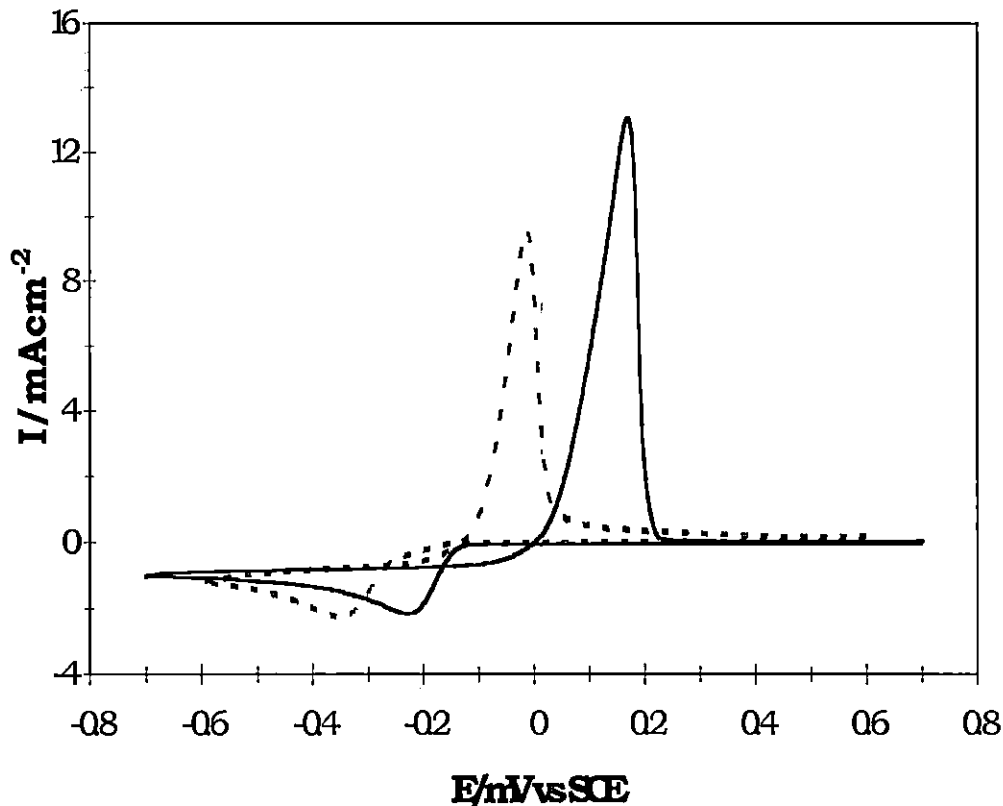


Figura IV.10. Voltamperogramas típicos para el electrodo de carbón vítreo, obtenidos en una disolución acuosa 10mM de AgNO_3 en 1.6M de NH_4OH y 1M de KNO_3 con diferente pre-tratamiento de la superficie de carbón vítreo. Con activación superficial (línea continua) y sin activación superficial (línea cortada). La velocidad de barrido fue en los dos casos de 100mV sin embargo el potencial catódico de inversión del potencial fue distinto; -600mV en el caso sin tratamiento superficial y -700mV en el otro.

A partir de la Figura IV.10 es claro que el efecto producido al activar la superficie de carbón vítreo electroquímicamente es análogo al ocasionado a la presencia de cloruros en el medio electrolítico, sin embargo tiene la ventaja de que se podría estudiar el proceso de la nucleación de plata en este medio, libre de la presencia del ion cloruro. La ventaja de estudiar este proceso en ausencia del ion cloruro es que se podría abarcar una zona más amplia de concentraciones del ion

Ag(I), sin que se formen especies insolubles (comparar los diagramas de las Figuras III.1 y IV.1).

IV.3. Estudio de la influencia de la concentración de la especie electrodepositante en el intervalo 10^{-4} M a 10^{-1} M, sobre los mecanismos de electrocristalización de plata sobre un electrodo de carbón vítreo pre-activado electroquímicamente

Se estudiará la influencia de la concentración de la especie electroactiva sobre los mecanismos de electrocristalización de la plata a partir de disoluciones acuosas de AgNO_3 en 1.6M de NH_4OH y 1M de KNO_3 con diferente concentración de Ag(I)^+ ; 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} y 10^{-1} M, sobre un electrodo de carbón vítreo activado electroquímicamente, como se describió anteriormente. La presentación de los resultados de este estudio, comenzará con la concentración 10^{-2} M (10mM) del ion Ag(I)^+ , ya que coincide con una de las concentraciones analizadas en la primera parte de este capítulo (sin activación superficial del electrodo), para demostrar que el tratamiento superficial dado al electrodo de carbón vítreo, efectivamente evita el problema debido a la adsorción específica del ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Es importante notar (ver Figura IV.1) que en todo el intervalo de concentraciones mencionado, la especie química del ion Ag(I) es el complejo diamina plata (I).

IV.3.1 Disolución 10^{-2} M de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

La Figura IV.11 muestra un conjunto de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos en la disolución 10^{-2} M de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. La forma de estos transitorios corresponde totalmente a la predicha para la nucleación múltiple 3D limitada por la difusión.

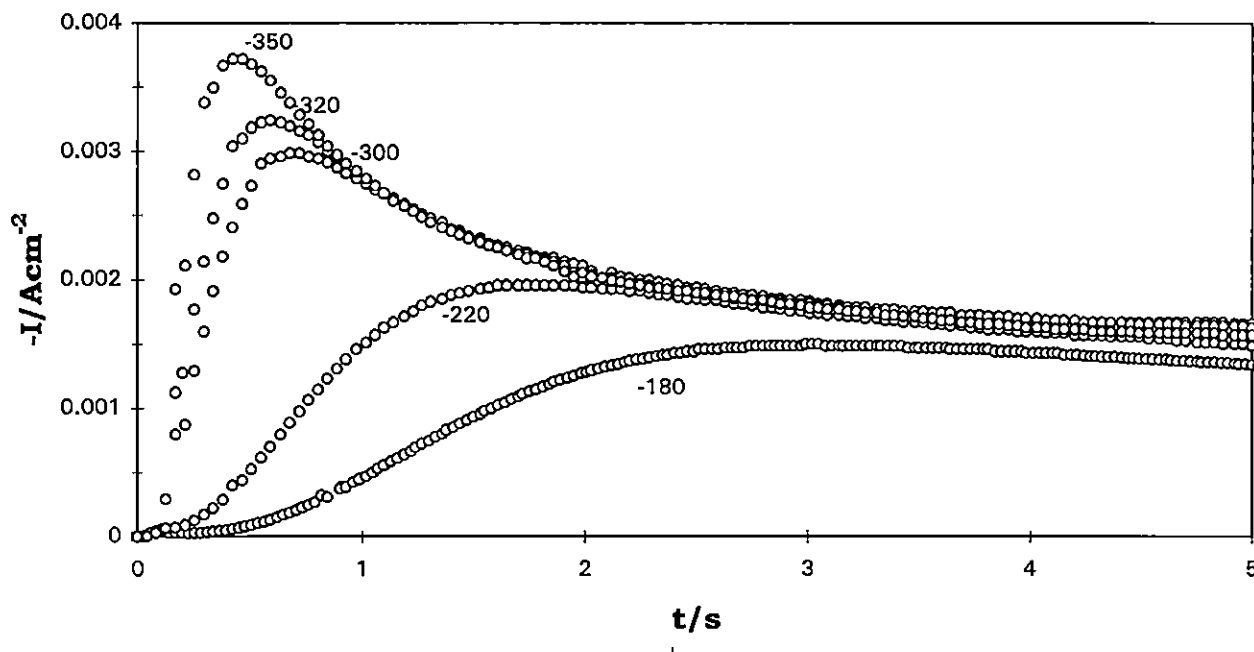


Figura IV.11. Transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo (activado electroquímicamente) a partir de una disolución acuosa de 10^{-2} M de AgNO_3 en 1.6M de NH_4OH y 1M de KNO_3 . El potencial impuesto al electrodo en cada transitorio, está indicado (en mV) en la figura.

En la Figura IV.12 se muestra la comparación de los transitorios de corriente mostrados en la Figura IV.11 (normalizados a través de las coordenadas de los máximos correspondientes), con las curvas teóricas correspondientes a

nucleación instantánea (ecuación 1.106) y progresiva (1.107) predichas por el modelo de nucleación 3D limitada por la difusión. A partir de esta figura se puede concluir que la nucleación experimental se aproxima bastante bien, en este caso, a la respuesta predicha para nucleación progresiva, excepto quizá, a bajos sobrepotenciales, mostrando con esto un comportamiento similar al obtenido con el electrodo de carbón vítreo sin activar.

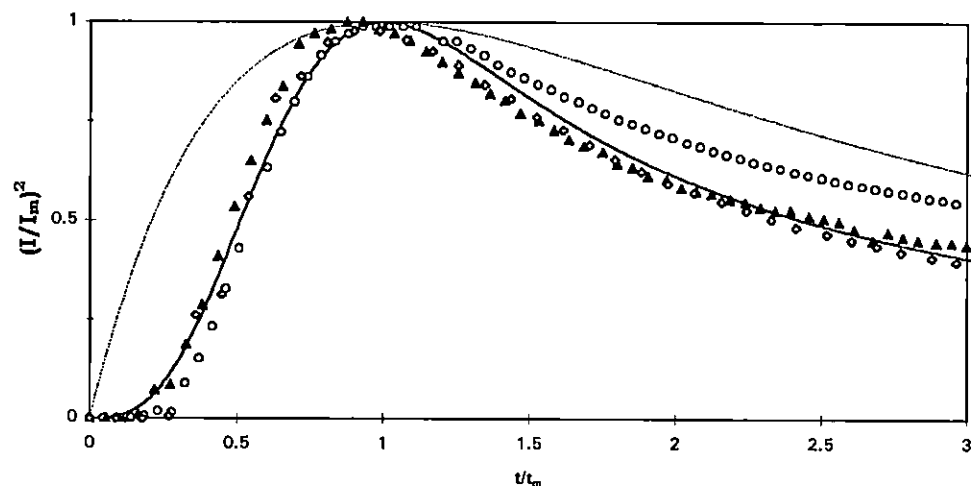


Figura IV.12 Comparación de las curvas teóricas adimensionales $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m para nucleación instantánea (curva superior, ecuación 1.106) y progresiva (curva inferior, 1.107) con algunos de los transitorios teóricos experimentales obtenidos en las condiciones señaladas en la Figura IV.11, a los potenciales (○) -180, (▲) -300 y (▼)-350mV.

En la Tabla IV.2 se reportan los parámetros cinéticos estimados mediante el análisis de los transitorios experimentales mostrados en la Figura IV.11, tanto clasificando la nucleación (como progresiva) como sin necesidad de clasificarla (aproximación de Scharifker y Mostany). El primer resultado interesante es el valor del coeficiente de difusión obtenido a través de las coordenadas de los máximos de corriente, el cual es independiente del potencial y tiene un valor

promedio de $2.8 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Este resultado sugiere que el tratamiento superficial (activación electroquímica) dado a la superficie del electrodo de carbón vítreo, en este caso, conduce a valores apropiados del coeficiente de difusión del ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Tabla IV.2 Parámetros cinéticos del proceso de nucleación de plata sobre un electrodo de carbón vítreo pre-activado electroquímicamente en una disolución 10^{-2} M de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, en función del potencial aplicado.

-E /mV	t_m /s	$10^3 I_m$ /Acm ⁻²	A^a /s ⁻¹	$10^{-5} N_0^a$ /cm ⁻²	$10^{-5} N_s^a$ /cm ⁻²	$10^{-5} AN_0^a$ /s-1cm ⁻²	$10^{-5} AN_0^b$ /s-1cm ⁻²	$10^5 D^c$ /cm ⁻² s ⁻¹	$10^6 I_m^2 t_m$ /A ² cm ⁻⁴ s	N_0/N_s
180	3.05	1.48	0.36	3.66	2.08	1.21	1.17	2.78	6.72	0.57
200	1.96	1.86	0.47	6.57	3.28	3.10	2.92	2.82	6.83	0.49
220	1.82	1.93	0.50	7.68	3.31	3.84	3.39	2.82	6.83	0.48
300	0.77	2.98	1.09	17.70	7.96	19.30	19.10	2.83	6.85	0.45
320	0.65	3.24	1.48	18.70	9.54	27.68	26.46	2.83	6.81	0.51
350	0.47	3.76	2.95	19.50	13.8	57.52	48.17	2.75	6.65	0.7

(a) valores estimados mediante la resolución del sistema de ecuaciones (1.110a y b), usando las coordenadas de los máximos respectivos

(b) Valor estimado mediante la ecuación (1.103)

(c) Calculado mediante la ecuación (1.105)

Otro indicativo importante de la aplicabilidad de este modelo resulta del valor encontrado para el producto $I_m^2 t_m$, el cual (ver Tabla IV.2) es independiente del potencial aplicado y corresponde al valor teórico $6.04 \times 10^{-6} \text{ A}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}$, estimado para una nucleación tipo progresiva, a partir de la ecuación (1.105). Además de estos parámetros, en la Tabla IV.2 se muestran los valores de A y N_0 estimados al resolver el sistema de ecuaciones (1.110 a y b) a través de los máximos de los transitorios. Cabe aclarar que en este caso si fue posible obtener soluciones para el sistema con el valor de $2.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el coeficiente de difusión del complejo de plata. Note que los valores del producto AN_0 en este caso, son muy similares independientemente del método usado para estimarlo. Por último, en esta misma tabla, se muestra la relación N_0/N_s encontrada para los diferentes potenciales. El valor de esta relación es aproximadamente de 0.5, independientemente del potencial aplicado, e indica la importancia de las llamadas zonas de exclusión de nucleación; ya que del total de sitios activos disponible para albergar un núcleo a cada potencial, solamente la mitad lo logran.

En la Figura IV.13 se muestra la relación $\ln A$ vs E obtenida, en este caso (puntos negros), y aquella obtenida durante la nucleación de plata sobre el electrodo de carbón vítreo, sin activación superficial previa (correspondiente a la concentración 10^{-2} M de Ag(I)). De esta comparación se puede observar que la pendiente en ambos casos es la misma (los datos son colineales) y por lo tanto corresponde al mismo valor del núcleo crítico, antes indicado y discutido.

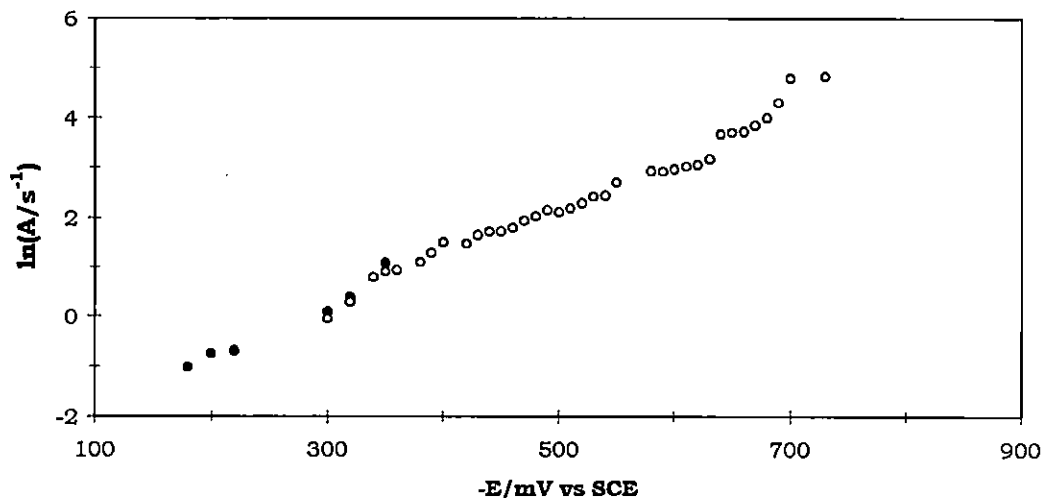


Figura IV.13 Variación de la velocidad de nucleación (A) con el potencial durante la nucleación de plata sobre un electrodo de carbón vítreo con activación superficial (electroquímica) previa (●) y sin activación electroquímica previa (○), a partir del medio amoniacal estudiado para una concentración $10^{-2}M$ de $Ag(NH_3)_2^+$.

En la Figura IV. 14 se muestra un ejemplo de la calidad de los resultados obtenidos, al comparar el transitorio potenciostático de corriente experimental, correspondiente al obtenido a $-300mV$ y mostrado en la Figura IV.11 con uno teórico generado mediante la ecuación (1.109), propuesta por la aproximación de Scharifker y Mostany y los datos cinéticos correspondientes indicados en la Tabla IV.2

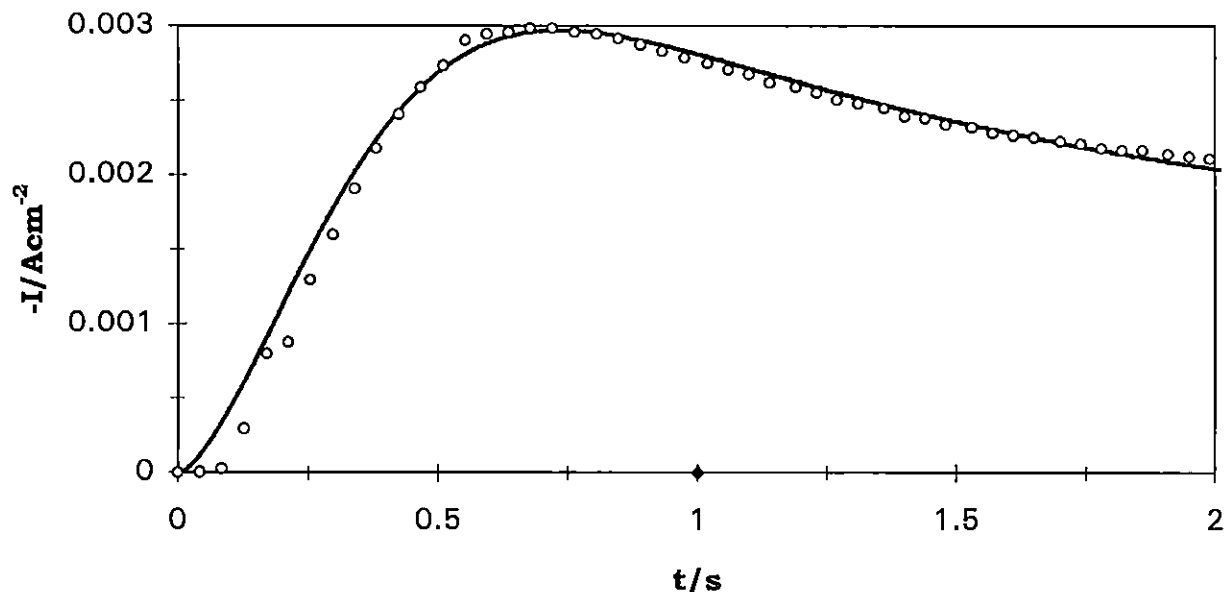


Figura IV.14. Comparación entre un transitorio potencioestático de corriente experimental ($\circ\circ\circ$) obtenido a -300mV (ver Figura IV.11) y uno teórico (—) generado mediante la ecuación (1.109) con las constantes físicas de la plata y los parámetros cinéticos: $A = 1.09\text{s}^{-1}$, $N_0 = 1.77 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ y $D = 2.8 \times 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ (ver Tabla IV.2).

De los resultados mostrados anteriormente se puede concluir que el pretratamiento superficial (activación electroquímica) del electrodo de carbón vítreo, evita (aparentemente) la adsorción específica del complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. De esta manera también se evita la obtención de valores altos para el coeficiente de difusión de la especie electroactiva (D), mediante el análisis de los máximos de los transitorios de corriente o bien a través de la ecuación de Cottrell (parte final de los transitorios). Si bien, se demostró que el agregar cloruros al sistema estudiado ocasiona este mismo efecto, la presencia de los iones Cl^- obstruye el análisis del proceso de nucleación de plata en un amplio intervalo de concentraciones (debido a la formación de $\text{AgCl}(\text{s})$ a altas concentraciones de plata en la disolución). En

general, el estudio de la nucleación de la plata sobre el electrodo con tratamiento de activación superficial previo reveló las mismas características que en el caso de usar el mismo electrodo sin activación superficial. Sin embargo, al permitir obtener un valor para el coeficiente de difusión del ion Ag(I) , más cercano a la realidad, entonces los parámetros cinéticos obtenidos en este caso son más confiables que los obtenidos durante la nucleación de plata sobre el electrodo sin activación superficial. Cabe indicar que este no es siempre el caso y que se requiere de un estudio más a fondo para determinar la importancia del tratamiento de la superficie previo, a por ejemplo, experimentos de nucleación. Estos estudios se están llevando a cabo en el laboratorio de electroquímica de la UAM-I.

IV.3.2 Disolución 10^{-4}M de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Para definir la zona de potenciales a aplicar durante el estudio cronoamperométrico en la concentración 10^{-4}M de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, primero se realizó un experimento mediante la técnica de voltamperometría cíclica. En la Figura IV.15 se muestra el voltamperograma obtenido. Se puede observar que en este caso no es muy claro el potencial al cual comienza el depósito de plata y que no se observa el sobrecruce entre las ramas catódicas, comúnmente observado en procesos de nucleación. Sin embargo, se nota la presencia de un pseudo-pico catódico (I) y de un pico anódico claramente resuelto (II). Note que al mismo

potencial donde aparece el pico de oxidación (II) durante el barrido inverso, la corriente es distinta de cero en el barrido directo.

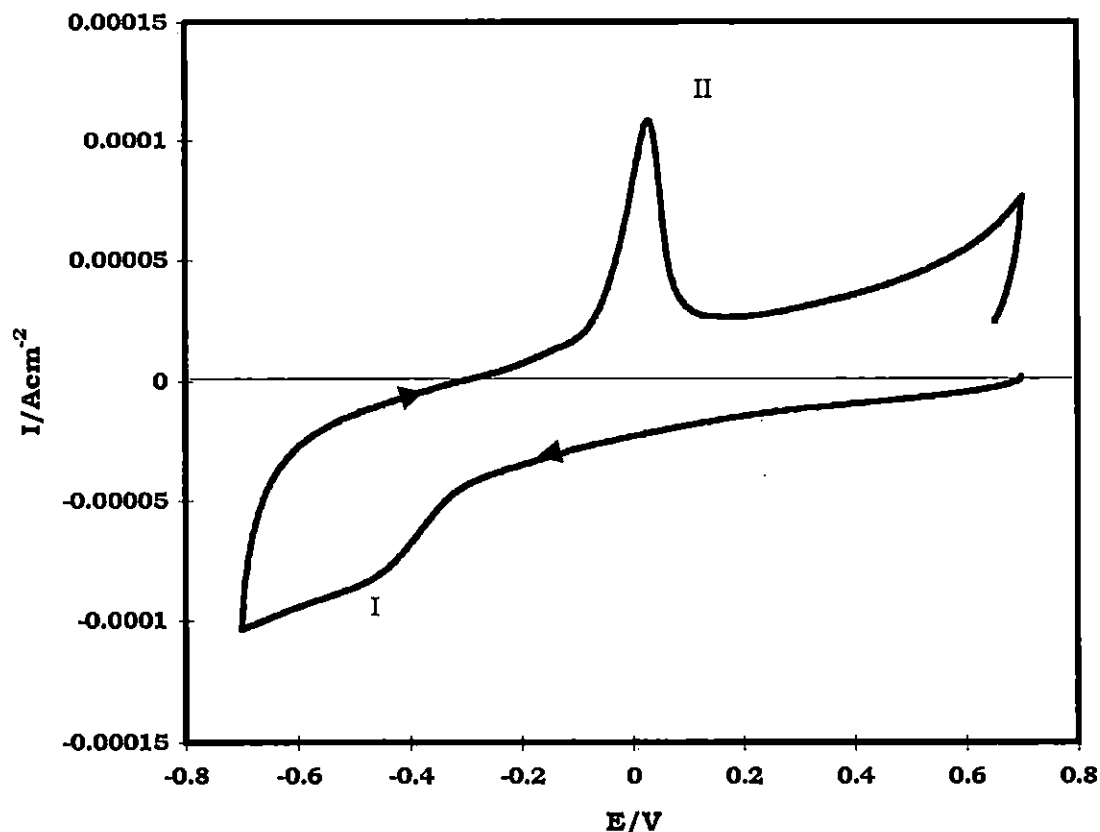


Figura IV.15. Voltamperometría cíclica del electrodo de carbón vítreo en una disolución 10^{-4}M de AgNO_3 en 1.6M de NH_4OH + 1M de KNO_3 , ($\text{pH}=11$). La velocidad de barrido fue de 100mV . Las flechas indican la dirección del barrido de potencial y se han marcado los picos de reducción y de oxidación como I y II respectivamente.

La Figura IV.16 muestra algunos de los transitorios potencioestáticos de corriente experimentales obtenidos durante la nucleación de plata a la concentración de 10^{-4}M en el sistema bajo estudio. Note que la forma de estos transitorios es distinta a los obtenidos en el sistema con concentración 10^{-2}M . Sin

embargo, la forma de estos transitorios recuerda la de los predichos teóricamente por Bewick y colaboradores, para un proceso de nucleación 2D limitado por la incorporación de ad-átomos a los centro de crecimiento (ver capítulo I, sección I.3.1). Como se mostró previamente, este modelo también considera los tipos de nucleación instantánea y progresiva. Al igual que el modelo para nucleación 3D limitado por difusión, este modelo ofrece una forma gráfica para determinar el tipo de nucleación experimental, al comparar las gráficas I/I_m vs t/t_m de los transitorios de corriente experimentales con las gráficas teóricas generadas con las ecuaciones (1.60) y (1.61) para nucleación instantánea y progresiva, respectivamente.

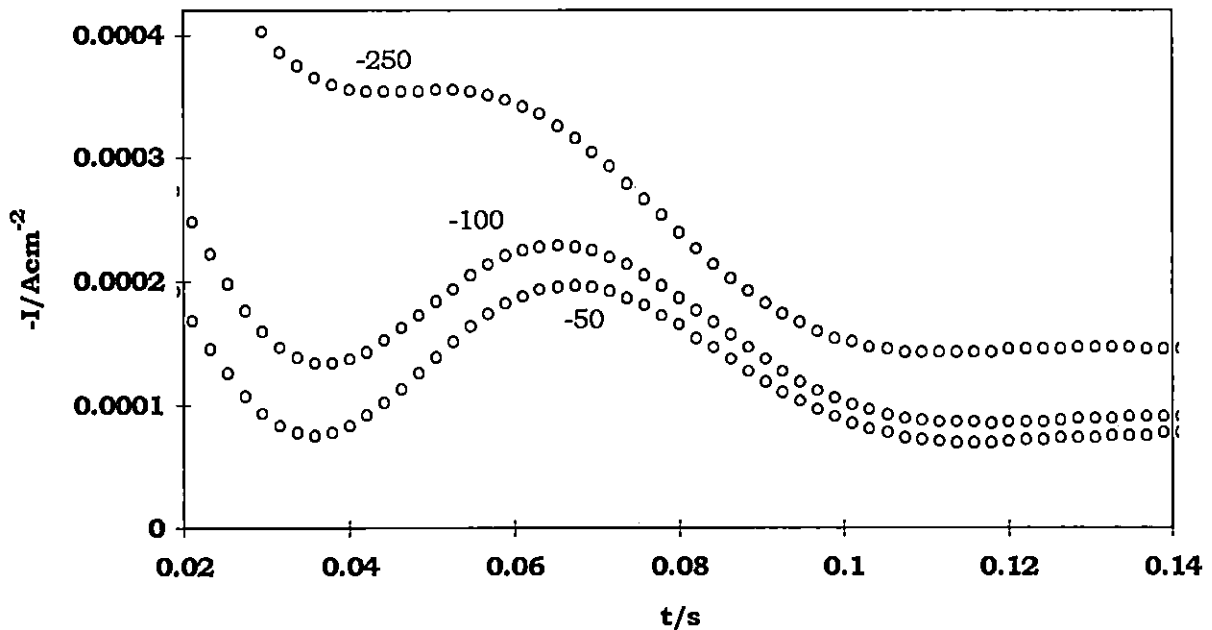


Figura IV.16. Transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo (activado electroquímicamente) a partir de una disoluciones acuosas de 10^{-4} M de AgNO_3 en 1.6M de NH_4OH y 1M de KNO_3 . Los potenciales impuestos al electrodo, están indicados (en mV) en la figura.

En la Figura IV.17 se muestra la comparación de los transitorios experimentales de la Figura IV.16, normalizados a través de las coordenadas de sus máximos correspondientes y las respuestas predichas teóricamente para nucleación instantánea (ecuación 1.60) y progresiva(1.61) de centros bi-dimensionales limitados en su crecimiento por la incorporación de ad-átomos. Note que únicamente se ha considerado la parte de los transitorios correspondientes a la región inmediatamente anterior y posterior al máximo de corriente.

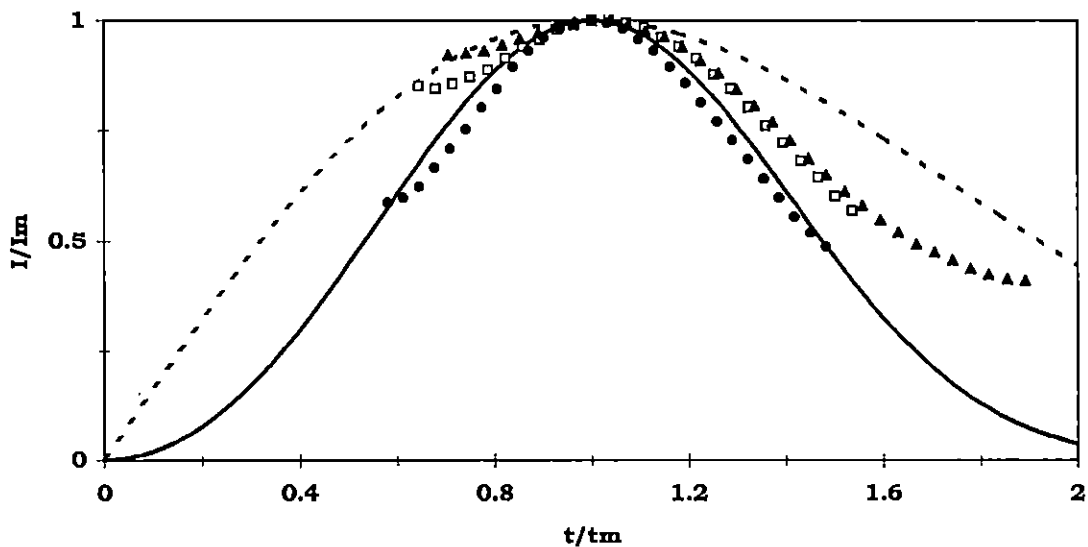


Figura IV.17 Comparación de las curvas teóricas adimensionales I/I_m vs. t/t_m para nucleación instantánea (curva superior, ecuación 1.60) y progresiva (curva inferior, 1.61) con los transitorios teóricos experimentales obtenidos en las condiciones señaladas en la Figura IV.16, a los potenciales (●) -50, (□) -150 y (▲)-250mV.

De la anterior comparación, se puede decir que la parte considerada de los transitorios experimentales sigue de cerca la respuesta predicha para nucleación

progresiva, especialmente a bajos potenciales impuestos. Así mismo, dentro del modelo planteado por Bewick y colaboradores, se espera que tanto la corriente del máximo como el tiempo de éste, varíen en forma lineal con el potencial aplicado y más aún, que las pendientes de dichas variaciones sean iguales pero de signo contrario (compare la ecuación 1.54 con la 1.55). En la Figura IV. 18 se muestra la variación, tanto de I_m como de t_m con el potencial, para los transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos en la disolución de plata $10^{-4}M$. Se observa que efectivamente dependen en forma directamente proporcional con el potencial aplicado sin embargo aunque sus pendientes son de signo contrario, su magnitud es ciertamente distintas (0.00127 vs. 0.00048), lo que indica que el modelo no se cumple en su totalidad, posiblemente debido a la posible presencia de otros fenómenos no considerados en esta aproximación, pero cuya existencia la sugiere la forma de los transitorios experimentales. En el capítulo V se discutirá más al respecto.

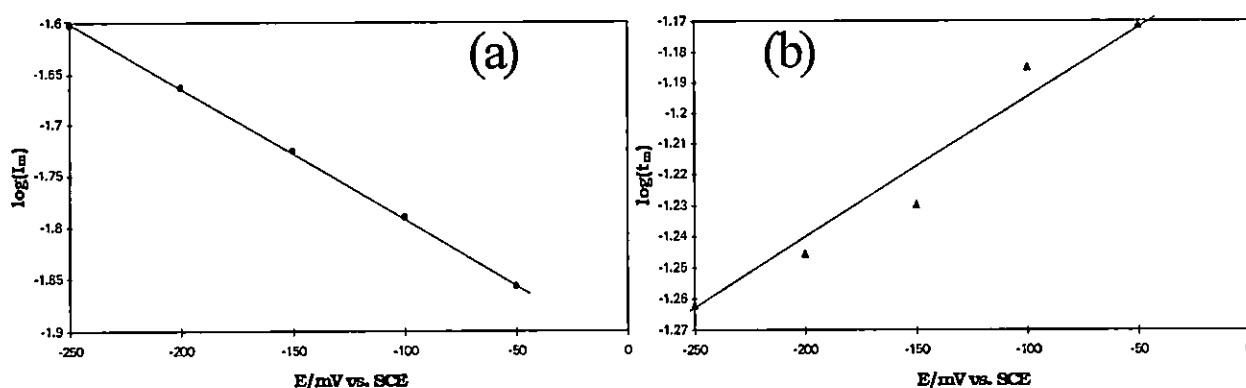


Figura IV.18. Variación con el potencial aplicado (E) de (a) $\log(I_m)$ y (b) $\log(t_m)$ de los transitorios de corriente obtenidos durante el depósito de plata en el sistema estudiado a la concentración $10^{-4}M$.

A pesar de la falta de concordancia total entre el modelo de Bewick y colaboradores y la evidencia experimental, se estimaron los parámetros cinéticos que son posibles de calcular a partir de los máximos de corriente, suponiendo nucleación progresiva. En la tabla IV.3 se reportan los resultados obtenidos. Se puede observar que los valores del producto $AN_0K_g^2$ obtenidos, sea mediante el tiempo del máximo (ecuación (1.51), o bien mediante la corriente del máximo (1.53) corresponden bastante bien; así mismo, note que el producto $I_m t_m$ es prácticamente independiente del potencial aplicado como se espera en esta teoría (ver ecuación 1.59). Estos resultados indican que quizá la aplicación de este modelo no es del todo errónea aunque si incompleta.

Tabla IV.3 Parámetros cinéticos del proceso de nucleación de plata sobre un electrodo de carbón vítreo pre-activado electroquímicamente en una disolución 10^{-4} M de $Ag(NH_3)_2^+$, en función del potencial aplicado, de acuerdo con la teoría de Bewick y colaboradores.

-E	$10^2 t_m$	$10^4 I_m$	$10^5 I_m t_m$	$AN_0 K_g^2$	$AN_0 K_g^2$
/mV	/s	/Acm ⁻²	/Acm ⁻² s	/mol ² cm ⁻⁶ s ⁻³ (a)	/mol ² cm ⁻⁶ s ⁻³ (b)
50	6.74	1.96	1.33	19.73	19.34
100	6.53	2.30	1.50	21.70	21.26
150	5.89	2.66	1.57	29.55	28.98
200	5.68	3.07	1.74	32.97	32.31
250	5.47	3.54	1.93	36.90	36.18

(a) valores estimados a partir del tiempo del máximo, ecuación (1.51)

(b) calculados a partir de la corriente del máximo, ecuación (1.53)

En la Figura IV.19, se muestra el resultado del ajuste de la ecuación (1.40), propuesta para describir al transitorio potencioestático de corriente debido a una nucleación múltiple progresiva de centros de crecimiento 2D limitados por la incorporación de ad-átomos, a la parte correspondiente al máximo (0.04 a 0.1s) de corriente del transitorio experimental (obtenido al aplicar un potencial de -100mV). Se puede observar que el ajuste del máximo (así como un poco antes y un poco después) es bastante buena y más aún, el valor del producto $AN_0K_g^2$ obtenido mediante el ajuste resultó ser de $21.69 \text{ mol}^2\text{cm}^{-6}\text{s}^{-3}$ (ver parámetros individuales en el pie de la Figura IV.19) lo cual concuerda con el valor indicado en la Tabla IV.3 para el potencial respectivo.

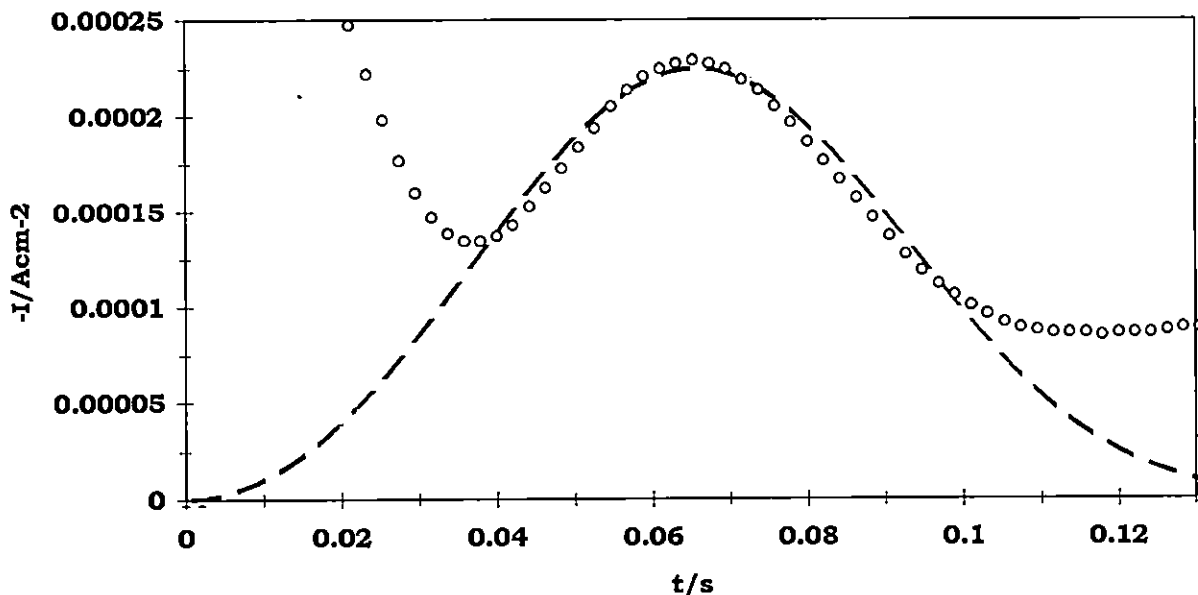


Figura IV.19. Comparación entre un transitorio potencioestático de corriente experimental (○○) obtenido a -100mV (ver Figura IV.16), y uno teórico generado mediante el ajuste de la ecuación (1.40) con un método no-lineal, a la región del transitorio entre los 0.04 y 0.1s. Los parámetros resultantes del ajuste son: $A = 2.8\text{s}^{-1}$, $N_0 = 6.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, $K_g = 1.08 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ y $h = 7.6 \times 10^{-9}\text{cm}$.

De lo anterior se puede concluir, que aunque el modelo propuesto para la nucleación de centros 2D limitados por la incorporación de ad-átomos, puede representar bastante bien la parte de los transitorios correspondiente a la zona de los máximos; este modelo no es capaz de describir la parte inicial (corriente que cae) así como final de los transitorios experimentales obtenidos en la disolución de concentración 10^{-4}M . El porqué de esta situación, así como la propuesta de un nuevo modelo capaz de describir al transitorio completo será presentado en el capítulo V

IV.3.3 Disolución 10^{-1}M de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

En la Figura IV.20 se muestra el voltamperograma obtenido en la disolución con concentración 10^{-1}M de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Este voltamperograma posee las características antes mencionadas que indican la presencia de un proceso de nucleación (p.e. sobrecruce de las ramas catódica). El pico I corresponde al proceso de reducción del complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ sobre la superficie del carbón vítreo. Los potenciales seleccionados para estudiar el proceso de reducción de $\text{Ag}(\text{I})^+$ en este medio se encuentran en el intervalo de -70 a -250 mV, para abarcar tanto el principio como el final de la formación del pico I.

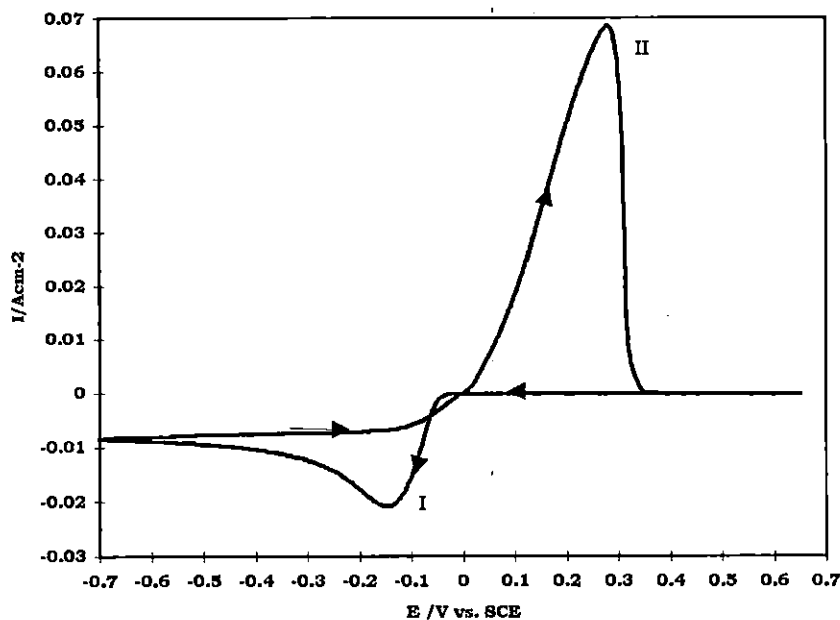


Figura IV.20. Voltamperometría cíclica del electrodo de carbón vítreo en una disolución $10^{-1}M$ de $AgNO_3$ en $1.6M$ de NH_4OH + $1M$ de KNO_3 , ($pH=11$). La velocidad de barrido fue de $100mV$. Las flechas indican la dirección del barrido de potencial y se han marcado los picos de reducción y de oxidación como I y II respectivamente

En la Figura IV.21 se muestran los transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el proceso de electrodeposición de plata en la disolución $10^{-1}M$, en el sistema aquí considerado y en todo el intervalo de potencial antes mencionado. Es importante notar que la forma de estos transitorios depende marcadamente del potencial aplicado. Por un lado, para potenciales menos catódicos que $-170mV$, los transitorios obtenidos están formados por una corriente que crece hasta llegar a un valor máximo (meseta) que no cambia con el tiempo (estado estacionario), mientras que los transitorios obtenidos al potencial de $-170mV$ o más catódicos, presentaron la forma predicha para nucleación 3D

limitada por la difusión (p.ej. formación de un máximo de corriente seguido de una corriente que cae).

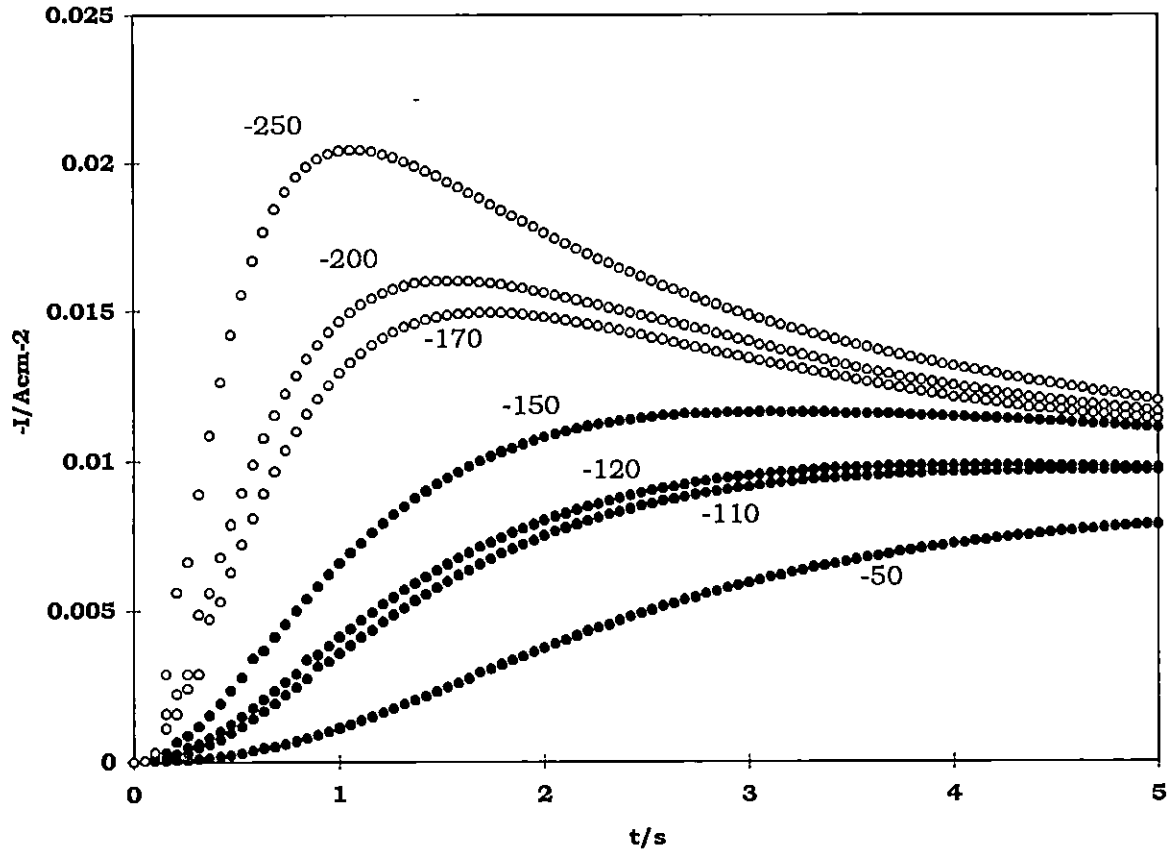


Figura IV.21. Transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo (activado electroquímicamente) a partir de una disolución acuosa 10^{-1} M de $AgNO_3$ en 1.6M de NH_4OH y 1M de KNO_3 . Los transitorios fueron obtenidos a los potenciales indicados (en mV) en la figura.

IV.3.3.1 Análisis de los transitorios obtenidos a potenciales menos catódicos que -170mV.

La forma descrita para los transitorios potencioestáticos obtenidos en el intervalo -70 a -150mV, corresponde bastante bien a la predicha teóricamente por Armstrong y colaboradores (ver capítulo I, sección I.3.2.2) para un proceso de nucleación 3D limitada por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento. De acuerdo a este modelo, los tipos de nucleación instantánea o progresiva se pueden distinguir al graficar la parte creciente de los transitorios experimentales (antes de la coalecencia de los núcleos en crecimiento) en función de t^2 ó de t^3 . Si la corriente es lineal con t^2 entonces la nucleación es instantánea (ecuación 1.72); mientras que si lo es con t^3 , entonces el proceso es progresivo (1.77). En la Figura IV.22 se muestra un ejemplo de dicho procedimiento, con el transitorio obtenido a -150mV. Se observa que en este caso la corriente (de la parte creciente) es lineal con t^2 y no lo es con t^3 , demostrando con esto que la nucleación es instantánea en este caso. Respuestas similares fueron obtenidas para los transitorios obtenidos a potenciales menos catódicos que -150mV. Como se indicó en el capítulo I, independientemente del tipo de nucleación (instantánea o progresiva), en este modelo se espera que la corriente de los transitorios a tiempos largo se aproxime asintóticamente al valor zFK_g' , como lo indica la ecuación (4.3).

$$I_{\text{meseta}} = zFK_g' \quad (4.3)$$

Por lo tanto, a partir del valor de la corriente que forma la meseta de los transitorios, es posible estimar el valor de la constante de velocidad de crecimiento vertical de los núcleos formado (K_g') a un cierto potencial.

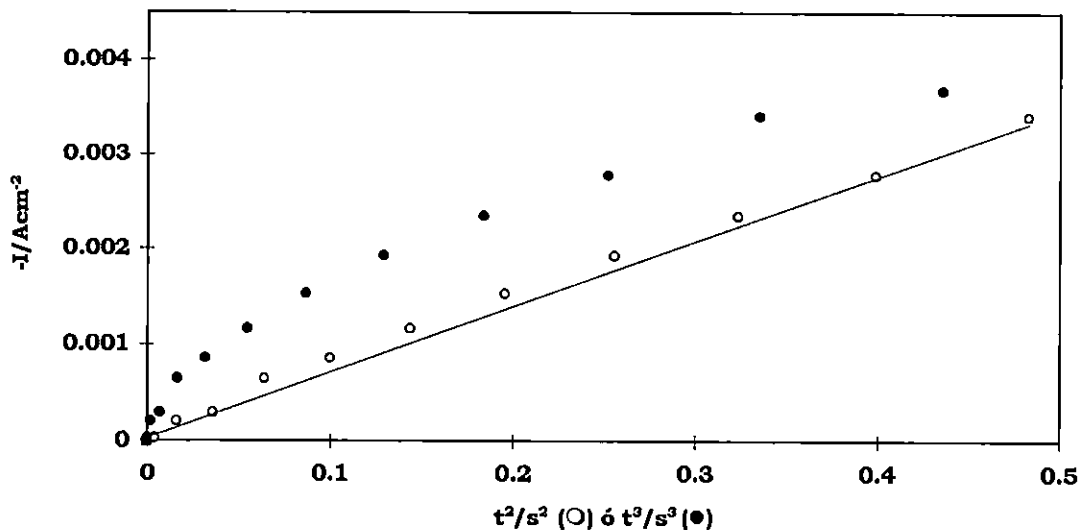


Figura IV.22. Dependencia I vs. t^2 (○) ó I vs. t^3 (●) de la parte creciente (0 a 1.2s) del transitorio de corriente obtenido a -150mV durante el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo (activado electroquímicamente) a partir de una disolución acuosa 10^{-1} M de $AgNO_3$ en 1.6M de NH_4OH y 1M de KNO_3 .

En la Tabla IV.4 se reportan los valor de K_g' estimados mediante la ecuación (4.3), en función del potencial aplicado. Se observa que a medida que el potencial crece, el valor de este parámetro aumenta.

Tabla IV.4 Variación de la constante de velocidad de crecimiento vertical (K_g') del proceso de nucleación de plata sobre un electrodo de carbón vítreo, pre-activado electroquímicamente, en una disolución 10^{-1} M de $Ag(NH_3)_2^+$, en función del potencial aplicado, de acuerdo con la teoría de Armstrong y colaboradores.

-E	$10^3 I_m$	$10^8 K_g'$
/mV	/Acm ⁻²	/molcm ⁻² s ⁻¹ (a)
50	7.0	7.26
110	9.6	9.95
120	9.8	10.20
150	11.0	12.40

(a) valores estimados a partir de la corriente máxima (meseta), ecuación (4.3)

En la Figura IV.23 se muestra una comparación entre el transitorio experimental obtenido a -150mV y el transitorio teórico generado mediante el ajuste no lineal de la ecuación (1.71), propuesta por Armstrong y colaboradores para un proceso de nucleación 3D instantáneo limitado por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento. El ajuste es en verdad bastante bueno. Cabe mencionar que mediante el proceso de ajuste no-lineal, se dejaron variar libremente los parámetros N_0 , K_g y K_g' (un ejemplo de los valores obtenidos se indica en el pie de la Figura IV.23). Note que el valor de K_g' (p.e. para el transitorio obtenido a -150mV) obtenido mediante el ajuste de los datos experimentales a la ecuación (1.71) corresponde bastante bien con el calculado a partir del valor de la corriente en estado estacionario (ver Tabla IV.4).

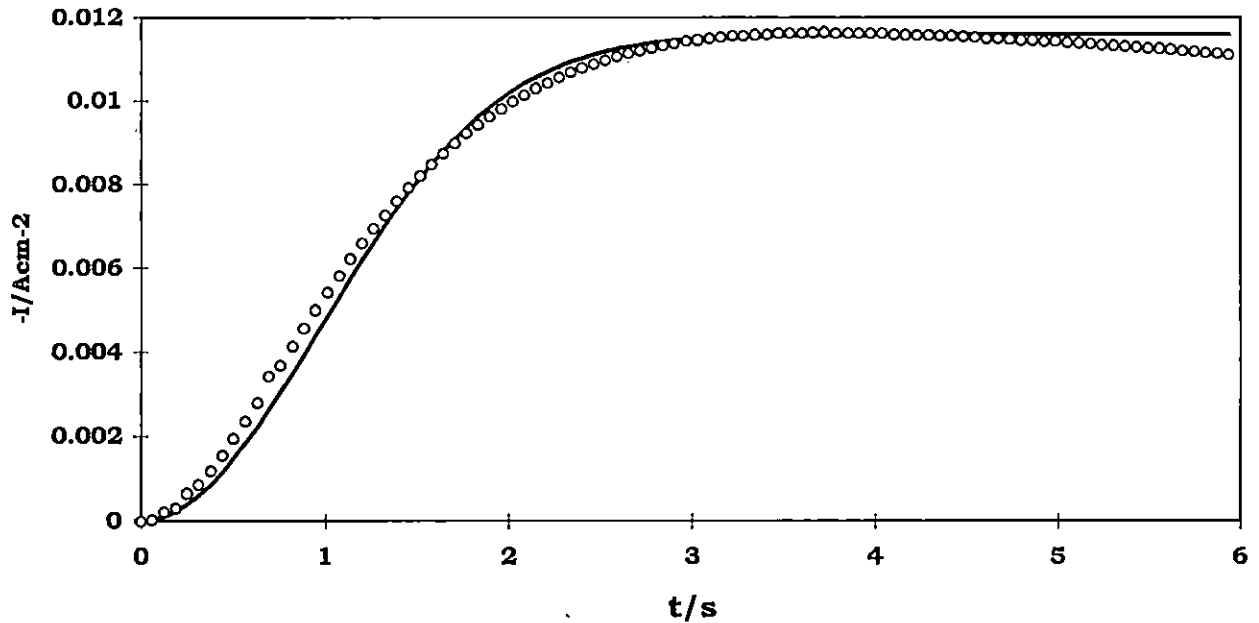


Figura IV.23. Comparación entre un transitorio potencioestático de corriente experimental (○○○) obtenido a -150mV (ver Figura IV.21) y uno teórico generado mediante el ajuste de la ecuación (1.71) con un método no-lineal. Los parámetros resultantes del ajuste son: $N_0 = 1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, $K_g = 4 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $K'_g = 1.2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$

IV.3.3.2 Análisis de los transitorios obtenidos al potencial de -170mV o más catódico

Como se indicó anteriormente, la forma de los transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos a partir del potencial de -170mV (hacia valores más negativos del potencial) sugiere que se puede aplicar el modelo de nucleación 3D limitado por la difusión. En la Figura IV.24 se muestra la comparación del transitorio obtenido a -170mV con la teoría de nucleación 3D limitada por la difusión. A partir de esta comparación queda claro que en este caso (y fue similar para los demás) la nucleación experimental sigue de cerca la respuesta predicha

para una nucleación instantánea. Su comportamiento indica que a pesar de que el paso limitante del proceso global de electrocristalización de plata sobre carbón vítreo, en las condiciones experimentales aquí consideradas, cambió con el potencial (de incorporación de ad-átomos a difusión), el mecanismo de nucleación (instantáneo) así como la dimensionalidad del depósito (3D) resultó independiente del potencial aplicado

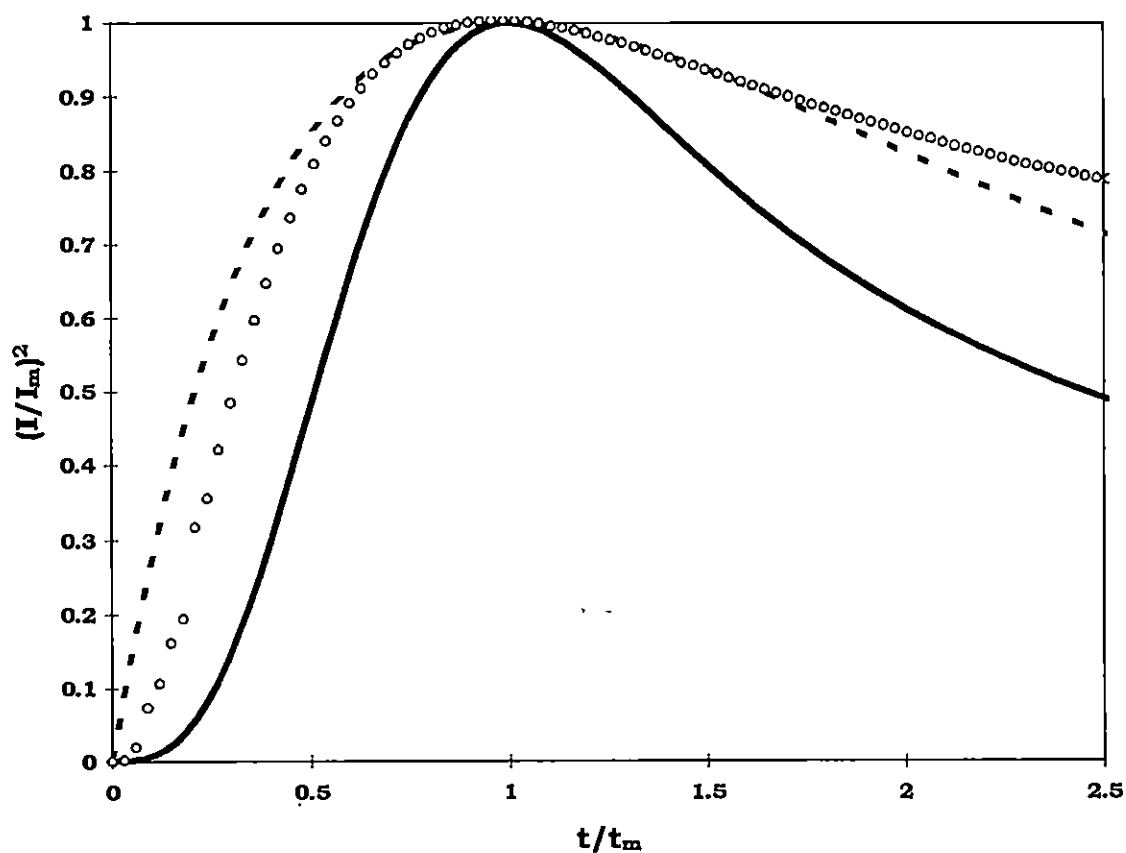


Figura IV.24 Comparación de las curvas teóricas adimensionales $(I/I_m)^2$ vs. t/t_m para nucleación instantánea (curva superior, ecuación 1.106) y progresiva (curva inferior, ecuación 1.107) con la forma normalizada del transitorio experimental (○) obtenidos en las condiciones señaladas en la Figura IV.21, al potencial de -170 mV.

En la Tabla IV.5 se reportan los parámetros cinéticos del proceso de nucleación de plata sobre carbón vítreo a partir de la disolución con concentración $10^{-1}M$ y en el intervalo de potencial de los -170 a los -250mV. Note que el valor de D en este caso resultó similar al obtenido en la disolución $10^{-2}M$ como era de esperarse.

Tabla IV.5 Parámetros cinéticos del proceso de nucleación de plata sobre un electrodo de carbón vítreo pre-activado electroquímicamente en una disolución $10^{-1} M$ de $Ag(NH_3)_2^+$, en función del potencial aplicado.

-E	t_m	$10^3 I_m$	A^a	$10^{-5} N_0^a$	$10^5 D^b$	$10^6 I_m^2 t_m$
/mV	/s	/Acm ⁻²	/s ⁻¹	/cm ⁻²	/cm ⁻² s ⁻¹	/A ² cm ⁻⁴ s
170	2.11	1.06	1.33	1.12	2.3	2.37
200	1.87	1.13	1.49	1.28	2.3	2.38
250	1.07	1.45	3.83	1.76	2.3	2.24

(a) valores estimado mediante la resolución del sistema de ecuaciones (1.110a y b)
 (b) calculado mediante la ecuación (1.105)

Una comparación entre el transitorio experimental generado mediante la ecuación (1.109) y los parámetros cinéticos A y N_0 estimados al resolver el sistema de ecuaciones (1.110 a y b) a través de las coordenadas del máximo de corriente y el transitorio experimental obtenido al aplicar un potencial de -170mV, es mostrada en la Figura IV. 25. De esta figura se concluye que el modelo de

nucleación 3D limitado por la difusión representa en forma bastante adecuada a la evidencia experimental.

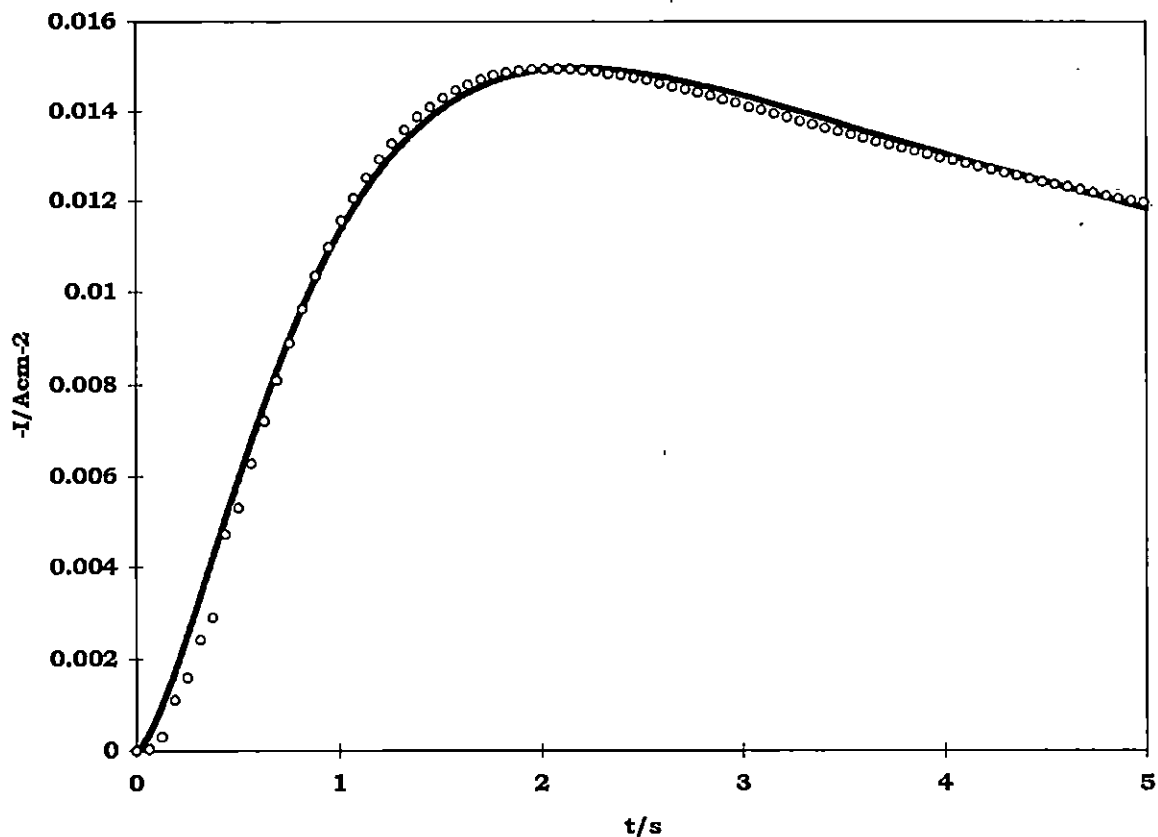


Figura IV.25. Comparación entre un transitorio potencioestático de corriente experimental (○○○) obtenido a -170mV (ver Figura IV.21) y uno teórico generado mediante la ecuación (1.109) con las constantes físicas de la plata y los parámetros cinéticos: $A = 1.33\text{s}^{-1}$, $N_0 = 11.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ y $D = 2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

El análisis de la nucleación de la plata sobre carbón vítreo a partir de la disolución con concentración 10^{-3}M de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, se discutirá en el próximo capítulo ya que en este caso los transitorios experimentales mostraron formas muy complejas que ninguna teoría por separado era capaz de describir, pero se demostrará que involucran las transiciones de nucleación 2D-2D y 2D-3D.

IV.4 Conclusiones

El estudio de la nucleación de la plata sobre vítreo carbón (pre-tratado electroquímicamente) a partir de una disolución acuosa 1.6M de NH_4OH y 1M de KNO_3 en la que se varió la concentración de ion Ag(I) en el intervalo 10^{-4} a 10^{-1}M mostró que dependiendo de la concentración de Ag(I) en disolución, diferentes mecanismos de nucleación se pudieron reconocer y evaluar cuantitativamente. Un resumen de los cambios observados se encuentra en la Tabla IV.6.

Tabla IV.6 Influencia de la concentración de la especie electroactiva durante el proceso de nucleación de plata sobre un substrato de carbón vítreo a partir de una disolución acuosa amoniacal.

$[\text{Ag(I)}]$ /M	Dimensionalidad de los núcleos	Mecanismo de nucleación	Etapas limitantes
10^{-1}	3D	instantánea	Para $-\eta \leq -170\text{mV}$ (LI) Para $-\eta > -170\text{mV}$ (D)
10^{-2}	3D	Progresiva	(D)
10^{-4}	2D	Progresiva	(LI)

(LI) incorporación de átomos a los centros de crecimiento.

(D) La difusión de la especie electroactiva

Capítulo V

***Caracterización detallada de transitorios
potenciostáticos de corriente que involucran
las transiciones de nucleación
2D-2D y 2D-3D***

Capítulo V

Caracterización detallada de transitorios potenciostáticos de corriente que involucran las transiciones de nucleación 2D-2D y 2D-3D

V.1 Resumen

Las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, así como la microscopía de fuerza atómica (AFM) fueron utilizadas para estudiar la cinética de formación y crecimiento de núcleos de plata, sobre un electrodo de carbón vítreo, a partir de una disolución acuosa de $\text{Ag(I)} 10^{-3} \text{ M}$ que contenía $\text{NH}_4\text{OH} 1.6 \text{ M}$ y $\text{KNO}_3 1 \text{ M}$ ($\text{pH}=11$). Se encontró que el proceso de depósito de plata en estas condiciones es complejo y que, dependiendo del potencial aplicado, se lleva a cabo a través de dos mecanismos diferentes. La identificación y caracterización de cada mecanismo se basó principalmente en el análisis cuantitativo de los transitorios potenciostáticos de corriente experimentales, lo cual mostró que (durante un simple transitorio potenciostático de corriente), la formación de núcleos de plata iniciaba en forma progresiva con crecimiento bidimensional (2D) limitado por la incorporación de ad-átomos de plata a los centros de crecimiento y que posteriormente al transcurrir el tiempo de la perturbación en el potencial, esta nucleación 2D-progresiva era seguida por otra nucleación 2D-

progresiva (bajos sobrepotenciales) o bien por una nucleación tridimensional (3D) también progresiva (altos sobrepotenciales). Para identificar y analizar apropiadamente cada etapa involucrada en el proceso de electrodeposición, las curvas correspondientes a los transitorios experimentales fueron en un principio, divididas en regiones claramente diferenciables y analizadas separadamente en el contexto de diferentes formalismos teóricos. Una vez identificados y analizados los procesos involucrados en forma separada, se propuso una ecuación general para el proceso global, incluyendo contribuciones de las transiciones de nucleación adecuadas 2D-2D o 2D-3D; así como, los efectos debidos a la carga de la doble capa. La comparación entre los transitorios teóricamente estimados y los obtenidos experimentalmente a través de métodos de ajuste no lineal mostró que las diferentes contribuciones que describen al transitorio total, se traslapan. El análisis de la superficie nucleada de carbón vítreo mediante la técnica de AFM reveló una diferente morfología del depósito de plata en relación a la existencia de plata depositada 2D o 3D, dependiendo del potencial aplicado. El desarrollo de crecimiento 3D alrededor de las imperfecciones de la superficie del carbón vítreo en las etapas tempranas del proceso de depósito proporciona una explicación para el origen del traslape en los modos de nucleación de la plata.

V.2 Introducción

El proceso de electrodepósito de metales es bastante complejo debido a la posible influencia de muchos diferentes factores tales como: la interacción substrato-depósito, estructura del substrato y orientación cristalográfica, preparación del substrato, densidad de corriente y potencial de electrodo, características del adsorbato, composición del electrolito, transporte de masa y temperatura. Por lo tanto, predecir el estado final y las propiedades del depósito metálico puede ser una prueba muy difícil. Esto es particularmente difícil en el caso de superficies policristalinas y/o heterogéneas. Es claro que los métodos teóricos publicados en la literatura [1-17] pueden exitosamente manejar la mayoría de los parámetros mencionados anteriormente. De hecho, la aplicación de estos modelos a diversos datos experimentales fue suficiente para la caracterización detallada de muchos procesos de electrodepósito, al permitir discernir entre tipos de crecimiento (p.e. 2D vs. 3D), tipos de nucleación (p.ej. instantánea vs. progresiva) y para determinar los parámetros cinéticos relacionados con el proceso de nucleación (p.ej. velocidad de nucleación, número de sitios activos, núcleos formados) así como para determinar la etapa limitante del proceso global (adsorción, difusión de la especie electroactiva, la incorporación de átomos a la red en crecimiento, la transferencia de carga). Gracias a estos numerosos

estudios en la actualidad se tiene un concepto bastante claro del proceso de nucleación y crecimiento de depósitos metálicos.

En muchos, si no es que en todos estos estudios, la atención fue a propósito centrada en el análisis del proceso de nucleación, únicamente para el proceso de depósito dominante, aún en el caso en el que el proceso principal podría estar influenciado por otros procesos consecutivos o simultáneos [16,17], tal como lo es la influencia del fenómeno de la carga de la doble capa. Este coproceso usualmente ha sido despreciado en el estudio del electrodepósito de metales.

La evaluación aislada del proceso dominante es principalmente debida a la falta de formalismos teóricos capaces de tratar cuantitativamente a procesos complejo de depósito. El fenómeno de la carga de la doble capa generalmente ocurre poco antes y/o durante las etapas tempranas del proceso de depósito y su presencia ha sido descrita únicamente en forma cualitativa [8,10]. Hasta donde se sabe, únicamente Kolb y colaboradores [18] han ofrecido una explicación cuantitativa a este hecho, durante su estudio sistemático del depósito de cobre sobre el electrodo monocristalino Au(111) en la región de subpotencial (UPD)

En este capítulo de la tesis, se describe detalladamente una determinación cuantitativa y cualitativa de los mecanismos y de los parámetros cinéticos que describen el proceso de depósito de plata sobre

un substrato de carbón vítreo a partir de una disolución acuosa de Ag(I) 10^{-3} M que contenía NH_4OH 1.6 M y KNO_3 1 M (pH=11). Se muestra que el depósito ocurre a través de varios procesos consecutivos (entre ellos la carga de la doble capa).

Basándose en diferentes modelos teóricos existentes, se desarrolló un nuevo procedimiento para analizar transitorios de corriente potencioestáticos que involucren transiciones 2D-2D y 2D-3D de nucleación. En este nuevo procedimiento se reconocen y definen diferentes procesos involucrados en los transitorios experimentales obtenidos, determinando sus características principales. Se muestra que previo al proceso de depósito de plata, el fenómeno de la carga de la doble capa fue el de mayor contribución a la carga del transitorio de corriente. Este comportamiento fue consistente en cada uno de los transitorios estudiados. Más aún, se encontró que dependiendo del potencial aplicado, el depósito de plata procedía por dos diferentes mecanismos que involucraban crecimiento 2D o 3D con fuerte tendencia a traslaparse parcialmente. De hecho, se observaron transiciones 2D-2D (depósito capa a capa) y 2D-3D, las cuales se describieron cuantitativamente.

La observación de la superficie del electrodo antes y después del depósito de plata, mediante imágenes obtenidas con la microscopía AFM, confirma lo encontrado a partir del estudio electroquímico y nos permite

ofrecer una posible explicación al origen del traslape entre los componentes de los mecanismos propuestos, basándose en el papel que desempeñan los defectos de la superficie del sustrato sobre el curso del proceso de depósito.

V.3. Experimental

Las técnicas electroquímicas: Voltamperometría cíclica y cronoamperometría así como la microscopía de fuerza atómica (AFM), fueron empleadas para estudiar el mecanismo de electrocristalización de plata sobre el electrodo de carbón vítreo, a partir de un baño electrolítico que contenía 10^{-3} M de AgNO_3 , en 1.6 M de NH_4OH y 1 M de KNO_3 (pH=11). Todos los experimentos se realizaron en una celda convencional de 3 electrodos, en la cual el electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo (C.V.) de 0.071 cm^2 de área. El disco fue cortado de una barra de carbón vítreo (Carbón Lorraine) de 3 mm de diámetro. Previo a cada experimento, el electrodo de trabajo fue pulido a mano con polvo de alúmina ($0.3 \mu\text{m}$) y tratado en un baño de ultrasonido con agua pura. Posteriormente la superficie de este electrodo fue activada electroquímicamente al exponerla a 15 ciclos voltamperométricos en una disolución acuosa que contenía 10^{-2} M de $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y 1M de KCl . El

barrido en estos ciclos fue desarrollado en el intervalo de potencial de -0.7 V and 0.7 V / SCE, con una velocidad de barrido de 50 mV/s. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS) y todos los potenciales en este capítulo de la tesis están referidos a él. El contraelectrodo fue una barra de grafito con mayor área que la del electrodo de trabajo. Los potenciales fueron impuestos mediante un potenciostato-galvanostato PAR 273 (USA) acoplado a una computadora personal. Se utilizó el paquete computacional (software) "M-270" (PAR) para el control de los experimentos y la adquisición de los datos. Todas las disoluciones fueron preparadas usando reactivos grado analítico y agua ultrapura desionizada con el sistema Milli-QTM. Antes de proceder con los experimentos electroquímicos, la disolución de trabajo fue cuidadosamente deaerada al hacer pasar nitrógeno gaseoso (Linde) dentro de la disolución mediante un burbujeador. Así mismo, durante los experimento se mantuvo atmósfera de este gas sobre la disolución.

Para el análisis visual de la plata depositada sobre la superficie del carbón vítreo, se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM), Nanoscope III (Digital Instruments, USA). Las medidas fueron realizadas en el modo de "contacto", en aire (estudio ex-situ) utilizando puntas de nitruro de silicio de geometría estándar (Digital Instruments). Todas las

imágenes fueron obtenidas con una velocidad de barrido de 1-2 Hz. Para evaluar la evolución y el mecanismo de la nucleación de plata, la superficie del carbón vítreo fue observada antes y después del proceso de depósito. Para cada muestra se obtuvo una imagen de AFM en 4 sitios diferentes de la superficie del electrodo. Las imágenes regularmente empiezan con la observación de áreas pequeñas $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ y posteriormente de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$. Durante la obtención de las imágenes no se observó la destrucción de la muestra. Todas las imágenes son mostradas en el llamado "height mode", donde las partes más altas aparecen con más brillantez.

V.4. Resultados y discusión

V.4.1. Análisis voltamperométrico del proceso de depósito de plata.

La técnica electroquímica de voltamperometría cíclica fue utilizada para definir la región de potencial y las mayores características del proceso de depósito de plata. La plata fue depositada sobre un sustrato de carbón vítreo, a partir de una bañó electrolítico que contenía 1.6 M de NH_4OH y 1 M de KNO_3 (pH=11). En estas condiciones químicas impuestas, la especie predominante de Ag(I) es el complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ [15]. El barrido

voltamperométrico fue realizado en el intervalo de potencial de -0.7 V a 0.7 V. El barrido de potencial fue siempre iniciado a 0.7 V, con dirección catódica. La Figura 1 muestra un voltamperograma típico obtenido en una disolución 10^{-3} M de Ag(I), a una velocidad de barrido de 50 mV/s, en el cual se distinguen dos picos voltamperométricos. De acuerdo al estudio previo realizado [25], el pico ancho localizado a - 0.35 V es asociado al proceso de depósito de plata mediante la reducción de Ag(I) a Ag(0). Mientras que el pico que se encuentra en 0.04 V corresponde a la disolución de la plata previamente depositada en la superficie del substrato de carbón vítreo durante el barrido catódico. Las ramas catódicas se sobrecruzan en dos ocasiones (ver recuadro en la Fig. V.1), indicando cualitativamente que el depósito de plata ocurre mediante un proceso de nucleación [11]. Más detalles concernientes a los voltamperogramas cíclicos correspondientes a la electrocristalización de plata, incluyendo la estimación del potencial de equilibrio (Nernst) para el par redox $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}(0)$ (-0.080V), fueron mostrados en [19]. Para estudiar el proceso de depósito de plata en la región de sobrepotencial, se consideraron potenciales más negativos (catódicos) que el potencial de equilibrio (ver recuadro en Figura V.1).

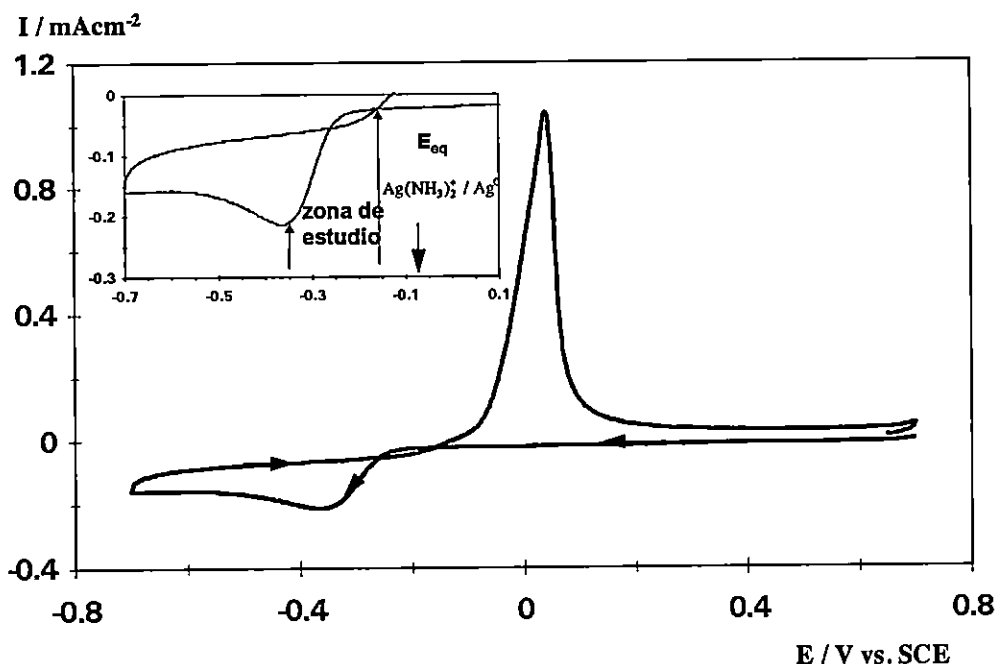


Figura V.1. Voltamperograma cíclico típico del electrodo de carbón inmerso en $Ag(I)$ 10^{-3} M, NH_4OH 1.6 M y KNO_3 1 M (pH=11). El barrido se inició a partir de 0.7 V hacia la dirección catódica, con una velocidad de 50 mV/s. Los dos picos voltamperométricos a -0.35 V y 0.04 V, están relacionados con el depósito y la disolución de la plata sobre el carbón vítreo respectivamente. El recuadro muestra una ampliación de la zona de entrecruzamiento de las ramas catódicas, indicándose la zona de potencial que fue considerada para el estudio del depósito de la plata así como el potencial de equilibrio del par $Ag(NH_3)_2^+ / Ag(0)$.

V.4.2. Análisis cronoamperométrico del proceso de depósito de la plata.

V.4.2.1. Transitorios potenciostáticos de corriente experimentales

El análisis cronoamperométrico se realizó sobre transitorios potenciostáticos de corriente experimentales obtenidos en un intervalo amplio de potenciales impuestos al electrodo de trabajo (-0.100 V a -0.450

V). Considerando al potencial de equilibrio publicado anteriormente para el par $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}(0)$, el estudio mediante transitorios de corriente potencioestáticos, fue en todos los casos, llevado a cabo en la región de depósito a sobrepotencial (OPD, por sus siglas en inglés) para la plata. El potencial anódico inicial, también conocido como potencial anódico de reposo, fue siempre mantenido en 0.7 V. La forma de los transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos es compleja (o nada común). En un simple transitorio potencioestático, la forma cambia, ya sea durante el tiempo que dura la perturbación (en el potencial) así como, en función del sobrepotencial aplicado. Las Figuras V.2A y V.2B muestran dos conjuntos típicos de curvas transitorias potencioestáticas obtenidas en diferentes regiones de sobrepotencial aplicados sobre la superficie del electrodo de trabajo. El primer conjunto, mostrado en la Figura V.2A, fue obtenido en la región de sobrepotenciales comprendida en el intervalo de -0.10 V a -0.20 V. Cada transitorio posee dos bien definidos máximos de corriente, señalados como (M1) y (M2). El primer máximo (M1) resultó ser significativamente mayor (en densidad de corriente) que el segundo (M2), en toda esta región de potencial. Se encontró que la relación entre (M1) y (M2) fue constante en el intervalo de sobrepotenciales correspondiente. Durante las etapas iniciales del transitorio, primeros 0.02 s, las curvas transitorias están formadas por una corriente que cae bruscamente debido al proceso de carga de la doble capa [18,20].

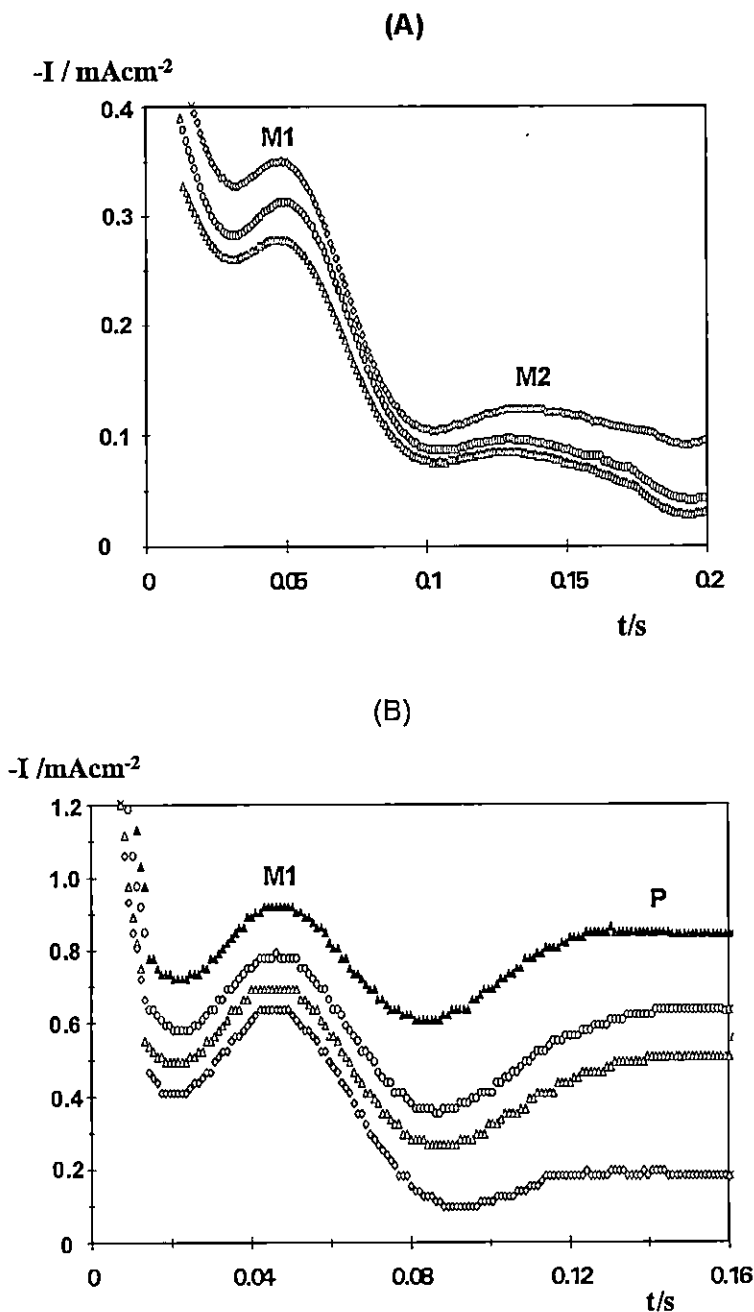


Figura V.2. Dos conjuntos típicos de transitorios potenciostáticos de corriente, obtenidos durante el depósito de plata sobre un electrodo de carbón vítreo, a partir de una disolución $\text{Ag(I)} 10^{-3} \text{ M}$, $1.6 \text{ M NH}_4\text{OH}$ y 1 M KNO_3 , ($\text{pH}=11$). Los potenciales impuestos fueron: (a.) $(\Delta) = -0.100 \text{ V}$, $(\circ) = -0.150 \text{ V}$, $(\diamond) = -0.200 \text{ V}$ y (b.) $(\diamond) = -0.250 \text{ V}$, $(\Delta) = -0.350 \text{ V}$, $(\circ) = -0.400 \text{ V}$, $(\blacktriangle) = -0.450 \text{ V}$. Los máximos de corriente característicos y la meseta con corriente en estado estacionario, están marcados como: (M1), (M2) y (P) respectivamente.

Los transitorios de corriente obtenidos al imponer potenciales más negativos que -0.20 V, muestran diferente comportamiento (Figura. V.2B). En vez de un segundo máximo, se observa la formación de una meseta formada por una corriente en estado estacionario (P), después de 0.1 s. Al incrementar el sobrepotencial aplicado, la corriente en estado estacionario que forma la meseta (P) se incrementó en forma más significativa que la corriente del máximo (M1). Tan fue así que al imponer un potencial de -0.450 V, el valor de la corriente en (M1) y en (P) llegaría a tener casi el mismo valor.

Transitorios de corriente con formas complejas, han sido sólo ocasionalmente publicados [2,21] y/o descritos: En la formación anódica de películas (calomel [2], tiourea [21]) y durante el depósito de cobre a subpotencial (UPD, por sus siglas en inglés) sobre Au(111) [18]. La forma compleja de estos transitorios fue en todos los casos relacionada con la existencia de varios procesos consecutivos, que ocurren debido a la perturbación en el potencial. Aquí, también se propone que diferentes procesos consecutivos y/o simultáneos están involucrados en el/los mecanismo(s) del depósito de plata sobre carbón. Como se demostrará posteriormente, este es un paso crucial para la descripción cuantitativa de la cinética de electrocristalización de plata en las condiciones señaladas.

V.4.2.2. Mecanismos del depósito de plata evaluados a partir del análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente.

Considerando que cada transitorio está formado por contribuciones aditivas (en este caso claramente diferenciadas) a la corriente del electrodo durante el proceso de nucleación, con contribuciones de varios procesos diferentes, cada transitorio fue dividido y analizado en tres zonas claramente distinguibles: Una zona en la cual la corriente cae abruptamente, la región bajo el primer máximo y la región bajo el segundo máximo o meseta con corriente en estado estacionario. De acuerdo a las características de cada una de estas zonas bien definidas, se propuso un mecanismo dominante que las explicara. Después de esta caracterización, se define la forma funcional de un transitorio teórico de corriente, que involucra a cada uno de los procesos que explicaban el comportamiento de la corriente en cada zona en que fue dividido el transitorio experimental total. Posteriormente los transitorios experimentales fueron comparados con el transitorio teórico de esta manera definido, mediante la técnica de ajuste no-lineal, encontrando con este procedimiento la contribución real de cada mecanismo involucrado en el transitorio teórico a la corriente total experimental.

V.4.2.2.1. Reconocimiento de la contribución debida a la carga de la doble capa electroquímica

Como se puede observar en las Figuras V.2A y V.2B, las etapas iniciales (tiempo menor a 0.020 s) de los transitorios de corriente debidos al depósito de plata, están formadas en todos los casos aquí considerados, por una corriente que cae en forma abrupta. De acuerdo con la literatura existente [18,20] ésta está relacionada con el proceso de la carga de la doble capa iniciado por el pulso de potencial impuesto. A pesar de que este fenómeno fue reconocido y descrito cualitativamente en estudios previos [15,20,21], una caracterización cuantitativa ha sido pocas veces desarrollada. Recientemente, Kolb y colaboradores (estudiando el depósito a subpotencial de cobre) [18] mostraron que tal efecto de carga de la doble capa puede ser cuantitativamente correlacionado con el proceso de adsorción y desorción de iones en la superficie del electrodo

Para estimar cuantitativamente la contribución debida a la carga de la doble capa, en este depósito a sobrepotencial de plata, se utilizó el mismo método usado por Kolb y colaboradores [18]. La estimación de la contribución a la corriente total (I_{DL}), en los transitorios de corriente, debida al efecto de carga de la doble capa, se basó en el equilibrio de adsorción-desorción tipo Langmuir junto con el formalismo matemático previamente descrito [22,23]. La ecuación (5.1), muestra la relación de

(I_{DL}) en función del tiempo que fue usada para cuantificar el efecto debido a la carga de la doble capa.

$$I_{DL} = k_1 \exp(-k_2 t) \quad (5.1)$$

$$\text{where } k_1 = k_2 q_{ads} \quad (5.2)$$

En la ecuación (5.1) (k_1) es una constante relacionada con la carga del proceso de adsorción (q_{ads}) y (k_2) con la velocidad de dicho proceso.

Durante el cálculo (ajuste) del transitorio teórico, además de otros parámetros, (k_1) y (k_2) fueron también simulados.

V.4.2.2.2. Reconocimiento del proceso de nucleación 2D bajo el primer máximo de corriente (M1)

Como se discutió en el Capítulo I de esta tesis, la aparición de máximos en los transitorios de corriente potencioestáticos (tales como los que se observan en los transitorios experimentales de las Figuras V.2A y V.2B), están usualmente relacionados con la existencia de procesos de nucleación y crecimiento [7,11]. Esta conclusión también soportada por lo encontrado durante los experimentos de voltamperometría cíclica, los cuales muestran el fenómeno de sobrecruce de las ramas catódicas [15]. Para determinar los mecanismos de nucleación y crecimiento durante el proceso de electrocristalización de la plata en estas condiciones, se analizaron los datos experimentales por medio de varios procedimientos típicos, tales

como la linearización de los transitorios de corriente experimentales por medio de la ecuación de Cottrell ($I = 1/t^{1/2}$) o por medio de la ley experimental $I = \exp(-kt)$. En ningún caso se encontró una relación lineal, indicando con esto que el proceso de nucleación de la plata sobre la superficie de C.V, bajo estas condiciones experimentales, no está limitado por la etapa de difusión. Entre los diferentes métodos disponibles para el análisis de transitorios potencioestáticos de corriente que poseen un máximo bien definido, se decidió utilizar la teoría desarrollada por Bewick, Fleischmann and Thirsk (BFT) [2]. Esta decisión se basó en la correspondencia de la forma de los transitorios experimentales y aquellos descritos teóricamente por el modelo (BFT) ver capítulo I, sección I.3.1. En esa sección de la tesis, se mostró que el modelo BFT fue desarrollado para describir el crecimiento de núcleos bidimensionales (2D), limitados por la incorporación de átomos a la periferia de los núcleos en crecimiento, tomando en cuenta el traslape de tales núcleos. En el contexto de esta teoría se consideran y describen dos tipos de nucleación característicos, la llamada "nucleación instantánea" y la "progresiva". La clasificación del tipo de nucleación experimental puede ser desarrollada fácilmente a través de métodos gráficos antes descritos.

Una comparación entre las curvas de los transitorios experimentales y los teóricos correspondiente a las nucleaciones instantáneas y progresivas (2D) (normalizados a través de las coordenadas de los máximos de corriente, $\frac{I}{I_m}$ vs. $\frac{t}{t_m}$) fue desarrollada para determinar el mecanismo de nucleación experimental. Los transitorios teóricos correspondientes a la

nucleación instantánea y progresiva fueron calculados usando las ecuaciones (1.60) y (1.61), respectivamente.

La Figura V.3A muestra los datos experimentales relacionados con el primer máximo de corriente (M1) comparados con las curvas teóricas estimadas mediante las ecuaciones (1.60) y (1.61). Los transitorios experimentales presentados en esta figura fueron obtenidos en todo el intervalo de potencial considerado en este trabajo, pero únicamente durante el tiempo de reacción entre 0.025 s y 0.1 s. La nucleación de plata sobre el electrodo de carbón vítreo a partir del baño amoniacal con 10^{-3} M Ag(I), muestra seguir más aproximadamente la respuesta predicha para la nucleación 2D progresiva (2DP) (línea continua). Con el incremento en el sobrepotencial de -0.100 V a -0.450 V, cambia la nucleación hacia la región intermedia entre los mecanismos de nucleación instantánea y progresiva. Este cambio es particularmente notable en los valores de corriente anteriores o posteriores al máximo (M1), lo que indica alguna influencia de procesos vecinos tal como sería la influencia del fenómeno de la carga de la doble capa sobre el crecimiento de plata 2D.

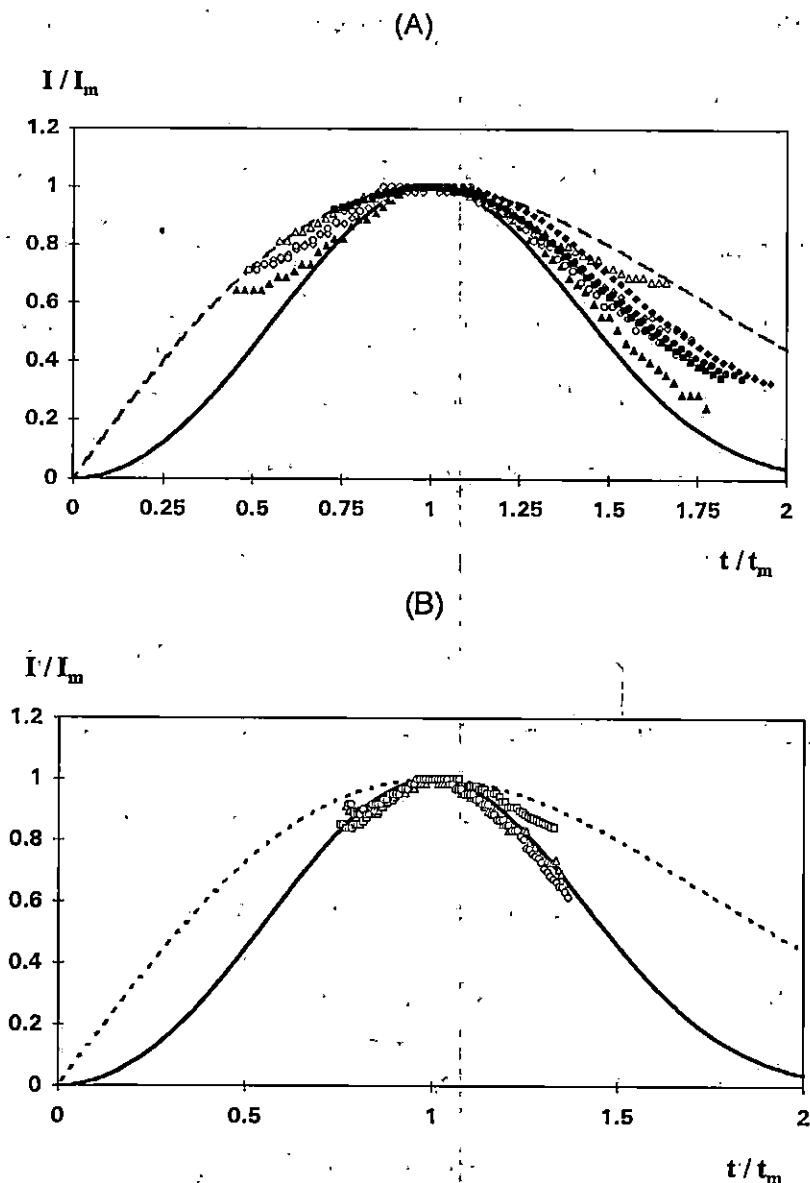


Figura V.3. Transitorios de corriente experimentales (puntos) y teóricos (líneas) comparados y presentados a través de curvas adimensionales I/I_m vs. t/t_m . Los transitorios teóricos correspondiente a nucleación instantánea (línea punteada) y progresiva (línea continua) fueron calculados por medio de las ecuaciones (1.60) y (1.61), respectivamente. (A) Transitorios de corriente asociados con el máximo (M1), obtenidos a diferentes potenciales impuestos al electrodo: (\blacklozenge)= -0.100 V, (\bullet)= -0.150 V, (\blacksquare)= -0.200 V, (\blacktriangle)= -0.250 V, (\circ)= -0.350 V, (\diamond)= -0.400 V y (\triangle)= -0.450 V. (B) Transitorios de corriente asociados con el máximo (M2), obtenidos a diferentes potenciales impuestos al electrodo: (\circ)= -0.100 V, (\triangle)= -0.150 V y (\square)= -0.200 V.

Las ecuaciones correspondientes al modelo BFT (descritas en el capítulo I, sección I.3.1) fueron entonces usadas para estimar los parámetros cinéticos del proceso de nucleación 2D progresiva de la plata en estas condiciones. En este modelo, la ecuación (1.41 o su equivalente 1.46) describe al transitorio de corriente teórico correspondiente a una nucleación 2D progresiva. El parámetro más comúnmente usado para caracterizar al proceso 2DP en el contexto del modelo BFT es el producto ($AN_0K_g^2$). En la Tabla V.1 se muestran los valores del producto ($AN_0K_g^2$) obtenidos para la nucleación de la plata en estas condiciones, como una función del potencial impuesto. Se encontró que el producto ($AN_0K_g^2$) depende marcadamente del potencial impuesto, conforme el potencial aplicado era más negativo, mayores valores del producto ($AN_0K_g^2$) fueron generalmente obtenidos. Como se puede observar en la Tabla V.1, la correspondencia entre los valores del producto ($AN_0K_g^2$) obtenidos de dos maneras independientes basadas en los datos de t_m (ecuación 1.51) e I_m (ecuación 1.53) fue muy buena. Esto claramente justifica el modelo usado, así como nuestra intención de describir al proceso de nucleación bajo el máximo (M1) mediante la ecuación (1.41). Es importante recordar que en este caso sólo se lleva a cabo una estimación de los parámetros cinéticos de nucleación, considerando de manera independiente el proceso

2D-progresivo. Como ya ha sido mencionado anteriormente, en una sección posterior se evaluarán los parámetros cinéticos de nucleación, considerando la presencia simultánea de otros procesos (p.ej. la carga de la doble capa, nucleación 3D).

Tabla V.1. Parámetros cinéticos del proceso de nucleación de plata, bajo el primer máximo de corriente (M1) de los transitorios potenciostáticos mostrados en las Figuras V.2A y V.2B.

-E /V vs. SCE	t_m /s	I_m /mA cm ⁻²	$AN_0K_g^2(*)$ /mol ² cm ⁻⁶ s ⁻³	$AN_0K_g^2(**)$ /mol ² cm ⁻⁶ s ⁻³
0.100	0.065	0.220	21.69	21.26
0.150	0.058	0.260	29.55	28.97
0.200	0.056	0.300	32.95	32.31
0.250	0.045	0.630	65.84	64.54
0.350	0.046	0.690	61.24	60.04
0.400	0.051	0.770	44.73	43.86
0.450	0.048	0.910	53.93	52.87

Estimado mediante: ecuación (1.51) (*) y ecuación (1.53) (**).

V.4.2.2.3. Reconocimiento del proceso de nucleación 2D bajo el segundo máximo de corriente (M2)

Como se mencionó en la descripción cualitativa de los transitorios de corriente experimentales, para tiempos de nucleación mayores que aproximadamente 0.1 s y potenciales más positivos que -0.250 V, los

transitorios de corriente experimentales fueron generalmente obtenidos con un típico (M2). Debido a la similitud en la forma del máximo (M2) con (M1), el mismo formalismo teórico fue utilizado para evaluar cuantitativamente al proceso bajo el máximo (M2). La figura 3B muestra los transitorios experimentales relacionados con el máximo (M2) y al conjunto de curvas teóricas obtenidas a partir de las ecuaciones (1.60) y (1.61) para la nucleación instantánea y progresiva, respectivamente. Una correspondencia muy buena fue de nuevo observada entre los transitorios experimentales y el teórico correspondiente a la nucleación 2D progresiva (2DP), apoyando la buena elección en el modelo teórico que describe la nucleación bajo el máximo (M2). Por lo tanto la ecuación (1.41) fue seleccionada para modelar la nucleación y crecimiento de plata en esta zona. En la Tabla V.2 se muestran valores típicos del producto ($AN_0K_g^2$), asumiendo de nuevo que la corriente en esta zona es también exclusivamente debida a un proceso de nucleación 2DP.

Tabla V.2. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de las coordenadas del segundo máximo de corriente (M2) de los transitorios potencioestáticos de corriente mostrados en la Figura V.2A, de acuerdo al formalismo teórico BFT.

-E /V vs. SCE	t_m /s	I_m /mA cm ⁻²	$AN_0K_g^2(*)$ /mol ² cm ⁻⁶ s ⁻³	$AN_0K_g^2(**)$ /mol ² cm ⁻⁶ s ⁻³
0.100	0.128	0.085	2.85	2.80
0.150	0.129	0.092	2.79	2.73
0.200	0.132	0.120	2.62	2.57

* Calculado a partir de la ecuación (1.51).

** Calculado a partir de la ecuación (1.53)

V.4.2.2.4. Reconocimiento del proceso de nucleación 3D bajo la meseta (P) de los transitorios de corriente.

En la región caracterizada por una meseta (P) con corriente en estado estacionario, los transitorios de corriente fueron tratados de acuerdo a la teoría desarrollada por Armstrong, Fleischmann and Thirsk, [3] (AFT). Este modelo describe la nucleación tridimensional (3D) instantánea o progresiva limitada por la incorporación de átomos a la periferia de los centros de crecimiento, tomando en cuenta su posible traslape y una geometría específica para los núcleos (conos rectos circulares) ver capítulo I, sección I.3.2.2. El transitorio de corriente teórico correspondiente a una nucleación progresiva tridimensional (3DP) de acuerdo al modelo AFT está definido por la ecuación (1.76) [21] y para nucleación instantánea, por la ecuación (1.71).

De acuerdo a estas ecuaciones, después de las etapas iniciales de crecimiento 3D, en las cuales la corriente rápidamente se incrementa, una meseta con corriente en estado estacionario es desarrollada. El valor de la corriente transitoria en condiciones de estado estacionario (meseta) está descrito por la ecuación (4.3).

Para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva se graficó la parte creciente (valores de corriente inmediatamente anterior a (P)) de los transitorios vs. (t^2) y (t^3) . Como está bien establecido en el modelo AFT, la dependencia lineal de la corriente vs. (t^2) o (t^3) indica que el proceso de nucleación es instantáneo o progresivo, respectivamente. En todos los casos aquí analizados (para los transitorios con meseta P), se obtuvo una dependencia lineal para la gráfica de (I) vs. (t^3) . La Figura V.4 muestra la

gráfica (I) vs. (t^3) del transitorio experimental (la parte correspondiente a los valores anteriores a (P)) obtenido a -0.400 V. Esta Figura indica claramente que el depósito de plata sobre el substrato CV bajo las condiciones experimentales señaladas, procede vía un mecanismo de nucleación tridimensional progresivo (3DP).

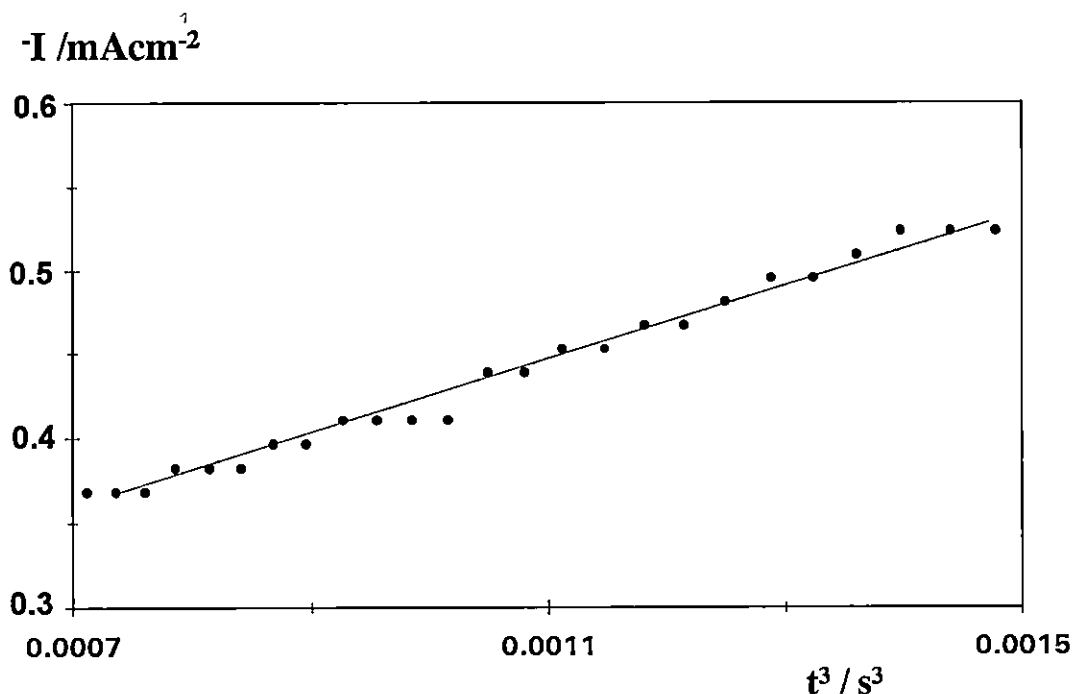


Figura V.4. Dependencia lineal de (I) vs. (t^3), observada a para el transitorio de corriente obtenido a -0.400 V, bajo las condiciones descritas en la Figura V.2B. Los valores de (I) considerados corresponden a la parte creciente del transitorio potencioestático que precede a la formación de la meseta (P) con corriente en estado estacionario.

Para la caracterización futura del proceso de nucleación de plata de una manera más cuantitativa, los valores de la constante de velocidad de crecimiento fueron estimados. Mediante el modelo AFT, las diferentes contribuciones al crecimiento de los núcleos, en diferentes direcciones están bien definidas. Usando la ecuación (4.3), los valores de (K'_g) (la

constante de velocidad de crecimiento de los núcleos en la dirección vertical) fueron estimados y se encuentran indicados en la Tabla V.3.

Tabla V.3. Constante de crecimiento de los núcleos de plata en la dirección perpendicular (vs. la superficie del CV), estimados a diferentes potenciales de electrodo para la parte correspondiente a la corriente en estado estacionario (P) de los transitorios potenciostáticos de corriente mostrados en la Figura V.2B.

-E	I_m	$10^8 K_g' (*)$
/V vs. SCE	/mA cm ⁻²	/mol cm ⁻² s ⁻¹
0.250	0.18	0.76
0.350	0.51	2.11
0.400	0.64	2.69
0.450	0.84	3.50

* Estimada mediante la ecuación (4.3).

V.4.2.3. Una interpretación cuantitativa de los transitorios de corriente con transición de nucleación 2D - 2D

A partir del análisis anterior, se concluye que todos los transitorios experimentales obtenidos a potenciales más positivos que -0.25 V, los cuales poseen dos máximos de corriente característicos, (M1) y (M2), pueden ser descritos, en una primera aproximación, como dos procesos de nucleación (2D progresivos) "consecutivos" (posteriormente se verá que no son exactamente consecutivos ya que en algún momento se traslapan). En otras palabras, cada transitorio con estos dos máximos, muestra una transición de nucleación de 2D a otra 2D. Para describir cuantitativamente

un transitorio de corriente con transición 2D-2D, o más precisamente, con transición 2DP-2DP, se propone en este trabajo, que la corriente teórica total (I) sea estimada mediante la ecuación (5.3), la cual toma en cuenta la contribución debida a ambos procesos de nucleación 2DP (I_{2DP}) y la debida al efecto de carga de la doble capa (I_{DL}):

$$I = I_{DL} + I_{2DP}(M1) + I_{2DP}(M2) \quad (5.3)$$

En una versión más explícita, la ecuación (5.3) puede ser escrita como:

$$I = k_1 \exp(-k_2 t) + \frac{\pi z F M h_1 A_1 N_{o1} K_{g1}^2 t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 A_1 N_{o1} K_{g1}^2 t^3}{3\rho^2}\right) + \frac{\pi z F M h_2 A_2 N_{o2} K_{g2}^2 t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 A_2 N_{o2} K_{g2}^2 t^3}{3\rho^2}\right)$$

Por lo tanto, los transitorios de corriente experimentales mostrados en la Figura V.2A. fueron ajustados con la ecuación (5.3), usando un método de ajuste no lineal que utiliza el algoritmo de Marquardt-Levenberg¹. Los parámetros del ajuste fueron: k_1 y k_2 (para la carga de la doble capa), A_1 , N_{o1} , K_{g1} y h_1 (para el proceso de nucleación bajo M1) y A_2 , N_{o2} , K_{g2} y h_2 (para el proceso de nucleación bajo M2). Para proponer los valores iniciales

¹ Los procedimientos de regresión usan los valores de una o más variables independientes (los valores de x), para producir los valores de una variable independiente (los valores de y). Las variables independientes son la variables conocidas. Cuando las variables independientes son "variadas", esto resulta en un valor correspondiente para la variable o respuesta dependiente. El procedimiento de ajuste de curvas usado en esta tesis, ocupa el algoritmo Marquardt-Levenberg para encontrar los coeficientes (parámetros) de las variables independientes, que den el mejor ajuste entre la ecuación y los datos experimentales. Este algoritmo busca los valores de los parámetros que minimicen la suma de las diferencias al cuadrado entre los valores de las variables predichas y las observadas de las variables dependientes. Este proceso es iterativo; se comienza con un conjunto de valores iniciales de los parámetros, se observa que tan bien ajusta la ecuación con estos valores y entonces se continúa haciendo mejores valores de los parámetros, hasta que la diferencia entre la suma de los cuadrados residuales ya no disminuya significativamente. Esta condición es conocida como convergencia.

de estos parámetros, se consideraron los datos indicados en las Tabla V.1 y V.2. La Figura V.5 muestra un transitorio de corriente teórico obtenido a partir de la ecuación (5.3) (línea sólida gruesa) que describe en forma bastante adecuada al transitorio experimental obtenido a -0.150 V (círculos vacíos) hasta los 0.2 s. Además de la corriente teórica total, también se muestran las contribuciones teóricas individuales DL y 2DP (líneas discontinuas delgadas) debidas a los diferentes procesos que componen la ecuación (5.3).

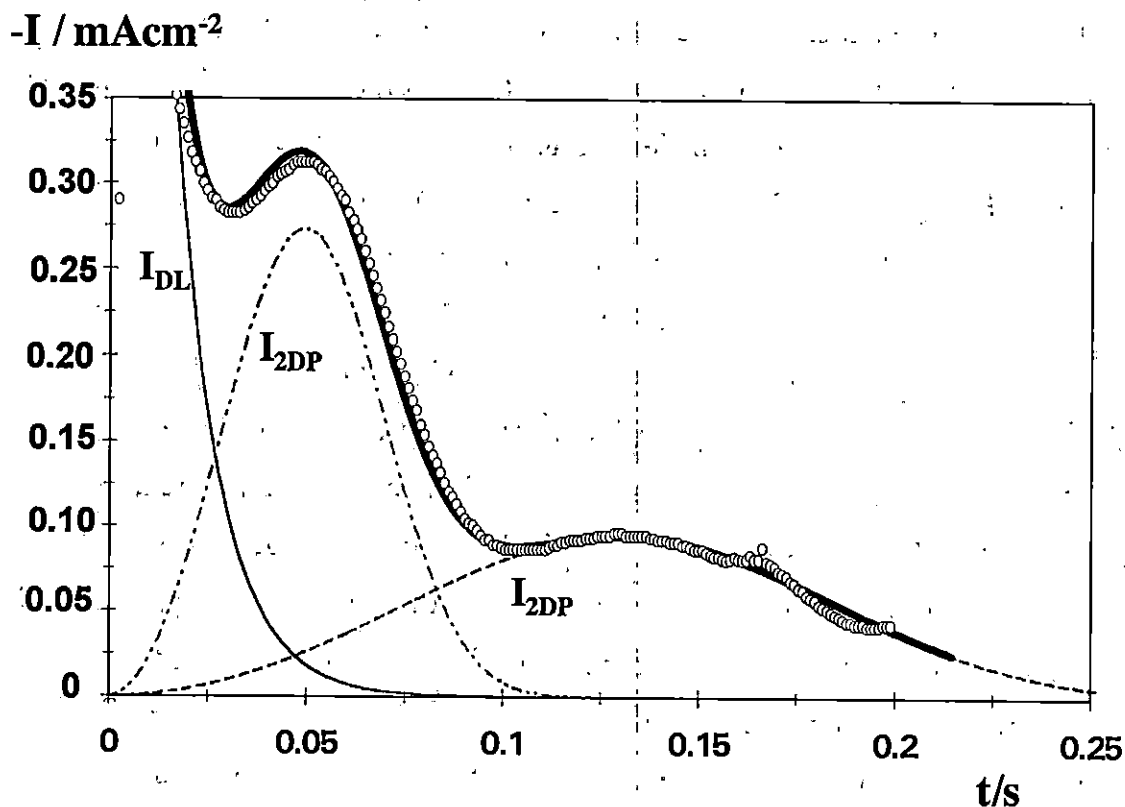


Figura V.5. Comparación entre un transitorio de corriente experimental (O), obtenido a -0.150 V, con su correspondiente transitorio teórico (—) que involucra la transición de nucleación 2D-2D, estimado mediante el ajuste no lineal de la ecuación (5.3) a los datos experimentales (ver Tabla V.4). Las contribuciones al transitorio de corriente debidas al fenómeno de carga de la doble capa (I_{DL}) y de dos procesos de nucleación 2D consecutivos (I_{2DP}), son mostrados por separado.

Es muy interesante notar que los procesos involucrados ocurren consecutivamente pero con una fuerte tendencia a traslaparse. Por ejemplo, el proceso 2DP, bajo el máximo (M1), aparece fuertemente influenciado, por un lado, por el fenómeno de la carga de la doble capa y por otro, por la aparición de un segundo proceso de nucleación y crecimiento 2DP(M2). De acuerdo a la Figura V.5, es posible estimar la influencia de los procesos vecinos o acompañantes, sobre el proceso de nucleación dominante en cualquier momento del proceso de electrocristalización. Debido a este traslape entre procesos, el proceso de depósito de plata estudiado en estas condiciones experimentales, no puede ser descrito satisfactoriamente mediante el bien conocido modo de crecimiento capa a capa o también conocido como mecanismo Frank-van der Marwe[1]. El mecanismo Frank-van der Marwe trata la transición 2D-2D como dos procesos consecutivos separados, mientras que lo aquí encontrado muestra que el segundo proceso 2D comienza a crecer antes de que se complete la primera capa del depósito. La carga total bajo el máximo (M1) es menor a la requerida para la formación completa de una monocapa de plata sobre la superficie del electrodo de CV. Para tiempos grandes ($t > 0.2$ s), con respecto al proceso aquí descrito, ninguna evidencia experimental de algún proceso adicional de electrocristalización fue notado. Tanto el transitorio teórico como el experimental presenta una disminución monótona de la corriente. Sin embargo la curva teórica alcanza el esperado valor cero para la corriente en tiempos mucho más pequeños ($t = 0.35$ s). En estas condiciones de tiempo, el transitorio experimental aún posee algún valor de corriente residual, la cual es hasta ahora de origen desconocido.

Otra conclusión muy interesante puede también ser derivada a partir de los datos concernientes al conjunto de parámetros cinéticos de los transitorios teóricos que fueron el mejor ajuste a los transitorios

experimentales, con transición de nucleación 2D-2D obtenidos a diferentes potenciales (ver Tabla V.4). Una diferencia significativa existe entre los valores del producto ($AN_0K_g^2$), estimado a partir del transitorio simulado con transición 2D-2D (Tabla V.4), y aquéllos estimados directamente del máximo de corriente (M1) (Tabla V.1). Los valores en la Tabla V.4 son aproximadamente dos veces más grandes que los mostrados en la Tabla V.1. Se piensa que esta discrepancia es debida a la influencia de los procesos vecinos sobre el proceso 2DP bajo el máximo (M1). No obstante, la magnitud de esta influencia es bastante sorprendente, ya que únicamente unos cuantos puntos definidos como t_m e I_m en el pico del máximo fueron usados para la estimación del producto ($AN_0K_g^2$), considerando un proceso único. Esto indica que la estimación de los parámetros cinéticos del proceso de electrocristalización a partir del transitorio de corriente, sin tomar en cuenta las posibles contribuciones debidas a procesos vecinos, puede ser en verdad errónea. Por lo tanto, se recomienda la aplicación de procedimiento descrito por la ecuación (5.3), para tal estimación. También, es importante hacer notar que los valores del producto ($AN_0K_g^2$) correspondientes al proceso 2DP bajo el máximo (M2), son prácticamente los mismos, sin importar el método de estimación, como puede ser observado al comparar los valores indicados en las Tablas V.2 y V.4. Este resultado apoya lo anteriormente discutido, ya que el proceso 2DP bajo el máximo (M2) está aparentemente, menos afectado por los procesos anteriores ó posteriores.

Tabla V.4. Parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste no-lineal de la ecuación (5.3) a los transitorios potencioestáticos mostrados en la Figura 2a.

	2DP(M1)			2DP(M2)			DL		
	$10^3 A_1$ /s ⁻¹	$10^{-10} N_{O_1}$ /cm ⁻²	$10^4 K_{g1}$ /mol cm ⁻² s ⁻¹	$10^3 A_2$ /s ⁻¹	$10^{-7} N_{O_2}$ /cm ⁻²	$10^3 K_{g2}$ /mol cm ⁻² s ⁻¹	$10^4 k_1$ /Acm ⁻²	k_2 /s ⁻¹	q_{ads}^a /μCcm ⁻²
-E			$A_1 N_{O_1} K_{g1}^2$ /mol ² cm ⁻⁶ s ⁻³			$A_2 N_{O_2} K_{g2}^2$ /mol ² cm ⁻⁶ s ⁻³			
/V vs. SCE									
0.100	9.00	2.00	5.10	1.50	2.50	9.00	8.00	65.00	12.3
0.150	10.00	2.00	5.00	1.85	2.20	8.20	15.00	88.00	17.0
0.200	9.00	2.00	5.10	1.45	2.50	8.00	13.00	74.00	17.6

a estimada mediante la ecuación 5.2

Los datos indicados en la Tabla V.4 también permiten caracterizar y diferenciar a los procesos involucrados en la transición 2D-2D. Estos procesos se presentan con significativas diferencias en los valores de los parámetros cinéticos que los caracterizan, tales como la densidad numérica de sitios activos (N_0) y la velocidad de nucleación (A). La transición 2DP(M1) a 2DP(M2) se lleva a cabo con una significativa disminución en el valor de (N_0) (tres órdenes de magnitud) y con una disminución en la velocidad de nucleación (A) de aproximadamente seis veces. La constante de crecimiento lateral (K_g) se incrementa relativamente poco.

V.4.2.4. Una interpretación cuantitativa de los transitorios de corriente con transición de nucleación 2D-3D.

En los transitorios de corriente obtenidos a potenciales más negativos que -0.25 V (ver Figura V.2B), se pueden reconocer dos procesos de nucleación y crecimiento definidos como 2DP y 3DP. Para definir cuantitativamente a estos transitorios, que presenta la transición de nucleación 2D-3D, se propone en este trabajo utilizar la ecuación (5.4). Como se mostró previamente, la corriente total (I) es calculada a partir de diferentes contribuciones. Aquí (I) consiste de los procesos de nucleación 2DP y 3DP, así como del efecto debido a la carga de la doble capa.

$$I = I_{DL} + I_{2DP}(M1) + I_{3DP}(P) \quad (5.4)$$

En la versión extendida :

$$I = k_1 \exp(-k_2 t) + \frac{\pi z F M h_1 A_1 N_{o1} k_{g1}^2 t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 A_1 N_{o1} k_{g1}^2 t^3}{3\rho^2}\right) + z F k_g' \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 A_3 N_{o3} k_{g3}^2 t^3}{3\rho^2}\right) \right]$$

donde A_3 , N_{o3} , K_{g3} y K_g' son los parámetros cinéticos correspondientes al proceso de nucleación bajo (P).

Siguiendo el mismo procedimiento mencionado anteriormente, los transitorios experimentales fueron descritos cuantitativamente usando un conjunto de transitorios simulados teóricamente. En la Figura V.6, se muestra un ejemplo del ajuste realizado al transitorio experimental obtenido a -0.35 V, usando la ecuación (5.4). De nuevo, los resultados claramente indican que el proceso de electrocristalización de plata consiste de dos pasos de nucleación consecutivos, los cuales se traslapan durante el curso del proceso de nucleación y crecimiento. Por ejemplo, el proceso 2DP bajo el máximo M1 se traslapa con los procesos vecinos DL y 3DP.

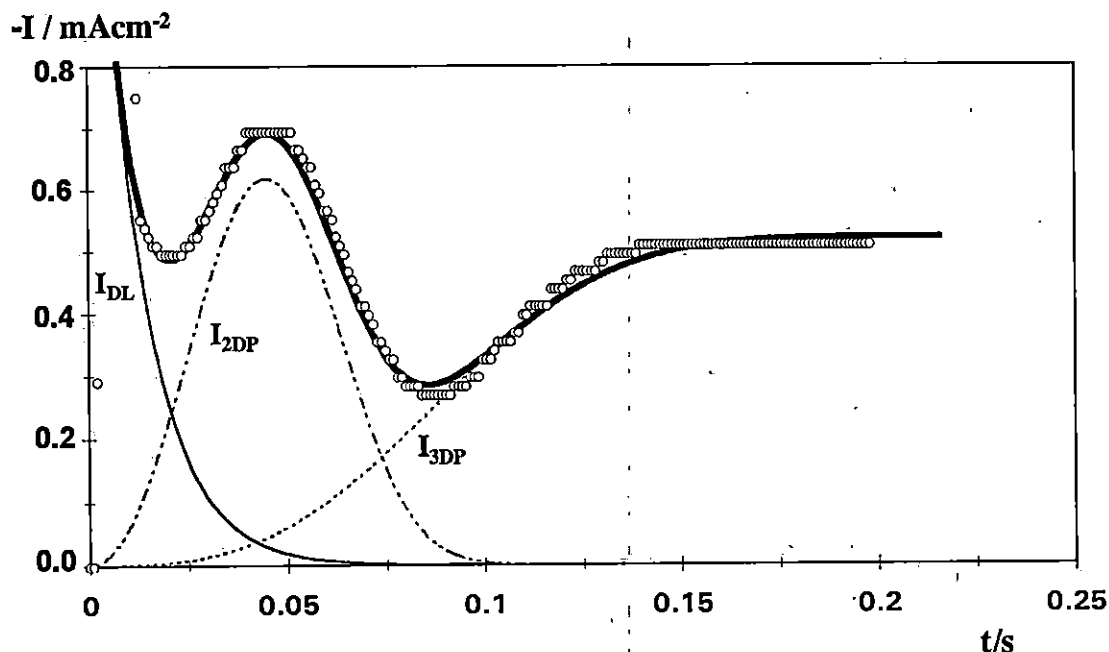


Figura V.6. Comparación entre un transitorio de corriente experimental (○), obtenido a -0.350 V, con su correspondiente transitorio teórico (—) que involucra la transición de nucleación 2D-3D, estimado mediante el ajuste no lineal de la ecuación (5.4) a los datos experimentales (ver Tabla V.5). Las contribuciones al transitorio de corriente debidas al fenómeno de carga de la doble capa (I_{DL}) y de dos procesos de nucleación consecutivos (I_{2DP} e I_{3DP}), son mostrados por separado.

Sorprendentemente, el traslape con el proceso de nucleación 3DP se inicia desde etapas muy tempranas, 0.025 s después de aplicado el pulso de potencial. Sin embargo, de acuerdo lo mostrado en la Figura V.6, la interferencia del proceso 3DP en estas etapas tempranas es aparentemente insignificante. Esta es probablemente la razón de las pequeñas diferencias encontradas al estimar el valor del producto ($AN_0K_g^2$) mediante los métodos (independientes) mostrados en las Tablas V.1 y V.5. Como se puede observar en la Figura V.6, al tiempo de 0.075 s la corriente total del transitorio está compuesta por dos contribuciones iguales debidas a los

Tabla V.5. Parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste no-lineal de la ecuación (5.4) a los transitorios potencioestáticos mostrados en la Figura V.2B.

-E /V vs. SCE	2DP(M1)			3DP(F)			DL				
	A_1 /s ⁻¹	$10^{-10}N_{01}$ /cm ⁻²	10^5k_{g1} /mol cm ⁻² s ⁻¹	$A_1N_{01}k_{E_1}^2$ /mol ² cm ⁻⁶ s ⁻³	10^4A_3 /s ⁻¹	$10^{-8}N_{03}$ /cm ⁻²	10^5k_{g3} /mol cm ⁻² s ⁻¹	$10^9k'_g$ /mol cm ⁻² s ⁻¹	10^4k_1 /Acm ⁻²	k_2 /s ⁻¹	q_{ads}^a /μCcm ⁻²
0.250	3.90	2.38	8.5	67.06	6.00	1.40	10.00	2.00	18.00	106.00	17.0
0.350	3.60	2.20	8.4	55.88	6.00	1.40	9.30	6.90	19.00	85.00	22.3
0.400	4.50	2.38	8.2	72.01	8.00	1.40	8.10	7.40	15.00	88.00	17.0
0.450	4.00	2.38	8.4	67.17	10.0	1.40	9.30	9.00	18.00	68.00	26.5

a estimada mediante la ecuación 5.2

procesos 2DP y 3DP. Por lo tanto, esto indica que, en estos casos complejos, la evaluación de los parámetros cinéticos debe de llevarse a cabo como se indica en este trabajo, ecuación (5.4). El proceso de transición 2DP a 3DP está acompañado por un cambio en la velocidad de nucleación y en la densidad de sitios activos, como se observa en la Tabla V.5. Ciertamente la descripción cuantitativa de estos transitorios complejos de corriente es una prueba difícil. Hasta donde se sabe, pocos investigadores han tratado de analizar transitorios de corriente que involucren la transición 2D-3D [21]. En el estudio de la formación anódica de películas de tiourea en la interfase mercurio/electrolito [21], los procesos de nucleación 2D y 3D, en un transitorio potencioestático simple fueron tratados como dos procesos estrictamente consecutivos. En este trabajo se muestra cómo reconocer y tratar cuantitativamente, a las transiciones 2D-2D y 2D-3D durante el proceso de depósito de metales, cuando los diferentes procesos de nucleación y crecimiento se traslapan durante el curso de un transitorio potencioestático simple.

Como se ha mostrado en el transcurso de este trabajo de tesis y en otros trabajos que se han publicado [13,15,19], el mecanismo de nucleación y crecimiento de la plata sobre carbón vítreo puede ser fuertemente afectado por diferentes parámetros, tales como: la concentración de la especie electroactiva [19], la preparación del sustrato [24], el sobrepotencial aplicado [15], la naturaleza del electrolito soporte o la esfera de coordinación. Cambios ligeros en las condiciones del depósito podrían ocasionar alteraciones significativas en la cinética, mecanismos y morfología de la plata depositada. Los transitorios de corriente presentados

y analizados en este capítulo fueron obtenidos estrictamente en las condiciones señaladas. Se recordará que en el capítulo anterior, al analizar el electrodepósito de plata en la concentración de 10^{-4} M y 10^{-2} M, se observaron transitorios de corriente (con un sólo máximo), relacionados con procesos de nucleación 2D o 3D, respectivamente. No obstante, al cambiar el método de activación de la superficie de carbón vítreo (El electropulido se llevó a cabo en presencia de 1M KCl), se obtuvieron transitorios de corriente con formas aún más complejas que las mostradas antes en este capítulo (ver Figura V.7). El transitorio de la Figura V.7 podría ser (de acuerdo a lo anteriormente discutido) teóricamente descrito en términos de varios procesos de nucleación que ocurren en forma simultánea (p. ej. 2D-2D-3D). El análisis cuantitativo de este tipo de transitorios que involucran nucleación múltiple puede ser llevado a cabo de la manera descrita en este capítulo. Se verá más adelante que este tipo de mecanismos de nucleación tan complejo, también es operativo para analizar la nucleación de cobalto sobre carbón vítreo a partir de un complejo amoniacal.

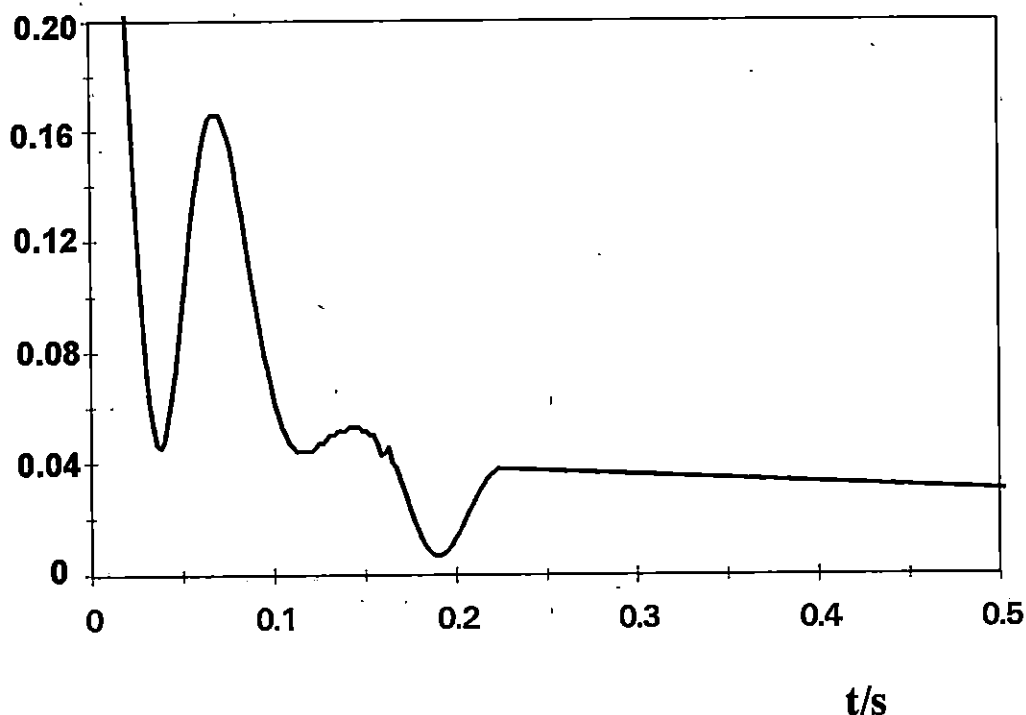
$-I / \text{mAcm}^{-2}$ 

Figura V.7. Un transitorio potencioestático de corriente obtenido durante el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa 10^{-4} de M Ag(I), 1.6 M de NH_4OH y 1 M KNO_3 , al imponer un potencial de -0.350 V (El tratamiento de activación superficial previo al experimento de electrodeposición fue desarrollado en una disolución 1M de KCl). La forma compleja del transitorio, que incluye la presencia de dos máximos de corriente seguidos de una meseta con corriente en estado estacionario, sugiere las transiciones de nucleación 2D-2D y 2D-3D.

Aunque la naturaleza y origen de estas transiciones no es muy claro, debido en gran parte a la naturaleza compleja de la superficie del electrodo utilizado (en los últimos capítulos de esta tesis se tratará de aclarar un poco esta situación, al trabajar con un electrodos superficialmente más simple, como lo es el electrodo monocristalino de oro Au(111)), es factible pensar que un factor crucial que afecta la cinética de electrocristalización, sean las condiciones superficiales del electrodo. Para intentar encontrar el

origen de las transiciones observadas y especialmente las causas del traslape entre los procesos de nucleación, se utilizó una técnica de análisis superficial conocida como microscopía de fuerza atómica (AFM).

V.4.3. Análisis mediante microscopía de fuerza atómica.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) fue usada para revelar las características morfológicas del depósito de plata sobre el substrato de CV. En relación con los resultados del análisis cronoamperométrico, se esperó distinguir entre el crecimiento de la plata depositada 2D y 3D, así como definir el estado del depósito cuando los diferentes procesos de nucleación se traslapan.

Para iniciar el estudio, primero se caracterizó la superficie del electrodo de carbón vítreo libre de plata. La imagen de AFM de la Figura V.8, muestra la morfología superficial del electrodo de CV utilizado, después del pulido mecánico. La superficie del electrodo aparece áspera, con líneas (rayas) características del pulido ($0.03\mu\text{m}$ a $0.05\mu\text{m}$ de ancho y aproximadamente de 15 nm de profundidad) por toda la superficie del electrodo [25-28].

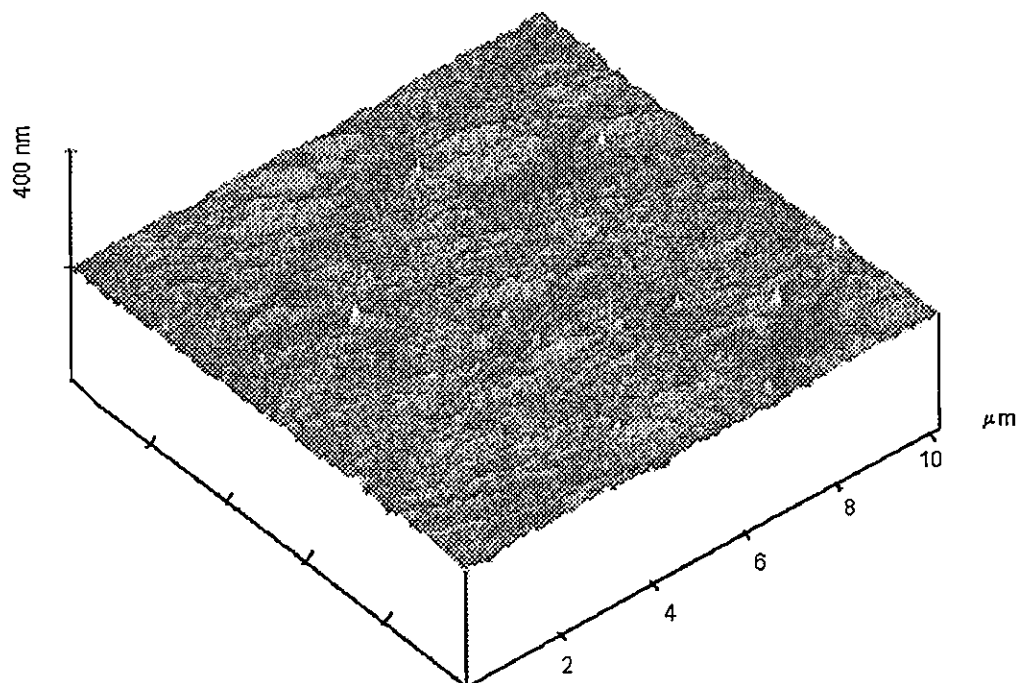
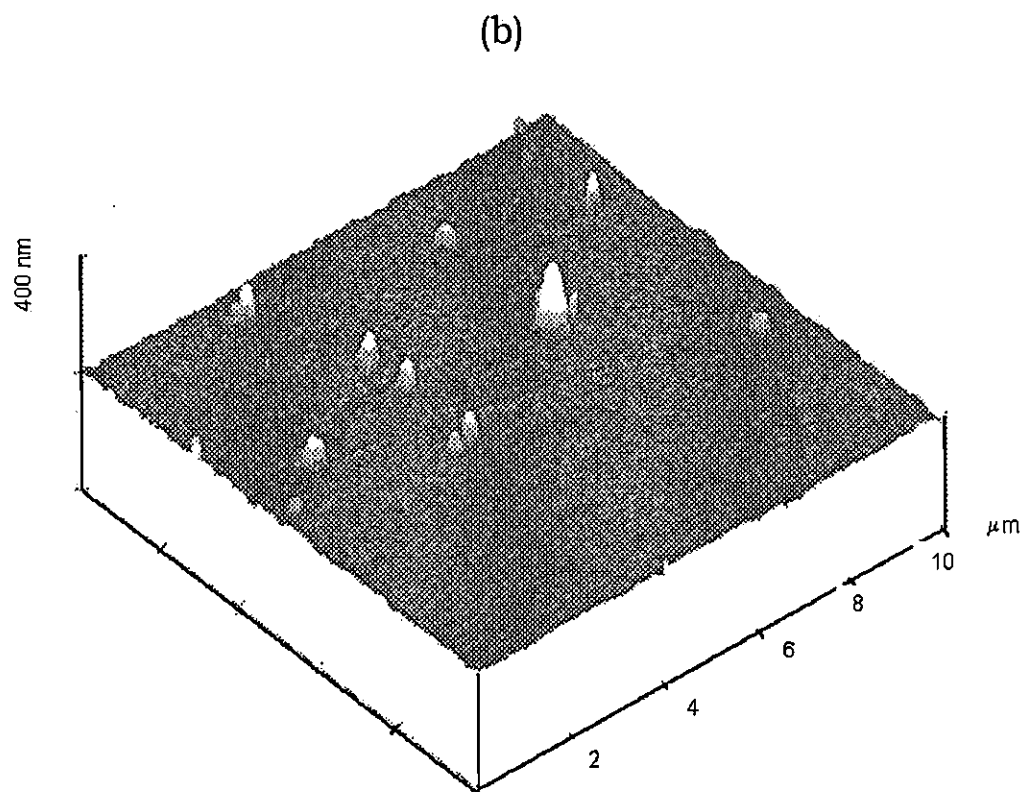
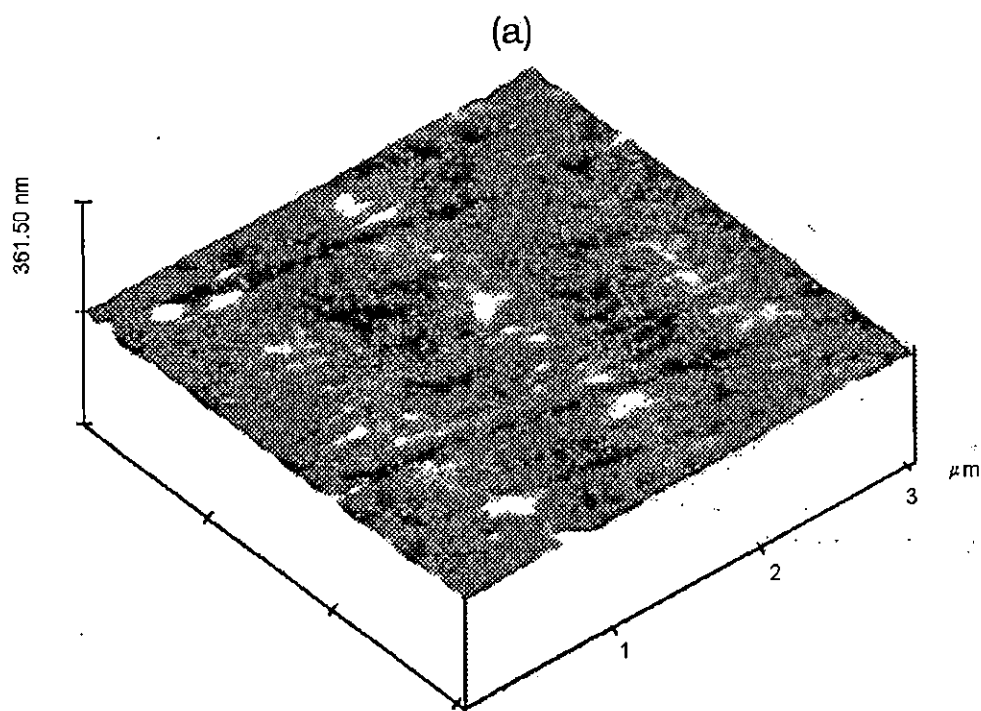


Figura V.8. Imagen de AFM de la superficie del electrodo de carbón vítreo, recientemente pulida con características morfológicas típicas (p. ej. rayas de pulido). El tamaño de la imagen es de $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ y con intervalo en z de: 0 a 400 nm.

Ocasionalmente grandes hoyos ($1\ \mu\text{m}$ de diámetro) fueron observados. La rugosidad de la superficie se incrementa después de la electroactivación del electrodo en la disolución acuosa de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ con 1M KCl. Sin embargo, las rayas del pulido permanecen como rasgo principal en las imágenes. Posteriormente se demostrará que el depósito de plata formado a partir de la disolución $10^{-3}\ \text{M}$ de $\text{Ag}(\text{I})$, está siempre alineado a lo largo de las rayas del pulido. Esto muestra que las líneas del pulido actúan como precursores del depósito, proporcionando sitios activos para el proceso de depósito.



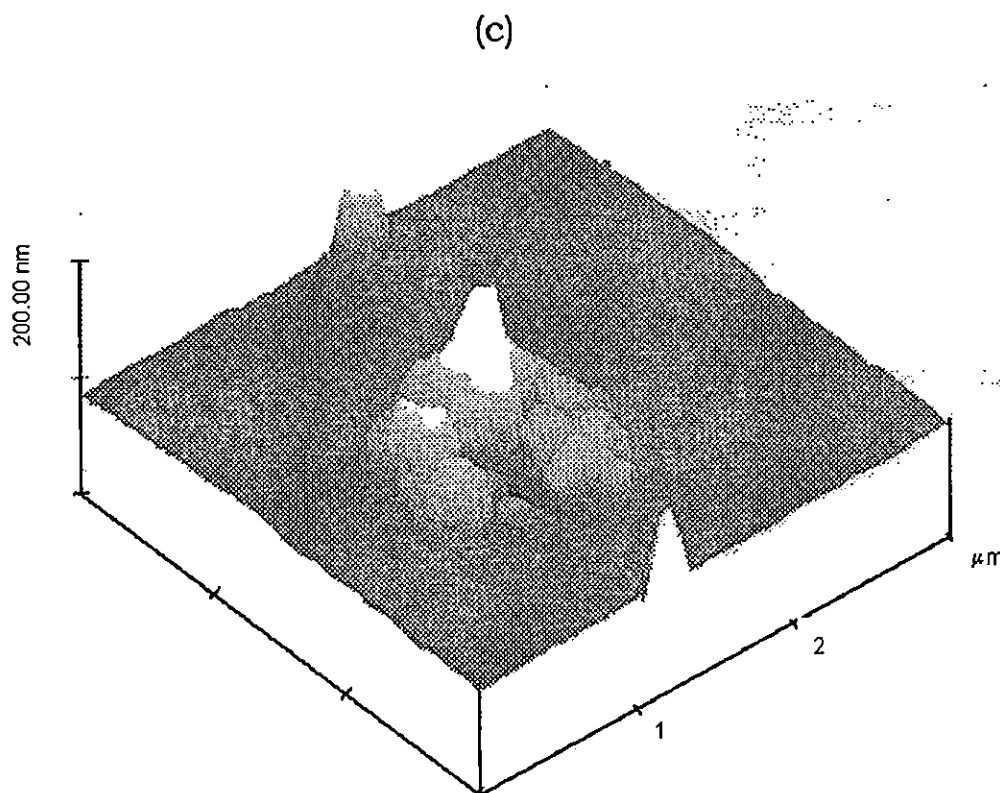


Figura V.9. Características mayores de la morfología superficial de la plata depositada sobre carbón vítreo, como la revela la imagen de AFM: (a) Una película lisa, (b) agregados 3D de plata por toda la superficie de carbón vítreo, particularmente alrededor de los defectos superficiales y (c) un incremento del crecimiento 3D de agregados de plata alrededor de las imperfecciones del sustrato. El depósito fue llevado a cabo a partir de una disolución 10^{-3} M de Ag(I) en 1.6 M de NH_4OH y 1M de KNO_3 , a -0.150V , durante un periodo de 1s (a) y -0.350V , durante un periodo de 0.5s (b) y (c).

La Figura V.9a muestra una imagen de AFM de la superficie del depósito de plata, obtenida después de aplicar un pulso de potencial de -0.15 V, durante un tiempo de depósito de 1s, a partir de una disolución 10^{-3} M de Ag(I). La superficie del electrodo aparece bastante lisa, sin la clara definición de la forma de los agregados de plata. Esto está de acuerdo con el esperado crecimiento 2D. Sin embargo, estos agregados de plata son bastante difíciles de distinguir de la superficie del sustrato. En tales

superficies de electrodos reales (no bien definidas), el reconocimiento del crecimiento 2D puede ser bastante difícil ya que los agregados de plata pueden ser fácilmente enmascarados por la superficie rugosa del sustrato. Antes de la observación de la superficie mediante AFM ex situ, el depósito de plata creció durante 1s. A partir de las Figuras V.2A y V.2B, es claro que los transitorios potenciostáticos experimentales utilizados para el análisis cuantitativo de la nucleación fueron obtenidos, sin excepción, en tiempos mucho más cortos (aproximadamente 0.25s a 0.3s) que el tiempo necesario para preparar las superficies observadas por AFM. Aunque durante el curso del depósito(a -0.15 V), el primer crecimiento 2D fue cubierto por otro proceso de crecimiento 2D, un cambio en la morfología de la plata depositada pudo ocurrir en el tiempo restante, hasta completar un segundo. Las imágenes de AFM obtenidas para los depósitos de plata llevados a cabo a potenciales impuestos entre -0.250 V y -0.400 V, en la región del crecimiento 3D y de la transición de nucleación 2D-3D, revelan diferente morfología superficial del depósito de plata (ver Figuras V.9b y V.9c). Agregados de plata 3D se pueden reconocer por toda la superficie del electrodo y especialmente alrededor de los defectos superficiales del sustrato. Debido a la limitación para monitoriar los cambios morfológicos sobre una superficie no-ideal, al principio parece que el depósito progresa exclusivamente alrededor de estos sitios de defectos superficiales. El análisis detallado, comparando la textura superficial en las imágenes mostradas en las Figuras V.8 y V.9b, indican un cambio significativo en la morfología del depósito sobre toda la superficie del electrodo. Los agregados de plata formados en sitios sobre la superficie regular, tienen

diámetros de aproximadamente 100 nm y alturas de 7-9 nm. Las imágenes en las Figuras V.9b y V.9c fueron tomadas después de 0.5 s de iniciado el depósito de plata y por lo tanto, después de la transición 2D-3D. Debido a esto, todos los agregados de plata, tanto en defectos como en sitios regulares de la superficie, poseen características 3D. A tiempos de depósitos cortos, p.ej. menores que 0.1 s, se observó el crecimiento de agregados tridimensionales sobre y/o con agregados 2D de plata. Los agregados de plata formados en los defectos superficiales aparecen más grandes y altos que los agregados formados sobre el resto de la superficie del electrodo. Esto puede ser debido al hecho de que el depósito sobre los defectos superficiales comienza más pronto que en la superficie regular del electrodo libre de defectos. De este modo los defectos superficiales actúan como precursores del proceso de depósito. En verdad es posible pensar que la presencia de los defectos superficiales puede ser una de las mayores razones para el traslape entre diferentes tipos de crecimiento. Como se demostró en un estudio previo del depósito de metales sobre sustratos monocristalinos [1], los defectos superficiales proporcionan sitios de nucleación de diferente naturaleza al del resto de la superficie homogénea y por lo tanto, favorecen el proceso de depósito en condiciones energéticamente más favorables. Debido a la existencia de defectos superficiales en el sustrato, el proceso de nucleación y crecimiento aquí observado, procede por diferentes cursos (rutas) y/o en forma simultánea (traslape). En etapas tempranas del depósito de plata sobre CV, así como el proceso 3D (asociado con P) tuvo lugar preferentemente en los defectos

superficiales. Por supuesto que en etapas posteriores la transición 2D-2D y la 2D-3D proceden independientemente de los sitios superficiales.

V.5. Conclusiones

El depósito de plata sobre el electrodo de carbón vítreo a partir de una disolución acuosa que contiene 10^{-3} M de Ag(I) en 1.6 M de NH_4OH y 1 M de KNO_3 (pH=11) fue estudiado por las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. El voltamograma cíclico obtenido en el intervalo de potencial entre 0.7 V y -0.7 V muestra dos picos voltamperométricos bien definidos, relacionados con el depósito de de Ag(I) en la forma del complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ sobre el substrato de CV y con la disolución de Ag depositada en el substrato de CV. Para comprender la cinética del proceso de depósito de plata a sobrepotencial, particularmente en las etapas iniciales, se desarrolló un análisis cronoamperométrico basado en la obtención de transitorios potencioestáticos de corriente. Los resultados indican un proceso de nucleación y crecimiento complejo que ocurre vía dos diferentes rutas, dependiendo del potencial aplicado. Los transitorios obtenidos son de una forma compleja y poco usual. Para interpretar tales transitorios de corriente, un nuevo procedimiento fue desarrollado. En un paso preliminar, los transitorios fueron analizados por regiones claramente diferenciadas. Cada una de estas regiones fue analizada con teorías existente adecuadas a sus características, y de este modo, tratados como procesos separados. Los resultados de esta primera etapa mostraron que después de una nucleación bidimensional (2D) progresiva inicial, el proceso de depósito procedió con otro proceso de

nucleación y crecimiento (2D) progresivo (bajos sobrepotenciales) o bien por un proceso de nucleación y crecimiento tridimensional (3D) (altos sobrepotenciales). Por lo tanto, la electrocristalización de la plata sobre el sustrato CV, en las condiciones experimentales estudiadas, sufre transiciones de nucleación 2D-2D o 2D-3D dependiendo del potencial aplicado. Usando formalismos matemáticos existentes, se derivó una ecuación general para el proceso global, incluyendo contribuciones de los diferentes tipos de nucleación observados y la adecuada transición de nucleación. La comparación entre el conjunto de transitorios de corriente experimentales y los teóricamente simulados mediante métodos de ajuste no-lineal, permitieron obtener los parámetros cinéticos del proceso de nucleación y crecimiento global. Los parámetros de este modo estimados difieren de aquéllos obtenidos al tratar a cada proceso en forma independiente. Esto indica claramente que los diferentes procesos que tienen lugar durante el proceso de depósito, no ocurren en forma independiente. Se establece en este trabajo que, para definir las características reales del proceso de depósito, se debe tomar en cuenta la influencia de procesos vecinos. Es importante hacer notar, que la transición observada en el crecimiento de los núcleos de plata (2D-3D) en la disolución aquí estudiada, forma parte de una variación continua del tipo de nucleación, que depende fuertemente de la concentración de ion Ag(I) en la disolución. Recordando lo descrito en el capítulo IV, una concentración menor de Ag(I) , 10^{-4}M , favorece un crecimiento 2D, mientras que una concentración mayor del ion Ag(I) en disolución (10^{-1}M) favorece el crecimiento 3D. Imágenes de AFM fueron usadas para caracterizar la

morfología superficial de la plata depositada, encontrando que este análisis apoyan en gran medida las conclusiones obtenidas del estudio electroquímico. Las imágenes de AFM revelan diferente morfología de la plata depositada, en relación con la existencia de los procesos de depósito 2D o 3D, dependientes del potencial aplicado. El crecimiento de agregados de plata tridimensionales, alrededor de los defectos superficiales del sustrato, observado en las etapas tempranas del proceso de depósito de plata proporciona una explicación para el origen del traslape de los procesos de nucleación.

Capítulo VI

Estudio de la nucleación electroquímica de cobalto sobre carbón vítreo, libre de la influencia de la reacción de evolución de hidrógeno a partir de una disolución acuosa de cloruro de amonio, pH 4.6 a 25°C.

Capítulo VI

Estudio de la nucleación electroquímica de cobalto sobre carbón vítreo, libre de la influencia de la reacción de evolución de hidrógeno a partir de una disolución acuosa de cloruro de amonio, pH 4.6 a 25°C.

VI.1 Resumèn

En los baños electrolíticos (acuosos) usuales, utilizados para electrodepositar cobalto, este proceso se ve acompañado por otro (¡la mayoría de las veces no deseado!) que ocurre en paralelo, correspondiente a la reacción de evolución de hidrógeno (HER). En tales circunstancias, la evaluación cuantitativa de los parámetros cinéticos del proceso de electrocristalización de cobalto ha resultado ser hasta el momento, bastante difícil. En este capítulo se muestra la posibilidad de separar estos dos procesos, al encontrar la existencia de un intervalo de potencial donde el electrodepósito de cobalto sobre carbón vítreo (CV) ocurre independientemente de HER, a partir de una disolución acuosa 10^{-2} M de CoCl_2 , en 1M de NH_4Cl (pH=4.6), a 25°C. En estas circunstancias se determinaron los parámetros cinéticos del proceso de electronucleación de cobalto, usando la técnica potencioestática. Se encontró que el mecanismo de depósito de cobalto involucra nucleación múltiple de centros 3D limitados en su crecimiento por la difusión de la especie electrodepositante y que la densidad numérica de núcleos formados depende linealmente del potencial aplicado. A partir de la dependencia con el potencial, de la velocidad de nucleación en estado estacionario y de la teoría atomística de la formación electrolítica de fase, se muestra que un sitio activo desempeña un

papel preponderante en la formación de del núcleo crítico en todo el intervalo de potencial considerado.

VI.2 Introducción

En este capítulo de la tesis se inicia el estudio de la electrocristalización de cobalto. El motivo principal de haber cambiado de ion metálico, es debido a las características químicas de este nuevo sistema, las cuales permiten estudiar particularmente bien la influencia de propiedades de la disolución, tales como la influencia de la esfera de coordinación (capítulo VII) o la temperatura (capítulo VIII) sobre el mecanismo de electrocristalización. En este capítulo se inicia considerando el estudio de la nucleación electroquímica de cobalto sobre carbón vítreo, libre de la influencia de la reacción de evolución de hidrógeno.

El proceso de electrodeposición de cobalto y/o de sus aleaciones es bastante utilizado por la industria de las computadoras. Debido a sus propiedades magnéticas los depósitos generados son empleados como medio de grabado en los sistemas de memoria, tanto en cintas como en "tambores" magnéticos [1,2]. Las aleaciones de cobalto poseen muy altas resistencias a muchas formas de desgaste, tal como la corrosión, en un amplio intervalo de temperaturas [3]. El cobalto depositado sobre un substrato de níquel, así como el cobalto poroso, muestran actividad electro-catalítica para las reacciones de evolución de oxígeno [4] y de hidrógeno en soluciones alcalinas [5,6]. Sin embargo, comparado con la gran cantidad de investigación realizada sobre el electrodeposición de níquel, sólo poco se ha investigado referente a cobalto. El electrodeposición de cobalto sobre un substrato de diferente naturaleza ha sido estudiado a partir de medios como: soluciones acuosa de cloruro o sulfato [2,7] o en soluciones 30 % en peso de KOH con cloruro de tris-etilendiamin cobalto

(III) o con tiocianato de cobalto (II) en solución de dimetilformamida [8,9]. A pesar de los múltiples aspectos considerados en estos estudios, los mecanismos y la cinética del proceso de electrocristalización de cobalto en solución acuosa han recibido menos atención. Esto último es probablemente debido a que en solución acuosa, el electrodeposición de cobalto es acompañado por la reacción simultánea de evolución de hidrógeno (HER) [2,7,9], la cual hace que el análisis de los transitorios experimentales sea muy difícil (ya que se tendría que deconvolucionar la corriente total en las diferentes contribuciones involucradas). Por ejemplo, los transitorios de corriente obtenidos durante el electrodeposición de cobalto sobre carbón vítreo a partir de $\text{Co}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, resultaron "muy complejos" (a juicio de los autores) para ser analizados [10]. Cui y colaboradores [11], estudiaron el proceso de nucleación y crecimiento de cobalto sobre carbón vítreo, a partir de una solución acuosa de cloruro, estableciendo la influencia de la concentración del ion $\text{Co}(\text{II})$ sobre el proceso de depósito, pero tampoco evaluaron los parámetros cinéticos debido a la presencia de HER. Por lo tanto, es de considerable interés el investigar los mecanismos de nucleación y crecimiento del depósito de cobalto, en circunstancias donde la influencia de HER sea mínima, por ejemplo mediante el cambio de la composición del baño de electrodeposición. El objetivo del presente estudio es investigar los mecanismos de nucleación y crecimiento de cobalto, a partir de una disolución acuosa de cloruro de amonio por medio de la técnica potencioestática. En las condiciones experimentales específicas (baño NH_4Cl con $\text{pH}=4.6$ o más alcalino a 25°C) se encontró que el electrodeposición de cobalto y HER pueden ser tratados como dos procesos separados. Esto permitió desarrollar un análisis cuantitativo del proceso de depósito de cobalto, al aplicar modelos típicos (ver capítulo I) previamente publicados y que describen las etapas tempranas del proceso de formación electrolítica de fase. Para

estudiar el proceso de reducción de cobalto fue también importante usar un sustrato donde HER ocurriera a potenciales muy negativos. Por esta razón se utiliza en este trabajo CV. Más aún, este sustrato evita la formación de compuestos intermetálicos durante la formación de Co(0). Cabe mencionar que en el capítulo VIII de esta tesis, donde se estudia el efecto de la temperatura del baño electrolítico sobre el mecanismo y la cinética de nucleación de cobalto, se encontró que a 50°C, HER ocurre en forma simultánea al depósito de cobalto, aún en el baño considerado en este capítulo. A pesar de esto, fue posible llevar a cabo el estudio cinético al proponer un modelo que contempla la presencia simultánea de una reacción redox cualquiera sobre la superficie de núcleos recién formados en donde pueda ocurrir dicha reacción.

VI.3 Experimental

El depósito de cobalto sobre carbón vítreo fue estudiado mediante la técnica de pulso de potencial a partir de una disolución 10 mM de CoCl_2 , conteniendo 1M de NH_4Cl (pH = 4.66) a 25°C. Todas las disoluciones fueron preparadas con reactivos grado analítico, usando agua ultrapura (sistema Millipore-Q). Una celda electroquímica a tres electrodos fue utilizada en este trabajo. El electrodo de trabajo fue construido a partir de una barra de carbón vítreo de 3 mm de diámetro. Para exponer únicamente una porción (disco) de la superficie del electrodo (de 0.071cm^2 de área) a la disolución, la barra fue sellada en un tubo de vidrio lleno de teflón. El área expuesta fue pulida, a acabado espejo, en una pulidora Microcloth (*Buehler*) con polvo de alúmina con diámetro promedio de $0.05\ \mu\text{m}$. El electrodo secundario fue una barra de grafito de área (expuesta a la solución) mucho mayor que la del electrodo de trabajo. Un electrodo de calomel saturado (SCE) fue usado como electrodo de referencia,

el cual fue conectado a la celda principal a través de un capilar de Luggin y a aproximadamente 2 mm del disco de carbón vítreo.

El potencial del electrodo de trabajo fue controlado con un potencióstato *EG&G PARC 273A*, conectado a una computadora personal con el programa *EG&G M270*, para el control de los experimentos y la adquisición de los datos.

Los transitorios potencióstáticos de corriente fueron obtenidos de la manera usual, con pulsos simples (catódico) potencióstáticos dentro del intervalo de potencial (-1.0 a -1.34 V/SCE).

VI.4 Resultados y discusión

VI.4.1 La disolución electrolítica: un análisis termodinámico

Para determinar y establecer la especie química predominante de Co(II) bajo las condiciones experimentales, se desarrolló un estudio termodinámico de la disolución de trabajo por medio de la construcción de diagramas de zonas de predominio (DZP (ver Figura VI.1). Como es bien conocido, DZP permiten el análisis gráfico de las propiedades químicas de especie en un estado de oxidación dado (p.ej., Co(II)). Como en capítulos anteriores, los diagramas fueron construidos siguiendo la metodología propuesta por Rojas y colaboradores [15-18], considerando equilibrios químicos generalizados y datos termodinámicos disponibles en la literatura [19,20]. Para el diagrama de la Figura VI.1, las siguientes condiciones de concentraciones constantes fueron consideradas: $p\text{NH}_3' = -\log[\text{NH}_3]_{\text{total}} = 0$ y $p\text{Cl}' = -\log[\text{Cl}]_{\text{total}} = 0$.

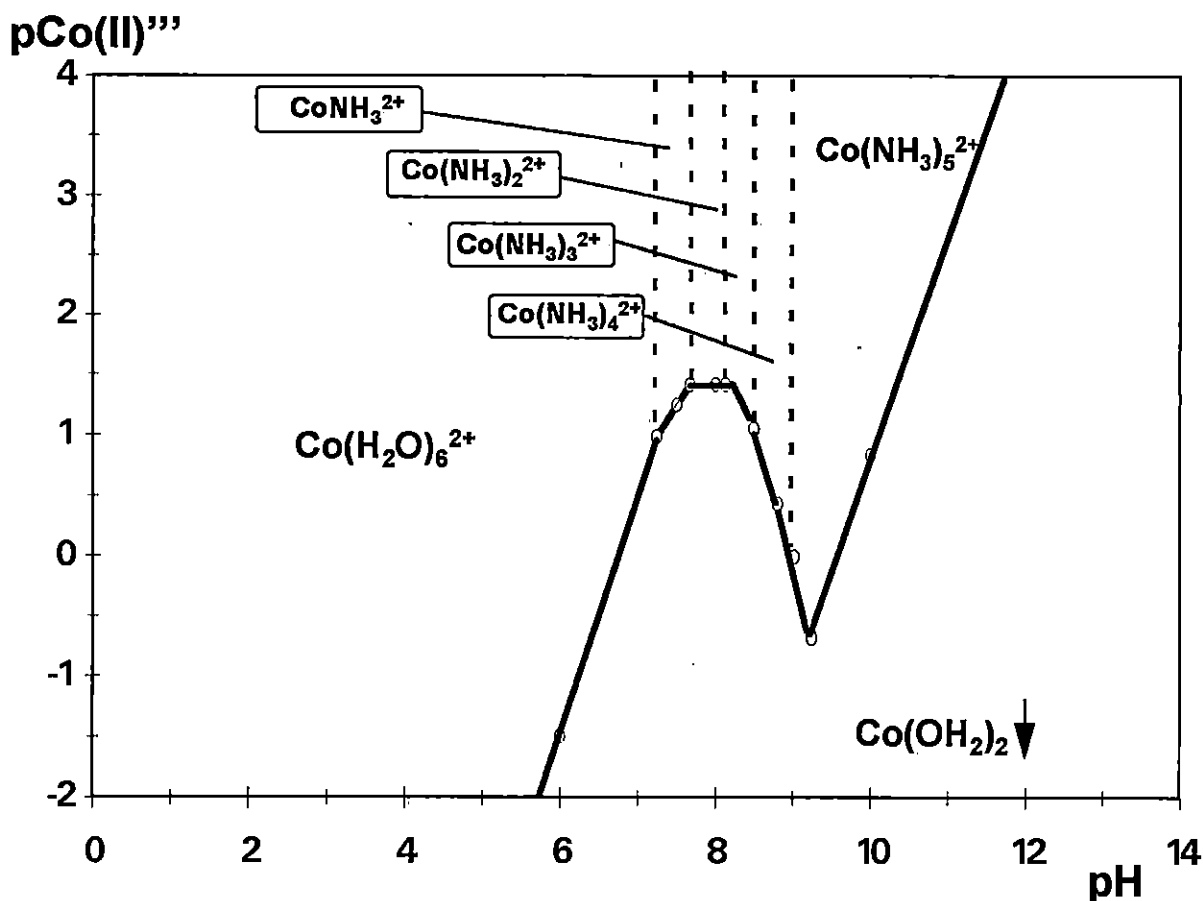
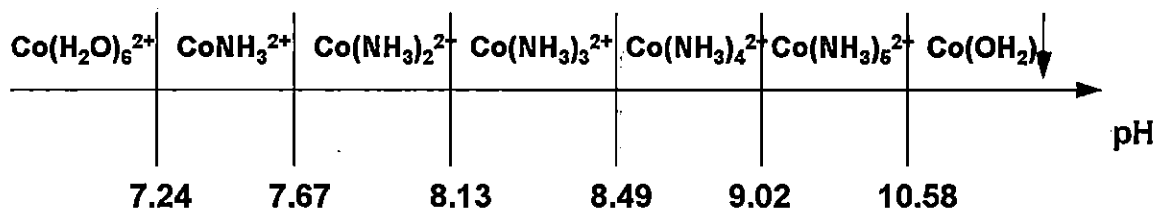


Figura VI.1. Diagrama de existencia predominio (DEP) para el sistema Co(II)-NH₃-Cl-H₂O, construido considerando las siguientes condiciones: pNH₃' = 0 y pCl' = 0, y usando los datos termodinámicos disponibles en la literatura [19,20].

Haciendo un corte en el DEP de la Figura VI.1, a pCo(II) = 2 (correspondiente a 10⁻²M de Co(II)) se establece el siguiente diagrama de zonas de predominio unidimensional:



Como se indicó anteriormente el diagrama de existencia predominio muestran la existencia y predominio de varias especies complejas del cobalto (II), en función del pH de la disolución y de la concentración del ion Co(II). En este nuevo diagrama los valores de pH indican los límites de las zonas de predominio de las diferentes especies complejas del cobalto y corresponden a la constante de formación condicional (debida a las condiciones impuestas) de las respectivas especies de cobalto, a la concentración de Co(II) usada en este trabajo. Entonces mediante este diagrama y el pH de la disolución (pH = 4.6), se concluye que el aquo complejo de cobalto $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ es la especie química predominante del ion Co(II), a pesar de la gran cantidad de amoníaco y de cloruro presentes. En el próximo capítulo se mostrará, evidencias experimentales que avalan esta conclusión

VI.4.2 Electodepósito de cobalto

VI.4.2.1 Voltamperometría de barrido triangular

La Figura VI.2 muestra un típico barrido de potencial triangular para CV en una disolución 10^{-2}M de CoCl_2 y 1M de NH_4Cl (pH= 4.6) a 25°C . La velocidad de barrido del potencial (v) fue de 20 mVs^{-1} . El barrido se inició a potencial de circuito abierto (aprox. 0.46 V /SCE). Durante el barrido directo hacia potenciales negativos, la corriente catódica se incrementó abruptamente una vez que la nucleación empieza. A medida que el barrido de potencial avanza hacia potenciales más catódicos, el incremento de la corriente se relaciona con el incremento de la densidad de núcleos y con el crecimiento de cristales de cobalto. Note que, el potencial de pico catódico (que aparece a -1.17V vs SCE) formado durante la reducción de cobalto a partir de la disolución de cloruro de amonio se encuentra desplazado en aproximadamente -0.65 V del potencial

estándar del par Co(II)/Co(0) (-0.52 V /SCE) [21]. Esto indica que se necesita mayor energía, para depositar cobalto sobre CV que la necesaria para depositar cobalto sobre cobalto (esta energía se relaciona con el llamado sobrepotencial de electrocristalización). A potenciales muy negativos, aproximadamente -1.25 V /SCE , el gran aumento en la corriente catódica se puede relacionar con el proceso HER que ocurre en forma simultánea al de nucleación de cobalto (de hecho, sobre la superficie de estos núcleos).

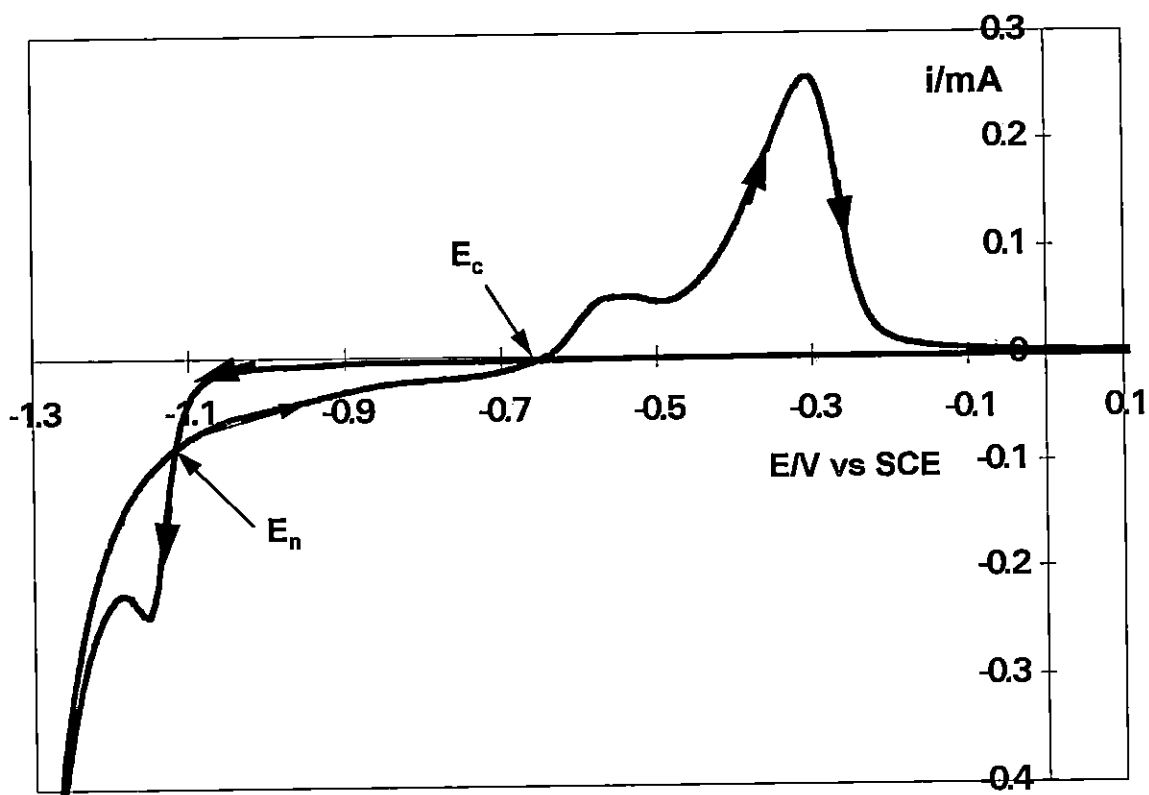


Figura VI.2. Un voltamperograma típico para el electrodo de CV inmerso en una disolución acuosa 10 mM de CoCl_2 , 1 M NH_4Cl ($\text{pH} = 4.6$) a 25°C . La velocidad de barrido fue de 20 mVs^{-1} . El potencial de nucleación (E_n) y el potencial de sobrecruce (E_c) son mostrados en la figura.

Durante el barrido inverso, se observaron dos sobrecruces entre las ramas de la corriente catódica. El sobrecruce más catódico corresponde a E_n ,

determinado como sobrepotencial de nucleación. Como ya ha sido establecido, E_n es un parámetro importante para clasificar a la nucleación característica del mecanismo de nucleación y crecimiento [22]. El segundo sobrecruce localizado a -0.65 V / SCE fue nombrado como potencial de sobrecruce (E_c)[10]. En regiones de potencial más catódicos que E_n , la corriente registrada durante el barrido inverso fue (en valor absoluto) menor que la del barrido directo, principalmente debido al cambio correspondiente en la concentración del ion $Co(H_2O)_6^{2+}$ cerca de la superficie del electrodo, debida al desarrollo del proceso de depósito. Por otro lado, en el intervalo entre -1.15 y -0.6 V /SCE, la corriente observada durante el barrido hacia valores más positivos del potencial fue mayor que la desarrollada durante el barrido directo (en dirección negativa). Estas observaciones soportan la idea expresada anteriormente, referente a la menor energía requerida para depositar cobalto sobre cobalto que para depositar cobalto sobre carbón vítreo.

Se encontró que la relación entre la corriente de pico catódica ($i_{p,c}$) y $v^{1/2}$ es lineal (ver Figura VI 3). Esto es esperado para un proceso de depósito que ocurre vía un mecanismo de nucleación y crecimiento controlado por la transferencia de masa [12].

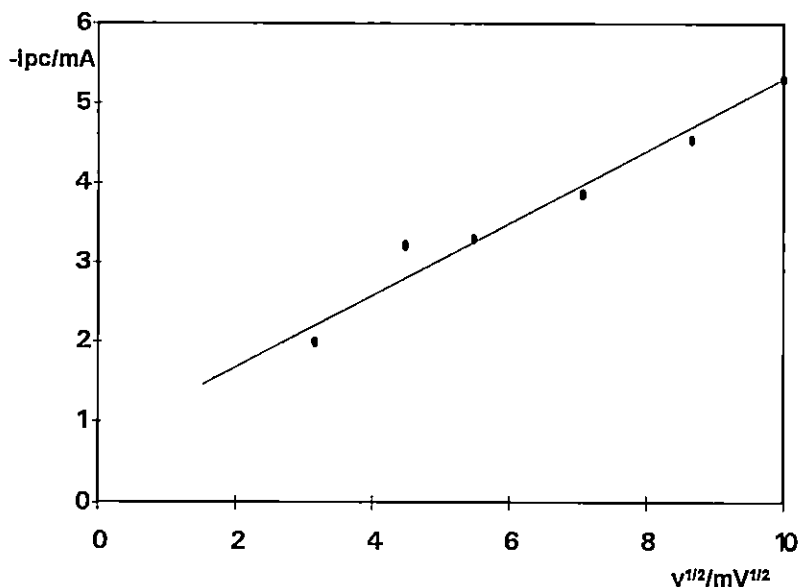


Figura VI. 3. Variación de la corriente de pico catódica (i_{pc}) con la velocidad de barrido del potencial ($v^{1/2}$), para el depósito de cobalto sobre CV en las mismas condiciones reportadas en la Figura VI.2.

Cuando el barrido de potencial se extendió hacia el lado anódico, se observaron varios picos anódicos, relacionados con la disolución de cobalto depositado sobre la superficie de CV (ver Figura VI. 2). Se encontró que el número y la magnitud de estos picos anódicos, dependen marcadamente del potencial al cual el barrido fue invertido (E_{λ}). Note que E_{λ} puede ser también definido como el punto de inicio del barrido en la dirección anódica. Estos picos se pueden asociar tanto con la disolución de cobalto del electrodo a la disolución en forma de diferentes especies iónicas (ver Figura. VI.1) ó con la disolución de diferentes fases de $Co(0)$, previamente formadas durante el barrido catódico.

Para determinar el tipo de control cinético que tiene lugar durante el crecimiento de núcleos cerca del potencial E_c , se llevó a cabo un estudio voltamperométrico usando diferentes valores de E_{λ} . El análisis se limitó a la región de potencial que se encuentra al pie del pico del depósito catódico.

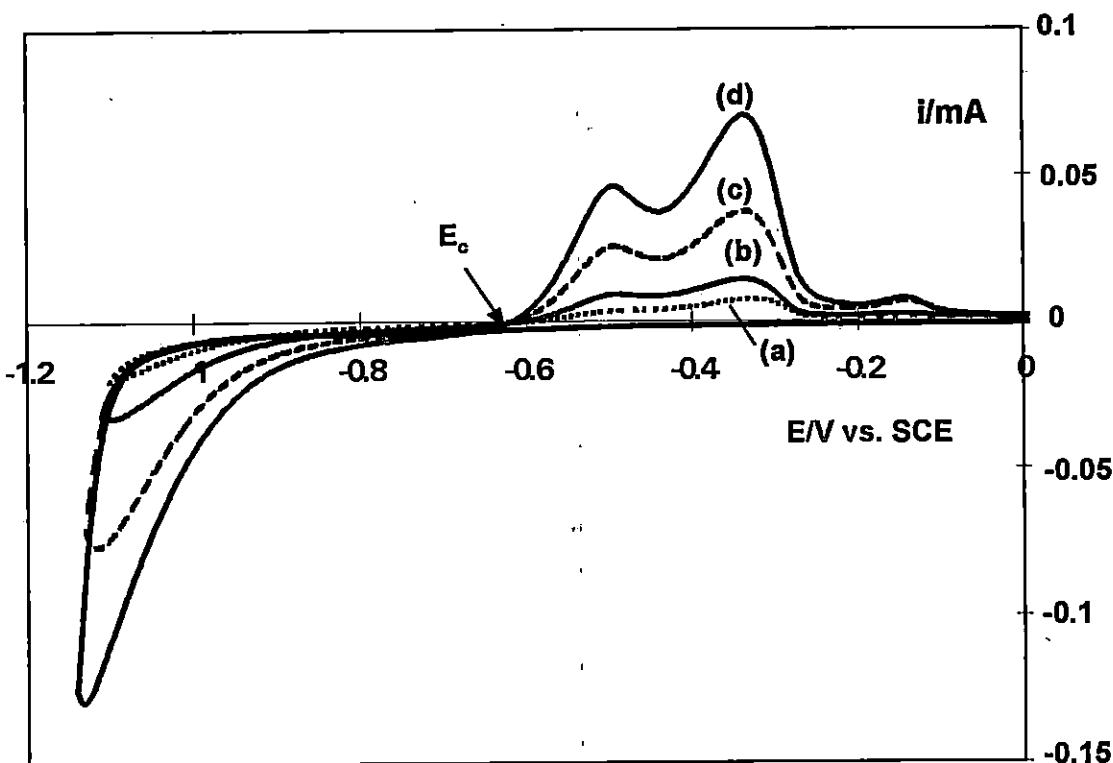


Figura VI.4. Influencia del potencial de inversión (E_{λ}) sobre la forma de los voltamperogramas cíclicos de la electro-reducción/electro-oxidación de cobalto sobre CV a partir de una disolución acuosa $10^{-2}M$ de $CoCl_2$ y $1M$ de NH_4Cl . Los valores de E_{λ} son más anódicos que el potencial de pico catódico; (a) -1.10 , (b) -1.12 , (c) -1.14 y (d) $-1.15V/SCE$. La velocidad de barrido fue de $20 mVs^{-1}$

La Figura VI.4 muestra un conjunto de voltamperogramas cíclicos significativamente diferentes para la reducción /oxidación de cobalto sobre CV, obtenidos mediante diferentes valores de E_{λ} , a la velocidad de barrido de $20 mVs^{-1}$. Se encontró que el valor del potencial de sobrecruce E_c fue de $-0.65 V$, independientemente del valor de E_{λ} usado (ver Tabla VI.1), indicando que en esta región del potencial la electrocristalización de cobalto es un proceso limitado por la transferencia de carga [10].

Tabla VI.1. Dependencia del potencial de sobrecruce (E_c) con el potencial catódico de inversión (E_λ) durante la reducción/oxidación de cobalto sobre CV. (ver Figura VI.4).

$-E_\lambda /$ V/SCE	$-E_c /$ V/SCE
1.18	0.650
1.20	0.649
1.22	0.651
1.24	0.648
1.26	0.650
1.28	0.651
1.30	0.651

De acuerdo a las predicciones teóricas [10], el valor de E_c debe de corresponder con el potencial de equilibrio (E_{eq}) del par redox $Co(H_2O)_6^{2+}/Co$ en la disolución respectiva. Mediante la bien conocida ecuación de Nernst (6.1), es posible estimar teóricamente el valor de E_{eq} . Para esto se requiere el valor del potencial estándar (E°) de este par redox, el cual se encuentra publicado en la literatura [21] y conocer el valor de la actividad del ion $Co(II)$ en la respectiva disolución.

$$E_{eq} = E_{Me^{z+}/Me(0)}^0 + \frac{RT}{zF} \ln(Me_{solucion}^{z+}) \quad (6.1)$$

donde (Me^{z+}) se refiere a la actividad del ion Me^{z+} en la disolución. Simplificando se considerará que el coeficiente de actividad del ion $Co(II)$ en esta disolución tiene el valor de uno, lo que implica que se puedan tratar como iguales a la actividad y a la concentración del ion. De este modo se encontró que a 25°C el valor del potencial de equilibrio teórico para la reacción redox de interés es de -0.58V vs SCE, existiendo una diferencia de 0.07V con respecto al valor encontrado por la técnica voltamperométrica (ver Tabla VI.1). Si se considera como verdadero el valor de E_{eq} encontrado por la técnica voltamperométrica, esto significaría que la diferencia entre el valor teórico y el real podría ser

atribuida al coeficiente de actividad (γ) que había sido considerado como 1 en el cálculo teórico. Por lo tanto el valor de gama experimental para el ion Co(II) en esta disolución debería de cumplir con la ecuación (6.2):

$$-0.07 = 0.03 \log \gamma_{\text{Co(II)}} \quad (6.2)$$

de donde se obtiene que $\gamma_{\text{Co(II)}} = 4.7 \times 10^{-3}$.

Este valor de $\gamma_{\text{Co(II)}}$ es, considerando la carga del ion y la fuerza iónica de la disolución, bastante bajo. De tal manera que la diferencia entre el valor teórico y el experimental de E_{eq} no sería posible atribuirla únicamente a la actividad del ion cobalto (II) en la disolución, sino también quizá a la contribución debida al potencial de unión líquida entre el electrodo de referencia y la disolución.

Como ya fue explicado anteriormente, la técnica más conveniente para determinar las características cinéticas del proceso de electrocristalización, es la potenciotática. Por lo tanto, a continuación será usada para estudiar este proceso en el caso del depósito de cobalto sobre carbón vítreo en este medio.

VI.4.2.2 Estudio potencioestático

En la Figura VI.5 se muestra una familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos a diferentes potenciales impuestos. De la forma de estos transitorios es posible decir a primera instancia, que tiene todas las características que los descritos para un proceso de nucleación múltiple con centros de crecimiento 3D limitados por la difusión de la especie electroactiva (ver capítulo I). Es decir, el desarrollo de un máximo de corriente seguido de una corriente que disminuye al pasar el tiempo, hasta un posible estado estacionario.

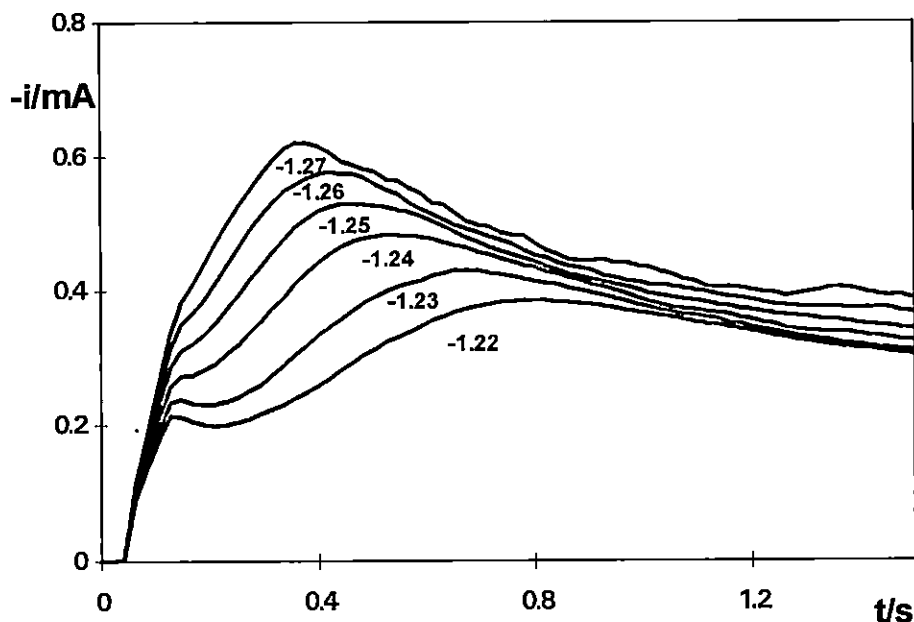


Figura VI.5. Una familia de transitorios potencioestáticos de corriente, obtenidos durante la nucleación de cobalto sobre un electrodo de carbón vítreo (área = 0.07cm^2) a partir de una disolución acuosa 10^{-2} M de CoCl_2 en 1M de NH_4Cl ($\text{pH} = 4.6$) a 25°C . Los potenciales impuestos, en V /SCE se muestran en la Figura.

El análisis de la parte de estos transitorios, correspondiente a la corriente que cae (después del máximo) mostró que en todos los casos es lineal con $t^{-1/2}$, como lo predice la ecuación de Cottrell. La pendiente de dichas líneas para diferentes potenciales de electrodo están reportadas en la Tabla VI.2. Estos datos sugieren que para potenciales más catódicos (negativos) que -1.29 V , la pendiente se incrementa con el potencial aplicado. Indicando probablemente que el depósito de cobalto, en esta región de potencial, está acompañada por HER. Sin embargo la reducción de cobalto ocurre sin interferencia de HER en el intervalo de potencial de entre -1.18 y -1.28 V /SCE . Esta última característica es importante para el análisis del proceso de electrocristalización mediante los modelos teóricos existentes [12-14].

Tabla VI.2. Análisis de la corriente que cae (después de los máximos de corriente), de los transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante la electro-reducción de cobalto, mostrados en la Figura VI.5. Las pendientes de las gráficas de $i-t^{-1/2}$ se reportan como una función del potencial impuesto.

$-E/V/SCE$	$10^4(di/dt^{-1/2})/As^{1/2}$
1.18	3.41
1.20	3.48
1.22	3.47
1.24	3.43
1.26	3.20
1.28	3.00
1.29	11.4
1.30	11.7

VI.4.2.2.1 Análisis cuantitativo del proceso de nucleación.

Como se indicó, la forma de los transitorios de corriente mostrados en la Figura VI.5 es típica de un proceso de nucleación 3D limitado por difusión hemisférica al cristales en crecimiento[13,14]. La información cinética del proceso de electrocristalización en este caso, puede ser obtenida, tanto por el análisis de la parte creciente de los transitorios como a partir del máximo de corriente de los transitorios experimentales (ver capítulo I).

VI.4.2.2.1.1 Análisis de la parte creciente de los transitorios de corriente.

Se ha visto (capítulo I) que en el caso de un proceso de electrocristalización 3D limitado por la transferencia de masa desde la disolución a los centros de crecimiento, en circunstancias tales que existan la formación de núcleos aislados (no-interactuantes) sobre la superficie del

electrodo (antes del traslape de las zonas de difusión de los núcleos en crecimiento), Hills y colaboradores [12] han descrito teóricamente a los transitorios de corriente, considerando los tipos de nucleación instantánea (ecuación 1.84) y progresiva (ecuación 1.86).

Para evaluar los parámetros cinéticos bajo esta aproximación, es entonces necesario clasificar el tipo de nucleación experimental como instantánea o progresiva, ya que únicamente estos casos extremos han sido considerados en el contexto de esta teoría. Desafortunadamente, en el caso analizado aquí, no fue posible realizar dicha clasificación mediante la forma descrita por esta teoría (ver capítulo I) ya que, la corriente correspondiente a la parte creciente de los transitorios mostrados en la Figura VI.5 se encontró que era lineal tanto con $t^{1/2}$ como con $t^{3/2}$.

VI.4.2.2.1.2 Análisis de los máximos de corriente

En el caso de que los campos difusionales de los núcleos en crecimiento, en las condiciones señaladas en la sección anterior lleguen a traslaparse (los núcleos no crecen independientes unos de los otros) Scharifker y Hills han descrito teóricamente a los transitorios de corriente correspondiente encontrando expresiones que describen al transitorio entero (la parte creciente el máximo y la parte decreciente de la corriente), tanto para nucleación instantánea, ecuación (1.92) como para progresiva, ecuación (1.97) [13,14]. Así mismo han establecido un criterio para clasificar a la nucleación experimental basado en la comparación de los datos experimentales (normalizados a través de las coordenadas de su máximo de corriente respectivo) y los teóricos

correspondiente a las ecuaciones (1.106) para nucleación instantánea y (1.107) para nucleación progresiva

Un ejemplo de dicho procedimiento, realizado con algunos de los transitorios de la Figura VI.5, es mostrado en la Figura VI.6. De esta comparación resulta claro que la electrocristalización de cobalto sobre CV en la disolución y los potenciales considerados, sigue muy de cerca la respuesta predicha para la nucleación progresiva.

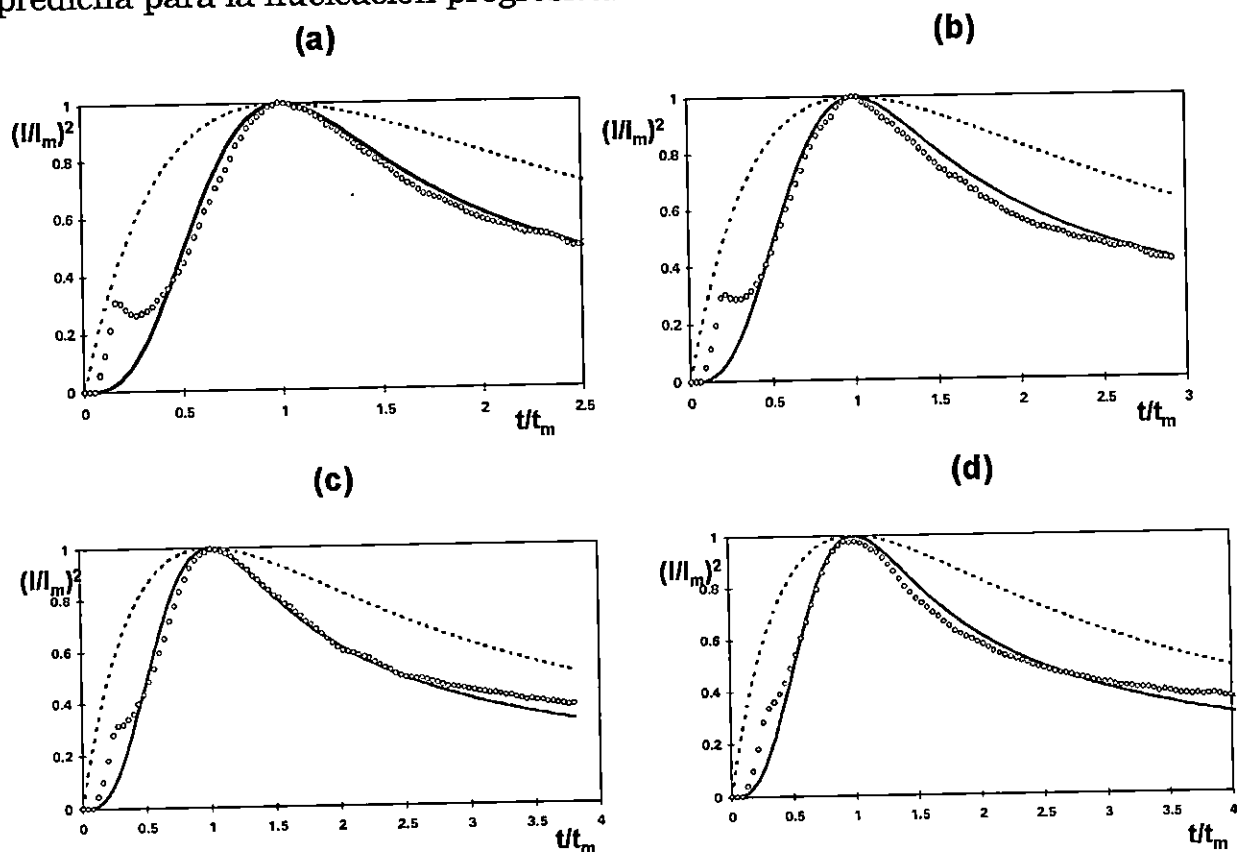


Figura VI.6. Comparación de las curvas teóricas adimensionales para nucleación instantánea (----) (ecuación 1.106) y progresiva (—) (1.107), con los datos experimentales (○○○) del electrodeposición de cobalto sobre CV a partir de una disolución acuosa $10^{-2}M$ de $CoCl_2$ en $1M$ de NH_4Cl ($pH = 4.6$) a $25^\circ C$ a diferentes potenciales: (a) -1.22 , (b) -1.23 , (c) -1.24 y (e) -1.25 V/SCE.

Un aspecto importante de estas gráficas está relacionado con el tiempo al cual los transitorios de corriente experimentales son bien descritos por las

gráficas teóricas adimensionales correspondientes a nucleación instantánea y progresiva. En todos los casos, esta condición se cumple para $t/t_m > 0.5$. Mientras que para $t/t_m < 0.5$, se observa una desviación del comportamiento teórico. Esto es posiblemente debido a la presencia de otros fenómenos no considerados por esta aproximación p.e., procesos de adsorción [23,24] ó formación de monocapas del depósito [12], los cuales se podrían presentar en etapas muy tempranas de este proceso. Sin embargo, serían necesarios otros tipos de estudios (p.ej., análisis mediante STM de la superficie nucleada) para aclarar esta situación [25]. Algunos autores [26] en estos casos únicamente muestran la región en la cual la teoría describe adecuadamente a los datos experimentales y no muestran el comportamiento para pequeños valores de la relación t/t_m . En este capítulo se analizarán los resultados experimentales de acuerdo al proceso de nucleación progresiva, ya que este tipo de nucleación puede describir adecuadamente a casi todo el transitorio de corriente experimental, en la región de potencial estudiada.

Es importante notar en esta parte que, en este caso, por medio de esta aproximación, fue posible clasificar la nucleación sin ambigüedad, sin embargo el análisis de la parte creciente no lo permitió. La aproximación que basa su clasificación en el uso curvas teóricas adimensionales, toma en cuenta el eventual traslape entre las zonas de difusión de los núcleos en crecimiento mientras que, el modelo teórico usado en el análisis de la parte creciente de los transitorios está basado en la suposición de que cada núcleo crece independientemente de los otros [14]. Por lo tanto, es posible decir que el depósito de cobalto en estas condiciones se lleva a cabo por nucleación tridimensional progresiva donde el traslape de las zonas de difusión de los núcleos en crecimiento desempeña un papel muy importante desde etapas bastante tempranas del crecimiento de los núcleos.

Como fue mostrado anteriormente, el tratamiento de los transitorios potencioestáticos discutido anteriormente requiere que el producto $I_m^2 t_m$ sea independiente de las velocidades de nucleación y crecimiento. Por lo tanto, a una concentración (en el seno de la disolución) dada de la especie electrodepositante, no deberá variar con el potencial aplicado para valores lo suficientemente altos como para asegurar que la concentración superficial del ion cobalto sea efectivamente cero; condición a la cual es válida la ecuación (1.105). A partir del valor del potencial de equilibrio obtenido experimentalmente para el depósito de cobalto en las condiciones experimentales usadas en este trabajo, indicado por el sobrecruce a corriente nula mostrado en las Figuras VI.2 y VI.4, se concluye que la concentración superficial del ion cobalto es efectivamente cero para todos los potenciales considerados en este trabajo. El producto $I_m^2 t_m$ para los datos experimentales del depósito de cobalto es prácticamente constante, para todos los valores de potencial como se muestra en la Tabla VI.3.

Tabla VI.3. Análisis de los máximos de corriente considerando nucleación progresiva de cobalto sobre carbón vítreo.

$-E$ /V/SCE	t_{max} /s	$10^3 I_{max}$ /Acm ⁻²	$10^5 I_{max}^2 t_{max}$ /A ² cm ⁻⁴ s	$10^{-6} A n_0$ /s ⁻¹ cm ⁻²	$10^{-5} N s$ /cm ⁻²
				*	**
1.22	0.78	5.45	2.640	4.15	16.36
1.23	0.68	6.08	2.571	5.57	18.95
1.24	0.52	6.86	2.641	9.70	25.01
1.25	0.48	7.57	2.642	9.80	25.50
1.26	0.44	8.26	2.681	13.80	28.96
1.27	0.42	9.05	2.645	14.80	30.98
1.28	0.40	9.19	2.645	16.40	32.54

* Estimado por medio de la ecuación (1.103).

** Calculado a partir de la ecuación (1.108).

Más aún, a partir del valor promedio del producto $I_m^2 t_m$ y de la concentración respectiva del ion Co(II) en la disolución, se encontró que el coeficiente de difusión del ion $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ tiene un valor de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, usando la ecuación (1.105). Este valor es cercano a aquél obtenido a partir de la gráfica I vs. $t^{-1/2}$ de la parte final (después del máximo) de los transitorios de corriente, p.e., $D = 1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, usando la ecuación de Cottrell. Una vez que se ha establecido que la nucleación es progresiva, el producto \mathbf{AN}_0 que define la velocidad de nucleación del estado estacionario, i_{st} , puede ser calculada a partir de los máximos de los transitorios experimentales, usando la ecuación (1.101) y/o (1.103). Los valores de este modo obtenidos también aparecen en la Tabla VI.3. La densidad numérica de núcleos de saturación (\mathbf{Ns}) puede ser obtenida por medio de la ecuación (1.108).

La teoría atomística de la nucleación heterogénea [27-29], relaciona la velocidad de nucleación con la de formación del núcleo crítico asumiendo que la fuerza (electroquímica) conductora está relacionada con el producto del número de átomos que forman el núcleo crítico y el sobrepotencial. De acuerdo a la teoría atomística, la velocidad de nucleación del estado estacionario puede ser expresada por la ecuación (6.3) :

$$i_{st} = k^+ \exp\left(\frac{-W_k}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta z e_0 \eta}{kT}\right) \quad (6.3)$$

correspondiente a la ecuación (1.8), que a su vez conduce a la ecuación (6.4)

$$n_k = \frac{kT}{ze_0} \left(\frac{d \ln i_{st}}{d\eta} \right) - \beta \quad (6.4)$$

Por lo tanto, a partir de la pendiente de las curvas experimentales $\ln I_{st}$ vs. η se puede evaluar el tamaño del núcleo crítico. La curva experimental de $\ln(I_{st})$ vs. el potencial aplicado es mostrada en la Figura VI.7. Note que los datos experimentales ajustan una recta sobre todo el intervalo de potencial considerado, lo cual indica un sólo valor para n_k . A partir de la pendiente de esta línea y usando un valor de 0.5 para el coeficiente de transferencia (β) así como una temperatura de 298K, en la ecuación (6.4), se estimó el número de átomos que forman el núcleo crítico (n_k), en este caso n_k fue igual a cero. En el contexto de la teoría atomística, este resultado se interpreta como que un sitio activo sobre la superficie de CV actúa como un núcleo crítico [27]. Una observación similar fue hecha por Milchev y colaboradores [31,32] estudiando la electrocristalización de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa. En ese caso, se estimó que el valor de n_k se encontraba en el intervalo cerrado entre 0 y 4 átomos, usando un método independiente para la estimación de I_{st} .

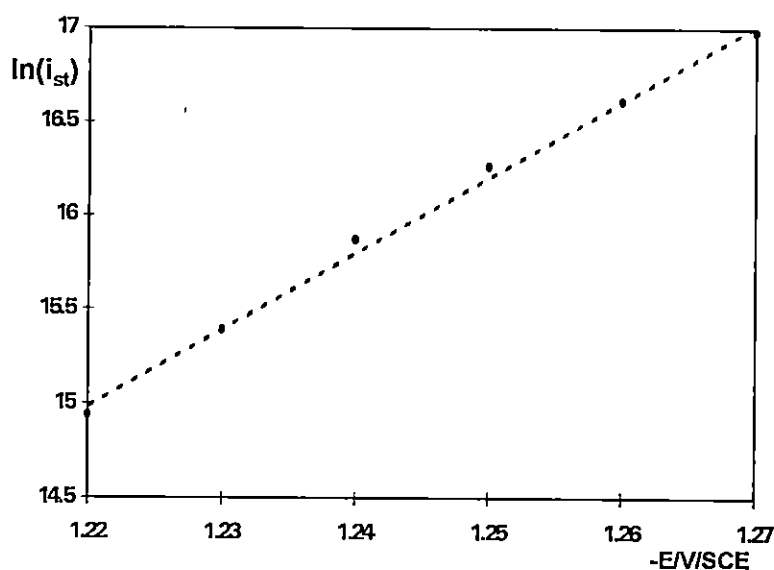


Figura VI.7. Dependencia con el potencial (E) de la velocidad de nucleación del estado estacionario (i_{st}) para la electro-reducción de cobalto sobre la superficie de carbón vítreo.

VI.5 Conclusiones

Se ha mostrado que el electrodepósito de cobalto sobre un electrodo de carbón vítreo a partir de una disolución acuosa 10^{-2}M de CoCl_2 , en 1M de NH_4Cl ($\text{pH}=4.6$) a 25°C , ocurre independientemente de la reacción de evolución de hidrógeno dentro de la ventana de potencial de los -1.18 a -1.28V /SCE y esto permite el uso de los modelos que explican bien al proceso de nucleación 3D, con centros de crecimiento limitados por difusión del especie electroactiva [13,14]. Se encontró que el depósito de cobalto, en este medio, se lleva a cabo por nucleación progresiva donde el traslape de las zonas de difusión de los núcleos en crecimiento, desempeña un papel importante desde etapas tempranas de la formación de los núcleos.

El análisis detallado de los máximos de corriente experimentales de acuerdo a una nucleación progresiva, permitió determinar por primera vez, para el depósito de cobalto, los parámetros cinéticos, velocidad de nucleación del estado estacionario (AN_0) y la densidad numérica de núcleos de saturación (N_s). A partir del análisis de la dependencia con el potencial de la velocidad de nucleación del estado estacionario, en el contexto de la teoría atomística de la formación electrolítica de fase, se mostró que un sitio activo sobre la superficie del carbón vítreo se puede considerar como un núcleo crítico para la formación de agregados de cobalto en la disolución y en los potenciales estudiados.

Capítulo VII

***Influencia de la esfera de coordinación sobre
el mecanismo de electronucleación de
cobalto en carbón vítreo.***

Capítulo VII

Influencia de la esfera de coordinación sobre el mecanismo de electronucleación de cobalto en carbón vítreo.**VII.1 Resumen**

La formación de fase electrolítica del cobalto sobre un electrodo de carbón vítreo (CV) fue investigada utilizando las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría a partir de disoluciones acuosas de CoCl_2 10^{-2} M, en 1M NH_4Cl con diferente pH impuesto: 4.6 y 9.5 a una temperatura de 25°C . El análisis termodinámico, voltamperométrico y espectrofotométrico de las disoluciones mostraron que la especie química predominante de Co(II) en solución fueron el ion $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$, a pH 4.6 y el complejo $\text{Co(NH}_3)_5^{2+}$ a pH 9.5. El análisis voltamperométrico mostró que el potencial de equilibrio experimental del sistema $\text{Co(NH}_3)_5^{2+} / \text{Co(0)}$ es más negativo que el del par $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+} / \text{Co(0)}$. Sin embargo, el sobrepotencial de electrocristalización necesario para iniciar el depósito de cobalto sobre CV a partir del aquo-complejo fue mayor que el del amino-complejo, de tal manera que el potencial de pico de reducción de aquél, resulto ser más negativo que el del amino complejo. El análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos en cada pH, indicaron que diferentes mecanismos de nucleación están involucrados en las primeras etapas del depósito de cobalto. En el caso de la reducción de $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$, los transitorios fueron teóricamente

bien descritos en términos de nucleación 3D con crecimiento de núcleos limitados por la difusión de la especie electroactiva desde el seno de la disolución a la interfase electrodo-electrolito. Para el depósito de cobalto a partir de la especie $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, los transitorios son explicados por una combinación de tres diferentes clases de procesos de nucleación que ocurren simultáneamente, nucleación progresiva 2D, nucleación instantánea 2D y nucleación progresiva 3D, cada una de las cuales está limitada por la incorporación de adátomos de cobalto.

VII.2 Introducción

El control de las propiedades físicas y/o estructurales del depósito tanto a nivel macroscópico [1] ("electroplating") como microscópico [2] (formación de nanopartículas) durante el electrodeposición requiere del control adecuado del proceso de formación electroquímica de fase. La formación electroquímica de fase involucra la reducción de iones metálicos (M^{z+}) a partir de solución acuosa sobre un sustrato de diferente naturaleza. Bajo estas condiciones, los iones metálicos están asociados a moléculas del solvente (p.e. $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m^{z+}$) ó a otros ligantes también presentes en la disolución (p.e. Cl^- , NH_3 , CN^-). Durante esta formación electroquímica de fase, varios pasos o etapas [3] podrían estar ocurriendo, tal como: la difusión de la especie electroactiva, transferencia de carga; la

pérdida total o parcial de la esfera de coordinación de los iones depositados, resultando en la formación de ad-átomos y la incorporación de ad-átomos a la red de la nueva fase en crecimiento. Cada uno de estos pasos, está influenciado por la naturaleza de la esfera de coordinación del ión metálico. El paso limitante durante la formación electrolítica de fase podría por lo tanto, verse afectado por la modificación de la esfera de de los iones metálicos. Tal modificación también induciría cambios en los parámetros cinéticos que describen este proceso. Sin embargo, debido a que el cambio de la esfera de coordinación de un ión metálico, generalmente requiere de modificaciones apreciables en la composición química del baño de electrodeposición [4], sería difícil el relacionar directamente a los cambios observados en el mecanismo y cinética del proceso de electrodeposición con la modificación de la esfera de coordinación. En este capítulo se presenta el estudio electroquímico del depósito de cobalto sobre CV a partir de una disolución acuosa 10^{-2} M CoCl_2 , en 1M NH_4Cl a 25°C . En esta disolución, un ligero cambio en el pH provoca la modificación de la esfera de coordinación de Co(II) , mientras que la composición de las otras especies permanece constante. De este modo, fue posible asociar la modificación de los parámetros cinéticos observada durante el proceso de electrocristalización de cobalto con la naturaleza de la esfera de coordinación.

VII.3 Experimental

El depósito de Cobalto sobre CV fue estudiado usando la técnica potenciostática y la voltamperometría cíclica, a partir de disoluciones 10^{-2} M de CoCl_2 , en 1M NH_4Cl con diferente pH: 4.6 (natural pH) y 9.5 (ajustado con NaOH) a 25°C. Para el análisis espectrofotométrico de estas disoluciones se utilizó un espectrofotómetro UV-visible de doble haz marca Perkin-Elmer con una celda de cuarzo de 1 cm de espesor.

Todas las disoluciones fueron preparadas usando reactivos grado analítico y agua ultrapura (Millipore-Q system). Una celda electroquímica a tres electrodos fue usada. El electrodo de trabajo fue construido a partir de una barra de carbón vítreo de 3mm de diámetro. Para exponer sólo una parte de la superficie del electrodo (disco con 0.071 cm^2 de área) a la disolución, la barra fue sellada en un tubo de vidrio lleno de teflón. El área expuesta fue pulida a acabado espejo con polvo de alúmina de $0.05 \mu\text{m}$ de diámetro Microcloth (*Buehler*) y tratada en un baño de ultrasonido con agua pura durante 10 min. El contraelectrodo fue una barra de grafito con área mucho más grande que la del electrodo de trabajo. Un electrodo de calomel saturado (SCE) fue usado como electrodo de referencia y conectado a la celda principal a través de un capilar de Luggin aproximadamente a 2 mm del disco de CV.

El potencial del electrodo de trabajo fue controlado con un potenciostato-galvanostato *EG&G PARC 273A* conectado a una microcomputadora con el "software" *EG&G M270* para el control de los experimentos y la adquisición de los datos. La medición de los transitorios de corriente fue con pulsos simples de potencial en el intervalo de -1.0 a -1.34 V/SCE).

VII.4 Resultados y Discusión

VII.4.1 Análisis Termodinámico

El diagrama de existencia-predominio (DEP), $p\text{Co(II)}$ vs. pH (para las especies químicas soluble e insolubles del cobalto) fue calculado previamente [5], Figura VI.1 del capítulo anterior, considerando las condiciones impuestas: $p\text{Cl}^- = 0$ y $p\text{NH}_3 = 0$ (1M NH_4Cl) a 25°C . A partir de este diagrama y tomando en cuenta la concentración de cobalto utilizada, (10^{-2}M Co(II)), se estimó el diagrama unidimensional DEP de la Figura VII.1 (también presentado en el capítulo anterior). En este diagrama, los valores de pH indican los límites de las zonas de predominio de los diferentes complejos de cobalto, o el pH al cual aparece la fase insoluble ($\text{Co(OH)}_2\downarrow$).

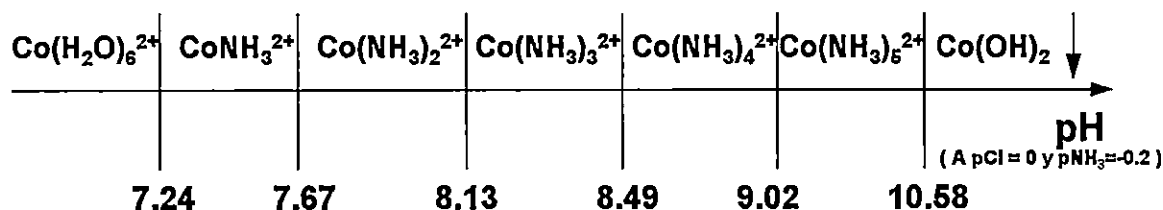


Figura VII.1. Diagrama de existencia predominio lineal para las especies soluble e insolubles de Co(II) en una disolución acuosa 1M de NH_4Cl ($p\text{NH}_3=0$ y $p\text{Cl}^-=0$). El diagrama corresponde a la concentración total de $\text{Co(II)} = 10^{-2}\text{M}$.

De acuerdo a este diagrama, la esfera de coordinación del ión Co(II) puede ser substancialmente modificada por la mera alteración en el pH de la disolución, manteniendo la composición de las otras especies químicas en solución constante. Se eligió usar una disolución acuosa 10^{-2}M de CoCl_2 en 1M de NH_4Cl con diferente pH , 4.6 y 9.5, ya que, los complejos

hexaaquo cobalto (II) y pentaamin cobalto(II) fueron definidos como las especies químicas predominantes del cobalto a estos pHs, respectivamente.

VII.4.2 Análisis Espectrofotométrico

Para confirmar las predicciones termodinámicas anteriores, se obtuvieron los espectros (UV-visible) del baño propuesto a cada pH. La Figura VII.2 muestra el espectro de absorbancia UV-visible (A) como una función de la longitud de onda (λ), para la disolución $10^{-2}M$ de $CoCl_2$ en $1M$ de NH_4Cl con diferentes pH: 4.6 y 9.5. A pH = 4.6 (Figura 2a) se observa un máximo en 513 nm, precedido por un hombro, que caracteriza al complejo hexaaquo cobalto(II), como lo describe Roberts y Field [6]. A pH = 9.5 (Figura VII.2b) el máximo aparece a los 496 nm y es típico para el complejo pentaamin cobalto(II) [6]. Nótese que el coeficiente de extinción molar del amino-complejo de cobalto(II) es más importante que el del aquo-complejo de cobalto(II). Estos resultados apoyan las predicciones termodinámicas anteriores y por lo tanto confirman que las condiciones experimentales fueron apropiadas para probar la electronucleación de cobalto, a partir de iones cobalto (II) con diferente esfera de coordinación.

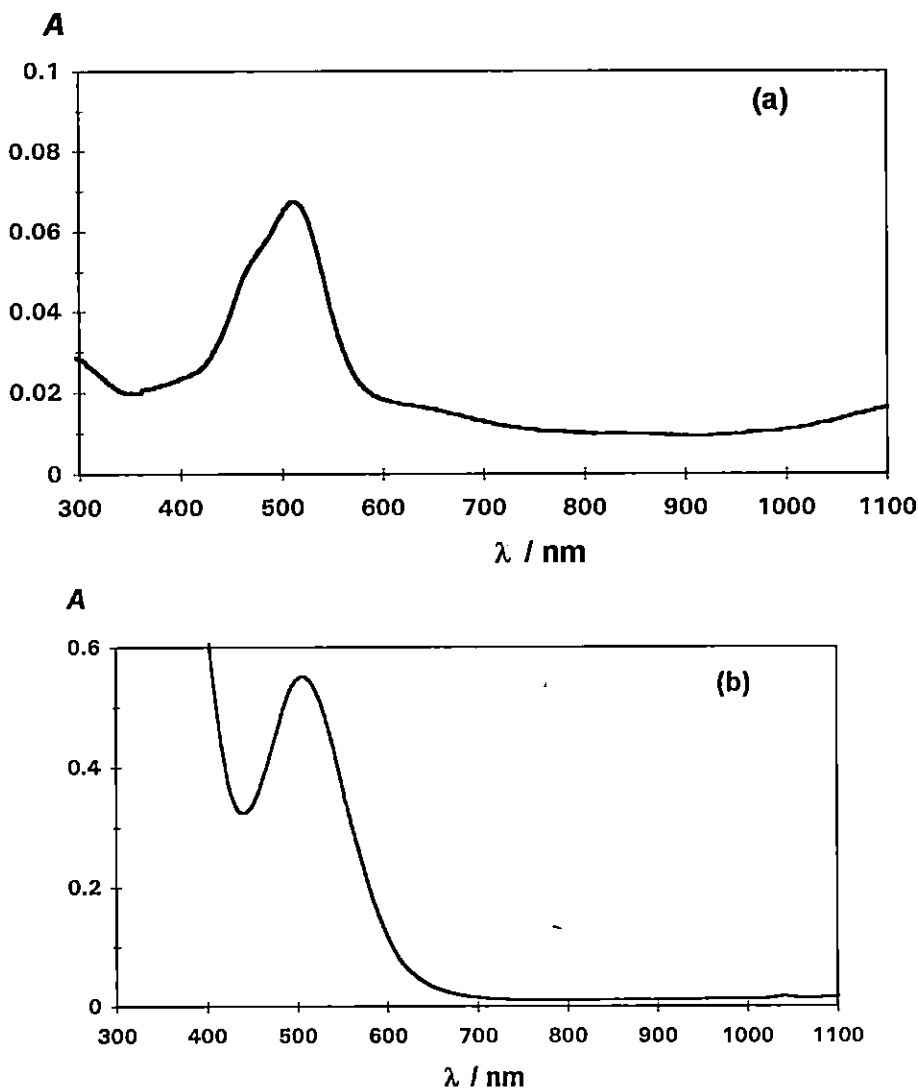


Figura VII.2. Espectro de absorbanca UV-visible (A) como una funci3n de la longitud de onda (λ) obtenido en una disoluci3n acuosa $10^{-2}M$ de $CoCl_2$ en $1M$ de NH_4Cl a diferente pH: a) 4.6 y b) 9.5.

VII.4.3 Estudio Voltamperom3trico.

La Figura VII.3 muestra dos curvas voltamperom3tricas t3picas obtenidas en el sistema CV/ $10^{-2}M$ de $CoCl_2$ en $1M$ NH_4Cl (pH 4.6 y 9.5). La velocidad de barrido de potencial (ν) fue de $20mVs^{-1}$. El barrido fue iniciado en el potencial de circuito abierto (aproximadamente 0.46 V vs SCE en ambas soluciones). Durante el barrido directo hacia potenciales

negativos, la corriente catódica se incrementó bruscamente una vez que comenzó la nucleación de cobalto. Nótese que cuando la especie predominante en solución de cobalto era el aquo-complejo (pH 4.6), el pico (I') es más negativo que cuando predomina el amino-complejo (pico (I)). Por lo tanto esto indica que el electrodepósito de cobalto a través de la reducción del complejo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ podría ser energéticamente más favorecida que a través de la reducción del $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Los valores de potencial de los correspondientes picos catódicos (E_{cp}) están indicados en la Tabla VII.1.

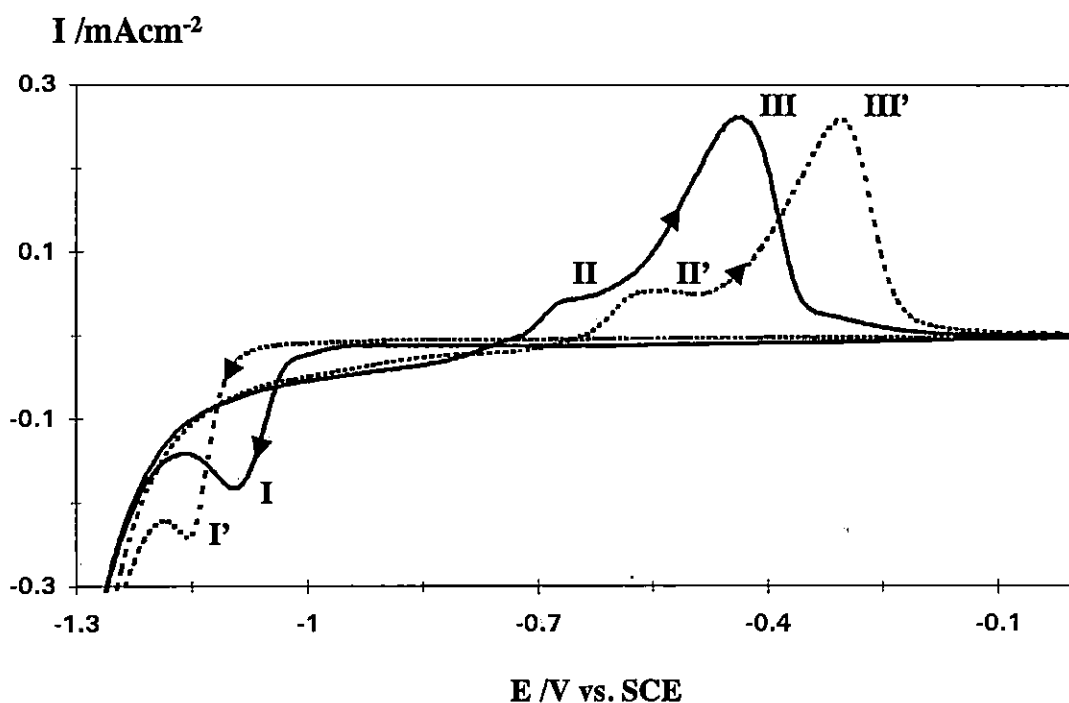


Figura VII:3 Voltamperogramas típicos obtenidos en el sistema CV/ 10^{-2}M de CoCl_2 y 1M NH_4Cl . La velocidad de barrido (v) fue de 20mVs^{-1} . Las flechas indican la dirección del barrido de potencial. Los picos catódicos (I y I') y los picos anódicos (II,II' y III,III') están indicados en la figura. La línea discontinua (-----) corresponde a la disolución con pH 4.6 y la línea continua (—) a la de pH 9.5.

La relación entre la corriente de pico catódica (i_{cp}) y la velocidad de barrido de potencial ($v^{1/2}$) se encontró que es lineal en ambos casos,

mostrando que el proceso de reducción de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ y $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ bajo las condiciones impuestas por la técnica de voltamperometría cíclica, se desarrolló bajo control de transferencia de masa [7]. Durante el barrido inverso, se observaron dos picos anódicos (II', II, III' y III en la Figura VII.3). Estos picos podrían ser asociados con la disolución de cobalto depositado en CV en forma de diferentes especies iónicas de Co(II) (ver Figura VII.1) o con la oxidación de dos diferentes fases metálicas de cobalto (por ejemplo, una rica en hidrógeno). Los picos II' y II podrían también estar asociados a hidruros de cobalto. Sin embargo, los cambios en pH no tuvieron un efecto significativo sobre la magnitud de la corriente de los picos II' y II, y por lo tanto, es posible considerar una tercera posibilidad. Estos dos picos podrían estar relacionados con la oxidación de dos diferentes formas alotrópicas de cobalto, tales como las dos fases cristalinas de cobalto (α y β), reportadas por Sebillia et al [8].

Para determinar el tipo de control cinético que ocurre durante el crecimiento de cobalto depositado, se llevó a cabo un estudio voltamperométrico usando diferentes potenciales de inversión catódicos (E_λ), menos negativos que el potencial del pico de reducción (I ó I').

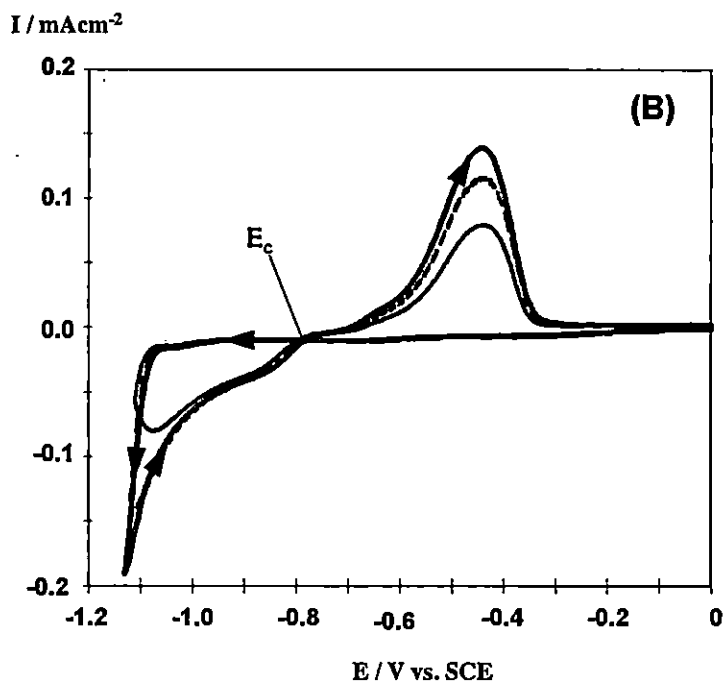
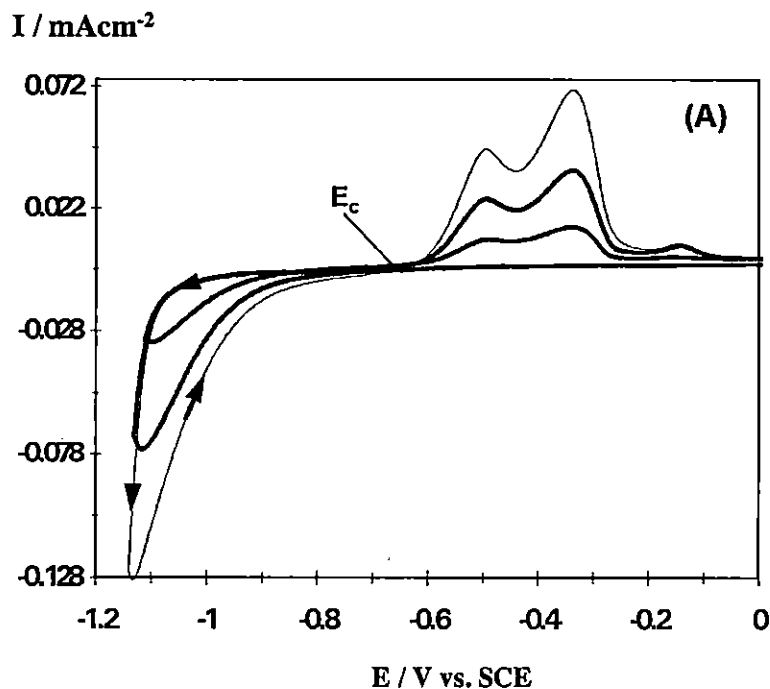


Figura VII.4 Voltamperogramas típicos ($v= 20\text{mVs}^{-1}$) obtenidos en el sistema CV/ 10^{-2}M CoCl_2 y $1\text{M NH}_4\text{Cl}$. El barrido de potencial fue iniciado en la dirección negativa y después invertido a diferentes valores de potencial (E_λ) más positivos que el potencial de pico catódico. El potencial de cruce (E_c) está indicado en la figura. El pH de la disolución fue: A) pH = 4.5 y B) pH = 9.5.

La Figura VII.4 muestra un conjunto de curvas voltamperométricas obtenidas para diferentes E_{λ} , con una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} , en los dos pHs estudiados. En ambos casos, el valor del potencial de cruce (E_C) fue independiente de E_{λ} , indicando, con esto, de acuerdo a Fletcher y colaboradores [9], un control por transferencia de carga durante el proceso de electrocristalización de cobalto en las condiciones experimentales de estas voltamperometrías. Fletcher y colaboradores han propuesto que en este tipo de control, los valores de E_C deberían corresponder al del potencial de equilibrio (E_{eq}) del par redox metálico. El par redox a pH 4.6 es $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} / \text{Co}(0)$ y a pH 9.5, es $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+} / \text{Co}(0)$. Los valores de E_C obtenidos para los dos baños están indicados en la Tabla VII.1.

Tabla VII.1. Parámetros voltamperométricos del depósito de cobalto sobre el electrodo CV ($\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$) a partir de una solución acuosa, 10^{-2} M de CoCl_2 y 1 M NH_4Cl con diferente pH.

Parámetros voltamperométricos	E/V vs SCE	
	pH	
	4.6	9.5
E_{cp}	-1.150	-1.075
E_C	-0.650	-0.798
E_{eq}	-0.578	-0.786
η_{eo}	-0.500	-0.277

E_{cp} = Potencial de pico catódico

E_C = Potencial de cruce.

E_{eq} = Potencial de equilibrio.

η_{eo} = Estimación del sobrepotencial de electrocristalización. ($E_{cp} - E_{eq}$)

Los potenciales de equilibrio (E_{eq}) para las reacciones (7.1) y (7.2), teóricamente estimados por medio de la ecuación de Nernst y las constantes condicionales de formación de los respectivos complejos de cobalto, también están indicados en la Tabla VII.1.

Reacciones electroquímicas asociadas al proceso de reducción de cobalto.

Para pH = 4.6



y para pH = 9.5



Los valores de E_{eq} estimados para ambos casos indican que termodinámicamente la reducción de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ está energéticamente favorecida en comparación con la reducción de el complejo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$. A pH= 9.5 (Tabla VII.1) se observan valores similares para E_c y E_{eq} . Por lo tanto E_c puede ser empleado para estimar el valor experimental de E_{eq} del par redox M^{z+} / M durante el proceso de electrodeposición de metales sobre substratos de diferente naturaleza [10,11]. Para la disolución con pH = 4.6, existe una diferencia de 72mV entre E_c y E_{eq} . Esta diferencia podría ser debida a la pequeña contribución de la reacción de evolución de

hidrógeno sobre los núcleos de cobalto recién formados, ó bien al potencial de unión líquida, como ya ha sido discutido en la sección VI.4.2.1.

La inspección de la Tabla VII.1, muestra que los valores de E_{CP} son más negativos que los respectivos de E_C . Esto puede ser debido al hecho de que los valores de E_{CP} involucran no sólo al potencial de equilibrio termodinámico sino también al potencial requerido para el depósito de metales sobre un substrato de diferente naturaleza, el llamado sobrepotencial de electrocristalización (η_{e0}). El η_{e0} experimental podría ser indirectamente relacionado con la diferencia entre E_{CP} y E_C (ver Tabla VII.1). Contrariamente a la predicción termodinámica (referente al E_{eq}), el η_{e0} requerido para el electrodeposición de cobalto a partir de la especie $Co(H_2O)_6^{2+}$ es suficiente para generar un valor de E_{CP} más negativo que el observado para el depósito de cobalto a partir de la disolución de $Co(NH_3)_5^{2+}$.

La diferencia observada para los valores de η_{e0} , en cada disolución estudiada, indica que los pasos involucrados en el proceso de electrocristalización de cobalto sobre el electrodo de CV requieren de diferente energía, dependiendo de la esfera de coordinación de la especie electroactiva de cobalto. Por lo tanto, el paso limitante del mecanismo de electrocristalización global puede ser alterado mediante el control de la esfera de coordinación de la especie depositante. A continuación se desarrolla un estudio cronoamperométrico en ambas disoluciones para examinar esta hipótesis.

VII.4.4 Estudio cronoamperométrico

VII.4.4.1 Análisis del depósito de cobalto a partir de la especie $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

La Figura VII.5 muestra un conjunto de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el depósito electroquímico de cobalto sobre carbón vítreo a partir de una disolución en la cual la especie predominante de $\text{Co}(\text{II})$ es el complejo $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Estos transitorios presentan las características típicas (ver capítulo I) de un proceso de nucleación con crecimiento tridimensional de núcleos, limitados por la difusión de la especie electroactiva (3D-dc). Los transitorios en la Figura VII.5 presentan una corriente que crece hasta llegar a un valor máximo después del cual la corriente disminuye, convergiendo a la corriente límite que corresponde a la difusión lineal de los iones electroactivos a un electrodo plano [12].

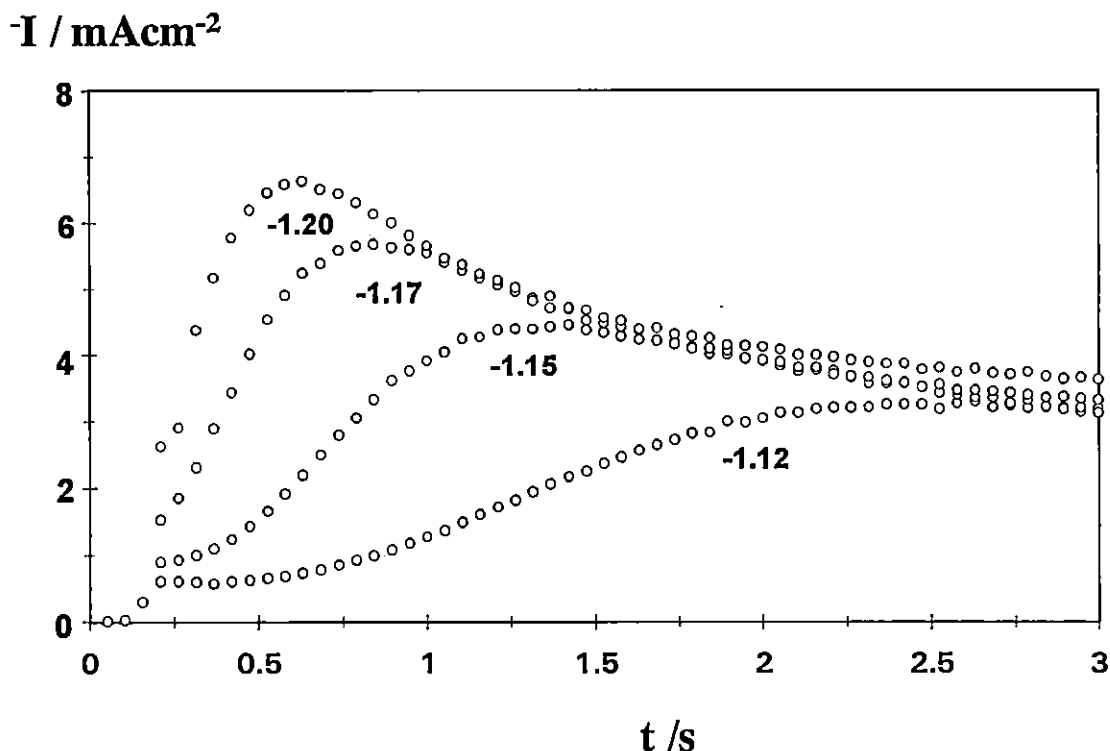


Figura VII.5. Transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante el electrodeposición de cobalto sobre un electrodo de carbón vítreo a partir de la especie $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ en 1M de NH_4Cl (pH=4.6), a los potenciales indicados en V. vs. SCE.

El análisis cuantitativo de esta clase de transitorios puede ser realizado a través del análisis de los máximos de corriente (ver capítulo I, sección I.3.3.3), usando el formalismo publicado en [12]. Este tipo de análisis fue desarrollado en el capítulo VI. Este método para obtener información cinética del proceso de nucleación, ha sido usado ampliamente, en una gran variedad de sistemas [13-20]. En este capítulo se analiza la cinética de la nucleación de cobalto en el contexto del formalismo propuesto por Scharifker y Mostany [21] (ver capítulo I, sección I.3.4.1). Por lo tanto, los parámetros cruciales (A) y (N_0) pueden ser estimados separadamente a partir de un sólo punto de todo el transitorio

experimental, el máximo de corriente, a partir de la ecuación (1.109), al resolver el sistema de ecuaciones trasendentales (no-lineales) de formado por las ecuaciones (1.110a) y (1.110b).

Los parámetros cinéticos de la electrocristalización de cobalto de este modo obtenidos, están indicados en la Tabla VII.2.

Tabla VII.2. Análisis de los máximos de corriente de los transitorios experimentales mostrados en la Figura VII.5, obtenidos durante la reducción de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, a través de el formalismo teórico propuesto por Scharifker y Mostany [21].

$-E$ /V vs. SCE	t_m /s	$10^3 i_m$ /Acm ⁻²	$10^3 A$ /s ⁻¹	$10^{-9} N_0$ /cm ⁻²	$\ln(A/s^{-1})$	$\ln(N_0/cm^{-2})$
1.12	2.78	3.12	0.20	0.70	-8.51	20.36
1.15	1.42	4.44	0.80	0.80	-7.13	20.50
1.17	0.84	5.67	2.00	0.90	-6.21	20.61
1.20	0.63	6.66	3.00	1.10	-5.80	20.81

Mediante los valores de (A) y (N₀) obtenidos por este método, así como los los parámetros físicos del cobalto, es posible generar transitorios teóricos, usando la ecuación (1.109). La Figura VII.6 muestra una comparación entre el transitorio experimental obtenido al imponer un potencial de -1.2V vs. SCE (ver Figura VII.5) y el transitorio teórico correspondiente, generado con los datos indicados en la Tabla VII.2. De esta comparación, es claro que el modelo teórico para la nucleación 3D-dc representa en forma bastante adecuada al proceso de electrocristalización de cobalto sobre CV a partir de la reducción de la especie $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Los otros transitorios fueron también bien descritos por este modelo.

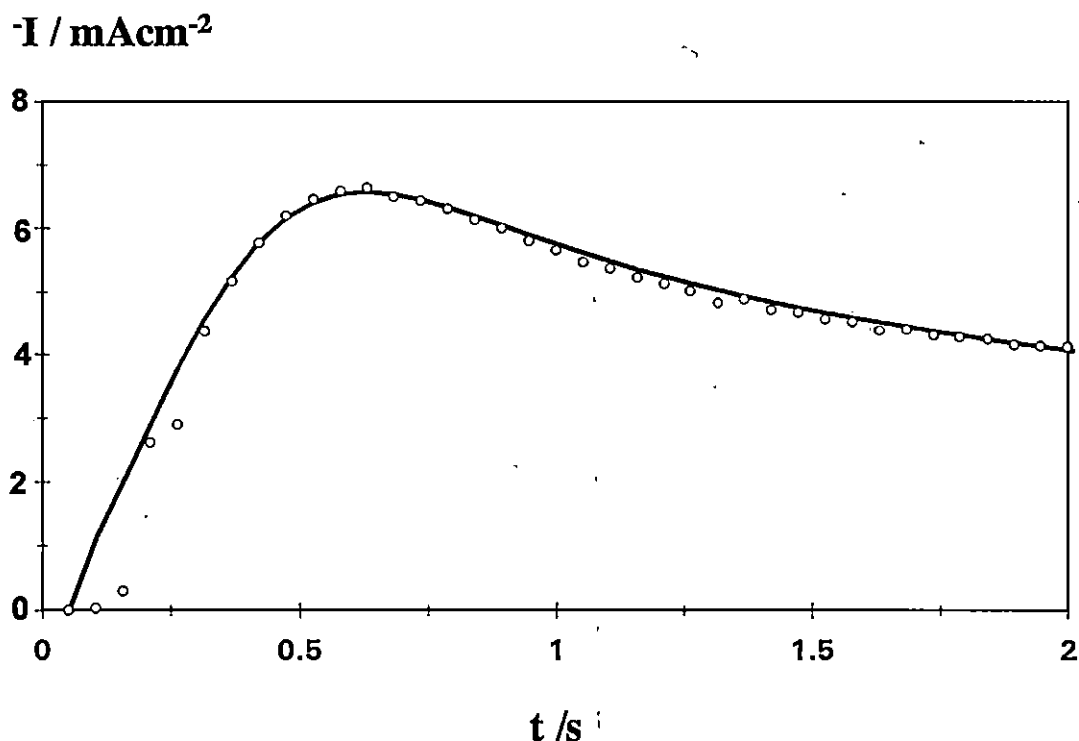


Figura VII.6. Comparación entre el transitorio potenciostático de corriente experimental (○○○) obtenido al imponer el potencial de -1.2V vs. SCE , durante el proceso de depósito de cobalto sobre carbón vítreo a partir de la especie $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ y el transitorio de corriente teórico (—) calculado con la ecuación (1.109) y los valores de (A) y (N_0) determinados a partir de las coordenadas del máximo de corriente y de la solución del sistema de ecuaciones (1.110), ver Tabla VII.2.

VII.4.4.2 Análisis del depósito de cobalto a partir de la especie $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$.

La nucleación electroquímica de cobalto sobre el electrodo de carbón vítreo a partir de la especie $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ fue también investigada mediante la técnica potenciostática. Los transitorios obtenidos son mostrados en la Figura VII.7.

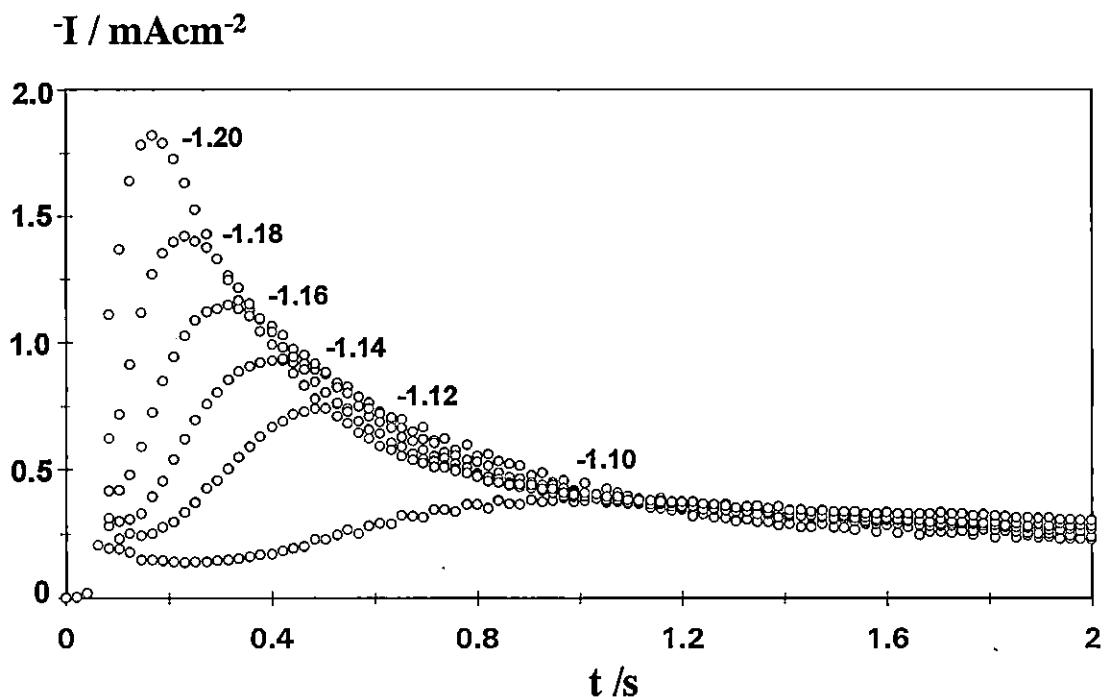


Figura VII.7. Familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el electrodeposición de cobalto sobre un electrodo de carbón vítreo a partir de la especie $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ presente en una disolución acuosa de $\text{Co}(\text{II})$ 10^{-3}M y 1M de NH_4Cl ($\text{pH}=9.5$), a los potenciales (en V vs SCE) indicados en la figura.

Como fue discutido anteriormente, la forma de estos transitorios aparentemente indica que el modelo para la nucleación 3D-dc podría ser aplicado con éxito. Sin embargo (ver Figura VII.8), la comparación de estos transitorios experimentales (presentados en forma adimensional) con las gráficas teóricas correspondientes a la nucleación instantánea (ecuación (1.106)) y progresiva (ecuación (1.107)) mostraron que los datos experimentales se encuentran fuera de la zona de validez predicha por este modelo.

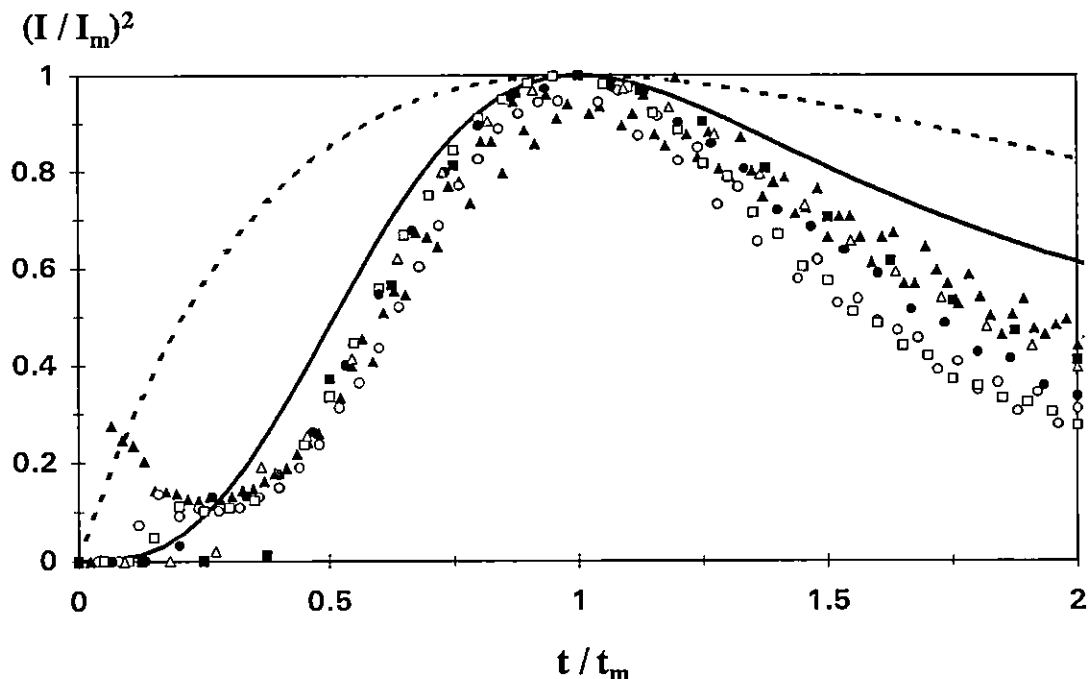


Figura VII.8. Comparación de las gráficas teóricas adimensionales correspondientes a nucleación instantánea(-----), a partir de la ecuación (1.106) y nucleación progresiva (—), a partir de la ecuación (1.107) con la forma adimensional de los transitorios de corriente experimentales mostrados en la Figura VII.7. El depósito de cobalto se realizó a (▲) -1.10, (○) -1.12, (□) -1.14, (●) -1.16 (△) -1.18 y (■) -1.20 V vs. SCE.

Cuando las curvas experimentales están afectadas por los llamados tiempos de inducción, t_0 , que preceden al inicio de la nucleación, Rigano y colaboradores han mostrado [22] que si no se corrige el eje del tiempo (mediante la definición $t' = t - t_0$), las gráficas adimensionales de los datos experimentales son desplazadas por debajo de las curvas teóricas representadas por las ecuaciones ((1.106) y (1.107)). Por lo tanto, para hacer una comparación adecuada entre los datos experimentales y la teoría en cuestión, es necesario tomar en cuenta a t_0 . En el caso de una nucleación progresiva, el valor de t_0 puede ser estimado de la intercepción (con el eje del tiempo) de la línea obtenida al graficar $I^{2/3}$ vs. t a partir de la ecuación (7.3) [22]

$$I_{3D-dc}^{2/3}(t) = \left(\frac{2}{3} z F A N_0 \pi M^{1/2} \rho^{-1/2} \right)^{2/3} 2DC(t - t_0) \tag{7.3}$$

La ecuación (7.3) puede ser obtenida a partir de la ecuación (1.109), considerando que el traslape de zonas de difusión de núcleos adyacentes aún no comienza. Esta consideración puede ser únicamente válida para la parte creciente de los transitorios experimentales de corriente. La Figura VII.9 muestra gráficas de $I^{2/3}$ vs. t para las partes crecientes de los transitorios de la Figura VII.7.

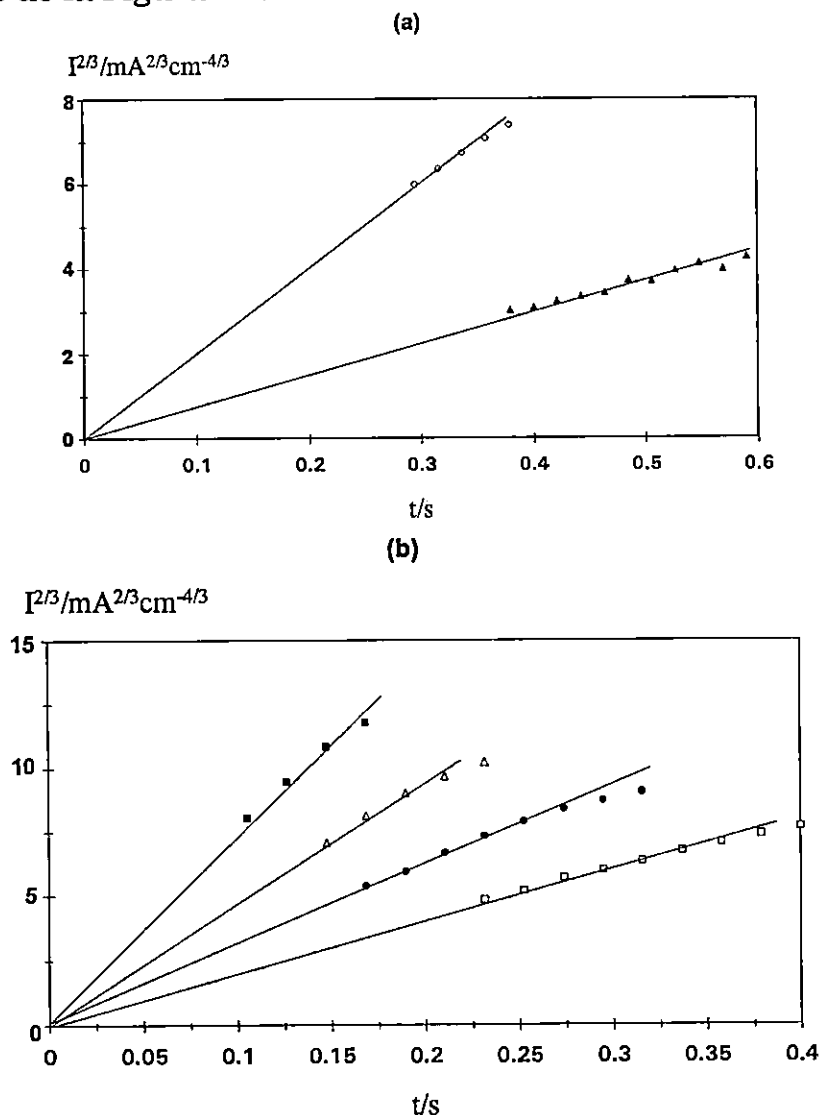


Figura VII.9. Gráfica de la parte creciente de los transitorios mostrados en la Figura VII.7, en coordenadas $I^{2/3}$ vs. t . (a) (\blacktriangle) -1.10 y (\circ) -1.12 (b) (\square) -1.14, (\bullet) -1.16 (\triangle) -1.18 y (\blacksquare) -1.20 en V vs. SCE.

De esta figura es claro que, para todos los casos el valor de t_0 es prácticamente cero (entonces $t' = t$), por lo tanto las gráficas adimensionales de los transitorios de la Figura VII.7 exceden la zona de validez de las ecuaciones (1.106) y (1.107) debido a diferentes razones. Más aún, el análisis (usando la ecuación de Cottrell) de la parte final de los transitorios de la Figura VII.7, indica que estas parte no converge a la corriente límite correspondiente a la difusión lineal hacia un electrodo plano y por lo tanto, el requerido control difusional no se observó.

El modelo que describe el formación potenciales de islas circulares bidimensionales (2D) de una nueva fase, limitadas en su crecimiento por la incorporación de ad-átomos a la periferia de los núcleos (2D-li), desarrollada por Bewick, Fleischmann y Thirsk (BFT) [23,24] también predice la formación de máximos de corriente en la respuesta potenciales (ver capítulo I, sección I.3.1). Al igual que en el formalismo teórico del modelo 3D-dc, el modelo 2D-li también ofrece un criterio gráfico para distinguir entre los mecanismos de nucleación progresiva e instantánea. El procedimiento es similar al descrito en la sección anterior. La diferencia es que los transitorios de corriente experimentales deben ser presentados en forma adimensional, mediante la gráfica $\frac{I}{I_m}$ vs. $\frac{t}{t_m}$ y deben ser comparados con los valores teóricos determinados por las gráficas de las ecuaciones (1.60) y (1.61) correspondiente a nucleación instantánea y progresiva, respectivamente.

De este modo los transitorios experimentales de la Figura VII.7 pueden ser comparados con las ecuaciones teóricas (1.60) y (1.61).

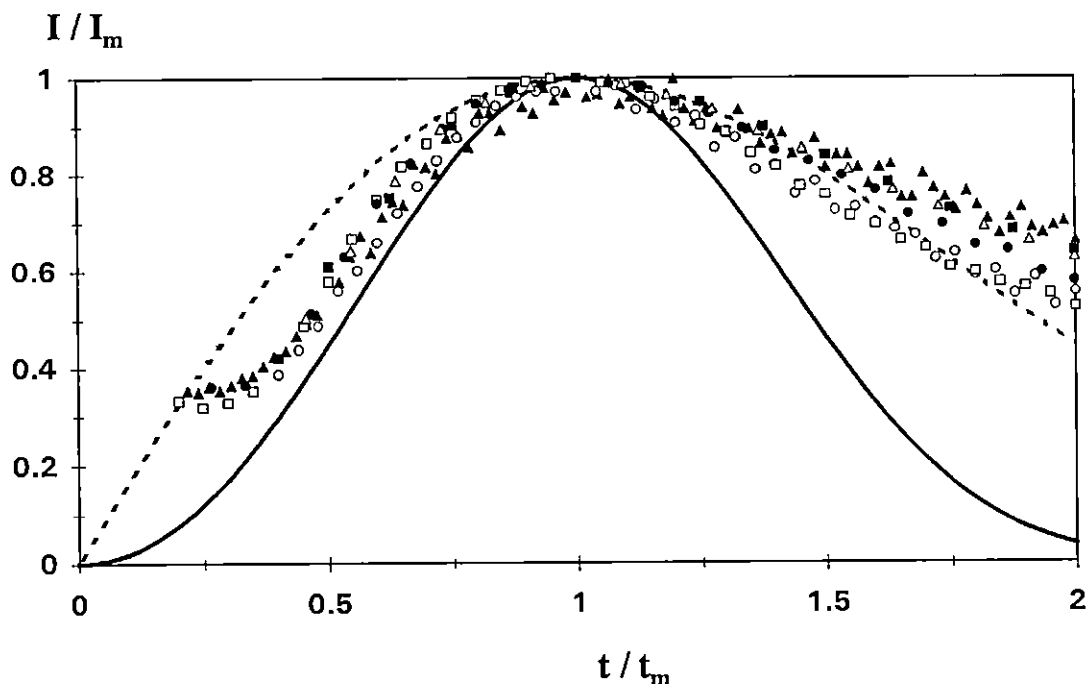


Figura VII.10. Comparación de las gráficas teóricas adimensionales correspondientes a nucleación instantánea(-----), a partir de la ecuación (1.60) y nucleación progresiva (—), a partir de la ecuación (1.61) con la forma adimensional de los transitorios de corriente experimentales mostrados en la Figura VII.7. El depósito de cobalto se realizó a (▲) -1.10, (○) -1.12, (□) -1.14, (●) -1.16 (△) -1.18 y (■)-1.20 V vs. SCE.

Esta comparación es presentada en la Figura VII.10, ilustrando dos importantes características: los datos experimentales se encuentran dentro de la zona de validez de este modelo, excepto para para tiempos grandes y que para todos los transitorios la tendencia temporal de la nucleación es cambiar de progresiva (2Dp-li) a instantánea (2Di -li). Esto sugiere que la corriente total de cada transitorio de la Figura VII.7, podría ser atribuida a contribuciones de por lo menos dos clases de nucleación, 2Dp-li y 2Di -li. Estas dos contribuciones a la corriente total, las cuales involucran crecimiento de núcleos bidimensionales, pueden explicar casi todo el transitorio, excepto a tiempos largos. Sin embargo, la nucleación 2D es generalmente seguida de nucleación 3D [25-31]. De tal manera que, la

corriente total podría también incluir un término debido a nucleación progresiva tridimensional limitada por la incorporación de ad-átomos (3Dp-li) [32]. Por lo tanto se propone la deconvolución de la corriente total en los términos presentados en la ecuación (7.4).

$$I_{\text{teoretical}} = I_{2Dp-li} + I_{2Di-li} + I_{3Dp-li} \quad (7.4)$$

donde: I_{2Dp-li} es la densidad de corriente teórica correspondiente a nucleación bidimensional progresiva, limitada por la incorporación de ad-átomos, tomando en cuenta el traslape de núcleos en crecimiento y está representada por la ecuación (1.41) [23,24], I_{2Di-li} representada en la ecuación (1.40) es la densidad de corriente teórica correspondiente a nucleación bidimensional instantánea, limitada por la incorporación de ad-átomos, tomando en cuenta el traslape de núcleos en crecimiento. [23,24]. La ecuación (1.76) describe al término I_{3Dp-li} , relativo a la densidad de corriente debida a nucleación tridimensional progresiva limitada por la incorporación de ad-átomos, tomando en cuenta el traslape de núcleos [32]. Por lo tanto, los transitorios de corriente experimentales mostrados en la Figura VII.7, fueron ajustados con la ecuación (7.4), usando un método de ajuste no lineal que utiliza el algoritmo de Marquardt-Levenberg. Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos mediante este ajuste son mostrados en la Tabla VII.3. Nótese que estos valores tienen sentido físico y que son comparables con los obtenidos en otros sistemas [33-35].

La Figura VII.11 muestra la comparación de un transitorio experimental obtenido durante la nucleación de cobalto a partir de la

Tabla VII.3. Dependencia con el potencial, de los parámetros cinéticos que describen la nucleación de cobalto sobre el electrodo de carbón vítreo, a partir de la reducción de la especie $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$. Los parámetros cinéticos fueron obtenidos a partir del ajuste no-lineal de la ecuación (7.4) a los transitorios de la Figura VII.7.

	2Dp-II			2Di-II			3Dp-II				
	10^{-11}No /cm ⁻²	10^7kg μmolcm ⁻² s ⁻¹	A /s ⁻¹	10^9h /cm	10^{-11}No /cm ⁻²	10^7kg /molcm ⁻² s ⁻¹	10^8h /cm	10^{-9}No /cm ⁻²	10^3kg μmolcm ⁻² s ⁻¹	10^9kg /molcm ⁻² s ⁻¹	10^7A /s ⁻¹
1.10	1.90	4.0	0.8	2.0	9.98	0.80	0.6	1.0	4.2	1.35	1.0
1.12	1.94	5.4	2.5	2.9	9.9	0.92	1.2	9.0	0.2	1.00	0.3
1.14	1.96	3.6	9.6	3.45	9.0	1.10	1.0	1.0	5.7	1.30	1.0
1.16	1.98	4.2	1.5	3.0	9.0	1.50	1.6	1.0	4.3	1.50	1.0
1.18	1.98	3.6	1.8	2.2	11.0	2.53	1.3	9.0	5.0	2.54	5.0
1.20	1.98	4.0	3.5	2.0	1.01	3.30	1.4	1.0	4.7	1.90	1.0

especie $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ y el transitorio teórico obtenido mediante ajuste no-lineal de la ecuación (7.4). La correspondencia es en verdad satisfactoria (el ajuste fue también adecuado para los otros transitorios de la Figura VII.7). Se observa en esta figura que los dos procesos 2D-li son más rápidos que el proceso 3D-li, de tal manera que la parte final de los transitorios son casi totalmente debido a la contribución de nucleación 3D (limitada por la incorporación de ad-átomos) a la corriente total. Esta característica podría explicar porque la ecuación de Cottrell no puede describir la parte final de este tipo de transitorios.

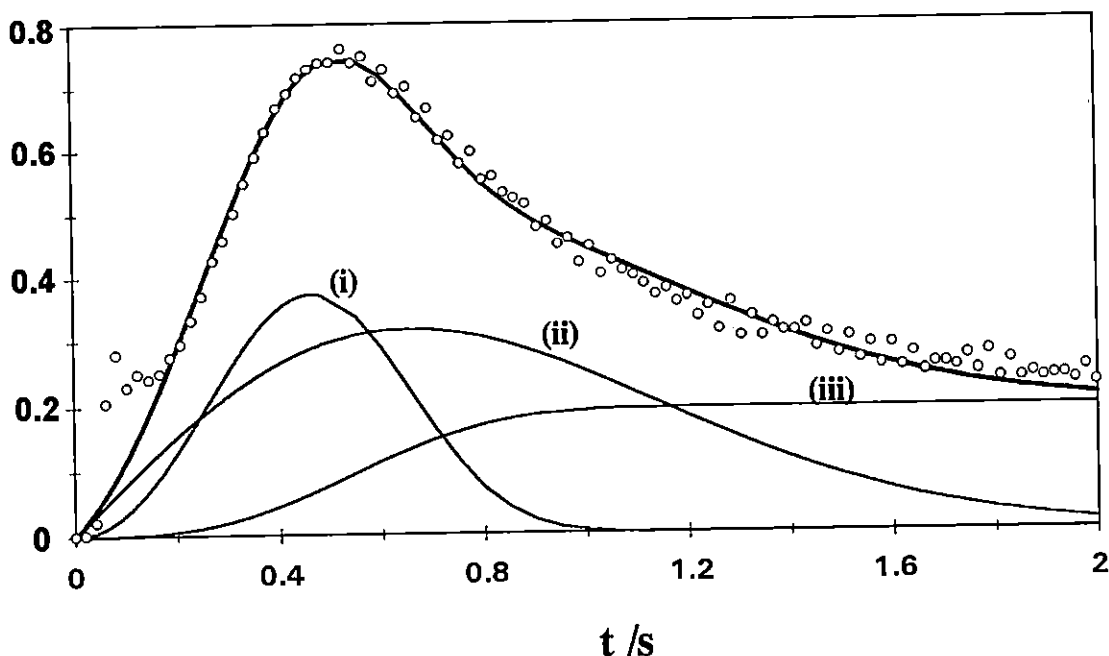
$-I / \text{mAcm}^{-2}$ 

Figura VII.11. Ajuste numérico (—) del modelo de nucleación combinada (ecuación 7.4) al transitorio experimental (○○○) obtenido a -1.2V , indicado en la Figura VII.7. Las contribuciones individuales de los tres tipos de nucleación (limitadas por la incorporación de adátomos a los centros de crecimiento) que forman la ecuación 7.4 también son mostrados: (i) nucleación bidimensional progresiva, ecuación (1.41), (ii) nucleación bidimensional instantánea, ecuación (1.40) y (iii) nucleación tridimensional progresiva, ecuación (1.76).

VII.5 Conclusiones

La modificación de la esfera de coordinación de cobalto (II), del ion $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ al complejo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ induce un cambio en el mecanismo de electrocristalización del cobalto sobre carbón vítreo. Este cambio está relacionado con la naturaleza del ligante, ya que la carga de los dos complejos es la misma y la composición química no fue drásticamente modificada. Para el depósito de cobalto sobre el electrodo de carbón vítreo

a partir de la especie $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, se encontró que la nucleación de cobalto fue 3D-limitada por la difusión, mientras que el depósito de cobalto a partir del complejo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ sufre la transición de nucleación 2D a 3D, ambas limitadas por la incorporación de ad-átomos de cobalto.

Los cambios observados en el comportamiento de electrocristalización de cobalto pueden ser atribuidos al sobrepotencial de electrocristalización (η_{e0}). Se encontró que este sobrepotencial fue mayor para el depósito de cobalto a partir del aquo-complejo de cobalto (II) que a partir del complejo amoniacal de cobalto. El η_{e0} está relacionado con la energía requerida para formar los primeros núcleos de la fase depositante sobre el sustrato de diferente naturaleza. Una vez que los núcleos han sido formados su crecimiento procede, limitado por diferentes etapas (p.ej. incorporación a la red, difusión etc.). Estas etapas son energéticamente diferenciables, por lo tanto y debido al mayor η_{e0} requerido para la formación de núcleos de cobalto sobre la superficie de carbón vítreo a partir de la especie $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (ver Tabla VII.1), el crecimiento de núcleo de cobalto en este caso está limitado por la difusión. El menor η_{e0} requerido en el caso de la reducción del complejo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, provoca que el paso limitante en este caso sea la incorporación de átomos de cobalto a los centros en crecimiento.

La nucleación 2D observada durante el depósito de cobalto a partir de la especie $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ resulta de la competencia entre la pérdida parcial de amoníaco y la incorporación de los ad-átomos de cobalto a la red del metal. Esta competencia es diferente cuando se involucra la pérdida de moléculas de agua (pH 4.6), y es adjudicable a la mayor energía inherente al enlace cobalto-amoníaco.

Capítulo VIII.

***Efecto de la temperatura sobre el proceso de
electronucleación y crecimiento de cobalto en
medio amoniacal***

CAPÍTULO VIII.

Efecto de la temperatura sobre el proceso de electronucleación y crecimiento de cobalto en medio amoniacal**VIII.1 Resumen**

En este capítulo se estudia la influencia de la temperatura (en el intervalo de 20^o C a 50^o C) sobre el proceso de electrocristalización de cobalto, a partir de una disolución acuosa 10⁻²M de CoCl₂, en 1M de NH₄Cl (pH=4.66), mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y de cronoamperometría. Se encontró por un lado, que los transitorios experimentales obtenidos en el intervalo de temperatura de 20^o C a 30^o C, fueron bien descritos, en todo el intervalo de tiempo considerado, en términos de nucleación progresiva de agregados 3D de cobalto, limitados en su crecimiento por la difusión de los iones Co(II), mientras que aquéllos obtenidos a la temperatura 50^o C sólo eran bien descritos por esta teoría, hasta tiempos un poco más allá del inicio del traslape de las zonas de difusión de los núcleos en crecimiento (determinada por el tiempo del máximo de corriente). A tiempos mayores, estos transitorios generaron una meseta con corriente similar a la obtenida para estado estacionario, no descrita por la teoría señalada. Este hecho, presumiblemente debido a la presencia simultánea de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) sobre los núcleos de cobalto

formados a esta temperatura. En este caso, se propuso en este trabajo, deconvolucionar la corriente total (I) en términos de dos contribuciones que ocurren en paralelo, una debida al proceso de nucleación 3D limitado por la difusión (I_{3D-dc}) y otra debida al proceso HER (I_{HER}) sobre los núcleos de cobalto formados, de tal manera que $I = I_{3D-dc} + I_{HER}$. Se encontró que esta combinación de procesos describe en forma bastante satisfactoria a la evidencia experimental. Mediante el ajuste de la ecuación anterior a los datos experimentales, con métodos no-lineales, se obtuvo entre otros parámetros, el valor para la constante de velocidad de evolución de hidrógeno (k_H) de 5.2×10^{-8} mol cm⁻² s⁻¹, a un potencial de -1.175V. Debido a la dependencia encontrada del parámetro N_{s1} con la temperatura, se puede decir que la formación de núcleos de cobalto en el intervalo de 20°C a 30°C es un proceso exotérmico, conclusión también apoyada por los resultados voltamperométricos.

VIII.2. Introducción

El electrodepósito de cobalto sobre un sustrato de diferente naturaleza, ha sido estudiado en soluciones acuosas de cloruros o de sulfatos, a temperatura ambiente [1-3]. En estos estudios se encontró que el proceso de electrodepósito ocurre simultáneamente al de reacción de evolución de hidrógeno (HER). Este segundo proceso involucrado, impidió analizar en forma cuantitativa al proceso de electrocristalización de cobalto, mediante el análisis de los transitorios de corriente. En el capítulo VI, así como en [4], se encontró

que en un baño amoniacal conteniendo iones cloruro, el proceso de depósito de cobalto sobre un electrodo de carbón vítreo (CV), a 20°C, ocurre sin la influencia de la HER, en una pequeña ventana de potencial, estableciéndose el mecanismo de nucleación del cobalto sobre CV y determinando parámetros cinéticos tales como la velocidad de nucleación del estado estacionario (AN_o) y la densidad numérica de núcleos formados (N_s). Sin embargo, la influencia de la temperatura sobre el proceso de depósito de cobalto, hasta donde se sabe, no ha sido estudiada por ningún autor. Considerando a este factor como un parámetro importante a controlar, durante el proceso de electrodeposición de metales, el propósito de este capítulo es evaluar el efecto de la temperatura sobre la cinética de nucleación y crecimiento de cobalto sobre CV en el medio amoniacal mencionado.

VIII.3. Experimental.

Se utilizó una celda electroquímica hecha de vidrio pyrex, con posibilidad de burbujeo de nitrógeno y revestida de tal manera que permitiera rodearla de un flujo de agua. Tanto la temperatura como el flujo de agua se controlaron con el dispositivo HAAKE D1 construido por Fisons. En este estudio se utilizó un arreglo de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo (con área expuesta de 0.0707cm²), el contraelectrodo fue una barra de grafito y el electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (SCE), todos los

potenciales en este trabajo están referidos a este electrodo. Previo a cada experimento, la superficie del electrodo de trabajo fue tratada de la manera señalada en el capítulo VI. La nucleación de cobalto se estudió a partir de una disolución acuosa de 10^{-2} M de CoCl_2 y 1M de NH_4Cl ($\text{pH} = 4.66$), mediante las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y cronoamperometría. Como fue establecido en capítulos previos, a estas condiciones de pH , la especie predominante de Co(II) es el ion $\text{Co(H}_2\text{O)}_6^{2+}$.

Este estudio se realizó a tres diferente temperaturas del baño electrolítico 20, 30 y 50°C. Las disoluciones se prepararon con agua desionizada y reactivos grado analítico. El potencial del electrodo de trabajo fue controlado por un potencióstato PAR273A conectado a una computadora personal para el control de los experimentos y la adquisición de datos.

VIII.4. Resultados y discusión.

VIII.4.1 Estudio Voltamperométrico

En la Figura VIII.1, se muestran curvas típicas voltamperométricas obtenidas en la disolución de trabajo, con diferente temperatura: 20, 30 y 50°C, a una velocidad de barrido de 20mVs^{-1} . En todos los casos se observan las características descritas en el capítulo VI (para la temperatura de 20°C. No obstante, en esta figura se puede observar que el valor del potencial de pico

catódico (E_{pc}) se recorre anódicamente, conforme se incrementa progresivamente la temperatura; un comportamiento similar ocurre con el potencial al cual la HER se hace notoria. Sin embargo la corriente de pico catódico (i_{pc}) tiene un comportamiento peculiar al variar la temperatura. Tomando como referencia el valor de i_{pc} , obtenida a 20°C , se observa que: i_{pc} disminuye al cambiar a 30°C pero se incrementa al aumentar a 50°C . Por otro lado, a 20°C y 30°C se distinguen claramente 2 picos en la región anódica, asociados al proceso de oxidación de cobalto. A 50°C sólo se aprecia un pico en la región anódica (seguido de un hombro), el cual tiene el mismo valor de potencial que el más anódico de los que se presentan a las otras dos temperaturas. En todos los casos, la especie predominante de Co(II) es la misma, por lo que estos resultados indican que el potencial necesario para la reducción de cobalto sobre el electrodo de carbón vítreo, a partir de la disolución estudiada en este trabajo, disminuye conforme la temperatura del baño se incrementa, produciendo con ello que el proceso HER ocurra a potenciales cada vez menos catódicos, ya que éste se produce sobre los núcleos de cobalto recién formados

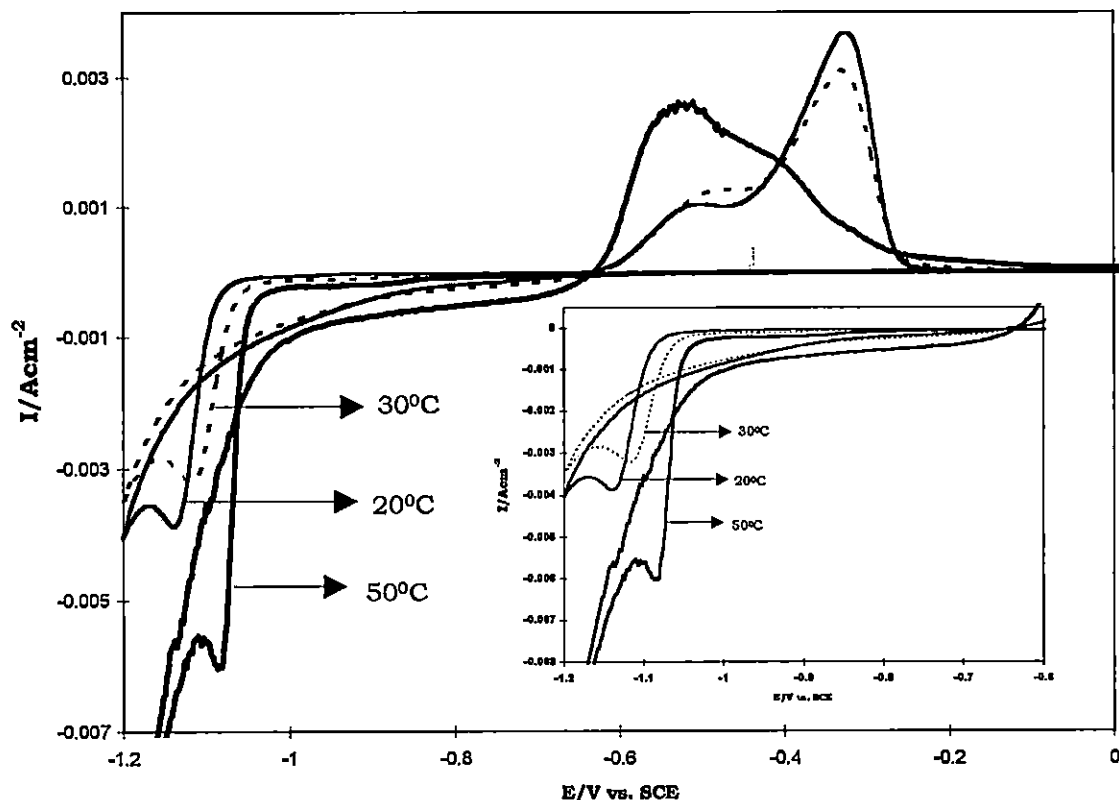


Figura VIII.1. Curvas voltamperométricas típicas obtenidas a partir de una disolución acuosa 10^{-2} M de CoCl_2 y 1 M de NH_4Cl ($\text{pH} = 4.66$) a diferentes temperaturas (indicadas en la figura). La velocidad de barrido de potencial fue de 20mVs^{-1} . En el recuadro se muestra una ampliación de la zona catódica

VIII.4.2 Estudio Potenciostático

Los transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos en estos sistemas [4] presentan las principales características de un proceso de nucleación múltiple tridimensional limitada por la difusión de la especie electrodepositada

[5]. En la Figura VIII.2 se muestran transitorios de corriente potencioestáticos típicos, obtenidos a -1.175V , en la disolución de cobalto aquí analizada, a diferentes temperaturas del baño de electrodeposición. Se observa en las tres curvas de esta figura que, para tiempos pequeños, la corriente aumenta debido a la formación y crecimiento de núcleos de cobalto sobre la superficie de carbón vítreo, hasta llegar a un valor máximo, originado por el traslape de los campos difusionales que rodean a los núcleos en crecimiento. Después de este máximo, la corriente cae asintóticamente como la difusión lineal a un electrodo plano (siguiendo la ecuación de Cottrell). La caída de la corriente es asintótica en las curvas correspondientes a 20°C y 30°C , sin embargo, a 50°C la corriente alcanza un valor estacionario, a potenciales más catódicos, este comportamiento se acentúa. Esta desviación (encontrada a 50°C), de lo esperado teóricamente, podría ser debido a la reducción simultánea de Co(II) y protones, al efecto de convección debido al incremento de la temperatura o a un efecto mixto de éstos. Los transitorios obtenidos a 20°C y 30°C , en donde los procesos antes mencionados no son importantes, presentan el comportamiento predicho por la teoría de Scharifker y Hills, antes y después del máximo [5]. Es importante notar en la Figura VIII.2, que al igual que en el estudio voltamperométrico, la corriente del máximo se comporta de la misma forma peculiar en función de la temperatura del baño de electrodeposición.

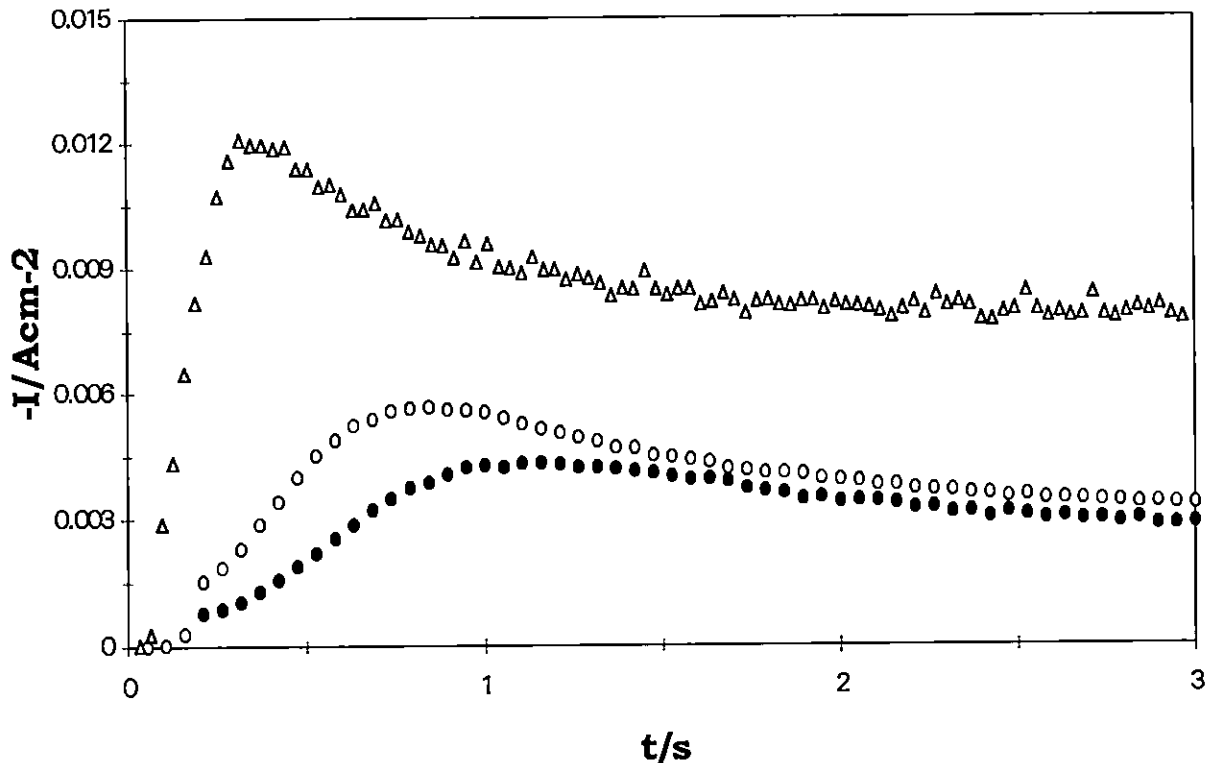


Figura VIII.2. Transitorios potencioestáticos de corriente típicos, obtenidos durante la reducción de Cobalto sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa $10^{-2}M$ en $CoCl_2$ y $1M$ en NH_4Cl ($pH = 4.66$), al imponer un potencial de $-1.175V$, a diferentes temperaturas: (\circ) $20^\circ C$, (\bullet) $30^\circ C$ y (Δ) $50^\circ C$.

VIII.4.2.1 Análisis del los transitorios experimentales

De acuerdo con lo descrito en [5], es posible determinar el tipo de nucleación que presenta el cobalto sobre el carbón vítreo en este medio, al comparar los transitorios experimentales (normalizados mediante las coordenadas del máximo), con las curvas teóricas predichas para una nucleación instantánea y para una nucleación progresiva. Un ejemplo de dicho

procedimiento se muestra en la Figura VIII.3. En esta figura es posible observar que a las curvas experimentales obtenidas a 20°C y 30°C (Figura VIII.3A y Figura VIII.3B) siguen el comportamiento predicho para una nucleación progresiva, en todo el intervalo de tiempo considerado; sin embargo a 50°C (Figura VIII.3C), la curva experimental presenta diferente comportamiento. Antes del máximo la curva experimental sigue muy de cerca a la respuesta predicha para una nucleación progresiva mientras que después del máximo, la curva se desvía de este comportamiento hacia la curva teórica predicha para una nucleación instantánea, a tal grado que a los tiempos más grandes, sale de la zona de validez de este modelo. Este aparente cambio en el tipo de nucleación encontrado a 50°C podría no ser real, ya que a esta temperatura, como se mencionó anteriormente podrían ocurrir procesos adicionales, a la nucleación de cobalto limitada por difusión (p. ej. el proceso HER), no considerados por la teoría aquí utilizada.

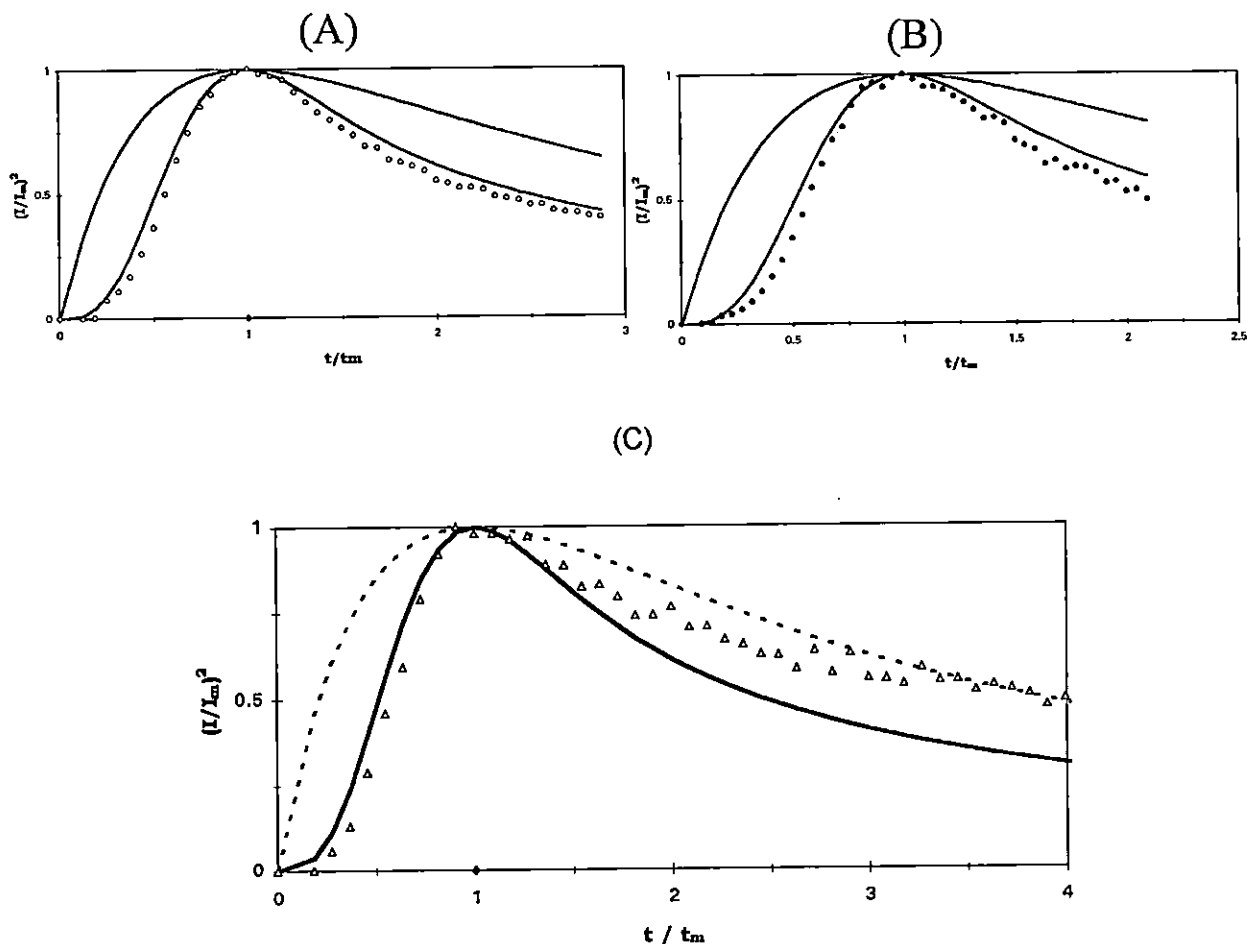


Figura VIII.3. Comparación entre los transitorios potenciostáticos experimentales (puntos), mostrados en la Figura VIII.2, normalizados a través de las coordenadas de los máximos del transitorio respectivo y las curvas teóricas para nucleación tridimensional limitada por la difusión: instantánea (curva superior) y progresiva (curva inferior)[5]. (A) 20°C, (B) 30°C y (C) 50°C.

VIII.4.2.1.1 Determinación de los parámetros cinéticos a partir del máximo de corriente

Del análisis anterior se puede concluir que la corriente total observada en los transitorios experimentales obtenidos durante el proceso de electrodeposición

cobalto sobre carbón vítreo, a las temperaturas de 20 y 30°C, es debida totalmente a un proceso de nucleación progresiva tridimensional limitado por la difusión de la especie electroactiva. Por lo tanto, siguiendo el método descrito en el capítulo VI, es posible estimar los parámetros cinéticos AN_0 (velocidad de nucleación del estado estacionario) y N_s (densidad numérica de núcleos formados), utilizando las coordenadas de los máximos experimentales [5]. Sin embargo, el análisis de este proceso (realizado hasta este momento) a la temperatura de 50°C sugiere que la corriente total de los transitorios podría incluir contribuciones debidas a otros procesos, diferentes al de nucleación, por lo que el análisis cuantitativo del proceso de nucleación a esta temperatura requiere de consideraciones adicionales, que serán discutidas un poco más adelante en este mismo capítulo. A pesar de esto y con fines de comparar los resultados obtenidos, se decidió en esta sección el analizar también al proceso de nucleación de los transitorios obtenidos a 50°C, a través de las coordenadas de los máximos de corriente (situación que se debe de tomar con reserva, en este momento), ya que aparentemente (ver Figura VIII.3(C)) hasta este punto de los transitorios (máximo de corriente) el proceso de nucleación está poco afectada por otros posibles procesos concurrentes

En las Figura VIII.4 y VIII.5 se muestra la variación de AN_0 y N_s , con el potencial aplicado respectivamente, para la reducción de Cobalto sobre carbón vítreo en el medio aquí analizado (a diferentes temperaturas). Se observa que ambos parámetros se incrementan en forma exponencial con el potencial

aplicado para todas las temperaturas analizadas.

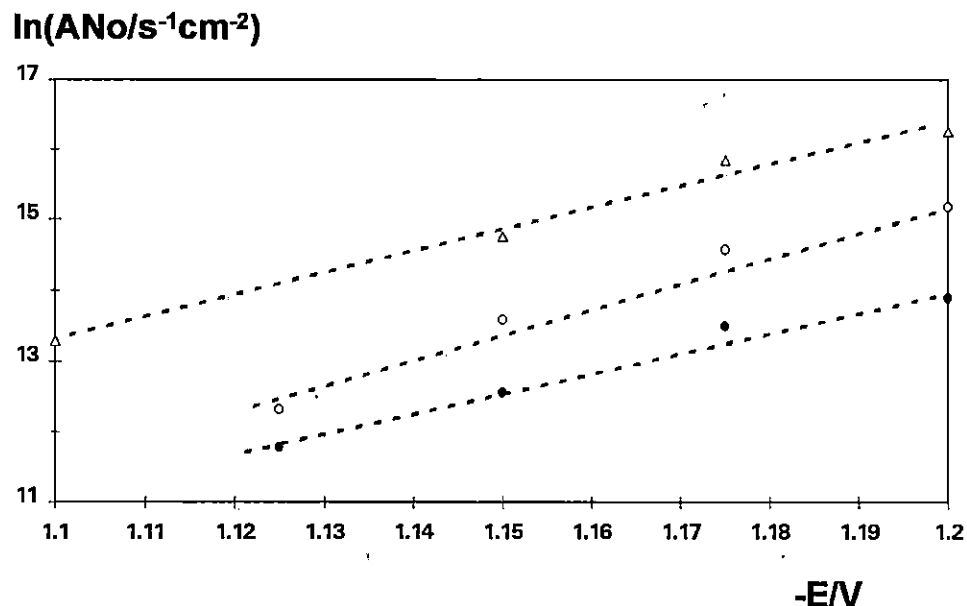


Figura VIII.4. Variación de la velocidad de nucleación del estado estacionario (ANo) con el potencial aplicado, para la reducción de Cobalto sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa 10^{-2}M en CoCl_2 y 1M en NH_4Cl ($\text{pH} = 4.66$) a diferentes temperaturas, 20°C (○), 30°C (●) y 50°C (Δ).

En los casos en que la determinación de estos parámetros (mediante este método) es más confiable, es posible hacer las siguientes observaciones: Cuando la temperatura se incrementa de 20°C a 30°C , el número de núcleos formados a un potencial dado (ver Figura VIII.5) disminuye, lo mismo ocurre con el parámetro ANo . Estos resultados podrían indicar en forma cualitativa que el proceso de formación de núcleos de cobalto sobre carbón vítreo (en este intervalo de temperaturas) es exotérmico, es decir que:



Este comportamiento también ha sido observado para la nucleación de oro sobre carbón vítreo [6]

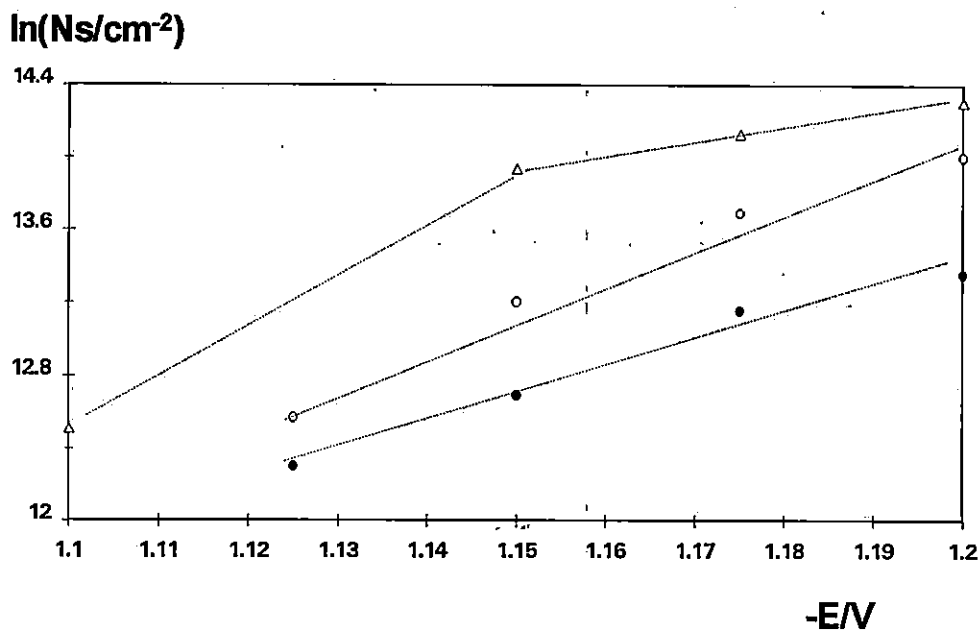


Figura VIII.5. Variación de la densidad numérica de núcleos formados (Ns) con el potencial aplicado, para la reducción de Cobalto sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa 10^{-2}M en CoCl_2 y 1M en NH_4Cl ($\text{pH} = 4.66$) a diferentes temperaturas, 20°C (○), 30°C (●) y 50°C (Δ).

VIII.4.3 Análisis cuantitativo de transitorios potencioestáticos de corriente que involucran formación y crecimiento de núcleos tridimensionales limitados por la difusión y la reducción simultánea de átomos de hidrógeno sobre la superficie de estos núcleos.

Como se describió anteriormente, los transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el proceso de electrodeposición de cobalto sobre carbón vítreo, a 50°C presentaron formas que no pueden ser descritas en forma total, únicamente por considerar un proceso de nucleación (3D-progresivo-limitado por la difusión). Considerando que el proceso más factible que puede ocurrir en forma simultánea al de reducción de cobalto a partir de disolución acuosa es la evolución de hidrógeno [7], es decir que la presencia de átomos de Co(0) sobre la superficie de carbón vítreo cataliza la reacción (8.2).



y que en general la densidad de corriente debida a cualquier reacción redox puede ser escrita en la forma(8.3) [8]:

$$I_R = z_R F K_R S \quad (8.3)$$

donde $z_R F$ (Cmol⁻¹) es la carga transferida por mol del par redox, K_R (mol cm⁻² s⁻¹) es la constante de velocidad de la reacción redox involucrada y S es el área de

la superficie del depósito (por unidad de área de la superficie del electrodo) sobre la cual la reacción redox tiene lugar. Aquí se ha supuesto que la velocidad de la reacción redox sobre la superficie del sustrato es despreciable comparada con la velocidad de esta reacción sobre la superficie de la fase recién formada.

En particular, la evolución de hidrógeno sobre los núcleos de cobalto, puede ser escrita en la forma dada por la ecuación (8.4) [7]

$$I_{\text{HER}} = z_{\text{H}} F K_{\text{H}} S \quad (8.4)$$

donde $z_{\text{H}} F$ (Cmol^{-1}) es la carga transferida por mol en la reacción 8.2, K_{H} ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) es la constante de velocidad de la reacción 8.2 y S es el área de la superficie del depósito de cobalto (por unidad de área de la superficie del electrodo) sobre la cual la evolución de hidrógeno tiene lugar. Por lo tanto durante las primeras etapas del depósito de cobalto sobre un sustrato inerte como lo es el carbón vítreo, el transitorio de corriente debido a la evolución de hidrógeno, seguirá la ruta predicha para la variación temporal de la superficie del depósito. Para estimar esta variación, en el caso de nucleación tridimensional limitada por la difusión, Scharifker y Hills [5], usando el teorema de Avrami [9], han demostrado que, en este caso, la fracción del área recubierta por el depósito (S) está descrita, en general por(8.5):

$$S = 1 - \exp(-\Theta_{\text{ex}}) \quad (8.5)$$

donde θ_{ex} es la fracción de área cubierta por zonas de difusión sin tomar en cuenta el traslape. Para el caso de nucleación progresiva, se encontró que θ_{ex} está dada por (8.6):

$$\Theta_{\text{ex}} = \frac{1}{2} AN_0 \pi k' Dt^2 \quad (8.6)$$

donde $k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2}$ y los demás símbolos tiene el significado descrito anteriormente.

Por lo tanto la relación funcional del área (S) debida a la formación y crecimiento progresivo 3D de núcleos limitados por la difusión con el tiempo, está dada por (8.7):

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{1}{2} AN_0 \pi k' Dt^2\right) \quad (8.7)$$

Entonces usando la ecuación (8.7) en (8.4), se obtiene la ecuación (8.8), que describe la densidad de corriente debida a la reducción de átomos de hidrógeno sobre (en este caso) núcleos de cobalto que crecen en forma tridimensional (desarrollando zonas de difusión hemiesféricas) y aparecen en

forma progresiva sobre la superficie del electrodo (carbón vítreo), después de haber aplicado el pulso de potencial.

$$I_{\text{HER}} = z_{\text{H}} F K_{\text{H}} \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{2} A N_0 \pi k' D t^2\right) \right) \quad (8.8)$$

De este modo, se ha encontrado una de las dos contribuciones propuestas para la corriente total de los transitorios de corriente obtenidos a 50°C. El otro término corresponde propiamente a la formación de núcleos de cobalto sobre los cuales se produce la evolución de hidrógeno ya considerada y que está descrita (como se vió en el capítulo VI) en el caso de crecimiento progresivo 3D de núcleos limitados por la difusión, por la ecuación (8.9)

$$I_{\text{3Dp-lid}} = \frac{z_{\text{Co}} F D^{1/2} c}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{2} A N_0 \pi k' D t^2\right) \right) \quad (8.9)$$

Por lo tanto, se propone que la densidad de corriente de los transitorios obtenidos a 50°C, se puede expresar por la ecuación (8.10):

$$I_{\text{total}}^{50\text{C}} = I_{\text{3Dp-lid}} + I_{\text{HER}} \quad (8.10)$$

que en en forma extendida es (8.11):

$$I_{\text{Total}} = \left[z_{\text{H}} F K_{\text{H}} + \frac{z_{\text{Co}} F D^{1/2} c}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \right] \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{2} A N_0 \pi k' D t^2\right) \right) \quad (8.11)$$

la cual a su vez es posible reescribirla como (8.12):

$$I_{\text{Total}} = [P_5 + P_6] \left(1 - \exp(-P_7 t^2) \right) \quad (8.12)$$

donde:

$$P_5 = z_{\text{H}} F K_{\text{H}} \quad (8.13)$$

$$P_6 = \frac{z_{\text{Co}} F D^{1/2} c}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (8.14)$$

$$P_7 = \frac{1}{2} A N_0 \pi k' D \quad (8.15)$$

En la Figura VIII.6 se muestra el ajuste numérico realizado con la ecuación (8.12), a los datos experimentales correspondientes al transitorio potencioestático de corriente obtenido a 50°C ($E = -1.175\text{V}$) (ver Figura VIII.2), mediante ajuste no-lineal. Así mismo, se pueden observar las contribuciones individuales a la corriente total debidas a la formación de núcleos de cobalto y al proceso de evolución de hidrógeno. Mediante el valor de los parámetros de ajuste (indicados en el pie de la Figura VIII.6) y las ecuaciones 8.13-15, se obtuvieron los parámetros cinéticos: K_{H} , $A N_0$ y D característicos de este

proceso. El valor de K_H encontrado fue de $5.2 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Pocas veces se ha estimado este parámetro, como para poder decir algo de su magnitud, sin embargo, Abyaneh [10], estudiando la electrocristalización de níquel sobre un

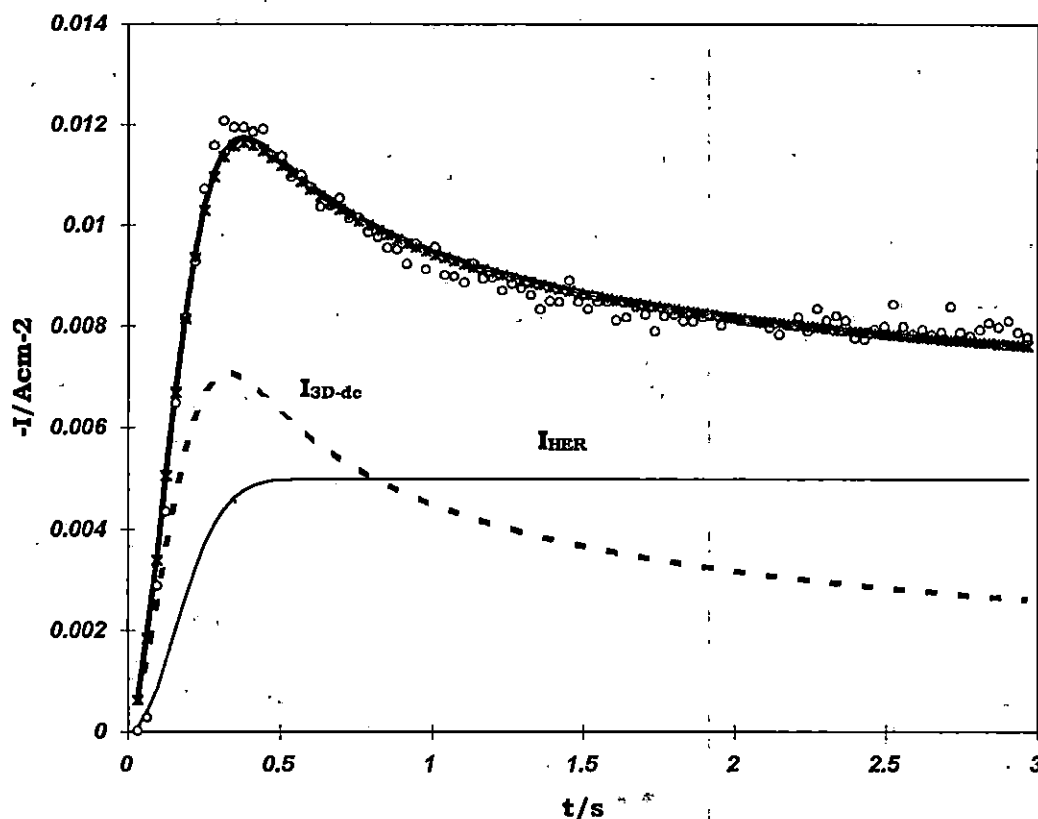


Figura VIII.6. Comparación entre un transitorio potencioestático de corriente experimental (○○○) obtenido durante el depósito de cobalto sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa 10^{-2} M en CoCl_2 y 1 M en NH_4Cl ($\text{pH} = 4.66$), al imponer un potencial de -1.175 V , a la temperatura de 50°C y el transitorio teórico (—) obtenido mediante el ajuste de la ecuación (8.12) con métodos no-lineales. Los parámetros de ajuste fueron: $P_5 = 5 \text{ mAcm}^{-2}$, $P_6 = 4.5 \text{ mAcm}^{-2}$ y $P_7 = 21.4 \text{ s}^{-2}$. También se muestran las contribuciones individuales a la corriente total debidas a : nucleación progresiva de cobalto 3D limitada por la difusión ($I_{3Dp-lid}$) y evolución de hidrógeno sobre los núcleos de cobalto recién formados.

electrodo de carbón vítreo, reporta un valor de $2.4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, para la

constante de velocidad de la evolución de hidrógeno, sobre núcleos bidimensionales (en el caso aquí descrito son 3D). Por lo que respecta al valor del coeficiente de difusión, éste fue de $2.65 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, el cual es un valor aceptable para el ion $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ a esta temperatura. Referente al valor de la velocidad de nucleación en estado estacionario (AN_0), en la Tabla VIII.1 se reporta, el valor estimado para este producto (para los transitorios mostrados en la Figura VIII.2), tanto a partir de las coordenadas del máximo de corriente, sin tomar en cuenta el proceso de evolución de hidrógeno (ver Figura VIII.4), como, considerando la evolución simultánea de hidrógeno (a 50°C). Como se puede ver de la inspección de esta tabla, el valor de este producto obtenido al considerar la evolución de hidrógeno(50°), es menor (en aproximadamente 40%) que el valor obtenido sin considerar esta evolución de hidrógeno (a la misma temperatura); sin embargo, es mayor que el valor encontrado para las otras temperaturas. De esto se puede deducir que los valores de AN_0 (a 50°), graficados en la Figura VIII.4 están sobre estimados un 40%. Algo interesante sobre la Figura VIII.6 es relativo a las gráficas de las contribuciones individuales a la corriente total de éstas se puede observar que para tiempos menores que el máximo de corriente, la contribución debida al proceso de nucleación es siempre mayor que la contribución debida a la evolución de hidrógeno; sin embargo, para tiempos posteriores sucede lo contrario. Esto explica de alguna manera el por qué del aparente cambio en el proceso de nucleación observado en la Figura VIII.3c, para la temperatura de 50°

Tabla VIII.I Dependencia con la temperatura de la velocidad de nucleación del estado estacionario (AN_0) estimada para los transitorios indicados en la Figura VIII, mediante dos consideraciones diferentes: (*) el análisis de los máximos de corriente, suponiendo un proceso de nucleación puro y () mediante el análisis del transitorio completo, ajustado con la ecuación (8.12) suponiendo la presencia simultánea de la reacción de evolución de hidrógeno (HER).**

T / °C	E = -1.177 V	
	$10^{-6} AN_0 / \text{núcleos cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	
	Sin HER	Con HER
20	2.11*	-
30	0.73*	-
50	8.9*	5.4**

VIII.5 Conclusiones

Del análisis electroquímico del proceso de electroreducción de cobalto sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa 10^{-2} M en CoCl_2 y 1M en NH_4Cl (pH = 4.66) aquí efectuado, es posible decir que:

* El aumento de la temperatura (en el intervalo de 20 a 50°C) tiene un efecto electrocatalítico tanto sobre el proceso de depósito de cobalto como en el proceso de evolución de hidrógeno.

** El mecanismo de electrodeposición de cobalto en el intervalo de temperatura considerado se lleva a cabo por nucleación múltiple progresiva con crecimiento

tridimensional de núcleos controlado por el transporte de masa. Sin embargo este proceso efectuado a 50° ocurre con la presencia simultánea de la reacción de reducción de hidrógeno.

*** Los valores de **ANo** y **Ns** a una temperatura dada, dependen en forma exponencial con el potencial aplicado.

**** Debido a la dependencia encontrada del parámetro **Ns** con la temperatura se puede decir que la formación de núcleos de cobalto en el intervalo de 20°C a 30°C es exotérmica.

Así mismo, se reporta en este capítulo una ecuación que describe la densidad de corriente debida a la reducción de átomos de hidrógeno sobre (en este caso) núcleos de cobalto que crecen en forma tridimensional (desarrollando zonas de difusión hemisféricas) y aparecen en forma progresiva sobre la superficie del electrodo (carbón vítreo). Esta ecuación es fácilmente extrapolable para que describa transitorios de corriente debidos cualquier reacción redox que pueda ocurrir sobre la superficie de núcleos (2D o 3D) limitados por cualquier etapa del proceso de electrocristalización.

Capítulo IX.

***Estudio del proceso de electrodeposición de
metales sobre substratos con superficies
estructuralmente bien definidas***

Capítulo IX.

Estudio del proceso de electrodeposición de metales sobre substratos con superficies estructuralmente bien definidas**IX.1 Resumen**

Se estudia el proceso de electrodeposición de cobre sobre el electrodo monocristalino Au(111) a partir de disoluciones acuosas de CuSO_4 1mM en H_2SO_4 0.1M, con diferente pH (1.0 y 4.0). Se encontró que en la disolución con pH = 1.0, los transitorios obtenidos en la región de subpotencial (empezando el pulso en un potencial anódico de reposo (E_{ar}) tal que la superficie de oro estuviera libre de cobre), involucraron, además de un proceso de adsorción, la transición de nucleación 2D-2D (limitada por la incorporación de ad-átomos), cuando el pulso de potencial aplicado (E) era suficiente para promover la formación de una monocapa de cobre. Mientras que los obtenidos en la región de sobrepotencial fueron bien descritos por un sólo tipo de nucleación (3D limitada por la difusión, si el potencial inicial (E_{ar}) coincidía con el de equilibrio (E_{eq})) o bien mediante una transición en el mecanismo de nucleación (2D (limitada por la incorporación de ad-átomos) a 3D (limitada por la difusión)) si se iniciaba el depósito sobre una superficie de oro libre de cobre. En la disolución con pH = 4, el comportamiento fue similar para depósito a sobrepotencial sin embargo durante el depósito a subpotencial, los transitorios fueron bien

descritos por un solo tipo de nucleación (2D) que ocurría en paralelo a un proceso de adsorción.

IX.2. Introducción

Hasta este momento de la tesis, el estudio del depósito de metales se ha llevado a cabo, usando como substrato el electrodo de carbón vítreo debido entre otras razones, a la gran ventana de electroactividad (intervalo de potencial en el cual la sustancia que se usa como electrodo, no sufre reacciones de óxido-reducción) que ofrece en disolución acuosa, así como a la reproducibilidad de su superficie mediante simple pulido mecánico. Sin embargo, su estructura superficial aún no es bien conocida siendo más bien del tipo policristalina. La estructura de la superficie del substrato por sí misma, desempeña también un papel importante en la determinación del crecimiento del depósito, especialmente en las primeras etapas de dicho proceso. Los electrodos metálicos policristalinos tienen un carácter complejo ya que poseen una gran variedad de orientaciones cristalográficas superficiales, separadas por límites de grano. Los métodos electroquímicos convencionales generalmente involucran a una medida macroscópica (p. ej. la corriente) y es bastante difícil diferenciar entre diversas contribuciones, que pueden surgir debido a las diferentes orientaciones cristalográficas, límites de grano y defectos del cristal. La

utilización de electrodos monocristalinos ha ayudado a un estudio más sistemático de la influencia de la morfología superficial del substrato sobre el proceso de electrocristalización.

Resultados muy interesantes de esta tesis han sido los modelos propuestos para explicar transitorios experimentales que presentaron formas complejas, no descritas por ninguna teoría en particular (p.ej los obtenidos durante la nucleación de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución $10^{-3}M$ de $Ag(I)$, ver capítulo V) o bien con formas aparentemente no tan complejas, pero que se "resistían" a los métodos de análisis convencionales (p.ej. ver el análisis de los transitorios obtenidos durante el depósito de cobalto sobre carbón vítreo a partir del complejo amoniacal, Capítulo VII, sección VII.4.4.2). En ambos casos, los modelos involucraron transiciones entre mecanismos de nucleación (durante un pulso simple de potencial) durante los cuales cambiaba la dimensionalidad del depósito 2D a 3D. Los métodos de análisis microscópico (o nanoscópico (AFM)) utilizados para la observación directa de la superficie nucleada, no resultaron contundentes para soportar completamente a los modelos propuestos (ver capítulo V), debido principalmente a las diferentes ventanas de tiempo del proceso de nucleación y de la técnica de observación directa. En vista de esto, se decidió estudiar la nucleación de metales sobre substratos superficialmente bien definidos (como lo es el oro monocristalino, $Au(111)$). Particularmente el depósito de cobre sobre

Au(111) a partir de una disolución acuosa de ácido sulfúrico, debido a que este sistema ha sido exhaustivamente estudiado y caracterizado mediante muchas técnicas [1-7]. Más aún, este sistema tiene la ventaja de que en él, se pueden diferenciar claramente, las zonas correspondientes a depósito a subpotencial (UPD) y la correspondiente a sobrepotencial (OPD). Esta última característica lo hace ideal para estudiar por separado las formas de crecimiento 2D (asociado al UPD) y la 3D (OPD). Se mostrará que dependiendo del pH de la disolución, así como del valor del potencial anódico de reposo (E_{ar}) y del potencial aplicado (E), es posible observar durante un pulso simple de potencial, un sólo proceso de nucleación (2D si $pH = 4$ y $E_{ar} > E \geq E_{eq}$ ó 3D si $E_{ar} = E_{eq} > E$) o bien las transiciones 2D-2D (si $pH = 1$ y $E_{ar} > E \geq E_{eq}$) o 2D-3D (si $pH \leq 4$ y $E_{ar} > E_{eq} > E$). Cabe aclarar que todos estos casos se llevaron a cabo con la presencia simultánea de un proceso de adsorción. En este caso queda bastante claro el origen de cada uno de las contribuciones propuestas para describir a los transitorios potencioestáticos de corriente con las formas complejas antes mencionadas y se proporciona de este modo, un soporte más a los modelos de nucleación propuestos en esta tesis.

IX.3 Depósito a Subpotencial de una Monocapa de Cobre sobre el Electrodo Monocristalino Au(111). Mecanismo y Cinética de formación.

IX.3.1 El Depósito de Metales a Subpotencial

Cuando un metal (Me) está en contacto con sus iones metálicos (Me^{z+}) en solución, el potencial de equilibrio E_{eq} , generalmente referido como potencial reversible de Nernst, para la reacción (9.1):



está descrito por la bien conocida ecuación de Nernst:

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(\text{Me}_{\text{DISOLUCION}}^{z+})}{(\text{Me})} \quad (9.2)$$

donde E^0 es el potencial estándar de la reacción (9.2) e $(\text{Me}_{\text{DISOLUCION}}^{z+})$ representa la actividad de M^{z+} . En términos de la concentración de las especies involucradas, E_{eq} esta descrito por la ecuación (9.3):

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{\text{Me}_{\text{DISOLUCION}}^{z+}} [\text{Me}_{\text{DISOLUCION}}^{z+}]}{\gamma_{\text{Me}} [\text{Me}]} \quad (9.3)$$

Como usualmente es inconveniente tratar con actividades, debido a que los coeficientes de actividad (γ) son casi siempre desconocidos, se acostumbra usar el llamado potencial formal (E^0). En este potencial se

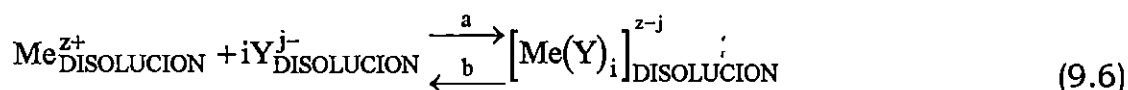
incorporan el potencial estándar y algunos coeficientes de actividad, de modo que:

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{\text{Me}^{z+}}^{\text{DISOLUCION}}}{\gamma_{\text{Me}}} \quad (9.4)$$

Entonces, de la definición de $E^{0'}$ y usando (9.2) se tiene:

$$E_{\text{eq}} = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Me}^{z+}_{\text{DISOLUCION}}]}{[\text{Me}]} \quad (9.5)$$

La ecuación (9.5) nos permite relacionar a E_{eq} con las concentraciones de las especies involucrada. Sin embargo, como la fuerza iónica afecta a la actividad, el $E^{0'}$ para una misma reacción puede variar de un medio a otro, aún en el caso de que, por el cambio de medio, no se formen complejos estables de los iones metálicos con algún componente del nuevo medio. En el caso de que se formen especies distintas de los iones metálicos, entonces $E^{0'}$, también contendrá términos que involucren constantes de equilibrio y concentraciones de algunas especies involucradas en el equilibrio de complejación. Por ejemplo, si se considera la reacción de complejación (9.6) en la que se podría ver involucrado el ión metálico Me^{z+} .

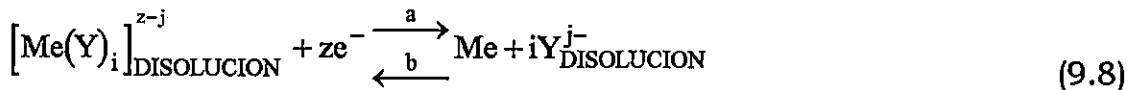


con constante de equilibrio:

$$K(T) = \frac{\left[\left[\text{Me}(\text{Y})_i \right]_{\text{DISOLUCION}}^{z-j} \right]}{\left[\text{Me}_{\text{DISOLUCION}}^{z+} \right] * \left[\text{Y}_{\text{DISOLUCION}}^{j-} \right]^i} \quad (9.7)$$

Entonces se debe estimar el E_{eq} para la reacción (9.8) en vez de la reacción

(9.1):



Esto se logra usando (9.4), (9.5) y (9.7) resultando en (9.9):

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{\text{Me}_{\text{DISOLUCION}}^{z+}}}{\gamma_{\text{Me}}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\left[\left[\text{Me}(\text{Y})_i \right]_{\text{DISOLUCION}}^{z-j} \right]}{\left[\text{Me} \right] * K(T) * \left[\text{Y}_{\text{DISOLUCION}}^{j-} \right]^i} \quad (9.9)$$

Definiendo ahora a E^0 como(9.10):

$$E^0 = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{\text{Me}_{\text{DISOLUCION}}^{z+}}}{\gamma_{\text{Me}}} - \frac{RT}{zF} \ln K(T) - i \frac{RT}{zF} \ln \left[\text{Y}_{\text{DISOLUCION}}^{j-} \right] \quad (9.10)$$

se tiene (9.11):

$$E_{eq} = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Me(Y)_i]_{DISOLUCION}^{z-j}}{[Me]} \quad (9.11)$$

Algunos autores, al $E^{0'}$ definido en (9.10) le han llamado Potencial formal aparente, para distinguirlo del definido en (9.4).

Como se ve, para el cálculo preciso de E_{eq} es inevitable el conocimiento cuantitativo de la termodinámica de la disolución estudiada.

La aplicación de un potencial de electrodo (E) más positivo que E_{eq} produciría la disolución del metal (dirección b en (9.1)), mientras que en el caso contrario ($E < E_{eq}$) entonces los iones metálicos serían reducidos y depositados en el electrodo metálico, hasta que un nuevo equilibrio es alcanzado. Sin embargo, cuando un metal es depositado sobre un sustrato metálico de diferente naturaleza (p.ej. Cu sobre Au en vez de Cu sobre Cu), se observa una aparente violación a la ley de Nernst: la primera monocapa es depositada a potenciales más positivos que el potencial de Nernst (E_{eq}) respectivo, al cual el depósito masivo ("bulk") es depositado [2,8,9]. Tal comportamiento ha sido llamado depósito a subpotencial (UPD), en contraste al proceso de depósito a sobrepotencial (OPD). Sin embargo, se debe mantener en mente que a pesar de la simetría de los términos técnicos, el origen físico de ambos efectos es bastante diferente. Mientras que la razón para el depósito OPD es únicamente debido a causas cinéticas del proceso de depósito, las del depósito UPD se deben a la

energética del enlace ad-átomo- substrato.

El depósito UPD de metales ha sido extensivamente descrito en varias revisiones [2,8-10]. El efecto del depósito a subpotencial es más convenientemente demostrado en experimentos de voltamperometría cíclica, donde se registra la corriente eléctrica provocada por la reacción electroquímica a medida que el potencial de electrodo es variado continuamente con dE/dt constante dentro de un cierto intervalo de potencial prefijado. La formación (disolución) de la primera monocapa, es fácilmente detectada por la formación de picos de corriente pronunciados a $E \geq E_{eq}$ durante el barrido de potencial catódico (anódico), mientras que el depósito masivo o multicapas ocurre únicamente para $E < E_{eq}$. El simple hecho de que la primera capa se forma a potenciales mucho más positivos que el necesario para el depósito masivo, significa simplemente que el ad-átomo metálico se enlaza más fuertemente al substrato de diferente naturaleza que a un substrato de su propio tipo.

IX.3.2. Experimental

Se utilizó una celda típica de 3 electrodos con posibilidad de mantener una atmósfera inerte de N_2 , el electrodo de trabajo fue una placa de vidrio resistente al calor, la cual contenía una película de oro de 200nm de espesor (Berlin Glass), depositada al vacío, cuya superficie estaba

formada principalmente por la cara (111) (ver Figura IX.1).

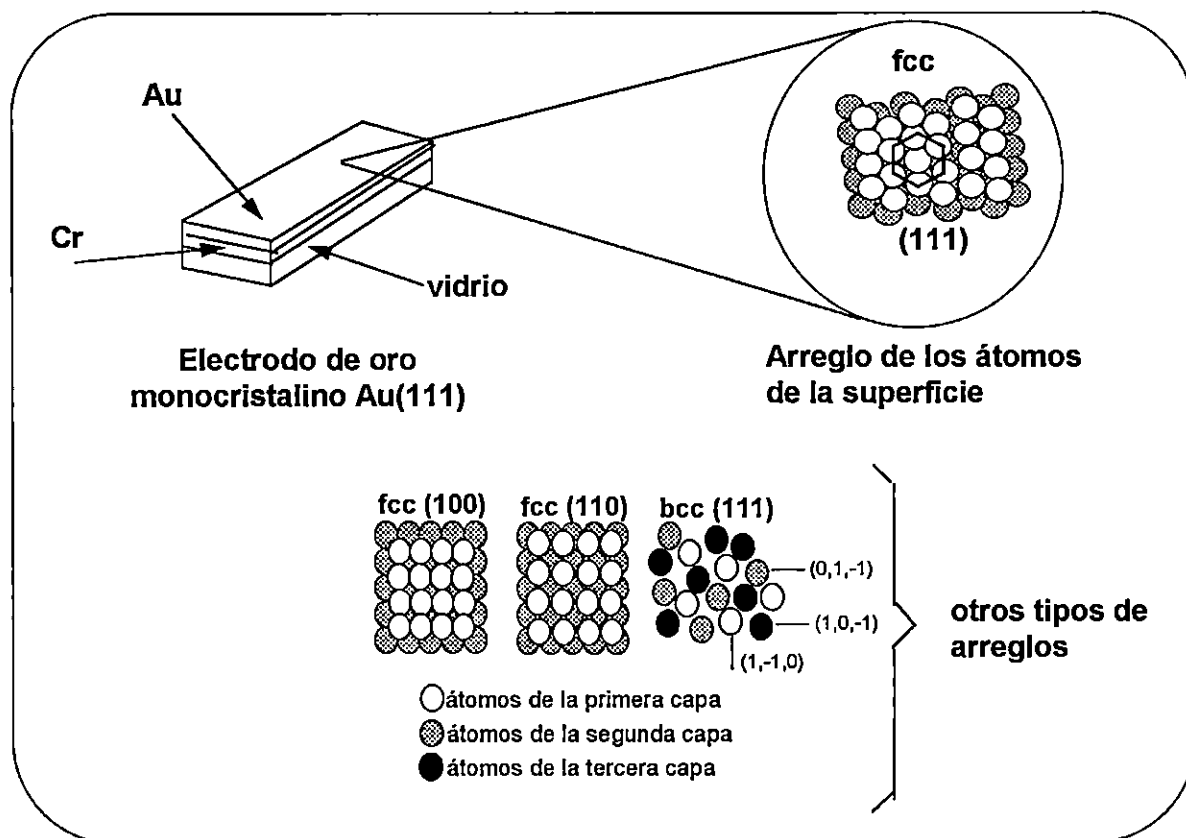


Figura IX.1 Representación esquemática de la forma del electrodo Au(111) utilizado en este trabajo así como de una parte de la estructura de la película de oro (cara (111) del arreglo cúbico centrado en las cara (fcc)). Así mismo se presentan para su comparación las estructuras de otros tipos de caras (100) y (110) para el arreglo (fcc) así como la cara (111) de un arreglo cúbico centrado en el cuerpo (bcc).

Como contraelectrodo se utilizó una barra de Pt y como electrodo de referencia se utilizó el electrodo Hg/Hg₂SO₄, K₂SO₄ (saturado) (ESS). Todos los potenciales en esta parte de la tesis están referidos a este electrodo de referencia. El electrodeposición de cobre sobre Au(111) fue estudiado por medio de la técnica potencioestática, a partir de disoluciones (previamente deaeradas durante 20 minutos con N₂) de CuSO₄ 1mM en: H₂SO₄ 0.1M,

con dos diferentes valores de pH: 1.0 (natural) y 4.0 (ajustado con NaOH). El agua utilizada en la preparación de las disoluciones fue previamente destilada y desionizada en un sistema Millipore, hasta tener $18\text{M}\Omega\text{ cm}$ de resistividad. Los reactivos utilizados fueron grado suprapuro (Merck). Se tuvo especial cuidado en la limpieza del material utilizado y en el manejo de éste ya que las superficies mono-cristalinas son especialmente sensibles a impurezas, aún en muy bajas concentraciones. Antes de cada medida, el electrodo de trabajo fue recocido en flama de hidrógeno durante aproximadamente 30 segundos hasta alcanzar un ligero color rojo, posteriormente se dejó enfriar en una corriente de H_2 . En la Figura IX.2 se muestran en forma esquemática este procedimiento.

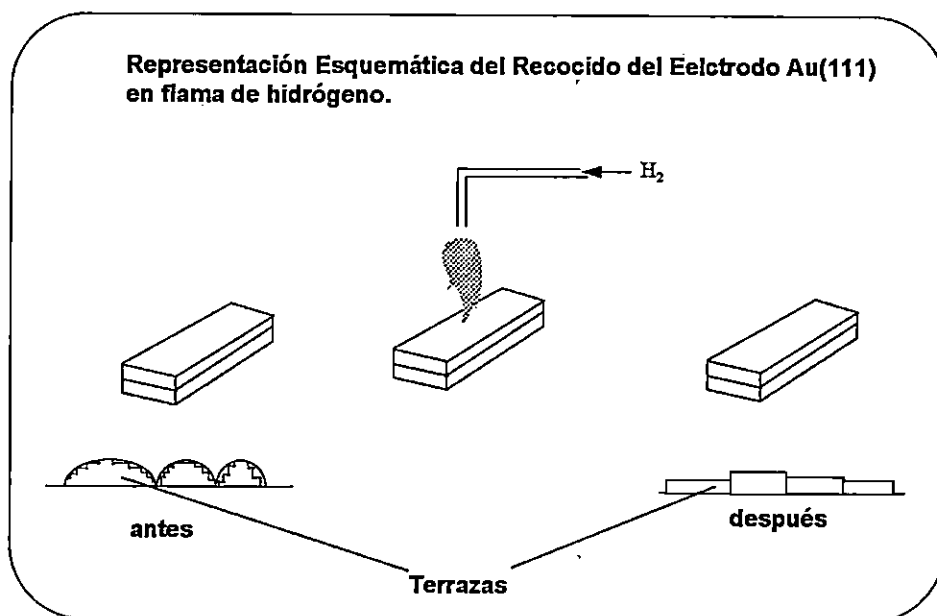


Figura IX.2 Representación esquemática del proceso del recocido del electrodo monocristalino con flama de hidrógeno.

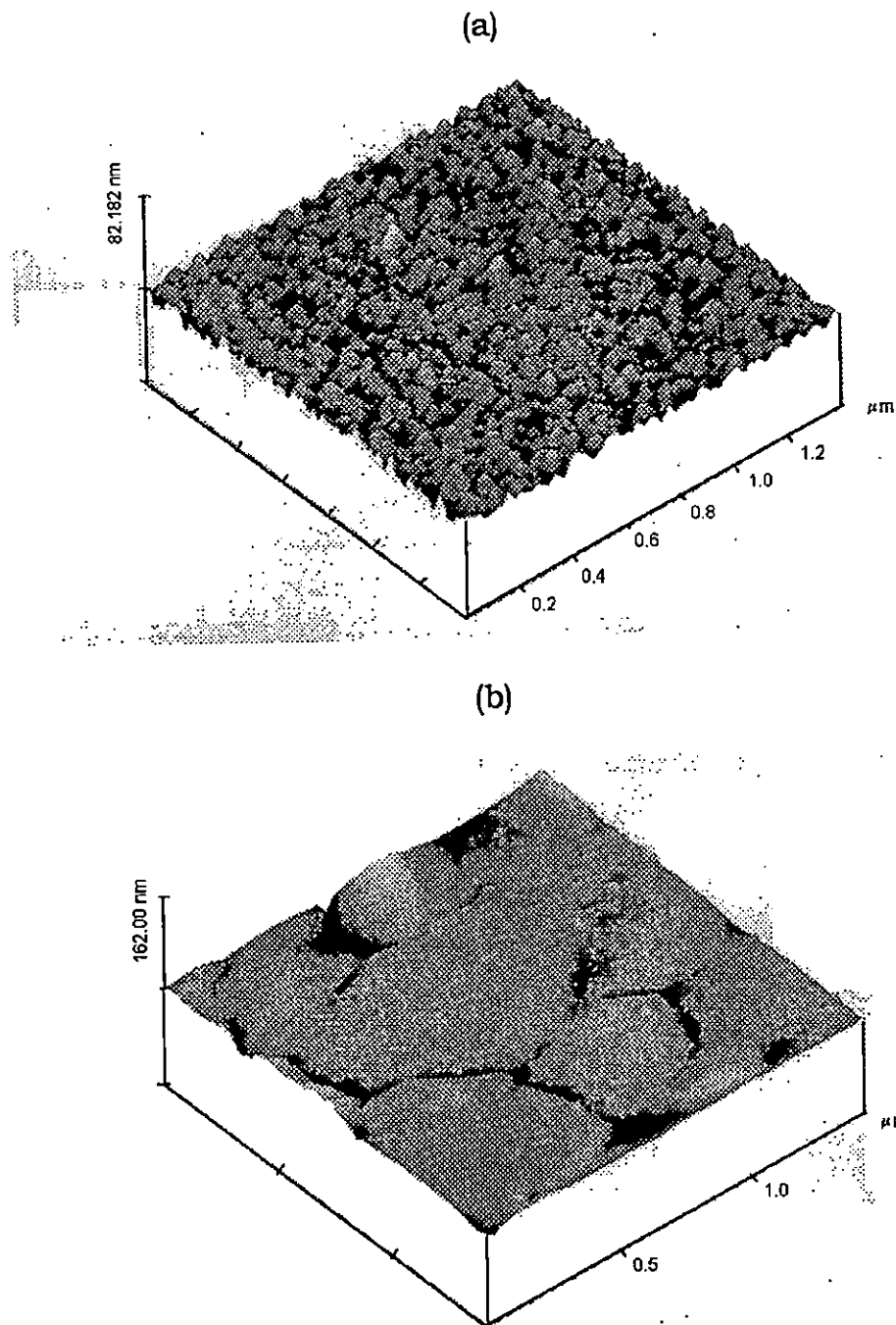


Figura IX.3. Imágenes de AFM (3D) de la superficie de Au(111), antes (a) y después (b) del proceso de recocido, el tamaño de la escala es de $1.75 \mu\text{m} \times 1.75 \mu\text{m}$, con escala en z de 0-160 nm. La figura (a) muestra pequeños agregados de oro, con tamaño promedio de $0.03 \mu\text{m}$. Después del recocido, se pueden observar la formación de terrazas monoatómicas con tamaño de grano de aproximadamente $0.4\text{-}0.5 \mu\text{m}$

En la Figura IX.3 se muestran imágenes AFM de la superficie del electrodo Au(111) utilizado en este trabajo, antes (Figura IX.3a) y después (Figura IX.3b) del recocido de su superficie metálica. De esta figura queda bastante claro el efecto producido por el recocido de la superficie del electrodo de trabajo. Manifestándose en la formación de grandes terrazas (Figura IX.4) separadas en ocasiones por escalones monoatómicos (ver Figura IX.5).

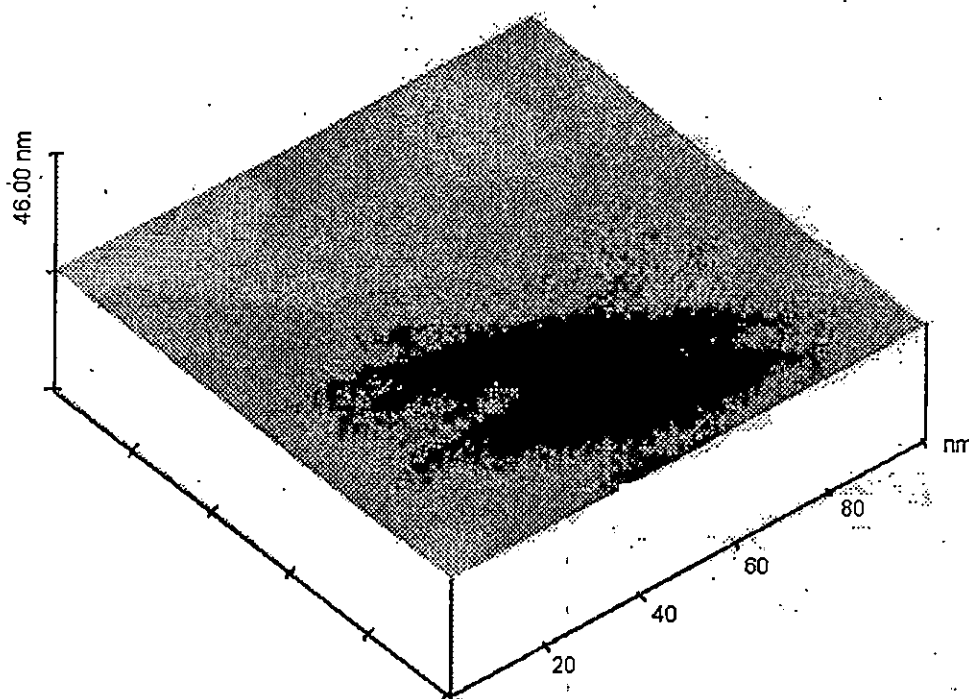


Figura IX.4. Imágenes de AFM (3D) de la superficie de Au(111), después del proceso de recocido, el tamaño de la escala es de 100 nm x 100 nm, con escala en z de 0-46 nm. Se observa claramente la formación de terrazas separadas por escalones monoatómicos.

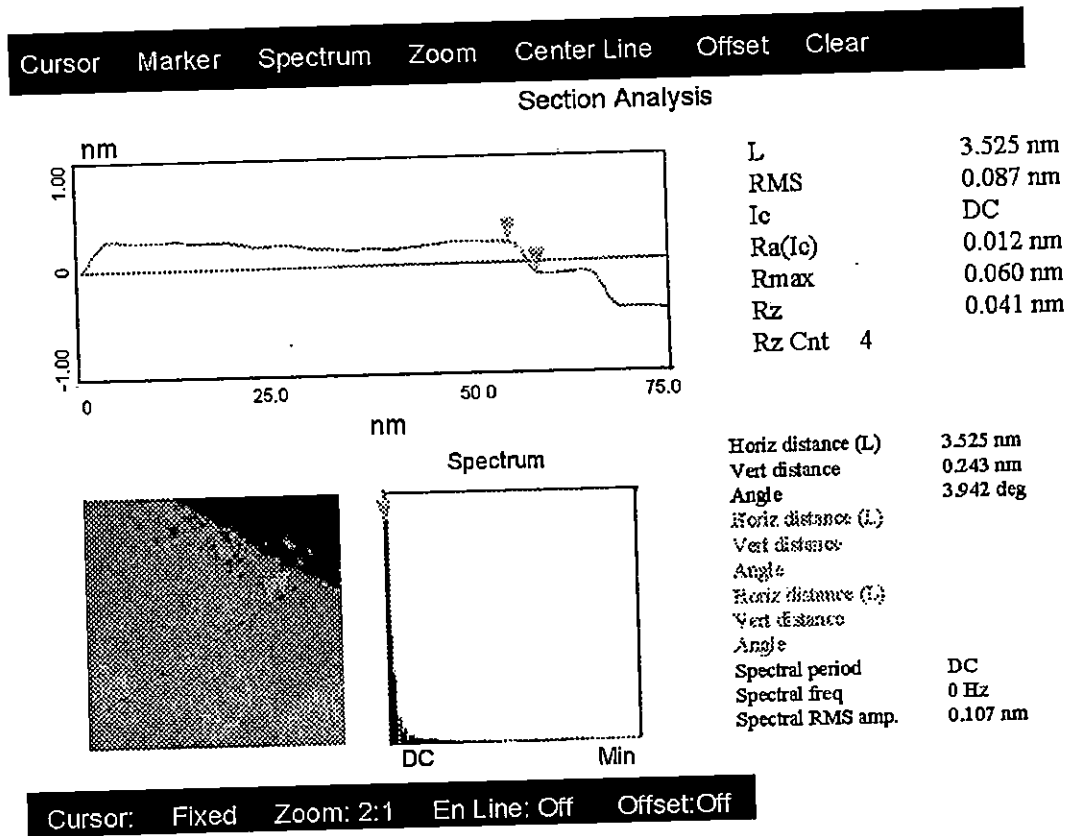


Figura IX.5. Análisis de una sección superficial del electrodo Au(111). El tamaño del escalón que separa dos terrazas se indica en el recuadro inferior derecho como "vert. distance".

La metodología seguida para estudiar el proceso de nucleación mediante la técnica potencioestática (pulsos simples de potencial) fue la siguiente:

Electrodeposición en la región de subpotencial

Para los estudios realizados en la región de subpotencial, al electrodo de trabajo se le impone un potencial de -50mV vs ESS (E_{ar}) antes de ser sumergido en la disolución de Cu(II). Asegurando con esto que la superficie del electrodo de oro se encontrara libre de átomos de cobre antes

de imponer los pulsos de potencial (E), en este caso mayores o iguales que el potencial de equilibrio (E_{eq}) del sistema $Cu(II)/Cu(0)$ (subpotencial).

Electrodeposición en la región de sobrepotencial

En este caso se manejaron dos valores para E_{ar} . Uno mayor que E_{eq} y otro igual. Para de este modo estudiar el electrodeposito de cobre sobre la superficie de oro limpia ($E_{ar} > E_{eq}$) o sobre el electrodo de oro modificado con una monocapa de cobre ($E_{ar} = E_{eq}$) con pulso simples de potencial E menores que E_{eq} (sobrepotencial). La determinación de cada región de potencial se basó en los resultados obtenidos mediante voltamperometría cíclica

En ambos casos se registraron, los transitorios de corriente correspondiente.

IX.3.3. Análisis termodinámico del sistema $Cu(II)-H_2O-SO_4^{2-}-H^+$

En la Figura IX.6 se muestra el diagrama de existencia predominio para las especies solubles e insolubles de $Cu(II)$.

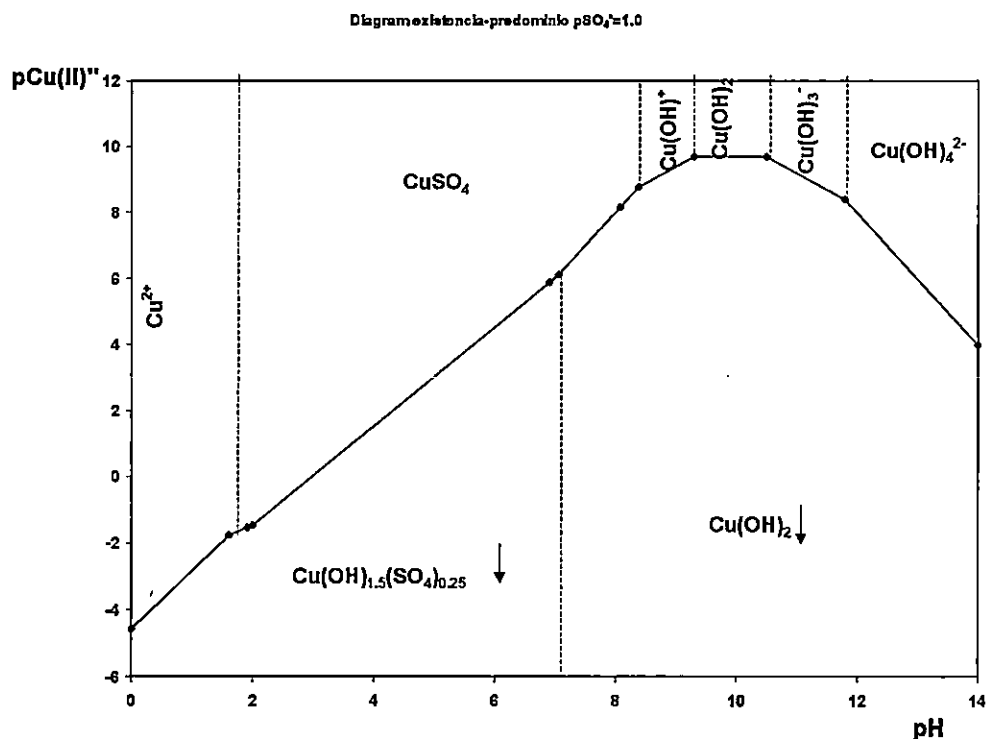


Figura IX.6. Diagrama de existencia predominio $pCu(II)$ vs. pH para las especies solubles e insoluble de $Cu(II)$ en una disolución acuosa con $pSO_4 = 1.0$

A partir de este diagrama es posible observar que la especies predominantes de $Cu(II)$ en la disolución dependerá del pH . A la concentración de cobre considerada en este trabajo ($10^{-3}M$) la especie predominate es el aquo ión $Cu(H_2O)_6^{2+}$ a $pH = 1$ y el complejo $CuSO_4$ (soluble) a $pH = 4$. Vale la pena hacer notar que también las especies del SO_4 dependerán del pH de la disolución siendo el ion bisulfato (HSO_4^-) a $pH = 1$ y el ion sulfato (SO_4^{2-}) a $pH = 4$. Debido a lo anterior, la fuerza iónica de la disolución cambia con el pH de 0.1 ($pH 1$) a 0.3 ($pH 4$).

En la Tabla I se reportan valores de E_{eq} (estimados teóricamente mediante el método descrito anteriormente) en función de la fuerza iónica

(I) del medio y de la aproximación utilizada para estimar el valor de coeficiente de actividad del ión $\text{Cu(II)}(\gamma_{\text{Cu(II)}})$, para la reacción generalizada (9.12):



En esta reacción $\text{Cu(II)}'$ representa a la especie predominante del Cu(II) presente de acuerdo a las características químicas del medio considerado (p.ej. pH, pSO_4 etc).

Tabla IX.1 Determinación teórica del potencial de equilibrio (E_{eq}) del par $\text{Cu(II)}/\text{Cu(0)}$ en una disolución acuosa 10^{-3}M de Cu(II) y 0.1M de H_2SO_4 con diferente pH.

pH	I /molL ⁻¹	Cu(II)''	Aproximación	$\gamma_{\text{Cu(II)}}''$	E_{eq}
					/V vs Hg/Hg ₂ SO ₄ (sat)
1.0	0.1	Cu(H ₂ O) ₆ ²⁺	DHE ^a	0.32	-0.415
			DHL ^b	0.22	-0.420
			D ^c	0.37	-0.413
4.0	0.3	CuSO ₄	DHE	0.19	-0.463
			DHL	0.07	-0.475
			D	0.29	-0.458

a Debye-Hückel extendida

b Debye-Hückel límite

c Davies

IX.3.4. Formación de la monocapa a pH = 1.0

IX.3.4.1 Estudio potenciodinámico

En la Figura IX.7 se muestra la respuesta voltamperométrica del electrodo Au(111) en la disolución acuosa 10^{-3}M de Cu(II) y 0.1M de H_2SO_4 (pH 1.0). Como se puede observar en este voltamperograma, el proceso de depósito de cobre ocurre a potenciales más positivos que el potencial de equilibrio del par $\text{Cu(H}_2\text{O)}_6^{2+} / \text{Cu(0)}$ y corresponde por lo tanto al depósito UPD de cobre sobre Au(111). Cabe hacer notar que la forma de este voltamperograma corresponde exactamente a la reportada en la literatura [6]. Se puede distinguir la formación de 2 picos (A y B) durante el barrido del potencial hacia valores negativos. Estos picos indican la presencia de al menos dos procesos, energéticamente distintos mediante los cuales se deposita a subpotencial Cu sobre Au(111).

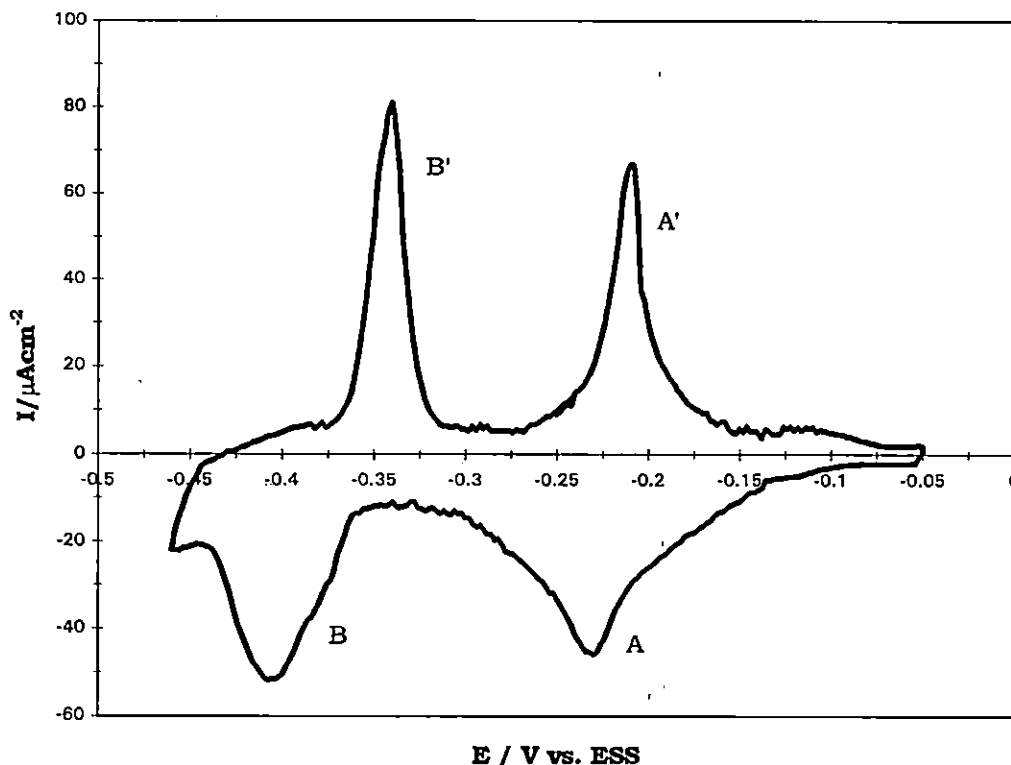


Figura IX.7. Voltamperometrias cíclicas correspondiente al depósito (disolución) de cobre UPD sobre (desde) la superficie del electrodo Au(111) en una disolución $10^{-3}M$ de $CuSO_4$ y $0.1M$ de H_2SO_4 (pH= 1.0). El barrido de potencial inició a $-0.05V$ (hacia la dirección negativa) a una velocidad de $15mVs^{-1}$.

Al invertir el barrido de potencial hacia valores más positivos (en este caso menos negativos), se forman otros dos picos (B' y A') asociados con la disolución del cobre depositado durante el barrido directo. El pico B' corresponde a la disolución del depósito de cobre formado en el pico B y el pico A' con la disolución del depósito durante el pico A. Note que la diferencia entre el potencial de A y A' es menor que la de los picos B y B'.

Como se indicó anteriormente, este sistema ha sido caracterizado mediante el uso de técnicas muy sofisticadas (p. ej. LEED (low energy

electron diffraction), RHEED (reflected high energy electron diffraction), XRD (x-ray diffraction) etc.). Como resultado de esta caracterización Kolb ha indicado [1] los cambios estructurales que sufre (o goza) el depósito UPD de cobre sobre el electrodo Au(111). En la Figura IX.8 se muestra la variación con el potencial, tanto del recubrimiento del electrodo (Au111) con átomos de cobre, como de la estructura de éste. Se puede observar que a bajas coberturas, para potenciales más positivos que el potencial del pico A, la adsorción de átomos de cobre es aleatoria, para coberturas intermedias, potenciales entre el potencial de pico A y el potencial del pico B, se observa una adsorción ordenada con una estructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ (forma de panal) y finalmente para potenciales más negativos que el potencial del pico B una estructura (1x1) correspondiente a la monocapa completa.

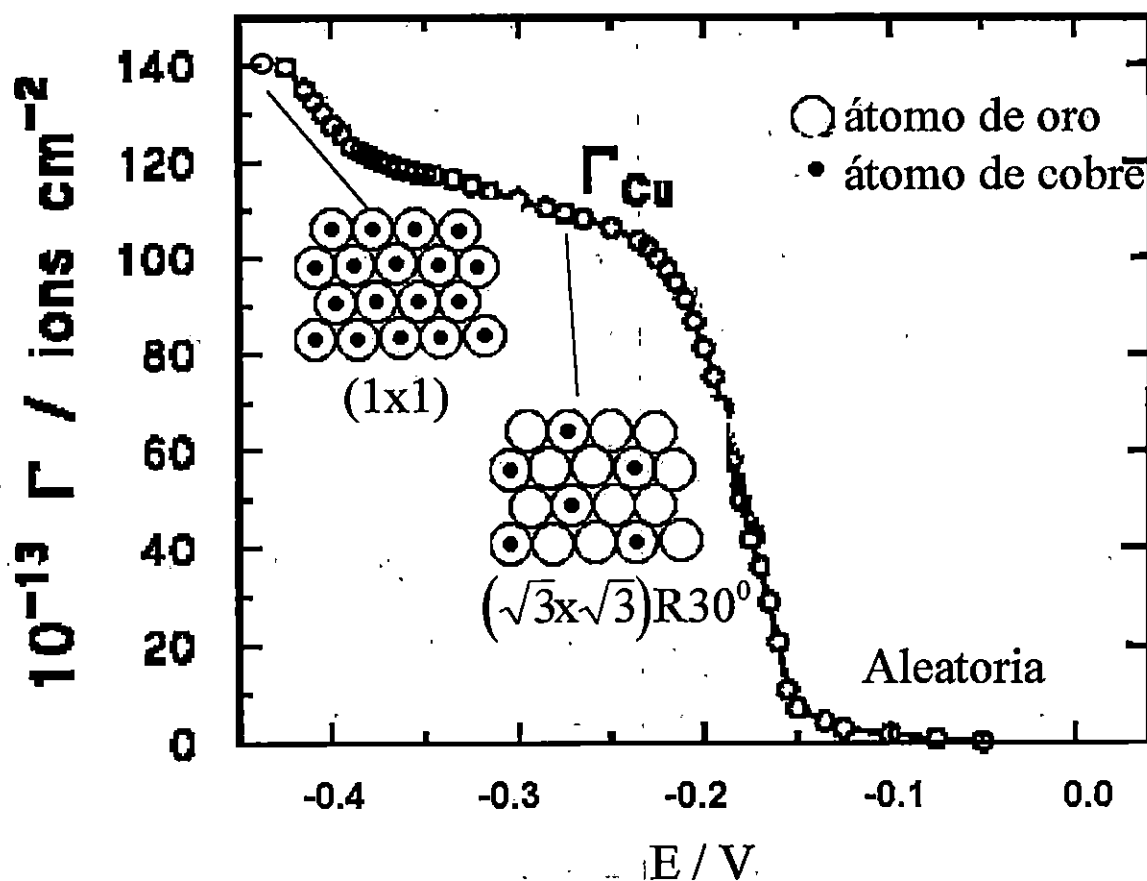


Figura IX.8 Variación con el potencial del grado de recubrimiento (Γ) de átomos de cobre depositados a subpotencial sobre la superficie del electrodo A(111), a partir de una disolución 10^{-3} M de CuSO_4 y 1M de H_2SO_4 (pH= 1.0). También se muestra los cambios estructurales de la capa de cobre depositada, determinados mediante experimentos de LEED y RHEED.

IX.3.4.2 Estudio potencioestático

Como antecedentes al estudio aquí realizado, es importante mencionar que en estas mismas condiciones (pH=1.5) Hölzle y colaboradores [6] estudiaron mediante la técnicas potencioestática el depósito a subpotencial de cobre sobre Au(111). Entre lo más relevante

que estos autores encontraron, es el mecanismo propuesto para describir a los transitorios potencioestáticos de corriente que observaron. Este mecanismo involucraba la presencia simultánea de un proceso de adsorción (ecuación 5.1) y un proceso de nucleación 2D instantánea (1.40). En particular este modelo fue adecuado para la descripción del proceso de depósito de cobre al iniciar el pulso de potencial (E_{ar}) a un valor intermedio entre los potenciales de los picos A y B ($\cong -0.3V$) y finalizarlo a diferentes potenciales (E) alrededor del valor del potencial del pico B (note que en estas condiciones, se está iniciando el estudio potencioestático con una superficie de Au(111) cubierta con aproximadamente el 70% del total de átomos necesarios para formar la monocapa (ver Figura IX.8). Sin embargo, cuando intentaron estudiar el depósito bajo el pico A (iniciando con un valor de $E_{ar} = -0.05V$ (superficie de Au(111) libre de cobre) y finalizando el pulso (E) a un valor alrededor del potencial del pico A (aproximadamente la mitad de la monocapa), la forma del transitorio obtenido no mostró rasgos evidentes de un proceso de nucleación. Por alguna razón no aclarada se abstuvieron de estudiar la formación completa de la monocapa, partiendo de una superficie de Au(111) libre de cobre. Considerando esto último como un importante aspecto a esclarecer en el UPD de cobre sobre Au(111) a continuación se presentan los resultados obtenidos.

En la Figura IX.9 se muestra un familia de transitorios

potenciostáticos de corriente obtenidos durante el depósito UPD de cobre sobre Au(111) partiendo de una superficie de oro libre de ad-átomos de cobre ($E_{ar} = -0.05V$). Los valores de los pulsos de potencial aplicado (E) corresponden a la zona de potencial más negativa del voltamperograma mostrado en la Figura IX.4. La densidad de carga total involucrada en el transitorio obtenido al potencial de $-0.460V$ (calculada mediante integración de la curva I vs t) fue de $426 \mu Ccm^{-2}$ (muy cercana al valor teórico encontrado para una monocapa pseudomorfica (1x1) de Cu sobre Au(111), $440 \mu Ccm^{-2}$ [7]).

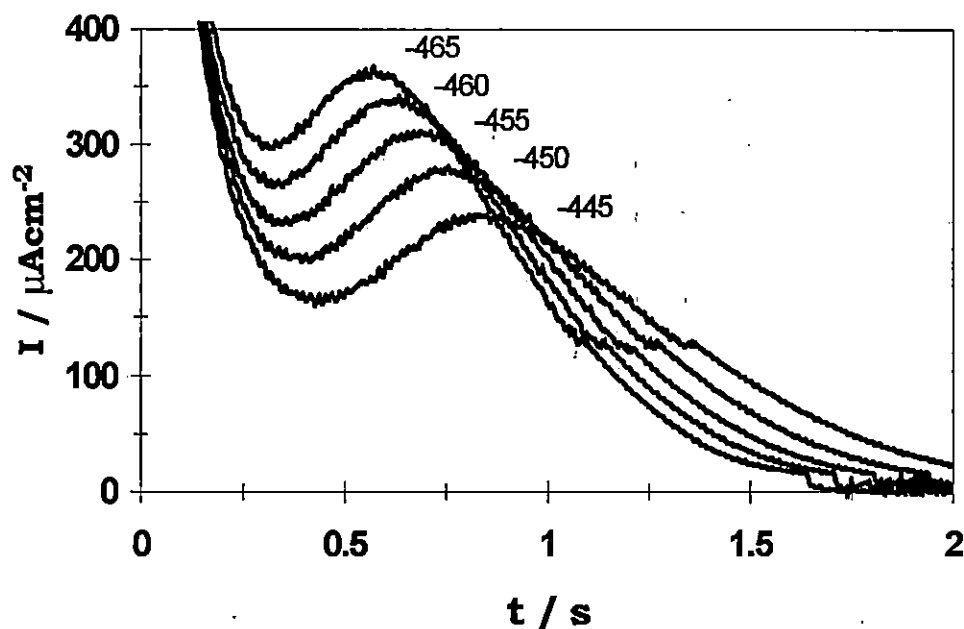


Figura IX.9 Transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante el depósito a subpotencial de cobre sobre Au(111) a partir de una disolución acuosa $10^{-3}M$ de $CuSO_4$ y $1M$ de H_2SO_4 ($pH = 1.0$) a los potenciales indicados (en V) en la figura. El E_{ar} fue en todos los casos de $-0.05V$.

Para tiempos mayores que 0.4s, la forma de los transitorios es muy semejante a la predicha para la formación y crecimiento de centros bi-dimensionales, limitados en su crecimiento por la incorporación de ad-átomos (comparar con la Figura I.8). Los máximos indican en estos caso que los centros han crecido a tal grado que se existe la coalecencia de núcleos. Sin embargo, para tiempos menores a 0.4 s, los transitorios poseen una forma (corriente que cae abruptamente) que no es descrita por ningún modelo de nucleación. Sin embargo, recordando lo descrito en el capítulo V, se puede relacionar con un proceso de adsorción (ecuación 5.1). Entonces la forma completa de estos transitorios podría ser explicada aparentemente mediante el proceso descrito por Hölzle y colaboradores [6], es decir que la corriente total (I) en este caso puede ser descrita mediante la contribución aditiva de un proceso de adsorción (I_{ad}) más otro de nucleación 2D (I_{2D}), como se muestra en la ecuación (9.13)

$$I = I_{ad} + I_{2D-LI} \quad (9.13)$$

donde la I_{ad} es descrita por la ecuación (5.1) y la I_{2D} mediante la ecuación (1.40) o la (1.41). Para discernir cual de estas ecuaciones representa mejor al proceso de nucleación 2D, en este caso es necesario clasificar la nucleación mediante el método antes descrito (ver sección I.3.1.2) en el capítulo I.

En la Figura IX.10 se compara la parte de los transitorios mostrados en la Figura IX.9 (normalizados a través de las coordenadas de los máximos de corriente respectivos), correspondiente a tiempos mayores que

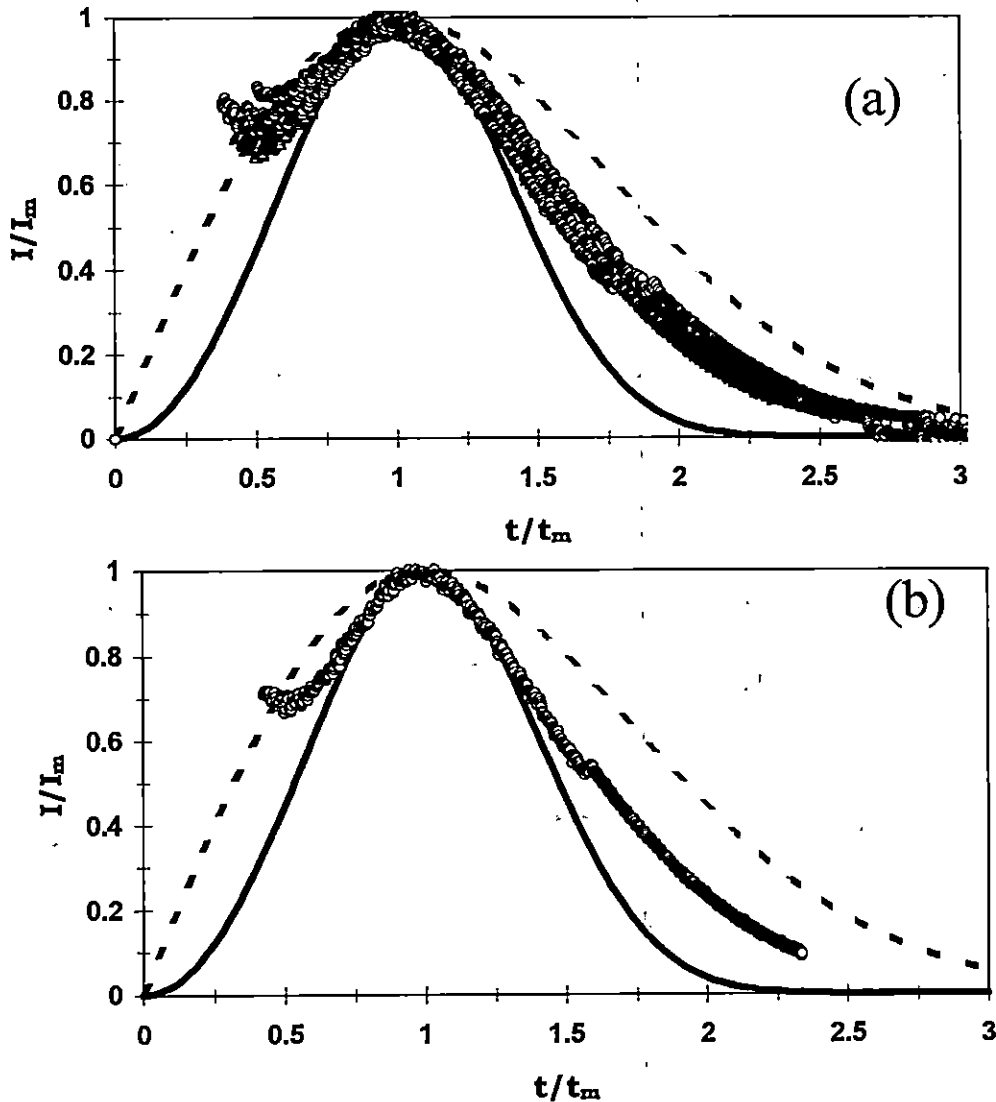


Figura IX.10 Comparación entre las gráficas teóricas predichas para un proceso de nucleación 2D limitado por la incorporación de adátomos instantáneo (ecuación 1.60, línea cortada) y progresivo (1.61, línea continua) y (a) todos los transitorios potenciostáticos de corriente mostrados en la Figura IX.9 (normalizados a través de las coordenadas de los máximo de corriente respectivos) (b) el transitorio obtenido a $-0.445V$.

0.4s con las gráficas teóricas adimensionales predichas para nucleación instantánea (ecuación 1.60) y progresiva (1.61). Se puede observar que en general la nucleación experimental comienza siguiendo más de cerca a la nucleación progresiva (para $t/t_m \leq 1.5$) mientras que para valores mayores de esta relación, la nucleación experimental se encuentra entre la instantánea y la progresiva (ver Figura IX.10b), siendo más parecida a la nucleación instantánea.

La anterior comparación muestra que en este caso la nucleación no puede ser clasificada como instantánea o progresiva en todo el intervalo de tiempo considerado siendo esto en principio un problema a resolver. Entonces aún queda la duda de cual de las ecuaciones (1.40 o 1.41) sería la más conveniente para utilizar en la ecuación (9.13). En vista de esto, se intentó ajustar los transitorios experimentales, considerando ambas posibilidades. Primero se analiza la posibilidad del mecanismo instantáneo para la nucleación 2D, por lo tanto la ecuación (9.13) se convierte en la ecuación (9.14)

$$I = I_{ad} + I_{2Di-Li} \quad (9.14)$$

donde la I_{2Di-Li} es representada mediante la ecuación (1.40) o su similar la ecuación (1.42). En la Figura IX.11 se muestra la comparación entre el

transitorio experimental obtenido a -0.445V (ver Figura IX.9) y el transitorio obtenido mediante el ajuste no-lineal de la ecuación (9.14) a los datos experimentales. Se puede observar que el ajuste es satisfactorio en la parte inicial y en la parte final del transitorio experimental, sin embargo, la descripción del máximo es muy pobre.

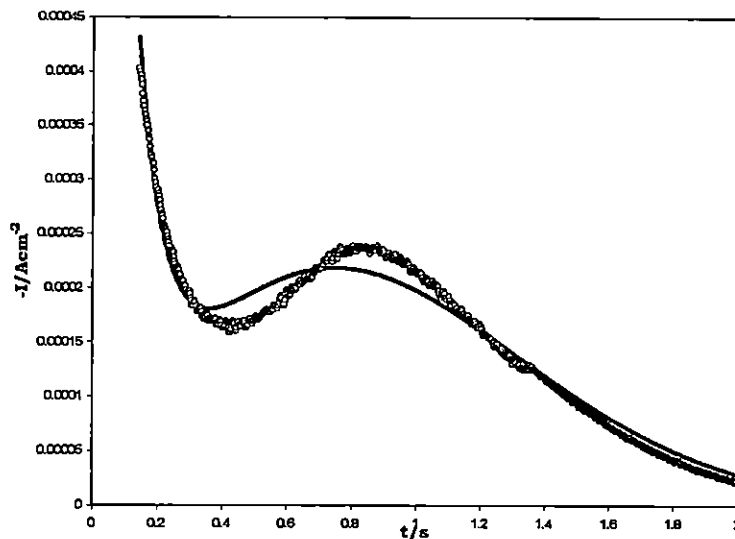


Figura IX.11. Comparación entre el transitorio potencioestático de corriente experimental (○○○) obtenido a -0.445V , en las condiciones señaladas en la Figura IX.9 y un transitorio teórico (—) obtenido mediante el ajuste de la ecuación (9.14) a los datos experimentales.

Ahora se intenta con el mecanismo progresivo para la nucleación 2D. De este modo, la ecuación (9.13) se convierte en la ecuación (9.15)

$$I = I_{ad} + I_{2Dp-LI} \quad (9.15)$$

donde la I_{2Dp-LI} es representada mediante la ecuación (1.41) o su similar la

ecuación (1.46). En la Figura IX.12 se muestran los resultados obtenidos. En este caso, la descripción del transitorio total es aún menos precisa que la anterior, excepto para la parte inicial.

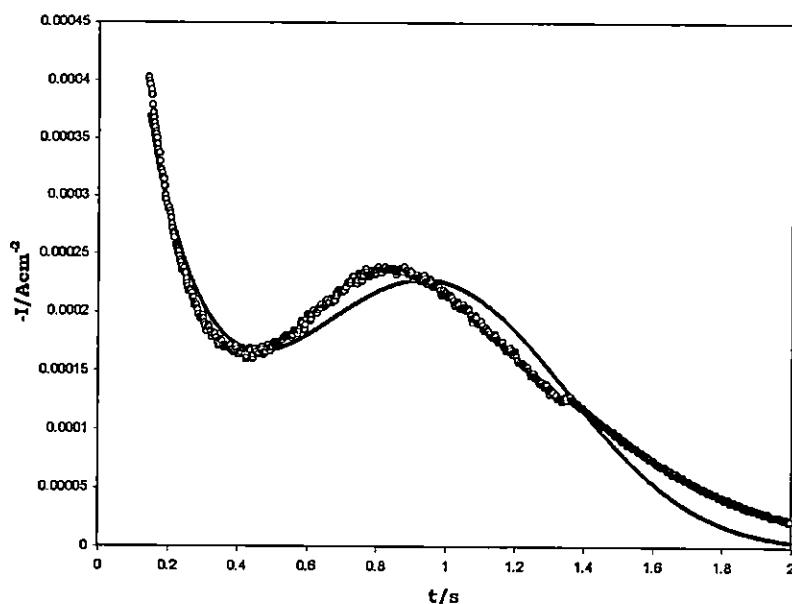


Figura IX.12. Comparación entre el transitorio potencioestático de corriente experimental (○○○) obtenido a -0.445 V, en las condiciones señaladas en la Figura IX.9 y un transitorio teórico (—) obtenido mediante el ajuste no-lineal de la ecuación (9.15) a los datos experimentales.

Debido a lo anterior y apoyado en los resultados de la comparación de los transitorios experimentales con las curvas adimensionales para nucleación instantánea y progresiva, se plantea como factible, el siguiente mecanismo (descrito por la ecuación (9.16)) para el proceso de depósito a subpotencial de cobre sobre Au(111) involucrando la formación completa de una monocapa de cobre sobre un electrodo de Au(111), inicialmente libre de ad-átomos de cobre:

$$I = I_{ad} + I_{2Dp-LI} + I_{2Di-LI} \quad (9.16)$$

La ecuación 9.16 describe la posibilidad de deconvolucionar la corriente total de los transitorios experimentales en 3 contribuciones correspondientes a 3 diferentes procesos que ocurren simultáneamente durante el depósito UPD de cobre sobre la superficie del electrodo Au(111), en las condiciones antes mencionadas. Un proceso de adsorción y dos procesos de nucleación. En la Figura IX.13 se presenta la comparación del ajuste realizado (mediante métodos no-lineales) de la ecuación (9.16), al transitorio experimental obtenido a -0.445V. En este caso el ajuste es en verdad adecuado, describiendo correctamente al transitorio completo. Así mismo, se muestran las contribuciones individuales a la corriente total, notando que los procesos de nucleación se encuentran totalmente traslapados y que la corriente total al final del transitorio es debida exclusivamente al proceso de nucleación 2Di-LI

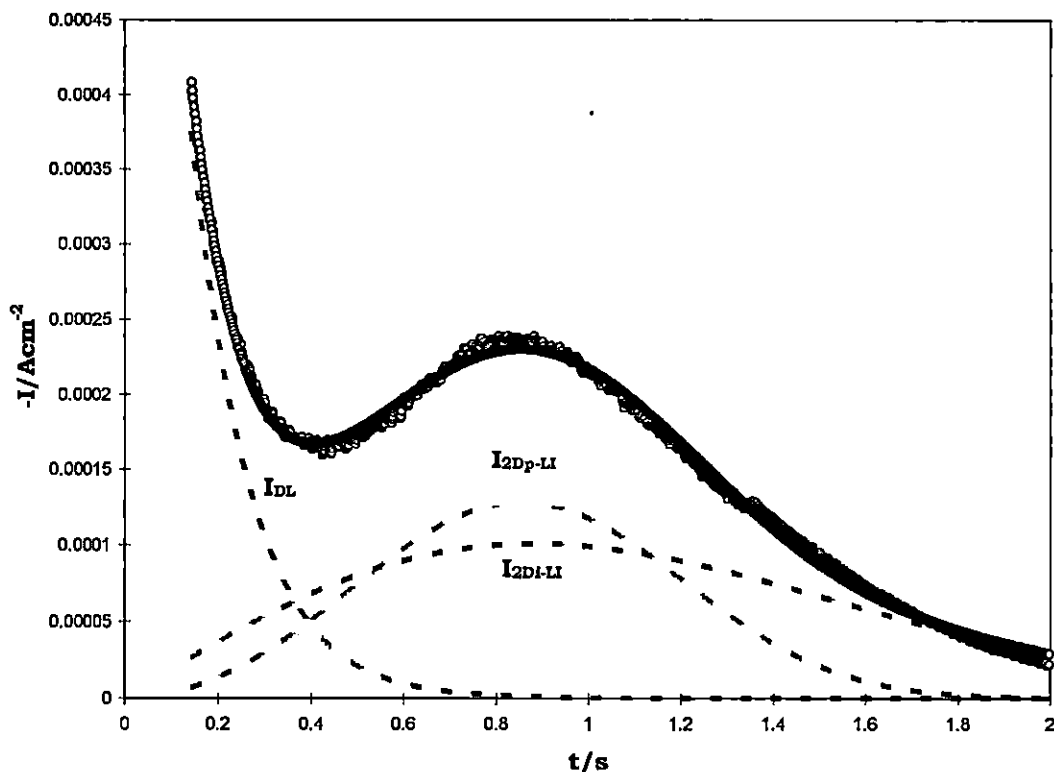


Figura IX.13. Comparación entre el transitorio potencioestático de corriente experimental (○○○) obtenido a -0.445 V, en las condiciones señaladas en la Figura IX.9 y un transitorio teórico (—) obtenido mediante el ajuste no-lineal de la ecuación (9.16) a los datos experimentales. También se muestran las contribuciones individuales a la corriente total debidas a un proceso de adsorción o carga de la doble capa (I_{DL}), un proceso de nucleación 2D progresivo limitado por la incorporación de ad-átomos (I_{2DP-LI}) y un proceso de nucleación 2D instantáneo, también limitado por la incorporación de ad-átomos.

En la Figura IX.14. se muestran los resultados del ajuste de los demás transitorios mediante la ecuación (9.16). Se observa que a medida que el potencial impuesto, se hace más catódico, la nucleación instantánea se hace más importante mientras que ocurre lo contrario con la nucleación progresiva.

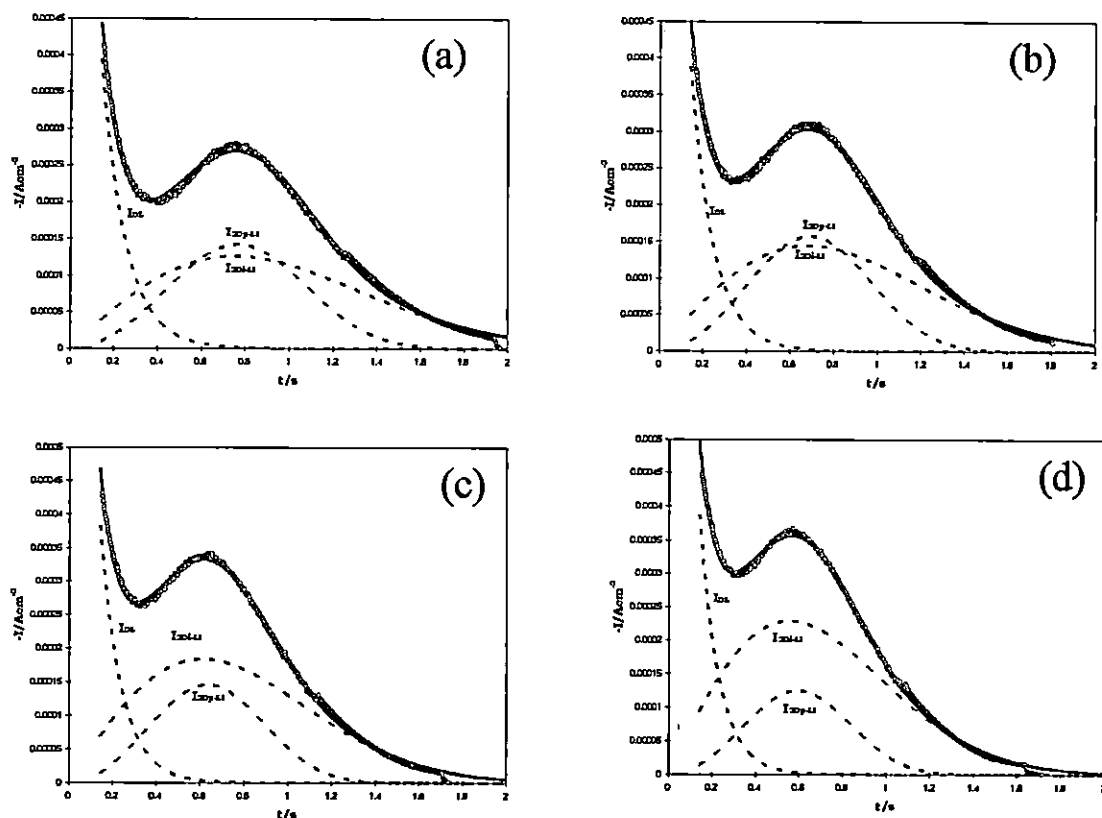


Figura IX.14. Comparación entre los transitorios potenciostáticos de corriente experimentales (○○○) obtenidos a (a) -0.450, (b) -0.455, (c) -0.460 y (d) -0.465 V, en las condiciones señaladas en la Figura IX.9 y los transitorios teóricos (—) obtenidos mediante el ajuste no-lineal de la ecuación (9.16) a los datos experimentales. También se muestran las contribuciones individuales a la corriente total debidas a un proceso de adsorción o carga de la doble capa (I_{DL}), un proceso de nucleación 2D progresivo limitado por la incorporación de adátomos (I_{2Dp-LI}) y un proceso de nucleación 2D instantáneo, también limitado por la incorporación de adátomos. Los parámetros de ajuste respectivos se encuentran en la Tabla IX.2.

En la Tabla IX.2 se reportan los parámetros de ajuste de la ecuación (9.16), a los transitorios experimentales de la Figura IX.9. Los parámetros k_1 y k_2 corresponden al proceso de carga de la doble capa (ver ecuación 5.1), los parámetros P_1 y P_2 al proceso de nucleación 2D instantáneo (ver ecuación 1.42) y los parámetros P_3 y P_4 al proceso de nucleación 2D

progresivo (ver ecuación 1.46).

Tabla IX.2 Parámetros obtenidos durante el ajuste con métodos no lineales de la ecuación 9.16 a los transitorios mostrados en la Figura IX.6.

-E	t _m	I _m	10 ³ k ₁	k ₂	10 ⁴ P ₁	P ₂	10 ⁴ P ₃	P ₄
/V	/s	/μAcm ⁻²	/Acm ⁻²	/s ⁻¹	/Ccm ⁻² s ⁻³	/s ⁻³	/Ccm ⁻² s ⁻³	/s ⁻³
0.465	0.57	366	1.85	10.93	6.77	1.61	6.84	3.15
0.460	0.64	348	1.61	10.04	4.93	1.33	6.70	2.59
0.455	0.67	317	1.47	9.32	3.46	1.07	6.34	2.0
0.450	0.76	272	1.40	8.89	2.74	0.88	4.69	1.48
0.445	0.85	238	1.18	8.00	1.88	0.64	3.4	1.06

La dependencia con el potencial de la constante k₂ puede ser, de acuerdo con Noël y Vasu [11] modelada por una relación tipo Butler-Volmer. Entonces la adsorción de iones metálicos asociados con una transferencia de carga está descrito por (9.17):

$$k_2 = k_a^0 \exp\left(- (1 - \beta) \frac{zFE}{RT}\right) \tag{9.17}$$

Tomando el logaritmo natural de cada miembro de la ecuación (9.17) y transformandola a logaritmo base 10, se obtiene la relación (9.18)

$$\log k_2 = \log k_a^0 - \frac{(1 - \beta)zF}{2.303RT} E \tag{9.18}$$

Entonces la ecuación (9.18) indica que la variación de el $\log(k_2)$ con el potencial aplicado (-E), debe de ser una línea recta con pendiente (m) igual a (9.19)

$$m = \frac{\partial \log k_2}{\partial (-E)} = \frac{(1 - \beta)zF}{2.303RT} \quad (9.19)$$

y ordenada al origen igual a $\log(k_a^0)$. En la Figura IX.15, se ha graficado la variación de la constante k_2 (ver Tabla IX.2) en función del potencial aplicado. El análisis de regresión lineal muestra que el coeficiente de regresión para estos datos, tiene un valor de 0.99, con una pendiente (m) de 6.48 y ordenada al origen de -1.98. Sustituyendo este valor de m en la ecuación (9.19) se encuentra que el coeficiente de transferencia (β) para este proceso tiene un valor de 0.8 a una temperatura de 25°C. Así mismo a partir del valor de la ordenada al origen se determina el valor de 0.0107s⁻¹ para k_a^0 .

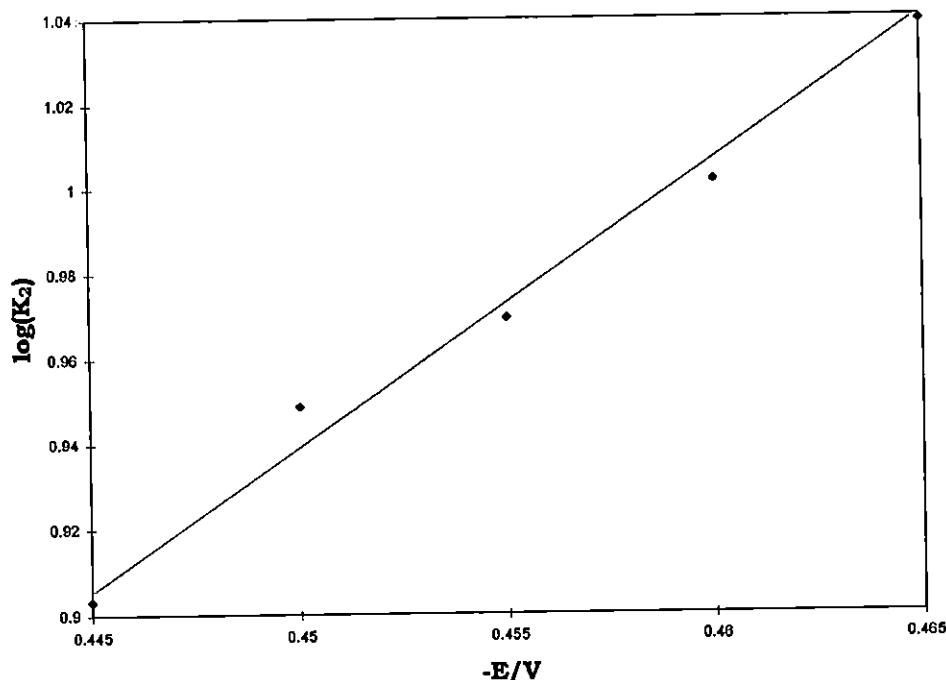


Figura IX.15. Variación con el potencial de la constante k_2 . La línea corresponde a la recta de regresión lineal de los datos.

En la Figura IX.16 se muestra la dependencia, con el potencial, del tiempo del máximo (t_m) de corriente de los transitorios de la Figura IX.9, así como de la corriente del máximo (I_m) y de los parámetros P_2 (nucleación instantánea) y P_4 (nucleación progresiva). En todos los casos la respuesta observada es lineal. La magnitud de la pendiente (de la recta de regresión) es de -8.53 (para la variación de $\log(t_m)$ con $-E$), 9.6 (para la recta $\log(I_m)$ vs. $-E$), 19.54 (para la variación de P_2) y de 23.75 (en el caso de P_4).

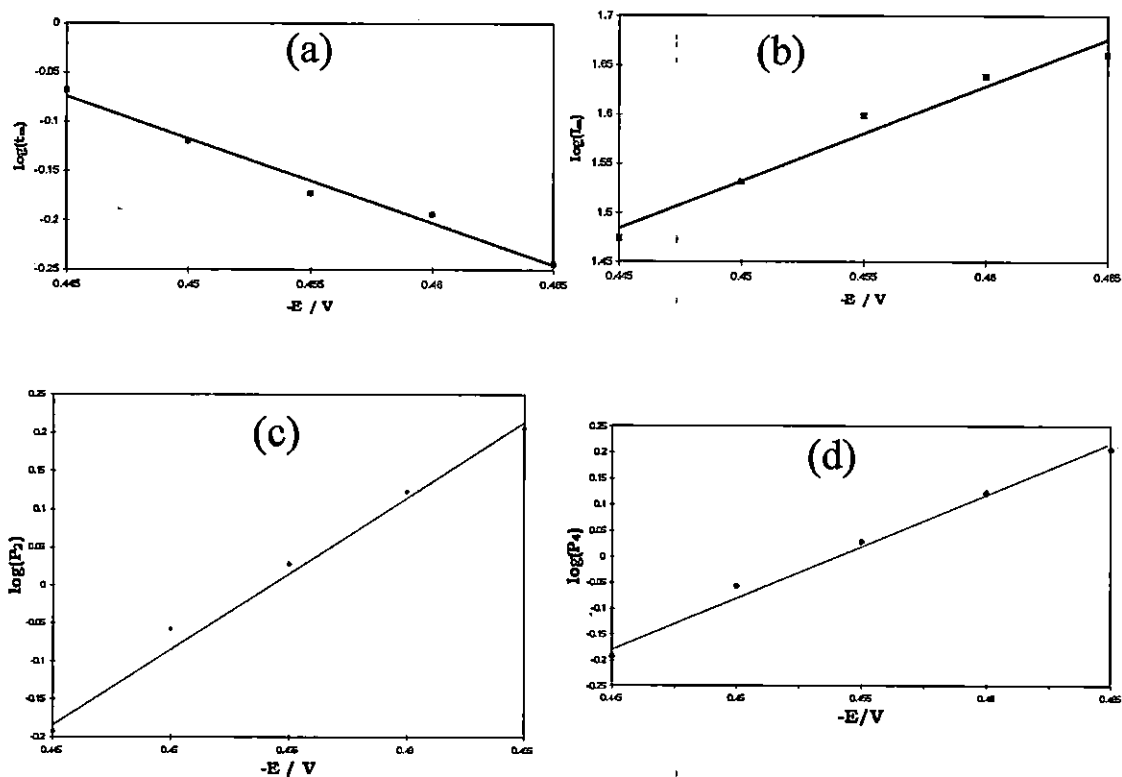


Figura IX.16. Variación con el potencial de (a) $\log t_m$, (b) $\log I_m$, (c) $\log P_2$ y (d) $\log P_4$. Las líneas corresponden a las rectas de regresión lineal de los datos.

Note que $\left(\frac{\partial \log I_m}{\partial E}\right) \cong -\left(\frac{\partial \log t_m}{\partial E}\right)$ como lo describe el modelo de

nucleación 2D (ver sección I.3.1.1 del capítulo I), tanto para nucleación instantánea como para progresiva. Más aún, de acuerdo con las ecuaciones (1.54), para nucleación instantánea) y (1.56, para progresiva) que describen el proceso de nucleación 2D, se espera que en el caso de

nucleación instantánea $\left(\frac{\partial \log t_m}{\partial E}\right) \cong -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \log P_2}{\partial E}\right)$ y que en el caso

progresivo $\left(\frac{\partial \log t_m}{\partial E}\right) \cong -\frac{1}{3}\left(\frac{\partial \log P_4}{\partial E}\right)$. Los resultados experimentales

cumplen con estos dos requisitos en forma bastante adecuada. De este modo se da un gran soporte a cada una de las contribuciones que forma el modelo propuesto (ver ecuación (9.16)) así como a los resultados del método de ajuste de los datos experimentales, para explicar el depósito UPD de cobre en este sistema y bajo las condiciones antes mencionadas.

En la Tabla IX.3 se reportan en función del potencial, los valores de la carga involucrada en cada uno de los procesos que componen al transitorio de la ecuación (9.16). Se puede observar que a medida que el potencial se hace más catódico, la carga involucrada en el proceso de nucleación 2D progresivo (q_{2Dp-LI}), disminuye mientras que lo contrario sucede con la carga asociada al proceso de nucleación 2D instantáneo (q_{2Di-LI}). A pesar de esto, la carga total debida al proceso de nucleación ($q_{nucleación}$) es prácticamente independiente del potencial aplicado, lo mismo se puede decir de la carga debida al proceso de adsorción ($q_{adsorción}$). Como algo muy interesante se debe de notar que la carga total ($q_{nucleación} + q_{adsorción}$) corresponde bastante bien a la reportada para la formación de una monocapa, en especial al potencial de -0.460V; así mismo es importante mencionar que en todos los casos el proceso global ocurrió con un 60% de carga debida al proceso de nucleación y un 40% ocasionado por el proceso de adsorción.

Tabla IX.3 Variación con el potencial de la carga involucrada en cada uno de los procesos que participa en la formación de una monocapa de cobre depositado UPD sobre el electrodo Au(111).

-E	q_{2Di-Li}	q_{2Dp-Li}	$q_{nucleación}$	$q_{adsorción}$	q_{total}	% $q_{nucleación}$	% $q_{adsorción}$
/V	$/\mu Ccm^{-2}$ (a)	$/\mu Ccm^{-2}$ (b)	$/\mu Ccm^{-2}$ (c)	$/\mu Ccm^{-2}$ (d)	$/\mu Ccm^{-2}$ (e)		
0.465	210.5	72.24	282.7	169.0	451.7	62.60	37.40
0.460	185.9	90.14	276.1	160.1	436.16	63.30	36.71
0.455	162.26	105.77	268.0	157.6	425.7	62.96	37.03
0.450	156.6	105.91	262.5	157.9	420.5	62.43	37.56
0.445	146.4	106.74	253.1	147.0	400.16	63.25	36.75

(a) estimada mediante la ecuación 1.45

(b) calculada mediante la ecuación 1.49

(c) $q_{nucleación} = q_{2Di-Li} + q_{2Dp-Li}$

(d) a partir de la ecuación 5.2

(e) $q_{total} = q_{nucleación} + q_{adsorción}$

En la Figura IX.17 se muestra la estimación experimental de la variación con el potencial de la densidad de carga, durante el depósito UPD de cobre sobre Au(111), realizada por la integración de la curva voltamperométrica (en el sentido catódico) de la curva IX.7. En esta misma figura se ha señalado mediante flechas, el valor correspondiente a algunos valores promedio obtenidos teóricamente (ver Tabla IX.3) correspondientes a las densidades de carga de los procesos involucrados en el mecanismo propuesto para explicar a los transitorios mostrados en la Figura IX. 9.

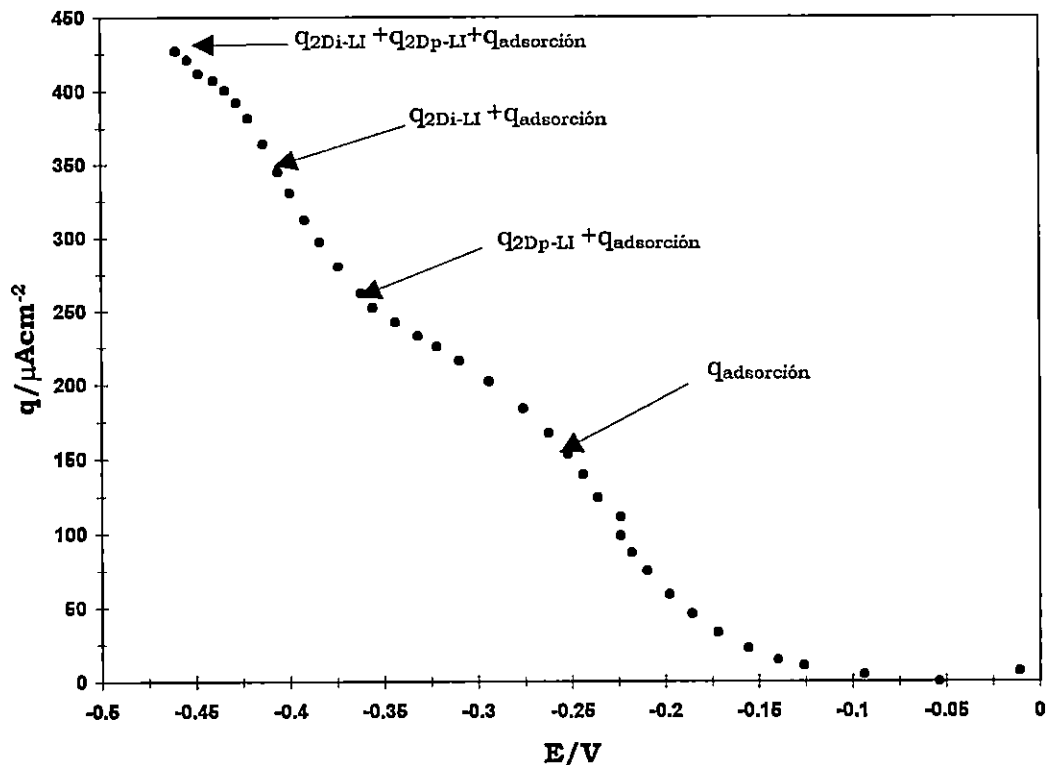


Figura IX.17. Variación de la densidad de carga con el potencial, observada durante el depósito UPD de cobre sobre el electrodo Au(111) a partir de una disolución acuosa $10^{-3}M$ de $CuSO_4$ y $1M$ de H_2SO_4 ($pH=1.0$). La densidad de carga a cada potencial fue estimada por la integración de la curva voltamperométrica (barrido directo) mostrada en la Figura IX.7.

Es importante notar, por ejemplo, que el valor promedio de la densidad de carga debida al proceso de adsorción ($q_{adsorción}$) corresponde a un valor de potencial relacionado con la primera transición en la estructura del depósito de cobre: aleatoria a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ (ver Figura IX.8).

Así mismo, el valor de la suma de la densidad de carga de adsorción y la densidad de carga debida al proceso de nucleación 2D progresiva (q_{2Dp-LI}), corresponde a un potencial en la zona de la segunda transición:

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ a (1×1) . Por último, a la suma de la densidad de carga de los dos procesos de nucleación y el proceso de adsorción ($q_{\text{adsorción}} + q_{2\text{DP-LI}} + q_{2\text{DI-LI}}$) le corresponde un valor de potencial relacionado con la estructura (1×1) . Debido a lo anterior, las diferentes contribuciones que forma al transitorio de la ecuación (9.16) se podrían relacionar con los cambios estructurales observados durante el proceso de depósito a subpotencial de cobre sobre Au(111). La corriente I_{DL} se relaciona con la adsorción aleatoria de átomos de cobre, la $I_{2\text{DP-LI}}$ con la estructura ordenada en forma de panel y por último la $I_{2\text{DI-LI}}$ con la estructura (1×1) . Gracias a la utilización de superficies monocristalinas en el estudio del electrodepósito de cobre (UPD), ha sido posible el asociar en este caso, los cambios estructurales del depósito UPD de cobre con cada una de las contribuciones individuales en que se ha deconvolucionado la corriente total de los transitorios potencioestáticos experimentales.

IX.3.5. Formación de la monocapa a pH = 4.0

IX.3.5.1 Estudio potenciodinámico

En la Figura IX.18 se muestra un voltamperograma típico del proceso de depósito (disolución) UPD de cobre sobre la superficie de Au(111) en una disolución 10^{-3}M de CuSO_4 y 0.1M de H_2SO_4 (pH= 4.0).

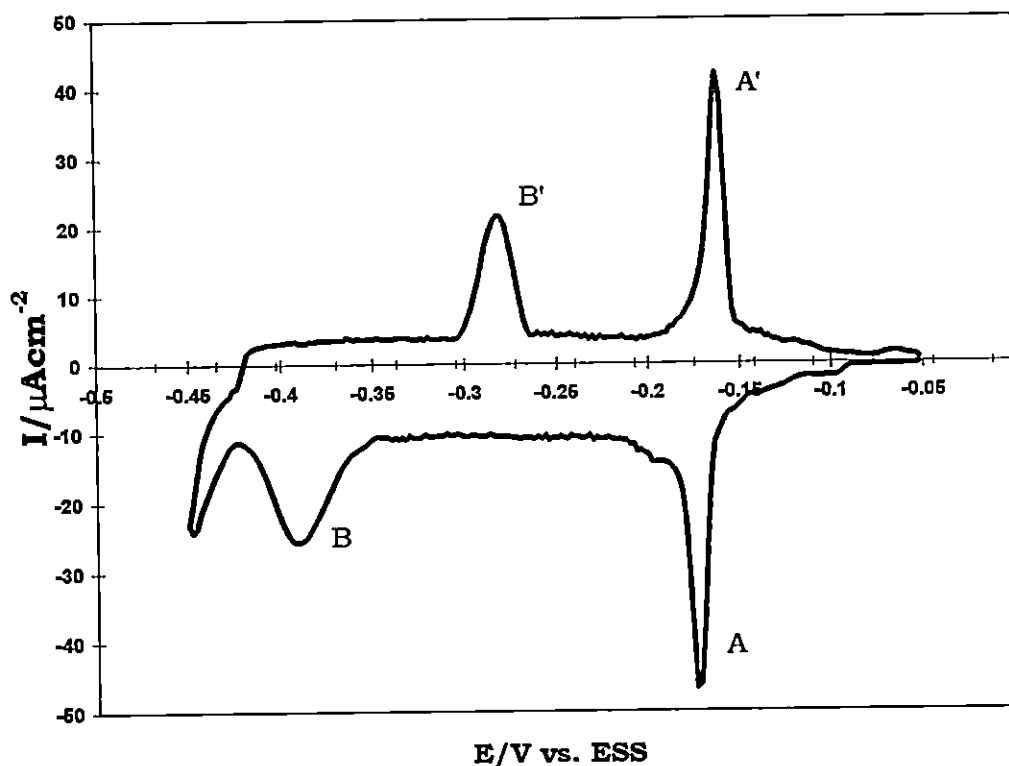


Figura IX.18. Voltamperometría cíclica correspondiente al depósito (disolución) de cobre UPD sobre (desde) la superficie del electrodo Au(111) en una disolución 10^{-3}M de CuSO_4 y 0.1M de H_2SO_4 ($\text{pH}=4.0$). El barrido de potencial inició a -0.05V (hacia la dirección negativa) a una velocidad de 15mVs^{-1} .

Se pueden apreciar cambios importantes en la forma y magnitud de los picos de corriente, con respecto al voltamperograma obtenido a $\text{pH}=1$. Especialmente en lo que se refiere al pico A. Desafortunadamente en este caso aún no se ha determinado, hasta donde se sabe, la dependencia con el potencial de la estructura del depósito de cobre y nadie, hasta hoy, ha intentado estudiar la cinética de formación de la monocapa de cobre durante el depósito UPD en este medio. Cabe aclarar que en estas condiciones de pH , la especie predominante del ion $\text{Cu}(\text{II})$ es el complejo

soluble CuSO_4 .

IX.3.5.2 Estudio potencioestático

En la Figura IX.19 se muestra un transitorio potencioestático de corriente obtenido durante el depósito UPD de cobre sobre Au(111) a partir de una disolución acuosa 10^{-3}M de CuSO_4 y 1M de H_2SO_4 ($\text{pH}= 4.0$), al imponer un potencial de -0.45V (las curvas de los transitorios obtenidos en el intervalo -0.435 a -0.45V son prácticamente indistinguibles). La densidad de carga involucrada en este transitorio de corriente es de $430\mu\text{Ccm}^{-2}$. Se puede observar que la forma de este transitorio es algo distinta al de los obtenidos a $\text{pH} 1$. La principal diferencia es que no hay un máximo de corriente claramente resuelto. Sin embargo la forma de hombro (y considerando la información obtenida en $\text{pH}=1$) sugiere un traslape importante entre al menos dos procesos. En este caso un proceso de adsorción y uno (s) de nucleación 2D limitado por la incorporación de ad-átomos.

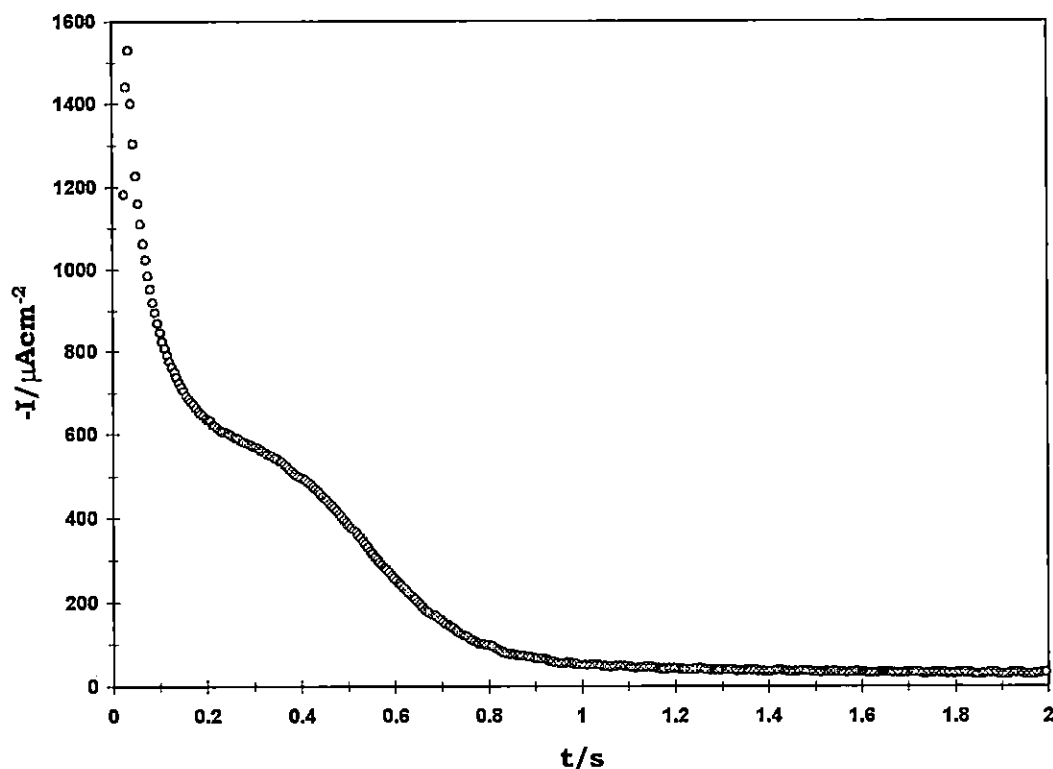


Figura IX.19 Transitorio potencioestáticos de corriente obtenidos durante el depósito a subpotencial de cobre sobre Au(111) a partir de una disolución acuosa $10^{-3}M$ de $CuSO_4$ y $0.1M$ de H_2SO_4 (pH= 4.0) al potencial de $-0.45V$. El E_{ar} fue en de $-0.05V$.

En la Figura IX.20 se muestra la comparación de la parte del transitorio de la Figura IX.19, correspondiente a $t \geq 0.25s$ (normalizado con los valores ($t_m = 0.25 s$ y $I_m = 600 \mu Acm^{-2}$) con las curvas teóricas adimensionales correspondientes a nucleación 2D instantánea y 2D progresiva. Se puede observar que en este caso la nucleación experimental sigue bastante de cerca la respuesta predicha para nucleación 2D instantánea limitada por la incorporación de ad-átomos.

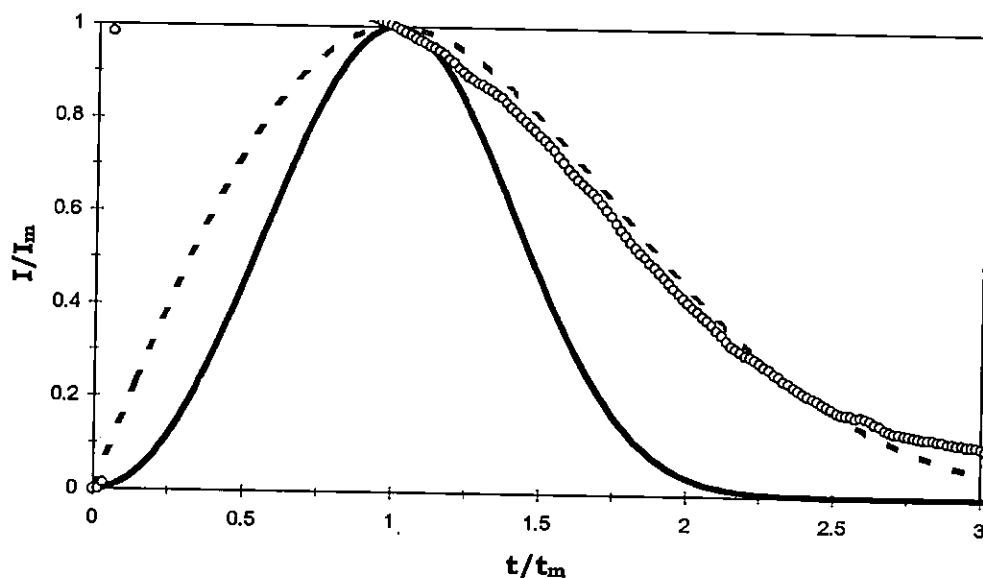


Figura IX.20 Comparación entre las gráficas teóricas predichas para un proceso de nucleación 2D limitado por la incorporación de adátomos instantáneo (ecuación 1.60, línea cortada) y progresivo (1.61, línea continua) y el transitorio obtenido a $-0.45V$ (Figura IX.19).

Entonces con la información anterior, se plantea que la corriente total de los transitorios obtenidos en el depósito a subpotencial de cobre sobre el electrodo Au(111) a partir de la disolución con $pH=4$ aquí estudiada, puede ser deconvolucionada en los términos descritos por la ecuación (9.14) es decir, la contribución aditiva de un proceso de adsorción más un proceso de nucleación 2D instantánea.

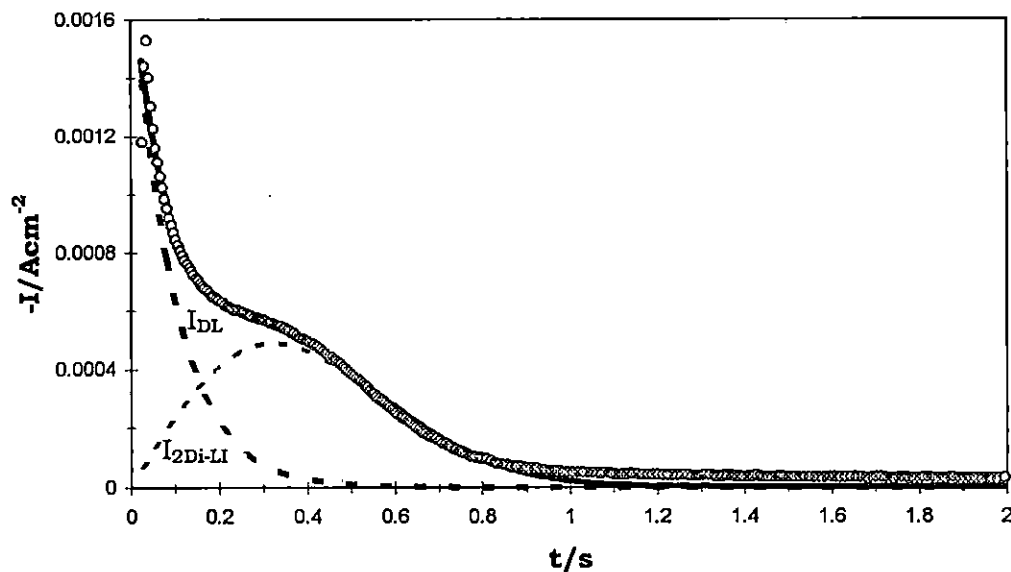


Figura IX.21. Comparación entre el transitorio potencioestático de corriente experimental (○○○) obtenido a -0.450V en las condiciones señaladas en la Figura IX.19 y el transitorio teórico (—) obtenido mediante el ajuste no-lineal de la ecuación (9.14) a los datos experimentales. También se muestran las contribuciones individuales a la corriente total debidas a un proceso de adsorción o carga de la doble capa (I_{DL}) y un proceso de nucleación 2D instantáneo, limitado por la incorporación de ad-átomos. Los parámetros de ajuste fueron en este caso $k_1 = 0.0018A_{cm}^{-2}$, $k_2 = 10.52 s^{-1}$, $P_1 = 0.0024C_{cm}^{-2}s^{-3}$ y $P_2 = 4.76 s^{-3}$.

En la Figura IX. 21 se presenta una comparación entre el transitorio de corriente experimental obtenido a -0.45V y un transitorio teórico generado mediante el ajuste no lineal de la ecuación 9.14 a los datos experimentales. El ajuste es en verdad satisfactorio para $t \leq 1s$. Sin embargo, para tiempos mayores, el transitorio experimental presenta una pequeña corriente residual, no descrita por el modelo aquí propuesto.

IX.4 Depósito a Sobrepotencial (OPD) de Cobre sobre el Electrodo Monocristalino Au(111).

En las secciones anteriores de este capítulo se ha considerado exclusivamente el depósito UPD de cobre sobre Au(111). Esto se logró al imponer al electrodo potenciales más positivos (o iguales) que el potencial de equilibrio (E_{eq}) del par $Cu(II)"/Cu(0)$. En esta parte del capítulo IX se comenzará con el estudio del depósito de cobre sobre Au(111) cuando se imponen al electrodo potenciales más negativos que E_{eq} del mencionado par redox (OPD). De nuevo se considerarán los valores de pH antes estudiados (1 y 4) y en este caso la cinética del proceso de electrodeposición se estudiará además bajo dos diferentes condiciones superficiales (iniciales) del electrodo Au(111). La primera será una superficie de Au(111) libre de átomos de cobre y la segunda será una superficie de Au(111) cubierta con una monocapa de átomos de cobre. Estas dos condiciones del electrodo Au(111) se pueden lograr a través de la imposición de un potencial inicial (E_{ar}) adecuado. En el caso de la primera condición, ésta se logra con el valor $E_{ar} = -0.05V$ (ver p.e. la Figura IX.7) mientras que, la segunda se logra imponiendo un potencial $E_{ar} = E_{eq}$ ó un valor cercano más positivo que E_{eq} .

IX.4.1 Iniciando el proceso de depósito de cobre OPD sobre la superficie del electrodo Au(111) libre de átomos de cobre ($E_{ar} = -0.05V$).

IX.4.1.1 pH 1.0

IX.4.1.1.1 Estudio potenciodinámico.

En la Figura IX.22. se muestra un voltamperograma cíclico obtenido en una disolución acuosa $10^{-3}M$ de $CuSO_4$ y $0.1M$ de H_2SO_4 (pH= 1.0). El barrido de potencial inició a $-0.05V$ (hacia la dirección negativa) y se invirtió a $-0.54V$, es decir a un valor de potencial más negativo que el potencial de equilibrio del par $Cu(II)"/Cu(0)$. En esta Figura se puede observar la presencia, tanto del depósito de cobre UPD (compare con Figura IX.4) como del depósito OPD. El pico C y C' corresponden en este caso al proceso depósito y disolución de cobre en la región OPD, respectivamente. Cabe mencionar que después de 10 ciclos sucesivos la respuesta fue totalmente reproducible, confirmando con esto que la cristalinidad del electrodo de trabajo no se pierde por depositar a sobrepotencial cobre sobre su superficie.

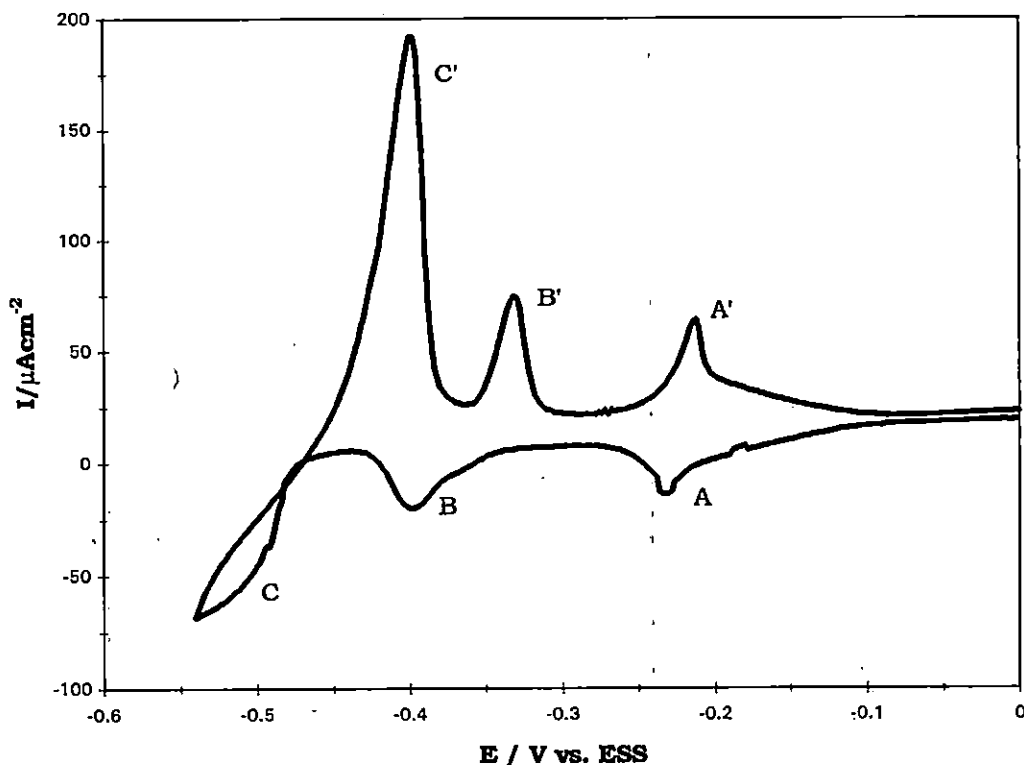


Figura IX.22. Voltamperometría cíclica correspondiente al depósito (disolución) de cobre, tanto en la región UPD como OPD sobre (desde) la superficie del electrodo Au(111) en una disolución acuosa 10^{-3} M de CuSO_4 y 0.1 M de H_2SO_4 (pH= 1.0). El barrido de potencial inició a -0.05V (hacia la dirección negativa) y se invirtió a -0.54V. La velocidad del barrido fue de 15 mVs^{-1} .

IX.4.1.1.2 Estudio potencioestático

En la Figura IX.23 se muestra una familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el electrodeposición de cobre sobre Au(111), al imponer diferentes potenciales, todos en la región OPD

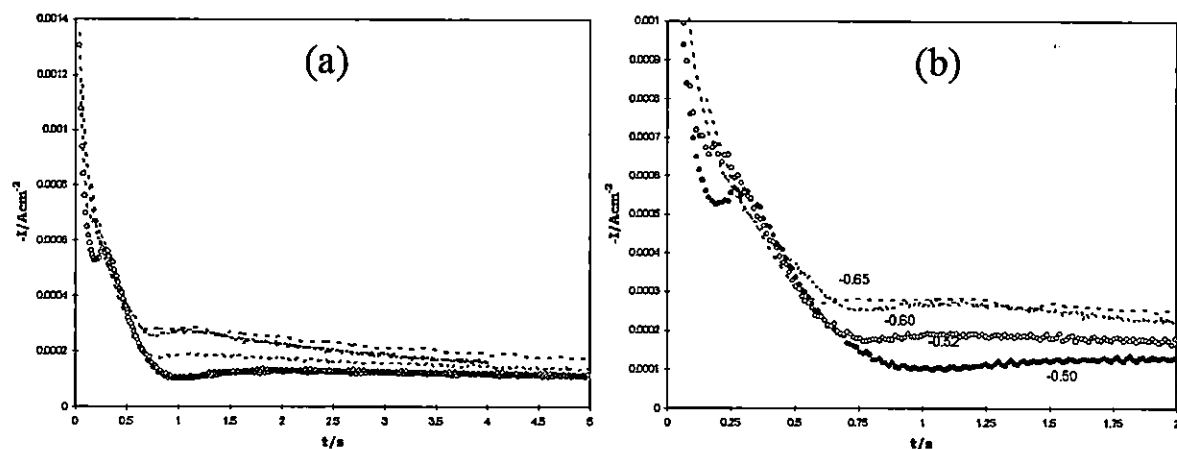


Figura IX.23 Transitorios potencioistáticos de corriente obtenidos durante el depósito a sobrepotencial de cobre sobre Au(111) a partir de una disolución acuosa 10^{-3}M de CuSO_4 y 0.1M de H_2SO_4 ($\text{pH}= 1.0$) a los potenciales indicados (en V) en la figura. El E_{ar} fue en todos los casos de -0.05V . (a) Escala completa de tiempo en la que fueron obtenidos (b) un acercamiento.

La forma de estos transitorios es compleja, sin embargo, la parte inicial ($t \leq 0.75\text{s}$) recuerda la forma (ver transitorio obtenido a -0.5V en Figura IX.23b) de los transitorios obtenidos durante el proceso de depósito UPD con la presencia de un máximo, aún a estas condiciones de sobrepotencial, claramente resuelto. Para los demás potenciales esto no es así debido al mayor traslape entre los procesos que componen al transitorio, como se mostrará más adelante.

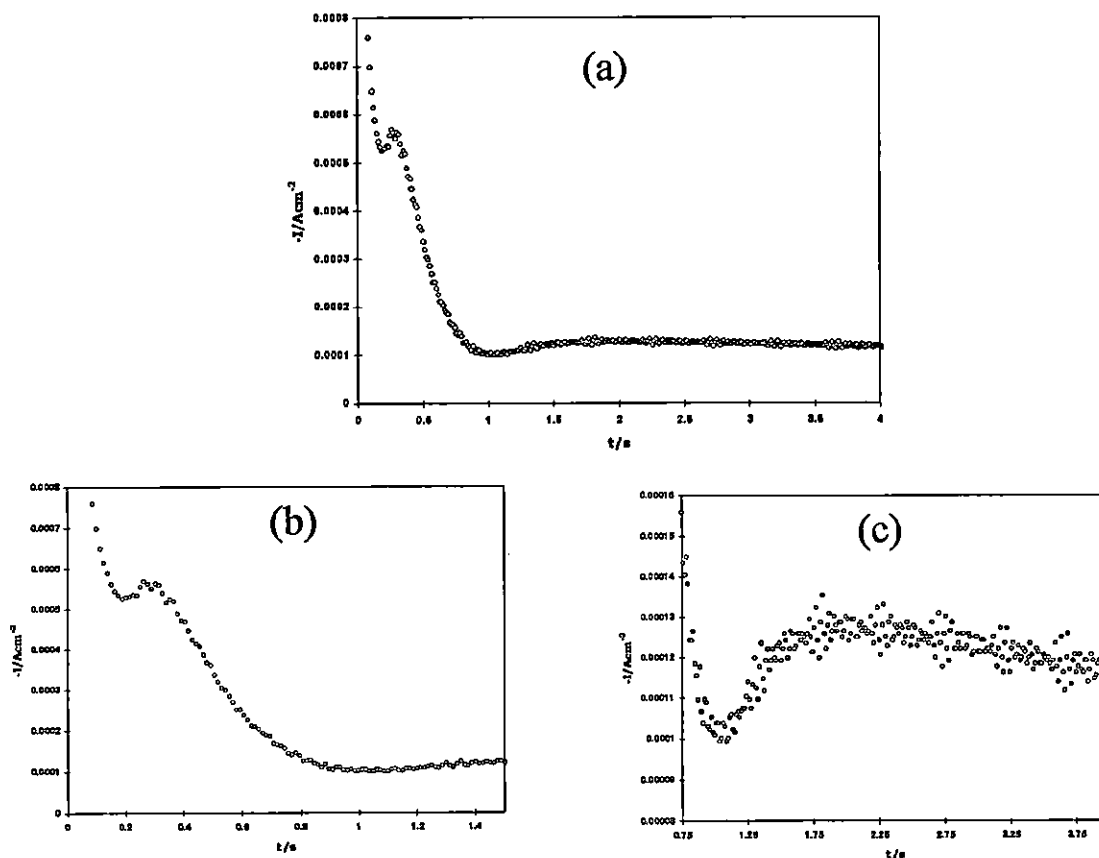


Figura IX.24 Transitorio potencioistático de corriente obtenido durante el depósito a sobrepotencial de cobre sobre Au(111) a partir de una disolución acuosa 10^{-3}M de CuSO_4 y 0.1M de H_2SO_4 ($\text{pH}= 1.0$) al potencial de -0.5V . El E_{ar} fue de -0.05V . (a) Escala completa de tiempo en la que fue obtenido y dos diferentes escalas de tiempo consideradas $0-1.35\text{ s}$ (b) y $0.75\text{ a }4\text{ s}$ (c).

En la parte complementaria, ($t > 0.75\text{ s}$) la forma de los transitorios corresponde con la descrita para una nucleación 3D limitada por la difusión de la especie electroactiva (ver Figura IX.24 (c)).

Lo anterior en principio sugiere la deconvolución de la corriente total de los transitorios potencioistáticos de corriente obtenidos durante el depósito OPD de cobre sobre Au(111), inicialmente libre de átomos de

cobre, en los términos descritos por la ecuación (9.20).

$$I = I_{DL} + I_{2Di-Li} + I_{3Dg-DC} \quad (9.20)$$

Esta ecuación involucra la presencia simultánea de 3 diferentes procesos, un proceso de adsorción y dos de nucleación. De estos últimos uno corresponde a nucleación 2D instantánea limitada por la incorporación de ad-átomos y el otro a una nucleación 3D limitada por la difusión de la especie electroactiva. Cabe aclarar que se seleccionó una nucleación instantánea, para el caso 2D, debido a que la comparación de la parte correspondiente de los transitorios con las curvas adimensionales 2D instantánea y progresiva así lo indicó, ver Figura IX.25.

Para realizar el ajuste no lineal de la ecuación (9.20) a los datos experimentales, la corriente debida al proceso de adsorción (I_{DL}) es sustituida por la ecuación (5.1), la corriente debida al proceso de nucleación 2D instantánea (I_{2Di-Li}) por la ecuación (1.42) y la corriente debida al proceso de nucleación 3D limitada por la difusión (I_{3Dg-DC}) por la ecuación (9.21), que no es más que una parametrización (representación) de la ecuación (1.109) en términos de los parámetros P_8 , P_9 y P_{10} .

$$I_{3Dg-DC} = P_8 t^{-1/2} \left(1 - \exp[-P_9] \left(t - \frac{1 - \exp(-P_{10}t)}{P_{10}} \right) \right) \quad (9.21)$$

donde:

$$P_8 = \frac{zFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}} \quad (9.22)$$

$$P_9 = N_0\pi k'D \quad (9.23)$$

$$y P_{10} = A \quad (9.24)$$

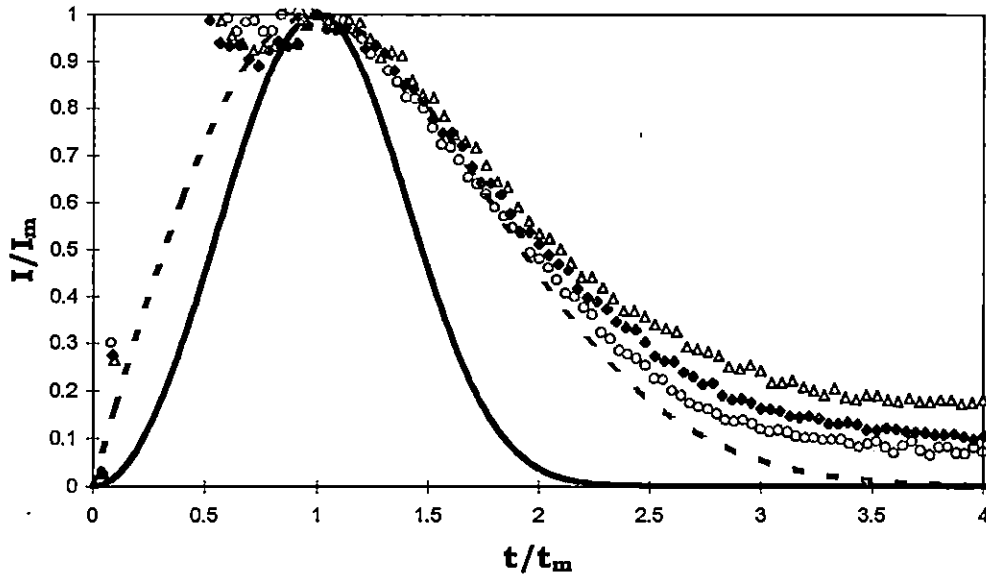


Figura IX.25 Comparación entre las gráficas teóricas predichas para un proceso de nucleación 2D limitado por la incorporación de adátomos instantáneo (ecuación 1.60, línea cortada) y progresivo (1.61, línea continua) y los transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante el depósito OPD de cobre en la disolución con pH=1 aquí estudiada (normalizados a través de las coordenadas de los máximo de corriente respectivos) a los potenciales (○) -0.48, (◆)-0.49 y (Δ) -0.5V.

En la Figura IX.26 se muestra una comparación entre el transitorio de corriente experimental obtenido a -0.5V (ver Figura IX.23. y un transitorio teórico generado mediante el ajuste (no-lineal) de la ecuación (9.20) a los datos experimentales. Los parámetros resultantes que ofrecieron el mejor ajuste son reportados en la Tabla IX.4.

Tabla IX. 4. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste no lineal de la ecuación (9.20) a los transitorios de corriente experimentales mostrados en la Figura IX.23

-E	$10^3 k_1$	k_2	$10^3 P_1$	P_2	$Q_{adsorción}^{(a)}$	$Q_{nucleación,2D}^{(b)}$	$10^4 P_8$	P_9	P_{10}	$10^6 D$	$10^{-8} N_0$
/V	/Acm ⁻²	/s ⁻¹	Ccm ⁻² s ⁻³	/s ⁻³	/μCcm ⁻²	/μCcm ⁻²	/Ccm ⁻² s ^{-1/2}	/s ⁻¹	/s ⁻¹	/cm ² s ⁻¹	/cm ⁻²
0.5	4.4	24.4	3.1	5.8	180	266	2.2	62.9	0.016	4.27	1.61
0.52	2.5	16.0	3.4	7.9	157	213	2.5	155.0	0.016	5.24	3.97
0.6	1.5	8.0	2.6	8.9	189	145	4.0	1.5	4.2	13.4	0.036

a Estimada mediante la ecuación (5.2)

b Calculada usando la ecuación (1.45)

c Valor estimado a través de la ecuación (9.22)

d calculado con la ecuación (9.23)

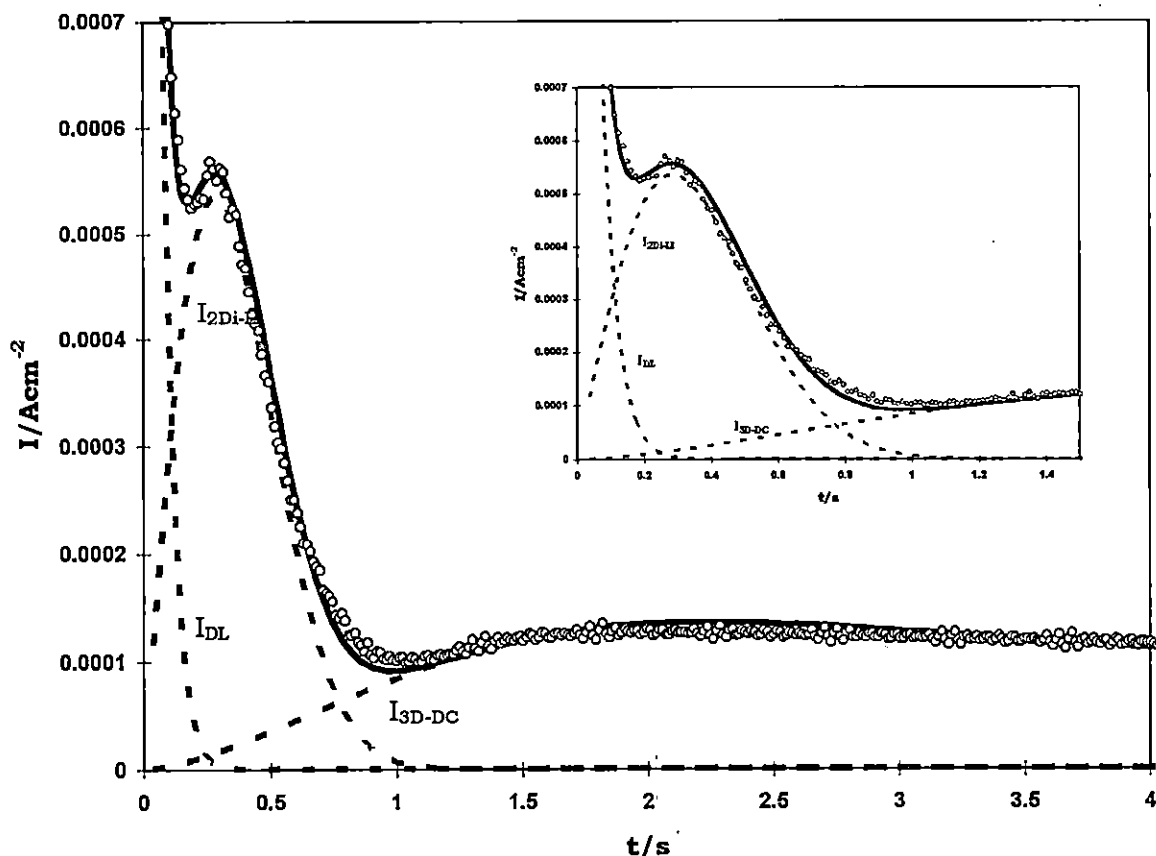


Figura IX.26. Comparación entre el transitorio potencioestático de corriente experimental (○○○) obtenido a -0.5 V en las condiciones señaladas en la Figura IX.23 y un transitorio teórico (—) obtenido mediante el ajuste no-lineal de la ecuación (9.20) a los datos experimentales. También se muestran las contribuciones individuales a la corriente total debidas a un proceso de adsorción o carga de la doble capa (I_{DL}), un proceso de nucleación 2D instantáneo limitado por la incorporación de ad-átomos y un proceso de nucleación 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva (I_{3D-DC}). En el recuadro se muestra una ampliación de la figura a tiempos cortos. Los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla IX.4.

Es importante notar que se observa un traslape entre los procesos de nucleación 2D (formación de la monocapa) y 3D (depósito masivo). Esta situación se hace más evidente a medida que se el potencial aplicado E es más catódico (ver Figura IX.27).

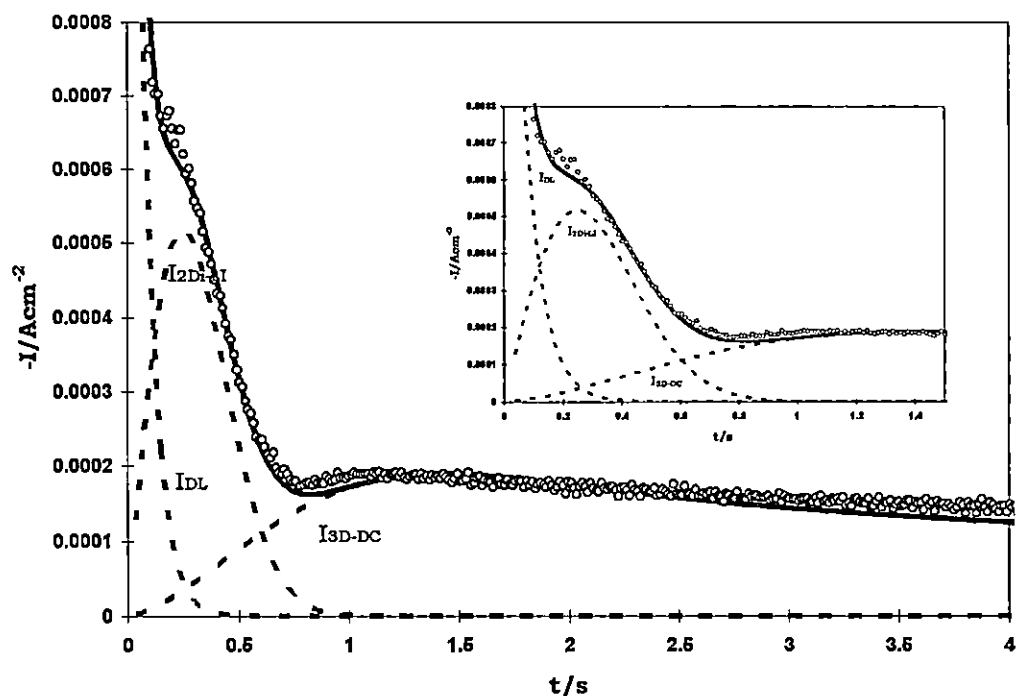


Figura IX.27. Comparación entre el transitorio potenciostático de corriente experimental (○○○) obtenido a -0.52 V en las condiciones señaladas en la Figura IX.23 y un transitorio teórico (—) obtenido mediante el ajuste no-lineal de la ecuación (9.20) a los datos experimentales. También se muestran las contribuciones individuales a la corriente total debidas a un proceso de adsorción o carga de la doble capa (I_{DL}), un proceso de nucleación 2D instantáneo por la incorporación de ad-átomos y un proceso de nucleación 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva (I_{3D-DC}). En el recuadro se muestra una ampliación de la figura a tiempos cortos

El traslape entre los procesos involucrados en el depósito de cobre llega a ser tan importante que el máximo de corriente debido al proceso de nucleación 2D se distorsiona (ver Figura IX.27) o francamente desaparece (ver Figura IX.28). Esto indica que el comienzo de la formación de núcleos 3D empieza antes de que se complete la monocapa. Sin embargo, lo que no

está claro es en donde comienza el crecimiento 3D, es decir, no se sabe si los núcleos 3D se forman sobre la capa 2D de átomos de cobre ó directamente sobre la superficie de oro ó ambos casos. También es importante notar que en el caso del transitorio obtenido a -0.6V (ver Figura IX.28), el traslape entre los procesos no sólo obscureció (afectó) al proceso 2D sino también al 3D. A pesar de esto, el mecanismo propuesto en esta tesis es capaz de describir las formas complejas que presentan los transitorios experimentales.

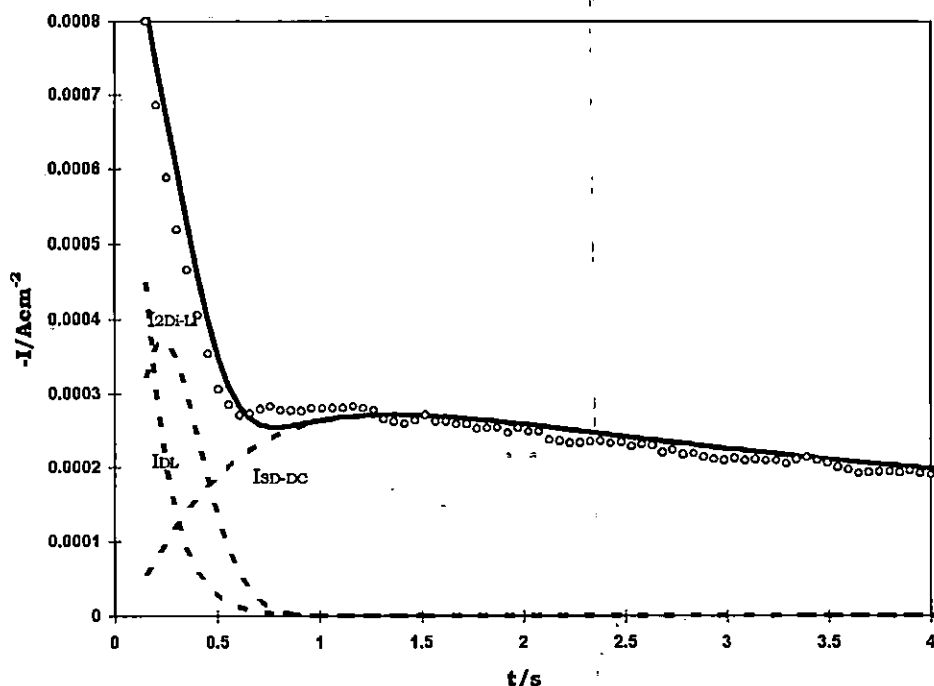


Figura IX.28. Comparación entre el transitorio potencioestático de corriente experimental (○○○) obtenido a -0.6V en las condiciones señaladas en la Figura IX.23 y un transitorio teórico (—) obtenido mediante el ajuste no-lineal de la ecuación (9.20) a los datos experimentales. También se muestran las contribuciones individuales a la corriente total debidas a un proceso de adsorción o carga de la doble capa (I_{DL}), un proceso de nucleación 2D instantáneo por la incorporación de ad-átomos y un proceso de nucleación 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva (I_{3D-DC}).

IX.4.1.2 pH 4.0**IX.4.1.2.1 Estudio potenciodinámico**

En la Figura IX.29 se muestra un voltamperograma cíclico típico, obtenido en la disolución con pH=4 aquí estudiada, iniciando el barrido a -0.05V e invirtiéndolo a -0.55V (OPD). Al igual que en el caso de la disolución con pH=1, se hace evidente en esta figura, tanto el depósito de cobre UPD como el OPD sobre Au(111), caracterizado este último por la formación del pico C durante el barrido directo. Note que a diferencia de la disolución con pH=1, este pico está totalmente resuelto en el mismo intervalo de potencial.

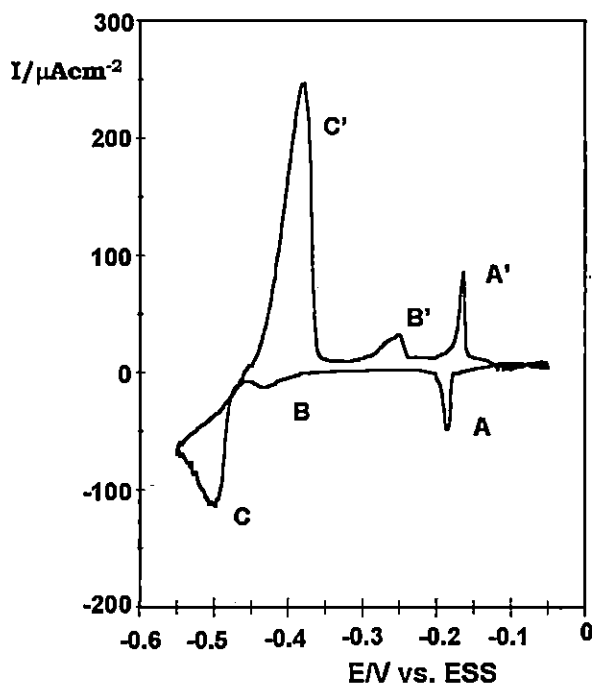


Figura IX.29. Voltamperometría cíclica correspondiente al depósito (disolución) de cobre, tanto en la región UPD como OPD sobre (desde) la superficie del electrodo Au(111) en una disolución acuosa 10^{-3} M de CuSO_4 y 0.1 M de H_2SO_4 (pH= 4.0). El barrido de potencial inició a -0.05V (hacia la dirección negativa) y se invirtió a -0.55V. La velocidad del barrido fue de 15 mVs^{-1} .

IX.4.1.2.2 Estudio potencioestático

En la Figura IX.30 se muestra una familia de transitorios potencioestáticos de corriente típicos obtenidos durante el depósito OPD de cobre sobre Au(111) a partir de la disolución con pH=4.0 aquí estudiada.

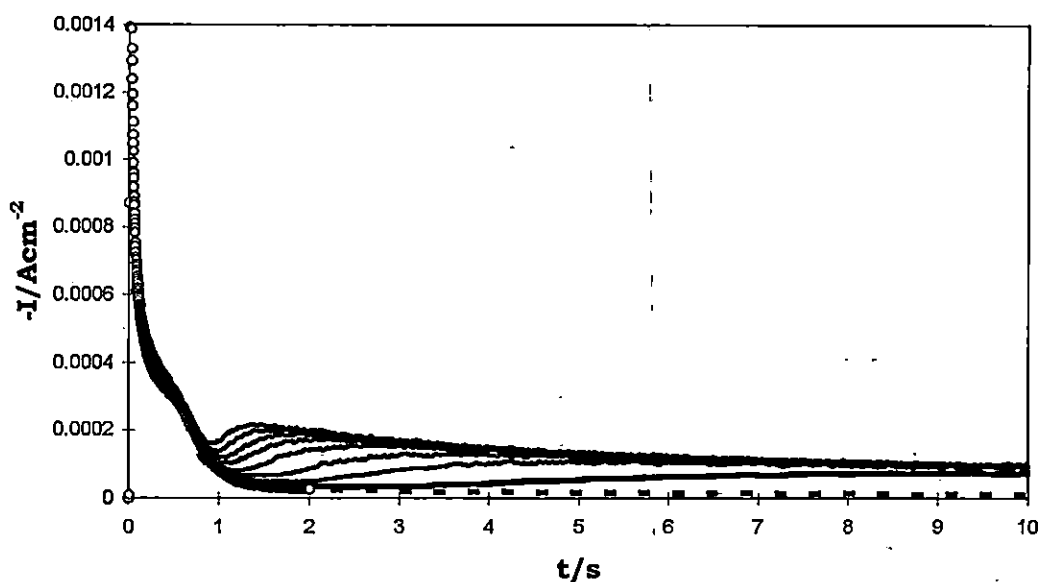


Figura IX.30 Transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el depósito a subpotencial ((O), -460V durante 2s) y ((- - -), -460V, 10s) y a sobrepotencial (líneas continuas, en el intervalo de -0.470 a -0.505V con pulsos cada 5mV) de cobre sobre Au(111) a partir de una disolución acuosa 10^{-3} M de CuSO_4 y 0.1M de H_2SO_4 (pH= 4.0). El E_{ar} fue en todos los casos de -0.05V.

La forma de estos transitorios sugiere de nuevo que el mecanismo propuesto por la ecuación (9.20). Note sin embargo, que en este caso la parte de los transitorios asociada con el proceso de nucleación 3D limitada por la difusión es mucho más clara que en el caso de la disolución con

pH=1, como se muestra en la Figura IX.31b. Por lo que se refiere a la nucleación 2D, la parte de los transitorios asociados a este caso fue muy similar a los obtenidos al aplicar potenciales en la región de subpotencial con formación de hombros (ver Figura IX.31a).

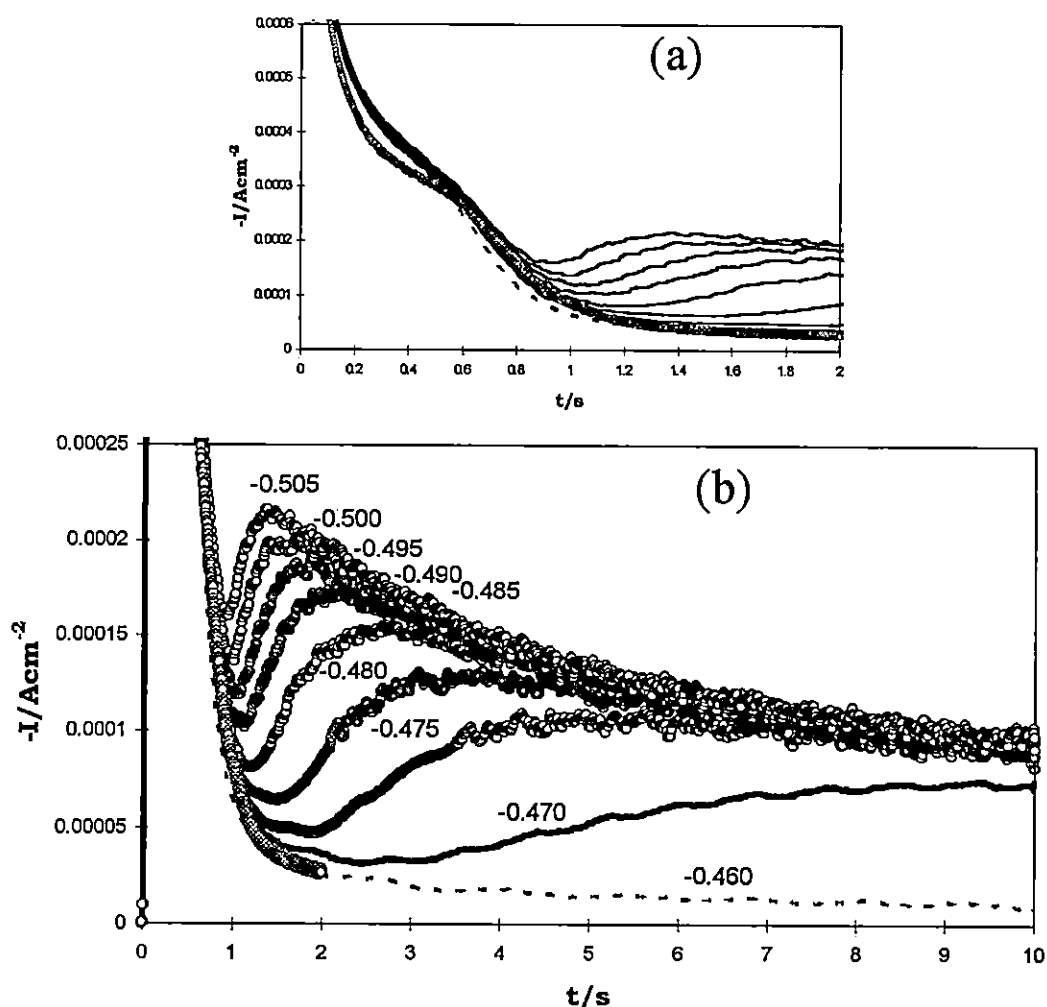


Figura IX.31 Transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante el depósito a sub y sobrepotencial de cobre sobre Au(111) a partir de una disolución acuosa $10^{-3}M$ de $CuSO_4$ y $0.1M$ de H_2SO_4 (pH=4.0) a los potenciales indicados en la figura (b). El E_{ar} fue en todos los casos de $-0.05V$. (a) Se muestran los primeros 2 s del depósito y (b) Escala completa del tiempo pero en la corriente sólo se muestra la parte de la escala de 0 a $250\mu Acm^{-2}$.

Tanto en la Figura IX.30 como IX.31, se ha mostrado (para contrastar) un transitorio obtenido en la región de subpotencial (-0.460V), en dos tiempos de depósito diferente (2 y 10s) para de este modo mostrar más claramente, el efecto producido sobre la forma de los transitorios, el imponer potenciales en la zona de sobrepotencial. En la Figura IX.32 se muestra la comparación de un transitorio experimental (obtenido a -0.49V) de la Figura IX.30 y uno teórico, generado por ajuste no-lineal de la ecuación (9.20) a los datos experimentales.

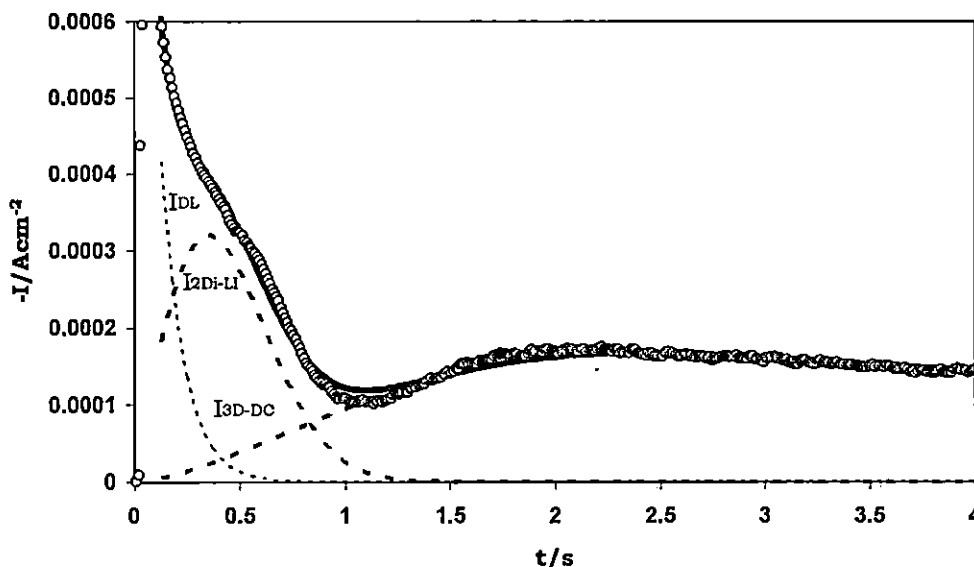


Figura IX.32. Comparación entre el transitorio potenciostático de corriente experimental (○○○) obtenido a -0.49 V en las condiciones señaladas en la Figura IX.31 y un transitorio teórico (—) obtenido mediante el ajuste no-lineal de la ecuación (9.20) a los datos experimentales. También se muestran las contribuciones individuales a la corriente total debidas a un proceso de adsorción o carga de la doble capa (I_{DL}), un proceso de nucleación 2D instantáneo limitado por la incorporación de ad-átomos y un proceso de nucleación 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva (I_{3D-DC}). Los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla IX.5.

En la Tabla IX.5 se reportan los parámetros producidos mediante el ajuste no lineal de la ecuación (9.20) a los transitorios experimentales de la Figura IX.31 (en la región OPD). Note que en este caso el valor del coeficiente de difusión del ion Cu(II) obtenido mediante el ajuste corresponde bastante bien al publicado en la literatura [7]. En la Figura IX.33 se muestran dos transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos en las disolución aquí estudiada con dos diferentes pH (1 y 4). Como se mostró, en ambos casos el mecanismo de depósito a sobrepotencial de cobre sobre Au(111) involucra la presencia simultánea de 3 diferentes procesos (ver ecuación (9.20)), los cuales sufren diferente grado de traslape dependiendo fundamentalmente del potencial aplicado ó del pH de la disolución. Es importante mencionar en esta sección que, a pesar de que, al aplicar un potencial en la región OPD (donde termodinámicamente está favorecido el crecimiento 3D), es posible detectar la presencia de un crecimiento 2D previo al tridimensional. Este hecho podría indicar que, en este caso la cinética de formación de cada tipo de depósito (2D ó 3D) desempeña un papel determinante. De esta manera se explica la aparición simultánea de dos procesos de nucleación diferentes en un mismo transitorio potencioestático.

Tabla IX. 5. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste no lineal de la ecuación (9.20) a los transitorios de corriente experimentales mostrados en la Figura IX. 30

-E	$10^3 k_1$	k_2	$10^3 P_1$	P_2	$Q_{adsorción}$	$Q_{nucleación,2D}$	$10^4 P_8$	P_9	P_{10}	$10^6 D$	$10^{-8} N_0$
/V	$/Ac_m^{-2}$	$/s^{-1}$	$Cc_m^{-2}s^{-3}$	$/s^{-3}$	$/\mu Cc_m^{-2}$	$/\mu Cc_m^{-2}$	$/Cc_m^{-2}s^{-1/2}$	$/s^{-1}$	$/s^{-1}$	$/cm^2s^{-1}$	$/cm^{-2}$
					(a)	(b)				(c)	(d)
0.470	1.3	8.1	1.3	3.8	155	159	0.55	42.9	0.26	0.2	1.1
0.475	1.4	9.3	1.3	4.8	150	133	0.96	40.3	0.33	0.7	1.0
0.480	1.2	7.4	1.2	3.2	157	192	2.96	8.2	0.034	7.4	0.2
0.485	1.3	8.6	1.4	3.7	152	191	2.87	28.6	0.019	6.9	0.7
0.490	1.4	9.2	1.5	4.0	150	186	2.88	22.4	0.036	7.0	0.6
0.495	1.5	9.7	1.5	4.2	151	181	2.89	14.2	0.076	7.1	0.4
0.500	1.4	9.5	1.5	4.5	148	171	2.91	24.3	0.058	7.1	0.62
0.505	1.5	10.0	1.6	4.9	150	165	2.92	28.9	0.062	7.2	0.7
0.510	1.4	9.2	1.5	5.1	150	152	2.94	25.6	0.084	7.3	0.6

a Estimada mediante la ecuación (5.2)

b Calculada usando la ecuación (1.45)

c Valor estimado a través de la ecuación (9.22)

d calculado con la ecuación (9.23)

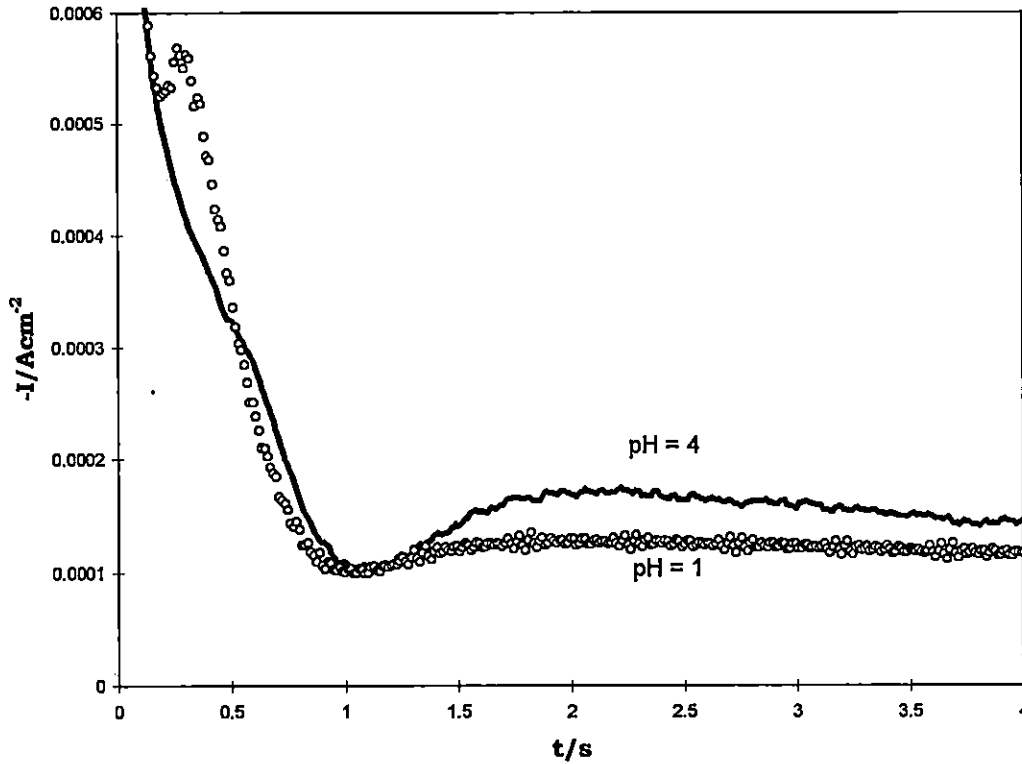


Figura IX.33 Transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el depósito a sobrepotencial de cobre sobre Au(111) a partir de una disolución acuosa $10^{-3}M$ de $CuSO_4$ y $0.1M$ de H_2SO_4 con dos diferentes valores de pH indicados en la figura, a los potenciales de $-0.5V$ (pH1.0) y $-0.49V$ (pH4.0). El E_{ar} fue de $-0.05V$ en ambos casos.

IX.4.2 Iniciando el proceso de depósito de cobre OPD sobre la superficie del electrodo Au(111) cubierta con una monocapa de cobre ($E_{ar} = -0.43V$).

En la Figura IX.34 se muestra una familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el depósito a sobrepotencial de cobre sobre Au(111), iniciando el pulso de potencial correspondiente a un valor de $-0.43V(E_{ar})$. A este valor de E_{ar} , el cual es ligeramente menor que el potencial de equilibrio del par $Cu(II)"/Cu(0)$, la superficie del electrodo de Au(111) se encuentra cubierta con una

monocapa de cobre.

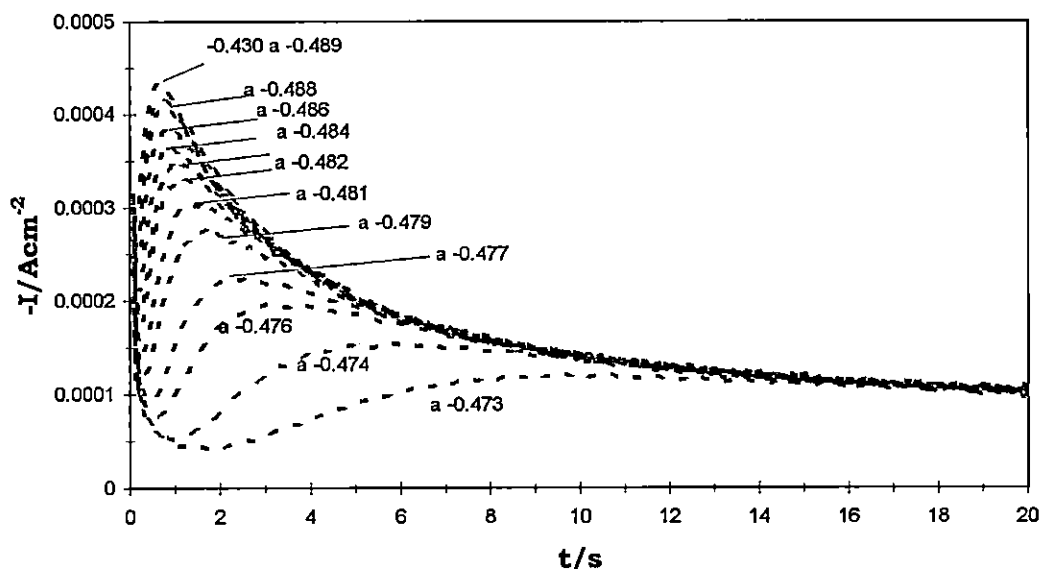


Figura IX.34 Transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el depósito a sobrepotencial de cobre sobre Au(111) a partir de una disolución acuosa 10^{-3}M de CuSO_4 y 0.1M de H_2SO_4 ($\text{pH}= 4.0$) a los potenciales indicados en la figura. El E_{ar} fue en todos los casos de -0.43V .

Todos los transitorios presentados en esta figura, poseen (claramente) la forma descrita por una nucleación 3D limitada por la difusión de la especie electroactiva. Note que en este caso no existe evidencia de depósito 2D (¡evidentemente éste ya ocurrió antes de iniciar el pulso de potencial (OPD)!). Esta situación se puede ver más claramente en la Figura IX.35. Donde se muestra los tres primeros transitorios de la Figura IX.34. Sin embargo, los transitorios aún presentan una corriente que cae ($t < 0.5\text{s}$), no descrita por el modelo 3D-limitado por la difusión.

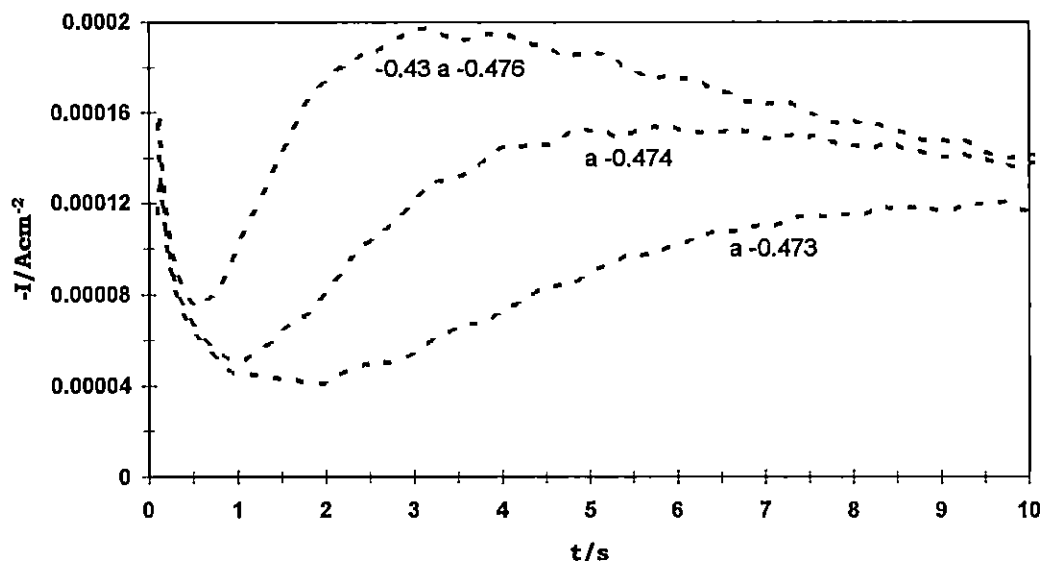


Figura IX.35 Transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el depósito a sobrepotencial de cobre sobre Au(111) a partir de una disolución acuosa $10^{-3}M$ de $CuSO_4$ y $0.1M$ de H_2SO_4 (pH= 4.0) a los potenciales indicados en la figura. El E_{ar} fue en todos los casos de $-0.43V$. Corresponden a los primeros 3 transitorios de la Figura IX.34.

A pesar de esto se analizaran los transitorios de acuerdo al método propuesto por Scharifker y Mostany (Capítulo I sección I.3.4.1). En la Figura IX.36, se comparan algunos de los transitorios experimentales (ver Figura IX.34) con las curva teóricas adimensionales predichas para nucleación 3D (limitada por la difusión), instantánea y progresiva. Se puede observar que los transitorios experimentales, se encuentran en la zona intermedia, siendo más próximos a la respuesta instantánea a los potenciales más catódicos.

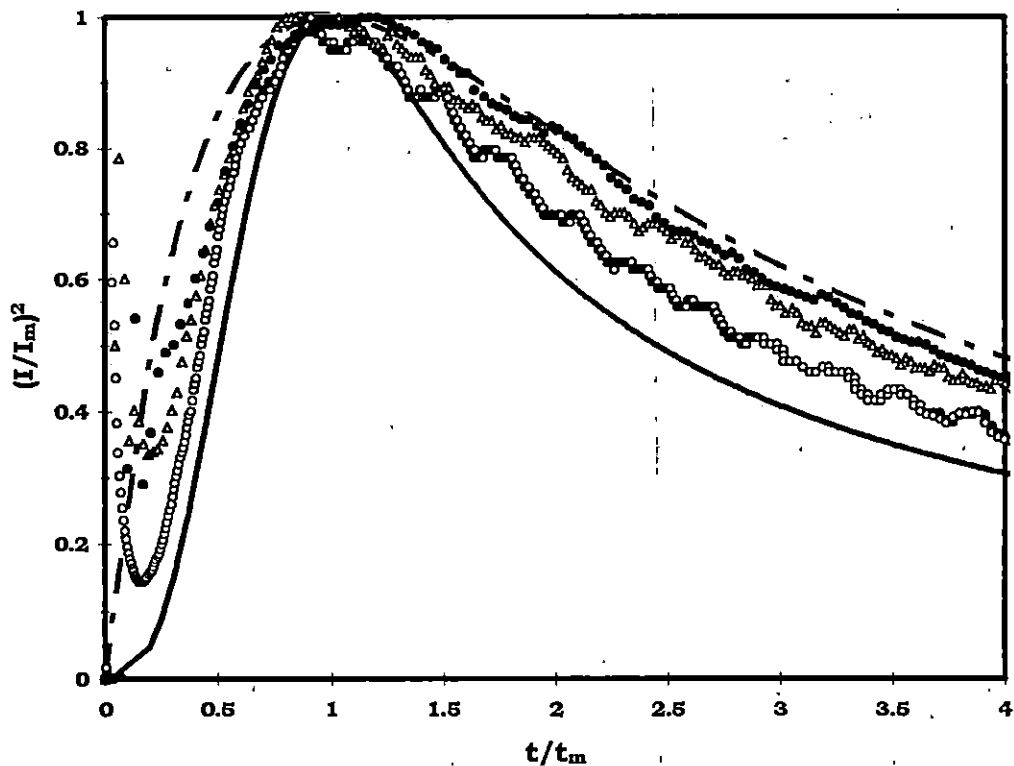


Figura IX.36 Comparación entre las gráficas teóricas predichas para un proceso de nucleación 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva instantáneo (ecuación 1.106, línea cortada) y progresivo (1.107, línea continua) y los transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos durante el depósito OPD de cobre en la disolución con pH4 mostrados en la Figura IX.34 (normalizados a través de las coordenadas de los máximos de corriente respectivos) a los potenciales (\circ) -0.476, (Δ)-0.484 y (\bullet) -0.489V.

Sin embargo, esto no es un inconveniente, ya que la aproximación de Scharifker y Mostany al ser general, es capaz de describir estas situaciones. Los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones (1.110a y b) con las coordenadas de los máximos de los transitorios mostrados en la Figura IX.34, son mostrados en la Tabla IX.6.

Tabla IX.6. Dependencia con el potencial de los parámetros cinéticos obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones (1.110a y b), usando las coordenadas de los máximos de corriente de los transitorios de la Figura IX.34.

-E	t_m	I_m	A	$10^{-7}N_0$
/V	/s	$/\mu\text{Acm}^{-2}$	$/\text{s}^{-1}$	$/\text{cm}^{-2}$
0.473	10.1	121	0.04	0.24
0.474	6.1	155	0.21	0.31
0.476	3.45	198	0.40	0.44
0.477	2.5	223	0.60	0.52
0.479	1.7	273	1.08	0.66
0.481	1.45	304	1.48	0.80
0.482	1.2	331	1.50	1.00
0.483	1.1	346	1.78	1.08
0.484	0.95	364	2.08	1.14
0.485	0.85	388	2.65	1.15
0.486	0.75	406	3.25	1.21
0.487	0.7	415	4.24	1.32
0.488	0.65	431	6.24	1.53
0.489	0.60	458	6.60	1.70

En la Figura IX.37 se muestra una comparación de un transitorio experimental (obtenido a -0.476V) y el transitorio teórico generado con la ecuación (1.109) y los parámetros cinéticos (A y N_0) correspondientes, indicados en la Tabla IX.6. Se puede ver que este modelo describe bien al transitorio experimental excepto en la parte inicial (corriente que cae).

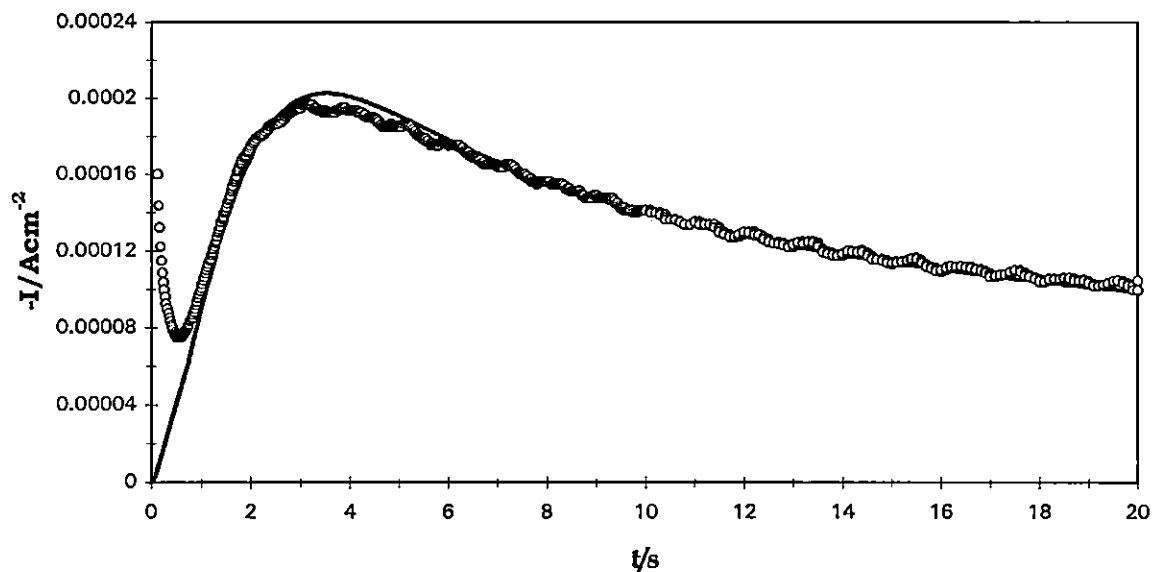


Figura IX.37. Comparación entre el transitorio potencioestático de corriente experimental (○○○) obtenido a $-0.476V$ en las condiciones señaladas en la Figura IX.34 y un transitorio teórico generado mediante la ecuación (1.109) (línea continua) con las constantes físicas del cobre y los parámetros cinéticos $A = 0.4s$, $N_0 = 4.4 \times 10^6 cm^{-2}$ y $D = 7 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$. Ver Tabla IX.6

En la Figura IX. 38 se muestra la variación, con el potencial, de la velocidad de nucleación 3D. A partir de la pendiente de las relaciones lineales en que ha sido dividida esta figura, es posible determinar el número de átomos que forman el núcleo crítico n_k (ver Capítulo I, sección I.2.3.2) en el contexto de la teoría atomística. En este caso se encontró que n_k varía con el potencial aplicado, siendo igual a 21 átomos en el intervalo $(-0.472$ a $-0.474V)$ e igual a 2 átomos en el intervalo $(-0.474$ a $-0.489V)$. Cabe aclarar que la estimación en el intervalo $(-0.472$ a $-0.474V)$ es poco confiable ya que sólo se incluyeron 2 puntos.

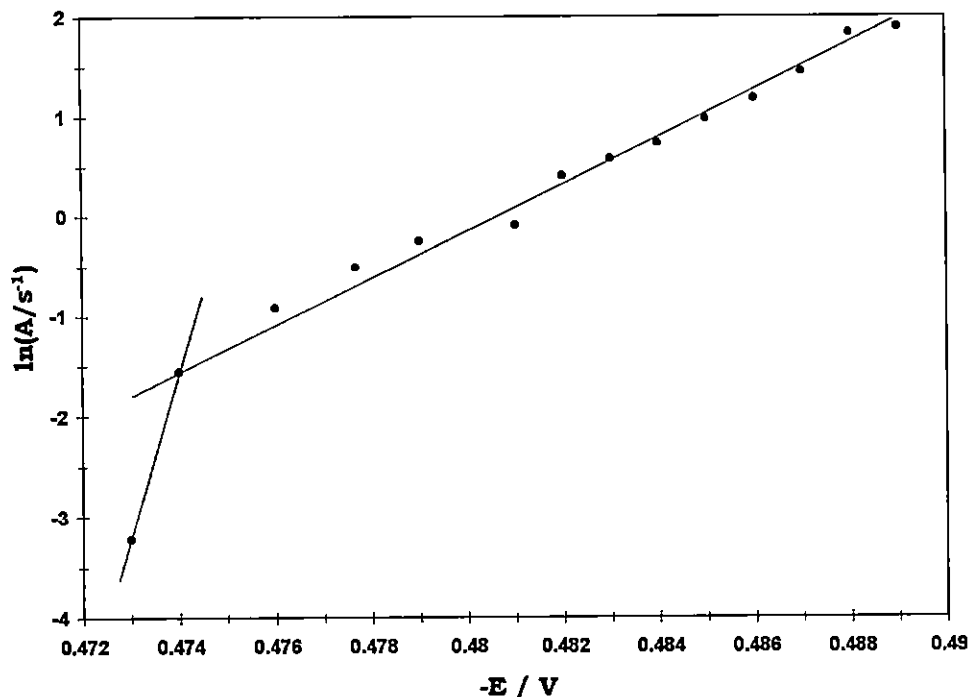


Figura IX.38 Variación de la velocidad de nucleación (A) con el potencial, observada durante el depósito de cobre OPD sobre Au(111) a partir de una disolución acuosa 10^{-3} M de CuSO_4 y 0.1M de H_2SO_4 (pH= 4.0).

Pocos trabajos se han dedicado al estudio del depósito de cobre sobre Au(111) en la región de sobrepotencial [7]. En estos trabajos se ha indicado que este proceso se lleva a cabo mediante un proceso de nucleación 3D limitado por la difusión. Este resultado se debe a que en estos trabajos, siempre se inició el pulso de potencial en un valor similar al E_{eq} . En esta tesis se ha puesto de manifiesto que el proceso OPD de cobre sobre Au(111) ocurre mediante un mecanismo más complejo (transición 2D-3D) si el potencial inicial es más positivo que el E_{eq} .

IX.5. Conclusiones

Se ha mostrado que la formación de una monocapa de cobre sobre la superficie del electrodo Au(111) en condiciones de depósito UPD se lleva a cabo mediante la combinación de un proceso de adsorción y uno ó dos procesos de nucleación 2D, dependiendo del pH de la disolución. Para el proceso de depósito OPD sobre una superficie de oro inicialmente libre de cobre, el proceso global involucra la presencia simultánea de 3 procesos (adsorción, nucleación 2D, nucleación 3D), los cuales se traslapan en forma más importante a medida que el potencial aplicado es más catódico.

En cambio cuando se inicia el depósito sobre una superficie de Au(111) cubierta con una monocapa de cobre, el mecanismo de depósito es más simple e involucra únicamente el crecimiento 3D-DC. Lo anterior se puede resume en la Tabla IX.7.

Tabla IX.7 Mecanismos propuestos para la formación del depósito de cobre sobre la superficie del electrodo Au(111) a partir de una disolución acuosa 10^{-3} M de CuSO_4 y 0.1M de H_2SO_4

pH	Especie predominante	Condiciones del depósito	mecanismo propuesto
1	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	UPD ^a	ads.-nucl _{2Dp-Li} -nucl _{2Di-Li}
		OPD ^a	ads.-nucl _{2Di-Li} -nucl _{3Dg-DC}
4	CuSO_4 (soluble)	UPD ^a	ads.-nucl _{2Di-Li}
		OPD ^a	ads.-nucl _{2Di-Li} -nucl _{3Dg-CD}
		OPD ^b	nucl _{3Dg-CD}

a sobre la superficie del electrodo Au(111) inicialmente libre de átomos de cobre

b sobre la superficie del electrodo Au(111) inicialmente cubierta con una monocapa de átomos de cobre.

A lo largo de los capítulos que forman esta tesis, se ha propuesto deconvolucionar la corriente de los transitorios potencioestáticos (asociados a la electronucleación de metales) con formas complejas, en términos de contribuciones aditivas (individuales) de diferentes tipos de mecanismos de nucleación (p.e 2Di-li, 2Dp-li, 3D-dc). Esta deconvolución lleva implícito el hecho de que las diferentes contribuciones se llevan a cabo de manera simultánea, generalmente, esta hipótesis podría ser cuestionable desde el punto de vista energético, sobre todo en el caso de sustratos

policristalinos. Afortunadamente, la utilización de superficies monocristalinas como sustrato para el estudio de la electronucleación de cobre, permitió en forma más clara el asociar las contribuciones individuales involucradas en el proceso de deconvolución de la corriente total, con la existencia de diferentes etapas en la formación y crecimiento de núcleos. El crecimiento 2D asociado con el proceso UPD, el crecimiento 3D, asociado con el OPD. Así como la aparición simultánea de estos procesos dependiendo de las condiciones iniciales y finales en las que se lleva a cabo el pulso de potencial.

CONCLUSIONES GENERALES

Conclusiones Generales

Se estudió desde un punto de vista fundamental, las etapas tempranas del proceso de formación electrolytica de una nueva fase sobre substratos de diferente naturaleza a partir de disolución acuosa. Para este estudio se utilizaron técnicas electroquímicas (cronoamperometría (técnica principal) y voltamperometría cíclica) y técnicas Microscópicas (microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía de barrido electrónico (SEM). Se presenta el llamado "estado del arte" del proceso de electrodeposición, que incluye una revisión crítica de las investigaciones realizadas (por la comunidad mundial) en este campo del saber. Debido a que en este trabajo, el análisis cuantitativo (mecanismos y cinética) del proceso de electrodeposición, está basado en su mayor parte en la interpretación y análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente experimentales (obtenidos mediante la técnica cronoamperométrica) en el contexto de formalismos teóricos desarrollados para tal efecto, se presentan con ciertos detalles dichos formalismos teóricos. En este trabajo (y en muchos otros) se ha encontrado que en diversas ocasiones el mecanismo que describe el proceso de nucleación 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva describe bien a los transitorios experimentales; sin embargo, existen tres distintos que son capaces de dar una explicación cuantitativa (p. e. determinar la velocidad de nucleación, la densidad numérica de sitios activo, la densidad de núcleos formados) a este tipo de nucleación. En la tesis, se analizan y comparan dichos modelos con datos experimentales y otros obtenidos mediante una simulación por computadora (método de Monte Carlo). Mediante esta comparación y análisis de dichos modelos, se encuentra que el modelo

propuesta por Scharifker y colaboradores describe en forma más correcta a los transitorios potencioestáticos de corriente, en las condiciones mencionadas. Se validó el modelo utilizado para el análisis de los transitorios de corriente experimentales descritos por nucleación tridimensional limitada por la difusión, mediante la comparación de los datos obtenidos por el análisis indirecto del proceso de nucleación (análisis de los transitorios potencioestáticos) con los obtenidos mediante la observación microscópica directa de la superficie nucleada del sustrato, encontrándose que la formación de núcleos predicha en forma indirecta correspondía completamente con lo observado directamente.

Se estudiaron los efectos de las propiedades fisicoquímicas (la concentración de la especie electroactiva, la esfera de coordinación del ión metálico y la temperatura del baño electrolítico) de la disolución sobre la cinética y el mecanismo del proceso de electrocristalización de metales sobre sustratos de diferente naturaleza. Se estudió la electrocristalización de la plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)}-\text{NH}_3-\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Al principio se analizó un pequeño intervalo de concentraciones de Ag(I) , 2.2mM a 10mM, encontrando que los transitorios potencioestáticos experimentales obtenidos en este sistema pueden ser bien descritos en todo el intervalo de concentraciones considerado, por nucleación múltiple 3D limitada por la difusión. Sin embargo, para el análisis cuantitativo de dichos transitorios, fue necesario utilizar un coeficiente de difusión para el complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ inusualmente grande. Basados en la evidencia experimental disponible, se propone que este coeficiente de difusión "aparente" tiene su origen en la competencia de los procesos de adsorción-difusión del ion plata en este sistema. En presencia del ion cloruro, no se presentó esta situación. Se comprueba que el uso de este coeficiente de

difusión aparente se puede evitar si se agregan cloruros al sistema o mediante un proceso de activación superficial del electrodo carbón vítreo, previo al proceso de nucleación. De este modo se reinicia el estudio del efecto de la concentración de la plata sobre los mecanismos y la cinética de nucleación, pero esta vez sobre una superficie de carbón vítreo pretratada con un proceso electroquímico de activación superficial. En esta ocasión se estudia un intervalo de concentraciones más grande, 10^{-4}M a 10^{-1}M . Se encontró que el proceso de nucleación de la plata en la concentración 10^{-4}M es bien descrito por un mecanismo 2D limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento, en todo el intervalo de potencial considerado. A 10^{-2}M y 10^{-1}M , la nucleación de plata fue bien explicada por nucleación 3D limitada por la difusión (10^{-2}M , todos los potenciales considerados y 10^{-1}M a altos sobrepotenciales) ó limitada por la incorporación de ad-átomos (10^{-1}M a bajos sobrepotenciales). El estudio de la electrocristalización de la plata a partir de una concentración 10^{-3}M mereció un capítulo aparte ya que en estas condiciones, los transitorios potencioestáticos de corriente presentaron una forma muy compleja que ninguno de los formalismos teóricos (por separado) publicados hasta antes del momento en que se inició la tesis, era capaz de describir. En este capítulo se presenta y describe una de las mayores contribuciones de esta tesis ya que se propone la posibilidad de que en un simple transitorio potencioestático ocurran procesos de nucleación simultáneamente (se demuestra en la tesis que este mecanismo es operativo también para otros metales), por ejemplo transiciones 2D-2D y 2D-3D. Así mismo se describen con detalle el análisis de transitorios con estas características reportándose la metodología y las ecuaciones que los describen. De lo anterior se observa que en el caso de la nucleación de la plata sobre

carbón vítreo, la influencia de la concentración de la especie depositante se refleja en la identificación de diferentes mecanismos.

Se estudió el proceso de electrocristalización de cobalto sobre carbón vítreo a partir de distintas disoluciones. Primero se encontraron condiciones en las cuales se puede estudiar este proceso sin la interferencia del proceso de evolución de hidrógeno (usualmente involucrada en el depósito de metales como el cobalto a partir de disolución acuosa). Se muestra cual es la influencia de la esfera de coordinación sobre el proceso de electrocristalización. Se encuentra que el mecanismo de nucleación del cobalto se ve afectado drásticamente al cambiar su esfera de coordinación primaria (de H_2O a NH_3). En el caso de la esfera de coordinación formada por moléculas de agua se encontró que la nucleación de cobalto sobre carbón vítreo es bien representada por el modelo que describe la nucleación 3D limitada por la difusión, mientras que en el caso de la esfera de coordinación formada por moléculas de amoníaco, la nucleación es compleja e involucra transiciones de nucleación 2D-2D-3D.

También se muestra el efecto que tiene la temperatura sobre la electrocristalización de cobalto, encontrándose que la evidencia experimental obtenida indirectamente apoya la idea de que la nucleación de cobalto en este medio es un proceso exotérmico. Así mismo se demuestra que en el intervalo de temperaturas estudiadas (20°C a 50°C), el proceso de nucleación de cobalto puede ser bien explicado en términos de nucleación 3D limitada por la difusión; sin embargo, se encontró que el depósito de cobalto llevado a cabo a 50°C ocurre con la presencia simultánea del proceso de evolución de hidrógeno (HER) sobre los núcleos de cobalto recién formados. Situación que se deduce de la forma que

adquieren los transitorios experimentales en estas condiciones. En este caso se propone deconvolucionar la corriente total en términos de dos contribuciones, una debida al proceso de nucleación 3D limitado por la difusión y otra debida a proceso HER. Como resultado, se propone una ecuación que describe a un transitorio potencioestático de corriente, que involucra la formación progresiva tridimensional de núcleos sobre los cuales se puede producir (simultáneamente) una reacción redox cualquiera. En este caso en particular, la reducción de hidrógeno sobre la superficie de cobalto.

Por primera vez en México, se comienza con el estudio de la electrocristalización de cobre sobre el electrodo de oro monocristalino Au(111). Originalmente el motivo principal de la existencia de este capítulo de la tesis era el de dar un sustento más sólido a los mecanismos de nucleación complejos propuestos en capítulos anteriores ya que al tratar con superficies bien definidas como la de Au(111), se puede tener una mejor idea de lo que implica cada etapa en el mecanismo propuesto. Se estudia con detalle la cinética de formación de la primera monocapa de cobre depositada (en la región correspondiente a subpotencial) sobre el Au(111) a partir de dos disoluciones acuosas de CuSO_4 10^{-3}M en 0.1M de H_2SO_4 con diferente pH (1 y 4). Se encontró que el mecanismo de formación de esta monocapa depende del potencial anódico inicial e involucra la concurrencia de, en el caso de pH= 1, dos procesos de nucleación 2D (instantáneo y progresivo) y un proceso de adsorción (carga de la doble capa) y en el caso de pH= 4 un proceso de nucleación 2D (instantáneo) y uno de adsorción. Así mismo se analiza la influencia de la formación de esta monocapa sobre el proceso de depósito a sobrepotencial. Se muestra que en el caso del depósito de cobre sobre Au(111), iniciando

en un potencial mucho más anódico que el necesario para que se forme la primera monocapa, e imponiendo un potencial francamente en la región de sobrepotencial, se encontró que la forma de los transitorio era compleja y que involucraba a los procesos adsorción-nucleación (2D)-nucleación (3D), siendo muy claro en este caso que la nucleación 2D corresponde a la formación de la monocapa ya que cuando el potencial inicial era ligeramente menor al del equilibrio del par Cu(II)/Cu(0) , entonces los transitorios encontrados eran menos complejos e involucrando únicamente a los procesos adsorción-nucleación(3D).

Anexo A
(Algunos detalles relacionados con la
construcción de la Figura IV.1)

Anexo A

(Algunos detalles relacionados con la construcción de la Figura IV.1)

Rojas y colaboradores [1-5] han propuesto un método para la construcción de diagramas de zonas de predominio bidimensionales para especies químicas no-redox, con interpretación y aplicaciones similares a los diagramas tipo Pourbaix. Se ha seguido esta teoría para la construcción de la Figura IV.1 (y otras a lo largo de la tesis). Para simplificar los cálculos se ha usado el concepto de "constantes condicionales", "especies generalizadas" y "equilibrios representativos" sin afectar con esto la calidad de los resultados obtenidos. Las especies químicas aquí consideradas así como las constantes de equilibrio que regulan las relaciones entre ellas fueron obtenidas de varias fuentes [6-8]. La Tabla A-I resume los datos usados para la construcción del diagrama del sistema $\text{Ag(I)}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+-\text{NH}_3$.

Tabla A-I. Datos usados para la construcción del diagrama del sistema $\text{Ag(I)}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+-\text{NH}_3$

Equilibrio	log K
$\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{AgOH}$	-11.7
$\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{OH})_2^-$	-24.4
$\text{Ag}^+ + 3\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{OH})_3^{2-}$	-37.2
$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)^+$	3.4
$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	7.4
$\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{AgOH(s)}$	7.8
$\text{NH}_4 \Leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$	-9.4
$\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$	-14

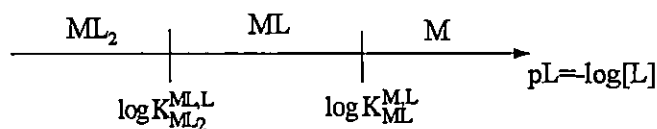
Para las especies Ag^+ y OH^- los equilibrios considerados son $Ag^+ + OH^- \rightleftharpoons AgOH$, $AgOH + OH^- \rightleftharpoons Ag(OH)_2^-$, $Ag^+ + 2OH^- \rightleftharpoons Ag(OH)_2^-$ y $2AgOH \rightleftharpoons Ag(OH)_2^- + Ag^+$. Para ilustrar la notación usada, la constante termodinámica del equilibrio representado por la primera reacción es escrita como:

$$K_{AgOH}^{Ag^+, OH^-} = [AgOH] / [Ag^+][OH^-]$$

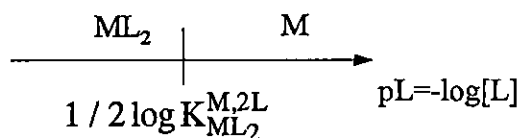
y la constante para la tercera reacción ($Ag^+ + 2OH^- \rightleftharpoons Ag(OH)_2^-$) es escrita en términos de constantes análogas para las primeras dos reacciones

$$K_{Ag(OH)_2^-}^{Ag^+, 2OH^-} = (K_{AgOH}^{Ag^+, OH^-}) (K_{Ag(OH)_2^-}^{AgOH, OH^-})$$

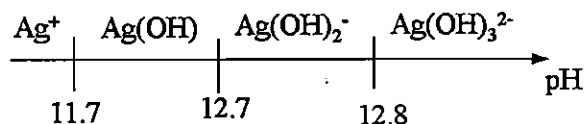
Otras reacciones y constantes son tratadas en forma similar. Se ha mostrado [1] que para especies cualesquiera M y L, si $K_{ML_2, M}^{2ML} < 1$ (or $K_{ML}^{M, L} > K_{ML_2}^{ML, L}$) el diagrama de zonas de predominio es:



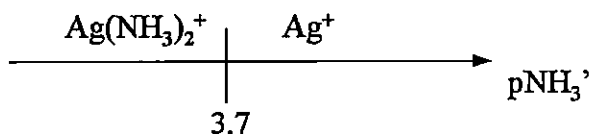
Mientras que si $K_{ML_2, M}^{2ML} \geq 1$, el diagrama de zonas de predominio es:



En el caso analizado aquí, se encontró el siguiente diagrama para las especies soluble hidroxocomplejas de Ag(I):



y para los amino complejos:



En este caso, NH₃' representa la especie química generalizada a primer orden de amoníaco, definida como:

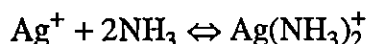


Un diagrama bidimensional de zonas de predominio (pNH₃' vs. pH) para las especies solubles de Ag(I) puede resumir los efectos producidos por el amortiguamiento con NH₃' o el cambio en el pH del sistema. Por medio de los dos diagramas unidimensionales de los complejos de Ag(I) anteriores, se encontró que el diagrama pNH₃' vs. pH puede ser construido con el conjunto de equilibrios representativos mostrados en la Tabla A-II:

Tabla A-II. Equilibrios representativos usados para construir el diagrama de zonas de predominio $p\text{NH}_3'$ vs. pH para las especie solubles de la plata, en el sistema $\text{Ag(I)}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+-\text{NH}_3$

Si	Equilibrio representativo	$p\text{NH}_3'$
$\text{pH} \leq 9.24$	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_4 \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{H}^+$	$-5.54 + \text{pH}$
$9.24 \leq \text{pH} \leq 11.7$	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	3.7
$11.7 \leq \text{pH} \leq 12.7$	$\text{H}^+ + \text{AgOH} + 2\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	$9.55 - 1/2\text{pH}$
$12.7 \leq \text{pH} \leq 12.8$	$2\text{H}^+ + \text{Ag}(\text{OH})_2^- + 2\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$15.9 - \text{pH}$
$\text{pH} \geq 12.8$	$3\text{H}^+ + \text{Ag}(\text{OH})_3^{2-} + 2\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$22.3 - 3/2\text{pH}$

A partir de los equilibrios mostrados en la Tabla A-II es claro que a $\text{pH}=11$ el equilibrio representativo es:



Considerando que $\text{Ag}(\text{OH})_{(s)}$ es la única fase que puede saturar la disolución, entonces fue posible encontrar los equilibrios mostrados en la Tabla A-III

Tabla A-III. Equilibrios representativos usados para construir el diagrama de zonas de predominio pAg''' vs. $p\text{NH}_3'$ para las especie solubles e insolubles de la plata, en el sistema $\text{Ag(I)}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+-\text{NH}_3$ ($\text{pH}=11$), correspondiente a la Figura IV.1

If	Representative equilibria	pAg'''
$p\text{NH}_3 \leq 3.7$	$\text{H}^+ + \text{Ag}(\text{OH})_{(s)} + 2\text{NH}_3 \Leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$-2.6 + 2p\text{NH}_3$
$p\text{NH}_3 \geq 3.7$	$\text{H}^+ + \text{Ag}(\text{OH})_{(s)} \Leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$	4.8

Con estos últimos equilibrios es posible construir la Figura IV.1. El establecimiento de condiciones bajo las cuales una especie en particular puede predominar en el sistema tiene significado práctico ya que las propiedades fisicoquímicas del sistema dependen de la importancia relativa de sus especies.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

Introducción General

1. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson "Instrumental Methods in Electrochemistry", chapter 9, Ellis Horwood, Chichester (1985).
2. W. J. Lorenz and G. Staikov, *Surf. Sci.*, **335** (1995) 32.
3. D. M. Kolb, Schering Lectures, vol 2. Schering. Germany, (1991).
4. D. M. Kolb, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 11. H. Gerischer and Ch. W. Tobias (eds). Wiley, New York, (1978).
5. B. P. Demidovich and I. A. Maron, "Computational Mathematics", Mir Publishers, Moscow, 1973.
6. M. Sluyters-Rehbach, J.H.O. J. Wijenberg, E. Bosco and J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **236** (1987)
7. M. V. Mirkin and A.P. Nilov, *J. Electroanal. Chem.*, **283** (1990)
8. A. Milchev, S. Stoyanov and R. Kaishev, *Thin Solid Films*, **22** (1974) 255.
9. A. Milchev, S. Stoyanov and R. Kaishev, *Thin Solid Films*, **22** (1974) 267.
10. D. Kashchiev, *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 5098.

Capítulo I.

1. D. D MacDonal. "Transient Techniques in Electrochemistry", Ed. Plenum Press. New York, (1977).
2. J. O'M Bockris; and A. K. N. Reddy, "Electroquímica Moderna". vol. 2. Ed. Reverté , Barcelona. (1980).

3. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson "Instrumental Methods in Electrochemistry", chapter 9, Ellis Horwood, Chichester (1985).
4. J. Koryta, J. Dvorak, L Kavan, "Principles of Electrochemistry". Wiley and Sons, New York (1993).
5. M. Fleischmann, H. R. Thirsk, "Advanced in Electrochemistry and Electrochemical Engineering". Ed H. Gerisher and W. Tobias. Chapter 3 (1963).
6. H. R. Thirsk and J. A. Harrison, "A Guide to the study of Electrode Kinetics", Academic Press, London Chapter 3 (1972).
7. K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics". Academic Press. New York. (1967).
8. D. Barkey, *J. Electrochem. Soc.* **138**, (1991) 2912.
9. C. M. Poud and H. Kargel in R. Niedermayer and H Mayer (Eds.) "Basic Problems in thin Film Physics", Vandenhoeck and Ruprecht, Gottingen, (1966) 19.
10. A. Milchev, S. Stoyanov and R. Kaishev, *Thin Solid Films*, **22** (1974) 255.
11. A. Milchev, S. Stoyanov and R. Kaishev, *Thin Solid Films*, **22** (1974) 267.
12. D. Walton, *J. Chem Phys.*, **37** (1962) 2182.
13. A. Milchev and S. Stoyanov, *J. Electroanal. Chem.*, **72** (1976) 33.
14. A. Milchev, E. Vassileva and V. Kertov, *J. Electroanal. Chem.*, **107** (1980) 323.
15. A. Milchev and E. Vassileva, *J. Electroanal. Chem.*, **107** (1980) 337.
16. V. Tsakova and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, **197** (1986) 359.
17. V. Tsakova and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, **235** (1987) 237.
18. V. Tsakova and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, **235** (1987) 249.
19. J. B. Zeldovich, *Acta Physicochim. URSS.*, **18** (1943) 1.
20. F. Thomform and M Volmer, *Ann. Physik.*, **33** (1938) 108.

- 21.D. Kashchiev, *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 5098.
- 22.A. Bewick, M Fleischmann, and H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.* **58** (1962) 2200.
- 23.M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9** (1941)177.
- 24.R. D Armstrong , M Fleischmann, and H.R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.*, **11** (1966) 208.
- 25.R. D Armstrong and A. A, Metcalfe, *J.Electroanal. Chem.*, **63** (1975)19
- 26.G. J. Hills, D. J. Schiffrin, and J. Thomson, *Electrochim. Acta*, **19** (1974) 657.
- 27.E. Bosco and S.K. Rangarajan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1**, 77 (1981) 1963.
- 28.B. Bhattacharjee and S.K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.*, **302** (1991) 207.
29. E. Bosco and S.K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.*, **134** (1982) 213
- 30.G. Guanawardena, G.Hills, I. Montenegro and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 225.
- 31.B. Scharifker and G.Hills, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 879.
- 32.S. Fletcher and D.B. Matheus, *J. Appl. Electrochem.*, **11**(1981) 1.
- 33.J. Mostany, J. Mozota and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 25.
- 34.A. Milchev, B. Scharifker and G. Hills, *J. Electroanal. Chem.*, **132** (1982) 277.
- 35.B. Scharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 13.
- 36.P. M. Rigano, C. Mayer and t. Chirchier, *J. Electroanal. Chem.*, **248** (1988) 219.
- 37.M. Sánchez, C.F. Alonso, J.M. Palacios, *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 364.
- 38.U. R. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **41** (1945) 365.
- 39.B. P. Demidovich and I.A. Maron, "Computational Mathematics", Mir Publishers, Moscow, 1973.

- 40.M. Sluyters-Rehbach, J. H. O. J. Wijenberg, E. Bosco and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **236** (1987)
- 41.M. V. Mirkin and A.P. Nilov, *J. Electroanal. Chem.*, **283** (1990) 35.

Capítulo II.

1. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 225.
2. B. Scharifker and G. Hills, *Electrochimica Acta*, **28** (1983) 879.
3. E. Bosco and S. K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.*, **134** (1982) 213.
4. B. R. Scharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 13.
5. M. Sluyters-Rehbach, J. H. O. J. Wijenberg, E. Bosco and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **236** (1987) 1.
6. P. A. Bobbert, M. M. Wind and J. Vlieger, *Physica*, **146A** (1987) 69.
7. M. V. Mirkin and A. P. Nilov, *J. Electroanal. Chem.*, **283** (1990) 35.
8. M. Tokuyama, *Physica*, **146A** (1990) 147.
9. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 1103.
10. M. Tokuyama and Y. Enomoto, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 8234.
11. U.R. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, **41** (1945) 365.
12. A. Bewick, M. Fleischmann and H. R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, **58** (1962) 2200.
13. G. J. Hills, D.J. Schiffrin and J. Thompson, *Electrochimica Acta*, **19** (1974) 671.
14. A. Serruya, J. Mostany and B.R. Scharifker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993) 255.
15. M. Palomar-Pardavé, M. T. Ramírez, I. González, A. Serruya and B. R. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1551.

16. A. Serruya, J. Mostany and B. R. Scharifker, manuscript in preparation.
17. N. Metropolis and S. Ulam, *J. Amer. Statist. Assoc.*, **44** (1949) 335.
18. B. R. Scharifker, J. Mostany and A. Serruya, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 2503.
19. J. Mostany, A. Serruya and B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **383** (1995) 37.
20. B. R. Scharifker, *Acta Cient. Venez.*, **35** (1984) 211.

Capítulo III.

1. H. R. Thirsk and J. A. Harrison, "A Guide to the study of Electrode Kinetics", Academic Press, London (1972) Chapter 3.
2. E. Bosco and S. K. Rangarajan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77** (1981) 1963.
3. B. Bhattacharjee and S. K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.*, **302** (1991) 207.
4. M. Y. Abyaneh and M. Fleischmann, *Electrochim. Acta*, **27** (1982) 1513.
5. E. Bosco and S. K. Rangarajan *J. Electroanal. Chem.*, **134** (1982) 213.
6. R. G. Barradas, F. C. Benson, S. Fletcher and J. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.*, **85** (1977) 55.
7. G. Guanawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 225.
8. B. R. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 879.
9. B. R. Scharifker and J. Mostany *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 13.
10. M. Sluyters-Rehbach, J. H. O. J. Wijenberg, E. Bosco and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **236** (1987) 1.
11. M. Y. Abyaneh, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 727.

12. F. C. Walsh and M. E. Herron, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **24** (1991) 217.
13. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ellis Horwood, Chichester (1985), Chapter 9.
14. A. Milchev, S. Stoyanov and R. Kaishev, *Thin Solid Films*, **22** (1974) 255.
15. A. Milchev, S. Stoyanov and R. Kaishev, *Thin Solid Films*, **22** (1974) 267.
16. D. Walton, *J. Chem Phys.*, **37** (1962) 2182.
17. A. Milchev and S. Stoyanov, *J. Electroanal. Chem.*, **72** (1976) 33.
18. A. Milchev, E. Vassileva and V. Kertov, *J. Electroanal. Chem.*, **107** (1980) 323.
19. A. Milchev and E. Vassileva, *J. Electroanal. Chem.*, **107**(1980) 337.
20. V. Tsakova and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, **197** (1986) 359.
21. V. Tsakova and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, **235** (1987) 237.
22. V. Tsakova and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, **235** (1987) 249.
23. G. Guanawardena, G. Hills and I. Montenegro *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 241.
24. G. Guanawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. R Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 255.
25. J. Mostany, J. Mozota and B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 25.
26. A. Milchev, B. R. Scharifker and G. Hills, *J. Electroanal. Chem.*, **132** (1982) 277.
27. K. N. Han and M. Xinghui, U.S. Patent No 5,114,687 (1992).
28. M. T. Oropeza, Thesis UAM-I, México, 1991.
29. M. Palomar, Thesis, UAM-I, México, 1992.
30. M. T. Oropeza, I. González and M. Palomar, " Non pollution composition of a leaching bath for precious metal recovery" Mexican Patent 177685 (1995)

31. A. Rojas and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **187** (1986) 279.
32. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, J.G. Ibáñez and I. González, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 365.
33. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, I. González and J. G. Ibáñez, *Anal. Chim. Acta*, **259** (1992) 95.
34. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **278** (1993) 321.
35. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **278** (1993) 335.
36. C. Q. Cui, S.P. Jiang and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3418.
37. R. T. Carlin, W. Crawford and M. Bersch, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 2720.
38. L. Legrand, A. Tranchan and R. Messina, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 378.
39. C. L. Hussey and X. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1886.
40. M. Sánchez, C. F. Alonso, J. M. Palacios, *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 364.
41. L. Bonou, M. Eyraud and J. Crousier, *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 906.
42. J. Mostany, Memorias del IV Encuentro Nacional de Electroquímica, (edited by B. R. Scharifker, J. J. Suárez and J. L. Mostany), Soc. Venez. Electroquím., Caracas (1991) pp 17-28.
43. A. Serruya, J. Mostany and B. R. Scharifker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993) 255.
44. B. R. Scharifker, in "Electrochemistry in Transition", (edited by O.J. Murphy et al.), Plenum Press, New York, (1992), Chapter 31.
45. B. R. Scharifker, J. Mostany and A. Serruya, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 2503.

46. A. Serruya, B. R. Scharifker, M. T. Oropeza e I. González, Resúmenes del XI Congreso Iberoamericano de Electroquímica, Aguas de Lindoia, SP, Brasil (1994) pp 641-643.
47. R. L. Deutscher y S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **277** (1990) 1.
48. A. Milchev, W. S. Kruijt, M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters *J. Electroanal. Chem.*, **350** (1993) 89.
49. A. Milchev, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 5160.
50. J. Mostany, A. Serruya and B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **383** (1995) 37.
51. I. González, M. Palomar-Pardavé, M. T. Oropeza, J. Mostany, A. Serruya and B. R. Scharifker, in preparation.

Capítulo IV

1. B. R. Scharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 13.
2. M. Sluyters-Rehbach, J. H. O. J. Wijenberg, E. Bosco and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **236** (1987)
3. M. V. Mirkin and A. P. Nilov, *J. Electroanal. Chem.*, **283** (1990) 35.
4. A. Rojas and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **187** (1986) 279
5. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 365
6. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, I. González and J. G. Ibáñez, *Anal. Chim. Acta*, **259**(1992)95.
7. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **278** (1993) 321.
8. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **278** (1993) 335.
9. G. Sillén, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes Special Pub". No. 17, The Chemical Society, London (1971).

10. R. M. Smith and A. E. Martell, "Critical Stability Constants", Vol. 2 and 4, Plenum Press, New York (1975).
11. E. Högfeltdt, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes": Part A- Inorganic Ligands, IUPAC Chemical Data Series, No 21, Pergamon Press, Inc., New York (1979).
12. G. Guanawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 225.
13. B. R. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 879.
14. A. Milchev, S. Stoyanov and R. Kaishev, *Thin Solid Films*, **22** (1974) 255.
15. A. Milchev, S. Stoyanov and R. Kaishev, *Thin Solid Films*, **22** (1974) 267.
16. A. Milchev and S. Stoyanov, *J. Electroanal. Chem.*, **72** (1976) 33.
17. A. Milchev, E. Vassileva and V. Kertov, *J. Electroanal. Chem.*, **107** (1980) 323.
18. A. Milchev and E. Vassileva, *J. Electroanal. Chem.*, **107** (1980) 337.
19. V. Tsakova and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, **197** (1986) 359.
20. V. Tsakova and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, **235** (1987) 237.
21. V. Tsakova and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, **235** (1987) 249.
22. C. L. Hussey and X. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1886.
23. G. Fabricius K. Kontturi and G. Sundholm, *Electrochim. Acta*, **38** (1994) 2353.
24. M. Palomar, Master Thesis, UAM-I, México, 1995.
25. A. Serruya, J. Mostany and B. R. Scharifker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993) 255.
26. R. L. Deutscher and S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **277**, (1990) 1.
27. G. Guanawardena, G. Hills and I. Montenegro *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 241.
28. G. Trejo, A. F. Gil and I. González, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3404.

29. H. I. F. Karweik and D. H. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, **58** (1985) 188.
30. H. I. F. Karweik and D. H. Kuwana, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 3235.

Capítulo V.

1. W. J. Lorenz and G. Staikov, *Surf. Sci.*, **335** (1995) 32.
2. A. Bewick, M. Fleischmann and H. R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, **58** (1962) 2200.
3. R. D. Armstrong, M. Fleischmann and H. R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.*, **11** (1966) 208.
4. M. Y. Abyaneh and M. Fleischmann, *J. Electroanal. Chem.*, **119** (1981) 187.
5. B. R. Scharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 13.
6. M. Y. Abyaneh, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 727.
7. H. R. Thirsk and J. A. Harrison, "A Guide to the Study of Electrode Kinetics," Academic Press, London (1972) Chapter 3.
8. G. Gunawardena, G. Hills and I. Montenegro, and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 225 .
9. J. Mostany, J. Mozota and B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 25.
10. G. Gunawardena, G. Hills and I. Montenegro, *J. Electroanal. Chem.*, **184** (1985) 357.
11. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson "Instrumental Methods in Electrochemistry", chapter 9, Ellis Horwood, Chichester (1985).
12. G. Trejo, A. F. Gil and I. González., *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3404.

- 13.A. Serruya, B. R. Scharifker, I. González, M. T. Oropeza and M. Palomar-Pardavé, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 451.
- 14.G. Trejo, A. F. Gil and I. González., *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 1287.
- 15.M. Palomar-Pardavé, M. T. Ramírez, I. González, A. Serruya, and B. R. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1539.
- 16.Y. G. Li, W. Chrzanowski and A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 843.
- 17.Y. G. Li, W. Chrzanowski and A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 853.
- 18.M. H. Hözle, U. Retter and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **371** (1994) 101.
- 19.M. Miranda-Hernández, M. Palomar-Pardavé, N. Batina and I. González, *J. Electroanal. Chem.*, **443** (1) (1998) 81.
- 20.B. R. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **7** (1983) 879.
- 21.R. Philipp and U. Retter, *Electrochim. Acta*, **11** (1995) 1581.
- 22.F. E. Varela, L. M. Gassa and J. R. Vilche, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 1119.
- 23.R. G. Barradas and E. Bosco, *J. Electroanal. Chem.*, **193** (1985) 23.
- 24.M. Miranda-Hernández, M. Palomar-Pardavé, I. González and N. Batina, in preparation.
- 25.V. Elings and F.Wudl, *J.Vac.Sci.Technol.*, **A6** (1988) 412.
- 26.J. Wang, T. Martinez, D. R. Yaniv and L. D. McCormick, *J. Electroanal. Chem.*, **313** (1991) 129.
- 27.M. T. McDermott, C. A. McDermott and R. L. McCreery, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 937.
- 28.J. Li and E. Wang, *Electroanalysis* **8** (1996) 107.

Capítulo VI

1. J. L. Su, M. M. Chen, J. Lo and R.E. Lee, *J. Appl. Phys.*, **63** (1988) 4022.
2. H. F. Quinn and I. M Croll, *Advances in X-Ray Analysis* Vol 4, p.151, Plenum Press, New York (1980).
3. P. Cook, *Advances Materials & Processes*, **4** (1994) 27.
4. L. Brossard, C Messier, *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993) 379.
5. S. Jasem and A.C C. Tseung, *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, PV 76-6, JDE. McIntyre, S. Srinivasan and F.G.Will, Editors p. 414. The ECS Proceedings Series,
6. S. P. Jiang and A. C. C. Tseung, Proceeding No. 554 of the Electrochem. Soc. Meeting, Montreal, Quebec, Canada (1990).
7. I. M. Croll and B. A. May, in *Electrodeposition Technology, Theory and Practice*, PV 87-17. L. T. Romankiw and D. R. Turner, Editors, p. 295, the Electrochem. Soc. Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1987).
8. L. Brossard, *Mater Chem. & Phys.*, **27**(1991) 235.
9. C. Q. Cui, S. P. Jiang and A. C. C. Tseung *J. Electrochem. Soc.* **138**, (1991) 1001.
10. S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin and G. Nelson, *J. Electroanal. Chem.* **159** (1983) 267.
11. C. Q. Cui, S. P. Jiang and A. C. C. Tseung *J. Electrochem. Soc.* **137**, (1990) 3418.
12. G. J. Hills, D. J. Schiffrin, & J. Thompson, *Electrochim. Acta*, **19** (1974) 657.
13. G. Guanawardena, G. Hills, I. Montenegro, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 241.
14. B.R. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 879.
15. A. Rojas and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **187** (1986) 279.

16. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 365.
17. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **278** (1993) 321.
18. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **278** (1993) 335.
19. L.G. Sillén, "Stability Constants of Metal Ion Complexes" (Special Publication No 17) Chemical Society, London 1971.
20. C. F. Baes and R. F. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", R. Krieger Pub. Co., Malabar. FL (1976).
21. A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, "Standard Potentials in Aqueous Solution", Marcel Dekker, Inc. New York (1979).
22. S. Fletcher, *Electrochim. Acta*, **28** (1983) 917.
23. E. Bosco and S.K. Rangarajan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (1981) 1673.
24. E. Bosco and S.K. Rangarajan *J. Electroanal. Chem.*, **134** (1982) 213.
25. N. Batina, M. Palomar-Pardavé and I. González, in preparation.
- 26 G. Fabricius, K. Kortturi and G. Sundholm, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 2353.
27. A. Milchev, S. Stoyanov and R. Kaishev, *Thin Solid Films*, **22** (1974) 255.
28. A. Milchev, S. Stoyanov and R. Kaishev, *Thin Solid Films*, **22** (1974) 267.
29. A. Milchev and S. Stoyanov, *J. Electroanal. Chem.*, **72** (1976) 33.
30. D. Kaschiev , *J.Chem. Phys.*,**76** (1982) 5098.
31. A Milchev, E Vassileva and V Kertov, *J. Electroanal. Chem.*, **107** (1980) 323.
32. A Milchev and E Vassileva, *J. Electroanal. Chem.*, **107** (1980) 337.

Capítulo VII.

1. R. Sard in "Electrodeposition Technology, Theory and Practice" (PV 87-17), L. T. Romankiw and D. R. Turner, Editors, p 3, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Serie, Pennington, NJ (1987).
2. M. José Yacamán, L Rendón, J. Arenas and M. C. Serra-Puche, *Science*, **273** (1996) 223.
3. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson "Instrumental Methods in Electrochemistry", chapter 9, Ellis Horwood, Chichester (1985).
4. M. F. Bell and J. A. Harrison, *J. Electroanal. Chem.*, **41** (1973) 15.
5. A. B. Soto, E. M. Arce, M. Palomar-Pardavé and I. González, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 2647.
6. G. L. Roberts and F. H. Field, *J. Amer. Chem. Soc.* **72** (1950) 4232.
7. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods, fundamentals and applications", John Wiley, New York (1980).
8. F. Sebilliau and H. Bibring, "The mechanism of phase transformation in metals", Ed. by Institute of Metals Monograph and Report Series, **18** (1956) 209.
9. S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin and G. Nelson, *J. Electroanal. Chem.*, **159** (1983) 267.
10. S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin and G. Nelson, *J. Electroanal. Chem.*, **159** (1983) 267.
11. C. Nila and I. González., *J. Electroanal. Chem.*, **401** (1996) 171.
12. B. R. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta.*, **7** (1983) 879.
13. R. T. Carlin, W. Crawford, and M. Bersh, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 2720.
14. M. H. Hölzle, C. W. Apsel, T. Will, and D. M. Kolb, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3741.
15. G. Trejo, A. F. Gil and I. González., *J. Appl. Electrochem.*, **26**(1996) 1287.

- 16.A. Serruya, B. R. Scharifker, I. González, M. T. Oropeza and M. Palomar-Pardavé, *J. Appl. Electrochem.* **26**(1996) 451.
- 17.G. Gunawardena, G. Hills and I. Montenegro., *J. Electroanal. Chem.*, **184** (1985) 357.
- 18.J. Mostany, J. Mozota and B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 25.
- 19.G. Trejo, A. F. Gil and I. González., *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3404.
- 20.M. Palomar-Pardavé, M. T. Ramírez, I. González, A. Serruya, and B. R. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1551.
- 21.B. R. Scharifker and J. Mostany *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 13.
- 22.P. M. Rigano, C. Mayer, and T. Chierchie, *J. Electroanal. Chem.*, **248** (1988) 219.
- 23.M. Fleischmann and H. R. Thirsk, *Electrochim. Acta*, **1** (1959) 146.
- 24.A. Bewick, M. Fleischmann and H. R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, **58** (1962) 2200.
- 25.R. Philipp and U. Retter, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 1581.
- 26.M. Palomar-Pardavé, M. Miranda-Hernández, I. González and N. Batina, *Surf. Sci.*, **399** (1) (1998) 80.
- 27.M. Miranda-Hernández, M. Palomar-Pardavé, I. González and N. Batina, *J. Electroanal. Chem.*, **443** (1) (1998) 81.
- 28.A. Vaskevich, M. Rosenblum and E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.* **412** (1996) 117.
- 29.D. Cecilia Alonzo and B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **274** (1989) 167.
- 30.W. Obretenov, U. Schmidt, W. J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Müller, H. Siegenthaler and E. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 692.
- 31.M. Y. Abyaneh and M. Fleischmann, *J. Electroanal. Chem.*, **119** (1981) 187.

32. R. D. Armstrong, M. Fleischmann and H. R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.*, **11** (1966) 208.
33. M. Elboujdaini, E. Ghali, R. G. Barradas and M. Girgis, *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 412.
34. M. Fleischmann, H. R. Thirsk and I. M. Tordesillas, *Trans. Faraday Soc.*, **58** (1962) 1865.
35. M. H. Hölzle, U. Retter and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **371** (1994) 101.

Capítulo VIII

1. H.F. Quinn and I. M. Croll, "Advances in X-Ray Analysis" Vol. 4, pag. 151. Plenum Press, New York (1980).
2. I. M. Croll y B.A. May, in "Electrodeposition Technology, Theory and Practice", PV 87-17, L.T. Romankiw y D.R. Turner, Editors, p.295. The Electrochem. Soc. Softbound Proceeding Series, Pennington, N.J. (1987).
3. C. Q. Cui, S. P. Jiang y A.C.C. Tseung. *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1001.
4. A. B. Soto, E. M. Arce, M. Palomar-Pardavé and I. Gonzalez, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 2647.
5. B. Scharifker y G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28** (1983) 879.
6. G. Trejo, A. F. Gil and I. González, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3404.
7. M. Y. Abyaneh, *Electrochim. Acta.*, **36** (1991) 727.
8. M. Y. Abyaneh and M. Fleischmann, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2491.
9. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 1103; **8** (1940) 212, **9** (1941) 177.
10. M. Y. Abyaneh, Ph.D. Thesis, Southampton University, 1980.

Capítulo IX.

1. D. M. Kolb, Schering Lectures, vol 2. Schering. Germany, (1991).
2. D. M. Kolb, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 11. H. Gerischer and Ch. W. Tobias (eds). Wiley, New York,(1978).
3. T. Hachiya, H. Honbo and K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, **315** (1991) 275.
4. R. J. Nichols, W. Beckmann, H. Meyer, N. Batina and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **330** (1992) 381.
5. R. J. Nichols, E. Bunge, H. Meyer and H. Baumgartel *Surf. Sci.*, **335** (1995) 110.
6. M. H. Hölzle, U. Retter and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **371** (1994) 101.
7. M. H. Hölzle, C. W. Apsel, T. Will, and D. M. Kolb, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3741.
8. K. Jutter and W.J. Lorenz, *Z. Phys. Chem.*, **122** (1980) 163.
9. G. Kokkonidis, *J. Electroanal. Chem.*, **201** (1986) 217.
10. R. Adzic, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 11. H. Gerischer and Ch. W. Tobias (eds). Wiley, New York, (1984).
11. M. Noël y K. Vasu, "Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry Aspect", London, 1990, Chapter 7.

Anexo A

1. A. Rojas and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **187** (1986) 279.
2. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, J.G. Ibáñez and I. González, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 365.

3. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, I. González and J.G. Ibáñez, *Anal. Chim. Acta*, **259** (1992) 95.
4. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **278** (1993) 321.
5. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **278** (1993) 335.
- 6 G. Sillén, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes" Special Pub. No. 17, The Chemical Society, London(1971).
- 7 R.M. Smith and A. E. Martell, "Critical Stability Constants", Vol. 2 and 4, Plenum Press, New York (1975).
- 8 E. Högfeltdt, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes: Part A-Inorganic Ligands", IUPAC Chemical Data Series, No 21, Pergamon Press, Inc., New York (1979).