



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**  
Unidad Iztapalapa

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POSGRADO EN QUÍMICA  
MAESTRÍA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

**ELECTRODEPÓSITO DE CADMIO  
EN SUPERFICIES DE ÓXIDO DE TITANIO**

TESIS QUE PRESENTA  
**I.Q.I. Juan Edgar Carrera Crespo**  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS

ASESOR: Dr. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

13 / DICIEMBRE / 2012



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

Fecha : 12/12/2012

Página : 1/1

**CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO**

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA) del alumno JUAN EDGAR CARRERA CRESPO, matrícula 2111800485, quien cumplió con los 148 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha trece de diciembre del 2012 presentó la DEFENSA de su EXAMEN DE GRADO cuya denominación es:

ELECTRODEPOSITO DE CADMIO EN SUPERFICIES DE OXIDO DE TITANIO

Cabe mencionar que la aprobación tiene un valor de 60 créditos y el programa consta de 183 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

APROBADO

JURADO

Presidente



DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

Secretario



DR. ENRIQUE BARRERA CALVA

Vocal



DR. GABRIEL TREJO CORDOVA

**UNIDAD IZTAPALAPA**

**Coordinación de Sistemas Escolares**

Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México, DF, CP 09340 Apdo. Postal 555-320-9000, Tels. 5804-4880 y 5804-4883 Fax: 5804-4876

## **AGRADECIMIENTOS.**

A mi mamá, Delia Crespo, a mis hermanas Sully y Juadely, por todo el cariño y apoyo que me han brindado.

A mi electrolito soporte, por su amor y apoyo incondicional, Copytzy Cruz.

A mi segunda familia desde hace unos años, Juan Cruz, Amelia Cruz, Isabel Cruz.

A mi asesor, Dr. Ignacio González, por su asesoría, paciencia y tiempo dedicado para llevar a cabo este trabajo; por aceptar ser mi guía en este mundo maravilloso de la electroquímica y por enseñarme que todo comenzó con el Big Bang.

A mi asesor internacional no oficial, M. en C. Próspero Acevedo, por sus asesorías técnicas, consejos y recomendaciones que me auxiliaron mucho en la realización de esta tesis.

A la Dra. Margarita Miranda, Dr. Enrique Barrera y Dr. Gabriel Trejo, por sus contribuciones y sugerencias hechas para el mejoramiento de este trabajo.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, por haberme dado la oportunidad de continuar con mi formación académica.

Al Centro de Investigación en Energía-UNAM, al Ing. Rogelio Morán, al Laboratorio Central de Microscopía Electrónica de la UAM-I, por las facilidades otorgadas para la obtención de las imágenes de SEM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo otorgado durante la realización del posgrado.

# ÍNDICE

## Capítulo 1

Resumen.....	1
Introducción general.....	3

## Capítulo 2

Generalidades.....	5
--------------------	---

## Capítulo 3

### Caracterización de las películas de óxido de Titanio

3.1 Introducción.....	11
3.2 Parte experimental	
3.2.1 Formación de las películas de óxido de Titanio.....	13
3.2.2 Caracterización electroquímica de las películas de óxido de Titanio.....	14
3.3 Resultados y discusión	
3.3.1 Formación de las películas de óxido de Titanio.....	14
3.3.2 Caracterización electroquímica de las películas de óxido de Titanio, por técnicas potenciodinámicas y potencioestáticas.....	18
3.3.3 Caracterización electroquímica de las películas de óxido de Titanio, por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	24

3.3.3.1 Ajuste al circuito equivalente de los datos experimentales obtenidos por EIS.....	31
3.3.3.2 Evaluación de las propiedades semiconductoras de las tres películas de óxido de Titanio, previamente crecidas en soluciones de CdSO <sub>4</sub> a diferente concentración.....	37
3.4 Conclusiones.....	44

## Capítulo 4

### Electrocristalización de Cadmio sobre las películas de óxido de Titanio crecidas anódicamente

4.1 Introducción.....	45
4.2 Estudio termodinámico de las soluciones de CdSO <sub>4</sub> .....	48
4.3 Parte experimental.....	49
4.4 Influencia del electrolito soporte en la caracterización por técnicas potenciodinámicas.....	50
4.5 Resultados y discusión.....	51
4.5.1 Caracterización voltamperométrica.....	51
4.5.2 Caracterización cronoamperométrica.....	57
4.5.2.1 Electrocristalización de Cadmio en 2 mM CdSO <sub>4</sub> (pH=2).....	57
4.5.2.2 Electrocristalización de Cadmio en 10 mM CdSO <sub>4</sub> (pH=2).....	65
4.5.2.3 Electrocristalización de Cadmio en 50 mM CdSO <sub>4</sub> (pH=2).....	69

4.5.3 Distribución del tamaño de los cristales de Cadmio electrodepositados sobre superficies de óxido de Titanio, utilizando CdSO <sub>4</sub> a diferentes concentraciones.....	73
4.5.4 Estudio del crecimiento de los núcleos en la electrocristalización de Cadmio mediante modelos teóricos.....	79
4.6 Conclusiones.....	87

## **Capítulo 5**

5.1 Conclusiones generales.....	88
5.2 Perspectivas.....	89
5.3 Apéndice.....	90
5.4 Bibliografía.....	92

# Capítulo 1

## 1.1 Resumen

Se realizó la caracterización electroquímica, mediante técnicas potenciodinámicas, potencioestáticas y por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), de películas de óxido de Titanio formadas previamente en soluciones de  $\text{CdSO}_4$  a distinta concentración, a un  $\text{pH}=2$ , anodizando un electrodo de Titanio a un potencial de 250 mV vs SCE por 60 segundos, para dilucidar si el cambio en la concentración del electrolito modificaba las características de las películas, como la superficie, velocidad de crecimiento así como las propiedades semiconductoras. Los resultados obtenidos mostraron que las películas son muy similares, presentando ligeras modificaciones superficiales, por lo que la concentración del electrolito no afecta la formación de las películas.

Asimismo, se estudió la electrocristalización de Cadmio sobre las películas de óxido de Titanio formadas anódicamente, mediante técnicas electroquímicas e imágenes de SEM, en tres diferentes soluciones de  $\text{CdSO}_4$  (2 mM, 10 mM y 50 mM) a  $\text{pH}=2$ . La caracterización voltamperométrica mostró un comportamiento típico de la electrodeposición de metales sobre sustratos conductores, donde se identificaron los potenciales para la electrodeposición de Cadmio. Sin embargo, la respuesta obtenida en los transitorios de corriente, a diferentes potenciales, presentó un comportamiento anómalo que sugiere la influencia de la concentración del electrolito sobre el proceso de electrocristalización. La caracterización mediante imágenes de SEM de los electrodepositos obtenidos, permitió relacionar los cambios electroquímicos con alteraciones morfológicas; particularmente, las variaciones en tamaño y forma de los

cristales, así como la formación de las ramificaciones de Cadmio, sobre la superficie de óxido de Titanio.

Sólo fue posible realizar el análisis de crecimiento de los núcleos con modelos teóricos, de los transitorios de corriente de los electrodepósitos obtenidos en la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub>, mediante la ecuación general de crecimiento 3D controlado por difusión, relacionando los parámetros obtenidos con este modelo con las alteraciones morfológicas observadas.

## 1.2 Introducción general.

En años recientes, ha crecido el interés por encontrar fuentes alternativas de energía sostenibles, debido al incremento en el costo de los combustibles fósiles, sus drásticos efectos a la salud de la población, así como al cambio climático. Las celdas fotoelectroquímicas pueden ser utilizadas para este propósito, ya que son capaces de generar energía eléctrica a partir de la irradiación solar. Un tipo de estas celdas fotoelectroquímicas son las que utilizan fotoelectrodos de nanotubos de óxido de Titanio (TNs), acoplados con nanopartículas de semiconductores inorgánicos. Sin embargo, estas celdas solares presentan baja eficiencia. Una forma de aumentar la eficiencia de estas celdas es utilizando un semiconductor inorgánico que posea características ópticas y eléctricas convenientes, como es el caso del CdS; asimismo, que la distribución y tamaño de las nanopartículas del semiconductor inorgánico acopladas sobre los TNs, sean las más favorables.

Existen diversos métodos para acoplar nanopartículas de CdS sobre los TNs, el método que presenta mayores ventajas de procesamiento y costo, es la electrodeposición. Empleando este método con las condiciones adecuadas de trabajo, como composición del electrolito, pH, temperatura, potencial aplicado y densidad de corriente, podría obtenerse la distribución, uniformidad y tamaño de las nanopartículas sobre el sustrato, para aumentar la eficiencia de conversión.

Con el objetivo de obtener las estrategias experimentales convenientes, para establecer las variables de operación que permitan sintonizar las propiedades requeridas durante la electrodeposición de nanopartículas de CdS (NPs-CdS) sobre TNs, se decidió llevar a cabo en este trabajo, el estudio de la electroreducción de iones Cadmio, sobre una película de óxido de Titanio recién formada, utilizando tres soluciones de  $\text{CdSO}_4$  a diferente concentración con  $\text{pH}=2$ . El estudio es iniciado con la caracterización de las películas de óxido de Titanio por medio de la Espectroscopía de

Impedancia Electroquímica (EIS), seguido por el análisis de las especies químicas involucradas en el proceso de electroreducción de iones Cadmio, por medio de un estudio termodinámico con diagramas tipo Pourbaix, mientras que el mecanismo de depósito, se estudia utilizando técnicas electroquímicas no estacionarias.

## Capítulo 2

### 2.1 Generalidades

En los últimos años, el uso excesivo de los combustibles fósiles como generadores de energía, en la industria, en el transporte y para uso residencial, ha tenido como resultado un aumento importante en la contaminación atmosférica, principalmente en las grandes ciudades donde se concentran la mayor parte de industrias y población.

Para disminuir el uso de combustibles fósiles se tiene como opción la utilización de energías alternativas como la nuclear, eólica, hídrica y solar. En el uso de la energía nuclear hay mucha controversia debido a los riesgos que implica, como se ha visto en los accidentes nucleares de Chernobyl en 1986 y el más reciente en Fukushima en marzo de 2011. Las energías eólica e hídrica requieren de un alto presupuesto para su infraestructura, puesta en marcha y mantenimiento. El aprovechamiento de la energía solar resulta ser la elección más favorable, aunado a que México es un país que recibe una alta irradiación solar anual. [1]

Las celdas solares basadas en silicón cristalino son las más usadas en la actualidad, pero su producción en masa no es conveniente debido al alto costo del proceso y la variación de precios de las materias primas. [2]

Por lo anterior, es necesario trabajar en celdas solares de producción sencilla, que requieran materiales de bajo costo y que tengan buena eficiencia de conversión. El tipo de celdas solares que cubren estas características son las celdas fotoelectroquímicas, las cuales consisten de un electrodo de  $\text{TiO}_2$  modificado para absorber la luz visible y

un contra-electrodo; ambos electrodos se encuentran en contacto con un electrolito conteniendo el par redox adecuado. [3]

Las celdas fotoelectroquímicas que han recibido más atención en años recientes, son las que utilizan nanomateriales en su estructura y principalmente las que usan fotoelectrodos de nanotubos de óxido de Titanio (TNs), ya que al emplear dichos materiales se ha incrementado la eficiencia de conversión. Las celdas fotoelectroquímicas con mayor desarrollo en el uso de fotoelectrodos de TNs, son las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSCs); sin embargo, este tipo de celdas presentan varios problemas, como la degradación del colorante bajo irradiación solar intensa. Como sustitutos para colorantes convencionales, los semiconductores inorgánicos (SCs) con bajo band gap, como CdS, PbS, CdSe y CdTe, son utilizados como nuevos materiales colectores de luz visible [4]; los cuales ofrecen varias ventajas, incluyendo alta estabilidad bajo irradiación, excelentes propiedades ópticas y buen control en el proceso de fabricación. [4]

Los nanocristales de CdS han recibido considerable atención recientemente, debido a su habilidad única para absorber radiación solar, la cual depende del tamaño de las nanopartículas. Asimismo, el band gap del CdS ( $E_g = 2.4$  eV) y su alto coeficiente de absorción en la región visible, lo hacen muy conveniente para usarlo en celdas fotoelectroquímicas, en comparación con otros semiconductores. Un fotoelectrodo de nanotubos de óxido de Titanio acoplado con nanopartículas de CdS, resulta adecuado para obtener una eficiente conversión de energía solar; debido a que la diferencia relativa de la posición de la banda de conducción de estos materiales, favorece la transferencia de los electrones fotoexcitados del CdS a los TNs. [5-7]

Los métodos más usados para acoplar nanopartículas de CdS a nanotubos de óxido de Titanio son: capa iónica de adsorción y reacción sucesiva (SILAR), deposición por baño químico (CBD), deposición atómica de capa (ALD), sublimación en espacio cercano (CSS) y electrodeposición. Estos métodos tienen algunas desventajas, por ejemplo, ALD y CSS requieren de equipos especiales; en el método de CBD se generan precipitados en la solución que no pueden ser eliminados. El método SILAR, que es un CBD modificado, ha mostrado ventajas de distribución, tamaño y uniformidad de las

nanopartículas en comparación con la electrodeposición, pero presenta la desventaja de realizarse en ciclos, donde el sustrato es sometido a enjuagues, incrementando el tiempo de deposición así como la cantidad de solvente usado para lavados. [6,8-10]

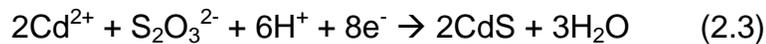
La electrodeposición presenta las siguientes ventajas: puede llevarse a cabo con equipo relativamente simple, bajo costo, procesamiento fácil de realizarse, y las nanopartículas electrodepositadas tienen buena adhesión al sustrato (TNs). Esto es especialmente importante en la fabricación de celdas solares nanoestructuradas [11, 12].

Asimismo, encontrando las condiciones adecuadas de trabajo, como composición del electrolito, pH, temperatura, potencial aplicado y densidad de corriente, podría obtenerse la distribución, uniformidad y tamaño de nanopartícula requerida sobre el sustrato.

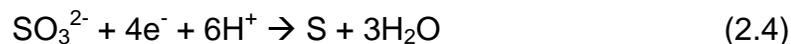
Los procedimientos más usuales de electrodeposición de CdS utilizan soluciones con pH entre 2 y 4, conteniendo iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . El tiosulfato es la fuente de azufre coloidal debido a la reacción de dismutación [11]:



Varios mecanismos involucrando pasos electroquímicos o electroquímicos-químicos consecutivos han sido propuestos para la deposición de CdS, el mecanismo exacto del proceso es aún materia de debate [11]. De acuerdo con Denisson [13], dos procesos pueden ser considerados:



Las ecuaciones (2.2) y (2.3) no reflejan todas las reacciones posibles en la electrodeposición. Los dos productos de la dismutación (2.1) pueden ser reducidos en el electrodo de trabajo, de acuerdo a las siguientes ecuaciones [11]:



H<sub>2</sub>S es formado en mayor proporción en lugar de S<sup>2-</sup> a pH bajo (entre 2 y 4) [11, 14]:



H<sub>2</sub>S puede reaccionar con Cd<sup>2+</sup> para dar el producto final:



Si la cantidad de H<sub>2</sub>S no es suficiente, Cd<sup>2+</sup> podría ser reducido a Cd metálico.



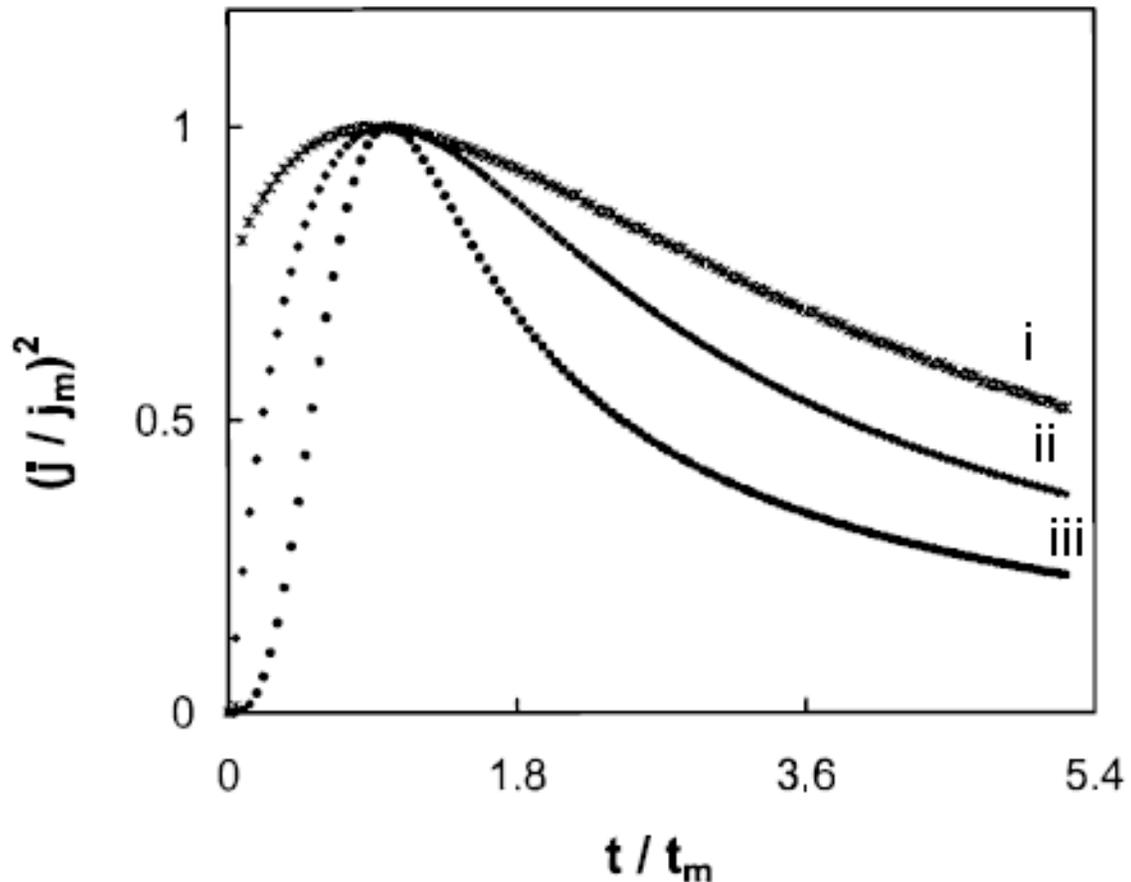
Las ecuaciones anteriores muestran que el pH influye en el mecanismo de reacción, por lo que debe ser ampliamente considerado al realizar procesos de electrodeposición.

Debido a la complejidad de este tipo de depósito, en este estudio previo que constituye sólo el proyecto de maestría, se ha considerado adquirir la experiencia para estudiar procesos de electrodeposición; para lo cual se decidió estudiar el depósito del Cadmio metálico (en lugar del sulfuro de Cadmio) sobre superficies de óxido de Titanio (en lugar de nanotubos de óxido de Titanio).

Existen publicaciones donde estudian los mecanismos de depósito del Cadmio sobre electrodos de Cadmio, Níquel, Cobre, Selenio, Platino, Carbón vítreo y óxido de Estaño [15-20]. Sin embargo, no se encontraron publicaciones que estudien los mecanismos de depósito del Cadmio sobre óxido de Titanio.

Abd El-Halim et al. [16], realizaron un estudio sobre el efecto de los aniones en la electrodeposición de Cadmio sobre electrodos de Cobre, en soluciones ácidas de CdSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CdBr<sub>2</sub> y CdI<sub>2</sub>; observando que el potencial de reducción es más negativo cuando un anión es reemplazado por otro en el siguiente orden: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < I<sup>-</sup>. Asimismo, reportan que el depósito a partir de la solución conteniendo el anión SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, presenta cristales finos aislados bien desarrollados cubriendo completamente el sustrato. La mayoría de estos cristales crecen en una forma de espiral hexagonal.

T. Montiel et al. [17], estudiaron la deposición electroquímica de Cadmio en un medio conteniendo sulfatos, con  $\text{pH}=2.2$ , sobre un electrodo de Cadmio sólido preparado in situ. Los procesos fueron estudiados en régimen de difusión estacionario y no estacionario, con respecto a este último, los voltamperogramas obtenidos muestran que al aumentar la velocidad de barrido también se incrementa el pico catódico de la densidad de corriente. Para investigar si el fenómeno de nucleación estaba bajo control difusional, aplicaron el análisis adimensional de Scharifker. En la figura 2.1, se observa claramente que el proceso de nucleación del Cadmio (figura 2.1i), no se ajusta al modelo de crecimiento de una nucleación 3D controlada por difusión (sea instantánea, figura 2.1ii o progresiva, figura 2.1iii). Por lo tanto se confirma que la reducción de Cadmio es un proceso complejo.



**Figura 2.1** Gráficas adimensionales para el cronoamperograma obtenido a  $E = -75 \text{ mV}$ , durante el depósito de Cd sobre un electrodo de Cd. i) (\*) Puntos experimentales para deposición de Cd, ii) (♦) modelo de nucleación instantánea y iii) (●) progresiva [3].

A. Dolati et al [19], informan que la deposición electroquímica de Cd es un proceso complejo debido a la coexistencia de procesos de adsorción y nucleación. El modelo que mejor explica la electrodeposición de Cd es presentado por Canaris [21], quien propone que la reducción de cada ión  $\text{Cd}^{2+}$  se produce a través de un mecanismo de dos pasos. El primer paso involucra la adsorción de un  $\text{Cd}^{2+}$  intermediario y el siguiente paso es la reducción al estado elemental. A. Dolati et al [19], realizaron un estudio cinético de la electrodeposición de Cd sobre Pt, con la presencia de agentes orgánicos (Tiourea, 3-Picolina, Alcohol Bencílico) en soluciones sulfatadas. Las soluciones fueron ajustadas a  $\text{pH}=0.5$  y a  $25^\circ\text{C}$  de temperatura.

En la solución conteniendo sólo Tiourea, la nucleación y el mecanismo de crecimiento son descritos como una nucleación 3D progresiva controlada por difusión, mientras que en la solución conteniendo los tres agentes orgánicos, los datos experimentales son mejor descritos por la nucleación 3D instantánea controlada por difusión.

### **Caracterización de las películas de óxido de Titanio**

#### **3.1 Introducción.**

El óxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ), debido a sus propiedades semiconductoras, ha sido estudiado para ser utilizado en diversas aplicaciones, principalmente en el campo de la conversión de energía solar, fotoelectrólisis y fotocatalisis [22].

Las técnicas de anodización de superficies de Titanio, son uno de los procesos más baratos y relativamente simples para obtener óxido de Titanio [22]. Cuando las películas de óxido son formadas por anodización de un sustrato de Ti, éstas presentan características de un semiconductor tipo  $n$ , causado por una alta concentración de vacancias de oxígeno, las cuales son especies donadoras de electrones. También se ha propuesto la presencia de óxidos con valencia  $\text{Ti}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{3+}$ , atribuyéndose este fenómeno a que las películas formadas anódicamente son mezclas de óxidos de Titanio con diferentes estados de oxidación. Según las distintas caracterizaciones realizadas empleando la técnica de XPS, a películas crecidas en diferentes medios, se considera que el óxido formado es una mezcla de  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en mayor proporción. Aunque otros autores consideran la formación de óxidos intermedios ( $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ti}_5\text{O}_9$ , entre otros), sólo el  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  ha sido encontrado por medio de la técnica de DRX, en este tipo de películas. [23].

Varias técnicas electroquímicas, incluyendo espectroscopía de impedancia, fotoelectroquímica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y estudios elipsométricos, han demostrado que las condiciones de anodizado cambian las propiedades de la película de óxido formada [24]. Por lo anterior, en este trabajo se caracterizaron las películas de óxido de Titanio, utilizando técnicas potencioestáticas, potenciodinámicas, así como espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), para dilucidar si estas películas

presentan o no diferencias en sus propiedades al ser formadas en diferentes concentraciones de  $\text{CdSO}_4$ .

El electrodeposición de Cadmio se llevará a cabo sobre una película de óxido de Titanio, y para evitar cualquier modificación superficial ocasionada por cambiar el electrodo de la solución de formación de la película, que pudiera alterar las características del depósito de Cadmio; las películas de óxido de Titanio son formadas en las mismas soluciones en donde se llevará a cabo el electrodeposición. Por esta razón, en este capítulo se presenta la formación de las películas de óxido de Titanio en soluciones con diferentes concentraciones de iones Cadmio.

## 3.2 Parte experimental.

### 3.2.1 Formación de las películas de óxido de Titanio

Las películas de óxido de Titanio caracterizadas, fueron formadas anódicamente sobre la superficie de electrodos de Titanio (Alfa&Aesar), con una pureza de 99.95%, embebidos en teflón, con un área geométrica de  $0.071 \text{ cm}^2$ . Los cuales fueron pulidos con papel lija de carburo de silicio marca Buehler de diferentes grados (P280, P320, P400, P600, P2400 y P4000), utilizando alúmina de 50 nm para darles terminado espejo en una pulidora automática Buehler Mini-met 1000, posteriormente enjuagados con agua milli Q ( $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ), sometidos a un baño ultrasónico por tres minutos y enjuagados nuevamente. Para la formación de las películas de óxido de Titanio, se empleó una celda convencional de tres electrodos, con el electrodo de Ti como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia, acoplado a un capilar Luggin (todos los potenciales reportados son medidos versus este electrodo) y una barra de grafito (99.999% Alfa&Aesar) como contraelectrodo.

Las soluciones 2 mM, 10 mM y 50 mM  $\text{CdSO}_4$ , utilizadas en la formación de las películas de óxido de Titanio, fueron preparadas con agua milli Q ( $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CdSO}_4$  (99.4% JT Baker) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (97.9% JT Baker) para ajustar el pH a un valor de 2. El anodizado de los electrodos de Ti, fue llevado a cabo imponiendo un potencial de 250 mV vs SCE por un minuto, utilizando un potenciostato BAS Epsilon acoplado a una computadora personal. Antes de cada anodizado, la solución fue burbujeada con  $\text{N}_2$  por 15 minutos para remover el oxígeno disuelto, los anodizados se realizaron bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$  a temperatura ambiente.

### **3.2.2 Caracterización electroquímica de las películas de óxido de Titanio.**

Las caracterizaciones electroquímicas de las películas de óxido de Titanio, fueron realizadas en solución 10 mM  $\text{KClO}_4$ , preparada con agua milli Q ( $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{KClO}_4$  (99.9% JT Baker) y  $\text{HClO}_4$  (69.8% JT Baker) para ajustar el pH a un valor de 2; utilizando una celda convencional de tres electrodos, con el electrodo de Ti previamente anodizado como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel saturado (SCE) acoplado a un capilar Luggin, como electrodo de referencia y una barra de grafito (99.999% Alfa&Aesar) como contraelectrodo. Las caracterizaciones electroquímicas se realizaron por técnicas potenciodinámicas y potencioestáticas, con un potencioestado BAS Epsilon acoplado a una computadora personal, así como por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), utilizando un Potencioestado/Galvanostato EG&G-PAR, modelo 283; acoplado con un analizador de frecuencias marca Solartron modelo SI 1260.

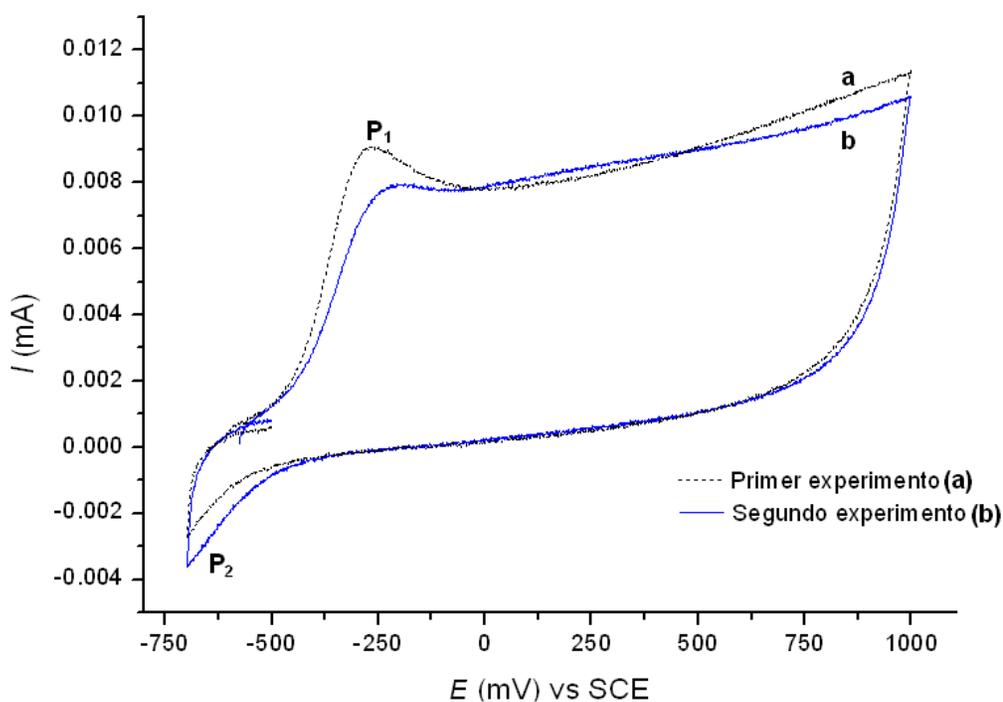
En las caracterizaciones realizadas, antes de cada experimento, los electrodos de Ti anodizado fueron sometidos a un baño ultrasónico por 2 minutos y enjuagados con agua milli Q ( $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ), la solución fue burbujeada con  $\text{N}_2$  (2 minutos para los experimentos hechos con técnicas potenciodinámicas y potencioestáticas, 15 minutos para los experimentos realizados por EIS), para remover el oxígeno disuelto. Los experimentos se realizaron bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$  a temperatura ambiente.

## **3.3 Resultados y discusión.**

### **3.3.1 Formación de las películas de óxido de Titanio**

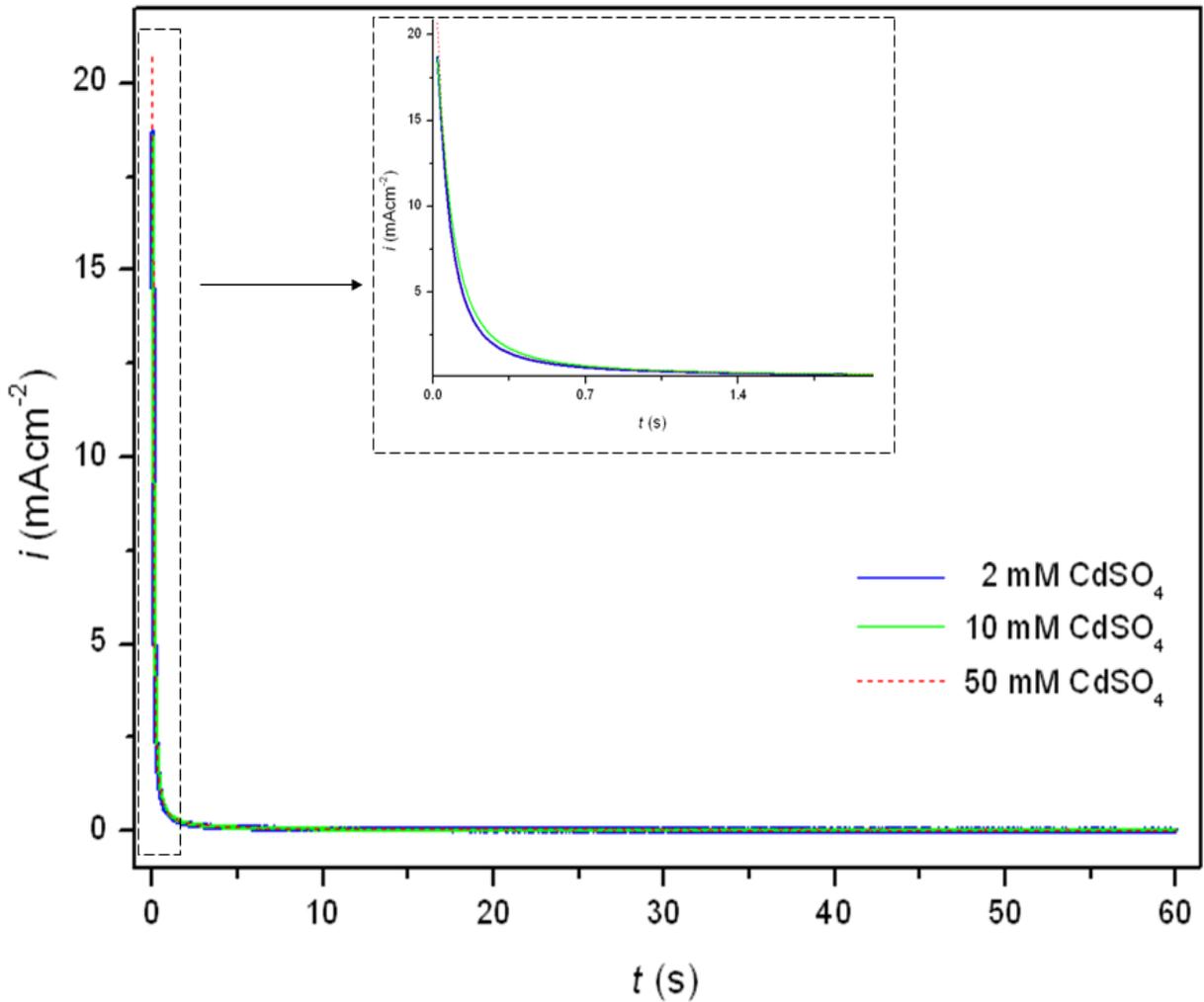
Para establecer el potencial de formación de las películas de óxido de Titanio, se empleó un electrodo de Titanio con terminado espejo (ver sección experimental) en cada experimento, utilizando la solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  con pH=2 para llevar a cabo esta caracterización del sistema, debido a que presenta la concentración más baja de

electrolito y, por consiguiente, la mayor resistividad. Asimismo, se realizaron dos voltamperogramas cíclicos (Figura 3.1). El pico anódico ( $P_1$ ) es asociado al crecimiento de la película de óxido sobre la superficie del electrodo de Titanio, el incremento anódico de la corriente a potenciales más positivos, probablemente se presente por la evolución de oxígeno, mientras que el pico catódico ( $P_2$ ) podría relacionarse a un proceso capacitivo debido al llenado de estados superficiales y trampas del  $TiO_2$ . Las ligeras diferencias que presentan los picos catódicos y anódicos podrían ser atribuidas a pequeñas modificaciones en la superficie del electrodo de Titanio, la cual parece ser bastante reproducible, ya que la forma de los dos voltamperogramas es prácticamente la misma. La corriente a potenciales más positivos, después de presentarse el pico anódico ( $P_1$ ), permanece casi constante hasta aproximadamente el potencial de 300 mV vs SCE. Por esta razón, se eligió el potencial de 250 mV vs SCE para llevar a cabo el crecimiento de las películas de óxido de Titanio en las soluciones 2 mM, 10 mM y 50 mM  $CdSO_4$ .



**Figura 3.1** Voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de Titanio con superficie en terminado espejo, obtenidas con la solución 2 mM  $CdSO_4$ , iniciando el barrido en el OCP ( $\approx 590$  mV vs SCE) en dirección anódica, a una velocidad de barrido de 20 mV/s. El experimento fue repetido dos veces.

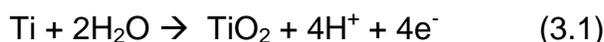
Las curvas de densidad de corriente ( $i$ ) versus tiempo ( $t$ ), obtenidas al formar las películas de óxido de Titanio sobre la superficie de electrodos de Ti, a 250 mV vs SCE por 60 segundos, en soluciones de  $\text{CdSO}_4$  a diferente concentración, se muestran en la Figura 3.2.



**Figura 3.2** Curvas densidad de corriente ( $i/\text{mAcm}^{-2}$ ) versus tiempo ( $t/\text{s}$ ), obtenidas al anodizar electrodos de Titanio a 250 mV vs SCE por 60 segundos, en soluciones de  $\text{CdSO}_4$  a las concentraciones indicadas en la figura.

Los transitorios de corriente mostrados en la Figura 3.2 son muy similares, observándose la presencia de una densidad de corriente anódica debida a la formación de la película de óxido de Titanio. El área bajo la curva de estos transitorios de corriente, es la carga ( $Q_f$ ) asociada al crecimiento de la película. Conociendo el valor de

$Q_f$  y considerando que el crecimiento de la película ocurre principalmente a través de la reacción electroquímica (3.1), puede calcularse el espesor de la película formada debido a la anodización ( $l_f$ ), mediante la ecuación (3.2) [25].



$$l_f = \frac{Q_f M}{zFAr\rho} \quad (3.2)$$

Donde  $M$  es el peso molecular del  $\text{TiO}_2$ ,  $z$  el número de electrones presentes en la reacción electroquímica,  $F$  es la constante de Faraday,  $A$  es el área del electrodo de trabajo,  $r$  es el factor de rugosidad (asumido igual a 1.5 [25], considerando que el valor del área real es aproximado al valor del área geométrica) y  $\rho$  la densidad del  $\text{TiO}_2$  (asumida igual a  $4.26 \text{ gcm}^{-3}$  [25]). En la Tabla 3.1 se muestran valores de  $Q_f$  obtenidos al realizar anodizaciones a electrodos de Ti, a 250 mV vs SCE por 1 minuto en cada una de las tres soluciones de  $\text{CdSO}_4$ ; asimismo, se reporta el valor calculado con la ecuación (3.2) del espesor de las películas crecidas en las diferentes soluciones, llevando a cabo cuatro experimentos en cada caso. Los valores de la Tabla 3.1 muestran que el espesor es prácticamente igual para las tres películas, indicando que la concentración del electrolito no afecta la velocidad de crecimiento de la película de óxido de Titanio.

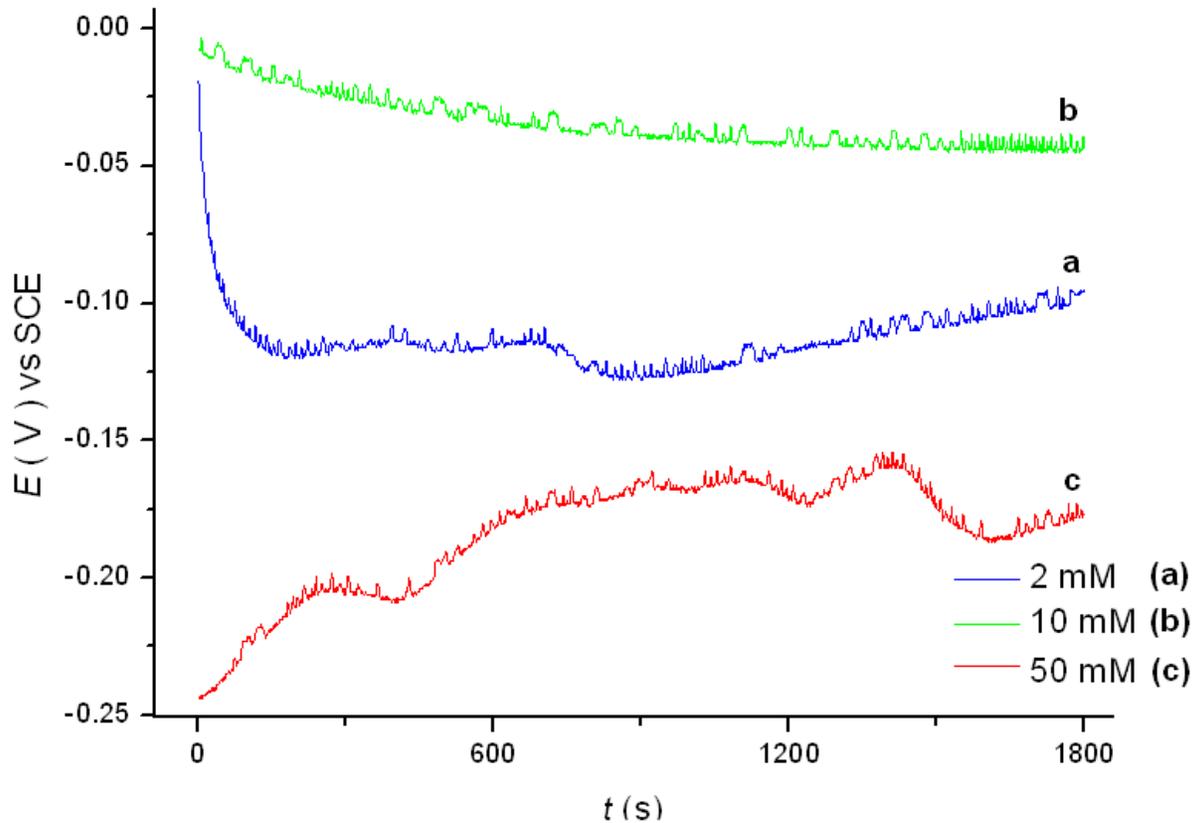
**Tabla 3.1** Valores de  $Q_f$  de transitorios de corriente, obtenidos al anodizar electrodos de Titanio a 250 mV por 60 segundos; asimismo, se muestra el valor calculado con la ecuación (3.2) del espesor de la película, para las concentraciones de  $\text{CdSO}_4$  indicadas en la tabla.

	2 mM $\text{CdSO}_4$	10 mM $\text{CdSO}_4$	50 mM $\text{CdSO}_4$
	$Q_f$ ( $\mu\text{C}$ )	$Q_f$ ( $\mu\text{C}$ )	$Q_f$ ( $\mu\text{C}$ )
	347.5	321.5	364.6
	344.3	341.6	318.6
	343.9	327.3	325.7
	311.5	341.5	328.1
Promedio =	336.8	332.9	334.2
Espesor ( $l_f$ ) =	1.54 nm	1.52 nm	1.52 nm

### 3.3.2 Caracterización electroquímica de las películas de óxido de Titanio, por técnicas potenciodinámicas y potenciostáticas.

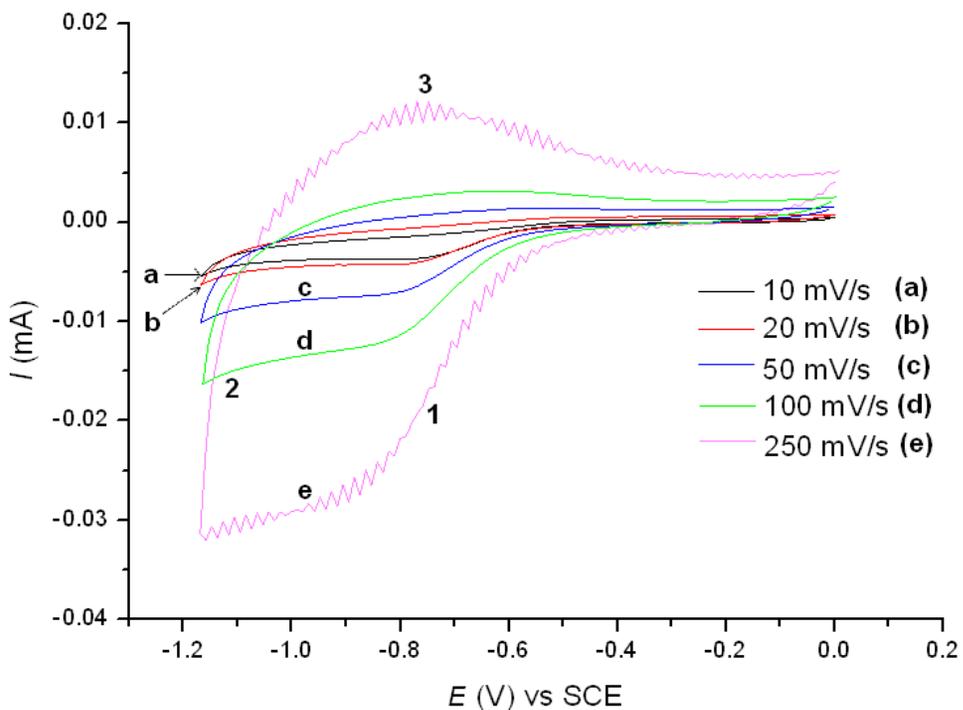
*Caracterización voltamperométrica.* La caracterización electroquímica de las películas de óxido de titanio crecidas previamente en diferentes soluciones de  $\text{CdSO}_4$  se lleva a cabo en una solución 10 mM  $\text{KClO}_4$ , que contiene iones inertes en la ventana de potencial estudiada y sobre todo, que el ión perclorato no se adsorbe específicamente a las superficies [26].

Para evaluar la estabilidad electroquímica de las películas de óxido de Titanio en el medio de caracterización, se monitoreó la variación del potencial en circuito abierto con el tiempo de inmersión. Las curvas potencial ( $E/V$ ) versus tiempo ( $t/s$ ) obtenidas en la solución 10 mM  $\text{KClO}_4$  para las tres películas de óxido de Titanio, son mostradas en la Figura 3.3. Cada una de las curvas muestra poca variación de sus potenciales de circuito abierto respecto al tiempo, con lo cual se ratifica la estabilidad electroquímica de las películas de óxido de Titanio, mostrando ser más estable la película crecida en la solución 10 mM  $\text{CdSO}_4$  (Figura 3.3 (b)). La diferencia en los potenciales de circuito abierto que hay entre estas curvas de la Figura 3.3 podría estar asociada a modificaciones superficiales o bien modificaciones químicas provocadas por la presencia de diferente composición de  $\text{CdSO}_4$  durante el crecimiento de las películas de óxido de Titanio.

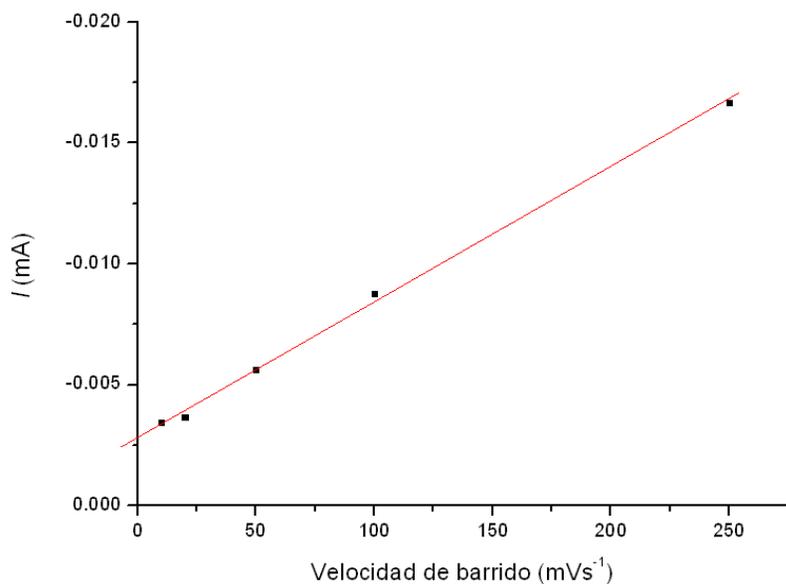


**Figura 3.3** Curvas de potencial ( $E/V$ ) obtenido en circuito abierto versus tiempo de inmersión ( $t/s$ ), en la solución 10 mM  $KClO_4$ , para las tres películas de óxido de Titanio crecidas en soluciones de  $CdSO_4$  a las concentraciones indicadas en la figura.

En la Figura 3.4 son mostradas las curvas de corriente ( $I$ ) versus potencial ( $E$ ), obtenidas a diferentes velocidades de barrido en la solución 10 mM  $KClO_4$ , para la película de óxido de Titanio formada en la solución 2 mM  $CdSO_4$ . Un incremento de corriente catódica es observado entre los potenciales de -0.4 V y -0.9 V vs SCE (Figura 3.4, zona 1), la cual presenta un crecimiento lineal con la velocidad de barrido (Figura 3.5), por lo que es considerada una corriente capacitiva atribuida al llenado de estados superficiales y trampas de  $TiO_2$  [27]. Asimismo, en los potenciales comprendidos entre -1.0 y -1.2 (Figura 3.4, zona 2) es observado otro incremento de corriente en sentido catódico que podría ser asociado a una corriente faradaica, probablemente relacionada con la evolución de hidrógeno. La corriente anódica observada es atribuida a la desorción de los protones de la superficie del electrodo (Figura 3.4, zona 3).

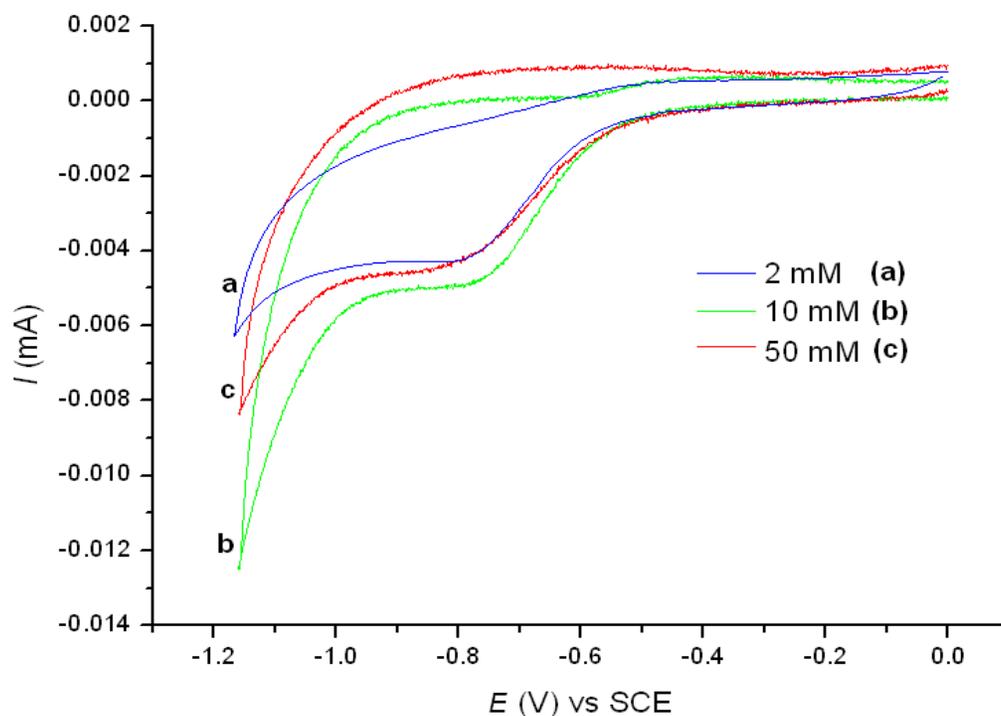


**Figura 3.4** Curvas de corriente ( $I$ /mA) versus potencial ( $E$ /V), para la película de óxido de Titanio formada en la solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$ , obtenidas con la solución 10 mM  $\text{KClO}_4$ , iniciando el barrido en 0 V vs SCE en dirección negativa, a las velocidades de barrido indicadas en la figura.



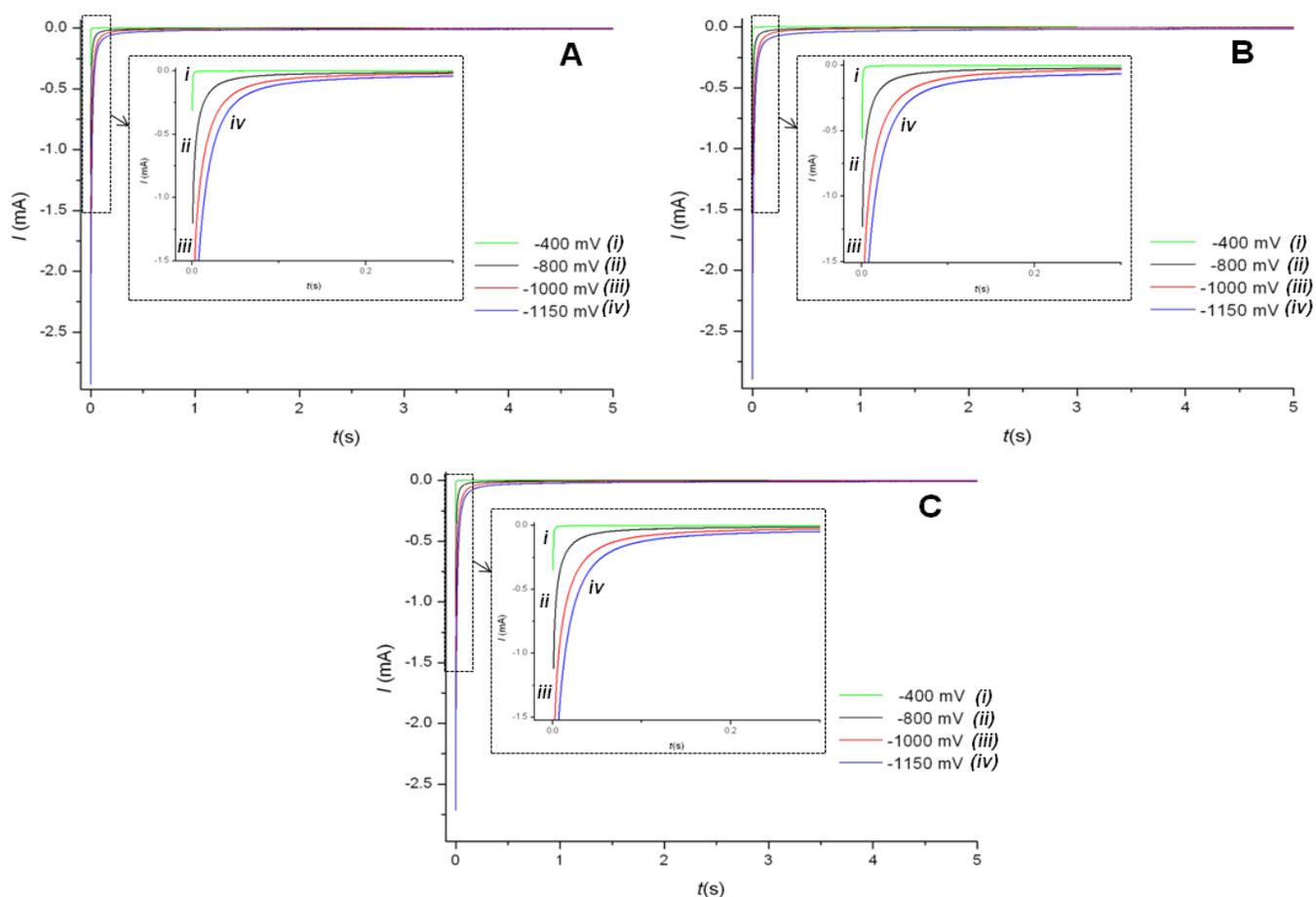
**Figura 3.5** Variación de la corriente catódica con la velocidad de barrido ( $\text{mVs}^{-1}$ ). Los datos de la corriente catódica fueron obtenidos a un potencial de  $-740$  mV vs SCE, que corresponden a la zona 1 de los voltamperogramas de la Figura 3.4.

Las curvas de corriente ( $I/mA$ ) versus potencial ( $E/V$ ), obtenidas en la solución 10 mM  $KClO_4$  a una velocidad de barrido de potencial ( $v$ ) de  $20\text{ mVs}^{-1}$ , para las películas de óxido de Titanio formadas previamente en las soluciones de  $CdSO_4$  a diferente concentración, son mostradas en la Figura 3.6. El pico atribuido a la corriente capacitiva es similar para las tres películas, hecho que podría descartar la propuesta de una modificación de la composición de la película, notándose un ligero incremento para la película crecida en 10 mM  $CdSO_4$ ; por otra parte, el pico asociado a la corriente faradaica presenta variantes para las tres películas, siendo menor para la película crecida en la solución 2 mM  $CdSO_4$  y mayor para la película crecida en 10 mM  $CdSO_4$ . Este comportamiento es indicativo de variaciones en la superficie de las películas de óxido de Titanio (detectado por las variaciones del potencial a circuito abierto, Figura 3.3), ya que la superficie de la película crecida en 10 mM  $CdSO_4$  presenta mayor actividad catalítica para la reducción de protones que las películas crecidas en 2 mM y 50 mM  $CdSO_4$ .

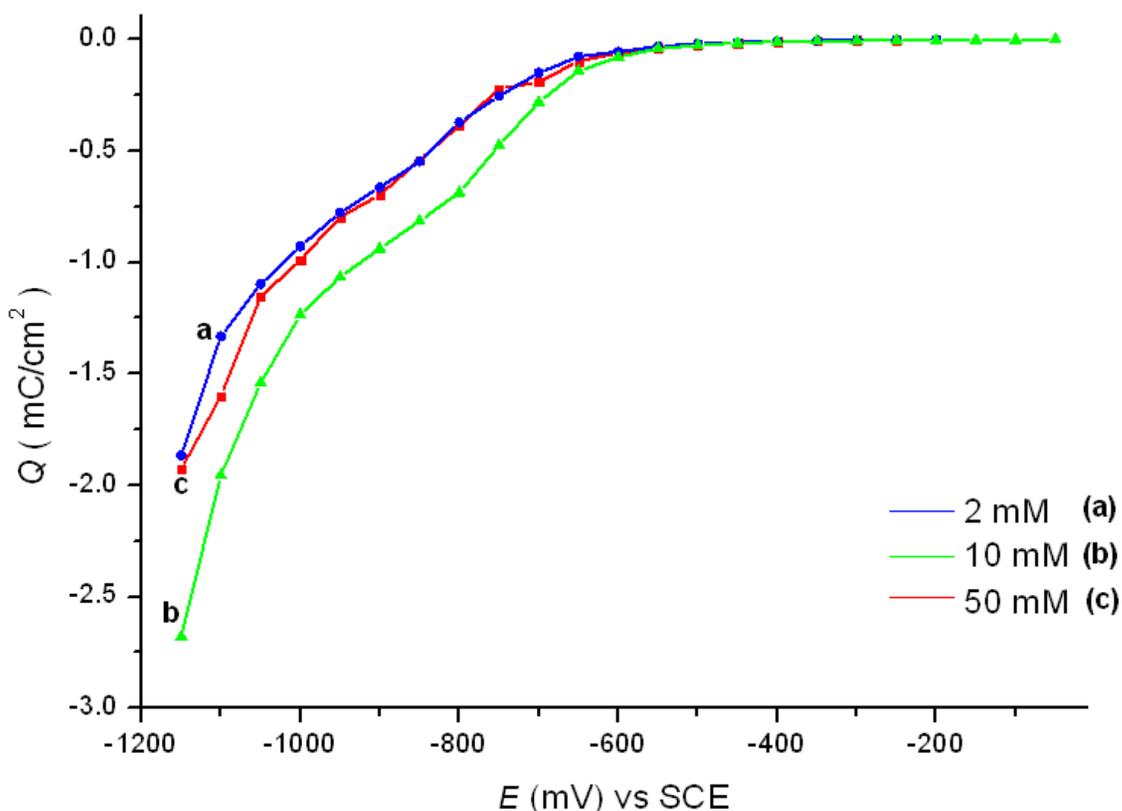


**Figura 3.6** Curvas de corriente ( $I/mA$ ) versus potencial ( $E/V$ ), obtenidas en la solución 10 mM  $KClO_4$  a una velocidad de barrido de potencial ( $v$ ) de  $20\text{ mVs}^{-1}$ , iniciando el barrido en 0 V vs SCE en dirección negativa, para las películas de óxido de Titanio formadas en las soluciones de  $CdSO_4$  a las concentraciones indicadas en la figura.

*Caracterización cronoamperométrica.* Con la finalidad de corroborar sólo modificaciones superficiales y no de composición de la película, se lleva a cabo un estudio cronoamperométrico. En la Figura 3.7 son mostradas algunas de las curvas corriente ( $I$ /mA) versus tiempo ( $t$ /s), obtenidas en la solución 10 mM  $\text{KClO}_4$  a diferentes pulsos potencioestáticos, sobre las películas de óxido de Titanio formadas previamente, en soluciones con distinta concentración de  $\text{CdSO}_4$ . La corriente catódica presente al inicio de las curvas es asociada con la carga de la doble capa así como con el llenado de estados superficiales y trampas de  $\text{TiO}_2$  [27, 28]. El área bajo la curva de estos transitorios de corriente es la carga acumulada ( $Q$ ), la cual fue calculada para cada pulso potencioestático realizado a las películas de óxido de Titanio. Los resultados se muestran graficados en la Figura 3.8.



**Figura 3.7** Curvas de corriente ( $I$ /mA) versus tiempo ( $t$ /s), obtenidas en la solución 10 mM  $\text{KClO}_4$  de las películas de óxido de Titanio previamente formadas por oxidación de Titanio en: (A) 2 mM  $\text{CdSO}_4$ , (B) 10 mM  $\text{CdSO}_4$ , (C) 50 mM  $\text{CdSO}_4$ . Los pulsos potencioestáticos a los que se realizó cada curva se encuentran indicados en la figura.



**Figura 3.8.** Variación de la carga acumulada ( $Q/\text{mCcm}^{-2}$ ) con el potencial de caracterización impuesto ( $E/\text{mV}$ ). La  $Q$  es calculada de la integración del área bajo la curva, a partir de los transitorios de corriente correspondientes a las tres películas de óxido de Titanio (Figura 3.7) formadas previamente en presencia de las concentraciones indicadas en la figura.

Las curvas de carga acumulada ( $Q/\text{mCcm}^{-2}$ ) versus potencial ( $E/\text{mV}$ ), mostradas en la Figura 3.8, son similares para las películas de óxido de Titanio crecidas en 2 mM y 50 mM  $\text{CdSO}_4$ , mientras que la de la película crecida en 10 mM  $\text{CdSO}_4$  es ligeramente mayor, este comportamiento es análogo al observado con las curvas de corriente ( $I/\text{mA}$ ) versus potencial ( $E/\text{V}$ ) de la Figura 3.6.

Debido a las diferencias señaladas anteriormente en las curvas de carga acumulada ( $Q/\text{mCcm}^{-2}$ ) versus potencial ( $E/\text{mV}$ ), se realizó un estudio por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), para dilucidar si las propiedades semiconductoras, de las películas de óxido de Titanio, fueron afectadas al ser crecidas anódicamente en soluciones a diferentes concentraciones de  $\text{CdSO}_4$ .

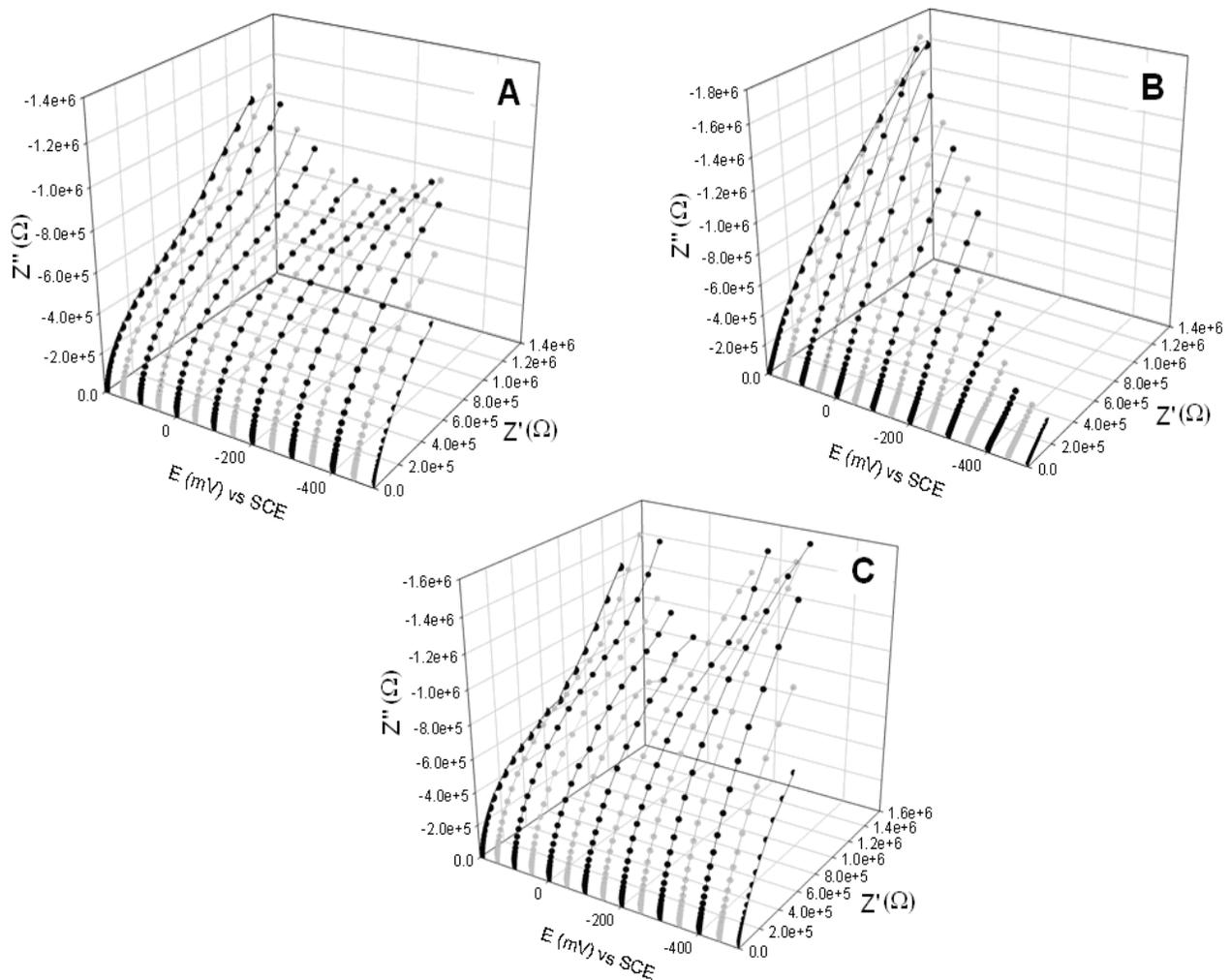
### 3.3.3 Caracterización electroquímica de las películas de óxido de Titanio, por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

La caracterización electroquímica por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), de las películas de óxido de Titanio formadas a diferentes concentraciones de  $\text{CdSO}_4$ , fue realizada en solución 10 mM  $\text{KClO}_4$  con un valor de pH igual a 2 (ver sección experimental), la amplitud de la perturbación fue de  $\pm 10$  mV vs SCE y, el intervalo de la frecuencia fue de 100 kHz a 10 mHz. La caracterización se lleva a cabo en la zona de potencial entre 200 mV y -500 mV, zona en la que la corriente capacitiva es muy pequeña (Figuras 3.7 y 3.8).

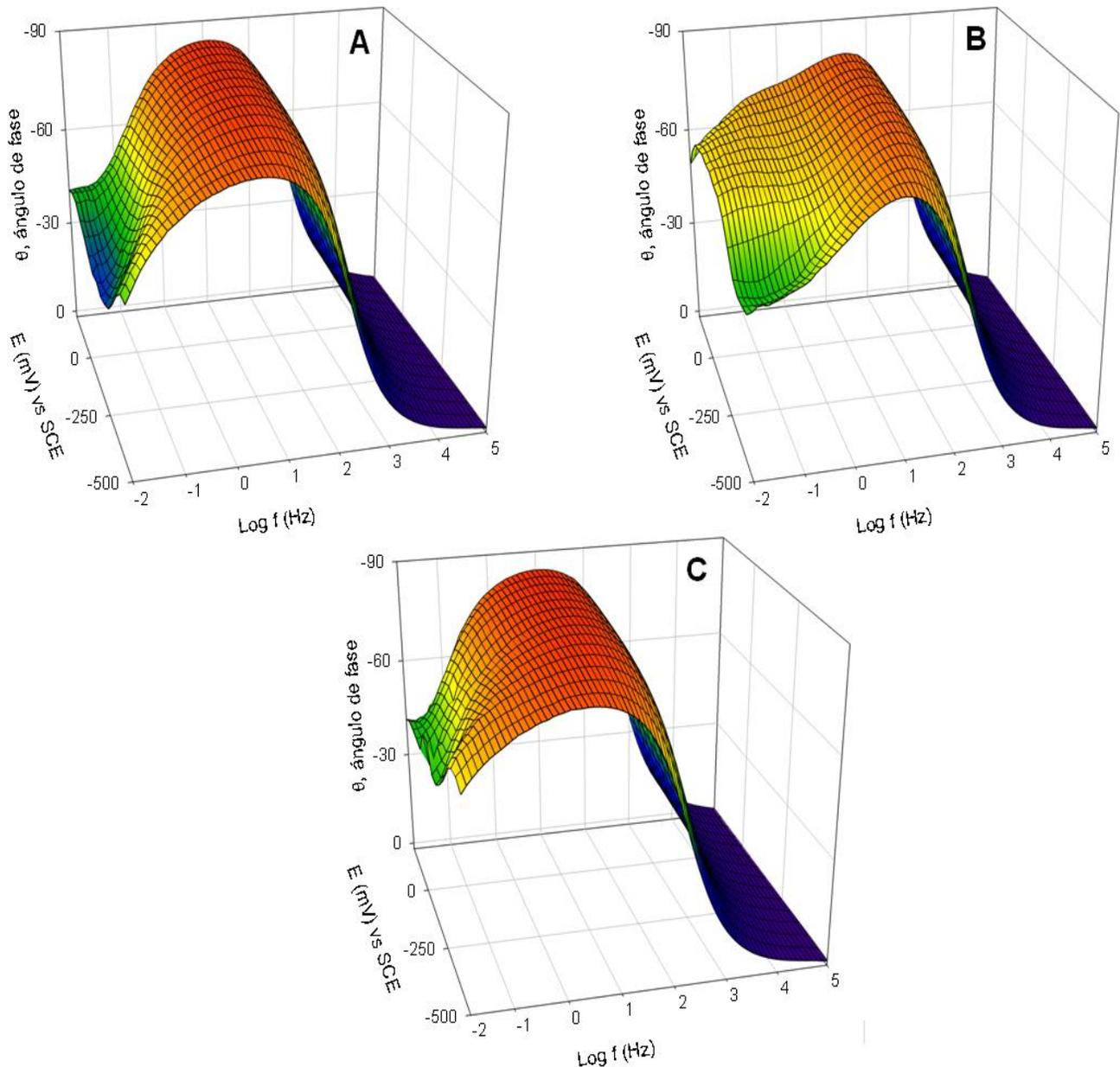
Los diagramas de Nyquist obtenidos a potenciales entre 200 mV y -500 mV vs SCE, incrementando 50 mV vs SCE en dirección catódica, para las tres películas de óxido de Titanio, crecidas previamente en soluciones de  $\text{CdSO}_4$  a distintas concentraciones, son presentados en la Figura 3.9. Los diagramas de las películas formadas previamente en las soluciones 2 mM y 10 mM  $\text{CdSO}_4$  (Figuras 3.9A y 3.9C) son muy similares, observándose la presencia de dos semicírculos distorsionados, característicos de arreglos RC en paralelo [29], a los potenciales comprendidos entre 200 mV y -200 mV vs SCE. Asimismo, a potenciales más negativos de -200 mV vs SCE, los semicírculos de los dos arreglos RC se traslapan dando como resultado un solo semicírculo que tiende a decrecer a potenciales más negativos debido a la disminución de la impedancia en el sistema. Por otra parte, el comportamiento mostrado en los diagramas de Nyquist de la película de óxido de Titanio crecida previamente en la solución 10 mM  $\text{CdSO}_4$  (Figura 3.9B), es diferente al de las dos películas anteriores, ya que en estos diagramas sólo es observado un semicírculo en todo el intervalo de potenciales, con una clara tendencia a disminuir a potenciales más negativos de 50 mV vs SCE, indicativo de que la impedancia en este sistema comienza a decrecer a partir de potenciales más positivos, contrario a lo que muestran los sistemas para las películas de óxido de Titanio previamente formadas en las soluciones 2 mM y 10 mM  $\text{CdSO}_4$ , en los que la impedancia aumenta de 200 mV hasta 50 mV vs SCE,

posteriormente disminuye y vuelve a aumentar en -200 mV, tendiendo a seguir disminuyendo a potenciales más negativos de -350 mV.

Asimismo, se observa que todas las curvas de impedancia real ( $Z'$ ) versus impedancia imaginaria ( $Z''$ ) de los tres sistemas analizados, parten aproximadamente del mismo punto de origen, independientemente del potencial aplicado, en la componente de la impedancia real a frecuencias altas, indicativo de que a estas frecuencias sólo fue posible detectar el primer elemento resistivo en el sistema, el cual fue atribuido a la resistencia presentada por la solución de  $\text{KClO}_4$  ( $R_s$ ).



**Figura 3.9.** Diagramas de Nyquist obtenidos al caracterizar por EIS, a una amplitud de perturbación de  $\pm 10$  mV vs SCE, en el intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz, las películas de óxido de Titanio previamente formadas en las soluciones: (A) 2 mM  $\text{CdSO}_4$ , (B) 10 mM  $\text{CdSO}_4$  y, (C) 50 mM  $\text{CdSO}_4$ .



**Figura 3.10.** Diagramas de Bode para el ángulo de fase ( $\theta$ ) obtenidos al caracterizar por EIS, a una amplitud de perturbación de  $\pm 10$  mV vs SCE, en el intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz, las películas de óxido de Titanio previamente formadas en las soluciones: (A) 2 mM  $\text{CdSO}_4$ , (B) 10 mM  $\text{CdSO}_4$  y, (C) 50 mM  $\text{CdSO}_4$ .

Por otra parte, en los tres diagramas de la Figura 3.9 se observa que en todas las curvas la mayor parte de los puntos graficados se encuentran en la parte inicial de estas curvas, siendo muy pocos los puntos graficados al final de las mismas, esto sugiere que

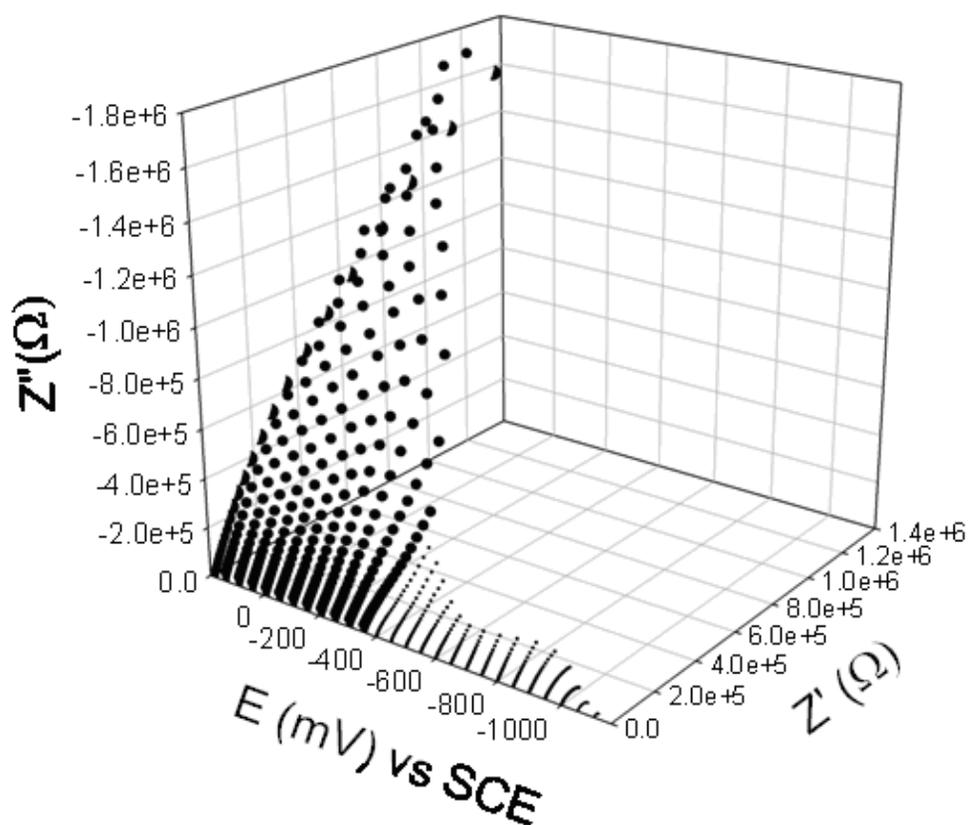
las diferencias anteriormente mencionadas entre los diagramas de Nyquist de la película de óxido de Titanio previamente formada en la solución 10 mM  $\text{CdSO}_4$  y las otras dos películas, probablemente se están presentando sólo a bajas frecuencias. Esto no puede comprobarse con estos diagramas debido a que la frecuencia es una variable implícita en los diagramas de Nyquist. Para corroborar lo anteriormente descrito, es necesario utilizar los diagramas de Bode, en los cuales la frecuencia es una variable explícita. Asimismo, estos diagramas son más convenientes para describir los elementos presentes en los sistemas.

La Figura 3.10 muestra los diagramas de Bode de frecuencia ( $f/\text{Hz}$ ) versus ángulo de fase ( $\theta/^\circ$ ) a diferentes potenciales, para las películas de óxido de Titanio previamente formadas en las soluciones de  $\text{CdSO}_4$  a distintas concentraciones. Aunque existe mayor semejanza entre los diagramas de las películas de óxido de Titanio previamente crecidas en las soluciones 2 mM y 50 mM  $\text{CdSO}_4$  (Figuras 3.10A y 3.10C), la forma de los diagramas es muy similar para las tres películas de óxido de Titanio a frecuencias altas e intermedias (100 kHz a 100 Hz), presentándose ligeras diferencias a frecuencias bajas (menores a 100 Hz), confirmando lo anteriormente planteado con los diagramas de Nyquist.

Como en los diagramas de Nyquist (Figura 3.9), en los diagramas de Bode de las tres películas de óxido de Titanio, previamente formadas en distintas concentraciones de  $\text{CdSO}_4$ , también se observa el mismo fenómeno con el comportamiento de las curvas frecuencia ( $f/\text{Hz}$ ) versus ángulo de fase ( $\theta/^\circ$ ); a frecuencias altas, independientemente del potencial aplicado, se presenta un ángulo de fase aproximado a cero, característico de un elemento resistivo. Al disminuir la frecuencia a valores aproximados de  $1 \times 10^2$  Hz, se observa en todas las curvas la formación de una meseta a un ángulo de fase aproximado a  $-80^\circ$ , asociado a un comportamiento capacitivo en el sistema. En los diagramas de las películas de óxido de Titanio previamente formadas en las soluciones 2 mM y 50 mM  $\text{CdSO}_4$  (Figuras 3.10A y 3.10C), se observa la formación de una segunda meseta entre los potenciales de 200 mV y -250 mV vs SCE, a frecuencias menores de  $1 \times 10^{-1}$  Hz, con ángulos de fase entre  $-25^\circ$  y  $-40^\circ$ ; asimismo, en el diagrama de la película de óxido de Titanio previamente crecida en la solución 10

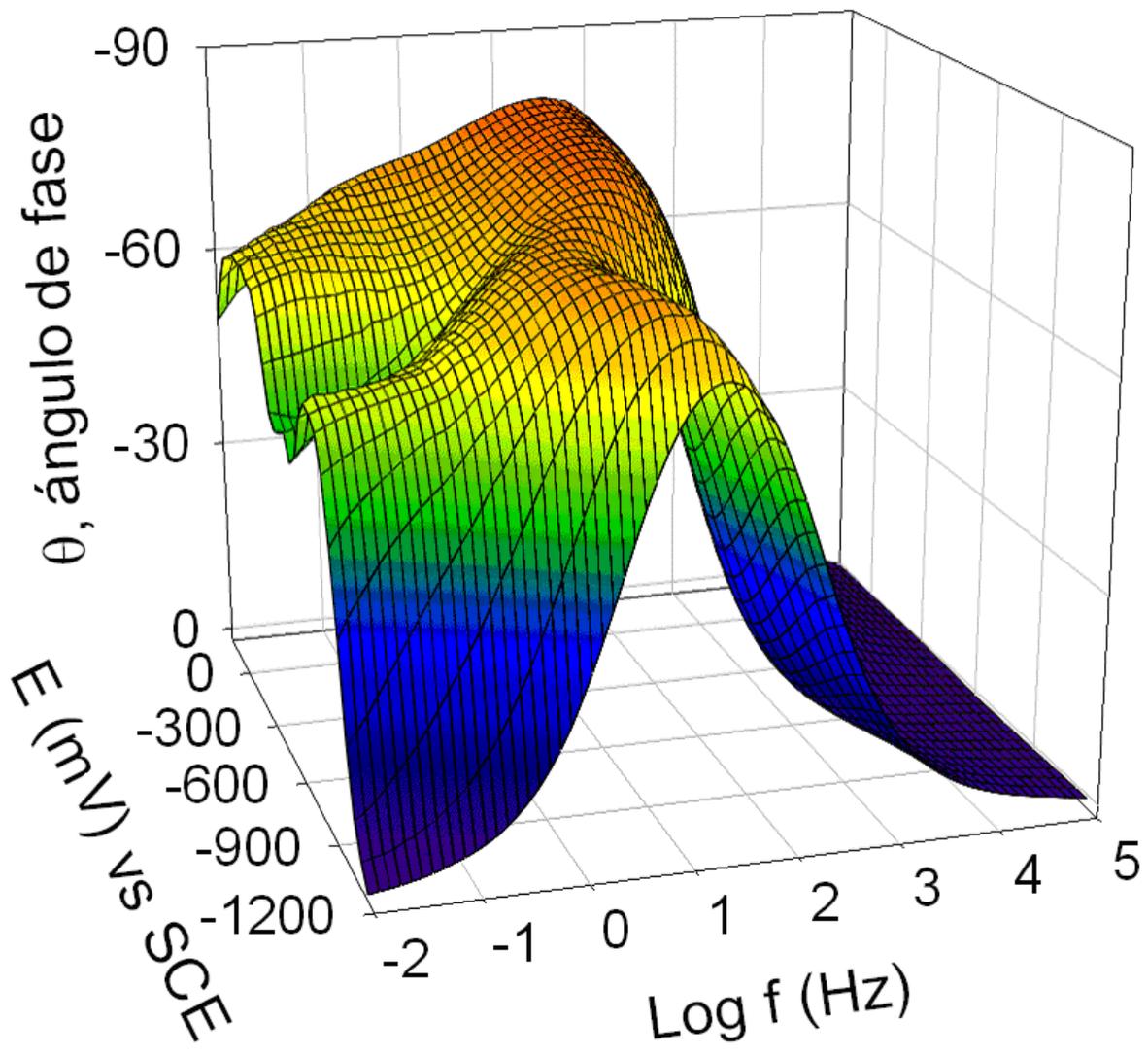
mM CdSO<sub>4</sub> (Figura 3.10B), esta segunda meseta es observada en todo el intervalo de potenciales graficados, a partir de frecuencias menores de 0 Hz, con ángulos de fase entre -30° y -65°. Los ángulos de fase que presentan esta segunda meseta en los tres diagramas, no son los característicos para un comportamiento capacitivo (cerca de -90°), aunque para algunas curvas tiene un valor aproximado a un ángulo de fase característico para un elemento difusional o impedancia de Warburg (-45°), no es posible atribuir sólo con estos datos la presencia de un elemento difusional en el sistema.

Debido a que la película de óxido de Titanio crecida en la solución 10 mM CdSO<sub>4</sub> presentó la mayor actividad catalítica en la reducción de protones, se decidió utilizarla para realizar el estudio de los espectros de impedancia hasta el potencial de -1150 mV vs SCE, comenzando a partir del potencial de 200 mV vs SCE, incrementando 50 mV vs SCE en dirección catódica, con el fin de confirmar si el pico asociado a una corriente faradaica en los voltamperogramas cíclicos de la Figura 3.6, corresponde a la reacción de evolución de hidrógeno. Los diagramas de Nyquist obtenidos para esta película a los potenciales anteriormente mencionados, se muestran en la figura 3.11. Como se describió anteriormente, en estos diagramas sólo se observa un semicírculo distorsionado a potenciales menos negativos, el cual se hace más evidente a potenciales más negativos, debido a la disminución de las impedancias y a la aparición de otros procesos resistivos, como podría ser la reacción de evolución de hidrógeno, que se hace más rápida conforme el potencial es más negativo.



**Figura 3.11.** Diagramas de Nyquist obtenidos al caracterizar por EIS, a una amplitud de perturbación de  $\pm 10$  mV vs SCE, en el intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz, de 200 mV hasta -1150 mV vs SCE, la película de óxido de Titanio previamente formada en la solución 10 mM CdSO<sub>4</sub>.

Asimismo, se realizaron los diagramas de Bode para el ángulo de fase ( $\theta$ ) (Figura 3.12), donde a bajas frecuencias desciende significativamente el valor del ángulo de fase a partir de potenciales más negativos a -900 mV vs SCE, llegando a valores muy cercanos a 0° al potencial de -1150 mV vs SCE. La aparición de este elemento resistivo a potenciales más negativos y frecuencias bajas, puede asociarse con una reacción electroquímica como la evolución de hidrógeno.



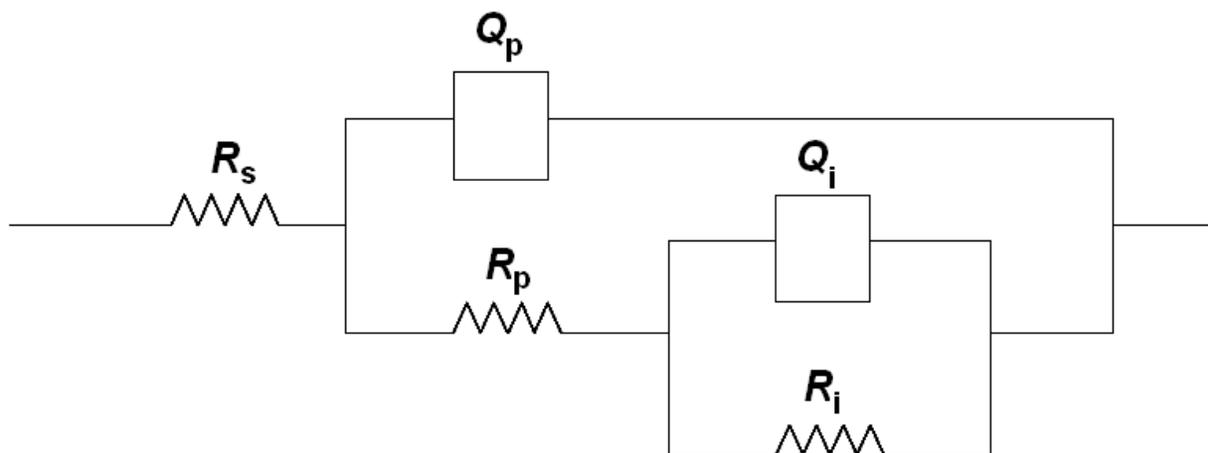
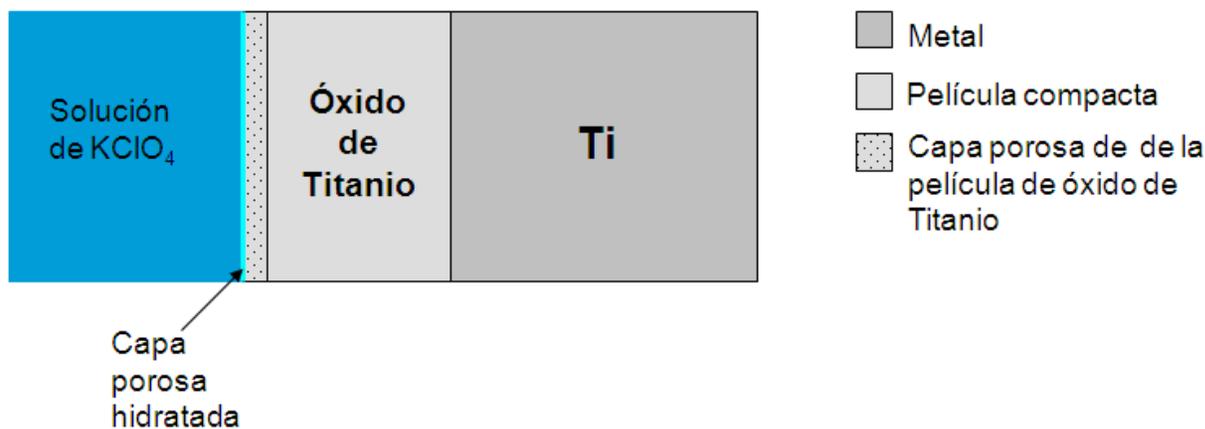
**Figura 3.12.** Diagramas de Bode para el ángulo de fase ( $\theta$ ) obtenidos al caracterizar por EIS, a una amplitud de perturbación de  $\pm 10$  mV vs SCE, en el intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz, de 200 mV hasta -1150 mV vs SCE, la película de óxido de Titanio previamente formada en la solución 10 mM CdSO<sub>4</sub>.

### 3.3.3.1 Ajuste al circuito equivalente de los datos experimentales obtenidos por EIS.

Los datos experimentales obtenidos a partir de la espectroscopía de impedancia electroquímica, para las tres películas de óxido de Titanio formadas previamente a distintas concentraciones de  $\text{CdSO}_4$ , fueron utilizados para tener información cuantitativa y detallada del comportamiento del sistema, mediante el empleo de un circuito equivalente.

Se han propuesto varios circuitos equivalentes para modelar la respuesta de películas de óxido de Titanio crecidas anódicamente en distintos medios [24, 30, 31]. Teniendo como referencia estos modelos y los resultados obtenidos por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), donde los espectros de impedancia muestran dos constantes de tiempo, se propuso el circuito equivalente mostrado en la Figura 3.13 para ajustar los datos de impedancia experimentales, correspondientes a los sistemas de las tres películas de óxido de Titanio previamente crecidas en soluciones de  $\text{CdSO}_4$  a concentraciones diferentes. En este circuito equivalente,  $R_s$  es la resistencia de la solución,  $Q_p$  y  $R_p$  son el elemento de fase constante (CPE) y la resistencia asociados a la película compacta de óxido de Titanio, previamente formada en soluciones de  $\text{CdSO}_4$  a diferente concentración;  $Q_i$  y  $R_i$  se asocian al CPE y a la resistencia debidas a la interfase entre la capa porosa de la película de óxido de Titanio y la solución [30]. Se plantean elementos de fase constante en lugar de elementos capacitores puros, considerando posibles comportamientos capacitivos no ideales [30].

Los ajustes de los datos experimentales al circuito equivalente propuesto, se realizaron con el programa EQUIVCRT versión 4.51 escrito por Bernard A. Boukamp, utilizando el siguiente código descriptivo del circuito (CDC):  $R(Q[R(QR)])$ .



**Figura 3.13.** Modelo de circuito equivalente utilizado para ajustar los datos experimentales obtenidos por EIS, para los sistemas de las tres películas de óxido de Titanio previamente crecidas en soluciones de  $\text{CdSO}_4$  a diferente concentración, donde  $R_s$  es la resistencia de la solución,  $Q_p$  y  $R_p$  son el elemento de fase constante (CPE) y la resistencia asociados a la película compacta de óxido de Titanio, previamente formada en soluciones de  $\text{CdSO}_4$  a diferente concentración,  $Q_i$  y  $R_i$  se asocian al CPE y a la resistencia debidas a la interfase entre la capa porosa de la película de óxido de Titanio y la solución [30].

El circuito equivalente propuesto permitió un buen ajuste ( $X^2 \approx 10^{-4}$ ) con los espectros de impedancia experimentales, en todo el intervalo de frecuencias analizadas. En las Tablas 3.2, 3.3 y 3.4, se muestran los valores para los parámetros del circuito equivalente a diferentes potenciales, obtenidos con el ajuste realizado a los datos experimentales de las tres películas de óxido de Titanio, previamente crecidas en soluciones de  $\text{CdSO}_4$  a distinta concentración.

**Tabla 3.2.** Valores obtenidos con el ajuste de datos experimentales al circuito equivalente propuesto a diferentes potenciales, para la película de óxido de Titanio previamente crecida en 2 mM CdSO<sub>4</sub>.

<b><i>E</i></b> <b>(mV)</b>	<b><i>R<sub>s</sub></i></b> <b>(ohm cm<sup>2</sup>)</b>	<b><i>Q<sub>p</sub></i> x10<sup>5</sup></b> <b>(mho S<sup>n</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><i>n<sub>Qp</sub></i></b>	<b><i>R<sub>p</sub></i> x10<sup>-4</sup></b> <b>(ohm cm<sup>2</sup>)</b>	<b><i>Q<sub>i</sub></i> x10<sup>5</sup></b> <b>(mho S<sup>n</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><i>n<sub>Qi</sub></i></b>	<b><i>R<sub>i</sub></i> x10<sup>-5</sup></b> <b>(ohm cm<sup>2</sup>)</b>
200	14.1	2.39	0.95	4.25	5.15	0.61	4.08
150	14.1	2.43	0.95	5.30	5.85	0.67	4.08*
100	14.0	2.51	0.95	5.50	5.76	0.63	6.39*
50	14.0	2.61	0.95	5.44	5.81	0.58	6.75*
0	14.0	2.71	0.95	5.46	5.74	0.54	7.10*
-50	14.0	2.85	0.95	5.22	5.01	0.46	14.20*
-100	13.9	3.00	0.95	4.92	4.47	0.41	21.30*
-150	13.9	3.17	0.95	3.51	2.80	0.29	24.90*
-200	13.9	3.42	0.94	1.95	1.96	0.24	24.90*
-250	13.9	3.76	0.94	0.52	1.35	0.25	4.79
-300	13.9	4.30	0.94	2.00	1.65	0.44	1.95
-350	13.8	5.18	0.93	2.20	2.01	0.55	1.74
-400	13.8	6.63	0.92	2.11	2.59	0.58	1.82
-450	13.8	9.05	0.92	2.00	3.39	0.61	1.61
-500	13.8	13.1	0.91	1.68	4.46	0.58	1.25

\*Valor fijado

**Tabla 3.3.** Valores obtenidos con el ajuste de datos experimentales al circuito equivalente propuesto a diferentes potenciales, para la película de óxido de Titanio previamente crecida en 10 mM CdSO<sub>4</sub>.

<b><i>E</i></b> <b>(mV)</b>	<b><i>R<sub>s</sub></i></b> <b>(ohm cm<sup>2</sup>)</b>	<b><i>Q<sub>p</sub> x10<sup>5</sup></i></b> <b>(mho S<sup>n</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><i>n<sub>Qp</sub></i></b>	<b><i>R<sub>p</sub> x10<sup>-4</sup></i></b> <b>(ohm cm<sup>2</sup>)</b>	<b><i>Q<sub>i</sub> x10<sup>5</sup></i></b> <b>(mho S<sup>n</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><i>n<sub>Qi</sub></i></b>	<b><i>R<sub>i</sub> x10<sup>-5</sup></i></b> <b>(ohm cm<sup>2</sup>)</b>
200	12.3	2.53	0.94	0.46	2.35	0.64	4.26
150	12.4	2.54	0.94	0.43	2.67	0.65	7.60
100	12.3	2.62	0.94	0.42	3.04	0.66	11.3
50	12.3	2.71	0.94	0.41	3.42	0.66	16.8
0	12.3	2.85	0.94	0.43	3.80	0.67	23.2
-50	12.3	2.99	0.94	0.42	4.21	0.66	25.0
-100	12.2	3.15	0.93	0.42	4.64	0.66	35.9
-150	12.2	3.38	0.93	0.42	5.16	0.66	26.1
-200	12.2	3.65	0.93	0.39	5.85	0.65	36.8
-250	12.2	4.03	0.93	0.36	6.85	0.63	13.0
-300	12.2	4.44	0.93	0.25	8.29	0.55	22.9
-350	12.2	5.33	0.92	0.21	10.8	0.46	28.4*
-400	12.1	7.07	0.91	0.27	15.0	0.46	32.0*
-450	12.1	9.51	0.90	0.24	17.5	0.47	35.5*
-500	12.1	13.6	0.90	0.19	20.6	0.49	0.4*

\*Valor fijado

**Tabla 3.4.** Valores obtenidos con el ajuste de datos experimentales al circuito equivalente propuesto a diferentes potenciales, para la película de óxido de Titanio previamente crecida en 50 mM CdSO<sub>4</sub>.

<b><i>E</i></b> <b>(mV)</b>	<b><i>R<sub>s</sub></i></b> <b>(ohm cm<sup>2</sup>)</b>	<b><i>Q<sub>p</sub></i> x10<sup>5</sup></b> <b>(mho S<sup>n</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><i>n<sub>qp</sub></i></b>	<b><i>R<sub>p</sub></i> x10<sup>-4</sup></b> <b>(ohm cm<sup>2</sup>)</b>	<b><i>Q<sub>i</sub></i> x10<sup>5</sup></b> <b>(mho S<sup>n</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><i>n<sub>qi</sub></i></b>	<b><i>R<sub>i</sub></i> x10<sup>-5</sup></b> <b>(ohm cm<sup>2</sup>)</b>
200	13.2	2.36	0.95	7.02	7.19	0.75	3.37
150	13.2	2.40	0.95	9.04	6.74	0.76	5.68*
100	13.1	2.48	0.95	9.24	5.83	0.71	7.10*
50	13.1	2.53	0.95	7.34	3.07	0.49	21.3*
0	13.1	2.62	0.95	5.89	2.60	0.44	21.3*
-50	13.0	2.72	0.95	2.69	1.60	0.29	35.5*
-100	13.0	2.86	0.95	3.50	1.82	0.38	35.5*
-150	13.0	3.06	0.95	4.00	1.80	0.36	49.7*
-200	13.0	3.32	0.94	3.94	1.56	0.34	49.7*
-250	13.0	3.66	0.94	3.64	1.26	0.41	4.69
-300	12.9	4.17	0.94	4.61	1.36	0.54	3.31
-350	12.9	5.00	0.93	4.98	1.58	0.64	3.52
-400	12.8	6.35	0.92	4.65	2.05	0.68	3.53
-450	12.8	8.64	0.92	4.23	2.94	0.70	2.50
-500	12.8	12.5	0.91	3.59	4.61	0.73	1.38

\*Valor fijado

Los valores de  $R_s$  y  $Q_p$  obtenidos con el ajuste son muy similares para las tres películas de óxido de Titanio. La semejanza en los valores de  $R_s$  era esperada ya que la solución fue la misma en todas las pruebas experimentales realizadas por EIS. Los valores mayores a 0.9 de  $n_{Qp}$  indican un comportamiento muy cercano al de un capacitor ideal para el CPE de la película compacta; asimismo, la similitud en los valores de  $Q_p$  sugieren que la parte capacitiva de la película compacta, la cual es asociada al capacitor del espacio carga, es prácticamente igual para las tres películas de óxido de Titanio. Por otra parte, la resistencia atribuida a la película compacta de óxido de Titanio ( $R_p$ ), presenta valores semejantes para las películas de óxido formadas en las soluciones 2 mM y 50 mM  $CdSO_4$ , mientras que para la película de óxido formada a 10 mM  $CdSO_4$ , los valores de esta resistencia son menores en un orden de magnitud en comparación con los valores de las películas de óxido anteriores. Esta diferencia podría ser asociada a un ligero cambio en la estructura de la película compacta de óxido de Titanio formada en la solución 10 mM  $CdSO_4$ .

Asimismo, los valores aproximados de  $n_{Qi}$  a 0.5, sugieren que el CPE atribuido a la interfase de la capa porosa de óxido de Titanio y la solución ( $Q_i$ ), presenta el comportamiento de un elemento difusivo, esta conducta podría asociarse con la presencia de procesos controlados por difusión, en la interfase de la capa porosa de óxido de Titanio y la solución [30]. La ligera diferencia entre los valores de  $Q_i$  para las tres películas de óxido de Titanio, sugiere pequeños cambios en la superficie de la capa porosa de óxido de Titanio, los cuales se hacen más notorios a potenciales más negativos para la película crecida en 10 mM  $CdSO_4$ .

Algunos valores para la resistencia atribuida a la interfase de la capa porosa de óxido de Titanio y la solución ( $R_i$ ), la cual es asociada con la resistencia a la transferencia de carga, fueron fijados hasta obtener el mejor ajuste, debido a que el valor de esta resistencia era sobreestimada por el programa. Aún con este procedimiento, los valores de  $R_i$  presentan ligeras variaciones para las tres películas de óxido de Titanio, indicando una mayor similitud entre las películas de óxido crecidas en 2 mM y 50 mM  $CdSO_4$ , ya que el valor de  $R_i$  para estas dos películas fue necesario fijarlo a los mismos potenciales de estudio.

### 3.3.3.2 Evaluación de las propiedades semiconductoras de las tres películas de óxido de Titanio, previamente crecidas en soluciones de CdSO<sub>4</sub> a diferente concentración.

Para determinar si las propiedades semiconductoras de las películas de óxido de Titanio, fueron afectadas al ser crecidas en soluciones con diferente concentración de CdSO<sub>4</sub>, se realizó la evaluación de estas propiedades con el empleo de la ecuación de Mott-Schottky (M-S).

La utilización de la ecuación de Mott-Schottky, en la determinación de las propiedades semiconductoras (densidad de donadores  $N_d$ , y potencial de banda plana  $E_{fb}$ ) de películas de óxido formadas anódicamente sobre diferentes metales, ha sido ampliamente aceptado. Sin embargo, su uso ha sido ciertamente un tópico controversial, debido a la dispersión de la capacitancia del espacio carga con la frecuencia de medición, comportamiento que ha sido atribuido al carácter amorfo de estas películas. No obstante, aproximaciones sobre la microcristalinidad de las películas, así como de los mecanismos de conducción en las películas crecidas electroquímicamente, han mostrado la viabilidad de utilizar el análisis M-S, para caracterizar las películas de óxido de Titanio [32]. La relación de Mott-Schottky es la siguiente:

$$C_p^{-2} = \frac{2}{\epsilon_s \epsilon_o q N_d} \left( E - E_{fb} - \frac{KT}{q} \right) \quad (3.3)$$

Donde  $C_p$  es el valor de la capacitancia del espacio carga,  $\epsilon_s$  es la constante dieléctrica del TiO<sub>2</sub>,  $\epsilon_o$  es la permitividad del vacío ( $8.85 \times 10^{-14}$  F cm<sup>-1</sup>),  $E$  es el potencial aplicado,  $q$  es la carga del electrón ( $1.602 \times 10^{-19}$  C),  $K$  es la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23}$  JK<sup>-1</sup>) y  $T$  la temperatura absoluta en K [30]. Hay desacuerdo en la literatura sobre el valor de la constante dieléctrica del TiO<sub>2</sub> ( $\epsilon_s$ ), reportándose valores en el intervalo de 18.2 a 173 [30]. Para estimar el valor de  $N_d$ , un valor de 38 fue utilizado en este trabajo [31].

El valor de la capacitancia de la película compacta de óxido de Titanio ( $C_p$ ) fue calculado a partir del valor del CPE obtenido ( $Q_p$ ) con el ajuste experimental (Tablas 3.2-3.4), usando la expresión general desarrollada por Brug et al.[30]:

$$C_p = Q_p^{\frac{1}{n}} \left( \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_p} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (3.4)$$

Los valores obtenidos de  $C_p$  con la ecuación (3.4) son mostrados en la Tabla 3.5.

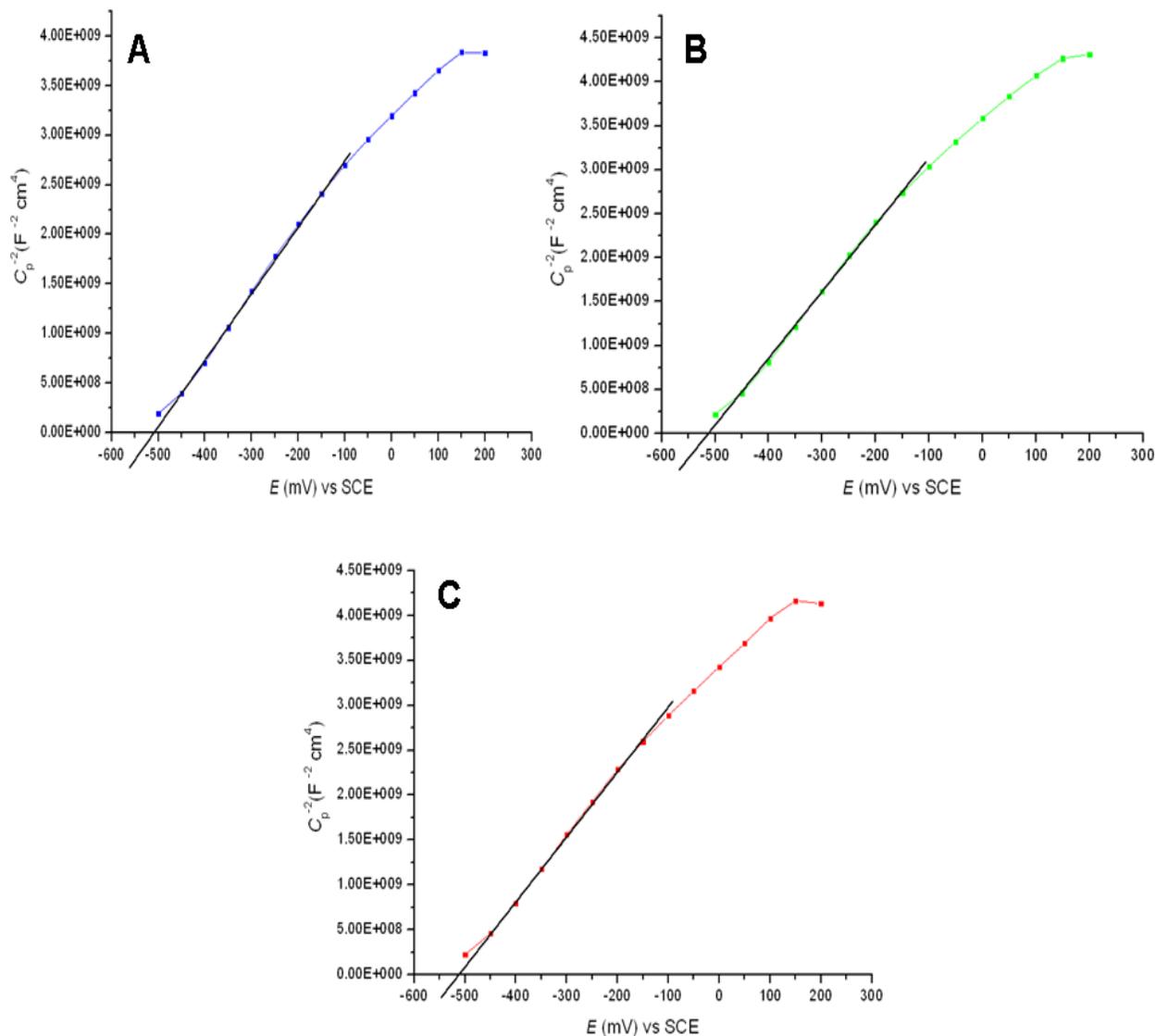
Al graficar los valores de  $C_p^{-2}$  versus el potencial aplicado ( $E$ ), se obtienen los diagramas mostrados en la Figura 3.14, donde la pendiente formada en la zona lineal de los tres gráficos es positiva, confirmando que las tres películas de óxido de Titanio se comportan como un semiconductor tipo  $n$  [32]. Por otra parte, considerando en la ecuación (3.3) que el valor para el término  $KT/q$  es despreciable, la pendiente de la recta ( $m$ ) es igual a:

$$m = \frac{2}{\epsilon_s \epsilon_0 q N_d} \quad (3.5)$$

De ecuación (3.5) es posible obtener el valor de  $N_d$ ; asimismo, el valor de  $E_{fb}$  es determinado en los gráficos de la Figura 3.14 por el corte en la ordenada [32].

**Tabla 3.5.** Valores de  $C_p$  calculados con la ecuación general desarrollada por Brug et al. (ecuación 3.4), a partir de valores de  $Q_p$  obtenidos a diferentes potenciales, para las películas de óxido de Titanio previamente crecidas en soluciones de  $CdSO_4$  a las concentraciones indicadas en la tabla.

$E$ (mV)	2 mM $CdSO_4$		10 mM $CdSO_4$		50 mM $CdSO_4$	
	$Q_p \times 10^5$ (mho $S^n \text{ cm}^{-2}$ )	$C_p \times 10^5$ (F $\text{cm}^{-2}$ )	$Q_p \times 10^5$ (mho $S^n \text{ cm}^{-2}$ )	$C_p \times 10^5$ (F $\text{cm}^{-2}$ )	$Q_p \times 10^5$ (mho $S^n \text{ cm}^{-2}$ )	$C_p \times 10^5$ (F $\text{cm}^{-2}$ )
200	2.39	1.62	2.53	1.52	2.36	1.56
150	2.43	1.61	2.54	1.53	2.40	1.55
100	2.51	1.65	2.62	1.57	2.48	1.59
50	2.61	1.71	2.71	1.61	2.53	1.65
0	2.71	1.77	2.85	1.67	2.62	1.71
-50	2.85	1.84	2.99	1.74	2.72	1.78
-100	3.00	1.92	3.15	1.81	2.86	1.86
-150	3.17	2.04	3.38	1.91	3.06	1.96
-200	3.42	2.18	3.65	2.04	3.32	2.09
-250	3.76	2.37	4.03	2.22	3.66	2.28
-300	4.30	2.65	4.44	2.49	4.17	2.53
-350	5.18	3.07	5.33	2.87	5.00	2.92
-400	6.63	3.76	7.07	3.51	6.35	3.54
-450	9.05	5.00	9.51	4.66	8.64	4.66
-500	13.1	7.18	13.6	6.74	12.5	6.68



**Figura 3.14.** Curvas de Mott-Schottky obtenidas para las tres películas de óxido de Titanio, previamente crecidas en las soluciones: (A) 2 mM CdSO<sub>4</sub>, (B) 10 mM CdSO<sub>4</sub> y, (C) 50 mM CdSO<sub>4</sub>.

Los resultados obtenidos para los valores de  $N_d$  y  $E_{fb}$ , empleando los gráficos y relaciones de M-S, para las tres películas de óxido de Titanio estudiadas, son mostrados en la Tabla 3.6. Con estos datos es posible confirmar que las propiedades semiconductoras de las películas de óxido de Titanio, no fueron afectadas al cambiar la concentración del electrolito en la formación de las películas, ya que los valores de  $N_d$  y  $E_{fb}$  son prácticamente iguales para las tres películas.

**Tabla 3.6.** Valores de las propiedades semiconductoras, calculadas con los gráficos y relaciones de M-S, para las tres películas de óxido de Titanio, previamente crecidas en soluciones de CdSO<sub>4</sub> a la concentración indicada en la Tabla.

Película de óxido de Titanio previamente crecida en:	$N_d \times 10^{-20}$ (cm <sup>-3</sup> )	$E_{fb}$ (mV) vs SCE
2 mM CdSO <sub>4</sub>	5.54	-510
10 mM CdSO <sub>4</sub>	4.93	-512
50 mM CdSO <sub>4</sub>	5.12	-513

No se encontraron datos en la literatura de  $N_d$  y  $E_{fb}$  para las condiciones en las que fueron crecidas y caracterizadas las películas de óxido de Titanio en este trabajo; por lo que en la tabla 3.7 se muestra un comparativo de los valores obtenidos, respecto a valores reportados en algunas investigaciones realizadas con óxido de Titanio, para estas propiedades semiconductoras; con el fin de llevar a cabo la comparación los  $E_{fb}$  fueron corregidos a pH=0, utilizando la ecuación de Nernst correspondiente. En tabla 3.7, se observa que hay valores muy similares para la densidad de donadores reportados en la literatura con los obtenidos experimentalmente; sin embargo, los valores de  $E_{fb}$  presentan alta variabilidad, incluso entre los valores reportados en la literatura, lo cual sugiere que el  $E_{fb}$  es dependiente de las condiciones de formación y caracterización de la película, a diferencia de  $N_d$  que presenta poca variación.

**Tabla 3.7.** Comparativo de valores de propiedades semiconductoras obtenidos en este trabajo respecto a valores reportados en investigaciones realizadas con óxido de Titanio, a las condiciones indicadas en la tabla.

Óxido de Titanio previamente crecido en:	$E_f$ mV vs SCE	Solución utilizada en la caracterización:	$N_d$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$E_{fb}$ (pH=0) (mV) vs SCE
2 mM $\text{CdSO}_4$ (pH=2) <sup>a</sup>	250	10 mM $\text{KClO}_4$ (pH=2)	$5.54 \times 10^{20}$	-392
10 mM $\text{CdSO}_4$ (pH=2) <sup>a</sup>	250	10 mM $\text{KClO}_4$ (pH=2)	$4.93 \times 10^{20}$	-394
50 mM $\text{CdSO}_4$ (pH=2) <sup>a</sup>	250	10 mM $\text{KClO}_4$ (pH=2)	$5.12 \times 10^{20}$	-395
Buffer Mcllvaine (pH=2) <sup>b</sup>	1000	Buffer Mcllvaine (pH=2)	$4.75 \times 10^{20}$	-1042
Buffer Mcllvaine (pH=2) <sup>b</sup>	1000	Buffer Mcllvaine (pH=4)	$4.21 \times 10^{20}$	-1034
Buffer Mcllvaine (pH=2) <sup>b</sup>	1000	Buffer Mcllvaine (pH=5)	$4.07 \times 10^{20}$	-895
Etilenglicol anhidro + 0.27 M $\text{NH}_4\text{F}$ y 0.2 %w de agua <sup>c</sup>	20000	Buffer de Borato (pH=9.2)	$1.45 \times 10^{18}$	132.8
Etilenglicol anhidro + 0.27 M $\text{NH}_4\text{F}$ y 0.2 %w de agua <sup>c</sup>	25000	Buffer de Borato (pH=9.2)	$2.35 \times 10^{18}$	172.8
Etilenglicol anhidro + 0.27 M $\text{NH}_4\text{F}$ y	40000	Buffer de Borato	$7.12 \times 10^{18}$	222.8

0.2 %w de agua <sup>c</sup>		(pH=9.2)		
Etilenglicol anhidro + 0.27 M NH <sub>4</sub> F y 0.2 %w de agua <sup>c</sup>	50000	Buffer de Borato  (pH=9.2)	$7.20 \times 10^{18}$	332.8
0.1 M NaOH  (pH=12.7) <sup>d</sup>	250	0.1 M NaOH  (pH=12.7)	$2 \times 10^{20}$	-251
0.1 M NaOH  (pH=12.7) <sup>d</sup>	500	0.1 M NaOH  (pH=12.7)	$1 \times 10^{20}$	-240

<sup>a</sup> Valores obtenidos en este trabajo.

<sup>b</sup> Valores reportados por Schmidt et-al [33].

<sup>c</sup> Valores reportados por Yahia et-al [30].

<sup>d</sup> Valores reportados por Acevedo et-al [23]

### 3.4 Conclusiones.

Los resultados obtenidos al caracterizar por métodos potenciodinámicos, potencioestáticos y por EIS, las tres películas de óxido de Titanio, previamente crecidas en soluciones de  $\text{CdSO}_4$  a distintas concentraciones, sugieren la presencia de ligeras modificaciones en las superficies de las películas de óxido formadas, cuando son crecidas en soluciones de  $\text{CdSO}_4$  a diferentes concentraciones, sin alterar la velocidad de crecimiento de las mismas, ya que el espesor calculado es prácticamente el mismo para las tres películas. Estas modificaciones superficiales no presentaron un comportamiento lineal con la concentración de la solución donde fueron formadas las películas, ya que en la mayor parte de las caracterizaciones, los resultados obtenidos para las películas de óxido de Titanio previamente crecidas en las soluciones 2 mM y 50 mM  $\text{CdSO}_4$ , presentaron mayor similitud, en comparación con la película de óxido de Titanio previamente crecida en la solución 10 mM  $\text{CdSO}_4$ . Este comportamiento fue mostrado en las curvas de potencial obtenidas en circuito abierto versus tiempo de inmersión, en las curvas de corriente versus potencial mostradas en la Figura 3.6, en las curvas de carga acumulada versus el potencial de caracterización impuesto (Figura 3.8), en los diagramas de Nyquist y de Bode (Figuras 3.9 y 3.10), así como en algunos parámetros obtenidos con el ajuste de datos experimentales al circuito equivalente propuesto, como la resistencia atribuida a la película compacta de óxido de Titanio ( $R_p$ ) y el CPE atribuido a la interfase de la capa porosa de óxido de Titanio y la solución ( $Q_i$ ).

Asimismo, se corroboró que las propiedades semiconductoras de las películas de óxido de Titanio, son independientes de la concentración del electrolito donde se lleve a cabo el crecimiento anódico de las mismas, como lo demuestra la similitud que existe entre los valores obtenidos para la densidad de donadores ( $N_d$ ) y para el potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) (Tabla 3.6).

Con lo anteriormente descrito, queda descartada la formación de películas con diferentes características, que pudieran afectar el mecanismo de electrodeposición de Cadmio, ya que las tres películas de óxido de Titanio caracterizadas, de acuerdo con los resultados obtenidos, son muy similares y electroquímicamente estables.

### ***Electrocristalización de Cadmio sobre las películas de óxido de Titanio crecidas anódicamente.***

#### **4.1 Introducción.**

Debido a sus propiedades únicas el  $\text{TiO}_2$  es el material semiconductor más comúnmente empleado en diversas aplicaciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas [34]. Sin embargo, debido a la alta recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, diferentes modificaciones se han realizado para superar este inconveniente, como son: la deposición de semiconductores inorgánicos [35], el dopaje con aniones [36], iones metálicos [37], y la deposición de nanopartículas metálicas [38], entre otras.

En el caso particular de la deposición de nanopartículas metálicas, éstas actúan como electron-scavengers separando así los pares electrón-hueco fotogenerados, lo que se refleja como una disminución en la recombinación dentro del semiconductor [38]. El tamaño de las partículas y su distribución en la superficie óxido [39] son parámetros muy importantes para estos procesos. Entre las diferentes metodologías empleadas en la literatura para la deposición de partículas metálicas sobre óxidos semiconductores, la electrodeposición ha sido escasamente explorada [20, 40-47], aún cuando esta técnica permite un adecuado control de la morfología, tamaño y distribución de las partículas metálicas depositadas, tan sólo controlando el programa de potencial impuesto y el tiempo de deposición.

En la literatura se encuentran pocas investigaciones relacionadas con el estudio de la electrodeposición de partículas metálicas sobre sustratos de óxido semiconductor [20, 40-48], estudiando el efecto del espesor de la película de óxido, las vacancias de oxígeno, los tratamientos térmicos realizados a la película de óxido, entre otros. Estos

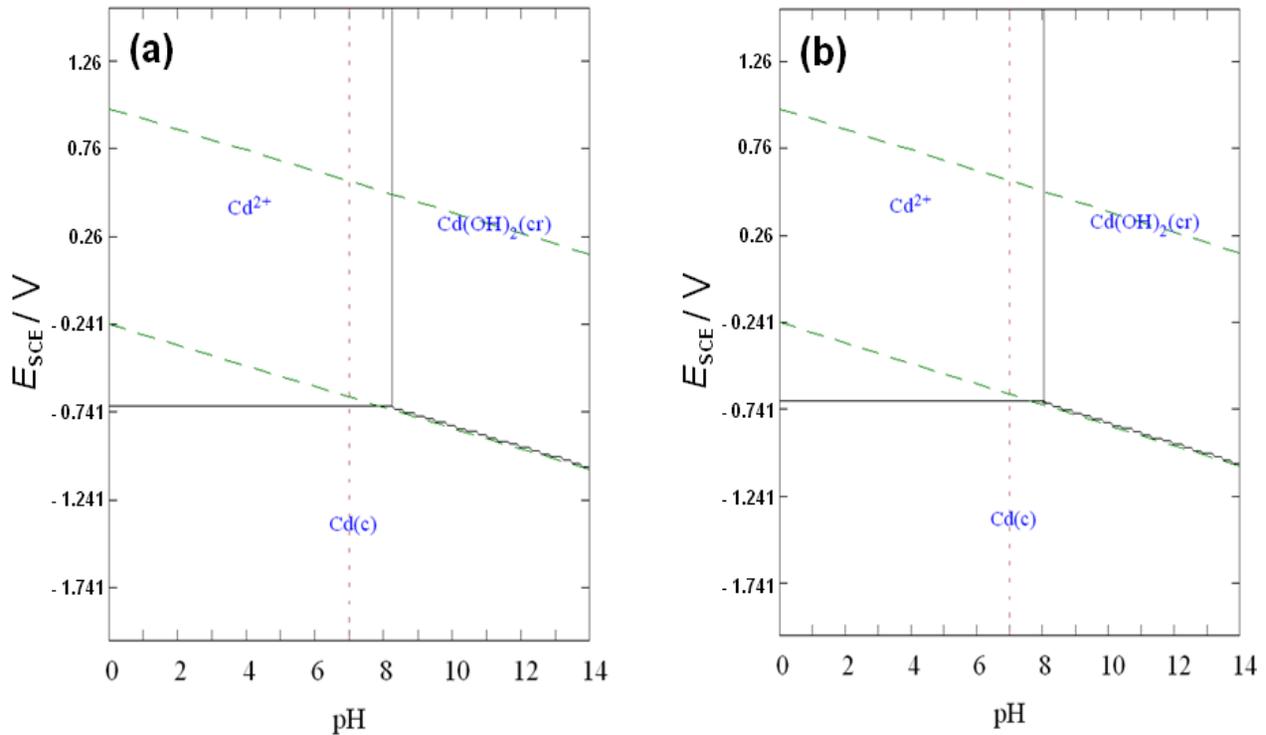
trabajos han mostrado que los electrodepósitos, su naturaleza y crecimiento, son muy sensibles a las propiedades de la película de óxido sobre la que se está electrodepositando. Dependiendo del espesor de esta película, el sobrepotencial necesario para su deposición puede ser desplazado hacia menores o mayores valores y, la morfología y distribución de las partículas metálicas depositadas puede ser modificada.

Pocas investigaciones han realizado un estudio sistemático de la nucleación de partículas metálicas sobre sustratos de óxidos semiconductores, que permitan determinar el mecanismo de su crecimiento; conocimiento de vital importancia para la posible aplicación de esta metodología en el desarrollo de fotoánodos. Delplancke *et al* [40] estudiaron la electrodeposición de Cu sobre sustratos de TiO<sub>2</sub>, formado mediante anodizado galvanostático de Ti, observando un crecimiento 3D progresivo; la cantidad de núcleos y su dispersión mostraron ser dependiente del espesor de la película de óxido, que lo relacionaron con la presencia de defectos, y por tanto un incremento en su conductividad. Zhang *et al* [42] también estudiaron la nucleación de Cu sobre sustratos de TiO<sub>2</sub>, pero en este caso el TiO<sub>2</sub> fue formado mediante oxidación térmica y plasma; sus resultados revelan que a bajas temperaturas de oxidación, el óxido actúa como una barrera para la transferencia de carga, y se observa un crecimiento progresivo, pero a altas temperaturas, el mecanismo fue modificado y se presenta un crecimiento instantáneo, que fue atribuido al incremento de la conductividad del óxido por la presencia vacancias de oxígeno. Adicionalmente, Zhou *et al* [43] también estudiaron el efecto de la temperatura de oxidación de sustratos de acero 316 L en la nucleación de Cu, encontrando una relación inversa con los mecanismos de nucleación, reportados por su grupo de investigación para el Ti [42]; mostrando que la naturaleza del sustrato tiene una fuerte influencia sobre el mecanismo de crecimiento de los depósitos metálicos. Gunawardena *et al* [20] estudiaron el crecimiento de depósitos de Cd sobre superficies de SnO<sub>2</sub> (~10-20 Ωcm<sup>-2</sup>), sus resultados mostraron que a pesar de la alta conductividad del óxido sobre el que llevaron la electrodeposición, los transientes de corriente mostraron ser muy diferentes a los obtenidos en esta misma investigación para el carbón vítreo, proponiendo que el crecimiento de los cristales de Cd se lleva a cabo mediante un mecanismo 2D a bajos sobrepotenciales, y es modificado a 3D al

incrementar el sobrepotencial empleado para la deposición. No obstante, hasta la fecha no hay estudios sobre el crecimiento de cristales de Cadmio sobre sustratos de Ti, particularmente de  $\text{TiO}_2$ . El interés particular en la electrodeposición de Cd radica no sólo en la obtención de partículas metálicas, sino también en la posibilidad de obtener CdS [49], CdSe [35], CdTe [50], CdO [51], entre otros.

En la presente investigación se lleva a cabo un estudio sistemático, mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría, de la electrodeposición y nucleación de Cd sobre sustratos de  $\text{TiO}_2$  formados por anodización potencioestática, en soluciones con tres diferentes concentraciones de  $\text{CdSO}_4$  (2mM, 10mM y 50mM), a un pH de 2. La morfología de los depósitos formados fue analizada mediante imágenes de SEM.

## 4.2 Estudio termodinámico de las soluciones de CdSO<sub>4</sub>.



**Figura 4.1.** Diagramas tipo Pourbaix construidos con el programa MEDUSA a temperatura = 25° C, para las concentraciones (a) 2 mM CdSO<sub>4</sub>, fuerza iónica = 8 mM; (b) 10 mM CdSO<sub>4</sub>, fuerza iónica = 40 mM

De acuerdo con los diagramas tipo Pourbaix (figura 4.1) obtenidos para las concentraciones 2 mM y 10 mM CdSO<sub>4</sub>, las especies químicas involucradas en el proceso de reducción del ión Cd(II) no se modifican con el incremento en la concentración de CdSO<sub>4</sub>, asimismo, se tiene un amplio margen de pH para trabajar en la zona de predominio del Cd<sup>2+</sup>. Sin embargo, al aumentar la alcalinidad de la solución, la especie de Cd(OH)<sub>2</sub> aparece a pH mayor a 8.5. Por lo anterior y tomando en cuenta el pH notificado en la literatura para la deposición de CdS [52-54], se selecciona un pH=2 para realizar los estudios experimentales.

### 4.3 Parte experimental.

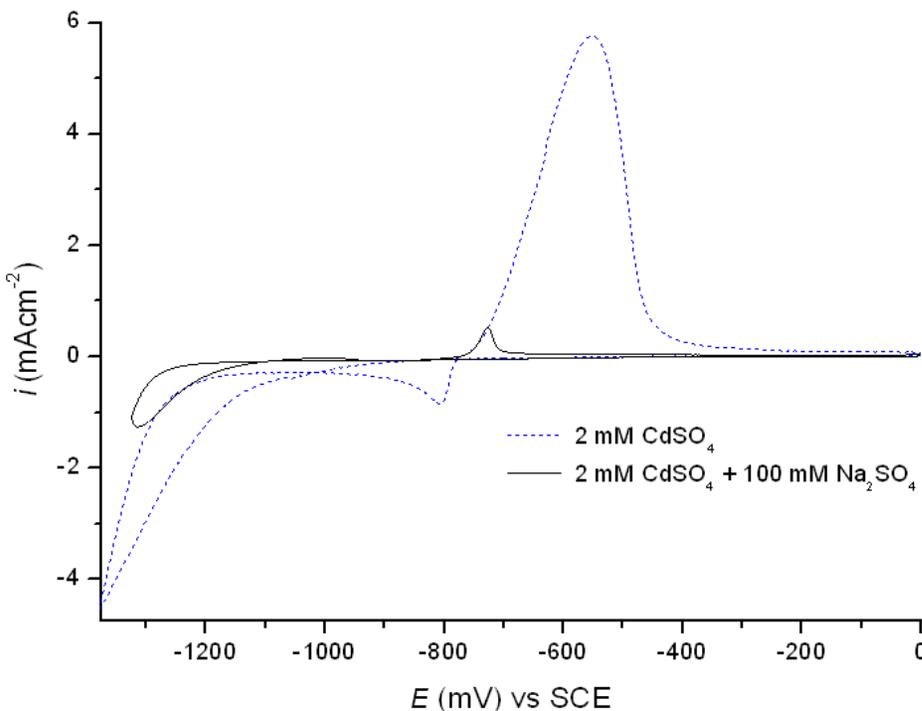
El procedimiento experimental efectuado para la formación de las películas de óxido de Titanio, mediante anodizado de electrodos de Titanio a 250 mV por 60 segundos, es descrito en el capítulo I de este trabajo. El anodizado del electrodo de Titanio se realizó en la misma solución de  $\text{CdSO}_4$  a  $\text{pH}=2$ , donde se llevó a cabo la electrodeposición de Cadmio, considerando los resultados obtenidos en la caracterización de las películas, que muestran una independencia, de las propiedades semiconductoras y de la velocidad de crecimiento, con la concentración de  $\text{CdSO}_4$  en la solución, para las películas de óxido de Titanio formadas anódicamente.

Las soluciones 2 mM, 10 mM y 50 mM  $\text{CdSO}_4$ , utilizadas en la formación de las películas de óxido de Titanio, en las caracterizaciones de la electrocristalización de Cadmio y, en el electrodepósito de Cadmio, fueron preparadas con agua milli Q ( $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CdSO}_4$  (99.4% JT Baker) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (97.9% JT Baker) para ajustar el pH a un valor de 2. El electrodepósito de Cadmio sobre las superficies de las películas de óxido de Titanio, así como las caracterizaciones electroquímicas realizadas por técnicas potenciodinámicas y potencioestáticas para la electrocristalización, fueron llevados a cabo utilizando un potencióstato BAS Epsilon acoplado a una computadora personal. Antes de cada experimento, las soluciones utilizadas fueron burbujeadas con  $\text{N}_2$  por 15 minutos para remover el oxígeno disuelto, los experimentos se realizaron bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$  a temperatura ambiente. Después de cada experimento, el Cadmio depositado sobre el electrodo de trabajo fue electroquímicamente disuelto imponiendo un potencial de 0 V vs SCE durante 5 minutos.

La morfología de las películas fue estudiada con imágenes adquiridas por microscopía electrónica de barrido (SEM), con un microscopio de campo de alta emisión JSM-7600F con un voltaje de aceleración de 5.0 kV, así como con un microscopio de campo de alta emisión FE SEM S-5500 Hitachi.

#### 4.4 Influencia del electrolito soporte en la caracterización por técnicas potenciodinámicas.

Con el fin de establecer la influencia del electrolito soporte en el comportamiento electroquímico de los iones Cadmio, se agregó 100 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte en la solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$ . Sin embargo, la presencia del electrolito soporte desplazó el proceso de reducción de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  hasta el potencial donde se tiene la evolución de hidrógeno (Figura 4.2), llevándose a cabo los dos procesos de manera simultánea, haciendo el estudio voltamperométrico, bajo estas condiciones, muy complejo, por esta razón se decidió no utilizar electrolito soporte en el sistema. Esto evita la reducción simultánea; sin embargo provoca una resistencia alta al paso de carga por la solución (baja conductividad).



**Figura 4.2.** Curvas de densidad de corriente ( $i/\text{mAcm}^{-2}$ ) versus potencial ( $E/\text{mV}$ ), para las películas de óxido de Titanio previamente formadas en las soluciones 2 mM  $\text{CdSO}_4$  y 2 mM  $\text{CdSO}_4$  + 100 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , obtenidas a una velocidad de barrido de potencial ( $v$ ) de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , iniciando el barrido en 0 V vs SCE en dirección negativa, en las soluciones indicadas en la figura.

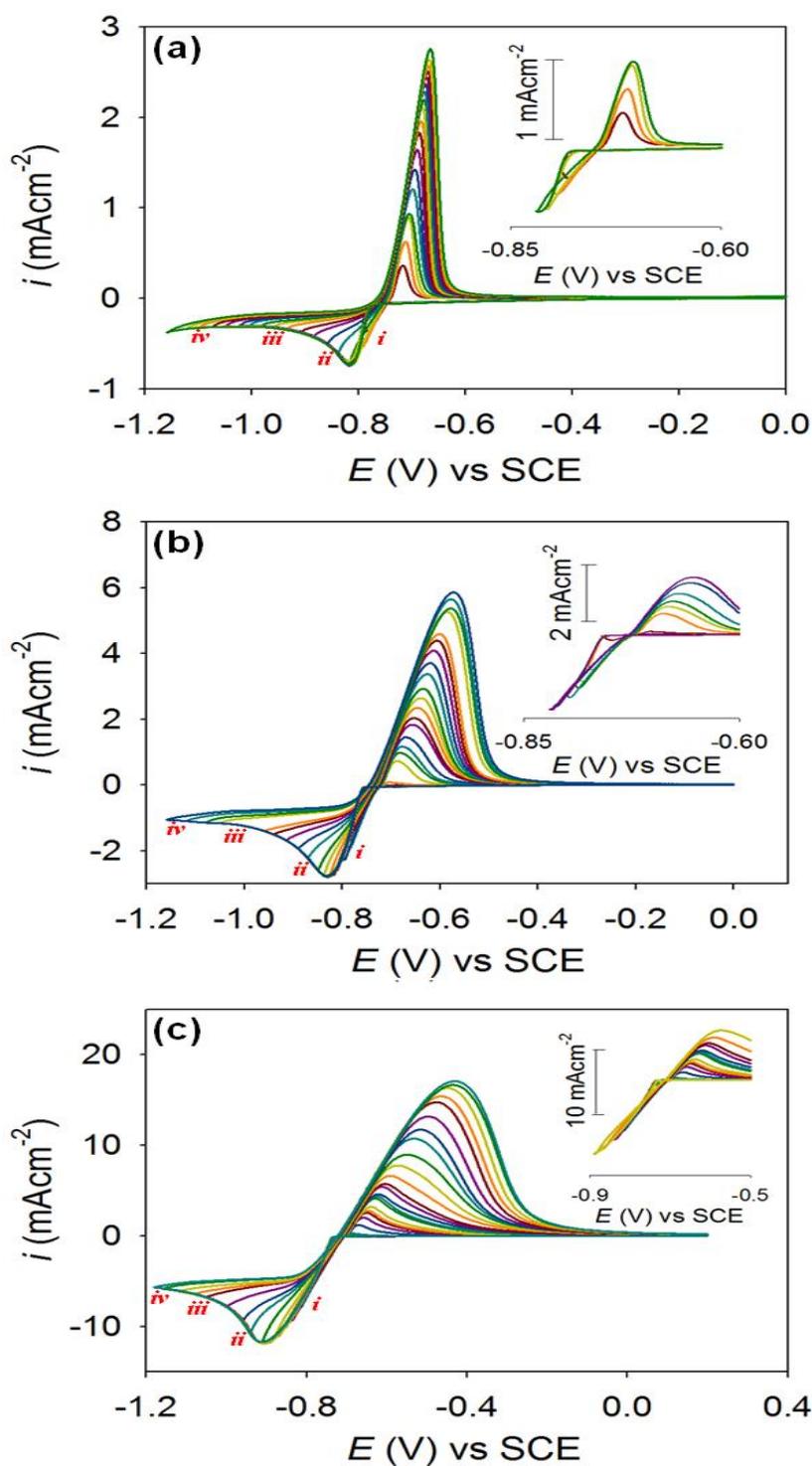
## 4.5 Resultados y discusión.

### 4.5.1 Caracterización Voltamperométrica.

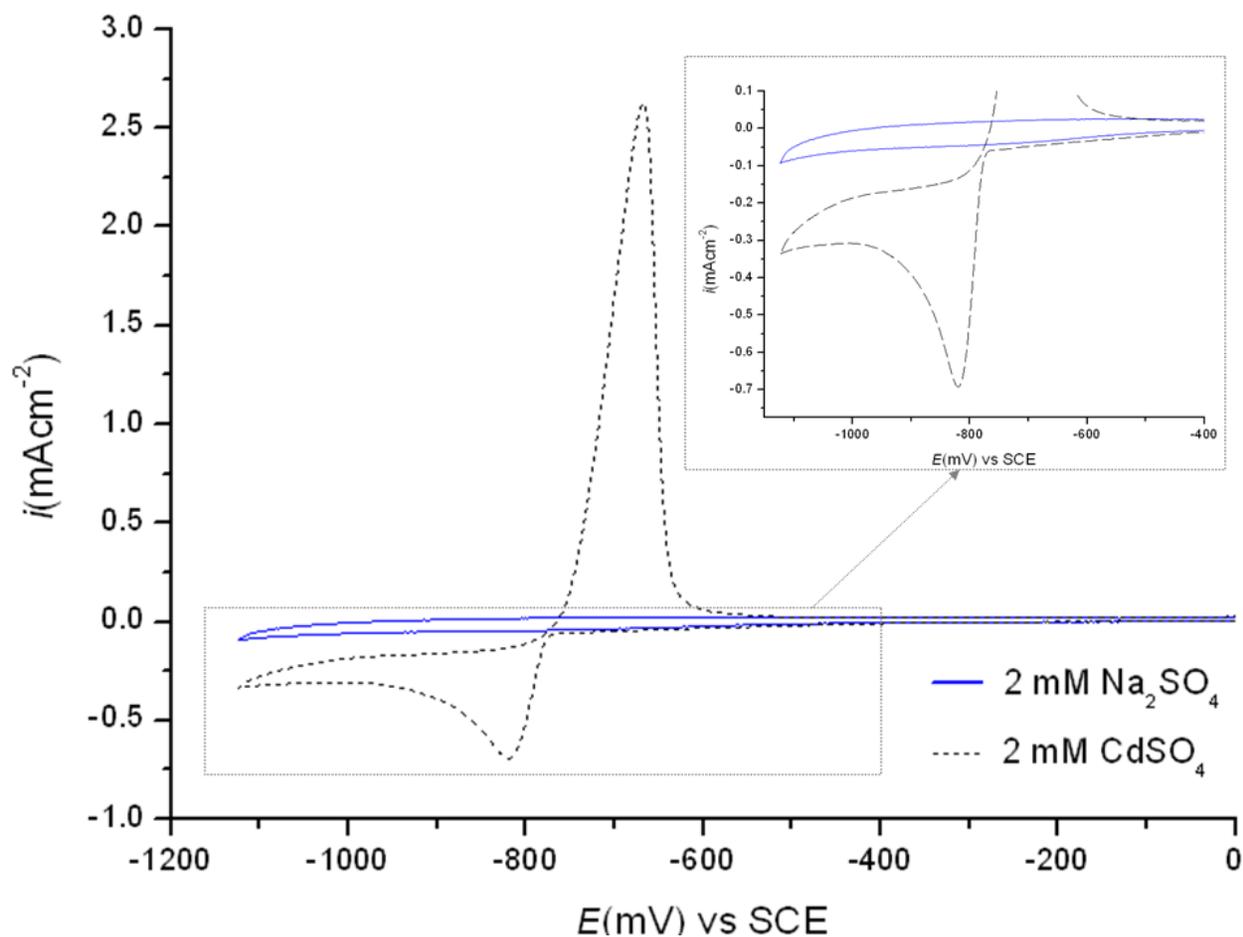
La caracterización voltamperométrica del electrodo de Ti anodizado, en las diferentes soluciones estudiadas (2 mM, 10 mM y 50 mM CdSO<sub>4</sub>), se realizó a una velocidad de barrido de potencial ( $v$ ) de 20 mVs<sup>-1</sup>. Las curvas densidad de corriente ( $i$ ) versus potencial ( $E$ ) obtenidas, se encuentran en la Figura 4.3. El barrido de potencial se inició desde un valor de 0.0 mV vs SCE (potencial en el que se realizó la limpieza electroquímica, ver sección experimental) hacia potenciales más negativos, registrándose una pequeña corriente capacitiva asociada al llenado de estados superficiales y trampas del TiO<sub>2</sub>, la magnitud de esta corriente es despreciable con respecto a la corriente faradaica asociada a la reducción de iones Cadmio (Figura 4.3). Para la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub>, Figura 4.3 (a), cuando el barrido de potencial alcanzó un valor de -780 mV vs SCE se presentó un incremento de corriente debido a la reducción de los iones Cd<sup>2+</sup> en la solución (ecuación (4.1)), llevando a la formación de un pico ancho. Posteriormente la corriente disminuye lentamente hasta alcanzar un valor estacionario; en este intervalo de potencial, la reducción de los iones Cd<sup>2+</sup> se encuentra limitada por la difusión de esta especie, desde el seno de la solución a la interfase TiO<sub>2</sub>/solución. Cuando el potencial se hace más negativo, se presenta un pequeño incremento de corriente debido a que inicia el proceso de reducción de los protones (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), y entonces, se invierte la dirección del barrido de potencial. La corriente disminuye lentamente, hasta que la curva de corriente obtenida en el barrido inverso, se cruza, en dos puntos, con la curva obtenida en el barrido directo de potencial. Después de esto, la corriente se incrementa nuevamente, pero ahora toma valores positivos, indicando la oxidación de Cd depositado sobre la superficie del electrodo (ecuación (4.1)). En esta ocasión, el pico de corriente formado es fino, debido a que la especie que se está transformando se encuentra en la superficie del electrodo. Finalmente, la corriente disminuye nuevamente y toma valores cercanos a cero. Bajo las condiciones experimentales aquí empleadas, nunca se presentó un posterior incremento de corriente que indicara la oxidación del substrato de Ti; esto porque el TiO<sub>2</sub> formado

durante el anodizado, actúa como un diodo, e impide el paso de corriente [31]. Cabe señalar, que cuando se realizó la polarización del electrodo de Ti anodizado en una solución libre de iones Cadmio, 2 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 4.4), sólo se presentaron las corrientes capacitivas asociadas al TiO<sub>2</sub> (comportamiento observado a potenciales menos negativos en las Figura 4.3 (a, b y c)), pero en ningún momento se observó algún proceso anódico que pudiera interferir en la respuesta obtenida. Cuando la caracterización voltamperométrica del electrodo de Ti anodizado se llevó a cabo en las soluciones 10 mM (Figura 4.3 (b)) y 50 mM de CdSO<sub>4</sub> (Figura 4.3 (c)), el potencial donde inicia el proceso de reducción de los iones Cd<sup>2+</sup> en solución, se presentó a potenciales menos negativos, pero el pico de reducción y de oxidación, se desplazaron hacia valores de potencial más negativos y menos negativos, respectivamente. Este comportamiento es asociado a la caída óhmica (*iR*) debida a la ausencia de electrolito soporte en el sistema, ocasionando que las soluciones presenten una alta resistencia, similar a los valores obtenidos por EIS para la solución 10 mM KClO<sub>4</sub> (169-197 ohm ó 12-14 ohm cm<sup>2</sup>). Asimismo, al aumentar la concentración del electrolito, se tiene más cantidad de especies Cd<sup>2+</sup> en la interfase TiO<sub>2</sub>/Solución, lo que incrementa la corriente en el proceso de reducción y, por consiguiente, la caída óhmica. Por esta razón, en la Figura 4.3, es observado un desplazamiento a potenciales más negativos de los picos de reducción, disminuyendo la pendiente al inicio de los mismos, conforme la concentración es incrementada. De la misma manera, la caída óhmica en el proceso de oxidación se hace más notoria al aumentar la concentración del electrolito, por lo que los picos finos obtenidos con la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub> (Figura 4.3 (a)) comienzan a ensancharse a la concentración de 10 mM CdSO<sub>4</sub> (Figura 4.3 (b)), presentando mayor ensanchamiento los picos obtenidos con la solución 50 mM CdSO<sub>4</sub> (Figura 4.3 (c)).





**Figura 4.3.** Comportamiento voltamperométrico ( $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ ) del electrodo de Ti previamente anodizado potenciales, en las diferentes soluciones estudiadas: (a) 2 mM; (b) 10 mM y, (c) 50 mM  $\text{CdSO}_4$ . En las Figuras se indican con las siglas *i*, *ii*, *iii* y *iv* los pulsos potenciales empleados para la caracterización morfológica de los depósitos de Cd (mostrados más adelante). Insertada en cada figura, se encuentra una amplificación del comportamiento obtenido en el intervalo de potenciales de inversión catódica  $E_{\lambda,c}$ , menos negativos del potencial de pico de reducción.



**Figura 4.4.** Curvas de densidad de corriente ( $i/\text{mAcm}^{-2}$ ) versus potencial ( $E/\text{mV}$ ), para la película de óxido de Titanio previamente formada en la solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$ , obtenidas a una velocidad de barrido de potencial ( $v$ ) de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , iniciando el barrido en 0 V vs SCE en dirección negativa, en las soluciones indicadas en la figura.

En la Figura 4.3 se observa que cuando el potencial de inversión catódico ( $E_{\lambda c}$ ) se lleva a valores más negativos, el área del pico anódico también se ve incrementada, indicando que la cantidad de Cd depositada sobre la superficie del electrodo se hace mayor. Además, insertada en cada una de las figuras de la Figura 4.3, se encuentra una amplificación del comportamiento obtenido en el intervalo de potenciales de  $E_{\lambda c}$ , menos negativos que el potencial de pico correspondiente. En éstos se observa que el potencial de cruce es prácticamente independiente al  $E_{\lambda c}$ , tomando valores promedio de  $-0.75 \text{ V}$ ,  $-0.73 \text{ V}$  y  $-0.71 \text{ V}$  vs SCE, para las soluciones 2 mM (Figura 4.3 (a)), 10 mM (Figura 4.3 (b)) y 50 mM  $\text{CdSO}_4$  (Figura 4.3 (c)), respectivamente. Estos valores son

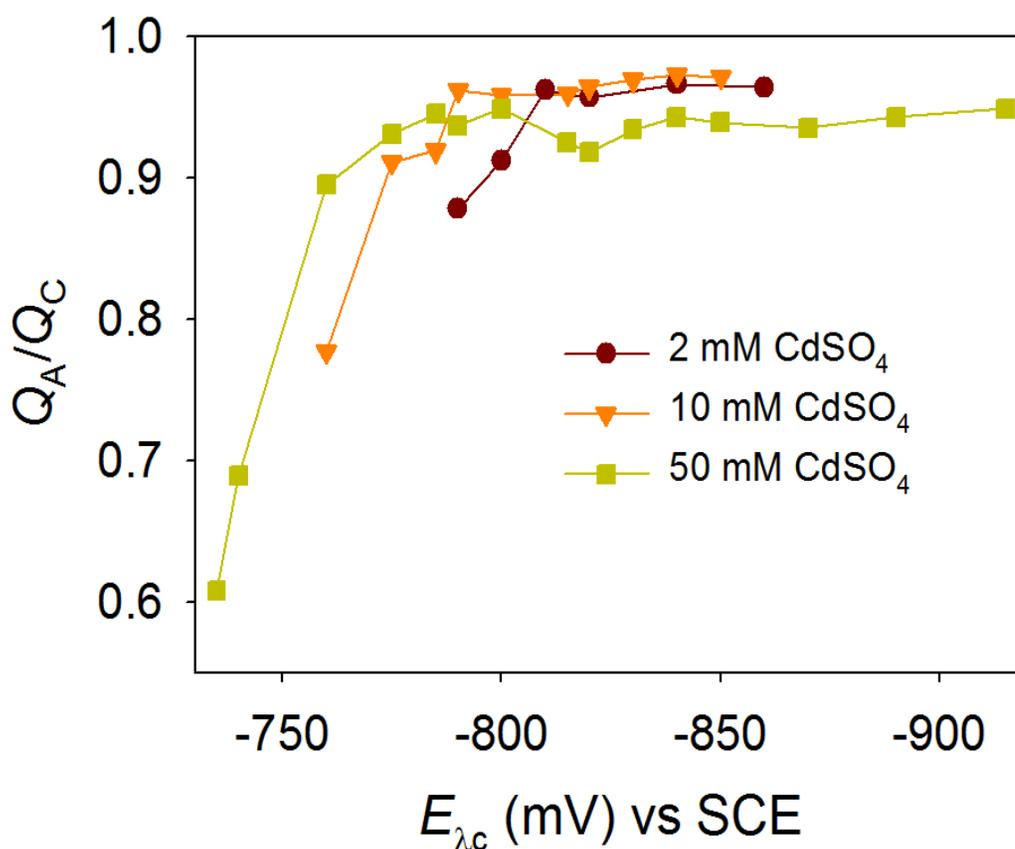
similares a los valores de potencial formal  $E'$  estimados de la ecuación de Nernst (Ecuación 4.2): -0.74 V, -0.72 V y -0.70 V vs SCE para las concentraciones de 2 mM, 10 mM y 50 mM CdSO<sub>4</sub>, respectivamente. Esto indica que efectivamente el par redox Cd<sup>2+</sup>/Cd es el proceso asociado a los picos de reducción y oxidación analizados.

$$E' \text{ (V vs SCE)} = E^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} \text{ (V vs SCE)} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} [\text{Cd}^{2+}] \quad (4.2)$$

Donde  $E'$  es el potencial formal,  $E^{\circ}$  es el potencial estándar de par Cd<sup>2+</sup>/Cd (-0.66 V vs SCE [11]),  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura,  $n$  los moles de electrones,  $F$  la constante de Faraday, [Cd<sup>2+</sup>] la concentración del ión Cd<sup>2+</sup> en el seno de la solución.

De los voltamperogramas obtenidos, Figura 4.3, en el intervalo de  $E_{\lambda c}$  donde el proceso de reducción no está limitado por difusión, es decir justo hasta el máximo de corriente en el pico catódico; se estimó la relación de la carga asociada a la oxidación del Cd depositado sobre el electrodo de Ti anodizado ( $Q_A$ ) y la carga asociada a la reducción de los iones Cd<sup>2+</sup> ( $Q_C$ ). Cabe mencionar, que para la estimación de  $Q_C$  se tuvo en cuenta la carga asociada al TiO<sub>2</sub>, estimada en una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La variación de  $Q_A/Q_C$  con el  $E_{\lambda c}$  se encuentra graficada en la Figura 4.5, para cada una de las concentraciones estudiadas. La determinación de la relación  $Q_A/Q_C$  es posible sólo a partir de un  $E_{\lambda c}$  específico, que depende de la concentración de Cd<sup>2+</sup> en la solución, a mayor concentración el  $E_{\lambda c}$  es menos negativo (comportamiento que se observa en Figura 4.3). Esta variación es descrita por la ecuación de Nernst para el par redox Cd<sup>2+</sup>/Cd (Ecuación 4.2), en la cual se aprecia la dependencia del potencial formal con la concentración de iones Cd<sup>2+</sup>. Para valores menos negativos de  $E_{\lambda c}$ ,  $Q_A/Q_C$  presenta valores pequeños, indicando una baja recuperación del Cadmio electrodepositado, posiblemente debida a la baja estabilidad de los núcleos de Cd formados. La inestabilidad de los núcleos a potenciales de inversión menos negativos, es atribuida a que en estos potenciales el tamaño de los núcleos es muy pequeño, causando su desprendimiento de la superficie del sustrato y, por lo tanto, una relación  $Q_A/Q_C$  menor;

se llegó a esta conclusión al observar la presencia de un polvo fino en el fondo de la celda al realizar las experimentaciones, siendo más notorio cuando se realizó la experimentación con la solución 50 mM CdSO<sub>4</sub>, con la cual se obtuvieron las relaciones Q<sub>A</sub>/Q<sub>C</sub> más bajas. Este comportamiento es similar al reportado para otros metales como el Cu (II) y el Co (II) [55, 56], quienes a potenciales de inversión menos negativos presentan relaciones Q<sub>A</sub>/Q<sub>C</sub> menores, las cuales se aproximan a 1 cuando se incrementa el potencial de inversión a valores más negativos. A medida que el E<sub>λC</sub> se hace más negativo, Q<sub>A</sub>/Q<sub>C</sub> se hace mayor, alcanzando un valor de 0.97 para las soluciones de 2 y 10 mM CdSO<sub>4</sub>, y de 0.95 para la solución 50 mM CdSO<sub>4</sub>. Estos valores indican que a estos E<sub>λC</sub>, los tres sistemas presentan alta eficiencia y que no se tiene la presencia de reacciones parásitas a los procesos de reducción de los iones Cd<sup>2+</sup> y de oxidación del Cd electrodepositado.

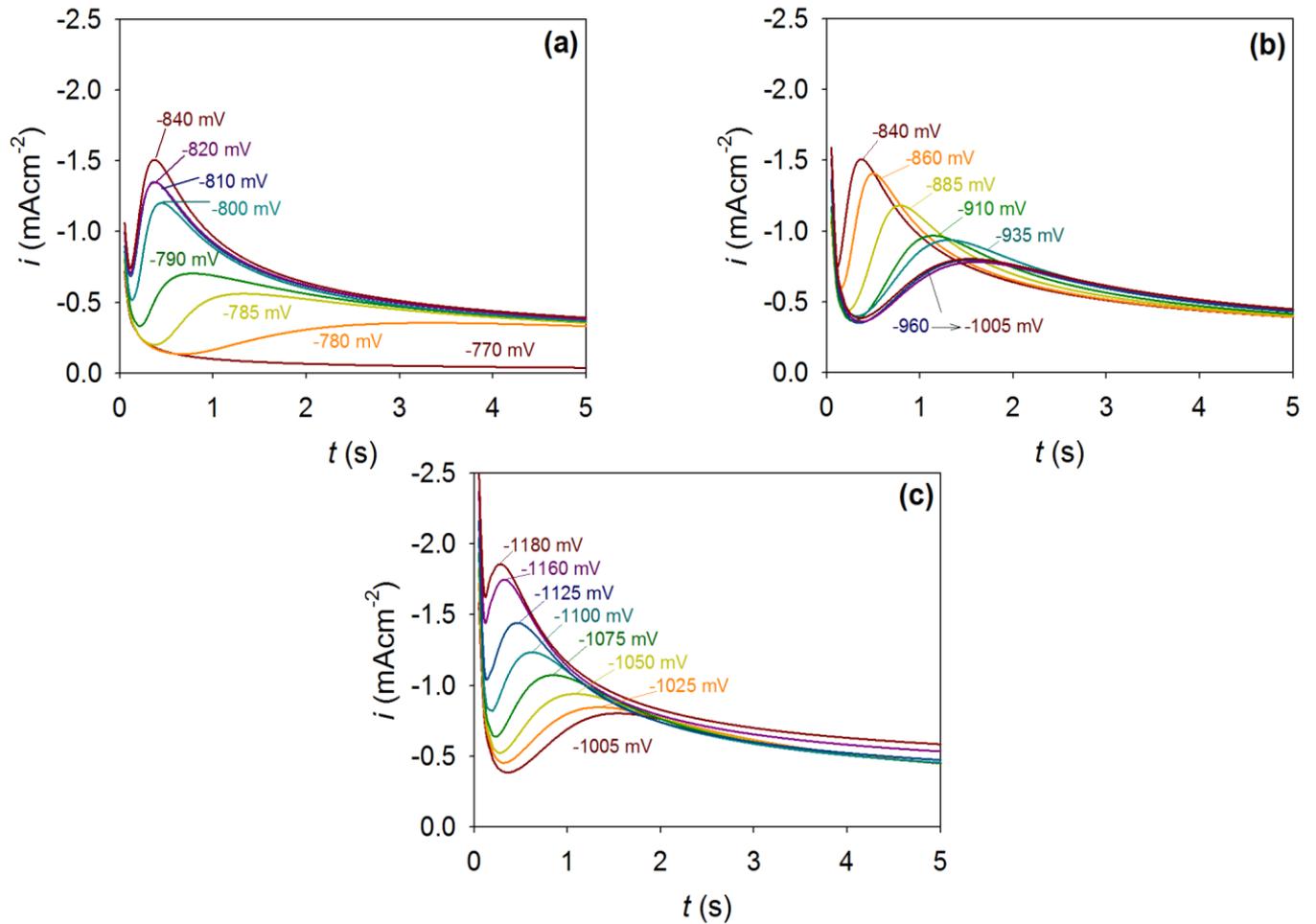


**Figura 4.5.** Variaciones de la relación entre la carga anódica y la carga catódica ( $Q_A/Q_C$ ), estimada de los voltamperogramas en la Figura 4.3, en función del potencial de inversión catódico  $E_{\lambda C}$ , para cada una de las soluciones aquí estudiadas, indicadas en la figura.

## 4.5.2 Caracterización Cronoamperométrica

### 4.5.2.1 Electrocrystalización de Cadmio en 2 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2)

Las curvas de densidad de corriente ( $i$ ) versus tiempo ( $t$ ) obtenidas durante los 5 primeros segundos del pulso potencioestático (indicado en la figura) impuesto para la electrodeposición de Cd, se muestran en la Figura 4.6. Al imponer los diferentes pulsos de potencial, se presenta un drástico incremento y una disminución de la corriente debido a la carga y descarga de la doble capa eléctrica en la interfase TiO<sub>2</sub>/solución. Posteriormente, la corriente vuelve a incrementarse por el aumento del área provocada por el crecimiento de los núcleos de Cadmio en la superficie del electrodo; llevando a la formación de un máximo; finalmente, la corriente disminuyó debido a la superposición de las zonas de difusión creadas alrededor de los núcleos formados [56-60]. Debido a que los cronoamperogramas registrados presentaron un comportamiento diferente, al que comúnmente ocurre en los procesos de electrocrystalización [56-60], se dividieron en tres grupos, que muestran tres tendencias diferentes en el crecimiento de los depósitos de Cd. Inicialmente, Figura 4.6 (a), a medida que el potencial impuesto para la formación del depósito se hace más negativo, las corrientes registradas se incrementan continuamente, llevando a la formación de un máximo de corriente, que se presenta cada vez a tiempos menores, hasta que se alcanza un potencial de -840 mV vs SCE. Después de este valor, las curvas  $i$  vs  $t$  registradas continúan presentando el máximo de corriente, pero ahora, a medida que el potencial impuesto presenta valores cada vez más negativos, éste se desplazó monótonicamente hacia mayores tiempos, disminuyendo el valor del máximo de corriente registrada, llegando a estabilizarse en el intervalo de potencial comprendido entre -960 y -1005 mV vs SCE, Figura 4.6 (b). Posteriormente, cuando el potencial impuesto presenta valores más negativos, Figura 4.6 (c), las curvas registradas mostraron nuevamente mayores valores en las corrientes máximas, cada vez a menores tiempos.



**Figura 4.6.** Curvas densidad de corriente ( $i/\text{mAcm}^{-2}$ ) versus tiempo ( $t/\text{s}$ ) obtenidas de los pulsos potencioestáticos (potenciales indicados en la figura) impuestos para la formación de los depósitos de Cd sobre el electrodo de Ti previamente anodizado, en una solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  (pH = 2). Las curvas se presentan en tres gráficos diferentes, para mostrar las diferentes tendencias que se presentaron dependiendo del pulso catódico impuesto para la deposición: (a) Entre -770 mV y -840 mV vs SCE; (b) entre -840 mV y -1005 mV vs SCE y, (c) entre -1005 mV y -1180 mV vs SCE.

Gunawardena et al [20] estudiaron el crecimiento de Cd sobre películas de  $\text{SnO}_2$  en una solución 10 mM  $\text{CdSO}_4$  y 0.1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , encontrando un comportamiento muy distinto al observado cuando la deposición se llevó a cabo sobre carbón vítreo, bajo las mismas condiciones. Aunque los autores no comentan sobre el tiempo en el que se presentan los máximos de corrientes durante los pulsos potencioestáticos; de los resultados de ese trabajo se observa que la tendencia presentada, no es la

comúnmente encontrada para la electrodeposición de metales sobre sustratos conductores [20, 56-60], aún cuando informan que la resistividad de la película de SnO<sub>2</sub> formada es de 10-20 Ωcm<sup>-2</sup> [20].

Para elucidar el origen de este comportamiento anómalo, se obtuvieron imágenes de SEM a diferentes potenciales, dentro de las tres zonas observadas en la Figura 4.6. En la Figura 4.7 se encuentran las imágenes de SEM obtenidas, a diferentes ampliaciones, para los depósitos de Cd sobre el electrodo de Ti anodizado. Los potenciales de -790 mV y -840 mV vs SCE, Figuras 4.7 (a) y 4.7 (b), corresponden a la primera tendencia observada en las curvas *i* vs *t* de la Figura 4.6 (a). El potencial de -900 mV, Figura 4.7 (c), se encuentra en el intervalo donde las corrientes máximas disminuyeron y se presentaron a mayores tiempos, Figura 4.6 (b). Finalmente, en la Figura 4.7 (d) se muestra la morfología del electrodepósito obtenido a -1100 mV vs SCE, que corresponde a la zona de potenciales donde la corriente máxima vuelve a incrementarse y a desplazarse hacia tiempos cada vez menores. Cabe mencionar, que los potenciales impuestos para la caracterización de la morfología de los depósitos de Cd, corresponden también, con cuatro zonas del voltamperograma en la Figura 4.3 (a), indicadas en la figura 4.3(a)*i* (imágenes de la Figura 4.7 (a)), figura 4.3(a)*ii* (imágenes de la Figura 4.7 (b)), figura 4.3(a)*iii* (imágenes de la Figura 4.7 (c)) y figura 4.3(a)*iv* (imágenes de la Figura 4.7 (d)).

Las imágenes en la Figura 4.7, obtenidas después de imponer un pulso potencioestático durante 300 s, muestran que cuando éste se hizo más negativo, se presenta cada vez una mayor cantidad de cristales sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>; que además incrementan de tamaño.

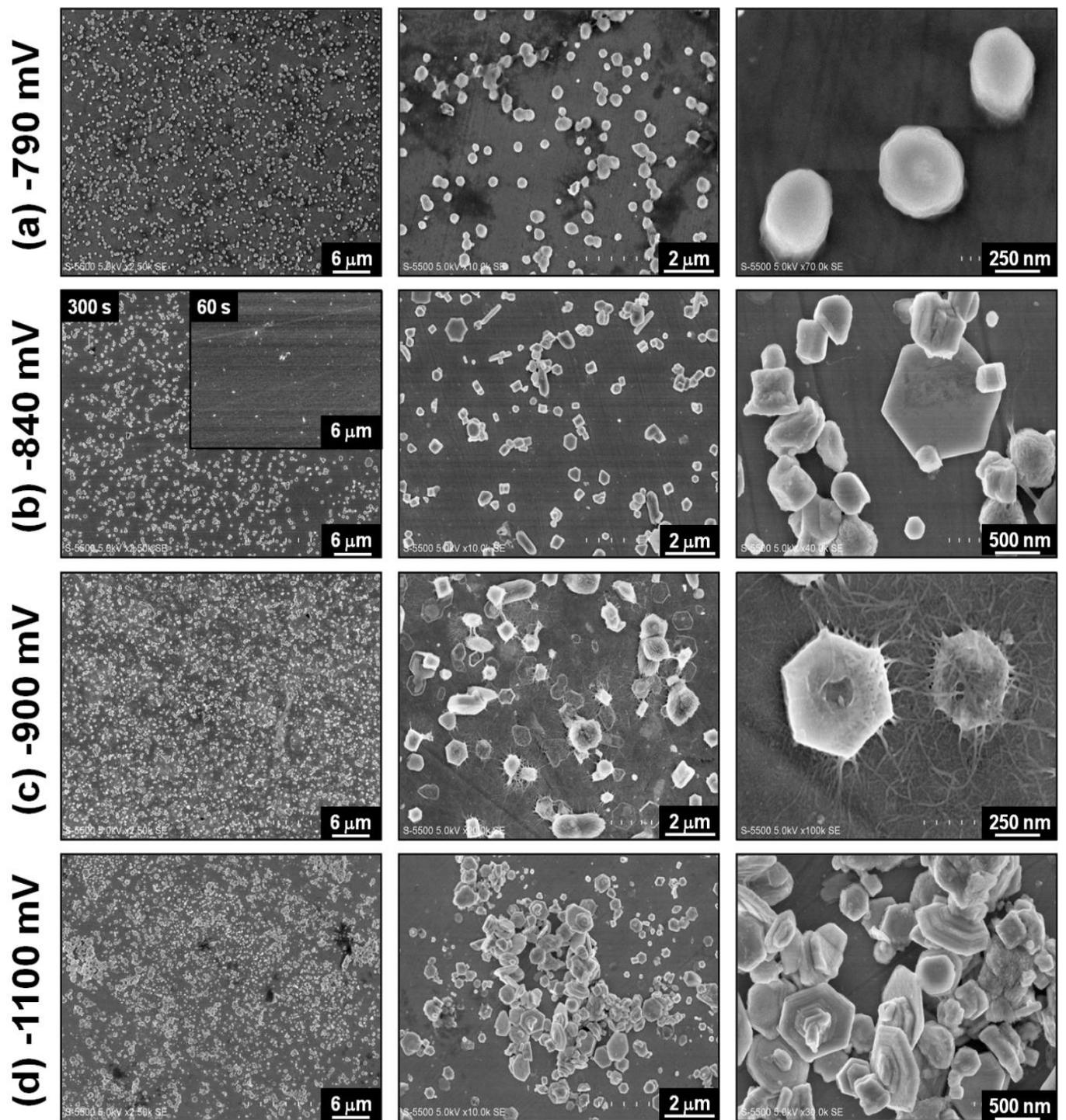
Al realizar un acercamiento para detallar la morfología de los cristales que están siendo formados, se observa que a -790 mV vs SCE (Figura 4.7 (a)) se forman cristalitas con forma redondeada. Cuando el sobrepotencial impuesto se hace más negativo, -840 mV vs SCE (Figura 4.7 (b)), los cristales empiezan a tomar forma de diferentes polígonos, particularmente hexágonos. Con el posterior incremento del potencial impuesto, Figura 4.7 (c) (-900 mV vs SCE), los cristales toman principalmente forma hexagonal, pero además, empiezan a aparecer ramificaciones entre ellos y el

sustrato, indicando una alteración en el mecanismo de cristalización del Cd. Este comportamiento coincide con las variaciones observadas en las curvas  $i$  vs  $t$  presentes en la Figura 4.6. La imagen de SEM insertada en la Figura 4.7 (b) se obtuvo, a diferencia de todas las imágenes en la Figura 4.7, después de un pulso de tan solo 60 s. En ésta se puede observar que a tiempos cortos la cantidad de cristales formados sobre la superficie del Ti anodizado es mucho más pequeña, que los observados cuando el mismo pulso es impuesto durante 300 s, Figura 4.7 (b). Este comportamiento indica que a pesar que el estudio cronoamperométrico se lleva a cabo en un corto tiempo, respecto al que se utiliza para obtener las imágenes de SEM, la nucleación incipiente que ocurre a tiempos cortos determina la naturaleza de los depósitos observados en SEM.

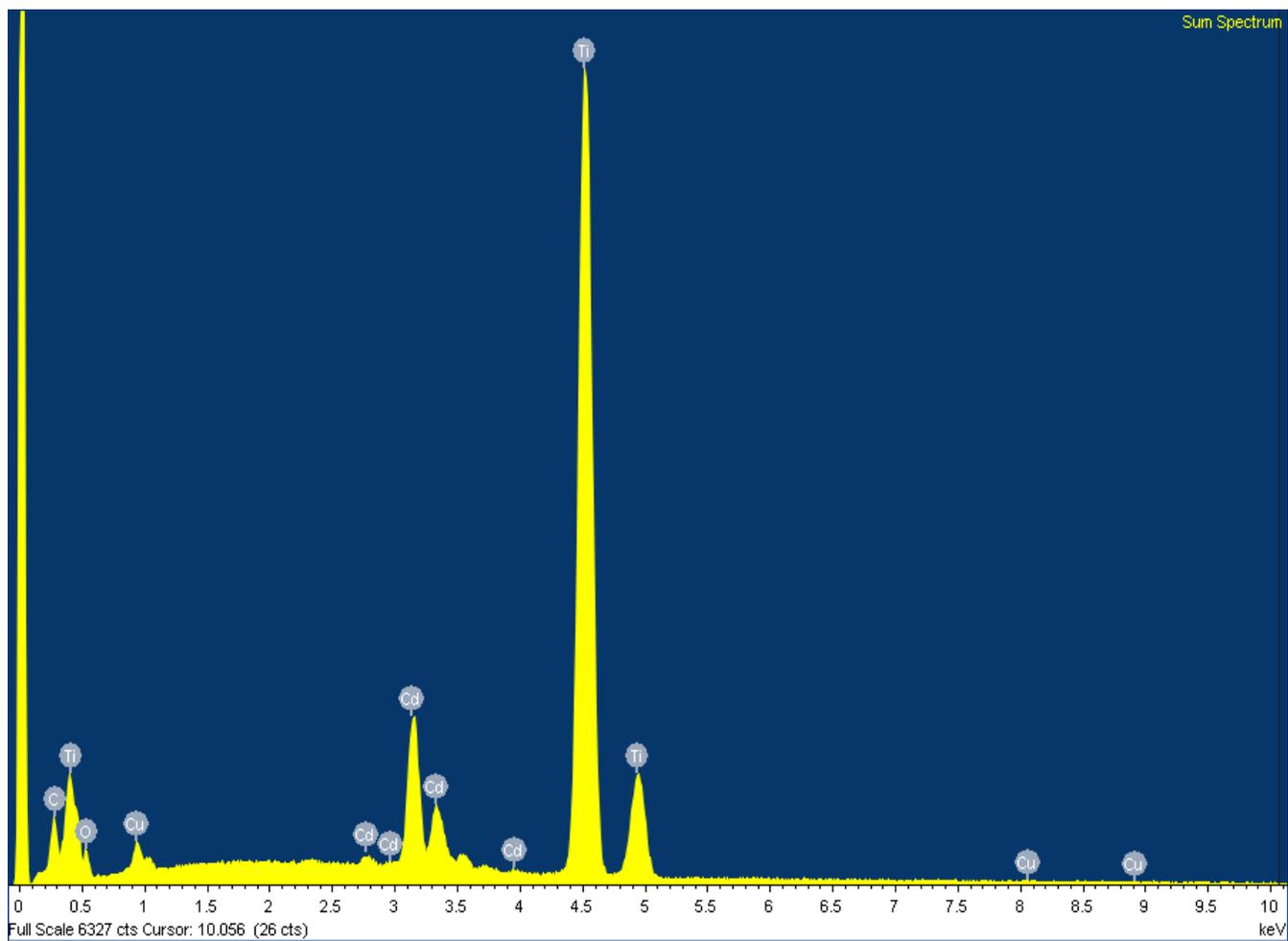
Finalmente, a mayores potenciales, los cristales continúan incrementando en cantidad y tamaño, pero las ramificaciones observadas en la Figura 4.7 (c), desaparecen. En este intervalo de potenciales, el comportamiento de las curvas  $i$  vs  $t$  cambia nuevamente, continuando con la tendencia observada a potenciales menos negativos. En la sección 4.5.3 se presenta un estudio cuantitativo del tamaño y número de cristales de Cadmio, obtenidos en las diferentes condiciones de electrodeposición.

Investigaciones anteriores muestran que la morfología de los depósitos de Cadmio puede ser drásticamente modificada dependiendo de las condiciones energéticas empleadas durante la electrodeposición [19, 61-65], presentándose la formación de estructuras hexagonales, láminas poligonales, dendritas, helechos, estrellas, esferas, entre otras. Sin embargo, la presencia de las ramificaciones observadas en la Figura 4.7 (c), para el conocimiento de los autores, no ha sido previamente informada, por lo que el fenómeno que provocó la formación de esta estructura, y ocasionó la alteración de las curvas  $i$  vs  $t$  en el intervalo de potenciales entre -840 mV y -1005 mV vs SCE es desconocido. En la Figura 4.8 se muestra un espectro obtenido por EDS para dilucidar la composición de estas ramificaciones y descartar la formación de éstas por la presencia de un componente ajeno al sistema, observándose señales de intensidad considerable sólo para el Titanio y Cadmio; asimismo, en el mapeo químico realizado por EDS (Figura 4.9), se observa la presencia de Cadmio en la ramificación, con una

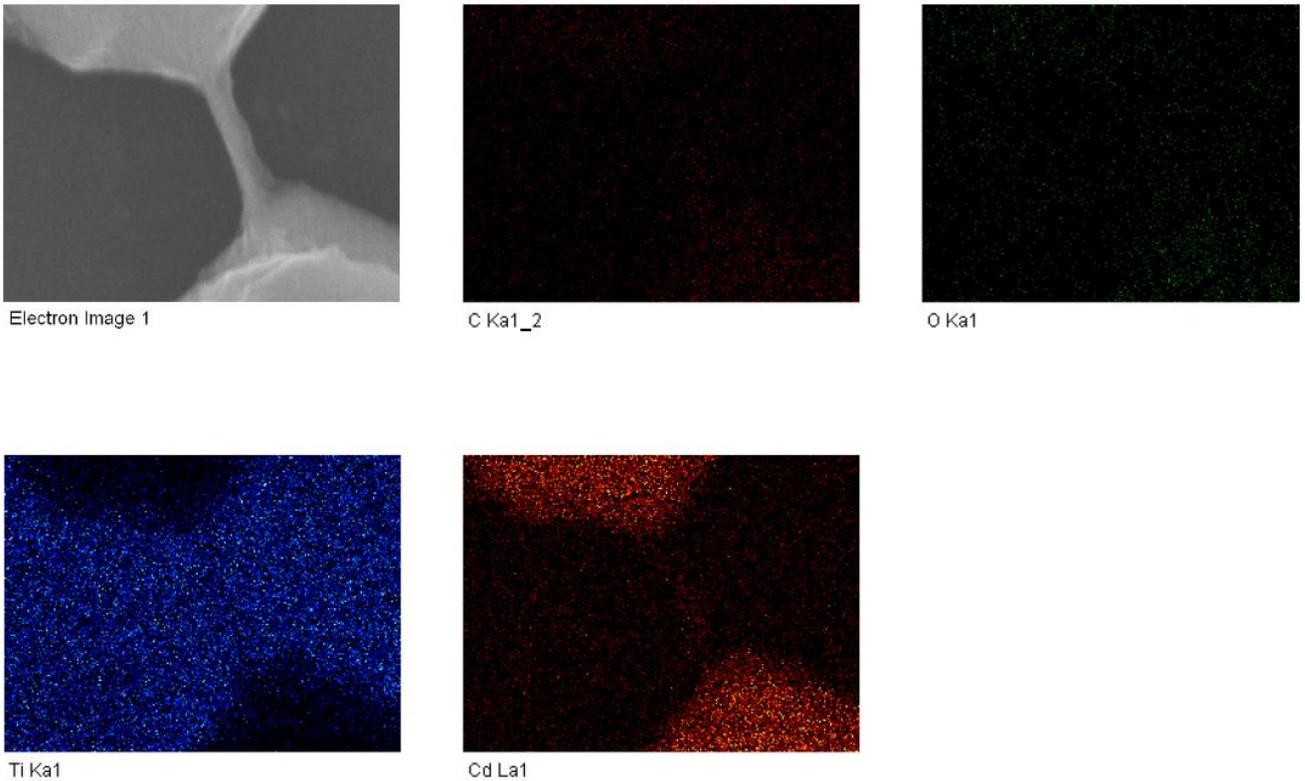
ligera disminución de Titanio en la misma. Un comportamiento como el observado con la aparición de estas ramificaciones, puede ser atribuido a una alteración en el mecanismo de transferencia de carga a través del  $\text{TiO}_2$  formado anódicamente, ya que puede presentarse por tunelamiento, a través de estados superficiales, o a través de los electrones en la banda de conducción [46, 66]. Otra explicación posible, puede ser que en la interfase  $\text{TiO}_2$ /electrolito, la especie de Cd que se reduce sobre el electrodo, esté siendo alterada. No obstante, existe poca información sobre la especiación de Cd en soluciones ácidas de  $\text{SO}_4^{2-}$ , y la especie que predomina bajo las condiciones aquí empleadas es el  $\text{Cd}^{2+}$ . Por lo anterior, queda llevar a cabo estudios en las direcciones mencionadas, para elucidar el origen de este comportamiento, que está fuera del alcance de la presente investigación.



**Figura 4.7.** Imágenes de SEM de las superficies de Ti previamente anodizado, en la que se lleva a cabo el depósito de cadmio, a partir de una solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  ( $\text{pH} = 2$ ), a diferentes pulsos potencioestáticos (durante 300 s): (a) -790 mV vs SCE; (b) -840 mV VS SCE; (c) -900 mV VS SCE y (d) -1100 mV vs SCE. La figura insertada en (b) muestra la morfología de la película obtenida cuando el pulso es impuesto durante 60 s.



**Figura 4.8.** Espectro obtenido por EDS, realizado a cristales electrodepositados utilizando una solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$ , en una zona donde se observaron ramificaciones similares a las mostradas en las imágenes de SEM (Figura 4.7 (c)).



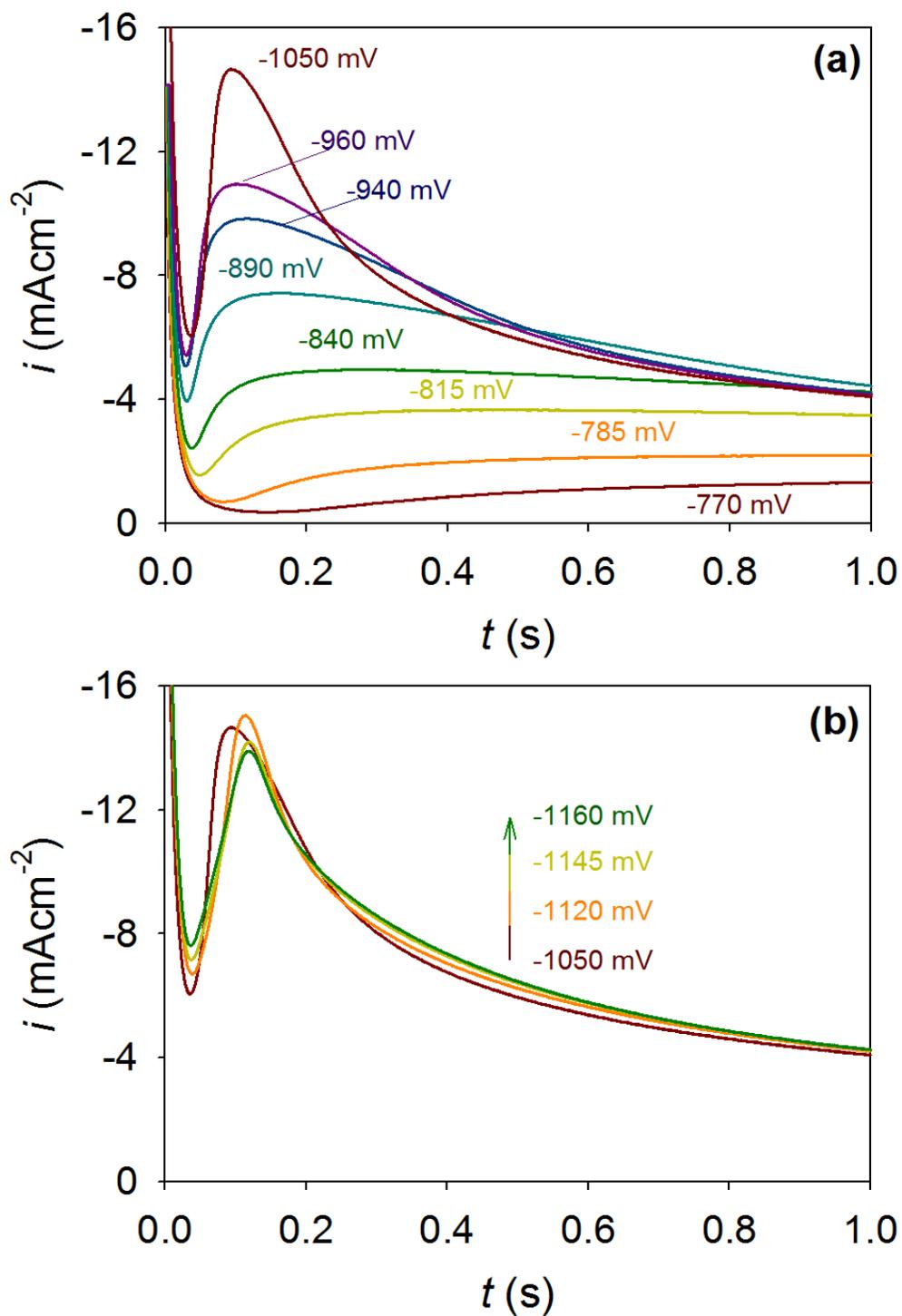
**Figura 4.9.** Mapeo químico realizado por EDS, a cristales electrodepositados utilizando una solución 2 mM CdSO<sub>4</sub>, en una zona donde se observaron ramificaciones similares a las mostradas en las imágenes de SEM (Figura 4.7 (c)).

Para observar si los cambios morfológicos que se presentaron en los electrodepositos formados en la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub>, también se presentan al incrementar la concentración de Cd<sup>2+</sup> en la solución; se estudió mediante cronoamperometría e imágenes de SEM los depósitos formados en soluciones 10 mM y 50 mM CdSO<sub>4</sub>.

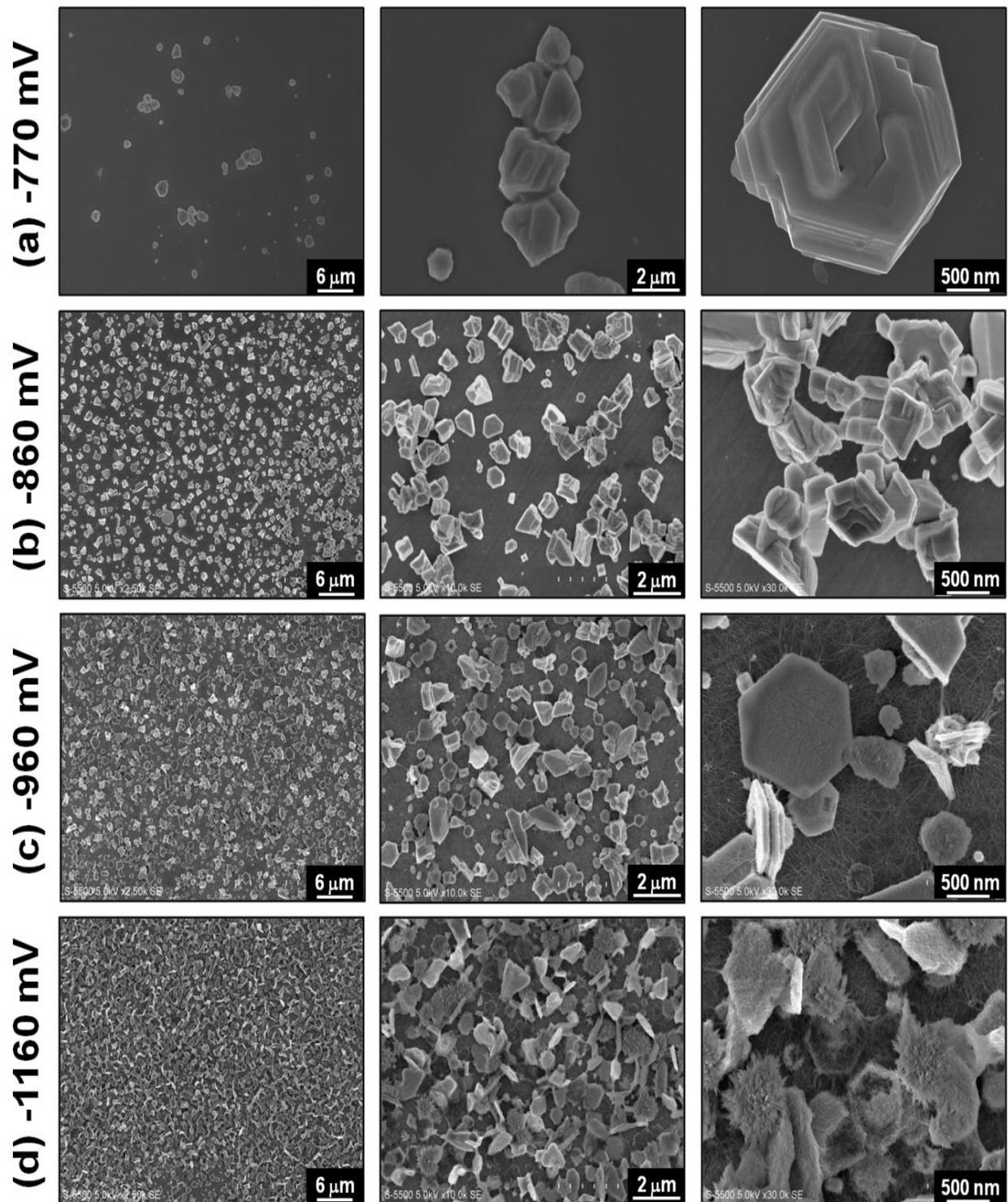
#### 4.5.2.2 Electrocrystalización de Cadmio en 10 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2)

Las curvas  $i$  vs  $t$  obtenidas en la solución 10 mM CdSO<sub>4</sub> se encuentran en la Figura 4.10. En esta ocasión no se presentaron las diferentes tendencias observadas en la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub>; sin embargo, a pulsos de potencial iguales o más negativos de -960 mV vs SCE (Figura 4.10 (a)), se presentó un ligero corrimiento del máximo de corriente hacia mayores tiempos. Asimismo, la forma de las curvas obtenidas a los pulsos potencioestáticos comprendidos entre -770 mV y -840 mV vs SCE (Figura 4.10 (a)), no es la característica para un proceso difusional, sugiriendo la forma de éstas un proceso de nucleación limitado por la incorporación de ad-átomos. Por otra parte, las curvas de decaimiento de corriente, después del máximo observado, no siguen el comportamiento descrito por la ecuación de Cottrell [56-60], indicando que hay procesos adicionales a la difusión de Cd<sup>2+</sup> que están modificando la respuesta de corriente registrada durante la experimentación.

Para saber si estas variaciones observadas en los cronoamperogramas de la Figura 4.10 también están relacionadas con variaciones en la morfología de la película de Cd, se obtuvieron imágenes de SEM de los depósitos de Cadmio obtenidos a diferentes potenciales, ver Figura 4.8. En la Figura 4.8 se presenta la morfología de los electrodepositos de Cd obtenidos a diferentes pulsos catódicos: -770 mV vs SCE (Figura 4.8 (a)), -860 mV vs SCE (Figura 4.8 (b)), -960 mV vs SCE (Figura 4.8 (c)) y, -1160 mV vs SCE (Figura 4.8 (d)). Estos cuatro pulsos, de forma similar que para el caso de la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub>, corresponden a cuatro zonas del voltamperograma en la Figura 4.3 (b), indicadas en la figura como *i*, *ii*, *iii* y *iv*, respectivamente.



**Figura 4.10.** Curvas densidad de corriente ( $i/\text{mAcm}^{-2}$ ) versus tiempo ( $t/\text{s}$ ) obtenidas de los pulsos potenciales (potenciales indicados en la figura) impuestos para la formación de los depósitos de Cd sobre el electrodo de Ti previamente anodizado, en una solución 10 mM  $\text{CdSO}_4$  (pH = 2). Las curvas se presentan en dos gráficos diferentes, para mostrar las diferentes tendencias que se presentaron dependiendo del pulso catódico impuesto para la deposición: (a) Entre -770 mV y -1050 mV vs SCE, y (b) entre -1050 mV y -1160 mV vs SCE.



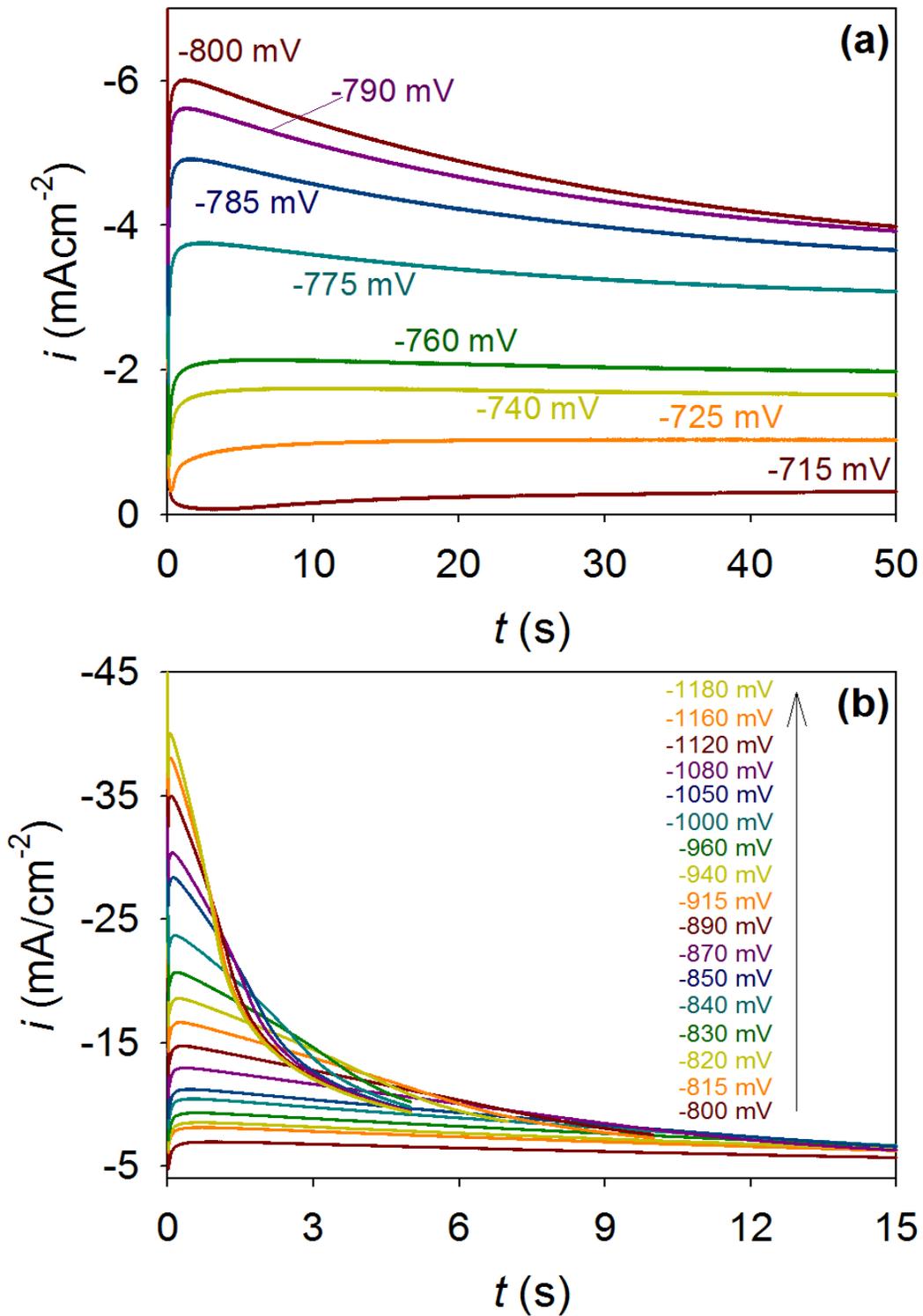
**Figura 4.11.** Imágenes de SEM de las superficies de Ti previamente anodizado, en la que se lleva a cabo el depósito de cadmio, a partir de una solución 10 mM  $\text{CdSO}_4$  ( $\text{pH} = 2$ ), a diferentes pulsos potencioestáticos (durante 300 s): (a) -770 mV vs SCE; (b) -860 mV vs SCE; (c) -960 mV vs SCE y (d) -1160 mV vs SCE.

Cuando el pulso potencioestático fue de tan solo  $-770$  mV vs SCE, Figura 4.11 (a), se presentaron muy pocos núcleos sobre la superficie del óxido de Ti, pero con una morfología muy bien definida, que parece ser formada por la acumulación de diferentes láminas hexagonales. A diferencia de los cristales en forma de hojas hexagonales observados en la solución  $2$  mM  $\text{CdSO}_4$  (Figura 4.7), los cristales aquí observados tienen tres dimensiones, mostrando que al potencial impuesto, la transferencia de carga parece darse preferentemente sobre el núcleo metálico, que sobre la superficie del óxido. Cuando el pulso potencioestático se hizo más negativo, Figura 4.11 (b) ( $-860$  mV vs SCE), se incrementó la cantidad de cristales formados sobre la superficie del electrodo, pero aún cuando los cristales también mostraron tener tres dimensiones, disminuyeron de tamaño, y su morfología ya no es tan definida, como en el caso anterior (Figura 4.11 (b)). Cuando se impuso un potencial de  $-960$  mV vs SCE, Figura 4.11 (c), continuó incrementándose la cantidad de cristales de Cd formados sobre la superficie del electrodo, pero en esta ocasión, se formaron hojas hexagonales similares a las observadas en la Figura 4.7 (b); con la diferencia de que sobre la superficie del substrato comenzaron a aparecer las ramificaciones observadas en la Figura 4.7 (c), y cristales redondeados. Justo después de éste último potencial, es cuando se observa una variación en la tendencia de las corrientes máximas, y el tiempo en que ésta se presenta. Finalmente, para un pulso potencioestático de  $-1160$  mV vs SCE, Figura 4.11 (d), la superficie del electrodo de Ti anodizado luce casi completamente recubierta, por cristales de Cd con una morfología aún más irregular que en el pulso anterior. En las imágenes a mayores aumentos se observa que la superficie del substrato está completamente recubierta con las ramificaciones de Cd, y que existen cristales en forma de hoja hexagonal, pero que fueron completamente recubiertos con las ramificaciones de los nuevos cristales. Adicionalmente, los cristales que a altas ampliaciones en la Figura 4.11 (c) se veían redondeados, parecen ser quiénes, a este potencial, dieron origen a los cristales en forma de brócoli que se logran observar a altas ampliaciones. En la sección 4.5.3 se presenta un estudio cuantitativo del tamaño y número de cristales de Cadmio, obtenidos en las diferentes condiciones de electrodeposición.

Nuevamente, como ocurrió para una solución 2 mM CdSO<sub>4</sub>, las variaciones observadas en las curvas  $i$  vs  $t$ , mostraron estar relacionados con cambios morfológicos en los depósitos de Cd formados sobre la superficie del electrodo Ti previamente anodizado. A continuación se presenta el estudio para una solución 50 mM CdSO<sub>4</sub>.

#### 4.5.2.3 Electrocrystalización de Cadmio en 50 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2)

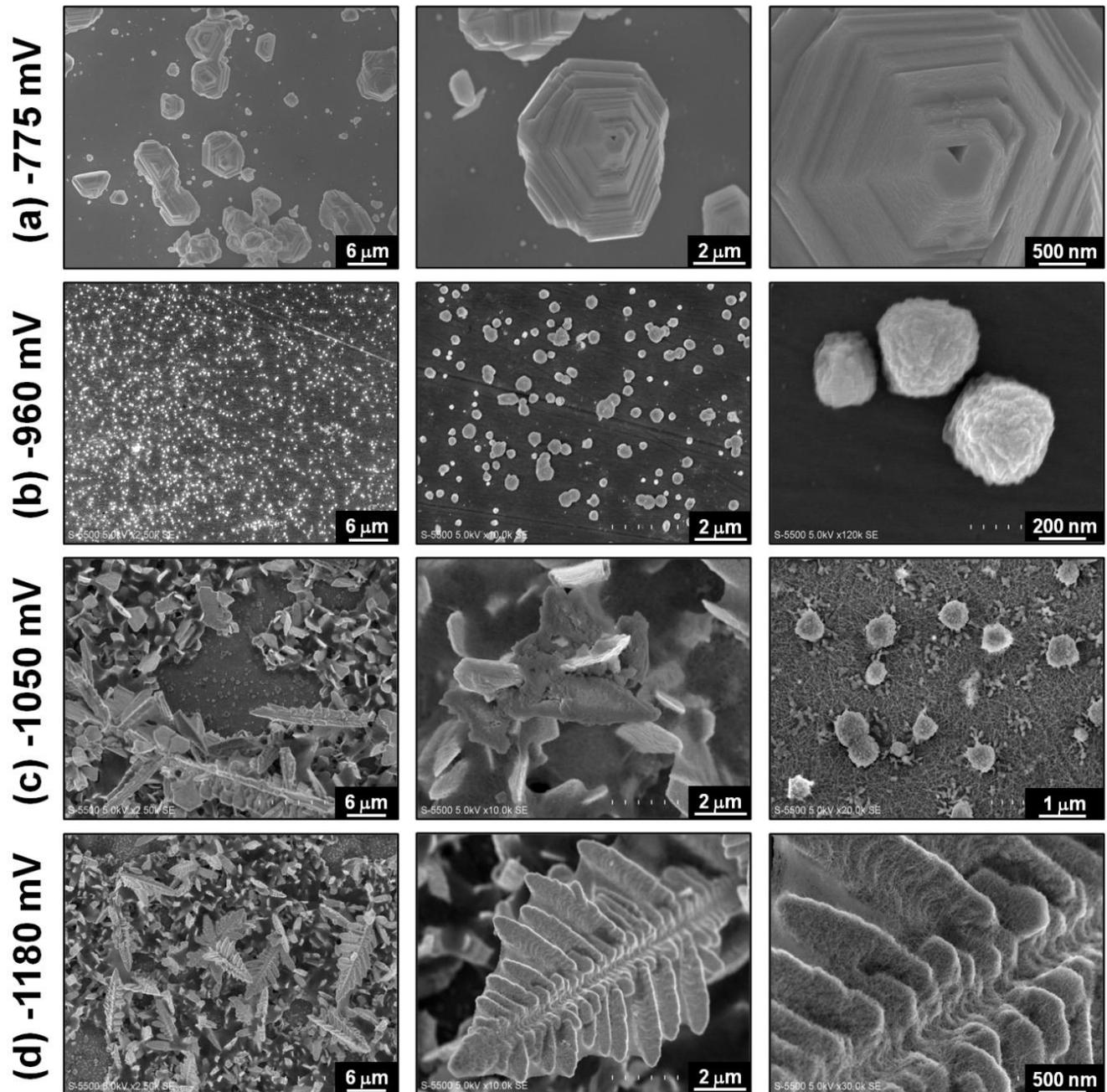
Las curvas  $i$  vs  $t$  obtenidas en la solución 50 mM CdSO<sub>4</sub> se encuentran en la Figura 4.12. La corriente registrada siempre incrementó conforme el pulso de potencial se hizo más negativo. A potenciales menos negativos, los cronoamperogramas mostraron un proceso en donde la corriente alcanza un valor máximo y se estabiliza durante todo el pulso. A partir del pulso potencioestático de -775 mV vs SCE se presenta la formación de un máximo de corriente, después del cual la corriente disminuye monótonicamente. Sin embargo, a partir de un valor de -890 mV vs SCE, el decaimiento de la corriente parece llevarse en dos etapas, presentándose inicialmente de una manera lenta, en que la corriente varía linealmente con el tiempo, y posteriormente, de una manera rápida, en donde la variación se presenta de manera asintótica. Este comportamiento muestra que están ocurriendo procesos adicionales, a la disminución de la corriente por la superposición de las zonas de difusión creadas alrededor de los núcleos formados; fenómeno que normalmente ocurre cuando se electrodepositan metales sobre sustratos conductores [56-60]. El origen de este comportamiento es desconocido, pero confirma que el mecanismo de deposición de Cd sobre sustratos de Ti anodizado, es un proceso bastante complejo que involucra diferentes etapas, adicionales a las hasta hoy establecidas para el estudio del proceso de nucleación sobre sustratos conductores.



**Figura 4.12.** Curvas densidad de corriente ( $i/\text{mAcm}^{-2}$ ) versus tiempo ( $t/\text{s}$ ) obtenidas de los pulsos potencioestáticos (potenciales indicados en la figura) impuestos para la formación de los depósitos de Cd sobre el electrodo de Ti previamente anodizado, en una solución 50 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2).

La caracterización morfológica de los depósitos de Cd sobre la superficie de Ti anodizado, se presentan en la Figura 4.13. De forma similar que para el caso de la solución 2 mM y 10 mM CdSO<sub>4</sub>, corresponden a cuatro zonas del voltamperograma en la Figura 4.3 (c), indicadas en la figura como *i*, *ii*, *iii* y *iv*, respectivamente. A bajos sobrepotenciales, Figura 4.13 (a), se presentaron cristales con una morfología hexagonal similar a la observada para una concentración de 10 mM, bajo condiciones semejantes, Figura 4.11 (a). Cuando el pulso se hizo más negativo, Figura 4.13 (b), los núcleos incrementaron en cantidad, pero disminuyeron considerablemente en tamaño y morfología, observándose la formación de cristales redondeados. En las imágenes tomadas a mayores amplificaciones, se observa con detalle los pequeños cristales formados sobre la superficie del electrodo de Ti anodizado, que consiste en la aglomeración de pequeñas partículas de Cd. Nuevamente, la variación morfológica parece presentarse debido a una alteración a la manera en que se presenta la transferencia de carga durante la formación del depósito, como en el caso anterior (Figura 4.11). A un pulso de potencial de -1050 mV vs SCE, Figura 4.13 (c), en donde se observó que el decaimiento de la corriente, después del valor máximo, se presenta en dos etapas; la morfología del depósito es modificada una vez más. En algunas zonas se presenta la formación de cristales redondeados, con mayor tamaño que en el caso anterior, y en otros, que corresponden a la mayor parte de la superficie del electrodo, se presenta la formación de hojas poligonales de Cd con diferente tamaño y orientación; también es observado la formación de cristales alargados o dendritas de gran tamaño sobre la superficie del electrodo. En un acercamiento a la zona en que se presentan los cristales redondeados, se observa que la superficie del electrodo de Ti anodizado se encuentra completamente recubierta de ramificaciones, de manera similar a lo observado a las dos concentraciones de CdSO<sub>4</sub> anteriores (Figuras 4.7 (c) y 4.11 (c y d)). Finalmente, al pulso de potencial de -1180 mV vs SCE (Figura 4.13 (d)) también se formaron los cristales en forma poligonal como en el caso anterior, pero ahora, los cristales alargados observados en la Figura 4.13 (c) dieron origen a cristales en forma de helechos de gran tamaño, sobre toda la superficie del electrodo. Las imágenes obtenidas a mayores amplificaciones permiten observar con detalle que estos cristales en forma de helecho, están completamente recubiertos, o conformados, con las

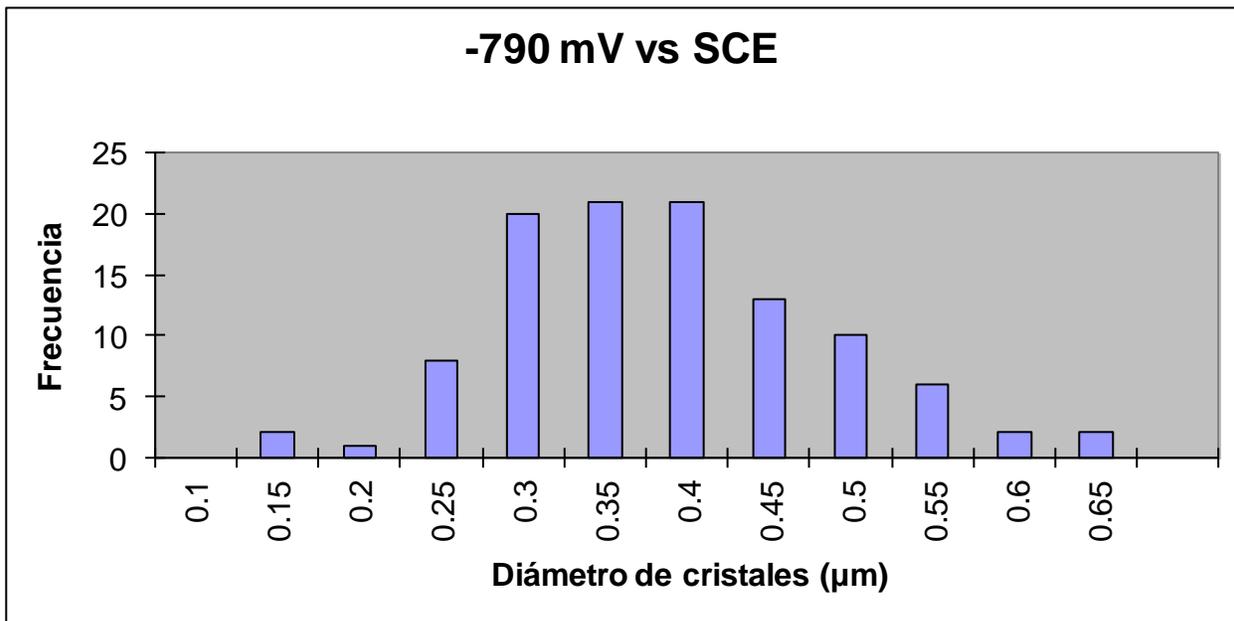
ramificaciones observadas sobre la superficie del electrodo. En la sección 4.5.3 se presenta un estudio cuantitativo del tamaño y número de cristales de Cadmio, obtenidos en las diferentes condiciones de electrodeposición.



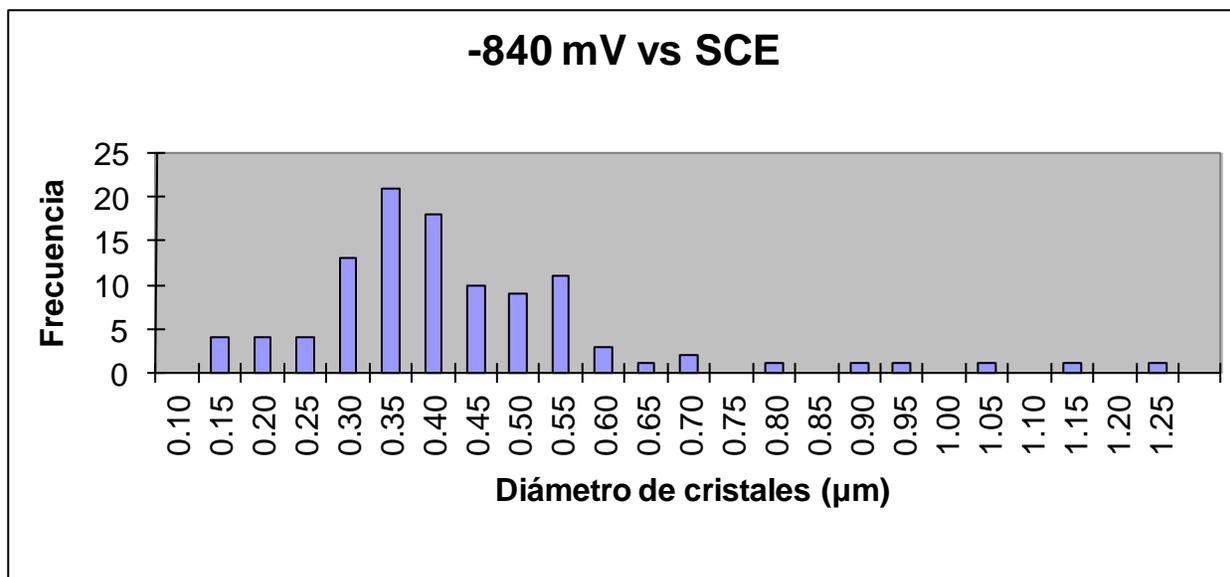
**Figura 4.13.** Imágenes de SEM de las superficies de Ti previamente anodizado, en la que se lleva a cabo el depósito de cadmio, a partir de una solución 50 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2), a diferentes pulsos potencioestáticos (durante 300 s): (a) -775 mV vs SCE; (b) -960 mV vs SCE; (c) -1050 mV vs SCE y (d) -1180 mV vs SCE.

### 4.5.3 Distribución del tamaño de los cristales de Cadmio electrodepositados sobre superficies de óxido de Titanio, utilizando $\text{CdSO}_4$ a diferentes concentraciones.

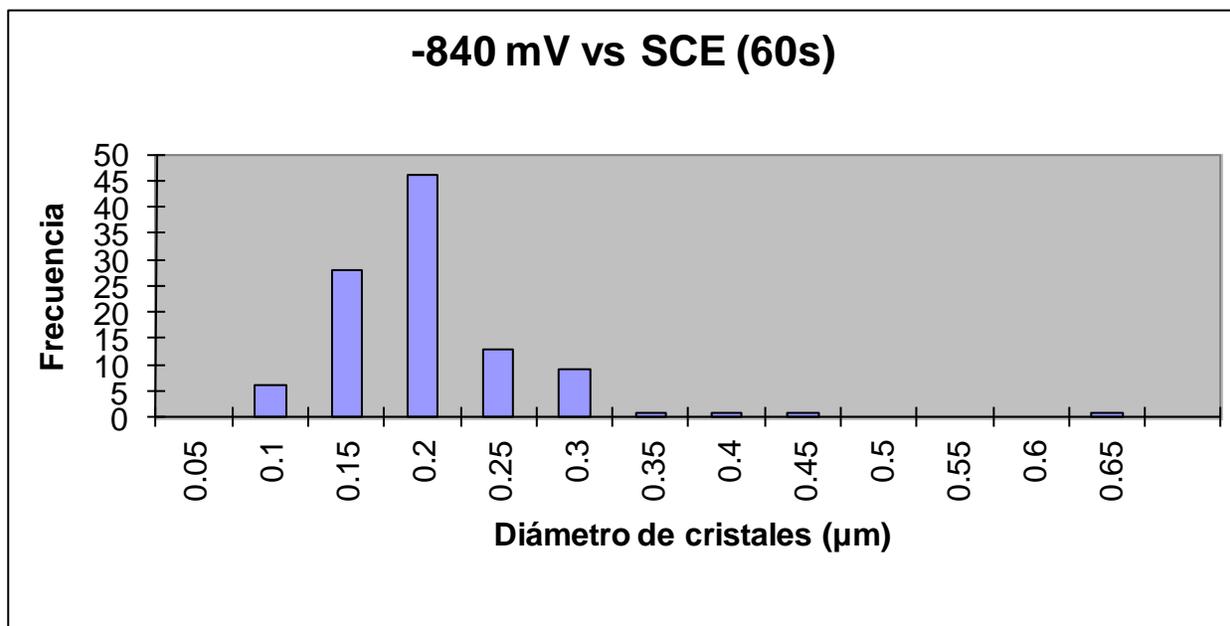
Debido a que en las imágenes de SEM (Figuras 4.7, 4.11 y 4.13) resulta complicado apreciar el tamaño de los cristales electrodepositados, se construyeron los histogramas mostrados en las Figuras 4.14 a la 4.23, donde se muestra la frecuencia de cristales con determinado diámetro, formados durante el electrodeposición de Cadmio, utilizando soluciones con distinta concentración de  $\text{CdSO}_4$  y diferentes potenciales impuestos. Los histogramas se construyen a partir de los datos obtenidos al medir, empleando el software iTEM, los diámetros de 106 cristales de las imágenes de SEM.



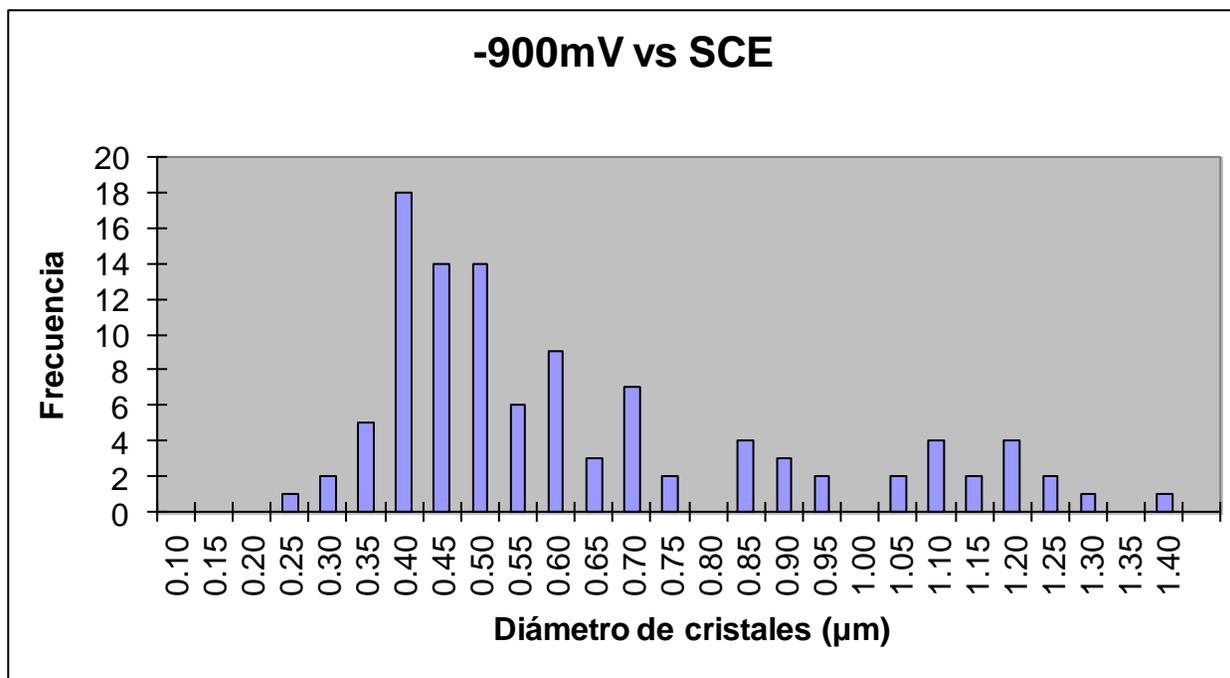
**Figura 4.14.** Histograma construido con datos obtenidos al medir, empleando el software iTEM, el diámetro de cristales electrodepositados a partir de las imágenes de SEM, para la solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  (pH = 2) a un potencial impuesto de -790 mV vs SCE por 300 s.



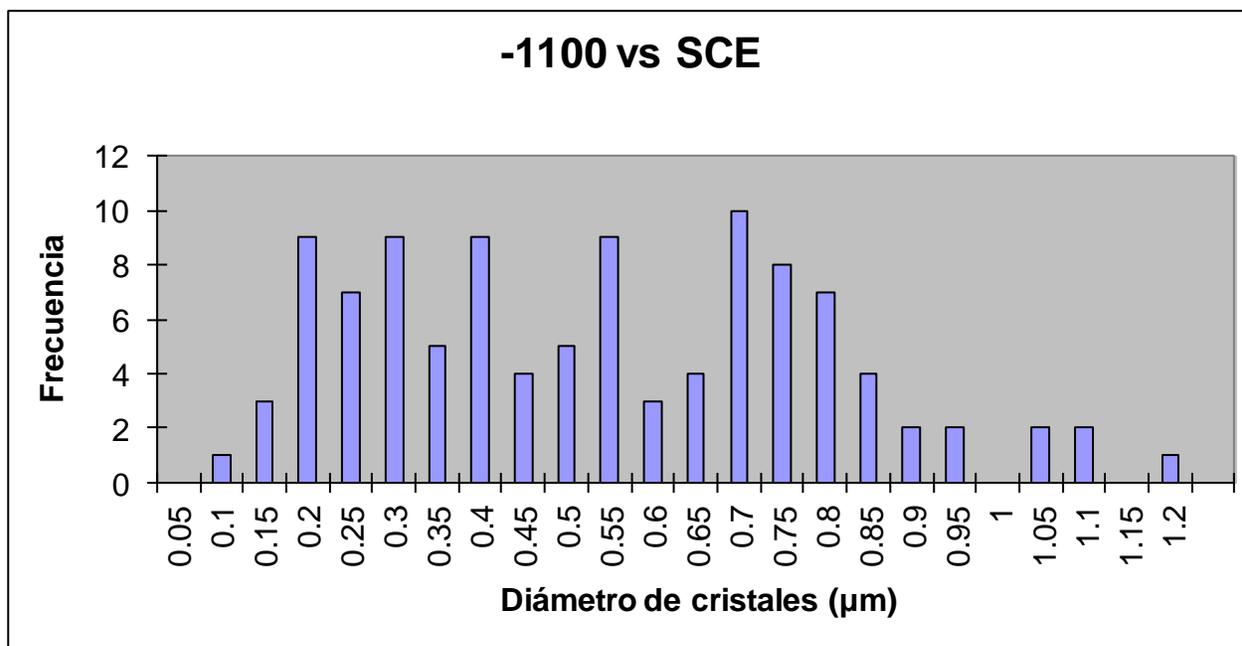
**Figura 4.15.** Histograma construido con datos obtenidos al medir, empleando el software iTEM, el diámetro de cristales electrodepositados a partir de las imágenes de SEM, para la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2) a un potencial impuesto de -840 mV vs SCE por 300 s.



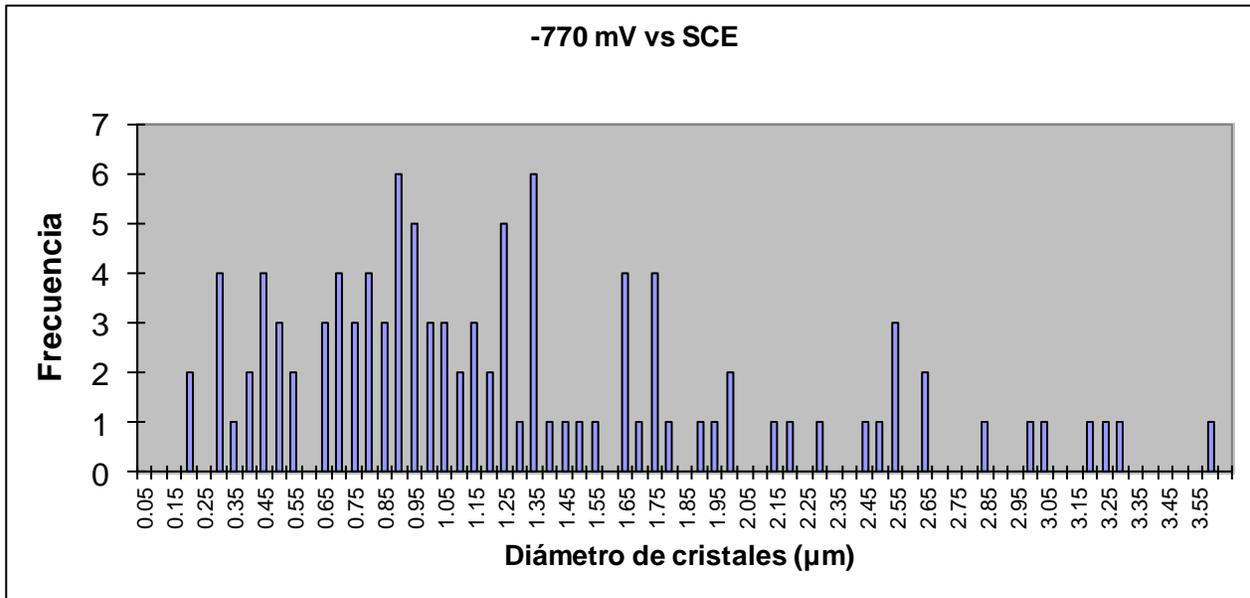
**Figura 4.16.** Histograma construido con datos obtenidos al medir, empleando el software iTEM, el diámetro de cristales electrodepositados a partir de las imágenes de SEM, para la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2) a un potencial impuesto de -840 mV vs SCE por 60 s.



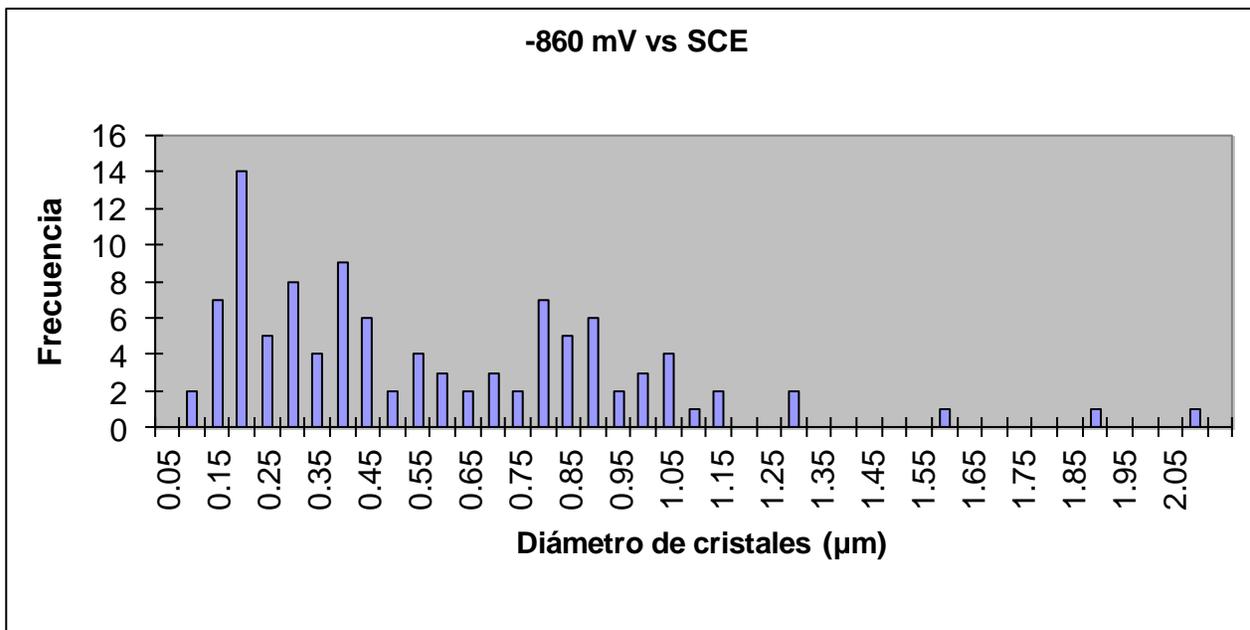
**Figura 4.17.** Histograma construido con datos obtenidos al medir, empleando el software iTEM, el diámetro de cristales electrodepositados a partir de las imágenes de SEM, para la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2) a un potencial impuesto de -900 mV vs SCE por 300 s.



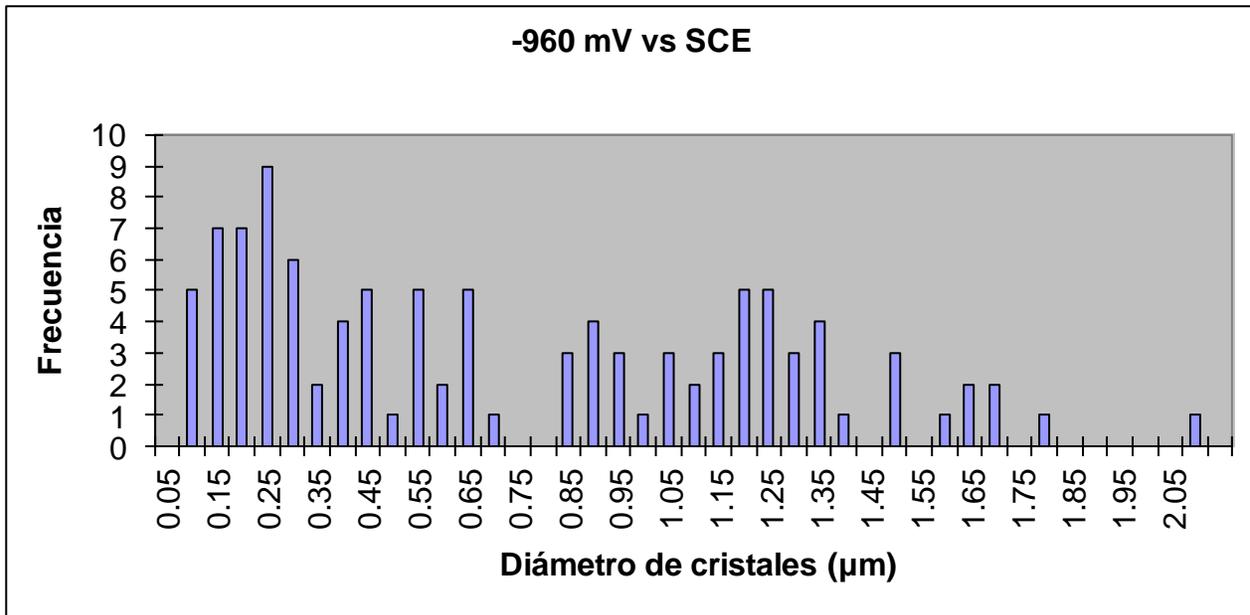
**Figura 4.18.** Histograma construido con datos obtenidos al medir, empleando el software iTEM, el diámetro de cristales electrodepositados a partir de las imágenes de SEM, para la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2) a un potencial impuesto de -1100 mV vs SCE por 300 s.



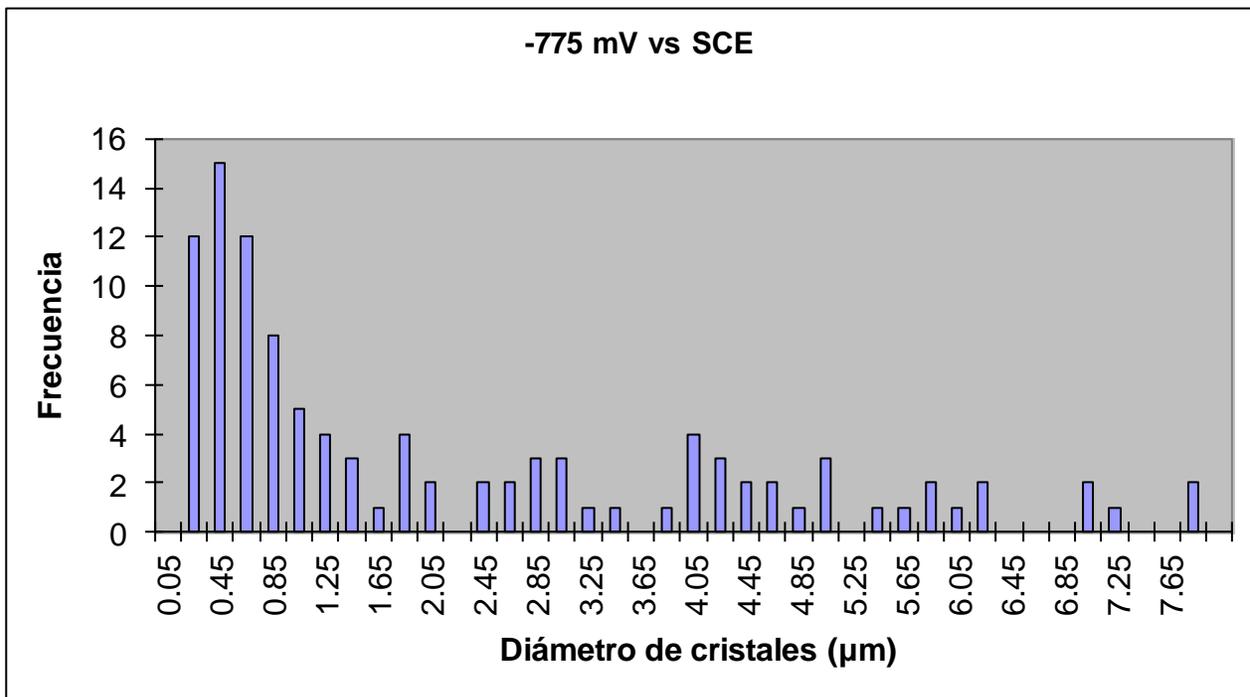
**Figura 4.19.** Histograma construido con datos obtenidos al medir, empleando el software iTEM, el diámetro de cristales electrodepositados a partir de las imágenes de SEM, para la solución 10 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2) a un potencial impuesto de -770 mV vs SCE por 300 s.



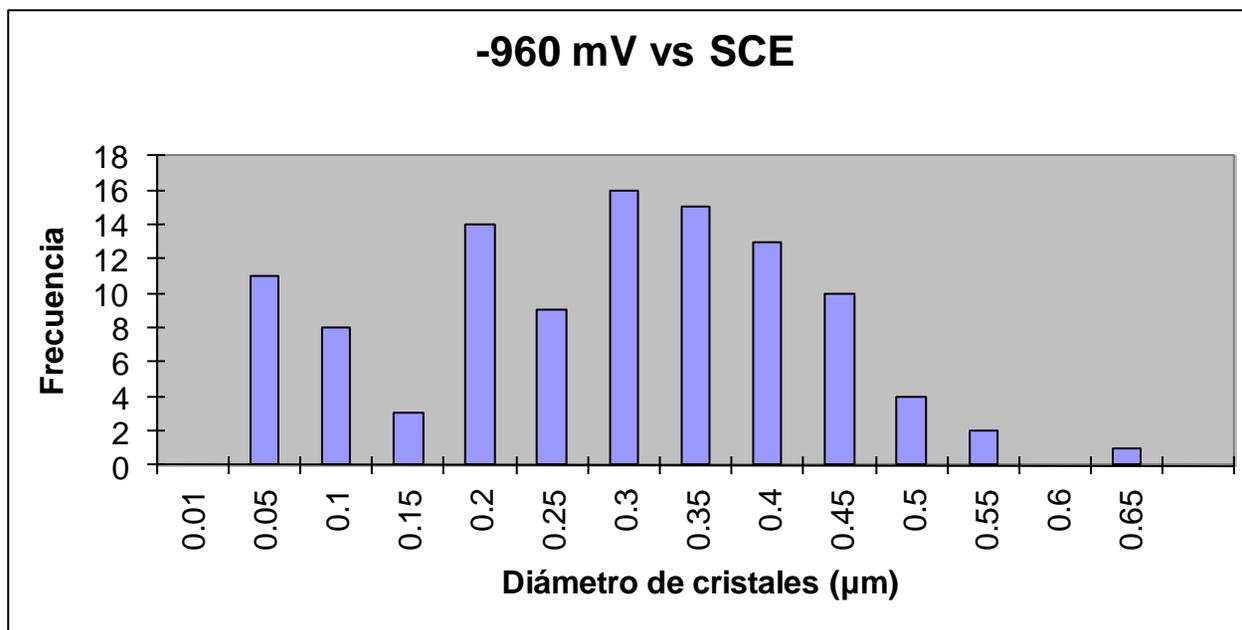
**Figura 4.20.** Histograma construido con datos obtenidos al medir, empleando el software iTEM, el diámetro de cristales electrodepositados a partir de las imágenes de SEM, para la solución 10 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2) a un potencial impuesto de -860 mV vs SCE por 300 s.



**Figura 4.21.** Histograma construido con datos obtenidos al medir, empleando el software iTEM, el diámetro de cristales electrodepositados a partir de las imágenes de SEM, para la solución 10 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2) a un potencial impuesto de -960 mV vs SCE por 300 s.



**Figura 4.22.** Histograma construido con datos obtenidos al medir, empleando el software iTEM, el diámetro de cristales electrodepositados a partir de las imágenes de SEM, para la solución 50 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2) a un potencial impuesto de -775 mV vs SCE por 300 s.



**Figura 4.23.** Histograma construido con datos obtenidos al medir, empleando el software ITEM, el diámetro de cristales electrodepositados a partir de las imágenes de SEM, para la solución 50 mM CdSO<sub>4</sub> (pH = 2) a un potencial impuesto de -960 mV vs SCE por 300 s.

En los histogramas de las Figuras 4.14 a la 4.23 se observa que coexisten diversos tamaños de cristales electrodepositados, sugiriendo procesos de nucleación progresiva; asimismo, para los histogramas correspondientes a la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub> (Figuras 4.14 a la 4.18) es observado que la frecuencia de cristales con mayor diámetro aumenta a potenciales más negativos. Por otra parte, en los histogramas para la solución 10 mM CdSO<sub>4</sub> (Figuras 4.19 a la 4.21), la frecuencia de cristales con diámetro mayor disminuye al pasar de -770 mV a -860 mV vs SCE, volviéndose a incrementar a -960 mV vs SCE; un comportamiento similar al descrito inicialmente para los histogramas de la solución 10 mM CdSO<sub>4</sub>, es observado en los histogramas correspondientes a la solución 50 mM CdSO<sub>4</sub> (Figuras 4.22 y 4.23), al pasar de -775 mV a -960 mV vs SCE.

#### 4.5.4 Estudio del crecimiento de los núcleos en la electrocristalización de Cadmio mediante modelos teóricos.

Debido al comportamiento anormal que presentaron los transitorios de corriente experimentales, obtenidos a diferentes pulsos de potencial para la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub>, se decidió realizar un estudio con modelos teóricos de crecimiento, para elucidar el tipo de nucleación, así como para estimar parámetros cinéticos que pudieran auxiliarnos en el entendimiento, de los fenómenos que ocurren durante la electrodeposición de Cd sobre el Ti anodizado. La forma de estos transitorios experimentales sugiere que pueden ser analizados mediante el modelo teórico correspondiente a un crecimiento 3D limitado por difusión, utilizando la ecuación general de Scharifker (ecuación (4.3)). Asimismo, con esta ecuación pueden estimarse los parámetros cinéticos de nucleación:  $A$  (constante de la velocidad de nucleación por sitios activos) y  $N_0$  (número de densidad de sitios activos) [56].

$$I_{3\text{DG-DC}(t)} = \left( \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \right) \left( 1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k D \left[ t - \frac{1 - \exp -At}{A} \right] \right\} \right) \quad (4.3)$$

Donde,  $nF$  es la carga molar transferida durante la electrodeposición,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $c$  es la concentración de Cd<sup>2+</sup> en el seno de la solución,  $t$  es el tiempo y, la ecuación (4.4) define  $k$ , donde  $M$  y  $\rho$  son el peso atómico y la densidad de la especie depositada, respectivamente.

$$k = \left( \frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

Los transitorios experimentales son muy bien descritos por la ecuación (4.3) hasta el pulso de potencial de -840 mV vs SCE, a pulsos de potenciales más negativos fue necesario sumar a esta ecuación la contribución de corriente debida a la reacción de evolución de hidrógeno (HR), para obtener mejores ajustes [67]. Entonces la corriente total queda representada mediante las siguientes ecuaciones:

$$I_T = I_{3DG-DC(t)} + I_{HR} \quad (4.5)$$

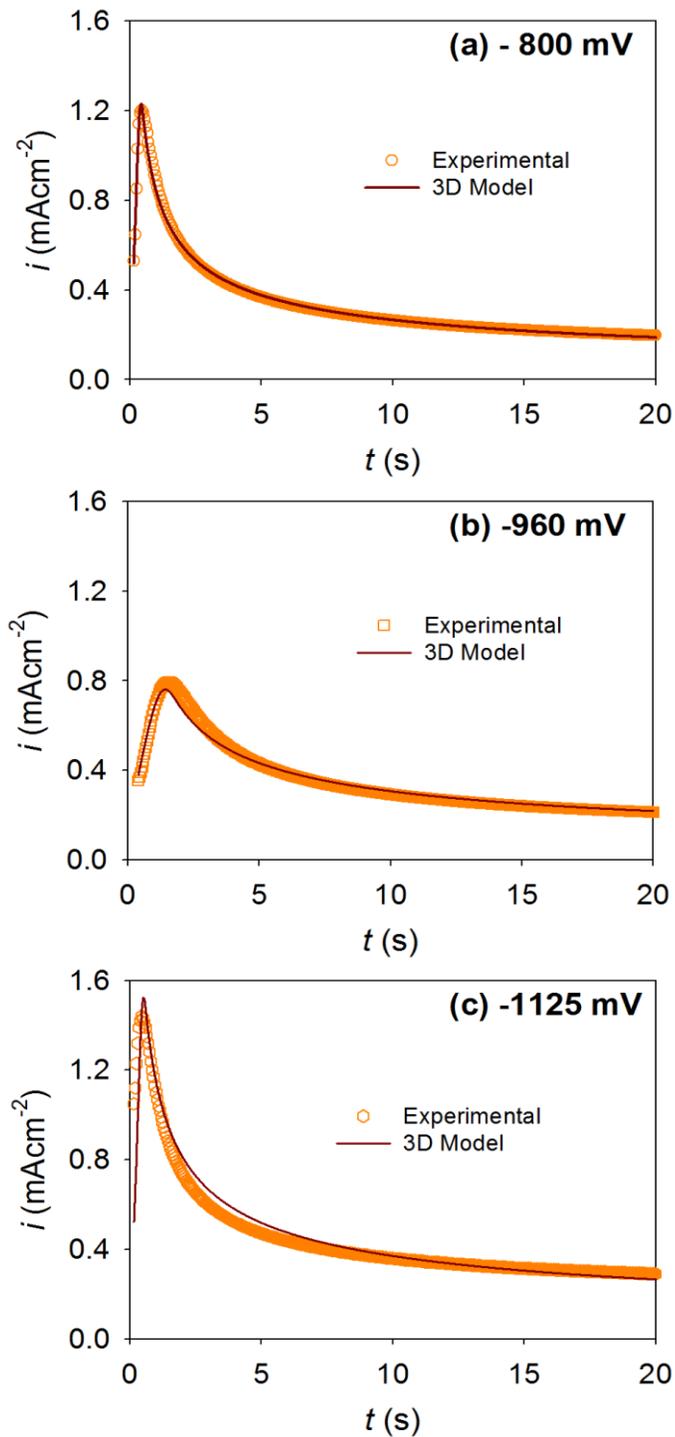
$$I_T = \left( \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \right) \left( 1 - \exp \left\{ -N_o\pi kD \left[ t - \frac{1 - \exp -At}{A} \right] \right\} \right) + z_H Fk_H \left( \frac{ncM}{\pi\rho} \right)^{1/2} \left( 1 - \exp \left\{ -N_o\pi kD \left[ t - \frac{1 - \exp -At}{A} \right] \right\} \right) \quad (4.6)$$

Factorizando ecuación (4.6) se obtiene:

$$I_T = \left( z_H Fk_H \left( \frac{ncM}{\pi\rho} \right)^{1/2} + \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \right) \left( 1 - \exp \left\{ -N_o\pi kD \left[ t - \frac{1 - \exp -At}{A} \right] \right\} \right) \quad (4.7)$$

Donde  $Z_H$  es la carga molar transferida durante el proceso de reducción del protón,  $k_H$  es la constante de velocidad de dicha reacción.

Los modelos de las ecuaciones (4.3) y (4.7) fueron ajustados a los datos experimentales mediante ajustes no lineales utilizando el programa Statistica versión 5 (para detalles ver apéndice). La Figura 4.23 muestra, a manera de ejemplo, los cronoamperogramas experimentales obtenidos a potenciales que se encuentran dentro de cada una de las tendencias de los tres gráficos presentados en la Figura 4.6; así como las curvas construidas con los parámetros obtenidos del mejor ajuste utilizando las ecuaciones (4.3 y 4.7). La similitud entre estas curvas, indica que los modelos asociados a las ecuaciones 4.3 y 4.7, describen adecuadamente los transitorios de corriente experimentales obtenidos durante la electrocristalización de Cadmio, sobre las películas de óxido de Titanio, utilizando la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub>.



**Figura 4.24.** Comparación de las curvas densidad de corriente ( $i/\text{mAcm}^{-2}$ ) versus tiempo ( $t/\text{s}$ ) construidas con los parámetros obtenidos del mejor ajuste a los modelos descritos en las ecuaciones (4.3 y 4.7) (líneas continuas) con las curvas obtenidas experimentalmente (círculos), al depositar Cd sobre el electrodo de Ti previamente anodizado, en una solución 2 mM  $\text{CdSO}_4$  (pH = 2), después de imponer un pulso potencioestático de: (a) -800 mV vs SCE, (b) -960 mV vs SCE y, (c) -1125 mV vs SCE.

En la Tabla 4.1 se muestran los parámetros cinéticos  $A$  y  $N_0$ , así como los valores de  $D$  y  $k_H$ , obtenidos a partir de los ajustes realizados con los datos experimentales mediante el programa Statistica versión 5, utilizando la ecuación (4.3) para potenciales menores a -840 mV vs SCE, y la ecuación (4.7) para potenciales mayores a éste. La variación de los parámetros cinéticos con el pulso de potencial impuesto, están relacionados con el comportamiento observado en los transitorios de corriente mostrados en la Figura 4.6. El coeficiente de difusión es un parámetro que se dejó variar durante el ajuste, obteniéndose un valor prácticamente constante ( $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), que tiene un valor 4 veces mayor a los valores de los coeficientes de difusión reportados para especies dicargadas en solución [59, 68]. Este valor de coeficiente de difusión alto podría estar asociado a una contribución adicional a la difusional en la corriente medida; en este caso, la migración de los iones Cadmio, debida a la ausencia de electrolito soporte en la solución.

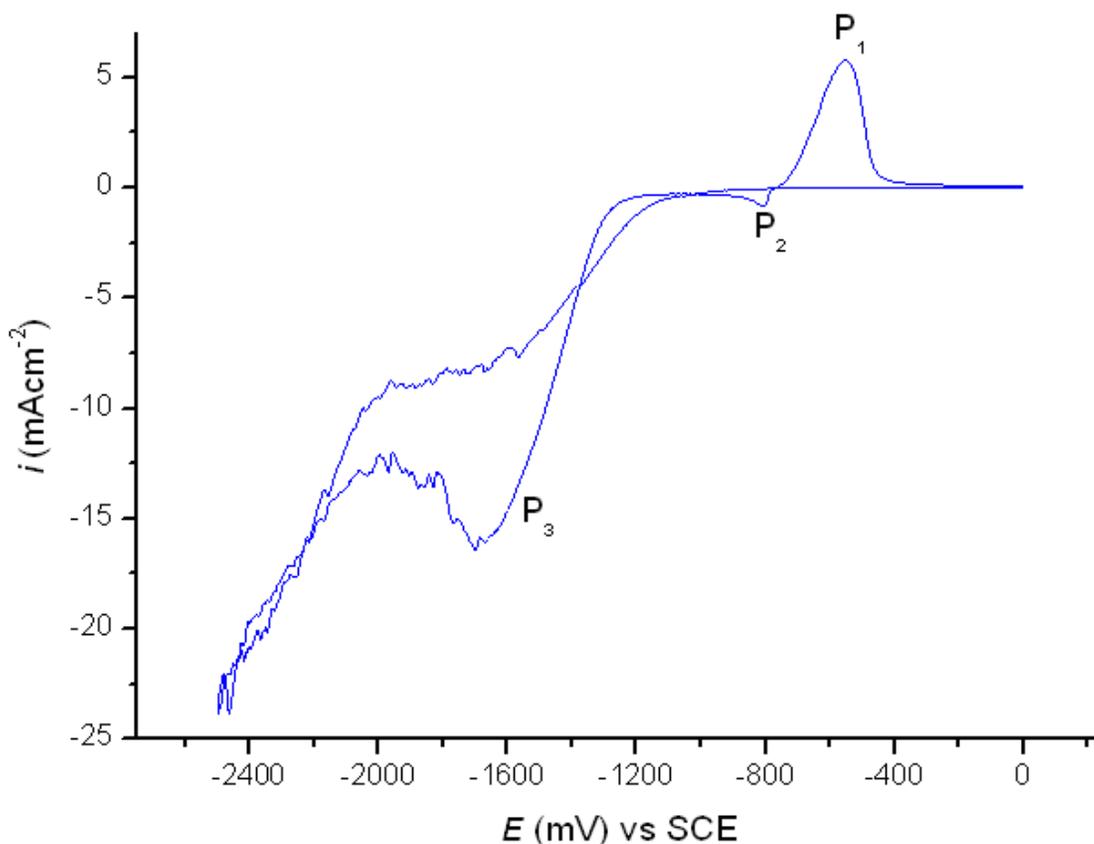
**Tabla 4.1.** Variación de los parámetros cinéticos, así como valores de  $D$  y  $k_H$ , con el potencial impuesto para la formación de los depósitos de Cd en la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub>, sobre el electrodo de Ti anodizado. Las líneas remarcadas indican los cambios de tendencia mostradas en los tres gráficos de la figura 4.6.

$E$ (mV vs SCE)	$D \times 10^5$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$N_0 \times 10^{-5}$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	$A$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_H \times 10^8$
-785	1.23	2.13	2.34	-
-800	1.50	4.89	8.93	-
-840	1.74	5.83	10.99	-
-910	1.98	1.05	4.52	0.09
-960	2.08	1.68	2.07	1.17
-985	1.96	1.82	1.82	4.53
-1005	2.02	1.82	1.90	3.97
-1025	2.07	1.93	2.32	3.97
-1050	2.13	2.07	3.11	4.76
-1100	2.31	2.11	6.66	4.09
-1125	2.68	2.11	7.68	3.78
-1160	2.19	2.75	12.44	21.39
-1180	2.00	2.85	15.23	42.21

Debido a que no se encontraron datos en literatura de valores de  $N_0$  y  $A$  para la electrodeposición de Cd, los valores estimados para estos parámetros a partir del ajuste no lineal realizado, fueron comparados con los que se han obtenido en procesos de electrocristalización de otros metales, corroborando que los valores estimados se encuentran dentro de parámetros reportados en la literatura, para la electrocristalización de metales. Palomar et al [59], estimaron valores entre  $0.24 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  y  $1.70 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  para  $N_0$ , así como valores entre  $0.04 \text{ s}^{-1}$  y  $6.60 \text{ s}^{-1}$  para  $A$ , utilizando la ecuación general de Scharifker para crecimiento 3D limitado por difusión, en electrodeposición de Cobre de una solución  $1 \text{ mM CuSO}_4 + 0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=4$ ), sobre una superficie de Au (111) cubierta previamente con una capa de Cobre. Miranda et al [60], utilizando la misma ecuación obtuvieron valores entre  $0.51 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  y  $25.50 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  para  $N_0$ , y valores entre  $0.08 \text{ s}^{-1}$  y  $6.73 \text{ s}^{-1}$  para  $A$ , en electrodeposición de Ag de  $10^{-2} \text{ M Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M de NH}_3$ ,  $1 \text{ M KNO}_3$  ( $\text{pH}=11$ ), sobre diferentes sustratos de Carbón.

Para el primer comportamiento observado en los cronoamperogramas de la Figura 4.6 (a), donde la corriente máxima se incrementa y desplaza a tiempos menores, los parámetros cinéticos  $N_0$  y  $A$  también aumentan. Por otra parte, cuando el pulso potencioestático se lleva a valores más negativos, Figura 4.6 (b), la corriente máxima disminuye y se desplaza a tiempos mayores, observándose una disminución en los valores de  $A$  y  $N_0$ ; sin embargo, a medida que el potencial impuesto tomó valores más negativos,  $A$  continúa disminuyendo monotónicamente, mientras  $N_0$  incrementa.

A partir de este grupo de potenciales fue necesario sumar a la ecuación general de crecimiento 3D limitado por difusión [56], la contribución de corriente debida a la reacción de evolución de hidrógeno [67], obteniéndose los primeros valores de  $k_H$ . Finalmente, para la tercer tendencia observada en los cronoamperogramas de la Figura 4.6 (c), donde la corriente máxima vuelve a incrementarse desplazándose a tiempos menores, los valores de  $A$  comienzan a incrementar nuevamente, mientras que los valores de  $N_0$  continúan con la tendencia ascendente obtenida desde  $-910 \text{ mV vs SCE}$ . Además, los valores de  $k_H$  comienzan a aumentar en mayor proporción a partir de  $-1160 \text{ mV vs SCE}$ , lo cual es esperado ya que aproximadamente a  $-1200 \text{ mV vs SCE}$  se tiene el pico de reducción de protones ( $P_3$ , Figura 4.25).



**Figura 4.25.** Comportamiento voltamperométrico en la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub> con pH=2, del electrodo de Ti previamente anodizado en la misma solución, a una velocidad de barrido de potencial ( $\nu$ ) de 20 mVs<sup>-1</sup>, iniciando el barrido en 0 V vs SCE en dirección negativa.

Por lo tanto, de acuerdo al análisis anterior junto con las imágenes SEM mostradas en la Figura 4.7, existe relación entre las disminuciones y aumentos de la corriente máxima, los parámetros cinéticos y los cambios en la morfología del depósito. En las imágenes SEM de los depósitos formados a bajos sobrepotenciales, que corresponden a la primera tendencia exhibida por los transitorios de corriente experimentales, Figura 4.7 (a), se observa que al cambiar el pulso potencioestático de -790 mV vs SCE (Figura 4.7(a)) a -840 mV vs SCE (Figura 4.7 (b)), aumenta el número y tamaño de los cristales de Cd depositados, y continúa presentándose la formación de cristales pequeños, indicativos de una nucleación progresiva; por lo que los valores de  $A$  y  $N_0$  se incrementan, lo cual concuerda con los resultados mostrados en la Tabla 4.1; asimismo, la mayor parte de los cristales depositados presentan formas de láminas poligonales. Cabe mencionar, que a altos aumentos, se observa a -840 mV vs SCE

(Figura 4.7 (b)) la aparición de una ligera ramificación, en uno de los cristales de la parte inferior derecha de la imagen. Para el pulso potencioestático de -900 mV vs SCE, el cual se encuentra dentro del segundo comportamiento mostrado por los transitorios de corriente experimentales (Figura 4.6 (b)), en las imágenes SEM (Figura 4.7 (c)) se observa la aparición de ramificaciones en la superficie del electrodo, continúa la aparición de pequeños crecimientos, así como el incremento en número y tamaño de los cristales depositados; por lo cual  $A$  y  $N_0$  deberían aumentar. Sin embargo, los valores estimados para estos parámetros (Tabla 4.1) tienen un comportamiento diferente, ya que  $A$  disminuye y  $N_0$  presenta una disminución significativa, incrementando a pulsos potencioestáticos más negativos. Esto posiblemente se deba a que el modelo teórico está diseñado sólo para tomar en cuenta el valor de  $N_0$  en la superficie del electrodo y, a este potencial, la deposición de Cd se lleva a cabo en los mismos cristales y ramificaciones formadas, que no son considerados por el modelo teórico. Por lo tanto, es esperado que la cantidad de núcleos formados por unidad de tiempo disminuya, como se observa en la variación de  $A$  mostrada en la Tabla 4.1. Adicionalmente, los desplazamientos de la corriente máxima a tiempos mayores en los transitorios de corriente experimentales, Figura 4.6 (b), está ratificando la modificación superficial del electrodo de Ti anodizado. En las imágenes de SEM obtenidas para el pulso potencioestático de -1100 mV SCE (Figura 4.7 (d)), que se encuentra dentro de los transitorios de corriente experimentales mostrados en la Figura 4.6 (c), se observa la desaparición de las ramificaciones, el incremento en número y tamaño de los cristales, mayor cantidad de depósitos en forma de láminas hexagonales bien definidas, así como aglomeraciones de éstas. Algunas de las láminas aglomeradas funcionaron como base para crecimiento de otras láminas de menor tamaño, las cuales a su vez presentan la misma característica. De acuerdo a lo anteriormente descrito, es previsto que los valores de  $N_0$  se incrementen de manera discreta según el modelo teórico, ya que si bien la mayor parte del depósito parece llevarse a cabo en la superficie del electrodo, algunos cristales siguen funcionando como sitios activos; asimismo, los valores de  $A$  deben de incrementarse por el aumento en  $N_0$  y por el desplazamiento a tiempos menores de la corriente máxima. Estas aseveraciones son confirmadas por los valores de estos parámetros (Tabla 4.1) en el intervalo de potenciales de la Figura 4.6 (c).

Para los sistemas 10 mM y 50 mM  $\text{CdSO}_4$ , se intentaron ajustar a los datos experimentales, los modelos de crecimiento 3D limitado por difusión y 3D limitado por la incorporación de ad-átomos; sin embargo, no se lograron obtener ajustes aceptables con estos modelos. Asimismo, de acuerdo con las imágenes SEM obtenidas a diferentes potenciales para estas concentraciones (ver Figuras 4.11 y 4.13), el proceso de nucleación parece ser más complejo al incrementarse la concentración de  $\text{CdSO}_4$ , ya que los cambios de morfología son más drásticos. Por lo anterior, no ha sido posible hasta el momento, conocer el tipo de nucleación llevada a cabo a estas dos concentraciones mediante modelos de crecimiento reportados en literatura, pero por lo observado en las imágenes de SEM y en los transitorios de corriente experimentales, muy posiblemente se tiene un proceso de nucleación múltiple.

## 4.6 CONCLUSIONES

Los estudios electroquímicos y morfológicos mostraron que el proceso de electrodeposición de Cd sobre sustratos de Ti anodizado, se lleva a cabo mediante un mecanismo complejo, presentando un comportamiento electroquímico muy diferente a los observados en sustratos conductores, que estuvieron relacionadas con cambios morfológicos drásticos. Particularmente, se observó la formación de ramificaciones de Cd, sobre la superficie del electrodo de Ti anodizado, junto con variaciones en la respuesta electroquímica de la formación del depósito de Cadmio. La presencia de esta morfología, presumiblemente en los primeros pasos del proceso de la electrodeposición de Cd, causa la alteración de la superficie, provocando las variaciones en la respuesta electroquímica.

El análisis teórico de los transitorios de corriente obtenidos en una solución 2 mM CdSO<sub>4</sub>, mediante el modelo de crecimiento 3D limitado por difusión, mostró que efectivamente existe una alteración superficial sobre el electrodo de Ti anodizado, ya que los parámetros de crecimiento obtenidos para los cristales de Cd, presentan un aumento a los potenciales de -785 y -840 mV vs SCE, seguidos por una disminución a potenciales comprendidos entre -910 mV y -1005 mV vs SCE, volviendo a incrementar a potenciales más negativos que -1005 mV vs SCE; indicando una variación en la superficie donde se está llevando a cabo el crecimiento de los núcleos; de otro modo, si se tuviera la misma superficie de crecimiento, la tendencia esperada es el incremento de la cantidad de sitios activos y la velocidad de nucleación, con la variación del potencial a valores más negativos.

Finalmente, los resultados obtenidos permiten proponer que la deposición de partículas de Cd sobre sustratos de óxido de Ti, se lleve a cabo a bajas concentraciones de Cd, y a potenciales menos negativos, para obtener cristales pequeños y dispersos sobre la superficie de óxido. Asimismo, bajo estas condiciones se tienen la mejor combinación de densidad de sitios activos ( $N_0$ ) y velocidad de nucleación ( $A$ ), para tal fin.

### 5.1 Conclusiones generales.

Con la realización de este estudio referente al electrodeposición de Cadmio sobre superficies de óxido de Titanio, así como a la caracterización de estas superficies, ha sido posible obtener el conocimiento y la experiencia requerida para llevar a cabo procesos de electrodeposición más complejos, como es el caso de CdS sobre nanotubos de óxido de Titanio. Asimismo, se corroboró que en los procesos de electrodeposición, al variar parámetros como la concentración del electrolito y/o el potencial impuesto, puede cambiarse la morfología, tamaño y distribución de los cristales depositados sobre la superficie del sustrato.

Los resultados obtenidos en la caracterización de las películas de óxido de Titanio, confirman que su velocidad de crecimiento, así como sus propiedades semiconductoras, no son afectadas al variar la concentración del electrolito donde se lleva a cabo el crecimiento anódico de las mismas; presentando sólo ligeras variaciones superficiales, siendo más notorias para la película crecida en la solución 10 mM CdSO<sub>4</sub>, en comparación con las películas crecidas en 2 mM y 50 mM CdSO<sub>4</sub>, cuyos resultados en la mayoría de las caracterizaciones realizadas fueron muy similares. Lo anteriormente descrito, corroboró la utilización de superficies prácticamente iguales en el estudio del electrodeposición de Cadmio; por lo que las diferencias mostradas en estas caracterizaciones y en los electrodeposiciones, sólo son atribuidas a los cambios en la concentración de los iones Cadmio.

Asimismo, las mejores condiciones encontradas para electrodepositar cristales pequeños y dispersos de Cadmio, sobre superficies de óxido de Titanio, fue utilizando la solución 2 mM CdSO<sub>4</sub> y aplicando un potencial de -790 mV vs SCE.

## 5.2 Perspectivas

El estudio sistemático de la electrodeposición de Cadmio sobre superficies de óxido de Titanio, permitió desarrollar habilidades en la utilización de técnicas electroquímicas y en la interpretación de los resultados obtenidos. Asimismo, las imágenes de SEM fueron de gran apoyo para confirmar que al variar la concentración de iones Cadmio y/o el potencial aplicado, se presentan modificaciones en la morfología, distribución y tamaño de los cristales electrodepositados,

Queda dilucidar el origen de las ramificaciones observadas en las imágenes de SEM de los depósitos de Cadmio sobre las superficies de óxido de Titanio; así como, la relación entre el crecimiento de éstas, la concentración del electrolito y el potencial aplicado.

Considerando que las condiciones más convenientes encontradas en esta investigación, para obtener cristales pequeños y dispersos sobre una superficie de óxido de Titanio, fueron al utilizar la concentración 2 mM  $\text{CdSO}_4$  y potenciales de -790 mV vs SCE, es necesario realizar un estudio a concentraciones menores, donde posiblemente el tamaño de los cristales disminuya a valores menores de 100 nm, obteniendo con esto nanopartículas de Cadmio.

Asimismo, puede realizarse un estudio sistemático, como el realizado para la electroreducción de Cadmio, con el Azufre, a partir de soluciones de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , y de esta manera complementar la información para llevar a cabo la electrodeposición de cristales de CdS, con las características de tamaño y dispersión requeridas. Conociéndose estos datos, obtenidos en películas de óxido de Titanio formadas anódicamente, podrían ser aplicados para electrodepositar el sulfuro metálico sobre nanotubos de óxido de Titanio, asumiendo un comportamiento similar de ambas superficies.

Una vez logrado el electrodepósito de CdS sobre nanotubos de óxido de Titanio, con las características requeridas, podría llevarse a cabo un estudio electroquímico mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y técnicas

fotoelectroquímicas, para dilucidar las propiedades semiconductoras de este material, con el fin de utilizarlo en el diseño y construcción de una celda solar fotoelectroquímica.

### 5.3 Apéndice

Procedimiento para ajuste no lineal.

Con las ecuaciones (4.3) y (4.7) se realizaron los ajustes no lineales de los transitorios de corriente experimentales. En este apéndice solo se muestra a manera de ejemplo, el procedimiento del ajuste no lineal utilizado para la ecuación (4.3).

La ecuación (4.3) se parametrizó de la siguiente manera:

$$I_{3DG-DC(t)} = \left( P1 \times \frac{P2^{1/2}}{t^{1/2}} \right) \left( 1 - \exp \left\{ -P2 \times P3 \times P4 \left[ t - \frac{1 - \exp -P5 \times t}{P5} \right] \right\} \right) \quad (5.1)$$

$$V2 = (P1 * (P2^{0.5}) / V1^{0.5}) * (1 - \exp(-(P2 * P3 * P4) * (V1 - ((1 - \exp(P5 * V1)) / P5)))) \quad (5.2)$$

Donde:

$$P1 = \frac{nFc}{\pi^{1/2}}, \quad P2 = D, \quad P3 = \pi k, \quad P4 = N_o, \quad P5 = A, \quad V2 = I_{3DG-DC(t)}, \quad V1 = t$$

El desarrollo de los ajustes no lineales se llevo a cabo con el programa Statistica versión 5, este programa requiere de valores iniciales para cada parámetro mostrado en la ecuación (5.2), estos parámetros fueron estimados haciendo las siguientes consideraciones:

- Para  $P1$ : los valores de  $n$ ,  $F$  y  $c$  no varían en el transcurso de la experimentación, por lo que  $P1 = \text{valor constante} = 0.218$ .

- Para  $P2$ : se utilizó como valor inicial, el promedio de los valores de  $D$  estimados mediante la ecuación de Cottrell; obteniéndose un valor promedio de  $1.97 \times 10^{-5}$ .
- Para  $P3$ : debido a que  $k$  no varía durante la experimentación,  $P3$  se mantuvo constante a un valor de 0.08.
- Para  $P4$  y  $P5$ : en la estimación de los valores iniciales de estos parámetros, se consideraron las ecuaciones que definen  $i_m$  (corriente máxima), para nucleaciones instantáneas (ecuación (5.3)) y progresivas (ecuación (5.4)) 3D limitadas por difusión.

$$i_{m_{3D-iDC}} = 0.6382nFDc(kN_o)^{1/2} \quad (5.3)$$

$$i_{m_{3D-pDC}} = 0.4615nFD^{3/4}c(k'N_oA)^{1/4} \quad (5.4)$$

$$k' = \frac{4}{3}k \quad (5.5)$$

## 5.4 Bibliografía

- [1] O. Vigil, L. Hernández, G. Santana (2011) Fotovoltaicos: fundamentos y aplicaciones IPN 22-23
- [2] J. Kawakita (2010) Science and technology trends Quarterly Review 35: 70-82
- [3] D. Wei, G. Amaratunga (2007) Int J Electrochem Sci 2: 897-912
- [4] B. Sun, Y. Hao, F. Guo, Y. Cao, Y. Zhang, Y. Li, D. Xu (2012) J Phys Chem C 116: 1395-1400
- [5] Y. Smith, V. Subramanian (2011) J Phys Chem C115: 8376-8385
- [6] Y. Liu, H. Zhou, B. Zhou, J. Li, H. Chen, J. Wang, J. Bai, W. Shangguan, W. Cai (2011) Int J Hydrogen Energ 36: 167-174
- [7] Y. Yin, Z. Jin, F. Hou (2007) Nanotechnology 18: 1-6
- [8] S. M. Pawar, B. S. Pawar, J. H. Kim, O. Joo, C. D. Lokhande (2011) Curr Appl Phys 11: 117-161
- [9] D. B. Mitzi (2009) Solution processing of inorganic materials Wiley 242
- [10] Q. Kang, S. Liu, L. Yang, Q. Cai, C. Grimes (2011) Appl Mater Interfaces 3: 746-749
- [11] K. Zarębska, M. Skompska (2011) Electrochim Acta 56: 5731-5739
- [12] N. D. Sankir, B. Dogan (2011) J Mater Process Tech 211: 382-387
- [13] S. Dennison (1993) Electrochim Acta 38: 2395-2403
- [14] J. Nishino, S. Chatani, Y. Uotani, Y. Nosaka (1999) J Electroanal Chem 473: 217-222
- [15] R. Barnard, S. Edwards, J. Holloway, L. Tye (1983) J Appl Electrochem 13: 751-764
- [16] Abd El-Halim, M. I. Sobahi, A. O. Baghlaf (1983) 18: 225-232
- [17] T. Montiel, O. Solorza, H. Sánchez (2000) J Electrochem Soc 147(3): 1031-1037
- [18] G. A. Ragoisha, E. A. Streltsov, S. M. Rabchynski, D. K. Ivanou (2011) Electrochim Acta 56: 3562-3566

- [19] A. Dolati, A. Afshar, H. Ghasemi (2005) *Mater Chem Phys* 94: 23-28
- [20] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro (1985) *J Electroanal Chem* 184: 371-389
- [21] V. M. Canaris (1981) US Patent 4: 293 391
- [22] A. Mazzarolo, M. Curioni, A. Vincenzo, P. Skeldon, G. E. Thompson (2012) *Electrochim Acta* 75: 288-295
- [23] P. Acevedo-Peña, G. Vázquez, D. Laverde, J. E. Pedraza-Rosas, I. González (2010) *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales* 30(2): 201-209
- [24] S. A. Fadl-Allah, R. M. El-Sherief, W. A. Badawy (2008) *J Appl Electrochem* 38: 1459-1466
- [25] C. E. B. Marino, E. M. de Oliveira, R. C. Rocha-Filho, S. R. Biaggio (2001) *Corros Sci* 43: 1465-1476
- [26] A. Krasnopoler, E. M. Stuve (1995) *J Vac Sci Technol A* 13(3): 1681-1686
- [27] T. Berger, D. Monllor-Satoca, M. Jankulovska, T. Lana-Villarreal, R. Gómez (2012) *ChemPhysChem* 13: 2824-2875
- [28] W. Heli, H. Jianjun, B. Gerrit, L. Henrik, H. Anders, L. Sten-Eric (2001) *J Phys Chem B* 105: 2529-2533
- [29] R. Antaño-López (1997) Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México
- [30] S. A. A. Yahia, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, E. M. M. Sutter (2012) *J Electrochem Soc* 159(4): K83-K92
- [31] P. Acevedo-Peña, G. Vázquez, D. Laverde, J. E. Pedraza-Rosas, I. González (2010) *J Solid State Electrochem* 14: 757-767
- [32] P. Acevedo-Peña (2009) Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga Colombia
- [33] A. M. Schmidt, D. S. Azambuja, E. M. A. Martini (2006) *Corros Sci* 48: 2901-2912
- [34] M. A. Henderson (2011) *Surf Sci Rep* 66: 185-297
- [35] T. Kosanovic, D. Jaroussos, M. Bouroushian (2010) *J Solid State Electrochem* 14: 241-248
- [36] V. N. Kuznetsov, N. Serpone (2009) *J Phys Chem C* 113: 15110-15123

- [37] C. M. Teh, A. R. Mohamed (2011) *J Alloys Comp* 509: 1648-1660
- [38] N. Smirnova, V. Vorobets, O. Linnik, E. Manuilov, G. Kolbasov, A. Eremenko (2010) *Surf Interface Anal* 42: 1205-1208
- [39] G. L. Chiarello, M. H. Aguirre, E. Selli (2010) *J Catal* 273: 182-190
- [40] J-L Delplancke, M. Sun, T. J. O'Keefe, R. Winand (1989) *Hydrometallurgy* 23: 47-66
- [41] J-L Delplancke, M. Ongaro, R. Winand (1992) *J Appl Electrochem* 843-851
- [42] J. Zhang, T. Kuo-Shi, T. J. O'Keefe (1997) *Surf Coat Technol* 89: 225-232
- [43] Z. Zhou, T. J. O'Keefe (1998) *J Appl Electrochem* 28: 461-469
- [44] K. S. Teng, J-L Delplancke, J. Zhang, T. J. O'Keefe (1998) *Metal Mater Trans* 29B: 749-755
- [45] S-B Kim, K-T Kim, C. J. Park, H. S. Kwon (2002) *J Appl Electrochem* 32: 1247-1255
- [46] H. K. Chang, B. H. Choe, J. K. Lee (2005) *Mater Sci Eng A* 409: 317-328
- [47] W. H. Ryu, C. J. Park, H. S. Kwon (2010) *J Nanosci Nanotech* 10: 1-4
- [48] K. Xie, L. Sun, C. Wang, Y. Lai, M. Wang, H. Chen, C. Lin (2010) *Electrochim Acta* 55: 7211-7218
- [49] K. Xie, Q. Wu, Y. Wang, W. Guo, M. Wang, L. Sun, C. Lin (2011) *Electrochem Commun* 13: 1469-1472
- [50] N. Shpaisman, U. Givan, F. Patolsky (2010) *ACS Nano* 4: 1901-1906
- [51] B. Sarma, Y. R. Smith, K. M. Swomitra, M. Misra (2012) *Mater Lett* 85: 33-36
- [52] Y-J Chi, H-G Fu, L-H Qi, K-Y Shi, H-B Zhang, H-T Yu (2008) *J Photoch Photobio A* 195: 357-363
- [53] S. Chun, K. S. Han, J. S. Lee, H. J. Lim, H. Lee, D. Kim (2010) *Curr Appl Phys* 10: S196-S200
- [54] E. Fatás, P. Herrasti, F. Arjona, E. García, M. León (1986) *J Mater Sci Lett* 5: 583-585
- [55] Barrera E, Palomar-Pardavé M, Batina N, González I (2000) *J Electrochem Soc* 147(5): 1787-1796
- [56] J. Vazquez-Arenas, G. Vázquez, A. M. Meléndez, I. González (2007) *J Electrochem Soc* 154: D473-D481

- [57] M. Miranda-Hernández, M. Palomar-Pardavé, N. Batina, I. González (1998) J Electroanal Chem 443: 81-93
- [58] B. R. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, I. González (1999) J Electrochem Soc 146: 1005-1012
- [59] M. Palomar-Pardavé, I. González, N. Batina (2000) J Phys Chem B 104: 3545-3555
- [60] M. Miranda-Hernández, I. González, N. Batina (2001) J Phys Chem B 105: 4214-4223
- [61] M. F. Ahmed, F. Pushpanaden (1977) J Cryst Growth 41: 77-83
- [62] S. Itoh, N. Yamazoe, T. Seiyama (1977) Surf Technol 5: 27-42
- [63] L. N. Nikolić, M. I. Čekerevac, K. I. Popov (1988) Surf Coat Technol 34: 219-229
- [64] K. I. Popov, M. I. Čekerevac (1989) Surf Coat Technol 37: 435-440
- [65] M. I. Čekerevac, K. I. Popov (1989) Surf Coat Technol 37: 441-447
- [66] R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup (1977) Electrochim Acta 22: 967-975
- [67] M. Palomar-Pardavé (1995) Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México
- [68] S. Kariuki, H. D. Dewald (1996) Electroanal 8(4): 307-313