



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍAS**

---

**“SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE MATERIALES  
ELECTROCATALÍTICOS A BASE DE Pt, Ag y Cu  
MEDIANTE ELECTRODEPOSITACIÓN”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN QUÍMICA**

**PRESENTA**

**L. Q. JAIR AZAEL CORONA CASTRO**

**DIRECTOR**

**DR. LUIS HUMBERTO MENDOZA HUIZAR**

**CO-DIRECTOR**

**DR. MANUEL EDUARDO PALOMAR PARDAVÉ**

**MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO, ENERO DEL 2018**



Dean

Mineral de la Reforma, Hgo., a 12 de enero de 2018

Número de control : ICBI-D 015 2018

Asunto: Permiso de impresión de Te 1\

**M. EN C. JULIO CESÁR LÉINES MEDÉCIGO**  
**DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al candidato a Maestro en Química, **Q. Jair Azael Corona Castro**, quien presenta el trabajo "**Síntesis y aplicación de materiales electrocatalíticos a base de Pt, Ag y Cu mediante electrodeposición**" después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido **autorizar la impresión** del mismo, una vez realizadas la correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los siguientes integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dr. Gian Arturo Álvarez Romero

SECRETARIO: Dr. Simplicio González Montiel

VOCAL: Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar

SUPLENTE: Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE  
"Amor, Orden y Progreso"



Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo  
Director del ICBI

Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4 5  
Colonia Carboneras  
Mineral de la Reforma Hidalgo, Mexico, C P 42184  
Tel. +52 771 7172000 exts 2231 Fax 2109  
direcc1on\_1cb1@uaeh.edu mx



ry [!] ·i[!]

...|t·:il|i  
[!]. . ."

## PRESENTACIONES

Parte de este trabajo fue presentado en los congresos y/o publicaciones:

- Jair Azael Corona Castro, L. H. Mendoza Huizar, M. E. Palomar Pardavé, “Síntesis de nanopartículas tipo core-shell Pt-M (donde M=Cu y Ag) por medio de microscopia electroquímica de barrido”, Memorias del XXXII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, ISSN: 2448-6291, vol. 1, pág. 164, Guanajuato, Gto., Junio 2017.



El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Electroquímica del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.



# *AGRADECIMIENTOS*

A Dios y a mis Padres principalmente, por todo el apoyo incondicional, por siempre estar ahí cuando más los necesito, apoyándome, alentándome y siempre confiando en mí... simplemente GRACIAS por todo padres y GRACIAS a Dios que me los dio a ustedes como mis papás, afortunado soy.

A todos mis compañeros y amigos del labo 3 que estuvieron presentes durante toda mi estancia o parte de ella en la maestría. Maestro en Química Adrián Bravo, Química Alexia Hernández, Química Wendoline López, futuro Doctor en Química Miguel Hernández, Químico Ricardo Márquez, Química en Alimentos Angélica por hacer de estos 2 años una excelente experiencia, por los convivios que siempre terminaban en risas, las salidas a comer, interminables pláticas, consejos, la música que nunca faltó en el lab, el compañerismo de ayudar y pedir ayuda y principalmente por brindarme su amistad, GRACIAS mis amigos, por todos los buenos momentos.

A mi director de ésta tesis, el Doctor Luis Humberto Mendoza Huizar por seguir confiando en mí y darme la oportunidad de continuar trabajando en el Laboratorio 3 de Electroquímica, por los nuevos conocimientos adquiridos, el apoyo brindado durante el desarrollo de este proyecto y la escritura de ésta tesis, por las incontables pláticas y bromas dentro del laboratorio, por aguantar y soportar todas nuestras ocurrencias, por ser más que un excelente Doctor una excelente persona, muchas GRACIAS!

A los miembros del jurado Dr. Gian Arturo Álvarez Romero y Dr. Simplicio González Montiel y a mi co-director Dr. Manuel Eduardo Palomar-Pardavé por todo el apoyo brindado durante la maestría, las opiniones, observaciones y correcciones realizadas a este trabajo, GRACIAS.

A todos y cada uno de los compañeros y Doctores que compartieron algún momento conmigo, durante las clases, en los pasillos del área, en los múltiples convivios que había durante el año, en los partidos de futbol, en las áreas de estudio o nuestras propias áreas de trabajo. GRACIAS a ustedes todo fue más ameno.

Al proyecto CONACYT CB-2015 257823 Síntesis de nano y mesoestructuras magnéticas, puras y mixtas, a base Co, Pd y Fe por medio de deposición Electroquímica Localizada y su caracterización, utilizando Microscopia Electroquímica de Barrido, y de Fuerza Atómica y Magnética.

Infinitas GRACIAS al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación, realizando mis estudios de Maestría en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

# DEDICATORIA

Este trabajo está especialmente dedicado a toda mi familia.

A mis tíos y primas, la familia Corona Peña, por todo este gran apoyo brindado durante el transcurso de toda la Maestría y gran parte de la Licenciatura, sé que siempre podré contar con ustedes.

A mis abuelos, siempre pendientes de mí, tanto en la Universidad como en casa.

A mi prima favorita, Jennifer Flores, que me regaña como hermana y me aconseja como amiga, que a pesar de la distancia, los tiempos y tantas más circunstancias siempre ha estado ahí, ayudándome, alentándome, dándonos consejos mutuamente y a veces hasta peleando, siendo más que mi prima, una excelente amiga y confidente.





# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

“SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE MATERIALES  
ELECTROCATALÍTICOS A BASE DE Pt, Ag Y Cu  
MEDIANTE ELECTRODEPOSITACIÓN”

Q. JAIR AZAEL CORONA CASTRO



# CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	3
ÍNDICE DE TABLAS.....	7
LISTA DE SÍMBOLOS.....	8
LISTA DE ABREVIACIONES .....	10
GLOSARIO .....	11
INTRODUCCIÓN.....	13
<b>Bibliografía .....</b>	<b>15</b>
<b>CAPITULO 1 ANTECEDENTES .....</b>	<b>16</b>
<b>1.1 Electrodeposición de Pt .....</b>	<b>16</b>
<b>1.2 Electrodeposición de Ag .....</b>	<b>17</b>
<b>1.3 Electrodeposición de Cu .....</b>	<b>19</b>
<b>1.4 Ultramicroelectrodos (UMEs) .....</b>	<b>21</b>
<b>1.5 Estructuras core-shell.....</b>	<b>22</b>
<b>1.6 Justificación .....</b>	<b>24</b>
<b>1.7 Objetivos .....</b>	<b>25</b>
<b>1.7.1 General.....</b>	<b>25</b>
<b>1.7.2 Específicos .....</b>	<b>25</b>
<b>1.8 Bibliografía .....</b>	<b>26</b>
<b>CAPÍTULO 2 MODELOS DE NUCLEACIÓN .....</b>	<b>35</b>
<b>2.1 Electrocrystalización.....</b>	<b>35</b>
<b>2.2 Nucleación.....</b>	<b>39</b>
<b>2.3 Modelos de Nucleación y Crecimiento.....</b>	<b>40</b>
<b>2.4 Bibliografía .....</b>	<b>45</b>
<b>CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>48</b>
<b>3.1 Materiales.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2 Reactivos y Soluciones .....</b>	<b>48</b>
<b>3.3 Condiciones Experimentales .....</b>	<b>49</b>
<b>3.4 Estudio Voltamperométrico .....</b>	<b>50</b>
<b>3.5 Estudio Cronoamperométrico.....</b>	<b>50</b>

3.6 Síntesis de partículas de tipo core-shell .....	51
<b>CAPÍTULO 4 ELECTRODEPOSITACIÓN DE Pt.....</b>	<b>53</b>
4.1 Resultados y Discusión.....	53
4.1.1 Estudio Voltamperométrico .....	53
4.1.2 Estudio Cronoamperométrico.....	61
4.3 Bibliografía .....	77
<b>CAPITULO 5 ELECTRODEPOSITACIÓN DE Ag.....</b>	<b>79</b>
5.1. Resultados y Discusión.....	79
5.1.1. Estudio Voltamperométrico .....	79
5.1.2. Estudio Cronoamperométrico.....	83
5.2 Bibliografía .....	90
<b>CAPÍTULO 6 ELECTRODEPOSITACIÓN DE Cu.....</b>	<b>91</b>
6.1 Resultados y Discusión.....	91
6.1.1 Estudio Voltamperométrico .....	91
6.1.2 Estudio Cronoamperométrico.....	94
6.2 Bibliografía .....	101
<b>CAPITULO 7 SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE TIPO CORE-SHELL .....</b>	<b>102</b>
7.1 Resultados y Discusión.....	102
7.1.1 Materiales de Ag.....	102
7.1.2 Materiales de Cu.....	103
7.2 Bibliografía .....	105
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>105</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1.1	Esquema de una NP core–shell.	23
2.1	Pasos involucrados en el proceso de electrocristalización.	36
2.2	Representación gráfica del teorema de Avrami. a) Superposición de centros de crecimiento b) aumento en el área o superficie real correspondiente y c) el “área extendida”.	39
4.1	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistemas I y II, utilizando un electrodo de trabajo de HOPG, a una velocidad de barrido de 50 mVs <sup>-1</sup> y 25°C.	54
4.2	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I, a diferentes velocidades de barrido a 25°C.	55
4.3	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I, a diferentes velocidades de barrido a 30°C.	55
4.4	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I, a diferentes velocidades de barrido a 35°C.	56
4.5	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I, a diferentes velocidades de barrido a 40°C.	56
4.6	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema II, a diferentes velocidades de barrido a 25°C.	57
4.7	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema II, a diferentes velocidades de barrido a 30°C.	58
4.8	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema II, a diferentes velocidades de barrido a 35°C.	58
4.9	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema II, a diferentes velocidades de barrido a 40°C.	59
4.10	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I con una velocidad de barrido de 80 mV s <sup>-1</sup> a diferentes temperaturas.	60
4.11	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema II con una velocidad de barrido de 80 mV s <sup>-1</sup> a diferentes temperaturas.	60
4.12	Gráfica de la corriente de pico vs $v^{1/2}$ del sistema I a 25°C.	61
4.13	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -400 mV a partir del sistema I a 25°C.	62
4.14	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -400 mV a partir del sistema I a 30°C.	62

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
4.15	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -400 mV a partir del sistema I a 35°C.	63
4.16	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -400 mV a partir del sistema I a 40°C.	63
4.17	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -300 mV a partir del sistema II a 25°C.	64
4.18	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -300 mV a partir del sistema II a 30°C.	65
4.19	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -300 mV a partir del sistema II a 35°C.	65
4.20	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -300 mV a partir del sistema II a 40°C.	66
4.21	Trazado de la corriente de pico vs $t^{-1/2} / s^{-1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Cottrell.	67
4.22	Comparación de un transitorio experimental con las curvas teóricas adimensionales.	68
4.23	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -300 mV mediante el sistema I a 25°C, utilizando el modelo matemático de Palomar–Pardavé et al.	69
4.24	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -300 mV mediante el sistema I a 30°C, utilizando el modelo matemático de Palomar–Pardavé et al.	70
4.25	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -300 mV mediante el sistema I a 35°C, utilizando el modelo matemático de Palomar–Pardavé et al.	70
4.26	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -300 mV mediante el sistema I a 40°C, utilizando el modelo matemático de Palomar–Pardavé et al.	71
4.27	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -160 mV mediante el sistema II a 25°C, utilizando el modelo matemático de Palomar–Pardavé et al.	71
4.28	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -160 mV mediante el sistema II a 30°C, utilizando el modelo matemático de Palomar–Pardavé et al.	72
4.29	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -160 mV mediante el sistema II a 35°C, utilizando el modelo matemático de Palomar–Pardavé et al.	72

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
4.30	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -160 mV mediante el sistema II a 40°C, utilizando el modelo matemático de Palomar–Pardavé et al.	73
4.31	Gráfica de $\ln A$ vs $\eta$ , usado para calcular el número de átomos que conforman el núcleo crítico de Pt de acuerdo a la ecuación (4.5).	77
5.1	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistemas I y II, utilizando un UME de 10 $\mu\text{m}$ de diámetro, con diferentes velocidades de barrido a 25°C.	80
5.2	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistema I y II, utilizando un UME de 15 $\mu\text{m}$ de diámetro, con diferentes velocidades de barrido a 25°C.	80
5.3	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistemas I y II, utilizando un UME de 25 $\mu\text{m}$ de diámetro, con diferentes velocidades de barrido a 25°C.	81
5.4	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I, utilizando UMEs de diferentes diámetros, a una velocidad de barrido de 70 $\text{mV s}^{-1}$ y a una temperatura de 25°C.	82
5.5	Gráfica de la corriente de pico vs $v^{1/2}$ del sistema I con UMEs de 10 y 15 $\mu\text{m}$ de diámetro.	83
5.6	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -300 a -700 mV a partir del sistema I a 25°C utilizando un UME de 10 $\mu\text{m}$ de diámetro.	84
5.7	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -300 a -700 mV a partir del sistema I a 25°C utilizando un UME de 15 $\mu\text{m}$ de diámetro.	84
5.8	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -300 a -700 mV a partir del sistema I a 25°C utilizando un UME de 25 $\mu\text{m}$ de diámetro.	85
5.9	Gráfica de la corriente de pico vs $t^{1/2}/s^{1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Cottrell.	86
5.10	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -440 mV con el modelo de Barin et al, utilizando un UME de 10 $\mu\text{m}$ de diámetro.	87
5.11	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -440 mV con el modelo de Barin et al, utilizando un UME de 15 $\mu\text{m}$ de diámetro.	87
5.12	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -660 mv con el modelo de Barin et al, utilizando un UME de 25 $\mu\text{m}$ de diámetro.	88

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
6.1	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistemas I y II, utilizando un UME de 10 $\mu\text{m}$ de diámetro, con diferentes velocidades de barrido, a una temperatura de 25°C.	92
6.2	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistema I y II, utilizando un UME de 15 $\mu\text{m}$ de diámetro, con diferentes velocidades de barrido, a una temperatura de 25°C	92
6.3	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistemas I y II, utilizando un UME de 25 $\mu\text{m}$ de diámetro, con diferentes velocidades de barrido, a una temperatura de 25°C.	93
6.4	Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I, utilizando UMEs de diferentes diámetros, a una velocidad de barrido de 100 $\text{mVs}^{-1}$ y a una temperatura de 25°C.	94
6.5	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -400 a -800 mV a partir del sistema I a 25°C utilizando un UME de 10 $\mu\text{m}$ de diámetro.	95
6.6	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -400 a -800 mV a partir del sistema I a 25°C utilizando un UME de 15 $\mu\text{m}$ de diámetro.	95
6.7	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -400 a -800 mV a partir del sistema I a 25°C utilizando un UME de 25 $\mu\text{m}$ de diámetro.	96
6.8	Trazado de la corriente de pico vs $t^{1/2}/s^{-1/2}$ de acuerdo a la ecuación de Cottrell.	97
6.9	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -540 mV con el modelo de Barin et al, utilizando un UME de 10 $\mu\text{m}$ de diámetro.	98
6.10	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -540 mV con el modelo de Barin et al, utilizando un UME de 15 $\mu\text{m}$ de diámetro.	98
6.11	Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -560 mv con el modelo de Barin et al, utilizando un UME de 25 $\mu\text{m}$ de diámetro.	99
7.1	Voltamperogramas lineales típicos obtenidos a partir de los sistemas I, II y III con una velocidad de barrido de 20 $\text{mV s}^{-1}$ a 25°C.	103
7.2	Voltamperogramas lineales típicos obtenidos a partir de los sistemas IV, V y VI con una velocidad de barrido de 20 $\text{mV s}^{-1}$ a 25°C.	104

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
2.1	Modelos Matemáticos: ecuación y características.	41
4.1	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt <sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema I a 25°C.	73
4.2	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt <sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema I a 30°C.	74
4.3	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt <sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema I a 35°C.	74
4.4	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt <sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema I a 40°C.	74
4.5	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt <sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema II a 25°C.	75
4.6	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt <sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema II a 30°C.	75
4.7	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt <sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema II a 35°C.	75
4.8	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt <sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema II a 40°C.	76
5.1	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Ag <sup>0</sup> sobre Pt mediante la ecuación (5.1) y utilizando un UME de 10 µm de diámetro.	89
5.2	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Ag <sup>0</sup> sobre Pt mediante la ecuación (5.1) y utilizando un UME de 15 µm de diámetro.	89
5.3	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Ag <sup>0</sup> sobre Pt mediante la ecuación (5.1) y utilizando un UME de 25 µm de diámetro.	90
6.1	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Cu <sup>0</sup> sobre Pt mediante la ecuación (6.1) y utilizando un UME de 10 µm de diámetro.	100
6.2	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Cu <sup>0</sup> sobre Pt mediante la ecuación (6.1) y utilizando un UME de 15 µm de diámetro.	100
6.3	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Cu <sup>0</sup> sobre Pt mediante la ecuación (6.1) y utilizando un UME de 25 µm de diámetro.	101

# LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Nombre
$A$	Área ( $\text{cm}^2$ )
$A$	Velocidad de nucleación (núcleos $\text{s}^{-1}$ )
$\alpha_i$	Coefficiente de transferencia de carga para la reducción de la especie $i$
$\beta$	Transferencia de carga
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
$C$	Concentración (M)
$2D$	Nucleación bidimensional
$D$	Coefficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
$E$	Potencial aplicado en la superficie del electrodo (mV)
$E'$	Expectación
$\eta$	Sobrepotencial (V)
$e_0$	Carga eléctrica elemental ( $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ )
$F$	Constante de Faraday ( $96600 \text{ J Volt}^{-1}$ )
$j$	Densidad de la corriente (A)
$j_{ins}$	Nucleación instantánea
$j_{m\acute{a}x}$	Densidad de corriente máxima (A)
$j_p$	Corriente de pico
$j_{prog}$	Nucleación progresiva
$k$	Constante adimensional
$K$	Temperatura absoluta
$k_B$	Constante de Boltzmann
$K_{PR}$	Constante de velocidad de reducción del protón
$M$	Masa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$N$	Densidad de núcleos
$N_{\infty}$	Número máximo de núcleos obtenidos
$N_0$	Densidad numérica de sitios activos en la superficie del substrato ( $\text{cm}^{-2}$ )



$n$	Número de electrones transferidos
$n_c$	Núcleo crítico
$\rho$	Densidad del depósito ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$R$	Constante de los gases ideales ( $8.31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$r_c$	Radio crítico
$3D$	Nucleación tridimensional
$T$	Temperatura
$t$	Tiempo (s)
$t_{\text{máx}}$	Tiempo en que se forma el máximo de corriente, (s)
$V$	Volumen
$V_{\text{ext}}$	Volumen extendido
$v$	Velocidad de barrido ( $\text{mVs}^{-1}$ )
$z$	Carga de la especie electrodepositada
$z_1F$	Carga transferida de la especie 1, ( $\text{C mol}^{-1}$ )
$z_{PR}$	Carga molar transferida durante el la reducción del protón ( $\text{Cmol}^{-1}$ )

## LISTA DE ABREVIACIONES

<b>Abreviación</b>	<b>Nombre</b>
CC	Celda de Combustible
CTAB	Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio)
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell (Celda de Combustible de Metanol Directo)
GCE	Glassy Carbon Electrode (Electrodo de Carbón Vítreo)
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite (Grafito Pirolítico Altamente Orientado)
ITO	Indium Tin Oxide (Óxido de Indio dopado con Estaño)
NP	Nanopartícula
PDDA	Polydiallyldimethylammounium chloride (Cloruro de polidialildimetilamonio)
PVP	Polivinilpirrolidona
SECM	Scanning Electrochemical Microscopy (Microscopia Electroquímica de Barrido)
UME	Ultramicroelectrodo

# GLOSARIO

<b>Adsorción</b>	Es un fenómeno en el cual una fase atrapa en su superficie cierta cantidad de materia mediante la liberación de energía calorífica.
<b>Core-shell</b>	Es una estructura que tiene un núcleo de un determinado material recubierto por una capa delgada de otro material.
<b>Cúmulo</b>	Complejos moleculares con enlaces metal-metal que forman estructuras cerradas triangulares o de mayor tamaño.
<b>Densidad de Corriente</b>	Es la cantidad de carga que pasa por unidad de tiempo y por unidad de sección transversal, siendo un vector con la misma dirección que la velocidad de las partículas cargadas.
<b>Desorción</b>	Ocurre cuando la fase desprende de su superficie cierta cantidad de materia mediante la recepción de energía calorífica.
<b>Difusión</b>	Un proceso controlado por difusión es cuando la rapidez de la reacción química es más grande en comparación con la rapidez de la difusión, es decir, la velocidad de transporte de los iones a través de la solución.
<b>Electrocatalizador</b>	Es un catalizador que participa en una reacción electroquímica. Estos son una forma específica de catalizadores que funciona en las superficies del electrodo o pueden ser ellos mismos la superficie del electrodo.
<b>Electrocristalización</b>	Es la formación de una fase sólida mediante la reducción de iones metálicos durante el proceso de electrodeposición metálica, o por la oxidación de un sustrato metálico en medio iónico, formando una capa anódica
<b>Electrodeposición</b>	Proceso electroquímico donde se realiza un recubrimiento a un material con un sistema de ánodo y cátodo, sumergiendo dicho material en un baño químico, aplicando cargas eléctricas debidamente calculadas para depositar una capa del nuevo material sobre su superficie.
<b>Electrodo</b>	Es un conductor eléctrico, siendo el ánodo y el cátodo del sistema.

<b>Micropartícula</b>	Partículas sólidas cuyo diámetro se encuentra en el orden de los micrómetros ( $\mu\text{m}$ ).
<b>Modelo de Nucleación</b>	Son modelos matemáticos que a partir de los datos experimentales y aplicando las expresiones de estos modelos es posible determinar la forma de los núcleos, coeficiente de difusión de los iones, densidad numérica de los sitios activos sobre la superficie del electrodo y la velocidad de nucleación.
<b>Nanopartícula</b>	Es una partícula microscópica con, por lo menos, una dimensión menor a 100 nm.
<b>Nucleación</b>	Formación y crecimiento de un aglomerado de átomos, ya sea en dos o tres dimensiones.
<b>Nucleación Instantánea</b>	Ocurre cuando los núcleos se forman en un tiempo corto comparado con su tiempo de crecimiento.
<b>Nucleación Progresiva</b>	Sucede cuando los núcleos son formados simultáneamente como una función del tiempo.
<b>Partícula bimetálica</b>	Partícula compuesta por únicamente dos metales.
<b>Sitio Activo</b>	Es la zona de la partícula con más reactividad química.
<b>Substrato</b>	Es una especie química que se considera el objeto de la acción de otros reactivos, es decir, en donde se llevarán a cabo procesos como electrodeposición o electrocristalización.
<b>Transferencia de Carga</b>	Un proceso controlado por transferencia de carga es cuando la rapidez de la difusión es más grande en comparación con la rapidez de la reacción química.
<b>Ultramicroelectrodo</b>	Es un electrodo de trabajo el cual, su superficie de trabajo tiene un diámetro menor a 30 micras.

# INTRODUCCIÓN

La electroquímica es la rama de la química que estudia las transformaciones químicas con ayuda de la energía eléctrica. Actualmente su campo de acción está siendo ampliamente investigado y utilizada debido a su potencial, en el desarrollo industrial y tecnológico en el que vivimos [1]. Dentro del campo de la electroquímica, cabe resaltar que la electrodeposición es una técnica versátil y económica para la síntesis de cúmulos metálicos y recubrimientos con potenciales aplicaciones en áreas como la nanotecnología, catálisis, celdas de combustible, almacenamiento de información, recuperación electrolítica de metales, entre otros [1–3]. Posiblemente, una de las principales ventajas que ofrece esta técnica es la posibilidad de poder controlar las propiedades, tanto físicas como químicas, de los depósitos obtenidos a nivel nanométrico, y así propiciar el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones directas en ciencia y tecnología [2, 3]. En este sentido, el actual desarrollo de electrocatalizadores se enfoca principalmente en nuevos métodos de síntesis para obtener catalizadores a un bajo costo y que sean altamente eficientes. Considerando lo anterior, se ha incrementado el interés en desarrollar nanoestructuras novedosas de platino con gran área superficial, mostrando una mayor actividad catalítica y eficiencia. Un electrocatalizador ideal debe ser: multifuncional, poseer alta reactividad superficial, conductividad electrónica y debe proveer un buen transporte de masa para aumentar la reactividad [4, 5]. Adicionalmente, un electrocatalizador de bajo costo debe obtenerse reduciendo la cantidad de platino pero sin afectar su actividad catalítica, lo cual puede lograrse usando morfologías nanotubulares, entramados mesoporosos y soportes nanoestructurales novedosos con nanocanales, entre otros.

En las celdas de combustible, el platino es el electrocatalizador más empleado, ya que activa la ruptura de los enlaces C–H durante las primeras etapas de oxidación de metanol y además presenta actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno

[4]. Es importante considerar que estos catalizadores son muy costosos, lo que hace que la comercialización de los mismos no sea remunerable en algunos casos. Para superar esta situación, se ha recurrido al diseño de catalizadores multimetálicos que presenten alta actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno y alta tolerancia, por ejemplo a la presencia del metanol, a un costo menor al que presentan los electrocatalizadores puros. Una estrategia para lograr la síntesis de estos electrocatalizadores es fabricar partículas bimetálicas del tipo core-shell, con un core de un metal de transición, mientras el shell está formado por átomos de metal noble en combinación con el carbón como sustrato. Esto permite reducir la cantidad del metal noble utilizado en el catalizador y por lo tanto su costo disminuye.

Desde hace tiempo, se sabe que el platino es uno de los mejores catalizadores para la generación de hidrógeno a partir de la oxidación de especies orgánicas. Sin embargo, al realizar la oxidación de metanol sobre un electrodo de platino se produce el envenamiento del electrodo y por consecuencia, se inactiva el electrodo [5, 6] debido a la adsorción de CO que procede de la adsorción disociativa de metanol. El CO bloquea los sitios activos de la superficie del electrodo, inhibiendo la oxidación principal.

Actualmente, la búsqueda de catalizadores metálicos para la oxidación de metanol ha adquirido mayor auge dentro de los campos de investigación electroquímica. Las combinaciones binarias de platino con otros metales menos nobles tienen efectos electrocatalíticos sobre la velocidad de oxidación de metanol y otras especies orgánicas [7]. A pesar del progreso y reciente síntesis y aplicaciones de partículas bimetálicas core-shell, el desarrollo de métodos confiables que permitan obtenerlas continúa siendo un reto [4].

## Bibliografía

- [1] A. Bard y L. Faulkner, Introduction and overview of electrode processes. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Segunda ed., vol. 1, John Wiley & Sons, 2001, p. 850.
- [2] P. Alivisatos, P. Barbara, W. Castlema, J. Chang, D. Dixon, M. Klein, G. McLendon, J. Miller, M. Ratner, P. Rossky, S. Stupp y M. Thompson, «From Molecules to Materials: Current Trends and Future Directions,» *Advanced Materials*, vol. 10, nº 16, pp. 1297-1336, 1998.
- [3] P. Alivisatos, K. Johnsson, X. Peng, T. Wilson, C. Loweth, M. Bruchez y P. Schultz, «Organization of 'nanocrystal molecules' using DNA,» *Nature*, vol. 382, pp. 609-611, 1996.
- [4] B. Cook, «Introduction to fuel cells and hydrogen technology,» *Engineering Science & Education Journal*, vol. 11, nº 6, pp. 205-216, 2002.
- [5] C. Lamy, «Electrocatalytic oxidation of organic compounds on noble metals in aqueous solution,» *Electrochimica Acta*, vol. 29, nº 11, pp. 1581-1588, 1984.
- [6] E. Morallón, Comportamiento electroquímico de electrodos monocristalinos de Platino (Pt(111), Pt(110), y Pt(100)) en medio alcalino. Adsorción irreversible y oxidación de metanol y formaldehído, Alicante, España, Universidad de Alicante: Tesis Doctoral, 1993, p. 145.
- [7] T. Iwasita, «Electrocatalysis of methanol oxidation,» *Electrochimica Acta*, vol. 47, nº 22-23, pp. 3663-3674, 2002.

# CAPITULO 1 ANTECEDENTES

## 1.1 Electrodeposición de Pt

La electrocristalización es un método económico y eficiente de producción de materiales catalíticos basado en las propiedades específicas de pequeños cúmulos. Por esta razón, hoy en día muchas investigaciones para la electrodeposición de catalizadores metálicos están dirigidas a encontrar condiciones experimentales adecuadas como: soportes de sustrato, soluciones de electrolitos y métodos experimentales fácilmente aplicables [1].

El excelente comportamiento catalítico del platino es bien conocido, como el platino es un material costoso, se prefieren las tecnologías de película delgada para aplicaciones funcionales. A diferencia de, los revestimientos decorativos, las superficies catalíticas deben distinguirse por un área activa extremadamente alta, que generalmente se obtiene mediante la deposición de un gran número de partículas con una relación extraordinaria de superficie de partícula a volumen [2]. La electrodeposición de nano y micro partículas de platino sobre sustratos semiconductores ha atraído mucho interés debido a la mejora producida tanto en la estabilización de los electrodos como en la catálisis de la evolución del hidrógeno. Las técnicas nanométricas y micrométricas indican que, al controlar el número de ciclos voltamperométricos es posible obtener partículas dispersas de diferentes tamaños [3]. Las nanopartículas de platino se usan ampliamente como un catalizador importante en diversas reacciones, incluida la electrólisis del agua, la hidrogenación de especies orgánicas, la reducción del oxígeno y la oxidación del etanol en pilas de combustible [4, 5]. Sin embargo, el alto costo de platino hace que su comercialización sea difícil tanto en investigación fundamental como en tecnología. Por lo tanto, la síntesis de nanopartículas de platino con una gran área



superficial y con distribuciones de tamaño controladas es de interés fundamental y tecnológico debido a sus amplias aplicaciones en electrocatálisis [4].

La electrodeposición de platino sobre diferentes sustratos y baños es un tema bastante estudiado desde hace tiempo por diversos grupos de investigación. Los cuales reportan que el platino ha sido electrodepositado principalmente en sustratos de carbón vítreo (GCE) [1, 2, 4–11], pasta de carbono [9, 12–14], titanio [1, 15, 16], HOPG [5, 17, 18], silicio nanoporoso [3, 19], oro [10], entre otros. Los principales baños usados son de cloruros [1, 3, 5, 6, 8–19], sulfatos [2, 7], líquidos apróticos [4] o en bromuros [19]. Mediante la aplicación de modelos de nucleación y crecimiento a los datos existentes, se ha encontrado que el proceso de la electrodeposición de platino, generalmente está controlado por la difusión [1, 2, 4–7, 9–13, 18, 19]. El tipo de nucleación varía dependiendo de los sustratos y baños que se utilicen, la mayoría de trabajos reportan que la nucleación es de tipo instantáneo [1, 6–11] mientras otros reportan que no es posible identificar el tipo de nucleación [12–14]. En los resultados presentados al utilizar HOPG como sustrato y cloruros como baño, se reporta que para una solución bastante diluida, se obtiene una buena correlación con la curva teórica para la nucleación progresiva. Sin embargo, para una solución más concentrada, la nucleación parece hacerse instantánea [5, 17, 18].

## **1.2 Electrodeposición de Ag**

Los recubrimientos de plata se encuentran entre los depósitos más utilizados a escala industrial en los campos tecnológicos de alto rendimiento pertenecientes a la electrónica, la ingeniería eléctrica, la aeronáutica, así como en la industria alimentaria o el diseño artístico de joyas y objetos de arte [20]. Sus propiedades, tales como resistencia a altas temperaturas y corrosión, excelente conductividad eléctrica y buena propiedad antidesgaste sobre rodamientos y componentes

electrónicos, hacen interesante el aprovechamiento de la plata [20–22]. Los materiales de Ag se obtienen principalmente por galvanoplastia y electrodeposición. La técnica de electrodeposición permite que los materiales obtengan las propiedades anteriormente mencionadas, de manera uniforme y con una excelente calidad, además de ser un proceso simple, sencillo de implementar, de bajo costo y escalable a nivel industrial, ya que es posible realizarlo a condiciones de temperatura y presión normal [21].

La electrodeposición de plata sobre diferentes sustratos ha sido bastante estudiada. Los trabajos se han enfocado principalmente al estudio de diferentes variables de la electrodeposición, como la velocidad de nucleación, de cristalización, el crecimiento o efectos de la concentración. La plata ha sido electrodepositada principalmente en sustratos de Pt [23–31], Cu [20, 21, 32–36], GCE [24, 35, 37–40], Au [24, 41], silicio modificado químicamente [38, 42], HOPG [40, 43] y grafeno [23]. Los principales baños son de nitrato [26–32, 39, 42, 43], cianuro [20, 23, 28, 34–37, 41], cloruro [24, 28, 36, 38], bromuro [32] y sulfato [41].

Mediante la aplicación de modelos de nucleación y crecimiento a los datos existentes, se ha encontrado que el proceso de la electrodeposición de plata, generalmente está controlado por la transferencia de masa y es de tipo progresivo [26, 34–41]. Sin embargo, el uso de cloruros reporta una cinética controlada por la transferencia de masa con nucleación instantánea, esto teniendo en cuenta que la concentración de plata fue menor que la utilizada en otros trabajos referidos [24, 28, 36, 38]. De igual forma, en la deposición de plata sobre los electrodos de silicio se observó un claro cambio en el mecanismo de deposición de la nucleación progresiva a la instantánea en el silicio [38, 42].

El uso de nitratos puede ayudar a reducir la densidad de corriente requerida para la electrodeposición de plata en soluciones de alta concentración, además de que el tamaño y la rugosidad del electrodepósito dependen de la concentración de los nitratos y de la composición del sistema [29, 31, 32, 34, 42]. En baños de cianuro, una mayor concentración de estos ocasiona que se necesite mayor cantidad de energía para electrodepositar plata, sin embargo, con el aumento de la

concentración de iones plata, el potencial de inicio de la electrodeposición se desplaza a una dirección más positiva además de conseguir una alta velocidad de deposición [20, 31, 33, 35].

Cuando se electrodeposita la plata sobre GCE, manteniendo bajas concentraciones de la misma, es posible observar crecimientos 2D-2D y 2D a 3D. Por otro lado, cuando se emplean concentraciones mayores de plata, se observó un crecimiento 3D. La evolución sistemática de la electrocristalización de los estados 2D-3D de crecimiento de núcleos se pudo observar mediante la modificación gradual de las condiciones energéticas de la interfase cambiando la concentración de especies electroactivas o el potencial impuesto al electrodo [39, 40]. Además de que Nevers et. al. reporta que el uso del ultrasonido durante la elaboración del revestimiento de plata permite modificar significativamente las microestructuras y la morfología de los depósitos sin depender de aditivos químicos [27].

### **1.3 Electrodeposición de Cu**

El cobre es bien conocido por su conductividad térmica y eléctrica superiores, por lo tanto, se utiliza como contacto eléctrico o portador de corriente en casi todos los dispositivos eléctricos. Portadores más ligeros y más delgados son requisito en productos microelectrónicos desarrollados recientemente [44].

La electrodeposición de cobre ha sido durante mucho tiempo un tema importante debido al interés que tienen los recubrimientos de cobre en una amplia gama de aplicaciones. Esto se ha acrecentado aún más por el uso masivo de cobre en la industria electrónica [45]. La electrocristalización del cobre es un proceso complejo afectado por factores tales como: sustrato, aditivos, especies electroactivas, composición del baño, transporte de masa, temperatura, etc. [46]. Esto ha motivado la investigación de la electrodeposición de Cu sobre diferentes sustratos y baños, siendo electrodepositado principalmente en sustratos de GCE [45, 47-55], acero

inoxidable [44, 46, 56], silicio modificado [50, 57, 58], HOPG [54, 55], ITO [59, 60], Cu [61, 62], W [63], Pt [64], Ni [65], latón [66], grafito [67]. Los principales baños son de sulfatos [44, 47, 48, 50, 53, 55–64, 67], cloruros [45, 46, 49, 51, 52, 65, 66], nitratos [51, 55] o percloratos [54]. Mediante la aplicación de modelos de nucleación y crecimiento a los datos existentes, se ha encontrado que el proceso de la electrodeposición de cobre, generalmente está controlado por la difusión [46–49, 51–55, 58, 65–67]. Sin embargo, el tipo de nucleación varía dependiendo de los sustratos y baños que se utilicen, algunos trabajos reportan que la nucleación es de tipo progresivo [47, 51, 52, 58, 63, 65], otros que es instantánea [45, 46, 49, 56, 66] y algunos reportan que no es posible identificar el tipo de nucleación [54, 55, 67].

Sin embargo, el uso de cloruros en soluciones acuosas reporta una nucleación de tipo instantánea, mientras que al utilizar cloruros en medios orgánicos la nucleación que se reporta es de tipo progresiva [45, 49, 65].

El uso de acero inoxidable como sustrato, a cualquier pH, utilizando sulfato o cloruro de cobre, complejado con amoníaco o sin aditivos, siempre muestra un control al y un crecimiento instantáneo [44, 46, 56].

Entre los parámetros estudiados para GCE, se determinó que la concentración de cobre, el potencial de depositación, el pH de la solución y la presencia de electrolito soporte tenían diversos efectos sobre los mecanismos de nucleación del cobre sobre la superficie del electrodo. En ausencia de electrolito soporte con un pH=1, los modelos de nucleación mostraron una nucleación instantánea, a pH=2 y 3, el mecanismo no fue concluyente. En presencia de electrolito soporte, a pH=1 y 2 el mecanismo de nucleación cambió de progresivo a instantáneo durante la electrodeposición. A pH=3, 6 y básicos, el mecanismo es puramente progresivo y a pH=4 la nucleación es instantánea [47, 48, 53, 55].

Utilizando GCE en baños de cloruros se reporta una cinética controlada por la difusión y una nucleación instantánea a pH ácido. Sin embargo, en soluciones amoniacales y a pH básico se reporta nucleación progresiva [45, 49, 51, 52].

## 1.4 Ultramicroelectrodos (UMEs)

La mayoría de substratos utilizados en los experimentos electroquímicos son electrodos de diámetro superior a 1 mm, en estos electrodos se reportan diferentes controles de cinética y diferente comportamiento del sistema, dependiendo del material del electrodo que se utilice [20–43]. En cambio, los UME han demostrado ser una herramienta conveniente para estudios de electrodeposición, ya que su uso permite obtener un proceso controlado exclusivamente por la difusión, sus pequeñas dimensiones permiten la formación y crecimiento de un número reducido de núcleos o incluso núcleos individuales, reduciendo al mínimo la interferencia entre núcleos vecinos. Además, los efectos de pequeños cambios en el estado superficial del sustrato pueden detectarse en las mediciones electroquímicas fácilmente [68, 69]. Sin embargo, solo unos pocos estudios de electrodeposición se han llevado a cabo utilizando UME, a pesar de las ventajas reportadas en comparación con los electrodos convencionales [68–72].

Peña et al. [68] realizaron un estudio de la nucleación electroquímica y el crecimiento de plata sobre microelectrodos de Pt policristalino y de fibras de carbono, utilizando técnicas voltamétricas y potencioestáticas en soluciones acuosas con y sin electrolito soporte; reportando diferentes modos de electrocristalización de plata, los cuales se detectan fácilmente mediante métodos voltamperométricos y potencioestáticos utilizando microelectrodos. Mencionan que parámetros, como el sobrepotencial y el electrolito soporte, están relacionados con el modo de electrocristalización y crecimiento.

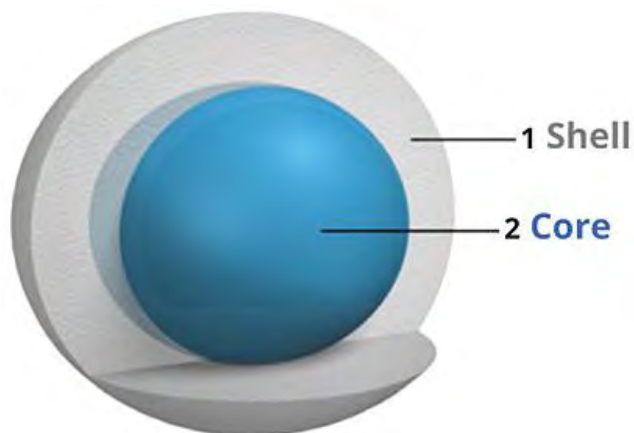
En otro trabajo reportado por Duo et al. [69] la electrodeposición de plata en microelectrodos de carbono muestra que el tratamiento electroquímico del electrodo, la ausencia de electrólito de soporte y un rango particular de potenciales superiores favorecen la formación de transitorios de corriente potencioestáticos y voltamétricos y modifican la curva morfológica, además de afectar las características de crecimiento.

Barin et al. [70] reportan que el mecanismo de electrocristalización de cobre en superficies de UME de Pt fue estudiado mediante voltamperometría cíclica, cronoamperometría y microscopía de fuerza atómica ex situ en soluciones ácidas con diferentes concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$ . Donde para analizar los transitorios potencioestáticos desarrollaron un nuevo modelo matemático que tiene en cuenta la difusión esférica hacia un UME en forma de disco.

Kandory et al. [71] propone una fácil y rápida reducción localizada electroquímica de partículas coloidales de cobre utilizando la técnica de microscopía electroquímica de barrido (SECM). La generación localizada de nanoestructuras metálicas de cobre en la película de sílice se realizó por electro reducción sobre un UME. El UME genera especies reductoras, que a su vez se difunden hacia la matriz de sílice y reducen los iones metálicos. La modificación de vidrio dopado con sal de cobre por SECM representa un requisito fundamental para su uso en aplicaciones de escritura directa.

## **1.5 Estructuras core–shell**

Una nanopartícula (NP) core–shell tiene un núcleo que consiste en un material recubierto con otro material (ver fig. 1.1). Estas NPs muestran propiedades mejoradas sobre las NPs simples de material individual; las propiedades mejoradas incluyen baja citotoxicidad, alta dispersabilidad, mayor estabilidad térmica y química, mejor conductividad térmica y eléctrica, entre otras [73].



**Figura 1.1** Esquema de una NP core-shell.

Los materiales core-shell son significativos desde el punto de vista económico, puesto que un material costoso puede recubrirse con un material de bajo costo para reducir la cantidad del material más costoso en comparación con el material puro del mismo tamaño. Las principales aplicaciones de estos materiales son como catalizadores en diversas reacciones orgánicas, en celdas de combustible (CC), degradación de compuestos, oxidación de sustancias orgánicas, en detecciones colorimétricas, detección de hidrógeno, entre otras [73–80].

Se ha reportado en la literatura diversos tipos de síntesis de NPs core-shell, los cuales en su mayor parte son realizados por medios y técnicas orgánicas, utilizando Pt/C,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$ , como reactivos para obtener la estructura core-shell y soluciones tales como bromuro cetiltrimetilamonio (CTAB), poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDDA), PVP en etilenglicol, oleilamina, dodecilamina, citrato de sodio dihidrato, como los medios en donde se realiza la síntesis de estructuras core-shell [73–80]. Estas síntesis reportan que las NPs core-shell presentan actividades catalíticas superiores a la de catalizadores ideales para la oxidación de diversas sustancias orgánicas como ácido fórmico, etanol, metanol. Además de presentar excelente estabilidad electroquímica, capacidad de oxidación de CO y una gran durabilidad del electrodo [73–80].

Una de las mayores aplicaciones de los materiales core–shell son las CC a base de metanol (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell), las cuales están limitadas en la potencia que pueden producir. Sin embargo, constituye una fuente alterna de energía, de alta densidad por unidad de volumen de combustible, con alta eficiencia energética, rápida capacidad de respuesta y pueden almacenar un alto contenido de energía en un espacio pequeño. En las DMFC el platino es el electrocatalizador más empleado, ya que activa la ruptura de los enlaces C–H durante las primeras etapas de oxidación de metanol y además presenta actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno [81]. Debido a que estos catalizadores son muy costosos, la comercialización de las DMFC es escasa. Para superar esta situación, se ha recurrido al diseño de catalizadores multimetálicos que presenten alta actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno y alta tolerancia a la presencia del metanol, a un costo menor al que presentan los electrocatalizadores puros. Una estrategia para lograr la síntesis de estos electrocatalizadores es fabricar materiales bimetalicos core–shell, con un core de platino, mientras el shell está formado por átomos de metal menos costoso. Esto permite reducir la cantidad del metal noble utilizado en el catalizador y, por lo tanto, su costo disminuye.

## **1.6 Justificación**

El uso de catalizadores bimetalicos resulta conveniente debido a que al utilizar metales, como Cu y Ag, combinados con una menor cantidad de Pt, reduce significativamente su costo y, además, incrementa su actividad catalítica y su tolerancia a la presencia de metanol. Puesto que la oxidación de metanol constituye una fuente alterna de energía y el principal componente de las celdas de combustible, el estudio de partículas bimetalicas de tipo core–shell resulta ser un campo prometedor para llevar a cabo la oxidación de metanol y a bajo costo. Es por ello que, en el presente trabajo, se propone la síntesis de materiales



electrocatalíticos mediante el uso de la electrodeposición, con una potencial aplicación en la oxidación de sustancias orgánicas, principalmente metanol.

## **1.7 Objetivos**

### *1.7.1 General*

Sintetizar materiales electrocatalíticos a base de Pt, Ag y Cu, mediante deposición electroquímica, con potencial aplicación en la oxidación de metanol.

### *1.7.2 Específicos*

–Diseñar los baños electrolíticos a base de Pt, Ag y Cu, mediante estudios termodinámicos con el software HYDRA-MEDUSA, para determinar la concentración óptima del ion, especies predominantes y potenciales de reducción y oxidación.

–Realizar un estudio voltamperométrico sobre HOPG y UMEs de Pt de diferente diámetro, utilizando un potenciostato/galvanostato BASi EPSILON para determinar el comportamiento electroquímico y los potenciales de oxidación y reducción de Pt, Ag y Cu.

–Realizar un estudio cronoamperométrico sobre HOPG y UMEs de Pt de diferente diámetro, utilizando un potenciostato/galvanostato BASi EPSILON para determinar el proceso de nucleación y crecimiento de Pt, Ag y Cu..

–Realizar un estudio cinético de los procesos de electrocristalización en cada uno de los baños analizados mediante ajustes no lineales de los transitorios experimentales a modelos de nucleación y crecimiento reportados en la literatura. Este procedimiento permitirá obtener los parámetros de nucleación característicos de cada baño.

–Evaluar la capacidad oxidativa de los depósitos sintetizados mediante estudios voltamperométricos utilizando metanol de grado analítico.

## 1.8 Bibliografía

- [1] D. Stoychev, A. Papoutsis, A. Kelaidopoulou, G. Kokkinidis y A. Milchev, «Electrodeposition of platinum on metallic and nonmetallic substrates — selection of experimental conditions,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 72, nº 3, pp. 360-365, 2001.
- [2] M. Weiser, C. Schulze, M. Schneider y A. Michaelis, «Platinum electrodeposition from a dinitrosulfatoplatinate(II) electrolyte,» *Applied Surface Science* vol. 390, pp. 333-338, 2016.
- [3] P. Garrido, E. Gómez y E. Vallés, «Simultaneous electrodeposition and detection of platinum on silicon surfaces,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 441, nº 1-2, pp. 147-151, 1998.
- [4] S. Sultana, N. Tachikawa, K. Yoshii, K. Toshima, L. Magagnin y Y. Katayama, «Electrochemical Preparation of Platinum Nanoparticles from Bis(acetylacetonato)platinum(II) in Some Aprotic Amide-type Ionic Liquids,» *Electrochimica Acta*, vol. 249, pp. 263-270, 2017.
- [5] A. Simonov, O. Cherstiouk, S. Vassiliev, V. Zaikovskii, A. Filatov, N. Rudina, E. Savinova y G. Tsirlina, «Potentiostatic electrodeposition of Pt on GC and on HOPG at low loadings: Analysis of the deposition transients and the structure of Pt deposits,» *Electrochimica Acta*, vol. 150, pp. 279-289, 2014.
- [6] M. Duarte, A. Pilla, J. Sieben y C. Mayer, «Platinum particles electrodeposition on carbon substrates,» *Electrochemistry Communications*, vol. 8, nº 1, pp. 159-164, 2016.
- [7] B. Lertanantawong, W. Surareungchai y A. O'Mullane, «Utilising solution dispersed platinum nanoparticles to direct the growth of electrodeposited platinum

nanostructures and its influence on the electrocatalytic oxidation of small organic molecules,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 779, pp. 99-105, 2016.

- [8] X. Zhou, X. Zheng, R. Lv, D. Kong y Q. Li, «Electrodeposition of platinum on poly(glutamic acid) modified glassy carbon electrode for non-enzymatic amperometric glucose detection,» *Electrochimica Acta*, vol. 107, pp. 164-169, 2013.
- [9] H. Yasin, G. Denuault y D. Pletcher, «Studies of the electrodeposition of platinum metal from a hexachloroplatinic acid bath,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 633, nº 2, pp. 327-332, 2009.
- [10] L. Plyasova, I. Molina, A. Gavrilov, S. Cherepanova, O. Cherstiouk, N. Rudina, E. Savinova y G. Tsirlina, «Electrodeposited platinum revisited: Tuning nanostructure via the deposition potential,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, nº 21, pp. 4477-4488, 2006.
- [11] O. Sherstyuk, S. Pron'kin, A. Chuvilin, A. Salanov, E. Savinova, G. Tsirlina y O. Petrii, «Platinum Electrodeposits on Glassy Carbon: The Formation Mechanism, Morphology, and Adsorption Properties,» *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 36, nº 7, pp. 741-751, 2000.
- [12] W. Q. Bao, X. D. He, Y. Wang y J. B. He, «Diffusion-restricted electrodeposition of platinum on solid carbon paste for electrocatalytic oxidation of methanol,» *Catalysis Today*, vol. 264, pp. 195-205, 2016.
- [13] S. Chen y A. Kucernak, «Electrodeposition of Platinum on Nanometer-Sized Carbon Electrodes,» *The Journal of Physical Chemical B*, vol. 107, nº 33, pp. 8392-8402, Julio 2003., vol. 107, nº 33, pp. 8392-8402, 2003.
- [14] Z. Lin, L. Ji y X. Zhang, «Electrodeposition of platinum nanoparticles onto carbon nanofibers for electrocatalytic oxidation of methanol,» *Materials Letters*, vol. 63, nº 24-25, pp. 2115-2118, 2009.
- [15] L. Arenas, C. Ponce de León, R. Boardman y F. Walsh, «Characterisation of platinum electrodeposits on a titanium micromesh stack in a rectangular channel flow cell,» *Electrochimica Acta*, vol. 247, pp. 994-1005, 2017.

- [16] S. Evans, J. Terry, N. Plank, A. Walton, L. Keane, C. Campbell, P. Ghazal, J. Beattie, T. Su, J. Crain y A. Mount, «Electrodeposition of platinum metal on TiN thin films,» *Electrochemistry Communications*, vol. 7, nº 2, pp. 125-129, 2005.
- [17] F. Gloaguen, J. Léger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming y R. Vogel, «Platinum electrodeposition on graphite: electrochemical study and STM imaging,» *Electrochimica Acta*, vol. 44, nº 11, pp. 1805-1816, 1999.
- [18] G. Lu y G. Zangari, «Electrodeposition of platinum nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite: Part II: Morphological characterization by atomic force microscopy,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, nº 12, pp. 2531-2538, 2006.
- [19] K. Fukami, R. Koda, T. Sakka, T. Urata, K. Amano, H. Takaya, M. Nakamura, Y. Ogata y M. Kinoshita, *Chemical Physics Letters*, vol. 542, pp. 99-105, 2012.
- [20] R. Krishnan, S. Sriveeraraghavan, M. Deenadayalan, S. Jayakrishnan, R. Sekar y P. Jayachandran, «Electrodeposition Of Silver From Low Concentrated Cyanide Electrolytes,» *Bulletin of Electrochemistry*, vol. 16, nº 3, pp. 136-139, 2000.
- [21] H. Temam, L. Zeroual, A. Chala, S. Rahmane y C. Nouveau, «Microhardness and Corrosion Behavior of Ni-SiC Electrodeposited Coatings,» *Wiley-VCH Verlag*, vol. 4, pp. 618-621, 2007.
- [22] J. Zoval, R. Stiger, P. Biernacki y R. Penner, «Electrochemical Deposition of Silver Nanocrystallites on the Atomically Smooth Graphite Basal Plane,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, pp. 837-844, 1996.
- [23] R. Koda, K. Fukami, T. Sakka y Y. Ogata, «Electrodeposition of platinum and silver into chemically modified microporous silicon electrodes,» *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, pp. 1-5, 2012.
- [24] Q. Rayée, T. Doneux y C. Buess, «Underpotential deposition of silver on gold from deep eutectic electrolytes,» *Electrochimica Acta*, vol. 237, pp. 127-132, 2017.
- [25] J. Xie, Y. Zeng, X. Yang y X. Xu, «Electrodeposition of Silver Dendritic-Graphene Composite Film for Photocatalytic Application,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 12, nº 3, pp. 1690-1699, 2017.

- [26] S. Nineva, V. Dobrovolska y I. Krastev, «Electrodeposition of Silver-Cobalt Coatings. Electrolytes.» Bulgarian Chemical Communications, vol. 43, nº 1, pp. 88-95, 2011.
- [27] A. Nevers, L. Hallez, F. Touyeras y J. Hihn, «Effect of ultrasound on silver electrodeposition: Crystalline structure modification,» Ultrasonics Sonochemistry, vol. 40, pp. 60-71, 2017.
- [28] S. Kumaraguru, R. Pavul, J. Vijayakumar y S. Mohan, «Electrodeposition of cobalt/silver multilayers from deep eutectic solvent and their giant magnetoresistance,» Journal Of Alloys and Compounds, vol. 693, pp. 1143-1149, 2017.
- [29] G. Zarkadas, A. Stergiou y G. Papanastasiou, «Silver electrodeposition from AgNO<sub>3</sub> solutions containing organic additives: Electrodeposition from binary water–methanol solvent systems in the presence of tartaric acid,» Journal of Applied Electrochemistry, vol. 34, pp. 607-615, 2004.
- [30] S. Sriveeraraghavan, R. Krishnan y S. Natarajan, «Silver Electrodeposition from Thiosulfate Solutions,» Central Electrochemical Research Institute, pp. 115-117, 1989.
- [31] B. Zheng, L. Peng, L. Wu y Z. Chen, «Cyclic Voltammetric Study of High Speed Silver Electrodeposition and Dissolution in Low Cyanide Solutions,» International Journal of Electrochemistry, vol. 2016, pp. 1-11, 2016.
- [32] A. Dimitrov, S. Hadzi, K. Popov, M. Pavlovic y V. Radmilovic, «Electrodeposition of Ag from nitrate solutions: Part I. Effect of phosphate ions on morphology,» A. Journal Of Applied Electrochemistry, vol. 28, pp. 791-796, 1998.
- [33] P. Gay, P. Bercot y J. Pagetti, «Electrodeposition and characterisation of Ag-ZrO<sub>2</sub> electroplated coatings,» Surface and Coatings Technology , vol. 140, pp. 147-154, 2001.
- [34] F. Ren, L. Yin, S. Wang, A. Volinsky y B. Tian, «Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings,» Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 23, nº 12, pp. 3822-3828, 2013.

- [35] B. Bozzini, G. Pietro y C. Mele, «A SERS investigation of the electrodeposition of Ag–Au alloys from free-cyanide solutions,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 563, nº 1, pp. 133-143, 2004.
- [36] A. Florea, . A. Petică, L. Anică y T. Vişan, «Preliminary Studies Of Silver Coatings Formation From Choline Chloride Based Ionic Liquids,» *UPB Scientific Bulletin*, vol. 72, nº 2, pp. 115-126, 2010.
- [37] P. Sebastián, E. Vallés y E. Gómez, «First stages of silver electrodeposition in a deep eutectic solvent. Comparative behavior in aqueous medium,» *Electrochimica Acta*, vol. 112, pp. 149-158, 2013.
- [38] K. Márquez, G. Staikov y J. Schultze, «Silver deposition on silicon and glassy carbon. A comparative study in cyanide medium,» *Electrochimica Acta*, vol. 48, nº 7, pp. 875-882, 2003.
- [39] M. Miranda y I. González, «Effect of Potential on the Early Stages of Nucleation and Growth during Silver Electrocrystallization in Ammonium Medium on Vitreous Carbon,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, nº 3, pp. C220-C228, 2004.
- [40] M. Miranda, I. González y N. Batina, «Silver Electrocrystallization onto Carbon Electrodes with Different Surface Morphology: Active Sites vs Surface Features,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, nº 19, pp. 4214-4223, 2001.
- [41] X. Bu, S. Jian, L. Zhi y C. Guo, «Electrodeposition of Mirror-Bright Silver in Cyanide-Free Bath Containing Uracil as Complexing Agent Without a Separate Strike Plating Process,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, nº 3, pp. D79-D83, 2009.
- [42] P. Tulio, São Carlos, Universidad Federal de São Carlos, 1996.
- [43] G. de Oliveira, M. Silva y C. Ivani, «Voltammetric and chronoamperometric studies of silver electrodeposition from a bath containing HEDTA,» *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 10164-10172, 2007.
- [44] R. Chakraborty, S. Sengupta, S. Das, P. Saha y K. Das, «Synthesis and characterization of MWCNT reinforced nano-crystalline copper coating from a highly basic bath through pulsed electrodeposition,» *Surfaces and Interfaces*, vol. 9, pp. 28-35, 2017.

- [45] P. Sebastián, E. Torralba, E. Vallés, A. Molina y E. Gómez, «Advances in Copper Electrodeposition in Chloride Excess. A Theoretical and Experimental Approach,» *Electrochimica Acta*, vol. 164, pp. 187-195, 2015.
- [46] J. Vázquez, R. Cruz y L. Mendoza, «The role of temperature in copper electrocrystallization in ammonia–chloride solutions,» *Electrochimica Acta*, vol. 52, nº 3, pp. 892-903, 2006.
- [47] J. Zheng, H. Chen, W. Cai, L. Qiao, Y. Ying, W. Li, J. Yu, L. Jiang y S. Che, «Reaction mechanisms of copper electrodeposition from 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) solution on glassy carbon,» *Materials Science and Engineering: B*, vol. 224, pp. 18-27, 2017.
- [48] D. Grujicic y B. Pesic, «Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms,» *Electrochimica Acta*, vol. 47, nº 18, pp. 2901-2912, 2002.
- [49] P. Sebastián, E. Vallés y E. Gómez, «Copper electrodeposition in a deep eutectic solvent. First stages analysis considering Cu(I) stabilization in chloride media,» *Electrochimica Acta*, vol. 123, pp. 285-295, 2014.
- [50] M. Cortés, E. Gómez, A. Pérez, C. Serre y E. Vallés, «Optimisation of copper electrodeposition processes for Si technology based inductive microsystems,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 619, pp. 176-182, 2008.
- [51] A. Ramos, M. Miranda y I. González, «Influence of Chloride and Nitrate Anions on Copper Electrodeposition in Ammonia Media,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, nº 4, pp. C315-C321, 2001.
- [52] S. Figueroa y M. Miranda, «Copper electrodeposition on carbon film electrodes,» *ECS Transactions*, vol. 15, nº 1, pp. 181-189, 2008.
- [53] D. Grujicic y B. Pesic, «Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon,» *Electrochimica Acta*, vol. 50, nº 22, pp. 4426-4443, 2005.
- [54] D. García, L. Mendoza, C. Rios y M. Alatorre, «Copper electrodeposition on glassy carbon and highly oriented pyrolytic graphite substrates from perchlorate solutions,» *Química Nova*, vol. 35, nº 4, pp. 699-704, 2012.

- [55] O. Ghodbane, L. Roué y D. Bélanger, «Copper electrodeposition on pyrolytic graphite electrodes: Effect of the copper salt on the electrodeposition process,» *Electrochimica Acta*, vol. 52, nº 19, pp. 5843-5855, 2007.
- [56] H. Chi-Chang y W. Chi-Ming, «Effects of deposition modes on the microstructure of copper deposits from an acidic sulfate bath,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 176, nº 1, pp. 75-83, 2003.
- [57] A. Vicenzo y P. Cavallotti, «Copper electrodeposition from a pH 3 sulfate electrolyte,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, pp. 743-753, 2002.
- [58] C. Ji, G. Oskam y P. Searson, «Electrochemical nucleation and growth of copper on Si(1 1 1),» *Surface Science*, vol. 492, nº 1-2, pp. 115-124, 2001.
- [59] Y. Tonghui, D. Yanli, L. Chunyang, Y. Naiqiang, L. Xiaolan y L. Peng, «Potentiostatic and galvanostatic two-step electrodeposition of semiconductor Cu<sub>2</sub>O films and its photovoltaic application,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 727, pp. 14-19, 2017.
- [60] H. Makhlof, M. Weber, O. Messaoudi, S. Tingry, M. Moret, O. Briot, R. Chtoutou y M. Bechelany, «Study of Cu<sub>2</sub>O/ZnO nanowires heterojunction designed by combining electrodeposition and atomic layer deposition,» *Applied Surface Science*, vol. 426, pp. 301-307, 2017.
- [61] N. Tantavichet, S. Damronglerd y O. Chailapakul, «Influence of the interaction between chloride and thiourea on copper electrodeposition,» *Electrochimica Acta*, vol. 55, nº 1, pp. 240-249, 2009.
- [62] N. Tantavichet y M. Pritzker, «Copper electrodeposition in sulphate solutions in the presence of benzotriazole,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 36, pp. 49-61, 2006.
- [63] C. Wang, J. Lei, C. Bjelkevig, S. Rudenja, N. Magtoto y J. Kelber, «Electrodeposition of adherent copper film on unmodified tungsten,» *Thin Solid Films*, vol. 445, nº 1, pp. 72-79, 2003.
- [64] B. Bozzini, C. Mele, G. Giovannelli, S. Natali y L. D'urzo, «Electrodeposition of Cu from acidic sulphate solutions in the presence of PEG: An electrochemical and



spectroelectrochemical investigation – Part I,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 36, nº 7, pp. 789-800, 2006.

- [65] J. C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil, G. Trejo y Y. Meas, «Initial stages of the electrocrystallization of copper from non-cyanide alkaline bath containing glycine,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 645, nº 2, pp. 94-102, 2010.
- [66] S. Xing, C. Zanella y F. Deflorian, «Effect of pulse current on the electrodeposition of copper from choline chloride-ethylene glycol,» *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 18, nº 6, pp. 1657-1663, 2014.
- [67] M. Majidi, K. Asadpour y B. Hafezi, «Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition on disposable pencil graphite electrode,» *Electrochimica Acta*, vol. 54, nº 3, pp. 1119-1126, 2009.
- [68] M. Peña, R. Celdran y R. Duo, «Electrodeposition study on ultramicroelectrodes: Part 1. Influence of the substrate surface state in Ag crystallization,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 367, nº 1, pp. 85-92, 1994.
- [69] R. Duo, R. Peña y R. Celdrán, «Electrodeposition study on ultramicroelectrodes. Part 2. Different growth modes in Ag crystallization,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 404, nº 1, pp. 99-104, 1996.
- [70] C. Barin, A. Correia, L. Avaca y S. Machado, «The effect of concentration on the electrocrystallization mechanism for copper on platinum ultramicroelectrodes,» *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 11, nº 2, pp. 175-181, 2000.
- [71] A. Kandory, H. Cattet, L. Saviot, T. Gharbi, J. Vigneron, M. Fregnaud, A. Etcheberry y G. Herlem, «Direct Writing on Copper Ion Doped Silica Films by Electrogenation of Metallic Microstructures,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, nº 2, pp. 1129-1139, 2017.
- [72] A. Correia, S. Machado y L. Avaca, «Electrocrystallization of Cu and Hg on Pt Ultramicroelectrodes,» *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 5, nº 3, pp. 173-177, 1994.

- [73] M. Salem, E. Bakr y H. El-Attar, «Pt@Ag and Pd@Ag core/shell nanoparticles for catalytic degradation of Congo red in aqueous solution,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 188, pp. 155-163, 2018.
- [74] Y. Ma, W. Li, E. Chul, Z. Li, T. Yu, J. Zeng, Z. Xie y Y. Xia, «Au@Ag Core–Shell Nanocubes with Finely Tuned and Well-Controlled Sizes, Shell Thicknesses, and Optical Properties,» *ACS Nano*, vol. 4, n° 11, pp. 6725-6734, 2010.
- [75] C. Hsu, C. Huang, Y. Hao y F. Liu, «Au/Pd core-shell nanoparticles with varied hollow Au cores for enhanced formic acid oxidation,» *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, n° 113, 2013.
- [76] R. Esparza, F. Amado, J. García, R. Velázquez, M. Pérez y J. Yacamán, «Structural characterization of Pt–Pd core–shell nanoparticles by Cs-corrected STEM,» *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, p. 1342, 2012.
- [77] Y. Feng, H. Liu, P. Wang, F. Ye, Q. Tan y J. Yang, «Enhancing the electrocatalytic property of hollow structured platinum nanoparticles for methanol oxidation through a hybrid construction,» *Scientific Reports*, vol. 4, p. 6204, 2014.
- [78] X. Sun, D. Li, Y. Ding, W. Zhu, S. Guo, Z. Lin y S. Sun, «Core/Shell Au/CuPt nanoparticles and their dual electrocatalysis for both reduction and oxidation reactions,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, pp. 5745-5749, 2014.
- [79] D. Chen, C. Li, H. Liu, F. Ye y J. Yang, «Core-shell Au@Pd nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction via core-shell Au@Ag/Pd constructions,» *Scientific Reports*, vol. 5, 2015.
- [80] S. Xu, Z. Li, F. Lei, Y. Wang, Y. Xie y S. Lin, «Facile synthesis of hydrangea-like core-shell Pd@Pt/graphene composite as an efficient electrocatalyst for methanol oxidation,» *Applied Surface Science*, vol. 426, pp. 351-359, 2017.
- [81] B. Cook, «Introduction to fuel cells and hydrogen technology,» *Engineering Science and Education Journal*, vol. 11, n° 6, pp. 205-216, 2002.

# CAPÍTULO 2 MODELOS DE NUCLEACIÓN

## 2.1 Electrocrystalización

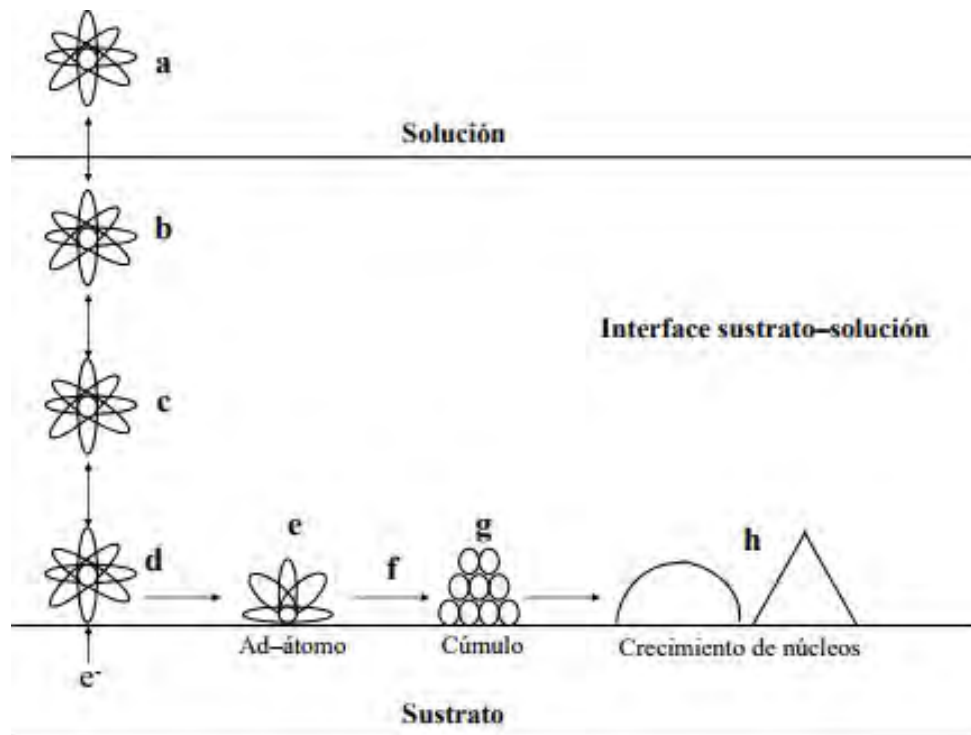
La electrocrystalización se refiere a la formación de una fase sólida mediante la reducción de iones metálicos durante el proceso de electrocrystalización metálica, o por la oxidación de un sustrato metálico en medio iónico, formando una capa anódica [1]. Durante el proceso de electrocrystalización, por lo general, se presentan las etapas ilustradas en la figura 2.1 [2]:

Etapas:

- a) **Difusión del ion:** Se refiere al movimiento de los iones en disolución hacia la superficie del electrodo.
- b) **Reacción química:** Durante el recorrido del ion en la interfase hacia el electrodo puede ocurrir alguna reacción química.
- c) **Adsorción o desorción:** La adsorción es un fenómeno en el cual una fase atrapa en su superficie cierta cantidad de materia mediante la liberación de energía calorífica, mientras que en la desorción la fase desprende de su superficie cierta cantidad de materia mediante la recepción de energía calorífica.
- d) **Transferencia de electrones:** La fase sólida (electrodo), cede electrones al ion adsorbido.
- e) **Desolvatación parcial y formación de un ad-átomo:** Se pierden algunas moléculas que forman la esfera de coordinación del ion adsorbido, donde este último constituye el ad-átomo.
- f) **Difusión del ad-átomo:** Es el movimiento del ad-átomo sobre la superficie del electrodo.

g) **Formación de un núcleo crítico:** Es la unión de un átomo reducido a otro átomo reducido, hasta que se estabilizan termodinámicamente.

h) **Crecimiento de los núcleos:** Es el aumento de un aglomerado de átomos, ya sea en dos o tres dimensiones y que da lugar a la formación de una fase.



**Figura 2.1** Pasos involucrados en el proceso de electrocristalización [3].

Información concisa acerca de la cinética de electrocristalización puede obtenerse mediante el análisis de las etapas iniciales de la deposición potencioestática en sustratos [4]. Estos estudios dan información directa de las cinéticas de nucleación y crecimiento del cristal en 2D y 3D, acerca de la morfología, del crecimiento del depósito y del papel de la superposición de centros de crecimiento [5, 6].

Los transitorios experimentales corriente-tiempo requieren, para su análisis, de modelos matemáticos que detallen la forma de estos transitorios. La corriente de deposición está relacionada al volumen del material transformado del estado iónico al estado metálico y está dado por la ecuación (2.1):

$$i = \frac{zF\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (2.1)$$

donde  $zF$  ( $\text{Cmol}^{-1}$ ) es la carga transferida por mol del ion,  $\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) es la densidad y  $M$  el peso molar del depósito respectivamente y  $V(\text{cm}^3)$  es el volumen del material depositado por unidad de área del sustrato, en el tiempo  $t$ . La derivación de las ecuaciones corriente–tiempo para los procesos de electrocristalización, requiere del cálculo correcto del volumen real de los centros formados en algún tiempo  $t$ , previo y posterior al empalme de centros. Anteriormente a 1980 [5] [6] la ley de la nucleación progresiva usada para el cálculo de volumen real del material formado durante el tiempo  $t$  se basó en la ecuación (2.2):

$$N' = At \quad (2.2)$$

Donde  $N'$  (núcleos/ $\text{cm}^2$ ) es el número total de núcleos que se forman en el tiempo  $t$  en la ausencia de procesos de crecimiento,  $A$  (núcleos/ $\text{cm}^2 \text{s}$ ) es la velocidad inicial de la nucleación.

La aplicación de esta ecuación para la nucleación progresiva supone que la aproximación de Avrami [7] es válida para todo el proceso que describa la cinética de cristalización. Sin embargo, se ha descrito en la literatura que está dada por la ecuación (2.3) [4] [5] [6] [7] [8]

$$N' = \frac{A}{A'} [1 - \exp(-A't)] \quad (2.3)$$

Donde  $A'$  ( $\text{s}^{-1}$ ) es la velocidad de conversión de sitios a un núcleo.

Si la nucleación es progresiva y ocurre solamente en determinados sitios preferenciales ( $N_o$  ( $\text{cm}^{-2}$ )), entonces el número total de núcleos que pueden formarse en la ausencia de procesos de crecimiento está dado por (2.4).

$$N' = N_o [1 - \exp(-A't)] \quad (2.4)$$

Cuando  $A'$  es pequeña, i.e  $\ll 1$ , la nucleación puede ser llamada progresiva y la ecuación (2.3) puede ser aproximada a la ecuación (2.2). En ausencia de sitios preferenciales se tiene para la nucleación progresiva que:

$$\frac{A}{A'} = \frac{1}{\beta'' r_c^2} \quad (2.5)$$

Donde  $\beta'' r_c^2$  representa la dimensión de los sitios y  $r_c$  es el radio crítico.

Si  $A'$  es grande, i.e.  $\gg 1$ , esto es, que todos los sitios preferenciales se convierten dentro del núcleo durante las etapas iniciales de la electrocristalización; el proceso de nucleación se llama “instantáneo” [9]. Cuando  $A' \rightarrow \infty$  (nucleación instantánea) la ecuación (2.3) puede ser escrita como la ecuación (2.6).

$$N' = \frac{A}{A'} = N_0 \quad t \geq 0 \quad (2.6)$$

Existen dos aproximaciones distintas para calcular el volumen real del material transformado [7] [8] [9] [10]. La primera es la desarrollada por Avrami [7] quien propuso la siguiente expresión para calcular la fracción de volumen (2.7):

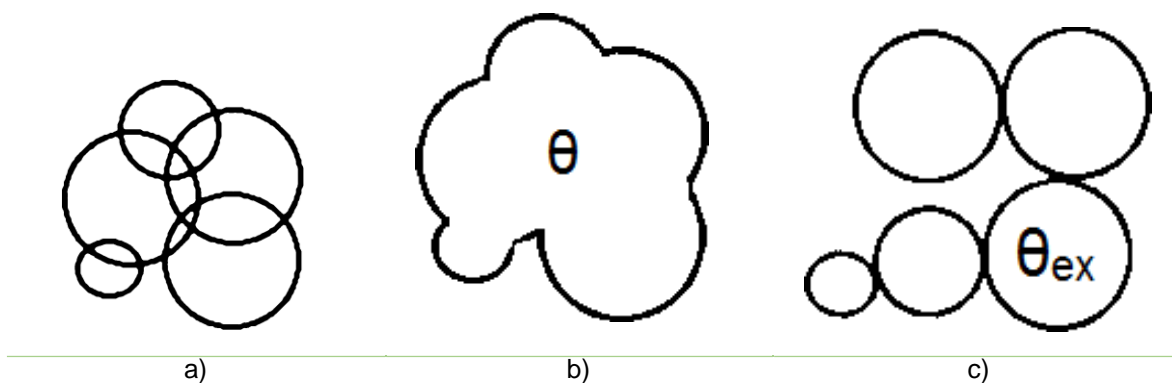
$$v = 1 - \exp(-v_{ext}) \quad (2.7)$$

Donde  $v_{ext}$  es el volumen “extendido” (suma del volumen de los centros en función del tiempo  $t$  previniendo que los centros crecen individualmente sin “empalmarse”, figura 2.1 c).

La segunda forma de cálculo fue la desarrollada por Evans [10] quien basó su aproximación en la ecuación de Poisson. Este método en su forma modificada ha sido discutido en otra parte [8]. En este caso la fracción de volumen transformado en función del tiempo ( $t$ ) puede ser escrito como:

$$v = 1 - \exp(-E') \quad (2.8)$$

donde  $E'$  es la expectación.



**Figura 2.2** Representación gráfica del teorema de Avrami. a) Superposición de centros de crecimiento b) aumento en el área o superficie real correspondiente y c) el “área extendida” [11].

Así mismo, la forma del transitorio corriente–tiempo depende básicamente de la forma de crecimiento que tenga el núcleo. Bajo este supuesto se pueden considerar dos formas de crecimiento. La primera es la debida al crecimiento de centros en dos dimensiones, que se ha analizado sólo para el crecimiento de centros cilíndricos [11]. La segunda forma de crecimiento se refiere a aquélla que se realiza perpendicular al substrato (crecimiento en tres dimensiones).

## 2.2 Nucleación

La formación de una nueva fase en los sistemas electroquímicos se da por cambios del potencial eléctrico, esta fase requiere de la nucleación, un proceso que ocurre bajo diferentes condiciones y generalmente tiene lugar a un sobrepotencial ( $\eta$ ). Cuando es aplicado un potencial a un electrodo, comienza la formación de una nueva fase y se observa un aumento en la corriente, la cual puede ser explicada por el fenómeno de la nucleación y el crecimiento del cristal [12].

El análisis del transitorio corriente-tiempo obtenido a un potencial constante ha sido la base de investigaciones sobre la cinética de la electrocristalización desde 1955 [13]. La forma de los centros de crecimiento determina la forma de los transitorios

obtenidos a partir de un potencial aplicado. Si el crecimiento de los núcleos está limitado al plano x–y de la superficie del electrodo, el proceso de nucleación y crecimiento será en dos dimensiones (2D). Cuando el núcleo adquiere la forma de semiesfera o conos, el proceso se designa como nucleación y crecimiento en tres dimensiones (3D). El tratamiento de la velocidad que determina la nucleación en dos o tres dimensiones fue propuesto por Erdy–Gruz y Volmer [14]. En este tratamiento se indica que si los núcleos se forman en un tiempo corto comparado con su tiempo de crecimiento, el proceso de nucleación se denomina como instantáneo; y si los núcleos son formados simultáneamente como una función del tiempo, la nucleación se llama progresiva [15].

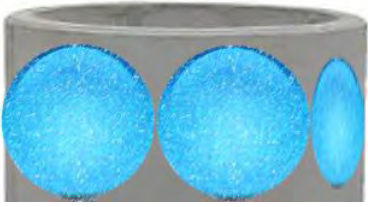
## **2.3 Modelos de Nucleación y Crecimiento**

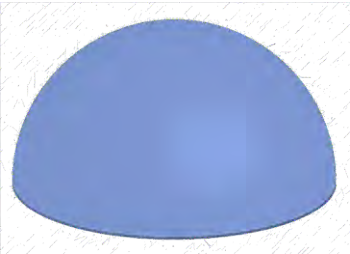
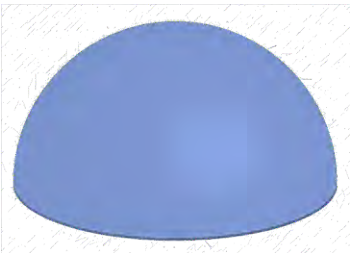
Existen varios modelos que asumen diferentes formas geométricas para los núcleos, entre los más utilizados están los de tipo cilíndricos bidimensionales, semiesféricos tridimensionales, troncos cónicos y con forma de pirámide cuadrada [16–25]. Aunque estas formulaciones difieren ya sea en los métodos usados y/o en las aproximaciones para obtener la descripción de los transitorios potencioestáticos de corriente que involucran nucleación y crecimiento tridimensional limitado por la difusión, están basadas sobre modelos físicamente comparables. A partir de los datos experimentales y aplicando las expresiones de estos modelos mediante simulaciones por computadora, es posible determinar la forma de los núcleos, el coeficiente de difusión de los iones, la densidad numérica de los sitios activos sobre la superficie del electrodo y la velocidad de nucleación [16–25].

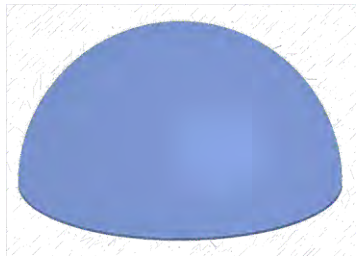
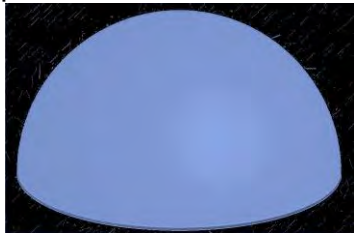
A continuación, en la tabla 2.1 se describen algunos de los principales modelos utilizados comúnmente en la literatura.

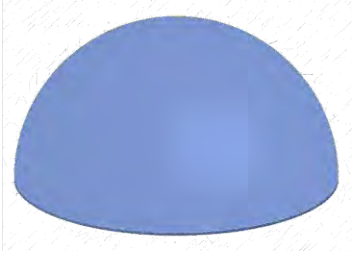


Tabla 2.1 Modelos Matemáticos: ecuación y características.

Modelo Matemático	Ecuación	Características del modelo
<p><b>Modelo Bewick-Fleischmann-Thirsk (BFT)</b></p> <p>[9, 16, 17]</p>	$j_{ins} = \left( \frac{2\pi nFMhN_0k_g^2}{\rho} \right) \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{\pi N_0M^2k_g^2t^2}{\rho^2}\right)$ $j_{prog} = \left( \frac{\pi nFMhAN_0k_g^2}{\rho} \right) \cdot t^2 \cdot \exp\left(-\frac{\pi AN_0M^2k_g^2t^3}{3\rho^2}\right)$ $\frac{j_{ins}}{j_{m\acute{a}x}} = \frac{t}{t_{m\acute{a}x}} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{t^2 - t_{m\acute{a}x}^2}{t_{m\acute{a}x}^2}\right]$ $\frac{j_{ins}}{j_{m\acute{a}x}} = \frac{t^2}{t_{m\acute{a}x}^2} \exp\left[-\frac{2}{3} \frac{t^3 - t_{m\acute{a}x}^3}{t_{m\acute{a}x}^3}\right]$	<p>• Crecimiento bidimensional de los núcleos.</p> <p>• Considera dos tipos de nucleación, instantánea y progresiva.</p> <p>• Tipo de núcleo esférico.</p> 
<p><b>Modelo de Scharifker-Hills (SH)</b></p> <p>[18]</p>	$j_{ins} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp(-N\pi kDt) \right]$ $j_{prog} = \frac{ZFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{AN_0\pi k'Dt^2}{2}\right) \right]$ $\left(\frac{j_{inst}}{j_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{(t/t_{max})} \left[ 1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{max}}\right) \right]^2$ $\left(\frac{j_{prog}}{j_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{(t/t_{max})} \left[ 1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2}\right) \right]^2$	<p>• Crecimiento tridimensional de los núcleos.</p> <p>• Toma en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de núcleos.</p> <p>• Tipo de núcleo semiesférico.</p>

<p><b>Modelo de Scharifker-Mostany (SM)</b></p> <p>[19]</p>	$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N_0\pi kD(t - \frac{(1 - \exp(-At))}{A})))]$ $\frac{j^2}{j_m^2} = 1.9254(\frac{t}{tm})^{-1} \{1 - \exp[-1.2564(\frac{t}{tm})^2]\}^2$ $\frac{j^2}{j_m^2} = 1.2254(\frac{t}{tm})^{-1} \{1 - \exp[-2.3367(\frac{t}{tm})^2]\}^2$	<p>Es considerado una mejora del modelo de Scharifker-Hills.</p> <p>En este modelo no es necesario separar los casos de nucleación instantánea y progresiva.</p> <p>Tipo de núcleo semiesférico.</p>  <p>x</p>
<p><b>Sluyters-Rehbach (SR)</b></p> <p>[20]</p>	$I At = \frac{1}{\alpha At^{1/2}} - 1 - \exp - \alpha At^{\frac{1}{2}} At^{\frac{1}{2}}$ $- e^{-At} \int_0^{\sqrt{At}} e^{\lambda^2} d\lambda$ $A. t = \int_0^{At^{1/2}} e^{\lambda^2} d\lambda$	<p>x</p> <p>Han abordado el proceso de nucleación 3D limitado por la difusión.</p> <p>Este modelo requiere del ajuste numérico de datos experimentales, para la estimación de A y N<sub>0</sub>.</p> <p>Tipo de núcleo semiesférico</p>  <p>x</p>

<p><b>Manuel-Palomar</b></p> <p>[21]</p>	$j_{total}(t) = (P_1 + P_2 t^{-\frac{1}{2}}) \left( 1 - \exp \left\{ -P_3 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right)$ <p>Siendo:</p> <p><u>Constante de reducción de Hidrógeno</u></p> $k_{pr} = \frac{P_1}{Z_{PR} F}$ <p><u>Número de sitios activos por cm<sup>2</sup></u></p> $N_0 = \frac{P_2}{\pi K D}$ <p><u>Velocidad de nucleación</u></p> $A = P_3$ <p><u>Coefficiente de difusión</u></p> $D^{1/2} = \frac{P_4 \pi^{1/2}}{2 F C_0}$	<p>Considera un crecimiento 3D controlado por la difusión.</p> <p>Considera la reducción de hidrógeno.</p> <p>Tipo de núcleo semiesférico.</p> 
<p><b>Mirkin-Nilov-Heerman-Tarallo (MNHT)</b></p> <p>[22-24]</p>	$j = \frac{z F D^{1/2} c \phi}{\pi^{1/2} t^{1/2} \theta} [1 - \exp(-N_0 \pi k D \phi t)]$ $\phi = 0.520893 A t - 1.206814 A^2 t^2 + 1.185724 A^2 t^2 - 0.051314 A^2 t^2$ $\theta = [A t - 1 + \exp(-A t)] (1 - 1.206841 A^2 t^2 + 1.185724 A t)$	<p>Calcula la fracción de la superficie del electrodo que está actuando como zona de difusión.</p> <p>Cálculo de los parámetros (<math>N_0</math>, <math>A</math> y <math>D</math>) mediante mínimos cuadrados</p> <p>Tipo de núcleo semiesférico.</p> 

<p><b>Barin– Correira– Machado</b></p> <p>[25]</p>	$j(t)_{ins} = (4nFDc^\infty r + 8nFc^\infty r^2 D^{\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{3}{2}} t^{-\frac{1}{2}}) [1 - \exp(-N\pi kDt)]$ $k = \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho}\right)^{1/2}$ $j(t)_{pro} = (4nFDc^\infty r + 8nFc^\infty r^2 D^{\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{3}{2}} t^{-\frac{1}{2}}) [1 - \exp(-0.5AN_\infty \pi k' Dt^2)]$ $k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho}\right)^{1/2}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>x Considera un crecimiento 3D controlado por la difusión.</li> <li>x Este modelo es utilizado para UMEs</li> <li>x Tipo de núcleo semiesférico.</li> </ul> 
--	--	---

De los modelos descritos en la tabla, encontramos el de Bewick–Fleischmann–Thirsk (BFT). Este modelo fue desarrollado en 1960 y describe el crecimiento bidimensional de los núcleos con incorporación de átomos en la periferia de estos, teniendo en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de los núcleos [9, 16, 17]. En 1980, Scharifker–Hills (SH), desarrollaron un modelo el cual presenta un crecimiento tridimensional de núcleos semiesféricos controlado por difusión [18]. Este modelo, junto al modelo BFT, son los más utilizados para el ajuste de datos experimentales. Posteriormente fue desarrollado el método de Scharifker–Mostany (SM) en donde no es necesario separar los casos de nucleación instantánea o progresiva [19].

Siguiendo con el estudio del proceso de nucleación 3D, mediante la ecuación de Sluyters–Rehbach (SR) que, a partir del estudio de SM, considera los fenómenos delimitados por la difusión la cuál electroquímicamente se considera un proceso deseable [20]. Los modelos anteriores consideran la existencia de procesos de nucleación puros, en donde el efecto ocasionado por la reducción de protones por lo general se desprecia. En este sentido, Palomar-Pardavé *et al* consideran la contribución de la reducción de hidrógeno durante la electrodeposición, en un

crecimiento 3D controlado por difusión [21]. Dentro de los más recientes se encuentra el de Mirkin–Nilov–Heerman–Tarallo (MNHT). El modelo de Scharifker–Mostany (SM) calcula la fracción de superficie del electrodo para la densidad de corriente como la difusión plana a esta fracción superficial, así que el espesor de la capa de difusión en el caso de ocurrir solapamiento es sólo función del tiempo. Heerman y Tarallo defienden que esto es físicamente incorrecto porque ese procedimiento permite a la capa de difusión expandirse a la misma velocidad, independientemente de que se hayan generado núcleos o no. Así que el espesor de la capa de difusión debe ser función del tiempo pero también de la constante de velocidad de nucleación ( $A$ ) [22–24]. El modelo de Barin et al. fue propuesto por la falta de ecuaciones derivadas para describir el proceso de nucleación controlado por difusión esférica de manera apropiada durante la utilización de UMEs en los estudios de electrocristalización. La precisión de los datos calculados permite determinar el tipo de nucleación (instantánea o progresiva) y los parámetros correspondientes tales como  $N$  o  $D$  [25].

## 2.4 Bibliografía

- [1] F. C. Walsh y M. E. Herron, «Electrocrystallization and electrochemical control of crystals growth: fundamental considerations and electrodeposition of metals,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 24, nº 2, p. 217, 1991.
- [2] M. E. Palomar Pardavé, «Influencia de las propiedades fisicoquímicas sobre el proceso de electronucleación de metales sobre sustratos de diferente naturaleza (superficies mono y policristalinas). Desarrollo de modelos teóricos que describen la formación y crecimiento de núcleos,» *Tesis de Doctoral*, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Edo. de México, México, 1998.
- [3] N. Ramos Lora, «Electrodepósitos metálicos coloreados a base de cobalto» *Tesis de Maestría*, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, Hidalgo, 2007.

- [4] M. Fleischmann y H. R. Thirsk, *Advances in Electrochem and Electrochemical Engineering*, vol. 3, p. 163, 1963.
- [5] M. Y. Abyaneh, «Electrocristalizaciones modelos», *Ph. D Thesis*, Southampton University, 1980.
- [6] M. Y. Abyaneh y M. Fleischmann, «The electrocrystallisation of nickel: Part I. Generalised models of electrocrystallisation,» *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 119, nº 1, pp. 187-195, 1981.
- [7] M. Avrami, «Kinetics of Phase Change. I General Theory,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, nº 12, p. 1103, 1939.
- [8] M. Y. Abyaneh y M. Fleischmann, «The role of nucleation and of overlap in electrocrystallisation reactions,» *Electrochimica Acta*, vol. 27, nº 10, pp. 1513-1518, 1982.
- [9] A. Bewick, M. Fleischmann y H. R. Thirsk, «Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel,» *Transactions of the Faraday Society*, vol. 58, pp. 2200-2216, 1962.
- [10] U. R. Evans, «The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals,» *Transactions of the Faraday Society*, vol. 41, pp. 365-374, 1945.
- [11] M. G. Gómez, de *Ph. D. Thesis*, Coventry Polytechnic, London, 1988.
- [12] M. Fleischmann y H. Thirsk, «An investigation of electrochemical kinetics at constant overvoltage. The behaviour of the lead dioxide electrode. Part 5.—The formation of lead sulphate and the phase change to lead dioxide,» *Transactions of the Faraday Society*, vol. 51, pp. 71-95, 1955.
- [13] G. Zinsmeister, «A contribution to Frenkel's theory of condensation,» *Vacuum*, vol. 16, nº 10, pp. 529-525, 1966.
- [14] S. Stoyanov, «On the atomistic theory of nucleation rate,» *Thin Solid Films*, vol. 18, nº 1, pp. 91-98, 1973.
- [15] T. Erdy-Gruz y M. Volmer, *The Journal of Physical Chemical A*, vol. 165, p. 258, 1931.
- [16] M. Noel, *Cyclic Voltammetry and the frontiers of Electrochemistry*, Aspect Publications Ltd, Londres, 1990.

- [17] D. MacDonald, «Transient Techniques in Electrochemistry,» vol. 1, Plenum, 1977, p. 329.
- [18] B. Scharifker y G. Hills, «Theoretical and experimental studies of multiple nucleation,» *Electrochimica Acta*, vol. 28, nº 7, pp. 879-889, 1983.
- [19] J. Mostany, J. Mozota y B. Scharifker, «Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part II. The nucleation of lead on vitreous carbon,» *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 177, nº 1-2, pp. 25-37, 1984.
- [20] T. Van Venrooij, M. Sluyters-Rehbach y J. Sluyters, «Electrode kinetics and the nature of the metal electrode,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 472, nº 1, pp. 53-63, 1999.
- [21] M. Palomar-Pardavé, B. Scharifker, E. Arce y M. Romero-Romo, «Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition,» *Electrochimica Acta*, vol. 50, nº 24, pp. 4736-4745, 2005.
- [22] M. Mirkin y A. Nilov, «Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential,» *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 283, nº 1-2, pp. 35-51, 1990.
- [23] L. Heerman y A. Tarallo, «Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients,» *Electrochemistry Communications*, vol. 2, nº 2, pp. 85-89, 2000.
- [24] L. Heerman y A. Tarallo, «Electrochemical nucleation on microelectrodes. Theory and experiment for diffusion-controlled growth,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 451, nº 1-2, pp. 101-109, 1998.
- [25] C. Barin, A. Correia, S. Machado y L. Avaca, «The effect of concentration on the electrocrystallization mechanism for copper on platinum ultramicroelectrodes,» *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 11, nº 2, pp. 175-181, 2000.

# CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

## 3.1 Materiales

Electrodo de referencia: Ag/AgCl ( $\text{KCl}_{\text{sat}}$ ) de doble camisa construido manualmente en el laboratorio.

x Contraelectrodo: Barra de grafito Alfa Aesar, de 6.15 mm de diámetro, 38.10 mm de longitud, 99.9995% pureza.

x Electrodo de trabajo:

¾ Electrodo de Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado, HOPG *por sus siglas en inglés* (Modelo Advanced Ceramics Brand Grade ZYA)

¾ UMEs de Pt Uniscan de distintos diámetros (10, 15 y 25  $\mu\text{m}$ )

x Potenciostato/Galvanostato EPSILON (Software de BASI EPSILON EC ®)

x Controlador de temperatura Techne Tempette Te-8D

## 3.2 Reactivos y Soluciones

$\text{K}_2\text{PtCl}_4$  de 5 y 10 mM (Sigma-Aldrich, 99.99%)

x  $\text{AgNO}_3$  1 mM (Sigma-Aldrich, 99%)

x  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0.1 M (Sigma-Aldrich, 99%)

x  $\text{CuSO}_4$  1 mM (Sigma-Aldrich, 99%)

x  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.1 M (Sigma-Aldrich, 99.5%)

x Agua destilada

x Agua desionizada (Hycel, resistividad 18.2  $\mu\Omega$ )

x Nitrógeno gas de alta pureza (infra, 99.999%)



### 3.3 Condiciones Experimentales

Las temperaturas de trabajo seleccionadas fueron de 25, 30, 35 y 40°C, debido a que a estas temperaturas la evaporación de los baños es mínima, podemos mantener una concentración constante y así es posible verificar el comportamiento que presenta cada sistema al variar la temperatura.

Los substratos que se utilizaron fueron: Grafito Pirolítico Altamente Orientado (HOPG) para los experimentos con Pt, dado que este presenta una naturaleza inerte en el rango de potencial analizado; UMEs de Pt de distintos diámetros para los experimentos con Ag y Cu, ya que el diámetro de los UMEs simulan el tamaño de los depósitos que se obtienen sobre HOPG y con esto, determinar el comportamiento de Ag y Cu sobre los depósitos de Pt.

Antes de llevar a cabo cada experimento, el UME de Pt se pulió en una lija de agua marca Fandeli del número B-99 2000 con agua desionizada y después fue lavado con agua destilada. Posteriormente, la solución a utilizar fue desoxigenada mediante burbujeo de N<sub>2</sub> durante 15 minutos antes de cada experimento. Los experimentos electroquímicos se realizaron en un potencióstato/galvanostato EPSILON conectado a un ordenador personal que ejecuta el software de BASi EPSILON EC para permitir el control de los experimentos y la adquisición de datos.

Los experimentos con Pt se realizaron utilizando la solución K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, con 2 diferentes concentraciones (5 y 10 mM) y para cada concentración se variaron las temperaturas ya mencionadas.

Todos los experimentos de Ag se realizaron utilizando una solución de AgNO<sub>3</sub> 1 mM + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.1 M como electrolito soporte, a una temperatura constante de 25°C, utilizando UMEs de diferente diámetro (10, 15 y 25 µm). Para Cu, los experimentos se realizaron utilizando una solución de CuSO<sub>4</sub> 1 mM + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M como electrolito soporte, a una temperatura constante de 25°C y utilizando UMEs de diferente diámetro (10, 15 y 25 µm).

### **3.4 Estudio Voltamperométrico**

Utilizando el potenciostato/galvanostato EPSILON, controlando los experimentos mediante el software BASi EPSILON EC y utilizando la técnica de voltamperometría cíclica de barrido, se determinó la ventana de potencial, en la cual, es posible llevar a cabo el proceso de electrocristalización de los metales sobre los substratos (HOPG para Pt y UMEs de Pt para Ag y Cu). Realizando ésta técnica, es posible determinar los potenciales de oxidación y reducción a diferentes velocidades de barrido, temperatura, concentración y diámetro del UME; esto mediante al análisis de los picos resultantes en los voltamperogramas, determinando la influencia de los parámetros anteriores, al igual que los mejores valores para realizar la electrodeposición con el menor gasto energético posible y obteniendo la mayor eficiencia.

Para Pt, la ventana de potencial resultante fue de 1 a -0.6 V; para Ag la ventana de potencial aplicada fue de 0.2 a -0.8 V; y para Cu los experimentos se realizaron en una ventana de potencial de 0.6 a -0.8 V. En todos los experimentos de todos los metales se aplicaron velocidades de barrido que variaron desde 10 mVs<sup>-1</sup> hasta 300 mVs<sup>-1</sup>.

### **3.5 Estudio Cronoamperométrico**

Utilizando el potenciostato/galvanostato EPSILON, controlando los experimentos mediante el software BASi EPSILON EC y utilizando la técnica de cronoamperometría de un pulso, se llevaron a cabo transitorios corriente–tiempo para determinar la cinética de formación de la nueva fase metálica y el valor del pulso a utilizar para la síntesis de las partículas binarias sobre el substrato de HOPG. Los transitorios de Pt se obtuvieron en un rango de potencial de 0 a -400 mV e iniciaron en un escalón de potencial de 1 V. Los transitorios de Ag se

obtuvieron en un rango de potencial de -300 a -700 mV e iniciaron en un escalón de potencial de 200 mV. Los transitorios de Cu se obtuvieron en un rango de potencial de -400 a -800 mV e iniciaron en un escalón de potencial de 600 mV.

Una vez obtenidos los transitorios para todos los metales, en los experimentos de Pt se determinó el tipo de nucleación y crecimiento que existe en el sistema utilizando el modelo matemático de Scharifker y Mostany, ya que este modelo permite clasificar el mecanismo de nucleación y crecimiento como instantáneo o progresivo.

Posteriormente, se realizaron ajustes a los transitorios obtenidos mediante modelos matemáticos. Se utilizó el modelo matemático de Palomar et al. para ajustar los transitorios de Pt, ya que este modelo toma en cuenta la contribución de la reducción de hidrógeno durante la electrodeposición, en un crecimiento 3D controlado por difusión, a diferencia de los otros modelos, los cuales, no consideran esta contribución. Para ajustar los transitorios obtenidos de Ag y Cu, se utilizó el modelo matemático de Barin et al. el cual, describe el proceso de nucleación controlado por la difusión esférica, este fenómeno solo ocurre cuando se utilizan UMEs como electrodos de trabajo.

Con los parámetros obtenidos mediante los ajustes no lineales a los transitorios de los metales, es posible determinar el coeficiente de difusión, velocidad de nucleación, el número de sitios activos.

### **3.6 Síntesis de partículas de tipo core–shell**

Una vez determinados los potenciales de oxidación, reducción y electrocristalización de Pt, Ag y Cu, así como el valor de los pulsos para depositar estos metales sobre el substrato de HOPG, se procede a sintetizar las partículas

bimetálicas de tipo core-shell y después evaluar su capacidad oxidativa hacia metanol.

En primer lugar, se sintetizaron partículas de Pt sobre HOPG mediante la técnica de cronoamperometría de un solo pulso, utilizando una solución de  $K_2PtCl_4$ , de 5 y 10 mM, y a las mejores condiciones experimentales determinadas mediante los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos. Posteriormente, sobre las partículas de Pt electrodepositadas sobre HOPG, se electrodepositaron partículas de Ag o Cu a partir de las soluciones  $AgNO_3$  1 mM +  $NH_4NO_3$  0.1 M o  $CuSO_4$  1 mM +  $(NH_4)_2SO_4$  0.1 M, mediante las mejores condiciones experimentales determinadas, para formar partículas bimetálicas de tipo core-shell de tipo Pt-Ag y Pt-Cu.

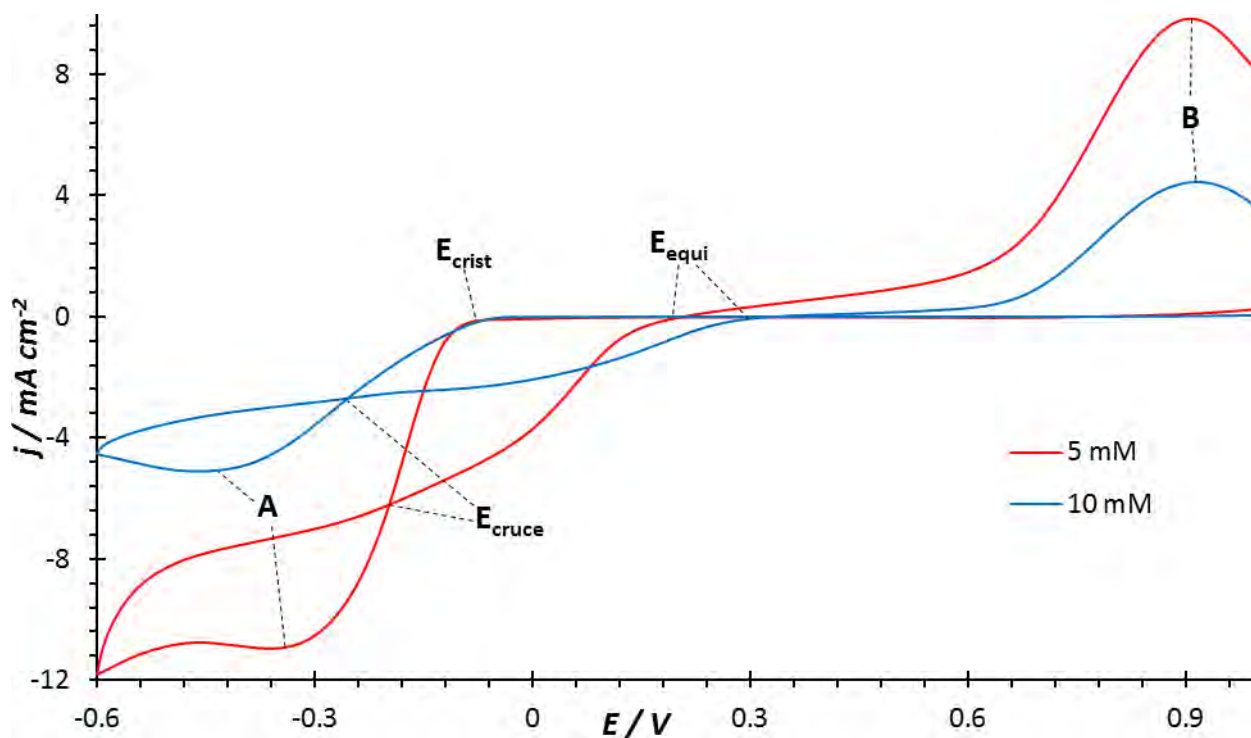
Con las partículas bimetálicas core-shell sintetizadas, se analizó su capacidad oxidativa hacia metanol mediante voltamperometrías lineales, comparando su comportamiento con partículas electrodepositadas de Pt puro sobre HOPG y con el sustrato de HOPG sin partículas electrodepositadas.

# CAPÍTULO 4 ELECTRODEPOSITACIÓN DE Pt

## 4.1 Resultados y Discusión

### 4.1.1 Estudio Voltamperométrico

En la figura 4.1 se observa un voltamperograma cíclico típico a partir del sistema I (HOPG / Pt<sup>2+</sup> 0.005 M) y II (HOPG / Pt<sup>2+</sup> 0.01 M) a una velocidad de barrido de 50 mV s<sup>-1</sup> a 25°C. El barrido se inició en la región de corriente nula donde no se registraron procesos electroquímicos en la superficie del electrodo, empezando en un valor de potencial de 1 V. Se continuó el barrido en dirección catódica, aproximadamente en -0.1 V se observa el inicio de la disminución de corriente ( $E_{\text{cris}}$ ) para ambos sistemas, lo cual se debe a un proceso de electrocristalización. En -0.35 V para el sistema I y en -0.45 V para el sistema II, se observa la formación de un pico A, que se puede asociar al proceso de coalescencia de los núcleos de Pt. En -0.6 V se invierte el sentido del barrido hacia la región anódica y se registra un potencial de cruce en -0.2 V ( $E_{\text{cruce}}$ ) para el sistema I y en -0.25 V para el sistema II, los cuales se han relacionado con un efecto autocatalítico del sistema [1]. El barrido de potencial continúa y se registra un segundo potencial de cruce en 0.2 V ( $E_{\text{equi}}$ ) para el sistema I y en 0.3 V para el sistema II, los que pueden atribuirse al potencial de equilibrio aparente del sistema Pt/Pt<sup>2+</sup> a diferente concentración. Continuando con el barrido, en aproximadamente 0.9 V se observa la formación del pico B para ambos sistemas, el cual se asocia a la disolución del Pt previamente electrodepositado.



**Figura 4.1** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistemas I y II, utilizando un electrodo de trabajo de HOPG, a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  y  $25^\circ\text{C}$ .

En las figuras 4.2–4.5 se muestra el efecto de la velocidad de barrido en los voltamperogramas obtenidos a partir del sistema I a diferentes temperaturas. En los voltamperogramas a diferentes temperaturas, se observa que el potencial de cristalización se desplaza hacia valores catódicos conforme aumenta la velocidad de barrido, lo cual indica que se necesita un mayor requerimiento energético para electrodepositar al Pt a altas velocidades de barrido a cualquier temperatura. De igual forma, en todos los transitorios el potencial del Pico A aumenta conforme la velocidad de barrido es mayor. En el caso del potencial de equilibrio y el potencial del pico B, se puede observar que mantienen un valor constante sin importar la velocidad de barrido y la temperatura (figuras 4.6–4.9).

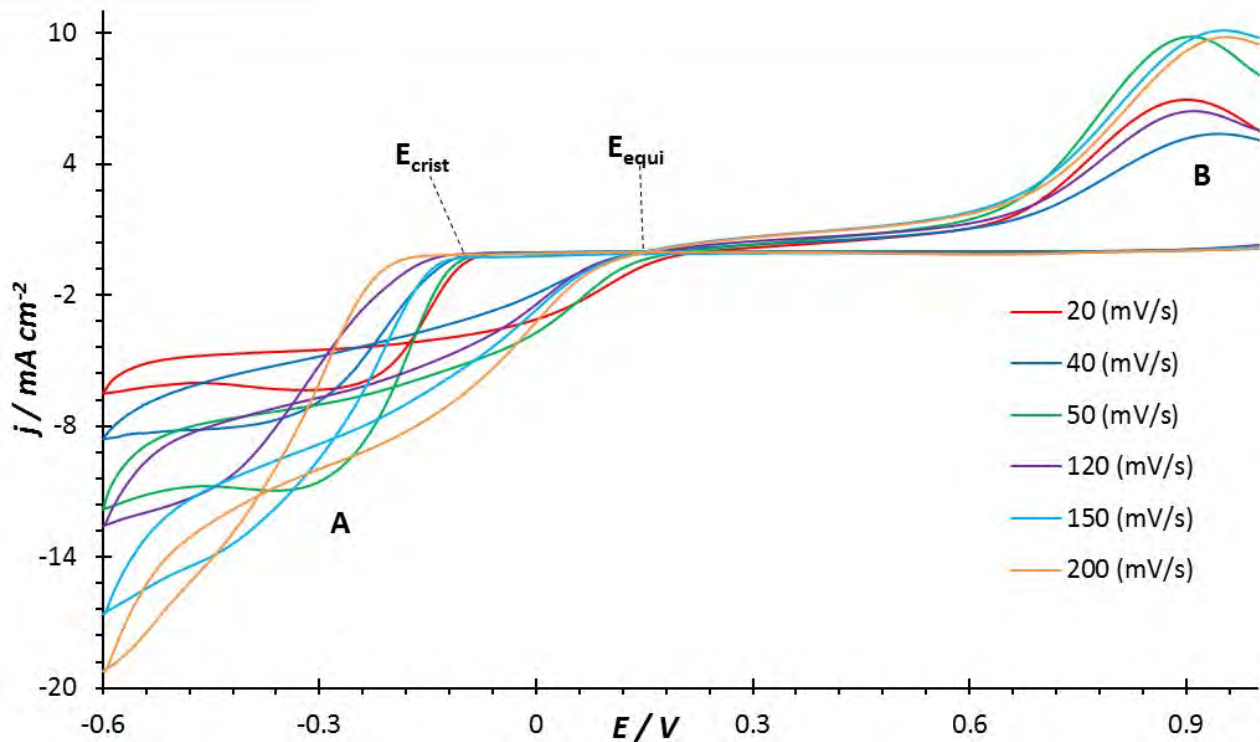


Figura 4.2 Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I, a diferentes velocidades de barrido a  $25^\circ\text{C}$ .

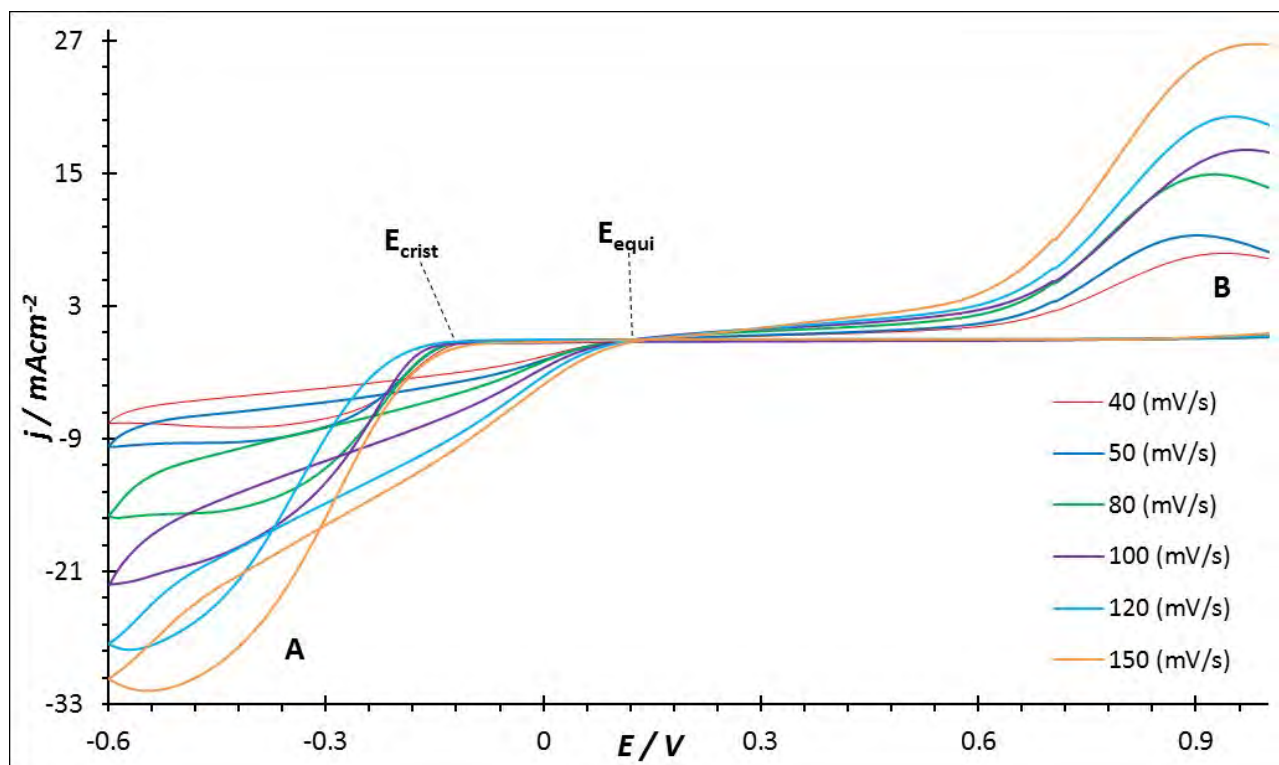


Figura 4.3 Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I, a diferentes velocidades de barrido a  $30^\circ\text{C}$ .

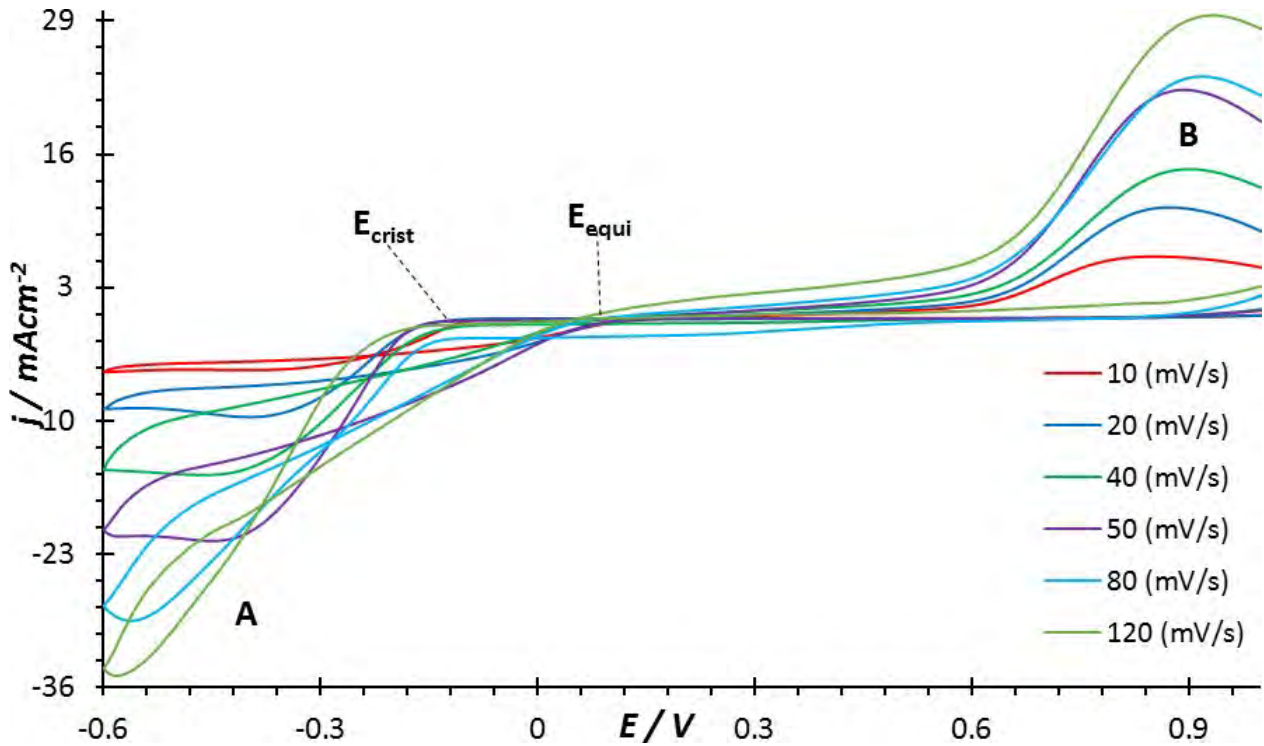


Figura 4.4 Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I, a diferentes velocidades de barrido a  $35^\circ\text{C}$ .

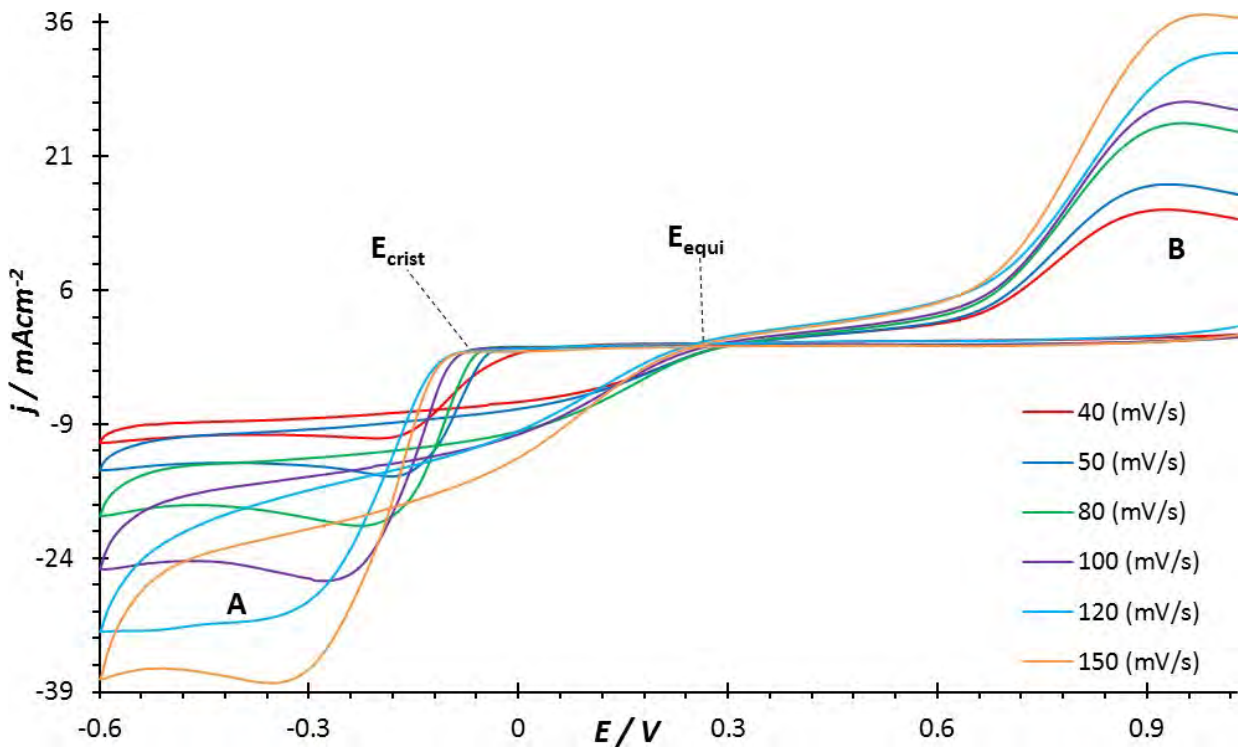
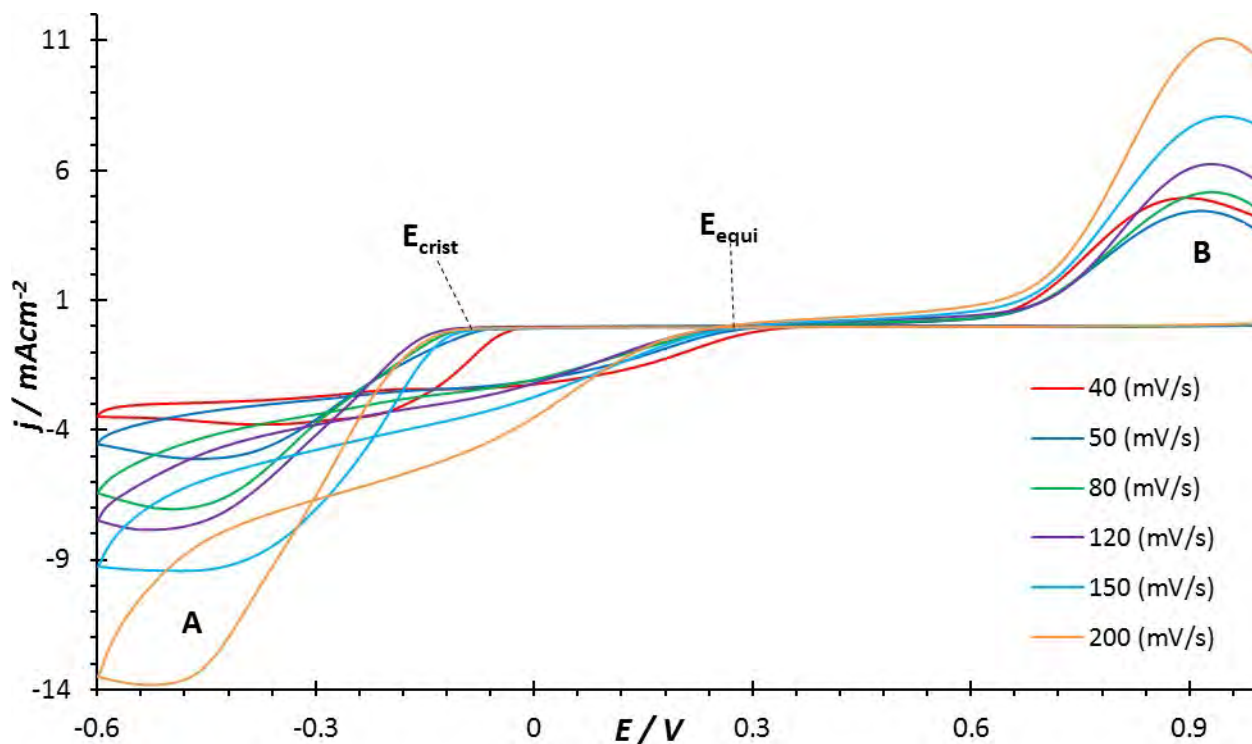


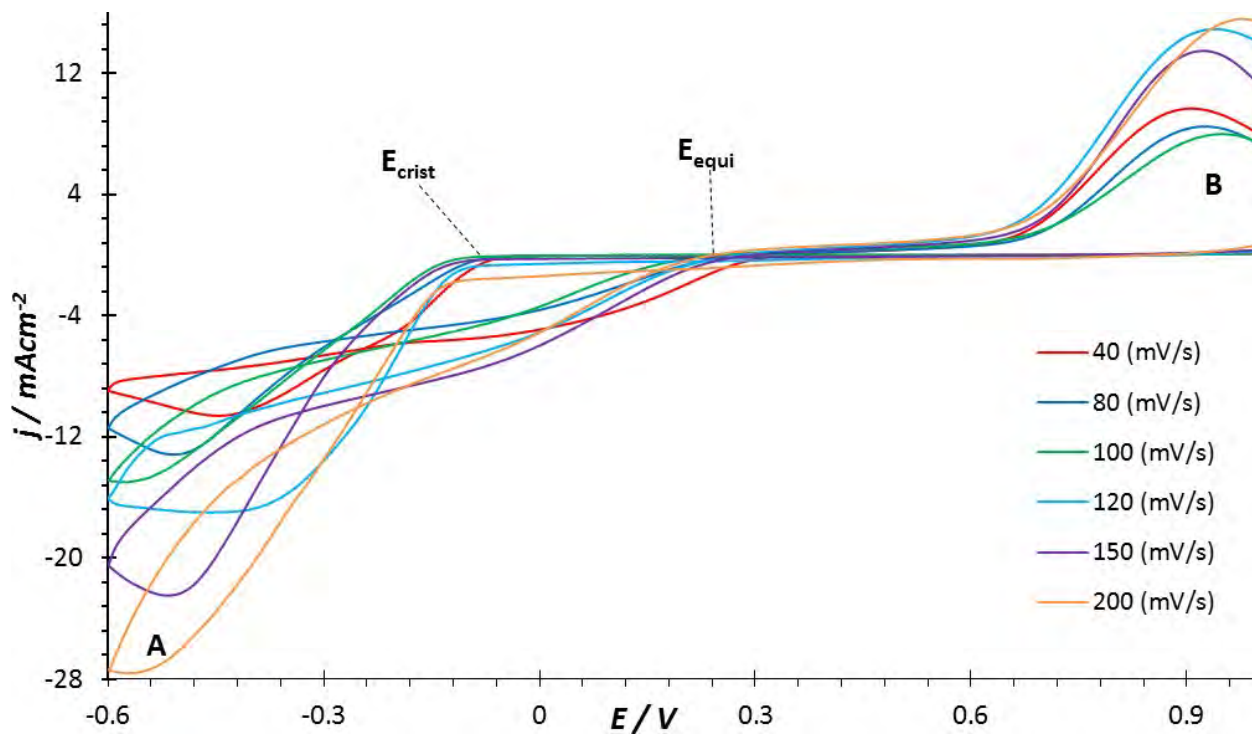
Figura 4.5 Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I, a diferentes velocidades de barrido a  $40^\circ\text{C}$ .



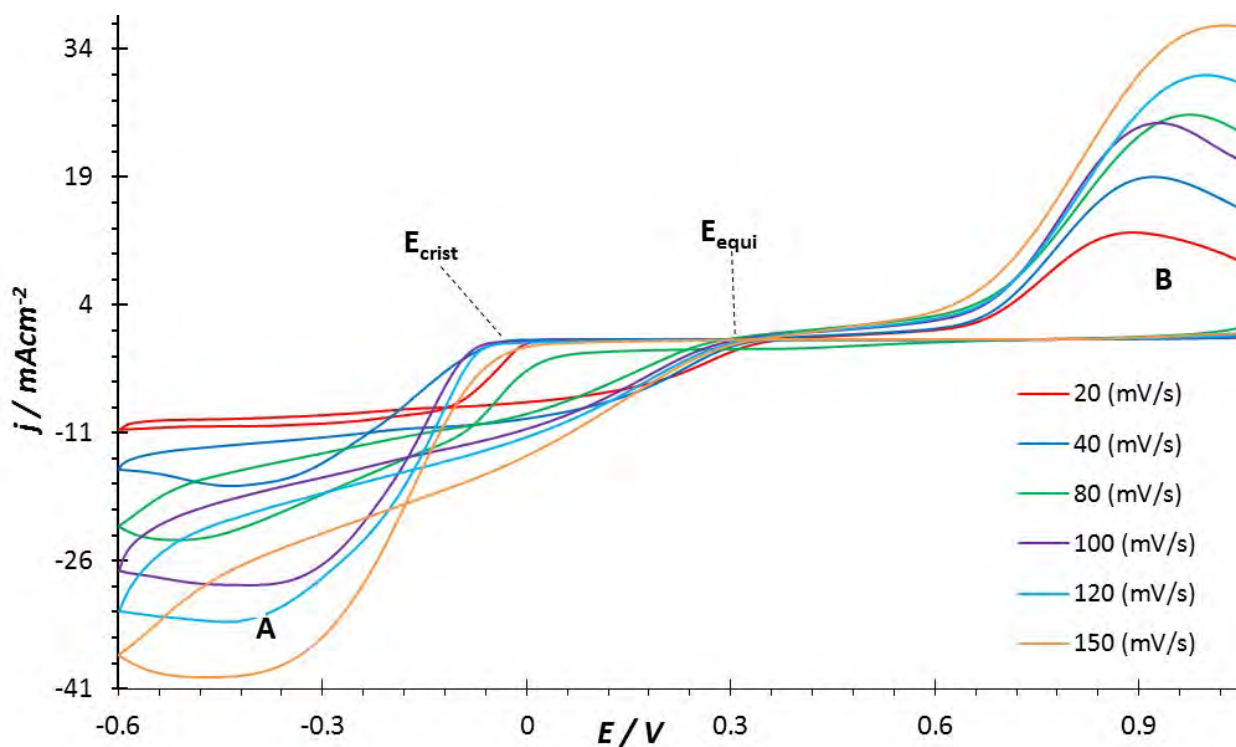
En las figuras 4.6–4.9 se muestra el efecto de la velocidad de barrido en los voltamperogramas obtenidos a partir del sistema II a diferentes temperaturas. Note que todos los voltamperogramas presentan las mismas características que los del sistema I, lo cual indica que la concentración no influye significativamente en los experimentos.



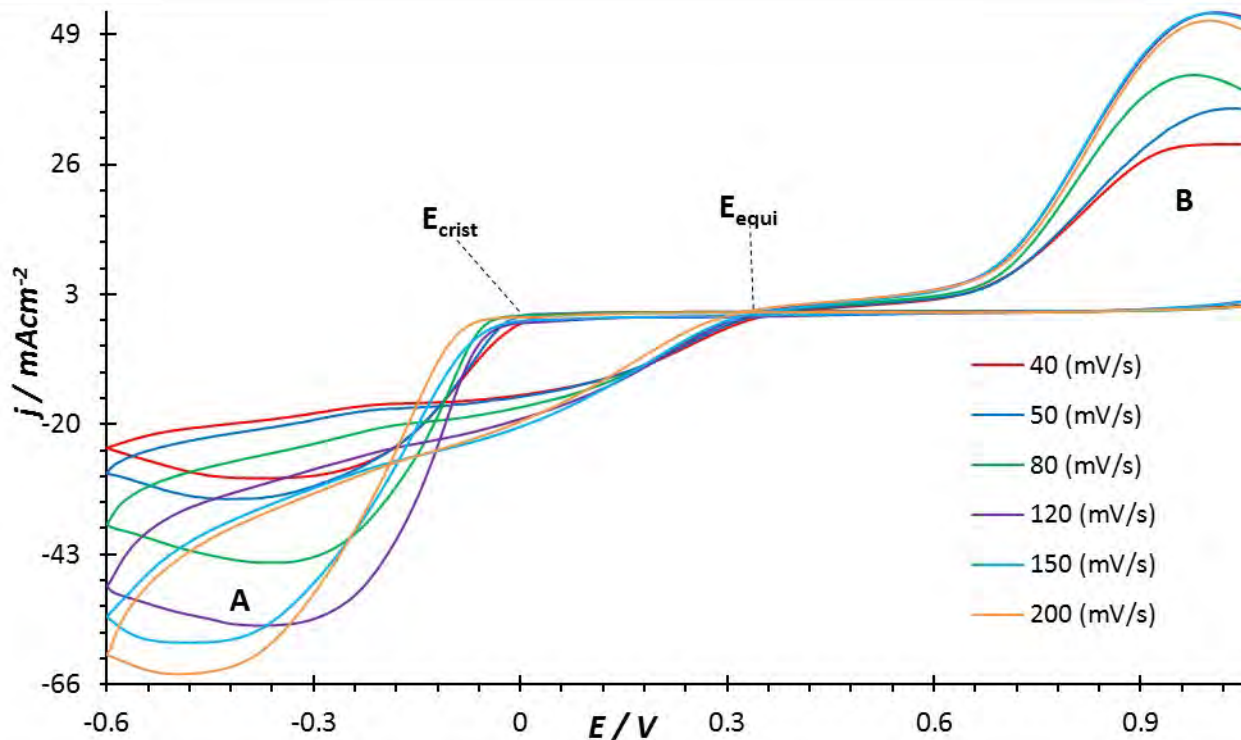
**Figura 4.6** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema II, a diferentes velocidades de barrido a 25°C.



**Figura 4.7** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema II, a diferentes velocidades de barrido a  $30^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.8** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema II, a diferentes velocidades de barrido a  $35^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.9** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema II, a diferentes velocidades de barrido a 40°C.

Los voltamperogramas de las figuras 4.10 y 4.11 muestran el efecto de la temperatura a partir de los sistemas I y II a una velocidad de barrido de 80 mV s<sup>-1</sup> a 25, 30, 35 y 40°C, en los cuales se puede apreciar que el potencial de cristalización se desplaza hacia valores catódicos conforme disminuye la temperatura, lo que nos indica que, a medida que la temperatura va aumentando, es más fácil electrodepositar Pt. Lo mismo ocurre con el potencial de pico A y el potencial de equilibrio, aumentan conforme la temperatura es mayor. Además, se puede observar que el potencial de pico B se mantiene constante, sin importar la temperatura que se utilice, el valor será el mismo.

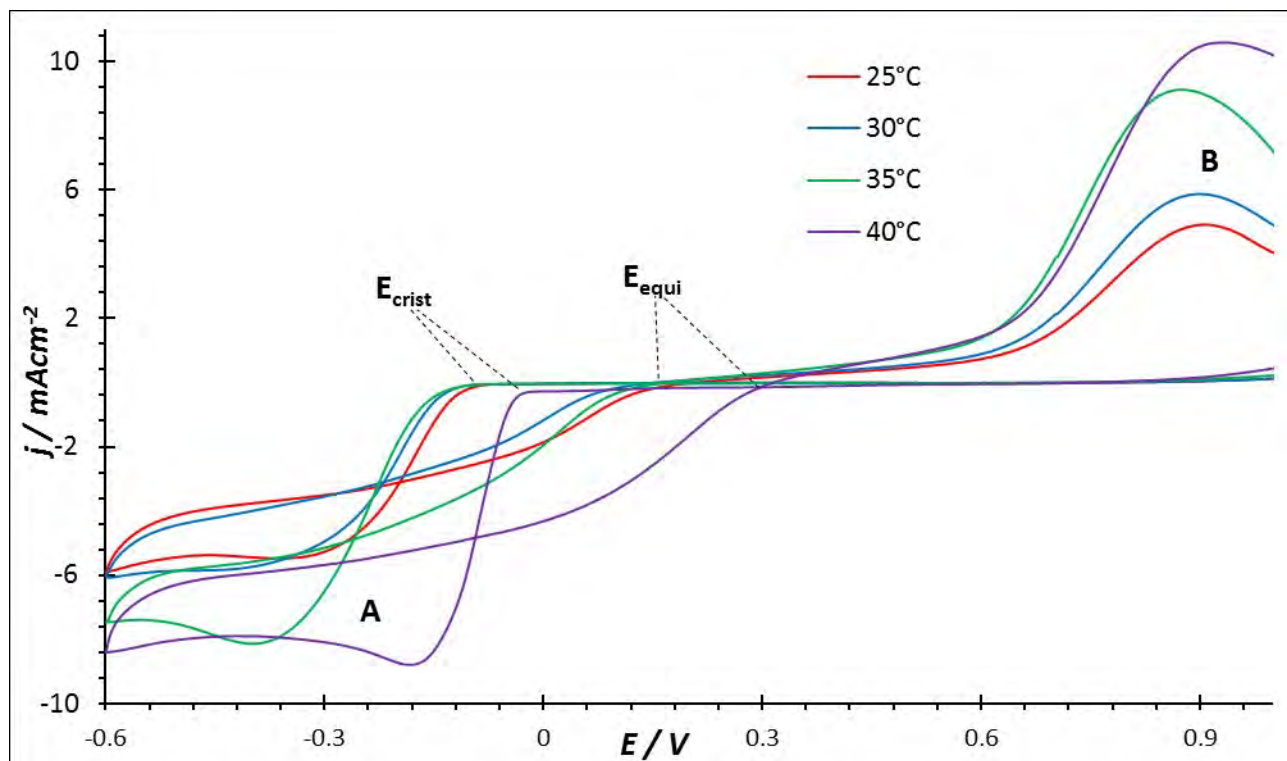


Figura 4.10 Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I con una velocidad de barrido de  $80 \text{ mV s}^{-1}$  a diferentes temperaturas.

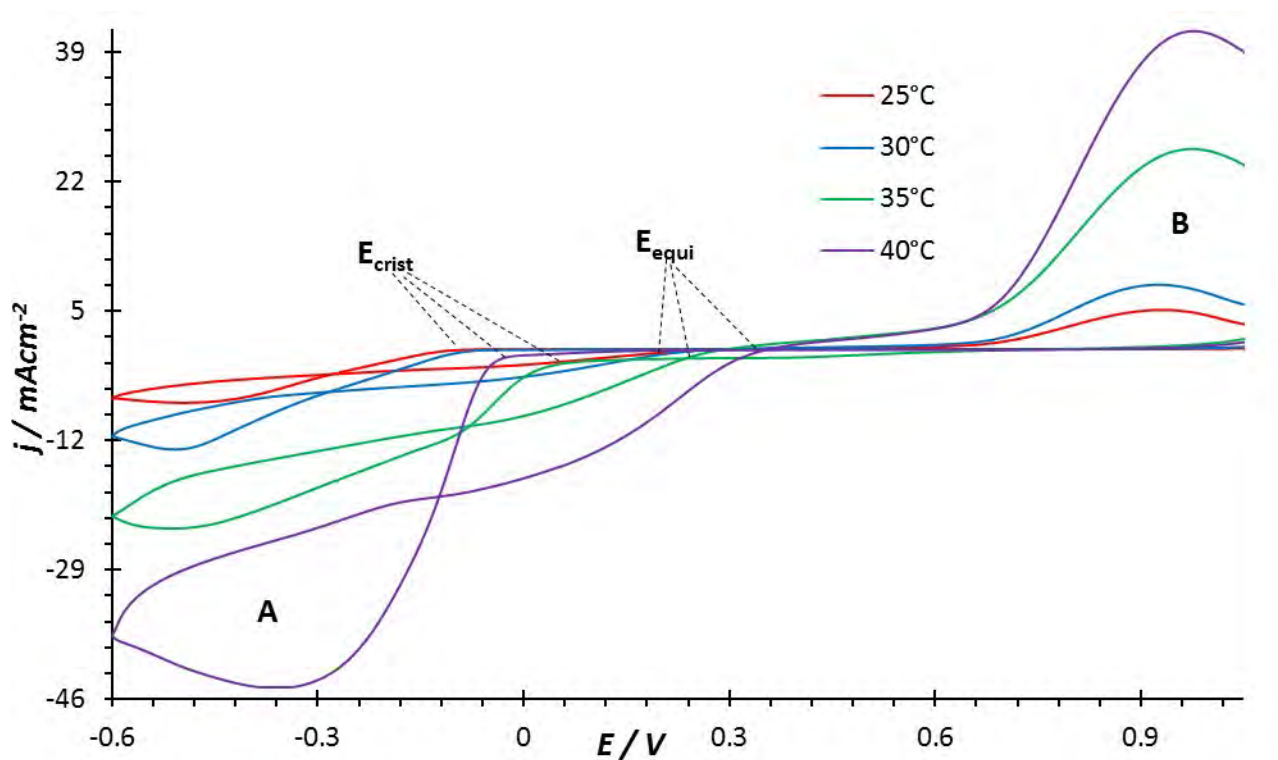


Figura 4.11 Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema II con una velocidad de barrido de  $80 \text{ mV s}^{-1}$  a diferentes temperaturas.

Se analizó la corriente de pico catódica contra  $v^{1/2}$  a partir de los sistemas I y II para todas las temperaturas, donde se obtuvo una tendencia lineal de la corriente de pico en ambos sistemas y a todas sus temperaturas, similar a la figura 4.12, lo que sugiere que se tiene un proceso controlado por la difusión en todas las concentraciones y temperaturas.

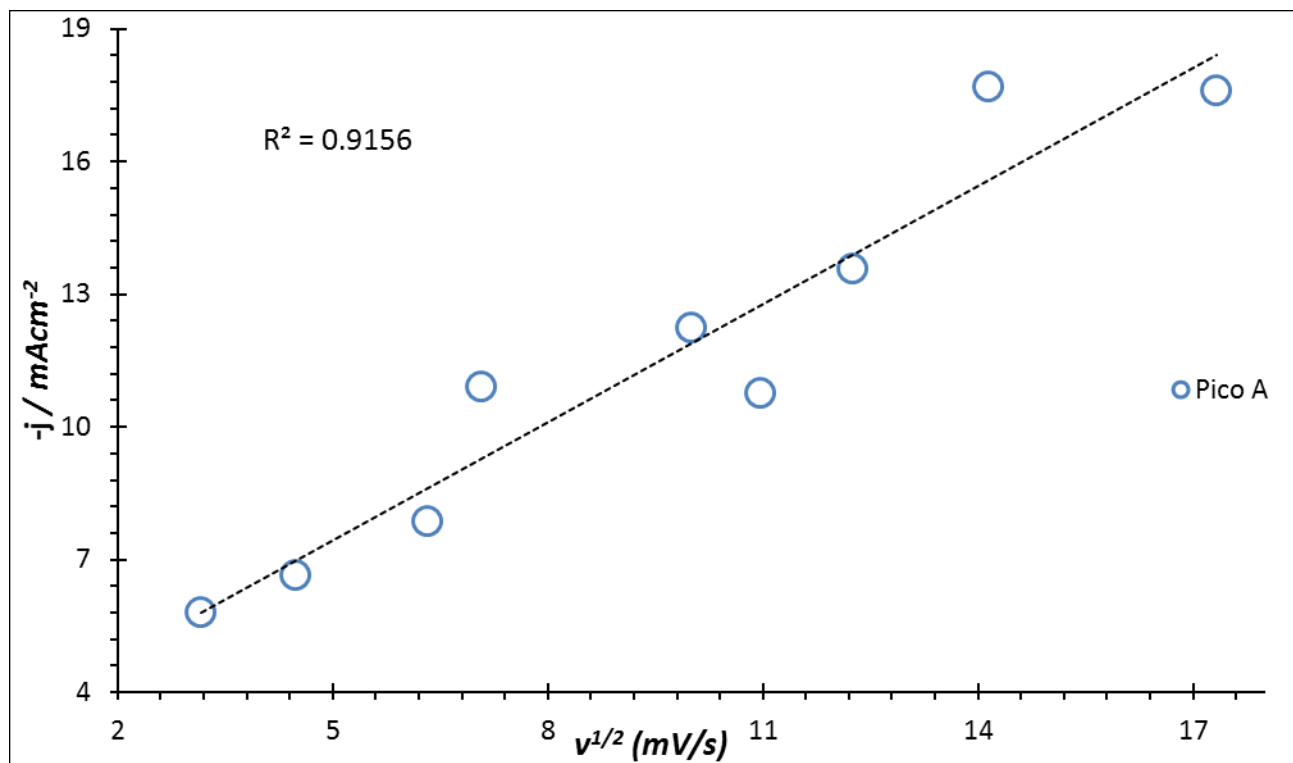
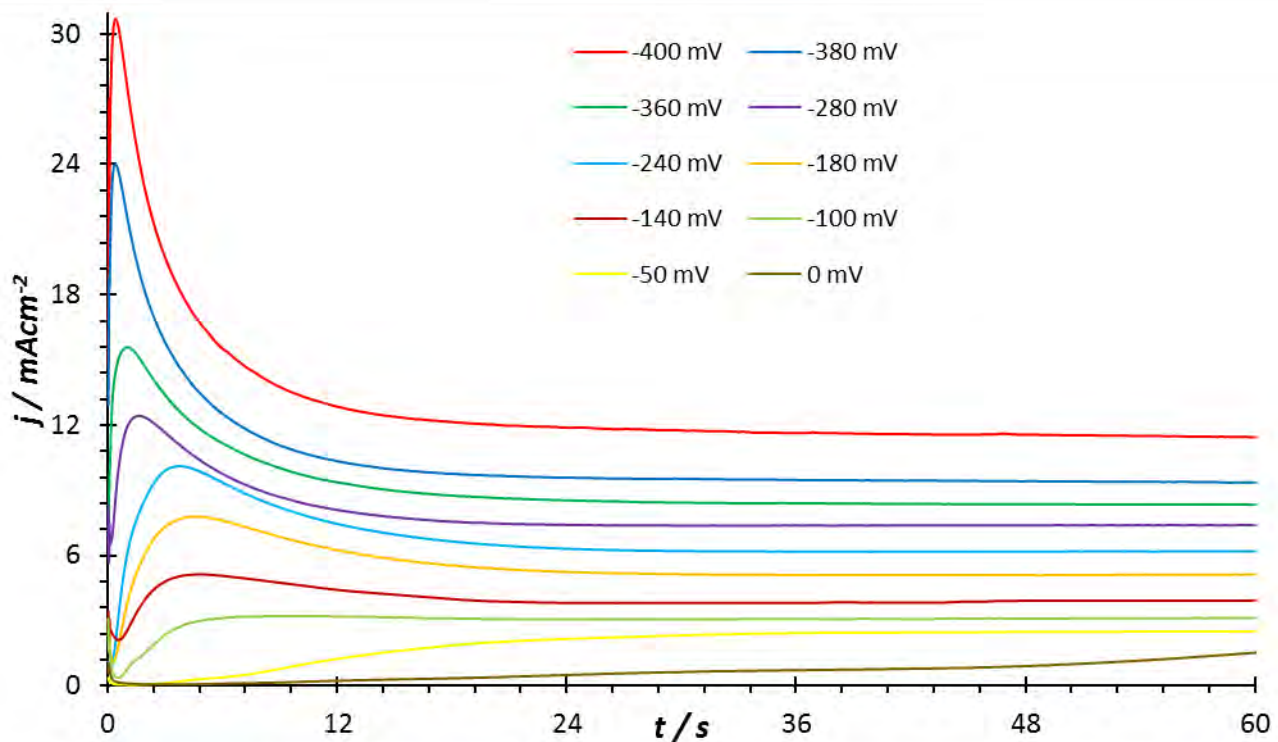


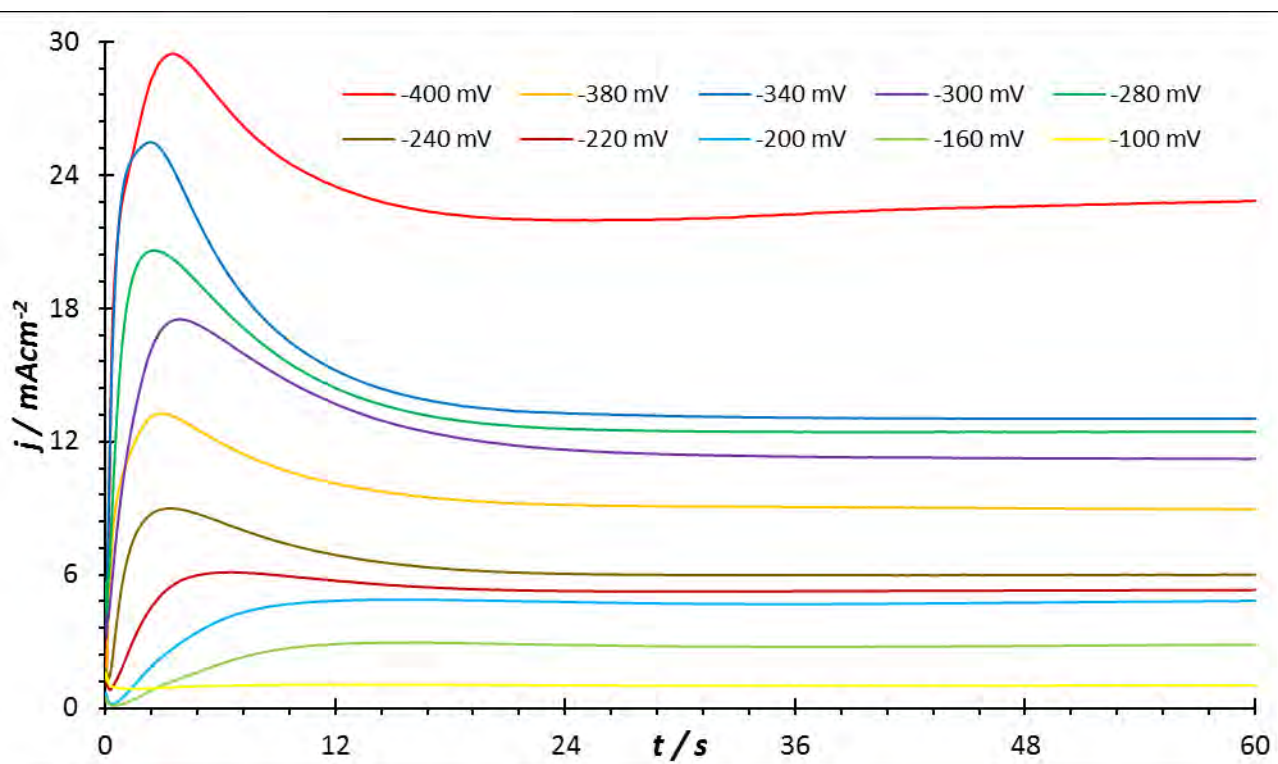
Figura 4.12 Gráfica de la corriente de pico vs  $v^{1/2}$  del sistema I a 25°C.

#### 4.1.2 Estudio Cronoamperométrico

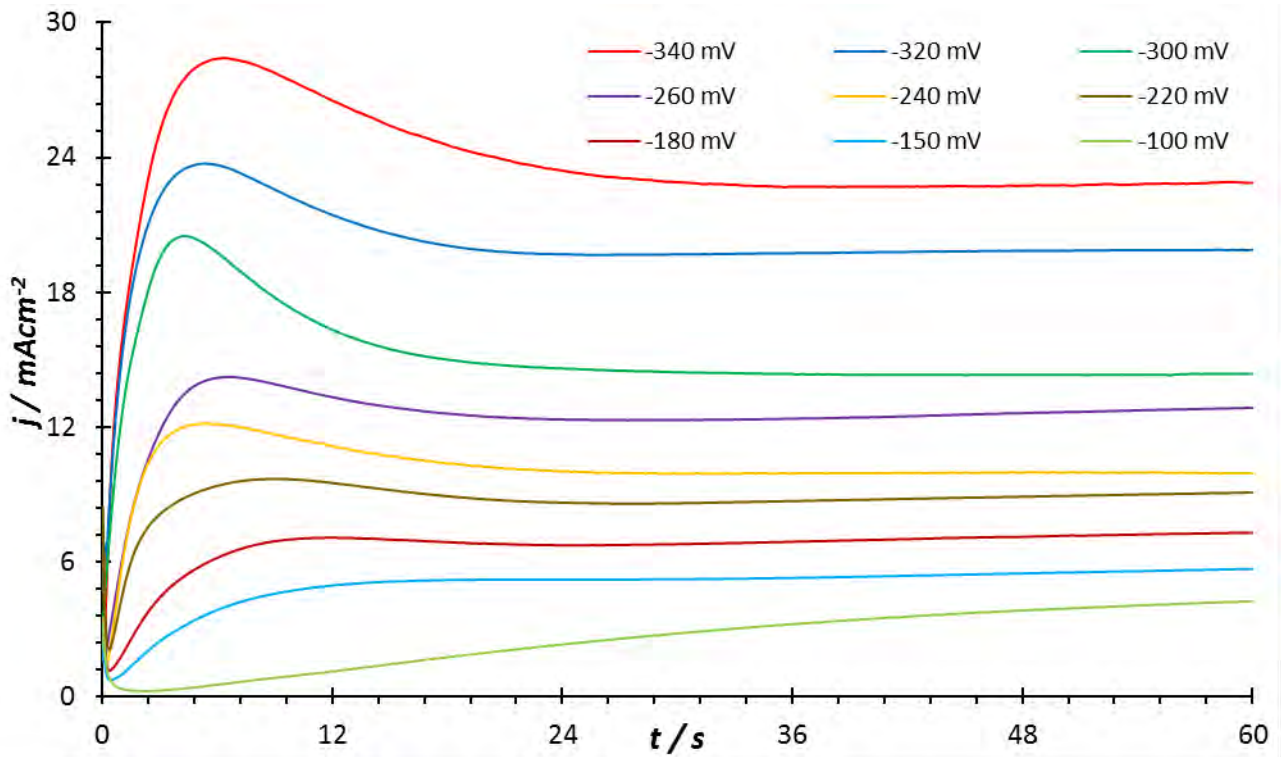
En las figuras 4.13–4.16 se muestra una serie de transitorios obtenidos en el rango de potencial de 0 a -400 mV a partir del sistema I con la técnica de pulso de potencial. Todos los pulsos se realizaron con una duración de 64 segundos e iniciaron en un escalón de potencial de 1 V a 25, 30, 35 y 40°C.



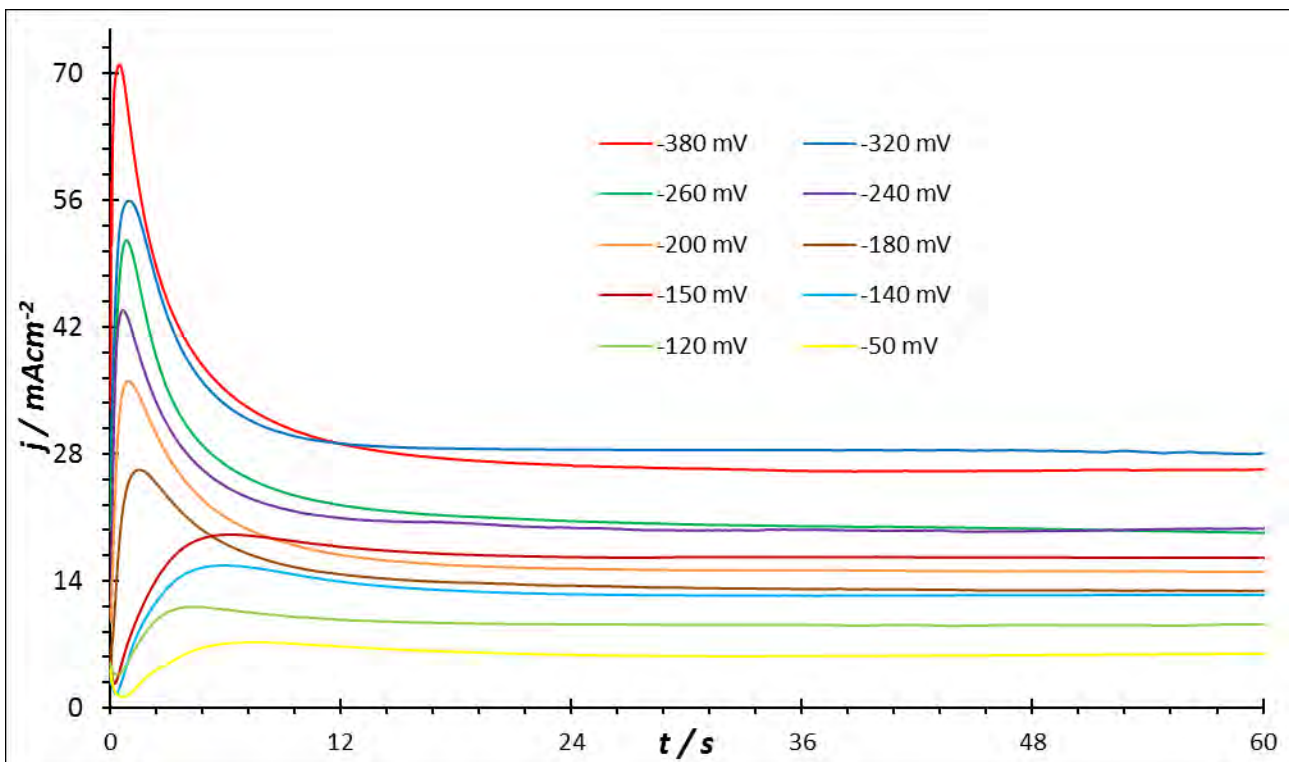
**Figura 4.13** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -400 mV a partir del sistema I a 25°C.



**Figura 4.14** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -400 mV a partir del sistema I a 30°C.

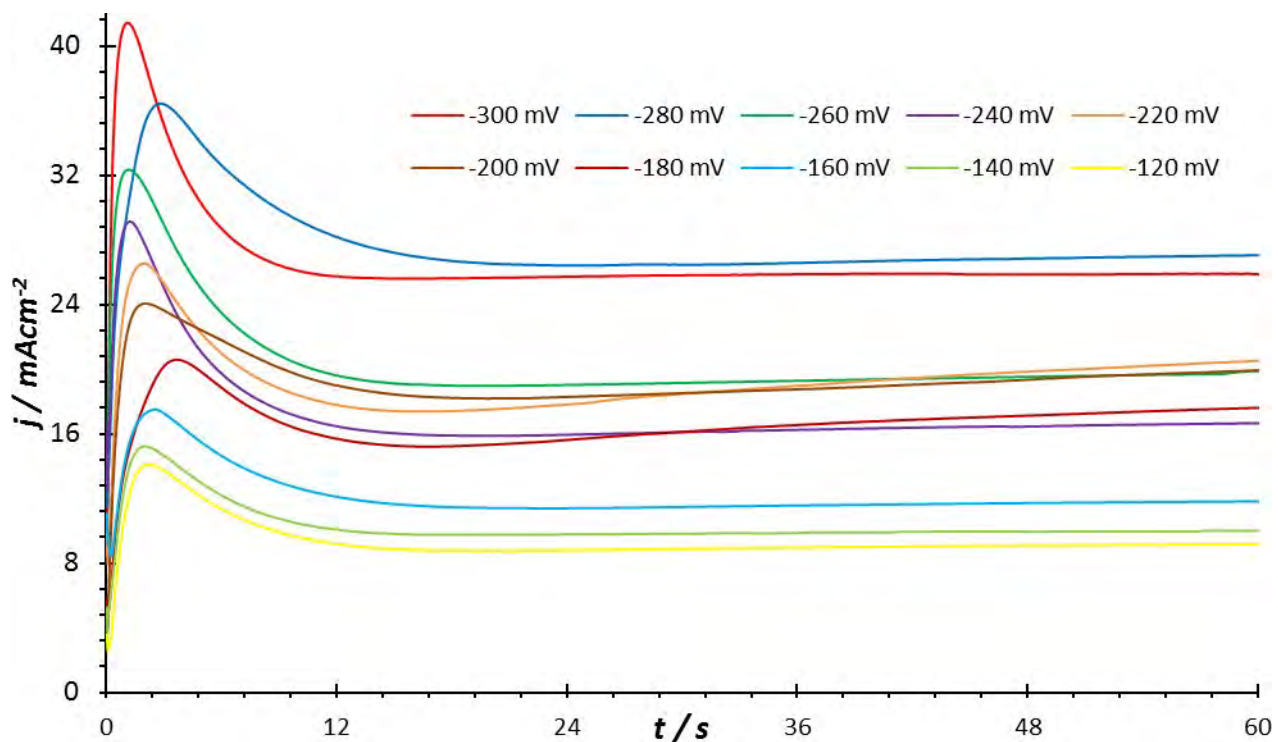


**Figura 4.15** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -400 mV a partir del sistema I a 35°C.



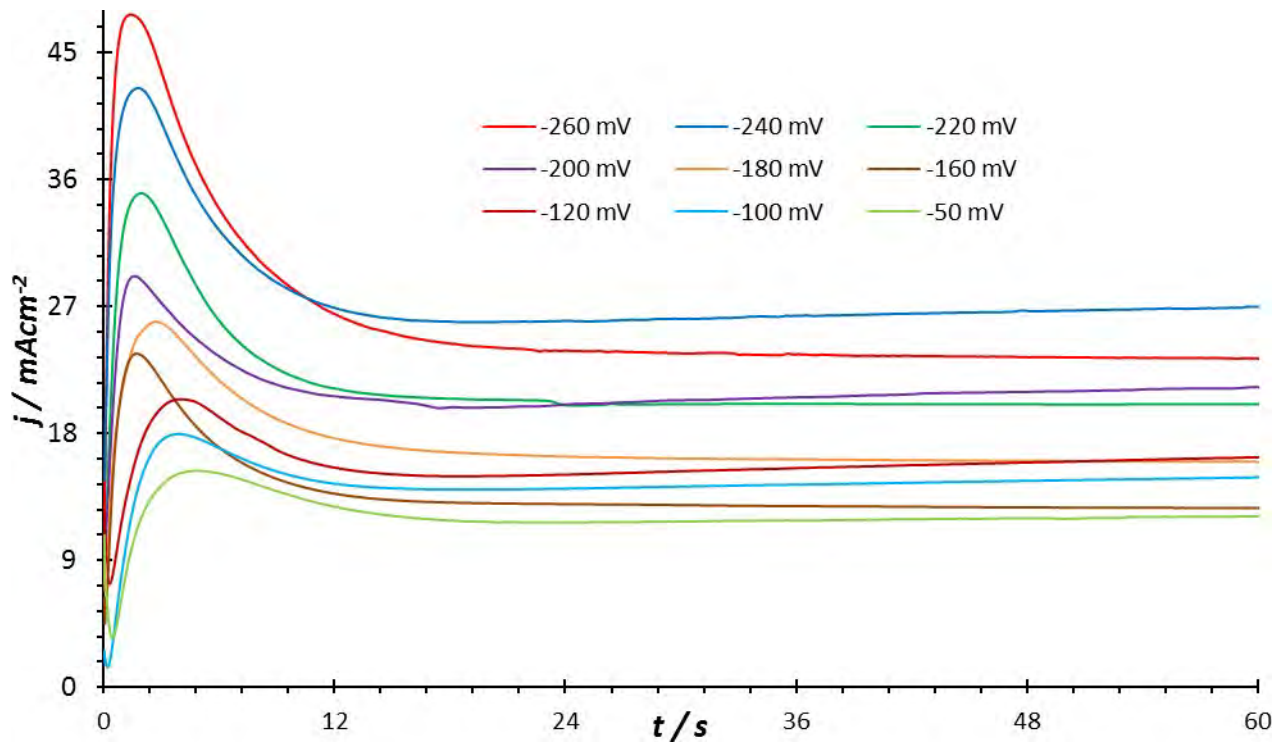
**Figura 4.16** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -400 mV a partir del sistema I a 40°C.

En las figuras 4.17–4.20 se muestra una serie de transitorios obtenidos en el rango de potencial de 0 a -300 mV a partir del sistema II mediante la técnica de cronoamperometría de un pulso de potencial. Todos los pulsos se realizaron con una duración de 64 segundos e iniciaron en un escalón de potencial de 1 V a 25, 30, 35 y 40°C.

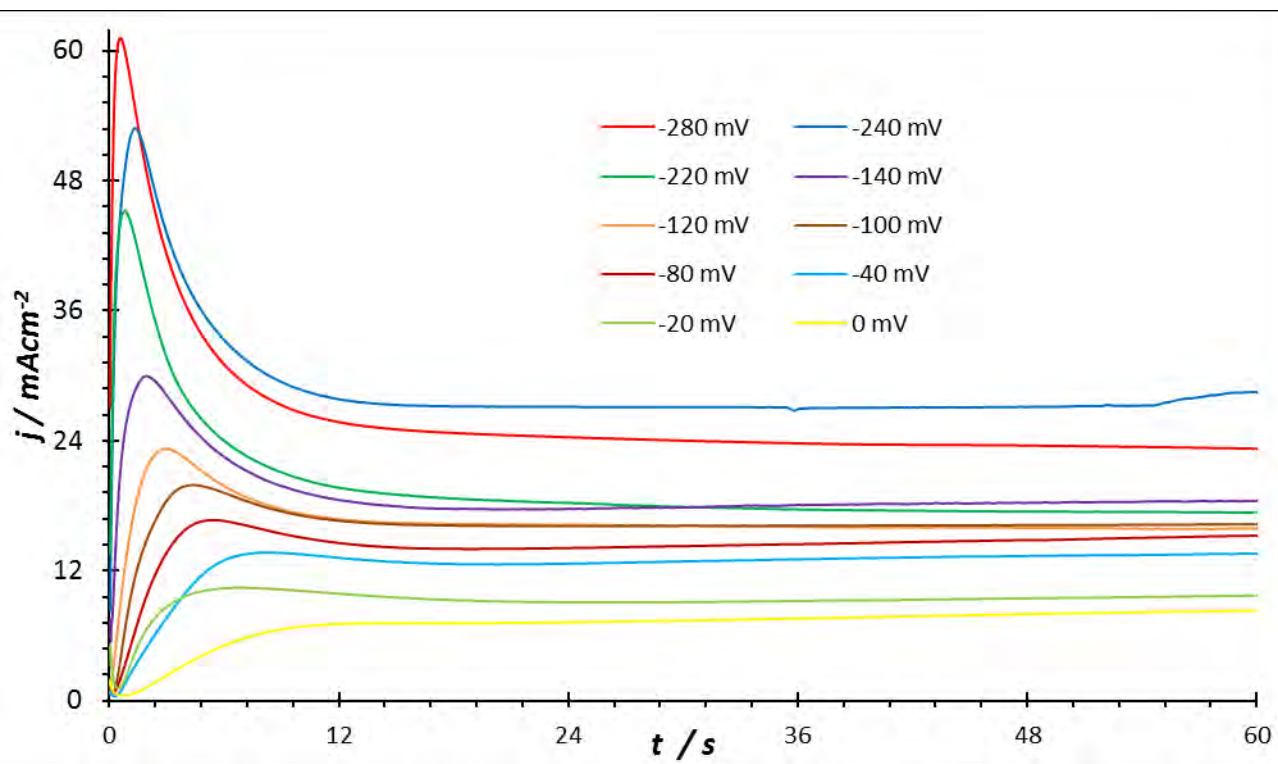


**Figura 4.17** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -300 mV a partir del sistema II a 25°C.

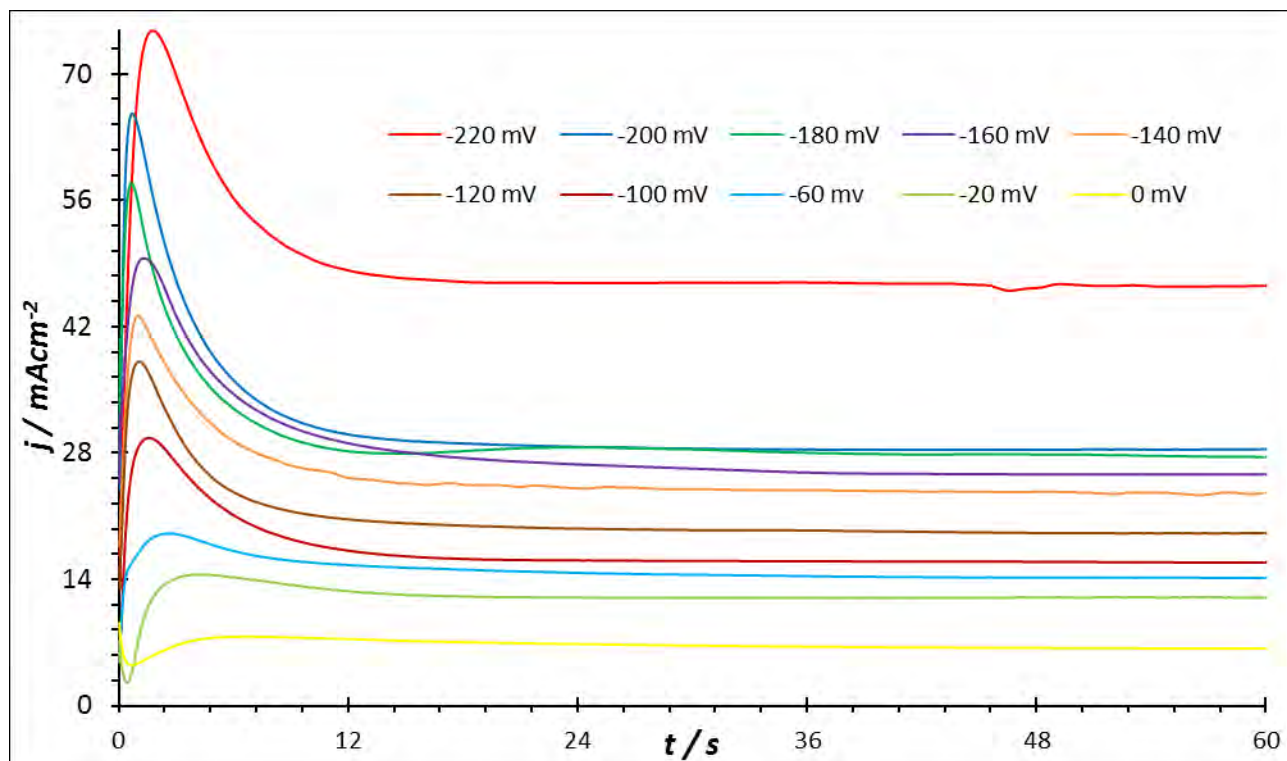




**Figura 4.18** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -300 mV a partir del sistema II a 30°C.



**Figura 4.19** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -300 mV a partir del sistema II a 35°C.



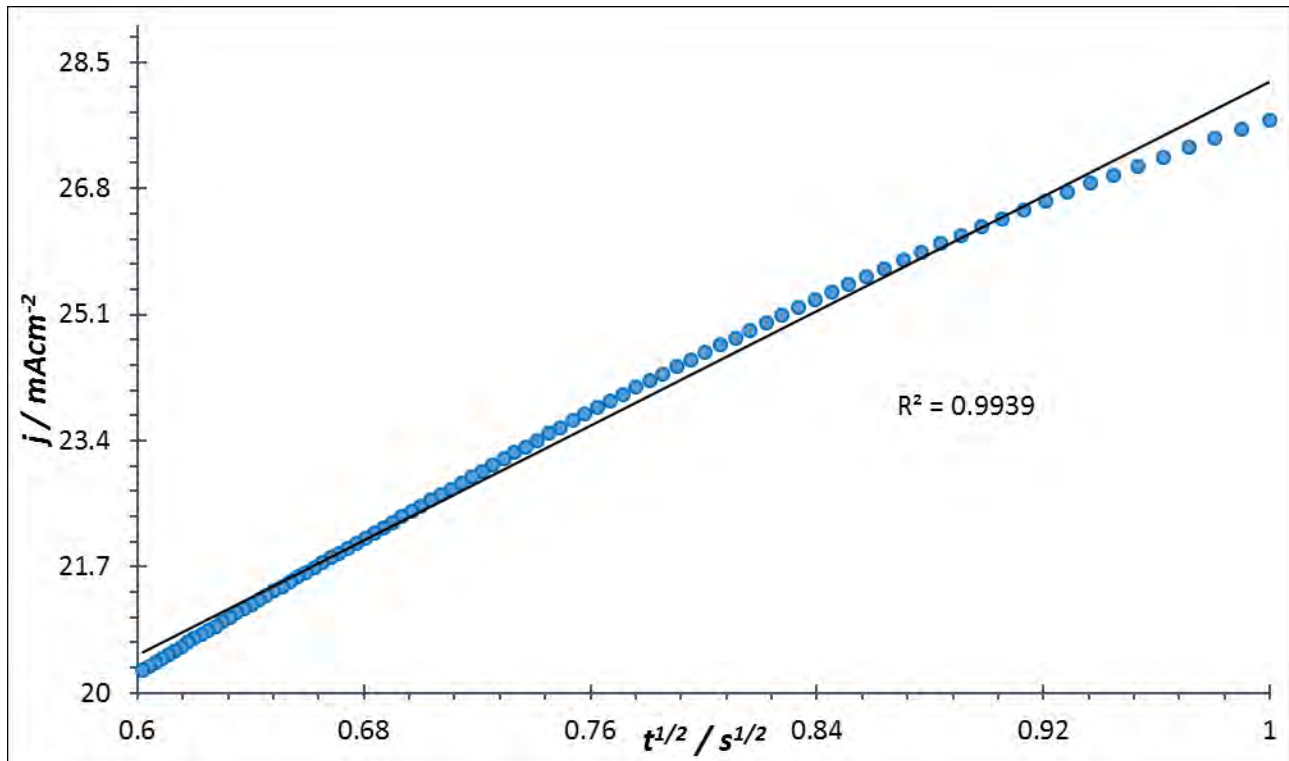
**Figura 4.20** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de 0 a -300 mV a partir del sistema II a 40°C.

En todos los transitorios reportados se aprecia una disminución de la corriente a tiempos cortos, la cual corresponde a la carga de la doble capa ( $t < 2$  s). Después de esta caída inicial de corriente, se registró un aumento de la misma, la que se puede asociar al proceso de nucleación y crecimiento de Pt ( $t > 2$  s). Posteriormente se observa que, al alcanzar un valor máximo, la corriente disminuye hasta mantenerse constante, esto se debe a que se ha llegado a la zona de difusión planar. También se observa que a mayores potenciales se registra una mayor cantidad de corriente, lo que se asocia con una mayor cantidad de Pt electrodepositado.

La corriente registrada después del máximo en los transitorios mostrados en las figuras 4.13–4.20, se analizó utilizando la ecuación de Cottrell [2].

$$I(t) = nFAC_0 \frac{D_0^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (4.1)$$

En todos los experimentos se observa un comportamiento lineal como el mostrado en la figura 4.21. Lo que sugiere que el proceso de electrodeposición se encuentra controlado por difusión, lo cual, concuerda con lo obtenido a partir del estudio voltamperométrico.



**Figura 4.21** Gráfica de la corriente de pico vs  $t^{1/2} / s^{1/2}$  de acuerdo a la ecuación de Cottrell.

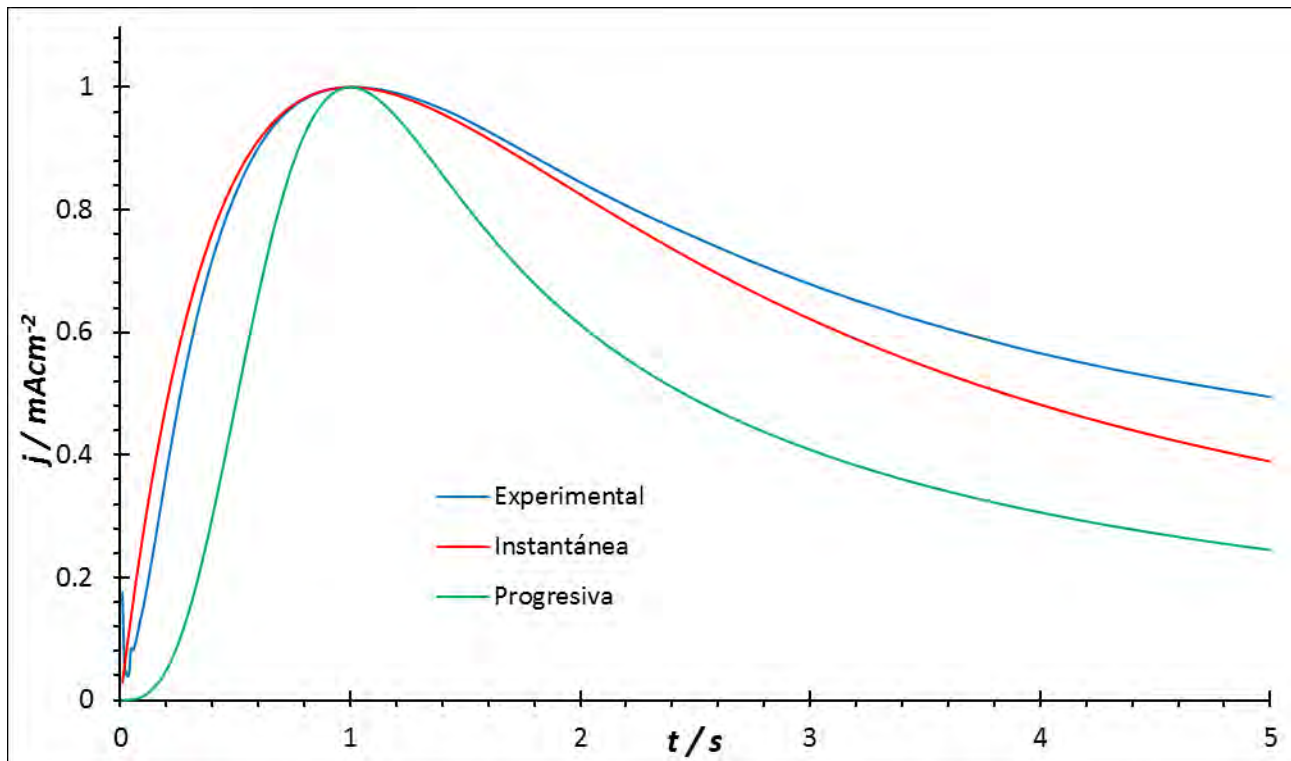
Para determinar el mecanismo de nucleación y crecimiento, cada transitorio experimental mostrado en las figuras 4.13–4.20 se comparó con su respectiva curva adimensional, cada una de las cuales fue construida sustituyendo las coordenadas de sus máximos localizados ( $t_{\text{máx}}$ ,  $j_{\text{máx}}$ ) con el modelo de nucleación propuesto por Scharifker y Mostany [3], que permite clasificar el mecanismo de nucleación y crecimiento como instantáneo:

$$\frac{j_{\text{ins}}}{j_{\text{máx}}} = \left(\frac{t}{t_{\text{máx}}}\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t^2}{t_{\text{máx}}^2} \frac{j_{\text{máx}}^2}{j_{\text{ins}}^2}\right)\right] \quad (4.2)$$

O progresivo:

$$\frac{j_{\text{prog}}}{j_{\text{máx}}} = \left(\frac{t}{t_{\text{máx}}}\right)^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\frac{t^3}{t_{\text{máx}}^3} \frac{j_{\text{máx}}^3}{j_{\text{prog}}^3}\right)\right] \quad (4.3)$$

La figura 4.22 muestra la comparación de un transitorio experimental, obtenido a -140 mV mediante las curvas teóricas adimensionales generadas por las ecuaciones anteriores. Se puede observar que la curva experimental se ajusta bien a la curva adimensional, correspondiente a una nucleación instantánea. Este comportamiento es observado en la mayoría de los transitorios obtenidos a diferentes pulsos, temperaturas y concentraciones. Los transitorios que no muestran este comportamiento son los que se realizaron a menores potenciales, ya que en estos no se observa la nucleación y crecimiento o apenas está ocurriendo.

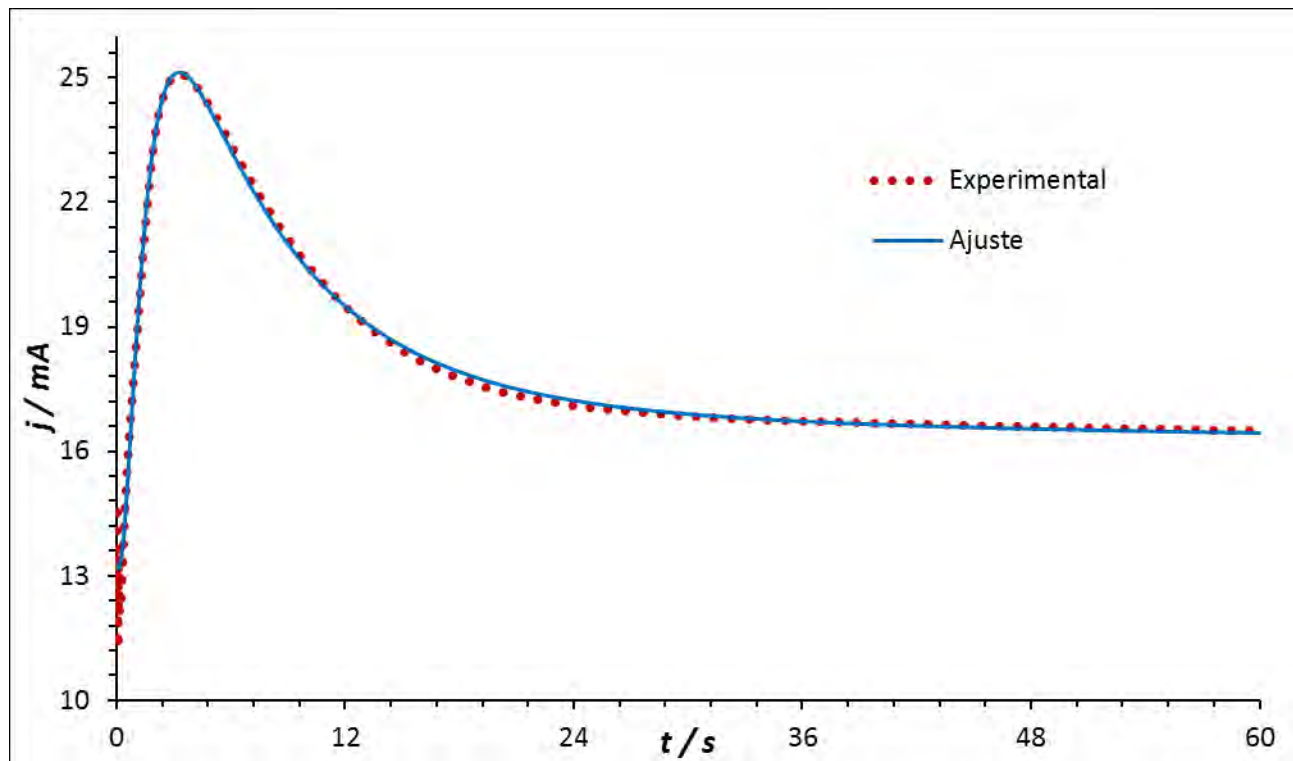


**Figura 4.22** Comparación de un transitorio experimental con las curvas teóricas adimensionales.

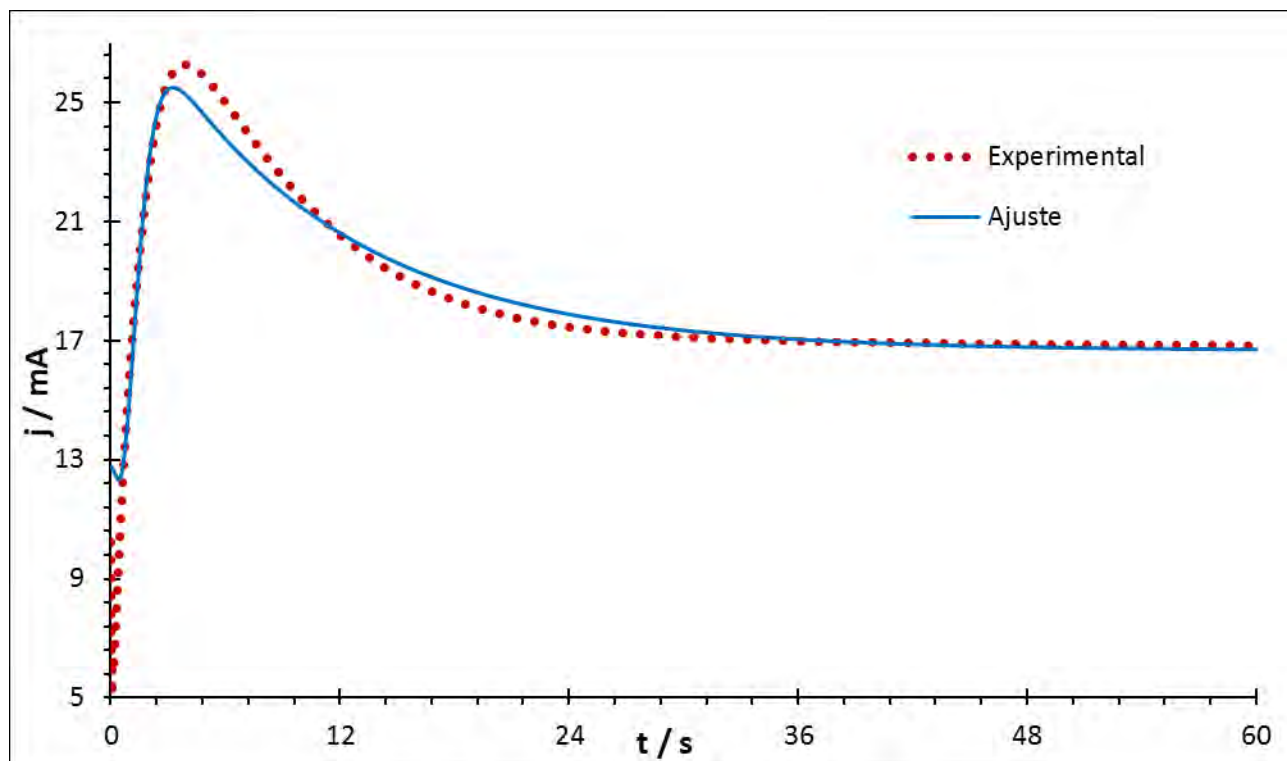
Las figuras 4.23–4.30 muestran la comparación de los transitorios experimentales obtenidos con las diferentes concentraciones y temperaturas de Pt, con una curva teórica generada a partir de un ajuste no lineal de los datos no lineales con el modelo matemático de Palomar–Pardavé et al [4].

$$j(t)_{3D} = \left\{ P_1^* + \frac{P_1}{4} (t - u)^{-1/2} \right\} \times \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ (t - u) - \frac{1 - \exp(-P_3(t-u))}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad (4.4)$$

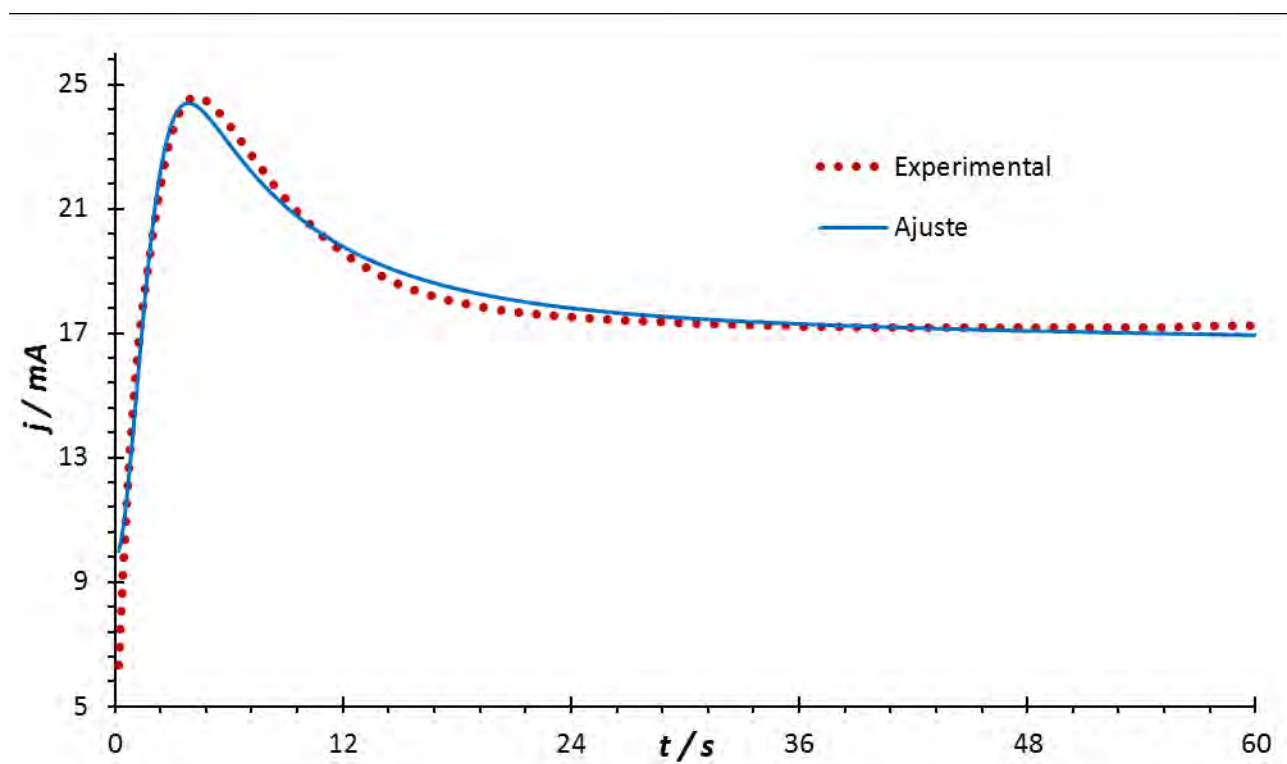
Nótese que la ecuación (4.4) es capaz de predecir el comportamiento global de transitorio, lo que sugiere que el modelo aplicado es el correcto.



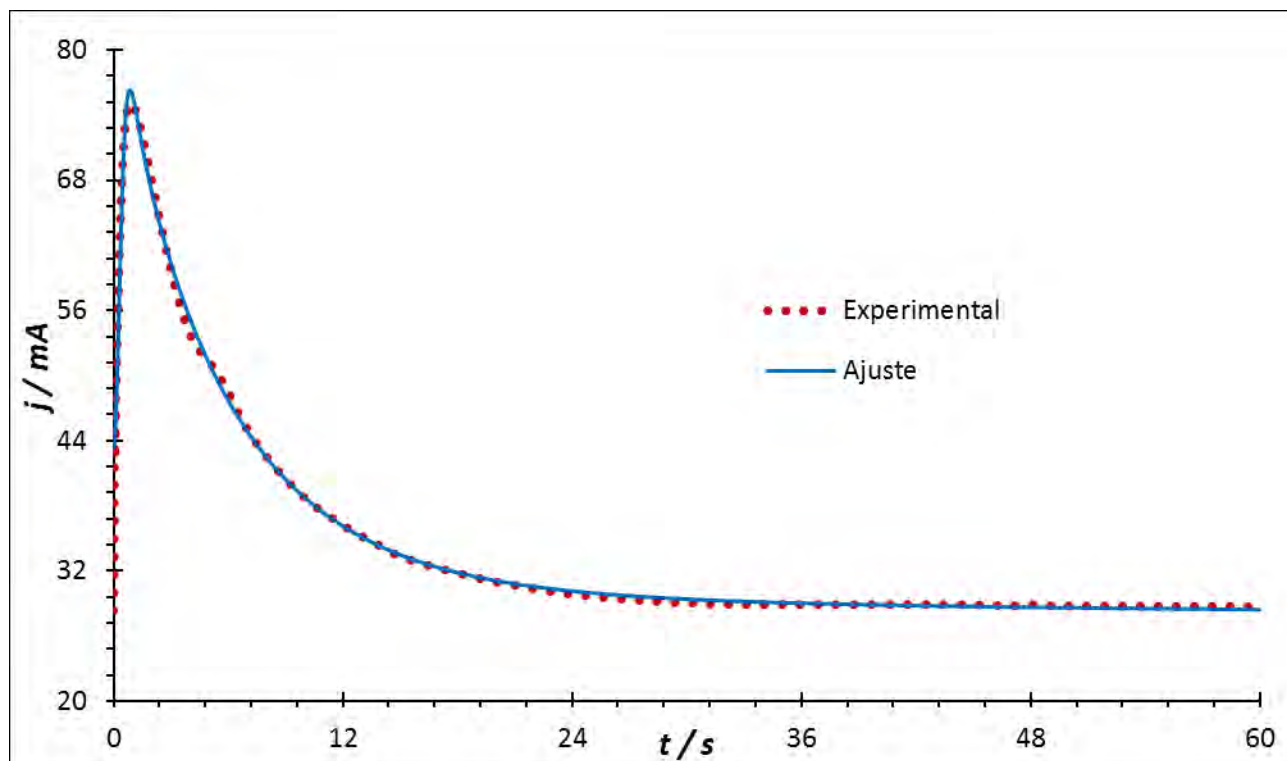
**Figura 4.23** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -300 mV mediante el sistema I a 25°C, utilizando el modelo matemático de Palomar-Pardavé et al.



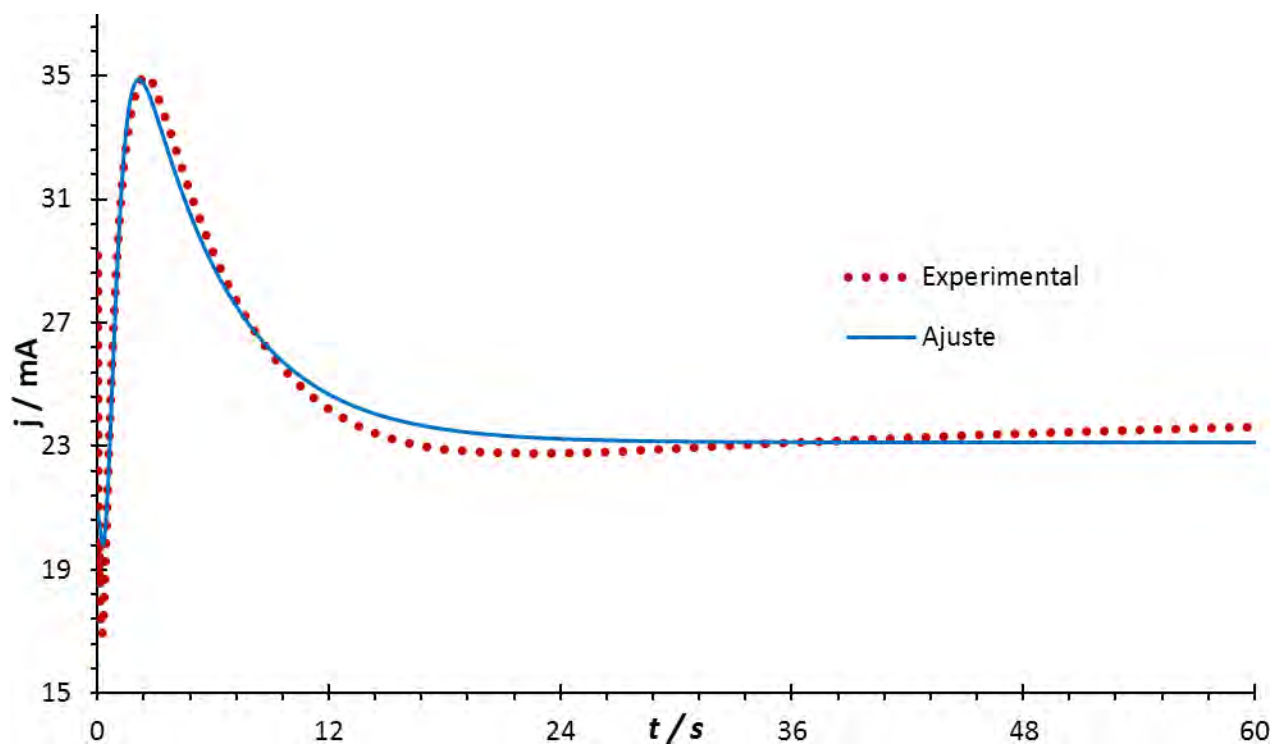
**Figura 4.24** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -300 mV mediante el sistema I a 30°C, utilizando el modelo matemático de Palomar-Pardavé et al.



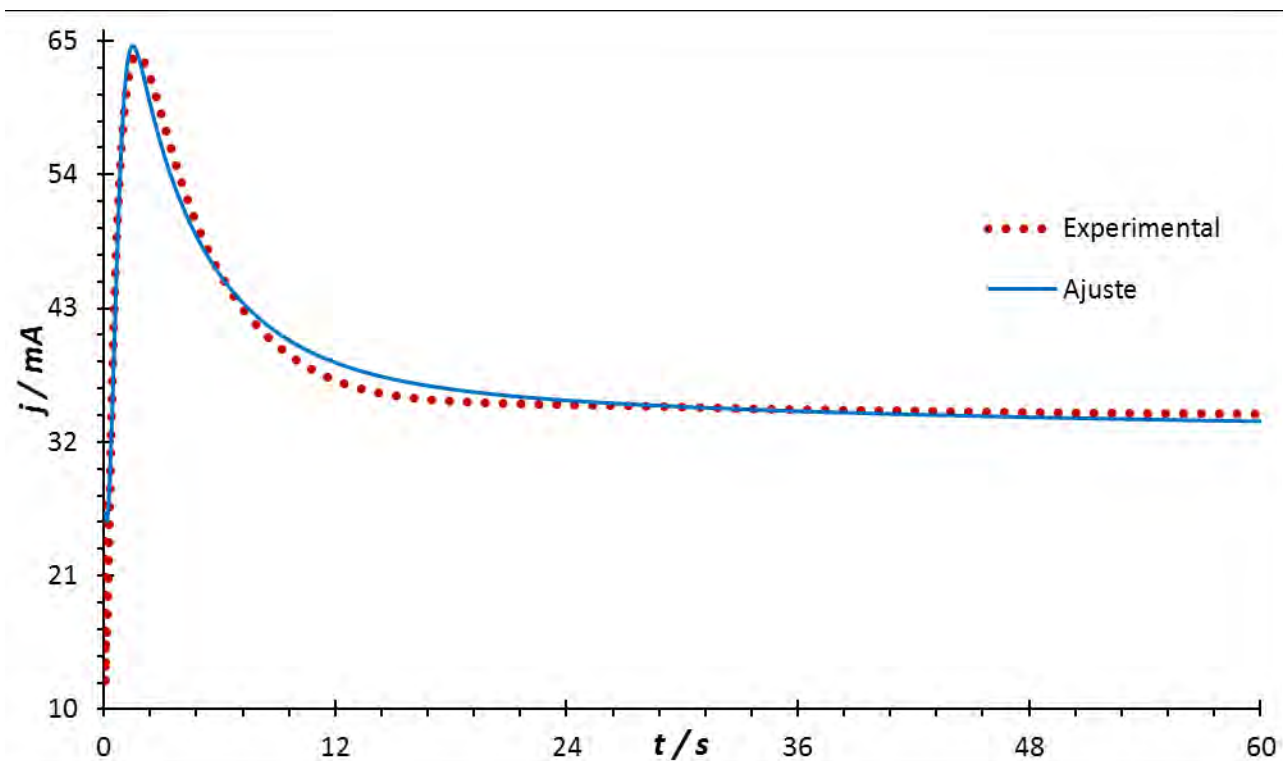
**Figura 4.25** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -300 mV mediante el sistema I a 35°C, utilizando el modelo matemático de Palomar-Pardavé et al.



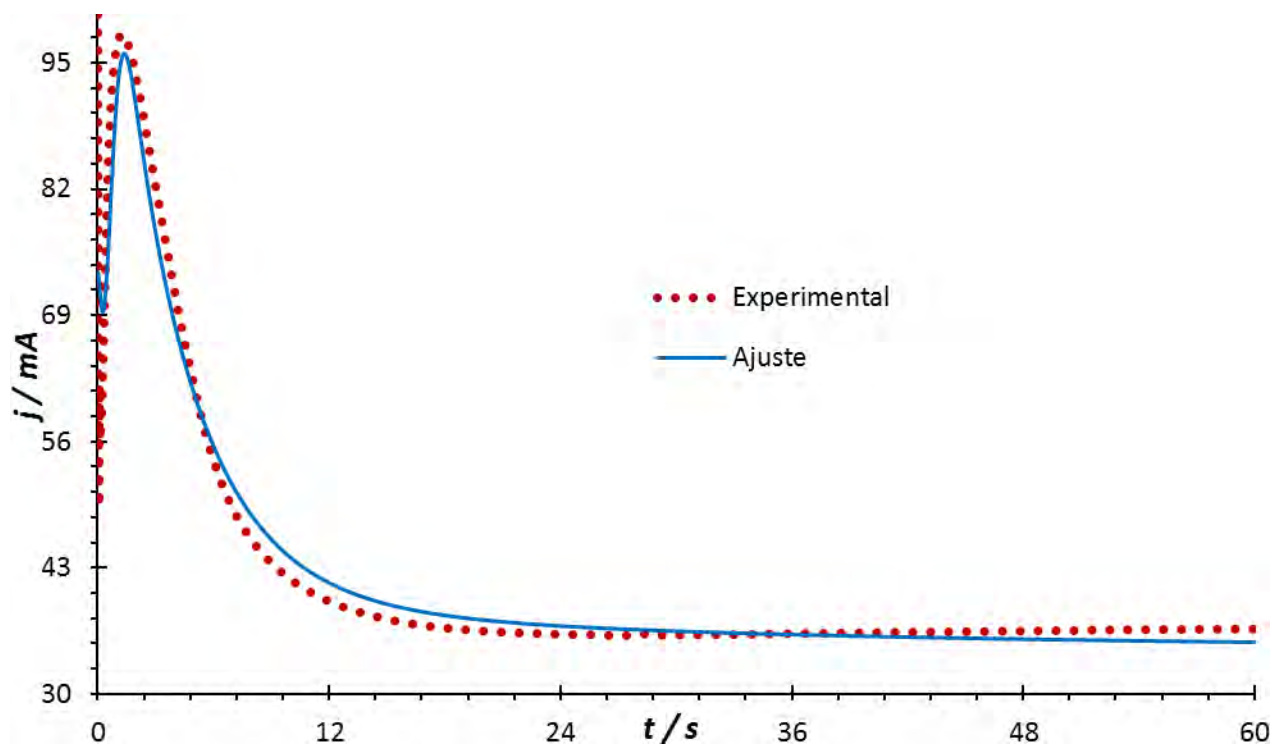
**Figura 4.26** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -300 mV mediante el sistema I a 40°C, utilizando el modelo matemático de Palomar-Pardavé et al.



**Figura 4.27** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -160 mV mediante el sistema II a 25°C, utilizando el modelo matemático de Palomar-Pardavé et al.

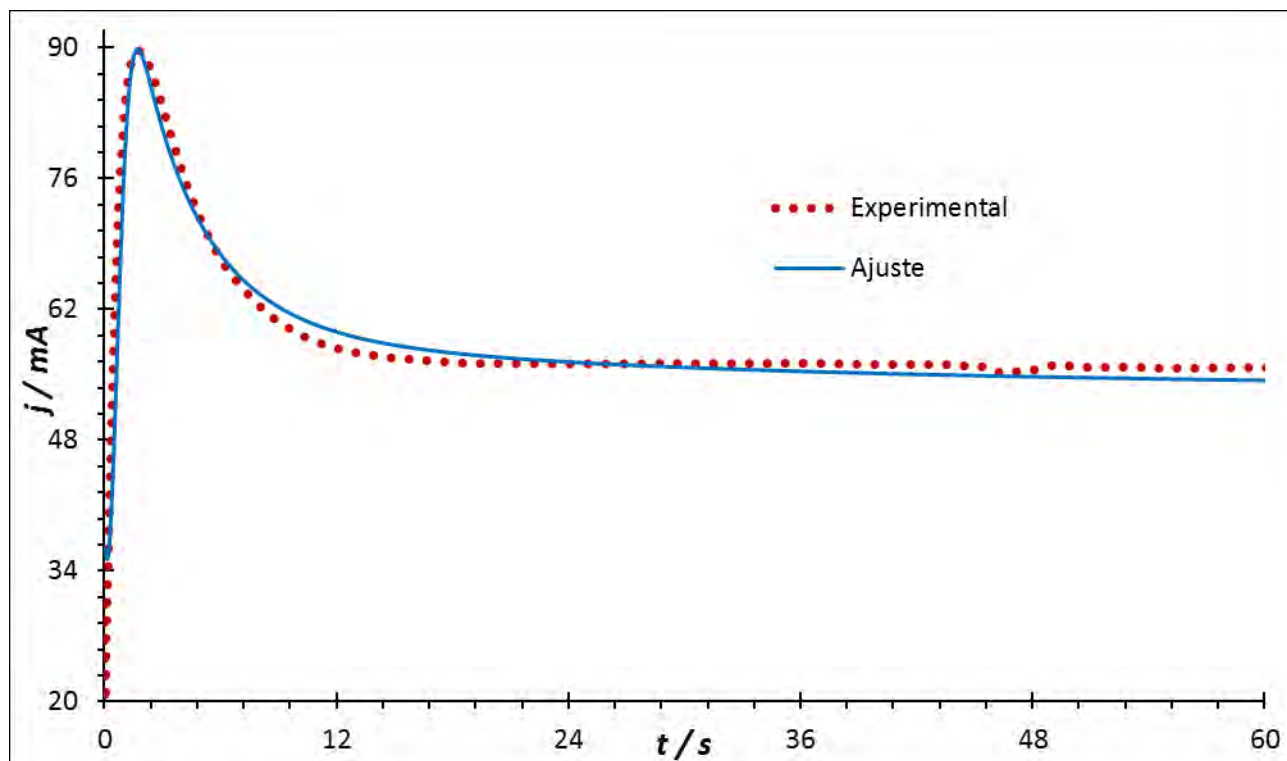


**Figura 4.28** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -160 mV mediante el sistema II a 30°C, utilizando el modelo matemático de Palomar-Pardavé et al.



**Figura 4.29** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -160 mV mediante el sistema II a 35°C, utilizando el modelo matemático de Palomar-Pardavé et al.





**Figura 4.30** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -160 mV mediante el sistema II a 40°C, utilizando el modelo matemático de Palomar–Pardavé et

A partir de estos ajustes se determinaron los valores de los parámetros cinéticos asociados al proceso de nucleación y crecimiento del  $Pt^0$ . En las tablas 4.1–4.4, se reportan los parámetros cinéticos obtenidos al realizar el ajuste de la ecuación (4.4) a los transitorios experimentales reportados en las figuras 4.23–4.30.

**Tabla 4.1** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de  $Pt^0$  sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema I a 25°C.

Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
-120	1.489	2.466	8.569	-260	18.588	4.449	7.768
-140	4.420	2.796	8.313	-280	26.436	4.278	8.660
-150	5.438	4.141	9.154	-300	36.576	4.696	7.854
-160	7.088	2.813	8.755	-320	57.723	5.835	7.526
-180	8.531	4.333	8.317	-340	80.133	6.404	8.045
-200	9.973	4.951	7.719	-360	138.857	7.821	9.013
-220	11.379	5.316	7.812	-380	152.216	10.287	8.766
-240	13.687	4.921	8.233	-400	325.491	11.376	9.609

Coeficiente de difusión promedio =  $8.382 \times 10^{-6} \pm 5.88 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tabla 4.2** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt<sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema I a 30°C.

Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
-120	0.392	1.111	1.107	-260	3.526	9.012	1.162
-140	0.281	1.417	1.088	-280	6.053	8.480	1.357
-160	0.170	1.922	1.119	-300	6.570	7.848	1.240
-180	0.541	5.200	1.072	-320	6.582	6.725	1.282
-200	0.648	3.287	1.077	-340	8.600	10.523	0.985
-220	2.413	5.350	1.077	-360	10.615	14.458	1.159
-240	3.647	7.755	1.180	-380	12.372	17.164	1.321

Coeficiente de difusión promedio =  $1.159 \times 10^{-6} \pm 1.07 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tabla 4.3** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt<sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema I a 35°C.

Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-6</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>7</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-6</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>7</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
-100	0.092	0.195	5.033	-280	2.370	10.436	6.109
-150	0.370	1.325	7.962	-300	2.683	11.277	5.471
-180	0.533	3.698	6.173	-320	3.507	11.146	6.507
-200	0.909	4.322	5.364	-340	4.207	15.093	6.779
-220	1.635	5.997	6.353	-360	24.936	19.113	5.695
-240	1.587	8.337	5.483	-380	37.345	23.543	7.017
-260	1.428	8.411	5.935	-400	50.331	23.906	6.729

Coeficiente de difusión promedio =  $6.186 \times 10^{-7} \pm 7.82 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tabla 4.4** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt<sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema I a 40°C.

Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
-50	0.183	1.257	3.287	-240	3.119	25.892	3.951
-100	0.165	0.295	4.376	-260	1.777	23.577	3.625
-120	0.487	0.936	4.124	-280	2.484	30.640	4.430
-140	0.456	1.024	4.770	-300	6.793	27.457	3.927
-150	1.251	5.506	3.647	-320	5.480	31.440	3.467
-160	0.260	7.408	4.046	-340	9.955	39.469	4.933
-180	0.122	9.179	4.816	-360	11.637	48.305	3.982
-200	3.010	18.150	3.299	-380	32.950	39.286	4.543
-220	1.335	21.512	3.050	-400	64.753	60.778	4.543

Coeficiente de difusión promedio =  $4.045 \times 10^{-7} \pm 5.68 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tabla 4.5** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt<sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema II a 25°C.

Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
-50	0.046	0.654	7.936	-200	1.722	1.394	9.370
-100	0.144	0.965	7.814	-220	1.145	1.368	10.760
-120	0.455	1.059	8.464	-240	4.578	1.396	9.862
-140	0.654	1.253	9.008	-260	3.834	1.500	10.356
-160	0.853	1.319	8.682	-280	6.310	1.826	10.117
-180	0.352	1.235	10.632	-300	12.797	2.747	9.534

Coeficiente de difusión promedio =  $9.378 \times 10^{-6} \pm 1.01 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tabla 4.6** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt<sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema II a 30°C.

Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
-50	0.150	2.704	3.066	-180	1.510	5.717	2.327
-100	1.101	4.309	1.974	-200	3.397	7.294	2.502
-120	0.739	3.470	2.126	-220	5.479	7.292	2.794
-140	0.855	4.121	2.443	-240	8.056	8.414	3.012
-160	0.989	5.067	2.171	-260	11.534	9.064	3.226

Coeficiente de difusión promedio =  $2.616 \times 10^{-6} \pm 4.48 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tabla 4.7** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt<sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema II a 35°C.

Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
-20	0.479	0.669	8.272	-160	5.990	1.366	8.244
-40	0.807	0.396	7.565	-180	7.115	1.366	8.244
-60	0.505	0.905	8.023	-200	15.221	1.910	9.664
-80	0.489	0.762	8.966	-220	13.193	2.047	9.355
-100	0.804	0.825	9.410	-240	11.399	4.772	7.221
-120	0.793	1.583	7.735	-260	16.679	5.725	6.884
-140	1.268	1.249	7.296	-280	22.763	13.900	6.764

Coeficiente de difusión promedio =  $8.117 \times 10^{-7} \pm 9.47 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tabla 4.8** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Pt<sup>0</sup> sobre HOPG utilizando la ecuación (4.4) mediante el sistema II a 40°C.

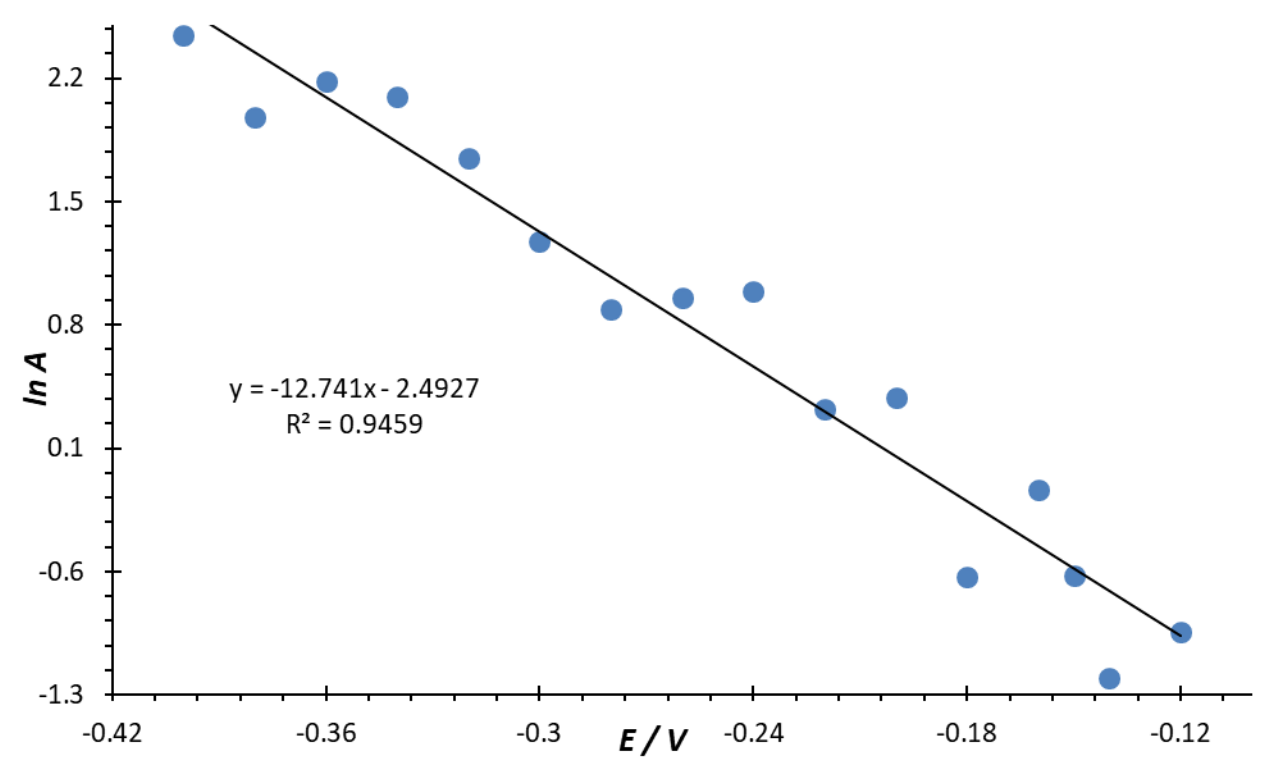
Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Potencial (mV)	A (Núcleos s <sup>-1</sup> )	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup> (Núcleos cm <sup>-2</sup> )	DX10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
-20	0.016	0.112	4.243	-160	0.731	1.128	3.396
-40	0.126	0.535	2.463	-180	1.797	1.182	3.097
-60	0.184	0.789	2.710	-200	1.673	1.215	3.188
-80	0.144	0.817	3.936	-220	1.646	1.408	2.781
-100	0.184	0.877	2.638	-240	1.741	1.554	3.441
-120	0.467	0.881	3.790	-260	2.167	1.767	4.056
-140	0.325	1.046	3.324	-280	11.422	2.239	3.476

Coeficiente de difusión promedio =  $3.324 \times 10^{-7} \pm 5.52 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

En todos los casos, se observa que, conforme los valores del potencial son menores, el número de sitios activos, N<sub>0</sub>, aumenta. El valor del coeficiente de difusión se mantiene constante en cada sistema; al variar la temperatura el coeficiente de difusión disminuye a medida que la temperatura aumenta. Es posible calcular el número de átomos de Pt que conforman el núcleo crítico mediante la velocidad de nucleación, A, y el uso de la ecuación (4.5) [5,6]:

$$n_c = \frac{k_B T}{ze_0} \frac{d \ln A}{d \eta} - \alpha \quad (4.5)$$

donde  $k_B$ ,  $T$ ,  $z$  y  $e_0$  son la constante de Boltzmann, la temperatura absoluta, el número de transferencia de electrones y la carga eléctrica elemental, respectivamente. El valor de la pendiente  $d \ln A / d \eta \approx 12.7$  se obtuvo a partir de la gráfica mostrada en la figura 4.31. Si sustituimos  $\alpha=0.5$  y el valor de la pendiente  $d \ln A / d \eta$  en la ecuación (4.5) el resultado es  $n_c=0$ . Este valor significa que la superficie del sustrato de HOPG favorece el crecimiento, puesto que cada sitio activo de la superficie del sustrato actúa como un núcleo crítico [6, 7, 8].



**Figura 4.31** Gráfica de  $\ln A$  vs  $\eta$ , usado para calcular el número de átomos que conforman el núcleo crítico de Pt de acuerdo a la ecuación (4.5).

### 4.3 Bibliografía

- [1] C. Lamy, *Electrochimica Acta*, vol. 29, p. 1581, 1984.
- [2] A. Bard y L. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2 ed., vol. 1, Phoenix: John Wiley & Sons inc, 2001, p. 263.
- [3] B. Scharifker y J. Mostany, «Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per sites,» *J. Electroanal. Chem.*, vol. 13, nº 1, p. 177, 1984.

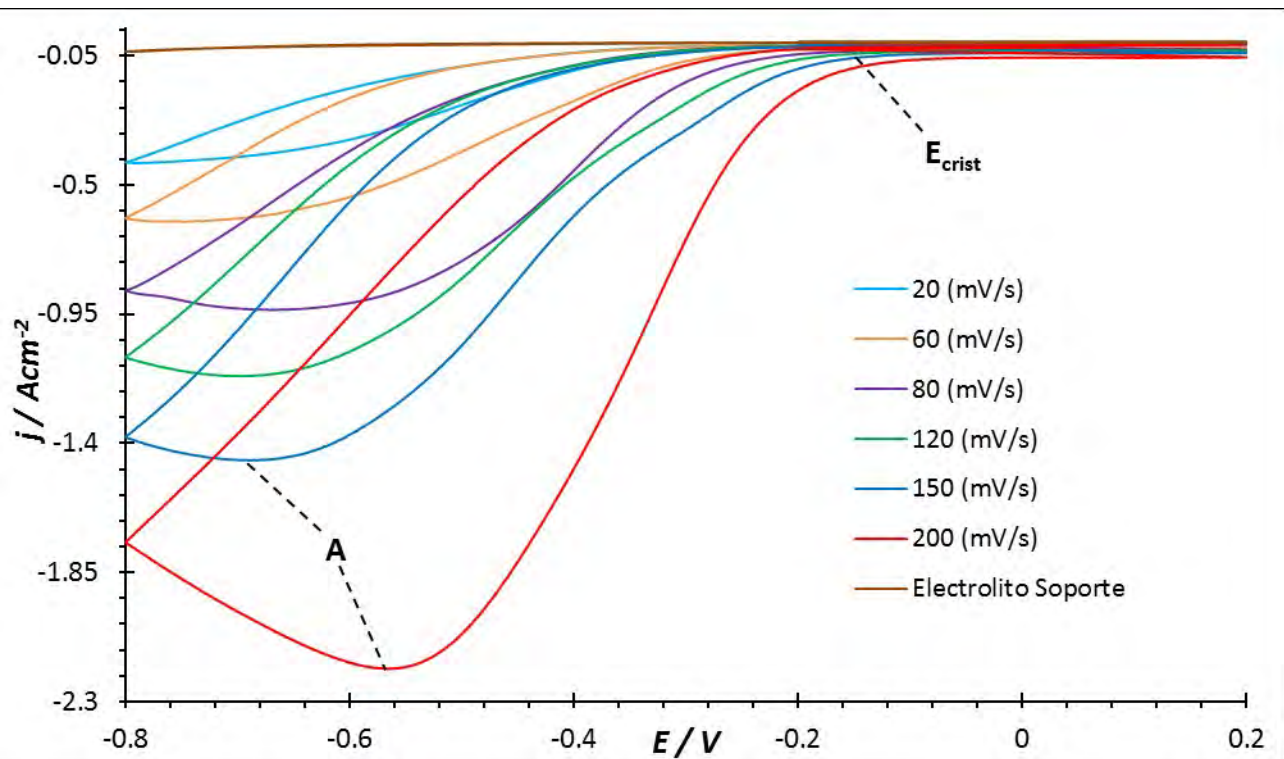
- [4] M. Palomar, B. Scharifker, E. Arce y M. Romero, «Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition,» *Electrochemical Acta*, vol. 50, p. 4736, 2005.
- [5] A.Milchev, S.Stoyanov y R.Kaishev, «Atomistic theory of electrolytic nucleation: I,» *Thin Solid Films*, vol. 22, n° 3, p. 255-265, 1974
- [6] A. Milchev, «Electrochemical phase formation on a foreign substrate—basic theoretical concepts and some experimental results,» *Contemporary Physics*, vol. 32, n° 5, p. 321-332, 1991.
- [7] A. Milchev, «Electrocrystallization: Fundamentals of nucleation and growth, ch. 2.2.3,» Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 2002.
- [8] L. Mendoza, C. Ríos y M. Rivera, «Electrodeposition of cobalt nanoclusters from ammonical chloride solutions onto hopg electrodes. a kinetical and morphological study,» *Journal of the Chilean Chemistry Society*, vol. 62, n° 3, p. 3621-3626, 2017.

# CAPITULO 5 ELECTRODEPOSITACIÓN DE Ag

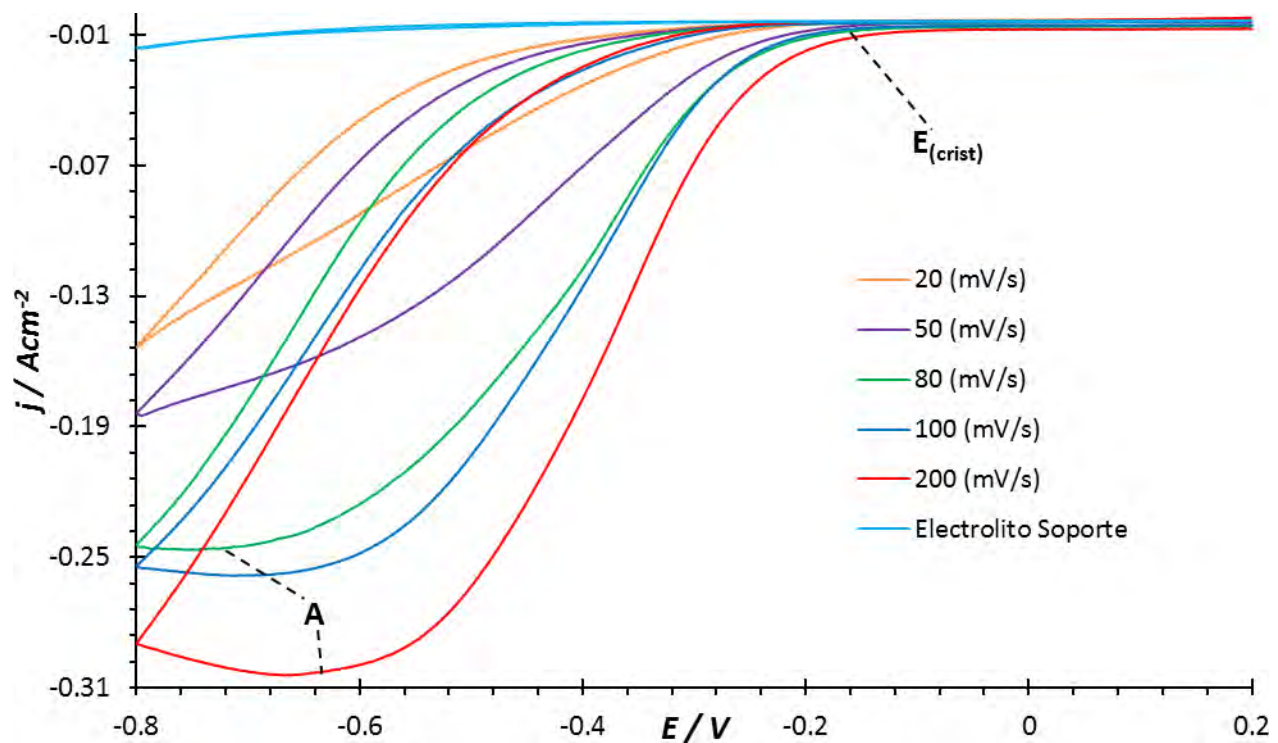
## 5.1. Resultados y Discusión

### 5.1.1. Estudio Voltamperométrico

En las figuras 5.1–5.3 se observan voltamperogramas cíclicos típicos a partir del sistema I (UME Pt/AgNO<sub>3</sub> 1 mM + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.1 M), con una temperatura controlada de 25°C, a diferentes velocidades de barrido, comparado con sistema II (UME Pt/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.1 M), el cual, es el electrolito soporte y utilizando un UME de 10, 15 y 25 μm de diámetro respectivamente, para ambos sistemas. El barrido se inició en la región de corriente nula donde no se registraron procesos electroquímicos en la superficie del electrodo, empezando en un valor de potencial de 0.2 V. Se continuó el barrido en dirección catódica, en [-0.15 a -0.35 V] se observa el inicio de la disminución de corriente ( $E_{\text{crist}}$ ), lo cual se debe a un proceso de electrocristalización. En -0.8 V se invierte el sentido del barrido hacia la región anódica, en donde no se observaron señales electroquímicas. Note que el electrolito soporte no interfiere con el sistema de interés en ninguna figura. Además, el potencial de cristalización se desplaza hacia valores catódicos conforme aumenta la velocidad de barrido, esto indica que se necesita un mayor requerimiento energético para electrodepositar Ag a mayores velocidades de barrido.

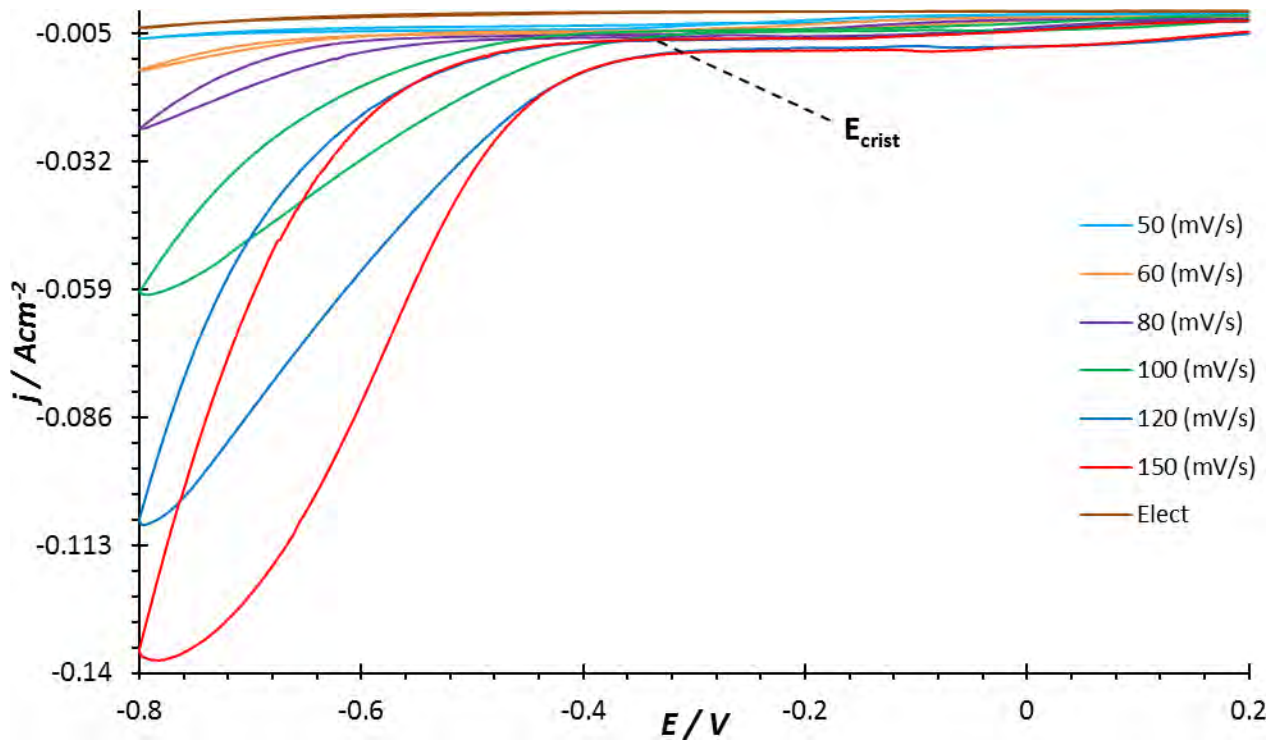


**Figura 5.1** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistemas I y II, utilizando un UME de 10 µm de diámetro, con diferentes velocidades de barrido a 25°C.



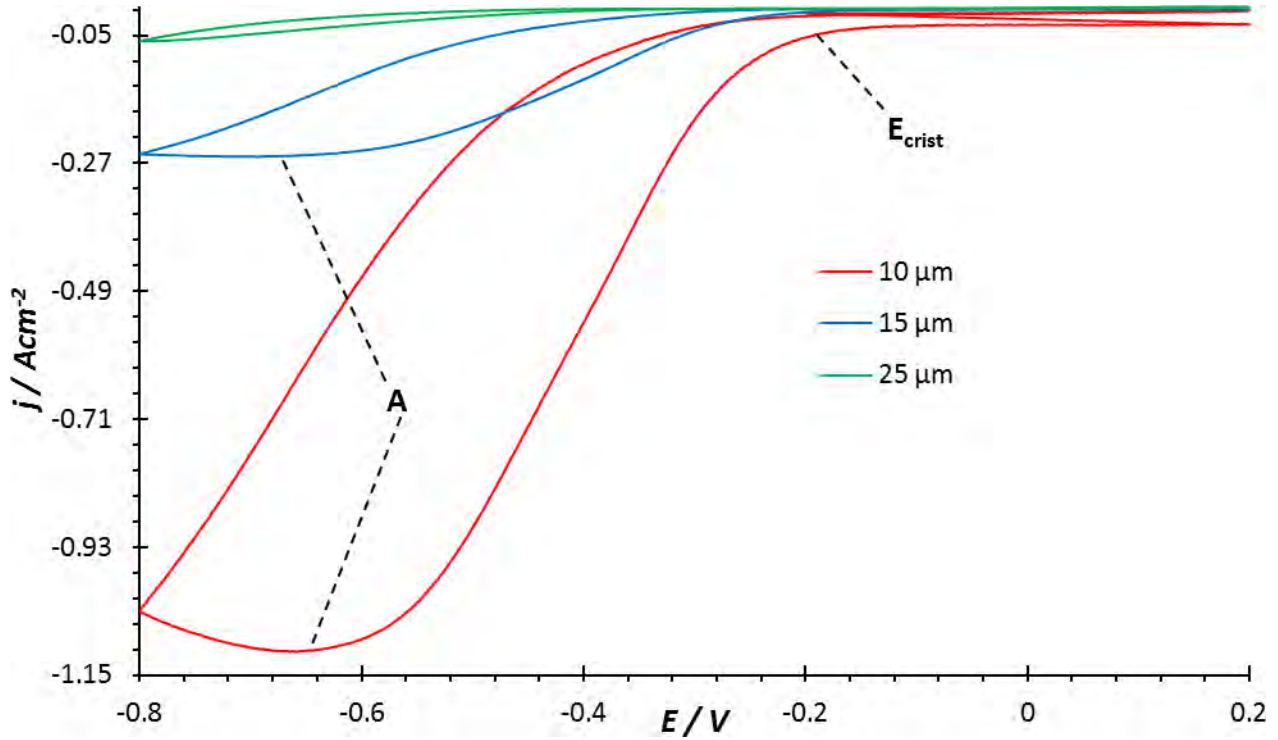
**Figura 5.2** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistema I y II, utilizando un UME de 15 µm de diámetro, con diferentes velocidades de barrido a 25°C.





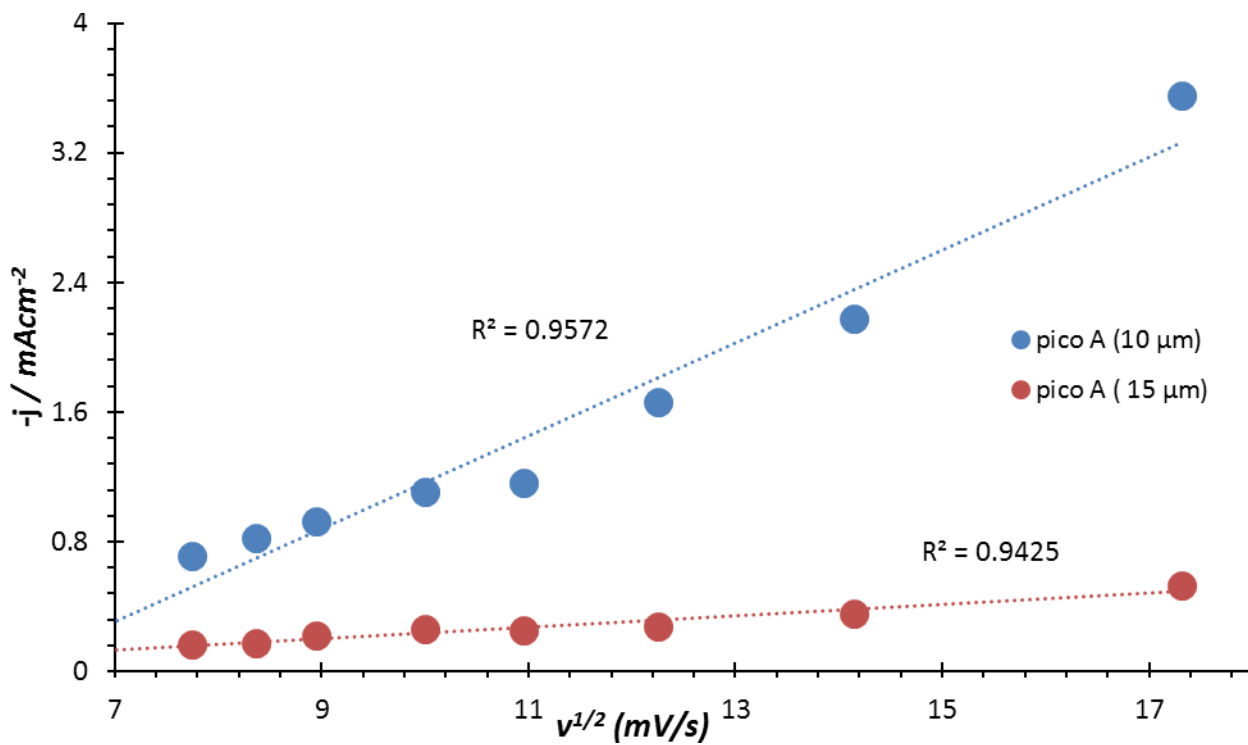
**Figura 5.3** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistemas I y II, utilizando un UME de 25  $\mu\text{m}$  de diámetro, con diferentes velocidades de barrido a 25°C.

En la figura 5.4 se comparan los voltamperogramas obtenidos a partir de los sistemas I y II y con los diferentes diámetros del UME de Pt. Note que el potencial de cristalización se desplaza hacia valores catódicos conforme aumenta el diámetro del UME, esto indica un mayor requerimiento energético para electrodepositar Ag con electrodos de mayor diámetro.



**Figura 5.4** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I, utilizando UMEs de diferentes diámetros, a una velocidad de barrido de  $70 \text{ mV s}^{-1}$  y a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

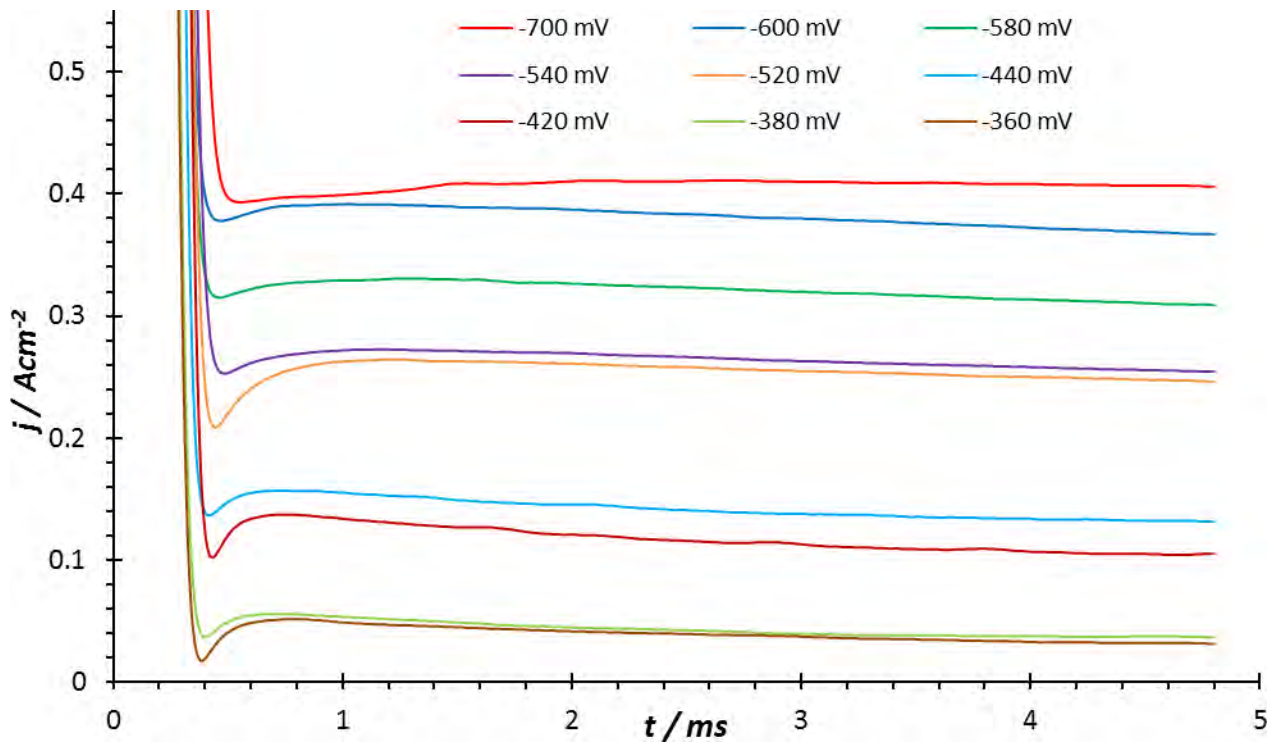
Se analizó la corriente de pico catódica contra  $v^{1/2}$  a partir del sistema I para los UME de  $10$  y  $15 \mu\text{m}$  de diámetro, donde se obtuvo una tendencia lineal de la corriente de pico en ambos UMEs, mostrado en la figura 5.5, lo que sugiere que se tiene un proceso controlado por la difusión en ambos UMEs.



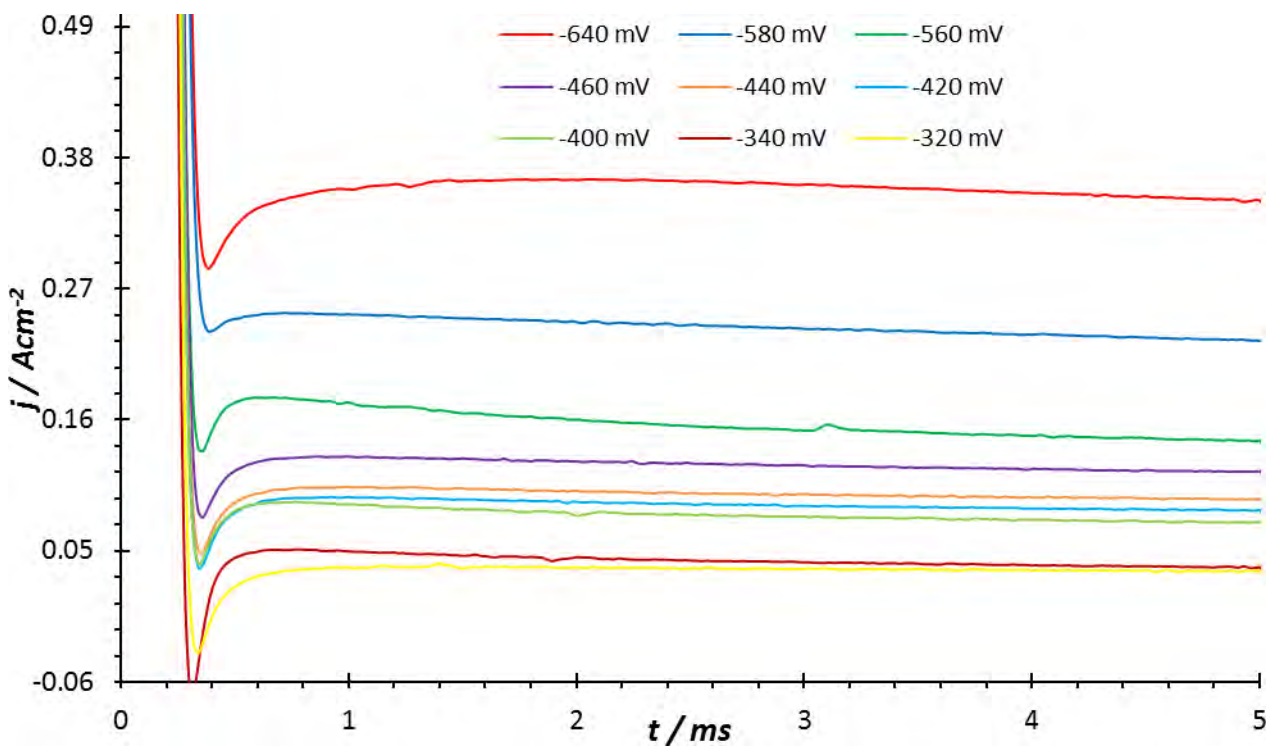
**Figura 5.5** Gráfica de la corriente de pico vs  $v^{1/2}$  del sistema I con UMEs de 10 y 15  $\mu\text{m}$  de diámetro.

### 5.1.2. Estudio Cronoamperométrico

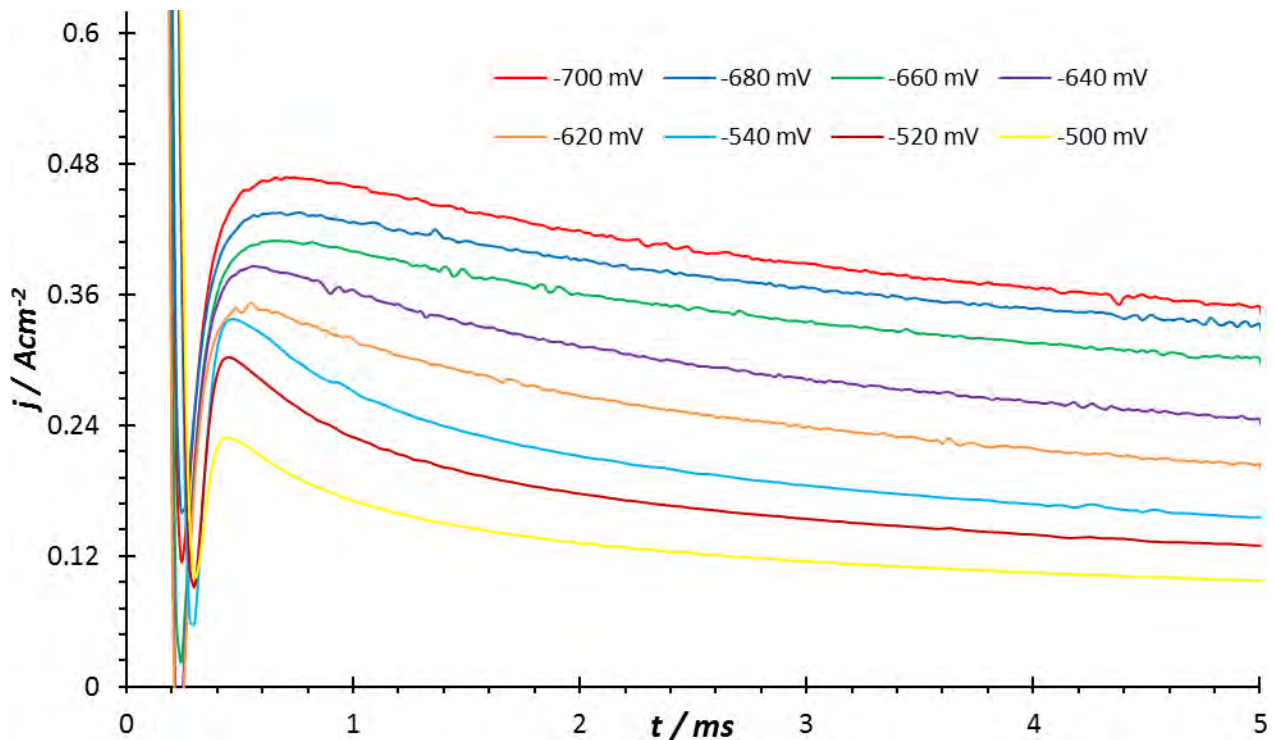
En las figuras 5.6–5.8 se muestra una serie de transitorios obtenidos en el rango de potencial de -300 a -700 mV con la técnica de cronoamperometría de un pulso de potencial. Todos los pulsos se realizaron con una duración de 5 milisegundos por pulso e iniciaron en un escalón de potencial de 200 mV a partir del sistema I a 25°C, utilizando UMEs de 10, 15 y 25  $\mu\text{m}$  de diámetro.



**Figura 5.6** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -300 a -700 mV a partir del sistema I a 25°C utilizando un UME de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro.



**Figura 5.7** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -300 a -700 mV a partir del sistema I a 25°C utilizando un UME de 15  $\mu\text{m}$  de diámetro.

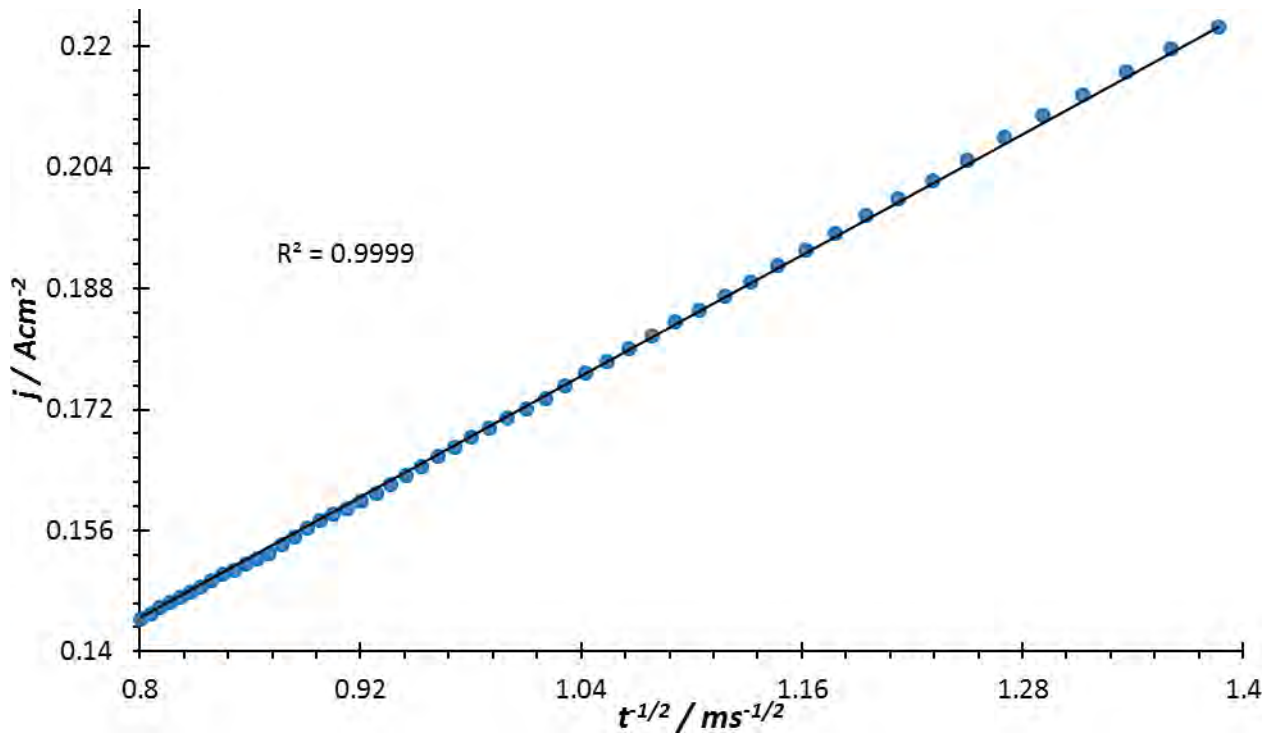


**Figura 5.8** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -300 a -700 mV a partir del sistema I a 25°C utilizando un UME de 25  $\mu m$  de diámetro.

En los transitorios reportados se aprecia una disminución de la corriente a tiempos cortos, lo cual corresponde a la carga de la doble capa ( $t < 0.3$  ms). Después de esta caída inicial de corriente, se registró un aumento de la misma, la que se puede asociar al proceso de nucleación y crecimiento de Ag ( $t > 0.3$  ms). En todos los casos se observa que a mayores potenciales se registra una mayor cantidad de corriente, lo que se asocia con una mayor cantidad de Ag electrodepositada.

La corriente registrada después del máximo en los transitorios mostrados en las figuras 5.6–5.8, se analizó utilizando la ecuación de Cottrell [1].

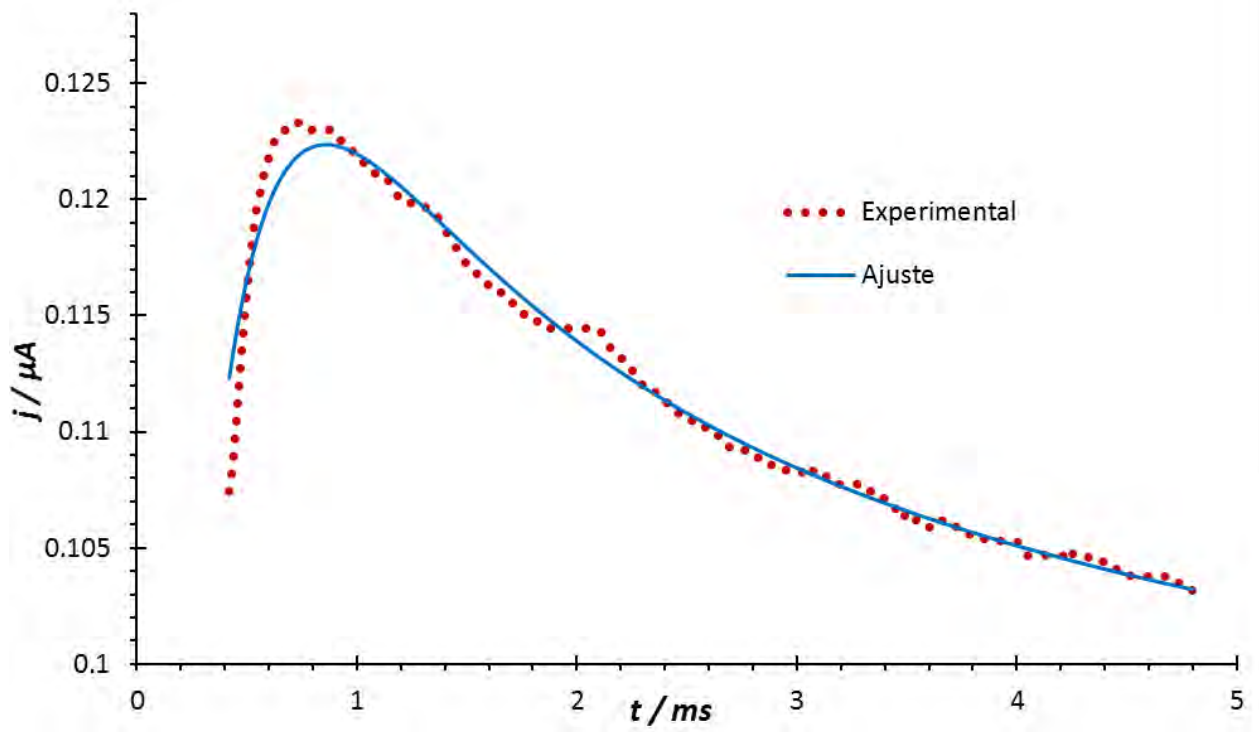
En todos los experimentos se observa un comportamiento lineal como el mostrado en la figura 5.9. Lo que sugiere que el proceso de electrodeposición se encuentra controlado por difusión, lo cual, concuerda con el estudio voltamperométrico.



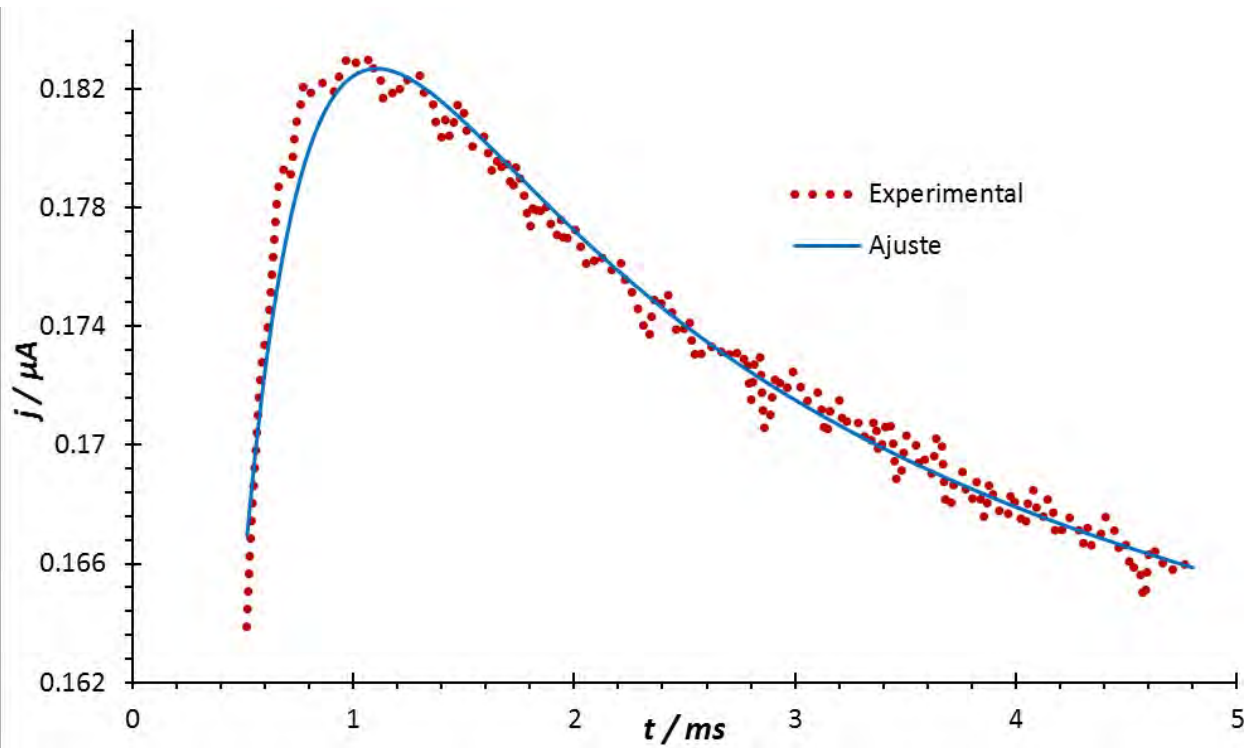
**Figura 5.9** Gráfica de la corriente de pico vs  $t^{1/2} / s^{-1/2}$  de acuerdo a la ecuación de Cottrell.

Las figuras 5.10–5.12 muestran la comparación de los transitorios experimentales obtenidos con los diferentes diámetros de los UME de Pt, con una curva teórica generada a partir de un ajuste no lineal de los datos no lineales con el modelo matemático de Barin et al [2].

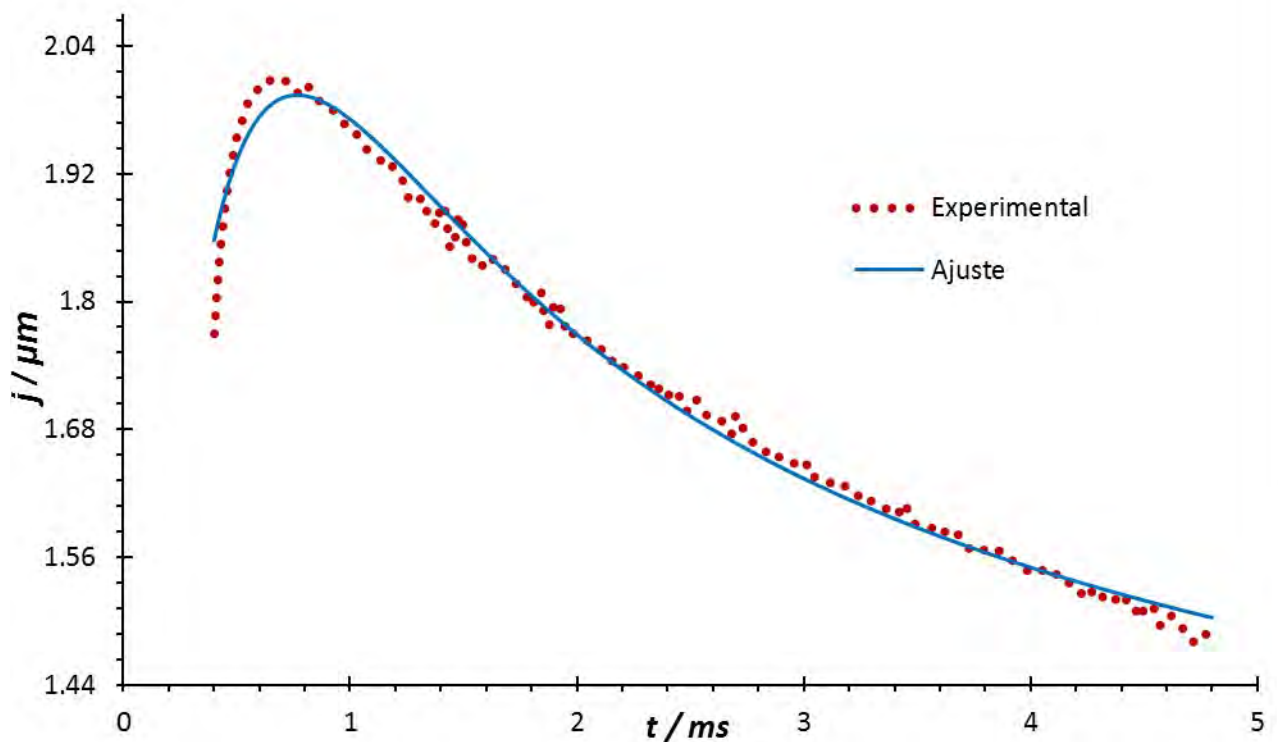
$$j(t) = (4nFDc \infty r + 8nFc \infty r^2 D^2 \pi^{-\frac{1}{2}} t^{-\frac{3}{2}})^{-\frac{1}{2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (5.1)$$



**Figura 5.10** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -440 mV con el modelo de Barin et al, utilizando un UME de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro.



**Figura 5.11** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -440 mV con el modelo de Barin et al, utilizando un UME de 15  $\mu\text{m}$  de diámetro.



**Figura 5.12** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -660 mv con el modelo de Barin et al, utilizando un UME de 25  $\mu\text{m}$  de diámetro.

A partir de estos ajustes, se determinaron los valores de los parámetros cinéticos asociados al proceso de nucleación y crecimiento de  $\text{Ag}^0$  sobre Pt. En las tablas 5.1–5.3, se reportan los parámetros cinéticos obtenidos al realizar el ajuste con la ecuación (5.1) a los transitorios experimentales reportados en las figuras anteriores para los diferentes diámetros de los UMEs.



**Tabla 5.1** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de  $\text{Ag}^0$  sobre Pt mediante la ecuación (5.1) y utilizando un UME de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Potencial (mV)	$N_0 \times 10^{-5}$	$DX10^4 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Potencial (mV)	$N_0 \times 10^{-5}$	$DX10^4 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
-300	13.069	0.562	-500	1.997	1.048
-320	13.137	0.348	-520	0.710	1.085
-340	10.286	0.454	-540	0.641	1.030
-360	9.245	0.506	-560	0.724	1.100
-380	10.565	0.522	-580	0.496	1.275
-400	6.706	0.839	-600	0.586	1.110
-420	5.621	0.859	-620	0.763	1.110
-440	4.711	1.376	-640	0.693	1.203
-460	4.369	1.477	-660	1.106	1.070
-480	3.405	1.672	-680	1.159	1.043

Coeficiente de difusión promedio =  $9.845 \times 10^{-5} \pm 3.57 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tabla 5.2** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de  $\text{Ag}^0$  sobre Pt mediante la ecuación (5.1) y utilizando un UME de 15  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Potencial (mV)	$N_0 \times 10^{-5}$	$DX10^4 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Potencial (mV)	$N_0 \times 10^{-5}$	$DX10^4 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
-300	10.530	0.759	-500	1.664	1.205
-320	8.746	0.627	-520	0.585	1.195
-340	10.204	0.658	-540	0.634	1.273
-360	8.968	0.742	-560	0.682	1.062
-380	6.699	1.122	-580	0.843	0.714
-400	5.110	1.133	-600	0.791	0.956
-420	3.985	1.357	-620	0.856	1.001
-440	3.823	1.589	-640	0.684	1.178
-460	1.374	1.504	-660	1.002	1.154
-480	1.655	1.136	-680	1.332	1.197

Coeficiente de difusión promedio =  $1.078 \times 10^{-4} \pm 2.69 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tabla 5.3** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Ag<sup>0</sup> sobre Pt mediante la ecuación (5.1) y utilizando un UME de 25 μm de diámetro.

Potencial (mV)	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup>	DX10 <sup>4</sup> / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Potencial (mV)	N <sub>0</sub> X10 <sup>-5</sup>	DX10 <sup>4</sup> / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
-320	6.709	6.201	-500	2.661	5.565
-340	6.092	6.372	-520	2.068	6.029
-360	5.297	6.516	-540	2.038	6.191
-380	4.910	6.424	-560	1.555	6.489
-400	4.053	6.751	-580	1.391	7.065
-420	3.676	6.287	-600	1.252	6.580
-440	2.955	6.233	-620	1.001	7.098
-460	2.527	6.842	-640	0.825	6.662
-480	2.574	6.227	-660	0.703	7.711
-500	2.099	7.160	-680	0.691	7.672

Coeficiente de difusión promedio =  $6.630 \times 10^{-4} \pm 5.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

En todos los casos, se observa que, conforme los valores del potencial van disminuyendo, el número de núcleos activos, N<sub>0</sub>, también disminuye, y el valor del coeficiente de difusión se mantiene constante.

## 5.2 Bibliografía

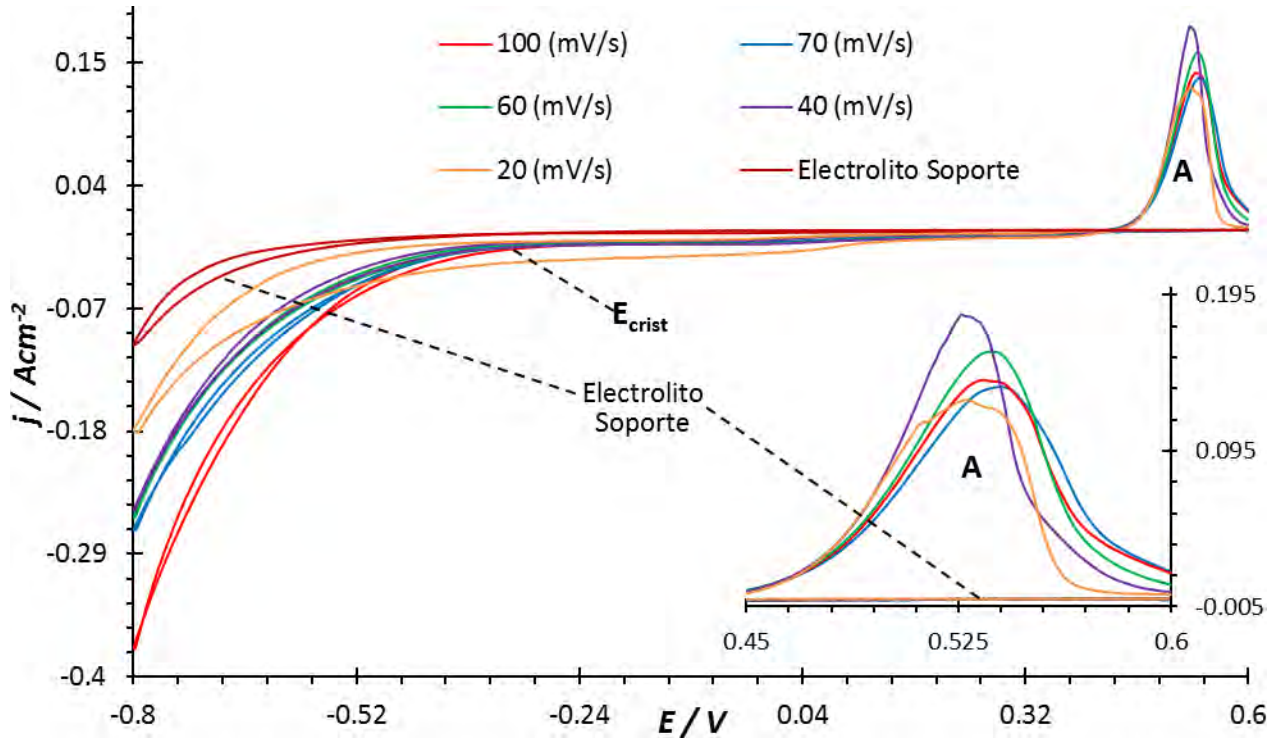
- [1] A. Bard y L. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2 ed., vol. 1, Phoenix: John Wiley & Sons, inc, 2001, p. 263.
- [2] C. Barin, A. Correia, L. Avaca y S. Machado, «The effect of concentration on the electrocrystallization mechanism for copper on platinum ultramicroelectrodes,» *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 11, n<sup>o</sup> 2, pp. 175-181, 2000.

# CAPÍTULO 6 ELECTRODEPOSITACIÓN DE Cu

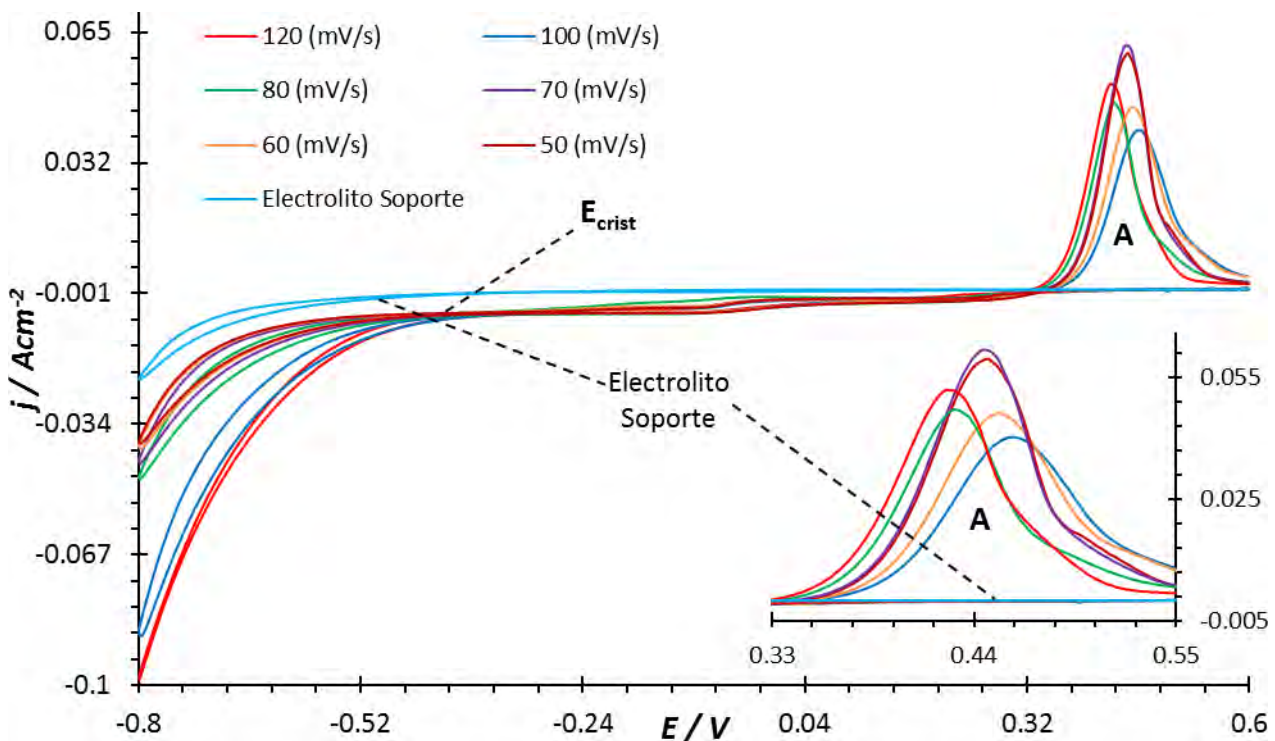
## 6.1 Resultados y Discusión

### 6.1.1 Estudio Voltamperométrico

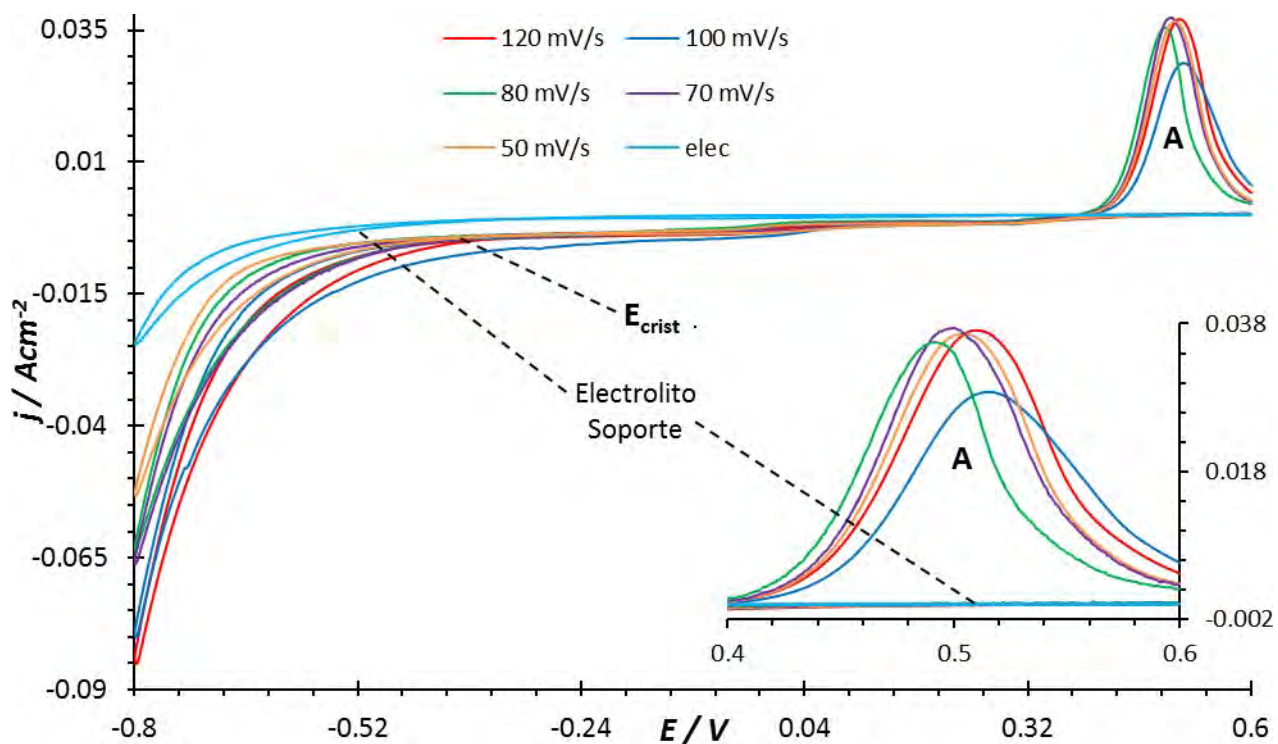
En las figuras 6.1–6.3 se observan voltamperogramas cíclicos típicos a partir del sistema I (UME Pt/CuSO<sub>4</sub> 1 mM + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M), con una temperatura controlada de 25°C, a diferentes velocidades de barrido, comparado con el sistema II (UME Pt / (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M), el cual, es el electrolito soporte y utilizando un UME de 10, 15 y 25 μm de diámetro respectivamente, para ambos sistemas. El barrido se inició en la región de corriente nula donde no se registraron procesos electroquímicos en la superficie del electrodo, empezando en un valor de potencial de 0.6 V. Se continuó el barrido en dirección catódica, en [-0.35 a -0.6 V] se observa el inicio de la disminución de corriente ( $E_{\text{crist}}$ ), lo cual se debe a un proceso de electrocristalización. En -0.8 V se invierte el sentido del barrido hacia la región anódica. El barrido de potencial continúa y en [0.45 a 0.55 V] se registró la formación del pico A, el cual se asocia a la disolución del Cu previamente electrodepositado. Note que el electrolito soporte no interfiere con el sistema de interés en ningún voltamperograma. Además, el potencial de cristalización y el potencial del pico A se mantienen prácticamente constantes, lo que indica que el efecto de la velocidad de barrido no influye significativamente en el sistema.



**Figura 6.1** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistemas I y II, utilizando un UME de 10 µm de diámetro, con diferentes velocidades de barrido, a una temperatura de 25°C.

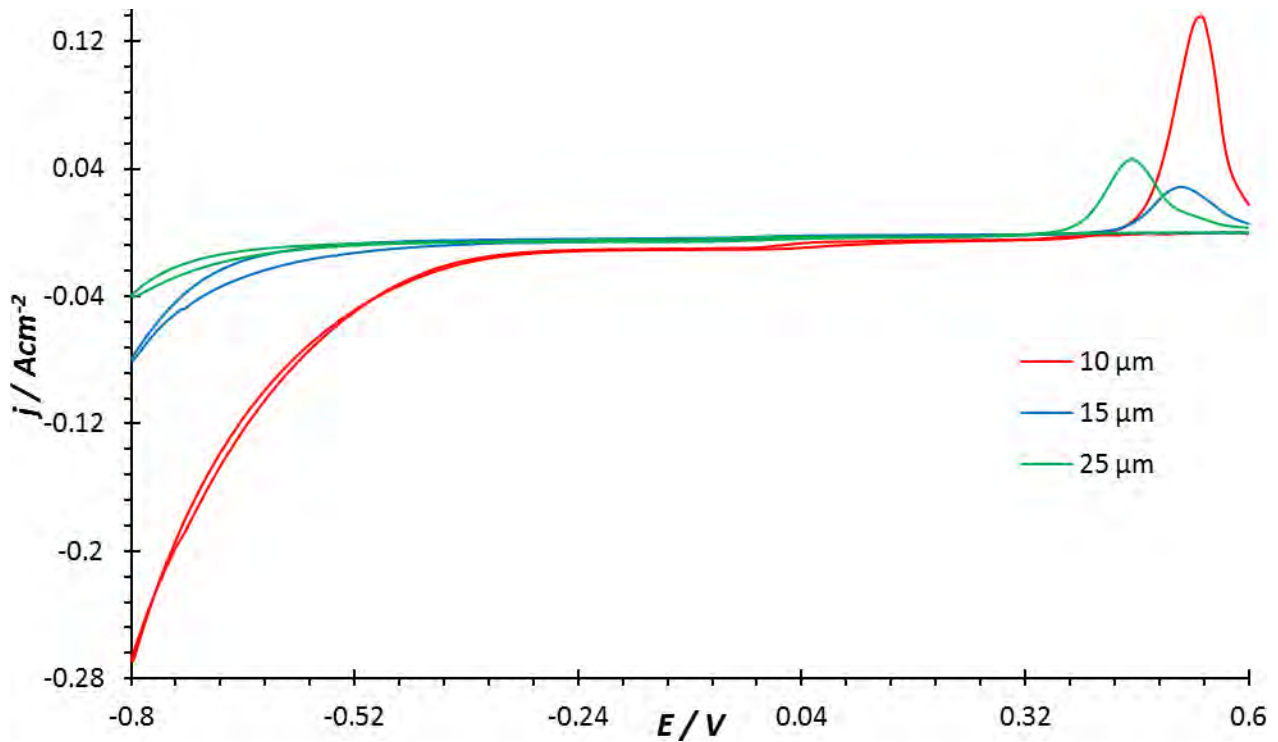


**Figura 6.2** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistema I y II, utilizando un UME de 15 µm de diámetro, con diferentes velocidades de barrido, a una temperatura de 25°C.



**Figura 6.3** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir de los sistemas I y II, utilizando un UME de 25  $\mu\text{m}$  de diámetro, con diferentes velocidades de barrido, a una temperatura de 25°C.

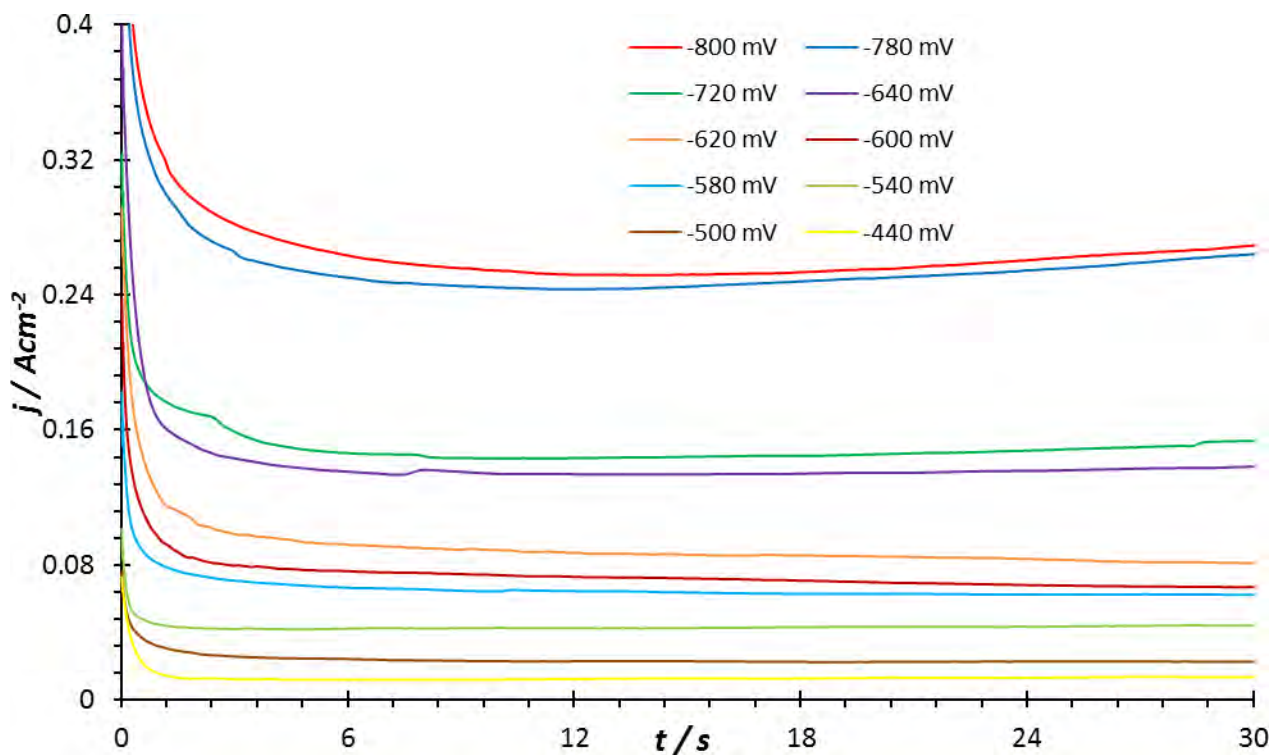
En la figura 6.4 se muestra una comparación de los voltamperogramas obtenidos a partir de los sistemas I y II con los diferentes diámetros del UME de Pt. Note que el potencial de cristalización se desplaza hacia valores catódicos conforme aumenta el diámetro del UME, esto indica un mayor requerimiento energético para electrodepositar Cu con electrodos de mayor diámetro.



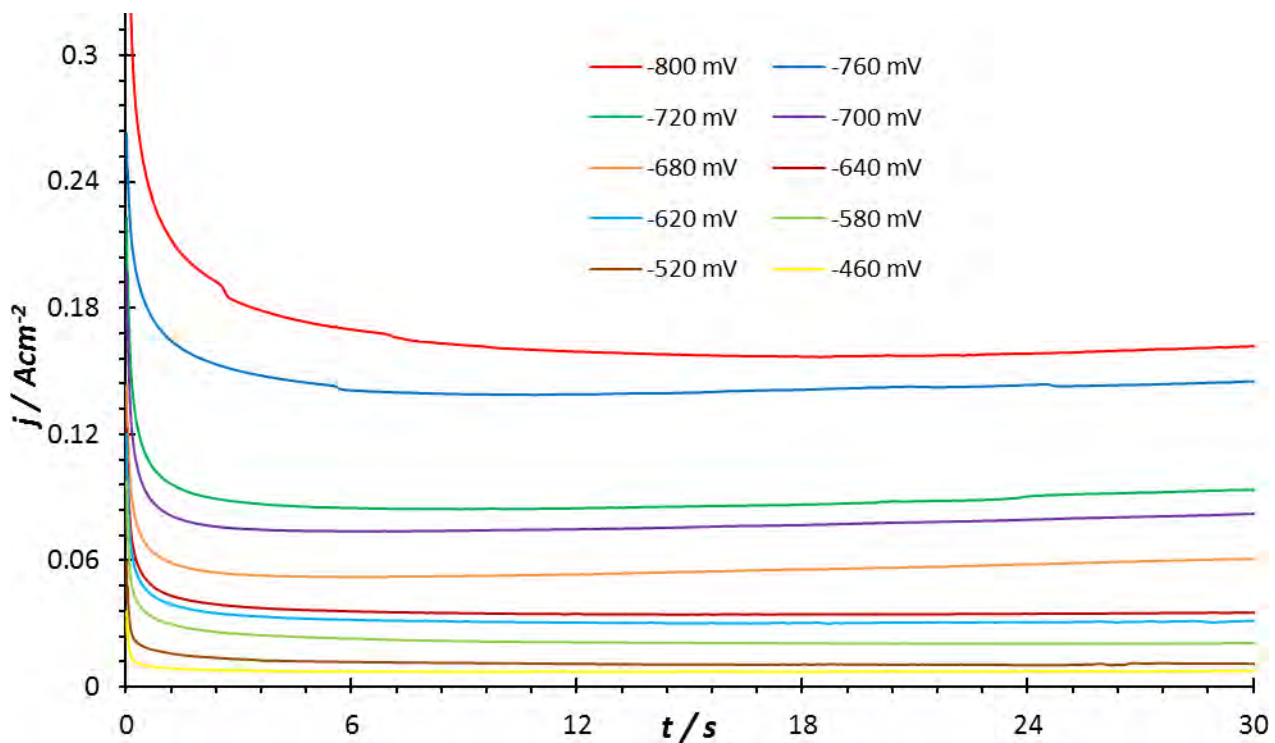
**Figura 6.4** Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema I, utilizando UMEs de diferentes diámetros, a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  y a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

### 6.1.2 Estudio Cronoamperométrico

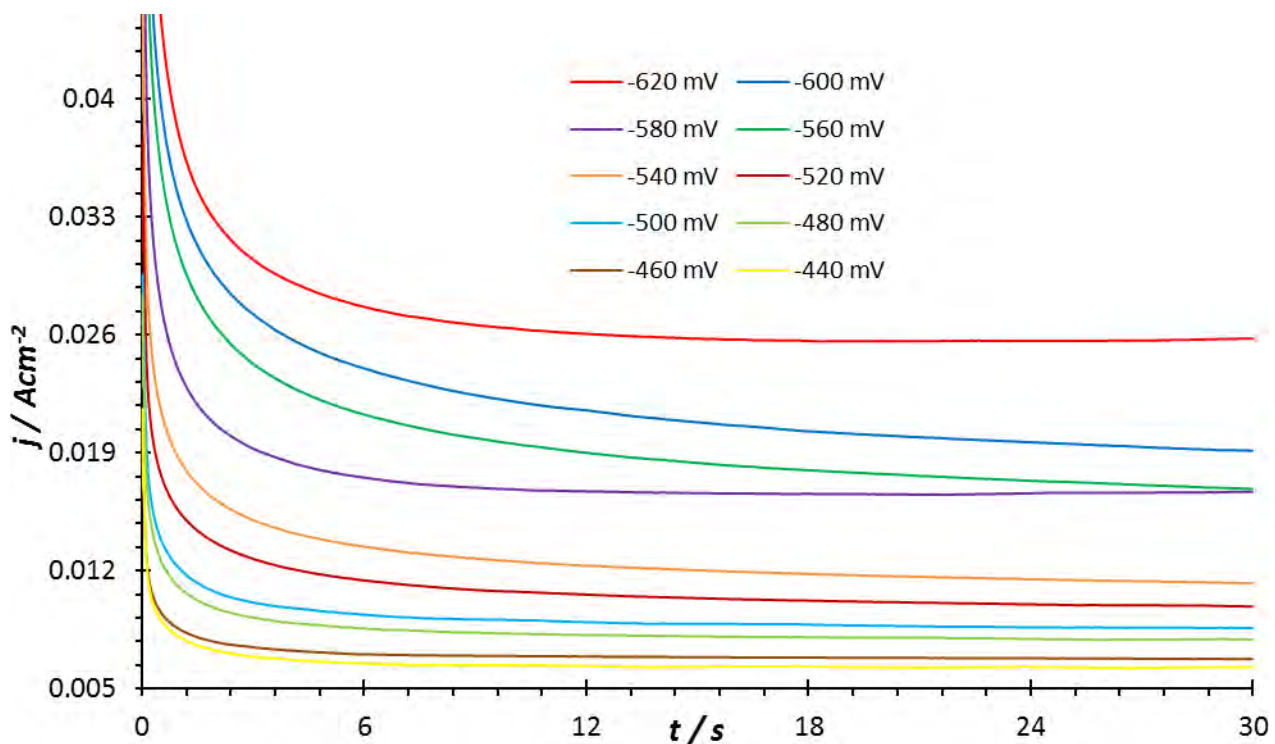
En las figuras 6.5–6.7 se muestra una serie de transitorios obtenidos en el rango de potencial de  $-400$  a  $-800 \text{ mV}$  con la técnica de cronoamperometría de un pulso de potencial. Todos los pulsos se realizaron con una duración de  $32$  segundos por pulso e iniciaron en un escalón de potencial de  $600 \text{ mV}$  a partir del sistema I a  $25^\circ\text{C}$ , utilizando UMEs de  $10$ ,  $15$  y  $25 \mu\text{m}$  de diámetro.



**Figura 6.5** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -400 a -800 mV a partir del sistema I a 25°C utilizando un UME de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro.



**Figura 6.6** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -400 a -800 mV a partir del sistema I a 25°C utilizando un UME de 15  $\mu\text{m}$  de diámetro.



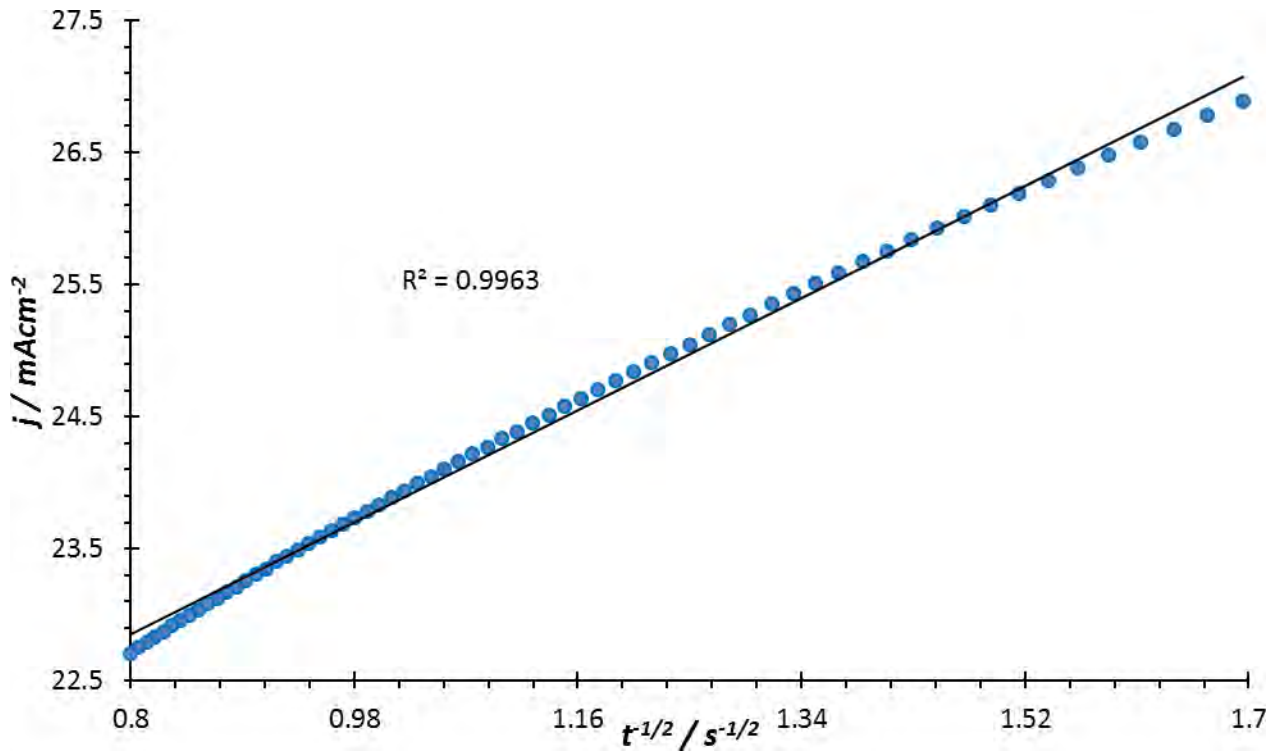
**Figura 6.7** Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo en un rango de potencial de -400 a -800 mV a partir del sistema I a 25°C utilizando un UME de 25  $\mu\text{m}$  de diámetro.

En los transitorios reportados se aprecia una disminución de la corriente a tiempos cortos, en donde esta corriente corresponde a la carga de la doble capa ( $t < 2$  s). Después de la caída inicial de corriente, esta se mantiene constante, lo cual indica que se ha llegado a la zona de difusión planar. En todos los casos se observa que a mayores potenciales se registra una mayor cantidad de corriente, lo que se asocia con una mayor cantidad de Cu electrodepositado.

La corriente registrada después del máximo en los transitorios mostrados en las figuras 6.5–6.7, se analizó utilizando la ecuación de Cottrell [1].

En todos los casos se obtuvo el comportamiento lineal mostrado en la figura 6.8, lo que sugiere que el proceso de electrodeposición se encuentra controlado por difusión.

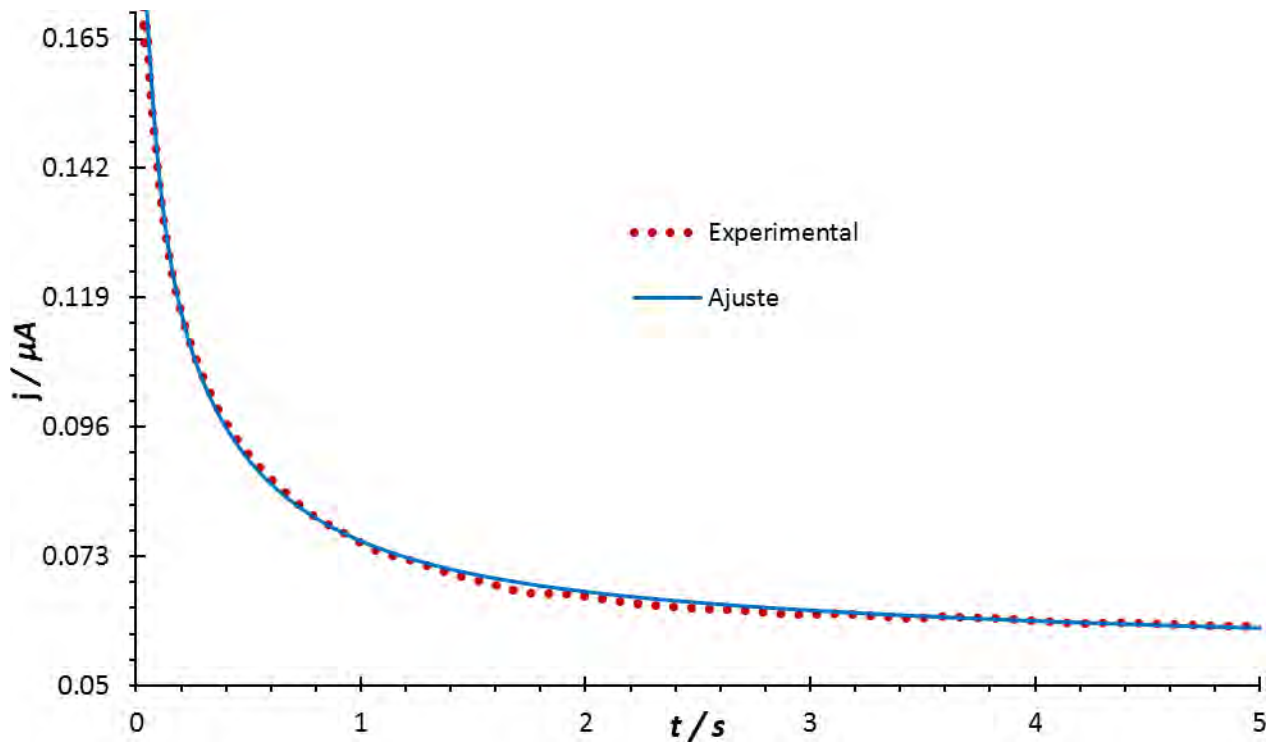




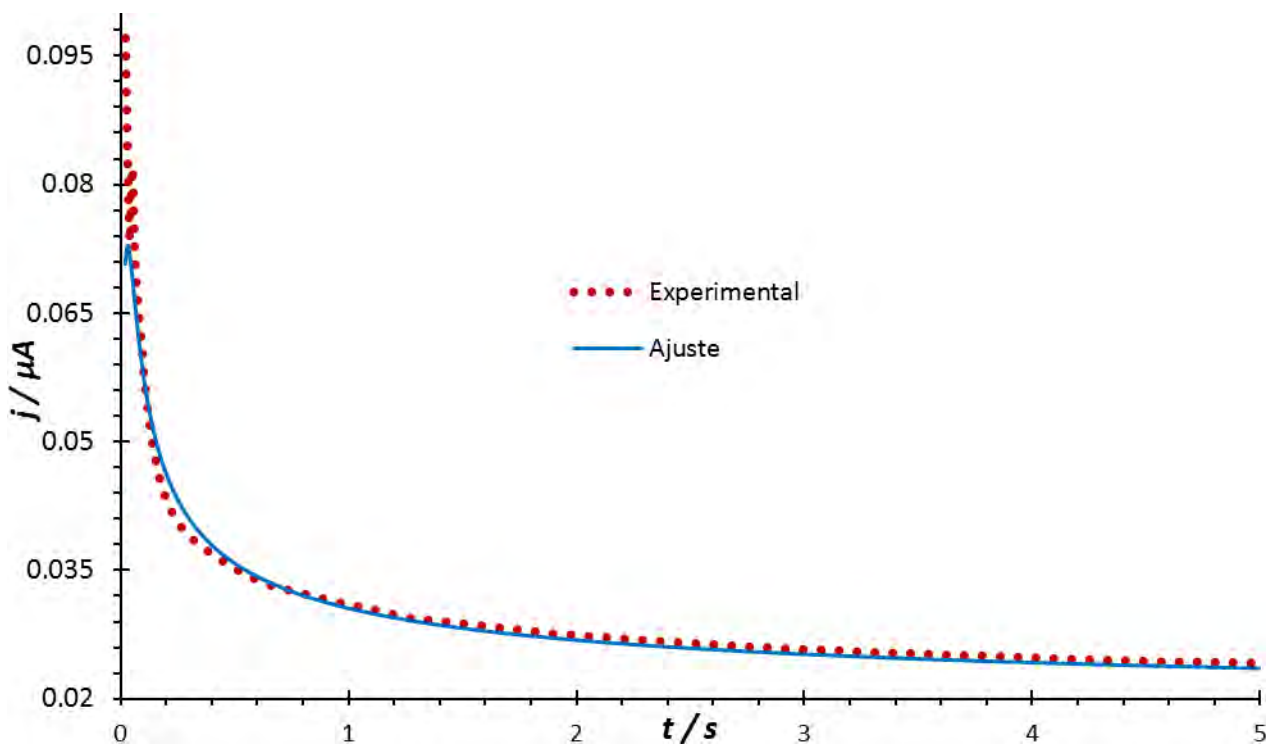
**Figura 6.8** Gráfica de la corriente de pico vs  $t^{1/2} / \text{s}^{-1/2}$  de acuerdo a la ecuación de Cottrell.

Las figuras 6.9–6.11 muestran la comparación de los transitorios experimentales obtenidos con los diferentes diámetros de los UME de Pt, con una curva teórica generada a partir de un ajuste no lineal de los datos no lineales con el modelo matemático de Barin et al [2].

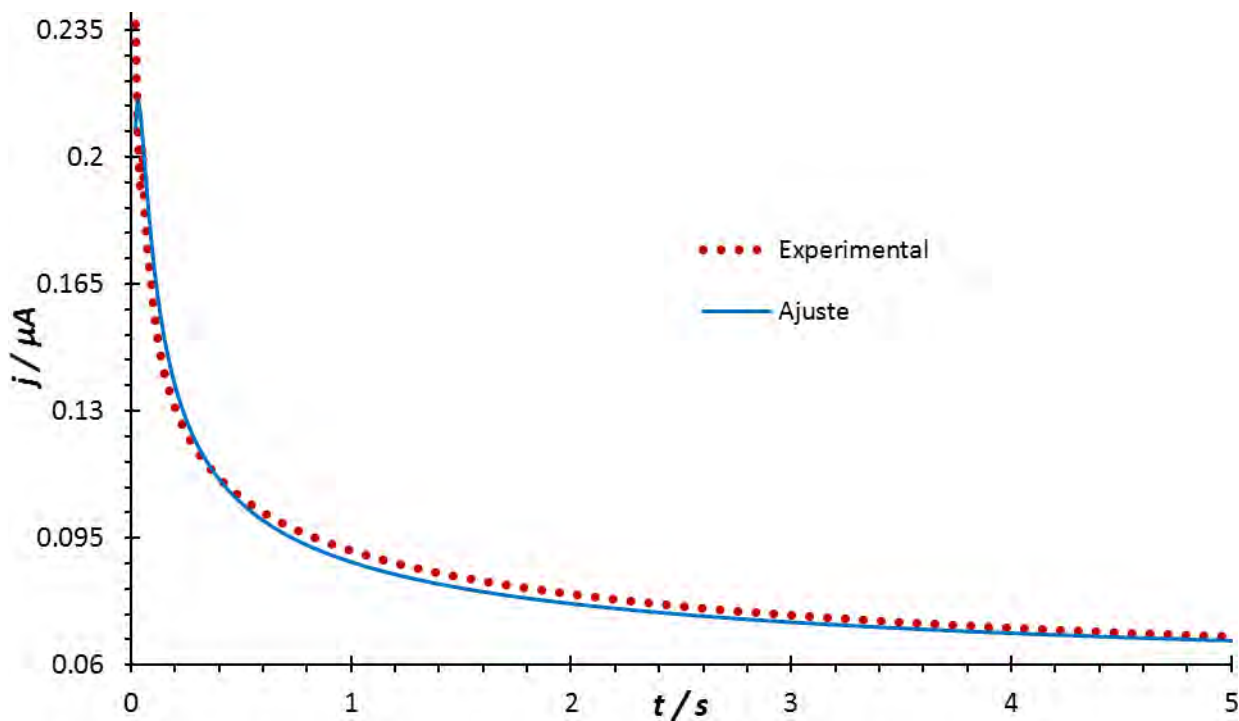
$$j(t) = \left( \frac{4nFDc}{r} + \frac{8nFc}{r^2} D^2 \pi^{-\frac{3}{2}} t^{-\frac{1}{2}} \right) [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (6.1)$$



**Figura 6.9** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -540 mV con el modelo de Barin et al, utilizando un UME de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro.



**Figura 6.10** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -540 mV con el modelo de Barin et al, utilizando un UME de 15  $\mu\text{m}$  de diámetro.



**Figura 6.11** Ajuste de un cronoamperograma con potencial de -560 mv con el modelo de Barin et al, utilizando un UME de 25  $\mu\text{m}$  de diámetro.

A partir de estos ajustes se determinaron los valores de los parámetros cinéticos asociados al proceso de nucleación y crecimiento de  $\text{Cu}^0$  sobre Pt. En las tablas I–III, se reportan los parámetros cinéticos obtenidos al realizar el ajuste con la ecuación (6.1) a los transitorios experimentales reportados en la figuras anteriores para los diferentes diámetros de los UMEs.

**Tabla 6.1** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Cu<sup>0</sup> sobre Pt mediante la ecuación (6.1) y utilizando un UME de 10 μm de diámetro.

Potencial (mv)	N <sub>0</sub> X10 <sup>-7</sup>	DX10 <sup>5</sup> / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Potencial (mv)	N <sub>0</sub> X10 <sup>-7</sup>	DX10 <sup>5</sup> / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
-400	4.263	2.751	-600	1.788	5.570
-420	3.637	2.837	-620	1.805	7.516
-440	3.784	1.648	-640	1.057	7.516
-460	2.964	2.242	-660	1.143	7.996
-480	1.937	5.058	-680	0.863	9.441
-500	2.095	2.712	-700	0.758	9.441
-520	1.286	7.779	-720	0.800	8.444
-540	1.539	8.158	-740	0.637	9.373
-560	1.370	6.337	-760	0.602	8.595
-580	0.975	9.738	-780	0.543	7.330

Coeficiente de difusión promedio =  $6.584 \times 10^{-5} \pm 2.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tabla 6.2** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Cu<sup>0</sup> sobre Pt mediante la ecuación (6.1) y utilizando un UME de 15 μm de diámetro.

Potencial (mv)	N <sub>0</sub> X10 <sup>-7</sup>	DX10 <sup>5</sup> / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Potencial (mv)	N <sub>0</sub> X10 <sup>-7</sup>	DX10 <sup>5</sup> / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
-400	4.694	3.288	-600	1.427	9.498
-420	4.312	3.352	-620	1.551	8.189
-440	3.619	3.540	-640	1.365	9.014
-460	3.416	3.591	-660	0.970	9.542
-480	2.991	4.424	-680	1.035	9.610
-500	1.708	8.053	-700	1.313	8.119
-520	2.737	4.244	-720	0.644	9.347
-540	2.306	4.600	-740	0.521	9.161
-560	2.196	5.532	-760	0.535	9.306
-580	2.285	5.190	-780	0.465	9.056

Coeficiente de difusión promedio =  $6.972 \times 10^{-5} \pm 2.54 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

**Tabla 6.3** Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Cu<sup>0</sup> sobre Pt mediante la ecuación (6.1) y utilizando un UME de 25 μm de diámetro.

Potencial (mv)	N <sub>0</sub> X10 <sup>-6</sup>	DX10 <sup>4</sup> / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Potencial (mv)	N <sub>0</sub> X10 <sup>-6</sup>	DX10 <sup>4</sup> / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
-400	15.270	0.952	-600	7.313	1.226
-420	13.100	0.984	-620	6.424	1.844
-440	11.938	1.097	-640	6.149	1.753
-460	11.764	0.849	-660	6.403	1.779
-480	10.398	0.991	-680	5.928	1.811
-500	10.027	1.155	-700	6.285	1.713
-520	9.056	0.881	-720	4.874	1.840
-540	6.657	1.503	-740	5.959	1.799
-560	7.708	1.203	-760	5.457	1.591
-580	6.094	1.356	-780	0.465	1.569

Coeficiente de difusión promedio =  $1.403 \times 10^{-4} \pm 3.69 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

En todos los casos, se observa que, conforme los valores del potencial van disminuyendo, el número de núcleos activos, N<sub>0</sub>, también disminuyen, además, el valor de la constante de difusión se mantiene constante.

## 6.2 Bibliografía

- [1] A. Bard y L. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2 ed., vol. 1, Phoenix: John Wiley & Sons inc, 2001, p. 263.
- [2] C. Barin, A. Correia, S. Machado y L. Avaca, «The effect of concentration on the electrocrystallization mechanism for copper on platinum ultramicroelectrodes,» *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 11, nº 2, pp. 175-181, 2000.

# CAPITULO 7 SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE TIPO CORE-SHELL

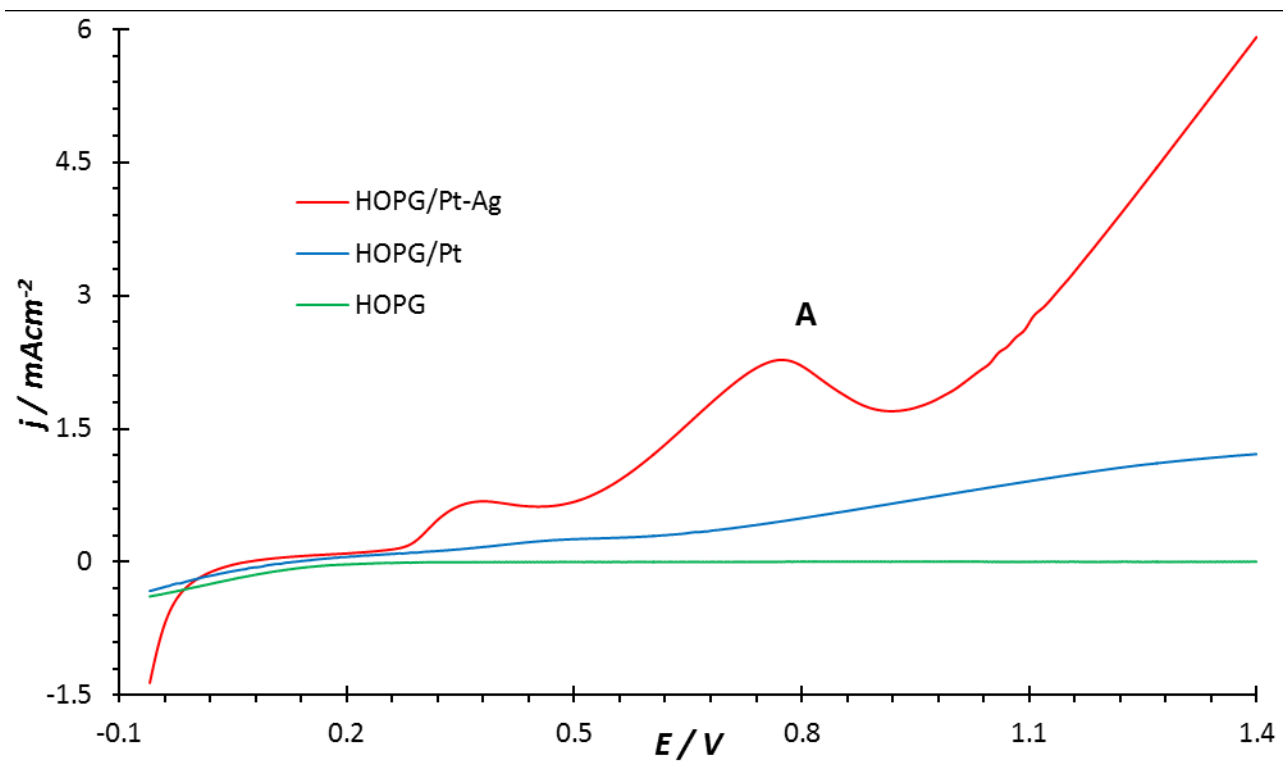
## 7.1 Resultados y Discusión

La síntesis de las partículas binarias core-shell se realizó siguiendo la metodología descrita en la sección 3.6. La electrodeposición de Pt se realizó mediante cronoamperometría, a partir de la solución  $K_2PtCl_4$  5 mM aplicando un pulso de potencial de -0.4 V iniciando en un escalón de potencial de 1 V durante 64 segundos a 40°C, ya que con estas condiciones se obtiene una mayor cantidad de cúmulos de Pt sobre el substrato de HOPG. Una vez sintetizados estos cúmulos, se recubrieron con una capa monoatómica de Ag o Cu mediante cronoamperometría; aplicando un pulso de potencial de -0.7 V iniciando en un escalón de potencial de 0.2 V durante 5 milisegundos para Ag y un pulso de potencial de -0.7 V iniciando en un escalón de potencial de 0.6 V durante 32 segundos para Cu, ambos a 25°C. Los cúmulos formados se probaron por medio de voltamperometría lineal de barrido para evaluar su capacidad oxidativa en metanol.

### 7.1.1 *Materiales de Ag*

En la figura 7.1 se observa una serie de voltamperogramas lineales típicos obtenidos para el sistema I (HOPG/Metanol), en comparación con el sistema II [(HOPG/Pt)/Metanol] y el sistema III [(HOPG/Pt-Ag)/Metanol] a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup> y a temperatura constante de 25°C. El barrido se inició en un valor de potencial de -0.1 V en dirección anódica. Note la formación de un pico de oxidación A en el voltamperograma correspondientes al sistema I, en un potencial

de 0.8 V, el cual fue asociado a la oxidación de metanol [1]. En cambio, en los sistemas I y II no se aprecia este pico, lo cual nos indica que la capa binaria core-shell Pt–Ag sintetizada sobre el substrato HOPG, es capaz de oxidar al metanol en comparación con los sistemas II y III.

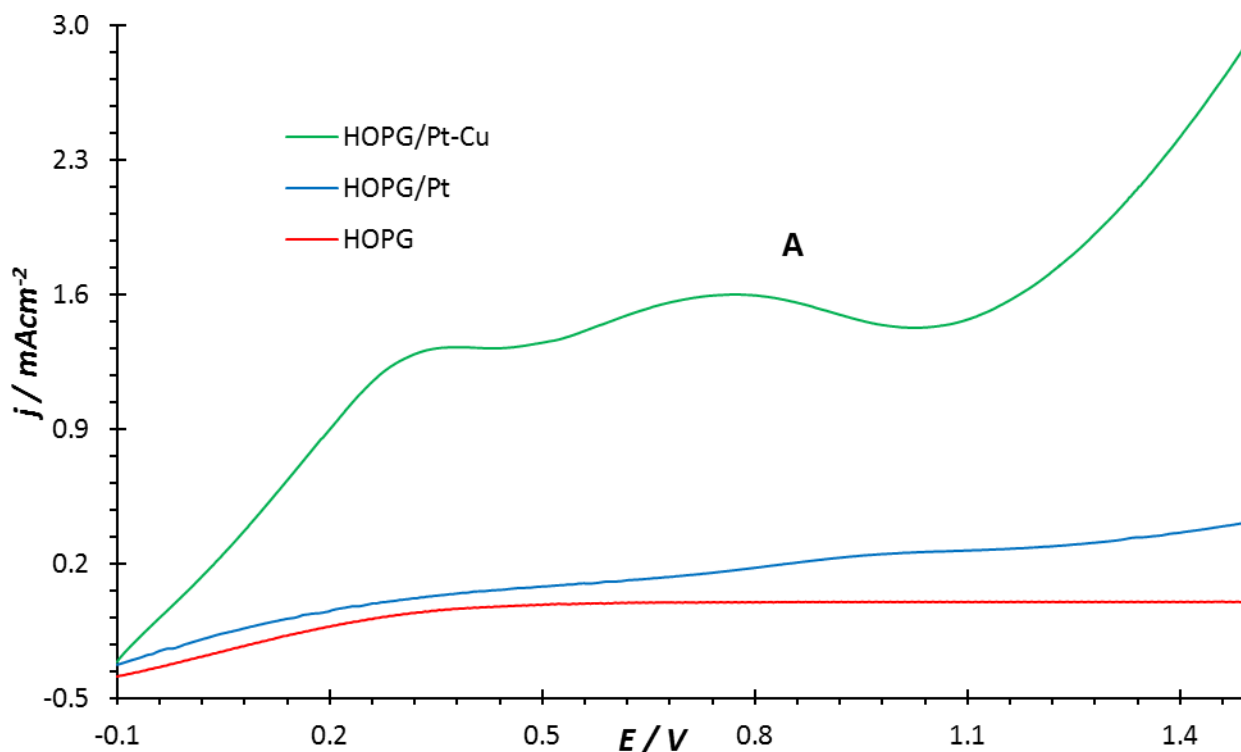


**Figura 7.1** Voltamperogramas lineales típicos obtenidos a partir de los sistemas I, II y III con una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup> a 25°C.

### 7.1.2 Materiales de Cu

En la figura 7.2 se observa una serie de voltamperogramas lineales típicos obtenidos para el sistema I (HOPG/Metanol), en comparación con el sistema II [(HOPG/Pt)/Metanol] y el sistema IV [(HOPG/Pt–Cu)/Metanol] a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup> y a temperatura constante de 25°C. El barrido se inició en un valor de potencial de -0.1 V en dirección anódica. Note la formación de un pico de oxidación A en el voltamperograma correspondientes al sistema IV, en un potencial de 0.8 V, el cual fue asociado a la oxidación de metanol [1]. En cambio, en los sistemas I y II no se aprecia este pico, lo cual nos indica que la capa binaria core-

shell Pt–Cu sintetizada sobre el substrato de HOPG, es capaz de oxidar al metanol en comparación con los sistemas II y III.



**Figura 7.2** Voltamperogramas lineales típicos obtenidos a partir de los sistemas IV, V y VI con una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup> a 25°C.

En los voltamperogramas mostrados, fue posible observar la potencial aplicación de los electrocatalizadores de tipo core–shell, Pt–Ag y Pt–Cu, en la oxidación de metanol. Ésta aplicación puede ser bien aprovechada en las celdas de combustible a base de esta sustancia, para cargar dispositivos eléctricos pequeños, como celulares, tabletas, audífonos, etc.

Comparando el comportamiento electroquímico de las partículas core–shell sintetizadas, mediante los voltamperogramas lineales realizados para cada metal, es notable la diferencia del área bajo la curva para las partículas a base Ag en comparación con las de Cu, lo que indica que las partículas core–shell Pt–Ag, son capaces de oxidar mayor cantidad de metanol que las partículas core–shell Pt–Cu.



## CONCLUSIONES

Utilizando las técnicas de voltamperometría cíclica de barrido y cronoamperometría de un pulso, se determinaron los potenciales de reducción y oxidación del platino, los cuales fueron de -0.1 y 0.9 V respectivamente, además de determinar que el proceso de electrodeposición del  $\text{Pt}^0$  está controlado por difusión. Se observó que, a mayor velocidad de barrido y a menor temperatura, el requerimiento energético es mayor para electrodepositar  $\text{Pt}^0$  sobre la superficie del substrato de HOPG. Los transitorios experimentales presentaron una forma de crecimiento 3D instantáneo, además de que el modelo matemático de Palomar–Pardavé et al. predice bien el comportamiento de los transitorios. Se determinaron los potenciales de reducción del  $\text{Pt}^{2+}$ , la velocidad de barrido, la temperatura adecuada para realizar la reducción del  $\text{Pt}^{2+}$  con el menor gasto energético posible, así como el valor del pulso de potencial para electrodepositar el metal sobre el substrato de HOPG. Estos parámetros se utilizaron para sintetizar el core de la partícula bimetálica con el menor gasto energético posible y obteniendo el mayor número de cúmulos posibles sobre el substrato.

Mediante la técnica de voltamperometría cíclica de barrido, se determinó el potencial de reducción para plata, el cual es de -0.2 V. Utilizando la técnica de cronoamperometría de un pulso, se determinó el valor del pulso a aplicar para electrodepositar plata sobre el core de platino, formando el shell de la partícula bimetálica. Además, se determinó que el mecanismo de nucleación y crecimiento de los electrodepósitos de plata sobre platino se encuentran controlados por la difusión. El modelo matemático de Barin et al, se ajustó bien a los transitorios reportados, determinando parámetros cinéticos del proceso de nucleación y crecimiento de plata. Donde fue posible observar que el número de núcleos activos aumenta conforme el potencial disminuye y la constante de difusión disminuye conforme aumenta el diámetro del UME de Pt.

Utilizando las mismas técnicas, voltamperometría cíclica de barrido y cronoamperometría de un pulso, se determinaron los potenciales de reducción y oxidación de cobre, los cuales fueron de -0.4 V y 0.5 V respectivamente. Mediante los transitorios obtenidos se determinó el valor de pulso de potencial a aplicar para que el cobre se electrodeposite sobre el core de platino, formando el shell de la partícula bimetálica. Además de determinar que el mecanismo de nucleación y crecimiento de los electrodepósitos de cobre se encuentran controlados por la difusión. El modelo matemático de Barin et al, se ajustó bien a los transitorios reportados, determinando parámetros cinéticos del proceso de nucleación y crecimiento de cobre. Donde fue posible observar que el número de núcleos activos aumenta conforme el potencial disminuye y la constante de difusión disminuye conforme aumenta el diámetro del UME de Pt.

Las condiciones experimentales determinadas para los metales de nuestro estudio mediante técnicas voltamperométricas y cronoamperométricas, permitieron sintetizar partículas binarias de tipo core-shell Pt-M con el menor gasto energético posible y con la mayor cantidad de partículas binarias, de acuerdo a los resultados de los experimentos obtenidos. Las partículas binarias core-shell sintetizadas sobre HOPG mostraron gran capacidad oxidativa hacia metanol, en comparación con las partículas de Pt puro y del substrato de HOPG sin tratar. Lo cual, muestra la potencial aplicación de las partículas binarias core-shell en la oxidación de metanol. Además de observar que las partículas core-shell Pt-Ag pueden oxidar una mayor cantidad de metanol con respecto a las partículas bimetálicas Pt-Cu.