



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

---

---

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

“SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA  
DE NANOESTRUCTURAS  
MAGNÉTICAS”

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN QUÍMICA

PRESENTA  
M. en Q. NANCY RAMOS LORA

DIRECTOR  
Dr. LUÍS HUMBERTO MENDOZA HUIZAR

MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO. DICIEMBRE 2014.

DIOS Y EL UNIVERSO CONSPIRARON A MI FAVOR...



El presente trabajo se ha realizado gracias a la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT para realizar estudios de doctorado (No. Reg. 168639) y al financiamiento parcial de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.



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



Parte de este trabajo se presentó en:  
“IV Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales”

# Dedicatorias

Este trabajo está dedicado a la señora más inteligente que he conocido, gracias a ti, aprendí que en la vida se necesita mucho más que la química y las matemáticas, se necesita corazón, orgullo, humildad y coraje para ser grande... ¡Gracias Mamita!

Y a quién estuvo cada día y noche conmigo, qué me ha brindado todos los momentos, con todo mi amor, para Mi RENATA.

# Agradecimientos

Con gran admiración respeto y cariño, agradezco a la Dra. Verónica Salazar Pereda y al Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar, los cuales creyeron en mí, me apoyaron y alentaron para seguir y concluir, GRACIAS, porque sin ustedes no lo hubiera logrado.

A la Dra. Clara Hilda Ríos Reyes, por su ayuda y comentarios durante en el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a los miembros del jurado: Dra. Margarita Rivera Hernández, Dr. Carlos Andrés Galán Vidal y Dr. Giaan Arturo, por su revisión y comentarios de esta tesis. Un agradecimiento especial a la Dra. Margarita por su valiosa ayuda en el estudio de microscopía.

A cada una de las personas que directa o indirectamente me ayudaron para realizar y terminar este trabajo.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

## SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS MAGNÉTICAS

M. en Q. NANCY RAMOS LORA

# LISTADO DE SÍMBOLOS

A	Área (cm <sup>2</sup> )
A	Velocidad de nucleación (s <sup>-1</sup> )
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de fuerza atómica)
$\alpha_i$	Coeficiente de transferencia de carga para la reducción de la especie i
°C	Grados Celcius
C	Concentración (M)
C*	Concentración efectiva (adimensional)
CV	<i>Carbon vitreous</i> (Electrodo de carbón vítreo)
$\Delta H_D$	Energía de activación en el proceso de difusión
$\Delta G$	Variación de la energía libre de Gibbs de la nucleación, J·núcleo <sup>-1</sup>
2D	Nucleación bidimensional
D	Coeficiente de difusión (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )
D <sub>1</sub>	Coeficiente de difusión de la especie 1 (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )
D <sub>2</sub>	Coeficiente de difusión de la especie 2 (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )
D <sub>a</sub>	Coeficiente de difusión aparente
D <sub>w</sub>	Coeficiente de transferencia de carga y masa
D <sup>0</sup>	Difusión estándar
E	Potencial aplicado en la superficie del electrodo (mV)
E <sub>crist</sub>	Potencial de electrocristalización (mV)
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i> (Espectrometría de energía dispersiva)
$\eta$	Sobrepotencial (V)
e <sub>0</sub>	Carga eléctrica elemental (1.60x10 <sup>-19</sup> C)
$\phi(\theta)$	Función del ángulo de contacto entre el núcleo y el sustrato

F	Constante de Faraday (96600 J·Volt <sup>-1</sup> )
$\gamma$	Coeficiente de actividad
h	Altura del depósito (nm)
HOPG	<i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i> (Electrodo de grafito altamente orientado)
j	Densidad de la corriente (mA)
$j_{dl}$	Densidad de corriente debido a la doble capa (mA)
$j_{m\acute{a}x}$	Densidad de corriente máxima (mA)
K	Temperatura absoluta
$K_B$	Constante de Boltmann ( $1.38066 \times 10^{-22}$ J·mol <sup>-1</sup> )
<i>M</i>	Masa atómica (g·mol <sup>-1</sup> )
MFM	<i>Magnetic Force Microscopy</i> (Microscopía de fuerza magnética)
$N_0$	Densidad numérica de sitios activos en la superficie del sustrato (cm <sup>-2</sup> )
$N_S$	Número de saturación de núcleos, (cm <sup>2</sup> )
n	Número de electrones transferidos
NHE	Electrodo estándar de hidrógeno (0.0 V)
$n_c$	Núcleo crítico (átomos)
OPD	<i>Overpotential deposition process</i> (Depósito a sobrepotencial)
$\rho$	Densidad del depósito (g·cm <sup>-3</sup> )
Pd	Electrodo de paladio
R	Constante de los gases ideales (8.314 J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
SCE	Electrodo saturado de calomel, Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl (sat.) 0.24V vs. NHE
SEM	<i>Scanning Electro Microscopy</i> (Microscopía electrónica de barrido)
$\theta$	Fracción real del área cubierta
3D	Nucleación tridimensional
3D–dc	Nucleación con crecimiento tridimensional de núcleos, limitados por la difusión de la especie electroactiva, en el seno de la disolución a los centros de crecimiento

T	Temperatura
t	Tiempo, s
$t_{\text{máx}}$	Tiempo en que se forma el máximo de corriente, s
UPD	<i>Underpotential deposition process</i> (Depósito a subpotencial)
v	Velocidad de barrido ( $\text{mVs}^{-1}$ )
$V_m$	Volumen molar de la especie electrodepositante, ( $M/\rho$ ), $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$x_1$	Fracción molar de la especie 1
$x_2$	Fracción molar de la especie 2
$z_1F$	Carga transferida de la especie 1, ( $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$z_2F$	Carga transferida de la especie 2, ( $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$zF$	Carga molar transferida durante la electrodeposición ( $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

# Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis electroquímica de nanoestructuras magnéticas a base de cobalto, hierro y paladio sobre substratos de diferente naturaleza, a partir de soluciones acuosas. Este estudio se basa en la modificación de variables electroquímicas macroscópicas, tales como: composición de la solución, potencial aplicado y temperatura. Se pone especial atención al mecanismo y la cinética de electrodeposición, a través de la evaluación de parámetros cinéticos tales como velocidad de nucleación, densidad de sitios activos de nucleación y el tamaño del núcleo crítico. El análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente, obtenidos en cada sistema, se realizó a través de modelos teóricos de nucleación y crecimiento previamente reportados en la literatura. Los transitorios potencioestáticos relacionados con la síntesis de nanopartículas mixtas exhibieron comportamiento complejo, mismo que pudo ser predicho a través del modelo recientemente reportado en la literatura por Mostany *et al.* Durante el desarrollo de este trabajo, se encontró la formación de películas delgadas de óxido, que representan una nueva alternativa para la fabricación de monocapas oxidadas de cobalto, las cuales sirven para fabricar baterías de ion-Li. Finalmente una correlación entre los datos cinéticos con la morfología mediante estudios de SEM y AFM, muestran nanoestructuras 3D.

# Abstract

In the present work it is reported the electrochemical synthesis of magnetic nanostructures of cobalt, iron and palladium on different substrates from aqueous solutions. This study is based on the modification of macroscopic variables, such as composition of the solution, applied potential and temperature. It is worth to mention the mechanism and kinetics of nucleation process was analyzed through the evaluation the nucleation and growth parameters such as, the nucleation rate, the density number of active nucleation sites and determination of the critical nucleus size. Analysis potentiostatic current transients, obtained in each system were performed using theoretical models of nucleation and growth reported in the literature previously. potentiostatic transients related to the synthesis of mixed nanoparticles exhibited complex, same behavior could be predicted by the model recently reported in the literature by Mostany et al. During the course of this work, the formation of thin oxide films, which represent a new alternative for the manufacture of oxidized cobalt monolayers, which serve to make Li-ion batteries found. Finally, a correlation between the kinetic data morphology by SEM and AFM studies show 3D nanostructures.

# Contenido

Página

Lista de símbolos	
Resumen	
Abstract	
Introducción	1
Capítulo 1: Antecedentes	4
1.1 Preparación de nanoestructuras	4
1.2 Características de los metales usados para la obtención de nanoestructuras metálicas	6
1.2.1 Cobalto	6
1.2.2 Hierro	8
1.3.1 Paladio	9
1.3 Aleaciones	10
1.4 Electrocrystalización	12
1.4.1 Modelos de nucleación y crecimiento	20
Capítulo 2: Justificación y Objetivos	34
2.1 Justificación	34
2.2 Objetivos	34
2.2.1 General	34
2.2.2 Específicos	35
Capítulo 3: Metodología Experimental	36
3.1 Material, Equipo y Reactivos	36
3.1.1 Material	36
3.1.2 Equipo	36

	Página
3.1.3 Reactivos	37
3.2 Metodología	37
Capítulo 4: Síntesis Electroquímica de Nanoestructuras	42
4.1 Cobalto (II)	42
4.1.1 Análisis termodinámico de la solución	42
4.1.2 Estudio voltamperométrico	42
4.1.2.1 Influencia de la velocidad de barrido	45
4.1.3 Estudio cronoamperométrico	59
4.1.3.1 Análisis cinético del proceso de nucleación y crecimiento	67
4.2 Hierro (II)	83
4.2.1 Análisis termodinámico de la solución	83
4.2.2 Estudio voltamperométrico	83
4.2.2.1 Influencia de la velocidad de barrido	86
4.2.3 Estudio cronoamperométrico	92
4.2.3.1 Análisis cinético del proceso de nucleación y crecimiento	94
4.3 Paladio (II)	106
4.3.1 Análisis termodinámico de la solución	106
4.3.2 Estudio voltamperométrico	107
4.3.3 Estudio cronoamperométrico	140
4.3.3.1 Análisis cinético del proceso de nucleación y crecimiento	156
4.4 Cobalto–Hierro	172
4.4.1 Análisis termodinámico de la solución	172
4.4.2 Estudio voltamperométrico	172
4.4.3 Estudio cronoamperométrico	177

	Página
4.4.3.1 Análisis cinético del proceso de nucleación y crecimiento	180
4.5 Cobalto–Paladio	184
4.5.1 Análisis termodinámico de la solución	184
4.5.2 Estudio voltamperométrico	184
4.5.3 Estudio cronoamperométrico	193
4.5.3.1 Análisis cinético del proceso de nucleación y crecimiento	201
4.6 Cobalto–Hierro–Paladio	209
4.6.1 Análisis termodinámico de la solución	209
4.6.2 Estudio voltamperométrico	209
4.6.3 Estudio cronoamperométrico	223
4.6.3.1 Análisis cinético del proceso de nucleación y crecimiento	225
Capítulo 5: Estudio Morfológico	229
Capítulo 6: Síntesis Electroquímica de Películas Delgadas de Óxido de Cobalto	247
Capítulo 7: Conclusiones y Perspectivas	261
7.1 Conclusiones	261
7.2 Perspectivas	265
Publicaciones	
Glosario	
Anexo	A–1
Referencias	R–1

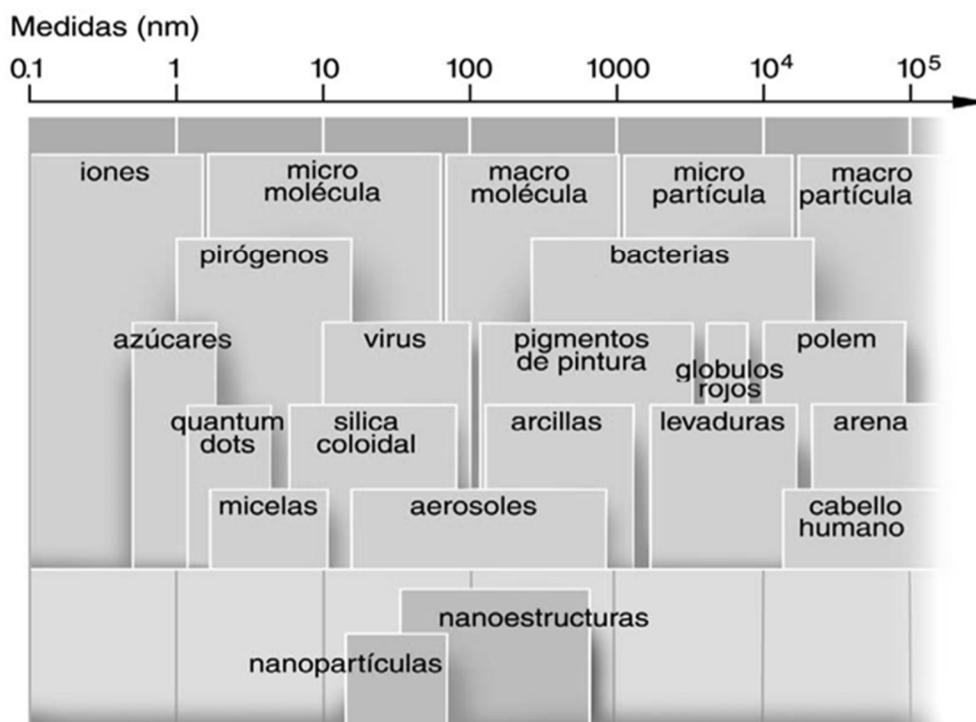
# Introducción

La nanotecnología involucra a varias ramas de la ciencia por lo que se hace difícil definirla. Podría decirse que es el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras y el conocimiento de las relaciones entre las propiedades o fenómenos físicos con las dimensiones del material. Si divides un milímetro en mil veces es una micra, una micra dividida en mil veces nos coloca en el mundo nanométrico.

A través de la nanotecnología se visualiza la posibilidad de acceder a nanoestructuras de las fases metaestables con propiedades tales como superconductividad o magnetismo, o de crear instrumentos miniaturizados, como sensores biológicos que nos alerten de enfermedades en estudios tempranos, nanorobots que puedan reparar un daño interno y remover toxinas de nuestro organismo, o llevar a escala nanométrica sensores de toxinas en el ambiente. En todo caso la síntesis y procesamiento de nanomateriales es el punto esencial para el desarrollo de la nanotecnología. El estudio de nuevas propiedades físicas y aplicaciones de nanomateriales sólo es posible cuando estos materiales son sintetizados en las dimensiones, morfológica, microestructura, cristalinidad y composición química adecuada.

Es por lo anterior que en esta tesis se propone la síntesis electroquímica como un medio de obtención de nanoestructuras magnéticas con propiedades de interés tecnológico y a un bajo costo.

En este trabajo se presenta una alternativa de síntesis y caracterización de nanoestructuras de Co–Fe–Pd sobre diferentes sustratos, obtenidos mediante la técnica de paso de potencial. En el capítulo 1 se presenta una reseña de las características de los metales utilizados, aplicaciones de aleaciones, así como modelos matemáticos para elucidar la cinética de electrocristalización. En el capítulo 2 se da la justificación y objetivos de este trabajo. La metodología que se aplicó para la obtención de las nanoestructuras se explica en el capítulo 3. En el capítulo 4 se aborda, la síntesis electroquímica de nanoestructuras formadas por Co, Fe y Pd, obtenidas mediante la electrodeposición química, para lograr nanoestructuras magnéticas. La microscopía de los depósitos se muestra en el capítulo 5. En el capítulo 6 se muestra la síntesis electroquímica de películas delgadas de óxido de cobalto, trabajo derivado de esta tesis, el cual ofrece una alternativa de fabricar semiconductores. Las conclusiones y perspectivas en el capítulo 7, y finalmente las publicaciones derivadas de este trabajo, el anexo de los datos cinéticos, y las referencias consultadas.



# CAPÍTULO 1

---

## Antecedentes

### 1.1 PREPARACIÓN DE NANOESTRUCTURAS

El desarrollo tecnológico ha impulsado nuevos desafíos, para obtener materiales que presenten nuevas características que permitan la miniaturización de los sistemas existentes, como por ejemplo: memorias de tamaño cada vez más reducido para el almacenamiento y procesamiento de gran cantidad de datos. La síntesis de materiales nanoestructurados es un área de conocimiento de gran relevancia por su impacto científico y múltiples aplicaciones tecnológicas (propiedades ópticas, nuevas espectroscopias, implementación iónica, microelectrónica, etc.). Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono por Iijima [1], muchas investigaciones han conducido al desarrollo de materiales tubulares a nanoescala con novedosas propiedades que son relevantes para la industria de la nanoelectrónica. Las nanoestructuras suelen ser sintetizadas por distintas vías, que pueden ser tanto físicas o químicas, la síntesis por vía química se desarrolla a través de la nucleación y aglomeración de átomos metálicos.

Una síntesis peculiar de estas nanoestructuras es la síntesis electroquímica, la cual ha sido poco abordada debido a la gran cantidad de

variables a controlar, empezando con las variables en un electrodo (material, superficie, área, geometría y condición de superficie) lo que conlleva a variables de transferencia de masa (difusión, convección, concentración en la superficie, adsorción), variables en la solución (concentración de la especie electroactiva, concentración de otras especies como son, el pH, electrolito, etc.), las variables eléctricas (potencial, corriente, cantidad de electricidad) y finalmente las variables externas (temperatura, presión y tiempo). Sin embargo, debido a las excelentes propiedades que exhiben las nanopartículas metálicas, muchos grupos de investigadores han realizado estudios de las mismas, haciendo énfasis en las ventajas que ofrece la síntesis por el método electroquímico en relación a otros métodos.

Según lo indicado por Reetz y Helbig [2], es posible utilizar un sistema con dos electrodos sumergidos en una solución de electrolito, teniendo un cátodo de platino y un ánodo constituido por un metal a partir del cual se pueden generar las nanopartículas. Manfred *et ál.* [3], en su trabajo de síntesis de clusters bimetálicos de Ni–Pd, Fe–Co y Fe–Ni, emplearon bromuro de tetraoctilamonio  $(n\text{Oct})_4\text{N}^+\text{Br}^-$  en THF como estabilizante, obtuvieron nanopartículas bimetálicas de los metales en estudio. En otro trabajo, Martínez [4], sintetizó nanopartículas de cobalto, níquel, hierro y rutenio empleando la técnica de electrólisis a densidad constante y el método de pulso de corriente anódica/catódica en presencia de una mezcla de perclorato de litio y polivinilpirrolidona como agente estabilizante. García y Martín [5], realizaron un estudio en láminas micrométricas de plata y en suspensiones coloidales de

plata y oro, sus resultados muestran la existencia de plasmones de superficie en todos los sistemas. Sosa *et ál.*, reportaron la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Rh–Pd por medio de la reducción de iones metálicos por electrólisis a corriente constante, utilizando bromuro de tetrapropilamonio como estabilizante y como electrolito un medio agua/etanol [6]. Roldán *et ál.*; publicaron la preparación y caracterización de nanopartículas de Ag a partir de la reducción de alcoholes, reducción química y reducción electroquímica, utilizando N-[3-trimetoxilil)propil]dietilentriamina (ATS) como modificador superficial [7].

Hasta donde se pudo investigar, la síntesis de nanopartículas trimetálicas magnéticas del tipo Co–Fe–Pd no se ha realizado mediante electrodeposición, controlando densidad de corriente aplicada, temperatura y composición del baño. Esta técnica ofrece ventajas sobre otras metodologías ya que permite obtener nanoestructuras de tamaño uniforme y a bajo costo, debido a que se puede controlar la velocidad de nucleación y crecimiento de los depósitos.

## 1.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS METALES USADOS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS METÁLICAS

### 1.2.1 COBALTO

El cobalto fue descubierto por George Brandt [8], quién demostró que este era el responsable del color azul del vidrio que previamente se atribuía al

bismuto [9]. Es un metal ferromagnético, de color blanco azulado. Su temperatura de Curie es de 1388 K. Normalmente se encuentra junto con níquel, y ambos suelen formar parte de los elementos presentes en los meteoritos de hierro [10]. Es un elemento químico esencial para los mamíferos en pequeñas cantidades [11]. El Co-60, un radioisótopo que es un importante trazador y agente en el tratamiento del cáncer, también se usa como fuente de radiación gamma en radioterapia, en esterilización de alimentos (pasteurización fría) y radiografía industrial para el control de calidad de metales (detección de grietas) [12]. El cobalto metálico está comúnmente constituido de una mezcla de dos formas alotrópicas con estructuras cristalinas, hexagonal y cúbica centrada en las caras siendo la temperatura de transición entre ambas de 722 K [13–17]. Otras aplicaciones son las *aleaciones*, entre las que cabe mencionar las superaleaciones usadas en turbinas de gas de aviación, aleaciones resistentes a la corrosión, aceros rápidos y carburos cementados, es utilizada también en herramientas de diamante y de corte en procesos de fabricación para fresadoras, así como en *imanes* y en cintas magnéticas [18], en catálisis del petróleo e industria química, en *recubrimientos metálicos* por deposición electrolítica, por su aspecto, dureza y resistencia a la oxidación, se utiliza en secante para pinturas, barnices y tintas, en recubrimientos base de esmalte vitrificado, en pigmentos (cobalto azul y cobalto verde) en electrodos de baterías eléctricas y cables de acero de neumáticos [19].

## 1.2.2 HIERRO

Este metal de transición es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre. Es de color gris plateado y presenta propiedades magnéticas, es ferromagnético a temperatura ambiente y presión atmosférica. Es extremadamente duro y denso. Se encuentra en la naturaleza formando parte de numerosos minerales, entre ellos muchos óxidos, y raramente se encuentra libre. Para obtener hierro en estado elemental, los óxidos se reducen con carbono y luego es sometido a un proceso de refinado para eliminar las impurezas presentes. Es el elemento más pesado que se produce exotérmicamente por fusión, y el más ligero que se produce a través de una fisión, debido a que su núcleo tiene la más alta energía de enlace por nucleón (energía necesaria para separar del núcleo un neutrón o un protón); por lo tanto, el núcleo más estable es el del Fe-56 (con 30 neutrones). Presenta diferentes formas estructurales dependiendo de la temperatura y presión. A presión atmosférica: el Hierro- $\alpha$  es estable hasta los 911 °C y su sistema cristalino es una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc), el Hierro- $\gamma$  es estable de 911 °C a 1392 °C; presentando una red cúbica centrada en las caras (fcc), el Hierro- $\delta$  es estable de 1392 C a 1539 C y vuelve a presentar una red cúbica centrada en el cuerpo, y el Hierro- $\epsilon$  puede estabilizarse a altas presiones, presentando una estructura hexagonal compacta (hcp). El hierro tiene gran aplicación para formar productos siderúrgicos, utilizando éste como elemento matriz para alojar otros elementos aleantes tanto metálicos como no metálicos,

que confieren distintas propiedades al material. Se considera que una aleación de hierro es acero si contiene menos de un 2.1 % de carbono; si el porcentaje es mayor, recibe el nombre de fundición. Este tipo de acero es indispensable debido a su bajo precio y tenacidad, especialmente en automóviles, barcos y componentes estructurales de edificios. Las aleaciones férreas presentan una gran variedad de propiedades mecánicas dependiendo de su composición o el tratamiento que se haya llevado a cabo. El hierro es el metal duro más usado, con el 95 % en peso de la producción mundial de metal. El hierro puro (pureza a partir de 99.5 %) no tiene demasiadas aplicaciones, salvo algunas excepciones para utilizar su potencial magnético [8].

### 1.2.3 PALADIO

El descubrimiento científico del paladio lo debemos a William Hyde Wollaston, que consiguió aislarlo en 1803. Es un metal de color blanco parecido al platino. No se oxida con el aire, y es el elemento del grupo del platino de menor densidad y menor punto de fusión. Es blando y dúctil al templearlo, aumentando considerablemente su dureza. Presenta resistencia al trabajarlo en frío cuando su temperatura es baja. El metal tiene la extraña habilidad de absorber hasta 900 veces su propio volumen de hidrógeno a temperatura ambiente [20]. Se cree que posiblemente, forma hidruro de paladio ( $\text{PdH}_2$ ), pero no está claro si se trata de un compuesto químico; cuando ha absorbido grandes cantidades de hidrógeno, su tamaño se amplía ligeramente; se

encuentra en muchos productos electrónicos como computadoras, teléfonos móviles, condensadores de múltiples capas de cerámica, revestimiento de componentes de baja tensión, contactos eléctricos y televisores SED/OLED/LCD. Se usa principalmente en convertidores catalíticos [21, 22], en joyería, odontología, relojería, en las tiras reactivas para comprobar los niveles de azúcar en la sangre, en las bujías de los aviones, en la producción de instrumentos quirúrgicos [23] y en la purificación de hidrógeno. Como dato adicional, el consumo de paladio en el sector electrónico fue de 33.2 toneladas métricas en 2006, según un informe de Johnson Matthey [24]. Los depósitos de mineral de paladio son raros, y los yacimientos más extensos se ubican en Sudáfrica, Estados Unidos, Canadá y Rusia [25].

### 13 ALEACIONES

Una aleación es una combinación metálica de propiedades, que está compuesta de dos o más elementos, de los cuales, al menos uno es un metal. Las aleaciones presentan brillo metálico y alta conductividad eléctrica y térmica, aunque usualmente menor que los metales puros. Las propiedades físicas y químicas son, en general, similares a los metales; sin embargo, las propiedades mecánicas tales como dureza, ductilidad, tenacidad y otras pueden ser muy diferentes, de ahí el interés que despiertan estos materiales. Cuando se tiene una aleación de paladio con otros metales sus propiedades magnéticas se ven incrementadas debido a un efecto anómalo, llamado efecto Hall [26].

El efecto Hall aparece cuando por un material conductor o semiconductor (ver Figura 1.1), circula una corriente eléctrica, y estando este mismo material en el seno de un campo magnético, se puede verificar la presencia de una fuerza magnética en los portadores de carga que los reagrupa dentro del material, esto es, los portadores de carga se desvían y agrupan a un lado del material conductor o semiconductor, apareciendo así un campo eléctrico perpendicular al campo magnético y al propio campo eléctrico generado por la batería. Este campo eléctrico es denominado campo Hall, y ligado a él aparece la tensión Hall, que se puede medir mediante un voltímetro [27–29].

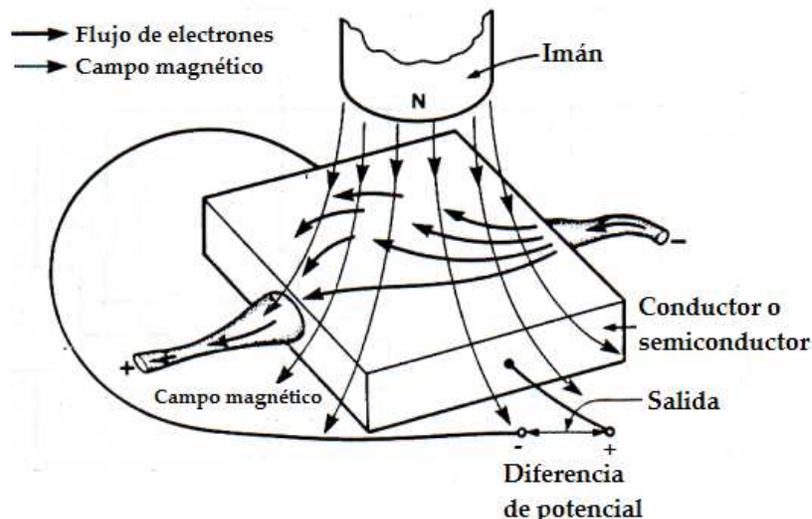


Figura 11 Esquema del efecto Hall en un conductor o semiconductor.

Partiendo de este principio, la parte final de este trabajo muestra la síntesis de nanoestructuras de Co–Fe–Pd que pueden presentar efecto Hall, al combinarse estos metales.

## 14 ELECTROCRISTALIZACIÓN

Desde 1940 se conoce el término de electrocristalización [30], que describe un proceso de transferencia de masa acompañado por una transferencia de carga. La electrocristalización es la formación de una fase sólida (formación de cristales), mediante la reducción u oxidación de iones metálicos. Desde entonces, la electrodeposición de metales en diferentes sustratos bajo diferentes condiciones de trabajo ha sido reportada [31-40].

En el estudio de la electrocristalización hay que tomar en cuenta una serie de factores como la naturaleza y textura superficial del sustrato, naturaleza de los iones, etapa limitante del proceso global, geometría de los núcleos formados y el tratamiento electroquímico para la formación de la nueva fase metálica [41–43]. Atendiendo estos factores, se han desarrollado modelos teóricos que dan la posibilidad de establecer la cinética de formación de agregados de la nueva fase en crecimiento (nucleación), así como el tipo de crecimiento (dimensión) producido [44–46] en el proceso de electrocristalización.

Todavía existe cierta controversia sobre los principios básicos implicados en el modelo de electrodeposición, cuando los primeros estudios experimentales en este campo, se realizaron a principios del siglo XIX. En cualquier caso, existe consenso en que el electrodepósito ocurre mediante un proceso de nucleación y crecimiento, esto es, los núcleos aparecen en sitios activos del sustrato mediante algún tipo de la ley de velocidad de nucleación, y

después crecen mediante la incorporación de otros iones desde la disolución. Los conceptos termodinámicos básicos de la nucleación y crecimiento de cristales fueron formulados en 1878 por Gibbs. En el principio del siglo XX, estos conceptos fueron desarrollados por diferentes autores como Volmer, Kossel, Stranski, Kaischew, Becker y Döring introduciendo las aproximaciones estadística y cinética molecular [47].

El estudio de este proceso mediante métodos electroquímicos presenta la ventaja frente a otros métodos de que se puede modificar la fuerza impulsora variando el potencial aplicado. A grandes rasgos la nucleación y crecimiento pueden clasificarse en dos tipos, según el fenómeno que los controla:

- *Control por difusión:* En el que el crecimiento del núcleo está limitado por la velocidad a la que el material es transportado a través de la disolución a la superficie del electrodo.
- *Control interfacial o de carga pasada:* En este caso la velocidad de crecimiento de núcleo está limitada la transferencia electrónica.

El primero está favorecido por bajas concentraciones y altos sobrepotenciales, mientras que el segundo ocurre trabajando con altas concentraciones y bajos sobrepotenciales. Las concentraciones utilizadas en este trabajo indican que en nuestro caso tendremos control por difusión, por lo que nos centraremos en este aspecto y los diferentes modelos que podemos encontrar en bibliografía, para extraer información sobre el proceso de los datos electroquímicos.

Cualquiera que sea el tipo de crecimiento, siempre hay un paso previo que es la nucleación o formación de núcleos superficiales. Ya en 1955, Fleischmann y Thrisk [48] presentaron la ley de velocidad de nucleación que luego ha sido ampliamente utilizada en modelos más complejos. Para obtenerla introdujeron el método de trabajar a sobrepotencial constante, en el que se aplica un potencial constante mediante un salto desde un potencial inicial en el que no se produce el proceso a estudiar, registrando la corriente que circula a lo largo del tiempo. Estrategia que sigue utilizándose en la actualidad para obtener información sobre el proceso de nucleación.

Los transitorios corriente y tiempo obtenidos muestran un máximo, seguido aproximadamente por un decaimiento exponencial, lo que sugiere que los núcleos se forman de acuerdo a la siguiente expresión en la que se asume una probabilidad homogénea para los sitios superficiales, en su forma diferencial o integrada:

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 \exp(-At) \quad (1.1)$$

$$N = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (1.2)$$

en la que  $t$  es el tiempo tomado como  $t=0$  desde que se aplicó el potencial donde se produce la nucleación,  $N$  es el número de núcleos,  $N_0$  es el número de sitios superficiales activos, esto es, el mayor número de núcleos que se pueden formar en la superficie y  $A$  es la constante de velocidad de nucleación, que es dependiente del potencial con unidades de núcleos·s<sup>-1</sup>. Observando la ley de la velocidad de nucleación, existen dos casos para tiempos cortos.

El primero, para valores grandes de la constante de velocidad de nucleación ( $A$ ) es llamada *nucleación instantánea* y supondría que todos los núcleos se formarían a la vez y de forma instantánea una vez realizado el salto de potencial. Sobre la ecuación de la ley de velocidad supone:

$$N \cong N_0 \quad (1.3)$$

El segundo, llamada *nucleación progresiva*, ocurre para valores pequeños de la constante de velocidad de nucleación, y supone que el número de núcleos ( $N$ ) varía con el tiempo, formándose nuevos núcleos a lo largo del tiempo y teniendo núcleos de diferente tamaño, por tanto. Sobre la ecuación de la ley de velocidad y realizando aproximación lineal del término exponencial ( $-e^{-At} \cong -(1 - At)$ ) se obtiene:

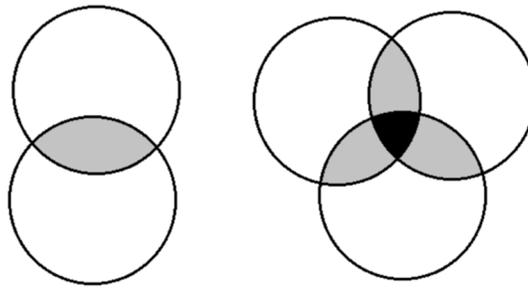
$$N \cong AN_0t \quad (1.4)$$

A partir de la definición de estos dos tipos de nucleación, se puede observar que puesto que la constante de velocidad de nucleación es dependiente del potencial aplicado, podemos, utilizando las condiciones adecuadas preparar depósitos con núcleos de un mismo tamaño (nucleación instantánea) o distintos tamaños (nucleación progresiva) según las características deseadas o necesarias para la aplicación a la que posteriormente queramos destinar el depósito.

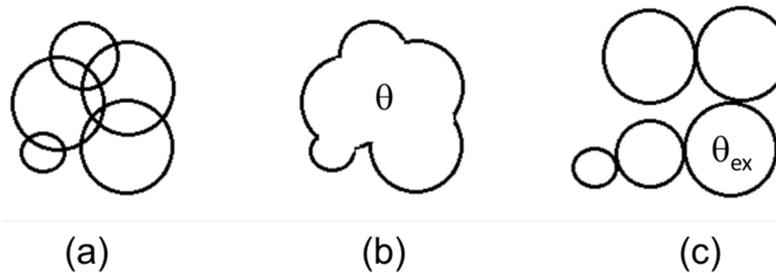
En bibliografía podemos encontrar algún trabajo [49] que crítica el uso de la ley de nucleación de la ecuación (1.1), puesto que desde su punto de vista no es realista. En un electrodo real puede existir un intervalo amplio de energía

interfaciales de Gibbs y por lo tanto la velocidad de nucleación podría variar incluso en varios órdenes de magnitud en diferentes lugares del electrodo y además no están considerando los efectos transitorios producidos por un cambio rápido de potencial. El autor recomienda un método basado en experimentos en microelectrodos para determinar la corriente debida a un único núcleo, y luego a partir de la corriente general de un grupo de núcleos obtener por desconvolución el número de núcleos como función del tiempo. En cualquier caso es la utilizada en los modelos de tratamiento de datos que luego se describirán.

Podemos distinguir durante el crecimiento de los núcleos dos regímenes [50]. A tiempos bajos podemos asumir que cada núcleo crece independientemente de los demás, pero conforme transcurre el tiempo hay que tener en cuenta el efecto de solapamiento de las zonas de difusión de iones alrededor de los núcleos en crecimiento. El resultado de este solapamiento es el desarrollo de distribuciones de concentración y sobrepotencial en los alrededores de los núcleos de crecimiento. Las zonas de solapamiento son zonas tanto de concentración reducida de iones como velocidad de nucleación, como se puede ver en la Figura 1.2. Los núcleos no pueden crecer libremente en todas las direcciones puesto que llega un momento en el que colisionan.



**Figura 1.2** Solapamiento de zonas de difusión de núcleos cilíndricos creciendo en una superficie. Las zonas grises indican solapamiento doble y la negra solapamiento triple.



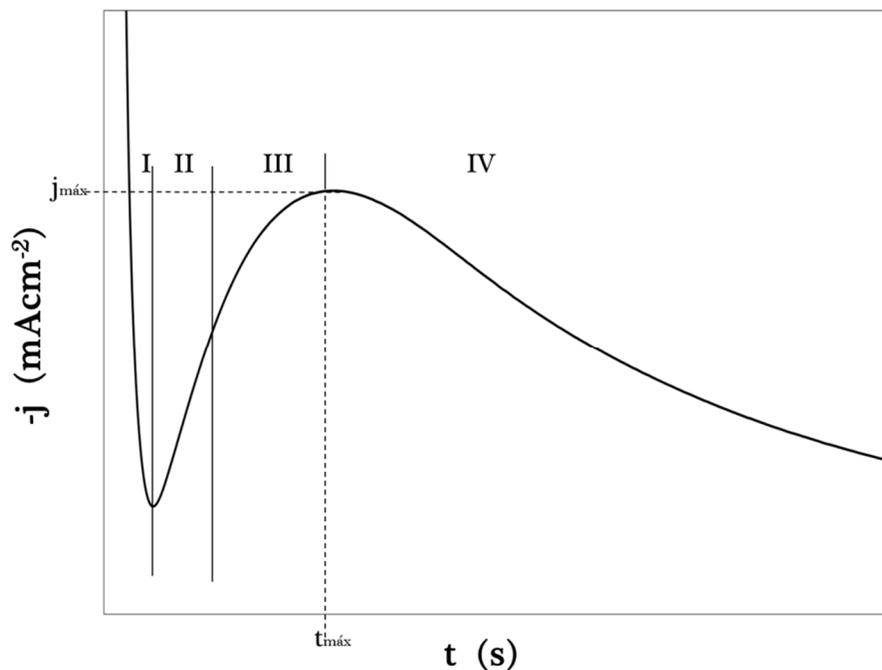
**Figura 1.3** Representación de la solución aportada por el teorema de Avrami. La figura muestra el solapamiento de zonas de alimentación de núcleos (a) con un área real (b) se corrige con el "área extendida" (c).

Aunque el proceso de nucleación ocurre en el plano de la superficie, el crecimiento del núcleo y difusión de los iones que se incorporan al núcleo ocurren en/hacia el seno del electrolito (excepto en el caso de depósitos bidimensionales). Lo anterior es un problema intermedio entre dos y tres dimensiones, que resulta difícil de analizar matemáticamente. La forma de resolver este problema ha sido considerar la difusión tridimensional a núcleos tridimensionales, cualquiera que sea su geometría, y expresarla como un área equivalente plana y con difusión lineal. El problema de solapamiento de zonas

de alimentación de los núcleos se reduce así a un problema bidimensional, que se puede abordar mediante el teorema de Avrami [51, 52] que dice:

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad (15)$$

donde  $\theta$  es el área en el que el núcleo puede aparecer y  $\theta_{ex}$  es el “área extendida”, teóricamente la fracción de área  $\theta$  si se ignora el solapamiento. En la Figura 1.3 se muestra la forma visual lo que implica este teorema, donde se puede observar la diferencia entre  $\theta$  y  $\theta_{ex}$ .



**Figura 1.4** Respuesta transitoria tras un salto de potencioestático de la densidad de corriente vs tiempo incluyendo el efecto de solapamiento de los núcleos.

En la Figura 1.4 se muestra la respuesta de la densidad de corriente con el tiempo tras un salto potencioestático. Esta respuesta puede ser dividida en cuatro zonas. Al principio, en la zona I, la corriente decae durante el proceso de nucleación y crecimiento. Esta es la corriente de carga de la doble capa. En la zona II la corriente aumenta. Este aumento puede ser debido al crecimiento de núcleos independientes únicamente o crecimiento de núcleos independientes y aumento simultáneo en el número de núcleos. Esta es la corriente de depósito sin efecto de solapamiento. Si la nucleación es instantánea, esta corriente aumenta linealmente con el tiempo. Si la nucleación es progresiva, la corriente aumenta con el cuadrado del tiempo. En la zona III, ocurre dos efectos compuestos, estos son, crecimiento de núcleos independientes y solapamiento. El resultado de estos efectos es un aumento inicial de la corriente alcanzando un máximo. La corriente aumenta hasta que en su crecimiento los núcleos comienzan a solaparse, llegándose a la zona IV en la que se produce un descenso de la corriente cuando las zonas de difusión alrededor de los núcleos se solapan entre sí y los núcleos se unen, deteniéndose el crecimiento en el punto de contacto. Por ello, la corriente disminuye debido a la disminución del área efectiva del electrodo y al cambio desde transferencia de masa en geometría hemisférica (en el caso de los núcleos crezcan de forma tridimensional) a lineal.

## 1.4.1 MODELOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

En bibliografía podemos encontrar varios modelos asumiendo diferentes formas geométricas para los núcleos, entre ellos los más utilizados, están los núcleos cilíndricos bidimensionales (esto es, plano), semiesféricos tridimensionales, tronco cónicos y con forma piramidal truncada de cuatro caras [47–83]. Aunque estas formulaciones difieren en las aproximaciones y métodos usados para obtener las respectivas descripciones de los transitorios potencioestáticos de corriente, están basados sobre modelos físicamente comparables. A partir de los datos experimentales y aplicando las expresiones de estos modelos es posible determinar la forma de los núcleos, el coeficiente de difusión de los iones, la densidad numérica de sitios activos sobre la superficie del electrodo y la velocidad de nucleación. A continuación se describirán algunos de estos modelos.

1. Modelo de Bewick–Fleischmann–Thirsk (BFT). Este modelo fue desarrollado en los años 60, y describe el crecimiento bidimensional de los núcleos con incorporación de átomos a la periferia de estos, teniendo en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de los núcleos [53]. Este modelo considera dos tipos de nucleación, instantánea y progresiva, antes comentados, que se describen con las siguientes ecuaciones:

$$j_{ins} = \left( \frac{2\pi nFMhN_0k_g^2}{\rho} \right) t \exp\left( -\frac{\pi N_0M^2k_g^2t^2}{\rho^2} \right) \quad (16)$$

$$j_{prog} = \left( \frac{\pi nFMhAN_0k_g^2}{\rho} \right) t^2 \exp\left( -\frac{\pi AN_0M^2k_g^2t^3}{3\rho^2} \right) \quad (17)$$

donde  $N_0$  es el número de sitios activos superficiales activos,  $k_g$  es la constante de velocidad de crecimiento de un núcleo,  $A$  corresponde a la constante de velocidad de nucleación ( $s^{-1}$ ),  $M$  es la masa molar y  $\rho$  la densidad del elemento que se está depositando,  $n$  es el número de electrones transferidos durante el electrodeposición,  $F$  la constante de Faraday y  $h$  es la altura de la monocapa.

El valor de la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ( $k_g$ ) depende del potencial, y se puede modelizar mediante una expresión del tipo Butler–Volmer [54]. Para el crecimiento se tiene:

$$k_g = k_g^0 \exp\left[ -(1 - \beta) \frac{nFE}{Rt} \right] \quad (18)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de transferencia.

Para determinar si el modelo de BFT es aplicable para unos datos experimentales, debe de haber una dependencia lineal del logaritmo de la tendencia de corriente y el tiempo a los que aparece el máximo con el potencial [55], de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{\partial(\log j_{m\acute{a}x})}{\partial E} = -\frac{\partial(\log t_{m\acute{a}x})}{\partial E} \quad (19)$$

Utilizando los valores de  $j_{\text{máx}}$  y  $t_{\text{máx}}$  es posible obtener expresiones teóricas adimensionales para la nucleación instantánea y progresiva [56], de forma que también se pueden emplear para determinar si los datos se ajustan a este modelo, para ello se representa  $j/j_{\text{máx}}$  vs  $t/t_{\text{máx}}$  y se compara con las curvas teóricas que se representan en la Figura 1.5. Las expresiones teóricas son las siguientes:

$$\frac{j_{\text{ins}}}{j_{\text{máx}}} = \left(\frac{t}{t_{\text{máx}}}\right) \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{t^2 - t_{\text{máx}}^2}{t_{\text{máx}}^2} \right) \right] \quad (110)$$

$$\frac{j_{\text{prog}}}{j_{\text{máx}}} = \left(\frac{t}{t_{\text{máx}}}\right)^2 \exp \left[ -\frac{2}{3} \left( \frac{t^3 - t_{\text{máx}}^3}{t_{\text{máx}}^3} \right) \right] \quad (111)$$

En el caso de una nucleación progresiva, a partir de la ecuación (1.7) se han obtenido las expresiones de  $j_{\text{máx}}$  y  $t_{\text{máx}}$ . La utilidad de esto es que a partir del producto  $t_{\text{máx}} \cdot j_{\text{máx}}$  es posible obtener el valor de  $h$  (altura del depósito) puesto que el resto de factores son constantes del potencial.

$$t_{\text{máx}} = \left( \frac{2\rho^2}{\pi M^2 A N_0 k_g^2} \right)^{1/3} \quad (112)$$

$$j_{\text{máx}} = zF \left( \frac{4\pi A N_0 k_g^2 \rho}{M} \right)^{1/3} h \exp \left( -\frac{2}{3} \right) \quad (113)$$

$$j_{\text{máx}} \cdot t_{\text{máx}} = \frac{2zF\rho h \exp \left( -\frac{2}{3} \right)}{M} \quad (114)$$

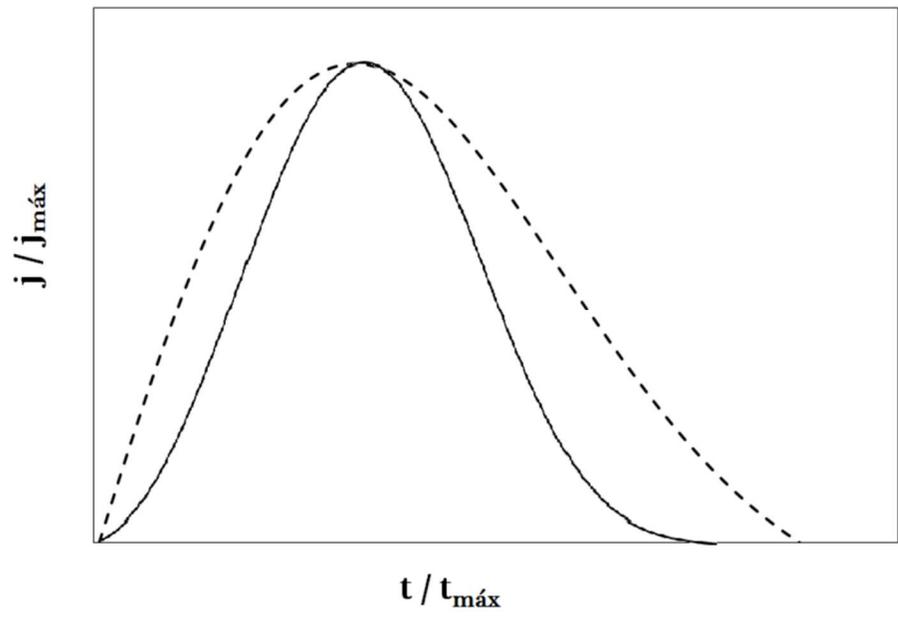


Figura 15 Representación adimensional para nucleación bidimensional instantánea (línea discontinua) y progresiva (línea continua).

2. Modelo de Armstrong–Fleischmann–Thirsk (AFT). Este modelo describe una nucleación bidimensional instantánea o progresiva, limitada por la incorporación de átomos al núcleo y teniendo en cuenta el solapamiento de los núcleos con forma de tronco de cono [57]. El modelo toma en cuenta los dos tipos de crecimientos que se pueden producir (y su diferente velocidad), esto es, crecimiento paralelo a la superficie ( $k_g$ ) y el crecimiento perpendicular a la superficie ( $k_g'$ ). Las expresiones para la nucleación instantánea y progresiva son las siguientes:

$$j_{int} = nFk_g' \left( 1 - \exp \left( - \frac{\pi M^2 k_g^2 N_0 t^2}{\rho^2} \right) \right) \quad (115)$$

$$j_{prog} = nFk'_g \left( 1 - \exp \left( - \frac{\pi M^2 k_g^2 N_0 t^3}{3\rho^3} \right) \right) \quad (116)$$

donde todos los parámetros ya fueron definidos.

Este modelo tras una etapa inicial en la que la corriente aumenta rápidamente, se alcanza un valor estacionario de corriente, para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva, se realiza la representación de los valores de corriente antes del valor estacionario frente a  $t^2$  y  $t^3$ , de forma, que si obtenemos dependencia lineal con  $t^2$  la nucleación es instantánea y si es con  $t^3$ , la nucleación es progresiva.

En el caso de nucleación progresiva, a partir del valor de corriente estacionario se puede obtener  $k'_g$  a partir de la siguiente expresión:

$$j_{m\acute{a}x} = \frac{nFk'_g}{4} \quad (117)$$

3. Modelo de Sharifcker–Hills (SM). Este modelo de los años 80, describe el crecimiento tridimensional de núcleos semiesféricos controlado por difusión esférica y teniendo en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de núcleos [58]. Este junto al modelo BFT es de los modelos más utilizados en biografía para ajuste de datos experimentales. Las expresiones para la nucleación instantánea y progresiva son las siguientes:

$$j_{ins} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (118)$$

$$j_{prog} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{AN_0\pi k'Dt^2}{2}\right) \right] \quad (119)$$

donde  $z$  es la carga de la especie que se deposita,  $F$  es la constante de Faraday (96485 C·mol<sup>-1</sup>),  $c$  es la concentración de la especie en la disolución (mol·cm<sup>-3</sup>),  $D$  es el coeficiente de difusión de la especie (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>),  $N$  la densidad de núcleos (cm<sup>-2</sup>) y  $k$  y  $k'$  son constantes adimensionales del material depositado, con las siguientes expresiones:

$$k = \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \quad (120)$$

$$k' = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \quad (121)$$

donde  $M$  es la masa molecular y  $\rho$  la densidad del material depositado.

A partir de las ecuaciones anteriores es posible obtener expresiones que nos proporciona el valor de  $j_{m\acute{a}x}$  y  $t_{m\acute{a}x}$  que corresponden como antes, al valor de corriente y tiempo en los que se observa un máximo, también el producto  $(j_{m\acute{a}x})^2 \cdot t_{m\acute{a}x}$  que en este modelo nos permite conocer el valor del coeficiente de difusión. Para la nucleación instantánea las expresiones son:

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{1.2564}{N\pi kD} \quad (122)$$

$$j_{m\acute{a}x} = 0.6382zFDc\sqrt{(kN)} \quad (123)$$

$$j_{m\acute{a}x}^2 \cdot t_{m\acute{a}x} = 0.1629(zFc)^2D \quad (124)$$

Mientras que para la nucleación progresiva las expresiones son:

$$t_{m\acute{a}x} = \sqrt{\frac{4.6733}{AN_{\infty}\pi k'D}} \quad (125)$$

$$j_{m\acute{a}x} = 0.4615zFD^{3/4}c(k'AN_{\infty})^{1/4} \quad (126)$$

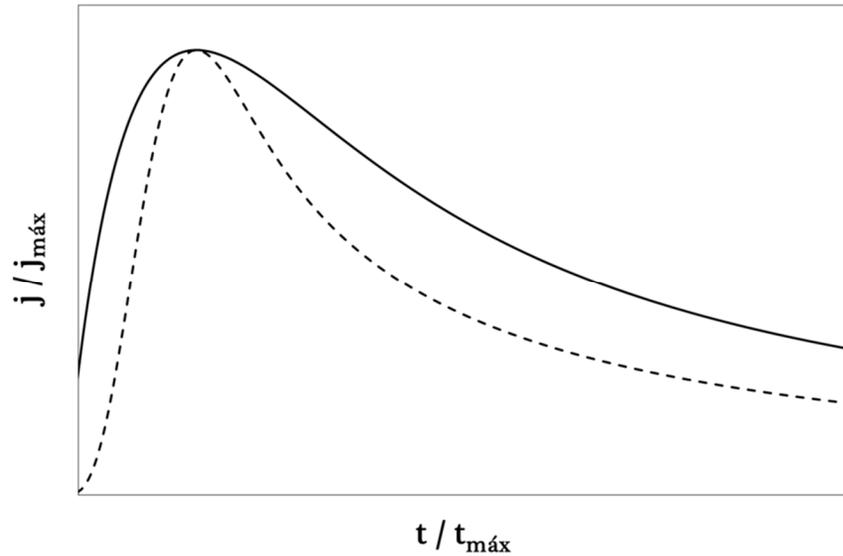
$$j_{m\acute{a}x}^2 \cdot t_{m\acute{a}x} = 0.2598(zFc)^2D \quad (127)$$

En este modelo también se han obtenido expresiones en variables adimensionales en este caso  $(j/j_{m\acute{a}x})^2$  y  $(t/t_{m\acute{a}x})$ , de forma que también se pueden emplear para determinar si los datos se ajustan a este modelo, comparando los datos experimentales a las curvas de la Figura 1.6. Las expresiones de las ecuaciones adimensionales son las siguientes:

$$\left(\frac{j_{ins}}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2 = 1.9254\left(\frac{1}{t_{m\acute{a}x}}\right)^{-1} \left\{1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)\right]\right\}^2 \quad (128)$$

$$\left(\frac{j_{prog}}{j_{m\acute{a}x}}\right)^2 = 1.2254\left(\frac{1}{t_{m\acute{a}x}}\right)^{-1} \left\{1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)^2\right]\right\}^2 \quad (129)$$

En la práctica, es difícil obtener valores exactos de los parámetros debido a utilizar una pareja de valores determinados ( $j_{m\acute{a}x}$  y  $t_{m\acute{a}x}$ ) en los cálculos y la necesidad de tratar por separado los dos tipos de nucleación.



**Figura 16** Representación adimensional para el modelo SH con nucleación instantánea (línea continua) y progresiva (línea discontinua).

4. Modelo de Sharifker–Mostany (SM). En este modelo [58] es una evolución del modelo SH. En este modelo no es necesario separar los casos de nucleación instantánea y progresiva y la expresión que proporciona la evolución de la corriente con el tiempo es la siguiente

$$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp \left( -N_0\pi kD \left( t - \frac{(1 - \exp(-At))}{A} \right) \right) \right] \quad (130)$$

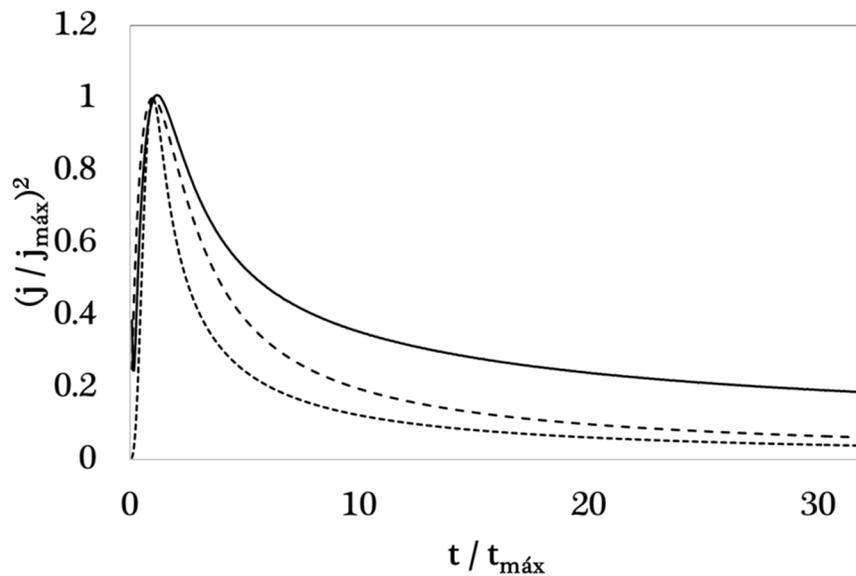
siendo  $k = \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}}$  la misma que en el modelo SH para la nucleación instantánea y los demás parámetros ya han sido definidos anteriormente ( $z$ ,  $A$ ,  $D$  y  $N_0$ ). También es posible obtener una expresión adimensional en función de  $j_{\text{máx}}$  y  $t_{\text{máx}}$ .

$$\frac{j^2}{j_{m\acute{a}x}^2} = \frac{1}{t/t_{m\acute{a}x}} \frac{\left(1 - \exp\left[-x \frac{t}{t_{m\acute{a}x}} + \alpha \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{\alpha} \frac{t}{t_{m\acute{a}x}}\right)\right)\right]\right)^2}{\left(1 - \exp\left[-x + \alpha \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{\alpha}\right)\right)\right]\right)^2} \quad (131)$$

donde  $x$  y  $\alpha$  son parámetros adimensionales con las siguientes definiciones:

$$x = [N_0 \pi D k] t_{m\acute{a}x} \quad (132)$$

$$\alpha = \frac{N_0 \pi D k}{A} \quad (133)$$



**Figura 17** Representaciones adimensionales de nucleación instantánea (línea continua) y progresiva (línea discontinua), comparadas frente a un transitorio calculado con el método de SM (línea punto) con  $\alpha = 0.178$ , tomando un valor constante de  $N_0 \cdot A = 2.44 \times 10^6$ .

A partir de las ecuaciones anteriores, puede obtenerse el valor de  $D$ ,  $N_0$  y  $A$ , para ambos tipos de nucleación, mediante un ajuste por mínimos

cuadrados aunque es difícil obtener valores exactos debido a que existe un intervalo de valores de  $N_0$  y  $A$  que proporcionan curvas de forma similar, como se puede ver en la Figura 1.7. En cualquier caso, para obtener los parámetros experimentales es posible obtener el valor de  $D$  (puesto que estamos asumiendo que existe un control por difusión en el modelo) mediante la ecuación de Cottrell de las zonas de decaimiento de los transitorios:

$$i(t) = \frac{zFS_c D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (134)$$

Donde  $S_c$  es el área total del electrodo y los demás parámetros ya han sido definidos.

5. Ecuación de Sluters–Rehbach (SR). También han abordado el estudio del proceso de nucleación 3D limitada por la difusión, basando su estudio en la aproximación de SM. Esta ecuación es algo compleja e involucra integrales tipo Dawson. Este modelo requiere, para la estimación de  $A$  y  $N_0$ , del ajuste numérico de la expresión a los datos experimentales [59].

$$I(At) = \frac{1}{\alpha(At)^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[ -\alpha(At)^{1/2} \left[ (At)^{1/2} - e^{-At} \int_0^{\sqrt{At}} e^{\lambda^2} d\lambda \right] \right] \right\} \quad (135)$$

con:

$$(A.t) = \int_0^{(At)^{1/2}} (e^{\lambda^2}) d\lambda \quad (136)$$

6. Ecuación de Mirkin–Nilov–Heerman–Tarallo (MNHT). Es el modelo más reciente y exacto de los que se puede encontrar en la bibliografía [60, 61]. El modelo de SM calcula la fracción de superficie del electrodo que está actuando como zona de difusión y se obtiene la expresión 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 ( $A$ ). Teniendo en cuenta todo esto las expresiones de este modelo son.

$$j_{eD-dc(HT)}(t) = zFDC \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \times \frac{\emptyset}{\theta} \times \left[ 1 - \exp\left(-\alpha_s N_0 (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \theta\right) \right] \quad (137)$$

Siendo:

$$\theta = 1 - \frac{(1 - \exp(-At))}{At} \quad (138)$$

$$\emptyset = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} e^{\lambda^2} d\lambda \quad (139)$$

$$= 1 - \frac{1}{(At)^{1/2}} \left( \frac{0.051314213 + 0.47910725(At)^{1/2}}{1 - 1.2068142(At)^{1/2} + 1.185724(At)} \right)$$

Como se puede observar las expresiones son más complicadas que las de los otros modelos. Afortunadamente la integral  $\phi$  es posible aproximarla a un polinomio. Esto permite realizar el ajuste de los datos experimentales ( $N_0$ ,  $A$ ,  $D$ ) mediante mínimos cuadrados para obtener los parámetros del proceso que se está estudiando.

7. Ecuación de Manuel Palomar *et ál.* Ecuación que toma en cuenta la contribución de la reducción de hidrógeno durante la electrodeposición del metal, en un crecimiento 3D controlado por difusión [62].

$$j_{total}(t) = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) \times \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad (140)$$

$$P_1 = \frac{P_1^*}{\left( \frac{2C_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2}} \quad (141)$$

$$*K = \left( \frac{8\pi C_0}{\rho} \right)^{1/2} \quad (142)$$

siendo:

Constante de reducción de hidrógeno	$K_{pr} = \frac{P_1}{z_{PR} F}$	(143)
-------------------------------------	---------------------------------	-------

Número de sitios activos de nucleación	$N_0 = \frac{P_2}{\pi * K D}$	(144)
--	-------------------------------	-------

Velocidad de nucleación	$A = P_3$	(145)
-------------------------	-----------	-------

Coeficiente de difusión	$D = \sqrt{\frac{P_4 \pi^2}{2FC_0}}$	(146)
-------------------------	--------------------------------------	-------

Recientemente Jorge Mostany *et ál.*, reportaron un modelo matemático para el estudio cinético de crecimiento y nucleación controlado por difusión para aleaciones. Esta ecuación es análoga a la reportada por SM para la electrodeposición de metales controlados por difusión, cuando los transitorios presentan un máximo ( $j_{\text{máx}}$ ,  $t_{\text{máx}}$ ) y después tienen una caída asintótica de la corriente que puede ser explicada por la ecuación de Cottrell. Sin embargo, esta asume la reducción simultánea de dos o más metales [63]. Esta ecuación es bastante más compleja comparada con las anteriores, sin embargo, nos ayuda a analizar la cinética de deposición de metales para formar una aleación.

$$i = -\frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \left( 1 - \exp \left[ -N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left( t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \right) \quad (1.47)$$

Siendo:

$$D_w = \frac{z_1 D_1 \gamma + z_2 D_2}{\gamma(z_1 x_1 + z_2 x_2)} \quad (1.48)$$

$$D_a = \frac{\gamma D_1 + D_2}{\gamma + 1} \quad (1.49)$$

$$C^* = \gamma C_2^* = C_1^* \quad (1.50)$$

$$\gamma = \frac{C_1^*}{C_2^*} \quad (1.51)$$

$$k = \sqrt{8\pi C^* (x_1 v_{m,1} + x_2 v_{m,2})} \quad (1.52)$$

$$x_1 = \frac{C_1^*}{C_1^* + C_2^*} \quad (1.53)$$

$$x_2 = \frac{C_2^*}{C_1^* + C_2^*} \quad (1.54)$$

Donde  $D_w$  es el coeficiente de transferencia de carga,  $D_a$  es el coeficiente de difusión aparente,  $z_1$  y  $z_2$  son los electrones transferidos,  $D_1$  y  $D_2$  los coeficientes de difusión de las especies 1 y 2 de la solución,  $x_1$  y  $x_2$  son las fracciones molares de los componentes,  $C^*$  es la concentración efectiva,  $v_{m,1}$  y  $v_{m,2}$  son los volúmenes molares,  $F$  la constante de Faraday,  $A$  la velocidad de nucleación y  $N_0$  la densidad de los sitios activos.

La densidad de corriente en el máximo ( $i_{m\acute{a}x}$ ) y su correspondiente tiempo ( $t_{m\acute{a}x}$ ) satisface la condición:

$$\ln \left[ 1 - \frac{i_{m\acute{a}x} t_{m\acute{a}x}^{1/2}}{a} \right] + x - \alpha(1 - e^{-x/\alpha}) = 0 \quad (155)$$

dónde:

$$a = \frac{D_w F C^*}{(\pi D_a)^{1/2}} \quad (156)$$

$$\alpha = \frac{N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2}}{A} \quad (157)$$

$$x = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} t_{m\acute{a}x} \quad (158)$$

$$\ln [1 + 2x(1 - e^{-x/\alpha})] - x + \alpha(1 - e^{-x/\alpha}) = 0 \quad (159)$$

Las ecuaciones (1.55) y (1.59) hacen un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, donde pueden ser resueltas numéricamente y así obtener parámetros cinéticos de nucleación de depósitos binarios formados por la reducción simultánea de dos cationes.

# CAPÍTULO 2

---

## Justificación y Objetivos

### 2.1 JUSTIFICACIÓN

La síntesis de nanomateriales es actualmente una de las ramas más activas dentro de la nanociencia. La idea de mejorar nuevos dispositivos con alta capacidad de almacenamiento de información y/o energía a bajo costo, es atractivo para el mercado de la electrónica. Por lo que, este trabajo, aporta las condiciones necesarias para obtener nanoestructuras de diferente tamaño, estructura y propiedades a partir de la síntesis electroquímica, vía alterna para obtener nanoestructuras con alto magnetismo.

### 2.2 OBJETIVOS

#### 2.2.1 GENERAL

Estudiar desde un punto de vista termodinámico y cinético, la síntesis de nanoestructuras magnéticas, sobre diferentes substratos, a partir de la variación y control de parámetros electroquímicos macroscópicos, tales como el potencial aplicado, composición del baño electrolítico y substrato, para la obtención de nanoestructuras.

## 2.2.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Analizar mediante diagramas de zonas de predominio y de Pourbaix la distribución de especies químicas para cada baño propuesto de los sistemas: Co, Fe, Pd, Co–Fe, Co–Pd y Co–Fe–Pd, con la finalidad de conocer si las especies presentes en la disolución modificaran la cinética de electrodeposición.
- ✓ Realizar un estudio por voltamperometría cíclica de los baños propuestos, controlando y variando la temperatura, sobre los sustratos de CV, HOPG y Pd, para los seis sistemas considerados en el objetivo anterior, para determinar los potenciales de electrocristalización y disolución del depósito.
- ✓ Determinar los parámetros de nucleación y crecimiento de los seis sistemas, controlando y variando la temperatura, mediante un estudio cronoamperométrico, sobre los sustratos de CV, HOPG y Pd, para la obtención de las nanoestructuras.
- ✓ Correlacionar las formas derivadas de los depósitos obtenidos bajo las condiciones experimentales, mediante SEM, AFM y MFM, para determinar el tamaño, la forma y el magnetismo.

# CAPÍTULO 3

---

## Metodología Experimental

### 3.1 MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS

#### 3.1.1 MATERIAL

- \* Electrodo de referencia: Ag/AgCl
- \* Electrodo Auxiliar: Barra de grafito
- \* Electrodo de trabajo:
  - \* Electrodo de Carbón Vítreo (TACUSSEL, provisto por BAS)
  - \* Electrodo de Grafito Piroclítico Altamente Orientado –HOPG
  - \* Electrodo de Paladio (TACUSSEL, provisto por BAS)

#### 3.1.2 EQUIPO

- \* Potenciostato electrochemical analyzer BAS100B con interfase gráfica  
BAS100W
- \* Potenciostato EPSILON
- \* Microscopios ópticos SCALAR-USB con un poder de aumento de imagen  
de 200X y 400X
- \* Espectrofotómetro UV-VIS

- \* Pulidora de electrodos marca MTI CORPORATION
- \* Controlador de temperatura Techne Tempette Te-8D
- \* Microscopio STM marca Jeol 5600, con un módulo AFM (Instituto de Física de la UNAM)

### 3.1.3 REACTIVOS

- \*  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  al 99 % (SIGMA)
- \*  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro al 99 % (Riedel-de Haën)
- \*  $\text{FeSO}_4$  (Aldrich Chemistry)
- \*  $\text{PdCl}$  (II) al 99.9 % (Aldrich Chemistry)
- \*  $\text{KCl}$  al 99.5 % (Fluka Chemika)
- \*  $\text{NaCl}$  al 99.5 % (Fluka)
- \* Alúmina 0.05  $\mu\text{m}$  (Bhueler)
- \* Agua destilada
- \* Agua desionizada

## 3.2 METODOLOGÍA

Para la obtención de nanoestructuras magnéticas de Co–Fe–Pd, se inició con un estudio por separado de Co (II), Fe (II) y Pd (II), para después estudiar las aleaciones Co–Fe y Co–Pd. El análisis para cada sistema constó de:

**Paso 1:** *Estudio Termodinámico de la Solución*

Antes de obtener las nanoestructuras y mediante estudios termodinámicos (Diagramas de Zonas de Predominio y de Pourbaix), se diseñaron baños electrolíticos para determinar las concentraciones de aniones y cationes, y así conocer las especies químicas presentes bajo las condiciones de trabajo. Lo anterior debido a que el tipo y concentración de las especies químicas, puede inducir cambios en la cinética de electrocristalización [1]. Los diagramas tipo Pourbaix (E vs pH) se realizaron, con la ayuda del software (Hydrochemical logK Database [2, 3]), para determinar el valor del pH y del potencial de equilibrio aparente de la especie que se reduce.

**Paso 2:** *Condiciones Experimentales*

Las temperaturas de trabajo se seleccionaron de acuerdo a la evolución de los ensayos, tomando como base 298, 303, 308 y 313 K, ya que a estas temperaturas la evaporación es mínima y la concentración se mantiene constante, y así es posible verificar el comportamiento que tiene cada sistema al variar la temperatura. Los substratos que se ocuparon fueron: Carbón Vítreo (CV), Grafito Piroclítico Altamente Orientado (HOPG) y Paladio (Pd) los cuales se seleccionaron debido a su naturaleza inerte en el rango de potencial analizado. Antes de cada experimento los electrodos de CV y Pd se pulieron con alúmina 0.05  $\mu\text{m}$  y lavados con agua desionizada, y antes de cada experimento se burbujeo nitrógeno a la solución, para desplazar el oxígeno.

**Paso 3:** Estudio Voltamperométrico

Mediante este estudio se determinó la ventana de potencial (véase Tabla 3.1) donde fue posible llevar a cabo el proceso de electrocristalización de los metales sobre los substratos CV, HOPG y Pd, así como determinar el coeficiente de difusión a diferentes velocidades, entre otros parámetros electrocinéticos.

**Tabla 3.1** Ventana de potencial y velocidad de barrido para los diferentes sistemas.

Sistema	Substrato	Ventana de potencial (mV)	Velocidad de barrido (mV·s <sup>-1</sup> )
<b>Cobalto (II)</b>	CV	600 a -1000	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
	HOPG	600 a -1000	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
	Pd	600 a -1000	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
<b>Hierro (II)</b>	CV	250 a -1200	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
	HOPG	250 a -1200	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
	Pd	-300 a -1300 a 600	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
<b>Paladio (II)</b>	CV	800 a -1000	10, 20, 30, 40, 50, 60
	HOPG	800 a -1000	10, 20, 30, 40, 50, 60
	Pd	800 a -1000	10, 20, 30, 40, 50, 60
<b>Co-Fe</b>	CV	100 a -1200	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
	HOPG	100 a -1200	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
	Pd	100 a -1200	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
<b>Co-Pd</b>	CV	600 a -1200	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
	HOPG	600 a -1200	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
	Pd	600 a -1200	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
<b>Co-Fe-Pd</b>	CV	800 a -1200	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
	HOPG	800 a -1200	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200
	Pd	800 a -1200	10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200

**Paso 4:** Estudio Cronoamperométrico

Para determinar la cinética de formación de la nueva fase metálica en los substratos de CV, HOPG y Pd, se realizaron transitorios corriente–tiempo, bajo las condiciones que se muestran en la Tabla 3.2. Una vez obtenidos los transitorios experimentales, se ajustaron a modelos matemáticos no–lineales reportados en el capítulo 1.

**Tabla 3.2** Tiempo y pulso de potencial aplicado en cada sistema.

<b>Sistema</b>	<b>Substrato</b>	<b>Rango de potencial (mV)</b>	<b>Tiempo (s)</b>
<b>Cobalto (II)</b>	CV	-950 a -1080 c/10 mV	32
	HOPG	-950 a -1080 c/10 mV	32
	Pd	-500 a -800 c/10 mV	5
<b>Hierro (II)</b>	CV	-1100 a -1200 c/10 mV	10
	HOPG	-950 a -1080 c/10 mV	10
	Pd	-950 a -1080 c/10 mV	10
<b>Paladio (II)</b>	CV	-700 a -950 c/10 mV	10
	HOPG	-700 a -950 c/10 mV	10
	Pd	-700 a -950 c/10 mV	10
<b>Co–Fe</b>	CV	-700 a -1200 c/10 mV	10
	HOPG	-700 a -1200 c/10 mV	10
	Pd	-700 a -1200 c/10 mV	10
<b>Co–Pd</b>	CV	-1100 a -1200 c/10 mV	10
	HOPG	-900 a -1000 c/10 mV	10
	Pd	-750 a -950 c/10 mV	10
<b>Co–Fe–Pd</b>	CV	-700 a -950 c/10 mV	10
	HOPG	-700 a -950 c/10 mV	10
	Pd	-700 a -950 c/10 mV	10

**Paso 5:** *Estudio morfológico*

Una característica principal de las nanoestructuras, es que deben tener el mismo tamaño para que muestren las propiedades de interés particular. Para observar los depósitos obtenidos se empleó la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), la cual permite visualizar la morfología de los sólidos, produciendo imágenes tridimensionales de la superficie del objeto [4, 5]. Esta microscopía explora la superficie de la imagen punto a punto, su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones y reflejarlos en la pantalla de una televisión [6]. Para realizar este estudio se retiró el depósito de la superficie de los electrodos de trabajo, y fueron colocados sobre una cinta adhesiva de grafito. Ningún depósito tuvo que recubrirse con oro, debido a que son depósitos metálicos.

En cuanto a la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas de orden de los nano-Newton. Este microscopio puede realizar dos tipos de medidas: imagen y fuerza. Para la imagen, al analizar la muestra, se registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de fuerzas, de sólo unos 200  $\mu\text{m}$  de longitud. Mientras que para la medición de la fuerza, se basa en la obtención de minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar, midiendo la fuerza de los átomos del material a escala nanométrica [7, 8].

# CAPÍTULO 4

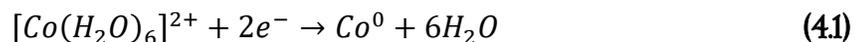
---

## Síntesis Electroquímica de Nanoestructuras

### 4.1 COBALTO (II)

#### 4.1.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA SOLUCIÓN

La composición del baño electrolítico para este sistema es 0.01 M CoSO<sub>4</sub> en 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=7, natural). En trabajos anteriores [1], se ha establecido que la especie química predominante, bajo las condiciones experimentales de trabajo de Co (II), es el complejo [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, donde el potencial de equilibrio se calculó como -533 mV vs Ag/AgCl (sat. KCl), encontrando la siguiente reacción química:

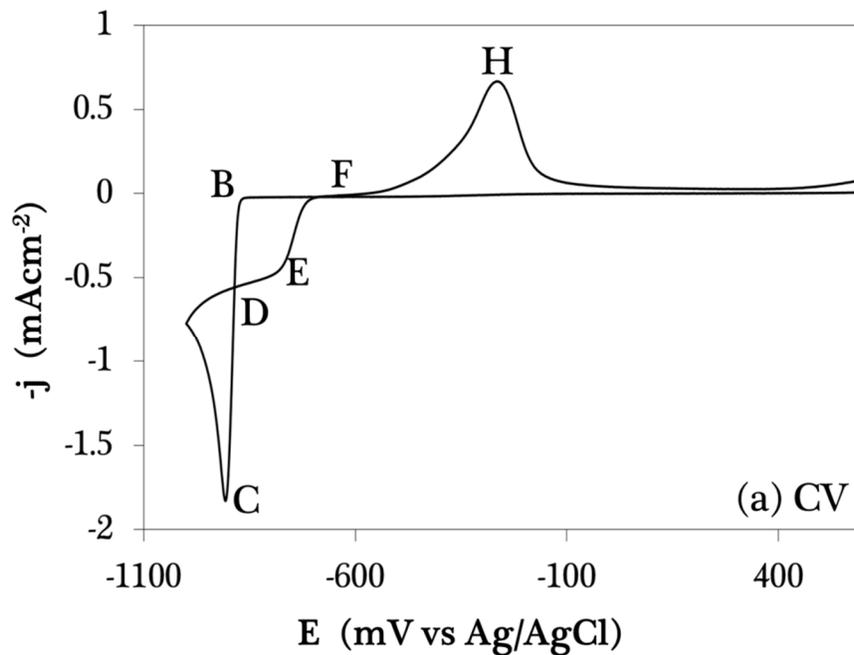


#### 4.1.2 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO

Para este sistema, se realizó un barrido cíclico de potencial para determinar los potenciales de inicio de cristalización y disolución del depósito de Cobalto, sobre la superficie de los electrodos de trabajo. Las temperaturas de trabajo seleccionadas para estos sistemas fueron 298, 303, 308 y 313 K. La

---

Figura 4.1 muestra voltamperogramas típicos en CV, HOPG y Pd, cuando se somete a un barrido de potencial de 600 a  $-1000$  mV, a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , y a una temperatura de 298 K. En el caso del sustrato de Pd, ver Figura 4.1c, es posible observar el cambio de pendiente que indica la presencia de una adsorción de hidrógeno, aproximadamente en  $-300$  mV (vs Ag/AgCl).



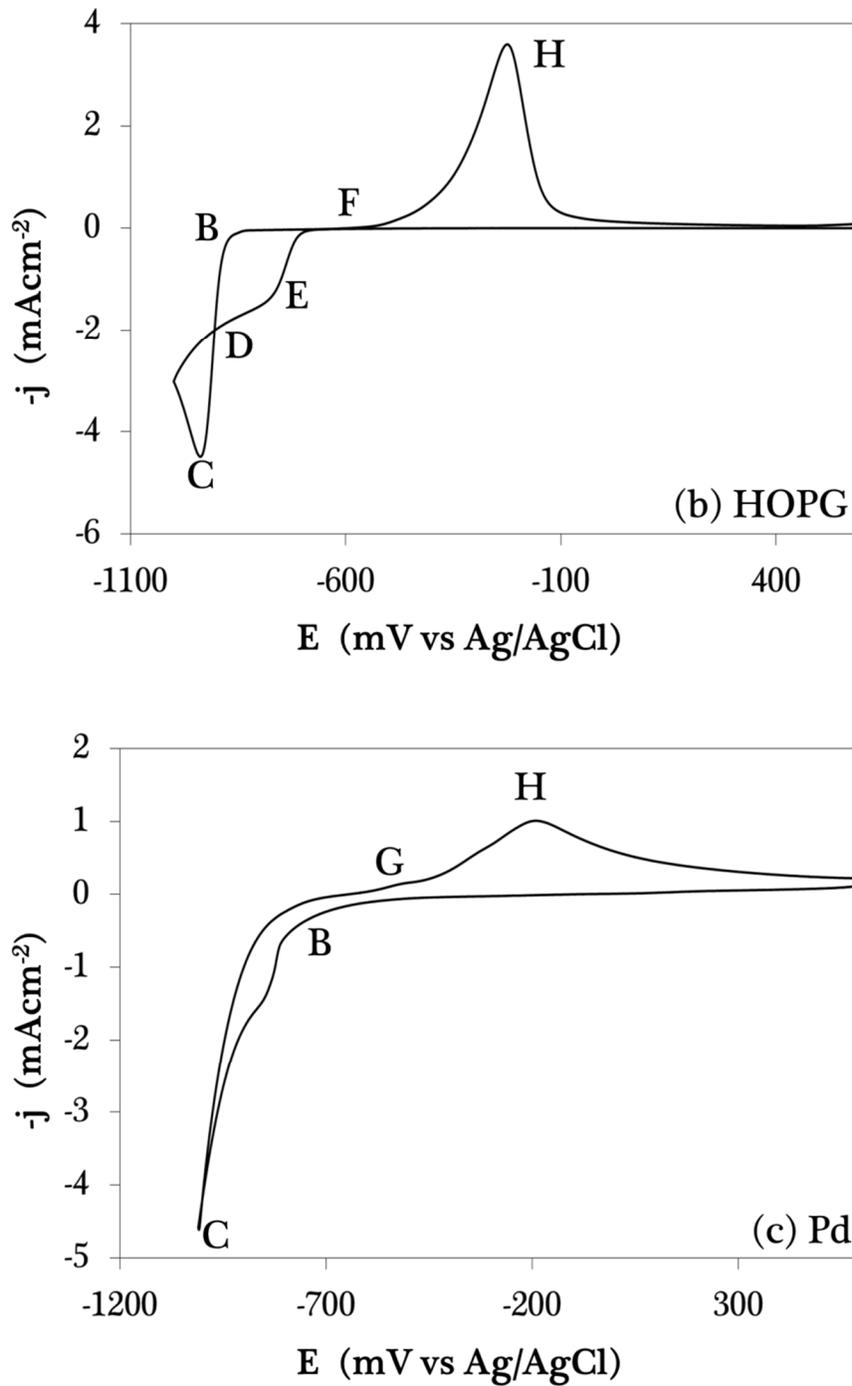


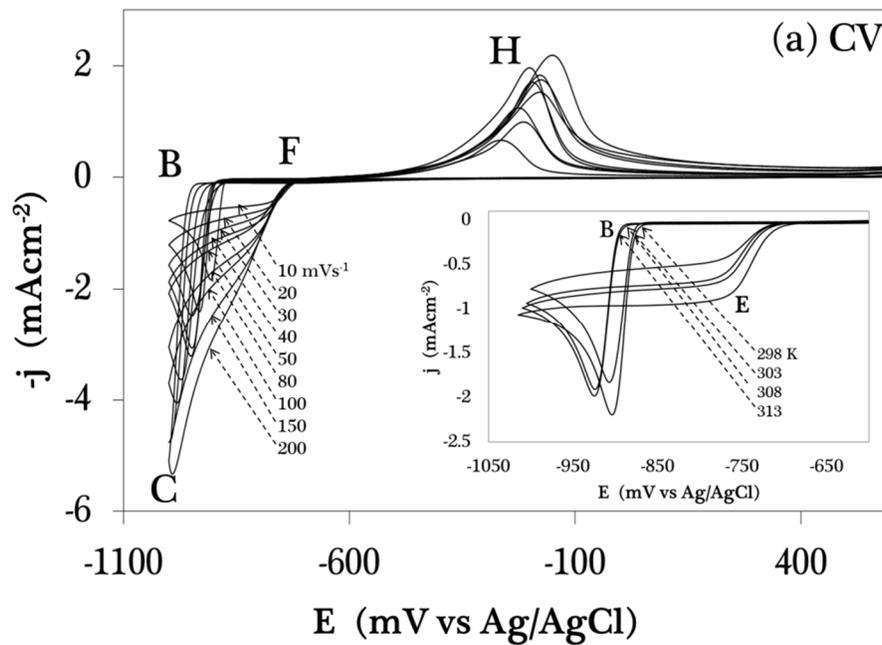
Figura 4.1 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos para (a) CV, (b) HOPG y (c) Pd a partir de una solución 10<sup>-2</sup> M CoSO<sub>4</sub> en 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una velocidad de 10 mVs<sup>-1</sup> y a 298 K.

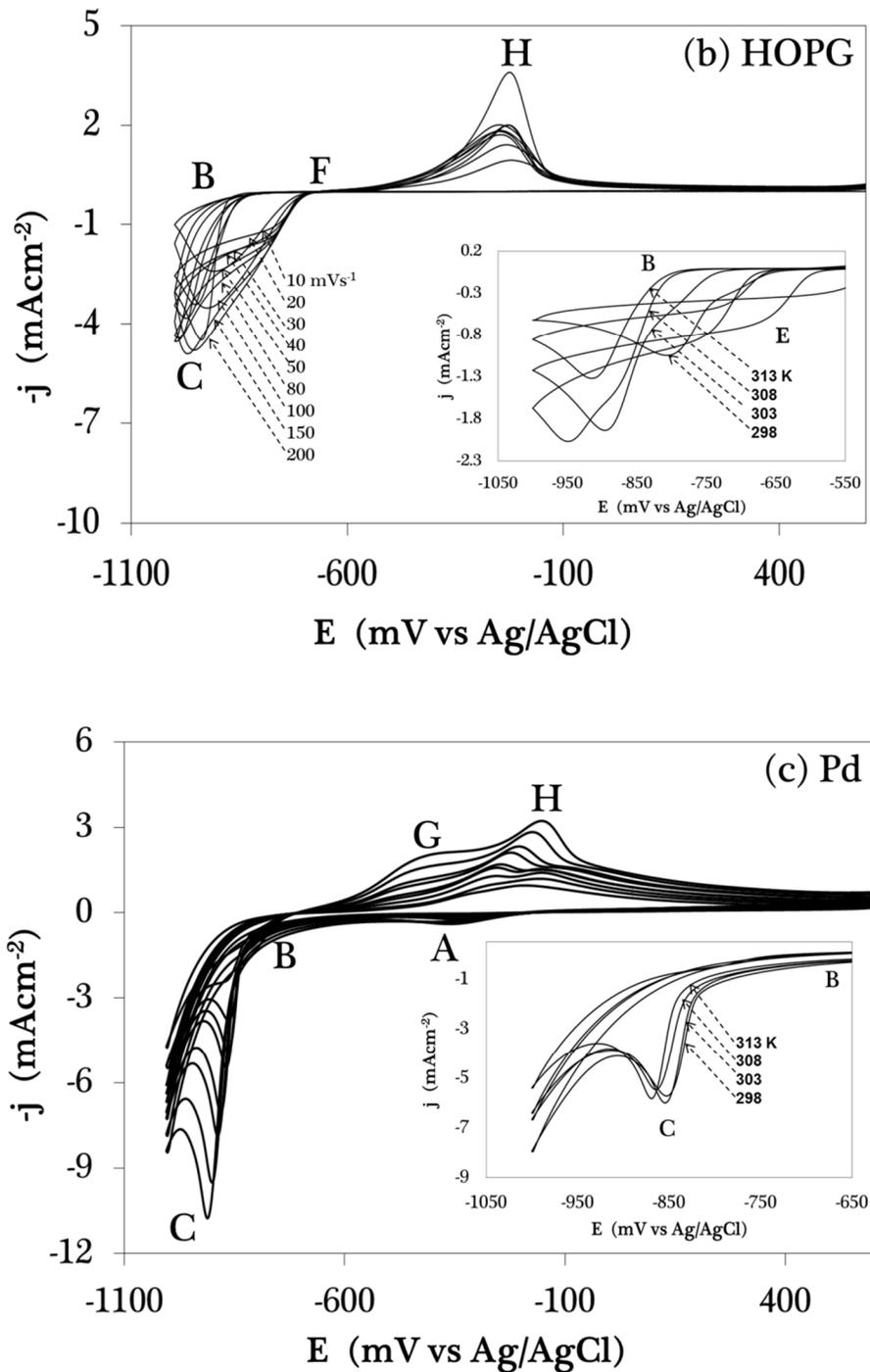
Para los tres sustratos, el barrido se inicia en 600 mV. En dirección catódica, se observa el inicio de disminución de corriente (punto B), lo que se debe generalmente al inicio de un proceso de electrocristalización. A potenciales más catódicos es posible notar la formación del depósito masivo del ion metálico (punto C). Al invertir el barrido de potencial se observa un sobrecruce de potencial (punto D) –solo para CV y HOPG, en el caso del electrodo de Pd no fue posible observarlo debido a la presencia de hidrógeno que se traslapa con el proceso de nucleación y crecimiento. Este sobrecruce en el punto D, se ha relacionado con la formación de una nueva fase que involucra un proceso de nucleación [2]. Siguiendo el barrido en dirección anódica, en los sustratos CV y HOPG, se observa una segunda formación de depósito de cobalto (punto E) sobre el depositado previamente en el barrido directo al igual un segundo cruce (punto F), el cual puede ser asociado con el potencial de equilibrio aparente del sistema  $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$ . En la zona anódica, se observan la formación del punto H, el cual es precedido por el punto G, el cual solo se observa en el sustrato de Pd, la interpretación de estos puntos aun no queda claro, ya que los relacionan con la disolución de cobalto depositado, o con la formación de hidróxido de cobalto.

#### 4.1.21 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO

Una vez determinados los potenciales de electrocristalización, se realizaron voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, para identificar el comportamiento del depósito sobre los electrodos de trabajo. La

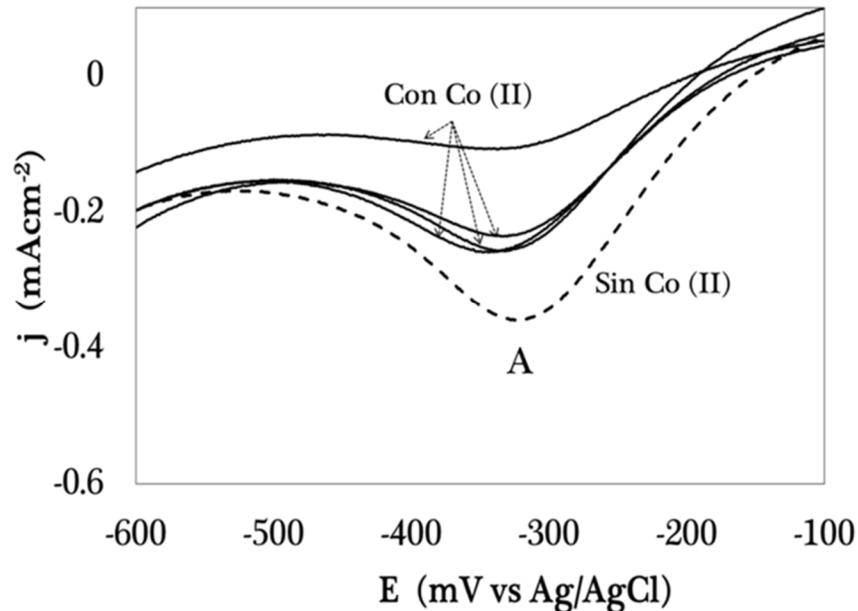
Figura 4.2 muestra que conforme aumenta la velocidad de barrido, el potencial de cristalización se desplaza hacia valores catódicos, lo cual indica que se necesita mayor requerimiento energético para depositar el ion metálico sobre la superficie de los electrodos a altas velocidades de barrido, este mismo comportamiento se muestra cuando se incrementa la temperatura, lo cual puede observar en la ampliación.





**Figura 4.2** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido para (a) CV, (b) HOPG y (c) Pd, a partir de una solución 10<sup>-2</sup> M CoSO<sub>4</sub> en 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La ampliación muestra el desplazamiento hacia valores catódicos del potencial de electrocristalización conforme al incremento de la temperatura.

Al incrementar la velocidad de barrido se observa en el sustrato de Pd, la formación de un punto A, el cual se verifica con un barrido cíclico de potencial en el electrolito soporte, ver Figura 4.3.



**Figura 4.3** Comparación de los voltamperogramas a las cuatro temperaturas con el electrolito soporte para el sustrato de Pd, a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  en  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ .

El voltamperograma así obtenido mostró la aparición del punto A. Estas señales se asocian con la adsorción de hidrógeno, y no con un upd de cobalto, como se ha reportado en otros trabajos [3]. El proceso de adsorción sigue el mecanismo propuesto por Volmer–Heyrovsky–Tafel [4] donde el primer paso es la formación de átomos de hidrógeno adsorbidos sobre la superficie del electrodo (reacción de Volmer):



donde  $H_{ads}^\circ$  es el átomo de hidrógeno adsorbido sobre la superficie del electrodo. La combinación de dos átomos de hidrógeno adsorbidos produce hidrógeno molecular (reacción de Tafel):

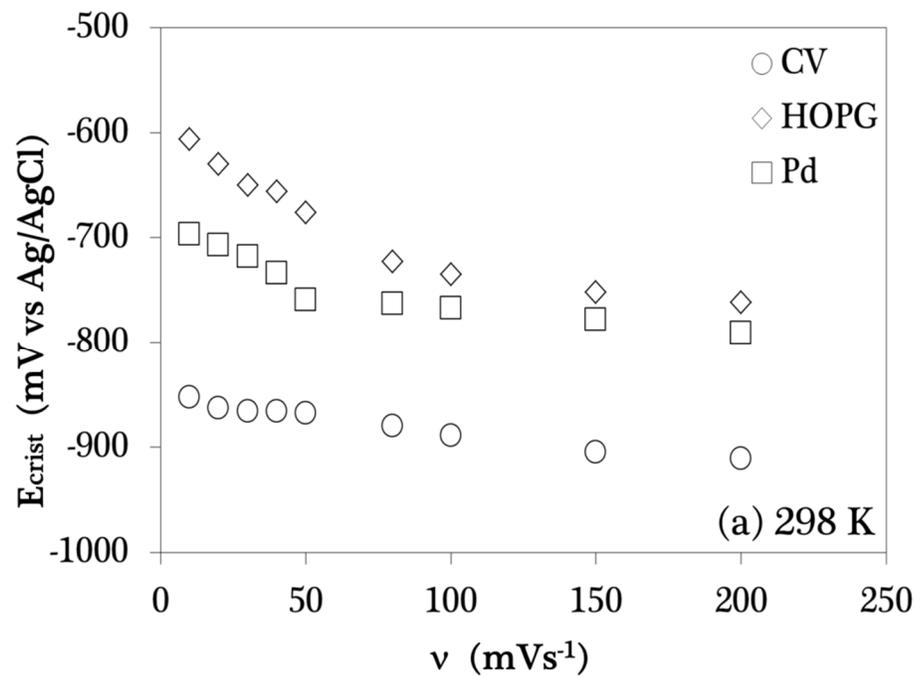


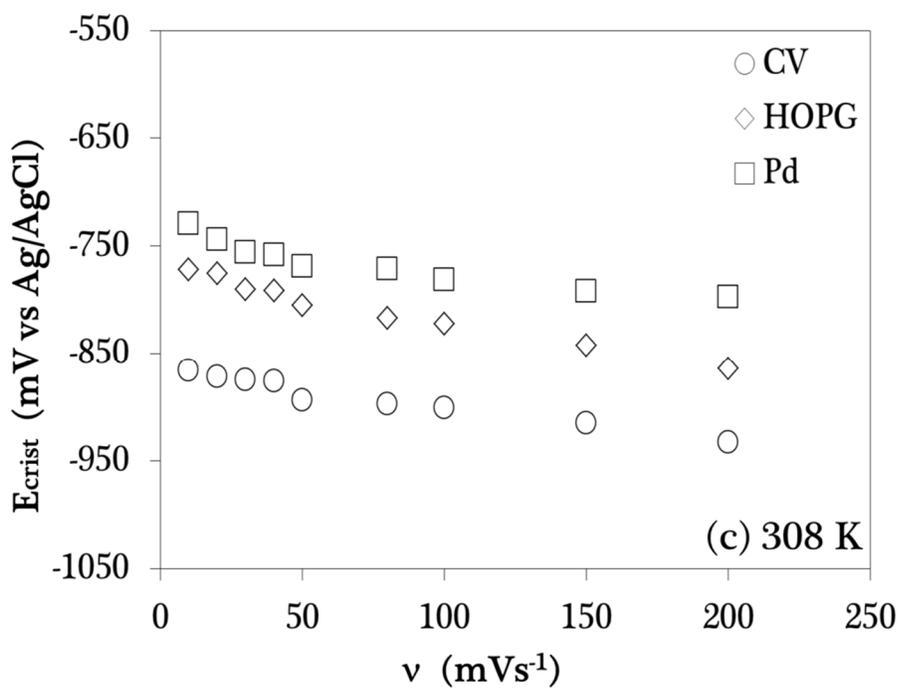
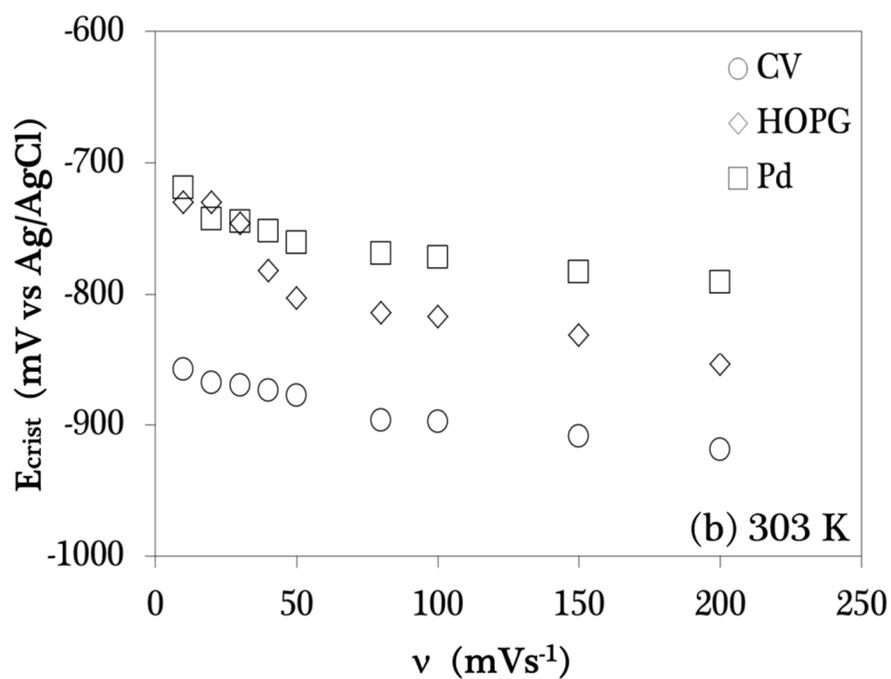
La Tabla 4.1, muestra la comparación de los potenciales de electrocristalización, de los substratos CV, HOPG y Pd a las diferentes velocidades de barrido y temperaturas, sugiriendo que energéticamente el costo del proceso de nucleación se ve incrementado con respecto al aumento de estas condiciones.

Tabla 41 Potenciales de electrocristalización (punto B) para los diferentes sustratos y a las diferentes temperaturas.

$v$ / $mVs^{-1}$	CV / mV						HOPG / mV						Pd / mV					
	298 K		303 K		313 K		298 K		303 K		313 K		298 K		303 K		313 K	
<b>10</b>	-853	-858	-866	-875	-875	-875	-606	-730	-772	-778	-778	-697	-719	-729	-730	-730	-730	
<b>20</b>	-863	-868	-872	-887	-887	-887	-630	-730	-775	-791	-791	-707	-743	-744	-748	-748	-748	
<b>30</b>	-866	-870	-875	-888	-888	-888	-650	-746	-790	-796	-796	-718	-745	-756	-758	-758	-758	
<b>40</b>	-866	-874	-876	-894	-894	-894	-656	-782	-791	-797	-797	-734	-752	-758	-760	-760	-760	
<b>50</b>	-868	-878	-894	-907	-907	-907	-676	-803	-805	-828	-828	-759	-761	-769	-772	-772	-772	
<b>80</b>	-880	-897	-897	-909	-909	-909	-723	-814	-817	-837	-837	-763	-769	-771	-772	-772	-772	
<b>100</b>	-889	-898	-901	-927	-927	-927	-735	-817	-822	-840	-840	-767	-772	-781	-783	-783	-783	
<b>150</b>	-905	-909	-915	-942	-942	-942	-752	-831	-842	-860	-860	-778	-783	-792	-794	-794	-794	
<b>200</b>	-911	-919	-933	-972	-972	-972	-762	-854	-864	-869	-869	-791	-791	-797	-797	-797	-797	

La Figura 4.4 muestra que conforme aumenta la temperatura el potencial de electrocristalización se ve favorecido en los diferentes substratos. A 298 K el costo energético es menor en el substrato de HOPG, a 303, 308 y 313 K el costo energético es menor en el substrato de Pd, mientras que en CV siempre presenta gran costo energético para electrodepositar cobalto.





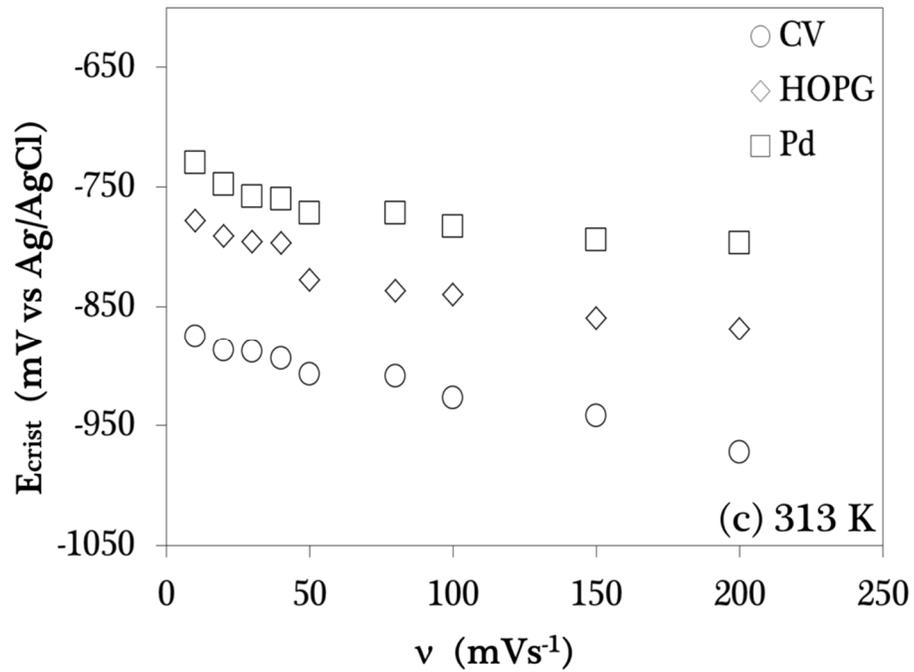


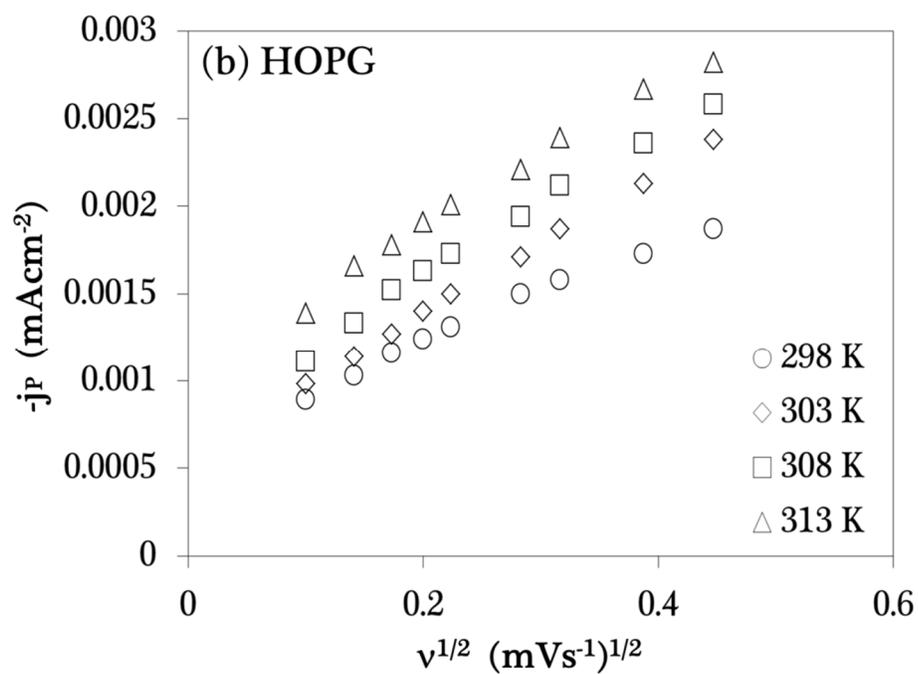
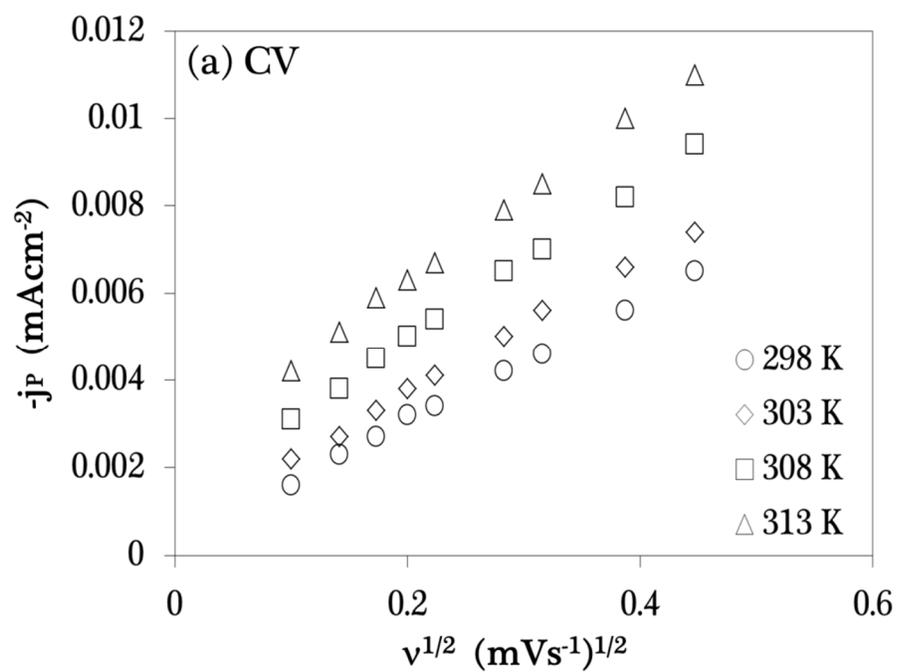
Figura 4.4 Tendencia del potencial de electrocristalización.  
 (a) 298 K, (b) 303 K, (c) 308 K, (d) 313 K.

A partir de los voltamperogramas cíclicos, a las diferentes velocidades de barrido y temperaturas, se determinó el tipo de control cinético durante el proceso de deposición, trazando la densidad de corriente máxima del pico de reducción (punto C), en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, se determinó que los depósitos son controlados por difusión, de acuerdo con la ecuación de Berzins–Delahay [5]:

$$j_P = \frac{i_P}{S} = 367n^{3/2}C_0D^{1/2}v^{1/2} \tag{4.4}$$

donde  $j_P$  es la densidad de corriente máxima (Amperes),  $n$  es el número de electrones transferidos,  $S$  es el área ( $\text{cm}^2$ ),  $C_0$  es la concentración molar en la solución,  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) y  $\nu$  es la velocidad de barrido ( $\text{volts s}^{-1}$ ). La tendencia lineal (ver Figura 4.5), sugiere, que el coeficiente de difusión es directamente proporcional al incremento de la velocidad de barrido.

Es importante mencionar que la ecuación de Berzins–Delahay, es válida cuando la actividad del analito es igual a la unidad, esto significa que a velocidades bajas debe haber depósito pero el potencial no es suficiente para reducir al ion metálico sobre la superficie, por lo que a velocidades bajas de barrido esta ecuación no se puede aplicar. Siguiendo la aproximación reportada por Mendoza–Huizar *et al.* [1], es posible aplicar la ecuación de Berzins–Delahay considerándola a velocidades altas de barrido y extrapolando al origen con la finalidad de calcular de manera correcta el coeficiente de difusión a partir de los trazados de  $-j_P$  vs  $\nu^{1/2}$ . Mediante la tendencia lineal obtenida de esta forma fue posible determinar el coeficiente de difusión de la solución para cada sistema.



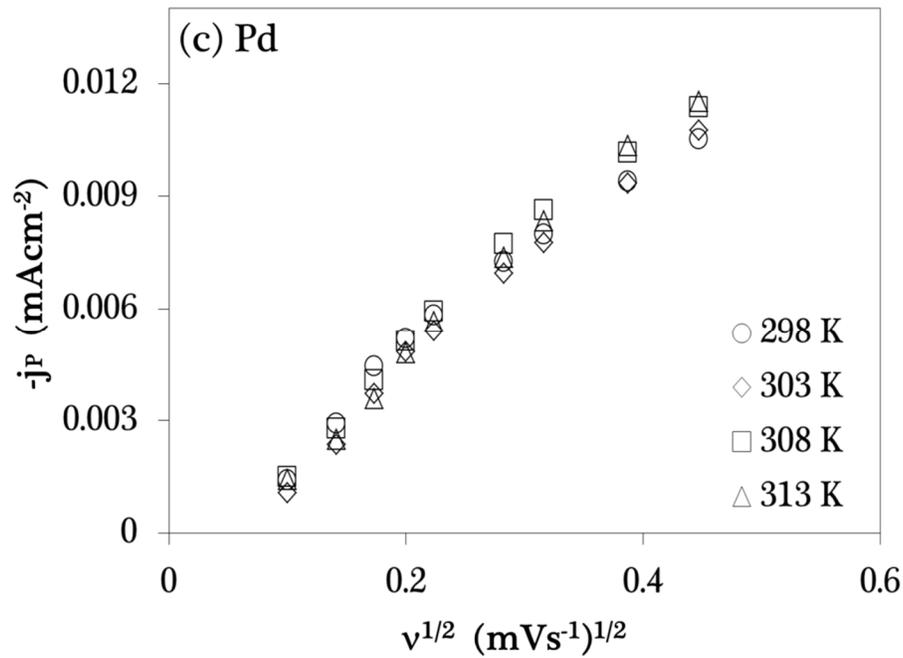


Figura 45  $-j_P$  vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido  $10^{-2}$  M  $\text{CoSO}_4$  en 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a las diferentes temperaturas de trabajo. (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

La siguiente tabla muestra el coeficiente de difusión de cada sustrato a cada temperatura con su respectiva desviación estándar. El grado de concordancia entre los datos que se obtuvieron de la misma manera, muestra que para el sustrato de Pd hay error aleatorio en el análisis. Los coeficientes de difusión sobre el sustrato de CV, son similares a los reportados en la literatura [6].

Tabla 4.2 Coeficientes de difusión para el sistema de Cobalto (II).

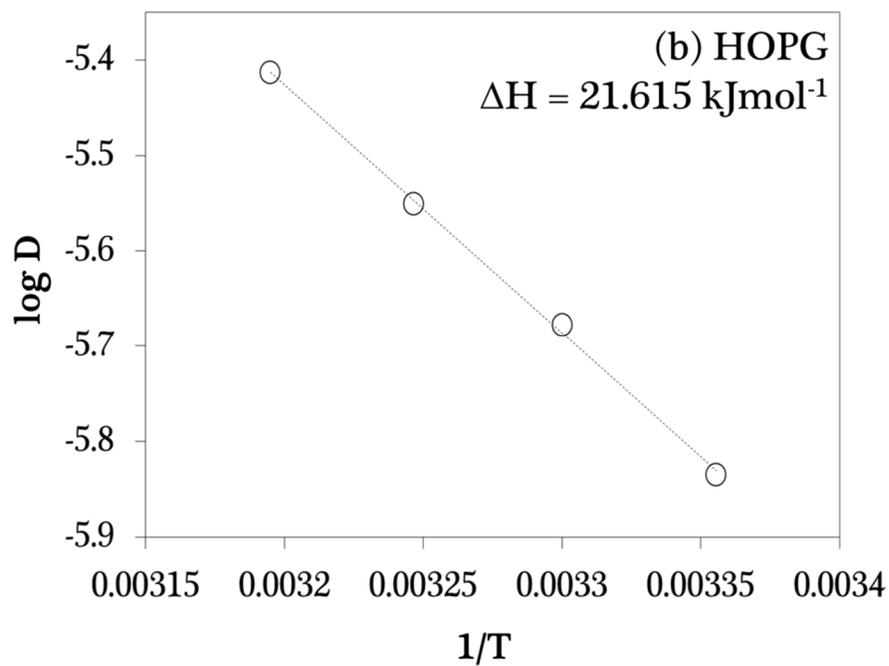
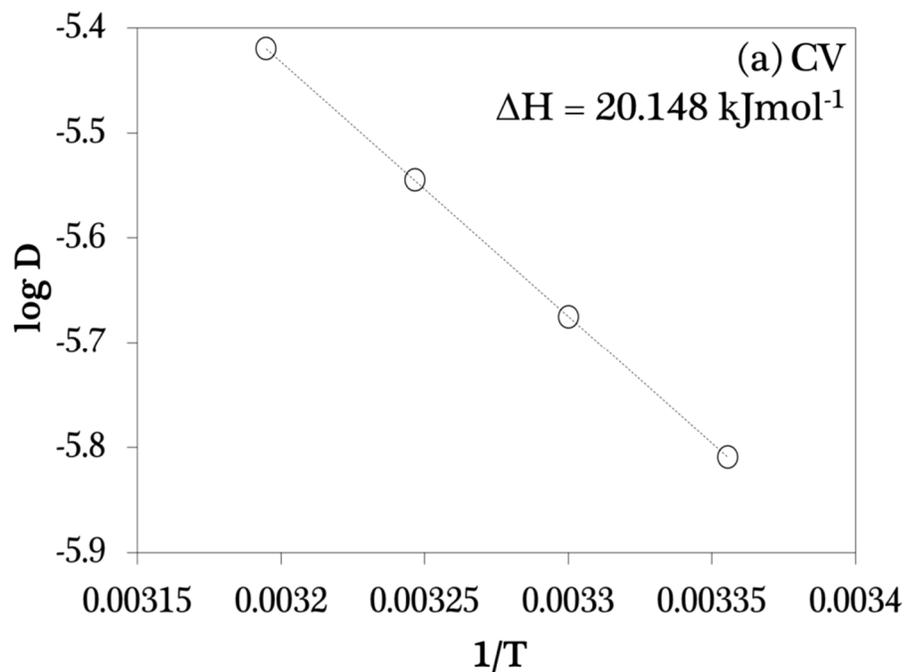
Substrato	D x 10 <sup>-6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )			
	298 K	303 K	308 K	313 K
CV	1.54 ± 0.02	1.35 ± 0.011	1.66 ± 0.011	2.43 ± 0.05
HOPG	1.52 ± 0.02	1.36 ± 0.011	1.82 ± 0.011	2.75 ± 0.05
Pd	1.38 ± 0.02	1.30 ± 0.02	1.54 ± 0.01	1.47 ± 0.004

A partir de estos coeficientes de difusión se determinó la variación con respecto a un incremento de temperatura en cada sistema. Para que los reactivos se transformen en productos, deben adquirir una mínima cantidad de energía, llamada *energía de activación*. A medida que se aumenta la temperatura, la energía térmica suministrada a los átomos en difusión vencen la energía de activación y se mueven con mayor facilidad. Esta energía se determinó mediante la ecuación de Arrhenius:

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{RT}\right) \quad (45)$$

donde  $D^0$  es la difusión estándar,  $\Delta H_D$  es la energía de activación en el proceso de difusión,  $R$  es la constante de los gases ideales (8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) y  $T$  es la temperatura absoluta (K) [7]. Observe la variación logarítmica del coeficiente de difusión contra 1/T (ver Figura 4.6) con sus valores de energía de activación

para el sistema, en los tres substratos, indicando que la energía requerida va incrementando de acuerdo al substrato, debido probablemente a la naturaleza de cada uno de ellos.



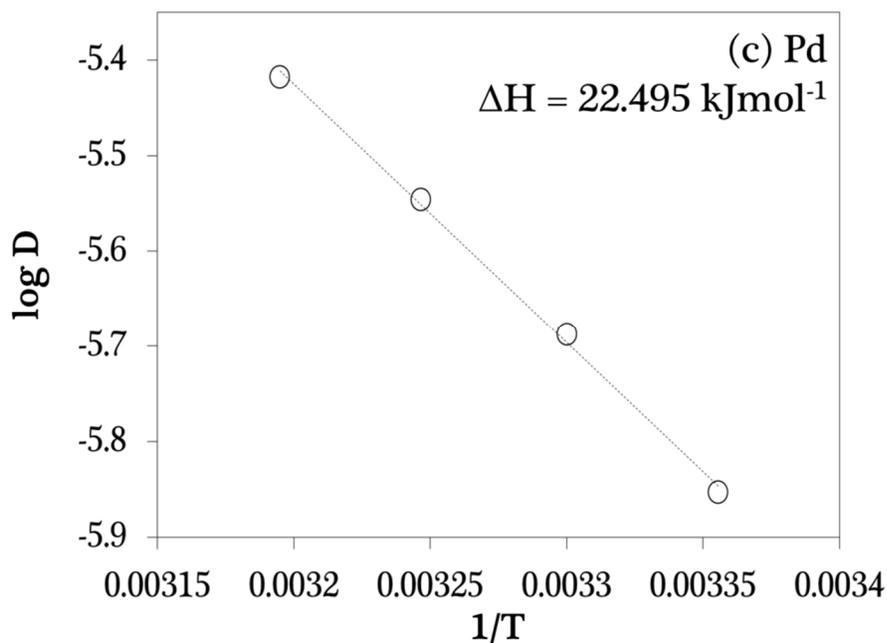


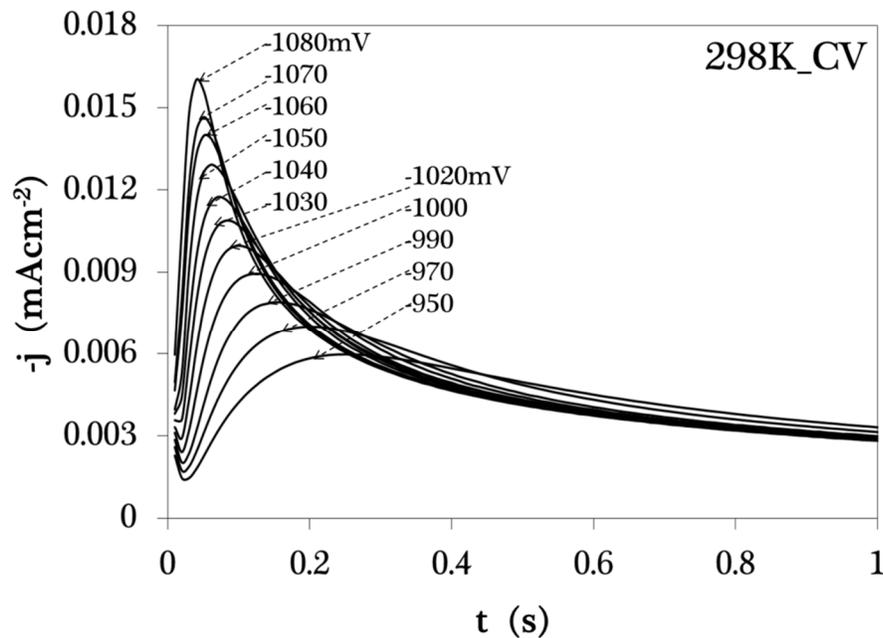
Figura 4.6 Log D vs 1/T con su respectivo valor de  $\Delta H$ . (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

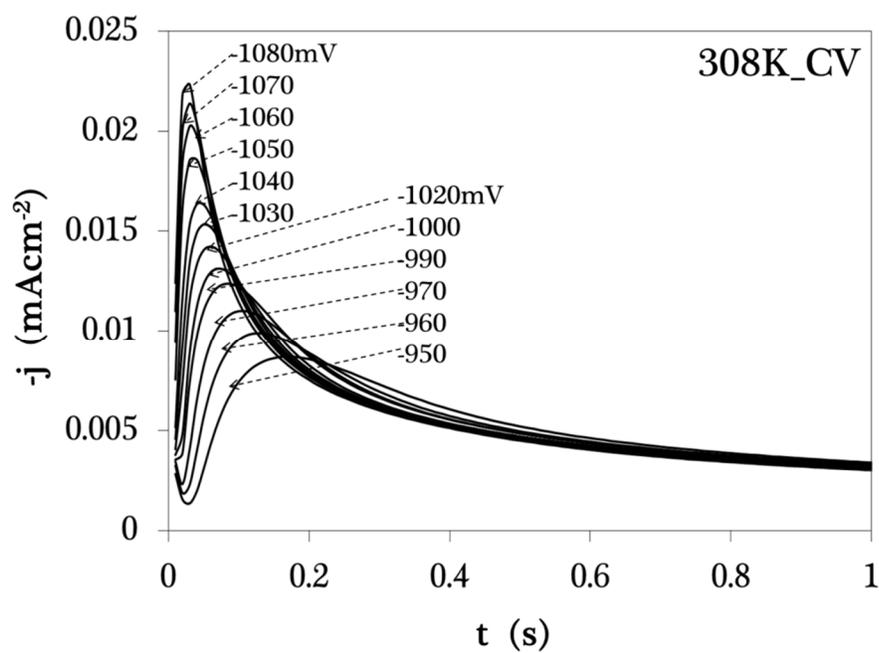
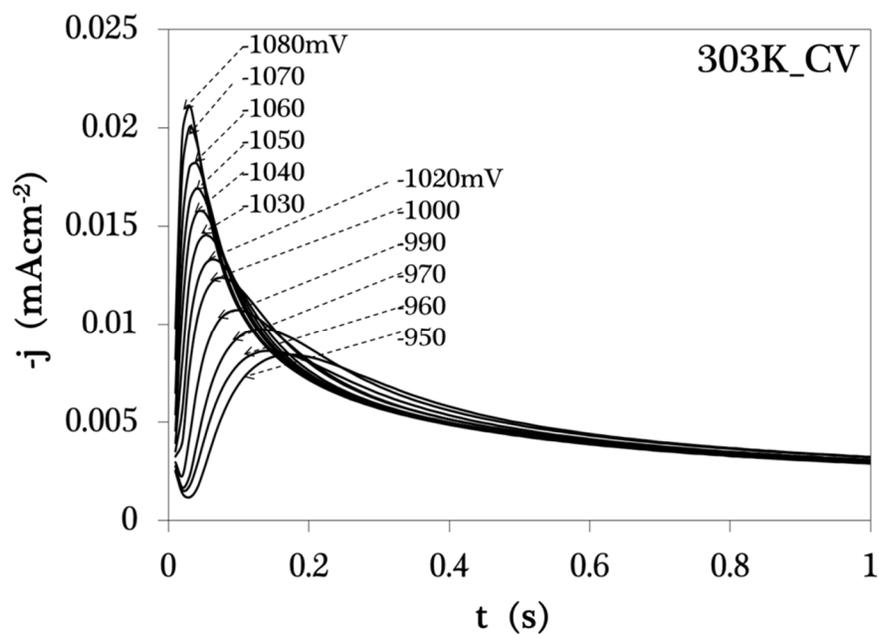
### 4.13 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

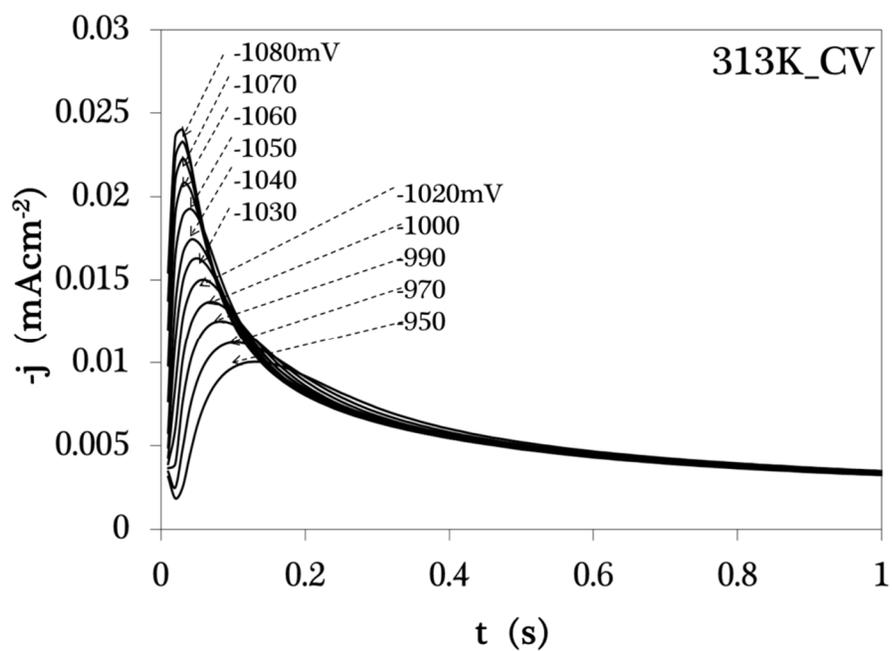
Los transitorios corriente–tiempo, dan una valiosa información acerca de la cinética de electrodeposición, así como como la densidad de la doble capa, y si tenemos un crecimiento 2D o 3D.

Las siguientes figuras muestran una familia de transitorios a diferentes potenciales y temperaturas sobre los tres substratos, mediante la técnica de doble potencial. Estos transitorios se obtuvieron mediante la aplicación inicial de un potencial de 600 mV en el electrodo de trabajo. A este valor de potencial, el depósito de cobalto aún no ocurre, como se muestra en la Figura 4.1. Después de la aplicación del potencial inicial, se aplica un potencial negativo. Los

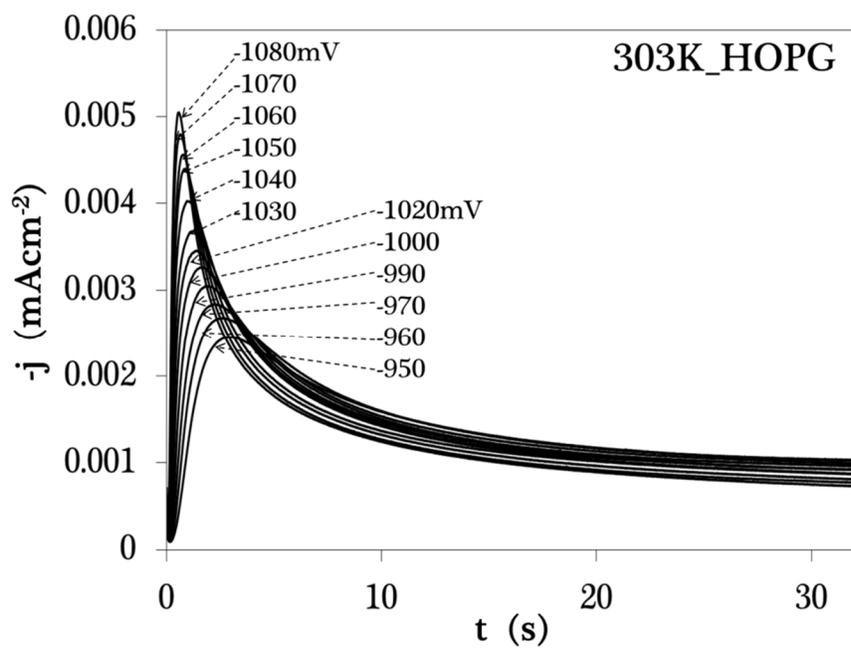
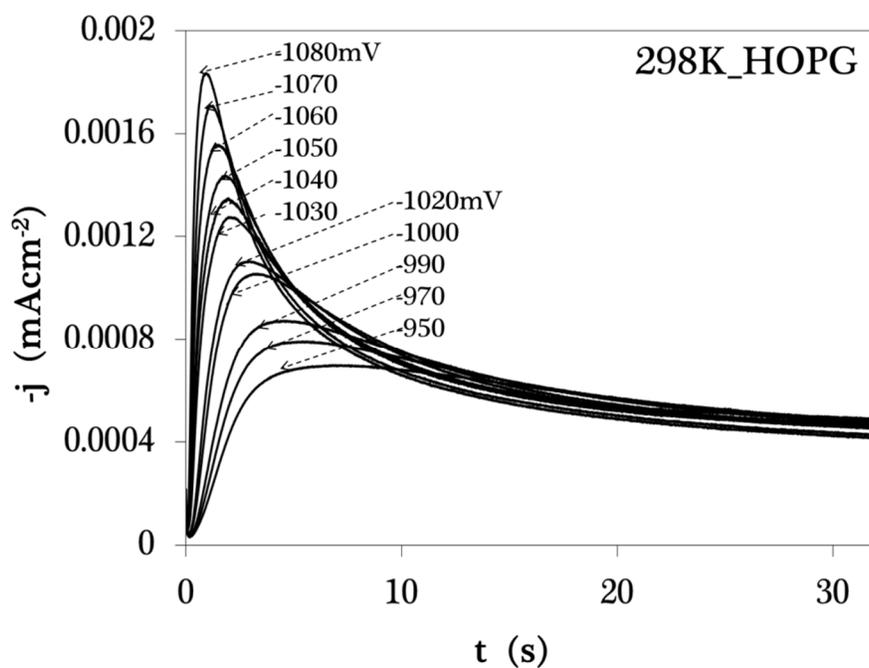
transitorios muestran un aumento en la corriente a tiempos cortos, debido a la aparición y crecimiento de núcleos hasta un valor máximo, seguido de una caída asintótica de la corriente que a sobrepotenciales lo suficientemente catódicos como para que la concentración en la interfase de la especie electrodepositante sea cero, cumpliendo la ecuación de Cottrell [8]. Esta caída de corriente, para CV y HOPG, es característica de un proceso de nucleación tridimensional con un control de difusión (3D-dc), mientras que para Pd, además de este máximo también muestra el proceso de adsorción.

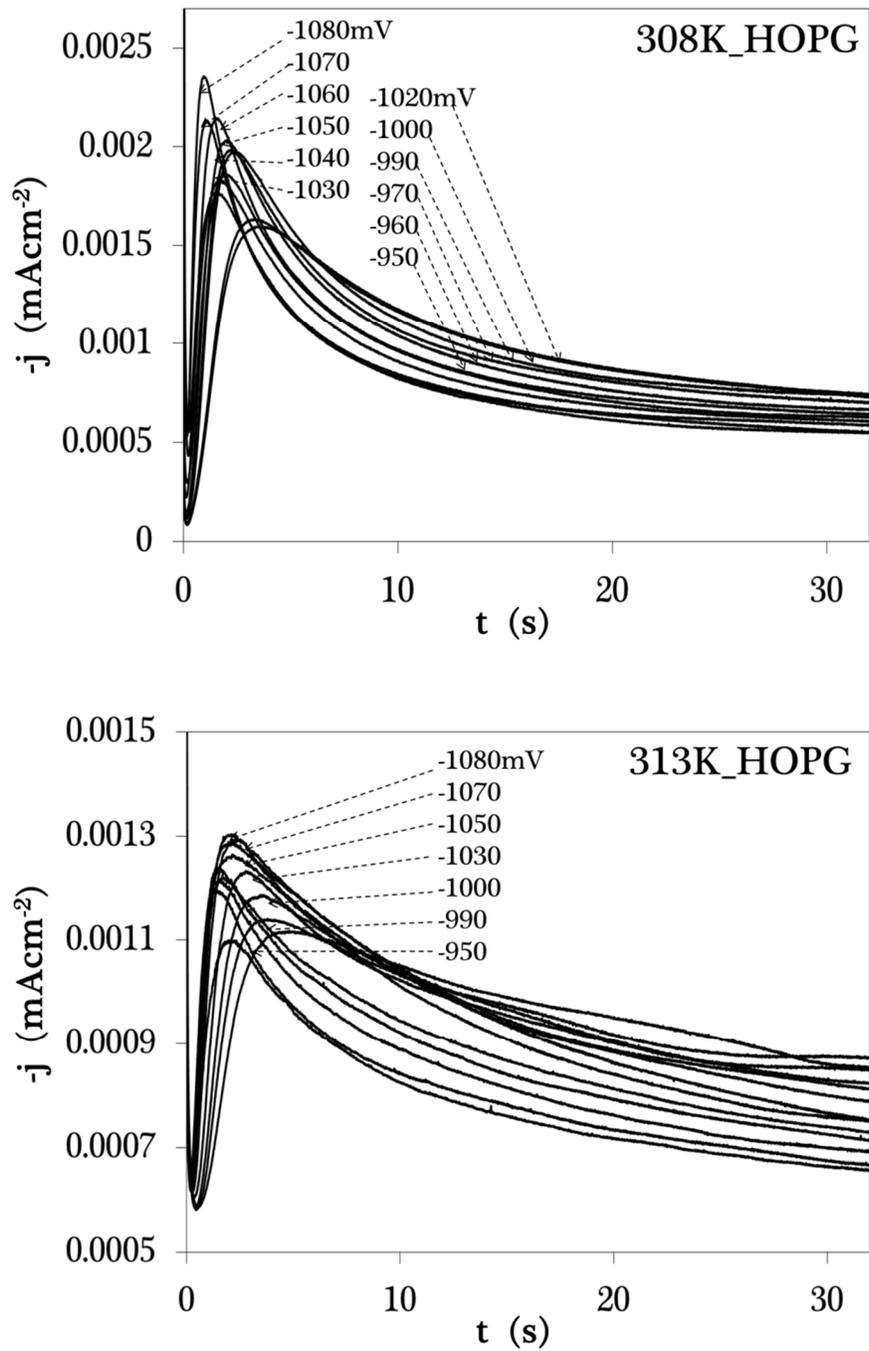




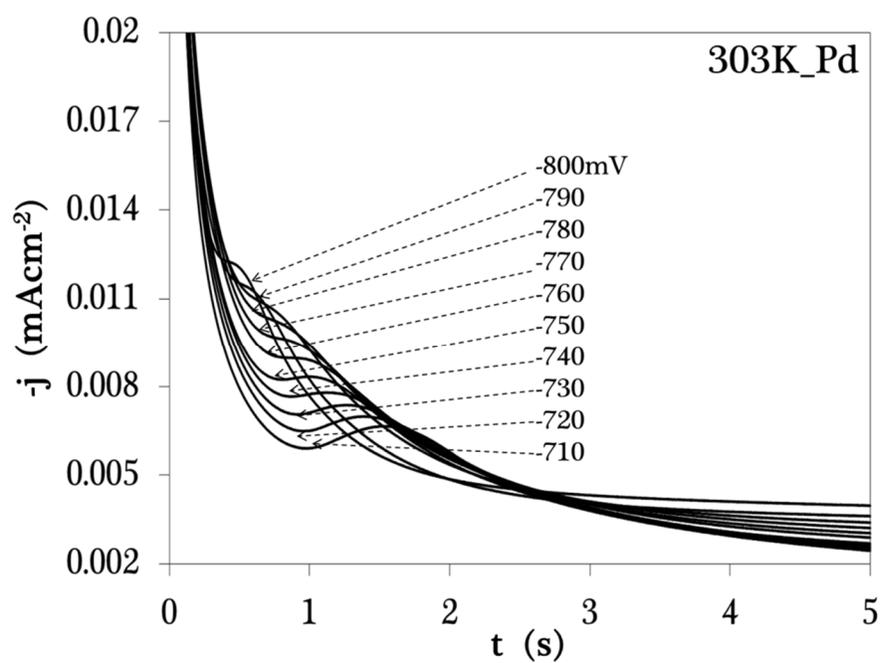
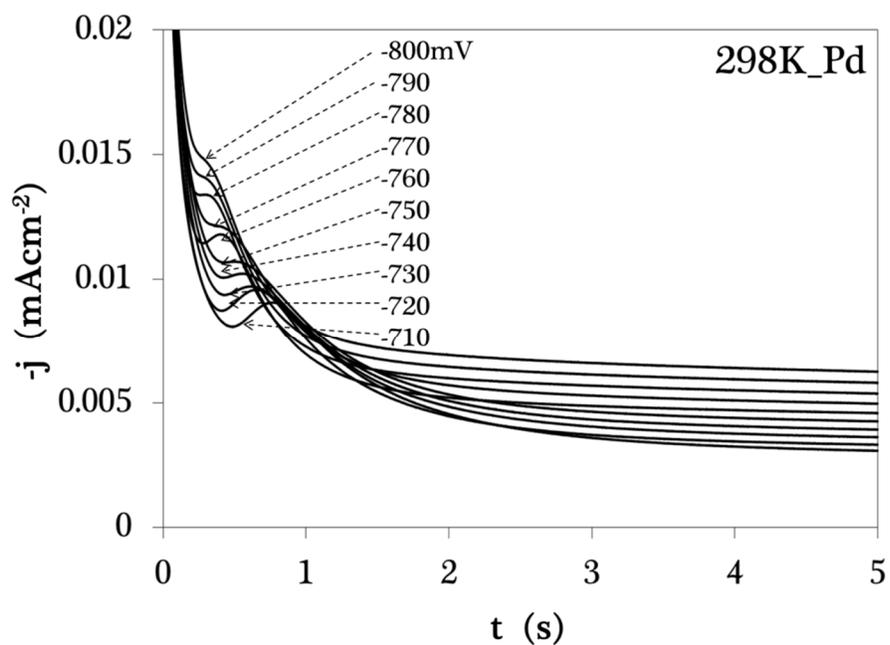


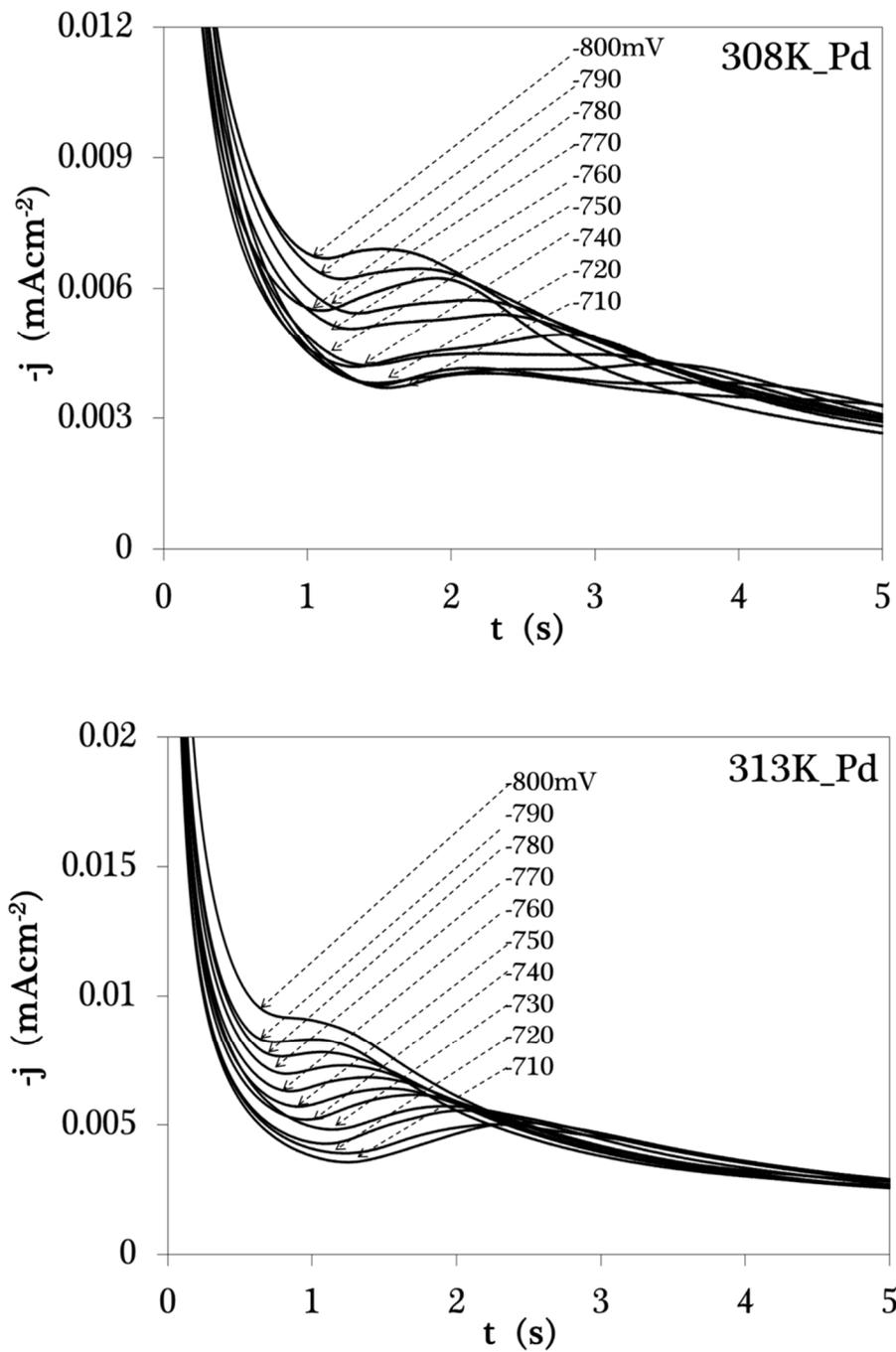
**Figura 4.7** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Cobalto a diferentes potenciales y temperaturas sobre el sustrato de CV a partir de una solución  $10^{-2}$  M  $\text{CoSO}_4$  en 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .





**Figura 4.8** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Cobalto a diferentes potenciales y temperaturas sobre el sustrato de HOPG, a partir de una solución  $10^{-2}$  M  $\text{CoSO}_4$  en 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



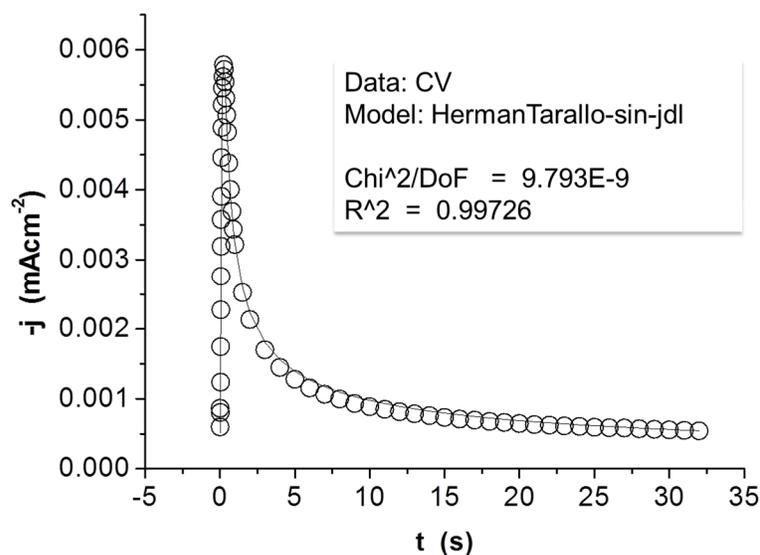


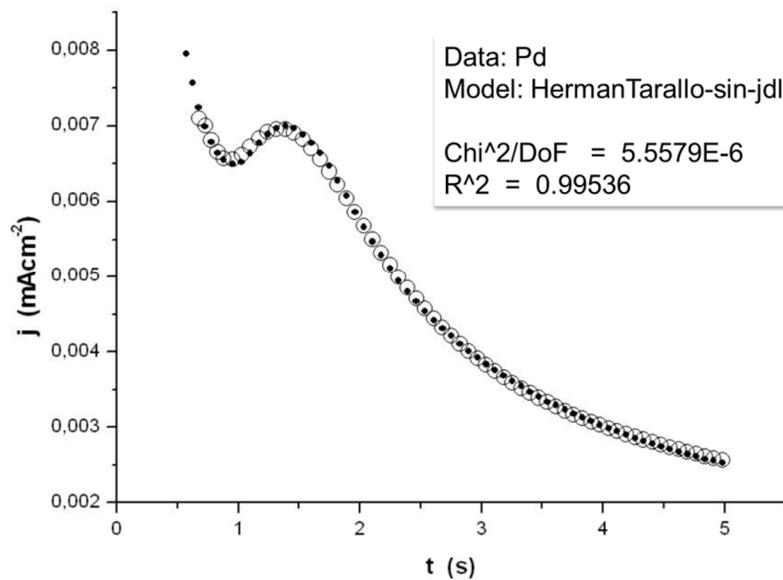
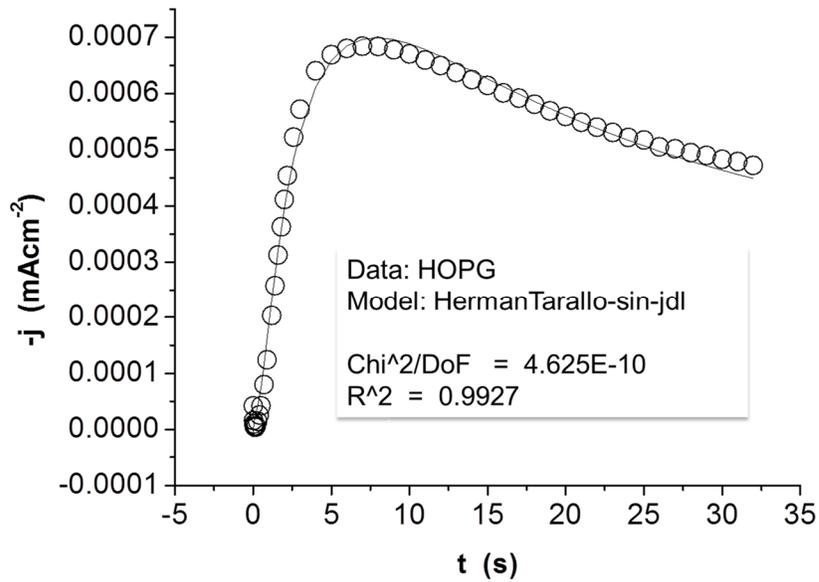
**Figura 4.9** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Cobalto a diferentes potenciales y temperaturas sobre el sustrato de Pd, a partir de una solución  $10^{-2}$  M  $\text{CoSO}_4$  en 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 4.1.3.1 ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

Para determinar los parámetros cinéticos, los transitorios experimentales corriente–tiempo, se ajustaron con la ayuda del software Origin® 6.1 a la ecuación de Heerman–Tarallo, (ver §1.4). Este modelo se utilizó, ya que determina el espesor de la capa de difusión y la constante de velocidad de nucleación ( $A$ ), en función del tiempo.

La Figura 4.9 muestra una comparación del transitorio corregido con el generado teóricamente por un ajuste no–lineal a la ecuación (1.37), para los tres sistemas obtenidos a un pulso de potencial de -950 mV para CV y HOPG, para Pd en -720 mV, a una temperatura de 298 K.



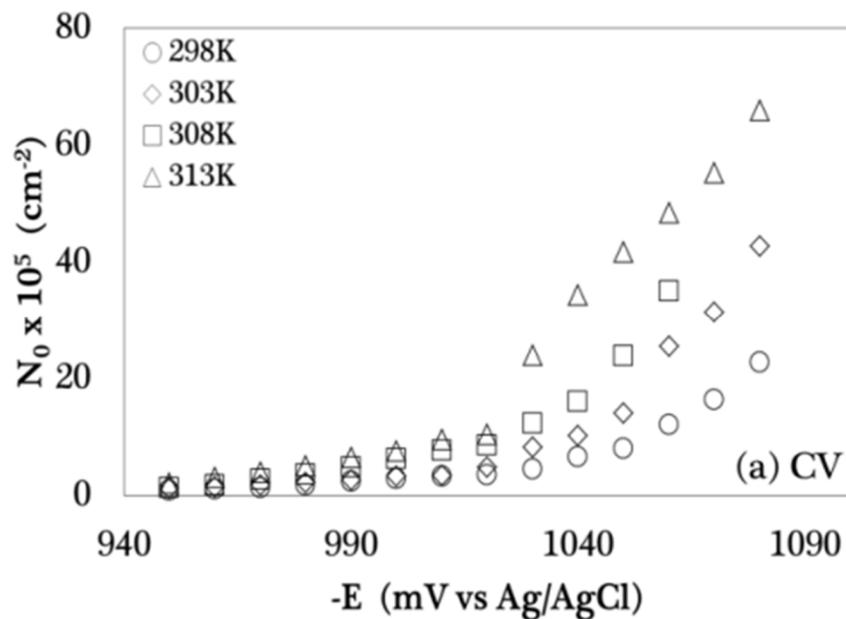


**Figura 4.10** Comparación entre un transitorio experimental (o) durante la electrodeposición de Cobalto sobre la superficie de los electrodos de trabajo a una temperatura de 298 K, con la curva teórica (—) generada a partir de un ajuste no lineal de los datos experimentales a la ecuación (1.37). (a) CV a un potencial de -950 mV, (b) HOPG a -950 mV, (c) Pd a -710 mV.

Al analizar chi-cuadrada con una confiabilidad del 95 %, a cada uno de los ajustes no-lineales, en los diferentes substratos se determinó que el ajuste a los datos experimentales era aceptable, por lo que existe poca discrepancia entre la frecuencia observada y la frecuencia esperada.

#### a. Variación de $N_0$ con el sobrepotencial

En la Figura 4.11 se muestra la densidad numérica de sitios activos como una función del sobrepotencial para el depósito de cobalto.  $N_0$  se incrementa conforme el potencial aplicado se hace más catódico, en un orden de  $10^5$  sitios·cm<sup>2</sup>, y conforme a la temperatura.



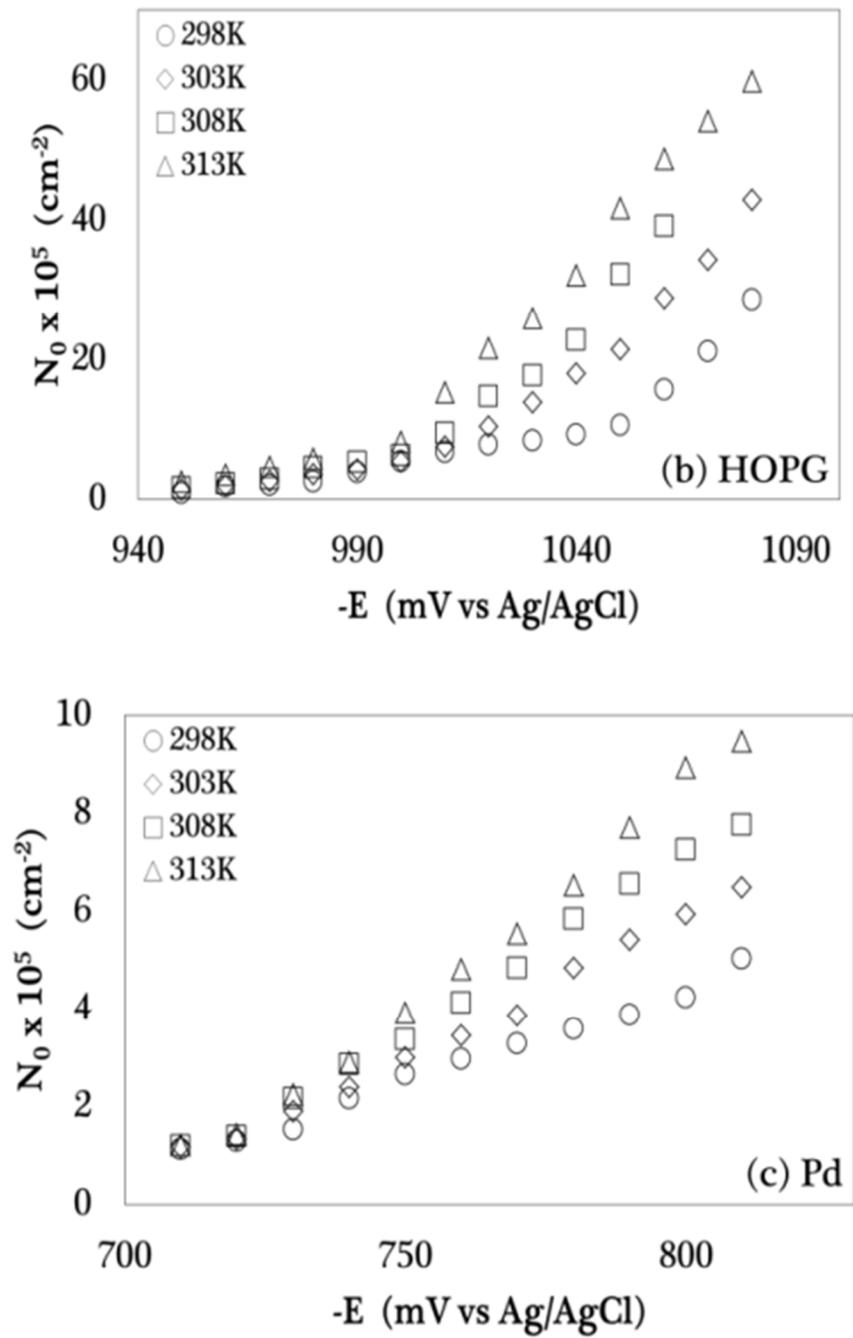


Figura 4.11 Sitios activos de nucleación, a las diferentes temperaturas de trabajo para los tres substratos.

A partir de  $N_0$ , es posible calcular el número de saturación de núcleos ( $N_s$ ). Esta estimación se hizo mediante el uso de la ecuación (4.8) [9]:

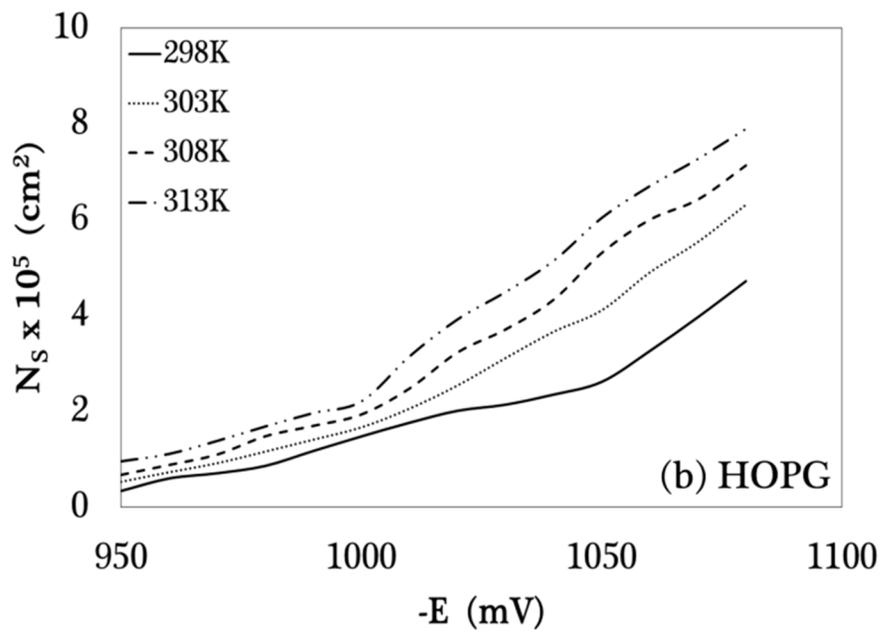
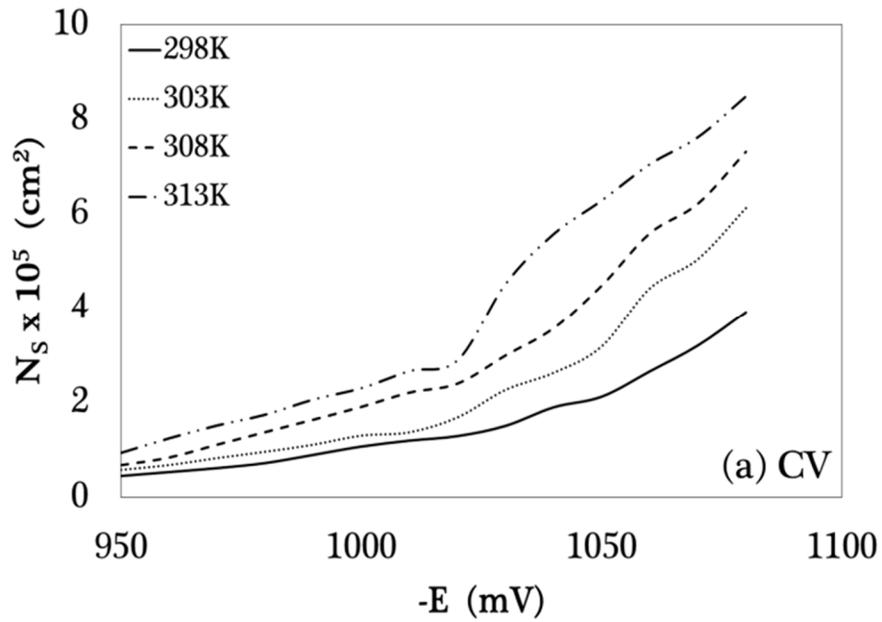
$$N_s = \left( \frac{AN_0}{2kD} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

con:

$$k = \left( \frac{8\pi C_0 M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

En la Figura 4.12 se muestran los resultados obtenidos de  $N_s$  para los tres sistemas. Note que el valor de  $N_s$  se incrementa con la aplicación del sobrepotencial y la temperatura.  $N_0$  y  $N_s$  raramente coinciden y la razón es que la mayoría de los casos, las zonas de exclusión de nucleación crecen alrededor de un agregado estable, entonces, los sitios activos que se encuentran dentro de dichas zonas no están disponibles para la formación de núcleos y por lo tanto  $N_s$  se espera que sea menor que  $N_0$ . Ambos crecerán en concordancia con el valor de potencial más negativo. Analizando el cociente  $N_s/N_0$  se encontró que en CV y HOPG, el valor es mayor que la unidad a potenciales menos catódicos. Esto sugiere que el electrodeposición de cobalto es favorable en casi todos los sitios inicialmente disponibles. Sin embargo para Pd, el valor en la mayoría fue menor de la unidad. La razón de este comportamiento puede deberse a la conversión de los sitios en núcleos crecientes, y porque la nucleación fue confinada a esos centros activos que no han sido incluidos en la zona de exclusión, incrementada por la disminución de la concentración

alrededor de los centros de crecimiento bajo control por transferencia de masa en la cercanía de cada núcleo [9].



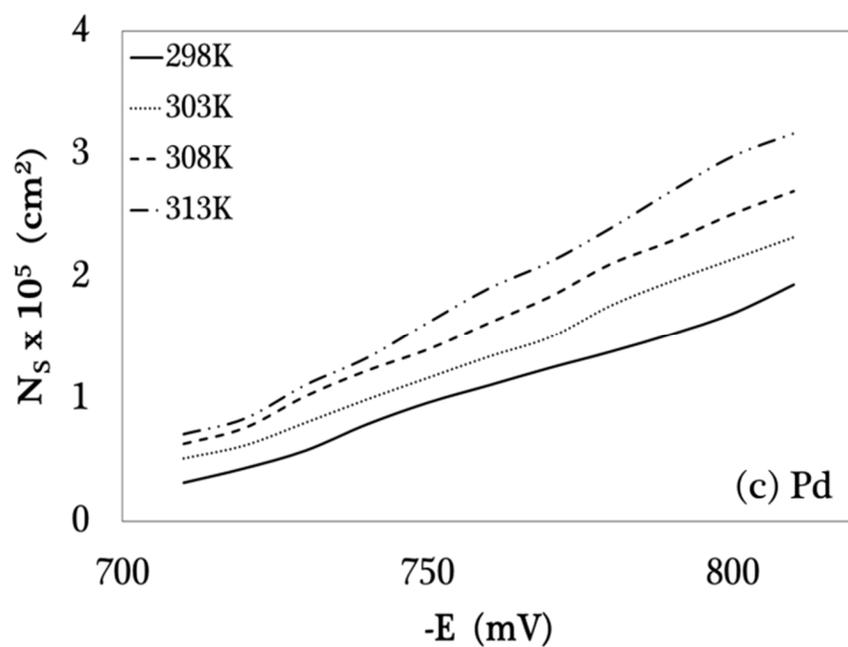


Figura 4.12 Saturación de núcleos a las diferentes temperaturas y sustratos.

En la Figura 4.13, se muestra la comparación entre los tres substratos, note que  $N_s$  es mayor para el substrato de HOPG, lo que sugiere que el proceso de nucleación está más favorecido, que para CV y Pd, esto se observa a las cuatro temperaturas de trabajo.

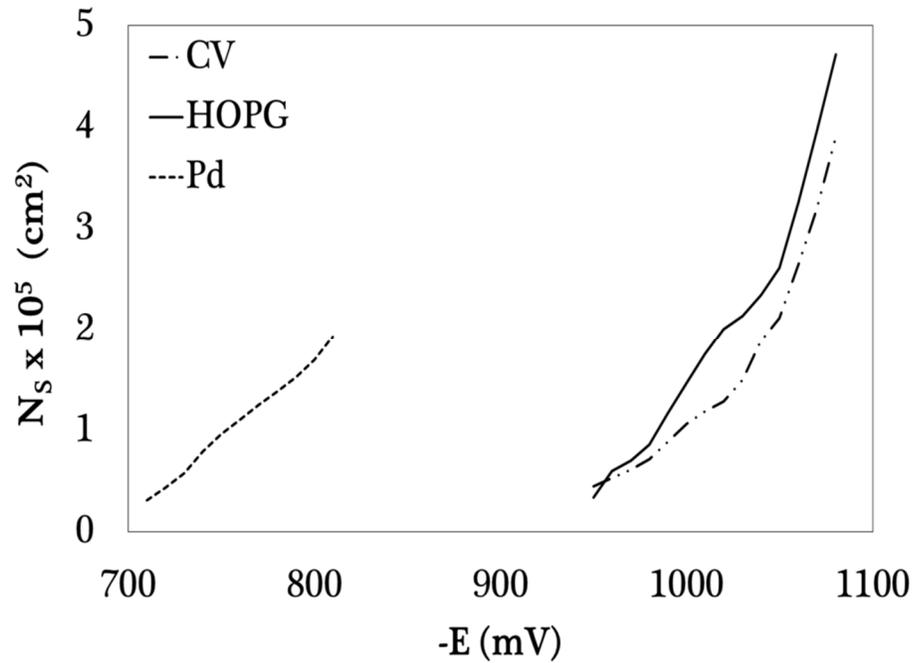
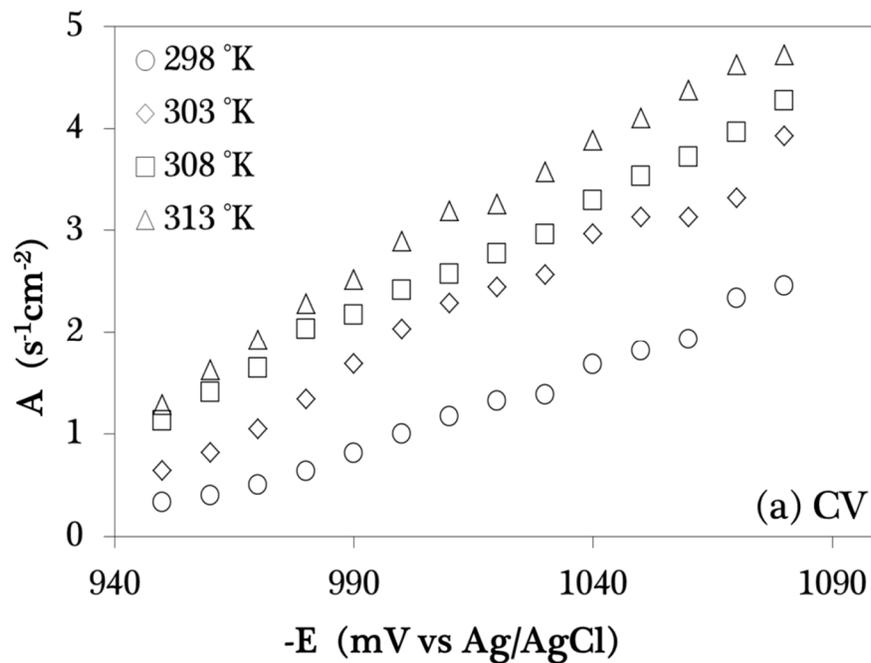


Figura 4.13 Saturación de núcleos en los diferentes substratos a una temperatura de 298 K.

**b. Dependencia de  $A$  con el potencial**

La Figura 4.14, muestra el incremento de la velocidad de nucleación, con el sobrepotencial y a cada temperatura. La velocidad de aparición de núcleos sobre la superficie del electrodo está limitada por la disponibilidad de sitios activos [10], los cuales disminuyen continuamente a lo largo del proceso de nucleación, bien sea por la conversión de sitios activos en núcleos en crecimiento, así como también a la disminución de la actividad de los sistemas remanentes debido a la inhibición de la nucleación causada por el crecimiento de los núcleos adyacentes.



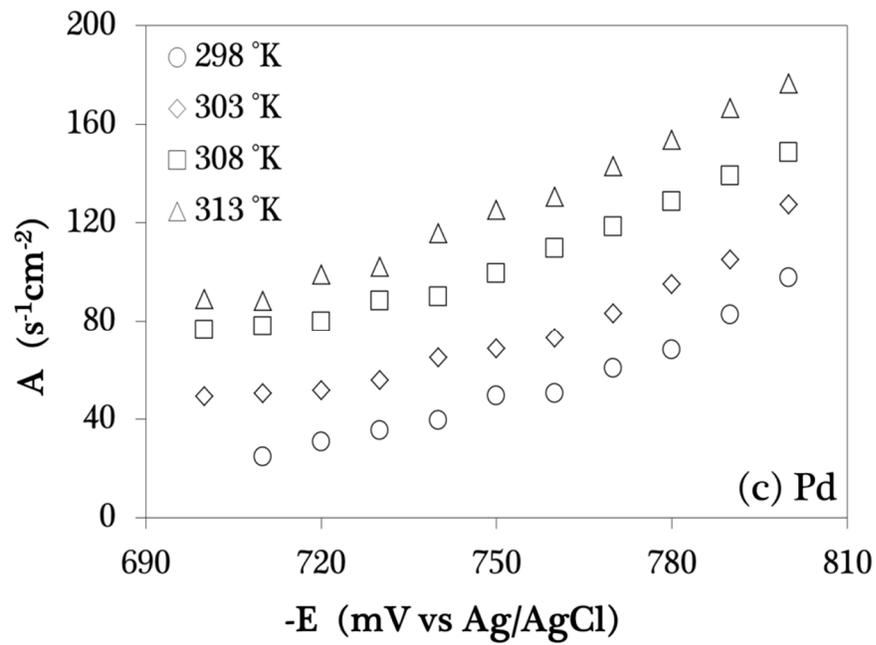
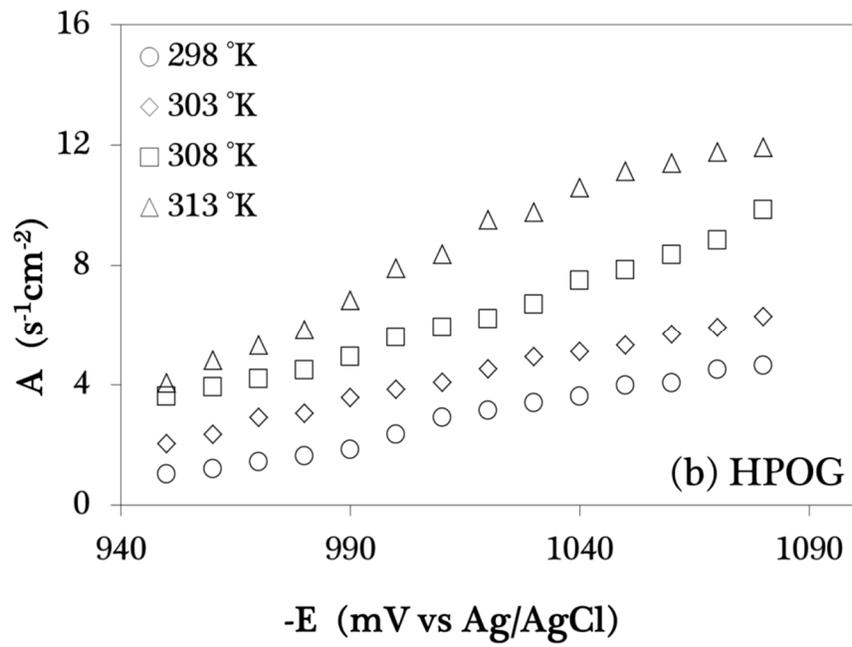
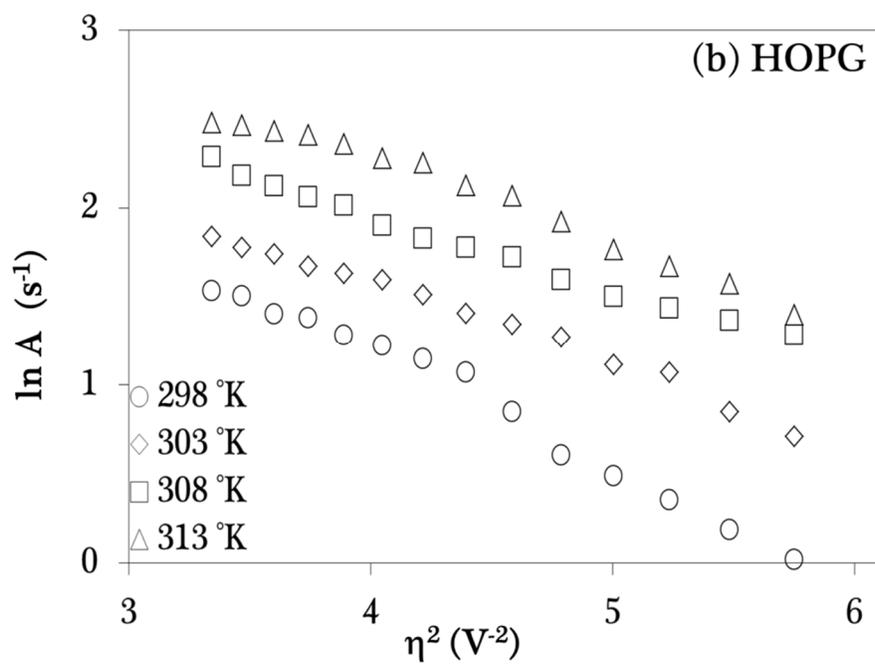
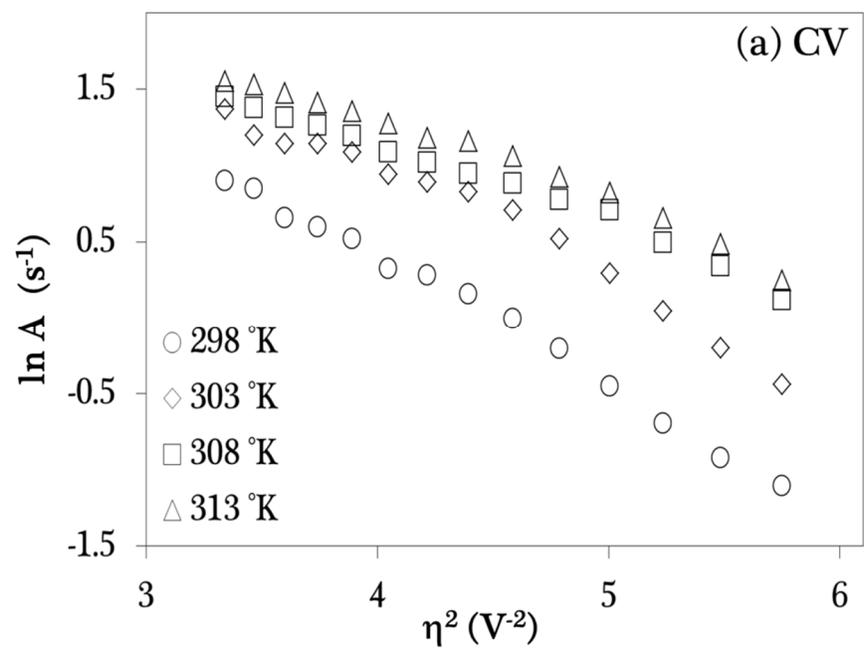


Figura 4.14 Velocidad de nucleación a las diferentes temperaturas para los tres substratos.

Si  $N_0$  es muy pequeña y  $A$  es muy grande, entonces la nucleación está limitada por la rapidez de agotamiento de sitios activos, sin embargo para estos sistemas  $A$  es muy pequeño y  $N_0$  muy grande, por lo que sugiere una nucleación en función del tiempo. Observe que para Pd es mucho mayor que para CV y HOPG.

A partir de los datos obtenidos de la velocidad de nucleación, se puede determinar la energía libre de Gibbs de la nucleación. Al realizar la construcción de una gráfica de  $\ln A$  vs  $\eta^2$ , (ver Figura 4.15) de acuerdo a la ecuación (4.8), y a la pendiente  $k_4$  obtenida de la regresión lineal, es posible calcular  $\Delta G$  para cada sobrepotencial en particular, donde  $T$  es la temperatura absoluta, en K.

$$\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) = \frac{k_4}{\eta^2} \quad (4.8)$$



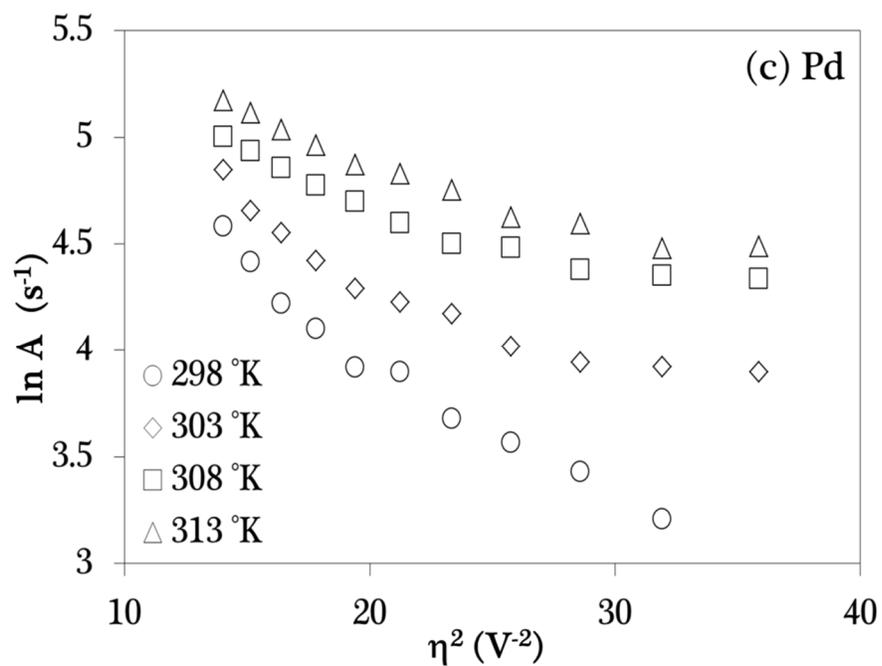


Figura 4.15 Gráfico de  $\ln A$  vs  $\eta^2$ , usado para calcular la energía de Gibbs de nucleación a cada temperatura, de acuerdo a la ecuación (4.8).

(a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

En la Tabla 4.3 se muestran las energías que corresponden al valor de  $\Delta G$  requerido para calcular el núcleo estable en cada sistema. Observe que es posible notar que el electrodepósito de cobalto sobre Pd necesita mayor energía, debido probablemente a la competencia que hay entre la adsorción de hidrógeno y la electrodeposición del metal.

**Tabla 4.3** Energías libres de Gibbs para los diferentes sistemas.

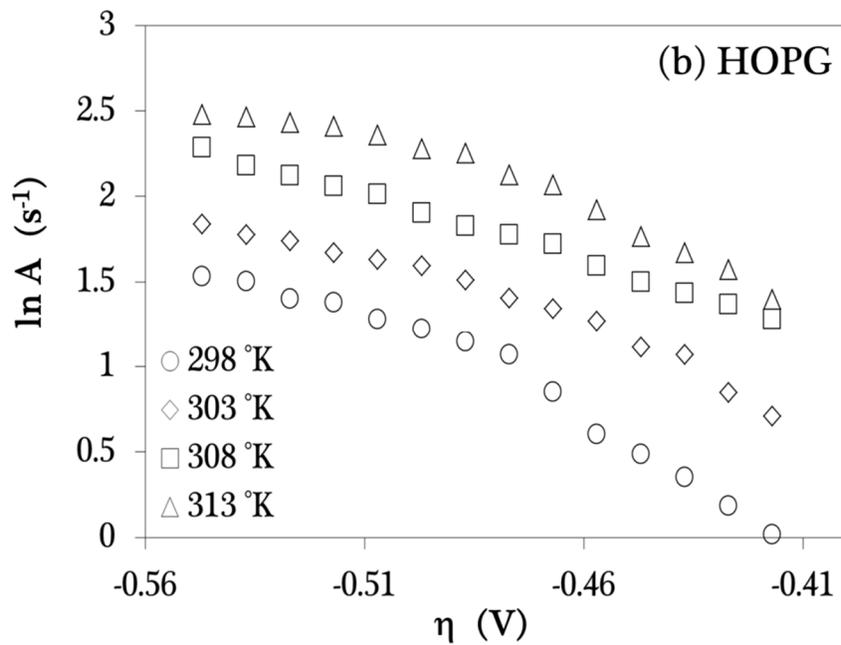
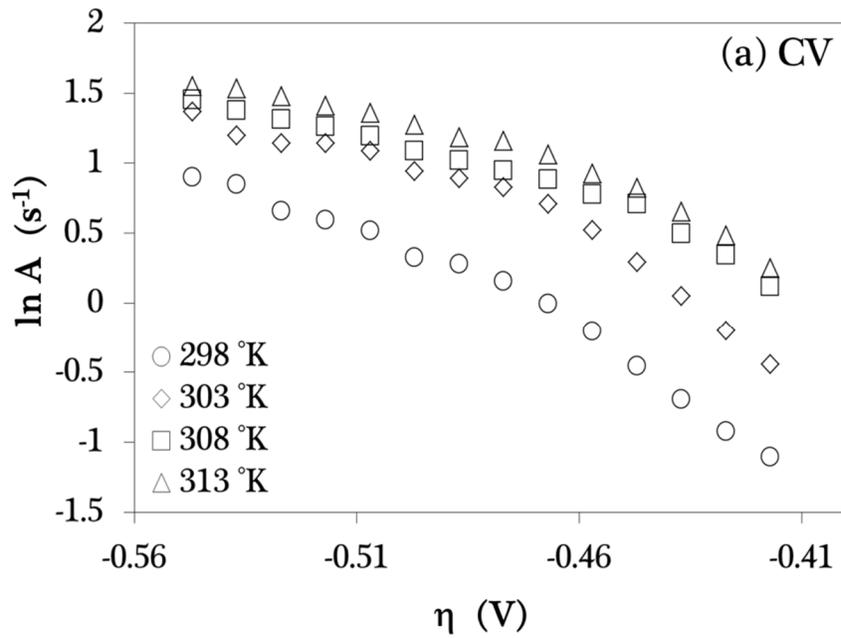
$\Delta G \times 10^{-21}$ (J/núcleo <sup>-1</sup> )			
T (K)	CV	HOPG	Pd
298	3.47	2.71	29.7
303	2.98	1.90	17.4
308	2.20	1.76	13.5
313	2.25	2.00	14.3

A partir de la pendiente de la gráfica de la variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación con el sobrepotencial (ver Figura 4.16) es posible, utilizando la ecuación (4.9) estimar el número de átomos que conforman el núcleo crítico en el intervalo de potencial correspondiente [12]:

$$n_c = \left( \frac{k_B T}{ze_0} \right) \left( \frac{d \ln A}{d \eta} \right) - \alpha_{C_0} \quad (4.9)$$

donde  $\alpha_{C_0}$  es el coeficiente de transferencia para la reducción de cobalto.

Por lo que, el tamaño del núcleo crítico fue de  $n_c = 0$ , lo que significa que cada sitio activo es un núcleo crítico, para cada sistema en cada temperatura de trabajo.



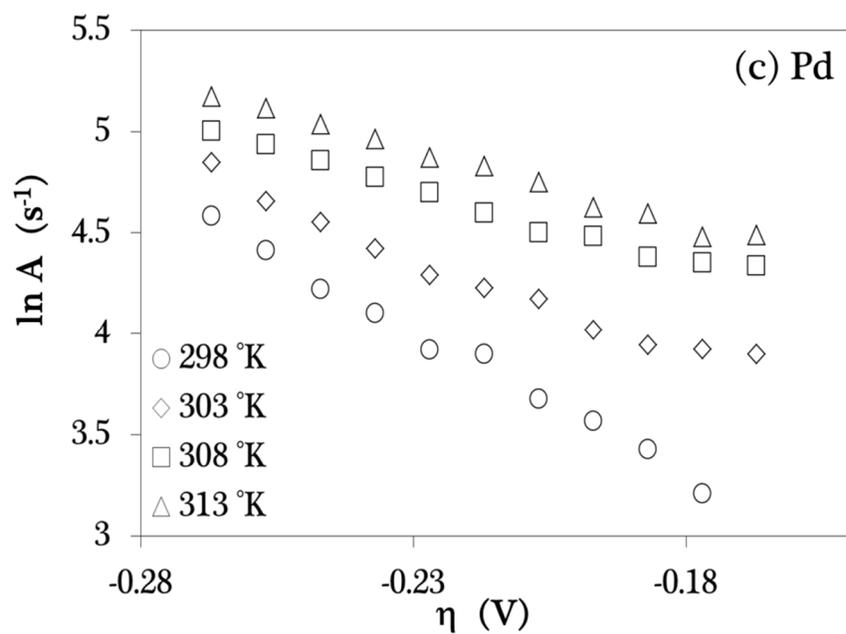
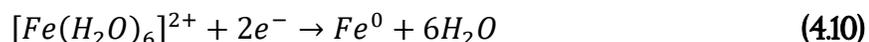


Figura 4.16 Gráfico de  $\ln A$  vs  $\eta$ , usado para calcular el tamaño de núcleo crítico de acuerdo a la ecuación (4.9). (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

## 4.2 HIERRO (II)

### 4.2.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA SOLUCIÓN

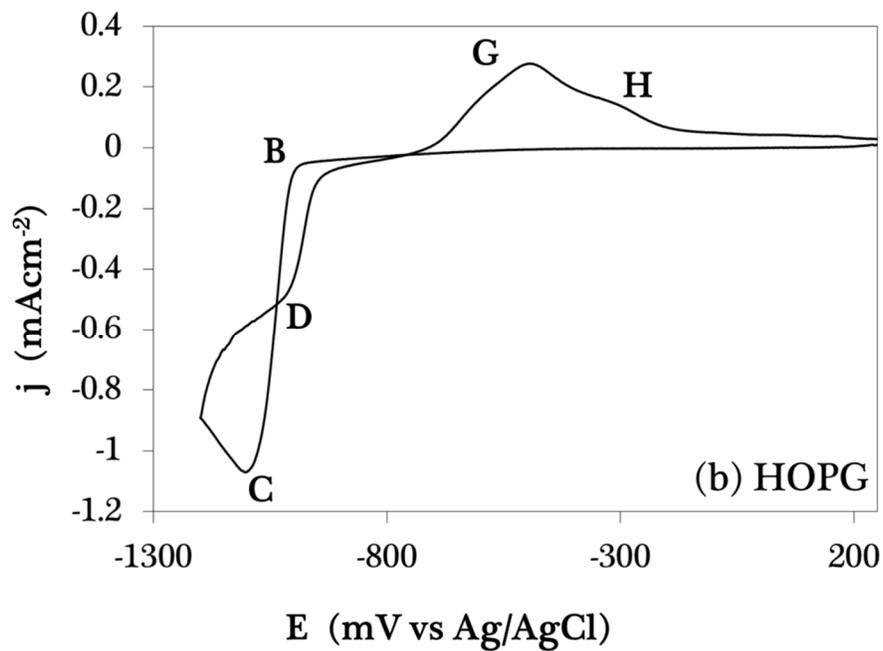
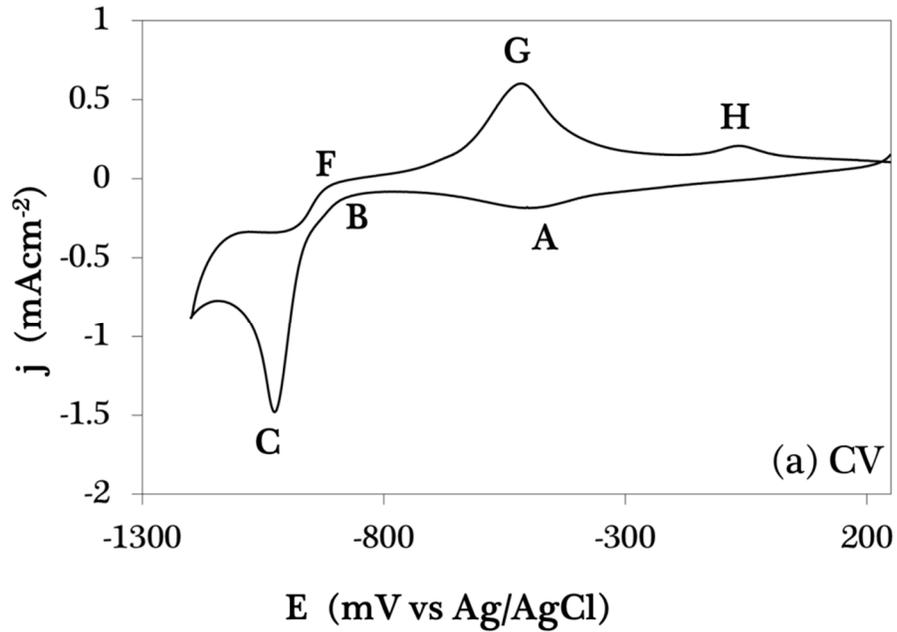
La composición del baño electrolítico para el sistema de hierro analizado es 0.01 M FeSO<sub>4</sub> en 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=5, natural). La especie predominante en el sistema, bajo las condiciones experimentales utilizadas, es el sulfato de hierro (II), el cual pasa por una reacción de hidrólisis y se forma la especie hexaacu complejo de Hierro (II), que se reduce a Hierro (0), donde el potencial de equilibrio se calculó como -810mV vs Calomel, encontrando la siguiente reacción química [13]:

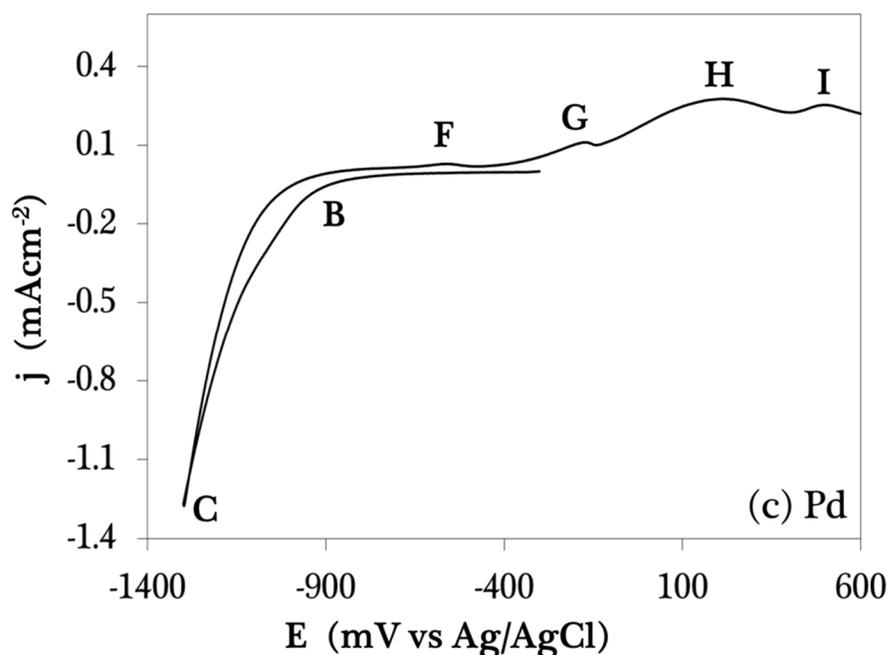


### 4.2.2 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO

En la Figura 4.17 se muestran los voltamperogramas típicos para este sistema en CV, HOPG y Pd a una sola temperatura de 298 K, ya que a temperaturas mayores o menores de esta, la cinética de electrodeposición del hierro se inhibe [13]. Los substratos de CV y HOPG, se someten a un barrido en la ventana de potencial de 250 mV a -1200 mV a una velocidad de barrido de 10 mVs<sup>-1</sup>, para el substrato de Pd se inicia en -300 mV invirtiendo el potencial en -1300 mV terminando en 600 mV, ya que las condiciones anteriores, la presencia de hidrógeno inhibe el proceso de electrodeposición.

Note la influencia del proceso de reducción de hidrógeno es mayor en el substrato de Pd, que en CV y HOPG.





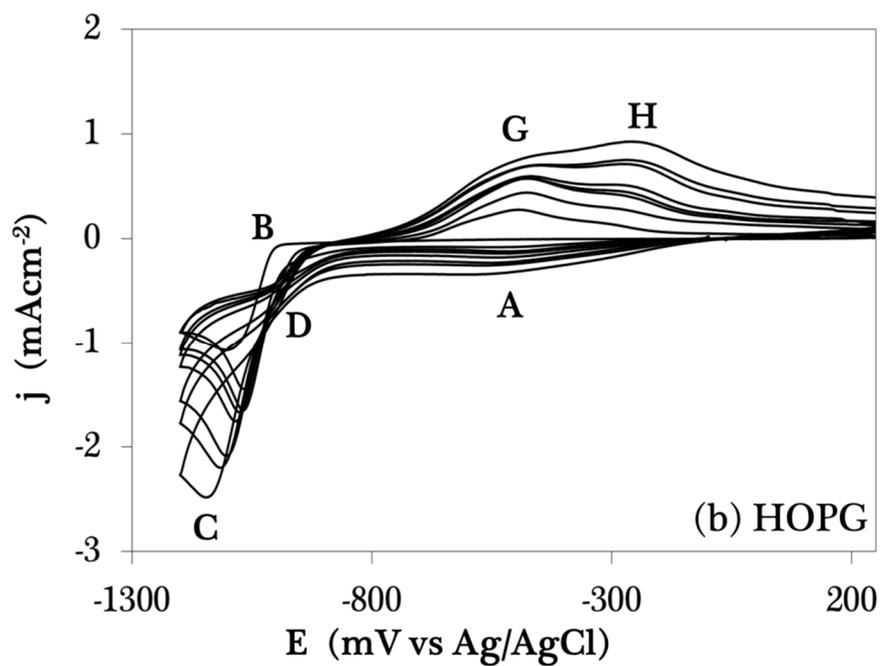
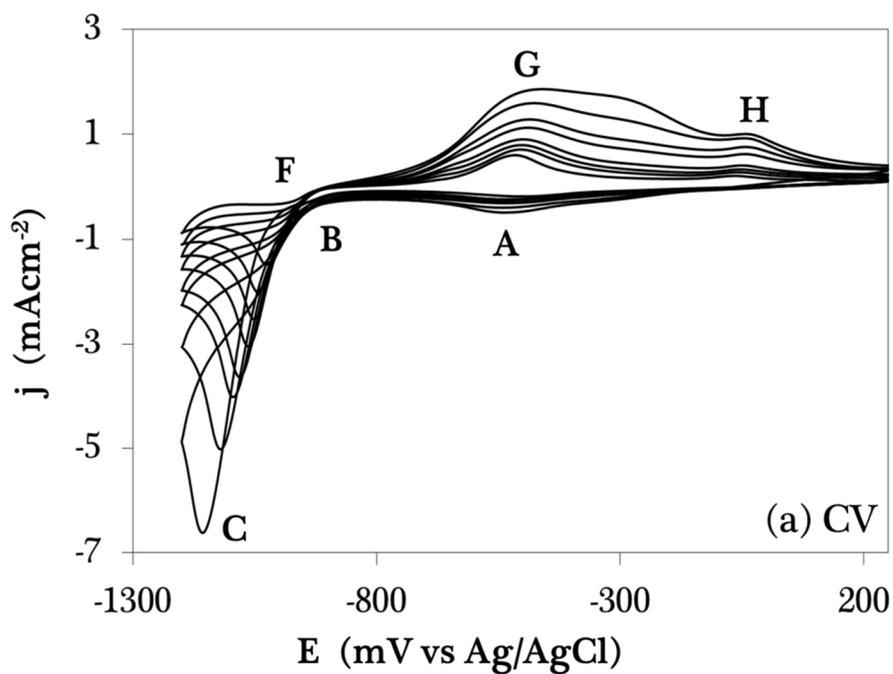
**Figura 4.17** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos a partir de una solución 10<sup>-2</sup> M FeSO<sub>4</sub> en 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una velocidad de 10 mVs<sup>-1</sup>. (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

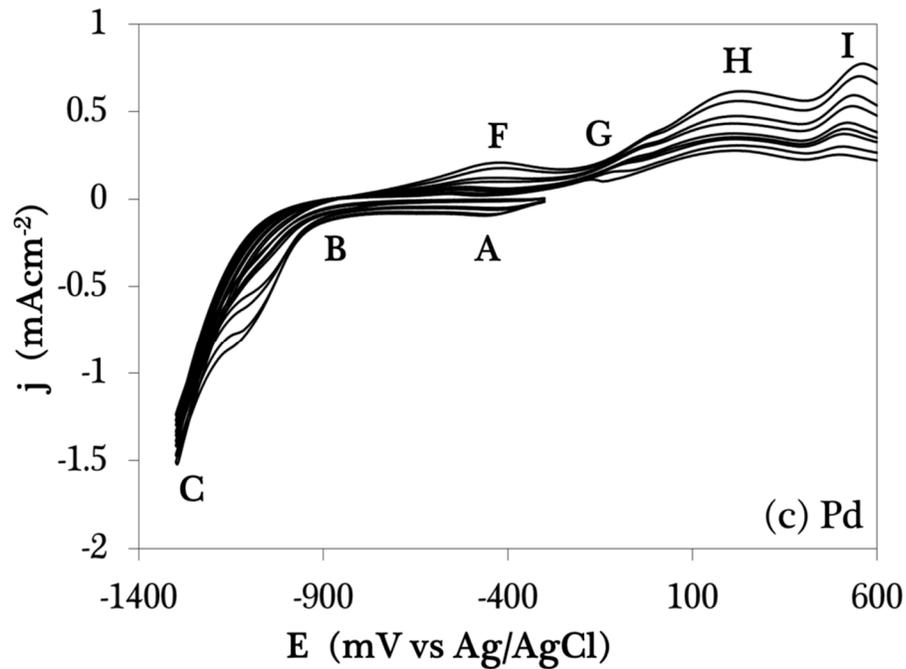
Para los tres sustratos, el barrido se inició en la región de corriente nula, y en dirección catódica. Note el inicio de disminución de corriente (punto B), lo que se debe generalmente, a un proceso de electrocristalización. Observe también el cambio de pendiente prolongada que indica la presencia de hidrógeno y la formación del punto C asociado a un proceso de nucleación y crecimiento. Durante la inversión del barrido de potencial en dirección anódica se observa el cruce (punto D) –solo para HOPG. En los sustratos de CV y Pd no fue posible observar este sobrecruce debido probablemente a la competencia entre el proceso de reducción de protones y la reducción de hierro. Siguiendo en dirección anódica se observa un segundo sobrecruce (punto E) en

HOPG, el cual está relacionado al potencial de equilibrio aparente del sistema  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ . Note también en la zona anódica, la formación de los picos F, G, H, I— sólo para Pd, los cuales son asociados a la formación de hidróxido de hierro.

#### 4.2.2.1 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO

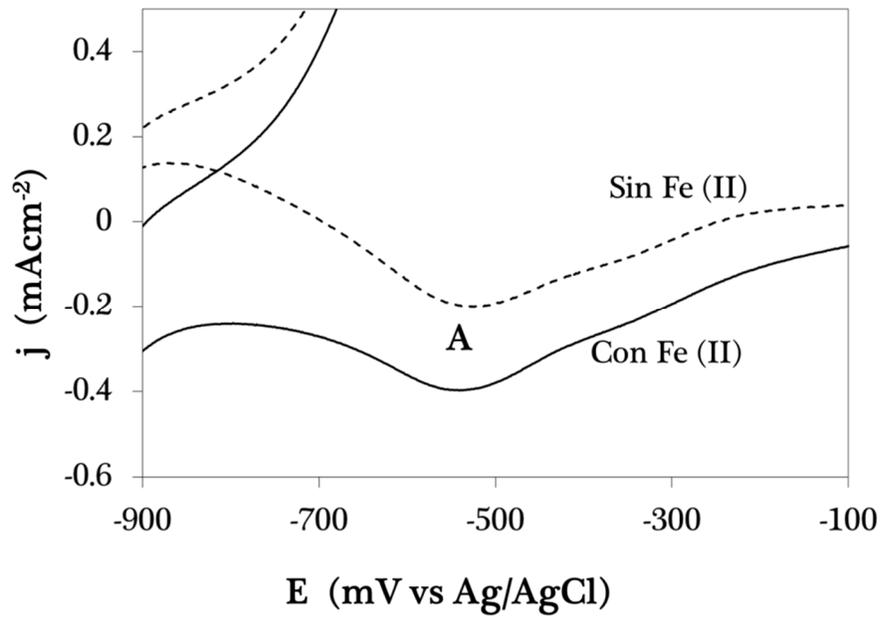
Determinados los potenciales de electrocristalización, se realizaron voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, para identificar el comportamiento del depósito sobre los diferentes sustratos. La Figura 4.18 muestra que conforme se aumenta la velocidad de barrido, el potencial de electrocristalización se desplaza hacia valores catódicos, lo cual indica el costo energético para depositar el ion metálico sobre la superficie de los electrodos. Donde el sustrato de CV muestra menor energía para depositar el ion metálico.





**Figura 4.18** Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido para (a) CV, (b) HOPG y (c) Pd, a partir de una solución  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Al incrementar la velocidad de barrido se observa en los tres substratos, la formación del punto A, el cual se analiza con un barrido de potencial en el electrolito soporte. Los resultados sugieren que la señal asociada al punto A, Figura 4.19, se encuentra relacionada con el proceso de adsorción de hidrógeno (ver estudio de Cobalto).



**Figura 4.19** Comparación de un voltamperograma de CV con el electrolito soporte a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  en  $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ .

La Tabla 4.4 muestra los potenciales de electrocristalización para los substratos de CV, HOPG y Pd, es posible notar que el costo energético del proceso de nucleación de Hierro, va aumentando conforme incrementa la velocidad de barrido.

Tabla 4.4 Potenciales de electrocristalización (punto B) para los diferentes sustratos.

Substrato	Velocidad de barrido ( $\text{mVs}^{-1}$ )								
	10	20	30	40	50	80	100	150	200
CV / mV	-900	-903	-906	-917	-926	-934	-951	-997	-998
HOPG / mV	-879	-902	-907	-917	-925	-975	-979	-980	-984
Pd / mV	-908	-920	-947	-923	-925	-930	-932	-954	-963

La Figura 4.20 muestra que el costo energético del proceso de nucleación de Hierro es similar en los tres sustratos.

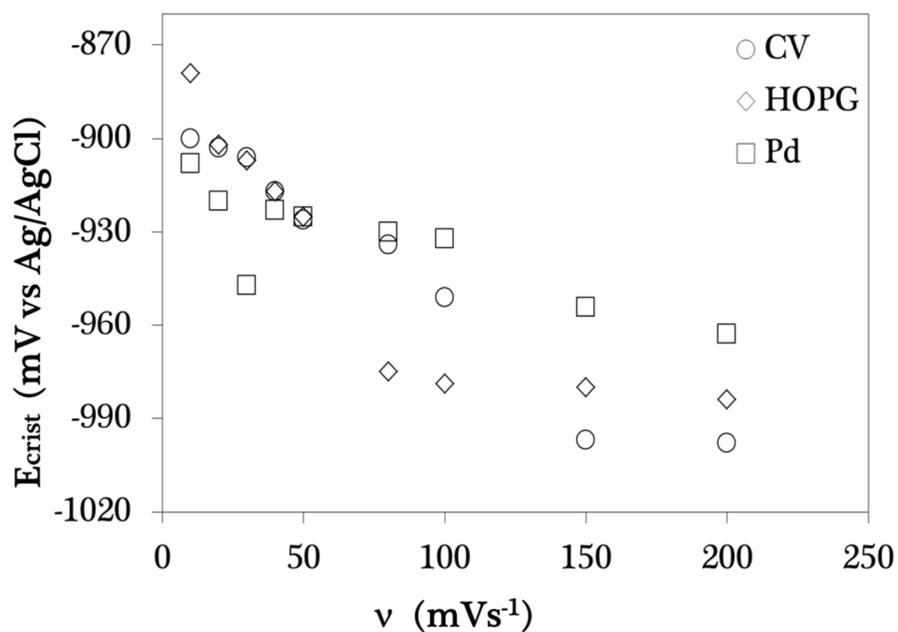


Figura 4.20 Tendencia del potencial de electrocristalización para CV, HOPG, Pd.

A partir de los voltamperogramas cíclicos obtenidos se determinó el tipo de control en el proceso de deposición con la ecuación (4.4), estableciendo que los depósitos son controlados por difusión, para los tres substratos, ver Figura 4.21.

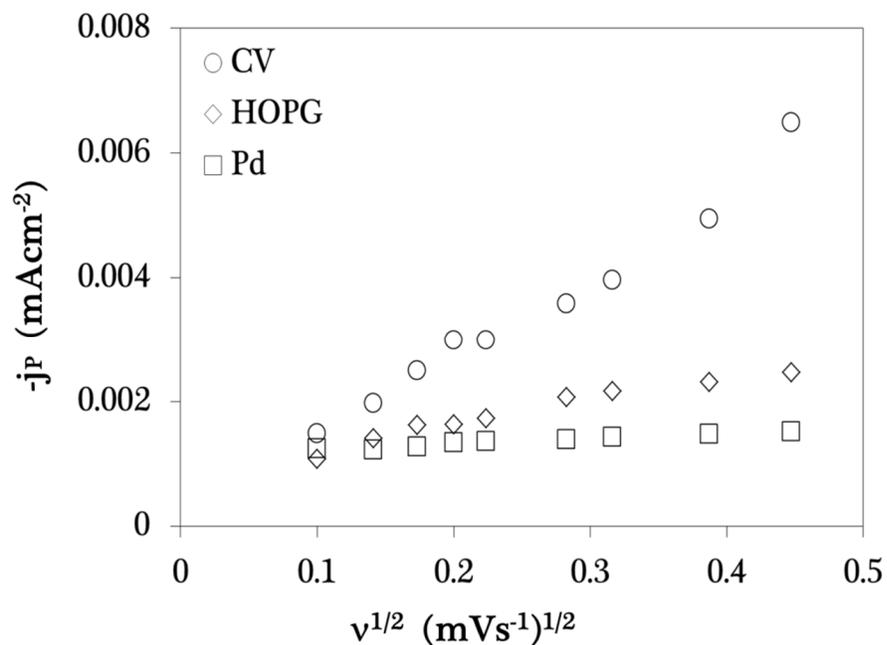


Figura 4.21  $-j_P$  vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido en  $10^{-2}\text{M FeSO}_4$  en  $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  para los tres substratos.

Realizando un ajuste correcto, fue posible determinar el coeficiente de difusión de la solución para cada substrato, encontrándose los siguientes valores.

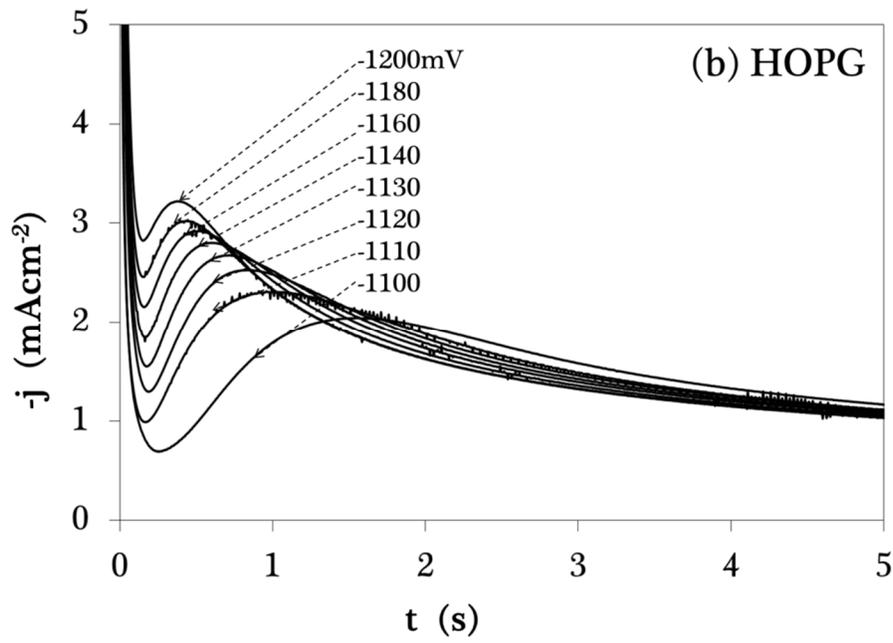
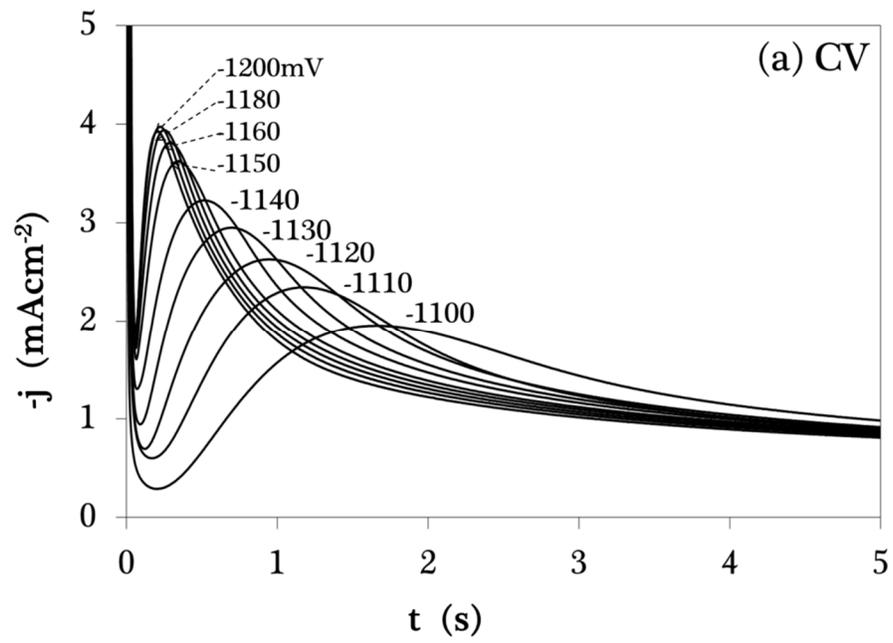
**Tabla 4.5** Coeficientes de difusión para el sistema de Hierro (II).

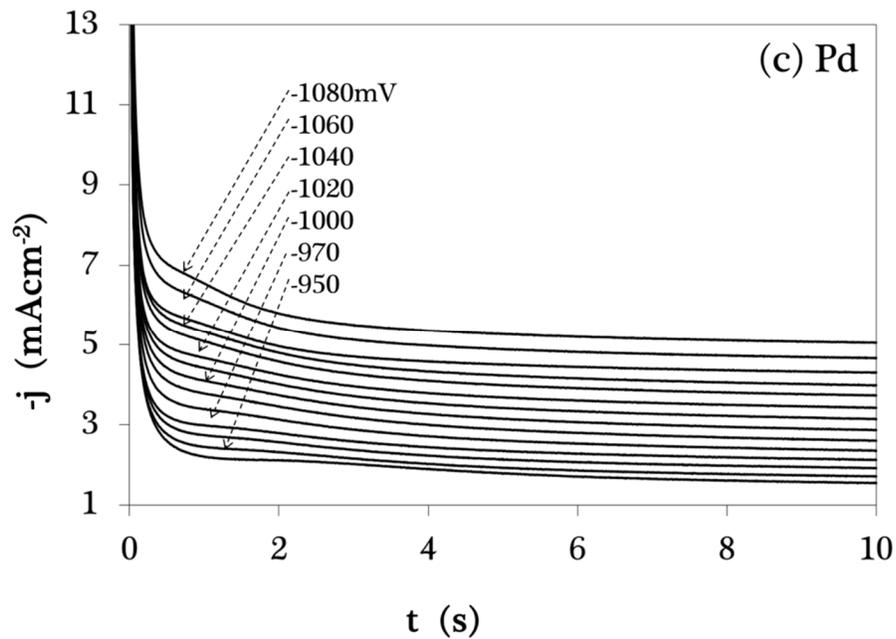
<b>Substrato</b>	<b>D x 10<sup>-7</sup> (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)</b>
<b>CV</b>	2.69 ± 0.02
<b>HOPG</b>	2.71 ± 0.03
<b>Paladio</b>	2.71 ± 0.03

Note que los valores de los coeficientes de difusión muestran errores aleatorios en el análisis del substrato de CV [13].

### 4.2.3 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

La Figura 4.22 muestra una familia de transitorios sobre los diferentes substratos, mediante la técnica de pulso de potencial. Estos transitorios se obtuvieron mediante la aplicación inicial de un potencial de 250 mV en los electrodos de trabajo de CV y HOPG, para Pd se aplicó en -300 mV. A este valor de potencial, el depósito de hierro aún no ocurre, como se muestra en la Figura 4.17. Después de la aplicación del potencial inicial se aplica un potencial negativo. Los transitorios obtenidos en CV y HOPG presentan una caída de corriente a tiempos cortos. Después de la caída de corriente en cada caso, los transitorios mostraron un máximo ( $j_{\text{máx}}$ ), el cual es característico de un proceso de nucleación tridimensional con un control de difusión (3D-dc). Note que en Pd, no muestra un máximo ( $j_{\text{máx}}$ ). Sin embargo físicamente se observa el depósito formado sobre este substrato.

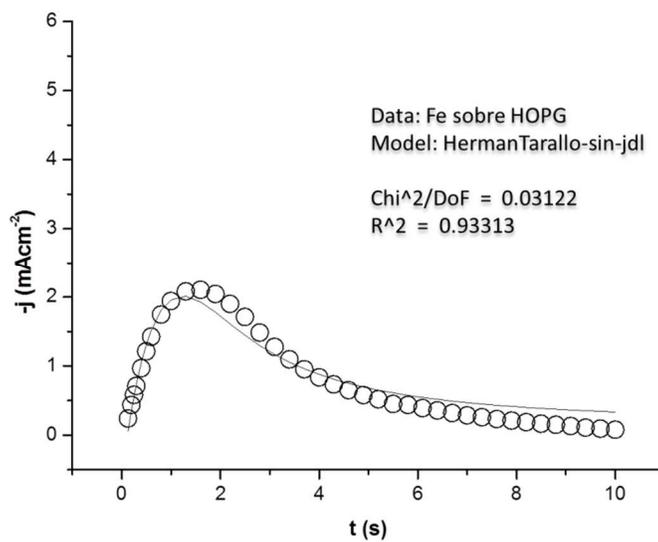
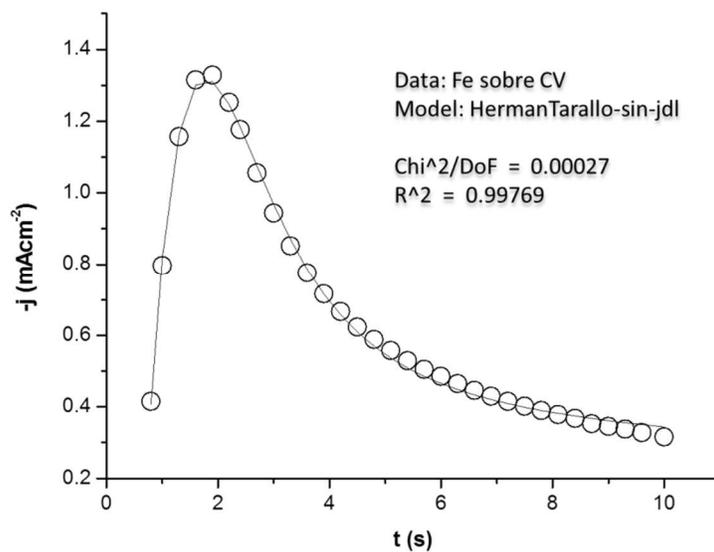


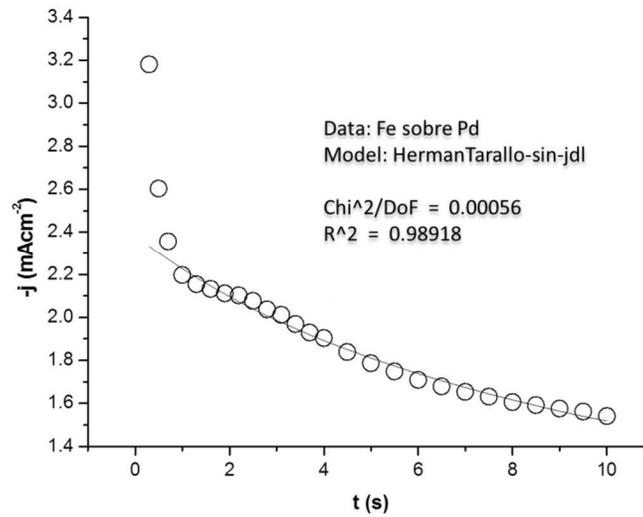


**Figura 4.22** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Hierro en  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (a) CV, (b) HOPG y (c) Pd.

#### 4.2.3.1 ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

Ajustando los datos experimentales al modelo de MNHT, con la ayuda del software Origin® 6.1, se obtuvieron los parámetros cinéticos. La Figura 4.23, muestra la comparación de transitorios corregidos con el generado teóricamente por un ajuste no-lineal a la ecuación (1.37), para los tres substratos, obtenidos a un potencial de -1100 mV para CV y HOPG, para Pd a -950 mV.



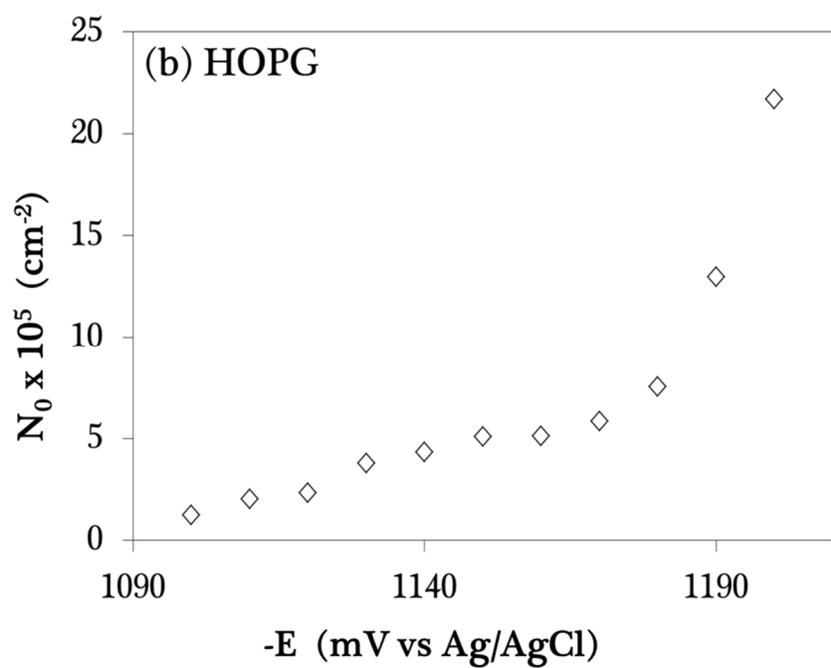
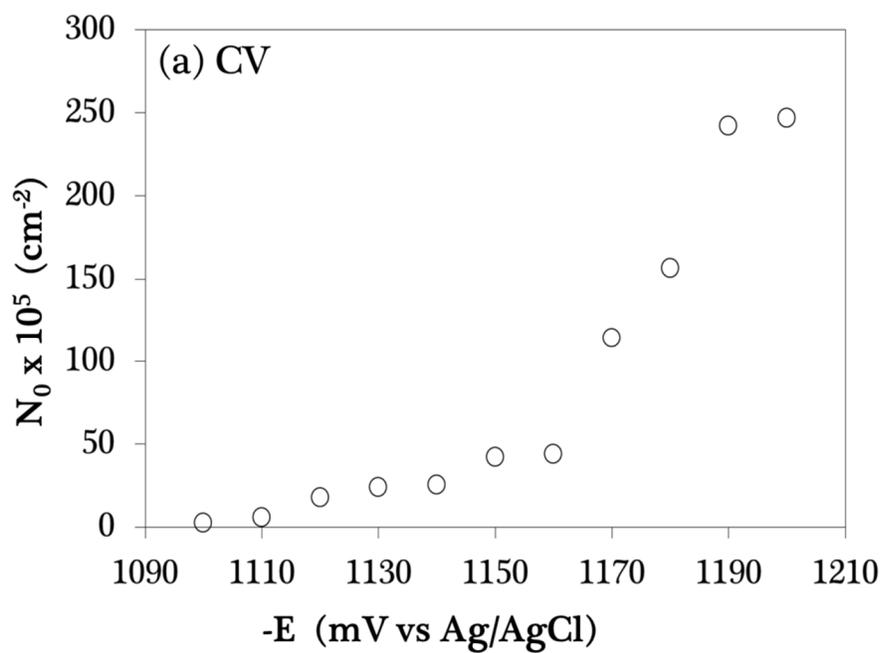


**Figura 4.23** Comparación de un transitorio experimental (o) durante la electrodeposición de Hierro sobre la superficie de los electrodos de trabajo, con la curva teórica (—) generada a partir de un ajuste no lineal de los datos experimentales a la ecuación (1.37). (a) CV a un potencial -1100 mV, (b) HOPG a -1100 mV (c) Pd a -950 mV.

Al analizar chi-cuadrada con una confiabilidad del 95 %, para cada substrato, se encuentra que el modelo es aceptable para el substrato de CV, mientras que para HOPG y Pd, el ajuste al modelo no es tan bueno.

#### a. Variación de $N_0$ con el sobrepotencial

La Figura 4.24 muestra la densidad numérica de sitios activos como una función del sobrepotencial para el depósito de hierro.  $N_0$  se incrementa conforme el potencial aplicado se hace más catódico, en un orden de  $10^5$  sitios·cm<sup>2</sup>, también observe que se ve más favorecido en el substrato de CV que en los substratos de HOPG y Pd.



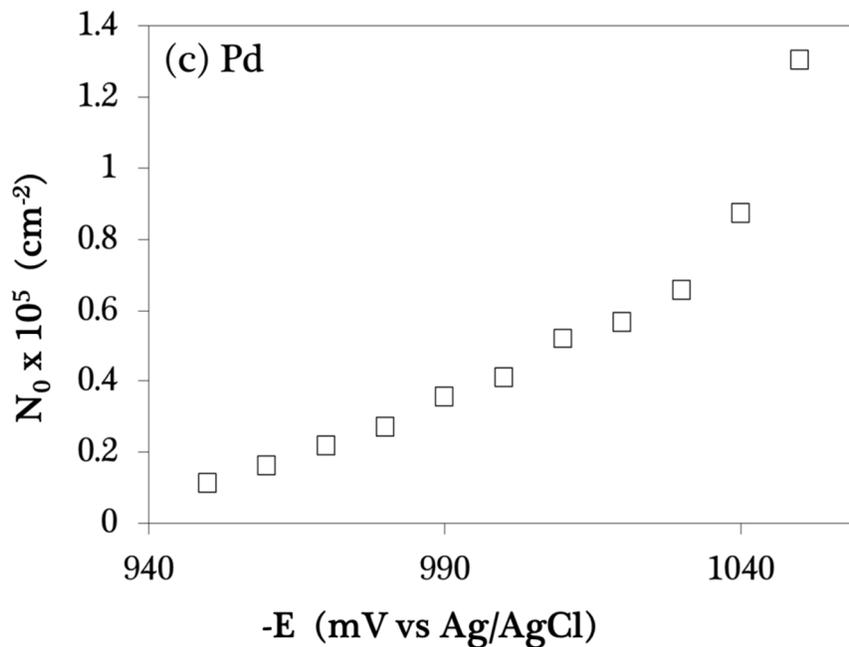
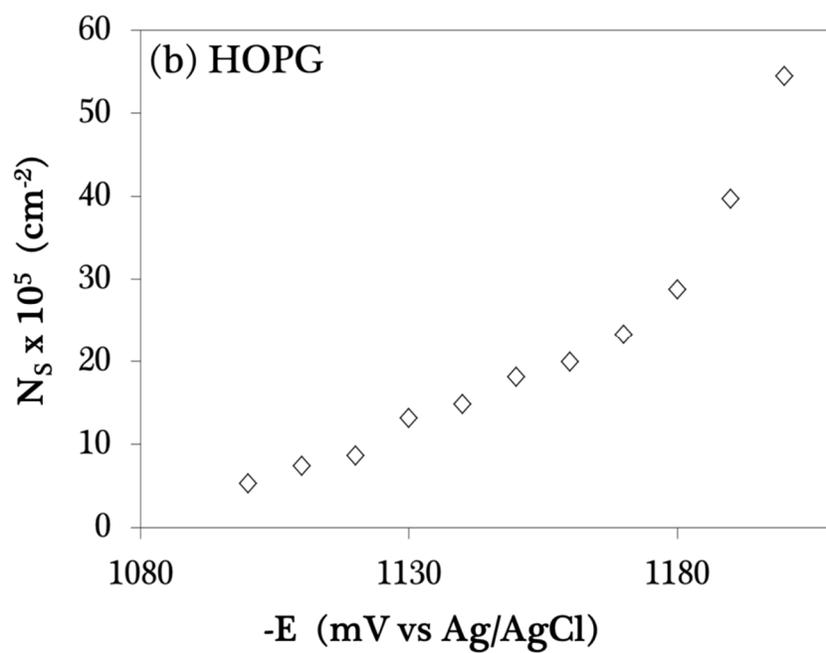
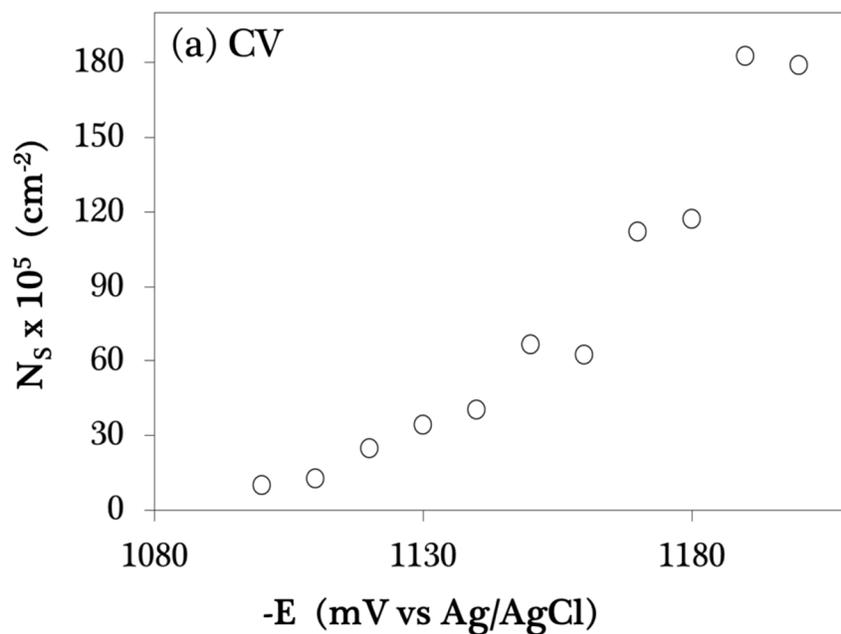


Figura 4.24 Sitios activos de nucleación. (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

A partir de  $N_0$ , se calculó el número de saturación de núcleos,  $N_S$ , mediante la ecuación (4.6). En la Figura 4.25 se muestran los resultados obtenidos de  $N_S$  para los tres sistemas, el valor de  $N_S$  se incrementa con la aplicación del sobrepotencial y analizando el cociente  $N_S/N_0$  se encontró que en los tres substratos el valor es mayor que la unidad. Esto sugiere que el electrodepósito de hierro es favorable en casi todos los sitios inicialmente disponibles, siendo el más favorecido CV.



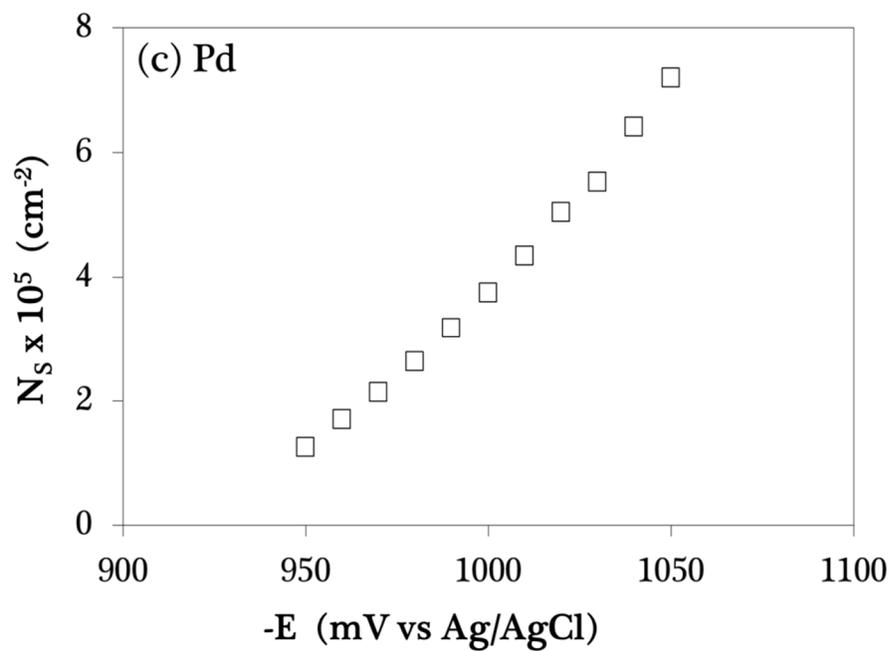
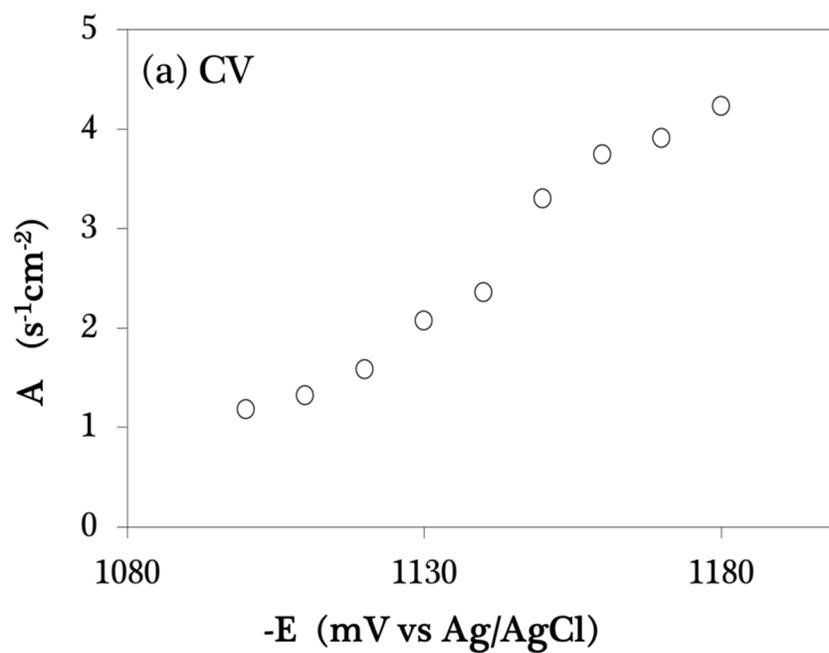


Figura 4.25 Sitios activos de nucleación para los tres sustratos.

**b. Dependencia de  $A$  con el potencial**

La Figura 4.26 muestra el incremento de la velocidad de nucleación por sitio activo, con el sobrepotencial. Observe que la velocidad de nucleación se ve favorecida en el substrato de Pd, que en los substratos de CV y HOPG.



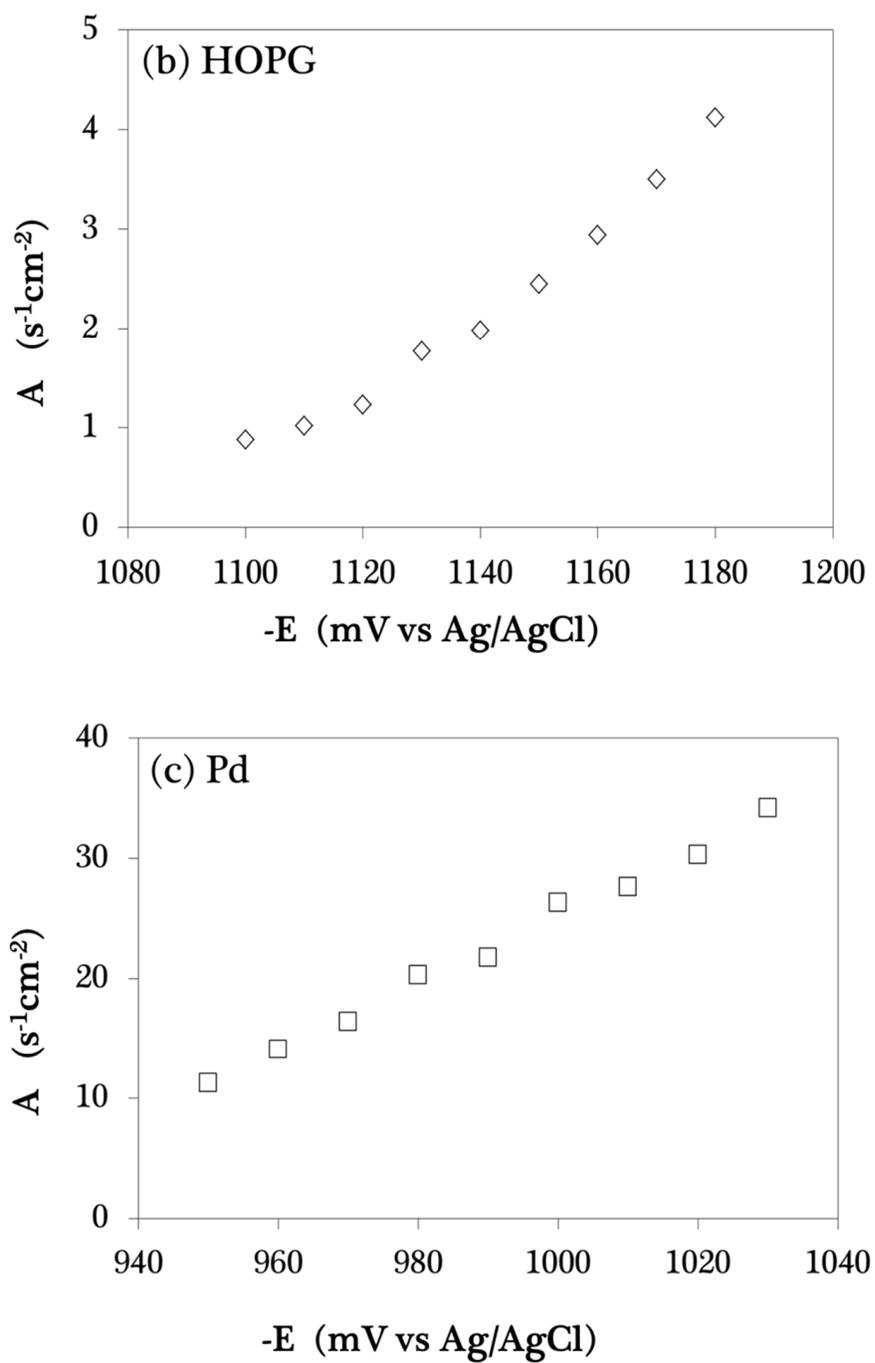
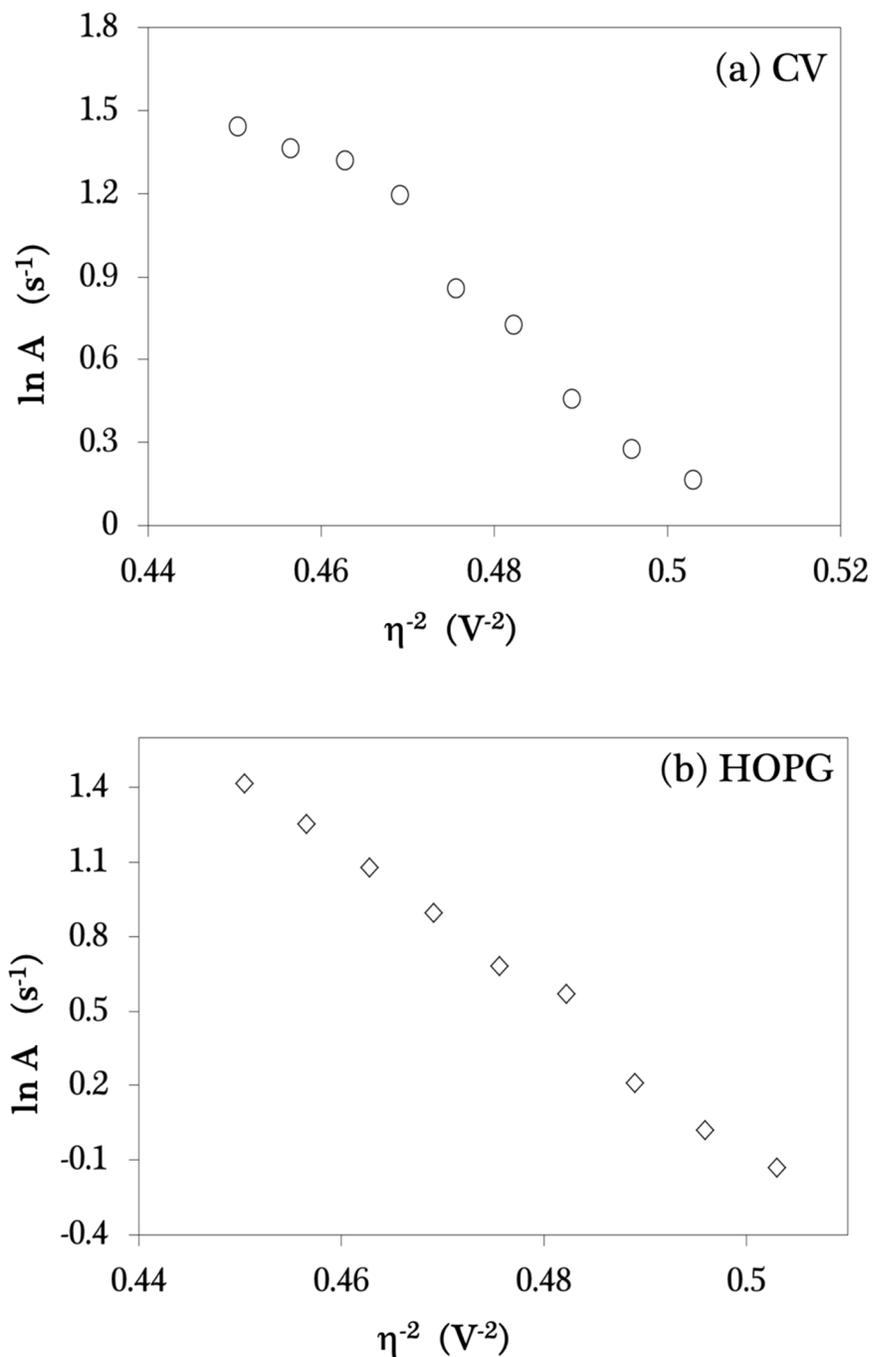


Figura 4.26 Velocidad de nucleación para los tres substratos.

Al realizar la construcción de  $\ln A$  vs  $\eta^2$ , (ver Figura 4.27) de acuerdo a la ecuación (4.8), y a la pendiente obtenida de la regresión lineal, es posible calcular  $\Delta G$  para cada sobrepotencial.



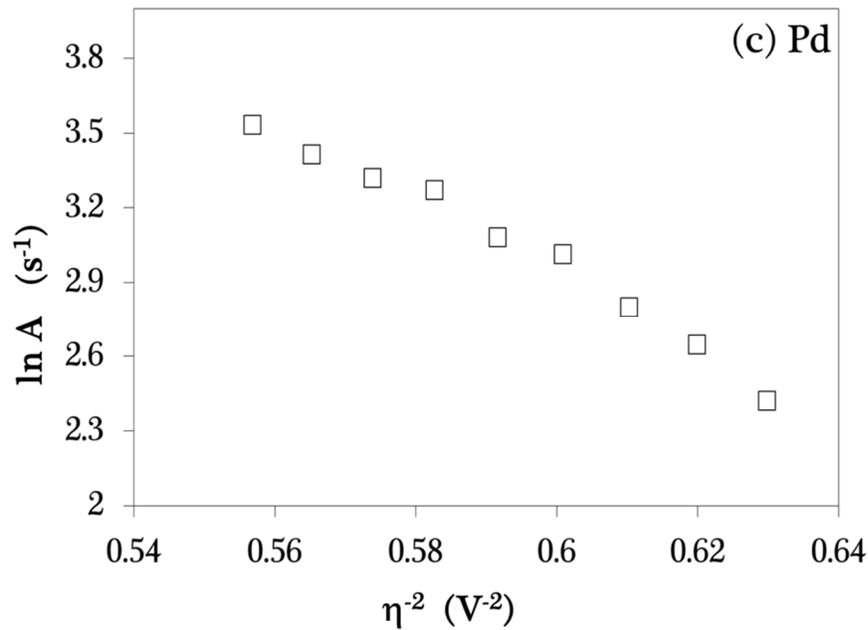


Figura 4.27 Gráfico de  $\ln A$  vs  $\eta^2$ , usado para calcular la energía de Gibbs de nucleación de acuerdo a la ecuación (4.11). (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

En la Tabla 4.6 se muestran las energías que corresponden al valor de  $\Delta G$  requerido para calcular el núcleo estable en cada sistema. Los resultados sugieren que en Pd, el electrodeposición de Hierro es más favorable.

Tabla 4.6 Energías libres de Gibbs para los diferentes sustratos.

Substrato	$\Delta G \times 10^{-19}$ (Jnúcleo <sup>-1</sup> )
CV	1.11
HOPG	1.25
Pd	0.61

La gráfica  $\ln A$  vs  $\eta$  mostró una tendencia lineal, ver Figura 4.28, por lo que el tamaño del núcleo crítico del cúmulo calculado con la ecuación (4.9) fue de  $n_c = 0$ , lo que significa que cada sitio activo es un núcleo crítico, en los tres sistemas.

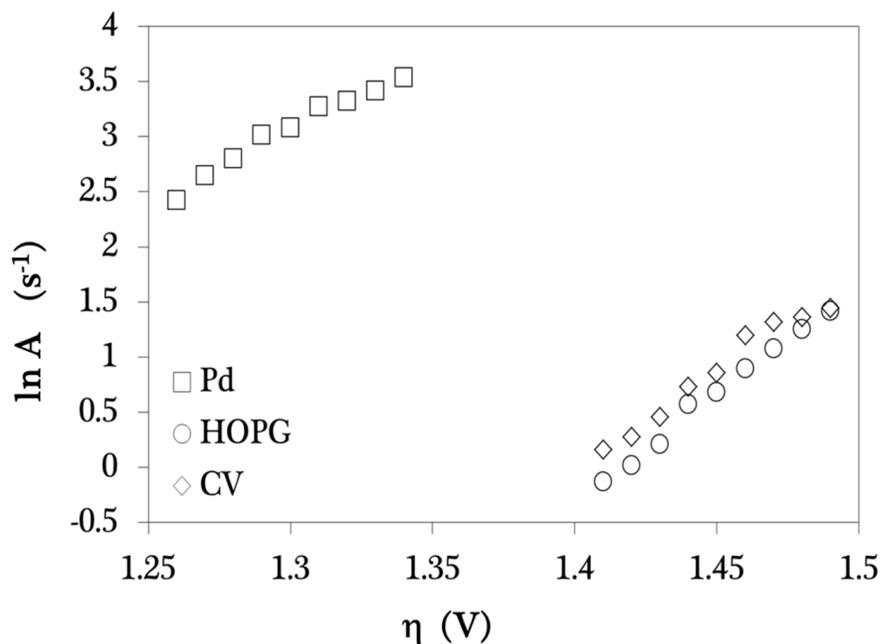


Figura 4.28 Gráfico de  $\ln A$  vs  $\eta$ , usado para calcular el tamaño de núcleo crítico de acuerdo a la ecuación (4.9) para los tres substratos.

## 4.3 PALADIO (II)

### 4.3.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA SOLUCIÓN

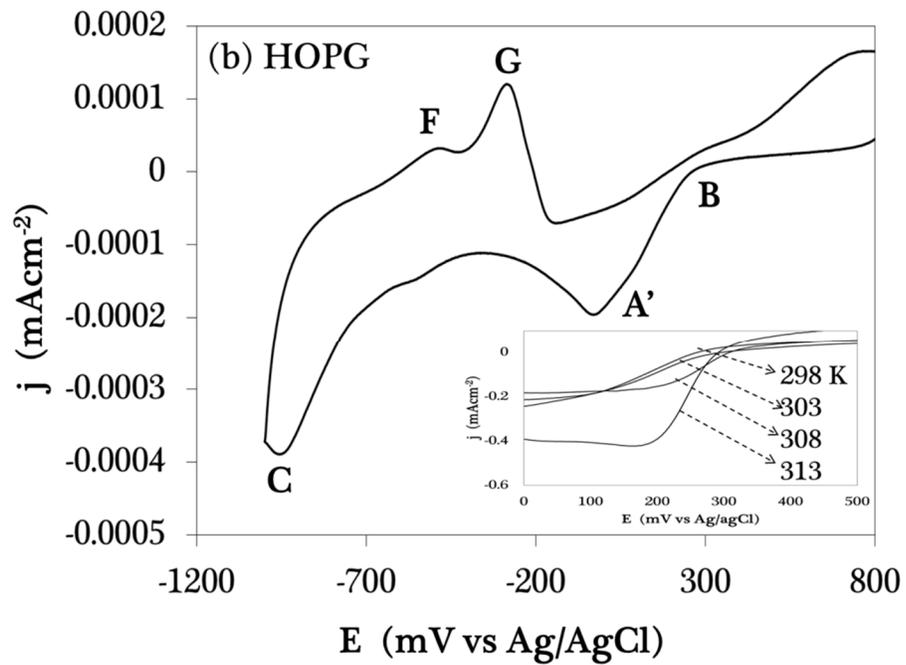
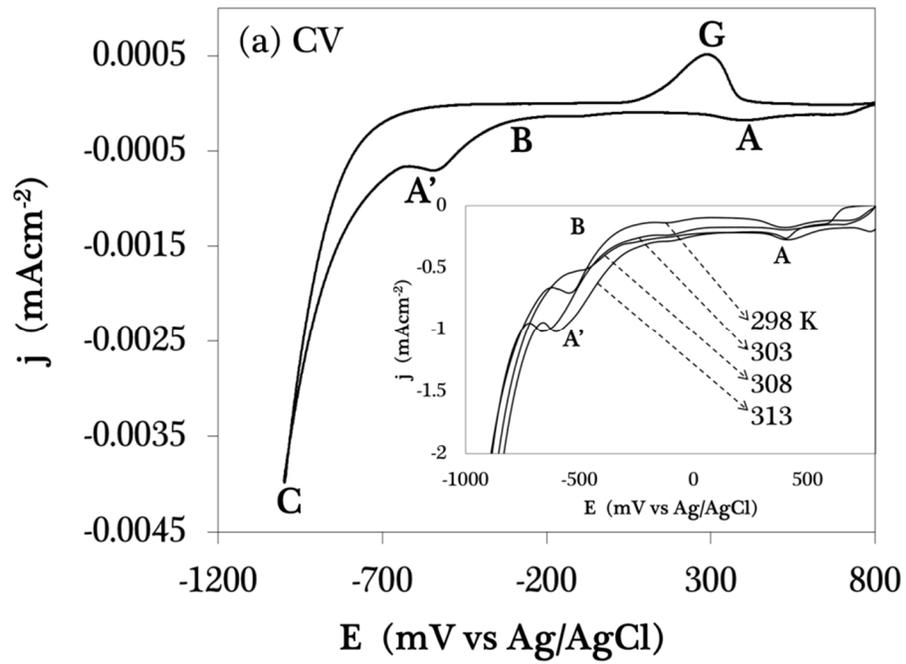
Para analizar el proceso de deposición de paladio [14] se estudiaron tres baños, con la finalidad de conocer cuál sería el más favorable para llevar a cabo la aleación Co–Pd, además que el estudio de estos baños no han sido reportados. La especie química predominante, bajo las condiciones experimentales de trabajo de Pd (II) es  $[Pd^{2+}]$ .

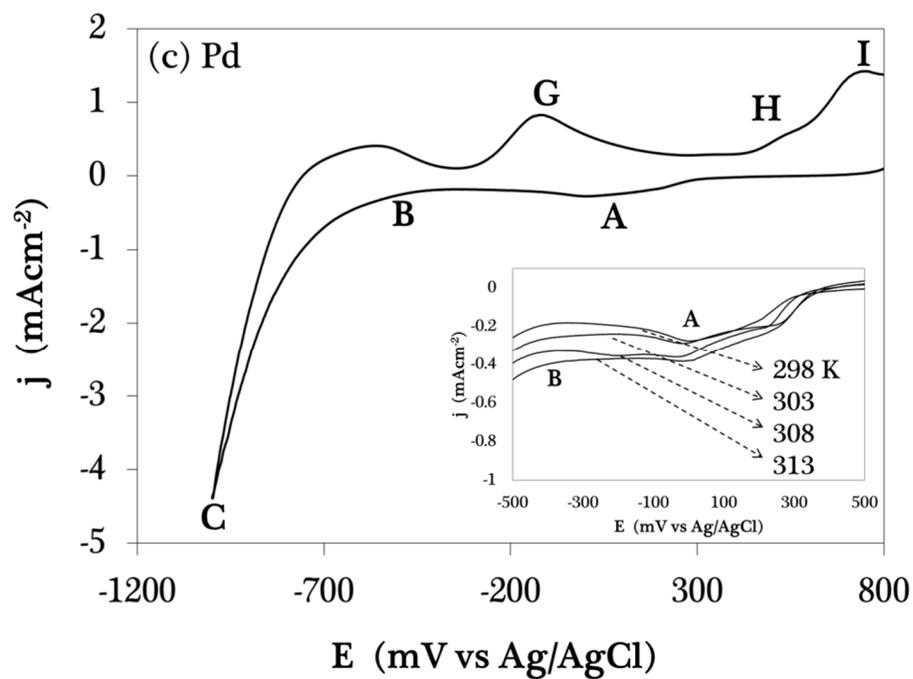
Tabla 4.7. Reacción química para los tres baños propuestos.

Baño	Reacción química	Potencial de equilibrio
$10^{-3}$ M PdCl <sub>2</sub> + 0.1 M NaCl (pH=7)	$Pd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pd^0$	-0.392 mV vs Ag/AgCl
$10^{-3}$ M PdCl <sub>2</sub> + 0.1 M KCl (pH=7)	$Pd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pd^0$	-0.392 mV vs Ag/AgCl
$10^{-3}$ M PdCl <sub>2</sub> + 0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=9)	$Pd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pd^0$	-0.258 mV vs Ag/AgCl

### 4.3.2 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO

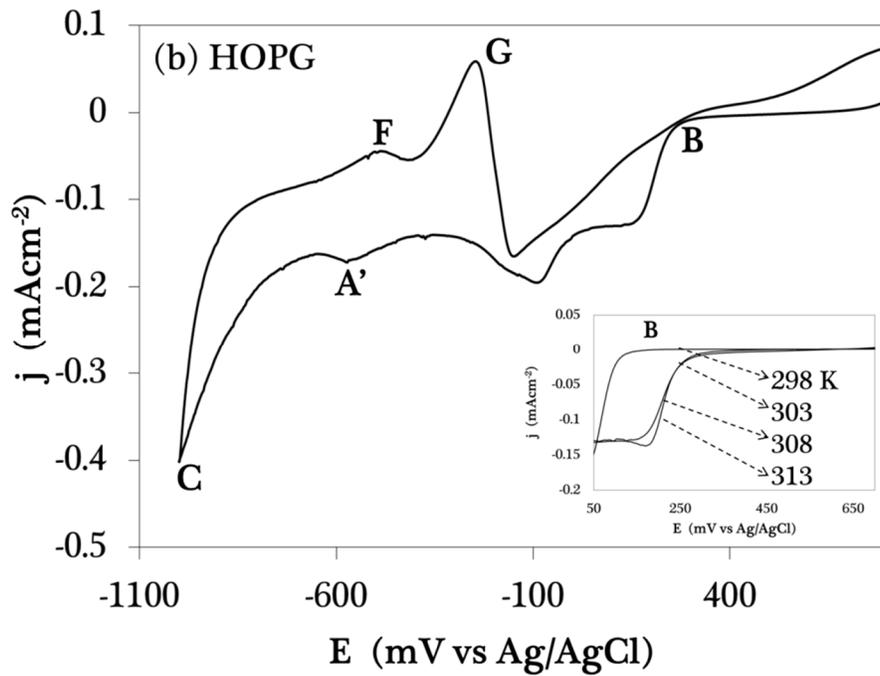
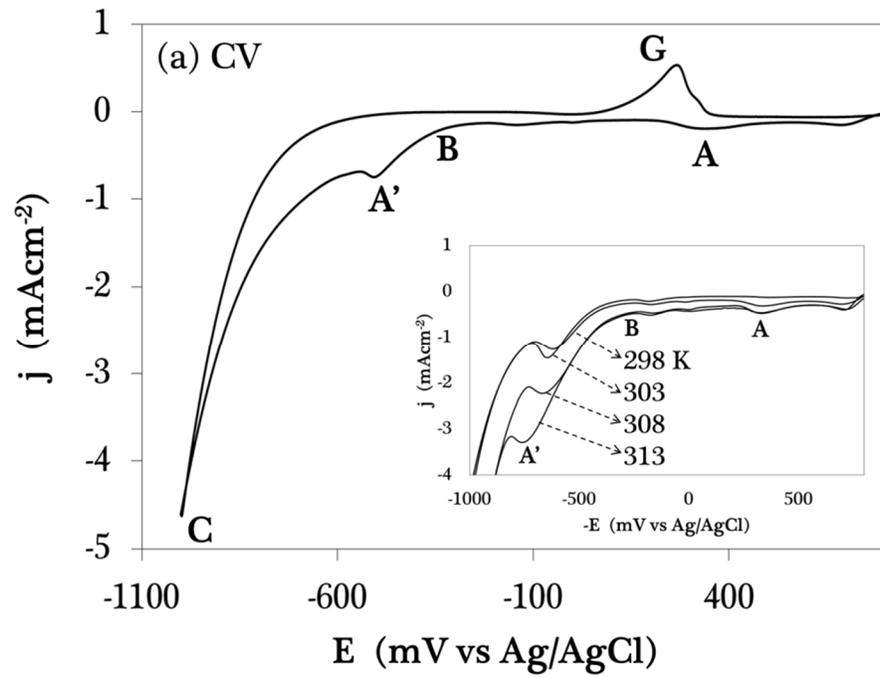
La Figura 4.29 muestra voltamperogramas típicos en CV, HOPG y Pd, para el baño 1, cuando se somete a un barrido de potencial de 800 mV a -1100 mV a una velocidad de barrido de 10 mVs<sup>-1</sup>, y a una temperatura de 298 K. El barrido se inicia en 800 mV, en dirección catódica se observa el inicio de la disminución de corriente (punto B) lo que se debe generalmente, al inicio de un proceso de electrocristalización. Observe que en los tres substratos, el cambio de pendiente indica la presencia de adsorción de hidrógeno en -355 mV (vs Ag/AgCl) aproximadamente. A potenciales más catódicos es posible notar la formación del punto C relacionado con el depósito masivo del ion metálico. Ningún sistema presenta sobrecruce de potencial debido a la presencia de hidrógeno que se traslapa con el proceso de nucleación y crecimiento. Al invertir el barrido de potencial se observan los puntos F, G, H, I, asociados a la disolución de hidrógeno. En la ampliación se muestra el desplazamiento del potencial de electrocristalización a valores catódicos al incrementar la temperatura, lo cual indica mayor requerimiento energético para depositar el ion metálico.





**Figura 4.29** Voltamperogramas cíclicos obtenidos en (a) CV, (b) HOPG y (c) Pd a partir de una solución  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M NaCl a una velocidad de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y a 298 K.

Para el baño 2, la Figura 4.30 muestra voltamperogramas típicos en CV, HOPG y Pd, cuando se somete a un barrido de potencial de 600 mV a -1100 mV a una velocidad de barrido de 10 mVs<sup>-1</sup>, y a una temperatura de 298 K. El barrido se inicia en 600 mV, en dirección catódica se observa el inicio de la disminución de corriente (punto B) lo que se debe generalmente, al inicio de un proceso de electrocristalización. También se observa el cambio de pendiente en los tres sistemas, indicando la adsorción de hidrógeno en -350 mV (vs Ag/AgCl) aproximadamente. A potenciales más catódicos es posible notar la formación del punto C relacionado con el depósito masivo del ion metálico. No presentan sobrecruce de potencial debido a la presencia de hidrógeno que se traslapa con el proceso de nucleación y crecimiento. Al invertir el barrido de potencial se observan los puntos F, G, H, asociados a la disolución de hidrógeno. La ampliación muestra el desplazamiento del potencial de electrocristalización a valores catódicos al incrementar la temperatura, lo que indica que se necesita mayor requerimiento energético para depositar el ion metálico.



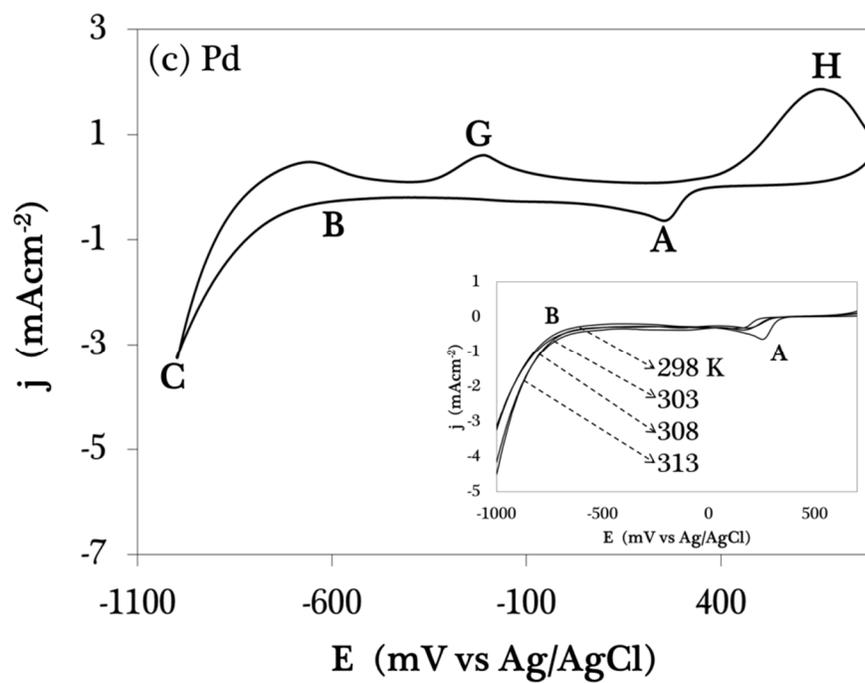
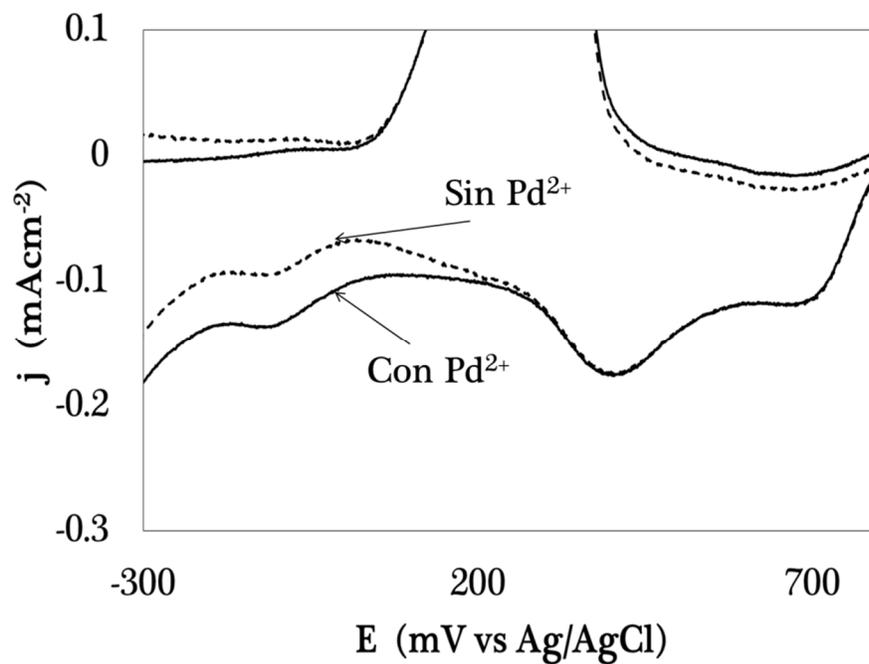


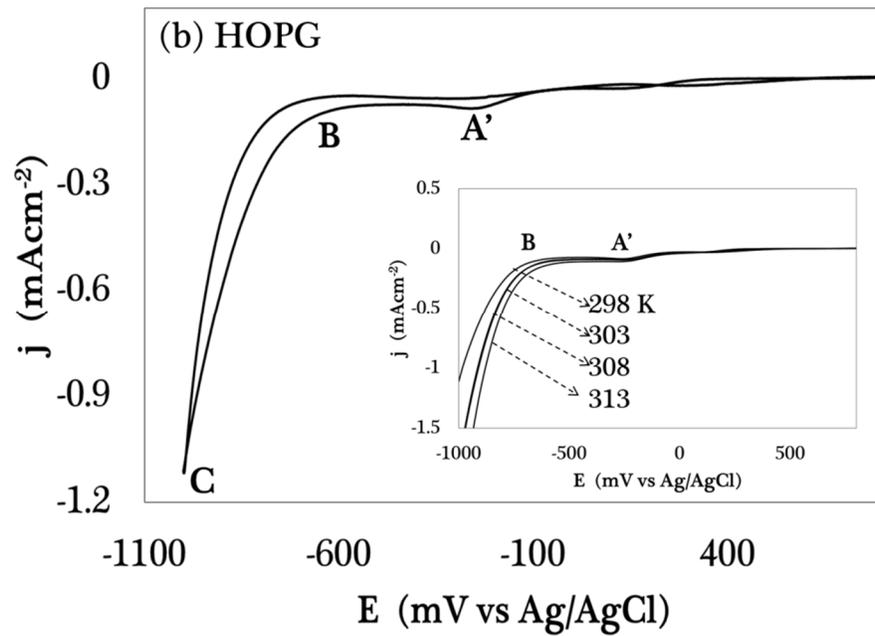
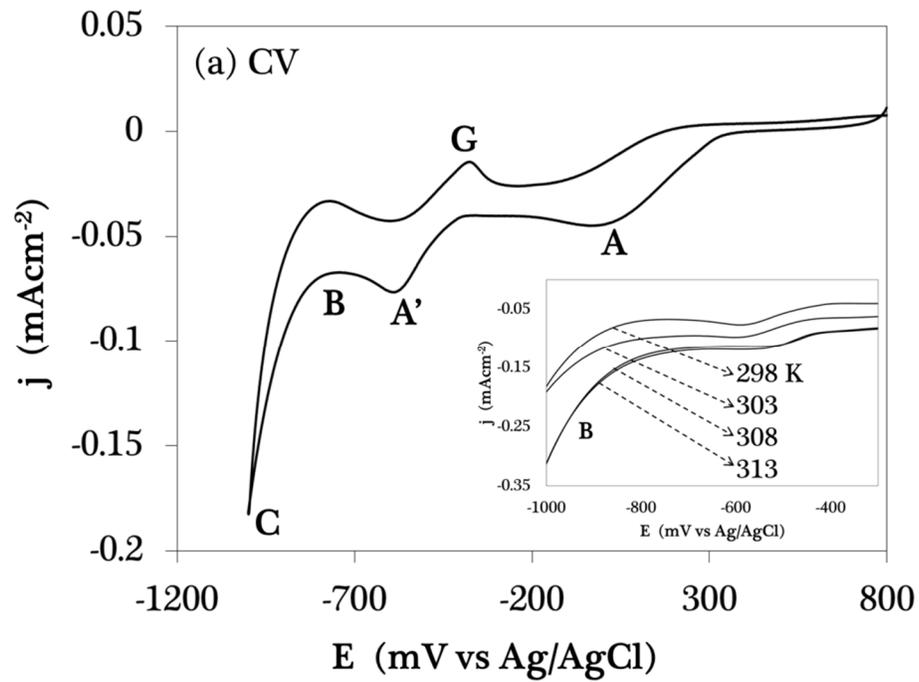
Figura 4.30 Voltamperogramas cíclicos obtenidos en (a) CV, (b) HOPG y (c) Pd a partir de  $10^{-3}$ M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1M KCl a una velocidad de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

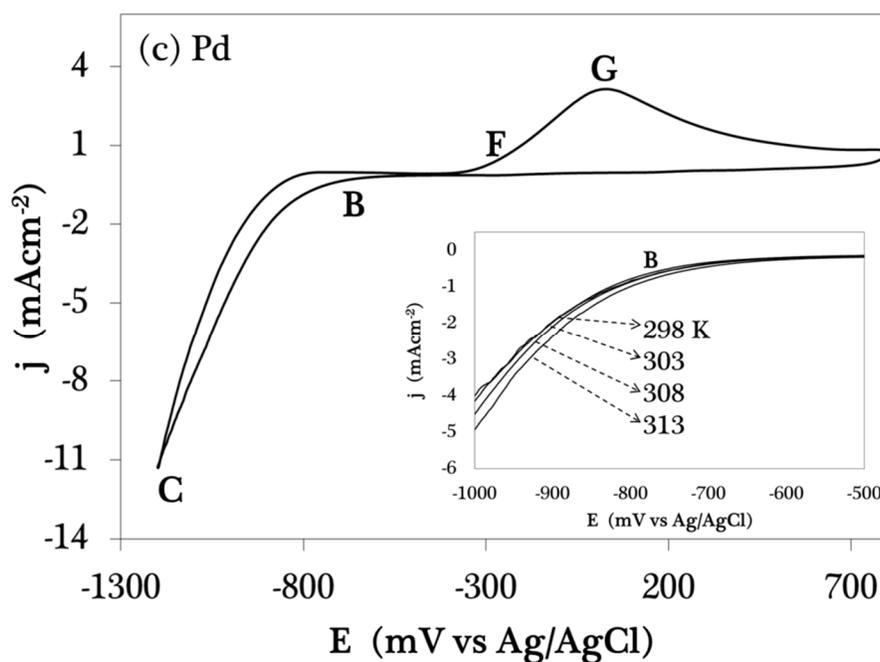
Los picos A y A' que se observan en los voltamperogramas, fueron analizados, realizando un barrido cíclico de potencial en el electrolito soporte, asociando estas señales con la adsorción de hidrógeno, (ver Figura 4.31).



**Figura 4.31** Comparación de un voltamperograma con el electrolito soporte para el sustrato de CV, a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  en  $0.1 \text{ M KCl}$ .

Para el baño 3, la Figura 4.32 muestra voltamperogramas típicos en CV, HOPG y Pd, cuando se somete a un barrido de potencial de 800 mV a -1100 mV a una velocidad de barrido de 10 mVs<sup>-1</sup>, y a una temperatura de 298 K. El barrido se inicia en 800 mV, en dirección catódica se observa el inicio de la disminución de corriente (punto B) lo que se debe generalmente, al inicio de un proceso de electrocristalización. Observe en todos los sistemas el cambio de pendiente que indica la presencia de adsorción de hidrógeno en -600 mV (vs Ag/AgCl) aproximadamente. A potenciales más catódicos es posible notar la formación del punto C, relacionado con el depósito masivo del ion metálico. Ningún sistema presenta sobrecruce de potencial debido a la presencia de hidrógeno que se traslapa con el proceso de nucleación y crecimiento. Al invertir el barrido de potencial se observan los puntos F y G los cuales son asociados a la disolución de hidrógeno. Los picos A y A' que se observan en los voltamperogramas, son adsorción de hidrógeno los cuales fueron analizados con un barrido cíclico de potencial en el electrolito soporte. La ampliación muestra el desplazamiento del potencial de electrocristalización a valores catódicos al incrementar la temperatura, lo cual indica que se incrementa el costo energético para depositar el ion metálico.





**Figura 4.32** Voltamperogramas cíclicos obtenidos en (a) CV, (b) HOPG y (c) Pd a partir de  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a una velocidad de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

El comportamiento distinto de los baños electrolíticos, sugiere, que el óptimo para trabajar sería el baño 1 debido a que presenta estabilidad por mayor tiempo, ya que los baños 2 y 3, son estables durante periodos cortos de tiempo lo que causa que la concentración de las especies predominantes puedan cambiar. Esta situación se resolvió preparando baños electrolíticos frescos cada vez. El periodo de tiempo en que la solución es estable se determinó indirectamente. Se realizó un primer experimento en la solución fresca, cada media hora se reprodujo el primer experimento, una vez que se había perdido reproducibilidad se consideró que la solución ya no era estable y

se procedía a sustituirla por solución fresca para continuar con la experimentación.

Los resultados obtenidos, ver Tablas 4.8–4.11, de los baños así analizados, sugieren que el costo energético del proceso de nucleación de paladio, es menor para CV que para HOPG y Pd, para los baños 1 y 2. Mientras que la influencia en el proceso de reducción de hidrógeno es similar en CV y Pd. En el baño 3, el traslape del proceso de nucleación con el proceso de reducción de hidrógeno no permitió la identificación adecuada de los potenciales de electrocristalización sobre los sustratos.

Tabla 4.8 Potenciales de electrocristalización (punto B) para los diferentes substratos y temperaturas en  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M NaCl.

v mVs <sup>-1</sup>	CV / mV			HOPG / mV			Pd / mV					
	298 K	303 K	308 K	313 K	298 K	303 K	308 K	313 K	298 K	303 K	308 K	313 K
10	-312	-338	-351	-370	266	252	225	313	-617	-630	-599	-616
20	-373	-348	-359	-381	281	309	272	315	-626	-632	-605	-617
30	-381	-399	-390	-471	307	310	322	317	-637	-645	-620	-633
40	-430	-435	-419	-502	309	311	326	332	-645	-652	-622	-635
50	-495	-474	-487	-511	311	328	339	339	-656	-659	-641	-656
60	-509	-489	-521	-519	322	332	343	347	-669	-696	-650	-672

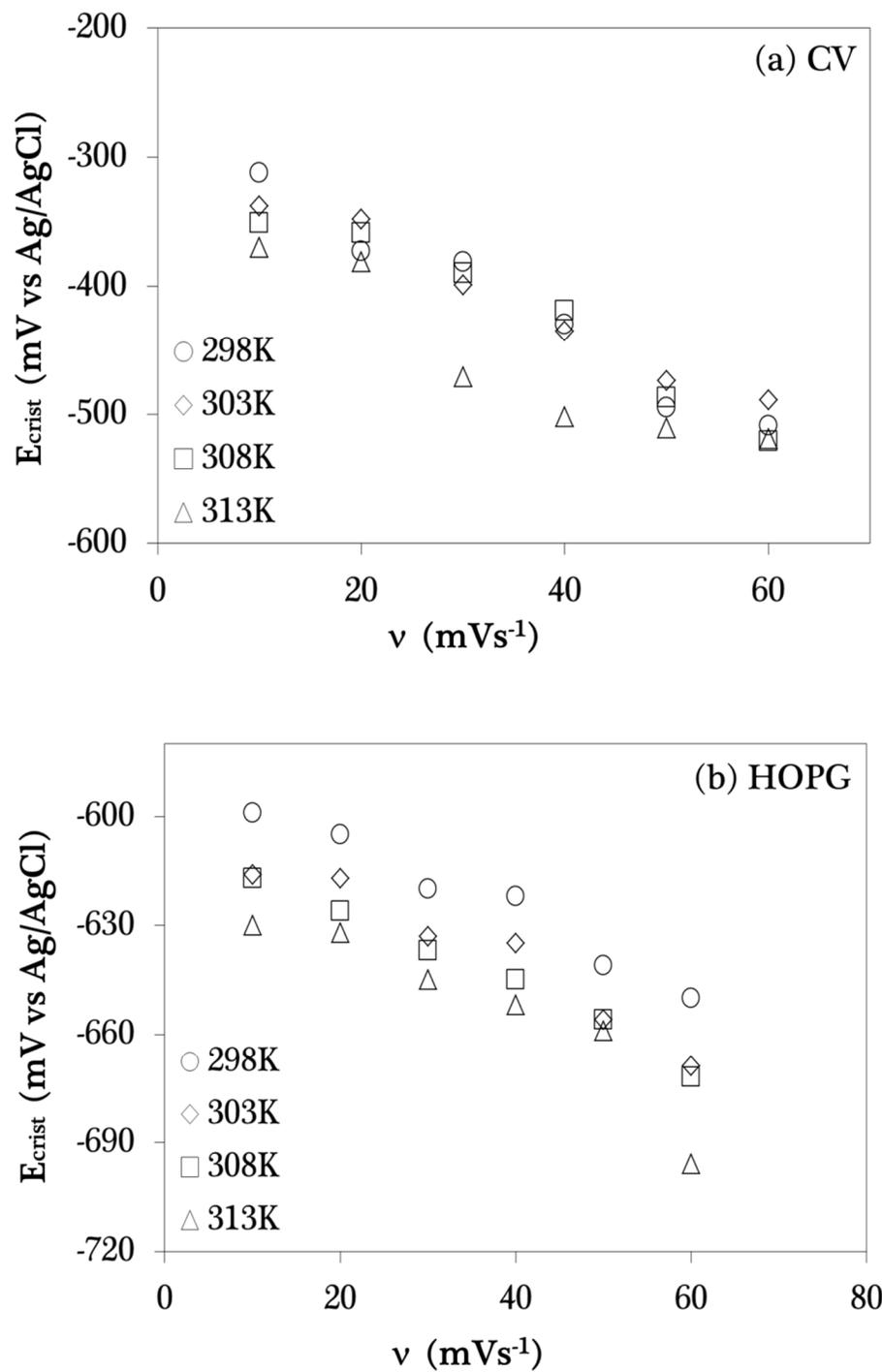
Tabla 4.9 Potenciales de electrocristalización (punto B) para los diferentes substratos y temperaturas en  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M KCl.

v mVs <sup>-1</sup>	CV / mV				HOPG / mV				Pd / mV			
	298 K	303 K	308 K	313 K	298 K	303 K	308 K	313 K	298 K	303 K	308 K	313 K
10	-366	-365	-407	-336	251	288	125	97	-703	-675	-721	-726
20	-396	-385	-408	-410	283	298	296	268	-676	-674	-679	-684
30	-400	-396	-432	-453	354	322	281	253	-675	-656	-677	-679
40	-498	-438	-477	-457	355	358	353	325	-674	-654	-673	-671
50	-541	-477	-500	-479	361	373	377	349	-671	-654	-671	-667
60	-532	-532	-515	-492	371	394	379	351	-660	-641	-667	-652

Tabla 4.10 Potenciales de electrocristalización (punto B) para los diferentes substratos y temperaturas en  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

v mVs <sup>-1</sup>	CV / mV			HOPG / mV			Pd / mV					
	298 K	303 K	313 K	298 K	303 K	313 K	298 K	303 K	313 K			
10	-780	-786	-760	-764	254	217	191	163	-797	-753	-747	-739
20	-765	-760	-737	-741	264	262	249	234	-790	-746	-719	-719
30	-760	-754	-716	-731	320	288	247	219	-782	-745	-717	-718
40	-759	-750	-713	-728	324	321	319	291	-760	-741	-714	-717
50	-748	-741	-709	-713	343	339	327	315	-753	-729	-659	-714
60	-747	-739	-696	-707	360	345	337	317	-743	-705	-654	-705

La Figura 4.33 muestra la tendencia del potencial de electrocristalización de los tres substratos a las diferentes temperaturas, para el baño 1.



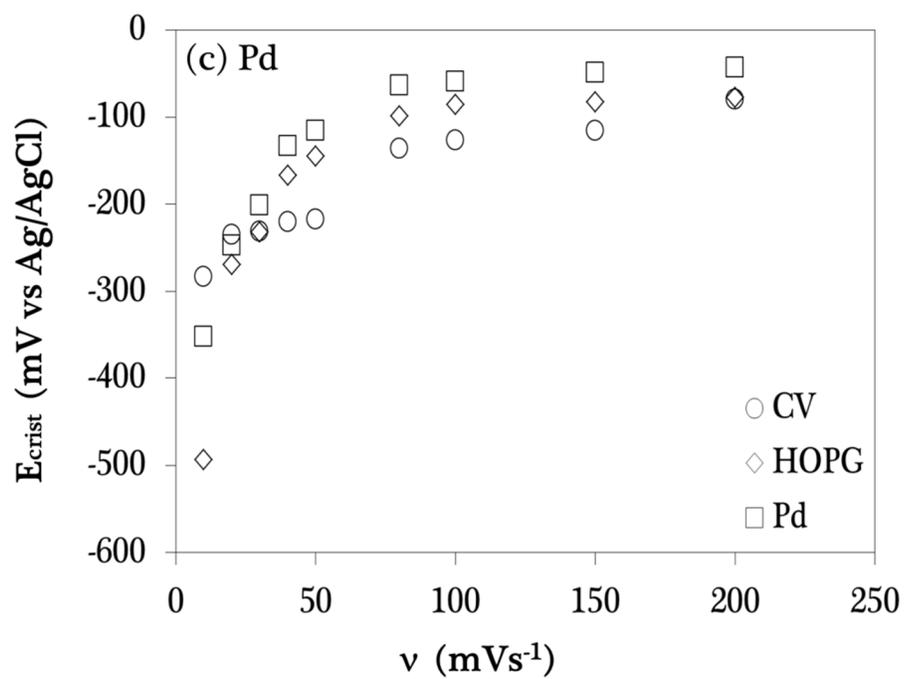
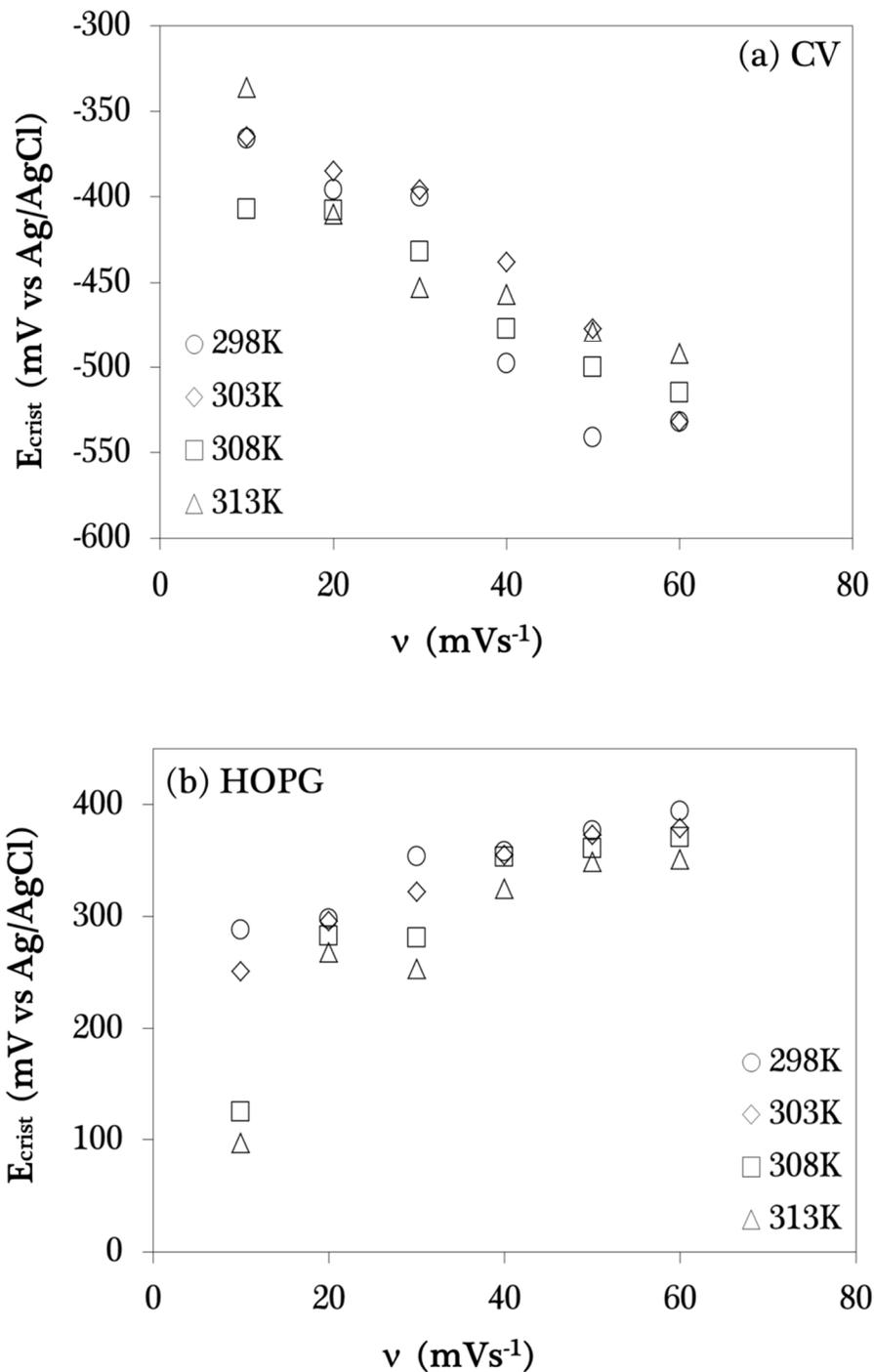


Figura 4.33 Tendencia del potencial de electrocristalización para (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd en  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M NaCl.

La Figura 4.34 muestra la tendencia del potencial de electrocristalización de los tres substratos a las diferentes temperaturas, para el baño 2.



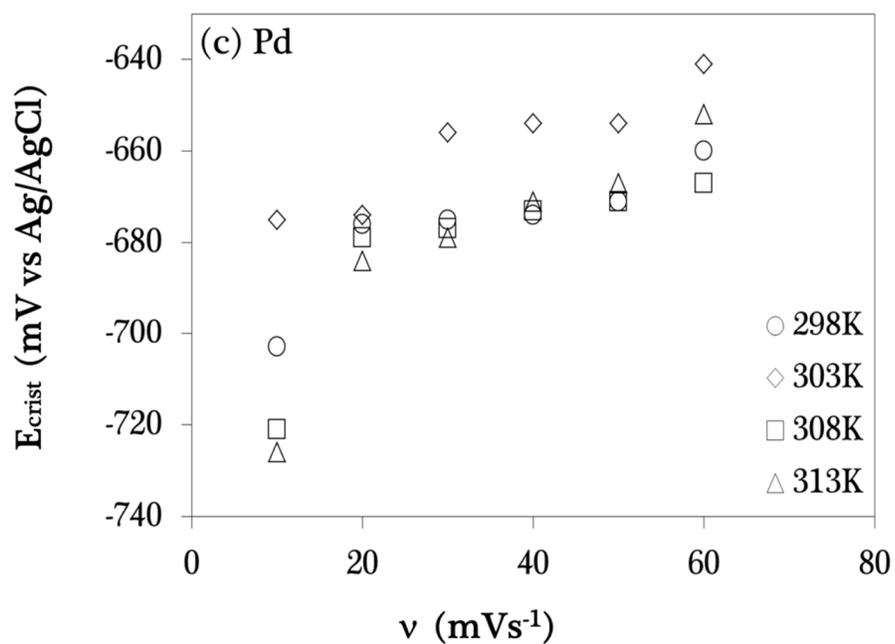
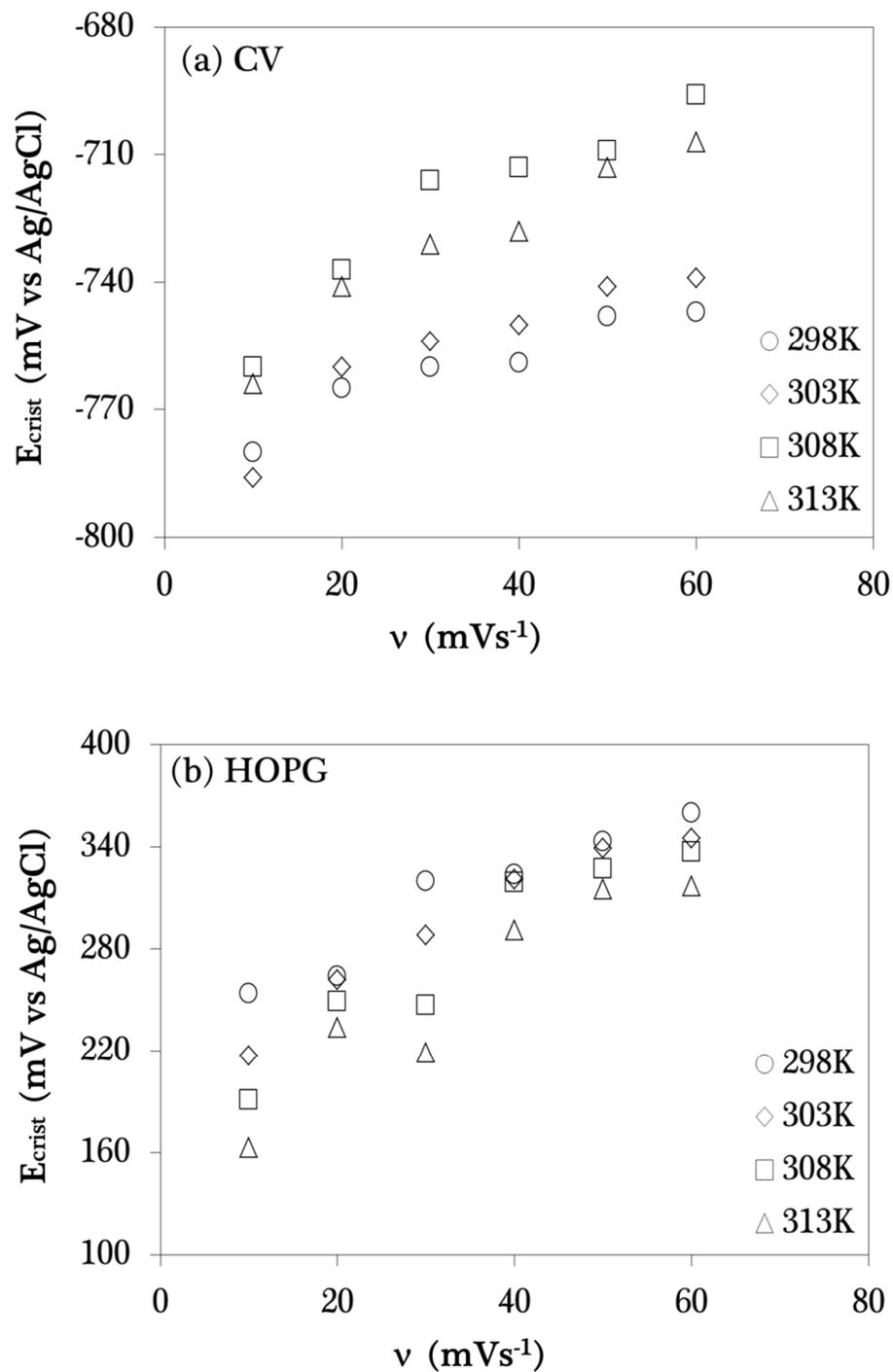


Figura 4.34 Tendencia del potencial de electrocristalización para (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd en  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M KCl.

La Figura 4.35 muestra la tendencia del potencial de electrocristalización de los tres substratos a las diferentes temperaturas, para el baño 3.



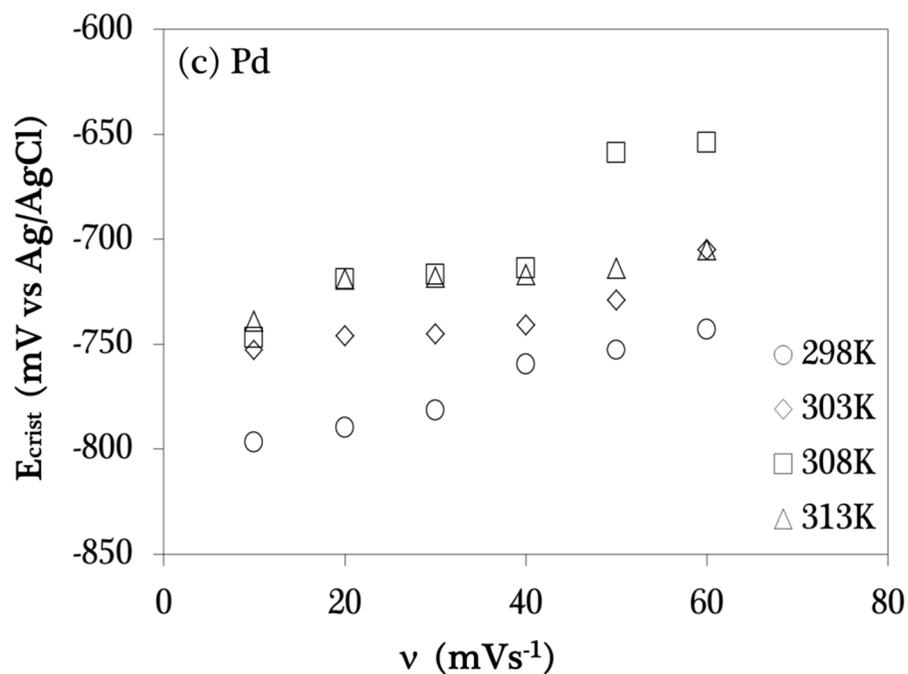
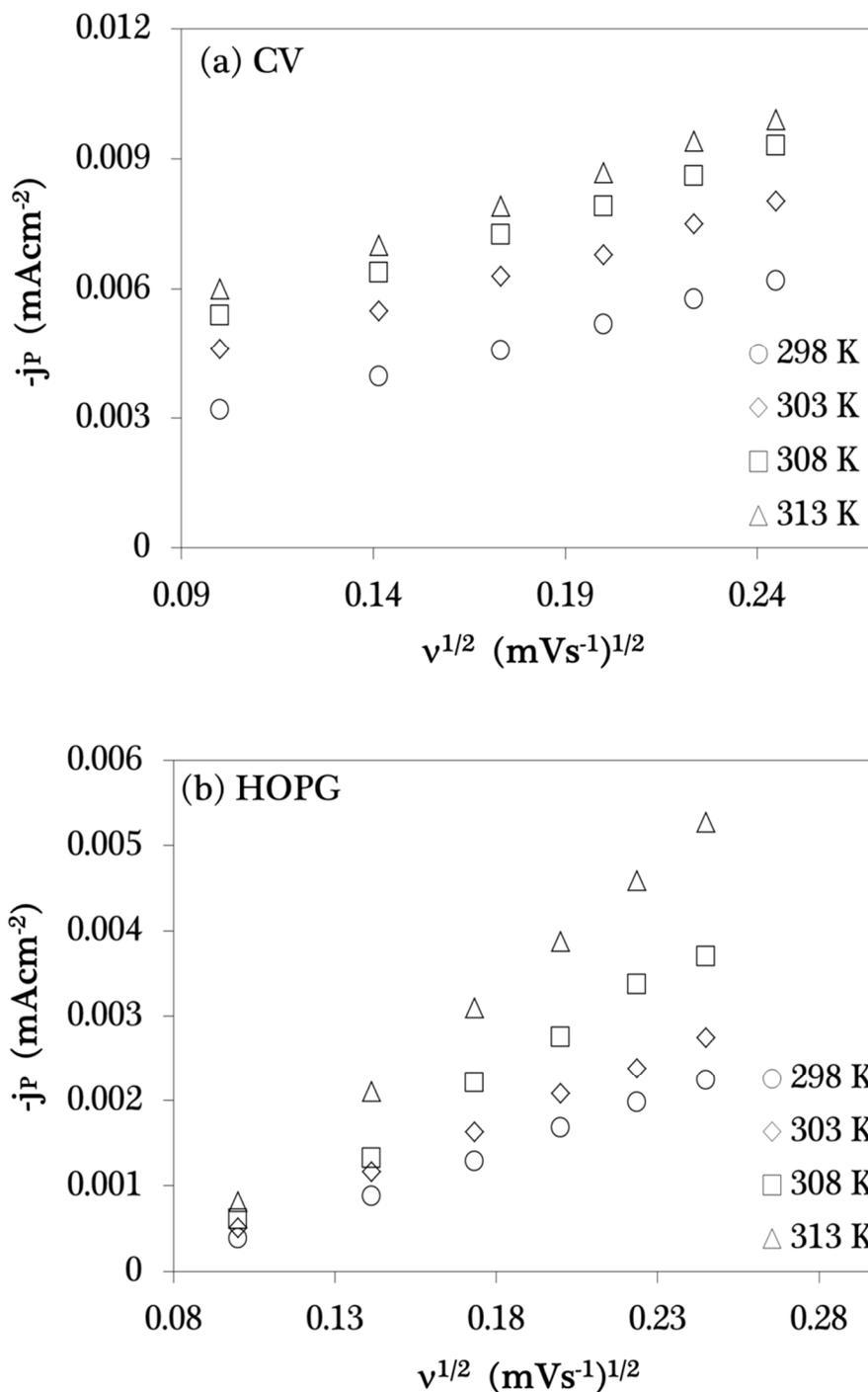


Figura 4.35 Tendencia del potencial de electrocristalización para (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd en 10<sup>-3</sup> M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

El tipo de control en el proceso de deposición se determinó como en Cobalto y Hierro, trazando la densidad de corriente máxima del pico de reducción (punto C), en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, Figuras 4.36–4.38. Determinando que el proceso es controlado por difusión en los tres baños.

La Figura 4.36 muestra el trazado de la densidad vs  $v^{1/2}$  para el baño 1.



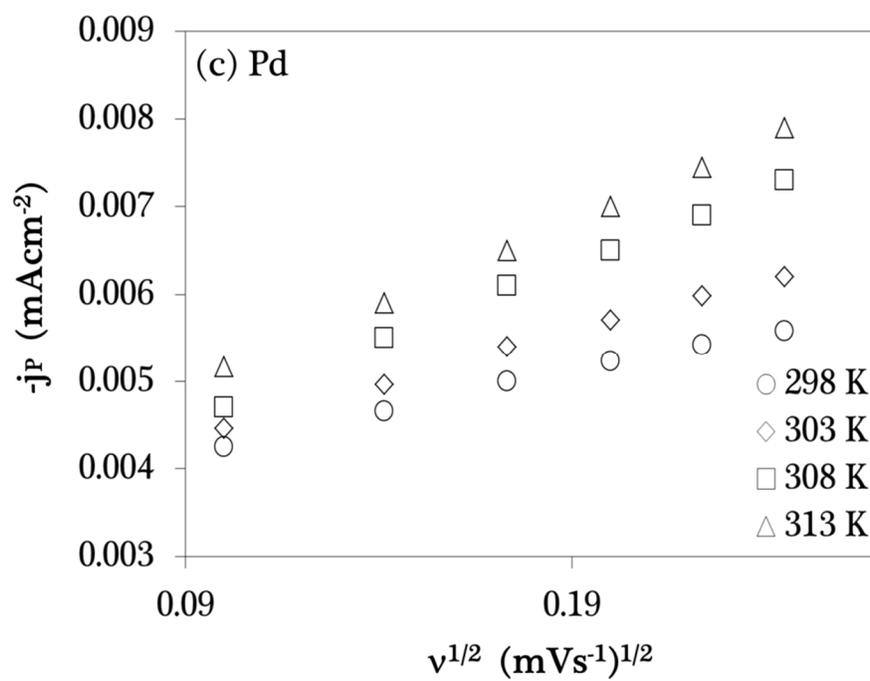
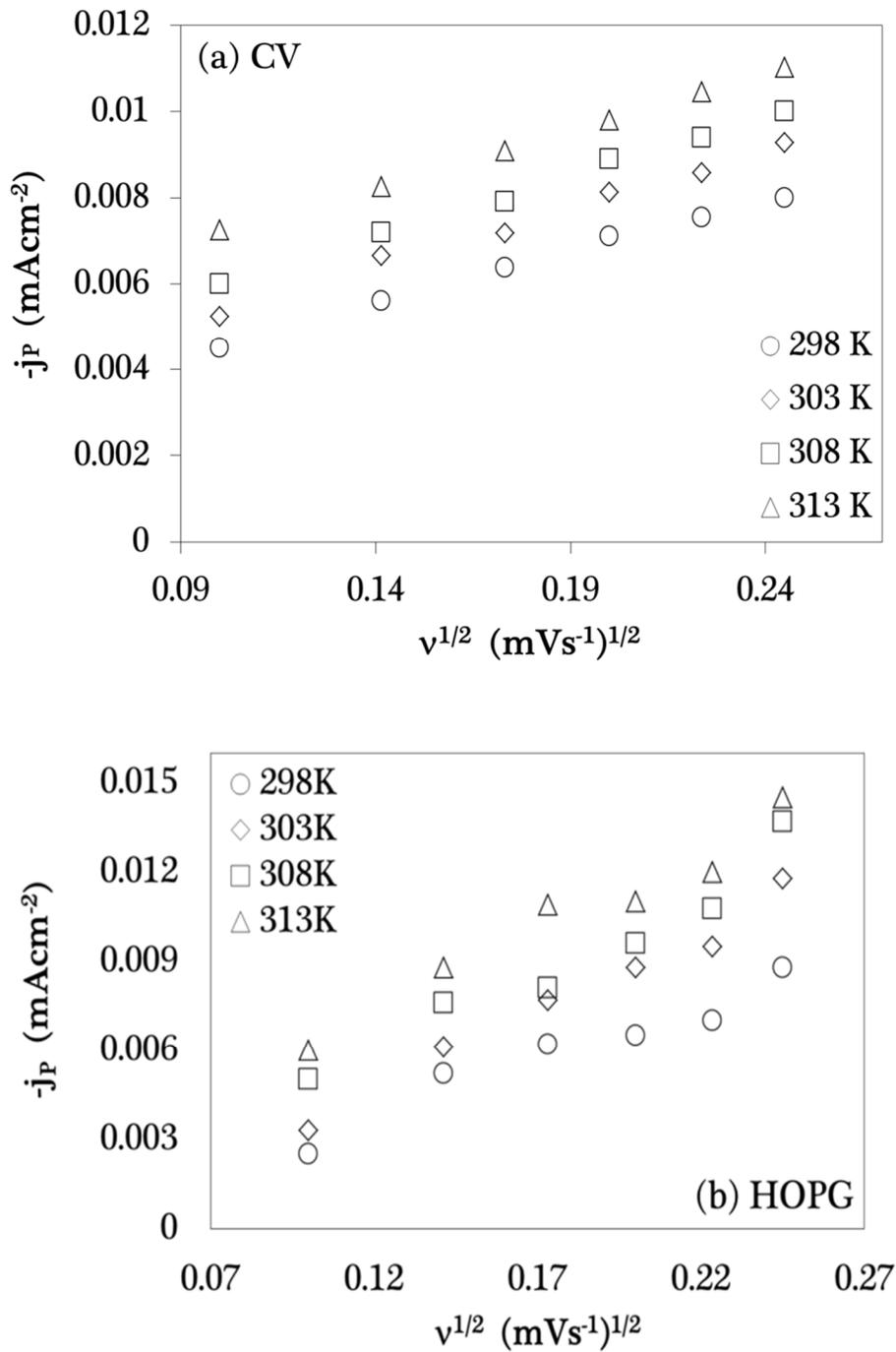


Figura 4.36  $-j_p$  vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido en  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> + 0.1 M NaCl a las diferentes temperaturas de trabajo. (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

La Figura 4.37 muestra el trazado de la densidad vs  $v^{1/2}$  para el baño 2.



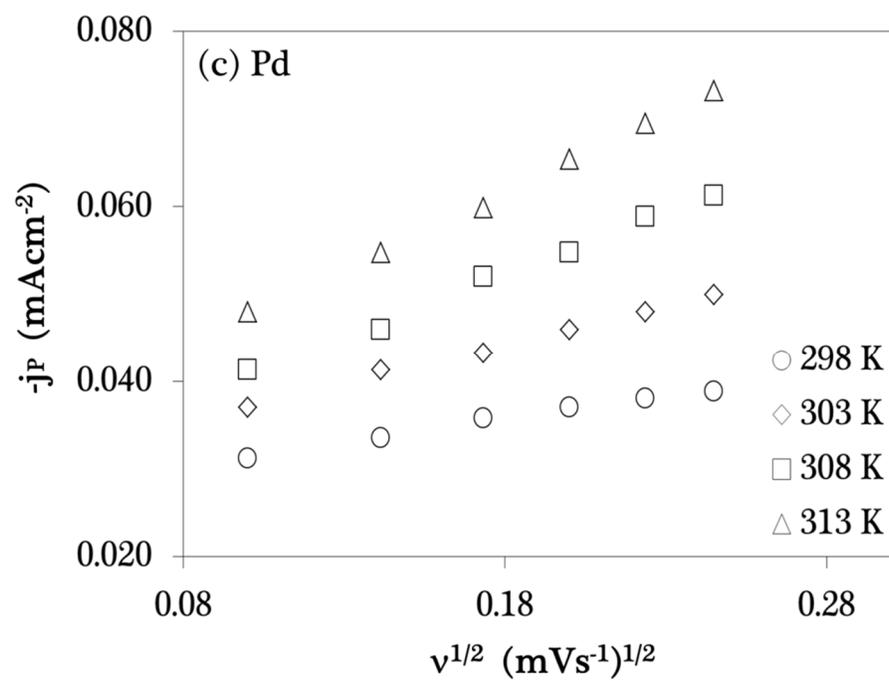
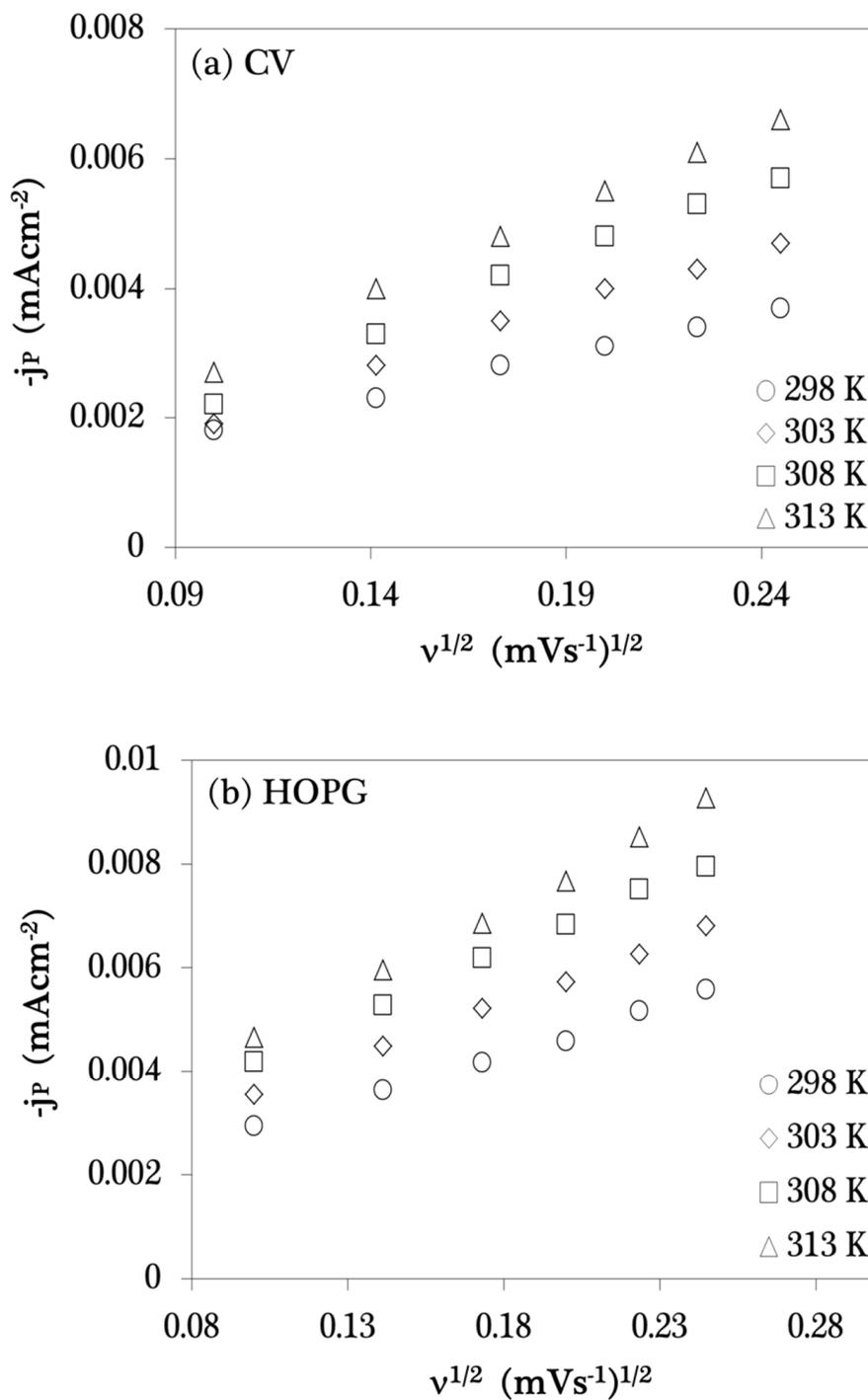


Figura 4.37  $-j_p$  vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido en  $10^{-3}$  M PdCl $_2$  + 0.1 M KCl a las diferentes temperaturas de trabajo. (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

La Figura 4.38 muestra el trazado de la densidad vs  $v^{1/2}$  para el baño 3.



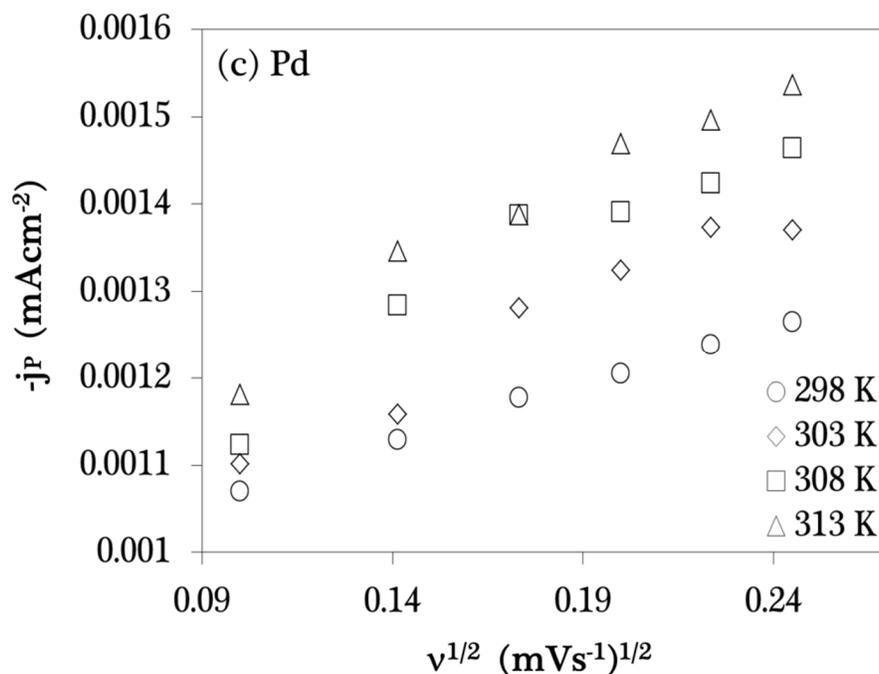


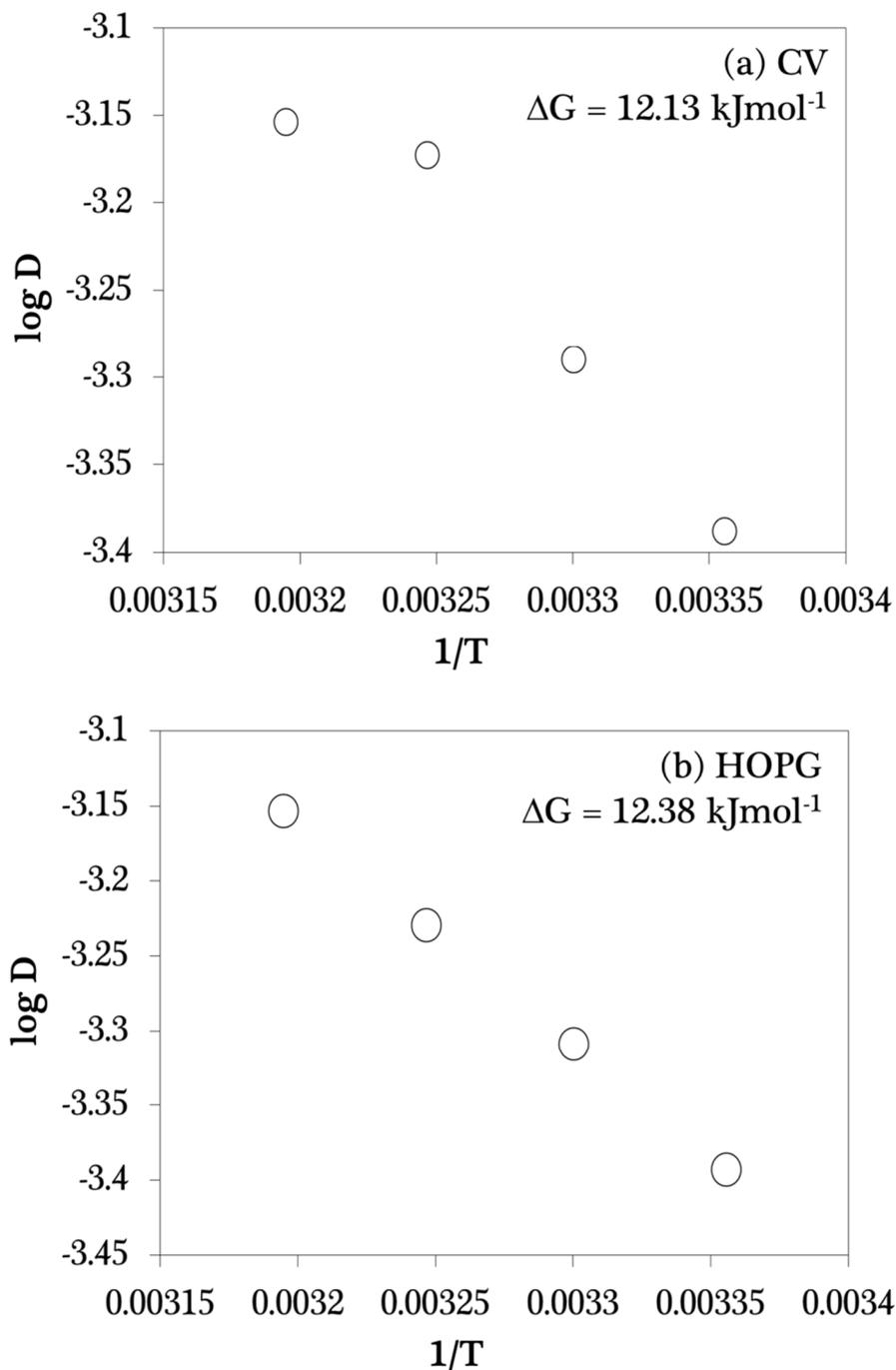
Figura 4.38  $-j_p$  vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido en  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> + 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a las diferentes temperaturas de trabajo. (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

La siguiente tabla muestra los coeficientes de difusión para cada baño, en cada substrato y temperatura. El baño 1 presenta concordancia entre los datos que se obtuvieron de la misma manera, mientras que en el baño 2 y 3 muestran errores aleatorios en el análisis, debido probablemente, que no se cambió a tiempo la solución, y se perdió reproducibilidad.

Tabla 4.11 Coeficientes de difusión para el sistema de Paladio (II).

T (K)	10 <sup>-3</sup> M PdCl <sub>2</sub> en 0.1 M NaCl			10 <sup>-3</sup> M PdCl <sub>2</sub> en 0.1 M KCl			10 <sup>-3</sup> M PdCl <sub>2</sub> en 0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	D x 10 <sup>-6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )			D x 10 <sup>-6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )			D x 10 <sup>-6</sup> (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )		
	CV	HOPG	Pd	CV	HOPG	Pd	CV	HOPG	Pd
298	4.09±0.02	4.04±0.2	4.06±0.03	6.27±0.05	6.27±0.01	6.27±0.04	2.26±0.01	2.27±0.02	2.71±0.05
303	4.95±0.02	4.91±0.3	4.92±0.03	6.92±0.02	6.91±0.01	6.91±0.03	3.53±0.01	3.49±0.03	3.64±0.03
308	5.94±0.02	5.89±0.02	5.93±0.02	7.64±0.02	7.65±0.01	7.64±0.03	5.17±0.01	5.12±0.03	5.21±0.03
313	7.02±0.02	7.02±0.02	7.03±0.02	8.30±0.02	8.29±0.01	8.29±0.03	6.97±0.01	6.92±0.02	6.97±0.03

Las Figura 4.39 muestra la energía de activación con la variación logarítmica del coeficiente de difusión contra 1/T, el cual se determino a partir de los valores de los coeficientes de difusión para el baño 1.



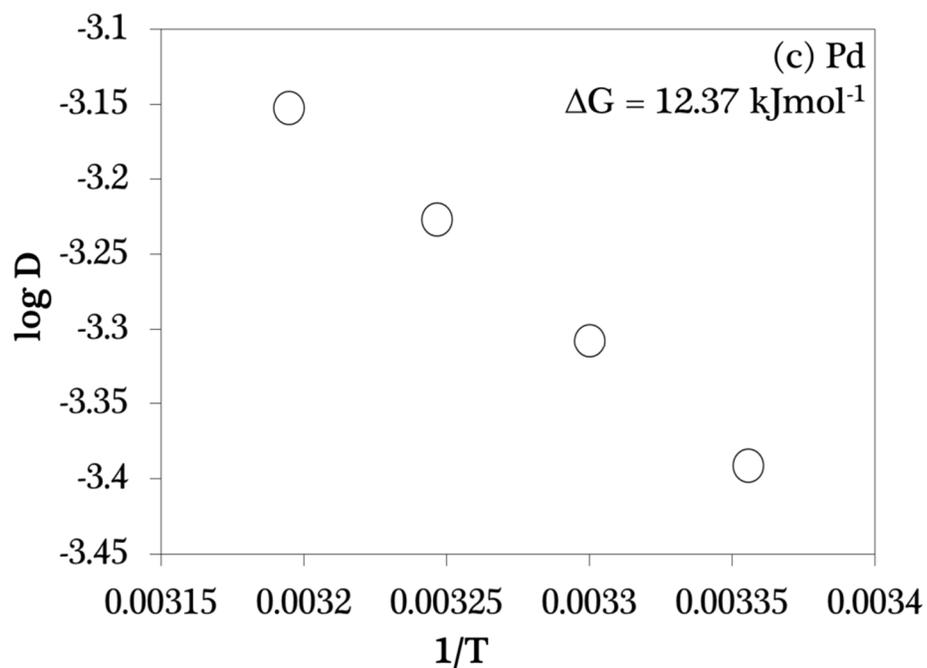
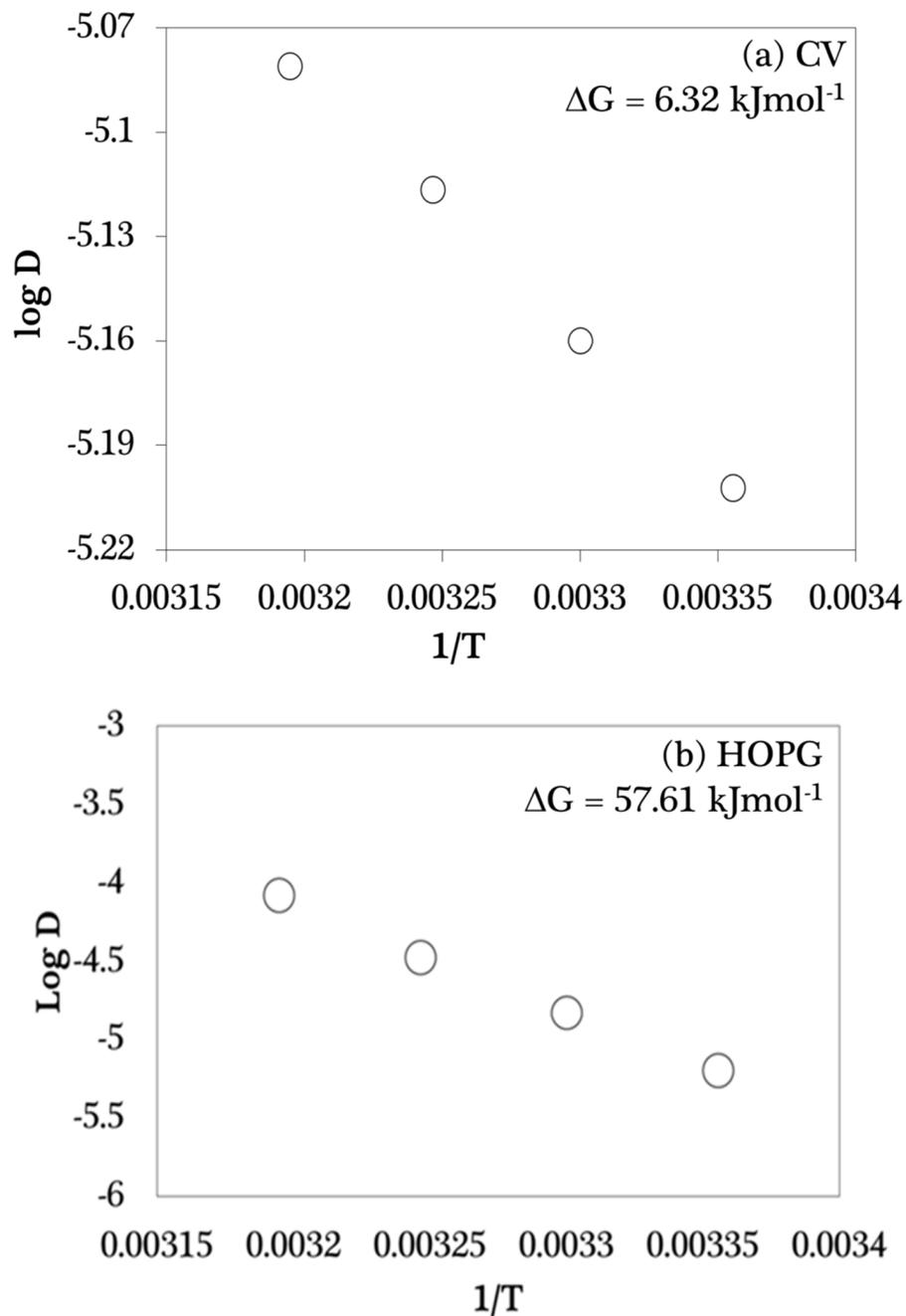


Figura 4.39 Log D vs 1/T, en  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M NaCl.  
(a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

La energía de activación para los tres sustratos es similar, lo cual indica que el baño tiene buena reproducibilidad.

Las Figura 4.40 muestra la energía de activación con la variación logarítmica del coeficiente de difusión contra  $1/T$ , el cual se determino a partir de los valores de los coeficientes de difusión para el baño 2.



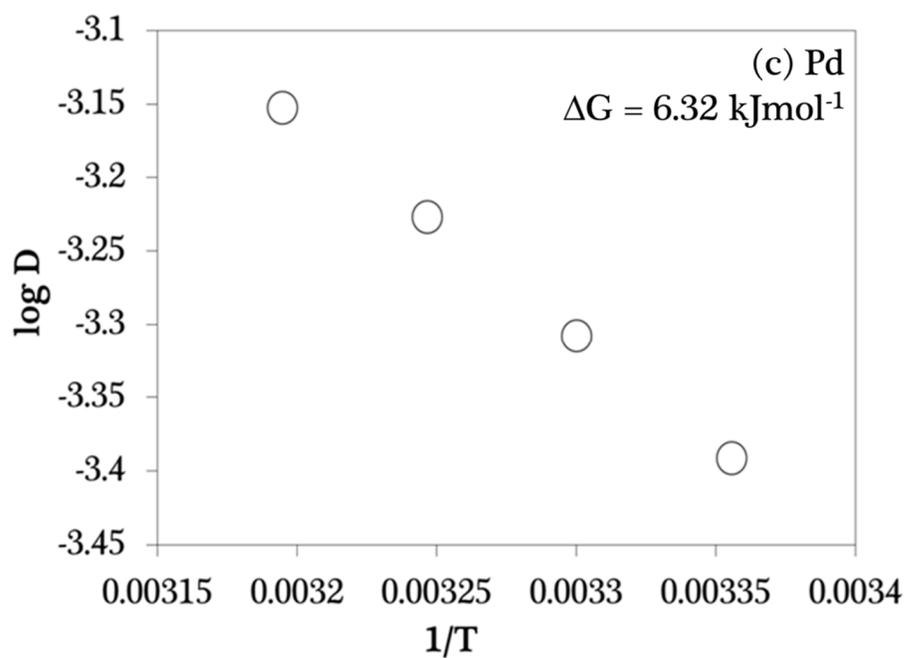
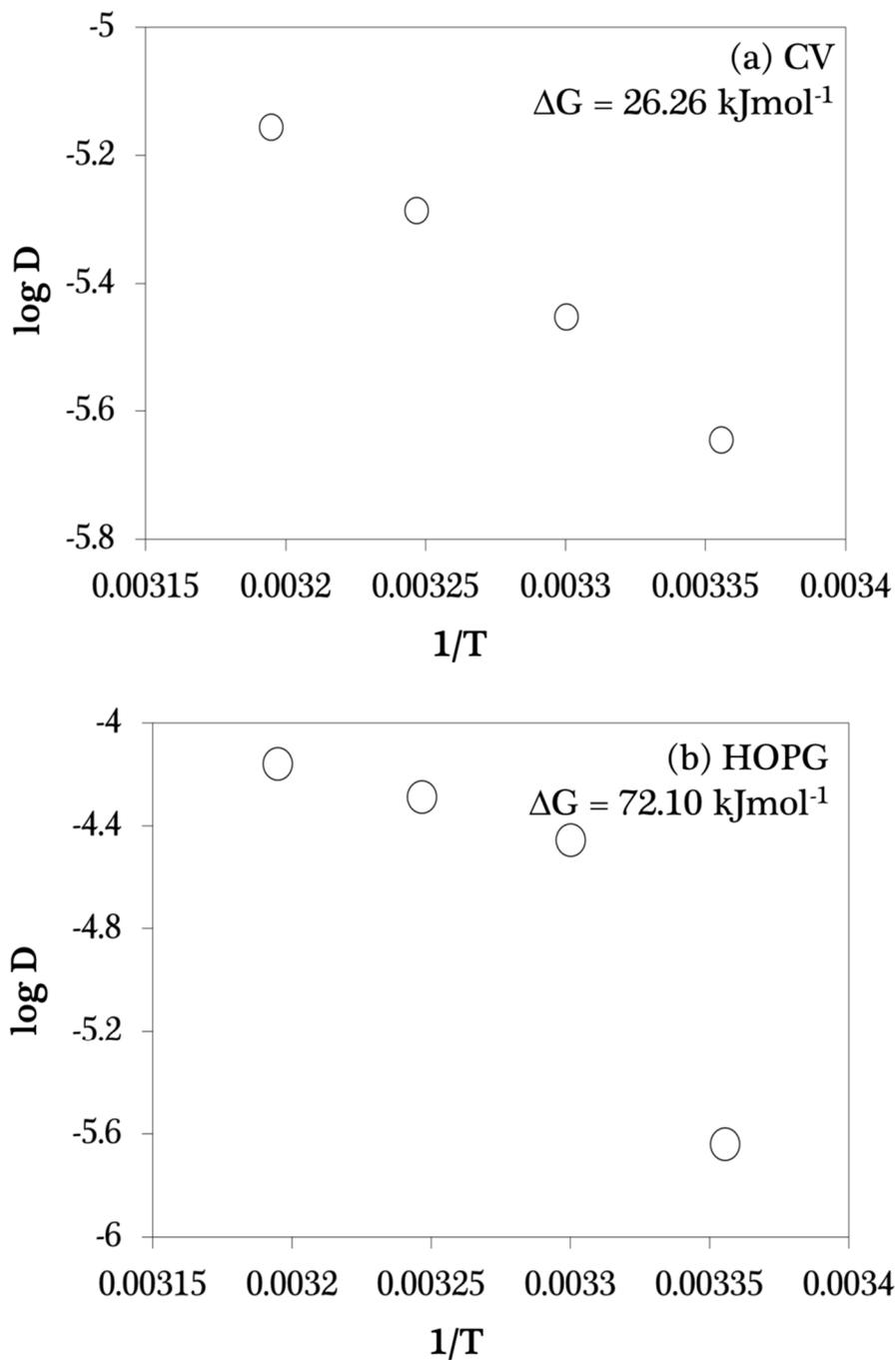


Figura 4.40 Log D vs 1/T, en  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M KCl.  
(a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

La energía de activación para los substratos de CV y Pd son similares, para HOPG la energía requerida es muy alta, debido probablemente a la descomposición del baño.

Las Figura 4.41 muestra la energía de activación con la variación logarítmica del coeficiente de difusión contra  $1/T$ , el cual se determino a partir de los valores de los coeficientes de difusión para el baño 3.



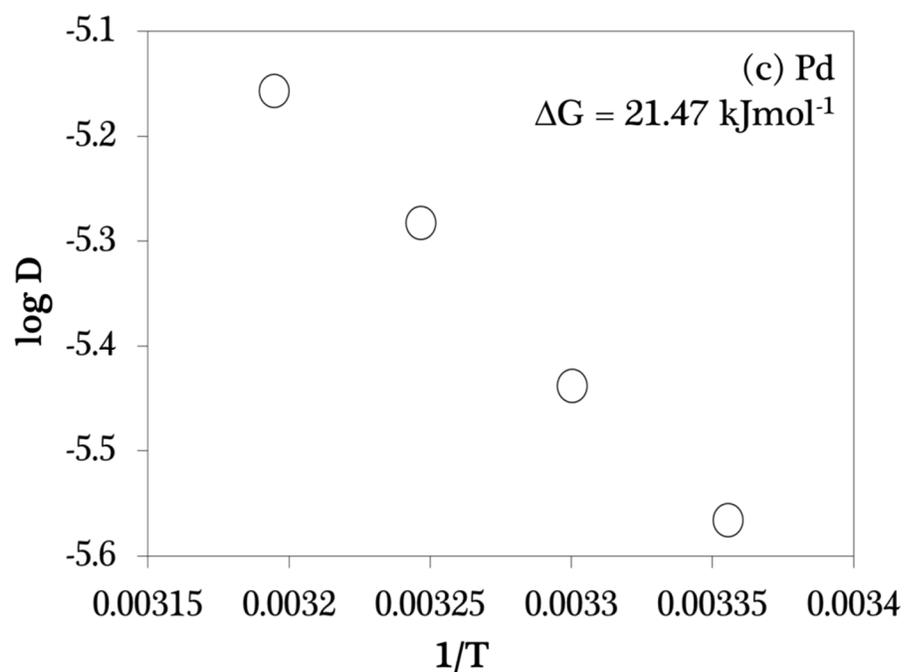


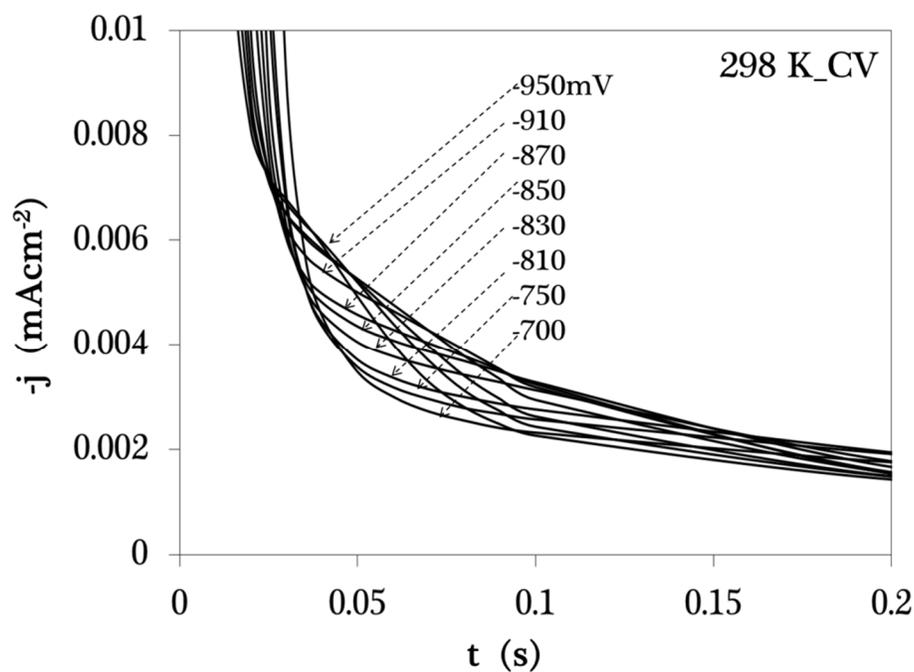
Figura 4.41 Log D vs 1/T, en  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
(a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

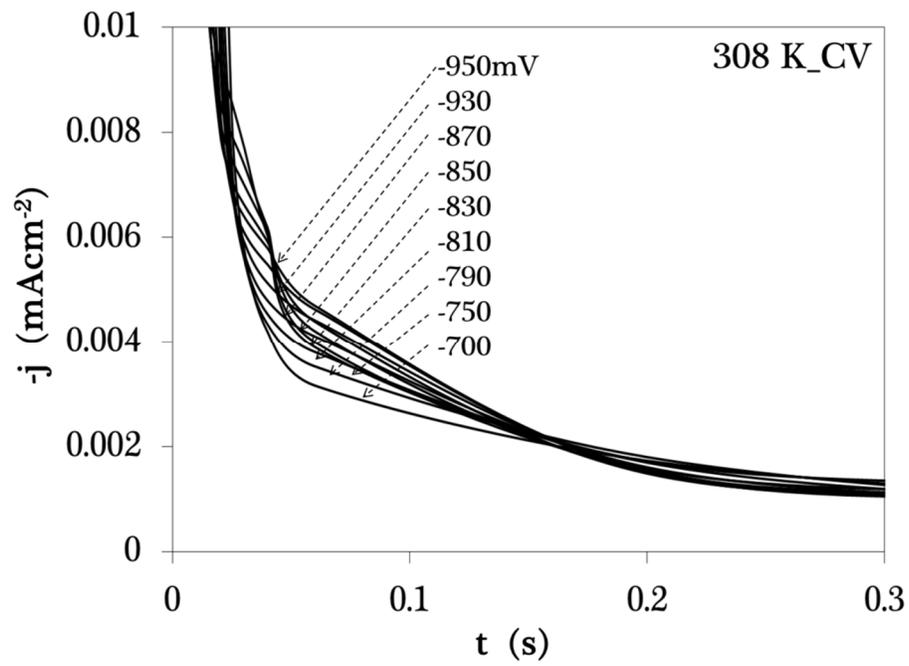
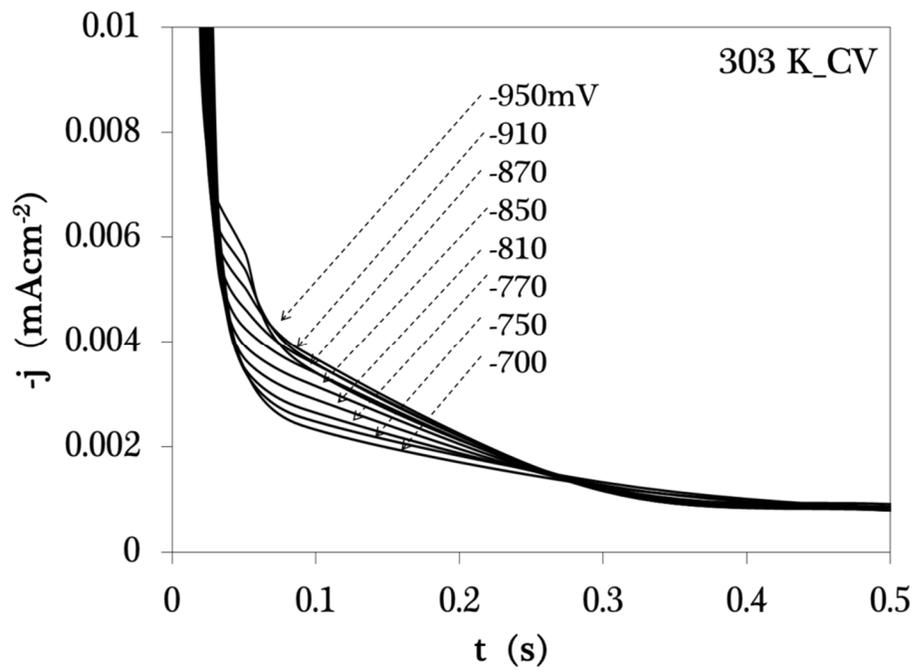
La energía de activación para los tres sustratos es diferente, lo cual sugiere la descomposición del baño.

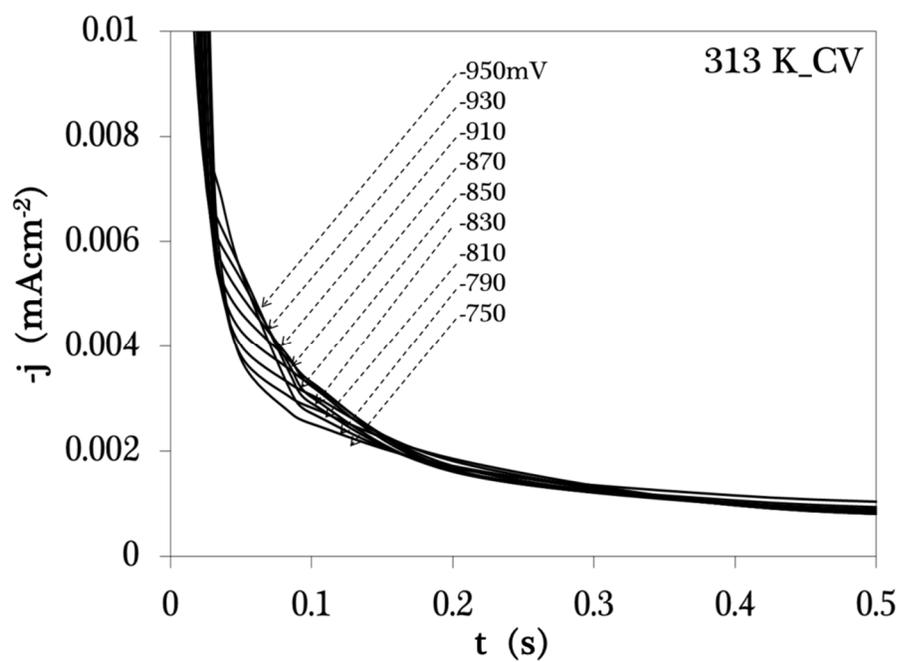
### 4.3.3 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

Las Figuras 4.42–4.44 muestran una familia de transitorios a diferentes potenciales y temperaturas sobre CV, HOPG y Pd, para el baño 1; mediante la técnica de doble pulso de potencial. Estos transitorios se obtuvieron mediante la aplicación inicial de un potencial de 800mV en el electrodo de trabajo. A este valor de potencial, el depósito de paladio aún no ocurre, como se muestra en las Figuras 4.29. Después de la aplicación del potencial inicial, se aplica un potencial negativo durante 10 s.

El substrato de CV, presenta una curvatura en el máximo de potencial, debido probablemente a la adsorción de hidrógeno.

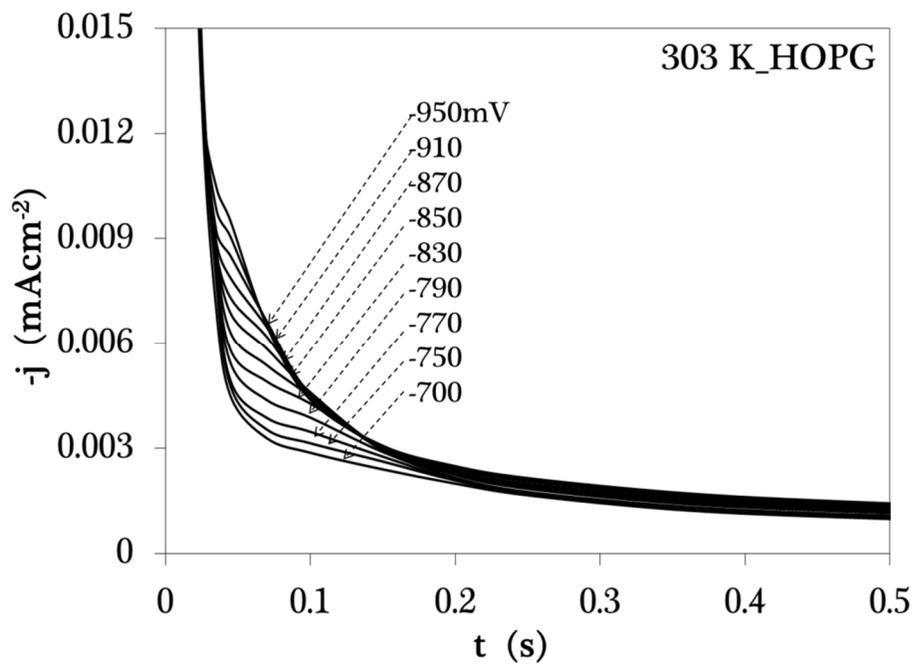
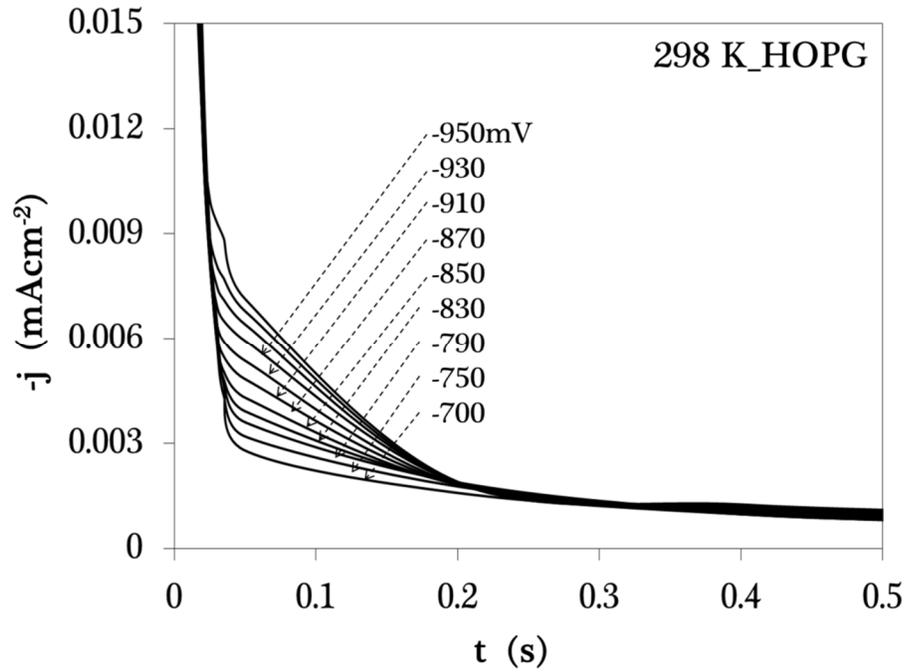


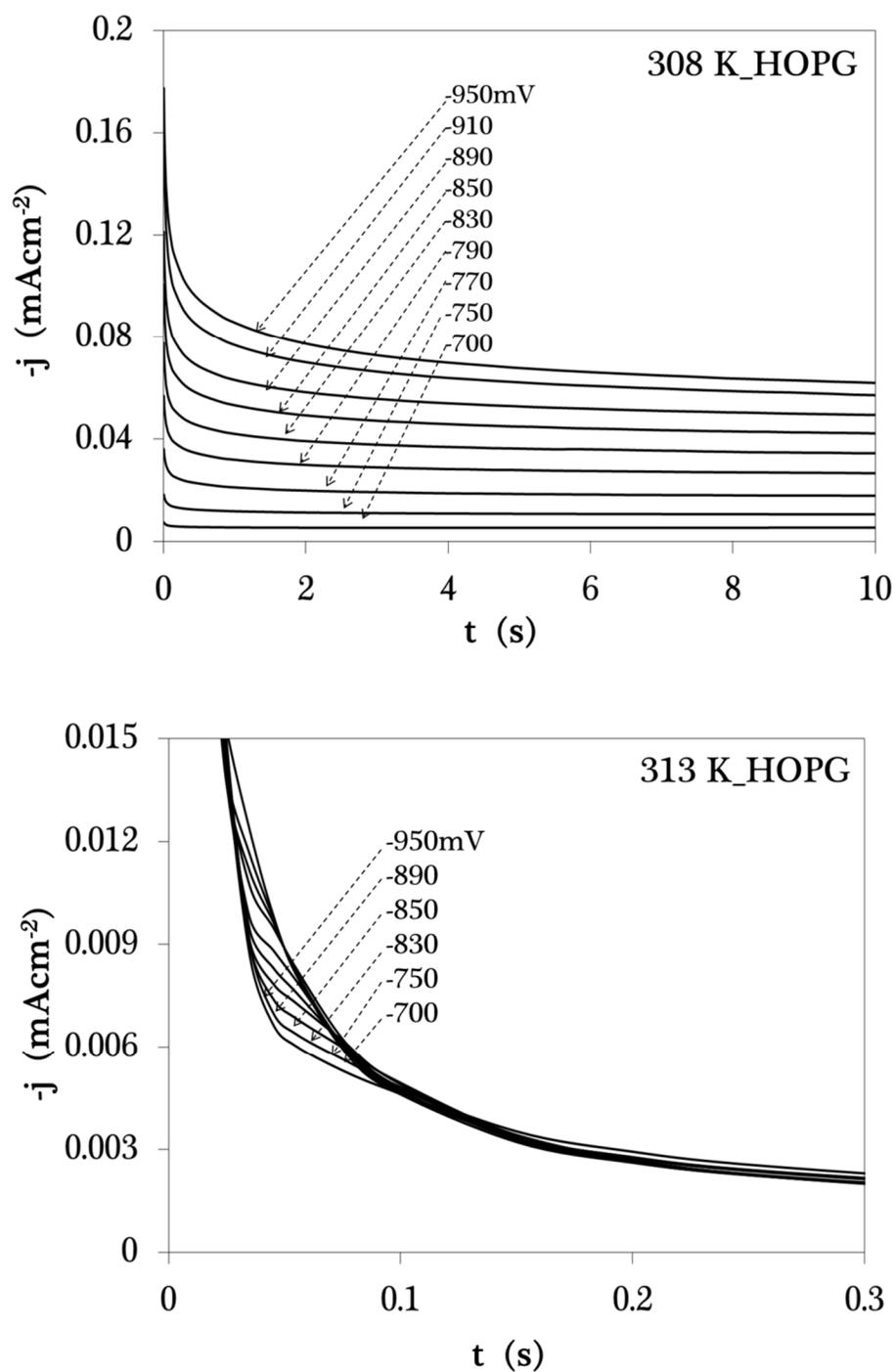




**Figura 4.42** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Paladio a partir de una solución  $10^{-3} \text{ M PdCl}_2$  en  $0.1 \text{ M NaCl}$  a diferentes potenciales y temperaturas sobre el sustrato de CV.

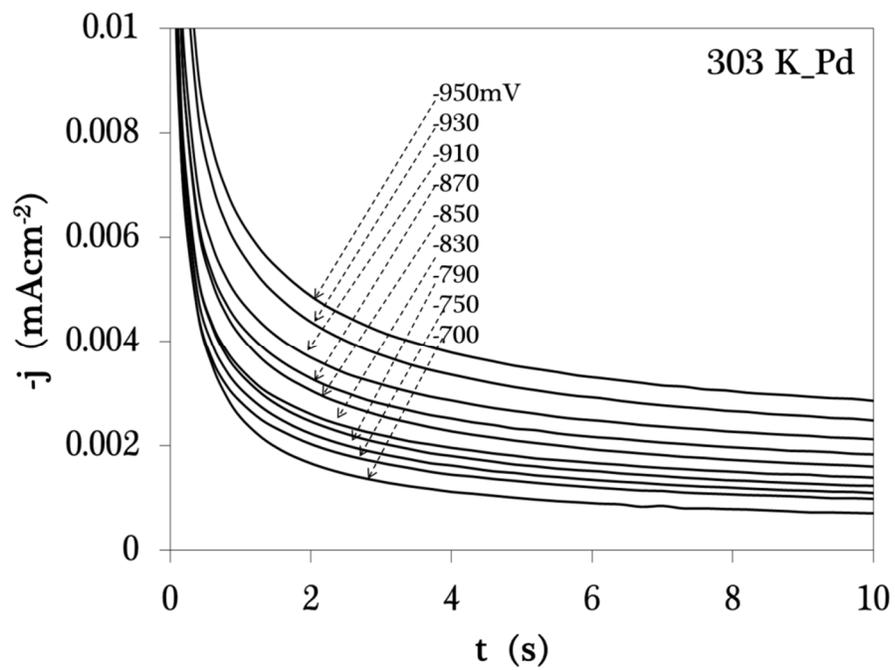
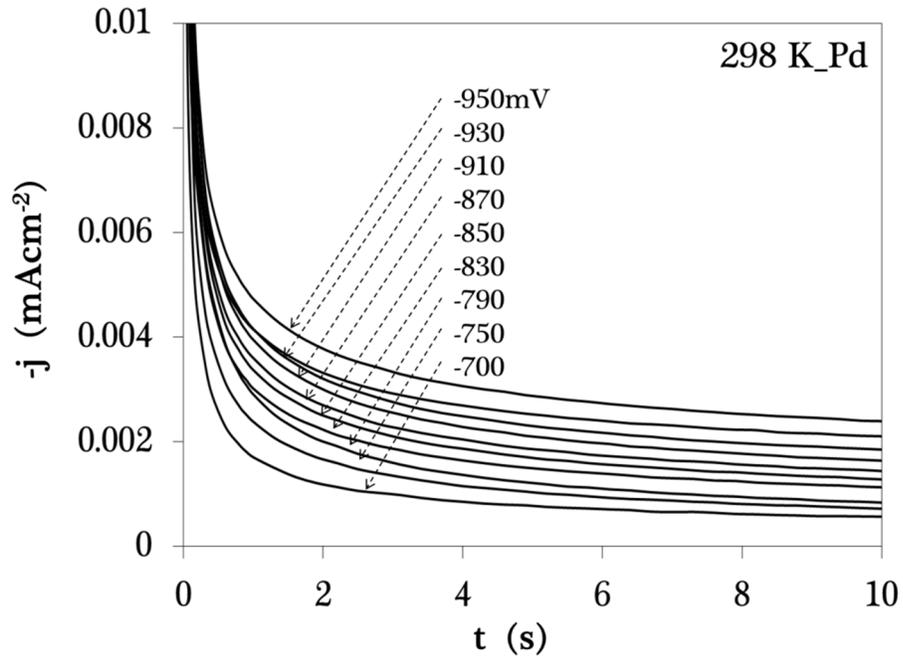
En el electrodo de HOPG, también presenta una curvatura en el máximo, la temperatura 308 K no es muy favorable para el depósito.

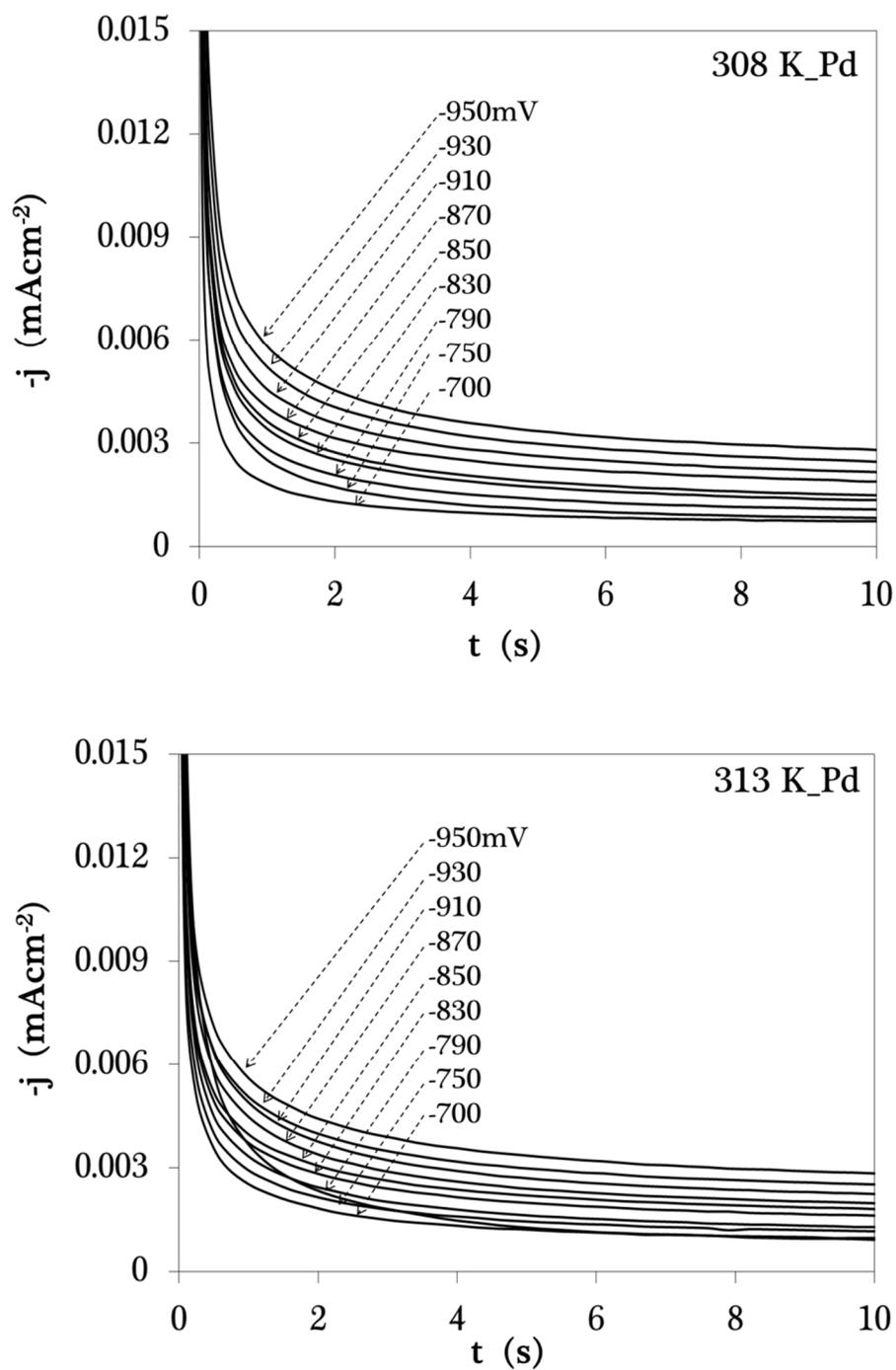




**Figura 4.43** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Paladio a partir de una solución  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M NaCl a diferentes potenciales y temperaturas sobre el substrato de HOPG.

Para el electrodo de Pd, no se observa la formación de la curvatura en el máximo.

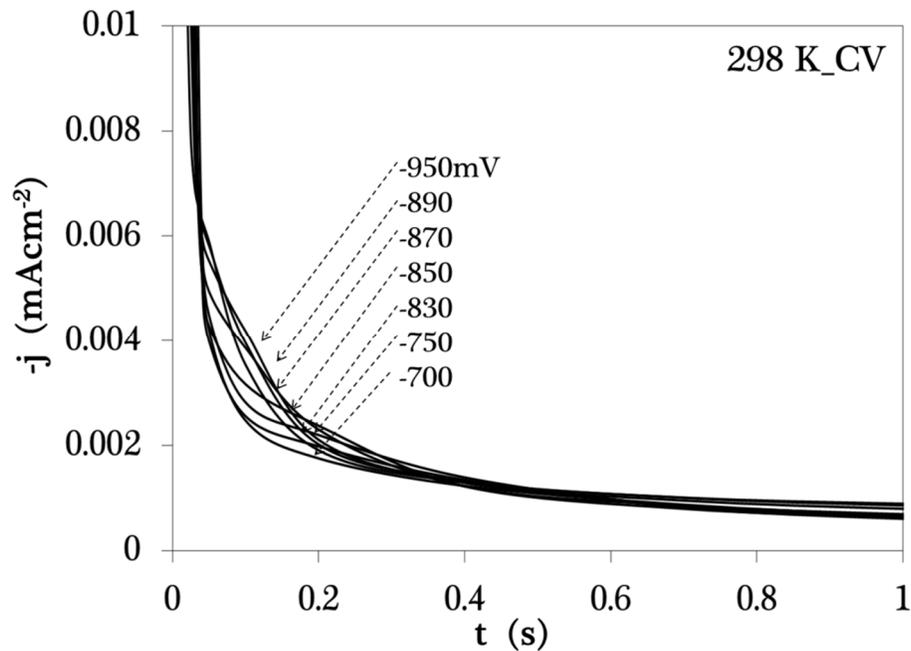


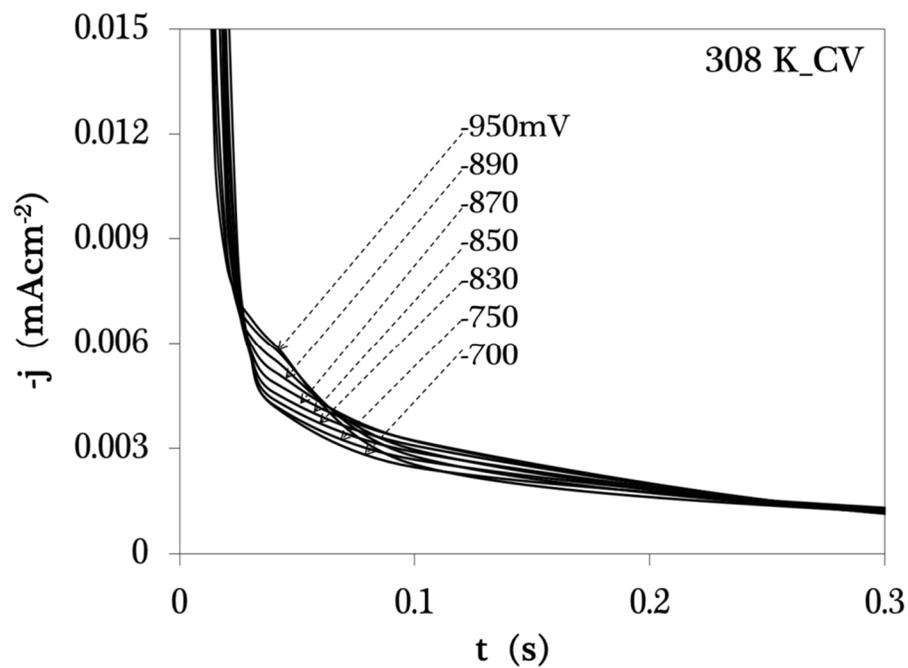
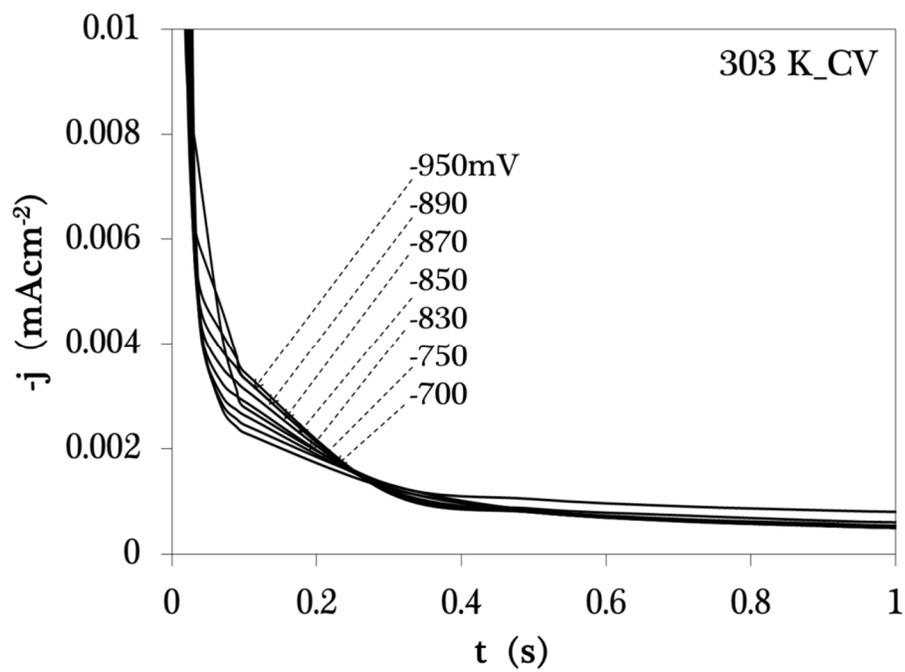


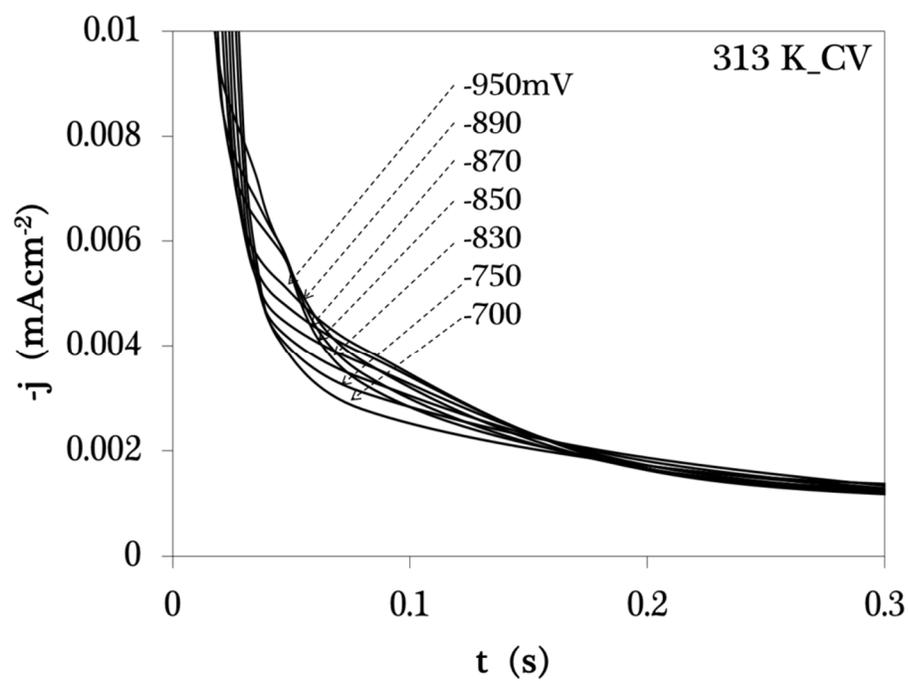
**Figura 4.44** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Paladio a partir de una solución  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1M NaCl a diferentes potenciales y temperaturas sobre el sustrato de Pd.

Las Figuras 4.45–4.47 muestran una familia de transitorios a diferentes potenciales y temperaturas sobre CV, HOPG y Pd, para el baño 2; mediante la técnica de doble pulso de potencial. Estos transitorios se obtuvieron mediante la aplicación inicial de un potencial de 600mV en el electrodo de trabajo. A este valor de potencial, el depósito de paladio aún no ocurre, como se muestra en las Figuras 4.30. Después de la aplicación del potencial inicial, se aplica un potencial negativo durante 10 s.

El electrodo de CV, presenta una curvatura en el máximo de potencial.

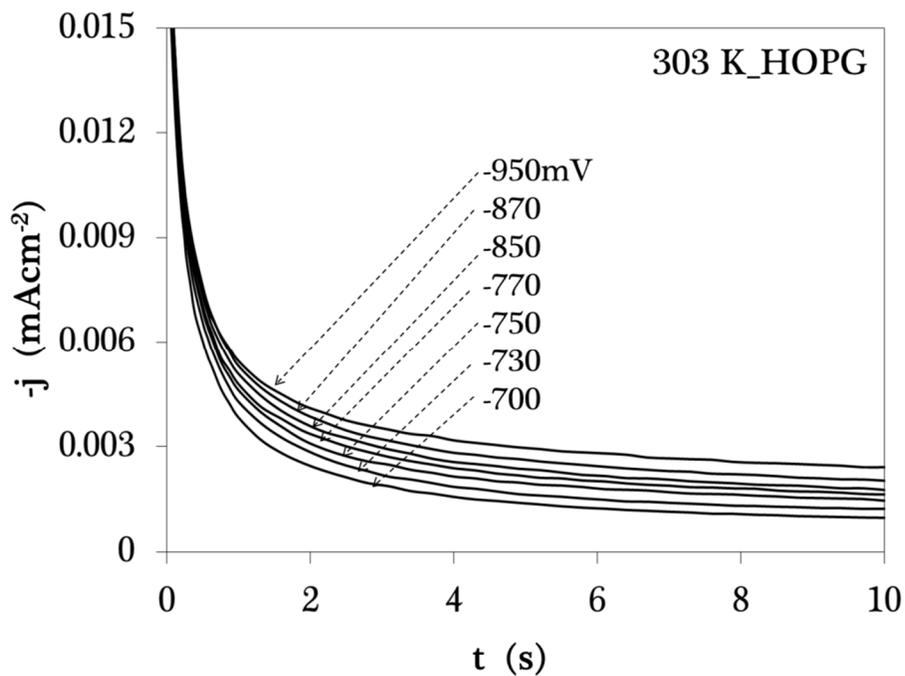
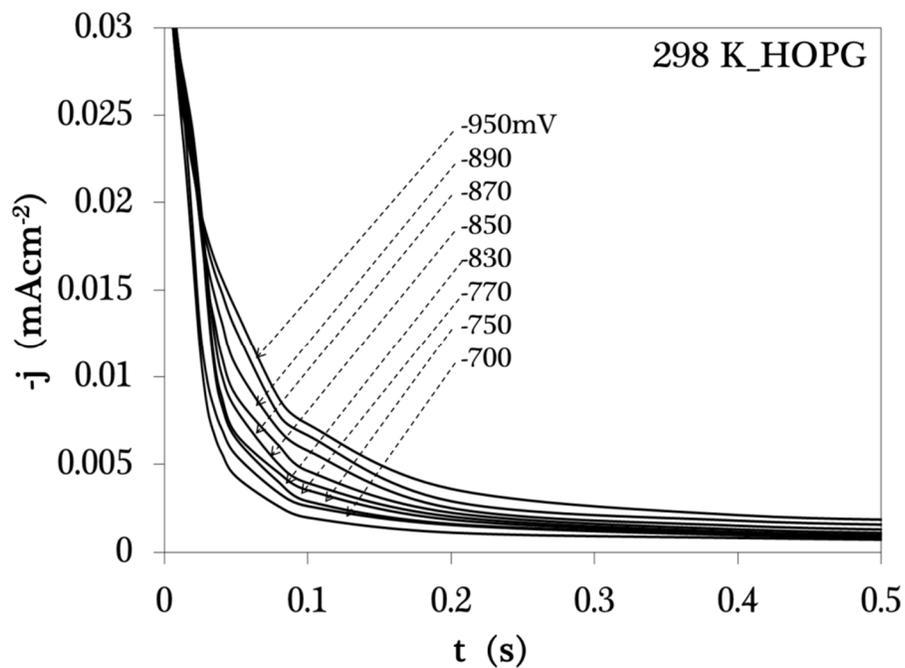


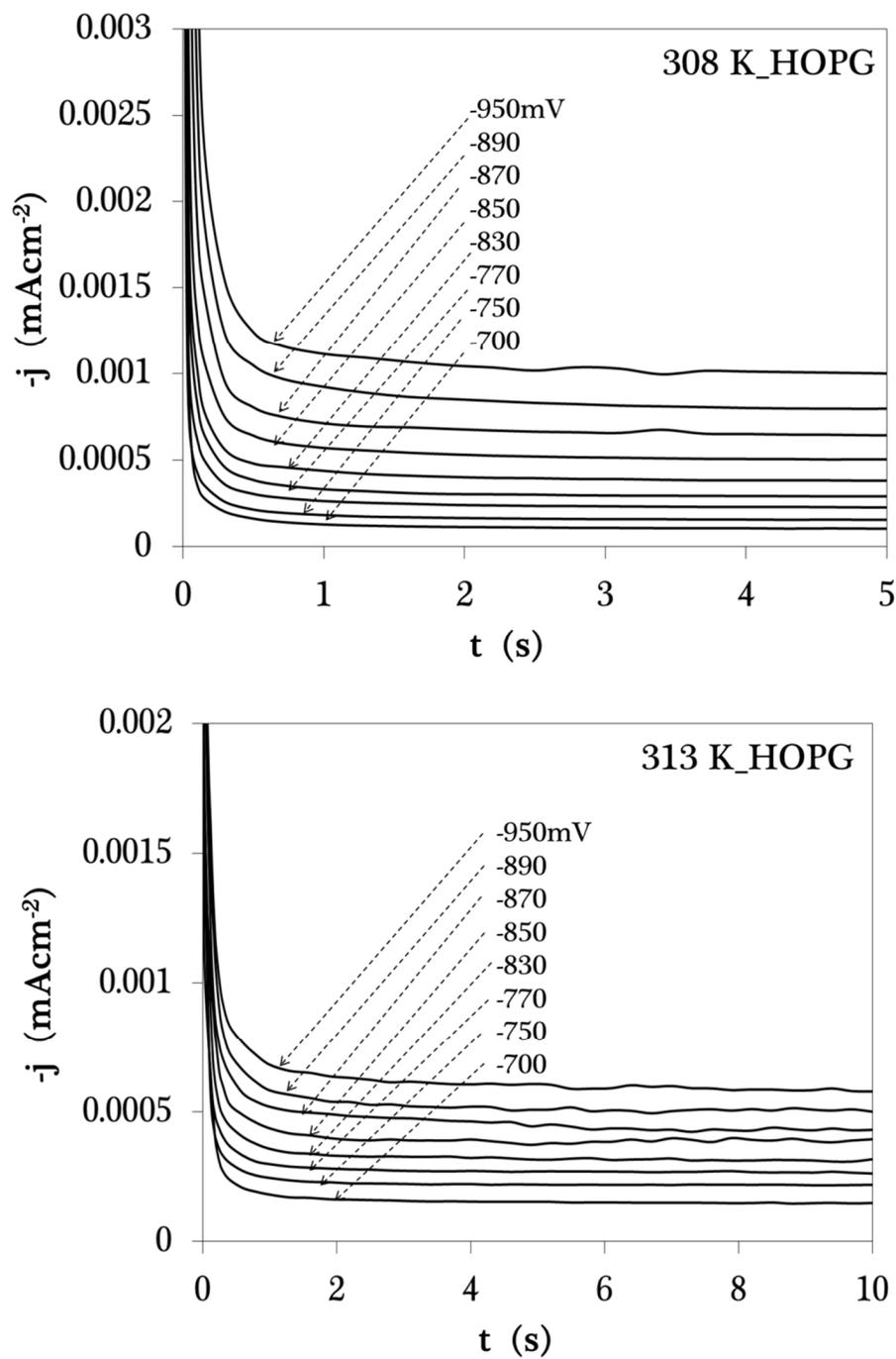




**Figura 4.45** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Paladio a partir de una solución  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1M KCl a diferentes potenciales y temperaturas sobre el substrato de CV.

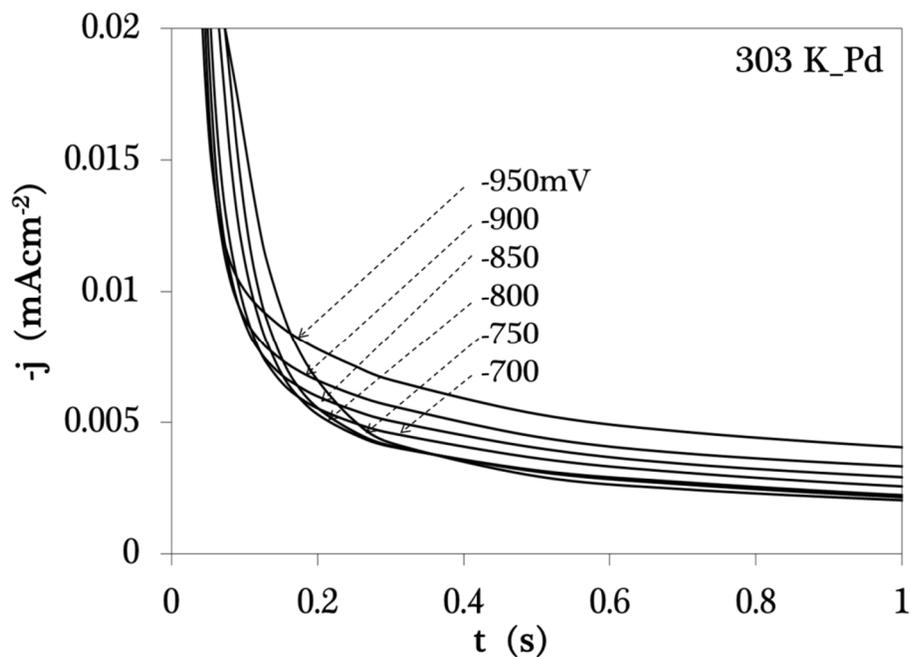
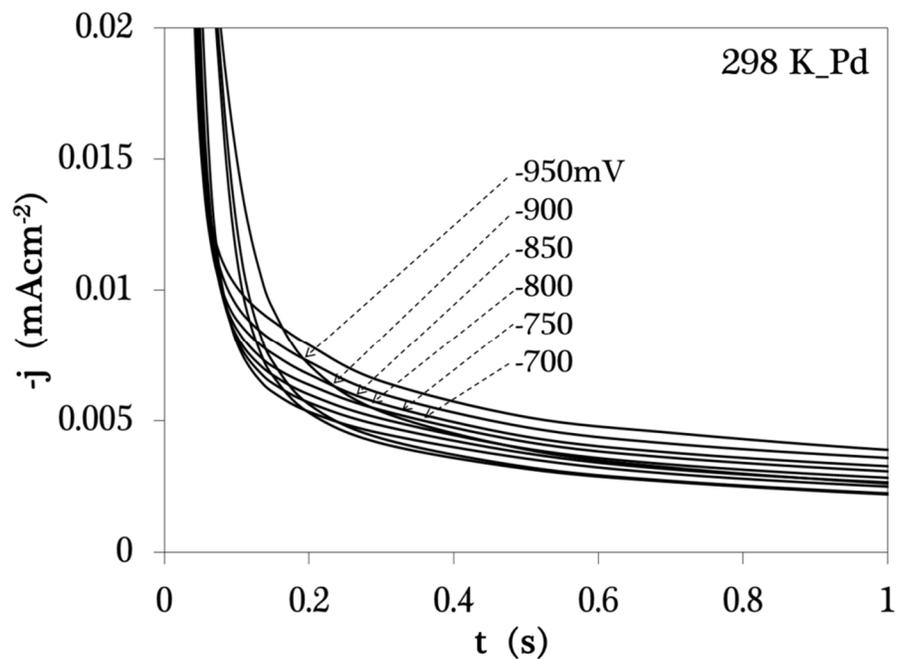
En el electrodo de HOPG se observa un pequeño máximo que desaparece conforme aumenta la temperatura al igual aumenta la adsorción de hidrógeno.

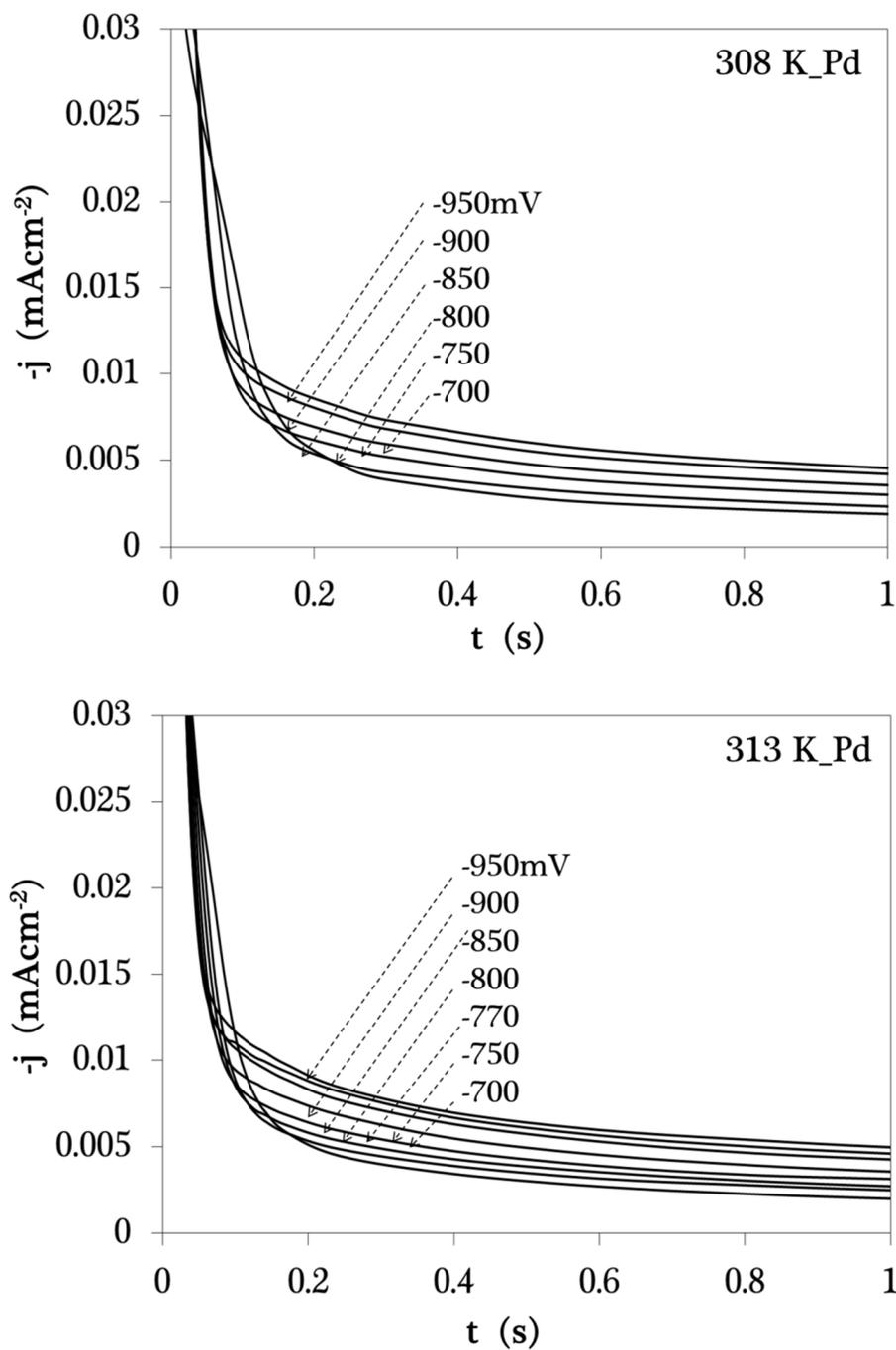




**Figura 4.46** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Paladio a partir de una solución  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1M KCl a diferentes potenciales y temperaturas sobre el sustrato de HOPG.

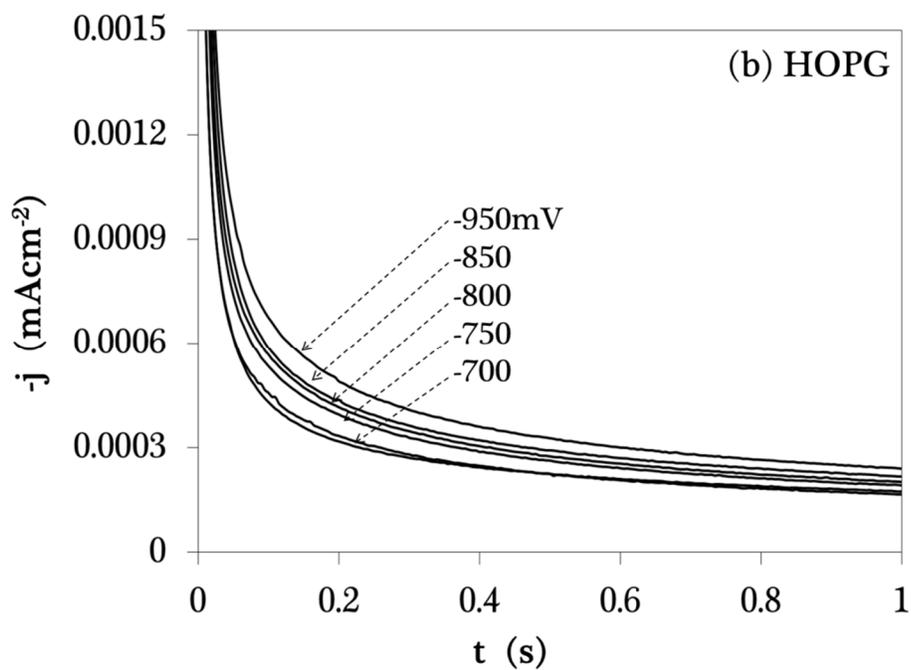
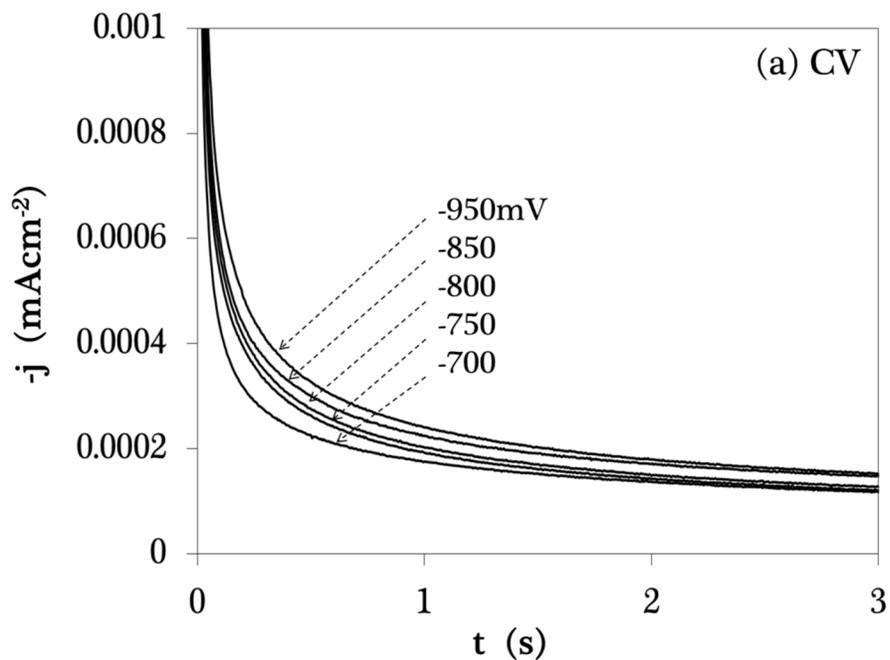
Para el substrato de Pd, se observa la formación de dos curvaturas, lo que puede indicar una segunda adsorción durante la deposición del metal la cual se lleva a 0.5 s.

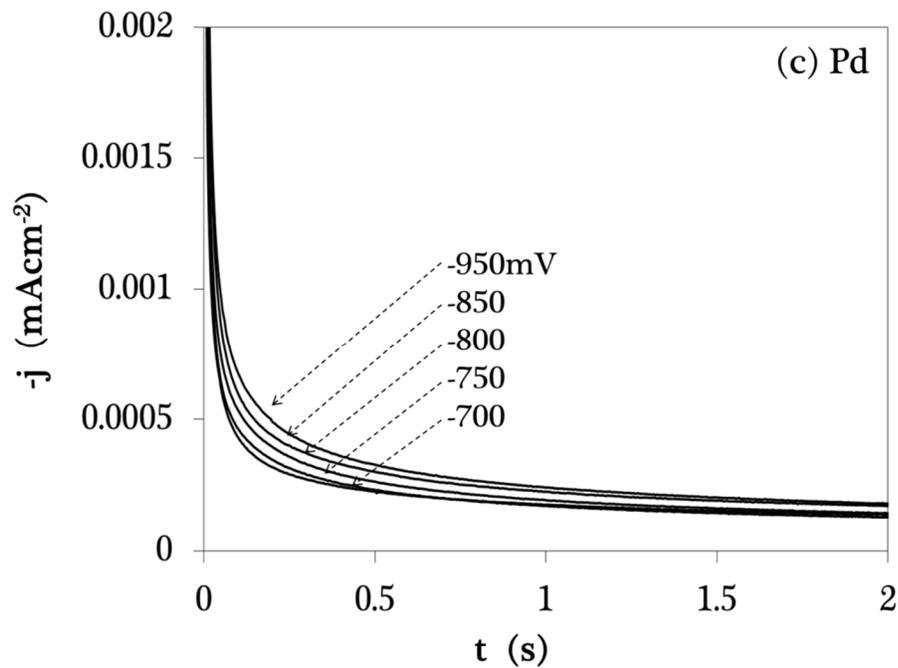




**Figura 4.47** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Paladio a partir de una solución  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1M KCl a diferentes potenciales y temperaturas sobre el sustrato de Pd.

Por último para el baño 3, al aumentar la temperatura no aparecen máximos de potencial, esto se observa en los tres substratos.





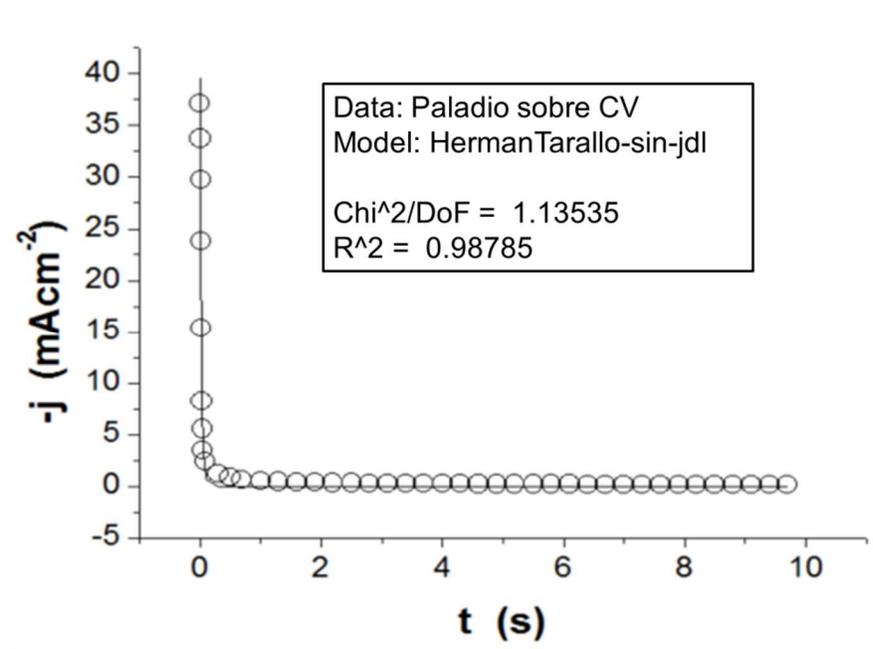
**Figura 4.48** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Paladio en  $10^{-3}\text{M PdCl}_2$  en  $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  sobre los diferentes substratos a una temperatura de 298 K. (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

Con respecto a estos experimentos, se puede observar que tanto el baño 1 y 2 son favorables para llevar a cabo las aleaciones, el baño 3 no presentó buena respuesta a ninguna temperatura y substrato.

Como se menciona en el capítulo 1, al manejar concentraciones bajas y altos sobrepotenciales, el crecimiento del núcleo está limitado por la velocidad a la que el material es transportado, es decir, por difusión, por lo que se ajustaron al modelo MNHT.

### 4.3.31 ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

La Figura 4.49 muestra una comparación de un transitorio experimental corregido, con el generado teóricamente por ajuste no-lineal con la ecuación (1.37) para los tres sistemas obtenidos a un pulso de potencial de -700 mV a una temperatura de 298 K.



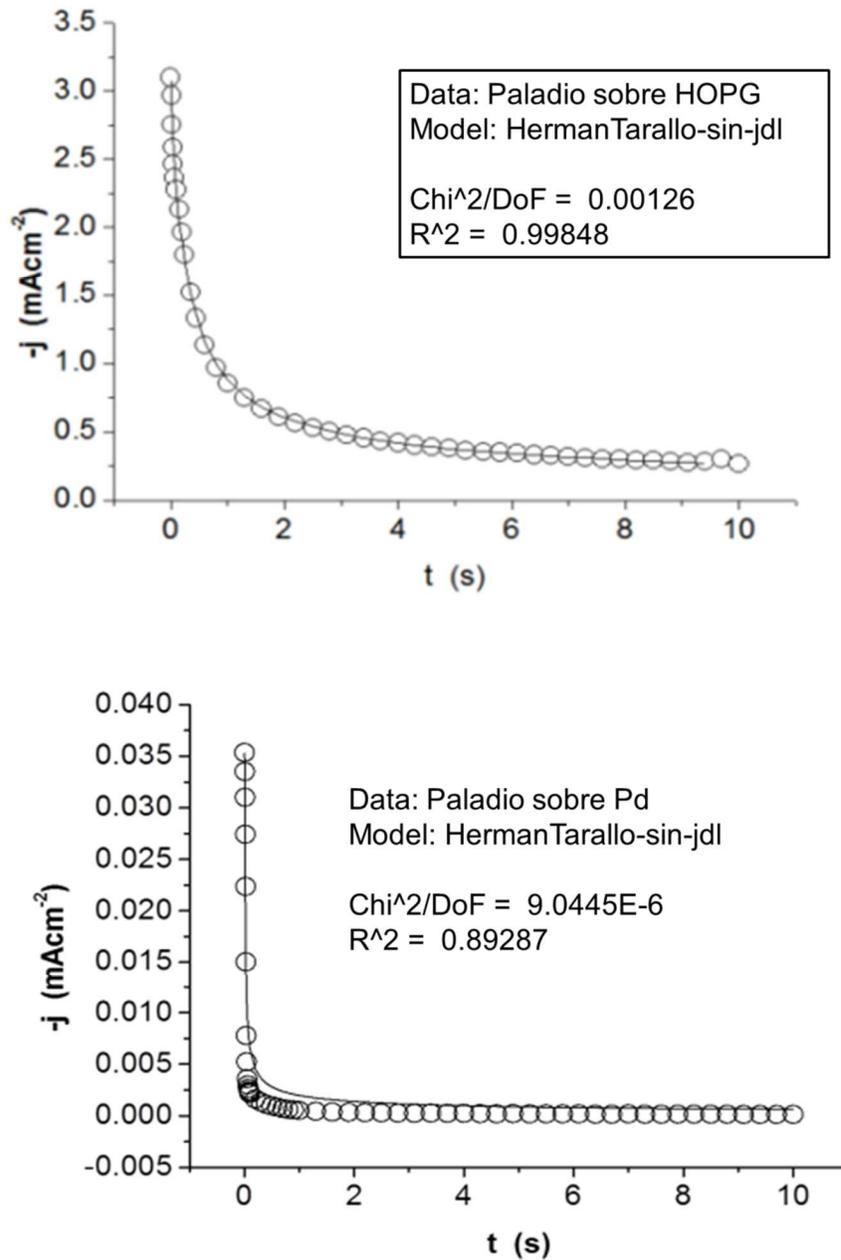


Figura 4.49. Comparación entre un transitorio experimental (o) durante la electrodeposición de Paladio sobre la superficie de los electrodos de trabajo a una temperatura de 298 K, con la curva teórica (—) generada a partir de un ajuste no lineal de los datos experimentales a la ecuación (1.37) a un pulso de potencial de -700 mV. (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

Al analizar chi-cuadrada con una confiabilidad del 95 %, a cada uno de los ajustes no-lineales, en los diferentes baños, substratos y temperaturas, se determinó que el ajuste a los datos experimentales era aceptable en la mayoría de los transitorios corriente-tiempo que presentan una doble adsorción.

**a. Variación de  $N_0$  con el sobrepotencial**

En la Tabla 4.12 se muestran los resultados de la densidad numérica de sitios activos para el baño 1; la cual se incrementa en función del sobrepotencial, siendo el substrato de CV con mayor densidad de sitios activos a una temperatura de 298 K. Conforme aumenta la temperatura los sitios activos van aumentando para HOPG y Pd, mientras que para CV disminuyen, estos datos se encuentran en el Anexo de este trabajo.

**Tabla 4.12** Comparación de la densidad de sitios activos calculados en el baño 1 para los tres substratos a una temperatura de 298 K.

<b>-E (mV)</b>	<b>N<sub>0</sub> sitios·cm<sup>2</sup></b>		
	<b>CV</b>	<b>HOPG</b>	<b>Pd</b>
	<b>N<sub>0</sub> x 10<sup>11</sup></b>	<b>N<sub>0</sub> x 10<sup>7</sup></b>	<b>N<sub>0</sub> x 10<sup>6</sup></b>
700	9.94	8.85	16.7
730	10.2	9.12	7.97
750	10.4	9.37	7.70
770	10.3	9.59	9.68
790	10.3	9.74	10.7
810	10.4	9.89	14.2
830	10.4	9.94	14.9
850	10.5	9.99	14.9
870	10.6	10.1	18.0
890	10.4	10.2	15.2
910	10.4	10.5	14.1
930	10.6	11.0	27.9
950	10.8	10.7	7.68

En el baño 2, el substrato de HOPG muestra mayor densidad de sitios activos a bajos sobrepotenciales. CV y HOPG van aumentando conforme al sobrepotencial y la temperatura, datos restantes en el Anexo.

**Tabla 4.13** Comparación de la densidad de sitios activos calculados en el baño 2 para los tres substratos a 298 K.

<b><math>N_0</math> sitios-cm<sup>2</sup></b>			
<b>-E (mV)</b>	<b>CV</b>	<b>HOPG</b>	<b>Pd</b>
	<b><math>N_0 \times 10^9</math></b>	<b><math>N_0 \times 10^9</math></b>	<b><math>N_0 \times 10^6</math></b>
700	0.551	4.31	1.62
730	0.699	4.56	1.70
750	0.610	4.53	1.74
770	0.716	4.46	1.74
790	8.35	4.26	1.75
810	3.49	4.08	1.74
830	3.45	3.99	1.73
850	3.58	3.92	1.70
870	3.56	3.84	1.68
890	3.62	3.80	1.66
910	3.70	3.58	1.62
930	3.79	3.25	1.60
950	3.64	2.90	1.57

En el baño 3, se observó que HOPG muestran mayor densidad de sitios activos que CV y Pd, los cuales van aumentando conforme al sobrepotencial y la temperatura, los datos restantes se encuentran en el Anexo.

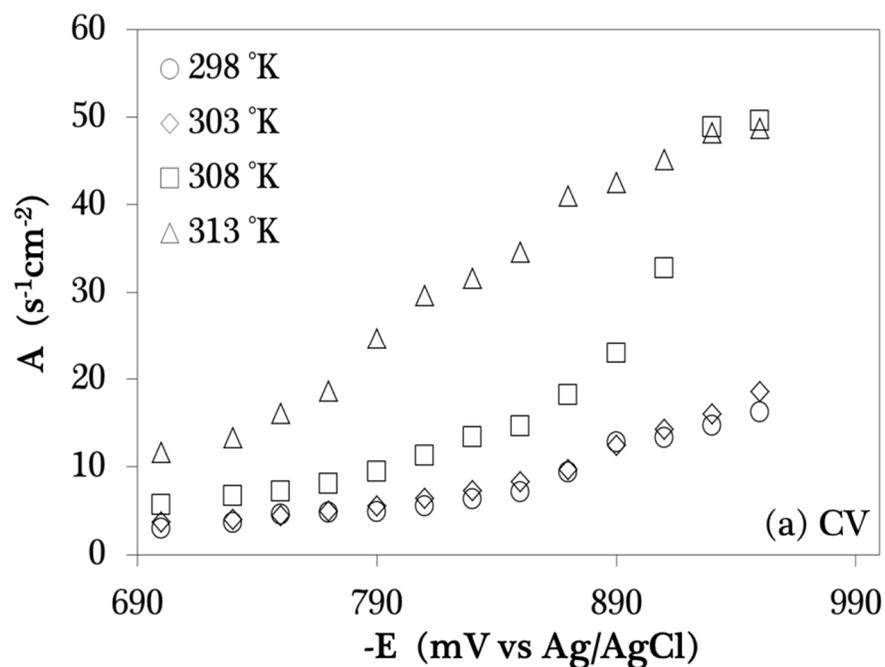
**Tabla 4.14** Comparación de la densidad de sitios activos calculados en el baño 3 para los tres substratos a 298 K.

<b>-E (mV)</b>	<b>N<sub>0</sub> sitios·cm<sup>2</sup></b>		
	<b>CV</b>	<b>HOPG</b>	<b>Pd</b>
	<b>N<sub>0</sub> x 10<sup>9</sup></b>	<b>N<sub>0</sub> x 10<sup>9</sup></b>	<b>N<sub>0</sub> x 10<sup>8</sup></b>
700	2.94	3.66	5.74
730	2.98	3.70	5.77
750	3.03	3.74	5.52
770	3.03	3.84	5.46
790	3.03	3.88	5.38
810	3.03	4.05	6.05
830	3.03	3.94	5.54
850	3.01	3.96	5.98
870	2.97	3.98	5.73
890	3.02	3.96	5.64
910	3.02	4.00	5.64
930	2.96	4.12	5.64
950	3.01	4.05	5.64

Observe que en el sustrato de Pd, en los tres baños mantiene una respuesta baja, pero constante, lo cual nos indica que es favorable utilizar este electrodo cambiando las condiciones de potencial. También note que la densidad de sitios va aumentando conforme el baño cambia.

### b. Dependencia de $A$ con el potencial

La Figura 4.50 muestran el incremento de la velocidad de nucleación por sitio activo con el sobrepotencial, para el baño 1, a cada temperatura de trabajo, sustrato. Note que la velocidad de nucleación en el sustrato de Pd es mayor que en CV y HOPG.



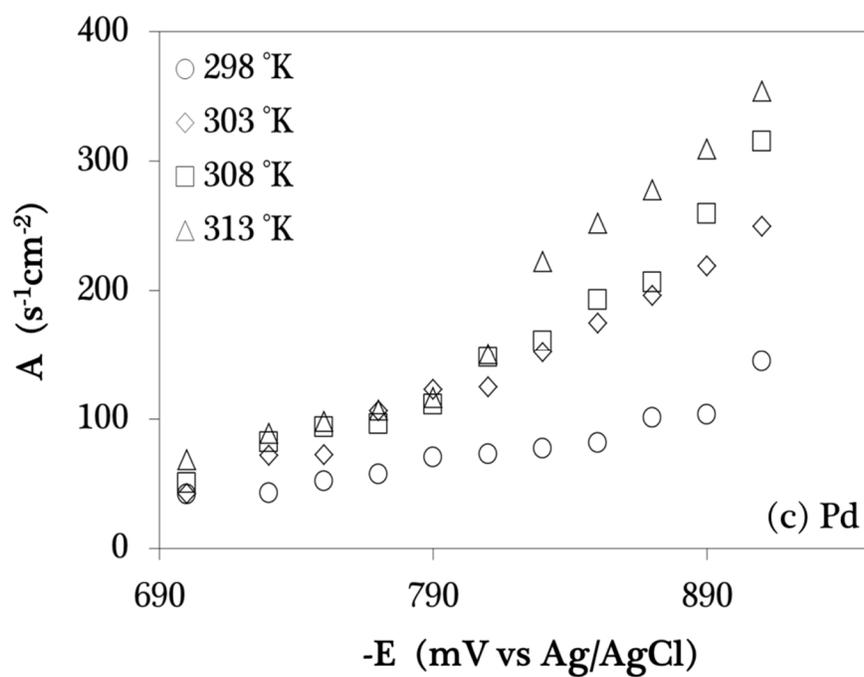
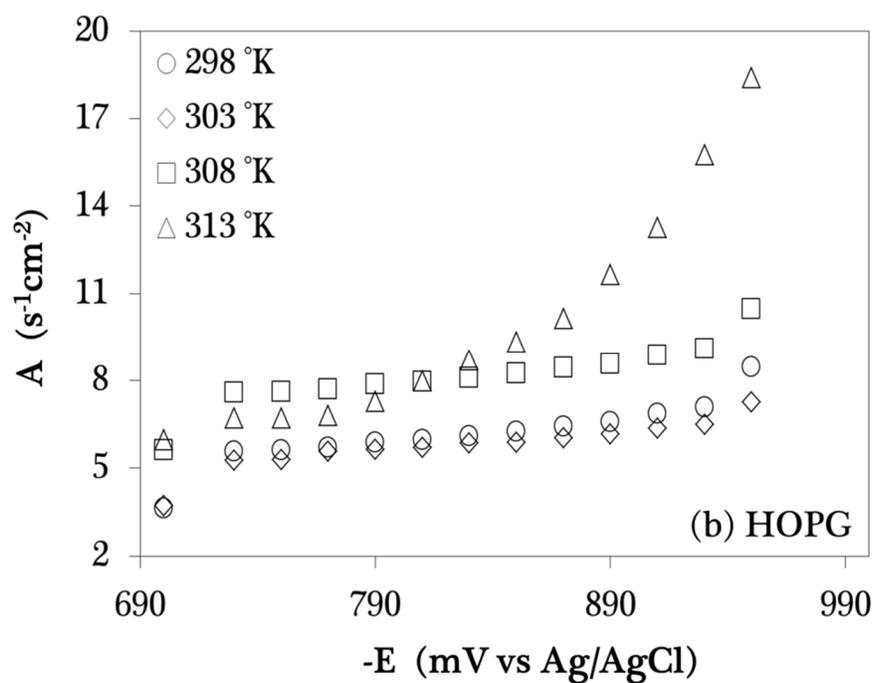
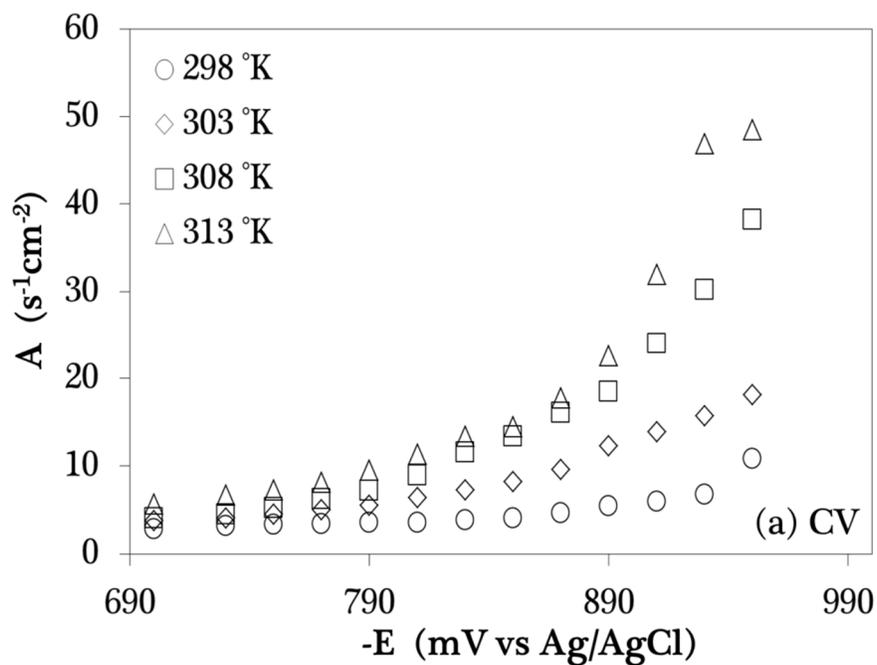


Figura 4.50 Velocidad de nucleación a las diferentes temperaturas para (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd, a partir de una solución  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  + 0.1 M NaCl.

La Figura 4.51 muestran el incremento de la velocidad de nucleación por sitio activo con el sobrepotencial, para el baño 2, a cada temperatura de trabajo, substrato. Note que la velocidad de nucleación en el substrato de CV es mayor que en HOPG y Pd.



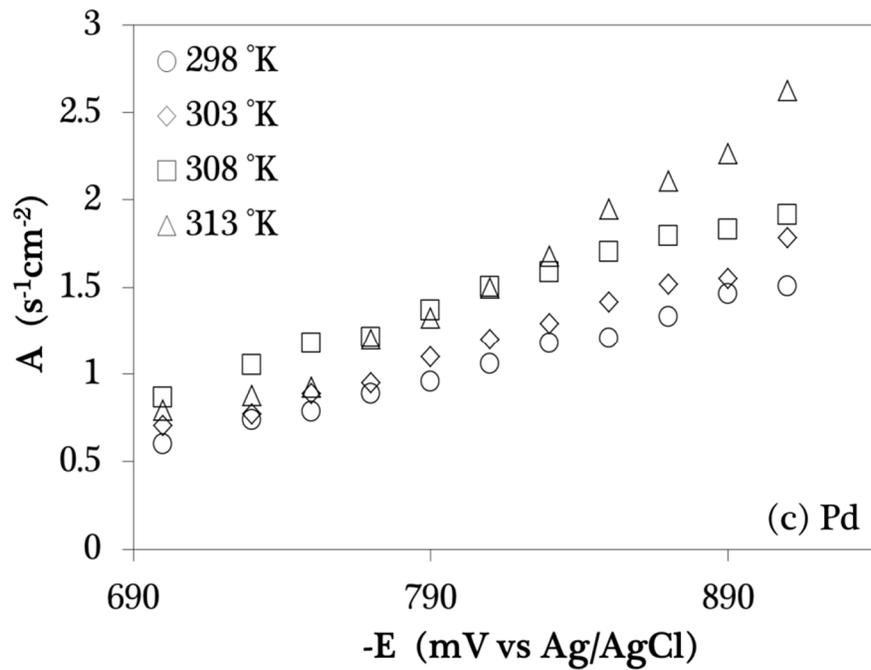
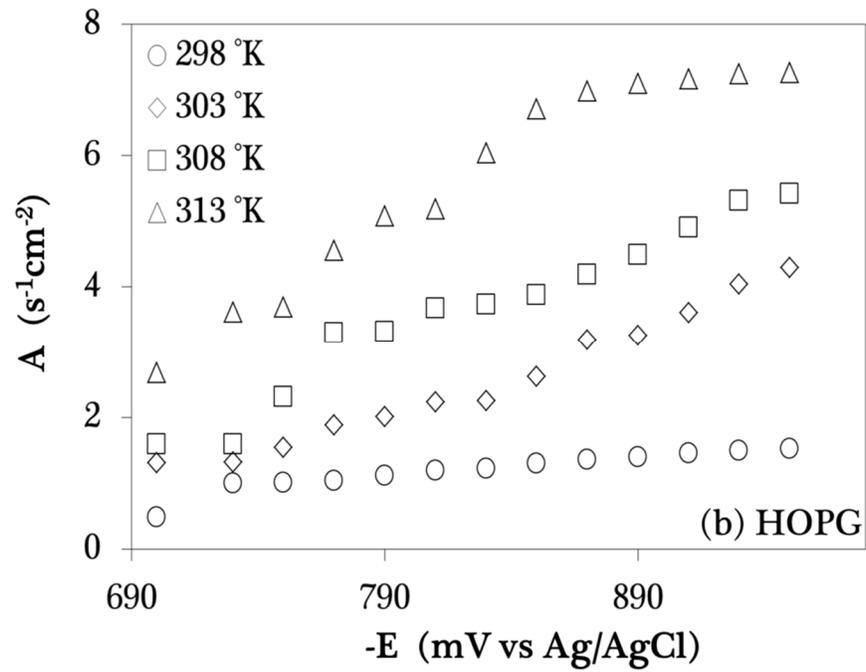
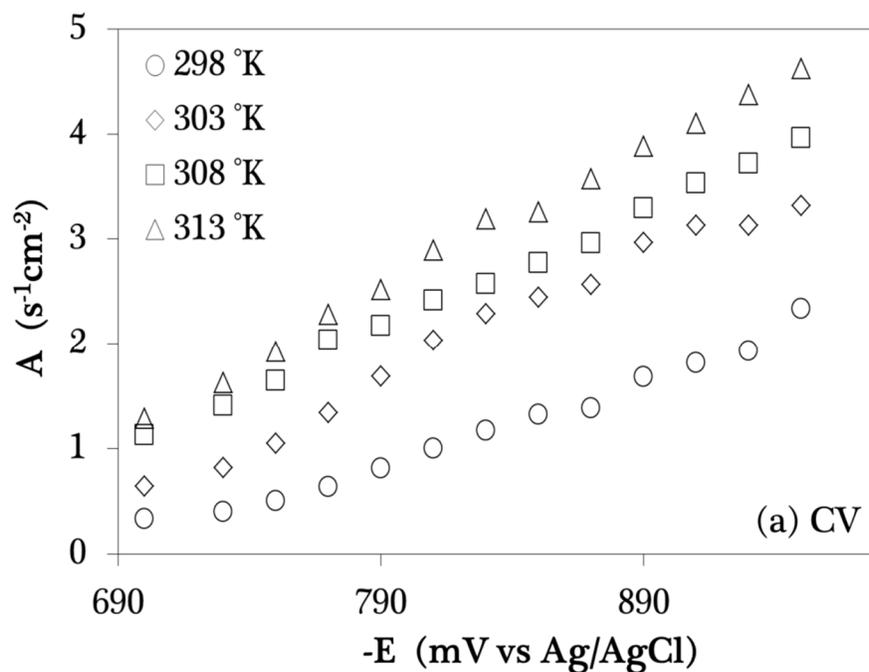


Figura 4.51 Velocidad de nucleación a las diferentes temperaturas para (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd, a partir de una solución  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  + 0.1 M KCl

La Figura 4.52 muestran el incremento de la velocidad de nucleación por sitio activo con el sobrepotencial, para el baño 3, a cada temperatura de trabajo, substrato. Note que la velocidad de nucleación en el substrato de HOPG es mayor que en CV y Pd.



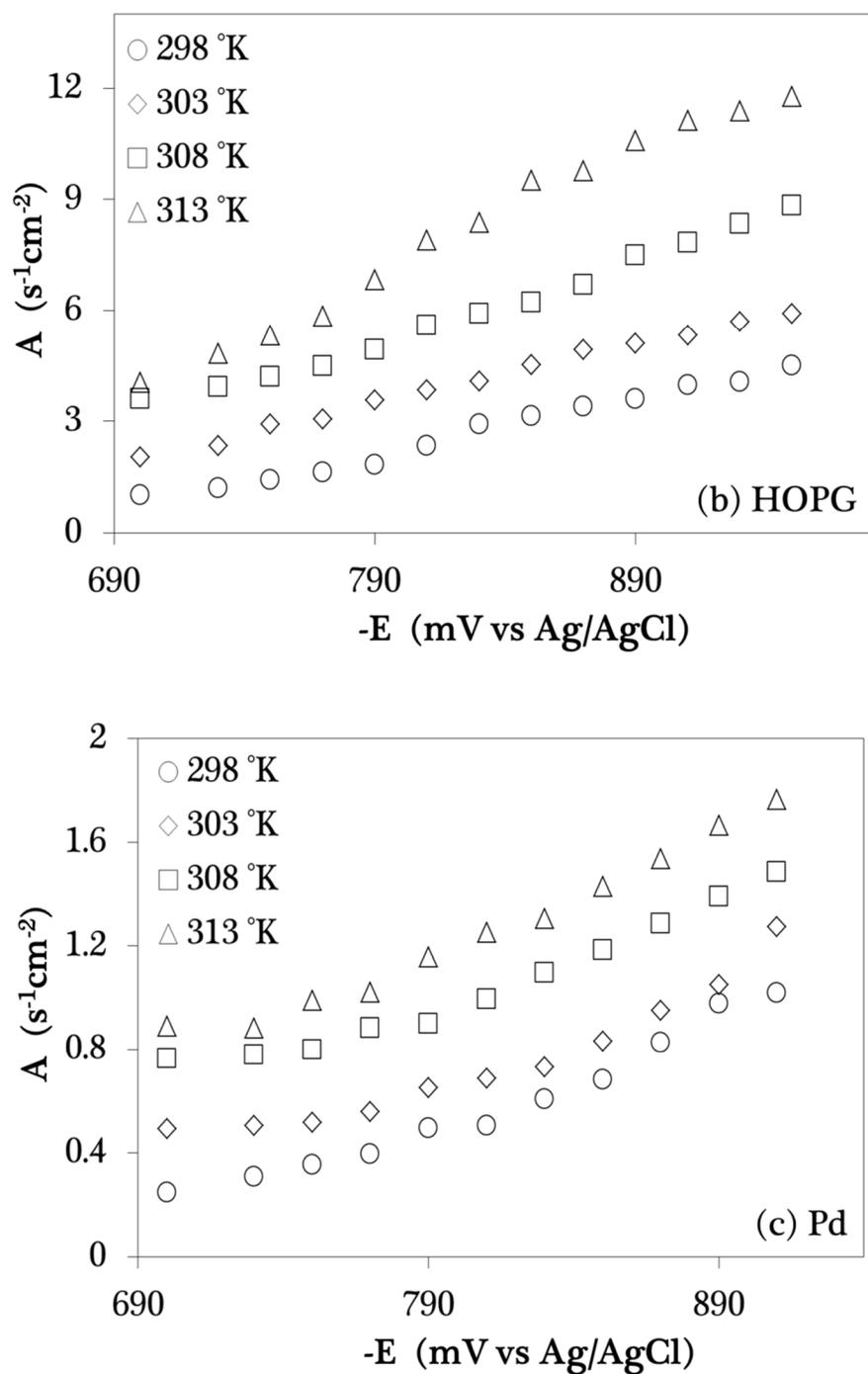


Figura 4.52 Velocidad de nucleación a las diferentes temperaturas para (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd, a partir de una solución  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  + 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Al realizar la construcción de una gráfica de  $\ln A$  vs  $\eta^2$  y de acuerdo a la ecuación (4.8), y a la pendiente  $k_4$  obtenida de la regresión lineal, es posible calcular  $\Delta G$  para cada sobrepotencial. En las siguientes tablas se muestran las energías que corresponden al valor de  $\Delta G$  requerido para calcular el núcleo estable en cada sistema y cada temperatura. En el baño 1, observe que es posible notar que el electrodeposición de Paladio sobre el substrato de HOPG es favorable, debido probablemente a que los defectos estructurales favorecen el proceso de nucleación. Para el baño 2, el electrodeposición de Paladio sobre el substrato de CV es más favorable, mientras que en el baño 3, el substrato de Pd es el más favorable para depositar paladio.

**Tabla 4.15** Energías libres de Gibbs para  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M NaCl.

$\Delta G \times 10^{-22}$ (Jnúcleo <sup>-1</sup> )				
T (K)	298	303	308	313
CV	1.01	0.98	1.29	1.05
HOPG	0.37	0.32	0.28	0.13
Pd	2.97	1.74	1.35	1.43

**Tabla 4.16** Energías de Gibbs para  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M KCl.

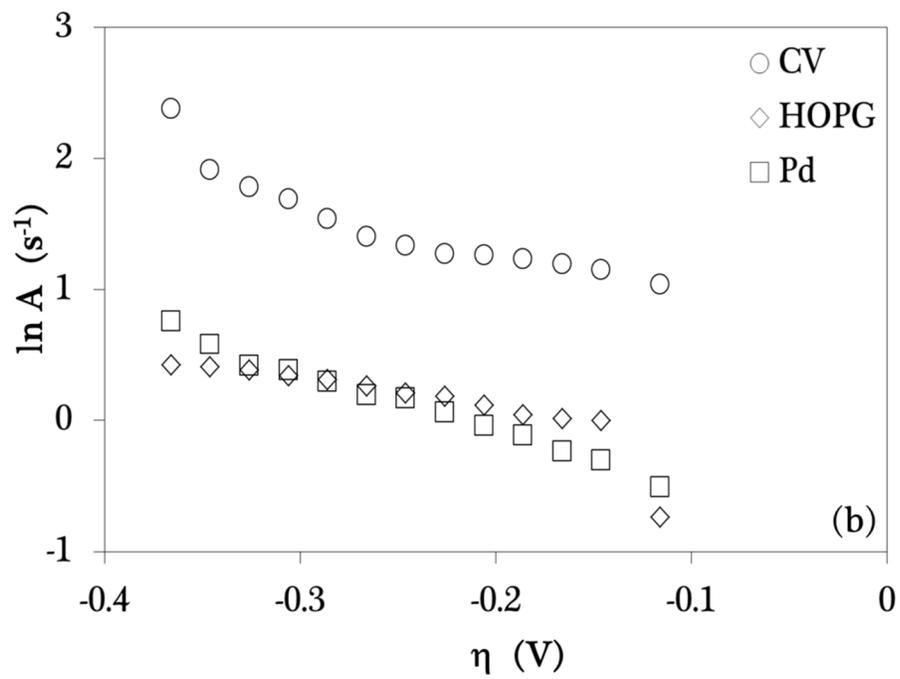
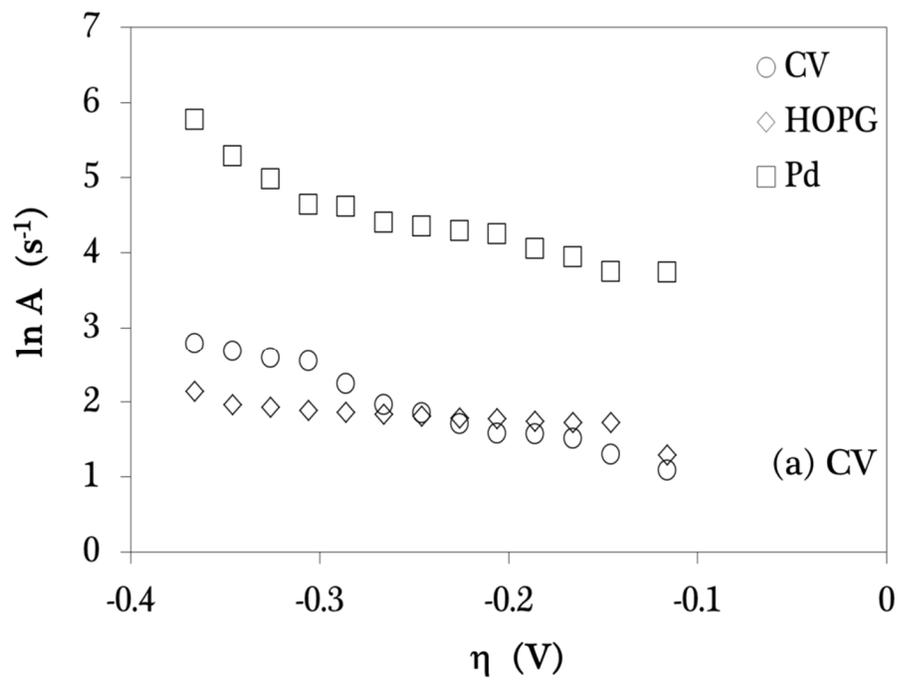
$\Delta G \times 10^{-22}$ (Jnúcleo <sup>-1</sup> )				
T (K)	298	303	308	313
CV	5.36	9.53	1.36	1.29
HOPG	6.29	7.73	8.50	7.08
Pd	6.95	6.81	6.12	8.94

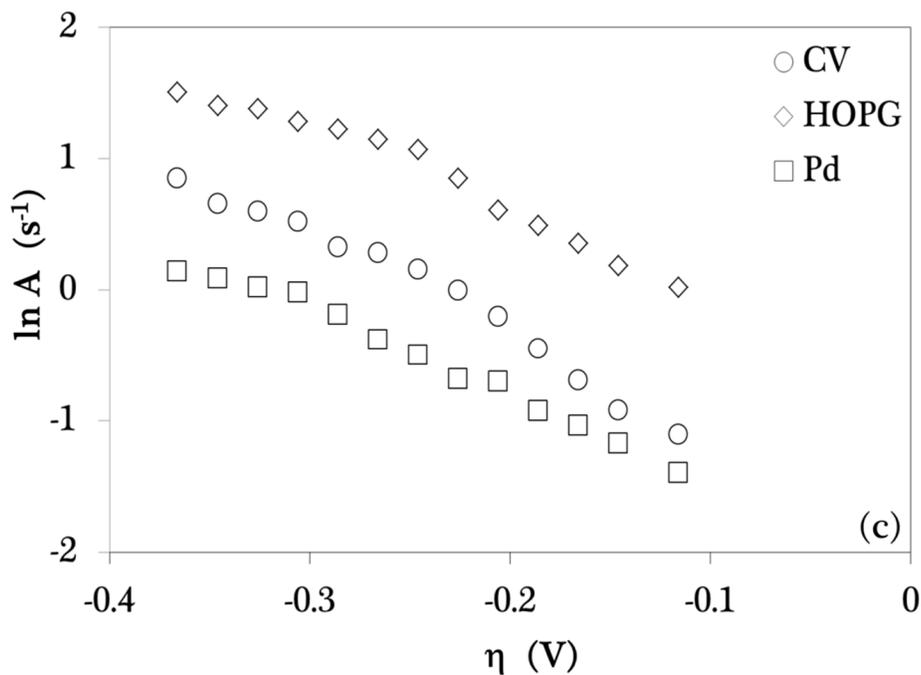
**Tabla 4.17** Energías de Gibbs para  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$\Delta G \times 10^{-22}$ (Jnúcleo <sup>-1</sup> )				
T (K)	298	303	308	313
CV	1.82	1.55	1.09	1.14
HOPG	1.45	0.97	0.89	1.06
Pd	0.14	0.12	0.93	0.87

Note la diferencia de energía entre los baños, debido probablemente, a la descomposición de este.

A partir de la pendiente de la gráfica de la variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación con el sobrepotencial (ver Figura 4.53) es posible, utilizando la ecuación (4.9) estimar el número de átomos que conforman el núcleo crítico en el intervalo de potencial correspondiente.





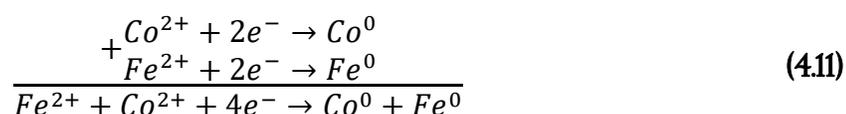
**Figura 4.53** Gráfico de  $\ln A$  vs  $\eta$ , usado para calcular el tamaño de núcleo crítico de acuerdo a la ecuación (4.9), para los tres substratos. (a)  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M  $\text{NaCl}$ , (b)  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M  $\text{KCl}$ , (c)  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

En el baño 1, se obtuvo un promedio de 0.1 para CV, 0.03 para HOPG y 0.13 para Pd. En el baño 2, 0.1 para CV, 0.06 para HOPG y 0.06 para Pd. En el baño 3, 0.08 para CV, 0.06 para HOPG y 0.06 para Pd. Por lo que, el tamaño del núcleo crítico fue de  $n_c = 0$ , indicando que cada sitio activo es un núcleo crítico.

## 4.4 COBALTO-HIERRO

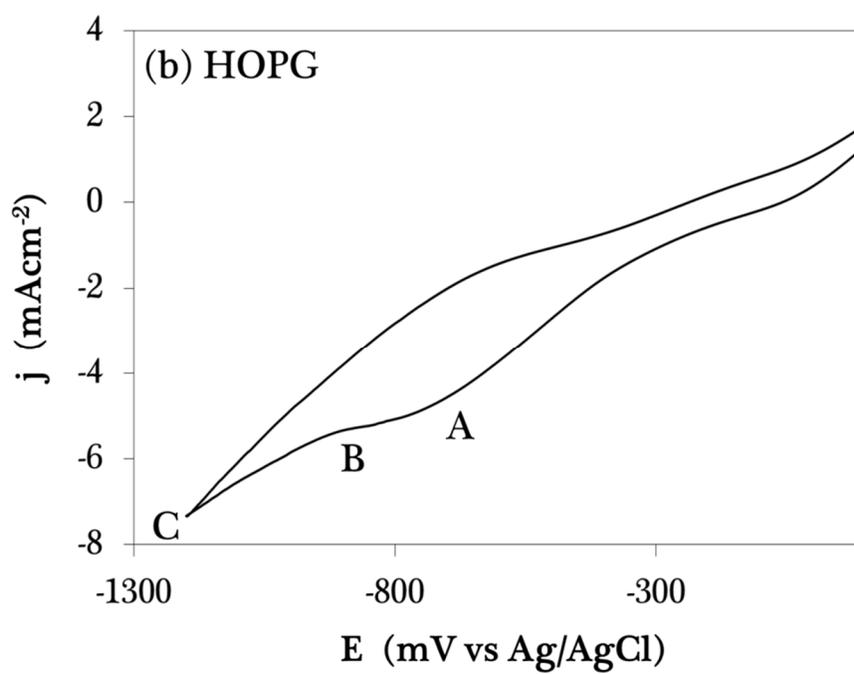
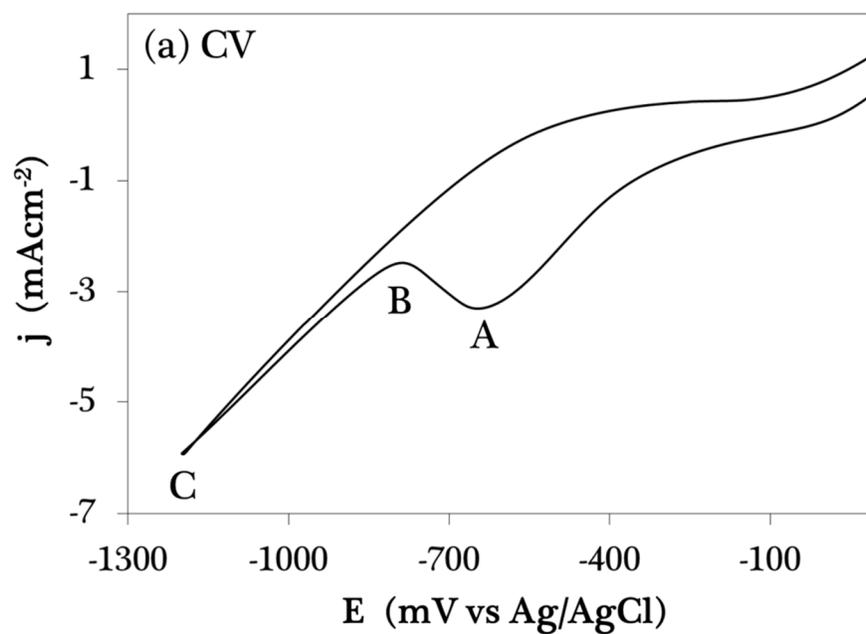
### 4.4.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA SOLUCIÓN

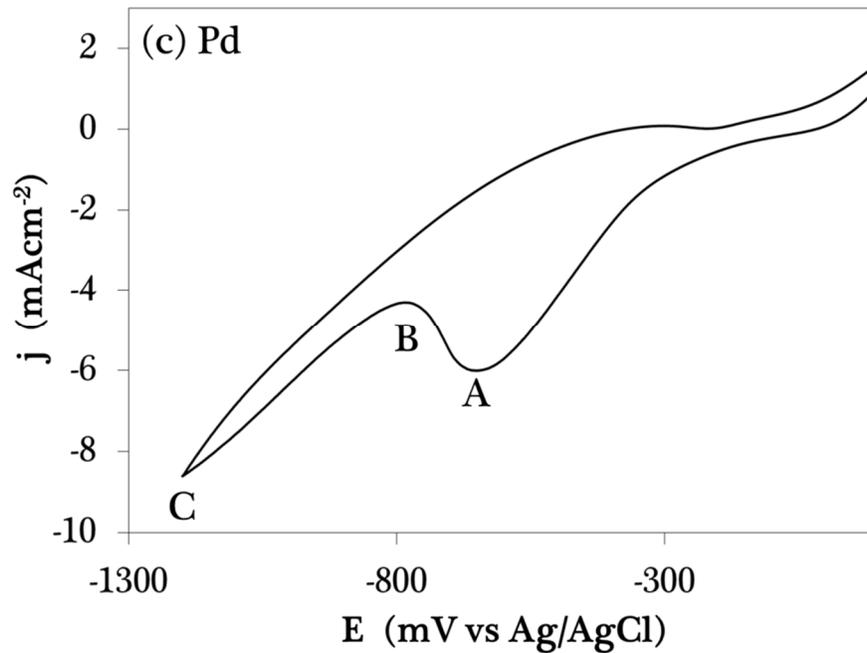
La composición del baño electrolítico para este sistema es  $10^{-2}$  M  $\text{CoSO}_4$  +  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , (pH=6, natural), el potencial de equilibrio se calculó como -417 mV vs Ag/AgCl, considerando que los dos metales se reducen simultáneamente, se propone la siguiente reacción:



### 4.4.2 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO

En la Figura 4.54 se muestran los voltamperogramas para este sistema en los substratos de CV, HOPG y Pd a una sola temperatura de 298 K, ya que a temperaturas mayores o menores de esta, puede haber un cambio en la cinética de electrodeposición ya que el hierro es el limitante de la reacción. Los substratos se someten a un barrido en la ventana de potencial de 100 mV a -1200 mV a una velocidad de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Observe la gran resistencia que se forma durante la reducción de los metales en los tres sistemas, debido probablemente, a la formación de una burbuja en la superficie del electrodo, impidiendo el paso de corriente, una vez rota la burbuja se inicia el proceso de deposición de los metales.





**Figura 4.54** Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de una solución  $10^{-2}$  M  $\text{CoSO}_4$  +  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a una velocidad de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .  
(a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

La naturaleza del pico A se identificó mediante un barrido cíclico de potencial en el electrolito soporte,  $10^{-2}$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , lo cual sugiere que es adsorción de hidrógeno, Figura 4.55a. Note que este pico aparece en el sistema de Hierro (II), aproximadamente al mismo potencial, ver Figura 4.55b.

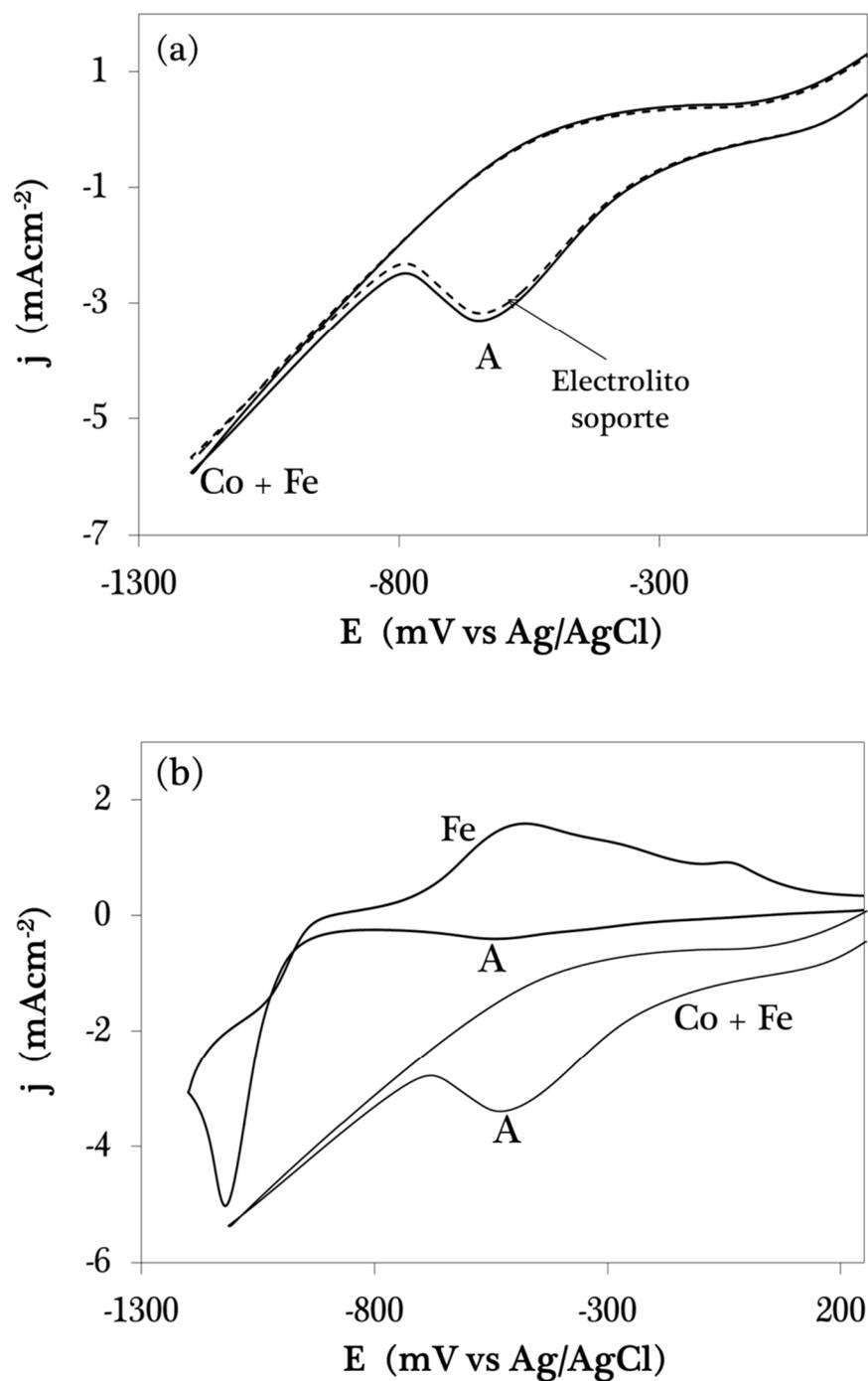


Figura 4.55 Comparación de los sistemas: (a) Co-Fe con el electrolito soporte, (b) Fe (II) y Co-Fe para elucidar el pico A.

La Tabla 4.18 muestra los potenciales de electrocristalización (punto C) para este sistema, observe que el potencial de electrocristalización va disminuyendo conforme aumenta la velocidad de barrido, y comparando los sistemas CV, HOPG y Pd, sugieren que energéticamente el costo del proceso de nucleación de Co–Fe, es menor para CV a velocidades bajas, conforme aumenta la velocidad se ve favorecido el substrato de Pd, que CV y HOPG.

**Tabla 4.18** Potenciales de electrocristalización (punto C) para los diferentes substratos.

Substrato	Velocidad de barrido (mVs <sup>-1</sup> )								
	10	20	30	40	50	80	100	150	200
<b>CV</b>	-283	-235	-231	-220	-217	-136	-127	-116	-80
<b>HOPG</b>	-494	-269	-232	-167	-145	-99	-86	-83	-78
<b>Pd</b>	-352	-247	-201	-133	-116	-64	-59	-49	-43

La Figura 4.56 muestra la tendencia del potencial de electrocristalización para los tres substratos.

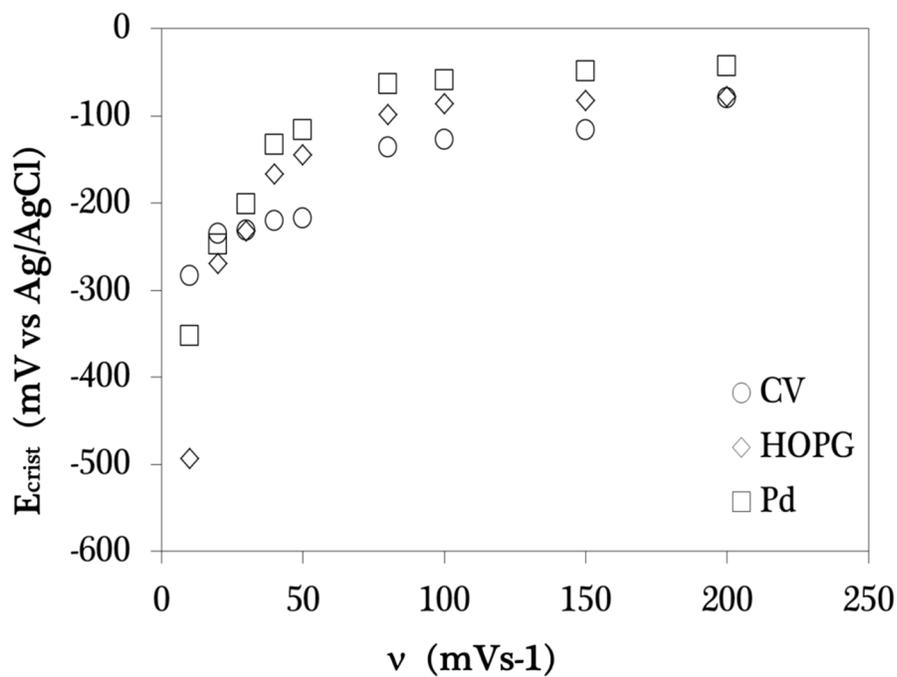
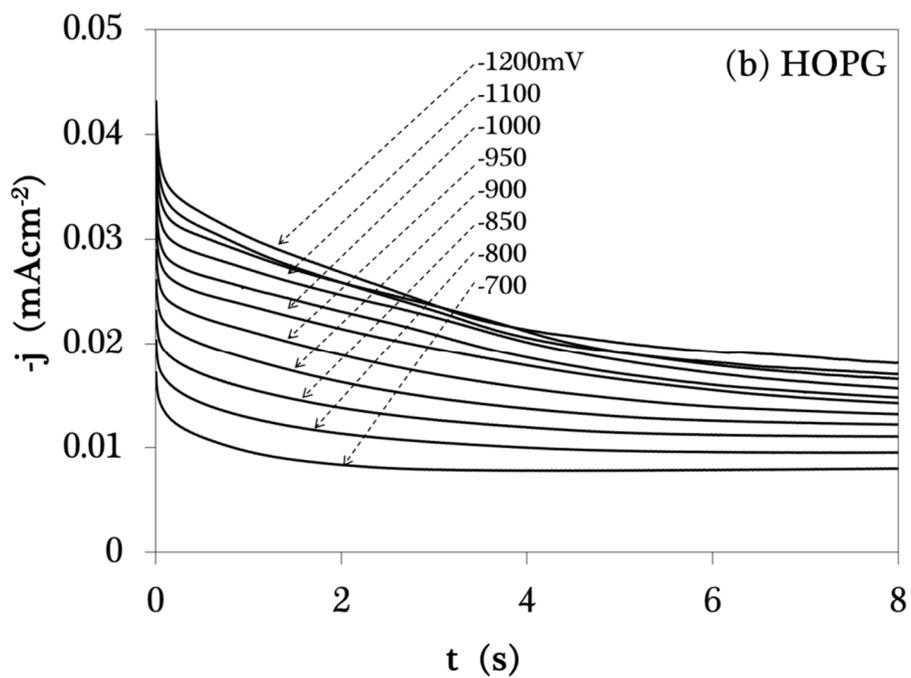
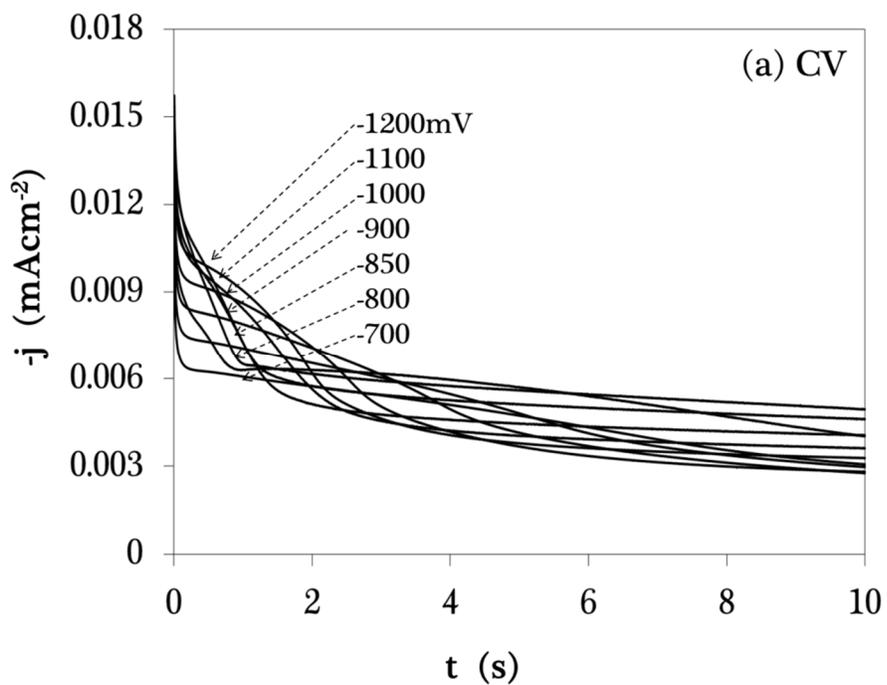
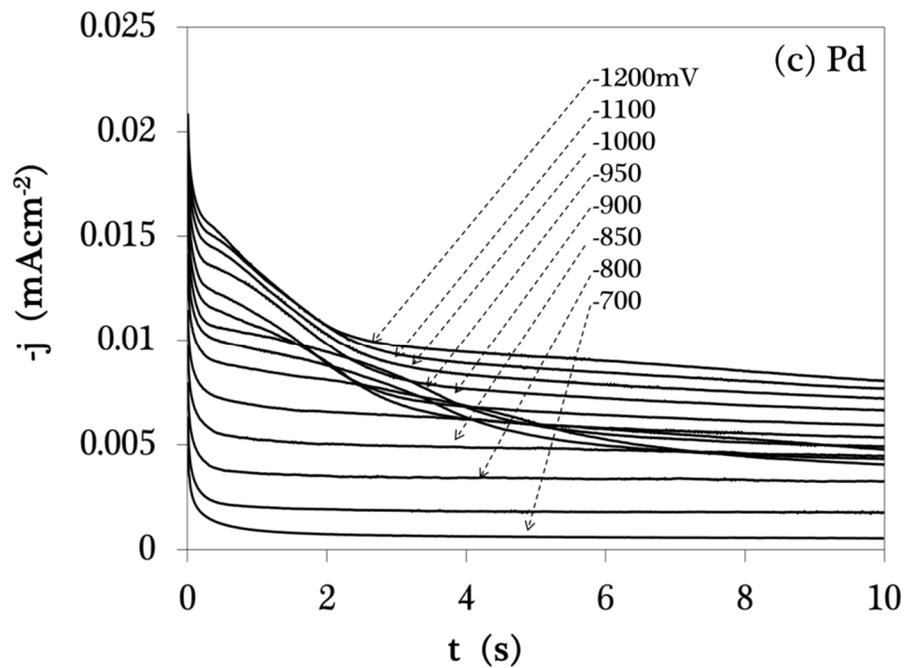


Figura 4.56 Tendencia del potencial de electrocristalización para Co-Fe, para CV, HOPG, Pd.

#### 4.4.3 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

La Figura 4.57 muestra una familia de transitorios sobre los diferentes substratos, mediante la técnica de potencial. Estos transitorios se obtuvieron mediante la aplicación inicial de un potencial de 100mV en los electrodos de trabajo. A este valor de potencial, el depósito de Co-Fe aún no ocurre, como se muestra en la Figura 4.54. Después de la aplicación del potencial inicial se aplica un potencial negativo.



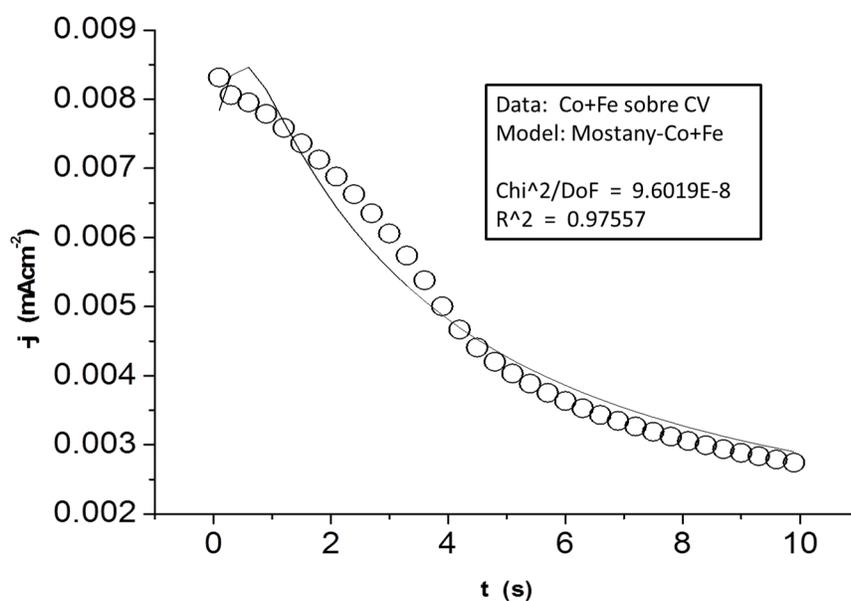


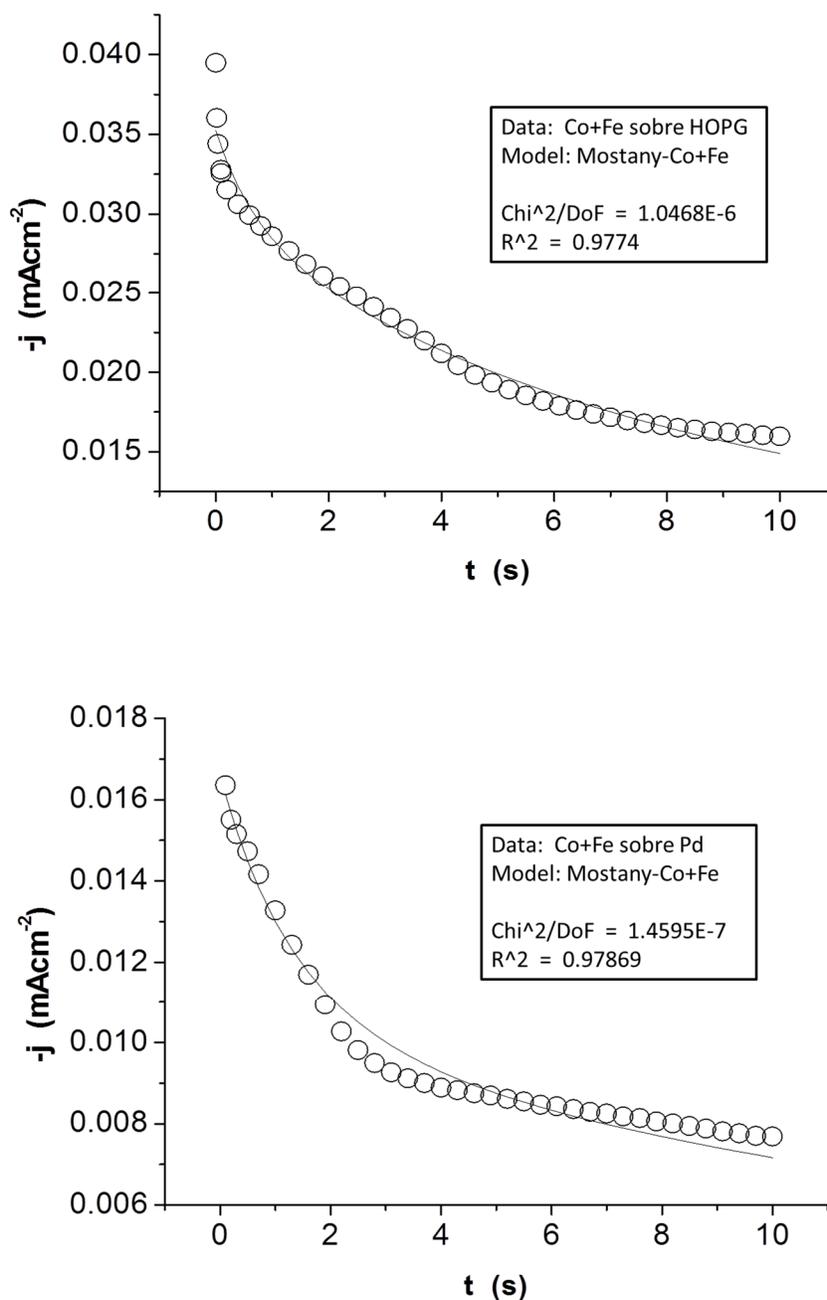
**Figura 4.57** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Co-Fe en  $10^{-2}$  M  $\text{CoSO}_4$  +  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

Observe la diferencia de los transitorios experimentales entre cada sustrato, sin embargo el modelo de Mostany permite determinar los parámetros cinéticos de electrodeposición de aleaciones.

#### 4.4.3.1 ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

Los transitorios corriente–tiempo experimentales se ajustaron al modelo matemático publicado recientemente por Mostany et al. La Figura 4.58 muestra una comparación del transitorio corregido con el generado teóricamente por un ajuste no–lineal a la ecuación (1.47) con la ayuda del software Origin 6.1<sup>®</sup>, para los tres sistemas. Este modelo describe adecuadamente solo la parte de la formación del depósito. La influencia de la doble capa se disminuyó con la resta del electrolito soporte. El ajuste nos da directamente los valores de  $A$  y  $N_0$ , para determinar los coeficientes  $D_w$  y  $D_a$ , se determinaron de acuerdo a los coeficientes que presentaron cada uno de estos sistemas de Cobalto y Hierro en este trabajo.





**Figura 4.58.** Comparación entre un transitorio experimental (o) durante la electrodeposición de Cobalto–Hierro sobre la superficie de los electrodos de trabajo a una temperatura de 298 K, con la curva teórica (—) generada a partir de un ajuste no lineal de los datos experimentales a la ecuación (1.47) a un potencial -700 mV. (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

Al analizar chi-cuadrada con una confiabilidad del 95 %, a cada uno de los ajustes no-lineales, en los diferentes substratos se determinó que el ajuste a los datos experimentales era bueno, sin embargo los coeficientes de difusión varían en 10 unidades de magnitud y no hay variación en la concentración efectiva, provoca que el modelo no ajusta en todo en intervalo de respuesta.

#### a. Variación de $N_0$ con el sobrepotencial

La densidad numérica de sitios activos se incrementa en función del sobrepotencial. Observé que CV muestra la mayor densidad de sitios activos que HOPG y Pd, ver Figura 4.59.

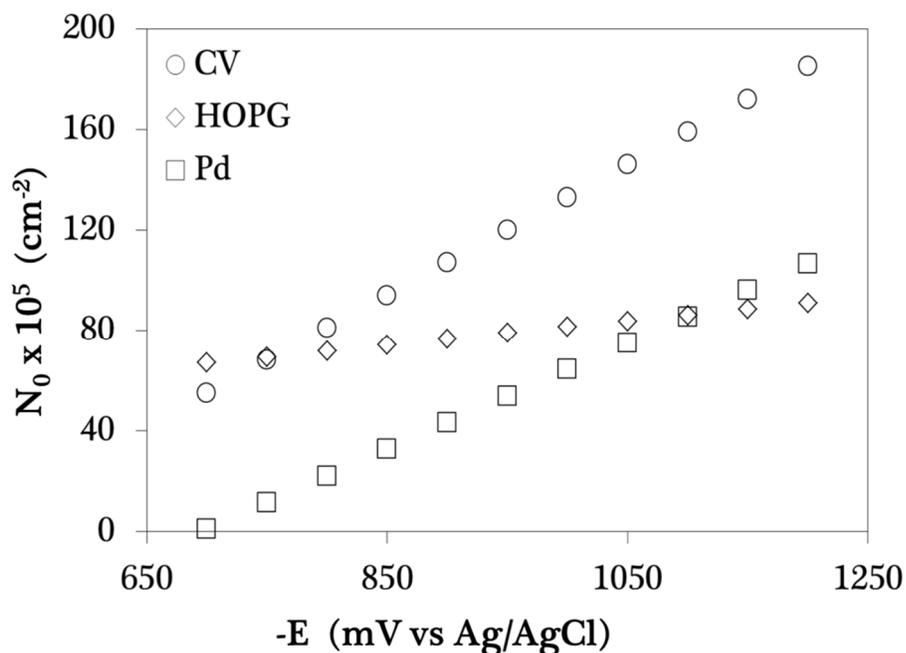
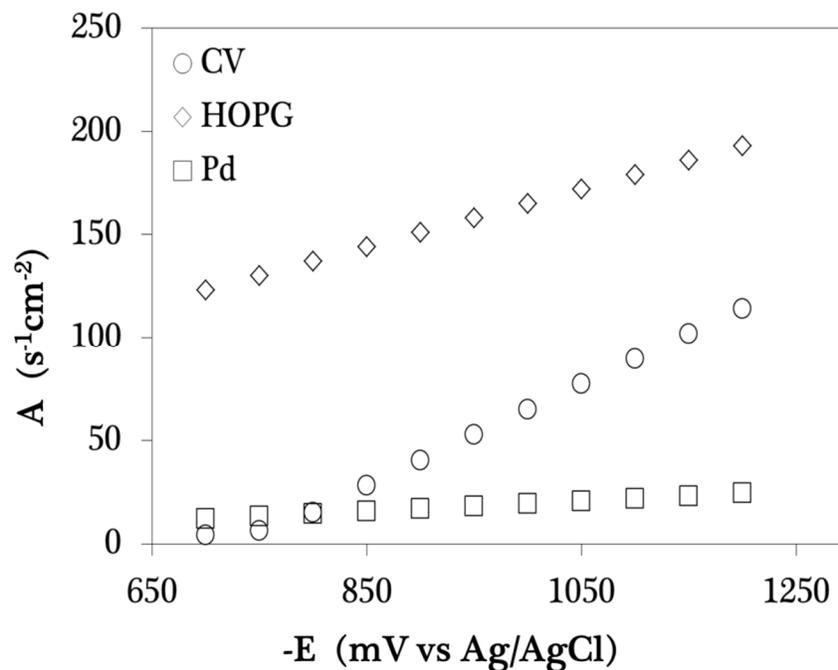


Figura 4.59 Comparación de los sitios activos de nucleación de los substratos CV, HOPG y Pd a partir de una solución  $10^{-2}$  M  $\text{CoSO}_4$  +  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**b. Dependencia de  $A$  con el potencial**

La siguiente figura muestra el incremento exponencial de la velocidad de nucleación por sitio activo con el sobrepotencial. Observe que la velocidad de nucleación en HOPG es mayor que en CV y Pd.

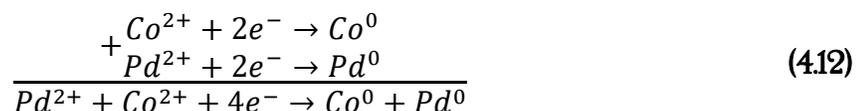


**Figura 4.60** Velocidad de nucleación para los substratos de CV, HOPG y Pd, a partir de una solución  $10^{-2}$  M  $\text{NaSO}_4$  +  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## 4.5 COBALTO-PALADIO

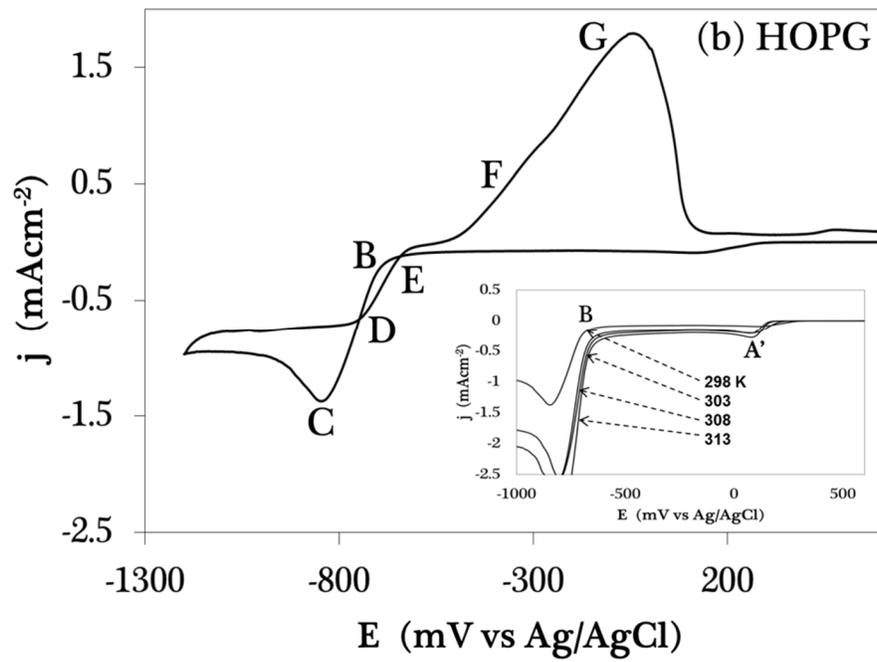
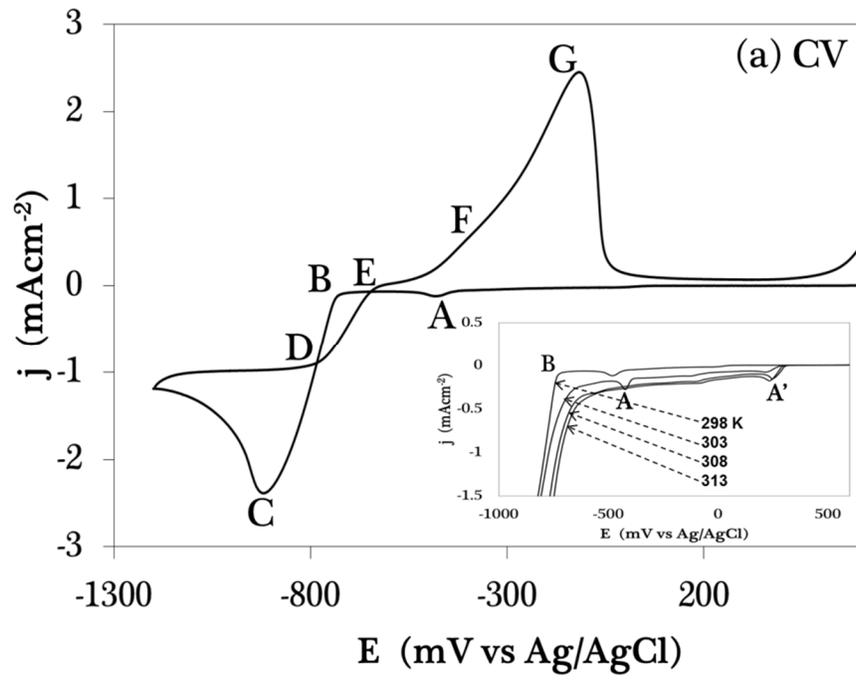
### 4.5.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA SOLUCIÓN

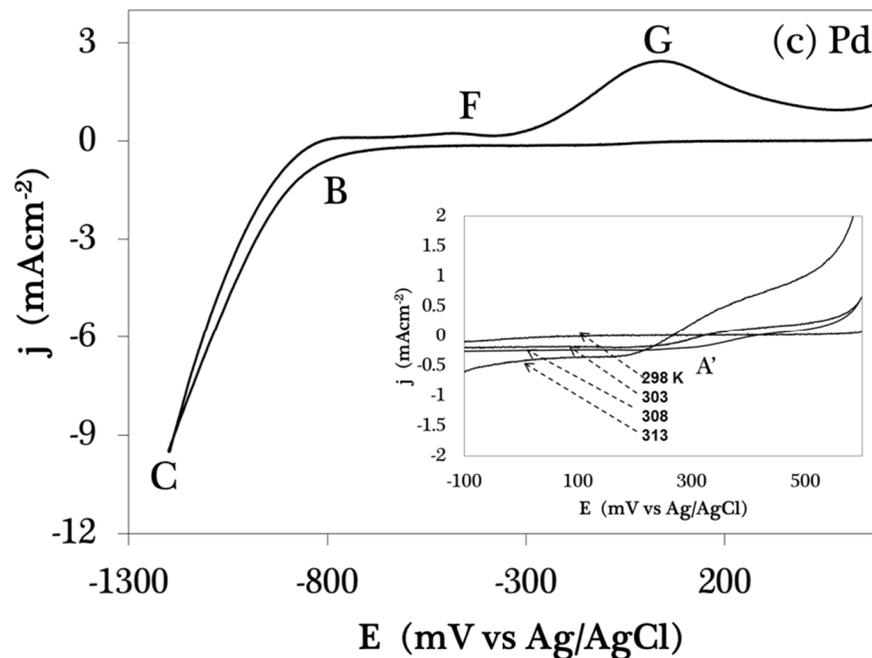
La composición del baño electrolítico para este sistema es  $10^{-2}$  M  $\text{CoCl}_2$  +  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M NaCl (pH=7, natural), el potencial de equilibrio se calculó como -232.7 mV vs Ag/AgCl, considerando que los dos metales se reducen simultáneamente, se propone la siguiente reacción:



### 4.5.2 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO

Para este sistema, se realizó un barrido cíclico de potencial para determinar los potenciales de inicio de cristalización y disolución del depósito de Co-Pd, sobre la superficie de los electrodos de trabajo. La Figura 4.61 muestra voltamperogramas en CV, HOPG y Pd, cuando se somete a un barrido de potencial de 600 a -1200 mV a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , y a las temperaturas de 298, 303, 308 y 313 K; la ampliación indica el desplazamiento del potencial de electrocristalización a valores catódicos con respecto al incremento de la temperatura.



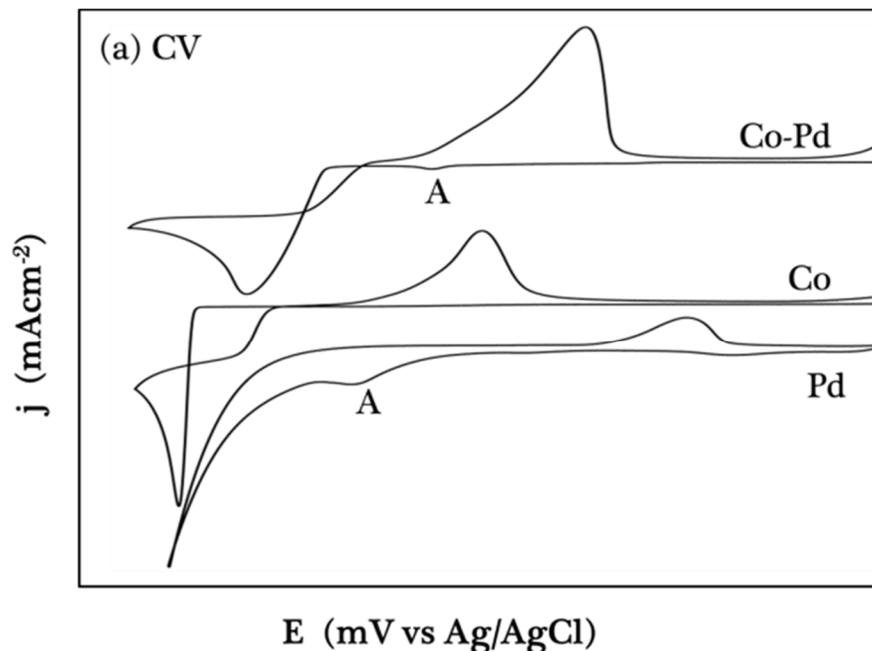


**Figura 4.61** Voltamperogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a una temperatura de 298 K a partir de una solución  $10^{-2} \text{ M CoCl}_2 + 10^{-3} \text{ M PdCl}_2$  en  $0.1 \text{ M NaCl}$ . (a) CV, (b) HOPG (c) Pd.

Para los tres sustratos, el barrido se inicia en  $600 \text{ mV}$ , en dirección catódica, se observa el inicio de disminución de corriente (punto B), lo que se debe generalmente, al inicio de un proceso de electrocristalización. En el caso del sustrato de Pd, ver Figura 4.61c, es posible observar el cambio de pendiente que indica la presencia de una adsorción de hidrógeno, en  $-847 \text{ mV}$  (vs Ag/AgCl) aproximadamente. A potenciales más catódicos es posible notar la formación del punto C relacionado con el depósito masivo de los iones metálicos. Al invertir el barrido de potencial se observa un sobrecruce de potencial (punto D) –solo para CV y HOPG, en el caso del electrodo de Pd no fue posible observarlo debido a la presencia de hidrógeno que se traslapa con

el proceso de nucleación y crecimiento. Este sobrecruce del punto D se ha relacionado con la presencia de la formación de una nueva fase que involucra un proceso de nucleación. Siguiendo el barrido en dirección anódica se observa un segundo cruce (punto F), solo para CV y HOPG, el cual puede ser asociado con el potencial de equilibrio aparente del sistema  $\text{Co}^0+\text{Pd}^0/\text{Co}^{2+}+\text{Pd}^{2+}$ . Note también en la zona anódica la formación de los picos F, G, los cuales son asociados a la disolución del depósito formado o la formación de un hidruro de paladio [1].

Al hacer una comparación de los sistemas Co (II) Pd (II) y Co-Pd, note la coincidencia de los picos característicos, lo cual sugiere que se están reduciendo simultáneamente los dos metales.



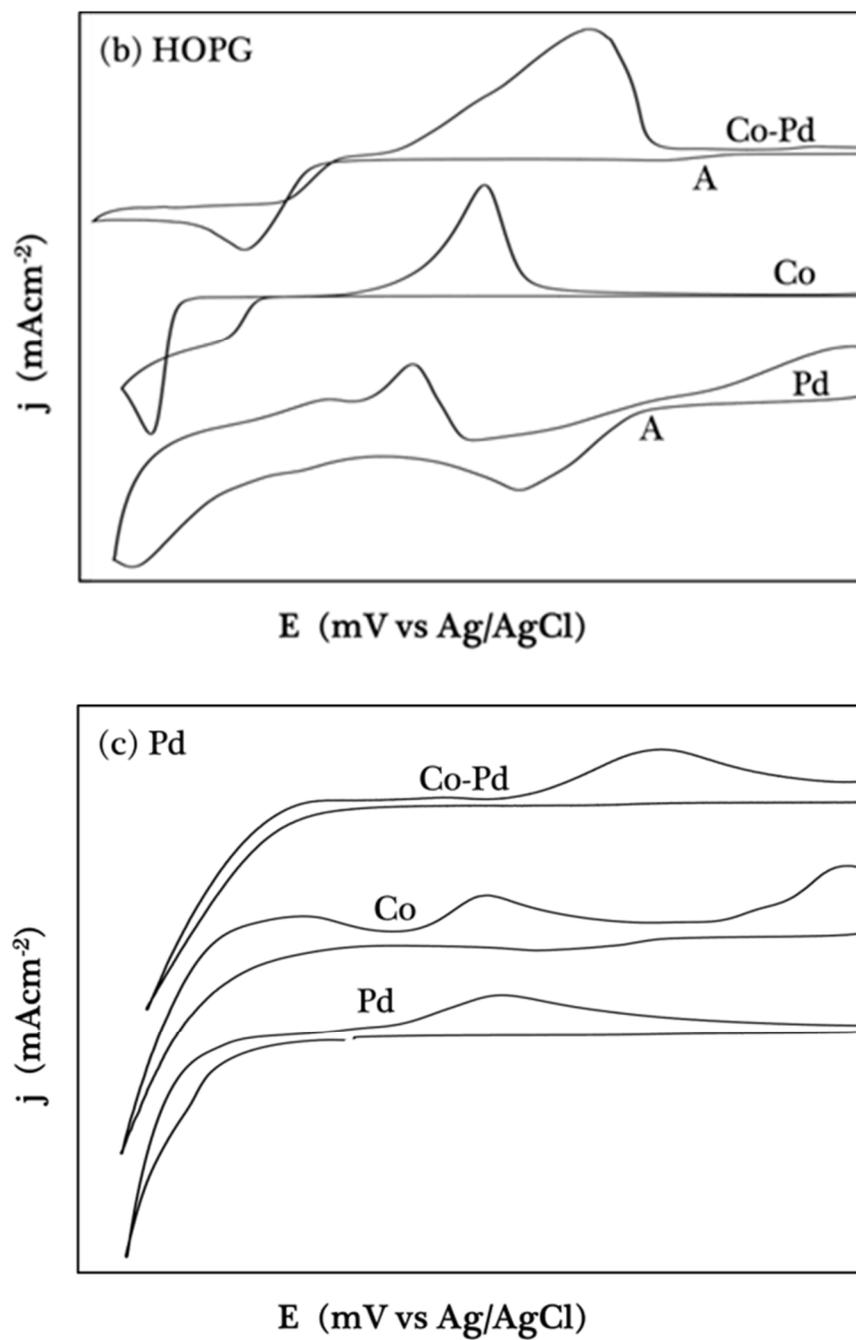
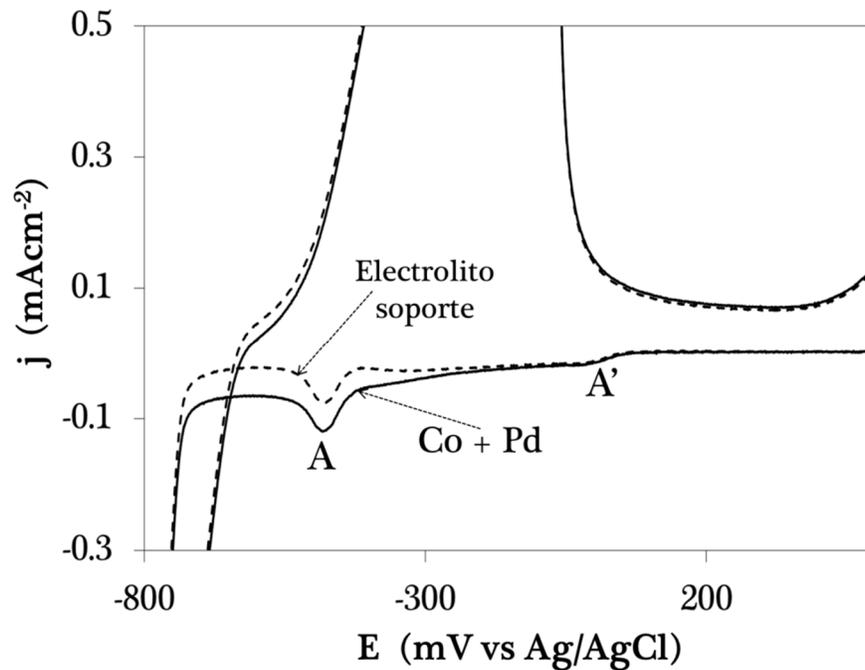


Figura 4.62 Voltamperogramas de los sistemas Co(II) Pd(II) y Co-Pd para los substratos de CV, HOPG y Pd.

El pico A que se observa en el voltamperograma de CV se analizó con un barrido cíclico de potencial en el electrolito soporte, ver Figura 4.63, lo cual indica adsorción de hidrógeno.



**Figura 4.63** Comparación de un voltamperograma con el electrolito soporte para CV, a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en  $0.1 \text{ NaCl}$ .

El pico A' que es observado en CV y HOPG al aumentar la temperatura de trabajo, es característico del sistema de Paladio (ver Figura 4.30), sugiriendo adsorción de hidrógeno.

Las siguientes tablas muestran los potenciales de electrocristalización, que se desplazan a valores catódicos conforme el aumento de la velocidad de barrido, indicando que energéticamente el costo del proceso de nucleación de Co-Pd, se incrementa con la velocidad.

**Tabla 4.19** Potenciales de electrocristalización en mV (punto C), para las diferentes temperaturas sobre el substrato de CV.

$v$ $mVs^{-1}$	298 K	303 K	308 K	313 K
10	-695	-627	-627	-606
20	-698	-633	-627	-619
30	-698	-636	-629	-622
40	-700	-649	-636	-629
50	-700	-651	-653	-642
80	-705	-653	-664	-642
100	-707	-661	-672	-655
150	-716	-687	-694	-700
200	-717	-730	-698	-763

**Tabla 4.20** Potenciales de electrocristalización en mV (punto C), para las diferentes temperaturas sobre el substrato de HOPG.

$v$ $mVs^{-1}$	298 K	303 K	308 K	313 K
10	-646	-606	-623	-627
20	-644	-627	-638	-630
30	-649	-629	-646	-632
40	-651	-640	-653	-636
50	-655	-653	-657	-644
80	-657	-655	-657	-652
100	-670	-660	-670	-655
150	-674	-667	-675	-668
200	-679	-670	-692	-682

**Tabla 4.21** Potenciales de electrocristalización en mV (punto C), para las diferentes temperaturas sobre el substrato de Pd.

$v$ $mVs^{-1}$	298 K	303 K	308 K	313 K
10	-535	-781	-536	-534
20	-554	-790	-586	-546
30	-584	-798	-589	-557
40	-608	-798	-608	-560
50	-632	-798	-625	-560
80	-659	-809	-653	-564
100	-696	-816	-681	-575
150	-701	-819	-718	-581
200	-758	-827	-781	-612

La Figura 4.63 muestra que el costo energético en los tres substratos es similar en las diferentes temperaturas.

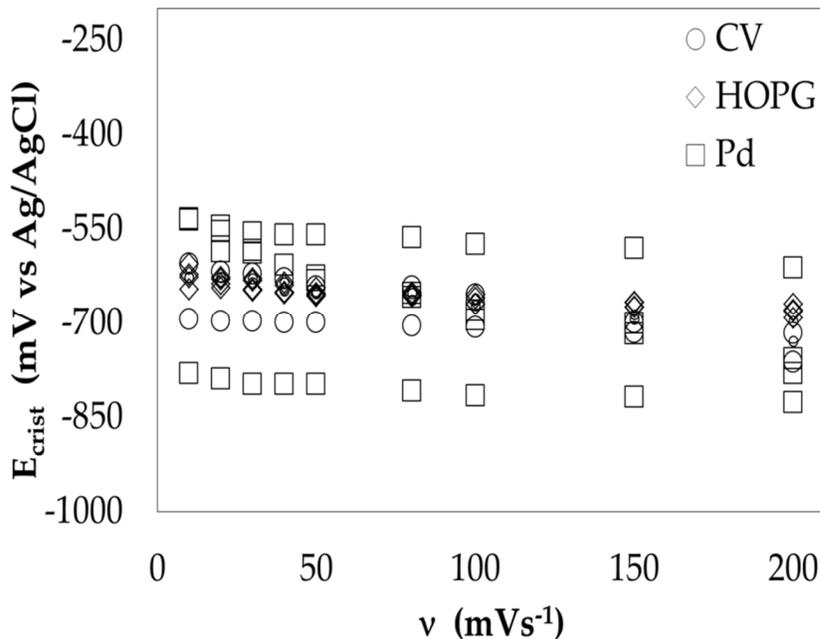
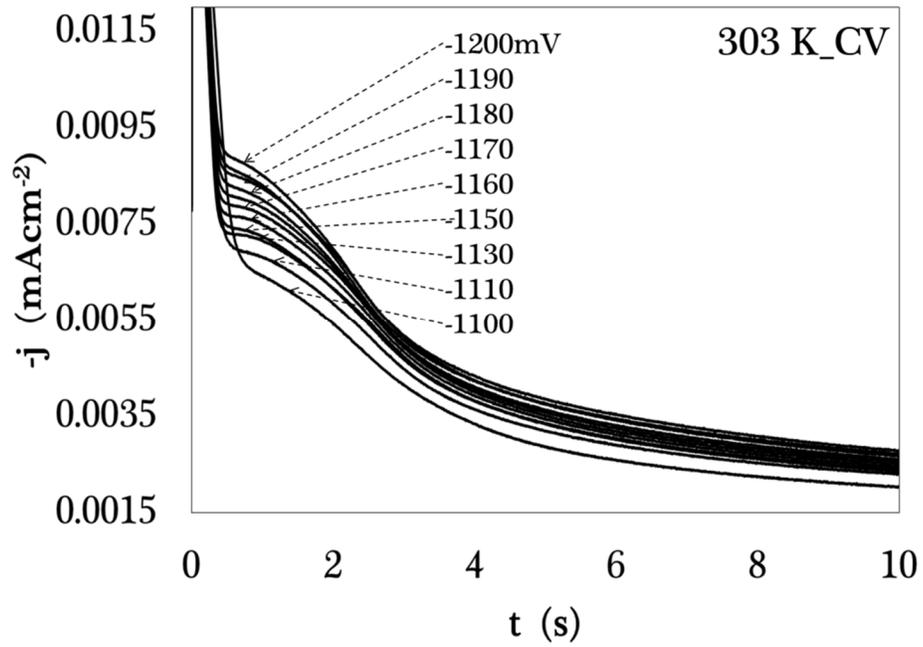
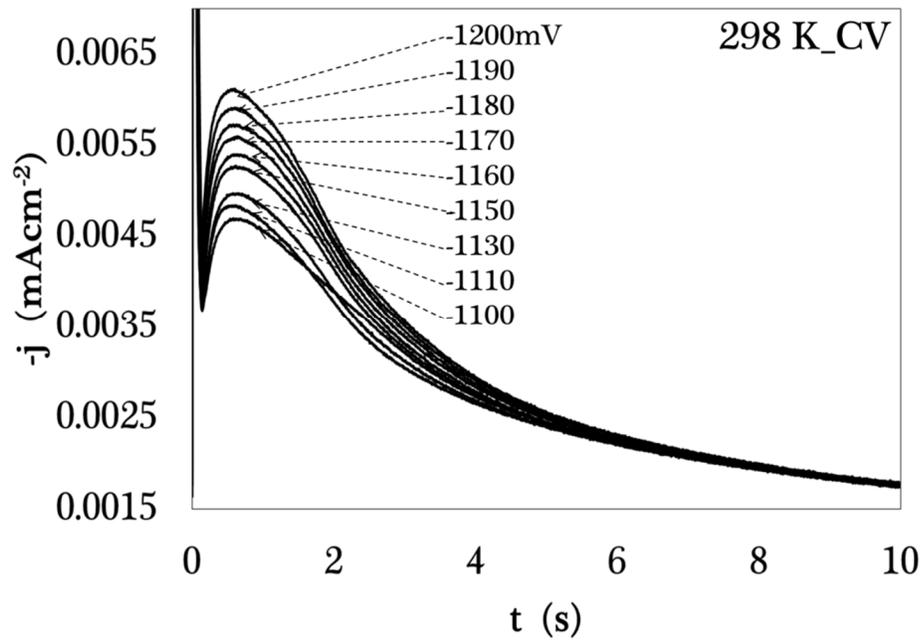
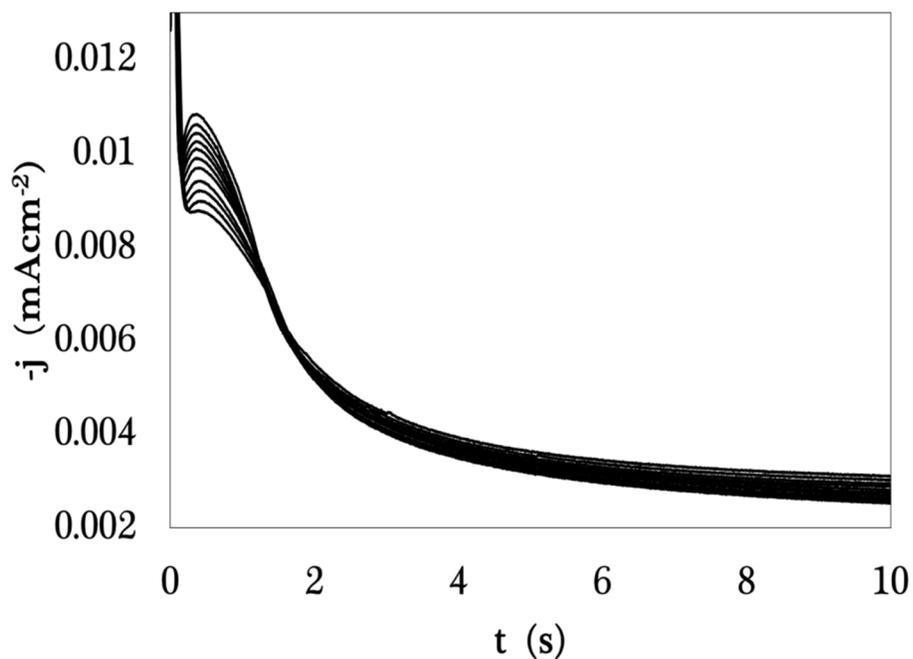
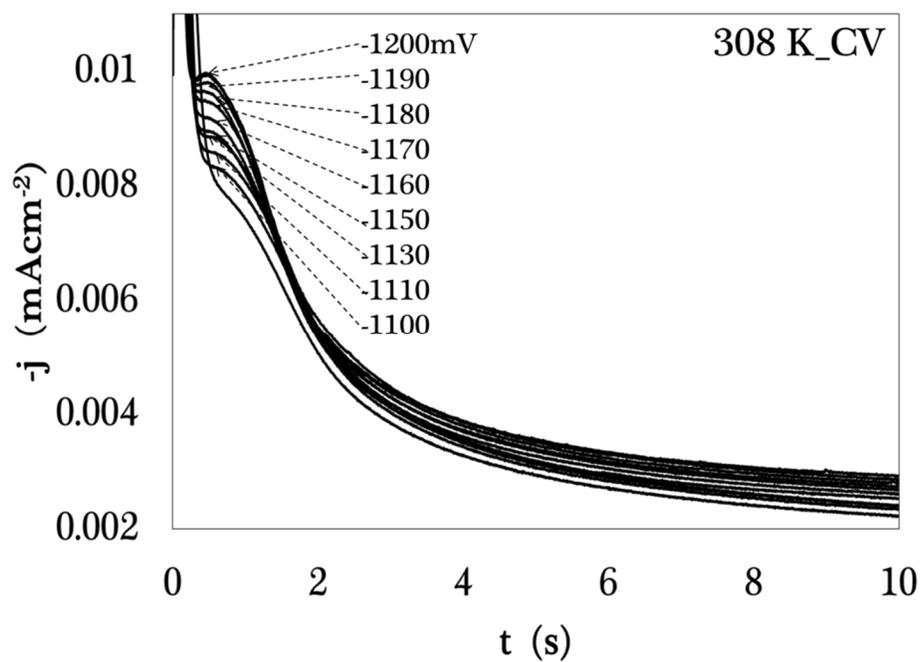


Figura 4.64 Tendencia del potencial de electrocristalización para CV, HOPG, Pd.

### 4.5.3 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

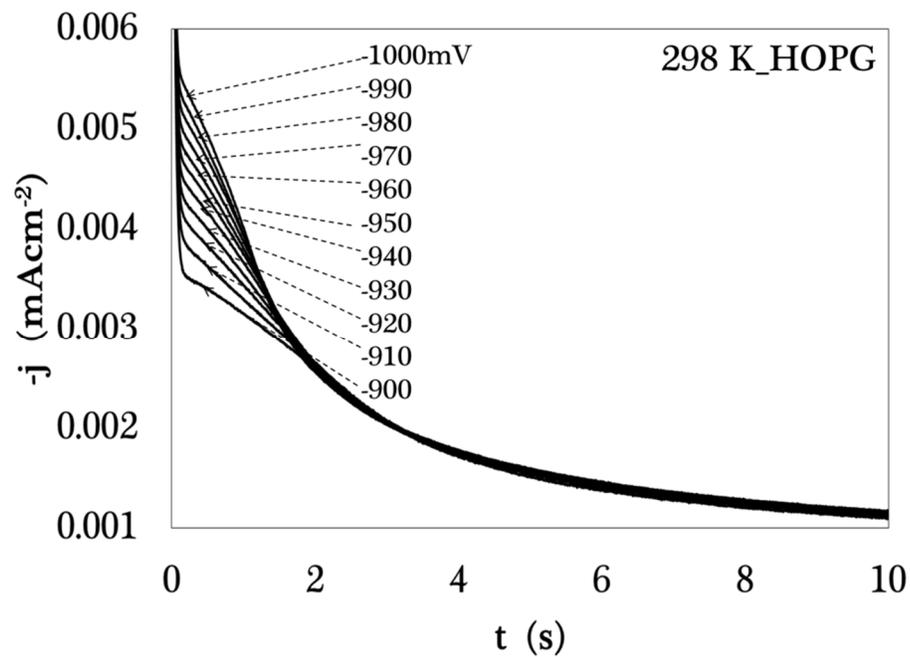
La Figura 4.65 muestra una familia de transitorios a diferentes potenciales y temperaturas sobre el substrato de CV. Estos transitorios se obtuvieron mediante la aplicación inicial de un potencial de 600 mV en el electrodo de trabajo. A este valor de potencial, el depósito de paladio aún no ocurre, como se muestra en la Figura 4.61. Después de la aplicación del potencial inicial, se aplica un potencial negativo.

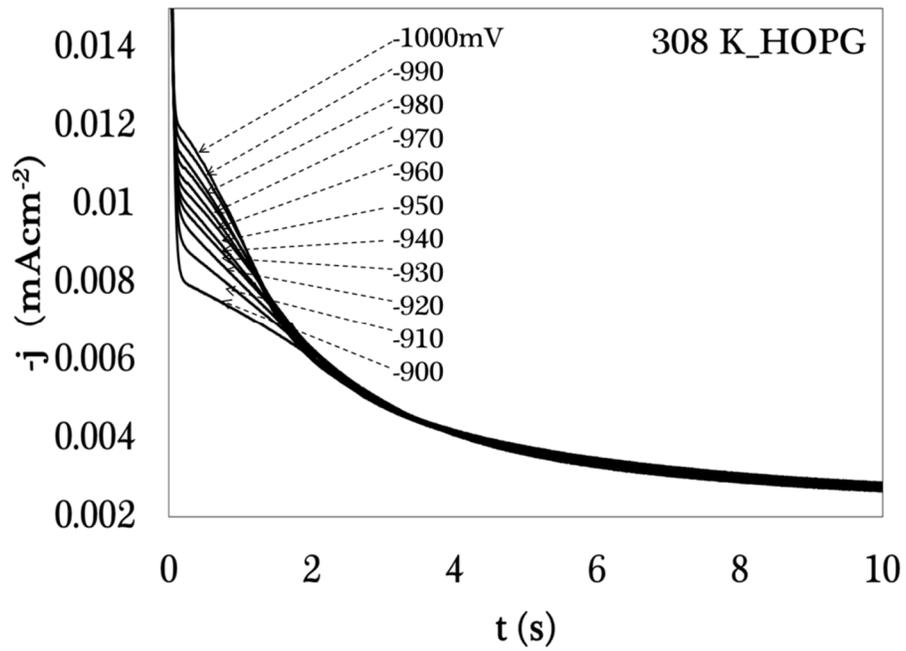
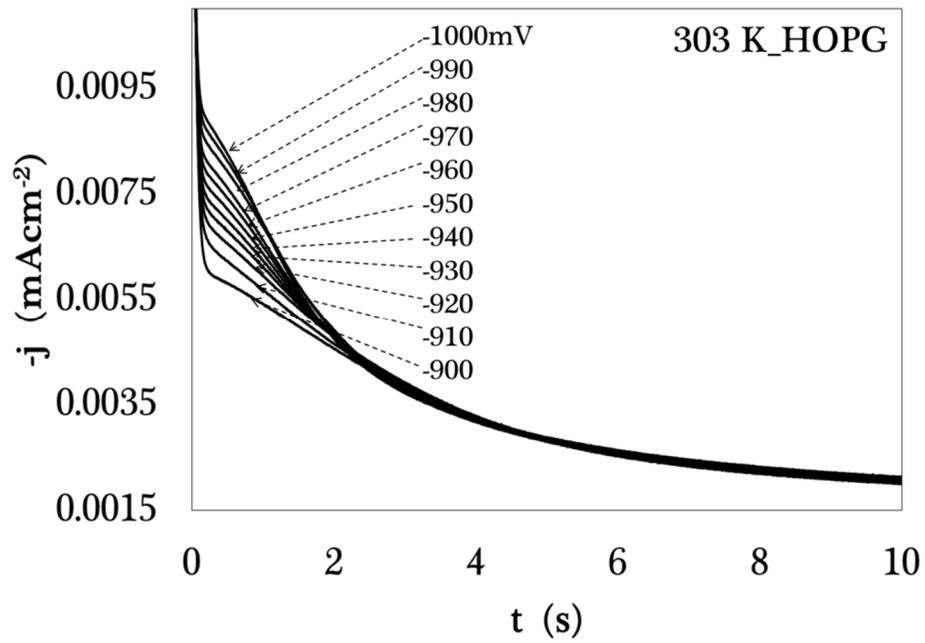


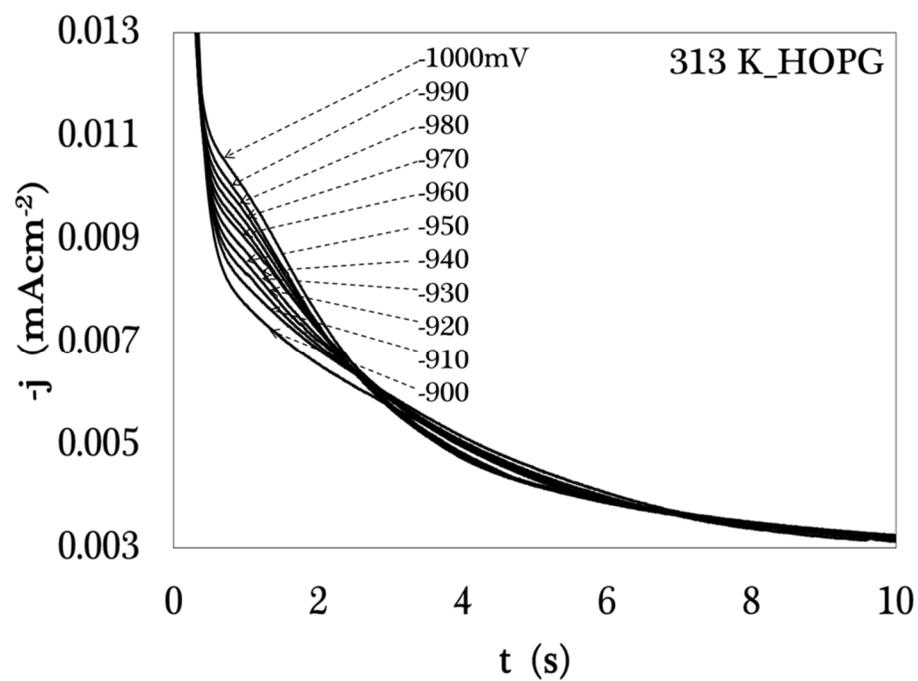


**Figura 4.65.** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Co-Pd a diferentes potenciales y temperaturas sobre el sustrato de CV, a partir de una solución  $10^{-2}$  M  $\text{CoCl}_2$  +  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M NaCl.

La Figura 4.66 muestra una familia de transitorios a diferentes potenciales y temperaturas sobre el substrato de HOPG. Estos transitorios se obtuvieron mediante la aplicación inicial de un potencial de 600 mV en el electrodo de trabajo. A este valor de potencial, el depósito de paladio aún no ocurre, como se muestra en la Figura 4.61. Después de la aplicación del potencial inicial, se aplica un potencial negativo.

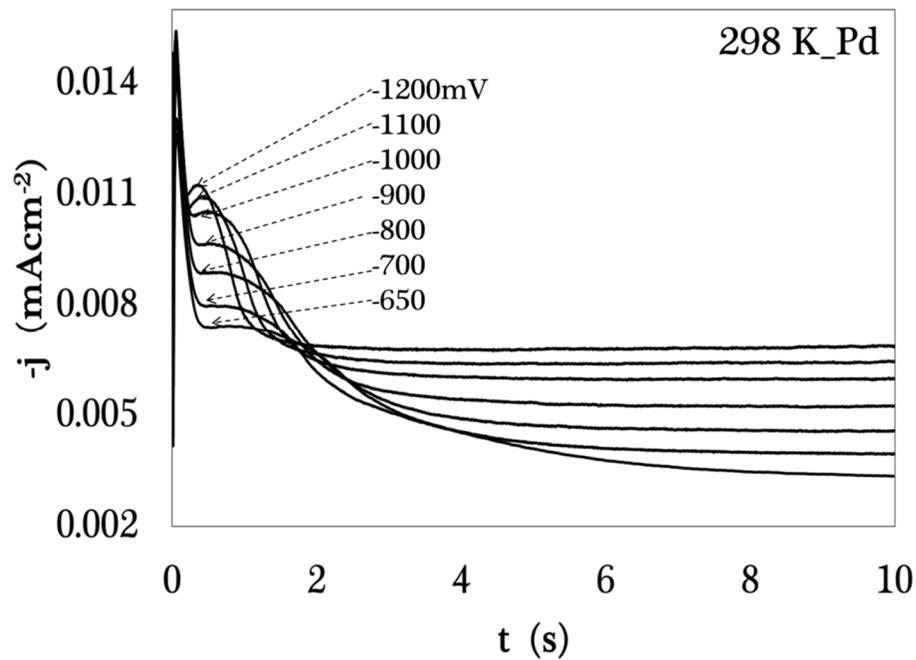


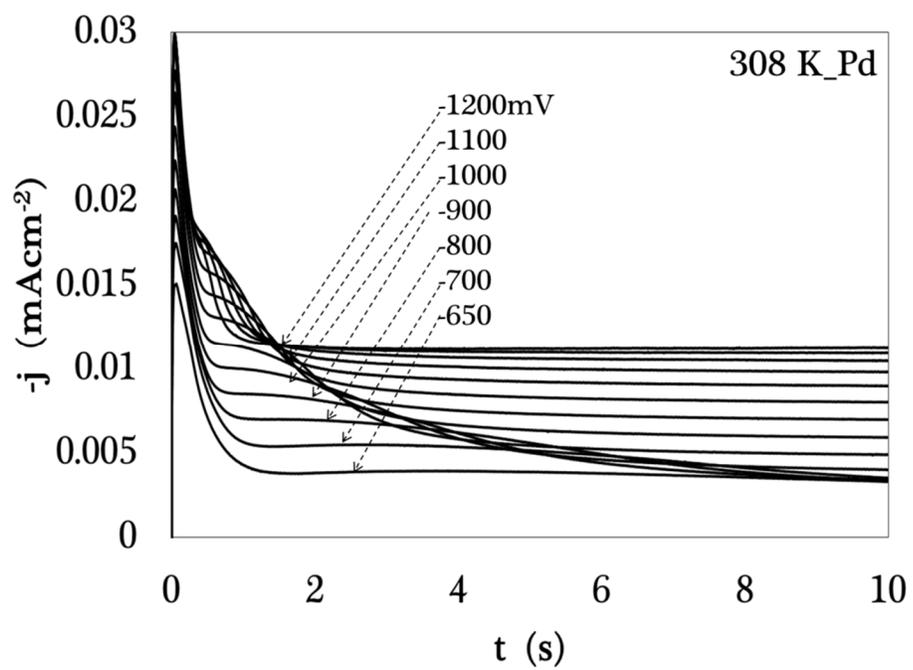
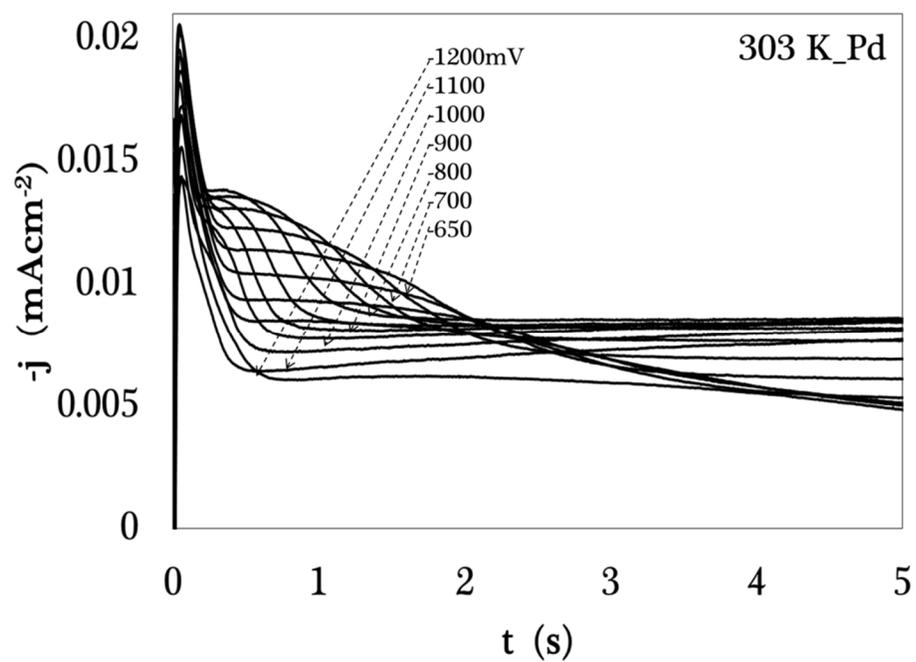




**Figura 4.66.** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Co-Pd a diferentes potenciales y temperaturas sobre el sustrato de HOPG, a partir de una solución  $10^{-2}$  M  $\text{CoCl}_2$  +  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M NaCl.

La Figura 4.67 muestra una familia de transitorios a diferentes potenciales y temperaturas sobre el substrato de Pd. Estos transitorios se obtuvieron mediante la aplicación inicial de un potencial de 600 mV en el electrodo de trabajo. A este valor de potencial, el depósito de paladio aún no ocurre, como se muestra en la Figura 4.59. Después de la aplicación del potencial inicial, se aplica un potencial negativo.





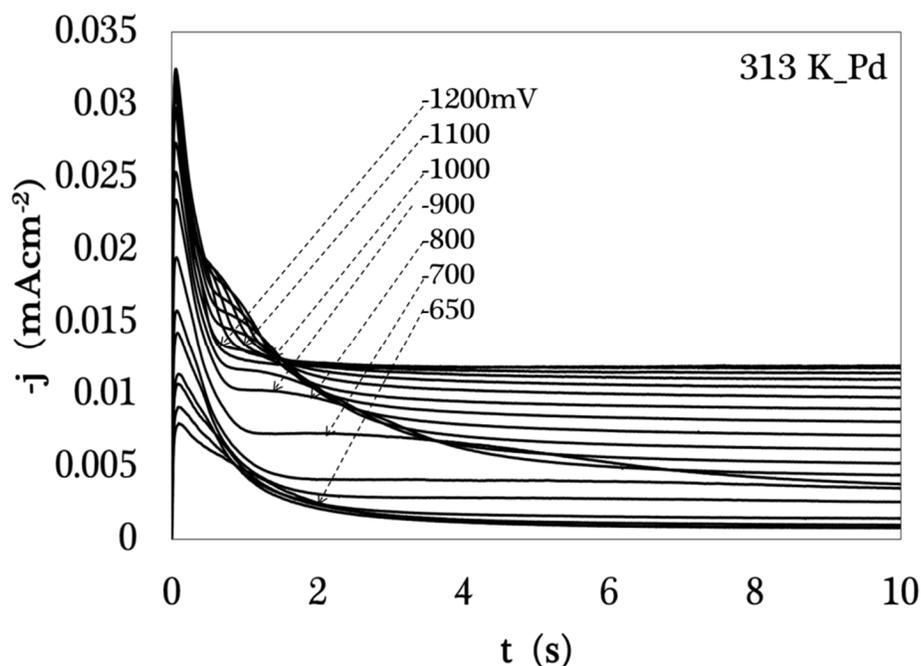
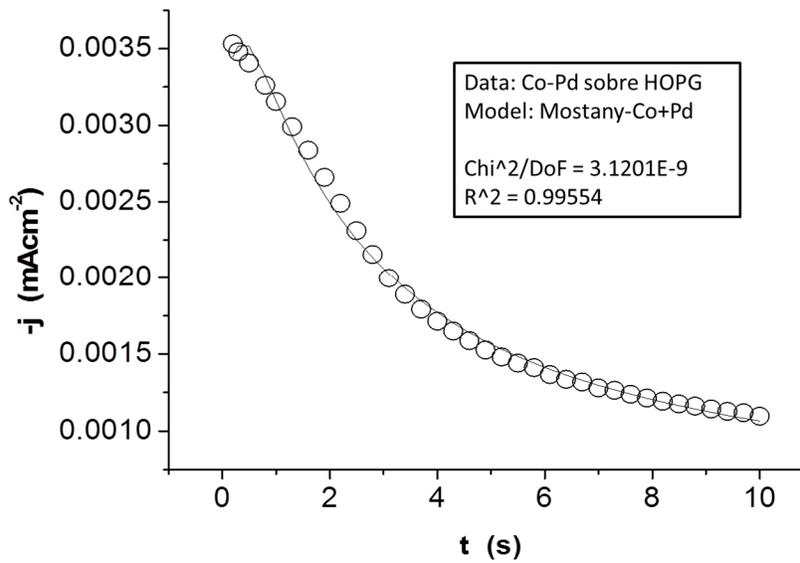
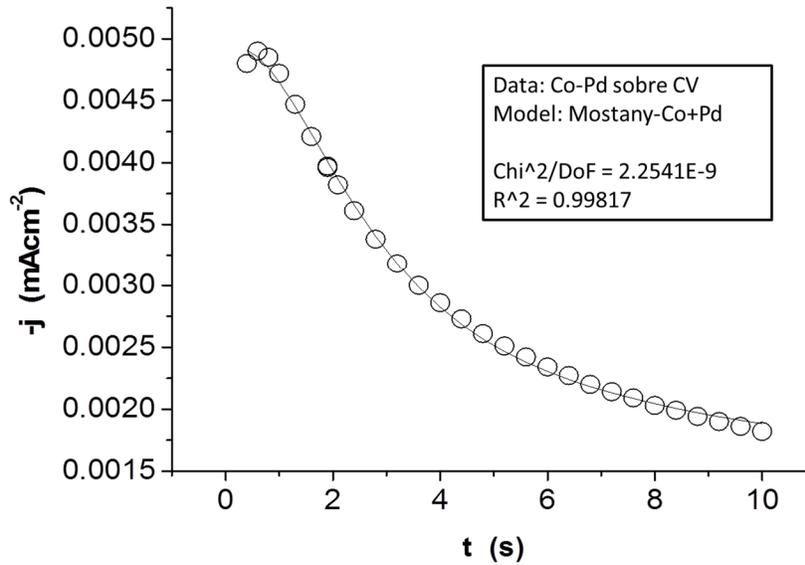


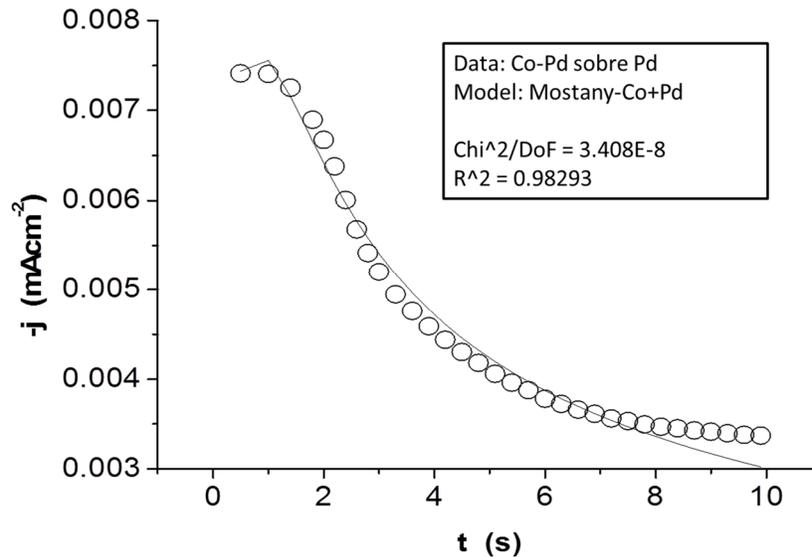
Figura 4.67 Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Co-Pd a diferentes potenciales y temperaturas sobre el substrato de Pd, a partir de una solución  $10^{-2}$  M  $\text{CoCl}_2$  +  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M NaCl.

#### 4.5.3.1 ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

Al igual que en el sistema Co-Fe, los datos experimentales se ajustaron al modelo matemático publicado por Mostany. La Figura 4.68 muestra una comparación del transitorio corregido con el generado teóricamente por un ajuste no-lineal a la ecuación (1.47) con la ayuda del software Origin 6.1<sup>®</sup>, para los tres sistemas. Este modelo describe adecuadamente solo la parte de la formación del depósito. La influencia de la doble capa se disminuyó con la resta del electrolito soporte. El ajuste nos da directamente los valores de  $A$  y  $N_0$ , para

determinar los coeficientes  $D_w$  y  $D_a$ , se determinaron de acuerdo a los coeficientes que presentaron cada uno de estos sistemas de Cobalto y Paladio en este trabajo.





**Figura 4.68** Comparación de un transitorio experimental (o) durante la electrodeposición de Cobalto–Paladio generada a partir de un ajuste no lineal de los datos experimentales (—) a la ecuación (1.47), para los tres substratos.

Al analizar chi–cuadrada con una confiabilidad del 95 %, a cada uno de los ajustes no–lineales, en los diferentes substratos y temperaturas, se determinó que el ajuste a los datos experimentales es aceptable, no hay discrepancia entre la frecuencia observada y la frecuencia esperada.

#### a. Variación de $N_0$ con el sobrepotencial

La Tabla 4.22 muestra que la densidad numérica de sitios activos en el substrato de CV, se incrementa en función del sobrepotencial y la temperatura para el depósito de Co–Pd, siendo favorecida la temperatura de 308 K.

**Tabla 4.22** Densidad de sitios activos durante la electrodeposición de Co-Pd sobre el sustrato de CV.

<b>-E (mV)</b>	<b><math>N_0 \times 10^3 \text{ (cm}^{-2}\text{)}</math></b>			
	<b>298 K</b>	<b>303 K</b>	<b>308 K</b>	<b>313 K</b>
1100	0.96	5.90	14.63	5.91
1110	1.14	3.71	14.62	5.26
1120	1.11	4.11	14.78	4.95
1130	1.15	3.71	14.96	4.50
1140	1.11	3.94	14.96	5.20
1150	1.02	3.96	15.18	4.32
1160	1.01	3.66	15.18	4.14
1170	1.03	3.23	15.25	3.68
1180	1.07	3.25	15.31	3.57
1190	1.10	2.33	15.43	3.17
1200	1.30	2.32	16.15	3.20

La Tabla 4.23 muestra la densidad numérica de sitios activos para el sustrato de HOPG, el cual se incrementa en función del sobrepotencial y disminuyen al aumentar la temperatura, para el depósito de Co–Pd.

**Tabla 4.23** Densidad de sitios activos durante la electrodeposición de Co–Pd sobre el sustrato de HOPG.

$N_0 \times 10^3 \text{ (cm}^{-2}\text{)}$				
<b>-E (mV)</b>	<b>298 K</b>	<b>303 K</b>	<b>308 K</b>	<b>313 K</b>
900	6.76	4.75	4.09	3.86
910	7.70	5.60	5.02	4.96
920	8.20	6.05	5.58	4.90
930	8.68	6.44	5.77	4.91
940	9.28	6.76	5.82	4.89
950	9.26	6.99	5.93	4.86
960	9.46	7.23	5.65	4.81
970	9.81	7.35	5.68	4.81
980	10.06	7.98	5.06	4.82
990	10.20	8.34	5.60	4.82
1000	11.11	8.42	5.26	4.81

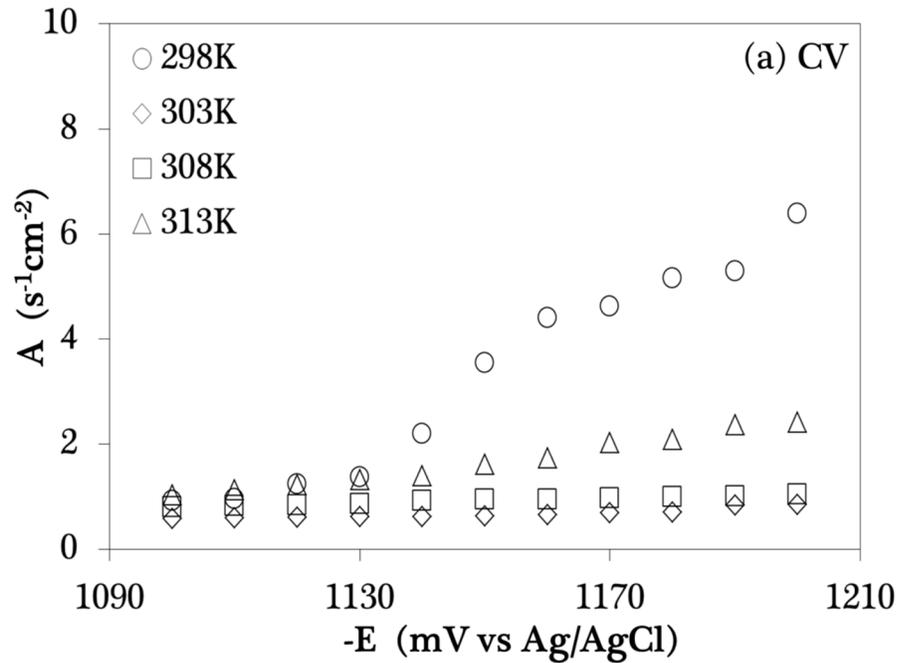
La Tabla 4.24 muestra la densidad numérica de sitios activos para el sustrato de Pd, el cual se incrementa en función del sobrepotencial y la temperatura, para el depósito de Co-Pd.

**Tabla 4.24** Densidad de sitios activos durante la electrodeposición de Co-Pd sobre el sustrato de Pd.

<b>-E (mV)</b>	<b><math>N_0 \times 10^3 \text{ (cm}^{-2}\text{)}</math></b>			
	<b>298 K</b>	<b>303 K</b>	<b>308 K</b>	<b>313 K</b>
750	3.33	3.71	3.86	3.92
800	3.58	3.96	4.11	4.17
850	3.83	4.21	4.37	4.42
900	4.09	4.46	4.62	4.67
950	4.34	4.71	4.87	4.92
1000	4.59	4.96	5.12	5.18
1050	4.84	5.21	5.37	5.43
1100	5.09	5.47	5.62	5.68
1150	5.34	5.72	5.87	5.93
1200	5.59	5.97	6.13	6.18
1250	5.84	6.22	6.38	6.43

b. Dependencia de  $A$  con el potencial

La Figura 4.69 muestra que la velocidad de nucleación tiene incremento con el sobrepotencial, para cada sustrato. Con respecto a la temperatura, en los sustratos de CV y HOPG, la velocidad disminuye conforme esta aumenta. Observe que la velocidad de nucleación en el sustrato de Pd y que incrementa con la temperatura.



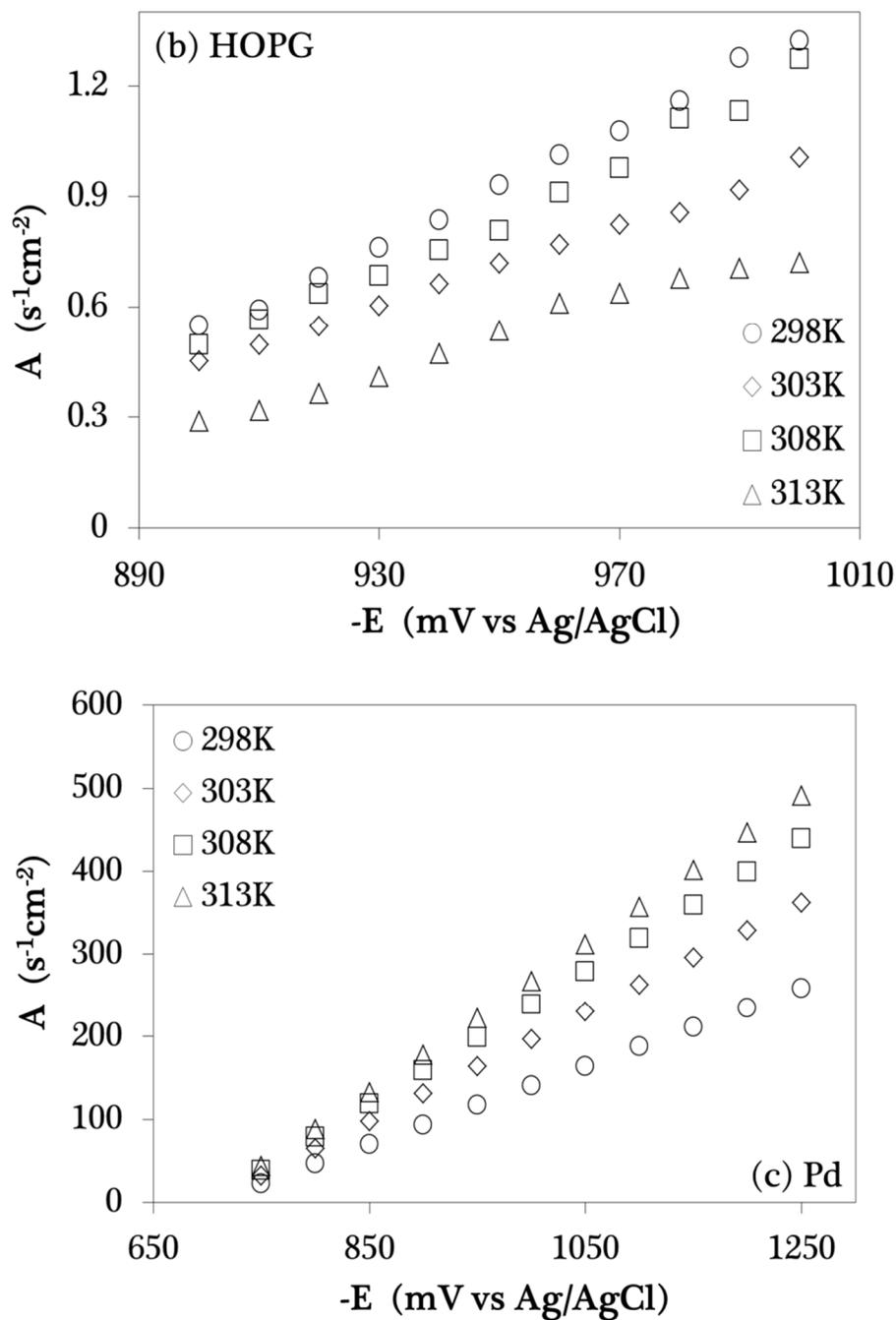
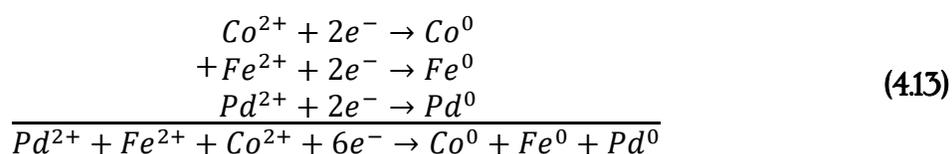


Figura 4.69 Velocidad de nucleación a las diferentes temperaturas para (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd a partir de una solución 10<sup>-2</sup> M CoCl<sub>2</sub> + 10<sup>-3</sup> M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M NaCl.

## 4.6 COBALTO–HIERRO–PALADIO

### 4.6.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA SOLUCIÓN

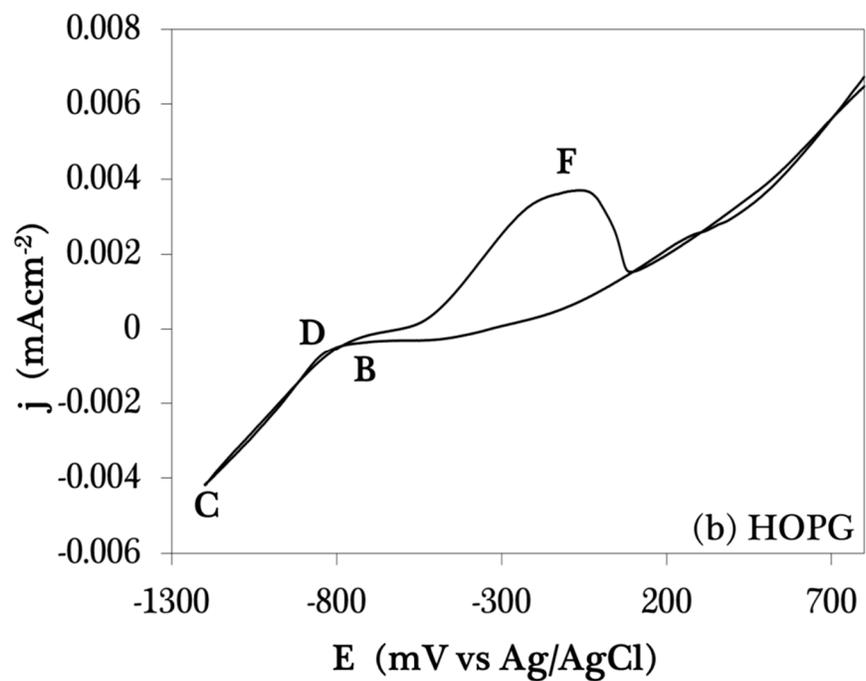
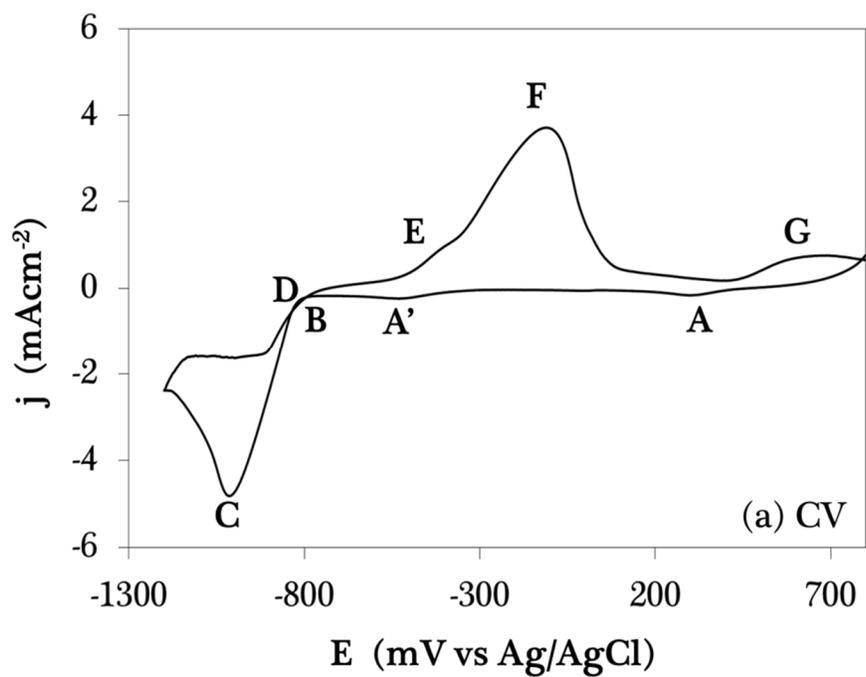
La composición del baño electrolítico para este sistema es  $10^{-2}$  M  $\text{CoCl}_2$  +  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  +  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$ , en 0.1 M  $\text{NaCl}$  (pH=4, natural), el potencial de equilibrio se calculó como -204 mV vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , considerando que los tres metales se reducen simultáneamente, se propone la siguiente reacción:

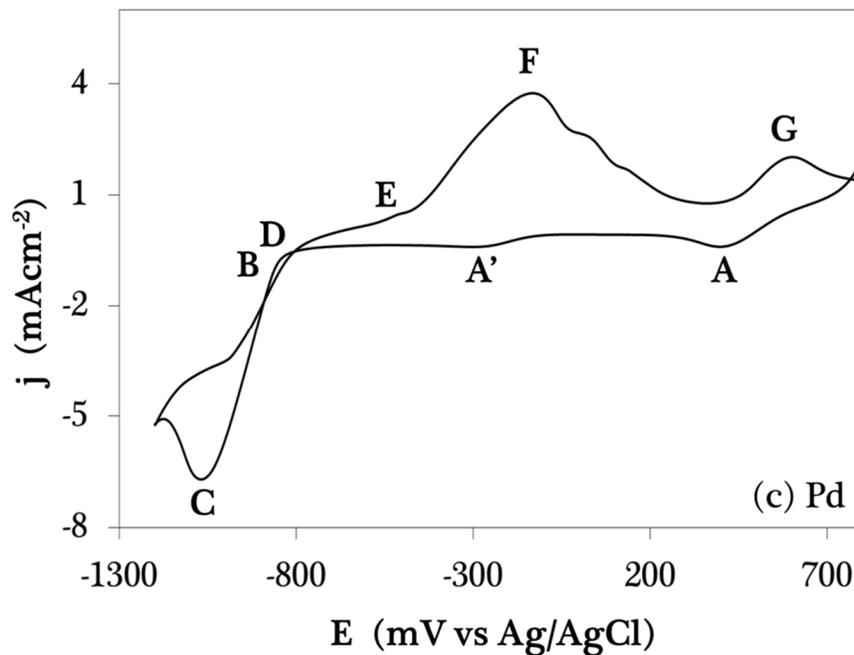


### 4.6.2 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO

En la Figura 4.70 se muestran los voltamperogramas para este sistema en CV, HOPG y Pd a una sola temperatura de 298 K, ya que a temperaturas mayores o menores de esta, la cinética de electrodeposición se inhibe, ya que el hierro es el limitante de la reacción. Los substratos se someten a un barrido en la ventana de potencial de 800 mV a -1200 mV a una velocidad de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

---





**Figura 4.70** Voltamperogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . A partir de una solución  $10^{-2} \text{ M CoCl}_2 + 10^{-2} \text{ M FeSO}_4 + 10^{-3} \text{ M PdCl}_2$ , en  $0.1 \text{ M NaCl}$   
(a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

La naturaleza de los picos A y A' de los substratos CV y Pd, se identificaron mediante un barrido cíclico de potencial en el electrolito soporte,  $0.1 \text{ M NaCl}$ , lo cual sugiere que es adsorción de hidrógeno, como en los sistemas anteriores.

La Tabla 4.25 muestra los potenciales de electrocristalización (punto C) los cuales se desplazan a valores más catódicos, lo que indica que el costo energético para la deposición de los metales, se incrementa conforme se aumenta la velocidad de barrido.

Tabla 4.25 Potenciales de electrocristalización (punto C) para los diferentes sustratos.

Substrato	Velocidad de barrido (mVs <sup>-1</sup> )								
	10	20	30	40	50	80	100	150	200
CV / mV	-806	-831	-868	-880	-883	-892	-895	-909	-921
HOPG / mV	-779	-819	-825	-834	-846	-864	-867	-892	-911
Pd / mV	-837	-810	-831	-843	-846	-849	-867	-870	-890

Comparando los sistemas CV, HOPG y Pd, sugieren que energéticamente el costo del proceso de nucleación de Co-Fe-Pd, es muy similar es los tres sustratos, ver Figura 4.71.

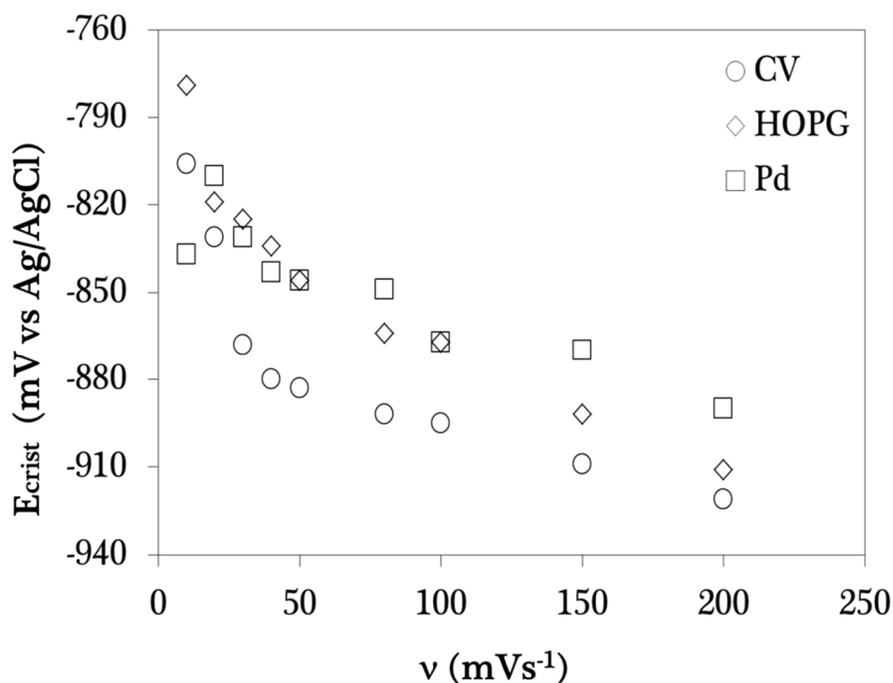
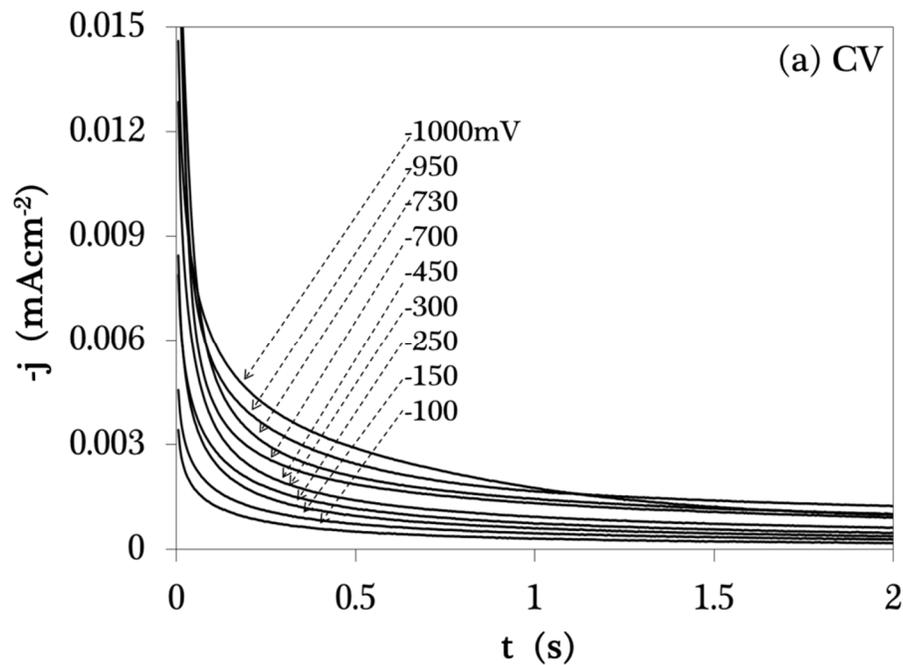
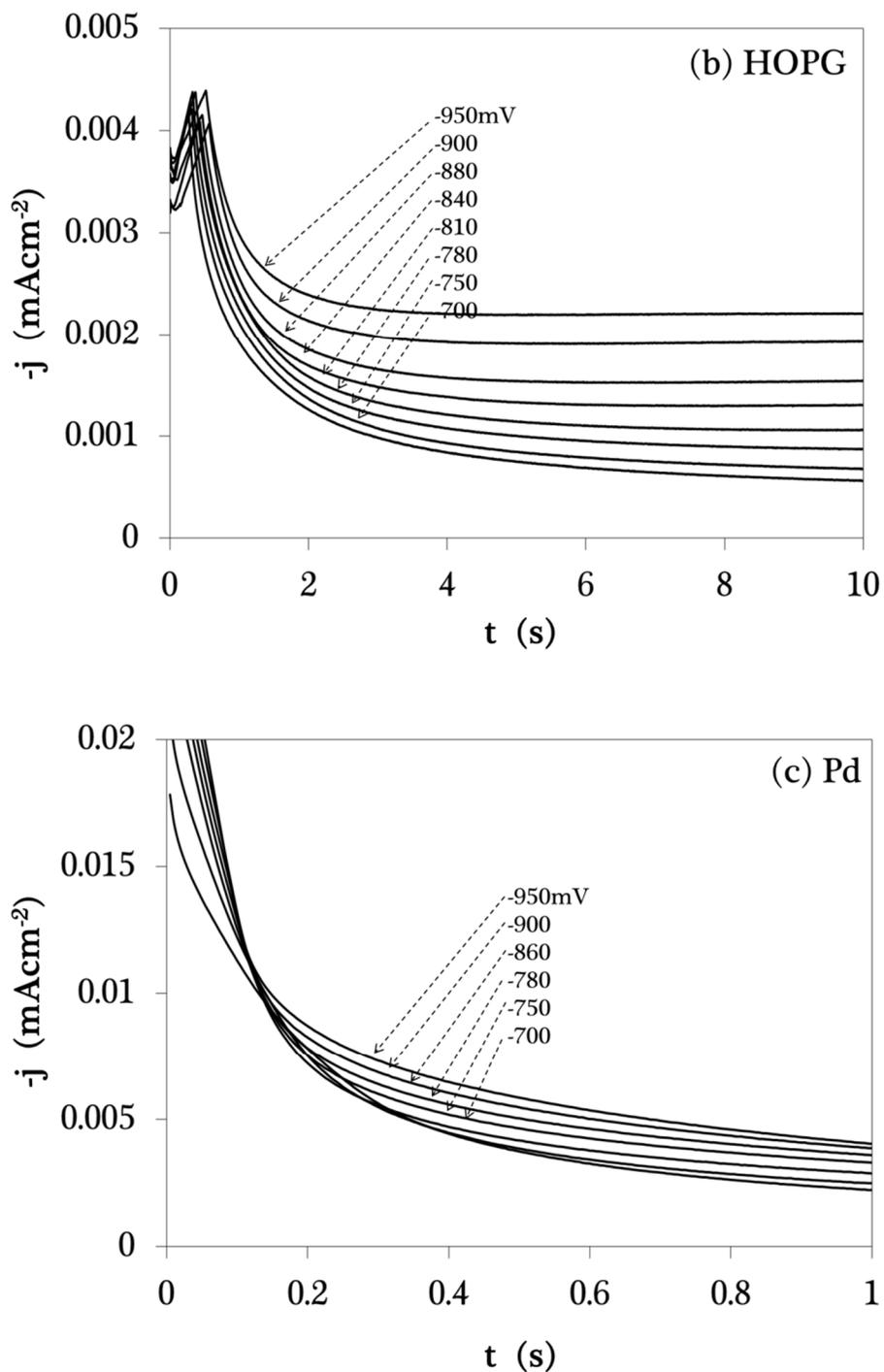


Figura 4.71 Tendencia del potencial de electrocristalización para Co-Fe-Pd, para los sustratos de CV, HOPG, Pd.

### 4.6.3 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

La Figura 4.72 muestra una familia de transitorios sobre los diferentes substratos a diferentes potenciales. Estos transitorios se obtuvieron mediante la aplicación inicial de un potencial de 800 mV en los electrodos de trabajo. A este valor de potencial, el depósito de Co-Fe-Pd aún no ocurre, como se muestra en la Figura 4.70. Después de la aplicación del potencial inicial se aplica un potencial negativo.

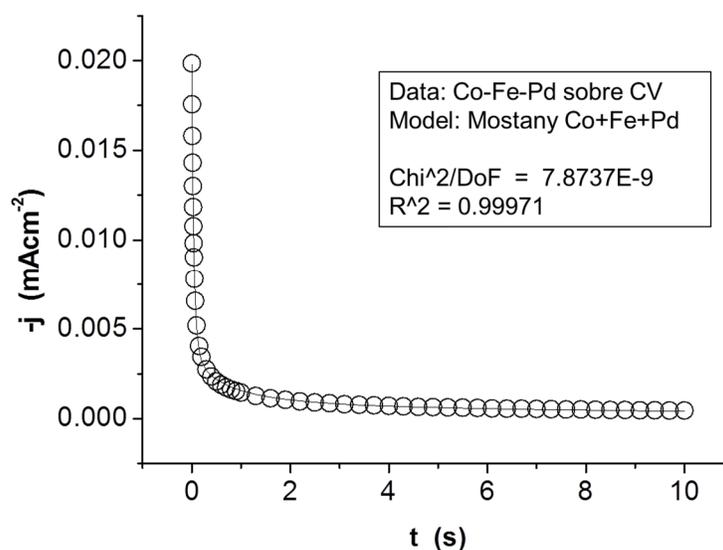


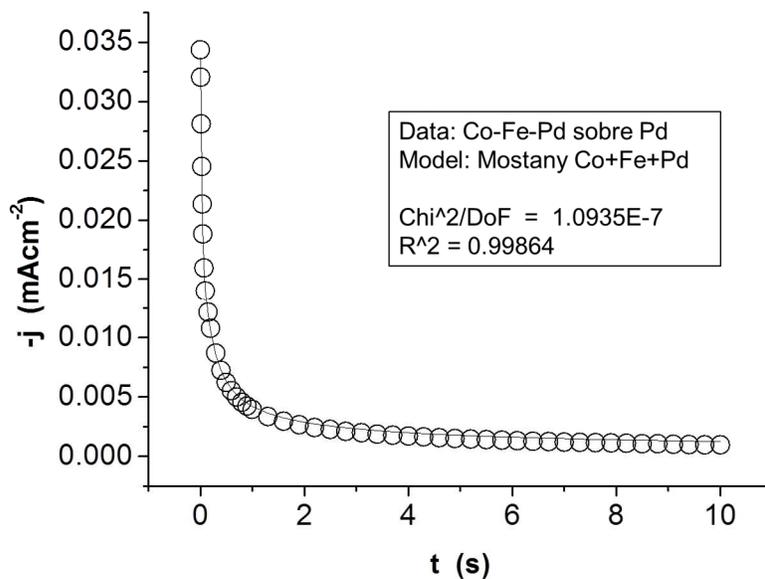
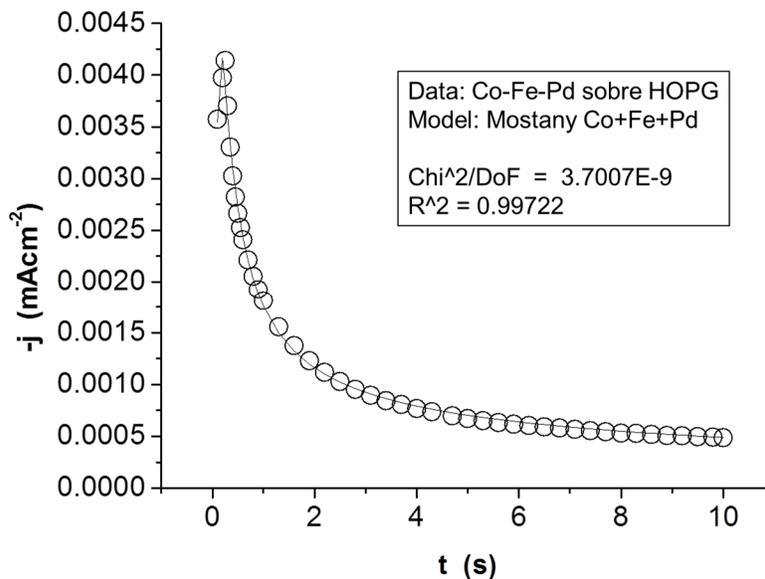


**Figura 4.72** Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Co-Fe-Pd. Transitorios de corriente registrados durante la electrodeposición de Co-Fe-Pd a diferentes potenciales sobre los substratos (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd a partir de una solución  $10^{-2}$  M  $\text{CoCl}_2$  +  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  +  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$ , en 0.1 M NaCl

#### 4.6.3.1 ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

Ajustando los datos experimentales al modelo matemático (1.47) y con la ayuda del software Origin® 6.1, se determinaron los parámetros cinéticos. La Figura 4.73 muestra un ajuste para los substratos de CV, HOPG y Pd, a un pulso de potencial de -700 mV.





**Figura 4.73.** Comparación entre un transitorio experimental (o) durante la electrodeposición de Co–Fe–Pd sobre la superficie de los electrodos de trabajo a una temperatura de 298 K, con la curva teórica (—) generada a partir de un ajuste no lineal de los datos experimentales a la ecuación (1.47) aun potencial de -700 mV. (a) CV, (b) HOPG, (c) Pd.

### a. Variación de $N_0$ con el sobrepotencial

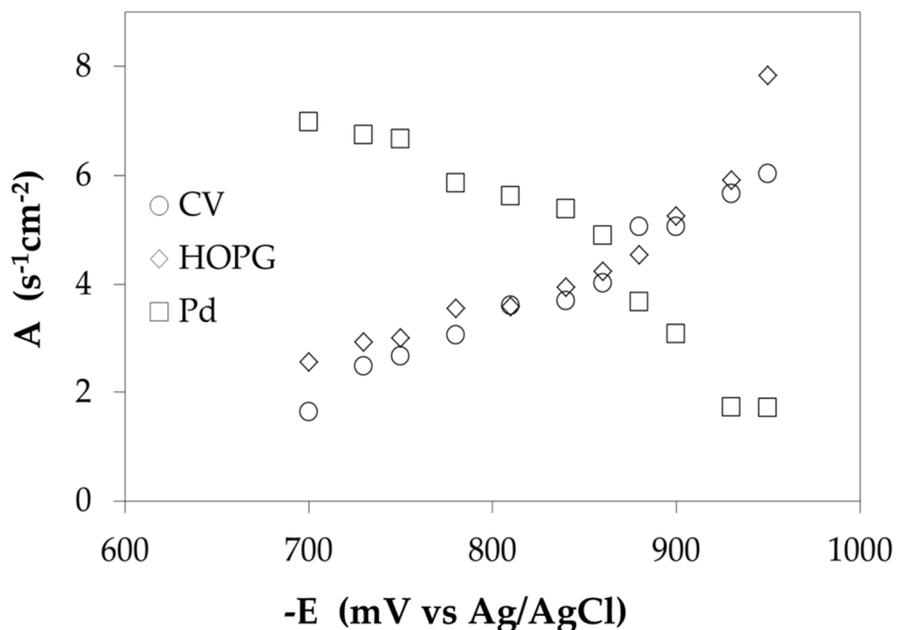
La densidad numérica de sitios activos se ve favorecida en el sustrato de CV, como puede observarse en la siguiente tabla.

**Tabla 4.26** Densidad de sitios activos durante la electrodeposición de Co–Fe–Pd sobre los tres sustratos.

$N_0$ (cm <sup>-2</sup> )			
-E (mV)	CV x 10 <sup>6</sup>	HOPG x 10 <sup>3</sup>	Pd x 10 <sup>5</sup>
700	2.18	150.50	3.26
730	2.02	94.73	3.77
750	3.74	54.42	3.88
780	1.76	33.49	3.21
810	1.80	24.78	3.61
840	1.56	9.51	3.05
860	1.59	5.96	2.88
880	1.83	3.09	2.52
900	1.64	2.06	2.42
930	1.75	1.58	61.70
950	1.53	29.46	60.50

**b. Dependencia de  $A$  con el potencial**

La siguiente figura muestra que la velocidad de nucleación tiene incremento exponencial con el sobrepotencial en CV y HOPG, mientras que para Pd aumenta en sentido contrario.



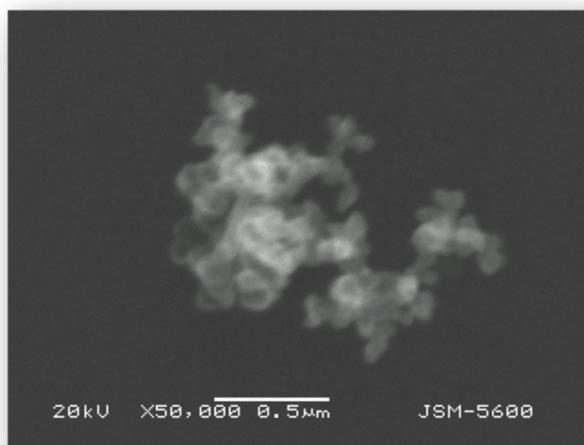
**Figura 4.74** Velocidad de nucleación para los tres substratos, a partir de una solución  $10^{-2}$  M  $\text{CoCl}_2$  +  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  +  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$ , en 0.1 M NaCl.

# CAPÍTULO 5

---

## Estudio Morfológico

En cada sistema se realizó microscopia con la finalidad de correlacionar la información cinética con los depósitos obtenidos. Para el sistema de Cobalto, se analizaron micrografías de la superficie del electrodo, obtenidas después de haber aplicado la perturbación de potencial. La siguiente figura muestra una imagen de SEM, del depósito de cobalto sobre la superficie del electrodo de CV, note la formación irregular del depósito, lo cual indica que es una nucleación progresiva, ya que los núcleos se forman en función del tiempo traslapándose unos sobre otros.



**Figura 5.1** Micrografía digitalizada de la superficie del electrodo de CV, después del depósito de Cobalto a partir de una disolución acuosa  $10^{-2}$  M  $\text{CoSO}_4$  en 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH = 7, al potencial de -1100 mV durante 32 s.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) fue usada para revelar las características morfológicas del depósito de cobalto sobre el substrato de CV. En relación con los resultados del análisis cronoamperométrico, se esperó distinguir el crecimiento 3D. La Figura 5.2 muestra una imagen de AFM de la superficie del depósito de cobalto, obtenida después de aplicar un pulso de potencial de -1100 mV, durante un tiempo de depósito de 32 s, a partir de una disolución de  $10^{-2}$  M  $\text{CoSO}_4$ . en 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

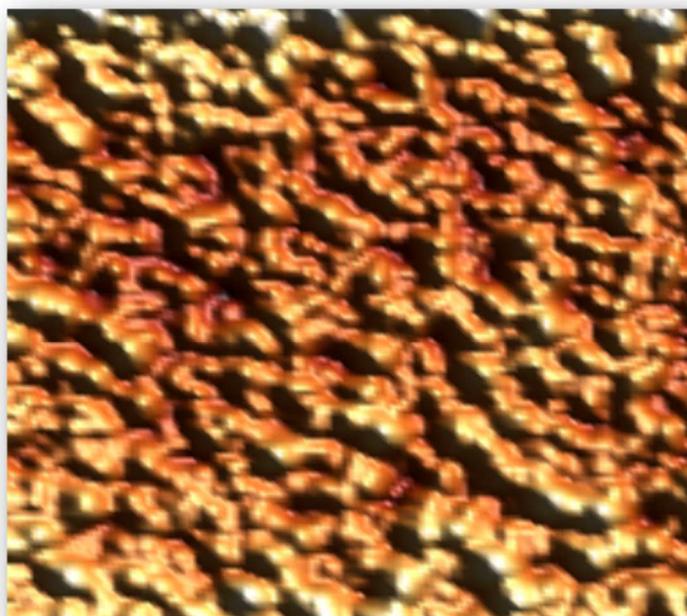
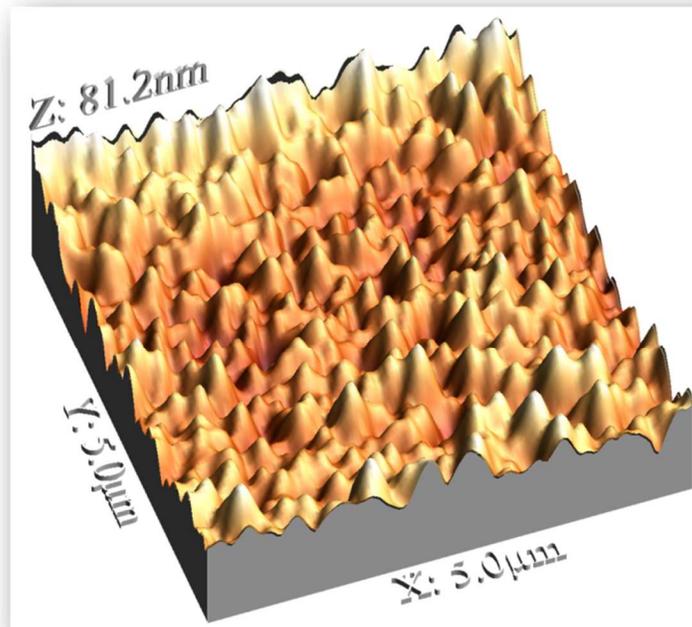


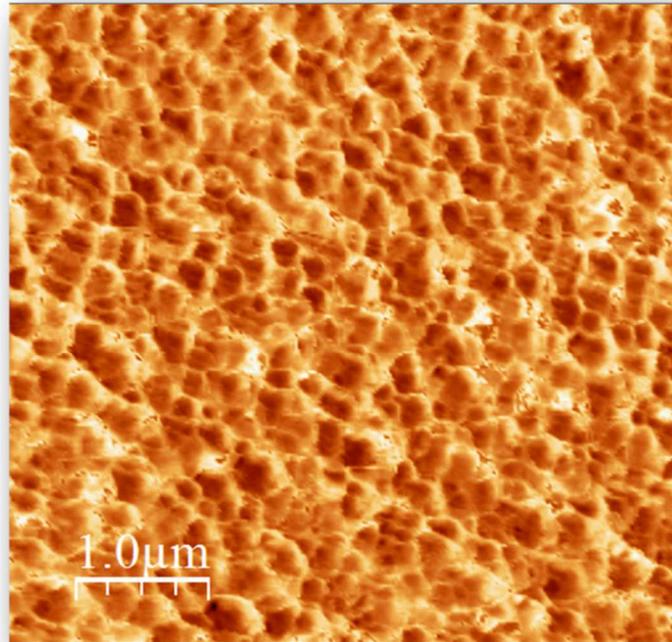
Figura 5.2 Imagen de AFM del depósito de Cobalto sobre la superficie de CV.

La Figura 5.3 muestra agregados de cobalto 3D en toda la superficie del electrodo y especialmente alrededor de los defectos superficiales del sustrato. Los defectos superficiales proporcionaron sitios de nucleación de diferente naturaleza al resto de la superficie homogénea y por tanto, favorecieron el proceso de depósito en condiciones energéticamente más favorables.



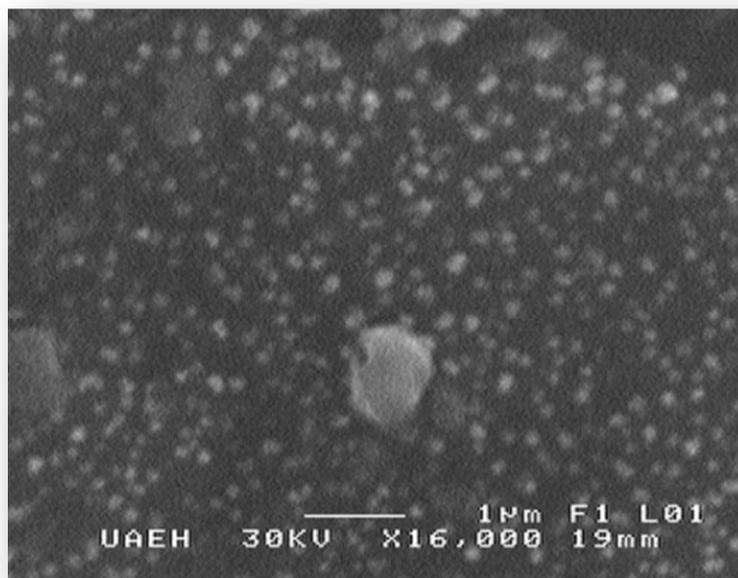
**Figura 5.3** Características mayores de la morfología superficial de Cobalto depositado sobre CV como revela la imagen de AFM: agregados 3D de Cobalto por toda la superficie de carbón vítreo, particularmente alrededor de los defectos superficiales.

Finalmente la Figura 5.4, muestra una imagen de MFM de la superficie del depósito de Cobalto sobre el electrodo de CV, donde se observa el campo magnético (huecos blancos, los cuales indican su dominio) generado por cada cúmulo.



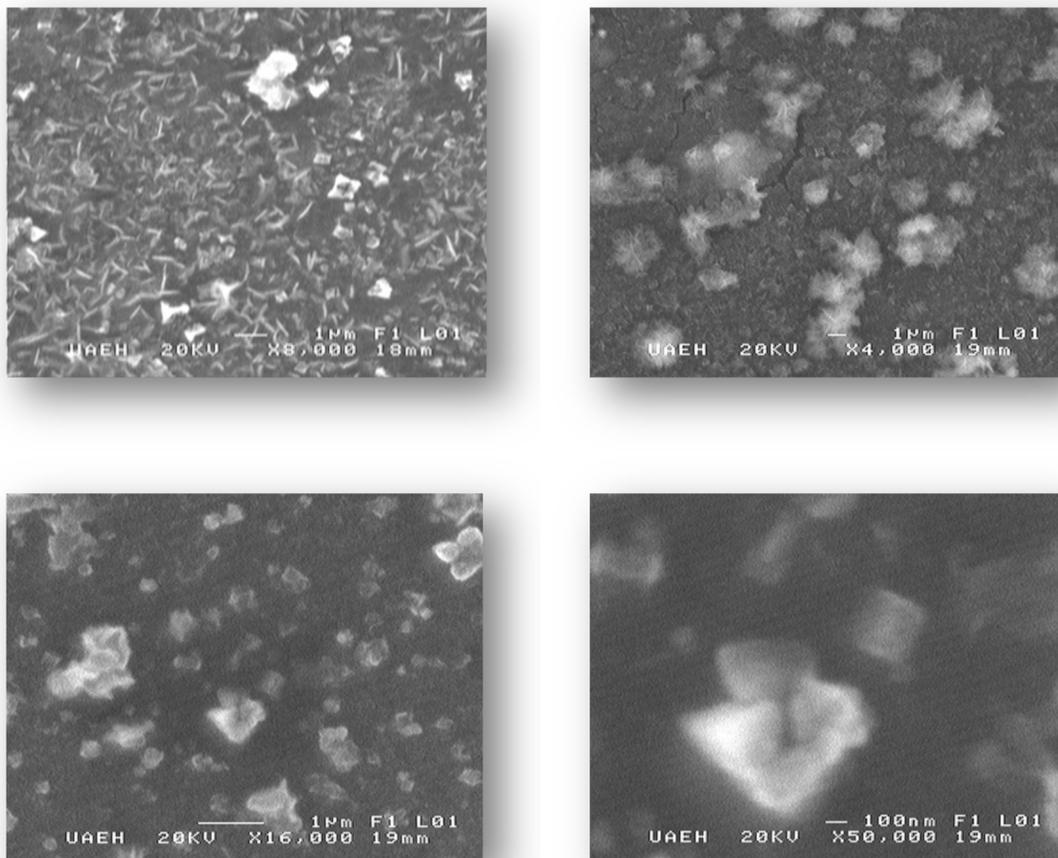
**Figura 5.4** Dominios magnéticos de los cúmulos formados de cobalto depositado sobre CV.

Para el sistema de Hierro, las siguientes micrografías son de la superficie del electrodo de CV, obtenidas después de haber aplicado la perturbación de potencial.



**Figura 55** Micrografía digitalizada de la superficie del electrodo de CV después del depósito de Hierro a partir de una disolución acuosa  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH = 5, a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

A continuación se muestra una secuencia de la ampliación de la electrodeposición de Hierro; las irregularidades que se observan en la forma de los depósitos (núcleos traslapados), sugieren que es una nucleación progresiva, es decir, que se forman en función del tiempo, también aprecie la formación rómbica de los depósitos.



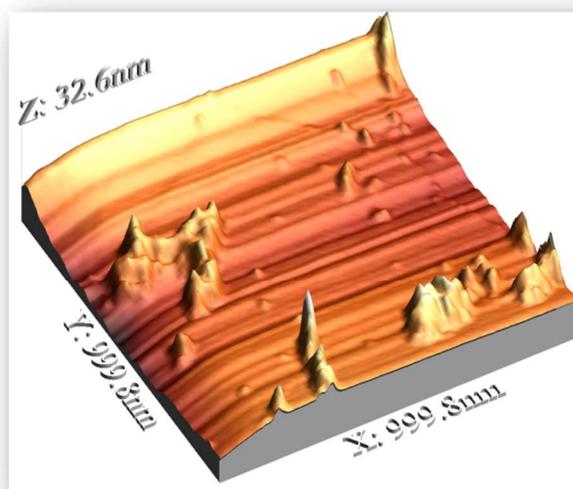
**Figura 5.6** Micrografías digitalizadas de la superficie del electrodo de CV después del depósito de Hierro a partir de una disolución acuosa  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH = 5, a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

La Figura 5.7 muestra una imagen de AFM de la superficie del depósito de Hierro, obtenida después de aplicar un pulso de potencial negativo durante un tiempo de 32 s, a partir de una disolución de  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$ .



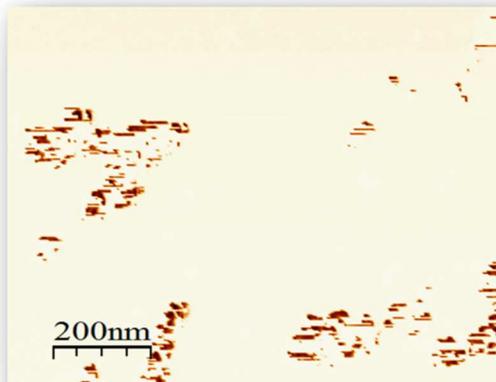
**Figura 5.7** Imagen de AFM del depósito de Hierro sobre la superficie de CV.

Observe el crecimiento 3D del depósito de Hierro en la Figura 5.8.



**Figura 5.8** Características de la morfología superficial de Hierro depositado sobre CV como revela la imagen de AFM: agregados 3D de Hierro en la superficie de carbón vítreo.

En la Figura 5.9, muestra una imagen de MFM de la superficie del depósito de hierro sobre el electrodo de CV, donde se observa el campo magnético generado por cada cúmulo.



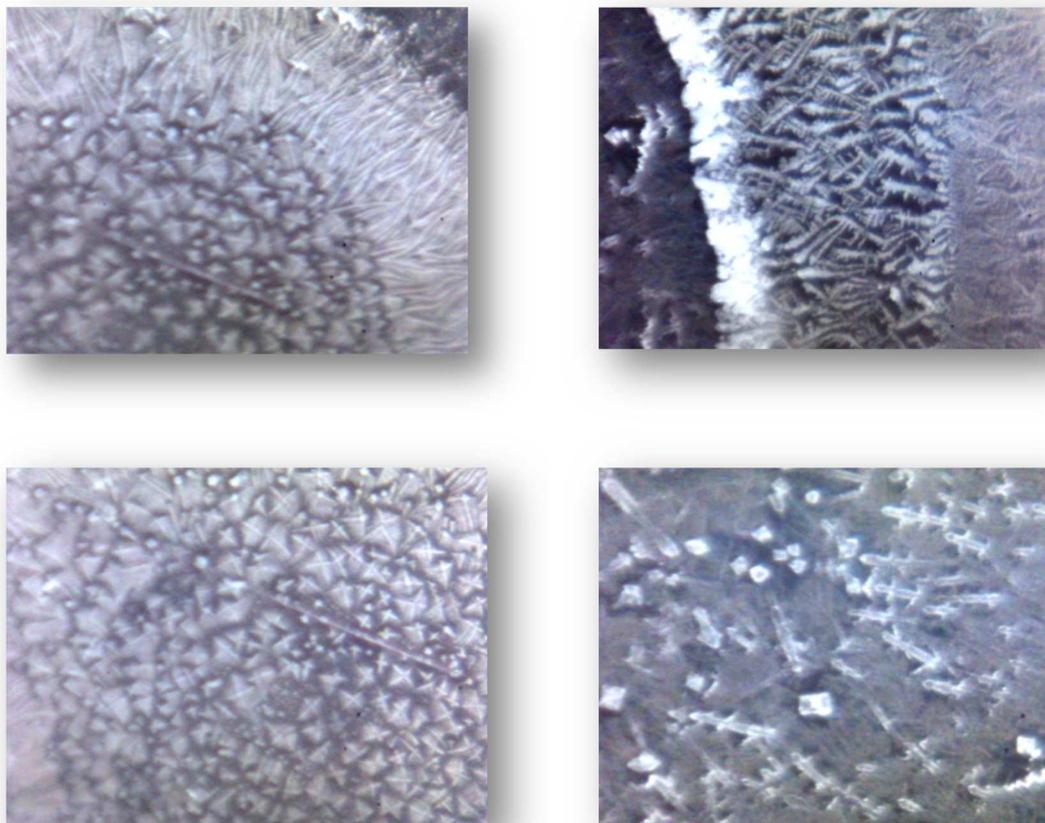
**Figura 5.9** Dominios magnéticos de los cúmulos formados de Hierro depositado sobre CV.

La siguiente imagen fue tomada con un microscopio de 200X sobre el electrodo de HOPG, después de haber aplicado un potencial para la obtención de Paladio.



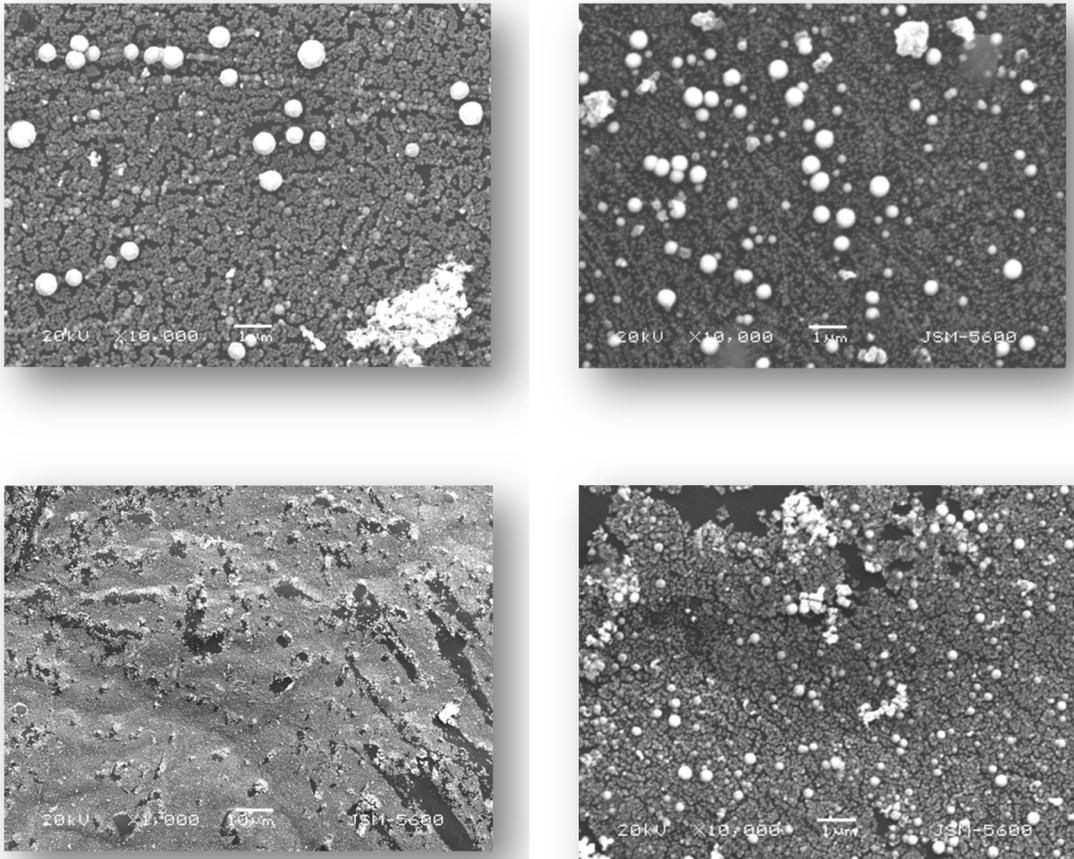
**Figura 5.10** Imagen tomada de la superficie del electrodo de HOPG, una vez aplicado un potencial de -950 mV durante 10 s.

Las siguientes imágenes fueron tomadas con un microscopio de 400X sobre el electrodo de HOPG, después de haber aplicado un potencial para la obtención de Paladio.



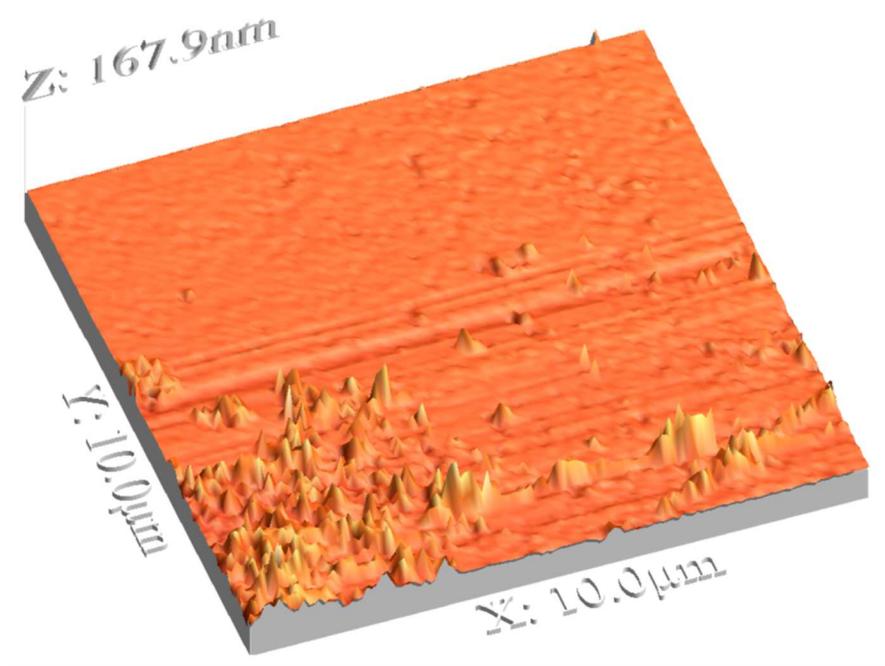
**Figura 5.11** Fotografías tomadas de la superficie del electrodo de HOPG, después del depósito de Paladio a partir de una disolución acuosa  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M NaCl, pH = 7, a -700 mV durante 30 s.

Las siguientes imágenes de SEM, muestran una secuencia de la deposición de Paladio sobre el electrodo de HOPG, iniciando en 298 K, durante el estudio de voltamperometría cíclica, observe la presencia de núcleos irregulares señalando una nucleación progresiva.



**Figura 5.12** Micrografías digitalizada de la superficie del electrodo de HOPG después del depósito de Paladio a partir de una disolución acuosa  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH = 5, a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

La microscopía de fuerza atómica reveló las características morfológicas del depósito de Paladio sobre el substrato de HOPG. Se pudo distinguir el crecimiento 3D del depósito. Las siguientes imágenes muestran micrografías de AFM de la superficie del depósito, obtenida después de aplicar un pulso de potencial negativo, durante un tiempo de depósito de 10 s, a partir de una disolución de  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$ . Observe el crecimiento tridimensional de los núcleos.



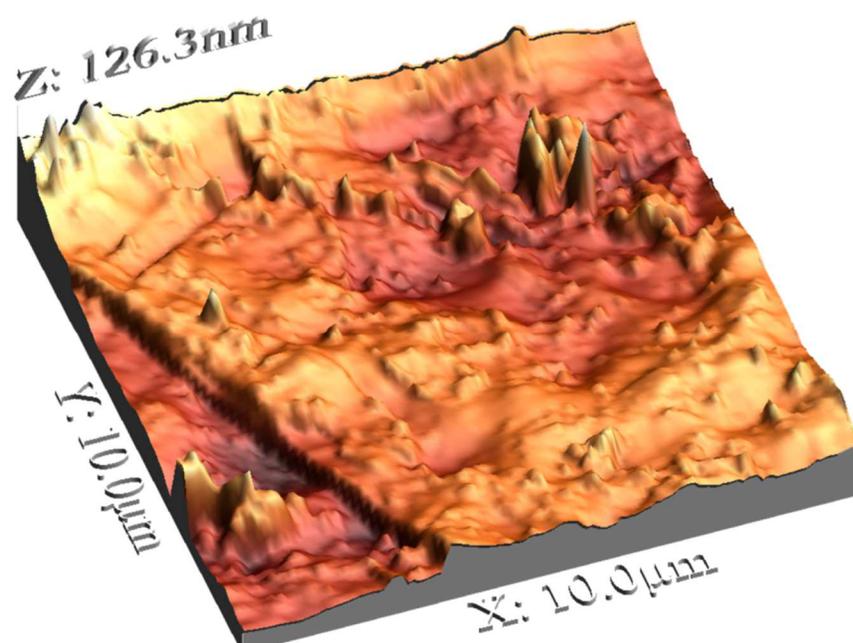
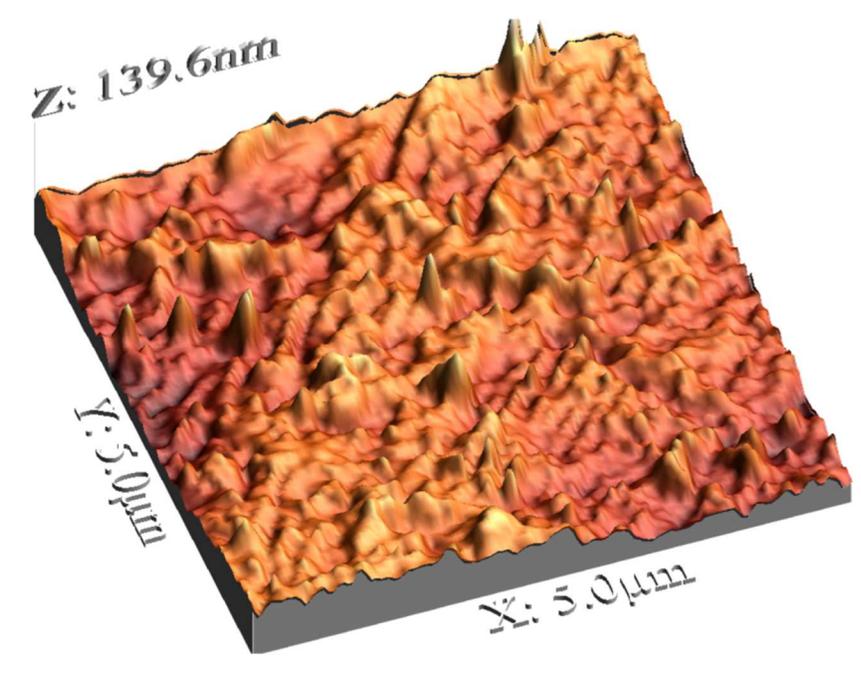
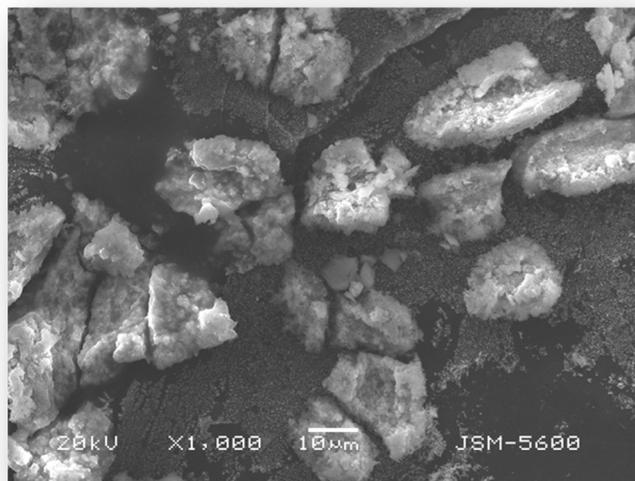
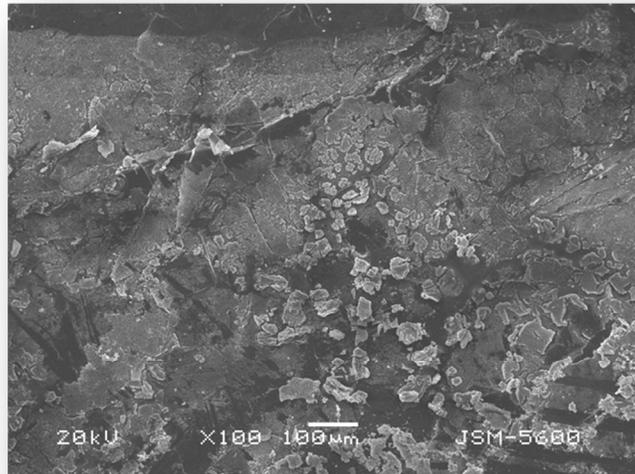


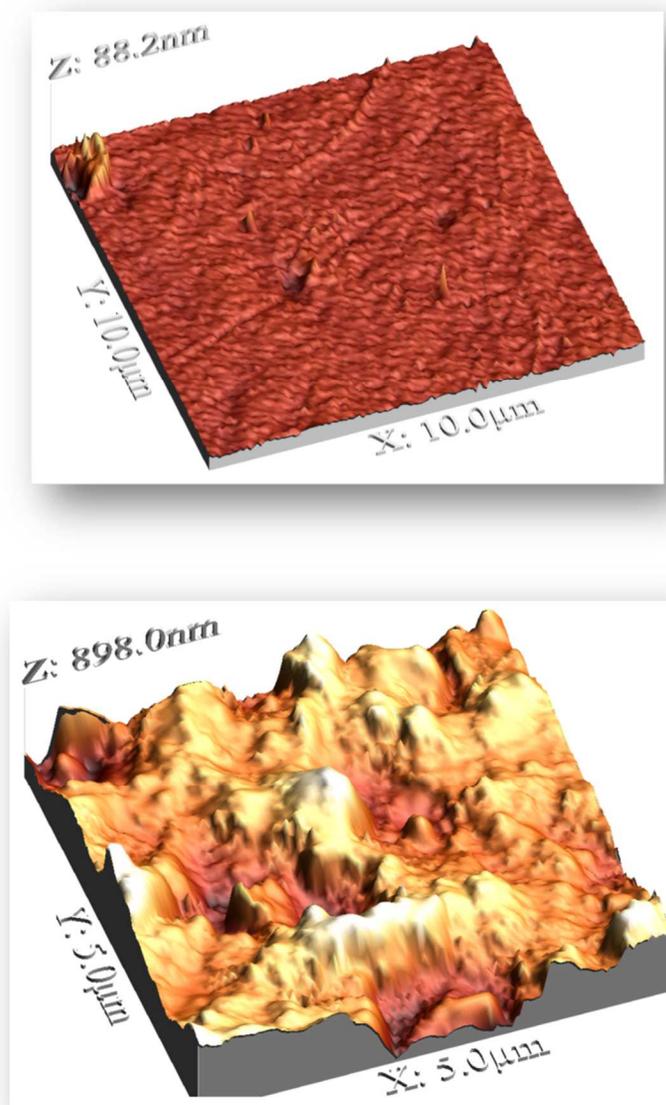
Figura 5.13 Características de la morfología superficial de Paladio depositado sobre HOPG como revela la imagen de AFM, agregados 3D de Pd en la superficie del electrodo.

Para el sistema Co–Fe, las siguientes imágenes de SEM muestran los depósitos de esta aleación sobre la superficie de un electrodo de HOPG, note el traslape de los núcleos, lo cual nos sugiere una nucleación progresiva.



**Figura 5.14** Micrografía digitalizada de la superficie del electrodo de HOPG, después del depósito de Co–Fe a partir de una disolución acuosa  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH = 5, a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mVs}^{-1}$

Las micrográficas de AFM, que se muestran a continuación, indican un crecimiento 3D sobre la superficie.



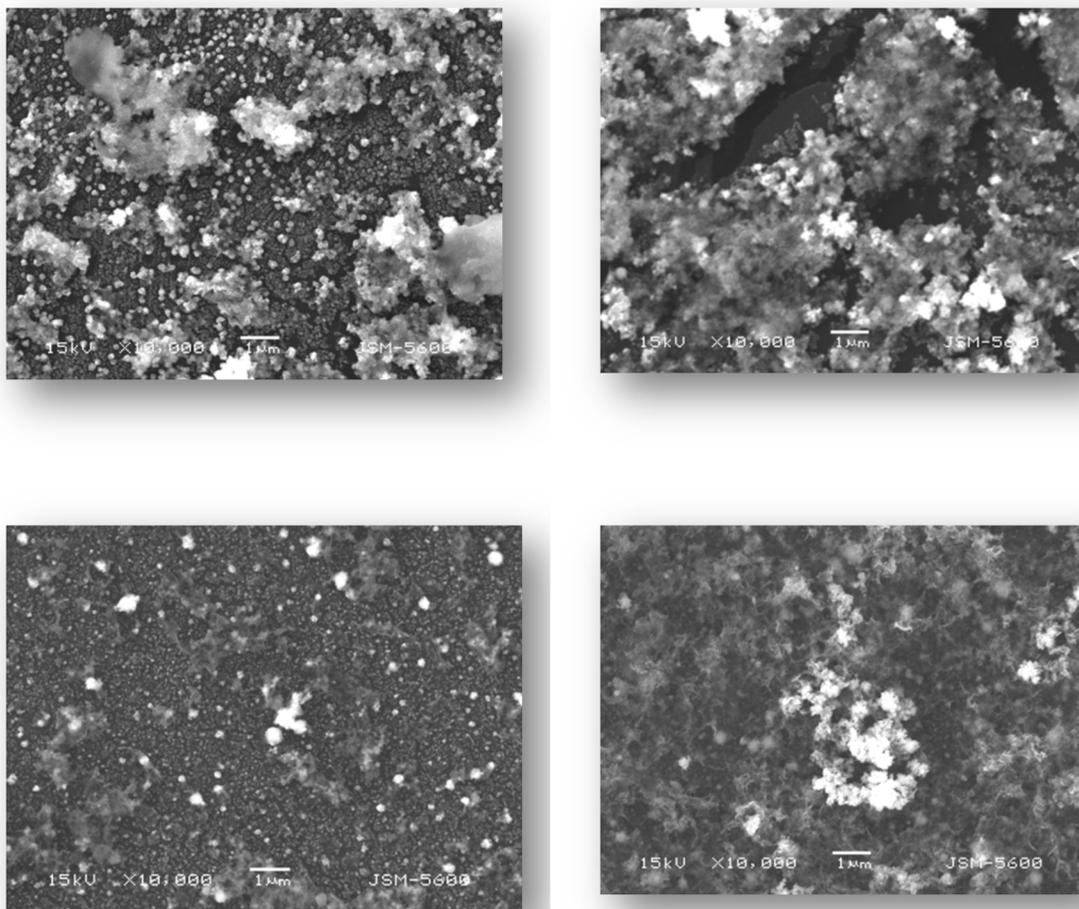
**Figura 5.15** Características de la morfología superficial de Co-Fe depositado sobre HOPG como revela la imagen de AFM, agregados 3D de la aleación en la superficie del electrodo.

Las siguientes fotografías fueron tomadas con un microscopio de 400X de la superficie del electrodo de Pd, para el sistema Co–Pd obtenidas después de haber aplicado la perturbación de potencial.



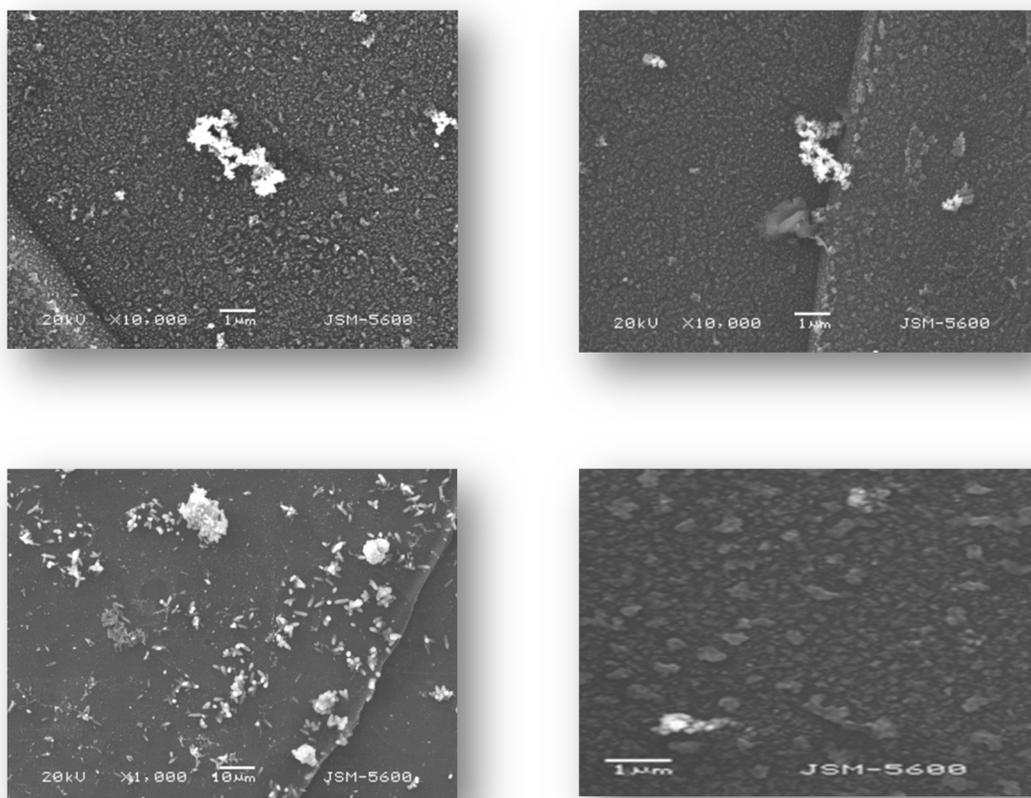
**Figura 5.16** Fotografías tomadas de la superficie del electrodo de Pd, después del depósito de Co–Pd a partir de una disolución acuosa  $10^{-2}$  M  $\text{CoCl}_2$  +  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  pH = 7, a -700 mV durante 30 s.

Las siguientes imágenes de SEM muestran el depósito de Co–Pd sobre la superficie del electrodo de HOPG al incrementar la temperatura, empezando por 298 K, durante el estudio de velocidad barrido de potencial. Note el traslape del depósito, lo cual indica que es una nucleación progresiva.



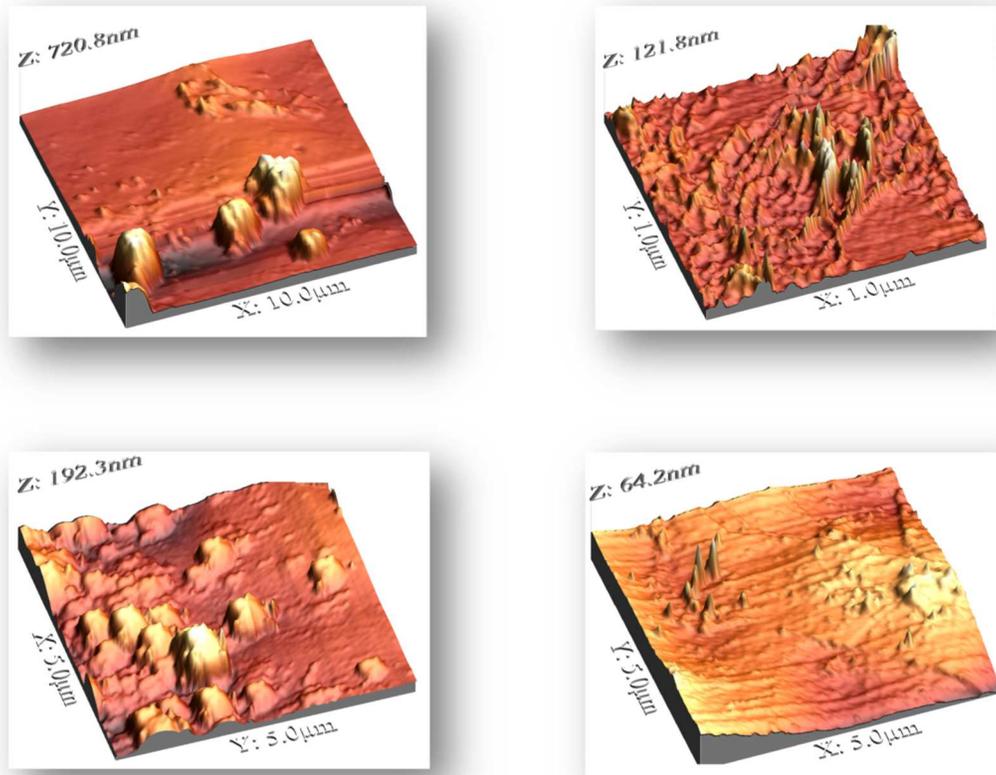
**Figura 5.17** Micrografía digitalizada de la superficie del electrodo de HOPG, después del depósito de Co–Pd a partir de una disolución acuosa  $10^{-2}$  M  $\text{CoCl}_2$  +  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$ , pH = 7, a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

Las siguientes imágenes de SEM, son del estudio cronoamperométrico del depósito de Co–Pd, sobre la superficie del electrodo de HOPG al incrementar la temperatura, empezando por 298 K.



**Figura 5.17** Micrografía digitalizada de la superficie del electrodo de HOPG, después del depósito de Co–Pd a partir de una disolución acuosa  $10^{-2}$  M  $\text{CoCl}_2$  +  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$ , pH = 7, a un potencial de -1000 mV durante 10s.

Las siguientes micrografías de AFM, ayudaron a determinar que se tiene un crecimiento 3D, note los bordes que se forman sobre la superficie del electrodo. Estas imágenes también se tomaron para los estudios de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, a las diferentes temperaturas de trabajo.



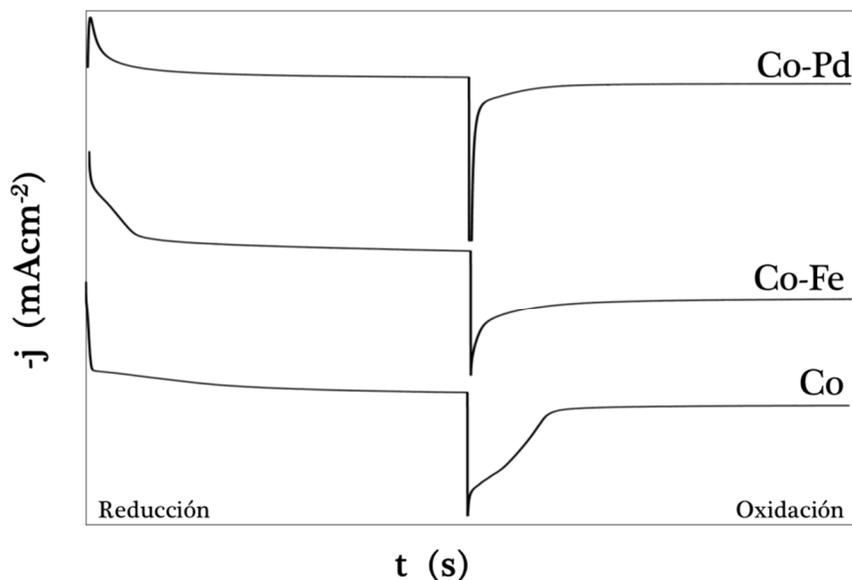
**Figura 5.18** Características de la morfología superficial de Co-Pd depositado sobre HOPG como revela la imagen de AFM, agregados 3D de la aleación en la superficie del electrodo

La forma y agrupación que exhiben estos depósitos en las micrografías, dan la seguridad que se trata de un crecimiento 3D progresivo, a las cuatro diferentes temperaturas de trabajo.

# CAPÍTULO 6

## Síntesis Electroquímica de Películas Delgadas de Óxido de Cobalto

Durante el estudio cronoamperométrico, para la obtención de las nanoestructuras cobalto, y sus aleaciones, se observó en la zona anódica la elevación de la corriente, lo cual indica la formación de una nueva fase, ver Figura 6.1.



**Figura 6.1** Transitorios corriente–tiempo para el substrato de CV, donde se aprecia la formación de un pico anódico. Co a  $-950\text{mV}$  y 64 s, Co–Fe a  $-950\text{ mV}$  y 20 s, Co–Pd a  $-1100\text{ mV}$  y 20 s.

Al ser analizados, se encontró que es una monocapa de óxido de cobalto, que se forma sobre el depósito [1]. Las imágenes mostradas a continuación fueron tomadas con un microscopio óptico con una resolución de 400X, sobre la superficie del electrodo de CV, donde la coloración azul indica la presencia de este óxido.



**Figura 6.2** Monocapa de óxido de cobalto sobre el depósito formado, en un electrodo de CV. Note la coloración azul en cada una de las imágenes.

Este óxido de cobalto es una monocapa semiconductor, la cual se aprecia en los tres substratos y a las diferentes temperaturas de trabajo. La aplicación de esta monocapa, es principalmente en diodos, transistores y termisores, por la enorme reducción de tamaño, consumo de energía y costo, acompañada de una mayor durabilidad y confiabilidad, los dispositivos semiconductores tiene un cambio revolucionario en las telecomunicaciones, la computación, el almacenamiento de información, etc., [2–5]. Una aplicación potencial es para la fabricación de baterías de ion–Li, ver Figura 6.3.



**Figura 6.3** Batería de ion–Li fabricada a partir de  $\text{LiCoO}_2$ .

La batera de iones litio es un dispositivo diseñado para almacenamiento de energía eléctrica que emplea como electrolito una sal de litio que procura los iones necesarios para la reacción electroquímica reversible que tiene lugar entre el cátodo y ánodo.

Las propiedades de las baterías de Li-ion, como la ligereza de sus componentes, su elevada capacidad energética y resistencia a la descarga, junto con el poco efecto de memoria que sufren [6] o su capacidad para funcionar con un elevado número de ciclos de regeneración, han permitido diseñar acumuladores livianos, de pequeño tamaño y variadas formas, con un alto rendimiento, especialmente adaptados a las aplicaciones de la industria electrónica de gran consumo [7]. Desde la primera comercialización de un acumulador basado en la tecnología Li-ion a principios de los años 1990, su uso se ha popularizado en aparatos como teléfonos móviles, agendas electrónicas, ordenadores portátiles y lectores de música. Sin embargo, su rápida degradación y sensibilidad a las elevadas temperaturas, que pueden resultar en su destrucción por inflamación o incluso explosión, requieren, en su configuración como producto de consumo, la inclusión de dispositivos adicionales de seguridad, resultando en un coste superior que ha limitado la extensión de su uso a otras aplicaciones.

Las baterías de litio fueron propuestas por primera vez por Whittingham [8], quién utilizó sulfuro de titanio (II) [9] y metal de litio como electrodos. En 1985, Akira Yoshino, ensambló un prototipo de batería usando material carbonoso en el que se podían insertar los iones de litio como un electrodo y óxido de litio cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), [10] que es estable en el aire, como el otro. Al emplear materiales sin litio metálico, se incrementó espectacularmente la seguridad sobre las baterías que utilizaban el litio metal. El uso de óxido de litio

cobalto posibilitó que se pudiera alcanzar fácilmente la producción a escala industrial.

Al igual que en los transitorios corriente–tiempo en la zona de reducción, se puede elucidar la cinética de esta monocapa de cobalto, en base a las siguientes ecuaciones [11]:

Para tiempos cortos:

$$j(t) = \frac{P_3}{t^{1/2}} + P_1[1 - \exp(-P_2 t_1^3)] \quad (6.1)$$

con:

$$t_i = t - t_{lag} = t - P_4 \quad (6.2)$$

$$P_1 = zFk_1 \quad (6.3)$$

$$P_2 = \frac{\pi M^2 k_2^2 A}{3\rho^2} \quad (6.4)$$

$$P_3 = \frac{zFD^{1/2}\Delta c}{\pi^{1/2}} \quad (6.5)$$

Donde  $k_1$  ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y  $k_2$  ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) son las nuevas fases de crecimiento perpendicular y paralelas, respectivamente,  $M$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y  $\rho$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) son el peso molecular y la densidad de la fase de crecimiento,  $A$  ( $\text{núcleocm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) es la contante de nucleación,  $D$  ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) y  $\Delta c$  ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) son respectivamente, el coeficiente de difusión y la concentración de la especie que se difunde en la capa.

Este modelo involucra la suma de dos términos, una simple difusión en la capa y una nucleación progresiva con crecimiento 3D, proceso controlado por una transferencia de carga.

Para tiempos grandes:

$$j(t) = \frac{P_3}{t^{1/2}} + P_5 t_i \exp(-P_6 t_1^2) \quad (6.6)$$

con:

$$P_5 = \frac{2zF\pi h M k_2^2 N_0}{\rho} \quad (6.7)$$

$$P_6 = \frac{\pi M^2 k_2^2 N_0}{\rho} \quad (6.8)$$

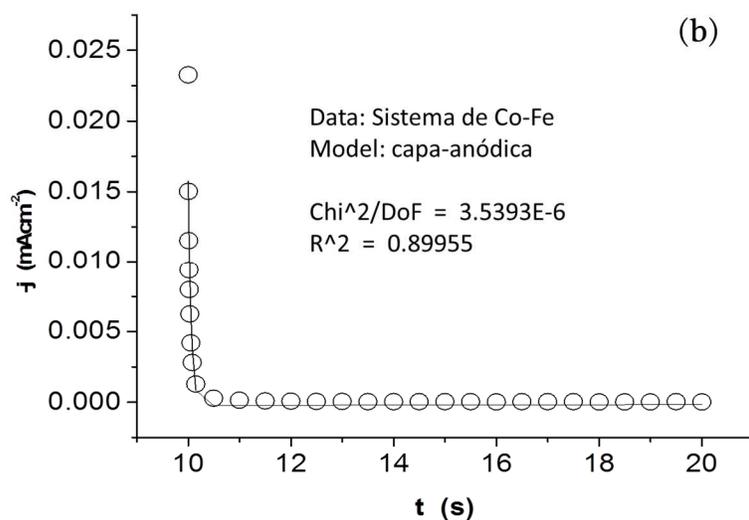
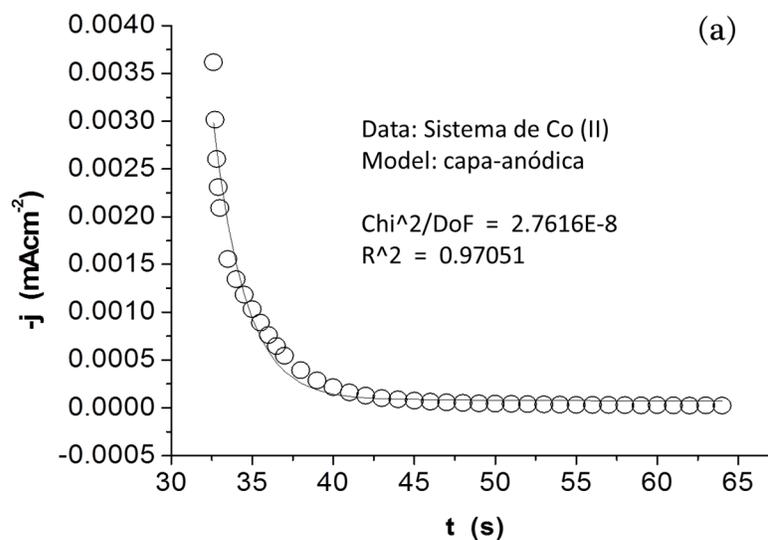
Donde  $h$  es la altura de la capa formada y  $N_0$  son los núcleos formados instantáneamente, las demás símbolos tienen significado convencional. Para la transición de un crecimiento 3D a 2D, la cual está asociada a tiempos largos,  $h$  puede calcularse como:

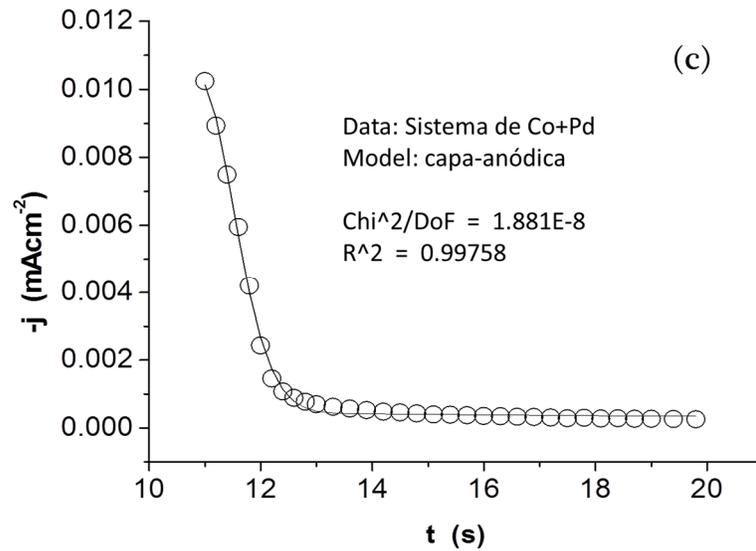
$$h = \frac{\frac{P_5}{P_6} M}{2zF\rho} \quad (6.9)$$

y para la densidad de la carga,  $q$ :

$$q = \int_0^{\infty} P_5 t \exp(-P_6 t^2) dt = \frac{P_5}{2P_6} \quad (6.10)$$

Los transitorios corriente–tiempo experimentales se ajustaron a las ecuaciones (6.1) y (6.6), encontrando que se tiene una nucleación instantánea, ya que los datos experimentales se ajustan adecuadamente a la ecuación (7.6), ver Figura 6.4.





**Figura 6.4** Comparación de un transitorio experimental (o) durante la oxidación de cobalto sobre la superficie del depósito, con su curva teórica (—).

Al analizar chi-cuadrada con una confiabilidad del 95 %, a cada uno de los ajustes no-lineales, en los diferentes substratos se determinó que el ajuste a los datos experimentales era aceptable, por lo que existe poca discrepancia entre la frecuencia observada y la frecuencia esperada.

A partir de estos ajustes con la ayuda del software Origin® 6.1, se determinó la altura y carga de la capa. Para el sistema de Cobalto (II), observe que la altura de la capa y la carga es mayor en HOPG que en CV y Pd, ver Tabla 6.1.

**Tabla 6.1** Parámetros cinéticos del sistema Co (II) a 298 K.

CV			HOPG		Pd		
-E	h	q	h	q	-E	h	q
(mV)	(nm)	(mC·cm <sup>-2</sup> )	(nm)	(mC·cm <sup>-2</sup> )	(mV)	(nm)	(mC·cm <sup>-2</sup> )
950	0.0155	0.44	0.50	14	710	0.0215	0.62
970	0.0083	0.24	3.70	106	720	0.0412	1.18
990	0.0186	0.53	8.83	253	730	0.0656	1.88
1000	0.0388	1.11	15.24	437	740	0.0002	0.01
1010	0.0552	1.58	51.75	1483	750	0.0484	1.39
1030	0.0839	2.40	110.95	3179	760	6.1536	176.34
1040	0.1453	4.17	142.19	4074	770	0.1526	4.37
1050	0.1882	5.39	166.15	4761	780	0.3189	9.14
1060	0.2390	6.85	192.90	5528	790	0.5637	16.15
1070	0.2639	7.56	242.24	6942	800	0.0006	0.02
1080	0.4933	14.13	310.61	8901			

Para el sistema Co–Fe se observa mayor altura en HOPG y mayor carga en CV.

**Tabla 6.2** Parámetros cinéticos del sistema Co–Fe a 298 K.

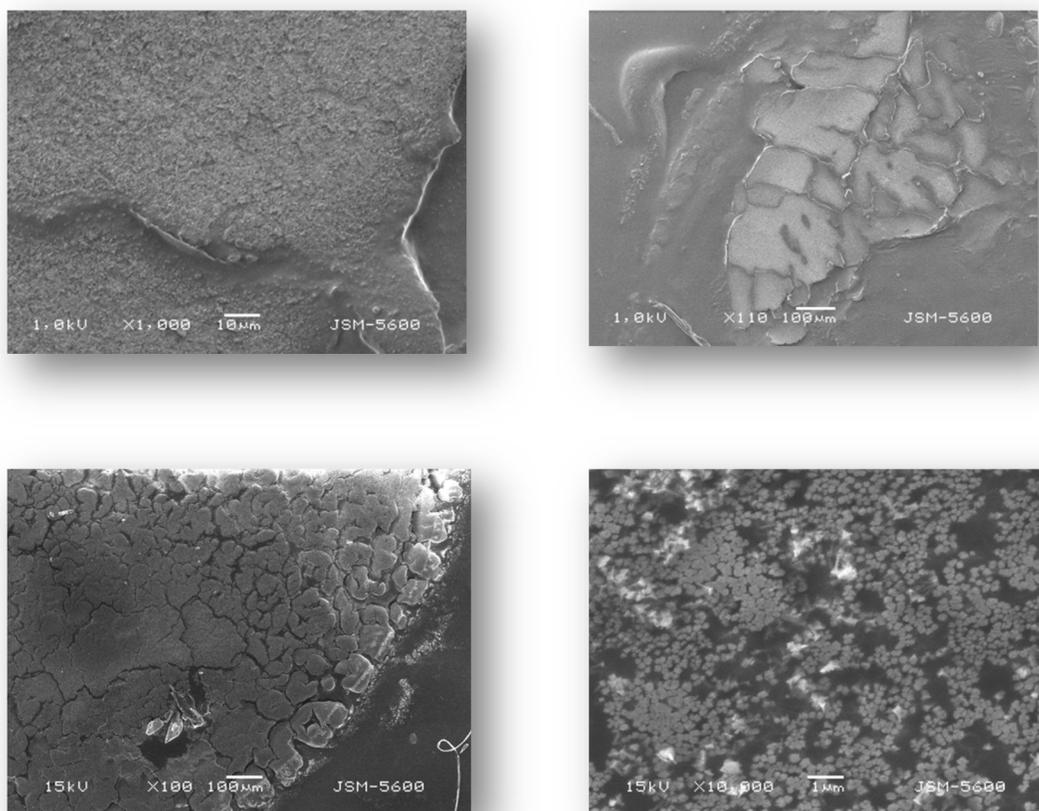
CV			Pd		HOPG		
-E	h	q	h	q	-E	h	q
(mV)	(nm)	(mC·cm <sup>-2</sup> )	(nm)	(mC·cm <sup>-2</sup> )	(mV)	(nm)	(mC·cm <sup>-2</sup> )
600	0.008	0.24	5.44	0.016	1100	10.1	0.3
650	0.024	0.69	4.05	0.012	1110	19.2	0.6
700	0.040	1.15	2.54	0.007	1120	36.2	1.0
750	0.372	10.66	1.8	0.005	1130	13.4	0.4
800	1.715	49.15	1.06	0.030	1140	10.5	3.0
850	0.000	0.01	3.19	0.009	1150	25.4	7.3
900	0.002	0.05	5.70	0.016	1160	14.3	14.1
950	0.048	1.37	2.08	0.060	1170	36.9	15
1000	0.361	10.33	3.70	0.106	1180	36.5	16
1050	2.017	57.81	5.49	0.157	1190	32.9	94
1100	9.171	262.81	8.16	0.234	1200	12.1	34
1150	0.145	4.15	8.62	0.247			
1200	2.239	64.15	6.96	0.200			

Para el sistema Co–Pd, presenta mayor altura Pd, y mayor carga HOPG.

**Tabla 6.3** Parámetros cinéticos del sistema Co–Pd a 298 K.

CV			HOPG			Pd		
-E	h	q	-E	h	q	-E	h	q
(mV)	(nm)	(mC·cm <sup>-2</sup> )	(mV)	(nm)	(mC·cm <sup>-2</sup> )	(mV)	(nm)	(mC·cm <sup>-2</sup> )
1100	4.34	0.012	900	9.75	0.0279	650	2.91	0.083
1110	4.64	0.013	910	1.02	0.0293	700	3.87	1.108
1120	4.90	0.014	920	1.07	0.0305	750	4.23	1.212
1130	5.27	0.015	930	1.09	0.0311	800	1.17	3.339
1140	5.67	0.016	940	5.86	0.0000	850	4.67	13.374
1150	6.05	0.017	950	1.13	0.0324	900	1.79	0.051
1160	6.42	0.018	960	1.15	0.0329	950	9.85	0.003
1170	6.89	0.020	970	1.17	0.0335	1000	9.85	0.003
1180	7.12	0.020	980	1.18	0.0340	1050	5.62	0.016
1190	7.30	0.021	990	1.19	0.0342	1100	8.59	0.025
1200	5.12	0.015	1000	1.2	0.0347	1150	1.32	0.377
						1200	4.18	1.199

También se realizó el estudio de microscopía para esta monocapa. Las siguientes imágenes de SEM, se tomaron después de imponer un potencial positivo durante 32 s.



**Figura 6.5** Micrografías digitalizadas de la superficie del depósito de Cobalto sobre el electrodo de CV, después de la formación de la capa anódica.

La siguiente imagen de AFM, muestra uniformidad en la formación de la monocapa sobre el depósito de Cobalto obteniendo una altura 3.3 nm.

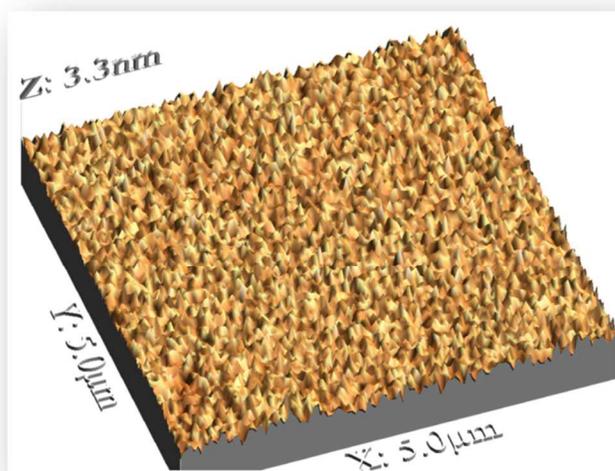


Figura 6.6 Imagen de AFM sobre el depósito de Cobalto.

Para la formación de la monocapa sobre el depósito de Co-Fe se obtuvo una altura de 77 nm.

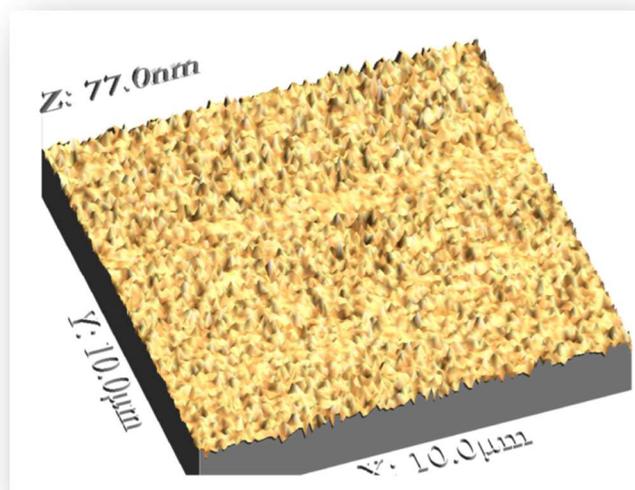


Figura 6.7 Imagen de AFM sobre el depósito de Co-Fe

Para la formación de la monocapa sobre el depósito de Co-Pd se obtuvo una altura de 180.7 nm.

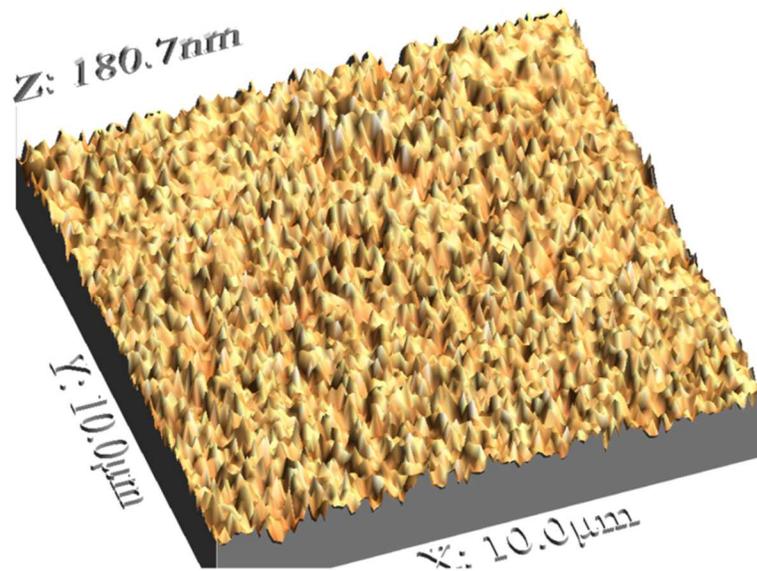


Figura 6.8 Imagen de AFM sobre el depósito de Co-Pd.

# CAPÍTULO 7

---

## Conclusiones y Perspectivas

### 7.1 CONCLUSIONES

#### ✓ ESTUDIO DE Co (II)

Este sistema se estudió a las cuatro temperaturas propuestas sobre los substratos de CV, HOPG y Pd. Presentando adsorción de hidrógeno sobre la superficie de los electrodos, produciendo hidrógeno molecular. Durante el barrido de potencial, se observa que el costo energético en el proceso de nucleación de Cobalto, es menor para el substrato de Pd que para CV y muy poco para HOPG. El control cinético durante el proceso de deposición es controlado por difusión, y este coeficiente es proporcional al incremento de la temperatura. Los resultados cinéticos muestran, que los sitios activos aumentan conforme el sobrepotencial y la temperatura, presentando mayor número de sitios el substrato de CV, mientras que la velocidad de nucleación, es mayor en el substrato de Pd.

#### ✓ ESTUDIO DE Fe (II)

Este sistema se estudió sólo a una temperatura, debido a la naturaleza del hierro, ya que a mayores o menores temperaturas, se inhibe el proceso de

electrodeposición, en los sustratos de CV, HOPG y Pd. En el sustrato de Pd la ventana de potencial es diferente, ya que a las mismas condiciones de CV y HOPG, el proceso de electrocristalización sobre Pd se inhibe por la alta presencia de hidrógeno y formación de óxidos. Durante el barrido de potencial se observa que al aumentar la velocidad de barrido, el potencial de electrocristalización es similar para los tres sustratos. El control cinético durante el proceso de deposición es controlado por difusión. Los parámetros cinéticos muestran, que los sitios activos aumentan conforme el sobrepotencial, presentando mayor número de sitios el sustrato de CV, mientras que la velocidad de nucleación es mayor en el sustrato de Pd.

#### ✓ ESTUDIO DE Pd (II)

Este sistema se estudió a las cuatro temperaturas sobre los sustratos de CV, HOPG y Pd, considerando tres baños. También este sistema presenta adsorción de hidrógeno sobre la superficie de los electrodos, lo cual se observa en los tres baños. A partir de los voltamperogramas cíclicos, se observa que el costo energético en el proceso de nucleación de Paladio, es menor para el sustrato de CV en el baño 1 y 2, mientras que en el baño 3 los sustratos de CV y Pd su costo energético es similar. El control cinético durante el proceso de deposición es controlado por difusión, y el baño 2 presenta un coeficiente mayor con respecto a los baños 1 y 3. Los resultados cinéticos muestran, que los sitios activos aumentan conforme el sobrepotencial y disminuyen con la temperatura, presentando mayor número de sitios el sustrato de CV para el baño 1 y 2.

Mientras que HOPG presenta mayor número de sitios en el baño 3. La velocidad de nucleación es mayor en el substrato de Pd para el baño 1, CV en el baño 2 y HOPG en el baño 3.

✓ ESTUDIO DE Co-Fe

Al tener hierro en este sistema, sólo se estudió a la temperatura de 298 K. Los substratos utilizados fueron CV, HOPG y Pd. Durante el barrido cíclico, se observa resistencia al paso de corriente, debido probablemente a la formación de hidrógeno sobre la superficie del substrato, sin embargo se determinaron los potenciales de electrocristalización, los cuales van disminuyendo al ir aumentando la velocidad de barrido lo cual se aprecia en los tres substratos, siendo CV el de menor costo energético en el proceso de nucleación. La cinética de electrodeposición muestra que los sitios activos aumentan conforme el sobrepotencial, presentando mayor número de sitios el substrato de CV, mientras que la velocidad de nucleación es mayor en el substrato de HOPG.

✓ ESTUDIO DE Co-Pd

Para este sistema se estudiaron las cuatro temperaturas propuestas sobre los substratos de CV, HOPG y Pd. También presenta adsorción de hidrógeno sobre la superficie de los electrodos. Los potenciales de electrocristalización obtenidos durante el barrido de potencial cíclico, sugieren que el costo energético en el proceso de nucleación de Co-Pd, es similar a las

cuatro temperaturas y en los tres sustratos. Los resultados cinéticos muestran, que para CV los sitios activos disminuyen conforme aumenta el sobrepotencial siendo la temperatura de 308 K la más favorecida. Para HOPG, conforme se aumenta el sobrepotencial aumentan los sitios, siendo 298 K la temperatura más favorable. Para Pd muestra valores constantes a las cuatro temperaturas de trabajo. Sin embargo, la velocidad de nucleación se incrementa con el potencial y la temperatura, siendo el sustrato de Pd el que muestra mayor respuesta.

#### ✓ ESTUDIO DE Co-Fe-Pd

Este sistema sólo se estudió a 298 K sobre los sustratos de CV, HOPG y Pd. Presenta adsorción de hidrógeno sobre la superficie de los electrodos, el cual es más evidente en Pd. El barrido de potencial sugiere que el costo energético en el proceso de nucleación de Co-Fe-Pd, es menor en HOPG a velocidades bajas, al aumentar la velocidad de barrido se ve favorecido el sustrato de Pd. Con respecto a la velocidad de nucleación, para CV y HOPG va aumentando conforme al sobrepotencial, mientras que para Pd va disminuyendo. La densidad de núcleos es mayor para el sustrato de CV

#### ✓ ESTUDIO MORFOLÓGICO

Los depósitos obtenidos sobre los diferentes sustratos, se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), donde las imágenes digitalizadas tridimensionales de la superficie de los electrodos, después del

depósito metálico de cada uno de los sistemas, sugiere que se tiene una nucleación progresiva, en todos los casos. La microscopía de fuerza atómica (AFM), ayudo a determinar las características de la morfología superficial de los metales depositados, donde se pudo apreciar agregados 3D en cada uno de los sistemas.

## 7.2 PERSPECTIVAS

- \* Una vez dadas las condiciones para la obtención de nanoestructuras magnéticas, éstas se pueden implementar en el mejoramiento de dispositivos de almacenamiento de información y/o energía.
- \* Una nueva alternativa para la fabricación de monocapas de óxido de cobalto se presentó en este trabajo. Se requiere de un análisis más profundo para determinar las condiciones de obtención y su semiconductividad.

# Publicaciones

---

Parte de este trabajo está publicado en:

1. **Nancy Ramos Lora**, L.H. Mendoza Huizar, and C.H. Ríos Reyes. “*Cobalt electrodeposition onto stainless steel 304 from ammoniacal solutions*”. J. Chil. Chem. Soc., 56, N° 1 (2011).
2. **Nancy Ramos Lora**, Luis Humberto Mendoza Huizar, Clara Hilda Ríos Reyes, Carlos Andrés Galán Vidal. “*Influence of the temperature on the diffusion coefficient value during the cobalt electrodeposition on different substrates*” Advanced Materials Research Vol. 976 (2014) pp 144-147.

Capítulo de libro:

1. **Nancy Ramos Lora**, Luis Humberto Mendoza Huizar, Clara Hilda Ríos Reyes, Eduardo García Sánchez, Patricia de Lira Gómez, “*Estudio electrocinético del proceso de electrodeposición de cobalto sobre carbón vítreo*”. Minerales, Materiales y Medio Ambiente. Taberna Libraria Editores, Primera edición 2014. ISBN: 978-607-9165-82-6.

# ANEXO

## SISTEMA DE COBALTO (II)

Baño:  $10^{-2}$  M  $\text{CoSO}_4$  en 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH = 7, natural)

$M_{\text{Co}}$ : 59.933

$\rho_{\text{Co}}$ : 8.9

Substrato de CV (área 0.0707  $\text{cm}^2$ )

Substrato de HOPG (área 0.012  $\text{cm}^2$ )

Substrato de Pd (área 0.0707  $\text{cm}^2$ )

DENSIDAD DE CORRIENTE DEL PUNTO C				
v ( $\text{mVs}^{-1}$ )	298 K	303 K	308 K	313 K
	J <sub>c</sub> (A)	J <sub>c</sub> (A)	J <sub>c</sub> (A)	J <sub>c</sub> (A)
10	1.6	2.2	3.1	4.2
20	2.3	2.7	3.8	5.1
30	2.7	3.3	4.5	5.9
40	3.2	3.8	5	6.3
50	3.4	4.1	5.4	6.7
80	4.2	5.0	6.5	7.9
100	4.6	5.6	7.0	8.5
150	5.6	6.6	8.2	10.0
200	6.5	7.4	9.4	11.0

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA CV								
-E (mV)	298 K				303 K			
	A	D x 10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x 10 <sup>5</sup>	N <sub>S</sub> x 10 <sup>5</sup>	A	D x 10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x 10 <sup>5</sup>	N <sub>S</sub> x 10 <sup>5</sup>
950	0.33	2.30	2.68	0.39	12.81	2.87	1.16	0.32
960	0.39	2.24	3.74	0.51	17.23	2.90	1.54	0.41
970	0.49	2.16	5.02	0.67	16.22	2.72	1.38	0.46
980	0.63	2.16	6.37	0.86	23.75	2.79	2.05	0.62
990	0.81	2.16	7.92	1.08	25.88	2.85	2.82	0.81
1000	0.99	2.16	9.53	1.31	21.88	2.70	4.50	1.16
1010	1.16	2.16	11.1	1.54	17.81	2.60	8.36	1.70
1020	1.32	2.19	12.4	1.71	18.19	2.57	11.9	2.11
1030	1.38	2.26	12.4	1.73	20.55	2.56	14.3	2.38
1040	1.67	2.18	15.5	2.17	22.60	2.60	17.6	2.81
1050	1.81	2.18	16.9	2.35	27.01	2.54	17.8	2.94
1060	1.92	2.27	15.1	2.24	30.57	2.56	21.1	3.19
1070	2.33	2.20	20.2	2.90	37.17	2.53	20.0	3.22
1080	2.45	2.21	21.1	3.04	36.21	2.56	21.4	3.59

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA CV								
-E (mV)	308 K				313 K			
	A	D x 10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x 10 <sup>5</sup>	N <sub>S</sub> x 10 <sup>5</sup>	A	D x 10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x 10 <sup>5</sup>	N <sub>S</sub> x 10 <sup>5</sup>
950	11.23	3.01	3.44	0.40	0.64	2.64	16.4	1.00
960	14.07	2.96	4.96	0.54	0.82	2.62	21.3	1.28
970	16.40	2.93	6.68	0.68	1.05	2.60	27.0	1.58
980	20.29	2.98	8.32	0.84	1.34	2.58	33.3	1.91
990	21.73	2.87	10.9	1.02	1.68	2.56	41.3	2.25
1000	26.28	2.87	12.6	1.15	2.03	2.55	49.8	2.65
1010	27.62	2.86	16.0	1.34	2.29	2.57	56.3	2.95
1020	34.16	2.86	17.5	1.45	2.44	2.69	61.5	3.05
1030	36.82	2.97	20.2	1.59	2.56	2.72	66.4	3.30
1040	35.63	2.84	26.9	1.97	2.96	2.60	76.3	3.77
1050	30.30	2.86	40.2	2.49	3.13	2.65	82.3	3.99
1060	22.15	2.74	81.7	3.72	3.13	2.69	84.7	4.15
1070	25.36	2.63	87.5	4.06	3.32	2.71	89.0	4.35
1080	28.53	2.65	90.7	4.27	3.92	2.61	103.0	4.81

DENSIDAD DE CORRIENTE DEL PUNTO C PARA HOPG				
v (mV/s)	298 K	303 K	308 K	313 K
	J <sub>c</sub> (A)	J <sub>c</sub> (A)	J <sub>c</sub> (A)	J <sub>c</sub> (A)
10	0.89	0.98	1.11	1.39
20	1.03	1.14	1.33	1.66
30	1.16	1.27	1.52	1.78
40	1.24	1.4	1.63	1.91
50	1.31	1.5	1.73	2.01
80	1.5	1.71	1.94	2.21
100	1.58	1.87	2.12	2.39
150	1.73	2.13	2.36	2.67
200	1.87	2.38	2.58	2.82

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA HOPG								
-E (mV)	298 K				303 K			
	A	D x 10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x 10 <sup>5</sup>	N <sub>S</sub> x 10 <sup>5</sup>	A	D x 10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x 10 <sup>5</sup>	N <sub>S</sub> x 10 <sup>5</sup>
950	1.02	1.98	7.37	12.06	2.02	3.87	1.36	16.55
960	1.20	1.93	9.43	14.99	2.33	3.84	1.70	19.97
970	1.42	1.89	11.7	18.41	2.91	3.70	2.14	25.44
980	1.63	1.80	18.4	25.30	3.04	3.58	2.70	29.71
990	1.83	1.76	21.2	29.11	3.56	3.50	3.31	36.03
1000	2.34	1.61	25.1	37.41	3.83	3.41	3.93	41.19
1010	2.91	1.70	31.0	45.05	4.07	3.50	4.26	43.70
1020	3.14	1.69	34.9	50.02	4.52	3.36	5.37	52.70
1030	3.40	1.67	39.5	55.59	4.92	3.20	6.59	62.42
1040	3.60	1.69	45.0	60.73	5.10	3.05	7.61	69.84
1050	3.97	1.65	46.4	65.47	5.31	2.93	9.25	80.17
1060	4.06	1.56	59.4	77.09	5.69	2.89	8.99	82.46
1070	4.50	1.61	37.7	63.55	5.91	2.84	10.50	91.87
1080	4.63	1.49	66.9	89.18	6.27	2.82	8.99	87.71

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA HOPG								
-E (mV)	308 K				313 K			
	A	D x 10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x 10 <sup>5</sup>	N <sub>S</sub> x 10 <sup>5</sup>	A	D x 10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x 10 <sup>5</sup>	N <sub>S</sub> x 10 <sup>5</sup>
950	3.60	3.34	2.68	10.53	4.05	4.04	2.31	29.78
960	3.92	3.29	2.88	11.49	4.81	3.77	2.80	37.11
970	4.20	3.24	3.13	12.47	5.32	3.67	3.34	43.13
980	4.48	3.10	5.23	17.02	5.83	3.49	4.15	51.62
990	4.93	2.98	5.82	19.25	6.82	3.49	4.03	55.00
1000	5.59	2.85	6.86	22.75	7.90	3.31	5.16	68.82
1010	5.91	2.75	8.14	25.94	8.37	3.21	5.50	74.16
1020	6.21	2.64	9.38	29.16	9.51	3.21	5.72	80.65
1030	6.70	2.59	7.53	27.35	9.77	3.12	5.96	84.66
1040	7.50	2.52	7.84	29.95	10.57	2.94	6.23	92.82
1050	7.83	2.45	8.78	32.84	11.12	2.76	7.19	105.57
1060	8.34	2.20	18.8	52.39	11.39	2.66	7.58	111.57
1070	8.84	2.18	16.5	50.69	11.77	2.48	8.33	123.27
1080	9.83	2.20	11.1	43.54	11.92	2.57	6.45	107.14

DENSIDAD DE CORRIENTE DEL PUNTO C PARA Pd				
v (mV/s)	298 K	303 K	308 K	313 K
	J <sub>c</sub> (A)	J <sub>c</sub> (A)	J <sub>c</sub> (A)	J <sub>c</sub> (A)
10	1.41	1.07	1.49	1.42
20	2.92	2.35	2.78	2.5
30	4.44	3.72	4.08	3.58
40	5.2	4.84	5.13	4.81
50	5.83	5.4	5.92	5.66
80	7.25	6.94	7.72	7.37
100	7.98	7.76	8.63	8.34
150	9.4	9.35	10.16	10.34
200	10.51	10.76	11.37	11.51

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA Pd								
-E (mV)	298 K				303 K			
	A	D x 10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x 10 <sup>5</sup>	N <sub>S</sub> x 10 <sup>5</sup>	A	D x 10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x 10 <sup>5</sup>	N <sub>S</sub> x 10 <sup>5</sup>
710	24.69	3.96	1.75	20.43	50.44	6.47	9.87	17.39
720	30.81	3.95	2.40	26.82	51.55	6.51	9.88	17.20
730	35.33	4.30	1.86	24.24	55.68	6.60	9.95	17.33
740	39.52	4.40	1.85	25.31	64.85	6.61	9.96	17.95
750	49.30	4.52	1.81	27.51	68.59	7.20	9.80	19.37
760	50.32	3.59	2.15	34.06	73.01	7.22	9.79	18.94
770	60.50	4.28	1.81	31.35	83.24	7.23	9.80	19.50
780	68.13	3.67	2.40	41.35	95.00	7.23	9.80	20.82
790	82.64	3.99	2.12	41.08	105.13	7.23	9.80	22.24
800	97.86	4.12	2.06	43.37	127.49	5.30E	20.6	23.40

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA Pd								
-E (mV)	308 K				313 K			
	A	D x 10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x 10 <sup>5</sup>	N <sub>S</sub> x 10 <sup>5</sup>	A	D x 10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x 10 <sup>5</sup>	N <sub>S</sub> x 10 <sup>5</sup>
710	77.76	7.31	3.26	10.20	88.21	5.13	7.61	22.74
720	79.80	6.82	3.55	11.54	98.89	5.15	8.44	22.43
730	88.39	6.99	3.48	12.63	102.15	5.87	7.03	24.95
740	90.07	6.30	3.99	13.00	115.75	5.51	9.18	21.69
750	99.40	8.99	3.41	14.80	125.16	5.66	9.44	27.22
760	109.71	6.95	3.60	12.04	130.56	5.92	9.66	28.33
770	118.51	7.32	3.37	14.77	142.97	6.25	9.47	28.60
780	128.56	6.26	4.87	14.48	153.56	6.52	9.79	28.86
790	138.97	7.43	3.48	19.61	166.36	6.54	11.5	29.77
800	148.48	7.31	3.81	15.82	176.36	7.71	8.98	33.51

**SISTEMA DE HIERRO (II)**Baño:  $10^{-2}$  M FeSO<sub>4</sub> en 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 5, natural) $M_{Fe}=55.845$  $\rho_{Fe}=7.87$ Substrato de CV (área 0.0707 cm<sup>2</sup>)Substrato de HOPG (área 0.015 cm<sup>2</sup>)Substrato de Pd (área 0.0707 cm<sup>2</sup>)**DENSIDAD DE CORRIENTE DEL PUNTO C**

v (mV/s)	CV	HOPG	Pd
10	1.48	1.07	1.24
20	1.97	1.4	1.22
30	2.49	1.62	1.27
40	2.99	1.63	1.34
50	2.99	1.72	1.36
80	3.58	2.06	1.38
100	3.96	2.16	1.42
150	4.94	2.31	1.47
200	6.48	2.46	1.51

**PARÁMETROS CINÉTICOS PARA CV**

-E (mV)	A	D x 10 <sup>-7</sup>	N <sub>0</sub> x 10 <sup>6</sup>	N <sub>s</sub> x 10 <sup>5</sup>
1100	1.17	1.03	2.29	9.89
1110	1.31	1.72	5.49	12.53
1120	1.57	1.71	17.56	24.56
1130	2.07	1.58	23.8	34.17
1140	2.36	1.39	25.3	40.08
1150	3.30	1.17	42.1	66.44
1160	3.74	1.58	44.1	62.37
1170	3.90	1.33	114.0	112.03
1180	4.23	1.80	1.57.0	117.27
1190	4.48	1.22	242.0	182.52
1200	4.98	1.43	247.0	178.86

---



---

**PARÁMETROS CINÉTICOS PARA HOPG**

<b>-E (mV)</b>	<b>A</b>	<b>D x 10<sup>-7</sup></b>	<b>N<sub>0</sub> x 10<sup>6</sup></b>	<b>N<sub>s</sub> x 10<sup>5</sup></b>
1100	0.88	1.442	1.22	5.28
1110	1.02	1.419	2.02	7.37
1120	1.23	1.442	2.33	8.62
1130	1.77	1.452	3.78	13.14
1140	1.98	1.465	4.33	14.80
1150	2.45	1.420	5.09	18.13
1160	2.94	1.419	5.11	19.90
1170	3.59	1.419	5.86	23.26
1180	4.12	1.410	7.54	28.73
1190	4.54	1.403	13.00	39.64
1200	5.12	1.400	21.79	54.47

---

**PARÁMETROS CINÉTICOS PARA Pd**

<b>-E (mV)</b>	<b>A</b>	<b>D x 10<sup>-6</sup></b>	<b>N<sub>0</sub> x 10<sup>5</sup></b>	<b>N<sub>0</sub> x 10<sup>5</sup></b>
950	11.23	3.01	1.12	1.25
960	14.07	2.95	1.61	1.69
970	16.40	2.93	2.17	2.13
980	20.29	2.97	2.70	2.63
990	21.73	2.86	3.54	3.17
1000	26.28	2.87	4.10	3.74
1010	27.62	2.85	5.19	4.33
1020	30.30	2.85	5.67	5.04
1030	34.16	2.96	6.57	5.52
1040	35.63	2.83	8.73	6.41
1050	36.82	2.85	13.00	7.20

### SISTEMA DE PALADIO (II)

Baño:  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M NaCl (pH = 7, natural)

$M_{Pd} = 106.42$

$\rho_{Pd} = 12.023$

Substrato de CV (área 0.0707 cm<sup>2</sup>)

Substrato de HOPG (área 0.015 cm<sup>2</sup>)

Substrato de Pd (área 0.0707 cm<sup>2</sup>)

DENSIDAD DE CORRIENTE DEL PUNTO C PARA CV				
v (mV/s)	298 K	303 K	308 K	313 K
	-J <sub>c</sub> (A)	-J <sub>c</sub> (A)	-J <sub>c</sub> (A)	-J <sub>c</sub> (A)
10	3.89	4.61	5.38	5.88
20	3.96	5.49	6.1	6.69
30	4.17	5.79	6.6	7.02
40	4.59	6.39	6.95	7.5
50	5.07	6.5	7.49	8.19
60	6.19	7.32	8.02	9.06

DENSIDAD DE CORRIENTE DEL PUNTO C PARA HOPG				
v (mV/s)	298 K	303 K	308 K	313 K
	-J <sub>c</sub> (A)	-J <sub>c</sub> (A)	-J <sub>c</sub> (A)	-J <sub>c</sub> (A)
10	0.24	0.38	0.52	0.62
20	0.63	0.78	1.33	1.75
30	0.92	1.3	2.21	2.48
40	1.13	1.8	2.75	2.97
50	1.28	2.1	3.37	3.59
60	1.41	2.41	3.7	4.19

DENSIDAD DE CORRIENTE DEL PUNTO C PARA Pd				
v (mV/s)	298 K	303 K	308 K	313 K
	-J <sub>c</sub> (A)	-J <sub>c</sub> (A)	-J <sub>c</sub> (A)	-J <sub>c</sub> (A)
10	4.25	4.86	5.03	5.48
20	4.66	4.96	5.70	6.37
30	5.00	5.50	6.34	6.76
40	5.23	5.71	6.52	7.29
50	5.43	6.19	6.94	7.66
60	5.58	6.48	7.19	7.92

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA CV								
-E (mv)	298 K				303 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>o</sub> x10 <sup>5</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>o</sub> x10 <sup>5</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>
700	2.95	8.81	9.94	0.00187	3.69	8.26	1.06	0.0000224
730	3.64	8.35	10.2	0.00217	3.95	8.81	1.03	0.0000221
750	4.53	8.08	10.4	0.00248	4.40	8.81	1.03	0.0000233
770	4.80	8.17	10.3	0.00253	4.92	8.91	1.03	0.0000244
790	4.82	8.26	10.3	0.00252	5.50	8.91	1.03	0.0000259
810	5.47	8.08	10.4	0.00273	6.34	8.91	1.03	0.0000278
830	6.33	7.99	10.4	0.00296	7.24	8.91	1.03	0.0000297
850	7.09	7.89	10.5	0.00316	8.25	8.91	1.03	0.0000317
870	9.36	7.80	10.6	0.00366	9.68	9.00	1.02	0.0000341
890	12.74	7.99	10.4	0.00420	12.45	9.09	1.01	0.0000383
910	13.27	7.99	10.4	0.00428	14.21	9.18	1.01	0.0000407
930	14.64	7.80	10.6	0.00458	16.02	9.18	1.01	0.0000432
950	16.22	7.53	10.8	0.00495	18.56	9.18	1.01	0.0000465

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA CV								
-E (mv)	308 K				313 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>o</sub> x10 <sup>5</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>o</sub> x10 <sup>5</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>
700	5.64	7.80	1.92	0.0000383	11.60	8.35	8.50	0.0001118
730	6.64	7.99	1.90	0.0000409	13.28	8.35	8.50	0.0001196
750	7.21	8.17	1.88	0.0000419	16.03	8.63	8.36	0.0001282
770	8.09	8.26	1.87	0.0000440	18.62	8.72	8.32	0.0001371
790	9.41	8.45	1.85	0.0000467	24.64	8.81	8.27	0.0001565
810	11.23	8.54	1.84	0.0000506	29.61	8.81	8.27	0.0001716
830	13.34	8.54	1.84	0.0000551	31.58	9.09	8.15	0.0001731
850	14.58	8.72	1.82	0.0000567	34.56	9.13	6.64	0.0001333
870	18.15	8.72	1.82	0.0000633	41.01	9.14	6.39	0.0001370
890	22.96	8.91	1.80	0.0000701	42.54	9.15	6.16	0.0001322
910	32.78	8.91	1.80	0.0000837	45.12	9.16	6.04	0.0001322
930	48.86	9.09	1.78	0.0001007	48.16	9.16	6.02	0.0001360
950	49.55	9.18	1.77	0.0001006	48.68	9.17	5.94	0.0001339

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA HOPG								
-E (mv)	298 K				303 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>7</sup>	N <sub>S</sub> x10 <sup>3</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>8</sup>	N <sub>S</sub> x10 <sup>3</sup>
700	3.62	11.1	8.85	0.0055	3.706	7.53	9.54	2.23
730	5.58	10.4	9.12	0.0072	5.268	8.91	8.78	2.35
750	5.61	9.92	9.37	0.0075	5.300	9.55	8.47	2.23
770	5.70	9.46	9.59	0.0078	5.571	9.92	8.32	2.23
790	5.88	9.18	9.74	0.0081	5.638	10.10	8.24	2.21
810	5.96	8.91	9.89	0.0084	5.704	10.56	8.06	2.15
830	6.09	8.81	9.94	0.0085	5.848	10.65	8.02	2.16
850	6.24	8.72	9.99	0.0087	5.889	10.75	7.99	2.15
870	6.43	8.54	10.1	0.0090	6.031	10.84	7.96	2.17
890	6.57	8.26	10.2	0.0093	6.158	10.93	7.92	2.18
910	6.87	7.89	10.5	0.0098	6.358	11.02	7.89	2.20
930	7.09	7.16	11.0	0.0108	6.493	11.02	7.89	2.22
950	8.46	7.53	10.7	0.0113	7.253	11.57	7.70	2.26

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA HOPG								
-E (mv)	308 K				313 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>8</sup>	N <sub>S</sub> x10 <sup>7</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>8</sup>	N <sub>S</sub> x10 <sup>7</sup>
700	5.62	1.08	7.39	23.35	5.97	1.08	0.17	3.64
730	7.58	1.05	2.05	3.97	6.70	1.05	1.31	0.94
750	7.61	1.01	2.09	4.09	6.72	1.01	2.34	0.41
770	7.70	1.04	2.06	4.03	6.79	1.04	7.95	0.74
790	7.88	1.05	2.05	4.05	7.28	1.05	7.92	0.76
810	7.96	1.05	2.05	4.07	7.99	1.05	7.92	0.80
830	8.09	1.04	2.06	4.13	8.70	1.04	7.95	0.84
850	8.24	1.03	2.07	4.20	9.32	1.03	7.99	0.88
870	8.43	1.04	2.06	4.21	10.15	1.04	7.95	0.91
890	8.57	1.04	2.06	4.25	11.65	1.04	7.95	0.97
910	8.87	1.16	1.95	3.98	13.26	1.16	7.53	0.96
930	9.09	1.26	1.87	3.79	15.76	1.26	7.22	0.98
950	10.46	1.35	1.81	3.85	18.41	1.35	6.97	1.00

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA Pd								
-E (mv)	298 K				303 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>6</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>7</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>
700	41.761	3.89	16.7E	0.20	41.99	4.37	0.0085	0.093
730	42.264	3.26	7.97	0.10	71.87	3.45	0.0133	0.172
750	51.613	3.47	7.70	0.11	72.06	2.73	1.34	0.613
770	57.211	3.23	9.68	0.13	105.96	2.70	12.9	7.334
790	70.031	3.18	10.7	0.16	122.50	2.68	39.8	4.391
810	72.638	3.01	14.2	0.19	124.35	2.74	57.2	1.660
830	77.054	3.02	14.9	0.20	151.97	2.79	74.3	2.071
850	81.538	3.10	14.9	0.20	174.59	2.75	389	1.620
870	101.010	3.02	18.0	0.25	196.15	3.02	346	4.880
890	103.096	3.21	15.2	0.23	218.90	3.01	321	4.974
910	144.397	3.21	14.1	0.26	249.43	3.19	593	7.014
930	197.365	2.84	27.9	0.45	263.44	3.75	254	13.763
950	318.802	3.43	7.68	0.27	343.24	3.98	1920	41.956

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA Pd								
-E (mv)	308 K				313 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>6</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>6</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>
700	50.19	1.69	3.88	0.35	68.02	4.57	0.702	0.11
730	81.77	2.91	1.37	0.20	88.84	2.62	2.33	0.29
750	93.58	2.83	1.74	0.25	97.74	2.53	3.07	0.35
770	95.72	2.68	2.41	0.30	106.61	2.64	6.09	0.51
790	110.85	2.79	2.08	0.30	116.36	2.63	5.21	0.49
810	147.86	2.71	3.10	0.42	150.42	2.78	33.1	1.38
830	160.56	2.87	4.21	0.50	222.30	2.85	24.7	1.43
850	192.65	2.98	2.19	0.39	252.01	2.81	9.97	0.97
870	206.31	3.14	1.51	0.32	277.47	2.85	6.16	0.80
890	258.92	3.07	1.75	0.40	309.21	3.57	6.30	0.24
910	315.17	3.61	4.54	0.21	353.64	3.83	3.97	0.20
930	452.29	4.19	2.43	0.17	482.43	3.61	6.46	0.30
950	536.70	4.95	1.75	0.14	589.05	4.10	3.08	0.22

Baño:  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M KCl (pH = 7, natural)

<b>DENSIDAD DE CORRIENTE DEL PUNTO C PARA CV</b>				
<b>v (mV/s)</b>	<b>298 K</b>	<b>303 K</b>	<b>308 K</b>	<b>313 K</b>
	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>
10	4.2	4.24	6.95	7.25
20	4.36	4.65	7.26	7.63
30	4.38	5.18	7.96	8.10
40	4.4	5.33	8.49	9.16
50	4.5	5.58	9.14	10.45
60	4.8	6.27	10.35	11.02

<b>DENSIDAD DE CORRIENTE DEL PUNTO C PARA HOPG</b>				
<b>v (mV/s)</b>	<b>298 K</b>	<b>303 K</b>	<b>308 K</b>	<b>313 K</b>
	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>
10	0.25	0.33	0.5	0.6
20	0.52	0.61	0.76	0.88
30	0.62	0.77	0.81	1.09
40	0.65	0.88	0.96	1.1
50	0.7	0.95	1.077	1.2
60	0.88	1.177	1.37	1.45

<b>DENSIDAD DE CORRIENTE DEL PUNTO C PARA Pd</b>				
<b>v (mVs<sup>-1</sup>)</b>	<b>298 K</b>	<b>303 K</b>	<b>308 K</b>	<b>313 K</b>
	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>
10	3.13	3.27	4.13	4.39
20	3.36	3.7	4.53	4.95
30	3.58	4.02	4.81	5.19
40	3.71	4.11	4.95	5.24
50	3.8	4.2	5.22	5.42
60	3.89	4.29	5.29	5.6

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA CV								
-E (mv)	298 K				303 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>10</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>
700	2.827	1.01	0.551	0.00	3.77	8.17	4.53	0.47
730	3.149	1.01	0.699	0.00	4.02	8.72	4.38	0.46
750	3.301	1.09	0.610	0.00	4.46	8.81	4.36	0.48
770	3.420	1.07	0.716	0.00	4.96	8.81	4.36	0.51
790	3.531	1.04	8.35	0.01	5.53	8.91	4.34	0.53
810	3.563	8.91	3.49	0.12	6.36	8.91	4.34	0.57
830	3.798	9.09	3.45	0.12	7.24	8.91	4.34	0.61
850	4.059	8.45	3.58	0.14	8.23	8.91	4.34	0.65
870	4.645	8.54	3.56	0.14	9.61	9.00	4.31	0.70
890	5.400	8.26	3.62	0.16	12.27	9.00	4.31	0.79
910	5.927	7.89	3.70	0.17	13.90	9.09	4.29	0.83
930	6.764	7.53	3.79	0.19	15.71	9.09	4.29	0.89
950	10.792	8.17	3.64	0.23	18.13	9.09	4.29	0.95

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA CV								
-E (mv)	308 K				313 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>
700	4.05	8.17	2.49	0.11	5.62	8.45	2.45	0.13
730	4.50	8.63	2.43	0.12	6.67	8.91	2.39	0.14
750	5.18	8.91	2.39	0.12	7.25	9.00	2.38	0.14
770	6.21	9.09	2.37	0.13	8.16	9.00	2.38	0.15
790	7.17	9.27	2.34	0.14	9.49	9.00	2.38	0.16
810	8.96	9.36	2.33	0.15	11.33	9.09	2.37	0.18
830	11.56	9.09	2.37	0.18	13.34	9.09	2.37	0.19
850	13.36	8.72	2.41	0.20	14.46	9.09	2.37	0.20
870	16.05	7.99	2.52	0.23	17.75	8.72	2.41	0.23
890	18.47	8.26	2.48	0.24	22.57	8.72	2.41	0.26
910	23.99	8.54	2.44	0.27	31.98	8.91	2.39	0.30
930	30.17	8.91	2.39	0.29	46.89	9.18	2.35	0.36
950	38.19	9.09	2.37	0.32	48.50	9.46	2.32	0.36

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA HOPG								
-E (mv)	298 K				303 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>3</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>10</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>3</sup>
700	0.48	6.98	4.31	0.06	1.30	3.54	3.04	0.11
730	0.99	6.24	4.56	0.09	1.31	3.76	2.95	0.10
750	1.01	6.33	4.53	0.09	1.53	3.84	2.92	0.11
770	1.04	6.52	4.46	0.09	1.88	3.89	2.90	0.12
790	1.11	7.16	4.26	0.08	2.00	6.41	7.15	0.00
810	1.19	7.80	4.08	0.08	2.23	4.03	2.85	0.13
830	1.22	8.17	3.99	0.08	2.25	4.11	2.82	0.13
850	1.29	8.45	3.92	0.08	2.61	4.28	2.76	0.13
870	1.35	8.81	3.84	0.08	3.17	4.43	2.72	0.14
890	1.40	9.00	3.80	0.08	3.25	4.50	2.70	0.14
910	1.46	10.10	3.58	0.07	3.60	4.52	2.62	0.15
930	1.49	12.31	3.25	0.06	4.03	4.52	2.69	0.16
950	1.52	15.43	2.90	0.06	4.28	4.87	2.59	0.16

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA HOPG								
-E (mv)	308 K				313 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>3</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>10</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>3</sup>
700	1.59	1.01	1.52	0.50	2.68	1.65	6.97	3.46
730	1.59	0.99	1.59	0.54	3.61	1.75	6.78	3.86
750	2.31	0.99	1.59	0.65	3.69	1.93	6.45	3.62
770	3.29	1.01	1.52	0.72	4.55	2.11	6.16	3.75
790	3.31	1.10	1.45	0.68	5.08	2.20	6.03	3.84
810	3.66	1.19	1.39	0.67	5.18	2.57	5.59	3.45
830	3.72	1.47	1.26	0.58	6.03	2.94	5.23	3.37
850	3.87	2.30	1.00	0.42	6.70	3.31	4.93	3.25
870	4.18	2.94	8.88	0.37	6.98	3.86	4.56	2.96
890	4.49	4.23	7.41	0.29	7.09	4.32	4.31	2.74
910	4.90	6.15	6.14	0.23	7.16	5.24	3.92	2.38
930	5.31	8.27	5.30	0.19	7.24	5.97	3.67	2.17
950	5.41	1.05	4.71	0.16	7.26	7.44	3.28	1.84

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA Pd								
-E (mv)	298 K				303 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>6</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>10</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>
700	0.59	2.37	1.62	0.000660	0.71	1.96	4.27	0.001277
730	0.73	2.15	1.70	0.000784	0.77	1.84	4.41	0.001401
750	0.78	2.07	1.74	0.000835	0.89	1.82	4.43	0.001514
770	0.88	2.06	1.74	0.000890	0.95	1.80	4.45	0.001579
790	0.95	2.03	1.75	0.000933	1.10	1.75	4.52	0.001737
810	1.05	2.05	1.74	0.000975	1.20	1.74	4.53	0.001822
830	1.17	2.09	1.73	0.001015	1.29	1.74	4.53	0.001892
850	1.20	2.15	1.70	0.001005	1.42	1.74	4.53	0.001980
870	1.33	2.21	1.68	0.001036	1.52	1.74	4.53	0.002051
890	1.46	2.27	1.66	0.001061	1.55	1.76	4.50	0.002047
910	1.50	2.37	1.62	0.001046	1.78	1.82	4.43	0.002146
930	1.78	2.44	1.60	0.001112	1.92	2.02	4.20	0.002056
950	2.12	2.53	1.57	0.001182	2.14	2.56	3.73	0.001817

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA Pd								
-E (mv)	308 K				313 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>6</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>10</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>
700	0.87	1.81	5.04	0.001599	0.79	1.83	5.17	0.001541
730	1.05	1.81	5.04	0.001761	0.88	1.80	5.21	0.001640
750	1.18	1.78	5.08	0.001885	0.92	1.79	5.22	0.001691
770	1.21	1.79	5.06	0.001904	1.20	1.80	5.21	0.001918
790	1.37	1.76	5.10	0.002047	1.32	1.78	5.24	0.002031
810	1.50	1.75	5.11	0.002155	1.49	1.77	5.25	0.002166
830	1.59	1.77	5.09	0.002197	1.68	1.81	5.20	0.002260
850	1.70	1.76	5.10	0.002286	1.95	1.83	5.17	0.002417
870	1.79	1.76	5.10	0.002346	2.11	1.79	5.22	0.002554
890	1.83	1.92	4.89	0.002223	2.26	1.93	5.03	0.002503
910	1.91	2.25	4.52	0.002018	2.62	1.79	5.22	0.002849
930	2.24	2.57	4.22	0.001973	2.76	2.51	4.42	0.002271
950	2.45	2.86	4.01	0.001911	2.77	2.81	4.17	0.002086

Baño:  $10^{-3}$  M PdCl<sub>2</sub> en 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 9, natural)

<b>DENSIDAD DE CORRIENTE DEL PUNTO C PARA CV</b>				
<b>v (mV/s)</b>	<b>298 K</b>	<b>303 K</b>	<b>308 K</b>	<b>313 K</b>
	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>
10	0.18	0.19	0.32	0.34
20	0.24	0.25	0.4	0.42
30	0.29	0.29	0.46	0.48
40	0.32	0.32	0.51	0.52
50	0.34	0.35	0.54	0.56
60	0.37	0.37	0.56	0.58

<b>DENSIDAD DE CORRIENTE DEL PUNTO C PARA HOPG</b>				
<b>v (mV/s)</b>	<b>298 K</b>	<b>303 K</b>	<b>308 K</b>	<b>313 K</b>
	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>
10	0.24	0.38	0.52	0.62
20	0.63	0.78	1.33	1.75
30	0.92	1.3	2.21	2.48
40	1.13	1.8	2.75	2.97
50	1.28	2.1	3.37	3.59
60	1.41	2.41	3.7	4.19

<b>DENSIDAD DE CORRIENTE DEL PUNTO C PARA Pd</b>				
<b>v (mV/s)</b>	<b>298 K</b>	<b>303 K</b>	<b>308 K</b>	<b>313 K</b>
	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>	<b>-J<sub>c</sub> (A)</b>
10	10.7	11.01	11.33	11.8
20	11.58	12.29	12.84	13.46
30	11.77	12.81	13.27	13.91
40	12.05	13.24	13.88	14.68
50	12.39	13.73	14.24	14.96
60	12.64	13.7	14.64	15.36

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA CV								
-E (mv)	298 K				303 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>
700	0.330	2.30	2.94	0.13	0.64	2.86	2.64	150
730	0.397	2.24	2.98	0.14	0.82	2.90	0.95	101
750	0.498	2.16	3.03	0.16	1.05	2.71	0.98	120
770	0.634	2.16	3.03	0.18	1.34	2.79	0.96	133
790	0.813	2.16	3.03	0.21	1.68	2.84	0.96	147
810	0.996	2.16	3.03	0.23	2.03	2.70	0.98	168
830	1.169	2.16	3.03	0.25	2.29	2.59	1.00	184
850	1.321	2.19	3.01	0.26	2.44	2.57	1.01	191
870	1.384	2.26	2.97	0.26	2.56	2.56	1.01	197
890	1.679	2.18	3.02	0.30	2.96	2.59	1.00	209
910	1.811	2.18	3.02	0.31	3.13	2.53	1.02	219
930	1.925	2.27	2.96	0.31	3.13	2.56	1.01	217
950	2.337	2.20	3.01	0.35	3.32	2.52	1.02	226

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA CV								
-E (mv)	308 K				313 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>5</sup>
700	1.12	3.01	9.33	115	1.28	2.63	0.99	136
730	1.41	2.95	9.42	131	1.62	2.61	1.00	154
750	1.64	2.93	9.46	142	1.92	2.59	1.00	169
770	2.03	2.97	9.39	156	2.28	2.58	1.01	184
790	2.17	2.86	9.57	166	2.52	2.56	1.01	195
810	2.41	2.87	9.55	175	2.89	2.55	1.01	210
830	2.57	2.85	9.58	182	3.19	2.57	1.01	219
850	2.77	2.85	9.58	188	3.26	2.69	0.98	214
870	2.96	2.96	9.40	189	3.57	2.71	0.98	222
890	3.30	2.83	9.61	207	3.88	2.59	1.00	240
910	3.53	2.85	9.58	213	4.10	2.64	0.99	243
930	3.72	2.73	9.79	226	4.37	2.69	0.98	248
950	3.96	2.62	9.99	240	4.62	2.71	0.98	253

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA HOPG								
-E (mv)	298 K				303 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>3</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>3</sup>
700	1.02	1.98	3.66	26.84	2.029	3.87	9.48	13.81
730	1.20	1.93	3.70	29.67	2.336	3.84	9.51	14.89
750	1.42	1.89	3.74	32.88	2.910	3.70	9.70	17.12
770	1.63	1.80	3.84	36.52	3.046	3.58	9.86	17.95
790	1.83	1.76	3.88	39.33	3.562	3.50	9.97	19.75
810	2.34	1.61	4.05	47.43	3.830	3.41	10.19	20.85
830	2.91	1.70	3.94	50.78	4.077	3.50	9.97	21.13
850	3.14	1.69	3.96	53.21	4.520	3.36	10.18	22.93
870	3.40	1.67	3.98	55.79	4.927	3.20	10.43	24.81
890	3.60	1.69	3.96	56.94	5.100	3.05	10.67	26.15
910	3.97	1.65	4.00	60.78	5.310	2.93	10.89	27.49
930	4.06	1.56	4.12	64.16	5.692	2.89	10.97	28.80
950	4.50	1.61	4.05	65.78	5.912	2.84	11.06	29.71

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA HOPG								
-E (mv)	308 K				313 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>3</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>3</sup>
700	3.60	3.34	1.02	20.55	2.68	1.65	6.97	10.62
730	3.92	3.29	1.03	21.71	3.61	1.75	6.78	12.22
750	4.20	3.24	1.04	22.70	3.69	1.93	6.45	13.09
770	4.48	3.10	1.06	24.23	4.55	2.11	6.16	14.24
790	4.93	2.98	1.08	26.24	5.08	2.20	6.03	15.40
810	5.59	2.85	1.11	28.89	5.18	2.57	5.59	17.26
830	5.91	2.75	1.13	30.52	6.03	2.94	5.23	18.14
850	6.21	2.64	1.15	32.27	6.70	3.31	4.93	19.35
870	6.70	2.59	1.16	33.95	6.98	3.86	4.56	20.04
890	7.50	2.52	1.18	36.69	7.09	4.32	4.31	21.81
910	7.83	2.45	1.19	38.25	7.16	5.24	3.92	23.48
930	8.34	2.20	1.26	42.88	7.24	5.97	3.67	24.37
950	8.84	2.18	1.27	44.42	7.26	7.44	3.28	26.14

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA Pd								
-E (mv)	298 K				303 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>8</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>3</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>8</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>3</sup>
700	0.247	3.98	5.74	36	0.49	6.27	4.57	37
730	0.308	3.95	5.77	41	0.50	6.47	4.51	36
750	0.353	4.30	5.52	41	0.52	6.51	4.49	36
770	0.395	4.40	5.46	43	0.56	6.60	4.46	38
790	0.493	4.52	5.38	47	0.65	6.61	4.46	40
810	0.503	3.59	6.05	57	0.69	7.20	4.27	39
830	0.605	4.28	5.54	54	0.73	7.22	4.26	40
850	0.681	3.67	5.98	65	0.83	7.23	4.26	43
870	0.826	3.99	5.73	67	0.95	7.23	4.26	46
890	0.979	4.12	5.64	71	1.05	7.23	4.26	48
910	1.018	4.12	5.64	73	1.27	5.30	4.98	67
930	1.088	4.12	5.64	75	1.57	5.30	4.98	75
950	1.148	4.12	5.64	77	1.77	5.30	4.98	80

PARÁMETROS CINÉTICOS PARA Pd								
-E (mv)	308 K				313 K			
	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>8</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>3</sup>	A	Dx10 <sup>-6</sup>	N <sub>0</sub> x10 <sup>9</sup>	N <sub>s</sub> x10 <sup>3</sup>
700	0.76	7.86	4.09	39	0.89	5.02	1.62	104
730	0.78	7.31	4.24	41	0.88	5.13	1.60	102
750	0.80	6.82	4.39	44	0.99	5.15	1.60	108
770	0.88	6.99	4.33	45	1.02	5.87	1.50	100
790	0.90	6.30	4.56	50	1.16	5.51	1.54	111
810	0.99	8.99	3.82	40	1.25	5.66	1.52	113
830	1.10	6.95	4.35	51	1.31	5.92	1.49	112
850	1.19	7.32	4.23	51	1.43	6.25	1.45	112
870	1.29	6.26	4.58	60	1.54	6.52	1.42	113
890	1.39	7.43	4.20	54	1.66	6.54	1.42	117
910	1.48	7.31	4.24	57	1.76	7.71	1.31	107
930	1.78	7.31	4.24	63	1.86	7.71	1.31	110
950	1.98	7.31	4.24	66	1.96	7.71	1.31	113

### SISTEMA DE COBALTO-HIERRO

Baño:  $10^{-2}$  M  $\text{CoSO}_4$  +  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  en 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH = 6, natural)

Substrato de CV (área 0.0707  $\text{cm}^2$ )

Substrato de HOPG (área 0.016  $\text{cm}^2$ )

Substrato de Pd (área 0.0707  $\text{cm}^2$ )

<b>-E (mV)</b>	<b>VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN</b>			<b>SITIOS ACTIVOS</b>		
	<b>CV</b>	<b>HOPG</b>	<b>Pd</b>	<b>CV</b>	<b>HOPG</b>	<b>Pd</b>
700	4.13	123	12.00	55	67.0	1.00
750	6.23	130	13.23	68	69.4	11.56
800	15.11	137	14.46	81	71.8	22.12
850	28.00	144	15.69	94	74.2	32.68
900	40.33	151	16.92	107	76.6	43.24
950	52.63	158	18.15	120	79.0	53.80
1000	64.91	165	19.38	133	81.4	64.36
1050	77.13	172	20.61	146	83.8	74.92
1100	89.53	179	21.84	159	86.2	85.48
1150	101.81	186	23.07	172	88.6	96.04
1200	114.11	193	24.30	185	91.0	106.60

### SISTEMA DE COBALTO-PALADIO

Baño:  $10^{-2}$  M  $\text{CoCl}_2$  +  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M NaCl (pH = 7, natural)

Substrato de CV (área 0.0707  $\text{cm}^2$ )

Substrato de HOPG (área 0.016  $\text{cm}^2$ )

Substrato de Pd (área 0.0707  $\text{cm}^2$ )

CV								
-E (mV)	VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN				DENSIDAD DE SITIOS ACTIVOS ( $N_0 \times 10^3$ )			
	298 K	303 K	308 K	313 K	298 K	303 K	308 K	313 K
1100	0.915	0.581	0.797	1.026	0.96	5.90	14.63	5.91
1110	0.959	0.594	0.823	1.120	1.14	3.71	14.62	5.26
1120	1.238	0.604	0.826	1.222	1.11	4.11	14.78	4.95
1130	1.363	0.613	0.855	1.314	1.15	3.71	14.96	4.50
1140	2.190	0.619	0.922	1.388	1.11	3.94	14.96	5.20
1150	3.545	0.622	0.945	1.608	1.02	3.96	15.18	4.32
1160	4.419	0.650	0.946	1.737	1.01	3.66	15.18	4.14
1170	4.635	0.687	0.971	2.021	1.03	3.23	15.25	3.68
1180	5.163	0.694	0.985	2.088	1.07	3.25	15.31	3.57
1190	5.300	0.832	0.997	2.362	1.10	2.33	15.43	3.17
1200	6.396	0.841	1.034	2.405	1.30	2.32	16.15	3.20

HOPG								
-E (mV)	VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN				DENSIDAD DE SITIOS ACTIVOS ( $N_0 \times 10^3$ )			
	298 K	303 K	308 K	313 K	298 K	303 K	308 K	313 K
900	0.548	0.450	0.496	0.289	6.76	4.75	4.09	3.86
910	0.590	0.495	0.563	0.316	7.70	5.60	5.02	4.96
920	0.678	0.546	0.634	0.363	8.20	6.05	5.58	4.90
930	0.761	0.601	0.683	0.409	8.68	6.44	5.77	4.91
940	0.835	0.662	0.754	0.471	9.28	6.76	5.82	4.89
950	0.930	0.718	0.806	0.534	9.26	6.99	5.93	4.86
960	1.011	0.769	0.910	0.610	9.46	7.23	5.65	4.81
970	1.076	0.824	0.975	0.637	9.81	7.35	5.68	4.81
980	1.157	0.855	1.111	0.677	10.06	7.98	5.06	4.82
990	1.276	0.917	1.131	0.705	10.20	8.34	5.60	4.82
1000	1.321	1.006	1.273	0.721	11.11	8.42	5.26	4.81

Pd								
-E (mV)	VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN				DENSIDAD DE SITIOS ACTIVOS ( $N_0 \times 10^3$ )			
	298 K	303 K	308 K	313 K	298 K	303 K	308 K	313 K
750	22.78	31.90	38.74	43.30	3.33	3.71	3.86	3.92
800	46.34	64.88	78.79	88.06	3.58	3.96	4.11	4.17
850	69.90	97.87	118.84	132.82	3.83	4.21	4.37	4.42
900	93.46	130.85	158.89	177.59	4.09	4.46	4.62	4.67
950	117.02	163.84	198.95	222.35	4.34	4.71	4.87	4.92
1000	140.58	196.82	239.00	267.12	4.59	4.96	5.12	5.18
1050	164.14	229.80	279.05	311.88	4.84	5.21	5.37	5.43
1100	187.70	262.79	319.10	356.64	5.09	5.47	5.62	5.68
1150	211.26	295.77	359.15	401.41	5.34	5.72	5.87	5.93
1200	234.82	328.76	399.21	446.17	5.59	5.97	6.13	6.18
1250	258.38	361.74	439.262	490.94	5.84	6.22	6.38	6.43

### SISTEMA DE COBALTO–HIERRO–PALADIO

Baño:  $10^{-2}$  M  $\text{CoCl}_2$  +  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  +  $10^{-3}$  M  $\text{PdCl}_2$  en 0.1 M NaCl

Substrato de CV (área 0.0707  $\text{cm}^2$ )

Substrato de HOPG (área 0.015  $\text{cm}^2$ )

Substrato de Pd (área 0.0707  $\text{cm}^2$ )

-E (mV)	VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN			DENSIDAD DE SITIOS ACTIVOS		
	CV	HOPG	Pd	$N_0 \times 10^6$	$N_0 \times 10^3$	$N_0 \times 10^5$
700	1.63	2.55	6.98	2.02	150.47	3.25
730	2.48	2.92	6.74	2.18	94.72	3.75
750	2.66	3.00	6.67	3.74	54.41	3.87
780	3.05	3.56	5.86	1.76	33.49	3.20
810	3.61	3.59	5.62	1.80	24.77	3.60
840	3.69	3.95	5.39	1.56	9.51	3.05
860	4.02	4.24	4.90	1.59	5.96	2.87
880	5.06	4.54	3.68	1.83	3.09	2.51
900	5.06	5.26	3.07	1.64	2.06	2.42
930	5.67	5.91	1.72	1.75	1.58	61.68
950	6.03	7.83	1.71	1.53	29.463	60.47

# GLOSARIO

## A

**Actividad:** Valor que sustituye al de la concentración en una expresión de equilibrio termodinámicamente correcta.

**Ad-átomo:** Átomo adsorbido a la superficie del sustrato.

**Adsorción:** Unión física superficial entre las moléculas en solución y la superficie del sustrato.

**Aislante:** Material que no es conductor de la electricidad.

**Analito:** Componente a determinar en una muestra.

**Ángulo de contacto:** Constituye una buena medida de la energía de interacción entre las fases.

## C

**Campo eléctrico:** Es un campo físico que es representado mediante un modelo que describe la interacción entre cuerpos y sistemas con propiedades de naturaleza eléctrica. Tiene su origen en las cargas eléctricas como en la variación de los campos magnético.

**Campo magnético:** Un campo magnético está especificado por dos valores, la dirección y la magnitud. Son producidos por cualquier carga eléctrica en movimiento y momento intrínseco del espín. Las fuerzas magnéticas dan información sobre la carga que lleva un material a través del efecto Hall.

**Capa anódica:** Oxidación de un sustrato metálico en un medio iónico capaz de reaccionar con los iones metálicos recién disueltos formando un producto insoluble.

**Conductor:** Material por el cual circula con facilidad la corriente eléctrica.

**Crecimiento 2D:** Crecimiento de los núcleos confinado al plano x-y de la superficie del electrodo (dos dimensiones).

**Crecimiento 3D:** Cuando el núcleo adquiere la forma de semiesferas o conos. (crecimiento en tres dimensiones).

**Cronoamperometría:** Técnica potenciostática en la cual se establece un pulso de potencial constante durante cierto tiempo y se registra el cambio de la corriente con respecto a éste.

## D

**Desorción:** Separación de las moléculas unidas a la superficie del sustrato.

**Difracción láser:** Se produce cuando la radiación electromagnética atraviesa ranuras separadas entre sí a una distancia del orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación utilizada. La interferencia de las ondas procedentes de ranuras adyacentes produce un espectro de radiaciones, en el que cada longitud de onda corresponde un ángulo particular.

**Difusión:** Es el movimiento natural de las especies en solución, sin efectos del campo eléctrico, así que las especies pueden ser neutras o cargadas.

**Doble capa:** Cuando dos fases eléctricamente conductoras están en contacto (por ejemplo, un metal y una solución electrolítica) aparece por lo general una diferencia de potencial entre ellas.

## E

**Electrocristalización:** 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 un medio iónico, formando una capa anódica.

**Electrodo:** Dispositivo sobre o a través del cual circulan electrones hacia o desde especies químicas implicadas en una reacción redox.

**Electrodo auxiliar:** Aquel que, asociado con el electrodo de trabajo, permite que circule la corriente en una electrólisis.

**Electrodo de referencia:** Presenta un potencial constante e independiente de la composición de la solución en estudio, incluso aunque ésta sufra cambios de concentración.

**Electrodo indicador o de trabajo:** Debido a la estabilidad del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial se deberá a la contribución del electrodo indicador. Este electrodo debe ser reversible, presentar un potencial que sea constante con el tiempo y obedecer la ecuación de Nernst.

**Electrólisis:** Proceso en el cual el paso de una corriente eléctrica induce una reacción química.

**Electrólisis a potencial controlado:** Técnica para la reducción (o la oxidación) selectiva en la cual la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia se mantiene constante.

**Electrólisis a potencial constante:** Electrólisis en la que se mantiene constante la tensión entre los electrodos de trabajo y auxiliar. Es menos selectiva que la electrólisis a potencial controlado, puesto que la tensión del electrodo de trabajo aumenta constantemente a medida que cambian el potencial óhmico y el sobrepotencial.

## F

**Fisión:** Reacción nuclear altamente exotérmica que consiste en la división de un núcleo atómico en otros de menor masa al chocar con él determinadas partículas, como el neutrón.

**Fusión:** Proceso por el cual varios núcleos atómicos de carga similar se unen y forman un núcleo más pesado.

## I

**Interface:** Zona localizada entre dos fases, la cual regularmente presenta características particulares.

## M

**Métodos químicos:** Basados en reacciones químicas.

**Modelo de nucleación:** Diseño matemático capaz de describir el comportamiento experimental de la nucleación.

**Modelo de Avrami:** Isotherma de cristalización de cualquier material expresado como la fracción volumen del material cristalino  $\theta(t)$  en función del tiempo  $t$ .

## N

**Nucleación:** Formación de núcleos mediante la incorporación de partículas, moléculas o átomos.

**Nucleación homogénea:** La formación de núcleos ocurre con igual probabilidad en todas las zonas de la superficie.

**Nucleación heterogénea:** El nacimiento y crecimiento de pequeños núcleos se desarrolla con más frecuencia en unos sitios de la fase que en otros.

**Nucleación instantánea:** Cuando se forman los núcleos en un tiempo corto comparado con su tiempo de crecimiento.

**Nucleación progresiva:** Cuando los núcleos se forman simultáneamente como una función del tiempo.

**Núcleo:** Determinado principalmente por su tamaño.

**Núcleo crítico:** Conglomerado que puede minimizar su energía o crecer espontáneamente.

**Nucleón:** Partícula elemental que junto con otras, forma el núcleo atómico es decir, protón o neutrón.

## P

**Pasteurización fría:** Es un tratamiento que puede darse a ciertos alimentos para prevenir la reproducción de microorganismos como bacterias u hongos o reducir la velocidad de maduración, mediante radiaciones ionizantes, generalmente electrones de alta energía u ondas electromagnéticas (radiación X o gamma) sin alterar sus propiedades nutricionales ni organolépticas o físicas.

**Plasmones de superficie:** Propiedad óptica poco conocida de los metales, esta se basa en atrapar la luz en la superficie del metal, convirtiéndola en una onda más complicada que la luz normal. Consiste en un campo magnético y en electrones libres presentes en los metales.

**Potencial de electrocristalización:** Potencial donde se observa una disminución de la corriente indicando la reducción del analito.

## R

**Radiación gamma:** Tipo de radiación electromagnética, y por tanto constituida por fotones. Estos rayos constituyen un tipo de radiación ionizante capaz de penetrar en la materia y causar grave daño al núcleo de las células, por lo que se usan para esterilizar equipos médicos y alimentos.

## S

**Semiconductor:** Material que solo admite el paso de la corriente eléctrica (electrones) en un sentido y no en el sentido contrario.

**Sobrepotencial:** Definido por la igualdad de las velocidades de una única pareja de reacciones redox.

**Sobresaturación:** Es uno de los factores que establecen el trabajo requerido para formar un núcleo crítico.

**Substrato:** Superficie elegida para unir las partículas en estudio.

**Superaleación:** Es una aleación que exhibe una excelente resistencia mecánica, a altas temperaturas, estabilidad y una gran resistencia a la oxidación y la oxidación.

## T

**Tensión superficial:** La tensión superficial de un líquido a la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área.

**Teoría clásica de la nucleación:** Predice que el número de átomos en un núcleo crítico es solamente uno o dos.

**Teoría atomística de la nucleación:** El núcleo crítico está definido como el conglomerado cuya probabilidad de crecer es menor o igual a un medio y que, al incorporar un átomo, adquiere una probabilidad de crecer mayor que un medio.

**Transferencia de masa:** Cuando se pone en contacto dos fases que tienen diferente composición, la sustancia que se difunde abandona un lugar de una región de alta concentración y pasa a un lugar de baja concentración. Puede darse de tres formas, *migración* que se produce por el movimiento de una especie cargada bajo la influencia de un campo eléctrico, *difusión* que es el movimiento de una especie bajo la influencia de un gradiente de potencial químico, y *convección* que consiste en el desplazamiento de sustancias bajo la influencia de agitación o cualquier otra forma de transporte hidrodinámico.

# V

**Velocidad de nucleación:** Velocidad de agregación de moléculas al núcleo crítico, multiplicada por la concentración estacionaria de conglomerados de tamaño crítico.

**Voltamperometría cíclica:** Técnica potenciodinámica, en la cual se varía el potencial de manera controlada, y se registra el cambio de la corriente con respecto al tiempo. Una variante de esta técnica es el barrido de potencial cíclico, la cual permite estudiar los productos de reacción y detectar la presencia de intermediarios.

# Referencias

---

## CAPÍTULO 1

- [1] Iijima S., *Nature*, (1991), 354, 56.
- [2] Reetz M.T., Helbig W., *J. Am. Chem. Soc.*, (1994), 116, 7401-7402.
- [3] Reetz M.T., Helbig W., *Chem. Mater.* (1995), 7, 2227-2228.
- [4] Martínez J.D., *TESIS DOCTORAL*, (2006), Fac. Ciencias, UCV.
- [5] García F.J., Martín L., *Investigación y Ciencia*, (2008), Octubre, 66-76.
- [6] Sosa M., Bullón M.C., Urbina de Navarro C., Jorge G. y Martínez J.D., *ACI*, (2011), VOL. 2(3), pp. 89-99.
- [7] Roldán M.V., Frattini A.L., Sanctis O.A., Pellegrini N.S., *ANALES AFA*, (2000), Vol. 17, 1830–1158.
- [8] Corominas J., (1961), *“Breve diccionario etimológico de la lengua castellana”*, Ed. Gredos, Madrid.
- [9] Gray E. D., *“American Institute of Physics Handbook”*, (1972), 3ª Edition, Ed. Mc Graw–Hill, New York.
- [10] Atomic Energy Commission Publ., *“The Reactor Handbook, Physics”*, (1955), Vol. 1 AECD–3645.
- [11] Taylor A., Floyd R.W., *Acta Crystal*, (1950), 3, 285.
- [12] Morral F. R., *J. Metals*, (1958), 10, 662.
- [13] Wolf W.I., *J. App. Phys.*, (1962), 33 I–3, 1152.
- [14] Armyanov S., Vítkova S., *Surface Technology*, (1978), 7, 319.
- [15] Walsh C.F., Herron E.M., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, (1991), 24, 217.
- [16] Bubendorff L.J., Mény C., Beaurepaire E., Panissod P., Buchet P., *J. Eur. Phys. J. B.*, (2000), 17, 635.

- 
- [17] Schwarzacher W., Attenborough K., Michael A., Nabiyouni G., Meier P. J., *J. Magnetism and Magnetic Materials*, (1997), 165, 23.
- [18] Toledo G.F.E., *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica Minera, Metalúrgica y Geográfica*, (2001).
- [19] Jump up, Cobalt, Encyclopedia Britannica Online.
- [20] Jump up Chemical Reviews 104 (3): pp. 1283–1316, (2004).
- [21] Jump up, Zogbi, Dennis., <<Shifting Supply and Demand for Palladium in MLCCs>> (2003).
- [22] Jump up, Zogbi, Dennis. <<Pallaadium>> United Nations Conference on Trade and Development Consultado (2003).
- [23] Jump up, Riegel, Emil Raymond; Kent (2007) Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, Springer p: 1037.
- [24] Jump up, Jollie, David (2007) <<Platinum 2007>> (PDF). Johnson Matthey.
- [25] Hetherington L.E., Brown T.J., Benham A.J., Bide T., Lusty P.A.J., Hards V.L., Hannis S.D., Idoine N.E., *World mineral statistics British Geological Survey*,. Keyworth, Nottingham. p.88.
- [26] Laughlin R., *Physical Review–B*, (1981), 23 (10) pp. 5632–5633.
- [27] Tzalenchuck, Alexander, Lara–Avila, Samuel Kalaboukhov, Alexei, Paolillo, Sara Syväjärvi, Michael, Yakimova, Rositza Kazakova, Olga Janssen, T.J.B.M. *et ál. Nature Nanotechnology*, (2010) 5 (3) pp: 186–189.
- [28] Novoselov K.S., Jiang Z., Zhang Y., Morozov S.V., Stormer H.L., Zeitler U., Maan J.C., Boebinger G.S., *et ál. Science* (2007), 315 (5817): pp.1379.
- [29] Tsukazaki A., Ohtomo A., Kita T., Ohno Y., Ohno H., Kawasaki M., *Science* (2007), 315 (5817): pp.1388–1391.
- [30] Fischer H., (1943) *Z. Electrochem.* 49 343–376; 1951 Z.
- [31] Mendoza-Huizar L-H., Robles J., Palomar-Pardavé M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 521 (2002) 95–106.
-

- 
- [32] Vázquez-Arenas J., Roel Cruz, Mendoza-Huizar L-H., *Electrochimica Acta* 52 (2006) 892–903.
- [33] Rivera M., Ríos-Reyes C.H., Mendoza-Huizar L-H., *Applied Surface Science* 255 (2008) 1754–1758.
- [34] Ríos-Reyes C.H., Granados-Neri M., Mendoza-Huizar L.H., *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 9, 2382-2386, 2009.
- [35] Granados-Neri M., Mendoza Huizar L.H., *ECS Transactions*, 29 (1) 145-153 (2010).
- [36] Mendoza-Huizar L.H., Ríos-Reyes C.H., *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 5, 1109-1113, 2010.
- [37] Ríos-Reyes C.H., Mendoza-Huizar L.H., Rivera M., *J Solid State Electrochem* (2010) 14:659–668.
- [38] Ramos-Lora N., Mendoza-Huizar L.H., Ríos-Reyes C.H., *J. Chil. Chem. Soc.*, 56, N° 1 (2011).
- [39] Granados-Neri M., Mendoza Huizar L.H., Ríos-Reyes C.H., *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 3, S1, 2011.
- [40] Mendoza-Huizar L.H., Ríos-Reyes C.H., *J Solid State Electrochem* (2012) 16:2899–2906.
- [41] MacDonald D.D., *“Transient Techniques in Electrochemistry”*, Ed. Plenum Press. New York, (1977).
- [42] Greef R., Peat R., Peter L.M., Pletcher D., Robinson J., *“Instrumental Methods in Electrochemistry”*, Chapter 9. Ellis Horwood. Chichester (1985).
- [43] Koryta J., Dvorak J., Kavan L., *“Principles of Electrochemistry”*, Wiley and Sons, New York (1993).
- [44] Fleischmann M., Thirsk R.H., *“Advanced in Electrochemistry and Electrochemical Engineering”* Ed. H. Gerisher and W. Tobias Chapter 3 (1963).
- [45] Thirsk H.R., Harrison J.A., *“A Guide to study of Electrode Kinetics”*, Academic Press, London Chapter 3 (1972).
-

- 
- [46] Budevski E, Staikov G, Lorenz WJ, (1996) *John Wiley & Sons*, Nueva York.
- [47] Budevski E., Saikov G., Lorenz W.J., *Electrochim Acta*, 45 (2000) 2559.
- [48] Hyde M.E., Compton R.G., *J. Electroanal. Chem.*, 549 (2003) 1.
- [49] Fletcher S., *J. Electroanal. Chem.*, 530 (2002) 105.
- [50] Paunovic M., Schlesinger M., *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley New York, 1998.
- [51] Avrami M., *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1103.
- [52] Avrami M., *J. Chem. Phys.*, (1940) 212.
- [53] Bewick A., Fleischmann, Thirsk H.R., *Tans. Faraday Soc.* 58 (1962) 2200.
- [54] Noël M., Vasu K., *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*, Aspect, London, (1990).
- [55] MacDonald D.D., *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum, New York 1977.
- [56] Thirsk H.R., Harrison J.A., *Guide to the Study of Electrode Kinetics*, Academia Press, London, (1972).
- [57] Armstrong R.D., Fleischmann M., Thirsk H.R., *J. Electroanal. Chem.*, 11 (1966) 208.
- [58] Scharifker B., Hills G., *Electrochim. Acta.*, 28 (1983) 879.
- [59] Scharifker B., Mostany J., *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 13.
- [60] Mirkin M.V., Nilov A.P., *J. Electroanal. Chem.*, 283 (1990) 35.
- [61] Heerman L., Tarallo A., *Electrochem. Commun.* 2, Iss 2 (2000) 85.
- [62] Palomar P.M., Scharifker B.R., Arce E.M., Romero R.M., *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4736.
- [63] Díaz Morales O., Mostany J., Borrás C., Scharifker B.R., *J. Solid State Electrochem.*, (2013) 17:345–351.
- [64] Volmer M., Weber A.Z., *Physik. Chem.* 119 (1925) 227.
- [65] Becker R., Doring W., *Physik.*, 24 (1935) 719.
- [66] Volmer M., *Electrochem.* 35 (1929) 555.

- [67] Poud M.C., Kargel H., "Basic Problems in Thin Film Physic", Ed. Nierdermayer R., Mayer H., Gottingen, (1966) 19.
- [68] Michel A., Stoyanov S., Kaishev R., *Thin Solid Films*, 22 (1974) 267.
- [69] Walton D., *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 2182.
- [70] Michelv A., Stoyanov S., *J. Electroanal. Chem.*, 72 (1976) 33.
- [71] Michelv A., Vassileva E., Kertov V., *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 323.
- [72] Michelv A., Vassileva E., *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 337.
- [73] Tsakova V., Milchev A., *J. Electroanal. Chem.*, 197 (1986) 359.
- [74] Tsakova V., Milchev A., *J. Electroanal. Chem.*, 235 (1987) 237.
- [75] Tsakova V., Milchev A., *J. Electroanal. Chem.*, 235 (1987) 249.
- [76] Gibbs W. J., *Colleted Works Longmans*, Lindon, (1928).
- [77] Fleischmann M., Thrisk R.H., *Electrochim. Acta*, 2 (1960) 22.
- [78] Avrami M., *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 177.
- [79] Armstrong R.D., Harrison, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 328.
- [80] Armstrong R.D., Fleischmann M., Thrisk H.R., *J. Electroanal. Chem.*, 63 (1975) 19.
- [81] Frank E.C., *Proc. Roy. Soc. A* 201 (1956) 473.
- [82] Bard A.J., Faulkner L.R., "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications". Cap. 5. John Wiley & Sons. New York, USA (2001).
- [83] Stuyters-Rehbach M., Wijenberg J.H.O.J., Bosco E., Sluyters J.H., *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987).

### CAPÍTULO 3

- [1] Mendoza H.L.H., Rios R.C.H., Galán V.C.A., *Adv. In Tech of Mat. And Mat. Proc. J.*, 8 1-2 (2006) 152-159.

- 
- [2] Ignasi Puigdomenech (aug. 2009) *Hydrochemical Equilibrium–Constant Database, Versión 18, Inorganic Chemistry*, Stockholm, Sweden, Royal Institute of Technology 10044.
- [3] Ignasi Puigdomenech (dec. 2010) *Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms, 32 bits, Versión 6, Inorganic Chemistry*, Stockholm, Sweden, Royal Institute of Technology 100 44.
- [4] Heyrovsky J., *Chem. Listy*. 16 (1922) 256.
- [5] Peckson L.R., Shields D.I., “*Métodos Modernos de Análisis Químico*”, Ed. LIMUSA, (1990).
- [6] Chen J.C., “*Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*”, Oxford University Press, New York, (1993).
- [7] Keller R., Mermet M., Otto M., Widmer H.M., “*Analytical Chemistry*”, Ed. Wiley – VCH, Weinheim, (1998).
- [8] Briggs D., Seah M.P., “*Practical Surface Analysis*”, Ed. John Wiley & Sons, Chichester, Vol.1, 2 (1990).

## CAPÍTULO 4

- [1] Ríos-Reyes C.H., Rivera M., Mendoza–Huizar L.H., “*Theoretical and Experimental Advances in Electrodeposition*”, Research SignPost Publisher, Mendoza–Huizar L.H., (Ed) Kerala, India (2008) 47.
- [2] Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher D. y Robinson, J., “*Instrumental Methods in Electrochemistry*”, Ch. 9, Ed. Ellis Horwood, Southampton Electrochemistry Group. Chichester, UK, (1985).
- [3] Mendoza–Huizar L.H., Robles J., Palomar–Pardavé M., *J Electroanal Chem* (2002) 521:95–106.
- [4] Bartlett P.N., Gollas B., Guerin S., Marwan J., (2002) *Phys Chem Chem Phys* 4: 3835–3842.
- [5] Berzins T., Delahay P., *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 555.

- 
- [6] Mendoza–Huizar L.H., Ríos–Reyes C.H., Galán–Vidal C.A., AZojorno (ISSN 1833 122X) Vol. 3 (2007) 1–11.
- [7] Georgescu V., Mazur V., Pushcash B., (2000) *Mater Sci. Eng. B* 68:131–137.
- [8] Bard A.J. y Faulkner L.R., “*Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*”. Cap. 5. John Wiley & Sons. New York, USA (2001).
- [9] Scharifker B.R. y Hills G., *Electrochim. Acta* 28, Iss 7 (1983) 879.
- [10] Scharifker B.R, in “*Electrochemistry in Transition*” (Ed. by O. J. Murphy et ál.) Plenum Press, New York, (1992), Chap. 31.
- [11] Milchev A., “*Electrocrystallization: Fundamentals of nucleation and growth*”. Kluwer Academic Publishers, USA. (2002).
- [12] Milchev A., *Contemp. Phys.* 32, Iss 5 (1991) 321.
- [13] Ríos–Reyes C.H., Mendoza–Huizar L.H., Reyes–Cruz V.E., Veloz–Rodríguez M.A., *Minerales, Materiales y Medio Ambiente.*, Edición Friné González Herrera, Primera edición (2014), p 57.
- [14] Iman Danaee, “*Journal of Industrial and Engineering Chemistry*”, 19 (2013) 1008–1013.

## CAPÍTULO 6

- [1] Kudo K., Sayo N., Ohtsuka T., *Passivity of Metals*, Frankenthal, R. P., Krugger, J. Eds.; *The Electrochemical Society, Princeton, NJ*, (1978), pp. 918–934.
- [2] Craig R. Barrett: *Fabricación de un Circuito Integrado*, Investigación y Ciencia, (1999).

- 
- [3] Jim Lesurf: *Que Son y Como Operan los Transistores*, New Scientist, (1991).
- [4] Charles Kittel: *Introducción a la Física del Estado Sólido*, tercera edición.
- [5] Richard Feynman, Robert B. Leighton, Matthew Sands: *The Feynman Lectures on Physics, Vol. III*.
- [6] Rechargeable Li-Ion OEM Battery Products, Panasonic. Com. April 13, (2010).
- [7] Panasonic Develops New Higher-Capacity 18650 Li-Ion Cells: Application Of Silicon-based Alloy in Anode” (2011).
- [8] Valoen, Lars Ole and Shoesmith, Mark I. (2007). The effect of PHEV and HEV duty cycles on battery and battery pack performance.
- [9] Abe, H.; Murai, T.; Zaghbi, K. (1999), *Journal of Power Sources* 77 (2): p.110–115.
- [10] Chirayil T, Zavalij PY, Whittingham MS, Thomas; Zavalij, Peter Y.; Whittingham, M. Stanley (1998), *Chemistry of Materials* 10 (10): 2629–2640.
- [11] Gervasi C.A., *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 8, No. 2, 169 – 173, (1997).