



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**“ESTUDIO ELECTROQUÍMICO Y MORFOLÓGICO
DE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE PALADIO
SOBRE SUBSTRATOS DE CARBONO”**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Licenciado en Química

PRESENTA:

GARRIDO MÁRQUEZ DAVID

DIRECTOR:

Dr. LUIS HUMBERTO MENDOZA HUIZAR



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Licenciatura en Química

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al pasante de Licenciatura en Química, **David Garrido Márquez** quien presenta el trabajo de titulación "**Estudio electroquímico y morfológico de la nucleación y crecimiento de paladio sobre sustratos de carbono**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas. A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	M.C. Araceli Sierra Zenteno
PRIMER VOCAL:	Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar
SEGUNDO VOCAL:	M.C. Alberto Arenas Flores
TERCER VOCAL:	Dr. Joseantonio Godoy Reyes
SECRETARIO:	Dr. Carlos Andrés Galán Vidal
PRIMER SUPLENTE:	Dr. José Manuel Sausedo Solorio
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Giaan Arturo Álvarez Romero

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

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hidalgo a 27 de julio de 2015

Dra. Susana Rojas Lima
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE HIDALGO



CENTRO DE INVESTIGACIONES
QUÍMICAS



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería,
Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, Ciudad del Conocimiento,
Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma,
Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 ext. 2218
quimica.icbi@uaeh.edu.mx



Agradecimientos

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirme realizar mis estudios de Licenciatura y agradezco al personal académico del Área Académica de Química por el apoyo brindado a lo largo de mi desarrollo profesional y a todos los doctores que fueron mis profesores, no solo por los conocimientos que compartieron conmigo sino también por las experiencias que me ayudaron a crecer como profesionista y persona.

Al Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar le agradezco el apoyo que me brindo durante este proyecto de investigación a lo largo de mi carrera de química en el laboratorio 3 de electroquímica.

A la Dra. Clara Hilda Ríos Reyes por su apoyo durante las exposiciones de mi proyecto en congresos y en los artículos publicados.

A la Dra. Miryam Meléndez Rodríguez por haber sido mi tutora y acompañarme en todos los momentos decisivos ocurridos en la carrera de química.

Agradezco en especial el apoyo brindado por mis padres y mi hermano a lo largo de mi vida, ya que a ellos debo la persona que he decidido ser.

A todas las personas que he conocido en el laboratorio 3 a lo largo de mi carrera de química.

A todos mis compañeros de la carrera de química que he tenido el privilegio de conocer y de llamar amigos.

A mis amigos Luis Enrique, Ángel, Leopoldo y Julio quienes me han brindado momentos gratos y alegres en todo el tiempo que nos conocemos.

RESUMEN

En el presente trabajo se reportan los estudios electroquímicos realizados al baño electrolítico $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de PdCl_2 + 1M de NH_4Cl sobre electrodos de carbón vítreo y HOPG.

En el capítulo 1 se reportan los estudios concernientes que se han realizado sobre el paladio, los cuales sirvieron de base para este trabajo. Con el propósito de facilitar la comprensión de los modelos de nucleación utilizados en el presente trabajo; los capítulos 2 y 3 describen las teorías clásica y atomística de la nucleación y otros conceptos fundamentales como electrocristalización, nucleación homogénea, nucleación heterogénea, nucleación instantánea y/o progresiva, los modelos matemáticos de la nucleación y los procesos de la nucleación tridimensional.

En el capítulo 4 se detalla la metodología empleada para realizar la parte experimental del presente trabajo, la selección del substrato y el tratamiento de los electrodos de trabajo para su utilización.

En el capítulo 5 se analiza la especie predominante en el sistema de trabajo por medio de Diagrama de Pourbaix, y se describe el estudio volamperométrico realizado para determinar el control de la limitación de la electrodeposición de paladio de acuerdo con la ecuación de Berzins-Delahay. Se detallan los resultados obtenidos por cronoamperometría, y sus respectivos ajustes. Para dicho análisis se consideraron varios modelos matemáticos que llegaron a ser capaces de

Resumen

reproducir el comportamiento de nuestros transitorios experimentales obtenido sobre un electrodo de carbón vítreo.

En el capítulo 6 se realizó el mismo estudio voltamperométrico y cronoamperométrico para obtener los electrodepuestos de paladio sobre un electrodo de HOPG, también en este capítulo se analiza la morfología de los mismos para analizar la relación existente entre los parámetros cinéticos calculado con la forma de los electrodepuestos de paladio obtenidos.

En el capítulo 7 se muestran las conclusiones generales y perspectivas del presente trabajo.

ÍNDICE

Presentaciones y publicaciones	I
Índice de tablas.	II
Índice de figuras.	IV
Índice de símbolos.	VIII
Glosario y abreviaturas.	XII

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

1.1 Información general del paladio.	1
1.2 Importancia de los electrodepuestos de paladio.	2
1.3 Formas de sintetizar nanopartículas.	2
1.4 Justificación.	4
1.5 Objetivos.	4
1.5.1 Objetivo general.	4
1.5.2 Objetivos específicos.	4
1.6 Referencias.	5

CAPÍTULO 2. ELECTROCRISTALIZACIÓN.

2.1 Electrocrystalización.	14
2.2 Aspectos morfológicos de la electrocrystalización.	16

2.3 Nucleación.	19
2.3.1 Teorías de nucleación.	20
2.3.1.1 Teoría clásica de la nucleación.	21
2.3.1.1.1 Nucleación homogénea.	23
2.3.1.1.2 Nucleación heterogénea.	26
2.3.1.2 Teoría atomista de la nucleación.	27
2.4 Referencias.	30

CAPÍTULO 3. MODELOS MATEMÁTICOS DE ELECTROCRISTALIZACIÓN.

3.1 Modelos de nucleación y crecimiento, limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento.	37
3.2 Aspectos morfológicos de la electrocristalización.	38
3.2.1 Proceso de nucleación tridimensional (3D).	39
3.2.2 Centros de crecimiento con geometría de conos circulares rectos.	40
3.2.2.1 Criterios para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva.	42
3.2.2.1.1 Nucleación instantánea.	43
3.2.2.1.2 Nucleación progresiva.	44
3.3 Modelo de nucleación y crecimiento limitado por la difusión de la especie electroactiva.	45
3.3.1 Análisis sin considerar la interacción entre núcleos en crecimiento.	48

Índice

3.3.2 Efectos de traslape de los campos de difusión alrededor de los núcleos en crecimiento.	49
3.3.3 Análisis de los máximos de los transitorios.	50
3.3.4 Criterios para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva.	51
3.4 Referencias.	53

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA GENERAL.

4.1 Selección del substrato.	58
4.2 Electroodos y su pre-tratamiento.	58
4.3 Soluciones de trabajo.	60
4.4 Tratamiento de los datos.	60
4.5 Análisis morfológico.	60
4.6 Referencias.	61

CAPÍTULO 5. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE PALADIO SOBRE CARBÓN VÍTREO.

5.1 Introducción.	63
5.2 Diagrama de tipo Pourbaix.	64
5.3 Metodología experimental.	66
5.4 Estudio voltamperométrico.	67
5.5 Estudio cronoamperométrico.	69

Índice

5.6 Análisis de los parámetros cinéticos.	77
5.7 Conclusiones.	81
5.8 Referencias.	82

CAPÍTULO 6. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DEL PALADIO SOBRE HOPG.

6.1 Introducción.	86
6.2 Metodología experimental.	86
6.3 Estudio voltamperométrico.	87
6.4 Estudio cronoamperométrico.	89
6.5 Análisis de los parámetros cinéticos.	94
6.6 Estudio morfológico.	96
6.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido.	96
6.6.2 Microscopía de Fuerza Atómica.	102
6.7 Conclusiones.	104
6.8 Referencias.	105

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.

7.1 Conclusiones generales.	107
7.2 Comparación entre GCE y HOPG.	108
7.3 Perspectivas.	109

Índice

ANEXOS.

A.1.1 Voltametría cíclica.	110
A.1.2 Cronoamperometría.	111
A.1.3 Parámetros de ajustes no lineales.	115
A.1.4 Referencias.	117

PRESENTACIONES Y PUBLICACIONES

Parte de este trabajo ha sido presentado y publicado en:

- “*Estudio voltamperométrico del electrodeposición de Paladio sobre carbón vítreo*” en el marco de la Cátedra Nacional de Química “Dr. Mario Molina” celebrado del 9 al 11 de Mayo de 2012, en las instalaciones del Centro de Vinculación Internacional y Desarrollo Educativo (CEVIDE) de la UAEH.
- “*Síntesis electroquímica de nanopartículas de paladio sobre un electrodo de HOPG*” en el IV Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales, celebrado del 18 al 22 de Febrero de 2013, en las instalaciones de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- “*Estudio voltamperométrico de la electrodeposición de níquel sobre paladio*” en el XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 4th Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society, celebrado del 30 de Mayo al 03 de Junio de 2011, en las instalaciones de la Universidad Nacional de México, Facultad de Química, en la Ciudad de México.
- D. Garrido-Márquez, L. H. Mendoza-Huiza, C. H. Ríos-Reyes, C. Galán-Vidal. *Electrochemical synthesis of palladium on HOPG electrode*, Advanced Materials Research Vol.976 (2014) p.139.
- L. H. Mendoza-Huizar, D. Garrido-Márquez, C. H. Ríos-Reyes, M. Rivera, E. García-Sánchez, C. Galán-Vidal. *A Kinetic and AFM Study of the Electrodeposition of Palladium Nanoclusters onto Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)*, J. Clust. Sci. (2015).

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1	Equilibrios considerados durante la construcción del diagrama tipo Pourbaix para el sistema 1×10^{-3} M de PdCl_2 , 1 M de NH_4Cl .	66
Tabla 5.2	Dependencia de los parámetros de nucleación con el potencial aplicado durante la electrodeposición de paladio sobre un electrodo de carbón vítreo para el primer máximo.	76
Tabla 5.3	Dependencia de los parámetros de nucleación con el potencial aplicado durante la electrodeposición de paladio sobre un electrodo de carbón vítreo para el segundo máximo.	76
Tabla 6.1	Dependencia de los parámetros de nucleación con el potencial aplicado durante la electrodeposición de paladio en el electrodo de HOPG.	94
Tabla 7.1	Comparación de los resultados obtenidos a partir de los experimentos realizados con los electrodos de carbón vítreo y HOPG.	109
Tabla A.1.1	Parámetros para el cálculo de los transitorios teóricos en un electrodo de carbón vítreo para el primer máximo.	115

Índice de Tablas

Tabla A.1.2	Parámetros para el cálculo de los transitorios teóricos en un electrodo de carbón vítreo para el segundo máximo.	116
Tabla A.1.3	Parámetros para el cálculo de los transitorios teóricos en un electrodo de HOPG.	116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Etapas involucradas en el proceso de la electrocristalización.	15
Figura 2.2	Representación esquemática del proceso de la electrodeposición.	16
Figura 2.3	a) Formación de dislocaciones por el desplazamiento de átomos en el borde en donde la incorporación al enrejado puede ocurrir, b) Crecimiento en forma de espiral.	18
Figura 3.1	Crecimiento de un cono circular recto sobre la superficie de un sustrato.	40
Figura 3.2	Transitorio potencioestático teórico correspondiente a la nucleación y crecimiento tridimensional instantáneo limitado por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento.	43
Figura 3.3	Transitorio potencioestático teórico correspondiente a la nucleación y crecimiento tridimensional progresivo limitado por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento.	44
Figura 3.4	Curvas teóricas adimensionales de acuerdo con las ecuaciones (3.35) y (3.36) para el crecimiento tridimensional.	53
Figura 4.1	Imagen del potencioestato EPSILON conectado al ordenador personal que ejecuta el software BASI EPSILON EC, junto con la celda eletroquímica utilizada durante los experimentos.	59
Figura 5.1	Diagrama tipo Pourbaix del sistema Pd (II) / Pd ⁰ con un pNH ₃ =0, pCl=3.03x10 ⁻³ y pPd=3.	65
Figura 5.2	Voltamperograma cíclico registrado a una velocidad de barrido de 30 mVs ⁻¹ obtenido a partir del sistema 1x10 ⁻³ M PdCl ₂ + 1M de NH ₄ Cl a pH=7 sobre GCE (<i>línea gruesa</i>) y voltamperograma cíclico para el sistema 1M de NH ₄ Cl (<i>línea tenue</i>).	68

Índice de Figuras

Figura 5.3	Gráfico experimental de la corriente de pico catódica (j_p) en función de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para el pico A. La línea punteada corresponde a la tendencia de los datos experimentales.	69
Figura 5.4	Conjunto de transitorios obtenidos del sistema $1 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{PdCl}_2 + 1 \text{M}$ de NH_4Cl a $\text{pH}=7$ sobre carbón vítreo.	70
Figura 5.5	Comparación de los diferentes transitorios experimentales normalizados a través de las coordenadas de los máximos locales respectivos (t_m, j_m) para un a) primer máximo y un b) segundo máximo, con las curvas teóricas adimensionales correspondientes a la nucleación 3D instantánea (ecuación (5.4)) y nucleación 3D progresiva (ecuación (5.5))	72
Figura 5.6	Comparación entre la densidad experimental transitoria (<i>línea gruesa</i>), registrado durante la electrodeposición de paladio sobre carbón vítreo cuando un valor de sobrepotencial de -0.740V se aplicó con una teórica transitoria (<i>línea degradada</i>) generados mediante el ajuste no lineal a la ecuación (5.6)	75
Figura 5.7	Gráficos $\ln A$ vs η^{-2} , que se utilizaron para calcular la energía libre de Gibbs de nucleación acorde a la ecuación (5.15).	78
Figura 5.8	Gráficos $\ln A$ vs η , que sirve para determinar el tamaño de los núcleos fundamentales de acuerdo con la ecuación (5.17).	80
Figura 6.1	Voltamperograma cíclico registrado a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} obtenido a partir del sistema $1 \times 10^{-3} \text{M}$ $\text{PdCl}_2 + 1 \text{M}$ de NH_4Cl a $\text{pH}=7$ sobre HOPG (<i>línea gruesa</i>) y voltamperograma cíclico para el sistema 1M de NH_4Cl (<i>línea tenue</i>).	88

Índice de Figuras

Figura 6.2	Gráfico experimental de la corriente de pico catódica (j_p) en función de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para el pico A. La línea punteada corresponde a la tendencia de los datos experimentales.	89
Figura 6.3	Conjunto de transitorios obtenidos del sistema $1 \times 10^{-3} \text{M PdCl}_2 + 1 \text{M de NH}_4\text{Cl}$ a $\text{pH}=7$ sobre HOPG.	90
Figura 6.4	Comparación de los diferentes transitorios experimentales normalizados a través de las coordenadas de los máximos locales respectivos (t_m, j_m) para un a) primer máximo y un b) segundo máximo, con las curvas teóricas adimensionales correspondientes a la nucleación 3D instantánea (ecuación (5.4)) y nucleación 3D progresiva (ecuación (5.5)).	92
Figura 6.5	Comparación entre la densidad experimental transitoria (<i>línea gruesa</i>), registrado durante la electrodeposición de paladio sobre HOPG cuando un valor de sobrepotencial de -1.100V se aplicó con una teórica transitoria (o) generados mediante el ajuste no lineal a la ecuación (5.6)	93
Figura 6.6	Gráficos $\ln A$ vs η^{-2} , que se utilizaron para calcular la energía libre de Gibbs de nucleación acorde a la ecuación (5.15). Las líneas rectas corresponden al ajuste lineal de los datos experimentales.	95
Figura 6.7	Gráficos $\ln A$ vs η , que sirve para determinar el tamaño de los núcleos fundamentales de acuerdo con la ecuación (5.17). Las líneas rectas corresponden con los ajustes lineales de los datos experimentales.	96
Figura 6.8	Imágenes MEB de electrodepósitos de Pd a un sobrepotencial de -0.560V : a) 270X, b) 1100X, c) 4000X y d) 20000X del sistema HOPG / $1 \times 10^{-3} \text{M PdCl}_2 + 1 \text{M de NH}_4\text{Cl}$ a $\text{pH}=7$.	97

Índice de Figuras

Figura 6.9	Imágenes MEB de electrodepósitos de Pd a un sobrepotencial de -0.580V: a) 4300X, b) 8000X y c) 30000X del sistema HOPG / 1×10^{-3} M PdCl_2 + 1M de NH_4Cl a pH=7.	98
Figura 6.10	Imágenes MEB de electrodepósitos de Pd a un sobrepotencial de -0.600V: a) 500X, b) 8000X y c) 25000X del sistema HOPG / 1×10^{-3} M PdCl_2 + 1M de NH_4Cl a pH=7.	99
Figura 6.11	Imágenes MEB de electrodepósitos de Pd a un sobrepotencial de -0.620V: a) 220X, b) 370X, c) 10000X y d) 17000X del sistema HOPG / 1×10^{-3} M PdCl_2 + 1M de NH_4Cl a pH=7.	100
Figura 6.12	Imágenes AFM de electrodepósitos de Pd a un sobrepotencial de a) -0.560V, b) -0.580V y c) -0.620V del sistema HOPG / 1×10^{-3} M PdCl_2 + 1M de NH_4Cl a pH=7.	103
Figura A.1.1	Perfil de potencial en función del tiempo para la voltametría cíclica.	110
Figura A.1.2	Potencial en función del tiempo para un experimento de cronoamperometría.	112
Figura A.1.3	Corriente vs Tiempo, para experimentos de salto de potencial. a) Corriente, b) Control cinético y c) Control mixto.	114

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

Símbolos	Nombre
A	Constante de nucleación.
A_3	Constante de nucleación tridimensional.
A'	Constante de velocidad de nucleación.
A'_3	Constante de velocidad de nucleación tridimensional.
a	Área del sustrato.
a	Separación entre sitios de adsorción.
C^∞	Concentración infinita.
C_0	Concentración inicial de la solución.
C_0^n	Concentración de la especie depositante.
C_1	Concentración de la especie adsorbida.
D	Coefficiente de difusión.
D_{C^∞}	Coefficiente de difusión a una concentración infinita.
$d\lambda_r$	Diferencial del grado de avance de la reacción electroquímica
$\overrightarrow{d\lambda}$	Diferencial del grado de avance de la reacción electroquímica hacia la región catódica.
$\overleftarrow{d\lambda}$	Diferencial del grado de avance de la reacción electroquímica hacia la región anódica.
E_n	Energía de formación del conglomerado.
E_i	Energía de formación de un conglomerado de tamaño i .
E_{i-1}	Energía de formación de un conglomerado de tamaño $i-1$.
E_n^*	Energía de disociación de un núcleo crítico conteniendo n^* átomos.
e	Carga del electrón.
F	Constante de Faraday.
H	Factor de forma.
h	Constante de Planck.
h	Tamaño del disco.
J	Velocidad de nucleación.
J_s	Velocidad de nucleación en estado estacionario (<i>Stoyanov</i> .)
j	Densidad de corriente.
j_i	Densidad de corriente para un núcleo i .
j_r	Densidad de corriente en la reacción electroquímica.
j_{st}^{het}	Densidad de corriente para un estado estacionario heterogéneo.
K_{3C}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección paralela al sustrato debido a la nucleación y crecimiento tridimensional para los núcleos en forma de conos circulares rectos.
K_{3H}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección paralela al sustrato debido a la nucleación y crecimiento tridimensional por la reacción de evolución de hidrógeno.
K_B	Constante de Boltzman.

Índice de Símbolos

K_{SC}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección paralela al sustrato debido a la formación de centros secundarios en forma de conos circulares rectos.
K_{SH}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección paralela al sustrato debido a la formación de centros secundarios por la reacción de evolución de hidrógeno.
K'_{2H}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección perpendicular al sustrato debido a la nucleación y crecimiento en dirección perpendicular al sustrato debido a la nucleación y crecimiento bidimensional por la reacción de hidrógeno.
K'_{3C}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección perpendicular al sustrato debido a la nucleación y crecimiento tridimensional para los núcleos en forma de conos circulares rectos.
K'_{SC}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección perpendicular al sustrato debido a la formación de centros secundarios en forma de conos circulares rectos.
K'_{SH}	Constante de velocidad de crecimiento en dirección perpendicular al sustrato debido a la formación de centros secundarios por la reacción de evolución de hidrógeno.
k_{PR}	Constante de velocidad de la reacción de protones.
M	Masa molecular del electrodepósito.
M^0	Ión metálico en la superficie del electrodo.
$M^{z+}(X_0)_{Ads}$	Complejo metálico.
M_{Ads}^{z+}	Ión solvatado.
N	Nucleación.
N^S	Número de “unidades estructurales” en contacto con la superficie catalizada por unidad de volumen.
N^0	Densidad promedio de sitios activos para la nucleación.
N_A	Número de Avogadro.
N_0	Números de sitios activos para la nucleación.
N_∞	Número máximo de núcleos obtenidos.
n	Números de partículas.
n_c	Número de átomos o moléculas en un núcleo crítico.
n^*	Tamaños del núcleo crítico.
Q_D	Energía de activación para la difusión superficial.
Q_{ad}	Energía de adsorción en la superficie.
R	Velocidad de incidencia de átomos al sustrato.
R_a	Velocidad de incidencia de átomos al sustrato con una separación entre sitios de adsorción.
r^*	Radio de una isla.
r	Radio de un núcleo esférico.
S	Área de los núcleos en la fase limitante.
T	Temperatura.
t	Tiempo.
V	Volumen.

Índice de Símbolos

W_{het}^*	Barrera termodinámica para la nucleación heterogénea por condensación en una interfase plana.
W^*	Barrera termodinámica de nucleación.
X_r	Solvente o complejante en la solución.
Z	Número de electrones transferidos por ión y/o carga de ión.
ze	Número de electrones.
zF	Carga molar de transferencia.
z_r	Carga transferida en una reacción electroquímica.
Z	Carga del ión
α_{Co}	Coeficiente de reducción para la especie a depositar.
α_i	Incorporación de un ad-átomo a un conglomerado de tamaño i .
α_{PR}	Coeficiente de transferencia de carga de la reacción de adsorción de hidrógeno.
β_i	Número de maneras como un ad-átomo puede separarse de un conglomerado de tamaño i .
β_{i+1}	Número de maneras como un ad-átomo puede separarse de un conglomerado de tamaño $i+1$.
Γ	Factor no-equilibrio de Zeldovich.
ΔG_D	Energía libre de activación para transferir una unidad estructural de la solución al núcleo.
ΔG_{het}^*	Energía de formación de un núcleo crítico sobre un electrodo.
$\overline{\Delta G}$	Energía libre de electroquímica total del núcleo.
$\overline{\Delta G}^*$	Energía libre de electroquímica total del núcleo crítico.
ΔH	Barrera de activación.
Δn_i	Número de moles de cada participante en una reacción electroquímica.
Δq_r	Cantidad de carga transportada de una fase a otra mediante una reacción electroquímica.
$\Delta \lambda$	Grado de avance de reacción.
$\Delta \lambda_r$	Grado de avance de reacción electroquímica.
$\Delta \mu$	Diferencia entre el potencial químico del soluto y las unidades sólidas.
η	Sobrepotencial.

Índice de Símbolos

θ	Ángulos de contacto entre la superficie del líquido y la superficie del sólido.
θ_d	Cobertura de la superficie del electrodo con zonas de difusión.
θ_{ex}	Cobertura “extendida” o porción de la superficie que está cubierta en la ausencia de solapamiento.
θ_{ext}	Área total extendida cubierta por todas las islas.
θ'	Área fraccional cubierta a un E^o' .
ν_i	Coeficiente estequiométrico de i-ésimo componente.
ξ	Supersaturación para la formación de fases en sistemas multicomponentes.
ρ	Densidad del electrodepósito.
ρ'	Densidad del núcleo.
σ	Tensión superficial entre el sólido y la solución.
σ_n^*	Sección transversal de captura del núcleo crítico.
ν	Factor de frecuencia para el proceso de nucleación.
Ω	Volumen por unidad estructural.
ω	Volumen ocupado por una partícula en el núcleo.
ω_{n+c}	Frecuencia de colocación de los átomos individuales en el núcleo fundamental.

GLOSARIO Y ABREVIATURAS

Ad-átomo: Átomo adsorbido en la superficie del substrato.

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

AFM: Microscopía de Fuerza Atómica.

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

Doble capa: Fenómeno que se presenta cuando dos capas eléctricamente conductoras están en contacto.

Electrocristalización: Proceso químico que da lugar a la formación de una capa metálica sobre una superficie.

GCE: Electrodo de carbón vítreo.

HOPG: Grafito pirolítico altamente orientado.

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

MEB: Microscopía Electrónica de Barrido.

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

NHE: Electrodo normal de hidrógeno.

Glosario y Abreviaturas

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

Substrato: Superficie elegida para unir las partículas en estudio.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Información general del paladio.

En 1803, William Hyde Wollaston descubrió el paladio [1]; que es un elemento metálico de número atómico 46, valencias 2 y 4. Es un metal de transición del grupo platino, es brillante, color blanco plateado, blando, dúctil, maleable y poco abundante. Sin embargo, es el más abundante entre los metales del grupo platino. Se disuelve en ácido nítrico concentrado [2-4]. Los principales depósitos de paladio en el mundo se encuentran en Canadá, Rusia, África del Sur y los Estados Unidos [5]. El paladio se logra separar del platino de la siguiente manera [2]:

- a) El polvo de la aleación platino-paladio se agrega a plomo fundido.
- b) El paladio y el plomo se disuelven con ácido nítrico.
- c) Para precipitar al paladio se añade yoduro de sodio.
- d) Posteriormente el yoduro de paladio es transformado con ácido clorhídrico a cloruro de paladio.
- e) Finalmente el paladio es obtenido mediante electrólisis del cloruro de paladio.

El paladio es utilizado en la catálisis heterogénea debido a que funciona de forma muy similar a como lo hace el platino; tal es el caso de la fabricación del ácido

Capítulo 1

sulfúrico, la obtención de ácido nítrico y la oxidación de hidrocarburos residuales en los gases de escape de los motores de explosión [2].

1.2 Importancia de los electrodepósitos de paladio

Los materiales basados en paladio han sido de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en la fabricación de celdas de combustible [6,8], el almacenamiento de hidrógeno [7], en las reacciones óxido-reducción [8,9], en la catálisis [10] y en el uso de sensores [11-13]. Sin embargo, debido a su alto costo el paladio no puede ser utilizado en varias áreas a nivel industrial. Es por eso que se ha tratado de resolver esta situación mediante el incremento del área específica a través de la electrodeposición de nanopartículas de paladio sobre un sustrato más económico, como por ejemplo los formados a base carbón. Este tipo de proceso ha permitido obtener una mayor cantidad de área activa mediante una mínima cantidad de metal [14-16]. Además, si consideramos el tamaño y la forma de estas nanopartículas de forma directa con las propiedades mostradas por este material, no es de sorprender que la síntesis de nanopartículas de paladio reciban mucha atención actualmente [14-16].

1.3 Formas de sintetizar nanopartículas de paladio.

Las nanopartículas de paladio pueden ser sintetizadas por una variedad de métodos entre los que se encuentran la fotocatálisis [17], mediante líquidos iónicos

Capítulo 1

[18,20], tratamiento hidrotérmicos [17,19], arco de descarga [21] y electrodeposición [22-24]. Este último método es confiable, económico y es una técnica simple, por tal motivo resulta conveniente para el estudio del paladio. Además, se ha reportado la electrodeposición del paladio en diferentes sustratos como el oro [25], ITO [26,27], platino [28-30], alúmina [31], aluminio [32], níquel [33] y sustratos de carbono [34-41].

Estos últimos han sido preferidos, ya que es posible obtener una amplia variedad de superficies activas a bajos costos. Para este tipo de sustratos, se ha reportado que los procesos de nucleación y crecimiento del paladio sobre un electrodo de grafito corresponden a una transición de 2D a 3D [42,43]; mientras que en electrodos de carbón vítreo los procesos de nucleación tridimensional pueden cambiar de instantáneos a progresivos en soluciones a base de cloruros [44,45]. Por otro lado, en soluciones con ácido sulfúrico la electrodeposición de paladio en sustratos de GCE, HOPG y grafito inicia en una deposición a un bajo potencial seguida por una deposición a un sobrepotencial bajo un control de difusión [34, 42, 45].

Capítulo 1

1.4 Justificación

Aunque se tiene una gran cantidad de información teórica y experimental de la manera de cómo influyen diferentes variables electroquímicas en la estructura de los electrodepuestos, son pocos los análisis realizados a nivel fundamental tratando de separar los procesos de nucleación y el crecimiento de las etapas iniciales para la formación de nanopartículas de paladio. Por lo tanto, en el presente proyecto se propone aprovechar las potencialidades de la electrodeposición para obtener cúmulos nanométricos de paladio con propiedades estructurales y electrónicas específicas manipulando solamente variables macroscópicas electroquímicas.

1.5 Objetivos.

1.5.1 Objetivo general.

Realizar la síntesis de nanoestructuras de paladio por medios electroquímicos para correlacionar sus parámetros cinéticos con la morfología obtenida.

1.5.2 Objetivos específicos

- 1) Efectuar un estudio termodinámico, mediante diagramas de existencia-predominio y de tipo Pourbaix, de un baño electroquímico que contengan los cationes Pd^{2+} y NH_4^+ , y el anión Cl^- en el electrolito soporte para identificar las especies predominantes bajo nuestras condiciones de trabajo.

Capítulo 1

- 2) Identificar los potenciales donde es factible obtener cúmulos de paladio de dimensiones nanométricas, mediante estudios por voltamperometría cíclica.
- 3) Realizar un estudio cinético mediante la técnica de doble paso de potencial para determinar los parámetros cinéticos que afectan la formación de los cúmulos de paladio.

1.6 Referencias

1. C. Frondel. *Jacob Forster (1739-1806) and his connections with forsterite and palladium*, Mineralogical Magazine Vol. 38 (1972) p.545.
2. E. G. Rochow (1981). *Química Inorgánica Descriptiva*. España: Editorial Reverté S. A.
3. G. V. *Química descriptiva de los elementos de transición: una revisión de los compuestos binarios*. Costa Rica: Editorial Universidad de Costa Rica.
4. H. R. Christen (1986). *Fundamentos de la química general e inorgánica*. España: Editorial Reverté S. A.
5. D. R. Wilburn, D. I. Bleiwa. *Platinum-Group Metals-World Supply and Demand*, USGS Open-File Report (2004).

6. C. T. Hsieh, Y. Y. Liu, A. K. Roy. *Pulse electrodeposition Pd nanoclusters on grapheme-base electrodes for proton exchange membrane fuel cells*, *Electrochimica Acta* Vol. 64 (2010) p.205.
7. S. Y. Jeon, H. N. Im, J. S. Lim, E. D. Wachsman, S. J. Song. *Solvothermal synthesis of high hydrogen permeable Pd/Ag alloy particles and their hydrogen transport properties*, *Ionics* (2012).
8. C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, A. Wieckowski. *Catalysts for direct formic acid fuel cells*, *J. of Power Sources* Vol. 115 (2003) p.229.
9. T. Lopes, E. Antolini, E. R. Gonzalez. *Carbon Supported Pt-Pd as an Ethanol Tolerant Oxygen Reduction Electrocatalyst for Direct Ethano Fuel Cells*, *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 33 (20) (2008) p.5563.
10. M. P. Kapoor, A. Raj, Y. Matsumura. *Methanol decomposition over palladium supported mesoporous CeCO₂-ZrO₂ mixed oxides*, *Microporous and Mesoporous Material* Vo. 44-45 (2001) p.565.
11. M. Zhang, F. Cheng, Z. Cai, H. Yao. *Glucose Biosensor Based on Highly Dispersed Au Nanoparticles Supported on Palladium Nanowire Arrays*, *Int. J. Electrochem. Sci.* Vol. 5 (2010) p.1026.

12. D. Yang, J. Carpena-Núñez, L. F. Fonseca, A. Biaggi-Labiosa, G. W. Hunter. *Shape-controlled synthesis of palladium and copper superlattice nanowires for high-stability hydrogen sensors*, Scientific Reports (2014).
13. J. S. Noh, J. M. Lee, W. Lee. *Low-Dimensional Palladium Nanostructures for Fast and Reliable Hydrogen Gas Detection*, Sensors Vol. 11 (2011) p.825.
14. C. R. K. Rao, D. C. Trivedi. *Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications*, Coordinations Chem. Reviews Vol.249 (2005) p.613.
15. M. A. Bangar, K. Ramanathan, M. Yun, C. Lee, C. Hangarter, N. V. Myung. *Controlled Growth of a Single Palladium Nanowire between Microfabricated Electrodes*, Chem. Mater. Vol. 26 (2004) p.4955.
16. M. Łukaszewski, K. Hubkowska, U. Koss, A. Czerwiński. *On the Nature of Voltammetric Signals Originating from Hydrogen Electrodeposition into Palladium-Noble Metal Alloys*, Materials Vol. 6 (2013) p.4817.

17. R. Thapa, S. Maiti, T. H. Rana, U. N. Maiti, K. K. Chattopadhyay. *Anatase TiO₂ nanoparticles synthesis via simple Hidrothermal route: Degratation of Orange II, Methyl Orange and Rhodamine B*, J. of Mol. Catalysis Vol. 363-364 (2012) p.223.
18. T. Iimori, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, M. Kato, N. Ohta. *Visible photoluminescence of gold nanoparticles prepared by sputter deposition technique in a room-temperature ionic liquid*, Chem. Phys. Letters Vol. 586 (2013) p.100.
19. W. Lu, F. Liao, Y. Luo, G. Chang, X. Sun. *Hydrothermal synthesis of well-stable silver nanoparticles and their application for enzymeless hydrogen peroxide detection*, Electrochimica Acta Vol. 56 (2011) p.2295.
20. A. Banerjee, R. Theron, R. W. J. Scott. *Design, synthesis, catalytic application, and strategic redispersion plasmodic silver nanoparticles in ionic liquid media*, J. Mol. Catalysis A: Chemical Vol. 393 (2014) p.105.
21. F. Fang, J. Kennedy, E. Manikandan, J. Futter, A. Markwitz. *Morphology and characterization of TiO₂ nanoparticles syntethesized by arc charge*, Chemical Physics Letters Vol. 521 (2012) p.86.

22. H. Usui. *Electrochemical self-assembly synthesis of zinc oxide nanoparticles and lamellar-structured organic/inorganic hybrids by electrodeposition in surfactant solution*, *Electrochimica Acta* Vol. 56 (2011) p.3934.
23. G. Gotti, K. Fajerweg, D. Evrard, P. Gros. *Electrodeposited gold nanoparticles on glassy carbon: Correlation between nanoparticles characteristics and oxygen reduction kinetics media*, *Electrochimica Acta* Vol. 128 (2014) p.412.
24. B. Y. Yoo, S. C. Hernandez, B. Koo, Y. Rheem, N. V. Myung. *Electrochemically fabricated zero-valent iron, iron-nickel, and iron-palladium nanowires for environmental remediation applications*, *Water Science & Technology* Vol. 55 (1-2) (2007) p.147.
25. M. Smiljanić, I. Srejić, B. Grgur, Z. Rakočević, S. Štrabac. *Catalysis of Hydrogen Evolution on Au(111) Modified by Spontaneously Deposited Pd Nanoislands*, *Electrocatalysis* (2012).
26. D. Xu, X. Yang, P. Daio, P. Yin. *Electrodeposition of Vertically Aligned Palladium Nanoneedles and Their Application as Active Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering*, *J. Phys. Chem. C* Vol. 118 (2014) p.9758.

27. M. Rajkumar, C. P. Hong, S. M. Chen. *Electrochemical Synthesis of Palladium Nano Urchins Decorated Multi Walled Carbon Nanotubes for Electrocatalytic Oxidation of Hidrazine and Reduction of Hydrogen peroxide*, Int. J. Electrochem. Sci. Vol. 8 (2013) p. 5262.
28. S. Cherovko, N. Kulyk, C. H. Chong. *Nanoporous palladium with sub-10nm dendrites by electrodeposition for ethanol and ethylene glycol oxidation*, The Royal Society of Chemistry (2001).
29. H. Y. Hsu, C. C. Yang. *Electrodeposition and Corrosion Resistance of Zn-Pd Alloy from the Zn-Cl₂-EMIC(1-ethyl-3-methylimidazolium chloride)-PdCl₂ Room Temperature Molten Salt*, Verlad der Seitschrift für Naturfoschung, Tübingen Vol. 03 (2003) p.1100.
30. S. M. Mitrovski, R. G. Nuzzo. *A passive microfluidic hydrogen-air fuel cell with exceptional stability and high performance*, Lab Chip Vol. 6 (2006) p.353.
31. S. Cherevko, J. Fu, N. Kulyk, S. M. Cho, S. Haam, C. H. Chung. *Electrodeposition Mechanism of Palladium Nanotube and Nanowire Arrays*, J. of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 9 (2009) p.3154.

32. N. Taşaltın, S. Öztürk, N. Kılınç, H. Yüzer, Z. Z. Öztürk. *Fabrication of vertically aligned Pd nanowire array in AAO template by electrodeposition using neutral electrolyte*, Nanoscale Res. Lett. Vol. 5 (2010) p.1137.
33. B. Pierozynski, I. M. Kowalski. *Hydrogen Evolution Reaction at Pd-Modified Nickel-Coated Carbon Fibre in 0.1 M NaOH Solution*, Int. J. Electrochem. Sci. Vol. 8 (2013) p.7938.
34. Z. Li, J. Zhang, Y. Zhou, S. Shuang, C. Dong, M. M. F. Choi. *Electrodeposition of palladium nanoparticles on fullerene modified glassy carbon electrode for methane sensing*, Electrochimica Acta Vol. 76 (2012) p.288.
35. Y. Xiao, G. Yu, J. Yuan, J. Wang, Z. Chen. *Fabrication of Pd-Ni alloy nanowire arrayson on HOPG suface by electrodeposition*, Electrochimica Acta Vol. 51 (2006) p.4128.
36. F. Li, B. Zhang, E. Wang, S. Dong. *In situ scanning tunneling microscopy studies of nanometer size palladium particles on highly oriented pyrolytic graphite*, J. of Electroanalytical Chemistry Vol. 422 (1997) p.27.

37. H. Erikson, M. Liik, A. Sarapuu, J. Kozlova, V. Sammelselg, K. Tammeveski. *Oxygen reduction on electrodeposited Pd coatings on glassy carbon*, *Electrochimica Acta* Vol. 88 (2013) p.513.
38. Z. X. Cai, C. C. Liu, G. H. Wu, X.M. Chen, X. Chen. *Palladium nanoparticles deposit on multi-walled carbon nanotubes and their catalytic applications for electrooxidation of ethanol and glucose*, *Electrochimica Acta* Vol. 112 (2013) p.756.
39. W. Ju, M. Favaro, C. Durante, L. Perini, S. Agnoli, O. Schneider, U. Stimming, G. Granozzi. *Pd nanoparticles deposited on nitrogen-doped HOPG: New Insights into the Pd-catalyzed Oxygen Reduction Reaction*, *Electrochimica Acta* (2014).
40. O. Corduneanu, V. C. Diclescu, A. M. Chicorcea-Paquim, A. M. Oliveira-Brett. *Shape-controlled palladium nanowires and nanoparticles electrodeposited on carbon electrodes*, *J. of Electroanalytical Chemistry* Vol. 624 (2008) p.97.
41. Q. Shi, G. Diao. *The electrocatalytical reduction of m-nitrophenol on palladium nanoparticles modified glassy carbon electrodes*, *Electrochimica Acta* Vol. 58 (2011) p.399.

42. M. Rezaei, S. H. Tabain, D. F. Haghshenas. *Nucleation and growth of Pd nanoparticles during electrocrystallization on pencil graphite*, *Electrochimica Acta* Vol. 59 (2012) p.360.
43. I. Danaee. *2D-3D nucleation and growth of palladium on graphite electrode*, *J. of Ind. and Eng. Chemistry* Vol. 19 (2013) p.1008.
44. T. Alemu, B.D. Assresahegn, T.R. Soreta. *Tunning the Initial Electrocnucleation Mechanism of Palladium on Glassy Carbon Electrode*, *Portugaliae Electrochimica Acta* Vol. 32(1) (2014) p.21.
45. M. Rezaei, S. H. Tabain, D. F. Haghshenas. *A kinect description of Pd electrodeposition under mixed control of charge transfer and diffusion*, *J. of Electroanalytical Chemistry* Vol. 687 (2012) p.95.

CAPÍTULO 2. ELECTROCRISTALIZACIÓN

2.1 Electrocrystalización.

La electrocrystalización es la formación de una fase sólida (*usualmente cristales*); mediante la reducción de iones metálicos durante el proceso de electrocrystalización metálica, o por la oxidación de un sustrato metálico en medio iónico, formando una capa anódica [1].

Durante el proceso de electrocrystalización, por lo general se presentan las etapas ilustradas en la figura 2.1 [2]:

Etapas:

- a) **Difusión del ión:** Se refiere al movimiento de los iones en disolución hacia la superficie del electrodo.
- b) **Reacción química:** Durante el recorrido del ión en la interfase hacia el electrodo puede ocurrir alguna reacción química.
- c) **Adsorción o desorción:** La adsorción es un fenómeno en el cual una fase atrapa en su superficie cierta cantidad de materia mediante la liberación de energía calorífica, mientras que en la desorción la fase desprende de su superficie cierta cantidad de materia mediante la recepción de energía calorífica.
- d) **Transferencia de electrones:** La fase sólida (*electrodo*), cede electrones al ión adsorbido.

Capítulo 2

- e) **Desolvatación parcial y formación de un ad-átomo:** Se pierden algunas moléculas que forman la esfera de coordinación del ión adsorbido, donde el ión adsorbido constituye el ad-átomo.
- f) **Difusión del ad-átomo:** Es el movimiento del ad-átomo sobre la superficie del electrodo.
- g) **Formación de un núcleo crítico:** Es la unión de un átomo reducido a otro átomo reducido, hasta que se estabilizan termodinámicamente.
- h) **Crecimiento de los núcleos:** Es el aumento de un aglomerado de átomos, ya sea dos o tres dimensiones y que da lugar a la formación de una fase.

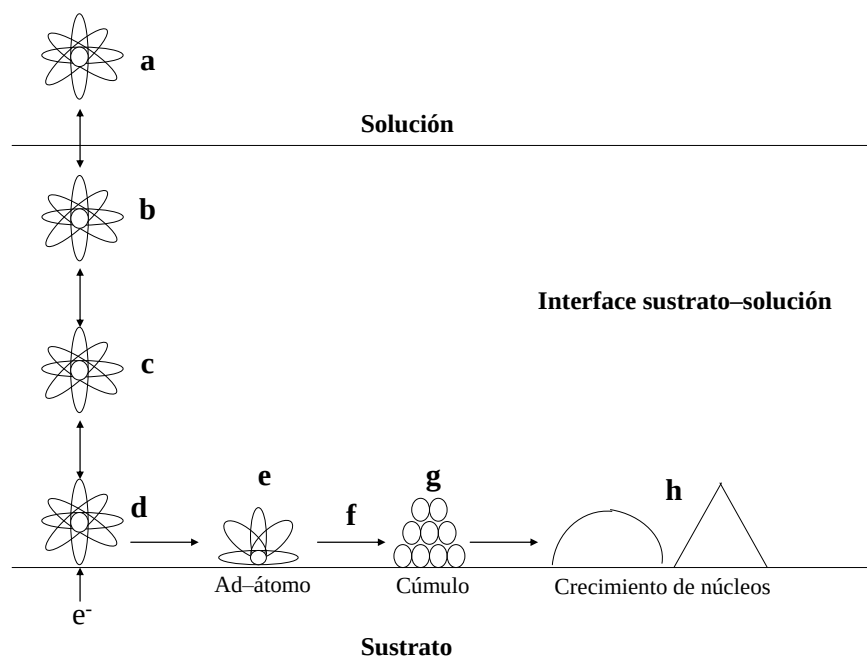


Figura 2.1. Etapas involucradas en el proceso de electrocristalización [37].

2.2 Aspectos morfológicos de la electrocristalización.

En la nucleación electroquímica, la reacción de transferencia de carga puede o no producir un átomo neutro, es decir, especies que tienen carga residual o parcial debido a que retienen parte de su esfera de solvatación. Conway y Bockris [2-4] intentaron calcular los cambios de energía involucrados en la formación de adiciones, concluyendo que las reacciones de transferencia de carga son más favorecidas en planos de superficie que en espirales, y que el crecimiento en capas o en espirales podría involucrar una difusión superficial de los ad-átomos (ver Figura 2.2).

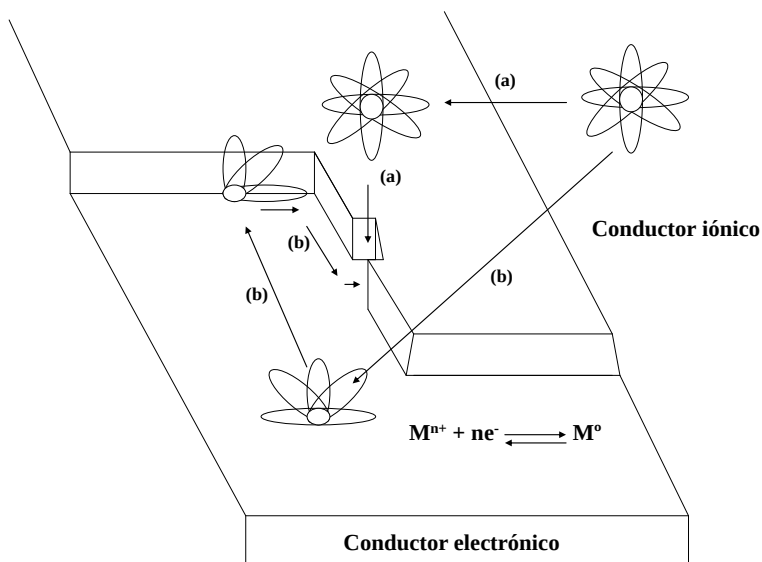


Figura 2.2. Representación esquemática del proceso de electrodeposición [37].

Capítulo 2

El átomo depositante tiene que alcanzar una posición más favorable energéticamente para formar el depósito; separándose de las moléculas que lo solvatan. El átomo realiza movimientos, dependiendo de la ruta (ver *Figura 2.2*), hasta provocar la pérdida de la esfera de coordinación, en ese momento su carga es prácticamente nula quedando incorporado al sustrato. A nivel atómico, estas irregularidades superficiales no son las únicas que presentan los sustratos que constituyen los electrodos. Las dislocaciones (*elevaciones o depresiones que se transmiten en todo el volumen*), son provocadas por la falla del orden espacial en la colocación atómica de los planos; provocando situaciones favorables en la formación de depósitos, ya que estos crecen siguiendo las irregularidades existentes en el plano del sustrato. Tal es el caso de las dislocaciones de tornillo (*Figura 2.3a*), que se presentan cuando las nuevas capas de átomos crecen siguiendo un escalón en el cual se genera un crecimiento desordenado, formando una espiral como se muestra en la *figura 2.3b*.

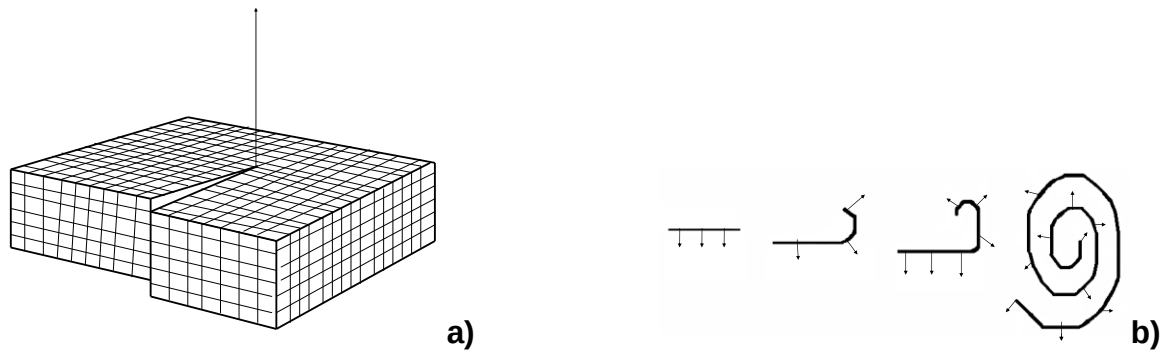


Figura 2.3. a) Formación de dislocaciones por el desplazamiento de átomos en el borde en donde la incorporación al enrejado puede ocurrir, **b)** Crecimiento en forma de espiral [3-6].

Burton, Cabrera y Frank [7] desarrollaron la teoría de crecimiento del cristal para dislocaciones tipo tornillo, siendo la extensión directa del caso electroquímico, ya que estos métodos favorecen el crecimiento del cristal con las disoluciones [8-9], ya que las condiciones energéticas se mantienen favorables para nuevos crecimientos o remociones. Budevsky [10] demostró que la naturaleza periódica del crecimiento de los cristales sigue el modelo de Kossel-Stransky [4,5]. A una mayor escala se pueden formar ordenamientos no uniformes denominados *dendritas* [11], las cuales pueden ser de dos tipos: las formadas por una punta firme que crece en un proceso de difusión esférica apoyada en círculos concéntricos, o aquellas que la punta se ha abierto y crece de forma irregular.

2.3 Nucleación.

La formación de una nueva fase en los sistemas electroquímicos se da por cambios del potencial eléctrico. Esta fase requiere de la nucleación, un proceso que ocurre bajo diferentes condiciones y generalmente tienen lugar a un sobrepotencial. Cuando es aplicado un potencial a un electrodo, comienza la formación de una nueva fase y se observa un aumento en la corriente, la cual puede ser explicada por el fenómeno de la nucleación y el crecimiento del cristal [12]. El análisis del transitorio corriente-tiempo obtenido a un potencial constante ha sido la base de investigaciones sobre la cinética de la electrocristalización desde 1955 [13]. La forma de los centros de crecimiento determina la forma de los transitorios obtenidos a partir de un potencial aplicado. Si el crecimiento de los núcleos está limitado al plano x-y de la superficie del electrodo, el proceso de nucleación y crecimiento será en *dos dimensiones (2D)*. Cuando el núcleo adquiere la forma de semiesfera o conos, el proceso se designa como nucleación y crecimiento en *tres dimensiones (3D)*. El tratamiento de la velocidad que determina la nucleación en dos o tres dimensiones fue propuesto por Erdy-Gruz y Volmer [14]. Si los núcleos se forman en un tiempo corto comparado con su tiempo de crecimiento, el proceso de nucleación se denomina como *instantáneo*; y si los núcleos son formados simultáneamente como una función del tiempo, la nucleación se llama *progresiva* [15].

2.3.1 Teorías de la nucleación.

Para explicar el fenómeno de nucleación existen dos modelos teóricos: la *Teoría clásica de la nucleación* [16-19] y la *Teoría atomista de la nucleación* [20-27]. Estas teorías se basan, para nucleación heterogénea, bajo el concepto de supersaturación y el trabajo necesario para la formación de núcleos estables. En 1878 Gibbs [28] introdujo las primeras aplicaciones cuantitativas de la teoría de crecimiento del cristal análogamente con la electrodeposición a partir de la fase vapor, así como, el concepto *forma de equilibrio* para cristales, que es la minimización de la energía libre total de la superficie para un volumen dado. De tal forma, la formación del núcleo puede visualizarse como una celda, en la que los iones son transferidos desde un plano del electrodo hacia el núcleo en formación, lo que ocurre a un sobrepotencial (η) dado. La aplicación del modelo clásico de la nucleación al proceso de electrocristalización predice que el número de átomos en un núcleo crítico es solamente uno o dos [29,30,36]; mientras que en el modelo atomístico de la nucleación, el núcleo crítico está definido como el conglomerado que, al incorporar un átomo, adquiere una probabilidad de crecer mayor que un medio [16,31].

Capítulo 2

2.3.1.1 Teoría clásica de la nucleación.

El proceso de electrodeposición es muy similar a la formación de un precipitado en solución homogénea, la diferencia radica en que la formación del precipitado se ve afectada por el grado de sobresaturación, mientras que la electrodeposición depende del sobre potencial [32]. Normalmente la nucleación (N) sigue una ley de primer orden:

$$N = N_0(1 - e^{-At}) \quad (2.1)$$

Donde N_0 es el número de sitios activos para la nucleación, y A es la constante de nucleación; pero existen dos limitantes para la ecuación (2.1):

1. **Nucleación instantánea:** Donde $N=N_0$, $At \gg 1$; lo cual es probable aplicando sobrepotenciales altos.
2. **Nucleación progresiva:** Donde $N=AN_0t$, $At \ll 1$.

En la fase de crecimiento los núcleos pueden crecer paralelos y/o perpendiculares a la superficie. Si la probabilidad de crecimiento es igual en las tres dimensiones, se forman semiesferas con área superficial de $2\pi r^2$, donde r es el radio de la esfera.

Para un proceso controlado cinéticamente, la corriente está dada para un núcleo i por:

$$j_i = nFk(2\pi r^2) \quad (2.2)$$

Donde k es una constante de proporcionalidad.

Capítulo 2

Si se introduce la dependencia del radio “ r ” sobre el tiempo “ t ”, la ecuación queda como:

$$j_i = \frac{2\pi nFM^2k^2}{\rho^2} t^2 \quad (2.3)$$

Donde M es la masa molecular del electrodepósito, ρ es su densidad, F es la constante de Faraday, n el número de partículas y k es una constante de proporcionalidad.

En el caso de una nucleación instantánea, la ecuación (2.3) se transforma en:

$$j = \frac{2\pi nFM^2k^3N_0}{\rho^2} t^2 \quad (2.4)$$

Mientras que para una nucleación progresiva:

$$j = \frac{2\pi nFM^2k^3AN_0}{\rho^3} t^3 \quad (2.5)$$

Si el proceso es controlado por difusión, para valores t pequeños, entonces se tiene la siguiente ecuación de nucleación instantánea donde D_{C_∞} es el coeficiente de difusión a una concentración infinita.

$$j = \frac{2\pi nF(2D_{C_\infty})^{3/2}M^{1/2}N_0}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad (2.6)$$

Para una nucleación progresiva tiene lugar:

$$j = \frac{2\pi nF(D_{C_\infty})^{3/2}M^{1/2}AN_0}{3\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad (2.7)$$

Capítulo 2

La nucleación también puede ser diferenciada en función del aspecto estructural de los núcleos, como:

- **Nucleación homogénea:** La formación de los núcleos ocurre con igual probabilidad en todas en todas las zonas de la superficie.
- **Nucleación heterogénea:** El nacimiento y crecimiento de pequeños núcleos se desarrolla con más frecuencia en algunos sitios que con respecto a otros.

Durante el proceso de electrodeposición se espera que el potencial aplicado al electrodo afecte al porcentaje de deposición y la forma estructural del depósito, por lo que a valores de sobrepotencial bajos, habrá más tiempo para el depósito, lo que da la formación de estructuras cristalinas perfectas.

También la forma del electrodo afecta el transporte de masa y la facilidad de los cationes a ser depositados, porque aún cuando una estructura cristalina sea deseable, no es conveniente el uso de sobrepotenciales pequeños por el bajo porcentaje de electrodeposición obtenido [33].

2.3.1.1.1 Nucleación homogénea.

La nucleación homogénea ocurre si todos los elementos que componen la fase inicial son química, energética y estructuralmente idénticos, por lo que es un proceso aleatorio. Muchas de las transformaciones de fases se llevan a cabo en discontinuidades a través del nacimiento y crecimiento de pequeños núcleos que aparecen de una nueva fase. En ausencia de agentes catalíticos, estos núcleos

Capítulo 2

aparecen en cualquier parte de la fase original y el proceso de nucleación es denominado *homogéneo* [7].

Suponiendo que el ión metálico se encuentra en equilibrio con el sustrato y el núcleo formado; el cambio en el potencial por el ión esta dado por $ze\eta$, donde z es el número de electrones transferidos por ión, e es la carga del electrón y η es el sobrepotencial, considerando un núcleo esférico de radio r , que contiene n partículas y σ es la tensión superficial entre el sólido y la solución; la energía libre de electroquímica total del núcleo ($\overline{\Delta G}$), está dada por:

$$\overline{\Delta G} = -nze\eta + 4\pi r^2\pi\sigma \quad (2.8)$$

Y n por:

$$n = \frac{4\pi^3\rho'N_A}{3M} \quad (2.9)$$

Donde ρ' es la densidad del núcleo, M es el peso molecular de las especies y N_A es el número de Avogadro.

Si se define que:

$$H = 4\pi \left(\frac{3M}{4\pi\rho N_A} \right)^{2/3} \quad (2.10)$$

Donde H es el factor de forma.

Así la ecuación (2.8) se puede escribir como:

$$\overline{\Delta G} = -nze\eta + Hn^{2/3}\sigma \quad (2.11)$$

Capítulo 2

El núcleo crecerá espontáneamente si, $n > n_c$ y se desvanecerá si $n < n_c$, donde n_c es el número de átomos o moléculas en el núcleo crítico.

El valor del núcleo crítico puede obtenerse por diferenciación de la ecuación (2.11) e igualando a cero.

$$\frac{d\overline{\Delta G}}{dn} = -ze\eta + \frac{2}{3}Hn^{1/3}\sigma = 0 \quad (2.12)$$

Entonces:

$$n = n_c = \left(\frac{2H\sigma}{3ze\eta}\right)^3 \quad (2.13)$$

Para obtener el valor de:

$$\overline{\Delta G}^* = \frac{4H^3\sigma^3}{27z^2e^2\eta^2} \quad (2.14)$$

Sin embargo, $\overline{\Delta G}^*$ es inversamente proporcional al sobrepotencial el cual está relacionado con la disminución del número crítico de átomos o con la probabilidad de aumento en la formación de núcleos. Por lo que la constante de velocidad para la nucleación homogénea se puede expresar como:

$$A' = \nu e^{\overline{\Delta G}^*/K_B T} \quad (2.15)$$

Donde ν es el factor de frecuencia para el proceso de nucleación; K_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura.

Capítulo 2

2.3.1.1.2 Nucleación heterogénea.

La energía neta para que ocurra la nucleación heterogénea es menor que para la nucleación homogénea [33].

La barrera termodinámica para la nucleación por condensación en una interfase plana está dada por [34]:

$$W_{het}^* = W_* \phi, \quad \phi = \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \theta + \frac{1}{4} \cos^3 \theta \quad (2.16)$$

Dependiendo de los valores del ángulo θ , ϕ debe tomar valores desde cero hasta uno, este valor de ϕ depende del mecanismo de la catálisis de nucleación.

La siguiente ecuación puede emplearse para describir la proporción de densidad de corriente entre unidades estructurales por unidades de volumen en la nucleación heterogénea para un estado estable [35]:

$$j_{st}^{het} \cong N^S \frac{K_B T}{h} \exp \left[- \frac{W_* \phi + \Delta G_D}{K_B T} \right] \quad (2.17)$$

Donde N^S corresponde al número de “unidades estructurales” en contacto con la superficie catalizada por unidad de volumen, K_B es la constante de Boltzman, h es la constante de Planck, ΔG_D es la energía libre de activación para transferir una unidad estructural de la solución al núcleo, W_* es la barrera termodinámica de nucleación.

La energía de formación de un núcleo crítico sobre un electrodo puede representarse con la siguiente ecuación [35]:

Capítulo 2

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi\sigma^3 M^2 \phi(\theta)}{3\rho^2 z^2 F^2 \eta^2} \quad (2.18)$$

Donde σ es la tensión superficial entre el sólido y la solución, M es el peso molecular de la especie depositante, ρ es la densidad del depósito, η es el sobrepotencial, F la constante de Faraday, θ es el ángulo de contacto entre la superficie del líquido y la superficie del sólido, y z es la carga del ión.

De la ecuación anterior se puede obtener el radio crítico del conglomerado, definido por la siguiente expresión:

$$r^* = \frac{2\sigma M}{\rho z F |\eta|} \quad (2.19)$$

2.3.1.2 Teoría atomista de la nucleación.

Walton [21] desarrolló una expresión para evaluar la concentración de conglomerado empleando mecánica estadística. Esto lo hizo derivando la velocidad de nucleación sobre bases cinéticas, y evitando así el concepto de energía superficial, que resulta inadecuado aplicar para conglomerados pequeños.

$$C_0^n / N_0 = (C_1 / N_0)^n \exp(E_n / KT) \quad (2.20)$$

Donde N_0 es la densidad numérica de sitios de adsorción en la superficie del sustrato, que se supone mayor que C_1 , la densidad numérica de formación del conglomerado, tomando el cero de la energía potencial como la del átomo adsorbido.

Capítulo 2

La velocidad de nucleación se calcula suponiendo que todos los conglomerados mayores que el núcleo crítico son separados inmediatamente del sistema; la posibilidad de decaimiento de núcleos supercríticos es considerada como poco probable y por tanto se desprecia, así que la velocidad de nucleación se expresa.

$$J = R \frac{\sigma_{n^*}}{a} \left(\frac{R_a^2}{v} \right)^2 \exp\{[(n^* + 1)Q_{ad} + E_{n^*} - Q_D]/KT\} \quad (2.21)$$

Donde R es la velocidad de incidencia de átomos al sustrato, σ_{n^*} es la sección transversal de captura del núcleo crítico, a es la separación entre sitios de adsorción, v es la frecuencia de intentos, Q_{ad} es la energía de adsorción en la superficie y Q_D es la energía de activación para la difusión superficial, n^* solo puede adoptar valores enteros ya que representan el tamaño del núcleo crítico.

Stoyanov [15] dedujo la velocidad de nucleación evitando los conceptos de núcleo crítico y concentración en equilibrio de conglomerados, partiendo de la expresión para la velocidad de Becker y Döring [17],

$$J_S = \frac{\omega_{+1} C_1}{1 + \sum_{i=2}^m \frac{\omega_{-2} \omega_{-3} \dots \omega_{-i}}{\omega_{+2} \omega_{+3} \dots \omega_{+i}}} \quad (2.22)$$

Donde ω_{+1} y ω_{-1} son las frecuencias de incorporación y separación de átomos respectivamente, dadas por:

$$\omega_{+1} = \alpha_i \frac{C_i}{N_0} v \exp\left[-\frac{Q_D}{KT}\right] \quad (2.23)$$

Y

Capítulo 2

$$\omega_{-1} = \beta_i \nu \exp \left[\frac{-E_i - E_{i-1} + Q_D}{KT} \right] \quad (2.24)$$

Donde α_i es el número de maneras de formar un conglomerado de tamaño $i+1$ incorporando un ad-átomo a un conglomerado de tamaño i , β_i es el número de maneras como un ad-átomo puede separarse de un conglomerado de tamaño i , dado que para cada nacimiento $i \rightarrow i+1$, existe una muerte correspondiente $i+1 \rightarrow i$, α_i y β_i están relacionados por:

$$\alpha_i = \beta_{i+1} \quad (2.25)$$

Sustituyendo (2.23), (2.24) y (2.25) en (2.22), se obtiene la velocidad de nucleación en estado estacionario:

$$J_S = \frac{\omega_{+1} C_1}{1 + \sum_{i=2}^m \prod_{j=2}^i \frac{B_j N_0 \exp(-E_j/KT) \exp(-E_{j-1}/KT)}{B_{j+1} C_1}} \quad (2.26)$$

Recordando que $E_1=0$ y que $\alpha_1=\beta_2$, se obtiene:

$$J_S = \frac{\omega_{+1} C_1}{1 + \sum_{i=1}^m \frac{\beta_2}{\alpha_i} \left(\frac{N_i}{C_i} \right)^{i-1} \exp(-E_i/KT)} \quad (2.27)$$

La ecuación (2.27) se reduce a la ecuación (2.21) cuando cualquiera de los términos en la parte del denominador es mucho mayor que los demás, lo que recupera el concepto de núcleo crítico.

2.4 Referencias.

1. F. C. Walsh, M. E. Herron. *Electrocrystallization and electrochemical control of crystals growth: fundamental considerations and electrodeposition of metals*. J. of Phys. D: Applied Physics Vol.24 (2) (1991) p.217.
2. M. E. Palomar-Pardavé, M. en Q. (1998). *Influencia de las propiedades físicoquímicas sobre el proceso de electronucleación de metales sobre sustratos de diferente naturaleza (superficies mono y policristalinas). Desarrollo de modelos teóricos que describen la formación y crecimiento de núcleos metálicos que involucran las transiciones de nucleación 2D-2D y 2D-3D*. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Edo. de México, México.
3. W. Kossel. *Zur Theorie des Kristallwachstums*, Narch. Ges. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl. (1927) p.135.
4. Z. Stranski. *To the theory of crystal growth*, Phys. Chem Vol. 136 (1928) p.259.
5. Vetter K. J. (1967). *Electrochemical kinetics theoretical and experimental aspects*. Michigan University: Academic Press.

Capítulo 2

6. B. E. Conway, J. O'M. Bockis. *On the calculation of potential energy profile diagrams for processes in electrolytic metal deposition*. Electrochim. Acta (3) (1961) p.340.
7. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank. *The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces*, Phil. Trans. Roy. Soc. London Series A243 (1951) p.299.
8. D. A. Vermilyea. *On the Theory of Electrolytic Crystal Growth*. J. Chem. Phys. Vol.25 (6) (1956) p.1254.
9. M. Fleischmann, H. R. Thirsk. *Anodic Electrocrystallization*, Electrochim. Acta Vol.2 (1960) p.22.
10. E. B. Budevski. *Progress in surface and membrane science*, (Eds) D.A. Cadenhead and J. F. Daniell, 11 (1976) 71 Academic Press.
11. D. Barkey. *Morphology Selection and the Concentration Boundary Layer in Electrochemical Deposition*, J. Electrochem. Soc. Vol.138 (10) (1991) p.2912.

12. M. Fleischmann, H. R. Thirsk. *An investigation of electrochemical kinetics at constant overvoltage. The behaviour of the lead dioxide electrode. Part 5. - The formation of lead sulphate and the phase change to lead dioxide*, Trans. Faraday Soc. Vol.51 (1955) p.71.
13. G. Zinsmeister. *A contribution to Frenkel's theory of condensation*, Vacuum vol.16 (10) (1966) p.529.
14. T. Erdy–Gruz, M. Volmer, Physik. Chem., 165 (1931) 258.
15. S. Stoyanov. *On the atomistic Theory of nucleation rate*, Thin Solid Films Vol.18 (1) (1973) p.91.
16. M. Volmer, A. Weber, Z. Physik. Chem., 119 (1925) 227.
17. V. R. Becker, W. Döring. *Attenuate Kinetic Treatment of Nucleation in Supersaturated (Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen)*. Kinetische Behandlung der Keimbildung usw. Vol.24 (1935) p.719.
18. M. Volmer. *Über Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der Heterogenen Katalyse*. Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, Electrochem. 35 (1929) 555.

Capítulo 2

19. Niedemayer R., Mayer H. (1966). *Basic problems in thin film physics (Grundprobleme der Physik dünner Schichten)*. Göttingen: Ed. Vandenhoeck & Ruprecht.
20. A. Milchev, S. Stoyanov, R. Kaishev. *Atomistic Theory of Electrolytic Nucleation II*. Thin Solid Films Vol.22 (1974) p.267.
21. D. Walton. *Nucleation of vapor deposits*. J. of Chem. Phys. Vol.37 (10) (1962) p.2182.
22. A. Milchev, S. Stoyanov. *Classical and atomistic models of electrolytic nucleation comparison with experimental data*. J. Electroanal. Chem. Vol.72 (1) (1976) p.33.
23. A. Milchev, E. Vassileva, V. Kertov. *Electrolytic nucleation of silver on a glassy carbon electrode: Part I. Mechanism of critical nucleus formation*. J. Electroanal. Chem. Vol.107 (1980) p.323.
24. A. Milchev, E. Vassileva. *Electrolytic Nucleation of silver on a glassy carbon electrode: Part II. Steady-state nucleation rate*. J. Electroanal. Chem. Vol.107 (1980) p.337.

Capítulo 2

25. A. Milchev, E. Vassileva. *Electrolytic Nucleation of silver on a glassy carbon electrode: Part II. Steady-state nucleation rate*. J. Electroanal. Chem. Vol.107 (1980) p.337.
26. V. Tsakova, A. Milchev. *Comparative studies of electrochemical phase formation by amperometric and microscopic methods: Part I. Nucleation kinetics in dilute solutions of mercury nitrate*. J. Electroanal. Chem. Vol.235 (1987) p.237.
27. V. Tsakova, A. Milchev. *Comparative studies of electrochemical phase formation by amperometric and microscopic methods: Part II. Nucleation kinetics in the presence of surfactants*. J. Electroanal. Chem. Vol.235 (1987) p.249.
28. Gibbs J. W. (1928). *The Collected Works of J. Willard Gibbs, Ph.D., LL.D.* London: LONGMANS, GREEN AND CO.
29. Gomez G. M., Ph. D. Thesis (1988). *The electrocrystallization of zinc*. Coventry Polytechnic, London.
30. Abyaneh Y. M., Ph. D. Thesis (1980). *The electrocrystallization of nickel*. Southampton University.

Capítulo 2

31. A. Milchev, S. Stoyanov, R. Kaishev. *Atomistic theory of electrolytic nucleation: II*. Thin Solid Films Vol.22 (3) (1974) p.267.
32. Conway B. E., Bockris J. O'M., Yeager E., Khan S.U.M, White R.E. (1983). *Comprehensive Treatise of Electrochemistry; Volume 7: Kinetics and Mechanism of Electrode Processes*. New York: Plenum Press, Cap.7, pp.451-528.
33. Brett. C. M. A., Brett A. M. O. (1993). *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. New York: Oxford science publications. p.341.
34. F. J. de Zwaan, Interim Thesis (2006). *Mathematical Models for Simultaneous Particle Dissolution and Nucleation during Heat Treatment of Aluminium Alloys*.
35. Schmelzer J. W. P. (2006). *Nucleation Theory and Applications*. Federal Republic of Germany: WILEY-VCH.
36. B. R. Scharifker, J. Mostany *Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per sites*. J. Electroanal. Chem. Vol.177 (1) (1984) p.13.

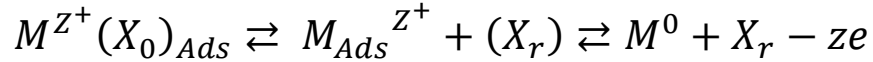
Capítulo 2

37. N. Ramos-Lora, Química (2007). *Electrodepósitos metálicos coloreados a base de cobalto*. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Edo. de Hidalgo, Pachuca.

CAPÍTULO 3. MODELOS MATEMÁTICOS DE ELECTROCRISTALIZACIÓN

3.1 Modelos de nucleación y crecimiento, limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento.

En un electrodo metálico puede ocurrir una reacción de transferencia de carga, que consiste en el proceso [1]:



Donde M^0 es un ión metálico en la superficie del electrodo que puede encontrarse en un sitio normal de la red, pero que generalmente estará como un ad-átomo (*átomo adsorbido en la superficie*), X_r puede ser el solvente o un complejante en la solución, M_{Ads}^{Z+} es el ión solvatado, $M^{Z+}(X_0)_{Ads}$ es un complejo metálico y ze es el número de electrones. Durante una reacción electroquímica para un tiempo Δt , el número de cada especie participante varía en un valor determinado Δn_i . Los cocientes entre los Δn_i y los coeficientes estequiométricos de la reacción total v_i , que tienen igual valor para todos los participantes de la reacción, por lo tanto:

$$\frac{\Delta n_i}{v_i} = \Delta \lambda \quad (3.1)$$

Capítulo 3

Donde $\Delta\lambda$ es el grado de avance de la reacción. De acuerdo a la ley de Faraday la cantidad de carga transportada de una fase a otra mediante una reacción electroquímica, es directamente proporcional al grado de avance de la reacción.

$$\Delta q_r = z_r F \Delta \lambda_r \quad (3.2)$$

La velocidad de reacción se obtiene a partir de.

$$\frac{d\lambda_r}{dt} = \frac{\overrightarrow{d\lambda}}{dt} - \frac{\overleftarrow{d\lambda}}{dt} \quad (3.3)$$

Recordando que la cantidad de materia transformada está ligada a un transporte de carga a través de la interfase, la velocidad de reacción esta dada por la ecuación (3.2) que corresponde a una corriente de reacción, dada por:

$$j_r = \frac{dq_r}{dt} = z_r F * \frac{d\lambda_r}{dt} \quad (3.4)$$

3.2 Aspectos morfológicos de la electrocristalización.

Generalmente se acepta que al inicio los núcleos crecen de manera independiente y su crecimiento es controlado por difusión hemisférica (*a tiempos cortos*); después de cierto tiempo los campos de difusión interactúan alrededor de cada núcleo (*se traslapan*) hasta que eventualmente el crecimiento del depósito es controlado por difusión lineal sobre toda la superficie del electrodo (*a tiempos largos*) [2].

3.2.1 Proceso de nucleación tridimensional (3D).

La densidad de corriente para un número fijo (N) de núcleos maduros, cuyo crecimiento hemisférico es controlado por transferencia de masa, se puede representar con la siguiente ecuación [3]:

$$j = \frac{zF\pi N(2Dc)^{3/2}M^{1/2}t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (3.5)$$

Donde zF es la cantidad de carga de las especies depositadas, D es el coeficiente de difusión, t es el tiempo, M es la masa molecular y ρ es su densidad.

Se ha observado en muchos experimentos [3] que el valor de la densidad de núcleos se aproxima rápidamente a un límite, un valor constante; porque el número de sitios disponibles, al sobrepotencial particular, se han agotado o debido a la presencia de depleciones, y la polarización atenúa el sobrevoltaje en la superficie equipotencial del substrato o de los demás núcleos maduros. Esta condición de nucleación invariablemente se refiere a la nucleación instantánea que es diferente de la condición para la nucleación progresiva, donde los núcleos frescos son formados constantemente [3,4], cuya densidad de corriente está descrita por la siguiente ecuación:

$$j(t) = \frac{2zFAN_{\infty}\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}t^{1/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (3.6)$$

Capítulo 3

Donde A es la constante de velocidad, t es el tiempo y N_{∞} es el número máximo de núcleos obtenidos, esta ecuación está restringida a la formación de núcleos tridimensionales o núcleos maduros actuando como puntos de hundimiento.

3.2.2 Centros de crecimiento con geometría de conos circulares rectos.

El efecto del traslape en el transitorio para el crecimiento tridimensional considerando conos circulares rectos, fue estimado por Armstrong, Fleischmann y Thirsk [5,6]. Considerando el centro de crecimiento con geometría de cono circular recto, en el cual el crecimiento paralelo a la superficie del sustrato tiene lugar con la constante de velocidad k y el crecimiento perpendicular a la superficie ocurre con la constante de velocidad k' de la figura 3.1.

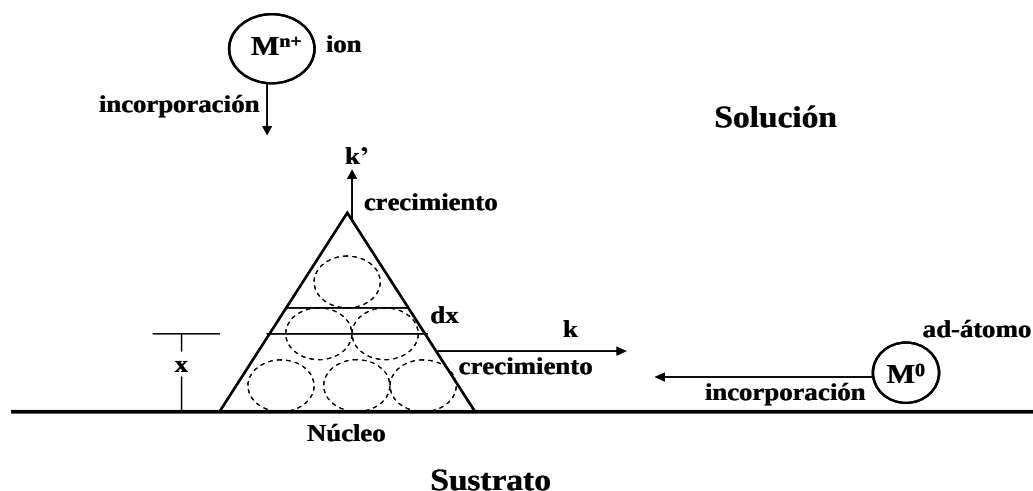


Figura 3.1 Crecimiento de un cono circular recto tridimensional sobre la superficie de un sustrato [7].

Capítulo 3

Para dicho análisis [8] se considera que un elemento de espesor x del centro en función del tiempo (u), puede expresarse como:

$$x = \frac{Mk'_{3c}u}{\rho} \quad (3.7)$$

Y contribuye con un diferencial de corriente igual a:

$$di = \frac{zFa\pi Mk_{3c}^2 N_0}{\rho} \left[2(t-u) - \frac{2}{A'_{3c}} + \frac{2}{A'_{3c}} * \exp(-A'_{3c}(t-u)) \right] * \exp\left\{-\frac{\pi M^2 k_{3c}^2 N_0}{\rho^2} \left[(t-u)^2 - \frac{2(t-u)}{A'_{3c}} + \frac{2}{A'_{3c}} - \frac{2}{A'_{3c}} * \exp(-A'_{3c}(t-u)) \right] \right\} * \frac{Mk_{3c}}{\rho} du \quad (3.8)$$

La integración en el rango $0 \rightarrow t$ conduce a la siguiente ecuación:

$$i = zFk'_{3c}a \left\{ 1 - \exp - \left[\frac{\pi M^2 k_{3c}^2 N_0}{\rho} \left(t^2 - \frac{2t}{A'_{3c}} + \frac{2}{A'^2_{3c}} - \frac{2}{A'^2_{3c}} * \exp(-A'_{3c}t) \right) \right] \right\} \quad (3.9)$$

La ecuación anterior tiene dos límites, uno para la nucleación instantánea y otro para la nucleación progresiva.

Si además se considera la contribución de la corriente debido al proceso de reducción de hidrógeno, la ecuación anterior puede describirse como:

$$i = P_4 + P_5 \{ \exp[-P_9(t - P_{10})^3] - \exp[-P_9(t - P_7)]^3 \} + P_{11} \{ 1 - \exp[-P_{12}(t - P_{13})^3] \} \quad (3.10)$$

Donde:

$$P_4 = z_H F k'_{2H} a \quad (3.11)$$

$$P_5 = Fa \left[zk'_{3c} + z_H \left(k'_{3c} + \frac{k_{3H}}{k'_{3H}/k_{3c}} \right) - k'_{2H} \right] (\mu A) \quad (3.12)$$

Capítulo 3

P_7 = Período de inducción para la formación del crecimiento 3D del núcleo (s^{-1})

$$P_9 = \frac{\pi M^2 k'_{3c} A_3}{3\rho^2} (s^{-3}) \quad (3.13)$$

P_{10} = Tiempo necesario para que cada centro alcance la altura límite previo a coalescer (s)

$$P_{11} = Fa \left[zk'_{sc} + z_H \left(k'_{sh} + k'_{sh} \left(\frac{k'_{sc}}{k_{sc}} \right) - k'_{2H} \right) \right] (\mu A) \quad (3.14)$$

$$P_{15} = \frac{\pi M^2 k_{sc}^2 A_s}{3\rho^2} (s^{-3}) \quad (3.15)$$

P_{13} = Tiempo de inducción para la formación de centros secundarios de crecimiento (s)

3.2.2.1 Criterios para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva.

Para este caso la forma de distinguir entre nucleación instantánea y progresiva es considerar tiempos cortos, aún cuando no se ha dado el traslape de los centros de crecimiento, ya que para tiempos largos ambos tipos de nucleación se aproximan de forma asintótica al mismo valor [9].

3.2.2.1.1 Nucleación instantánea.

Si la nucleación es instantánea $A'=\infty$, $N'=A/A'=N_0$; entonces la relación de corriente tiempo está dada por [6]:

$$i = zFk'_{3C}a \left(1 - \exp \left(- \frac{\pi M^2 k_{3C}^2 N_0 t^2}{\rho^2} \right) \right) \quad (3.16)$$

La forma general del transitorio potencioestático de corriente de la ecuación (3.16) se puede observar en la figura 3.2.

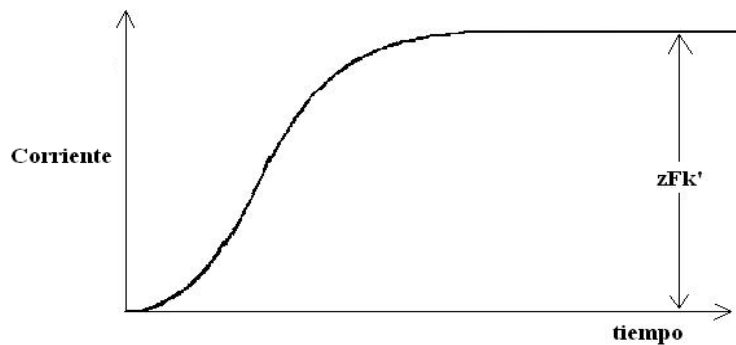


Figura 3.2 Transitorio potencioestático teórico correspondiente a la nucleación y crecimiento tridimensional instantáneo por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento.

3.2.2.1.2 Nucleación progresiva.

Si la nucleación es progresiva y $1/A'$ es grande comparada con el tiempo total, la relación corriente-tiempo está dada por [6]:

$$i = zFk'_{3C}a \left(1 - \exp \left(- \frac{\pi M^2 k_{3C}^2 A_3 t^3}{3\rho^2} \right) \right) \quad (3.17)$$

La forma general de los transitorios predichos por la ecuación (3.17) se representa en la figura 3.3.

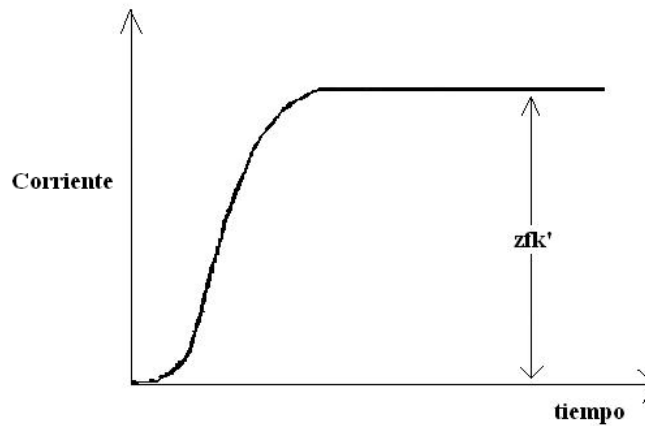
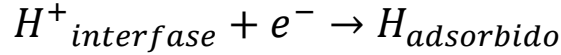


Figura 3.3 Transitorio potencioestático teórico correspondientes a un proceso de nucleación y crecimiento progresivo tridimensional limitado por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento.

3.3 Modelo de nucleación y crecimiento limitado por la difusión de la especie electroactiva.

El proceso de adsorción generalmente suele considerarse como una parte integral del proceso de transferencia de carga debido a que las especies electroactivas se adsorben en la superficie del electrodo [10]. Adicionalmente, durante la reacción de desprendimiento de hidrógeno la formación de la especie adsorbida cambia la energía libre de la transferencia del electrón por una cantidad igual a la energía libre de formación del enlace entre el átomo del hidrógeno y la superficie.

Si se considera que la reacción de reducción de protón ocurre simultáneamente con el crecimiento 3D por difusión, como lo indica la siguiente reacción:



Esta reacción es el primer paso de la reacción de reducción de protón [11] y la densidad de corriente (j_{PR}) asociada a esta reacción está dada [12] por:

$$j_{PR}(t) = P_1 S(t) \quad (3.18)$$

Donde $P_1 = z_{PR} F k_{PR}$; y $z_{PR} F$ es la carga molar transferida durante el proceso de reducción, k_{PR} es la constante de velocidad de la reacción de reducción de protón; y $S(t) = (2c_0 M / \pi \rho)^{1/2} \theta(t)$ es el área fraccional de la superficie cubierta por el electrodeposición.

$$S(t) = \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} * \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad (3.19)$$

Capítulo 3

Donde c_0 es la concentración del ión metálico en el volumen de la solución, ρ es la densidad del depósito, M es la masa molar, $P_2 = N_0 \pi k D$, $k = (8 \pi c_0 / \rho)^{1/2}$, $P_3 = A$, N_0 es el número de densidad de sitios activos para la nucleación sobre la superficie del electrodo; y A es la velocidad de nucleación.

La corriente asociada con la contribución debida al proceso de reducción de la especie electrodepositante (j_{3D}) está dada por:

$$j_{3D} = P_4 t^{-1/2} \theta(t) \quad (3.20)$$

Donde:

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}}, \text{ y } \theta(t) = \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad (3.21)$$

La corriente debida al proceso global (j_{total}) es la suma de ambas contribuciones, $j_{PR} + j_{3D}$, por lo tanto está dada por:

$$j_{total}(t) = \left(P_1^* + P_4 t^{1/2} \right) * \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (3.22)$$

$$\text{Donde } P_1^* = P_1 \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2}.$$

Si se considera que algunos parámetros dependen del potencial, se hace posible estimar el tamaño del núcleo crítico (n_c) [13] y el valor del coeficiente de transferencia de carga (α_{PR}), de la reacción de adsorción de hidrógeno, mediante la siguiente ecuación:

Capítulo 3

$$n_C = \left(\frac{K_B T}{ze} \right) \left(\frac{d \ln A}{dE} \right) - \alpha C_0 \quad (3.23)$$

Donde K_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta, e es la carga elemental del electrón, y αC_0 es el coeficiente de reducción para la especie a depositar [12]. Asumiendo que k_{PR} puede ser modelado por una relación tipo Buttlar-Volmer [14] queda expresado como:

$$k_{PR} = k_{PR}^0 \exp \left(\frac{-\alpha_{PR} z F E}{RT} \right) \quad (3.24)$$

La electrodeposición de metales en una solución acuosa es un proceso heterogéneo que involucra varios estados; que incluyen el transporte de la especie electrodepositante solvatada del volumen de la solución a la superficie del electrodo; seguida por su reducción del núcleo [15]. Además el crecimiento de los núcleos puede ocurrir a lo largo de la superficie del sustrato, dando lugar a fases bidimensionales [16] o extenderse perpendicularmente formando depósitos 3D [17]

Capítulo 3

3.3.1 Análisis sin considerar la interacción entre núcleos en crecimiento.

Hill, Schiffrin y Thompson [19] derivaron expresiones para el transitorio de corriente en los dos casos límite de nucleación instantánea y progresiva, mediante el siguiente argumento: *La corriente instantánea está relacionada con la velocidad de cambio de volumen de los centros de crecimiento y debido al pequeño tamaño del núcleo, su crecimiento es bien descrito en términos de difusión esférica localizada.*

De este modo la corriente de un núcleo hemisférico aislado está descrito para una *nucleación instantánea*, donde $j(t)$ es la corriente debida a un núcleo en función del tiempo, y está representada por:

$$j(t) = \frac{zF\pi(2DC^\infty)^{3/2}M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad (3.25)$$

En el caso de nucleación progresiva, la densidad de corriente en función del tiempo esta descrita por:

$$j(t) = \frac{2zFAN_0\pi(2Dc^\infty)^{3/2}M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} t^{3/2} \quad (3.26)$$

En estos casos los criterios de diagnóstico (*clasificación de nucleación*) es la dependencia temporal de la densidad a tiempos cortos. La densidad de corriente es proporcional a $t^{1/2}$, si la nucleación es instantánea, y proporcional a $t^{3/2}$ si la nucleación es progresiva. En la práctica, sin embargo, los transitorios

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

3.3.2 Efectos de traslape de los campos de difusión alrededor de los núcleos en crecimiento.

La principal dificultad en el análisis matemático del proceso 3D de nucleación y crecimiento, es que el proceso de nucleación ocurre en el plano de la superficie del electrodo, el crecimiento de los núcleos y la difusión de la especie depositante se extiende hacia el seno del electrolito, generando con esto un problema dimensional [20-24] intratable en términos del teorema de Avrami [25], usado para describir el traslape entre núcleos en crecimiento en el caso de la nucleación bidimensional. El efecto de traslape entre los campos de difusión de un arreglo de núcleos en crecimiento ha sido considerado teóricamente por Scharifker y Hills [26], quienes describen un formalismo teórico capaz de describir las características principales de los transitorios de corriente potencioestáticos, que involucra nucleación múltiple tridimensional de centros de crecimiento limitados por la difusión de la especie electroactiva, considerando un posible traslape de las zonas de difusión alrededor de los núcleos en crecimiento. La aproximación propuesta por Scharifker y Hills para tratar este problema, considera el área equivalente de una superficie plana a través de la cual difunde linealmente la

Capítulo 3

misma cantidad de materia que sería transferida (*a través de difusión esférica*) a un centro hemisférico en crecimiento. El traslape de los campos de difusión de núcleos individuales de este modo es reducido a un problema bidimensional, para el cual el teorema Avrami es exacto. El transitorio de corriente es obtenido considerando la difusión lineal de la especie electroactiva al área de los campos de difusión proyectados; de este modo, considerando un conjunto de núcleos del electrodo y crecimiento bajo un control por difusión. Por lo tanto la ecuación (3.27) describe la densidad de corriente transitoria para una *nucleación instantánea*:

$$j_{3Di-dc}(t) = \frac{zFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi k_c Dt)] \quad (3.27)$$

y para una *nucleación progresiva*:

$$j_{3Dp-dc}(t) = \frac{zFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{AN_0\pi k_c Dt}{2}\right) \right] \quad (3.28)$$

3.3.3 Análisis de los máximos de los transitorios.

El máximo de la densidad de corriente (i_{max}) ocurre en un tiempo máximo (t_{max}), las cuales corresponden al máximo de un transitorio que involucra una nucleación tridimensional, y se pueden evaluar igualando la primera derivada de la relación $i-t$ a cero. Las expresiones resultantes para estas cantidades son:

Capítulo 3

Para una *nucleación instantánea*:

$$t_{max} = \frac{1.2564}{N\pi k_c D} \quad (3.29)$$

$$i_{max} = 0.6382zFDc^\infty (k_c N)^{1/2} \quad (3.30)$$

Para una *nucleación progresiva*:

$$t_{max} = \left(\frac{4.6733}{AN_0\pi k'_c D} \right)^{1/2} \quad (3.31)$$

$$i_{max} = 0.4615zFD^{3/4}c^\infty (k'_c AN_0)^{1/4} \quad (3.32)$$

3.3.4 Criterios para distinguir entre nucleación instantánea y progresiva.

El producto $i_{max}^2 t_{max}$ no contiene las cantidades k_c , k'_c , AN_0 o N y puede ser un criterio de diagnóstico conveniente para establecer rápidamente el tipo de comportamiento de la *nucleación instantánea*:

$$i_{max}^2 t_{max} = 0.1629(zFc)^2 D \quad (3.33)$$

y para la *nucleación progresiva*:

$$i_{max}^2 t_{max} = 0.2598(zFc)^2 D \quad (3.34)$$

Capítulo 3

De manera alternativa el transitorio experimental puede ser presentado de forma adimensional, mediante el trazado de i^2/i_{max}^2 contra t/t_{max} la cual se puede expresar de la siguiente forma, para una *nucleación instantánea*:

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \frac{t}{t_{max}} \right] \right\}^2 \quad (3.35)$$

y para una *nucleación progresiva*:

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1.2254}{t/t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (3.36)$$

Un hecho importante es que estas ecuaciones además de representar a todo el transitorio son independientes del coeficiente de difusión (D), de la concentración (c) y de la carga de la especie depositante (zF), a diferencia de las ecuaciones (3.33) y (3.34). Las gráficas adimensionales teóricas para la nucleación instantánea y progresiva se muestran en la figura 3.4.

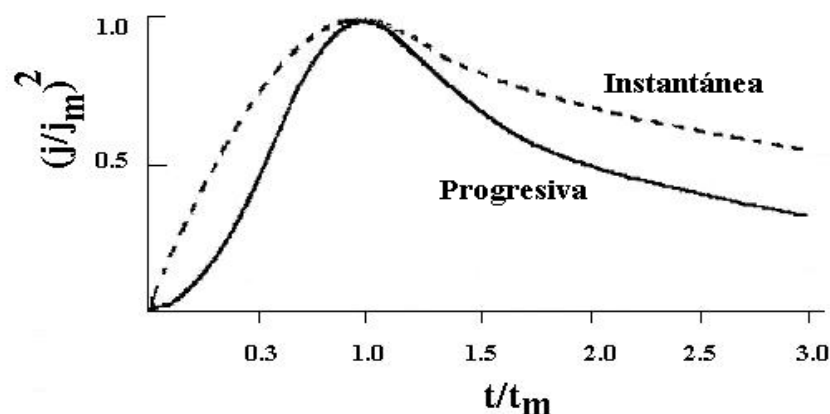


Figura 3.4. Curvas teóricas adimensionales de acuerdo con las ecuaciones (3.35) y (3.36) para el crecimiento tridimensional.

3.4 Referencias.

1. Forker W. (1971). *Cinética electroquímica*. Bueno Aires: Ed. Universitaria de Buenos Aires, Cap. 2 pp. 21-26.
2. B. R. Shcarifker, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, I. González. *Electrochemical/Chemical Deposition and Etching-On the Theory of the Potentiostatic Current Transiet for Diffusion-Controlled Three-Dimensional Electrocrystallization Processes*. J. Electrochem. S. Vol.146 (3) (1999) p.1005.

Capítulo 3

3. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro. *Electrochemical nucleation: Part II. The electrodeposition of silver on vitreous carbon*. J. of Electroanalytical Chem. Vol.138 (2) (1982) p.241.
4. G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thompson. *Electrochemical nucleation from molten salts-I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates*. Electrochimica Acta Vol.19 (11) (1974) p.657.
5. R.D. Armstrong, J.A. Harrison. *Two-Dimensional Nucleation in Electrocrystallization*. J. Electrochem. Soc. Vol.116 (1969) p.328.
6. R.D. Armstrong, M. Fleischmann, H.R. Thirsk. *The anodic behaviour of mercury in hydroxide ion solutions*. J. Electroanal. Chem. Vol.11 (3) (1969) p.208.
7. Y. M. Abyaneh, Ph.D. Thesis (1980). *The electrocrystallization of nickel*. Southampton University.
8. Gomez M.G., Ph.D. Thesis (1988). *The electrocrystallization of zinc*. Coventry Polytechnic, London.
9. T. Alonso-Vante N. (2002). *Electroquímica y electrocatálisis, Vol. 1ª*. Buenos Aires: e-libro.net, Cap.1, sección 1.8 p.72.

10. M.E. Palomar-Pardavé, M. en Q. (1998). *Influencia de las propiedades fisicoquímicas sobre el proceso de electronucleación de metales sobre sustratos de diferente naturaleza (superficie mono y policristalinas). Desarrollo de modelos teóricos que describen la formación y crecimiento de núcleos metálicos que involucran las transiciones de nucleación 2D-2D y 2D-3D*. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Edo. de México, México.
11. Conway B.E., Bockis J.O'M., Yeager E., Khan S.U.M., White R.E. (Eds.) (1983). *Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Volume 7: Kinetics and Mechanism of Electrode Processes*. New York: Plenum Press, Cap.3 pp.87-172.
12. M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo. *Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition*. *Electrochimica Acta* Vol.50 (24) (2005) p.4736.
13. Milchev A. (2002). *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, Cap.5 pp.219-228.
14. Noel M., Vasu K.I. (1990). *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*. Meerut: Oxford & IBH Publishing Co. Pvt. Ltd., Cap.7, p.309.

15. L.H. Mendoza-Huizar, J. Robles, M. Palomar-Pardavé. *Nucleation and growth of cobalt onto different substrates: Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode*. J. Electroanal. Chem. Vol.521 (1) (2002) p.95.
16. L.H. Mendoza-Huizar, J. Robles, M. Palomar-Pardavé. *Nucleation and growth of cobalt onto different substrates: Part II. The upd-opd transition onto a gold electrode*. J. Electroanal. Chem. Vol.545 (2003) p.39.
17. Bard A.J., Stratmann M., Calvo E.J. (2003). *Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 2, Interfacial Kinetics and Mass Transport*. Weinheim: Wiley-VCH, Cap.5, p.512.
18. Pletcher D., Greff R., Peat R., Peter L.M., Robinson J. (1985). *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Oxford, Cap.9, p.283.
19. G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thompson. *Electrochemical nucleation from molten salts-I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates*. Electrochimica Acta Vol.19 (11) (1974) p.657.
20. E. Bosco, S.K. Rangarajan. *Electrochemical phase formation: time-dependent nucleation and growth rates*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I: Phys. Chem. Cond. Phases Vol.77 (1981) p.483.

21. E. Bosco, S.K. Rangarajan. *Electrochemical phase formation (ECPF) and macrogrowth I: Hemispherical models*. J. Electroanal. Chem. Vol.134 (1982) p.213.
22. B. Bhattacharjee, S.K. Rangarajan. *Adsorption-nucleation/growth based model for electrochemical phase formation and Avrami ansatz for a multicomponent competitive growth process*. J. Electroanal. Chem. Vol.302 (1991) p.207.
23. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker. *Electrochemical nucleation: Part I. General considerations*. J. of Electroanal. Chem. and Inter. Electrochem. Vol.138 (2) (1982) p.225.
24. S. Fletcher, D. B. Matthews. *A new model for the nucleation and growth of thick polycrystal films. I. Calculation of volume transforms*. J. Appl. Electrochem. Vol.11 (1981) pp.1-6.
25. A. Bewick, M. Fleischmann, H.R. Thirsk. *Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel*. Trans. Faraday Soc. Vol.58 (1962) p.2200).
26. B. Scharifker, G. Hills. *Theoretical and experimental studies of multiple nucleation*. Electrochimica Acta Vol.28 (7) (1983) p.879.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA GENERAL

4.1 Selección del sustrato.

Normalmente la interacción *Metal-Sustrato* (*M-S*), influye en el proceso de electrodeposición, por tal motivo se eligieron los electrodos de carbón vítreo y HOPG, ya que presentan características semi-metálicas que disminuyen la interacción *M-S* y es posible estudiar la nucleación y crecimiento de manera aislada [1].

Los mecanismos de deposición de paladio, derivados de los transitorios de corriente cronoamperométrica [2-4], indican que la nucleación de paladio sobre electrodos de carbono proceden mediante la formación de núcleos discretos, de forma semiesférica [5-7], o en forma de erizo [8], y de tamaño uniforme [5-7].

4.2 Electrodos y su pre-tratamiento.

Los electrodepuestos de paladio se obtuvieron sobre un electrodo de carbón vítreo que presenta un área de 0.0707 cm^2 y un electrodo de HOPG con un área fija en cada serie de experimentos. La superficie del electrodo de referencia fue de Ag/AgCl y el electrodo auxiliar fue una barra de grafito. El electrodo de carbón vítreo se preparó puliendo con alúmina nanométrica hasta darle un acabado espejo y fue lavado con agua destilada; mientras que para el electrodo de HOPG

Capítulo 4

se utilizaron películas de diferente área, obtenidas mediante el desprendimiento de las mismas a partir de una placa de HOPG con una cinta adhesiva. Los experimentos electroquímicos se realizaron en un potenciostato EPSILON conectado a un ordenador personal que ejecuta el software de BASI EPSILON EC para permitir el control de los experimentos y la adquisición de datos. Los estudios voltamperométricos se llevaron a cabo en el rango de 0.800 V a -1.100 V a diferentes velocidades de barrido. El mecanismo cinético de Pd sobre GCE fue estudiado en condiciones potencioestáticas por medio del análisis de los transitorios de corriente experimentales obtenido con la técnica de doble paso de potencial. La perturbación del potencial de electrodo comenzó siempre a 0.800 V.



Figura (4.1) Imagen del potenciostato EPSILON conectado al ordenador personal que ejecuta el software de BASI EPSILON EC, junto con la celda electroquímica utilizada durante los experimentos.

4.3 Soluciones de trabajo.

Los electrodepuestos de Pd sobre GCE y HOPG se llevaron a cabo a partir de una solución acuosa que contiene 10^{-3} M de PdCl_2 y 1 M de NH_4Cl a un pH de 7. Todas las soluciones fueron preparadas utilizando reactivos grado analítico en agua ultra pura (*sistema Millipore-Q*) y desoxigenada por burbujeo en N_2 durante 15 minutos antes de cada experimento. Con el fin de verificar el comportamiento electroquímico del electrodo en el baño de electrodeposición, se llevó a cabo una voltamperometría en el rango de 0.800 a -1.100 V de potencial. El paso de potencial se impuso a diferentes potenciales los cuales se detallan en este trabajo.

4.4 Tratamiento de los datos

Para el tratamiento de los datos obtenidos durante los experimentos se utilizó hojas de cálculos en el software Microsoft Excel y también se utilizó el software Origin 6.1.

4.5 Análisis morfológico.

Finalmente se realizó el análisis morfológico del depósito obtenido sobre el sustrato de HOPG; tratando de establecer una correlación entre las condiciones experimentales de obtención del electrodeósito y las estructuras que presentan, por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) y

microscopía de fuerza atómica (MFA), cuyas imágenes fueron obtenidas con un microscopio JEOL JSPM 4210 en su modo de elevación.

4.6 Referencias.

1. L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Rios-Reyes, M. G. Gómez-Villegas. *Zinc Electrodeposition from Chloride Solutions onto Glassy Carbon Electrode*. J. Mex. Chem. Soc. Vol.53 (4) (2009) p.243.
2. I. Danaee. *2D-3D nucleation and growth of palladium on graphite electrode*. J. of Indus. and Engin. Chem. Vol.19 (2013) p.1008.
3. M. Rezaei, S. H. Tabaian, D. F. Haghsenas. *Nucleation and growth of Pd nanoparticles during electrocrystallization on pencil graphite*. Electrochimica Acta Vol.59 (2012) p.360.
4. T. Alemu, B. D. Assresahegn, T. R. Soreta. *Tuning the Initial Electronucleation Mechanism of Palladium on Glassy Carbon Electrode*. Portugaliae Electrochimica Acta Vol.32 (1) (2014) p.21.
5. O. Corduneanu, V. C. Diculescu, A. M. Chiorcea-Paquim, A. M. Oliverira-Brett. *Shape-controlled palladium nanowires and nanoparticles electrodeposited on carbon electrodes*. J. Electroanal. Chem. Vol.624 (2008) p.97.

6. Z. Li, J. Zhang, Y. Zhou, S. Shuang, C. Dong, M. M. F. Choi. *Electrodeposition of palladium nanoparticles on fullerene modified glassy carbon electrode for methane sensing*. *Electrochimica Acta* Vol.76 (2012) p.288.
7. Y. Xiao, G. Yu, J. Yuan, J. Wang, Z. Chen. *Fabrication of Pd-Ni alloy nanowire arrays on HOPG surface by electrodeposition*. *Electrochimica Acta* Vol.51 (2006) p.4213.
8. M. Rajkumar, C. P. Hong, S.-M. Chen. *Electrochemical Synthesis of Palladium Nano Urchins Decorated Multi Walled Carbon Nanotubes for Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine and Reduction of Hydrogen peroxide*. *Int. J. Electrochem. Sci.* Vol.8 (2013) p.5262.

CAPÍTULO 5. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE PALADIO SOBRE CARBÓN VÍTREO.

5.1 Introducción

Como se mencionó en el capítulo 1, los materiales basados en paladio han sido de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en la fabricación de celdas de combustibles, el almacenamiento de hidrógeno, en reacciones óxido-reducción y en el uso de sensores; pero, debido a su alto costo no es redituable el uso del paladio a un nivel industrial. Por tal motivo, este problema ha sido encarado a través de la electrodeposición del paladio sobre un sustrato, en nuestro caso sustratos a base de carbono.

Es por eso, que en el presente capítulo se estudió la electrodeposición del paladio sobre carbón vítreo, partiendo de una solución que contiene PdCl_2 y NH_4Cl , ya que de acuerdo con Escobar-Muñoz et al. [1], se sabe que los depósitos de paladio a partir de soluciones amoniacales sobre electrodos de carbono muestran un proceso de nucleación progresivo seguido por un crecimiento tridimensional, mientras que en otros estudios [1,5] se encontraron evidencias acerca del proceso de adsorción y absorción de hidrógeno en la superficie del paladio.

De igual manera Rezaei et al. [11], reporta la relación que existe entre la reducción del hidrógeno con la deposición de paladio sobre un electrodo de grafeno con base en un estudio cinético a partir de una solución amoniacal, también Ilias et al [12], reporta la manera de realizar recubrimientos de paladio sobre nanotubos de níquel y silicio a partir de soluciones amoniacales. Se debe mencionar también

Capítulo 5

que son pocas las investigaciones de los parámetros cinéticos sobre la electrodeposición del paladio, como lo es el caso de Rezaei et al, [11,13] y Palomar Pardavé et al [3].

5.2 Diagrama de tipo Pourbaix

La composición química del baño de electroplateado desempeña un papel muy importante durante el proceso de electrodeposición. Las diferentes especies químicas en el baño de deposición pueden inducir cambios en la termodinámica y los parámetros cinéticos durante el proceso de electrodeposición; incluso pueden modificar la estructura del sustrato. Por lo tanto, con el fin de establecer las especies químicas dentro del baño de electroplateado y el potencial de equilibrio en las condiciones experimentales, se llevo a cabo un estudio termodinámico mediante el empleo de los múltiples componentes del diagrama de Pourbaix [15,16]. Las constantes de equilibrio de los procesos químicos asociados a estas especies fueron obtenidas por medio del software Hydra-Medusa [14].

Los resultados se muestran en la figura 5.1. Se puede observar que en nuestras condiciones experimentales ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de PdCl_2 + 1 M de NH_4Cl a $\text{pH}=7$, en un rango de potencial de 0.800 V a -1.100 V), la especie que existe en estas condiciones es el complejo $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. En la figura 5.1, es posible observar que el potencial de equilibrio para el $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Pd}^0$ es 0.358 V vs Ag/AgCl . Por lo tanto, es posible sugerir que el proceso de reducción del paladio bajo nuestras condiciones de trabajo se representa de la siguiente manera:

Capítulo 5

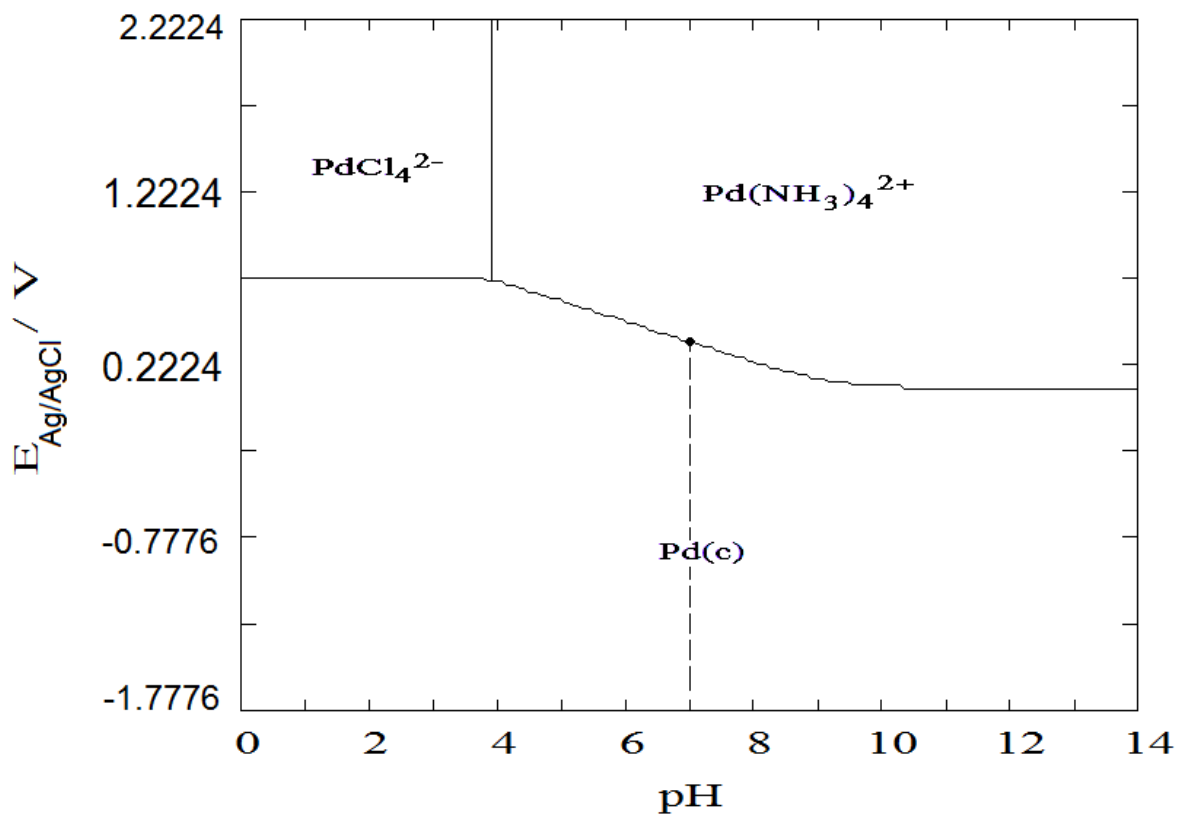


Figura (5.1) Diagrama tipo Pourbaix del sistema Pd (II)/Pd⁰ con un $\text{pNH}_3=0$, $\text{pCl}=-3.03 \times 10^{-3}$ y $\text{pPd}=3$. El punto negro en la figura representan las condiciones experimentales.

Capítulo 5

En la tabla 5.1 se muestran las reacciones de los complejos de formación del sistema de trabajo y sus constantes de formación.

Tabla (5.1) Equilibrios considerados para la construcción del diagrama tipo Pourbaix para el sistema 1×10^{-3} M de PdCl_2 , 1 M de NH_4Cl [15,16].

Equilibrio químico	Constantes de equilibrio (log K)
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pd}^0 + 4\text{NH}_4^+$	35.08
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pd}^0 + 4\text{Cl}^-$	19.43

5.3 Metodología experimental

Se llevaron a cabo estudios voltamperométricos y cronoamperométricos sobre la superficie de un electrodo de carbón vítreo, con un área superficial de 0.0707cm^2 , a partir de una solución que contenía 1×10^{-3} M de PdCl_2 , 1 M de NH_4Cl . Se empleó un electrodo de referencia de Ag/AgCl y todos los potenciales se refieren a esta escala; se utilizó una barra de grafito como contra electrodo, con un área superficial mayor a la del electrodo de trabajo. Los experimentos se llevaron a cabo con el uso de un potencióstato EPSILON controlado mediante una computadora personal a través del software EC-EPSILON.

5.4 Estudio voltamperométrico

La figura (5.2) muestra un voltamperograma cíclico típico obtenido a una velocidad de barrido de 30 mV s^{-1} . El barrido se inició en 0.800 V en la región de corriente nula, donde no se presentan procesos eletroquímicos sobre la superficie del electrodo y en -1.100 V se invirtió el sentido del barrido hacia la región anódica. Durante el barrido directo, es posible notar la formación de dos picos en -0.680 V (pico A) y -0.940 V (pico B). Para poder analizar si los picos A y B corresponden a la electrodeposición del paladio se llevó a cabo una voltametría cíclica del electrodo de carbón vítreo inmerso en una solución acuosa que solo contenía el electrolito soporte $1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$. A partir de la comparación entre los voltamperogramas mencionados, se pudo concluir que efectivamente el pico B corresponde al paladio electrodepositado durante el barrido directo. La existencia del pico A se debe a un proceso de adsorción del electrolito soporte.

Observe que después del pico B, existe un cambio de pendiente, el cual ha sido asociado con la reacción de evolución de hidrógeno sobre el paladio previamente formado sobre la superficie del electrodo [17]. Al invertir el barrido de potencial hacia la región anódica se pudo registrar la formación del pico C en -0.195 V . Este pico fue asociado con la disolución del paladio previamente electrodepositado durante el barrido directo.

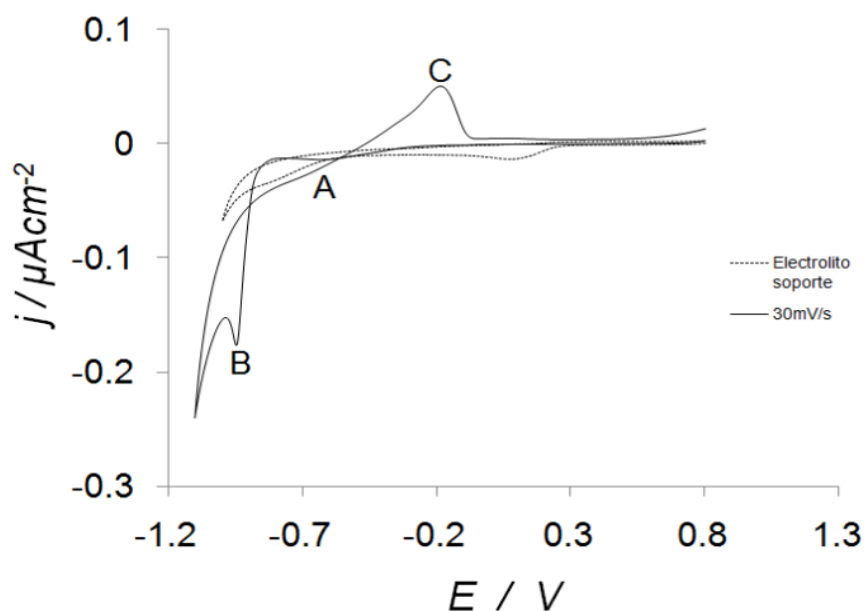


Figura (5.2) Voltamperograma cíclico registrado sobre GCE, a una velocidad de barrido de 30 mV s^{-1} obtenido a partir del sistema $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de PdCl_2 + 1 M de NH_4Cl a $\text{pH}=7$ (línea gruesa) y voltamperograma cíclico para el sistema 1 M de NH_4Cl (línea tenue).

Mediante el uso de la ecuación de Berzins-Delahay [2], ecuación (5.2), es posible determinar la etapa limitante de la electrodeposición del paladio asociada al pico B.

$$j_P = 367n^{3/2}C_0D^{1/2}\nu^{1/2} \quad (5.2)$$

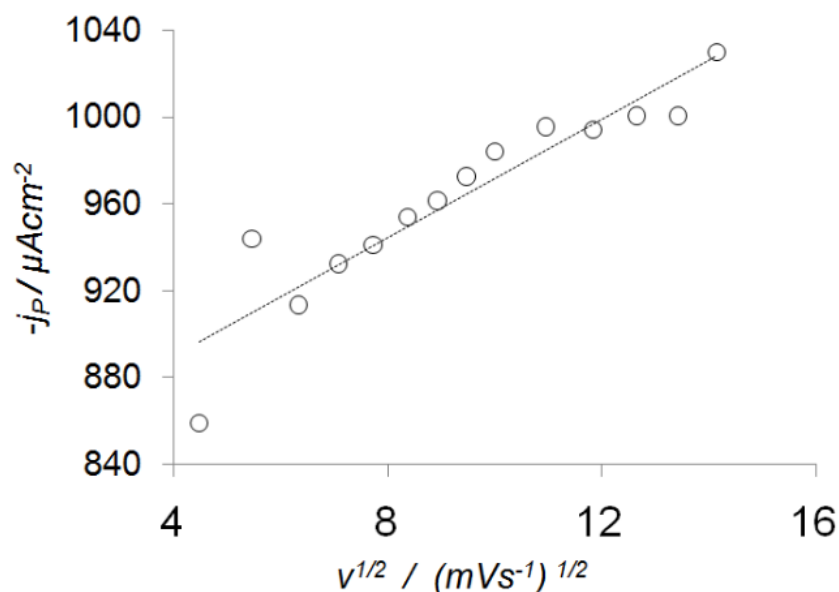


Figura (5.3) Gráfico experimental de la máxima densidad de corriente catódica (j_p) en función de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para el pico A. La línea punteada corresponde a la tendencia de los datos experimentales.

5.5 Estudio cronoamperométrico

Se sabe que es posible obtener información de los estudios cronoamperométricos sobre los procesos de electrocristalización, de los cuales se pueden obtener algunos parámetros de nucleación como lo es el valor de velocidad de nucleación, el número de densidad de sitios activos de nucleación, el coeficiente de difusión, entre otros.

La figura (5.4) muestra un conjunto de cronoamperogramas (densidad de corriente (j) vs tiempo (t)) adquiridos a diferentes potenciales mediante la técnica de doble pulso de potencial. En la misma figura observamos que a tiempos cortos hay una caída de corriente, la cual puede asociarse a un proceso de adsorción y corriente

Capítulo 5

capacitiva. Después de esta primera caída de corriente, en cada caso, j vs t pasa por un máximo y entonces se aproxima a la corriente de difusión límite de un electrodo planar. Por lo cual es importante mencionar que este comportamiento sugiere una nucleación tridimensional múltiple y con un proceso de crecimiento controlado por transferencia de masa [3].

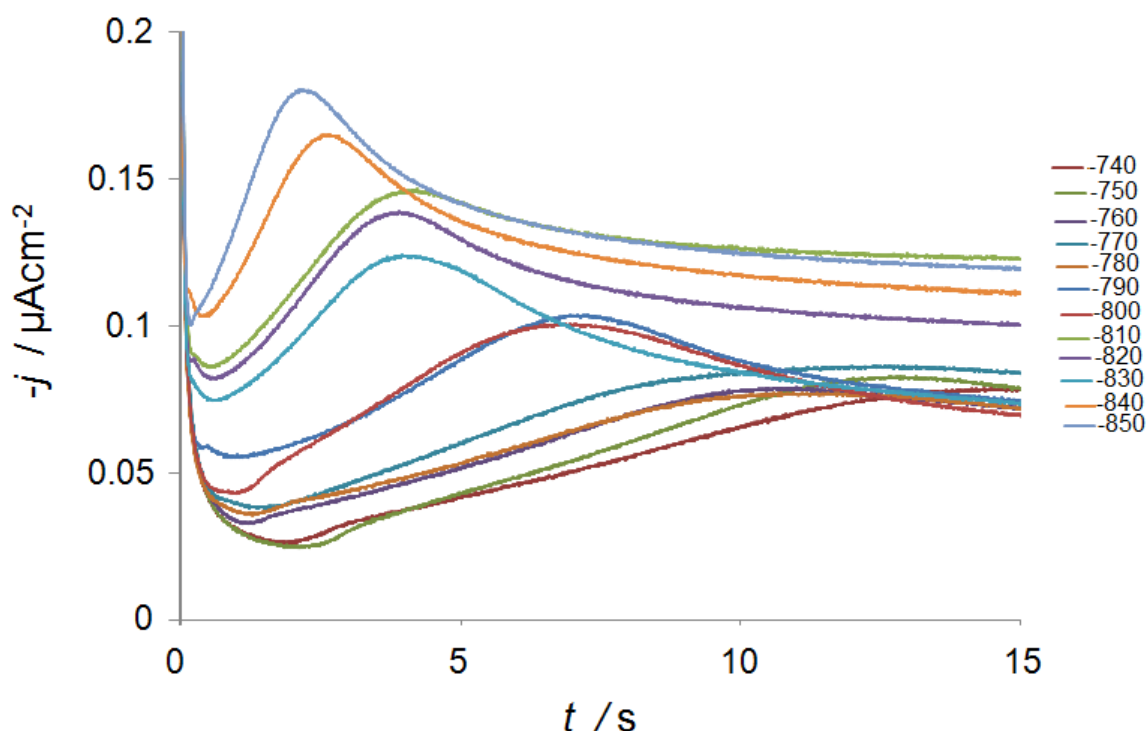


Figura (5.4) Conjunto de transitorios obtenidos del sistema $1 \times 10^{-3}\text{M}$ de PdCl_2 + 1M de NH_4Cl a $\text{pH}=7$ sobre carbón vítreo. El sistema fue obtenido por medio de la técnica de doble pulso de potencial para diferentes valores de potencial (mV) como se indica en la figura.

Para poder clasificar la nucleación de los transitorios mostrados en la figuras (5.5a) y (5.5b) como instantánea o progresiva se utilizaron los criterios

Capítulo 5

establecidos por Scharifker et al. [4], en donde los transitorios experimentales expresados en forma adimensional fueron trazados como j^2/j_m^2 vs t/t_m para compararlos con los teóricos generados a partir de las ecuaciones (5.3) y (5.4) derivadas para una nucleación instantánea y progresiva, respectivamente.

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.9542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (5.3)$$

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (5.4)$$

La figura (5.5a) y la figura (5.5b) muestran la comparación de los transitorios teóricos para cada uno de los máximos, generados por las ecuaciones (5.3) y (5.4), con los transitorios experimentales obtenidos del sistema 1×10^{-3} M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl sobre carbón vítreo. Observe que en $t/t_m < 0.5$ para ambos máximos la curva experimental sigue la respuesta predicha para una nucleación progresiva. Sin embargo, en $t/t_m > 0.5$ la curva experimental del segundo máximo sigue de cerca la respuesta esperada para una nucleación progresiva 3D, este comportamiento de las curvas puede ser asociado al proceso adicional de la reacción de evolución de hidrógeno.

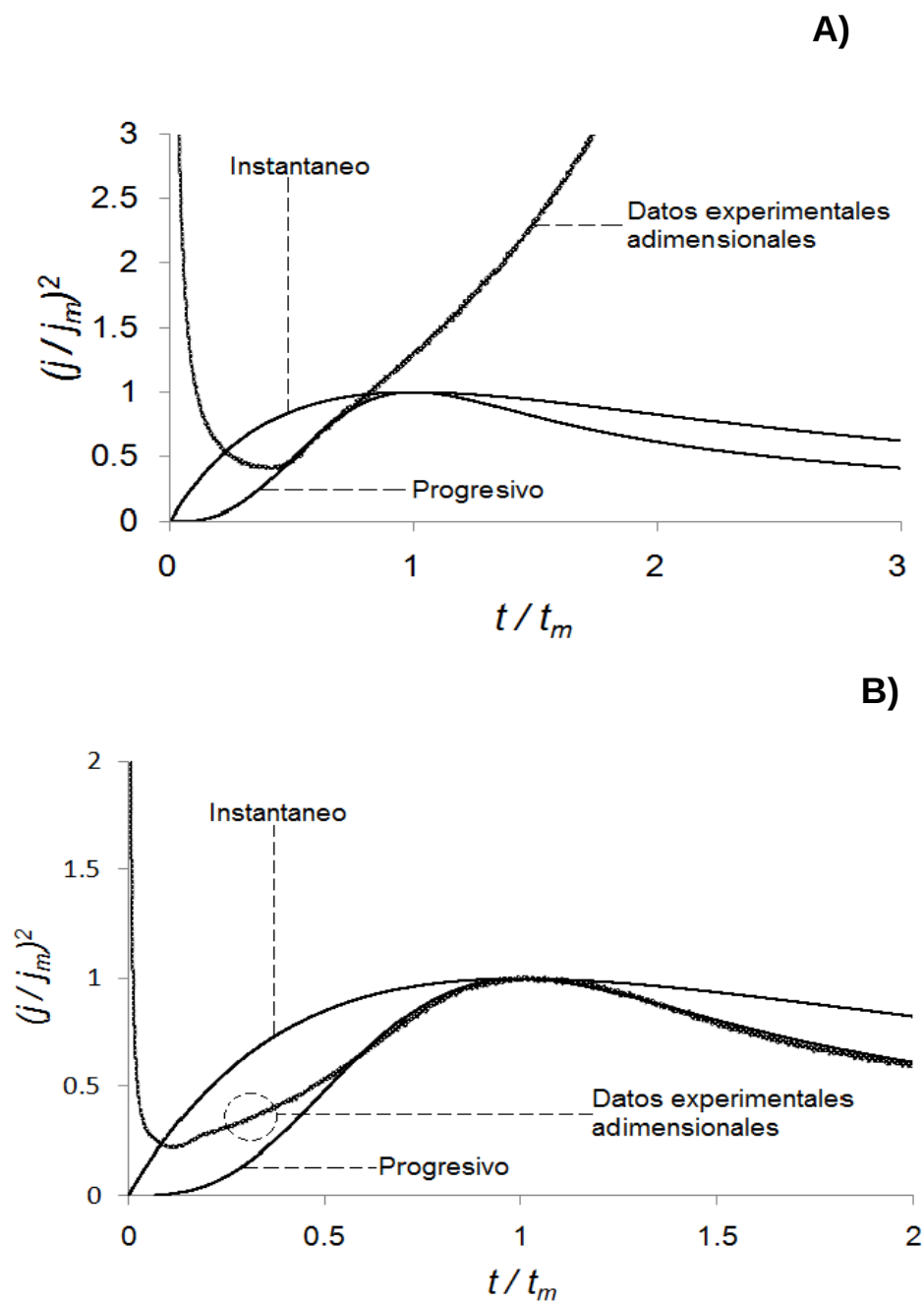


Figura (5.5) Comparación de los diferentes transitorios experimentales normalizados a través de las coordenadas de los máximos locales respectivos (t_m , j_m) para un **a)** primer máximo y un **b)** segundo máximo, con las curvas teóricas adimensionales correspondientes a la nucleación 3D instantánea (ecuación (5.3)) y nucleación 3D progresiva (ecuación (5.5)).

Palomar-Pardavé et al. [3], han propuesto que, para sistemas en donde el proceso de reducción de protones ocurre simultáneamente con el crecimiento 3D de difusión de los centros de los núcleos, la densidad de corriente total está representada por:

$$j_{3D}(t) = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) * \left(1 - \exp\left\{-P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3}\right]\right\}\right) \quad (5.5)$$

$$P_1^* = P_1 \left(\frac{2C_0 M}{\pi \rho}\right)^{1/2} \quad (5.6)$$

$$P_1 = z_{PR} F k_{PR} \quad (5.7)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D \quad (5.8)$$

$$P_3 = A \quad (5.9)$$

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}} \quad (5.10)$$

$$K = \left(\frac{8\pi C_0}{\rho}\right)^{1/2} \quad (5.11)$$

Donde $z_{PR}F$ es la carga molar transferida durante el proceso de reducción de protones, k_{PR} es la constante de velocidad de la reacción de protones, N_0 es el número de sitios de nucleación activos, A es la velocidad de nucleación, D es el coeficiente de difusión, F es la constante de Faraday y todos los demás parámetros tienen sus significados electroquímicos convencionales.

Si se considera la contribución de la doble capa de corriente inicial registrada de la contribución total del transitorio, debe ser dada por:

Capítulo 5

$$j_T = j_{dl} + j_{3D} \quad (5.12)$$

Donde

$$j_{dl}(t) = k_1 e^{-k_2 t} \quad (5.13)$$

$j_{dl}(t)$ es la densidad de corriente para un proceso de adsorción de Langmuir y Q_{ads} es la densidad de carga debido al proceso de adsorción. En la figura (5.6) se muestra una comparación de un transitorio experimental con un transitorio teórico generado mediante el ajuste no lineal de los datos experimentales con la ecuación (5.5), se puede observar que el modelo expresado por esta ecuación predice adecuadamente el comportamiento general del transitorio experimental a tiempos largos.

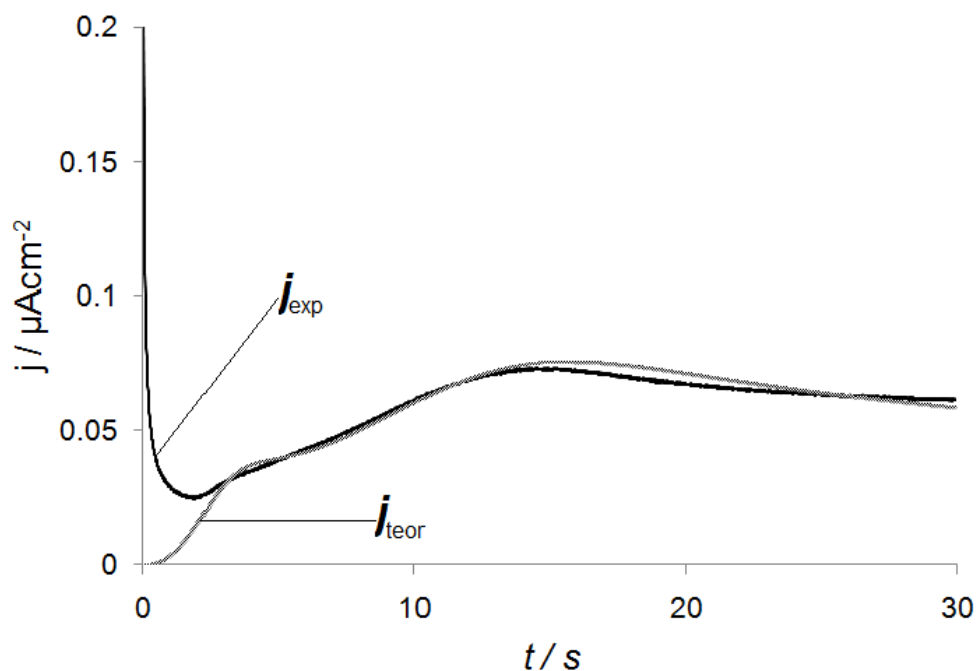


Figura (5.6) Comparación entre la densidad experimental transitoria (línea gruesa), registrado durante la electrodeposición de paladio sobre carbón vítreo cuando un valor de sobre potencial de -0.740 V se aplicó con una teórica transitoria (línea degradada) generados mediante el ajuste no lineal de la ecuación (5.5).

Los parámetros físicos obtenidos a partir de los ajustes de la ecuación (5.12) se resumen en las tablas (5.3) y (5.4). Se puede observar un incremento de A cuando el sobre potencial aplicado es mayor; sin embargo podemos observar un decremento en el valor de k_{PR} desde un potencial de -0.740 V hasta -0.760 V para el primer máximo; mientras que para el segundo máximo, el decremento en el valor de k_{PR} es continuo en los potenciales presentados en la tabla (5.3), esto sugiere un cambio en la forma de controlar la electrodeposición del paladio sobre carbón vítreo

Capítulo 5

Tabla (5.2) Dependencia de los parámetros de nucleación con el potencial aplicado durante la electrodeposición de paladio sobre un electrodo de carbón vítreo para el primer máximo.

E / mV	$k_{PR} \times 10^{-5} / cm^2 s^{-1}$	$A / cm^2 s$	$N_0 \times 10^5 / cm^{-2}$
-740	1.403	0.1	2.28
-750	1.259	0.1	2.38
-760	1.135	10	1.20
-770	2.642	3	0.195
-780	1.238	10	1.08
-790	1.238	10	6.01

Tabla (5.3) Dependencia de los parámetros de nucleación con el potencial aplicado durante la electrodeposición de paladio sobre un electrodo de carbón v
ítreo para el segundo
máximo.

E / mV	$k_{PR} \times 10^{-5} / cm^2 s^{-1}$	$A / cm^2 s$	$N_0 \times 10^6 / cm^{-2}$
-740	5.20	0.012	0.0468
-750	5.20	0.011	0.0701
-760	4.23	0.015	0.113
-770	4.02	0.040	0.0195
-780	4.02	0.015	0.105
-790	4.33	0.006	0.935

5.6 Análisis de los parámetros cinéticos

De los valores de la velocidad de nucleación presentados en las tablas (5.2) y (5.3), es posible calcular la energía libre de Gibbs de la nucleación empleando la siguiente ecuación [10]:

$$A = k_3 \exp\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) = k_3 \exp\left(-\frac{k_4}{\eta^2}\right) \quad (5.14)$$

Donde ΔG es la energía libre de Gibbs de la nucleación, J/núcleo: K_B es la constante de Boltzman ($1.38066 \times 10^{-23} \text{ J mol}^{-1}$), $k_3 = N_0 \omega_{n+C} \Gamma$, donde ω_{n+C} es la frecuencia de la colocación de los átomos individuales en el núcleo fundamental y Γ es el factor no-equilibrio de Zeldovich, el cual depende exponencialmente del sobrepotencial [6]. Por otra parte, $k_4 = -(16\pi\gamma^3 M^2 \phi(\theta) / 3\rho^2 z^2 F^2 kT)$, donde γ es la tensión interfacial del núcleo con su fase madre, $\phi(\theta)$ es una función del ángulo de contacto entre el núcleo y el sustrato [7]. Con el fin de calcular el valor de la energía libre de Gibbs de la nucleación de los transitorios experimentales, se construyó una gráfica $\ln A$ vs η^2 de acuerdo a la ecuación (5.14), posteriormente de la pendiente k_4 de la relación lineal observada, ΔG fue calculada en cada potencial particular mediante la siguiente ecuación:

$$\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) = \frac{k_4}{\eta^2} \quad (5.15)$$

Donde T es la temperatura absoluta, K . Los gráficos empalmados de $\ln A$ vs η^2 , mostraron una relación lineal dando un valor de pendiente de 57.42 y 39.31 para el primer y el segundo máximo, respectivamente. La ΔG calculada para cada máximo fue 2.363×10^{-19} J/núcleo y 1.617×10^{-19} J/núcleo respectivamente.

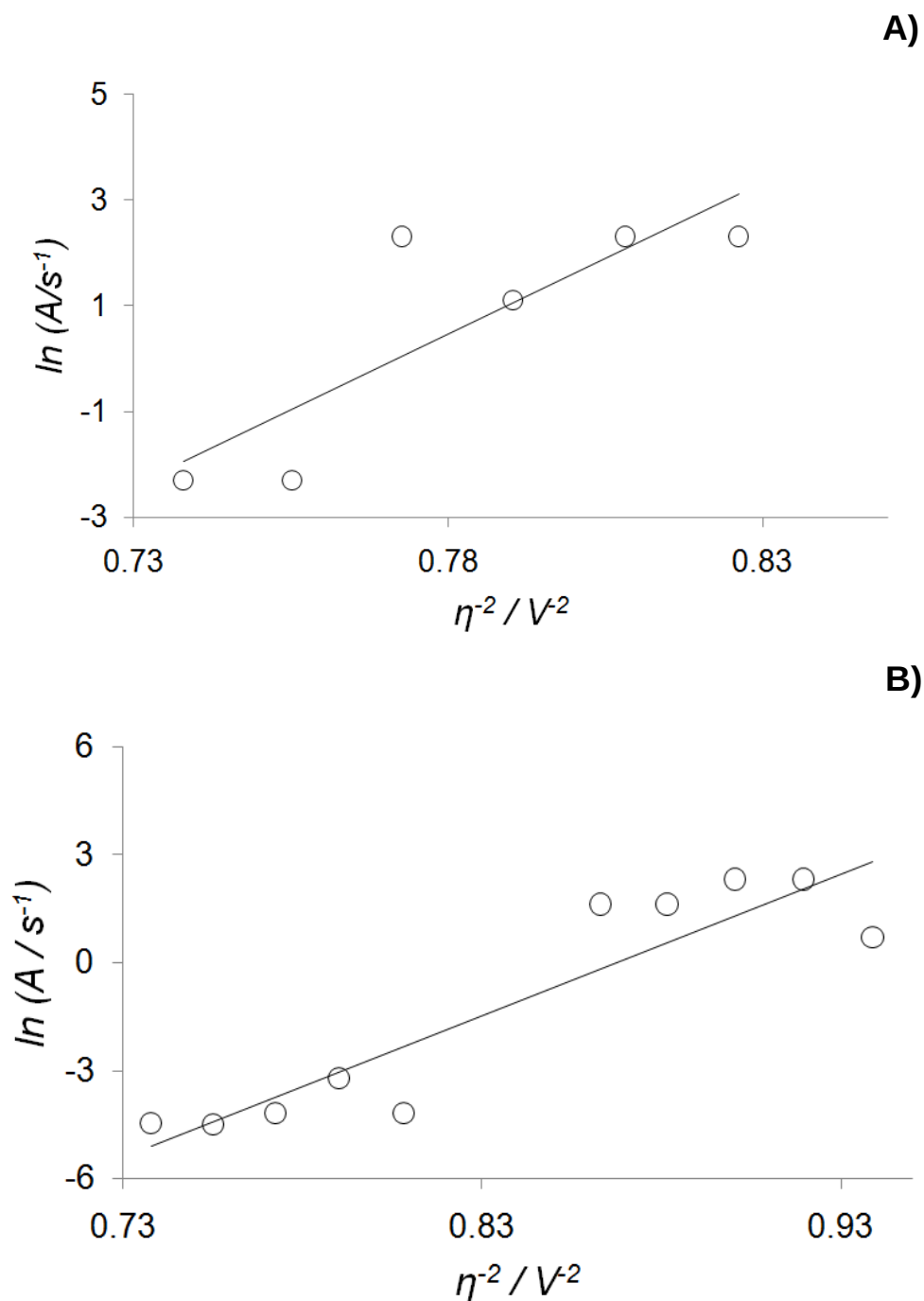


Figura (5.7) Gráficos $\ln A$ vs η^{-2} , para calcular la energía libre de Gibbs de nucleación acorde a la ecuación (5.14). Las líneas rectas corresponden al ajuste lineal de los datos experimentales del **a)** primer máximo y el **b)** segundo máximo.

Capítulo 5

De acuerdo con la teoría atomista de la nucleación electrolítica [8], se puede estimar el tamaño crítico del núcleo de Pd (n_c) a partir de la dependencia potencial de A mediante la siguiente ecuación [9,10]:

$$n_c = \left(\frac{K_B T}{ze_0} \right) \left(\frac{\partial \ln A}{\partial \eta} \right) - \alpha_{Pd} \quad (5.16)$$

Donde α_{Pd} es el coeficiente de transferencia para la reducción de Pd. A partir de los gráficos $\ln A$ vs η , se obtuvo $d(\ln A_{\max 1})/d(\eta_{\max 1})=57.42$ y $d(\ln A_{\max 2})/d(\eta_{\max 2})=39.31$. Por lo tanto, el tamaño crítico del núcleo, calculado mediante la ecuación (5.15) y $\alpha_{Pd}=0.5$, fue $n_c=0$. Este valor indica que cada sitio activo es un núcleo fundamental en la superficie del carbón vítreo.

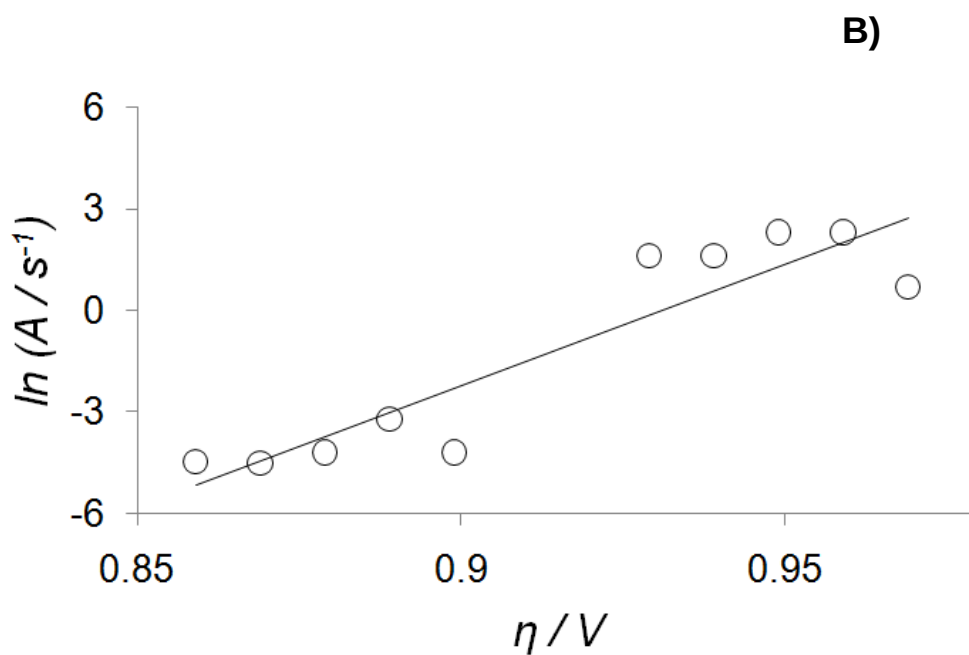
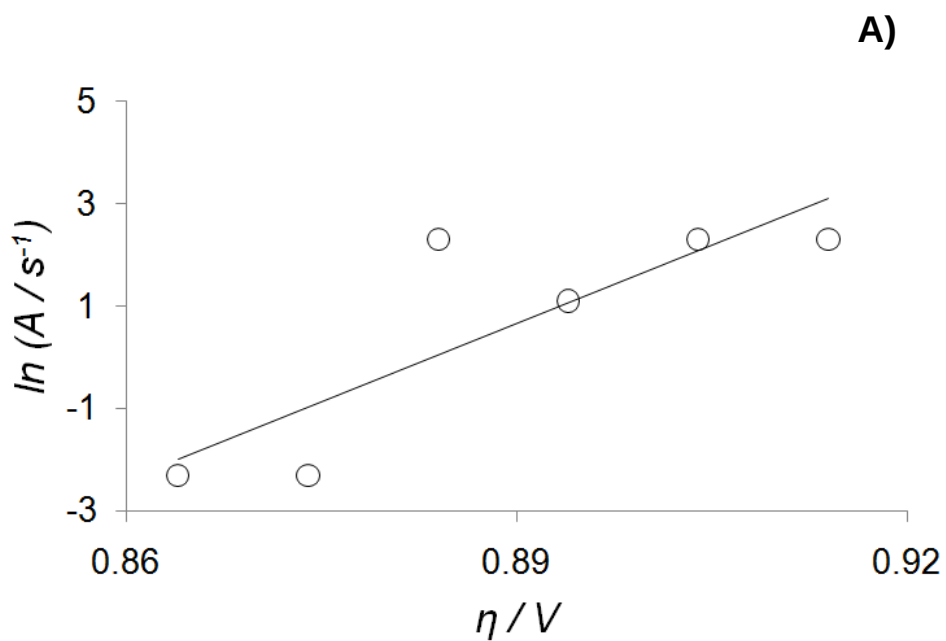


Figura (5.8) Gráficos de $\ln A$ vs η , para determinar el tamaño de los núcleos fundamentales de acuerdo con la ecuación (5.16). Las líneas rectas corresponden con los ajustes lineales de los datos experimentales del **a)** primer máximo y el **b)** segundo máximo.

5.7 Conclusiones

- El diagrama de tipo Pourbaix para el baño electrolítico $1 \times 10^{-3} \text{ M PdCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$, indica que el complejo $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; es la especie a partir de la cual se lleva a cabo la electrodeposición de paladio bajo nuestras condiciones de estudio.
- Por medio del estudio voltamperométrico de la solución del depósito se determinó que el proceso de electrodeposición de paladio sobre el sustrato de carbón vítreo es controlado por difusión.
- El análisis de los transitorios j vs t , en el baño electrolítico y a las condiciones de trabajo, reveló que el proceso de electrodeposición de paladio sigue un modelo tridimensional y progresivo para ambos máximos.
- La ΔG calculada para cada máximo fue $2.363 \times 10^{-19} \text{ J/núcleo}$ y $1.617 \times 10^{-19} \text{ J/núcleo}$ respectivamente. Esta energía corresponde a la mínima necesaria para la formación de núcleos estables.

5.8 Referencias

1. D. N. Escobar-Muñoz, A. K. Cuentas-Gallegos, M. Miranda-Hernández. *Palladium. Electrodeposition on carbon paste electrodes: Early stage of nucleation and growth. In Theoretical and Experimental Advances in Electrodeposition*, edited by L.H. Mendoza Huizar (Research Signpost Publishing), Trindivirium, India (2008).
2. T. Berzins, P. Delahay. *Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes*, J. Am. Chem. Soc. Vol 75 (1953) p. 555.
3. M. E. Palomar-Pardavé, B .R. Scharifker, E. M. Arce, M. Romero-Romo. *Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition*, Electrochimica Acta Vol. 50 (2005) p.4736.
4. B. Sharifker and G. Hills. *Theoretical and experimental studies of multiple nucleation*, Electrochimica Acta Vol. 28 (1983) p. 879.

Capítulo 5

5. C. J. Raub. *Electroplating of Palladium for Electrical Contacts*. *Platinum Metals Rev.* Vol. 26 (4) (19982) p.158.
6. I. Costa, J. M. H. Brillas, L. *Trends in Electrochemistry and Corrosion at the Beginning of 21st Century*, 1st Edition, Universitat de Barcelona: Barcelona, 2004, Capítulo 2.
7. N. Alonso-Vante. *Electroquímica y electrocatálisis, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*, Vol. Ia, e-libro.net: Buenos Aires, 2003, Capítulo 2.
8. M. E. Palomar-Pardavé, M. en Q. (1998). *Influencia de las propiedades físicoquímicas sobre el proceso de electronucleación de metales sobre sustratos de diferente naturaleza (superficie mono y policristalinas). Desarrollo de modelos teóricos que describen la formación y crecimiento de núcleos metálicos que involucran las transiciones de nucleación 2D-2D y 2D-3D*. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Edo. de México, México.
9. A. Milchev. *Electrochemical phase on a foreign substrate-basic theoretical concepts and some experimental results*, *Contemporary Physics* Vol. 32 (5) (1991) p.321.

10. L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Ríos-Reyes. *Cobalt Electrodeposition onto highly pyrolytic graphite (HOPG) electrode from ammonium sulfate solutions*, Quim. Nova Vol. 33 (5) (2010) p. 1109.
11. M. Rezaei, S. H. Tabain, D. F. Hagshenas. *Electrochemical nucleation of palladium on graphene: A kinetic study with an emphasis on hydrogen co-reduction*, Electrochimica Acta Vol. 87(2013) p.381.
12. S. H. Ilias, K. Y. Kok, I. K. Ng, N. U. Saidin. *Electrochemical Synthesis and Characterization of Palladium Nanostructures*, 3rd ISESCO International Workshop and Conference On Nanotechnology, Journal of Physics: Conference Series 431 (2013).
13. M. Rezaei, S. H. Tabain, D. F. Hagshenas. *Nucleation and growth of Pd nanoparticles during electrocrystallization on pencil graphite*, Electrochimica Acta Vol. 59 (2012) p.360.
14. B. Allard, OECD Nuclear Energy Agency. *Modelling in aquatic chemistry*, Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development: Universidad de Michigan, 1997, Capítulo 3.

15. L. Rasmussen, K. Jørgensen. *Palladium (II) Complexes: I. Spectra and Formation Constants of Ammonia and Ethylenediamine Complexes*, Acta Chemica Scandinavica Vol.22 (1968) p.2313.

16. M. Rezaei, S. H. Tabaian, D. F. Haghshenas. *Nucleation and growth of Pd nanoparticles during electrocrystallization on pencil graphite*, Electrochimica Acta Vol.59 (2012) p.360

17. D. Garrido-Márquez, L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Rios-Reyes, C. Galán-Vidal. *Electrochemical synthesis of palladium on HOPG electrode*, Advanced Materials Research Vol.976 (2014) p.139

CAPÍTULO 6. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE PALADIO SOBRE HOPG.

6.1 Introducción

En el presente capítulo se reporta el estudio de la electrodeposición del paladio sobre HOPG, partiendo de una solución que contiene 1×10^{-3} M PdCl_2 y 1 M de NH_4Cl . El estudio se realizó mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría con la intención de determinar el valor de los parámetros cinéticos que gobiernan el proceso de nucleación y crecimiento durante la formación de las nanopartículas de paladio. Las nanopartículas obtenidas por medio de la técnica potenciostática se caracterización mediante el empleo de microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica.

6.2 Metodología experimental

Se llevaron a cabo estudios voltamperométricos y cronoamperométricos sobre una superficie de HOPG, a partir de una solución que contiene 1×10^{-3} M de PdCl_2 , 1 M de NH_4Cl . Se empleó un electrodo de referencia de Ag/AgCl y todos los potenciales se refieren a esta escala; se utilizó una barra de grafito como contra electrodo, con un área superficial mayor a la del electrodo de trabajo. Los experimentos se llevaron a cabo con el uso de un potenciostato EPSILON controlado mediante una computadora personal a través del software EC-EPSILON. Para analizar los datos obtenidos de los estudios voltamperométricos y

Capítulo 6

cronoamperométricos, se emplearon los mismos modelos matemáticos y criterios utilizados en el capítulo 5.

6.3 Estudio voltamperométrico

La figura (6.1) muestra un voltamperograma cíclico típico obtenido a una velocidad de barrido de 30 mV s^{-1} . El barrido se inició en 0.800 V en la región de corriente nula, donde no se presentan procesos electroquímicos sobre la superficie del electrodo y en -1.100 V se invirtió el sentido del barrido hacia la región anódica. Durante el barrido directo, es posible notar la formación de dos picos en -0.720 V (pico A) y -0.950 V (pico B). Para poder analizar si los picos A y B corresponden a la electrodeposición del paladio se realizó un estudio voltamperométrico del electrodo de HOPG inmerso en una solución acuosa que contenía solo el electrolito soporte ($1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$). A partir de la comparación entre los voltamperogramas mencionados, se pudo concluir que efectivamente los picos A y B corresponden al paladio electrodepositado durante el barrido directo. La existencia de estos picos puede ser asociada con la presencia de dos complejos predominantes de paladio en el baño a $\text{pH}=7$.

Observe que después del pico B, existe un cambio de pendiente, el cual puede ser asociado con la reacción de evolución de hidrógeno sobre el paladio previamente formado sobre la superficie del electrodo. Al invertir el barrido de potencial hacia la región anódica se pudo registrar la formación del pico C en -0.056 V . Este pico fue

Capítulo 6

asociado con la disolución del paladio previamente electrodepositado durante el barrido directo.

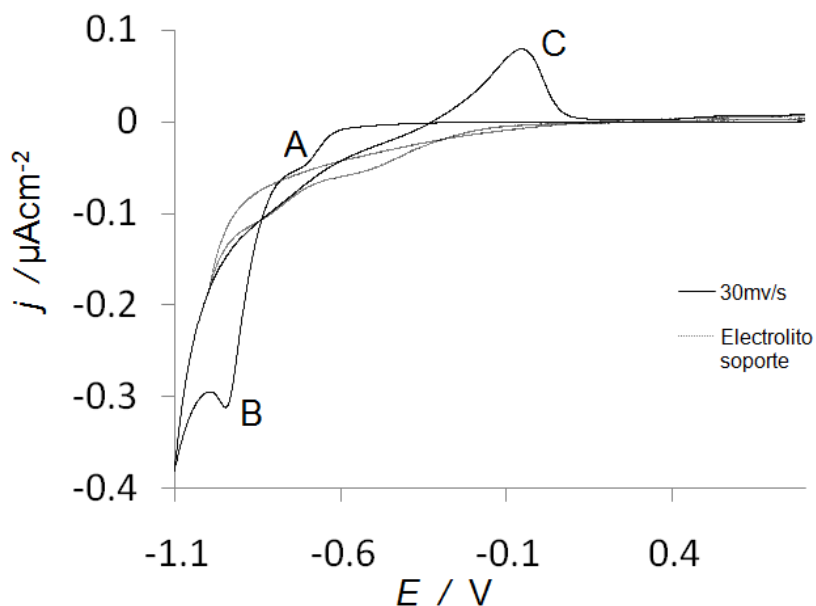


Figura (6.1) Voltamperograma cíclico registrado a una velocidad de barrido de 30 mV s^{-1} obtenido a partir del sistema $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de PdCl_2 + 1 M de NH_4Cl a $\text{pH}=7$ sobre HOPG (línea gruesa) y voltamperograma cíclico para el sistema 1 M de NH_4Cl (línea tenue).

Mediante el uso de la ecuación (5.2), es posible determinar la etapa limitante de la electrodeposición del paladio asociada al pico B.

$$j_P = 367n^{3/2}C_0D^{1/2}\nu^{1/2} \quad (5.2)$$

Capítulo 6

Observe la existencia de una relación lineal en la figura (6.2), lo que sugiere un proceso controlado por difusión para la electrodeposición del ion paladio en estas condiciones de trabajo. A partir de la pendiente obtenida en esta gráfica y la ecuación de Berzins-Delahay, se obtuvo el valor del coeficiente de difusión calculado de $1.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

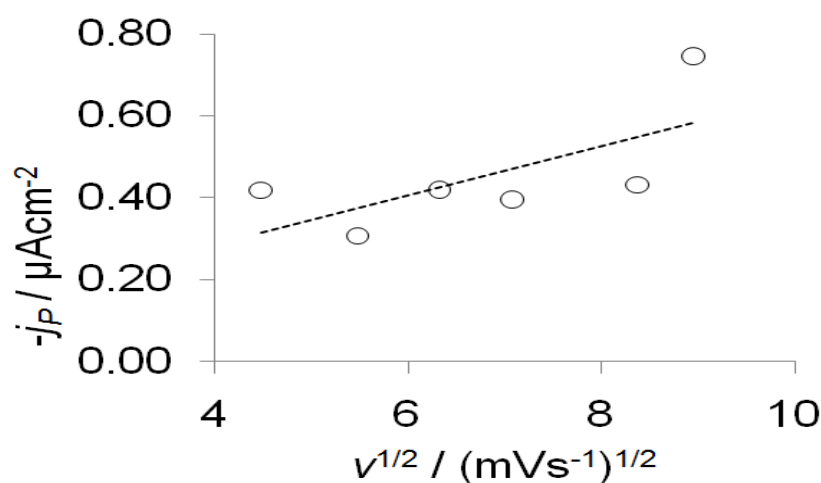


Figura (6.2) Gráfico experimental de la máxima densidad de corriente catódica (j_p) en función de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) para el pico A. La línea punteada corresponde a la tendencia de los datos experimentales.

6.4 Estudio cronoamperométrico

Como se menciona en el capítulo 5, es posible obtener parámetros de nucleación mediante el análisis de los cronoamperogramas experimentales.

La figura (6.3) muestra un conjunto de cronoamperogramas (densidad de corriente (j) vs tiempo (t)) adquiridos a diferentes potenciales mediante la técnica de doble pulso de potencial. En la misma figura observamos que a tiempos cortos hay una

Capítulo 6

caída de corriente, que puede asociarse a un proceso de adsorción y corriente capacitiva. Después de esta primera caída de corriente, en cada caso, j vs t pasa por un máximo y entonces se aproxima a la corriente de difusión límite planar. Por lo cual es importante mencionar que este comportamiento se relaciona con una nucleación tridimensional múltiple y con un proceso de crecimiento controlado por transferencia de masa [1].

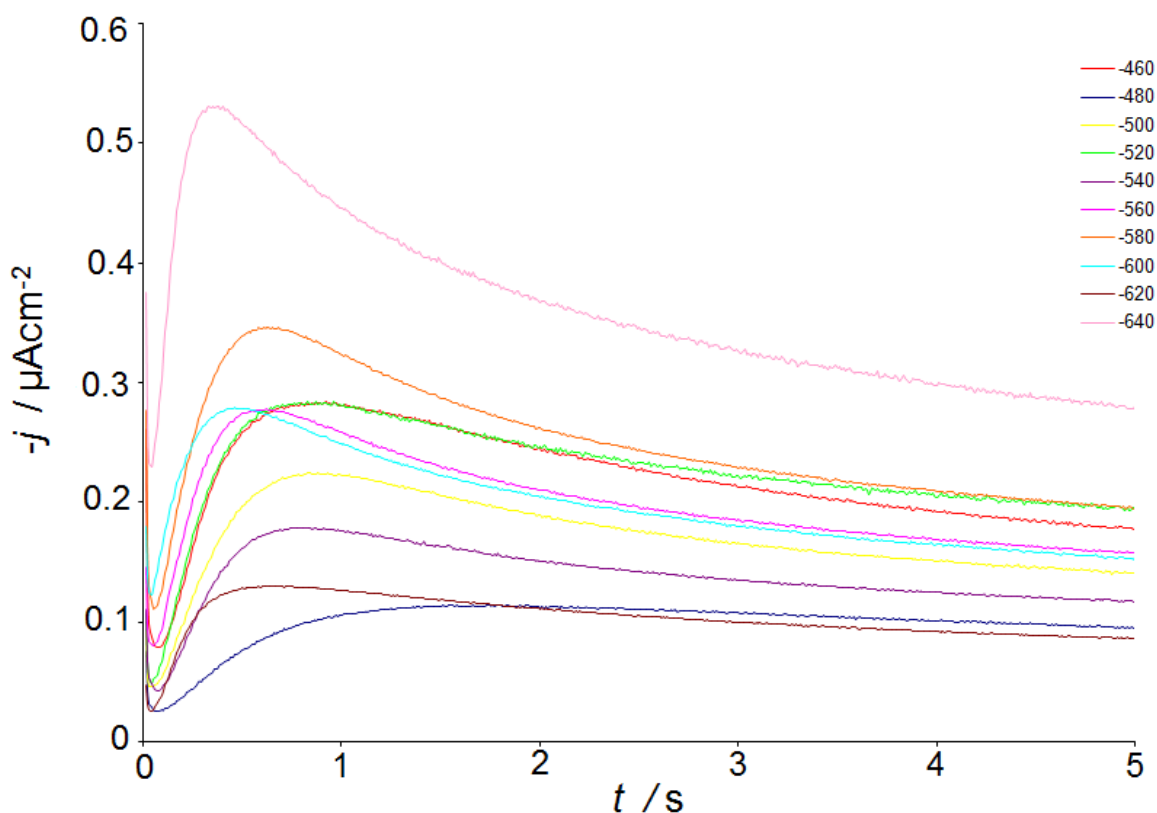


Figura (6.3) Conjunto de transitorios obtenidos del sistema 1×10^{-3} M de PdCl_2 + 1 M de NH_4Cl a $\text{pH}=7$ sobre HOPG. El sistema fue obtenido por medio de la técnica de doble pulso de potencial para diferentes valores de potencial (mV) como se indica en la figura.

Capítulo 6

Para poder clasificar la nucleación de los transitorios mostrados en la figura (6.3) como instantánea o progresiva, se utilizaron las ecuaciones (5.3) y (5.4), respectivamente.

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.9542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (5.3)$$

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (5.4)$$

La figura (6.4) muestra la comparación de los transitorios teóricos, generados por las ecuaciones (5.3) y (5.4), con los transitorios experimentales obtenidos del sistema 1×10^{-3} M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl sobre HOPG. Observe que en $t/t_m < 0.5$ las curvas experimentales no siguen la respuesta para la nucleación progresiva ni la nucleación instantánea. Sin embargo, en $t/t_m > 0.5$ las curvas experimentales siguen de cerca la respuesta esperada para una nucleación instantánea 3D, este comportamiento de las curvas puede ser asociado al proceso adicional de la reacción de evolución de hidrógeno [4].

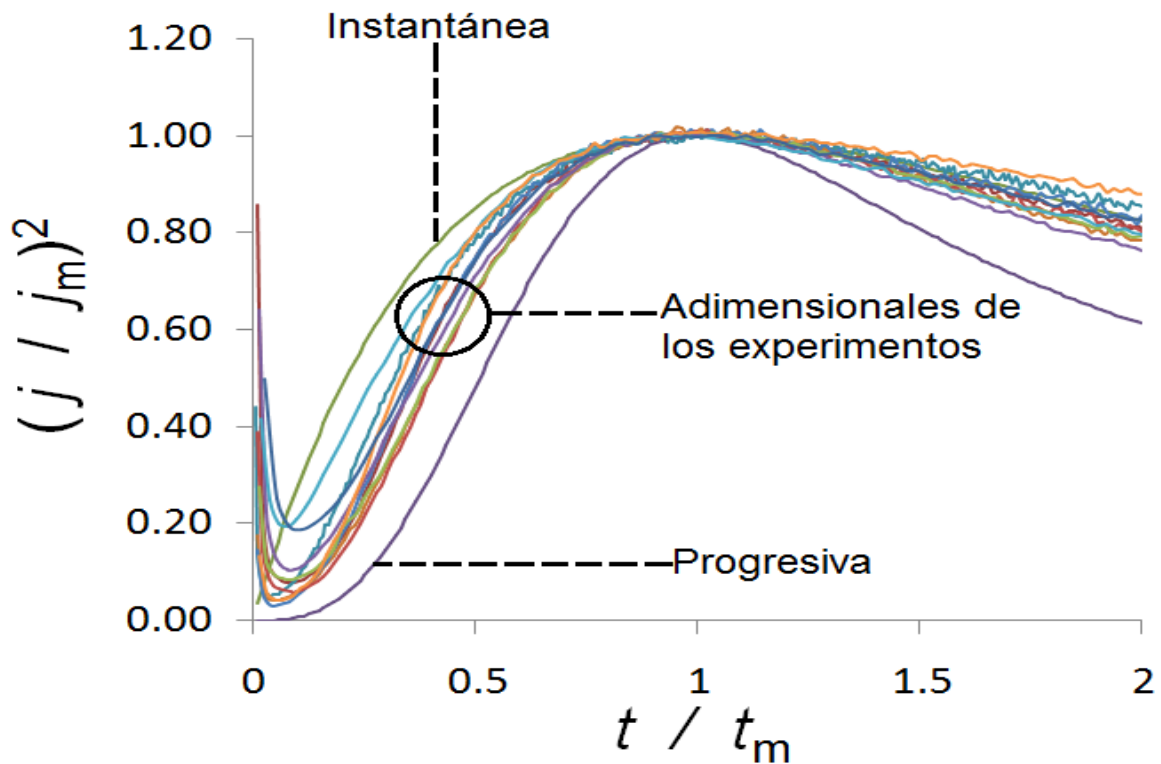


Figura (6.4) Comparación de los diferentes transitorios experimentales normalizados a través de las coordenadas de los máximos locales respectivos (t_m , j_m), con las curvas teóricas adimensionales correspondientes a la nucleación 3D instantánea (ecuación (5.3)) y nucleación 3D progresiva (ecuación (5.4)).

Siguiendo con el modelo propuesto por Palomar-Pardavé et al [1], en la figura (6.5) se muestra una comparación de un transitorio experimental con un transitorio teórico generado mediante el ajuste no lineal de los datos experimentales con la ecuación (5.5). Se puede observar que el modelo expresado por esta ecuación predice adecuadamente el comportamiento general del transitorio experimental.

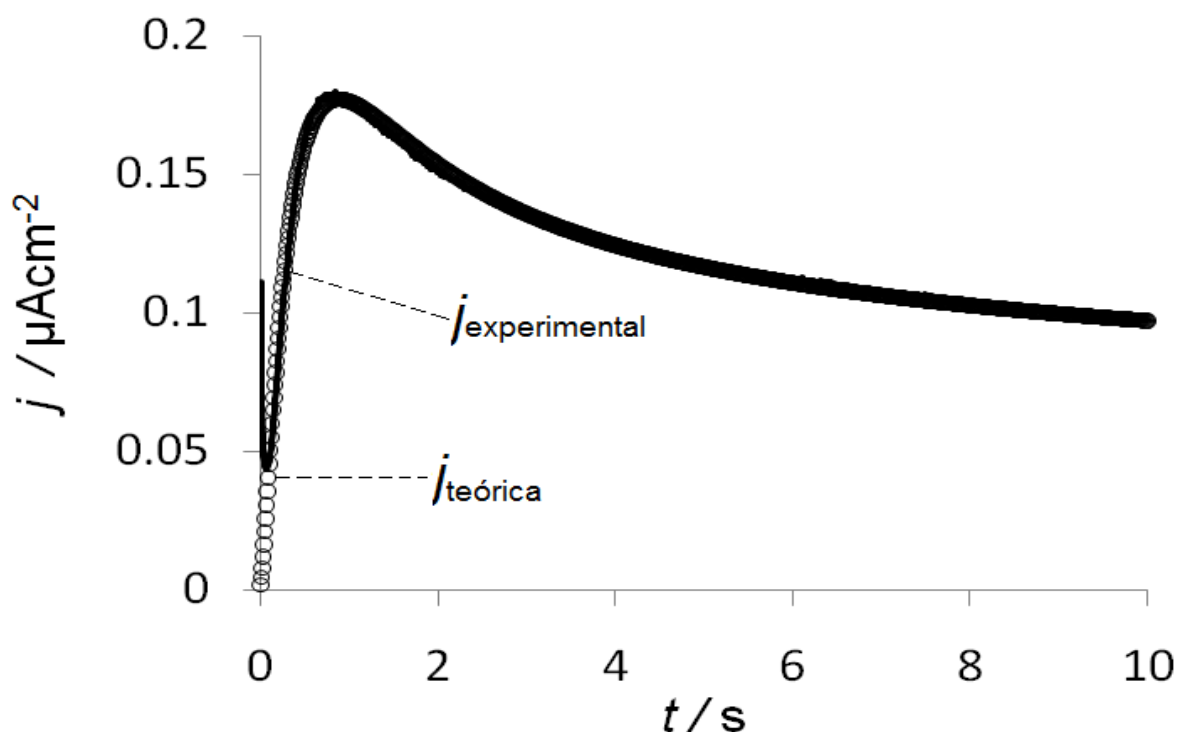


Figura (6.5) Comparación entre la densidad experimental transitoria (línea gruesa), registrado durante la electrodeposición de paladio sobre HOPG cuando un valor de sobre potencial de -1.100 V se aplicó con una teórica transitoria (o) generada mediante el ajuste no lineal de la ecuación (5.5).

Los parámetros físicos obtenidos a partir de los ajustes de los datos experimentales a la ecuación (5.12) se resumen en la tabla (6.1). Note un incremento de A cuando el sobrepotencial aplicado es mayor. Sin embargo, podemos observar un decremento en el valor de k_{PR} en un potencial de -0.600 V , esto sugiere un cambio en la forma de controlar la electrodeposición del paladio sobre HOPG. Posiblemente esto se deba a la formación de una capa delgada de hidróxido sobre los cúmulos de paladio formados sobre la superficie del electrodo de trabajo. Sin embargo la comprobación de esta hipótesis, esta fuera de la intención del presente trabajo.

Capítulo 6

Tabla (6.1) Dependencia de los parámetros de nucleación con el potencial aplicado durante la electrodeposición de paladio en el electrodo de HOPG.

E / mV	$k_{PR} \times 10^6 / cm^2 s^{-1}$	$A \times 10^2 / cm^2 s$	$N_0 \times 10^8 / cm^{-2}$	Q_{ad}/C
-540	10.305	8.493	1.363	8.330
-560	12.650	14.718	1.704	8.178
-580	16.606	20.298	1.332	13.732
-600	9.814	24.436	1.467	7.371
-620	7.352	25.570	1.250	6.479
-640	27.776	26.624	2.241	13.650

6.5 Análisis de los parámetros cinéticos

De los valores de nucleación presentados en la tabla (6.1), es posible calcular la energía libre de Gibbs de la nucleación empleando la ecuación (5.14):

$$A = k_3 \exp\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) = k_3 \exp\left(-\frac{k_4}{\eta^2}\right) \quad (5.14)$$

Con el fin de calcular el valor de la energía libre de Gibbs de la nucleación de los transitorios experimentales, se construyó una gráfica $\ln A$ vs η^2 de acuerdo a la ecuación (5.14), posteriormente de la pendiente k_4 de la relación lineal observada, ΔG fue calculada en cada potencial particular mediante la siguiente ecuación:

$$\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) = \frac{k_4}{\eta^2} \quad (5.15)$$

Donde T es la temperatura absoluta, K . Los gráficos de $\ln A$ vs η^2 , mostraron una relación lineal dando un valor de pendiente de 0.060 y 0.688 para los rangos de potenciales: -0.540 V a -0.580 V y -0.600 V a -0.640 V, respectivamente. El valor

Capítulo 6

de ΔG calculado para cada rango de potenciales fue 2.469×10^{-22} J/núcleo y 2.831×10^{-21} J/núcleo respectivamente.

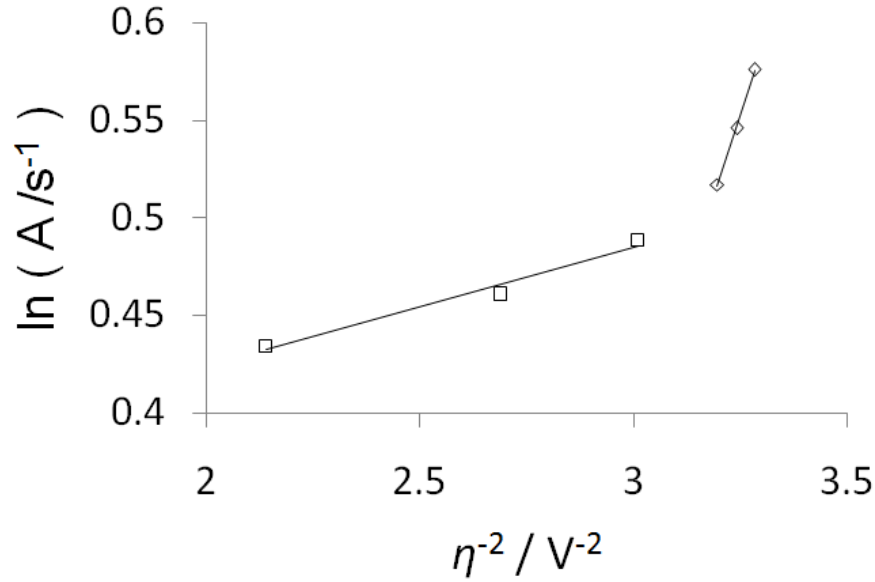


Figura 6.6 Gráficos $\ln A$ vs η^{-2} , que se utilizan para calcular la energía libre de Gibbs de nucleación acorde a la ecuación (5.14). Las líneas rectas corresponden al ajuste lineal de los datos experimentales.

De acuerdo con la teoría atomista de la nucleación electrolítica [2], se puede estimar el tamaño crítico del núcleo de Pd (n_c) de la dependencia potencial de A mediante la siguiente ecuación [3,4]:

$$n_c = \left(\frac{K_B T}{ze_0} \right) \left(\frac{\partial \ln A}{\partial \eta} \right) - \alpha_{C_0} \quad (5.16)$$

Donde α_{Pd} es el coeficiente de transferencia para la reducción de Pd. En los gráficos $\ln A$ vs η se mostró una tendencia lineal con la $d(\ln A_1)/d(\eta_1)=0.06$ y $d(\ln A_2)/d(\eta_2)=0.0688$. Por lo tanto, el tamaño crítico del núcleo, calculado mediante

Capítulo 6

la ecuación (5.14) y $\alpha_{pd}=0.5$, fue $n_c=0$. Este valor indica que cada sitio activo es un núcleo activo en la superficie del HOPG.

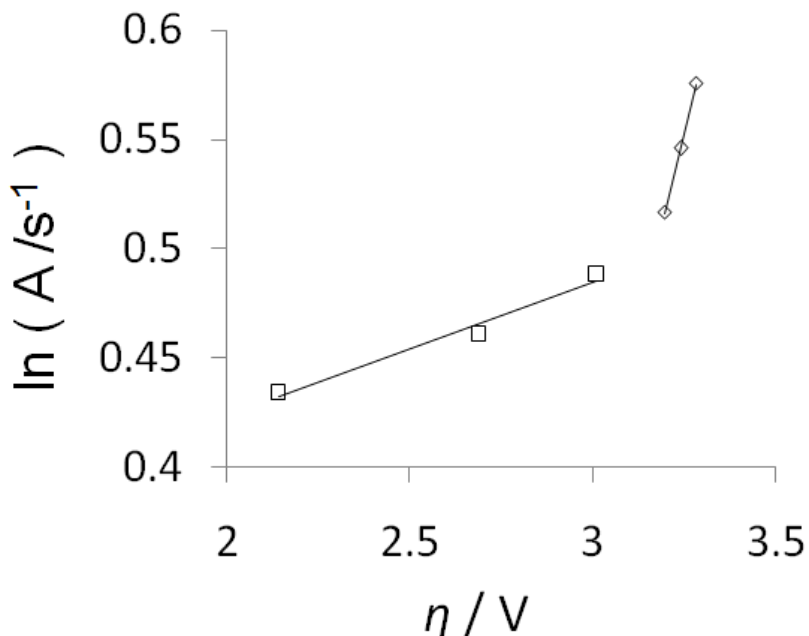


Figura (6.7) Gráficos de $\ln A$ vs η , que sirven para determinar el tamaño de los núcleos fundamentales de acuerdo con la ecuación (5.16). Las líneas rectas corresponden con los ajustes lineales de los datos experimentales.

6.6 Estudio morfológico

6.6.1. Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de los electrodepuestos fue estudiada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), mediante un microscopio modelo JEOL JSPM 4210. Las figuras (6.8a), (6.8b), (6.8c) y (6.8d) muestran los depósitos obtenidos a -0.560 V, puede observarse que a este potencial puede obtenerse depósitos altamente ordenados

Capítulo 6

al igual que bien definidos en sus contornos con una estructura del tipo núcleo hemisférico.

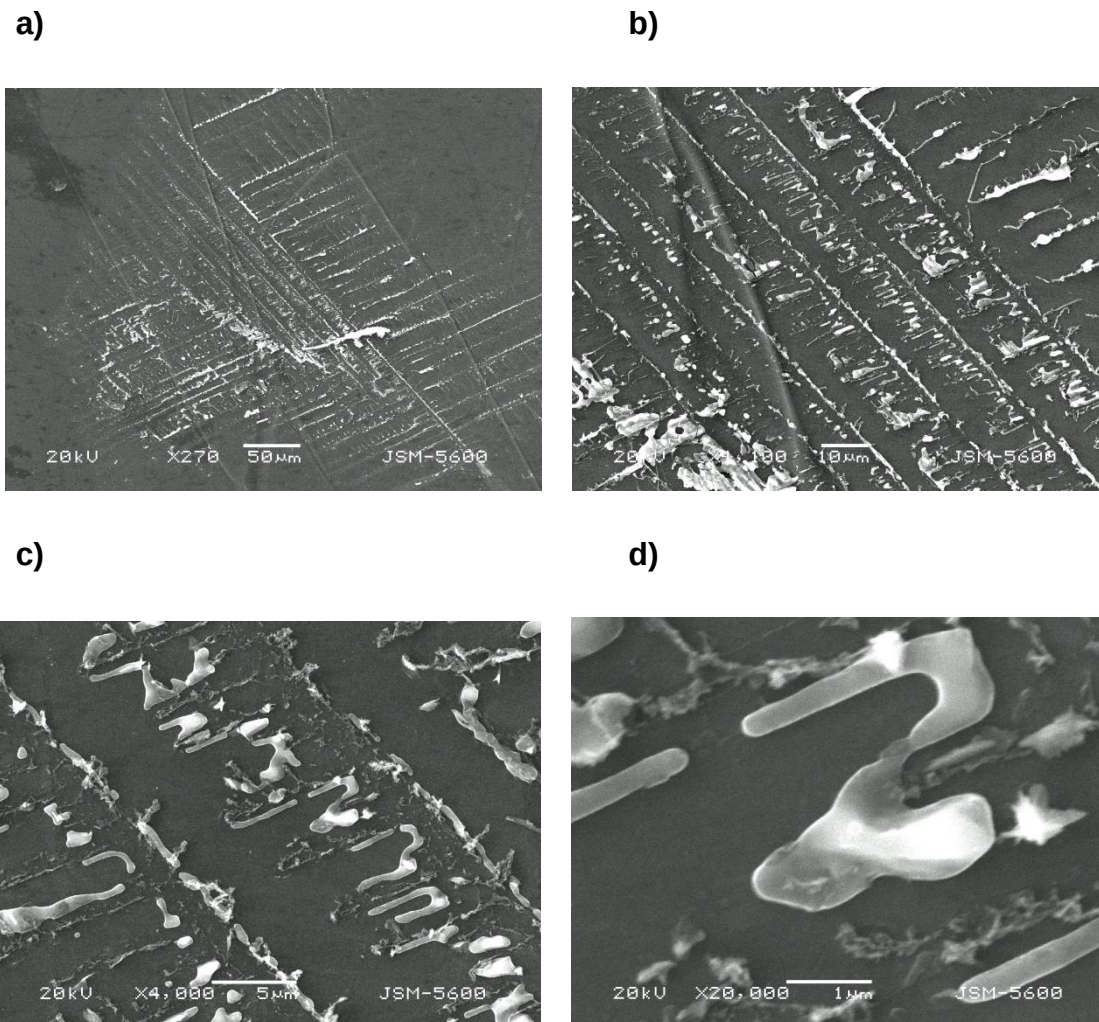


Figura (6.8) Imágenes MEB de electrodepositos de Pd a un sobrepotencial de -0.560 V:

a) 270X, b) 1100X, c) 4000X y d) 20000X del sistema HOPG/ 1×10^{-3} M de PdCl_2 + 1M de NH_4Cl a pH=7.

En las figuras (6.9a), (6.9b) y (6.9c) se muestran los depósitos obtenidos a -0.580 V, sin embargo se observa que conforme aumenta el sobrepotencial el ordenamiento comienza a cambiar de manera drástica.

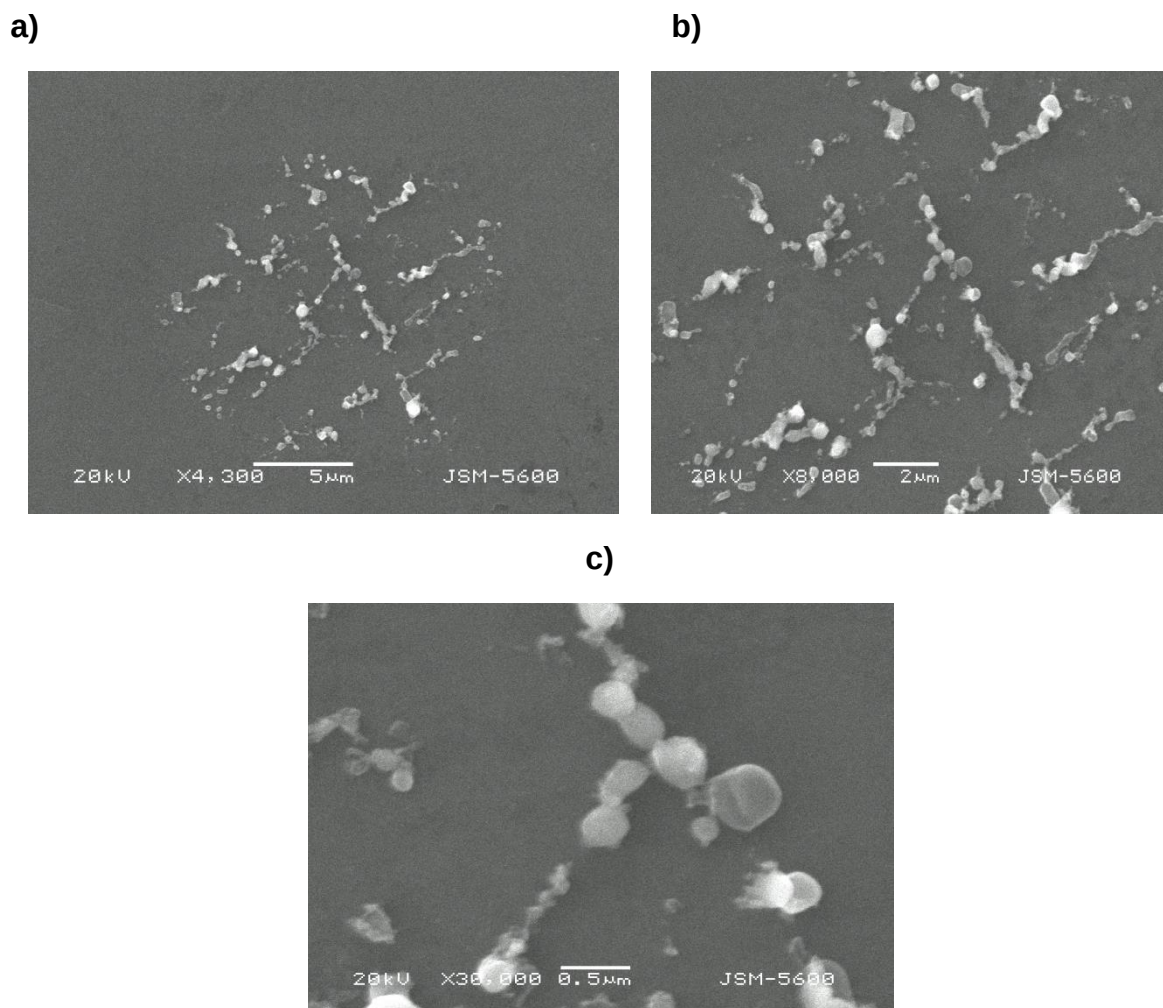
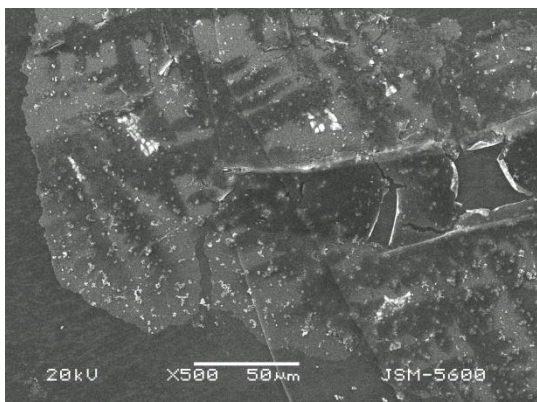


Figura (6.9) Imágenes MEB de electrodepósitos de Pd a un sobrepotencial de -0.580 V:

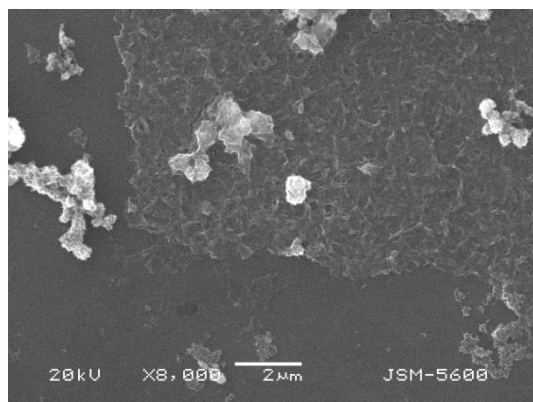
a) 4300X, b) 8000X y c) 30000X del sistema HOPG/ 1×10^{-3} M de PdCl_2 + 1M de NH_4Cl a pH=7.

Las figuras (6.10a), (6.10b), y (6.10c) muestran los depósitos obtenidos a -0.600 V. Puede observarse que el crecimiento de los núcleos deja de ser ordenado en comparación con los obtenidos en los potenciales anteriores (-0.560 V y -0.580 V), de igual manera la morfología de los depósitos pasa a ser del tipo dendrítico (ver figura (6.10c)).

a)



b)



c)

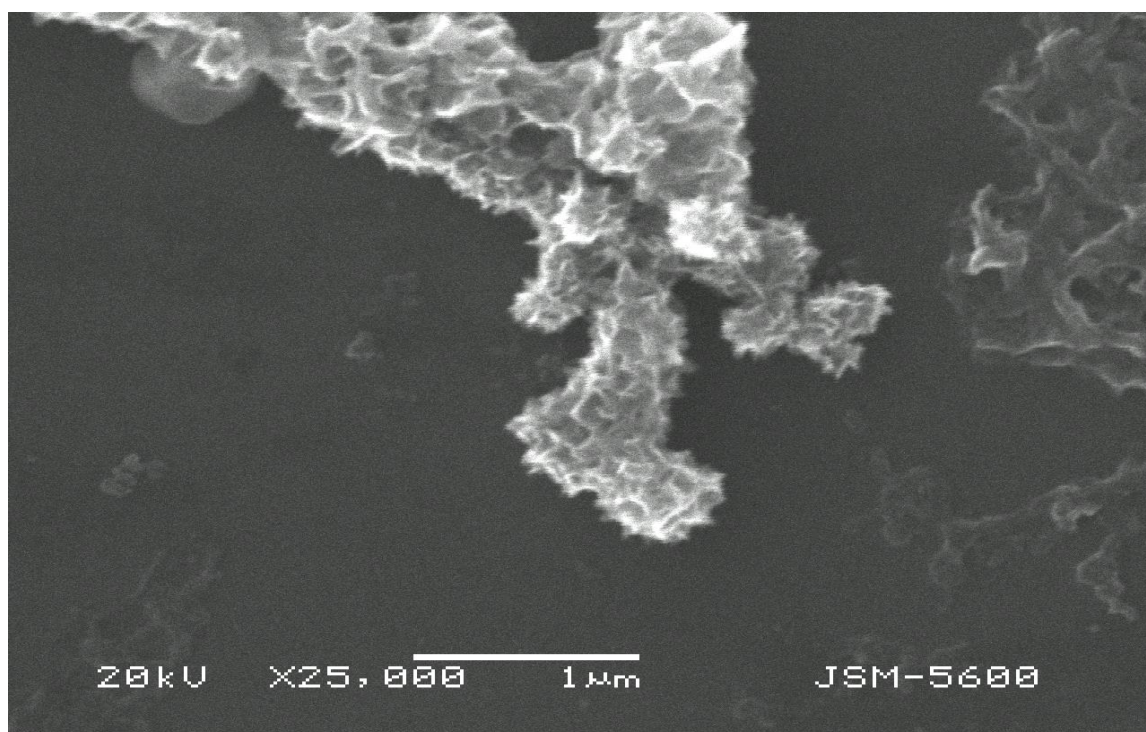


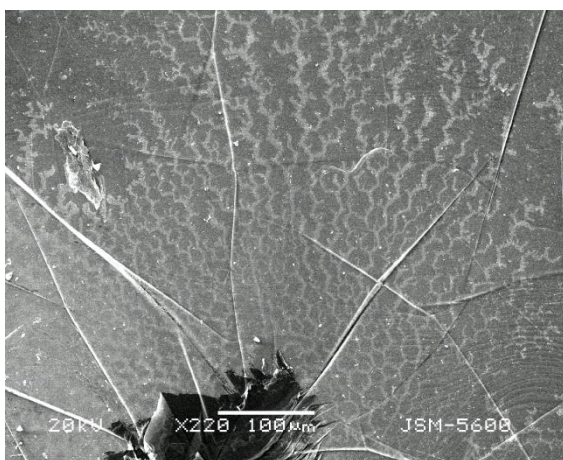
Figura (6.10) Imágenes MEB de electrodepositos de Pd a un sobrepotencial de -0.600 V:

a) 500X, b) 8000X y c) 25000X del sistema HOPG/ 1×10^{-3} M de PdCl_2 + 1 M de NH_4Cl a pH=7.

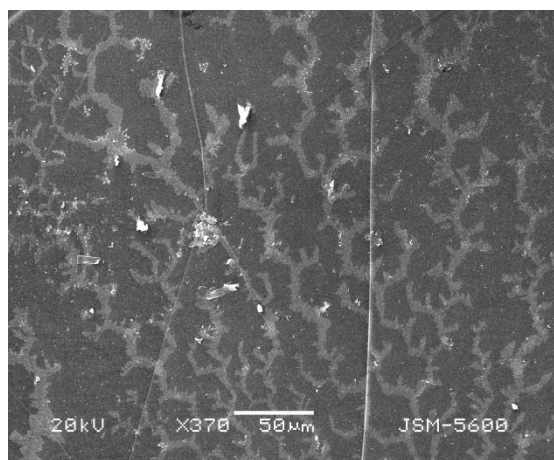
Capítulo 6

En las figuras (6.11a), (6.11b), (6.11c) y (6.11d) se muestran los depósitos obtenidos a -0.620 V, puede observarse que a sobrepotenciales más altos el crecimiento de los núcleos es de tipo dendrítico, pero vuelven a presentar una estructura del tipo de morfología hemisférica, sin embargo también se observa que los depósitos vuelven a estar definidos como se observó a -0.560 V.

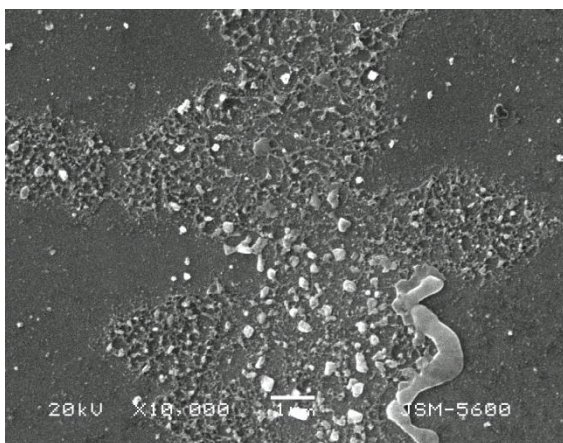
a)



b)



c)



d)

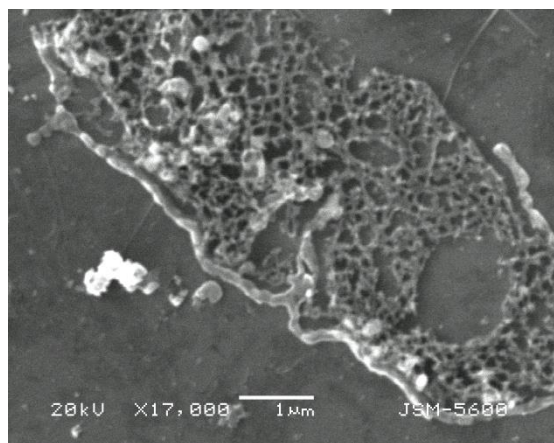


Figura (6.11) Imágenes MEB de electrodepositos de Pd a un sobrepotencial de -0.620 V:

a) 220X, b) 370X, c) 10000X y d) 17000X del sistema $\text{HOPG}/1 \times 10^{-3}$ M de PdCl_2 + 1 M de NH_4Cl a $\text{pH}=7$.

Capítulo 6

Si se compara el estudio morfológico con los parámetros obtenidos de la tabla (6.1) se muestra que la velocidad de nucleación es mayor a potenciales más negativos y esto influye en la forma que toman los depósitos, ya que a potenciales más negativos aumenta la influencia de la reacción de evolución de hidrógeno haciendo que exista un cambio en los valores de la constante de nucleación.

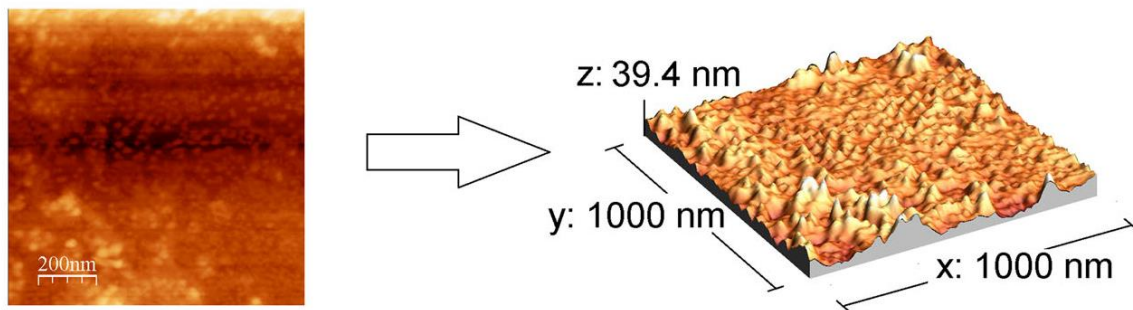
Xu et al [5], reportan la obtención de nano agujas de paladio mediante el cambio de concentración de iones bromuros, la cual afectaba la morfología de sus depósitos, en este caso la concentración de iones cloruros presente en el sistema se mantuvo constante, pero se puede asumir que la aplicación de sobrepotenciales altos contribuyo con este cambio de morfología al igual que la influencia previa de la reacción de evolución del hidrógeno. Sin embargo, es interesante notar que la morfología de los depósitos pasa de una estructura dendrítica a una hemiesférica en un rango de sobrepotenciales pequeño. Lo anterior sugiere que en este sistema, puede haber cambios cinéticos en el proceso de electrocristalización causados por una pequeña diferencia de energía. Esta situación se da normalmente cuando la energía superficial disminuye causada por un incremento en el número de defectos puntuales o extendidos en la matriz cristalina [2].

6.6.2. Microscopia de Fuerza Atómica

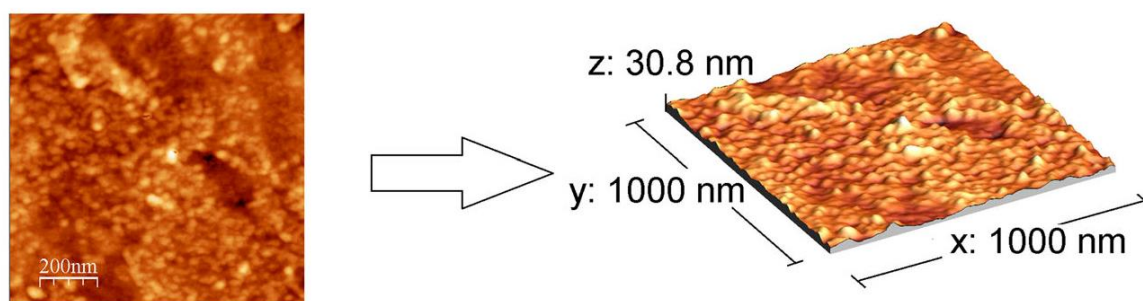
La morfología de los electrodepuestos fue estudiada mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), las imágenes de los electrodepuestos formados potencioestáticamente a -0.560 V, -0.580 V y -0.620 V son mostradas en la figura (6.12). Sólo estos potenciales fueron analizados porque en los depósitos obtenidos a potenciales mayores (<-0.620 V), el traslape de núcleos es mayor, y no fue posible analizar la distribución de núcleos en las imágenes. De la figura (6.12a), es posible notar la formación de pequeños cúmulos dispersos con tamaño promedio de 30-50 nm de diámetro y 9-11 nm de altura a un potencial de -0.560 V. En -0.580 V (ver figura (6.12b)), los cúmulos de paladio son de 30-40 nm de diámetro y 7 nm de altura, mientras que a -0.620 V la altura promedio es de 5 nm y su diámetro es de 20-30 nm, figura (6.12c). A partir de las imágenes de AFM es claro que la formación de cúmulos pequeños de paladio es favorecida en sobrepotenciales mayores. Este comportamiento puede explicarse en términos del rango de nucleación del paladio y la co-reducción de protones en la superficie del HOPG; de tal forma que a sobrepotenciales mayores se tiene una velocidad de nucleación mayor que a sobrepotenciales bajos, lo que conlleva a favorecer el proceso de nucleación evitando el proceso de crecimiento.

Capítulo 6

a)



b)



c)

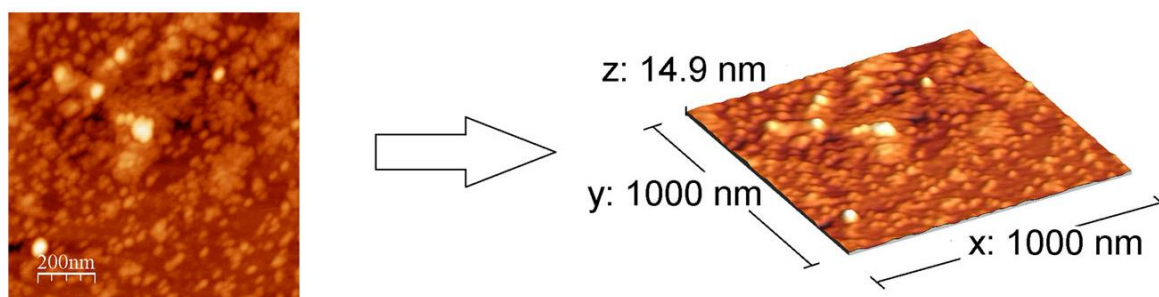


Figura (6.12) Imágenes AFM de electrodepositos de Pd a un sobrepotencial de a)-0.560 V, b)-0.580 V y c)-0.620 V del sistema HOPG/ 1×10^{-3} M de PdCl_2 + 1 M de NH_4Cl a pH=7.

Capítulo 6

Por otro lado, también, los iones H^+ son adsorbidos en la superficie del electrodo, y los cúmulos de paladio detienen la difusión de los ad-átomos de paladio a través del crecimiento de los cúmulos, que a su vez, induce el crecimiento de pequeños cúmulos.

6.7 Conclusiones

- Por medio del estudio voltamperométrico de la solución del depósito se determinó que el proceso de electrodeposición de paladio sobre el sustrato de HOPG es controlado por difusión.
- El análisis de los transitorios j vs t , en el baño electrolítico y a las condiciones de trabajo, reveló que el proceso de electrodeposición de paladio sigue un modelo tridimensional e instantáneo.
- La ΔG calculada para cada rango de potenciales fue 2.469×10^{-22} J/núcleo y 2.831×10^{-21} J/núcleo respectivamente. Esta energía corresponde a la mínima necesaria para la formación de núcleos estables.
- El estudio morfológico por MEB mostró que existe un cambio morfológico a un potencial de -0.600 V, por la aplicación de sobrepotenciales altos y a la influencia previa de la reacción de evolución del hidrógeno.
- El estudio por AFM, permitió estimar las dimensiones de los cúmulos de paladio, los que se encontraron en un rango de 5 a 11 nm de altura y un diámetro de 30-50 nm aproximadamente, cuando se sintetiza sobre la superficie de un electrodo de HOPG.

6.8 Referencias

1. C. J. Raub. *Electroplating of Palladium for Electrical Contacts*. *Platinum Metals Rev.* Vol. 26 (4) (19982) p.158.
2. M. E. Palomar-Pardavé, M. en Q. (1998). *Influencia de las propiedades físicoquímicas sobre el proceso de electronucleación de metales sobre sustratos de diferente naturaleza (superficie mono y policristalinas). Desarrollo de modelos teóricos que describen la formación y crecimiento de núcleos metálicos que involucran las transiciones de nucleación 2D-2D y 2D-3D*. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Edo. de México, México.
3. A. Milchev. *Electrochemical phase formation on a foreign substrate-basic theoretical concepts and some experimental results*, *Contemporary Physics* Vol. 32 (5) (1991) p.321.
4. L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Ríos-Reyes. *Cobalt Electrodeposition onto highly pyrolytic graphite (HOPG) electrode from ammonium sulfate solutions*, *Quim. Nova* Vol. 33 (5) (2010) p. 1109.
5. D. Xu, X. Yang, P. Daio, P. Yin. *Electrodeposition of Vertically Aligned Palladium Nanoneedles and Their Application as Active Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering*, *J. Phys. Chem. C* Vol. 118 (2014) p.9758
6. D. Garrido-Márquez, L. H. Mendoza-Huizar, C. H. Rios-Reyes, C. Galán-Vidal. *Electrochemical synthesis of palladium on HOPG electrode*, *Advanced Materials Research* Vol.976 (2014) p.139.

7. L. H. Mendoza-Huizar, D. Garrido-Márquez, C. H. Rios-Reyes, M. Rivera, E. García-Sánchez, C. Galán-Vidal. *A Kinetic and AFM Study of the Electrodeposition of Palladium Nanoclusters onto Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)*, J. Clust. Sci. (2015).

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

7.1 Conclusiones Generales

- El diagrama de tipo Pourbaix para el baño electrolítico 1×10^{-3} M PdCl + 1 M NH₄Cl, indica que el complejo $Pd(NH_3)_4^{2+}$; es la especie a partir de la cual se lleva a cabo la electrodeposición de paladio bajo nuestras condiciones de estudio.
- Por medio del estudio voltamperométrico de la solución del depósito se determinó que proceso de electrodeposición de paladio sobre el sustrato de carbón vítreo y HOPG es controlado por difusión.
- El análisis de los transitorios j vs t , en el baño electrolítico y a las condiciones de trabajo, reveló que el proceso de electrodeposición de paladio sigue un modelo tridimensional en los sustratos de carbón vítreo y HOPG; pero un proceso progresivo en el caso del carbón vítreo, mientras que en el HOPG es un proceso instantáneo de electrodeposición.
- La ΔG calculada en carbón vítreo para cada máximo fue 2.363×10^{-19} J/núcleo y 1.617×10^{-19} J/núcleo respectivamente; mientras que para HOPG la ΔG calculada para cada rango de potenciales fue 2.469×10^{-22} J/núcleo y 2.831×10^{-21} J/núcleo respectivamente. Esta energía corresponde a la mínima necesaria para la formación de núcleos estables.
- Mediante el estudio morfológico se pudo determinar un cambio en la morfología de los electrodepositos de paladio, al igual que se estimaron las

dimensiones de los electrodepósitos sobre la superficie del electrodo de HOPG.

7.2 Comparación entre GCE y HOPG.

- El proceso de electrodeposición de paladio sobre los electrodos de carbón vítreo y HOPG es controlado por difusión.
- Como se mencionó antes ambos electrodos siguen un modelo de nucleación tridimensional, pero el carbón vítreo responde a un criterio de nucleación progresivo mientras que el HOPG a un criterio de nucleación instantáneo. Esto se debe a que la superficie de ambos electrodos es distinta, ya que el carbón vítreo posee distintos grupos funcionales sobre su superficie provoca que la formación de los núcleos requiera de más tiempo; mientras que la superficie del HOPG es más homogénea permite que la formación de los núcleos requiera de menor tiempo.
- Comparando los valores de ΔG en ambos electrodos, podemos observar que para la formación de núcleos estables se requiere de mayor energía en el carbón vítreo que en HOPG; debido a que probablemente en la superficie del carbón vítreo ocurre una mayor adsorción de hidrógeno en comparación con la adsorción del paladio debido a los grupos funcionales sobre la misma, mientras que en HOPG ocurre lo contrario debido a la homogeneidad de la superficie.

Capítulo 7

- En la tabla 7.1 se muestra un resumen de los resultados obtenidos durante los experimentos.

Tabla (7.1) Comparación de los resultados obtenidos a partir de los experimentos realizados con los electrodos de carbón vítreo y HOPG.

<i>Carbón vítreo</i>	<i>HOPG</i>
Control cinético por difusión	Control cinético por difusión
Nucleación progresiva tridimensional	Nucleación instantánea tridimensional
Mayor energía de cristalización	Menor energía de cristalización

7.3 Perspectivas.

- Analizar la influencia de los iones cloruro sobre la morfología de los depósitos de paladio en sustratos de carbono.
- Analizar la influencia de la naturaleza del electrodo, cambiar el electrodo de trabajo por un electrodo metálico para entender mejor la electrodeposición del paladio.
- Cuantificar la cantidad de hidrógeno absorbido por los cúmulos de paladio, para poder considerar su utilidad como almacenadores de hidrógeno.

ANEXOS

A.1.1 Voltametría cíclica

Por su sencillez, la voltametría cíclica (VC) ha sido una de las técnicas electroquímicas más utilizadas y conocidas para la exploración preliminar de un sistema electroquímico.

A partir del barrido lineal del potencial en función del tiempo es posible mostrar en que potenciales pueden ocurrir los procesos redox, detectar reacciones químicas acopladas, estimar velocidades de reacción tanto en la superficie del electrodo como en solución, y hasta poder identificar fenómenos de adsorción. En la figura A.1.1 se muestra la forma en la puede variarse el potencial aplicado al electrodo de trabajo en función del tiempo.

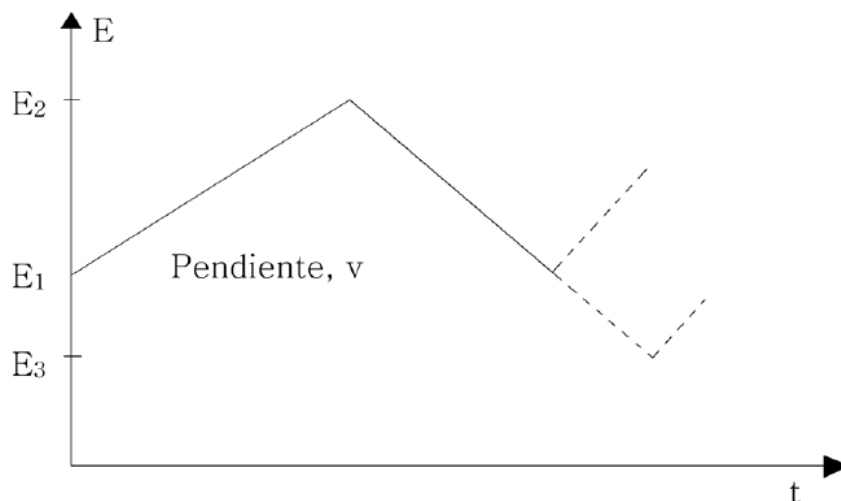


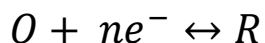
Figura (A.1.1) Perfil de potencial en función del tiempo para la voltametría cíclica.

La velocidad de barrido utilizada generalmente se encuentra entre unos pocos mV/s hasta los 100 V/s. La respuesta en corriente, se grafica en función del potencial y el potencial, es también un eje de tiempo. Dependiendo de la forma de la VC se podrá saber si se trata de una reacción reversible, irreversible o se trata de una especie adsorbida electroquímicamente activa. Otras repuestas características se obtienen cuando existen reacciones químicas acopladas al proceso de transferencia de carga. [1]

A.1.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica en la cual el potencial del electrodo de trabajo se cambia instantáneamente y se mide la corriente en función del tiempo. En la figura A.1.2 se muestra de manera esquemática la perturbación del potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo en función del tiempo.

Para una reacción donde O y R son la especie oxidada y reducida respectivamente, ambas solubles en la solución:



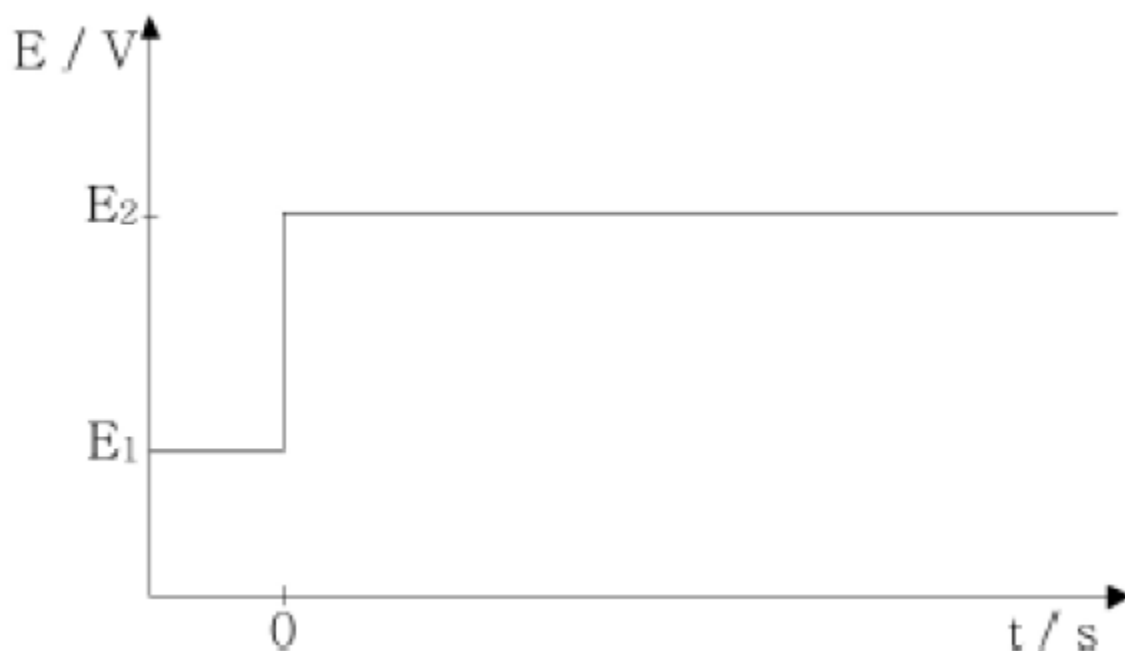


Figura (A.1.2) Potencial en función del tiempo para un experimento de cronoamperometría.

Y E_2 es tal que la reducción de O transcurre a una velocidad controlada por difusión, el proceso queda caracterizado por las leyes de Fick. Imponiendo las condiciones de límite adecuadas:

- $At = 0, C_0(x, 0) = C_0^*$
 - Para $t > 0, \lim_{x \rightarrow \infty} C_0(x, t) = C_0^*$
- $$C_0(0, t) = 0$$

Donde C_0^* es la concentración de O en el seno de la solución. Inicialmente ($t=0$) la concentración de O es uniforme ($C_0 = C_0^*$), luego de aplicada la perturbación, la

Anexos

concentración de O se agota sobre la superficie del electrodo y en todo momento $C_0 < C_0^*$ lejos del electrodo (*difusión lineal semi infinita*). Las ecuaciones pueden ser resueltas aplicando la transformada de Laplace a la expresión correspondiente a la segunda ley de Fick, pudiéndose obtener las expresiones para el perfil de la concentración de la especie O en función del tiempo y de la distancia. La dependencia de la corriente con el tiempo viene dada por:

$$j = nFAD_0 \left[\frac{\partial C_0}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (\text{A.1.1})$$

Que lleva a la respuesta cronoamperométrica conocida como la ecuación de Cottrell:

$$j = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{A.1.2})$$

Donde i es la intensidad de corriente, n es el número de electrones intercambiados en la reacción, A es el área del electrodo, D_0 es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, en este caso O, F es la constante de Faraday y t el tiempo. Esta ecuación relaciona la corriente i con $t^{1/2}$. A partir de un gráfico de i vs $t^{1/2}$ puede obtenerse el coeficiente de difusión de la especie O.

La forma del transitorio de corriente depende del tipo de proceso que esté controlando la velocidad de la reacción del electrodo. En la figura A.1.3 se muestran distintos tipos de transitorios posibles.

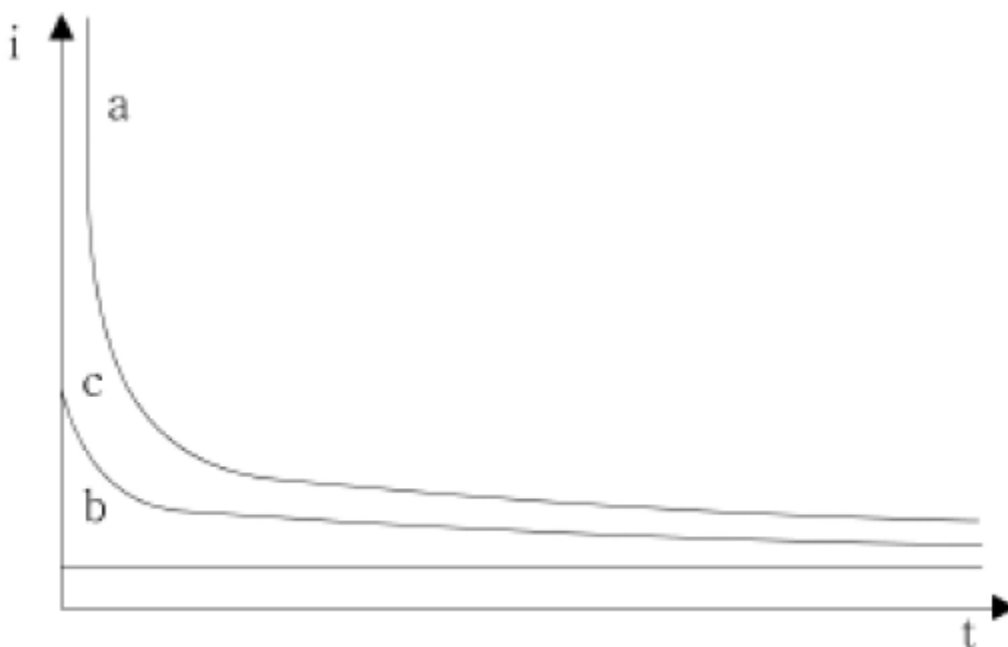


Figura (A.1.3) Corriente vs Tiempo, para experimentos de salto de potencial. a) Corriente, b) Control cinético y c) Control mixto.

Cuando la reacción está controlada por difusión, se tiene una respuesta corriente-tiempo según la curva *a*. Cuando la reacción está controlada cinéticamente la respuesta de corriente es del tipo representado en la curva *b*, esto ocurre cuando la constante de la velocidad de la reacción es pequeña (*o cuando el valor de E_2 impone un sobrepotencial muy bajo para la reacción*), entonces la concentración de la especie O no cambia de manera significativa ya que el sobrepotencial aplicado no es muy grande y por lo tanto la difusión no juega un rol muy importante para determinar la velocidad de la reacción. En una situación intermedia entre los casos *a* y *b* tenemos el transitorio correspondiente a la curva *c*

en la cual la velocidad de transferencia de carga y la velocidad de difusión son comparables y la corriente cae en el tiempo, pero de una manera más suave, se dice que el sistema se encuentra bajo control mixto [2].

A.1.3 Parámetros de ajustes no lineales

A continuación se presentan los parámetros utilizados para los cálculos de las densidades teóricas transitorias generadas mediante el ajuste no lineal de la ecuación (5.5) de los capítulos 5 y 6:

Tabla (A.1.1) Parámetros para el cálculo de los transitorios teóricos en un electrodo de carbón vítreo para el primer máximo.

E / mV	P_1^*	P_2	P_3	P_4
-740	0.068	0.95	0.1	0.001
-750	0.061	0.99	0.1	0.001
-760	0.055	0.5	10	0.001
-770	0.128	0.081	3	0.001
-780	0.06	0.45	10	0.001
-790	0.06	2.5	10	0.001

Anexos

Tabla (A.1.2) Parámetros para el cálculo de los transitorios teóricos en un electrodo de carbón vítreo para el segundo máximo.

E / mV	P_1^*	P_2	P_3	P_4
-740	0.252	0.12	0.0115	0.0001
-750	0.252	0.18	0.011	0.001
-760	0.205	0.29	0.015	0.001
-770	0.195	0.05	0.04	0.001
-780	0.195	0.27	0.015	0.001
-790	0.21	2.4	0.0057	0.001

Tabla (A.1.3) Parámetros para el cálculo de los transitorios teóricos en un electrodo de HOPG.

E / mV	P_1^*	P_2	P_3	P_4
-540	0.04994	2.4745	8.49349	0.14892
-560	0.0613	3.09362	14.718	0.21388
-580	0.08047	2.41866	20.2983	0.26281
-600	0.04756	2.66306	24.436	0.22913
-620	0.03563	2.26981	25.57051	0.11107
-640	0.1346	4.06974	26.6241	0.31533

A.1.4 Referencias

1. A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition John Wiley & Sons, Inc.: New York, (2001) Capítulo 6.
2. A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition John Wiley & Sons, Inc.: New York, (2001) Capítulo 5.