



Número de control: ICBI-AAQ/1372/2023

Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar
Presente.

El Comité Tutorial de la Tesis de Maestría titulada “ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE COBALTO SOBRE MACRO, MICRO Y ULTRAMICROELECTRODOS”, realizado por la sustentante **María Isabel Cruz Martínez** con número de cuenta 133569 perteneciente al programa de Maestría en Química, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

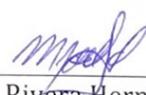
Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 06 de junio de 2023

El Comité Tutorial


Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar
Director de Tesis


Dra. Silvia Nieto Velázquez


Dr. Gian Arturo Álvarez Romero


Dra. Margarita Rivera Hernández

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2200, 2201
Fax 6502
aaq_icbi@uaeh.edu.mx



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

TESIS DE MAESTRÍA

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO DE NUCLEACIÓN Y
CRECIMIENTO DE COBALTO SOBRE MACRO, MICRO Y
ULTRAMICROELECTRODOS**

**Para obtener el grado de
Maestra en Química**

PRESENTA

Q. María Isabel Cruz Martínez

Director

Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar

Comité tutorial

**Dr. Giaan Arturo Álvarez Romero
Dra. Margarita Rivera Hernández
Dra. Silvia Nieto Velázquez**

Mineral de la Reforma, Hidalgo., México, junio de 2023

PRESENTACIONES

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

- ❖ M. I. Cruz Martínez, G. A. Álvarez Romero, M. Rivera y L. H. Mendoza Huizar, “Comparación de los parámetros cinéticos obtenidos durante la electrodeposición de cobalto, a partir de soluciones amoniacaes (pH = 4.5 y 9.0) sobre un electrodo de oro policristalino de 50 μm de diámetro”, Memorias del XXXVII Congreso de la sociedad Mexicana de Electroquímica y 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society, ISSN: 2444-6191, vol. 7, pág. 720, Puebla, México, octubre de 2022.
- ❖ M. I. Cruz Martínez, G. A. Álvarez Romero, M. Rivera y L. H. Mendoza Huizar, “Electrodeposición de cobalto sobre un ultramicroelectrodo de fibra de carbono a partir de un baño amoniacal”, Memorias del XXXVII Congreso de la sociedad Mexicana de Electroquímica y 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society, ISSN: 2444-6191, vol. 7, pág. 667, Puebla, México, octubre de 2022.
- ❖ M. I. Cruz Martínez, G. A. Álvarez Romero, M. Rivera, S. Nieto Velázquez y L. H. Mendoza Huizar, “Estudio Voltamperométrico de la electrodeposición de cobalto sobre un substrato de oro a partir de un baño a base de bitartratos”, revista Padi, Vol. 9, No. Especial 2, Págs. 145-148 (2021), <https://doi.org/10.29057/icbi.v9iEspecial2.8011>

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, por prestarme salud e inteligencia y de esta manera hacer posible realizar todo lo que me gusta hacer.

A mi esposo, José Luis Alamilla Daniel, por todo su amor, comprensión y apoyo incondicional, por darme más de lo que merezco, gracias, TE AMO.

A mi hijo José Luis, por su existencia, cambió mi vida y no la imaginaría sin él, es un angelito hermoso.

Gracias a mi suegra Antonia Daniel Herrera, por todo su apoyo incondicional durante esta trayectoria y gracias por adoptarme como una de sus hijas.

A mi cuñis Mary Ángeles y su esposo Ángel, por escuchar los avances de mi proyecto y todo su apoyo brindado, gracias, los quiero mucho.

A mi comadrinsky Lupita, te quiero mucho y cuñis Toñito, gracias por tu apoyo también.

Agradezco a mi madrina Guillermina Delgadillo Melo, por todos los consejos que me ha dado.

Agradezco a mis amigos del laboratorio 3 de electroquímica, futura doctora, M en Q. Wendolyne López Orozco, futura maestra, Q. Mitzy Daniela Moreno Islas y M en Q. Adrián Saíd Bravo Rodríguez, por sus consejos, pláticas y dudas que tuve en algún punto y me ayudaron a resolverlas. También al Dr. Jair, fue poco el tiempo compartido, pero de calidad.

Agradezco al Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar, por todo su apoyo tanto profesional como personal, gracias por sus consejos y guía y también por confiar en mí para realizar este proyecto y darme la oportunidad de trabajar en el laboratorio de electroquímica.

A los miembros del jurado, Dra. Margarita Rivera Hernández, Dra. Silvia Nieto Velázquez y Dr. Gian Arturo Álvarez Romero, gracias por todo su apoyo brindado durante la estancia en la maestría, sus consejos y aportaciones me ayudaron mucho para culminar la tesis

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por haber culminado mis estudios de maestría en el Área Académica de Química y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, por la beca otorgada para llevar a cabo los estudios de maestría.

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por el financiamiento otorgado para la realización del presente trabajo a través del proyecto PAO-2022-1389 UAEH.

Se agradece el financiamiento otorgado a través del proyecto CONACYT CB2015-257823, “síntesis de nano y meso estructuras magnéticas, puras y mixtas, a base de Co, Pd y Fe por medio de Deposición Electroquímica de Barrido y de Fuerza atómica y Magnética”.

Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS), perteneciente al padrón de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica brindados, a través del proyecto No. 202203072N.

“Pon en manos del Señor todos tus obras y tus proyectos se cumplirán”

Proverbios 16:3

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XVI
ÍNDICE DE SÍMBOLOS.....	XIX
GLOSARIO	XX
INTRODUCCIÓN	1
Bibliografía.....	2
1 ANTECEDENTES.....	4
Justificación	6
1.1 Hipótesis	6
1.2 Objetivos.....	7
1.2.1 General	7
1.2.2 Específicos.....	7
1.3 Referencias	8
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	14
2.1 Electrocrystalización.....	15
2.1.1 Etapas de la electrocrystalización.....	16
2.2 Nucleación	17
2.3 Modelos de nucleación y crecimiento.....	21
2.4 Ultramicroelectrodos (UMEs).....	23
2.5 Referencias	25
3 METODOLOGÍA.....	29
3.1 Estudio termodinámico	29
3.2 Baños electroquímicos	30
3.3 Construcción de microelectrodos de oro y fibra de carbono.....	31
3.4 Condiciones experimentales.....	33
4 ELECTRODEPOSICIÓN DE COBALTO.....	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
INTRODUCCION	36
METODOLOGIA.....	36
4.1 Solución compuesta de 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl	37
4.1.1 Electrodo de oro policristalino de 1.5 mm a diferentes temperaturas.....	37

4.1.1.1	Estudio voltamperométrico.....	37
4.1.1.2	Evaluación del coeficiente de difusión	42
4.1.1.3	Estudio cronoamperométrico.....	45
4.1.1.4	Estudio cinético.....	49
4.1.1.5	Análisis de los parámetros cinéticos.....	50
4.1.1.5.1	Análisis de la velocidad de nucleación	53
4.1.1.5.2	Análisis de k_{PR}	55
4.1.2	Sobre un microelectrodo (ME) de oro 50 μm	56
4.1.2.1	Estudio voltamperométrico.....	56
4.1.2.2	Estudio cronoamperométrico.....	58
4.1.2.3	Evaluación del coeficiente de difusión	60
4.1.2.4	Estudio cinético.....	63
4.1.2.5	Análisis de los parámetros cinéticos.....	65
4.1.2.5.1	Análisis de la velocidad de nucleación	66
4.1.3	Ultramicroelectrodo de Fibra de Carbono de 7 μm	67
4.1.3.1	Estudio voltamperométrico.....	67
4.1.3.2	Estudio cronoamperométrico.....	69
4.1.3.3	Evaluación del coeficiente de difusión	71
4.1.3.4	Estudio cinético.....	73
4.1.3.5	Análisis de la velocidad de nucleación.....	74
4.2	Solución compuesta de 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$	75
4.2.1	Electrodo de oro policristalino de 1.5 mm a diferentes temperaturas	76
4.2.1.1	Estudio voltamperométrico.....	76
4.2.1.2	Evaluación del coeficiente de difusión	81
4.2.1.3	Estudio cronoamperométrico.....	83
4.2.1.4	Estudio cinético.....	87
4.2.1.5	Análisis de los parámetros cinéticos.....	88
4.2.1.5.1	Análisis de la velocidad de nucleación	91
4.3	Solución compuesta de 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a pH 9.0	92
4.3.1	Microelectrodo (ME) de 50 μm	92
4.3.1.1	Estudio voltamperométrico.....	92
4.3.1.2	Estudio Cronoamperométrico	94
4.3.1.3	Evaluación del coeficiente de difusión	96
4.3.1.4	Estudio Cinético	97

4.3.1.5	Análisis de los parámetros cinéticos.....	98
4.3.1.5.1	Análisis de la velocidad de nucleación	99
4.4	Referencias	100
5	CONCLUSIONES GENERALES.....	103
6	PERSPECTIVAS.....	105



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
2.1	Ruta general de una reacción electroquímica.	15
2.2	Etapas sucesivas del proceso de electrocristalización.	16
2.3	Representación gráfica del teorema de Avrami. a) superposición de centros de crecimiento, b) aumento en el área o superficie real correspondiente y c) el área extendida.	20
2.4	Casos límite de transporte de masa difusivo en celdas electroquímicas. a) celda de capa fina, las vías de transporte disponibles son cortas y no se desarrolla ningún gradiente de difusión, b) se presenta un macroelectrodo, el transporte de masa perpendicular al electrodo se realiza en forma de difusión planar semi-infinita y c) se muestra un ultramicroelectrodo, en donde el proceso de difusión depende de la forma del electrodo, ya que se desarrolla un campo de difusión espacial (hemisférico en el caso de un electrodo de disco)	24
3.1	Diagrama tipo Pourbaix para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 25 °C.	30
3.2	Construcción del capilar para el UME.	32
3.3	Adhesión del metal con pasta conductora de plata.	33
3.4	Sellado del electrodo con resina epóxica.	33
3.5	Desbaste del electrodo hasta obtener un acabado espejo.	33
3.6	Sellado del electrodo con resina epóxica.	34
3.7	Control de temperatura. Controlador de temperatura Techne Tempette TE-8D.	34

Figura	Descripción	Página
3.8	Sistema electroquímico de 3 electrodos; electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia.	36
4.1	Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 200 mVs ⁻¹ y temperatura de 25°C a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	38
4.2	Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes temperaturas 25°C, 30°C, 35°C y 40 °C a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	39
4.3	Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido y temperatura de 25 °C a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	40
4.4	Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido y temperatura de 30 °C a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	41
4.5	Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido y temperatura de 35 °C a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	41
4.6	Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido y temperatura de 40 °C a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	42
4.7	Gráfico de corriente de pico catódico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a diferentes temperaturas.	44
4.8	Gráfico ln D vs 1/T a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 298, 303, 308 y 313 K, resultados obtenidos a partir de la ecuación 4.1.	45
4.9	Transitorios de corriente experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 25 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.	47

Figura	Descripción	Página
4.10	Transitorios de corriente experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 30 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.	47
4.11	Transitorios de corriente experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 35 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.	48
4.12	Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 40 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.	48
4.13	Conjunto de corrientes transitorias para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 25, 30, 35 y 40 °C a un potencial de -1000mV.	49
4.14	Ajuste no lineal de transitorios experimentales a 25, 30, 35 y 40 °C, a partir de un potencial de -1040 mV para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl, utilizando el modelo matemático de Palomar-Pardavé et al.	50
4.15	Gráfico de ln A vs E, para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 25, 30, 35 y 40 °C, utilizando la ecuación 4.4.	54
4.16	Gráfica de ln k _{PR} vs E, para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 25,30, 35 y 40 °C, utilizando la ecuación 4.5.	56
4.17	Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 120 mVs ⁻¹ y temperatura de 25°C, a partir del sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	58

Figura	Descripción	Página
4.18	Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a un pH:4.5 a 25°C, a partir del sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	59
4.19a	Transitorios de corriente experimentales para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + NH ₄ Cl, aplicado a un microelectrodo de oro de 50 μm durante un lapso de 32 s, para un rango de potencial de -140 mV a -320 mV.	60
4.19b	Transitorios de corriente experimentales para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + NH ₄ Cl, aplicado a un microelectrodo de oro de 50 μm durante un lapso de 32 s, para un rango de potencial de -780 mV a -1080 mV.	61
4.20a	Densidad de corriente de pico vs t-1/2 de acuerdo con la ecuación de Cottrell para el sistema me-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl, para el rango de potencial de -160 mV a -320 mV.	63
4.20b	Densidad de corriente de pico vs t-1/2 de acuerdo con la ecuación de Cottrell para el sistema me-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl, para el rango de potencial de -820 mV a -940 mV.	63
4.21a	Ajuste no lineal del transitorio experimental para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 25 °C, utilizando el modelo matemático de Scharifker et al. Ecuación 4.14.	64
4.21b	Ajuste no lineal del transitorio experimental para el sistema ME. Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 25 °C, utilizando el modelo matemático de Palomar-Pardavé et al. Ecuación 4.4.	64
4.22a	Gráfica de ln A vs E, para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 25 °C, utilizando la ecuación 4.11.	67

Figura	Descripción	Página
4.22b	Gráfica de $\ln A$ vs E para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 25 °C, utilizando la ecuación 4.4	68
4.23	Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 120 mVs^{-1} a una temperatura de 25°C, a partir del sistema UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl .	69
4.24	Voltamperogramas cíclicos experimentales obtenidos a diferentes velocidades de barrido a 25°C, a partir del sistema UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl .	70
4.25	Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a pH 4.5 a 25°C, aplicado a un UME-FC de 7 μm durante 32 s.	71
4.26	Comparativa de transitorio obtenido a partir de la solución UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl con el electrolito soporte (1 M NH_4Cl).	72
4.27	Gráfica de la corriente de pico vs $t^{-1/2}$ de acuerdo con la ecuación de Cottrell para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 25°C.	73
4.28	Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + NH_4Cl , aplicado a un ultramicroelectrodo de fibra de carbono de 7 μm , durante un lapso de 32 s.	74
4.29	Gráfica de $\ln A$ vs E para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 25 °C, utilizando la ecuación 4.4. Para el modelo Scharifker et al.	76
4.30	Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 200 mVs^{-1} a una temperatura de 25°C a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$	78

Figura	Descripción	Página
4.31	Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes temperaturas 25°C, 30°C, 35°C y 40 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ .	79
4.32	Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a una temperatura de 25 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ .	80
4.33	Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a una temperatura de 30 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ .	80
4.34	Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a una temperatura de 35 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ .	81
4.35	Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a una temperatura de 40 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ .	81
4.36	Trazado de la corriente de pico catódica contra la velocidad de barrido ¹ / ₂ , a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ .	83
4.37	Trazado de ln D vs 1/T a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ a 25, 30, 35 y 40 °C, resultados obtenidos a partir de la ecuación 4.1.	84
4.38	Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ a 25 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.	85

Figura	Descripción	Página
4.39	Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ a 30 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.	85
4.40	Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ a 35 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.	86
4.41	Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ a 40 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.	86
4.42	Conjunto de corrientes transitorias para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ a 25, 30, 35 y 40 °C.	87
4.43	Comparativa de transitorio obtenido a partir de la solución Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ contra el electrolito soporte (1 M NH ₄ Cl).	88
4.44	Ajuste no lineal de transitorios experimentales a 25, 30, 35 y 40 °C, a partir de un potencial de -1.040 V para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ , utilizando el modelo matemático de Palomar-Pardavé et al.	89
4.45	Gráfica de ln A vs E para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ a 25, 30 35 y 40 °C, utilizando la ecuación 4.11.	92
4.46	Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 120 mVs ⁻¹ a una temperatura de 25°C, a partir del sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + NaOH.	94

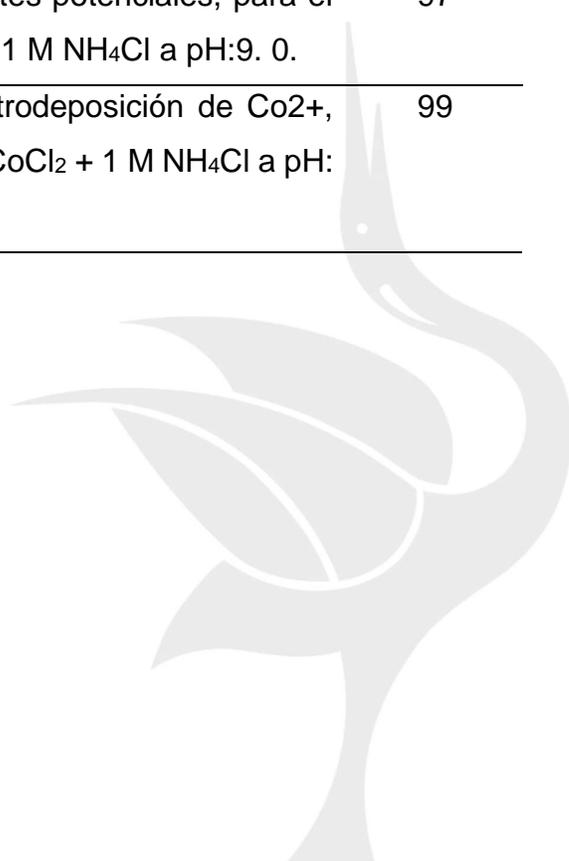
Figura	Descripción	Página
4.47	Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido, para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a pH: 9.0 a 25°C.	95
4.48	Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a pH: 9.0, aplicado a un microelectrodo de oro de 50 μm durante un lapso de 32 s.	96
4.49	Comparativa de un transitorio obtenido a partir de la solución ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a pH: 9.0 contra el electrolito soporte (1 M NH ₄ Cl a pH: 9.0).	97
4.50	Densidad de corriente de pico vs $t^{-1/2}$ de acuerdo con la ecuación de Cottrell, para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a pH:9.0.	98
4.51	Ajuste no lineal de los transitorios experimentales para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 25 °C, utilizando el modelo matemático de Scharifker et al.	99
4.52	Gráfica de ln A vs E para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 25 °C, utilizando la ecuación 4.11.	101

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
3.1	Parámetros obtenidos mediante el diagrama de Pourbaix de la figura 3.1	31
3.2	Sistemas electroquímicos analizados.	32
4.1	Conjunto de datos de densidad de corriente del pico catódico B y sus respectivos potenciales de electrocristalización a las diferentes temperaturas analizadas, 25, 30, 35 y 40 °C, para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	43
4.2	Conjunto de difusiones a diferentes temperaturas para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	44
4.3	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co ²⁺ , a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 30 °C	51
4.4	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co ²⁺ , a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 30 °C.	51
4.5	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co ²⁺ , para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 35 °C.	52
4.6	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co ²⁺ para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 40 °C..	52
4.7	Resultados de [d (ln A) /d (E)] a diferentes temperaturas, para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	54
4.8	Conjunto de resultados de ln k _{PR} vs E, a diferentes temperaturas para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	56
4.9a	Conjunto de difusiones a diferentes potenciales, para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl, para el rango de potencial de -160 mV a -320 mV.	61

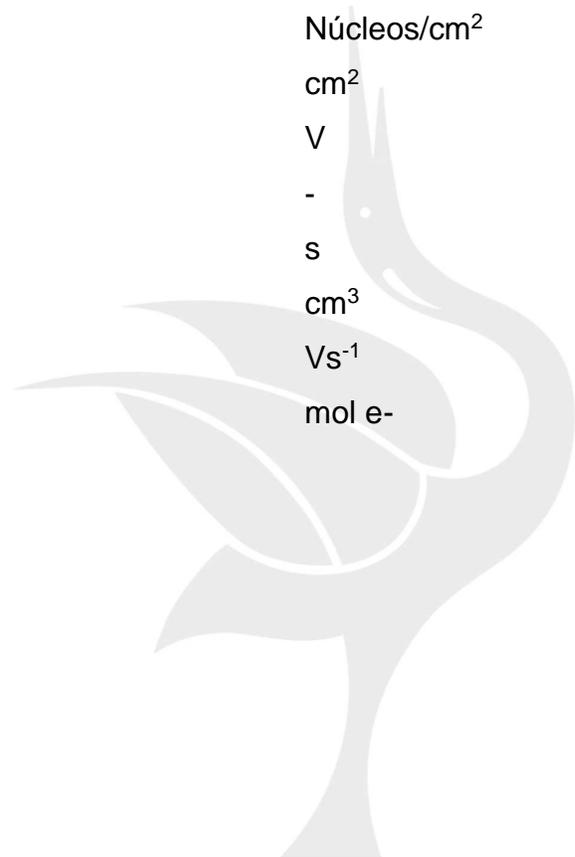
Tabla	Descripción	Página
4.9b	Conjunto de difusiones a diferentes potenciales, para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl, para el rango de potencial de -820 mV a -940 mV.	61
4.10a	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co ²⁺ para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 25 °C, para el rango de potencial de -0.140 a -.280 V. Utilizando el modelo de Scharifker et al. Ecuación 4.14.	65
4.10b	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co ²⁺ para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 25 °C, para el rango de potencial de -0.780 a -1.080 V. Utilizando el modelo de Palomar-Pardavé et al. Ecuación 4.4.	65
4.11	Conjunto de difusiones a diferentes potenciales, para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	72
4.12	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co ²⁺ , para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a 25 °C.	74
4.13	Conjunto de datos de densidad de corriente del pico catódico B y sus respectivos potenciales de electrocristalización a las diferentes temperaturas analizadas, 25, 30, 35 y 40 °C, para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ .	81
4.14	Conjunto de difusiones a diferentes temperaturas para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ .	82
4.15	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co ²⁺ , para el sistema Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆ a 25 °C.	89

Tabla	Descripción	Página
4.16	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} , para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ a 30 °C.	89
4.17	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} , para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ a 35 °C	90
4.18	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} , para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ a 40 °C.	90
4.19	Conjunto de resultados de $[d(\ln A) / d(E)]$ a diferentes temperaturas, para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$.	92
4.20	Conjunto de difusiones a diferentes potenciales, para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a pH:9. 0.	97
4.21	Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} , para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a pH: 9.0 a 25 °C.	99



ÍNDICE DE SÍMBOLOS

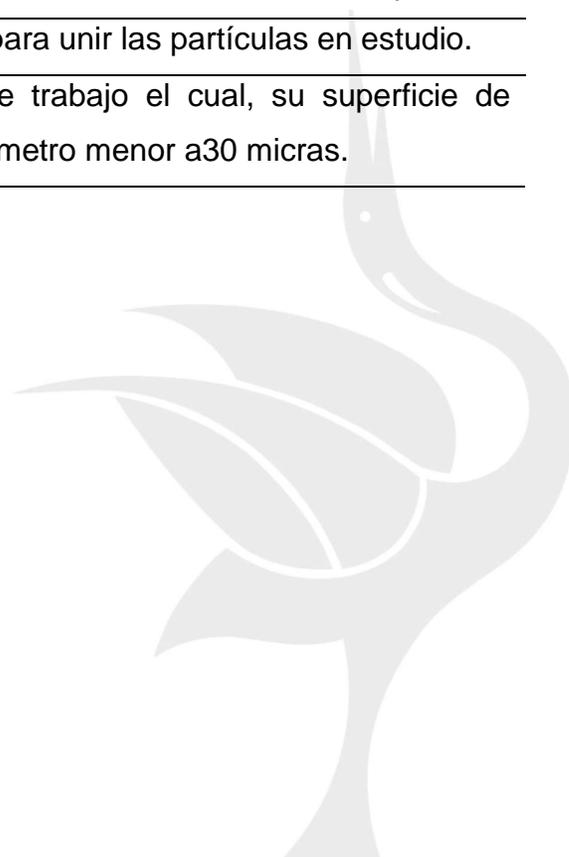
Símbolo	Nombre	Unidades
A'	Velocidad de conversión de sitios	s^{-1}
A	Velocidad de nucleación	Núcleos/cm ² s
$\beta''r_c^2$	Dimensión de los sitios	-
C_0	Concentración de la especie electroactiva	mol / cm ³
D	Difusión	cm ² s ⁻¹
E'	Expectación	-
F	Constante de Faraday	C mol ⁻¹
i	Corriente	A
j_p	Corriente de pico	A/cm ²
M	Molaridad	mol/L
n	Número de electrones transferidos	mol e ⁻
N'	Número total de núcleos	Núcleos/cm ²
N_0	Sitios activos	cm ²
η	Sobrepotencial	V
r_c	Radio crítico	-
t	Tiempo	s
V	Volumen	cm ³
v	Velocidad de barrido	Vs ⁻¹
z	Carga transferida del ion	mol e ⁻



GLOSARIO

Concepto	Definición
Ad-átomo	Átomo adsorbido a la superficie del sustrato.
Adsorción	Es un fenómeno en el cual una fase atrapa en su superficie cierta cantidad de materia mediante la liberación de energía calorífica.
Densidad de Corriente	Es la cantidad de carga que pasa por unidad de tiempo y por unidad de sección transversal, siendo un vector con la misma dirección que la velocidad de las partículas cargadas
Desorción	Ocurre cuando la fase desprende de su superficie cierta cantidad de materia mediante la recepción de energía calorífica.
Difusión	Es la propagación de los iones de un medio a otro
Difusión radial	Ocurre cuando el transporte de masa dentro de la capa de difusión adopta un perfil semiesférico.
Doble capa	Fenómeno que se presenta cuando dos capas eléctricamente conductoras están en contacto.
Electrocristalización	Proceso que permite que los iones en solución pasen a su estado metálico sobre la superficie del electrodo, mediante la transferencia de electrones generada por un flujo de corriente.
Electrodeposición	Proceso electroquímico donde se realiza un recubrimiento a un material con un sistema de ánodo y cátodo, sumergiendo dicho material en un baño químico, aplicando cargas eléctricas debidamente calculadas para depositar una capa del nuevo material sobre la superficie.
Interfase	Zona localizada entre dos fases, la cual regularmente presenta características particulares.

Concepto	Definición
Modelo de nucleación	Son modelos matemáticos que a partir de los datos experimentales y aplicando las expresiones de estos modelos es posible determinar la forma de los núcleos, coeficiente de difusión de los iones, densidad numérica de los sitios activos sobre la superficie del electrodo y la velocidad de nucleación.
Nucleación	Formación de núcleos mediante la incorporación de partículas o átomos.
Nucleación Instantánea	Ocurre cuando los núcleos se forman simultáneamente como una función del tiempo.
Nucleación Progresiva	Sucede cuando los núcleos son formados a lo largo del tiempo.
Sitio Activo	Es la zona de la partícula con más reactividad química.
Substrato	Superficie elegida para unir las partículas en estudio.
Ultramicroelectrodo	Es un electrodo de trabajo el cual, su superficie de trabajo tiene un diámetro menor a 30 micras.



INTRODUCCIÓN

Actualmente, la deposición de películas delgadas de distintos materiales sobre la superficie de sustratos sólidos, como carbón vítreo [1-6], oro [5-7], níquel [8], cobre [1-6] y fibra de carbono [9], son la base de múltiples aplicaciones en campos como el industrial, el tecnológico y el científico. Estos recubrimientos se utilizan en la protección contra la corrosión, como filtros ópticos, en la fabricación de dispositivos microelectrónicos, entre otros [10]. Específicamente la deposición de películas ferromagnéticas sobre diferentes sustratos ofrece propiedades como dureza, estabilidad térmica y resistencia a la corrosión [11] pudiendo sintetizarse a bajo costo, mediante la técnica de electrodeposición en condiciones normales de presión y temperatura [12-14]. Es por ello que, en el presente trabajo se analiza la deposición de cobalto, un material ferromagnético, sobre la superficie de electrodos de oro y ultramicroelectrodos de fibra de carbono, con la finalidad de obtener dichas películas a bajo costo.

En el capítulo 1 de esta tesis se hace una revisión del estado del arte de la electrodeposición de cobalto sobre los sustratos de oro y fibra de carbono, con la finalidad de contar con información actualizada reportada en la literatura sobre los tipos de baños electrolíticos utilizados, concentraciones entre otros parámetros.

En el capítulo 2 se lleva a cabo un reporte de los fundamentos teóricos del proceso de electrodeposición como son: los pasos de la electrocristalización, la clasificación de la nucleación, los modelos matemáticos a utilizar durante el estudio del sistema y la búsqueda de información acerca del comportamiento de la deposición de películas delgadas sobre ultramicroelectrodos.

En el capítulo 3 se plantea un estudio termodinámico con la finalidad de identificar las especies químicas que están presentes en nuestro sistema de estudio, de igual manera se establecen los baños electrolíticos con los cuales vamos a trabajar y por último se menciona la metodología de la construcción de nuestros ultramicroelectrodos.

En el capítulo 4 se pueden apreciar los resultados de los diferentes estudios electroquímicos que se llevaron a cabo para obtener la deposición de cobalto sobre los sustratos de oro y fibra de carbono.

Por último, en el capítulo 5 de esta tesis, se presentan y comparan los resultados obtenidos de los estudios electroquímicos de todos los sistemas y poder apreciar qué sistema fue el más efectivo para la deposición de cobalto.

Bibliografía

- [1] Gómez, E. y Valles, E. (2002). "Thick Cobalt Coatings Obtained by Electrodeposition", *J. Appl. Electrochem.*, 32, 693-700.
- [2] Floate, S., Hyde, M. y Compton, R. G. (2002). "Electrochemical and AFM Studies of the Electrodeposition of Cobalt on Glassy Carbon: an Analysis of the Effect of Ultrasound", *J. Electroanal. Chem.*, 523, 49-63.
- [3] Gómez, E., Marin, M., Sanz, F. y Valles, E. (1997). "Nano and Micrometric Approaches to Cobalt Electrodeposition on Carbon Substrates", *J. Electroanal. Chem.*, 422, 139-147.
- [4] Soto, A. B., Arce, E. M., Palomar-Pardave, M. y Gonzales, I. (1996). "Electrochemical Nucleation of Cobalt onto Glassy Carbon Electrode from Ammonium Chloride Solutions", *Electrochim. Acta.*, 41 (16) , 2647-2655.
- [5] Myung, N., Ryu, K. H., Sumodjo, P. T. A. y Nobe, K. (1998). "Electrodeposition of Ni/Cu and Co/Cu Multilayers", *Electrochemical Society Proceedings*, PV 97-27 (Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution Including Modeling) 270-281.
- [6] Palomar-Pardave, M., González, I., Soto, A. B. y Arce, E. M. (1998). "Influence of the Coordination Sphere on the Mechanism of Cobalt Nucleation onto Glassy Carbon", *J. Electroanal. Chem.*, 443, 125-136.
- [7] Mendoza-Huizar, L. H., Robles, J. y Palomar-Pardavé, M. (2002). "Nucleation

and Growth of Cobalt onto Different Substrates: Part I. Underpotential Deposition onto a Gold Electrode”, *J. Electroanalytical Chem.*, 521, 95-106.

- [8] Cui, C. Q., Jiang, S. P. y Tseung, A. C. C. (1990). *J. Electrochem. Soc.*, 137 (11), 3418.
- [9] Stephanie, A. y Colmenares, C. (2017). Estandarización de una metodología electroanalítica, con microelectrodos de fibra de carbono, para la detección de adrenalina.
- [10] Mendoza-Huizar, L. H., Robles, J., y Palomar-Pardave, M. (2005). Theoretical and Experimental Study of Cobalt Nucleation and Growth onto Gold Substrate with Different Crystallinity. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(5), C265. <https://doi.org/10.1149/1.1873472>.
- [11] Krause, A., Uhlemann, M., Gebert, A. y Schultz, L. (2004). The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt. *Electrochimica Acta*, 49(24), 4127–4134. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.04.006>.
- [12] Georgescu, V., Mazur, V. y Cheloglu, O. (1996). Preparation and Magnetic Properties of Electrodeposited Co/Pt Multilayers. *J. Magn. Mater.*, 156, 27-28.
- [13] Georgescu, V., Mazur, V. y Pushsashu, B. (1997). 16th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society. Abstracts, Print Service, Leuven in: K.U. Leuven, 118.
- [14] Jyoko, Y., Kashiwabara, S., y Hayashi, Y. (1996). Preparation and Characterization of Electrodeposited Pt/Co Multilayers. *J. Magn. Mater.*, 156, 35.

Capítulo I

1 ANTECEDENTES

La electrodeposición metálica constituye un fenómeno de formación de fase, siendo uno de los procesos más sensibles a la estructura del sustrato. Este proceso de formación de fase y el de su disolución ocurren por reacciones de adsorción/desorción y mediante mecanismos de nucleación y crecimiento que permiten obtener de manera controlada películas delgadas y uniformes [1], de igual manera se ha observado que la formación de dichas películas delgadas sobre la superficie del sustrato puede modificar la estructura del sustrato mismo [2].

En este mismo sentido, los electrodeósitos de cobalto han atraído un considerable interés debido a las propiedades que presentan, tales como magnéticas, catalíticas y ópticas [3, 4, 5], mismas que se utilizan en la fabricación de sensores [6, 7], en catálisis heterogénea [5, 8, 9] y en compuestos de intercalación para el almacenamiento de energía [10-12]. La deposición electroquímica de cobalto se ha investigado sobre diferentes superficies de sustratos tales como carbón vítreo [13-18], oro [3, 17, 19], níquel [20], cobre [13-18], plata [21, 23-25], platino [21, 22] y fibra de carbono [23]. Dichas monocapas se pueden obtener por medio de técnicas como molecular beam epitaxy, sputtering [27-30, 32, 33], deposición al vacío [11-17], evaporación termoquímica [5] y electrodeposición [34-36]. En este sentido la técnica de electrodeposición ofrece ventajas sobre otras técnicas como facilidad de implementación a bajo costo, en comparación con otras técnicas, y que se lleva a cabo en condiciones normales de presión y temperatura [34-36]. Adicionalmente cabe señalar que específicamente las películas delgadas de cobalto sobre oro han atraído la atención ya que, debido a sus propiedades magnéticas, se pueden utilizar para fabricar medios de grabación magnética de alta densidad y en el desarrollo de aplicaciones en el campo de sensores magnetoplasmónicos [31]. En este sentido, algunos esfuerzos se han dirigido a analizar el proceso de electrodeposición de cobalto sobre sustratos de oro a partir de soluciones de sulfato [37-40], acetato [41]

y cloruro [3, 19, 37, 42] ya que estudios previos con estas soluciones, han revelado que la nucleación de cobalto sobre oro depende de la orientación cristalográfica del sustrato [43] y de las condiciones electroquímicas. Adicionalmente, cabe mencionar que se ha reportado que el cobalto puede depositarse sobre un electrodo de oro tanto en condiciones de subpotencial como en condiciones de sobrepotencial [34]. En donde el proceso de depósito a subpotencial, por sus siglas en inglés (UPD) es un fenómeno en el que una monocapa (ML) de un metal (M), se deposita en la superficie de un sustrato metálico ajeno (S) a potenciales más positivos que el potencial reversible de Nernst [44, 45]. Este fenómeno se produce cuando la interacción M-S es más fuerte que la interacción M-M [44, 45]. Por lo tanto, investigaciones sobre la deposición a subpotencial (UPD) son de especial interés e importancia debido a que proporcionan una mejor comprensión de las propiedades estructurales, energéticas y cinéticas de estos materiales [1].

Aquí es importante mencionar que la deposición de cobalto sobre microelectrodos o ultramicroelectrodos ofrece ciertas ventajas ya que tienden a minimizar los efectos de la resistencia de la solución y los tiempos de respuesta son muy rápidos, además el comportamiento electroquímico de estos puede ser muy diferente a los electrodos de tamaño convencional. Los pocos estudios que se han realizado con base a ellos se ha probado que son muy útiles en los estudios de electrodeposición y se ha demostrado que el proceso está controlado por difusión, permiten la formación y crecimiento de un pequeño número de núcleos y de este modo reducen el traslape entre ellos [46, 47]. En este sentido, se ha reportado que la electrodeposición de cobalto sobre sustratos a base de fibra de carbono ha encontrado importantes aplicaciones en el área del almacenamiento de energía, en la fabricación de supercapacitores, biosensores y celdas de combustibles [54]. Aquí es interesante mencionar que los ultramicroelectrodos de fibra de carbono por sus siglas en inglés (UME-FC) son conductores eléctricos con alta estabilidad química, ya que presentan un tamaño micrométrico, que permiten una alta resolución temporal y espacial [48-50]. Debido al alto contenido de electrones π deslocalizados y al alineamiento paralelo de las capas de grafeno (sp^2) a lo largo del eje de la fibra de carbono, estas fibras muestran una alta conductividad térmica y eléctrica, incluso

cercana a la de los metales [51] por lo que dependiendo de la microestructura que adopten las fibras de carbono, se obtendrán resultados diferentes [26]. Adicionalmente, los UME-FC ofrecen ciertas ventajas tales como: baja sensibilidad a cambios de flujo del sistema [52], formación de óxidos superficiales irreversibles en electrodos de metales, los cuales pueden aumentar la corriente base, debido a interacciones electrónicas entre los grupos cargados de la superficie y el electrolito [53].

Justificación

Estudios recientes han demostrado que los materiales de cobalto obtenidos por técnicas electroquímicas pueden depositarse sobre un electrodo de oro tanto en condiciones UPD como de sobrepotencial (OPD) [2]. Sin embargo, la existencia de una interacción sustrato-metal (S-M) débil entre Au y Co sugiere que el UPD no debería de existir. Aquí es interesante mencionar que, de acuerdo con lo reportado en la literatura, el proceso de UPD de Co sobre Au, aparece cuando se tienen iones cloruro o perclorato en el medio. Sin embargo, la presencia de iones sulfato o nitrato inhibe dicho proceso [3, 19, 42]. Por lo que en el presente trabajo analizaremos la influencia de diferentes variables tales como la composición y concentración del electrolito soporte y el potencial aplicado con la intención de identificar las variables electroquímicas que afectan el proceso de electrodeposición de Co sobre sustratos metálicos y no metálicos y llevaremos a cabo un análisis de la cinética y del proceso de nucleación y crecimiento del cobalto electrodepositado sobre un UME-FC, por lo que este tipo de estudio nos ayudará a entender la formación de depósitos de cobalto en este tipo de sustratos.

1.1 Hipótesis

Es posible formar monocapas de cobalto utilizando el proceso de depósito a subpotencial sobre sustratos de oro y fibra de carbono.

1.2 Objetivos

1.2.1 General

Sintetizar monocapas de cobalto sobre oro utilizando el proceso de depósito a subpotencial para identificar las variables químicas y electroquímicas que provocan la aparición del fenómeno de UPD.

1.2.2 Específicos

- ❖ Realizar un estudio termodinámico utilizando diagramas de zonas de predominio para identificar las especies presentes en el baño electrolítico, considerando diferentes composiciones del electrolito soporte y concentración del ion metálico.
- ❖ Realizar un estudio voltamperométrico para identificar los baños electrolíticos en donde existe el proceso de depósito a subpotencial, mediante el registro de picos catódicos agudos a valores más positivos que el potencial reversible de Nernst.
- ❖ Realizar un estudio cronoamperométrico, para formar las monocapas de cobalto sobre la superficie de oro a un potencial controlado e identificarlos a partir del estudio voltamperométrico.
- ❖ Realizar un estudio cinético que permitirá predecir la velocidad de formación de monocapas de cobalto, siguiendo modelos de nucleación y crecimiento bidimensional.
- ❖ Correlacionar las variables químicas y electroquímicas presentes en aquellos sistemas en donde existe la formación de monocapas de cobalto, para identificar aquellas que inducen la aparición del fenómeno UPD de Co sobre oro.

1.3 Referencias

- [1] Barrio, M. C., García, S. G y Salinas C. E. M. D. R. (2004). Electroquímica DI, Química DDI, Nacional U. Deposición a Subpotencial de Cd sobre Au (111) Estudio STM IN-SITU. *Matéria.*, 9, n. 3(111):242-248.
- [2] Herrero, E., Buller, L. J., y Abruña, H. D. (2001). Underpotential deposition at single crystal surfaces of Au, Pt, Ag and other materials. *Chem Rev.*,101(7):1897-1930. doi:10.1021/cr9600363.
- [3] Mendoza-Huizar, L., Robles, J. y Palomar-Pardavé, M. (2002). Nucleation and growth of cobalt onto different substrates. *J Electroanal Chem.*, 521(1-2):95-106. doi:10.1016/s0022-0728(02)00659-9.
- [4] Chen, C. W. (1991). Fabrication and characterization of thin films with perpendicular magnetic anisotropy for high-density magnetic recording - Part II a review. *J Mater Sci.*, 26(12):3125-3153. doi:10.1007/BF01124655.
- [5] Weichel, S. y Møller, P. (1998). J. Annealing-induced microfaceting of the CoO(100) surface investigated by LEED and STM. *Surf Sci.*, 399(2-3):219-224. doi:10.1016/S0039-6028(97)00820-0.
- [6] Ando, M., Tetsuhiko, K., Sumio I. y Masatake H. (1997). Optical recognition of CO and H by use of gas-sensitive Au – Co O composite films. *J Master Chem.*, 7(9):1779-1783.
- [7] Yamaura, H., Tamaki, J., Moriya, K., Miura, N. y Yamazoe, N. (1997). Highly Selective CO Sensor Using Indium Oxide Doubly Promoted by Cobalt Oxide and Gold. *J Electrochem Soc.*,144(6):L158-L160.
- [8] Nkeng, P., Koenig, J. F., Gautier, J. L., Chartier, P. y Poillierat G. (1996). Enhancement of surface areas of Co₃O₄ and NiCo₂O₄ electrocatalysts prepared by spray pyrolysis. *J Electroanal Chem.*, 402(1-2):81-89. doi:10.1016/0022-0728(95)04254-7.
- [9] Okamoto, Y., Imanaka, T. y Teranishi, S. (1980). Surface Structure of CoO-MoO₃/Al₂O₃ Catalysts Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J Catal.*,

65:448-460.

- [10] Barrera, E., González I. y Viveros T. (1998). A new cobalt oxide electrodeposit bath for solar absorbers. *Sol Energy Mater Sol Cells.*, 51(1):69-82. doi:10.1016/S0927-0248(97)00209-2.
- [11] Hutchins, M. G., Wright, P. J. y Grebenik, P. D. (1987). Comparison of Different Forms of Black Cobalt Selective solar Absorber Surfaces. *Sol energy Mater.* 1987;16:113-131.
- [12] Ramachandran, K., Oriakhi, C. O., Lerner, M. M. y Koch, V. R. (1996). Intercalation chemistry of cobalt and nickel dioxides: A facile route to new compounds containing organocations. *Mater Res Bull.*, 31(7):767-772. doi:10.1016/0025-5408(96)00070-0.
- [13] Gómez, E. y Vallés, E. (2002). Thick cobalt coatings obtained by electrodeposition. *J Appl Electrochem.*, 32(6):693-700. doi:10.1023/A:1020194532136.
- [14] Floate, S. y Hyde, M. (2002). Compton RG. Electrochemical and AFM studies of the electrodeposition of cobalt on glassy carbon: An analysis of the effect of ultrasound. *J Electroanal Chem.*, 523(1-2):49-63. doi:10.1016/S0022-0728(02)00709-X.
- [15] Gómez, E., Marín, M., Sanz, F. y Vallés, E. (1997). Nano- and micrometric approaches to cobalt electrodeposition on carbon substrates. *J Electroanal Chem.*, 422(1-2):139-147. doi:10.1016/S0022-0728(96)04899-1.
- [16] Soto, A. B., Arce, E. M., Palomar-Pardavé, M. y González, I. (1996). Electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon electrode from ammonium chloride solutions. *Electrochim Acta.*, 41(16):2647-2655. doi:10.1016/0013-4686(96)00088-6.
- [17] Myung, N., Ryu, K. H., y Sumodjo, P. T. (1997). Electrodeposition of Ni/Cu and Co/Cu multilayers. In *Symposium on Fundamentals of Electrochemical Deposition and Dissolution Including Modeling*, pp. 270-281.

- [18] Palomar-Pardavé, M., González, I., Soto, A. B. y Arce, E. M. (1998). Influence of the coordination sphere on the mechanism of cobalt nucleation onto glassy carbon. *J Electroanal Chem.*, 443(1):125-136. doi:10.1016/S0022-0728(97)00496-8.
- [19] Mendoza-Huizar, L. H., Robles, J. y Palomar-Pardavé, M. (2003). Nucleation and growth of cobalt onto different substrates - Part II. The upd-opd transition onto a gold electrode. *J Electroanal Chem.*, 545(SUPPL.):39-45. doi:10.1016/S0022-0728(03)00087-1.
- [20] Cui, C. Q., Jiang, S. P. y Tseung, A. C. C. (1990). Electrodeposition of Cobalt from Aqueous Chloride Solutions. *J Electrochem Soc.*, 137(11):3418-3423. doi:10.1149/1.2086232.
- [21] Abbott, A. P., Nandhra, S., Postlethwaite, S., Smith, E. L. y Ryder, K. S. (2007). Electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid: A study using acoustic impedance spectroscopy, SEM and atomic force microscopy. *Phys Chem Chem Phys.*, 9(28):3735-3743. Doi:10.1039/b703954a.
- [22] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K. y Shikotra, P. (2005). Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline-based ionic liquids. *Inorg Chem.*, 44(19):6497-6499. doi:10.1021/ic0505450.
- [23] Abbott, A. P., Griffith, J. y Nandhra, S. (2008). Sustained electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid. *Surf Coatings Technol.*, 202(10):2033-2039. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.055.
- [24] Gu, C. D., Xu, X. J. y Tu, J. P. (2010). Fabrication and wettability of nanoporous silver film on copper from choline chloride-based deep eutectic solvents. *J Phys Chem*, 114(32):13614-13619. doi:10.1021/jp105182y.
- [25] Florea, A., Petica, A., Anicai, L. y Visan, T. (2010). Preliminary studies of silver coatings formation from choline chloride based ionic liquids. *UPB Sci Bull Ser B Chem Mater Sci.*, 72(2):115-126.

- [26] Stephanie, A., Colmenares, C. (2017). Estandarización de una metodología electroanalítica, con microelectrodos de fibra de carbono, para la detección de adrenalina. Published online.
- [27] Carcia, P. F., Meinhaldt, A. D. y Suna, A. (1985). Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co thin film layered structures. *Appl Phys Lett.*, 47(2):178-180. Doi:10.1063/1.96254.
- [28] Carcia, P.F. (1988). Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co and Pt/Co thin-film layered structures. *J Appl Phys.*, 63(10):5066-5073. doi:10.1063/1.340404
- [29] Sato, N. (1988). Crystallographic structure and magnetism of Co-Pd and Co-Pt films with an artificially layered structure. *J Appl Phys.*, 64(11):6424-6433. doi:10.1063/1.342056.
- [30] Zeper. W. B., Greidanus, F. J. A. M., Carcia, P. F. (1989). Evaporated Co/Pt Layered Structures for Magneto-Optical Recording. *IEEE Trans Magn.*, 25(5):3764-3766. doi:10.1109/20.42426.
- [31] Herreño Fierro, C. A. (2015). MAGNETOPLASMÓNICA DE ESTRUCTURAS MULTICAPA Au|Co|Au. Bogotá, Colombia.
- [32] Hashimoto, S. y Ochiai, Y. (1990). Co/Pt and Co/Pd multilayers as magneto-optical recording materials. *J Magn Magn Mater.*, 88(1-2):211-226. doi:10.1016/S0304-8853(97)90031-7.
- [33] Greaves, S. J., Grundy, P. J. y Pollard, R. J. (1993). Magnetic properties of cobalt layers and Co/Pt multilayers. *J Magn Magn Mater.*, 121(1-3):532-535. doi:10.1016/0304-8853(93)91262-6.
- [34] Georgescu, V., Mazur, V. y Cheloglu, O. (1996). Preparation and magnetic properties of electrodeposited Co/Pt multilayers. *J Magn Magn Mater.*, 156(1-3):27-28. doi:10.1016/0304-8853(95)00750-4.
- [35] Georgescu, V., Mazur, V., y Pushsashu, B. (1997). 16th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society. Abstracts, Print Service, Leuven, in: K.U. Leuven, 118.

- [36] Jyoko, Y., Kashiwabara, S., y Hayashi, Y. (1996). Preparation and Characterization of Electrodeposited Pt/Co Multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.*, 156, 35.
- [37] Joo, O.S., Jung, K.D., Min, S.K., y Pathan, H.M. (2007). Derwent Primary Accession. *Korea Inst. Sci. and Technology (Koad-C)*., Patent Number: KR635302-B1, 07.
- [38] Krause, A., Uhlemann, M., Gebert, A. y Schultz, L. (2004). The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt. *Electrochim Acta.*, 49(24):4127-4134. doi:10.1016/j.electacta.2004.04.006.
- [39] Krause, A., Uhlemann, M., Gebert, A. y Schultz, L. (2007). Investigation of nucleation processes under the influence of magnetic fields. *J Solid State Electrochem.*, 11(6):679-685. doi:10.1007/s10008-007-0270-z.
- [40] Szmaja, W., Kozłowski, W. y Polański, K. (2012). Investigation of thick cobalt films electrodeposited on gold substrates. *Chem Phys Lett.*, 542:117-122. doi:10.1016/j.cplett.2012.06.008.
- [41] Bubendorff, J., Beaurepaire, E., Mény, C., Panissod, P. y Bucher, J. (1997). Perpendicular magnetization in ultrathin electrodeposited cobalt films. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys.*, 56(12):R7120-R7128. doi:10.1103/PhysRevB.56.R7120.
- [42] Mendoza-Huizar, L. H., Robles, J. y Palomar-Pardave, M. (2005). Theoretical and Experimental Study of Cobalt Nucleation and Growth onto Gold Substrate with Different Crystallinity. *J Electrochem Soc.*, 152(5):C265. doi:10.1149/1.1873472.
- [43] Kleinert, M., Waibel, H. F., Engelmann, G.E., Martin, H., y Kolb, D.M. (2001). *Electrochim. Acta*, 46, 3121.
- [44] Leiva, E. (1996). Recent developments metal upd. *Electrochim Acta.*, 41(14):2185-2206.
- [45] Schmickler, W., (1996). *Interfacial Electrochemistry*. Oxford University Press.

- [46] Peña, M. J., Celdran, R. y Duo, R. (1994). Electrodeposition study on ultramicroelectrodes. Part 1. Influence of the substrate surface state in Ag crystallization. *J Electroanal Chem.*, 367(1-2):85-92. doi:10.1016/0022-0728(93)03028-N.
- [47] Duo, R., Pe, M. J. y Celdffm, R. (1996). Different growth modes in Ag crystallization, part 2.
- [48] Chadchankar, H. y Yavich, L. (2012). Characterization of a 32µm diameter carbon fiber electrode for in vivo fast-scan cyclic voltammetry. *J Neurosci Methods.*, 211(2):218-226. doi:10.1016/j.jneumeth.2012.09.011.
- [49] Huffman, M. L. y Venton, B. J. (2009). Carbon-fiber microelectrodes for in vivo applications. *Analyst.*,134(1):18-24. doi:10.1039/b807563h.
- [50] Makos, M. A., Kim, Y. C., Han, K. A., Heien, M. L. y Ewing, A. G. (2009). In vivo electrochemical measurements of exogenously applied dopamine in *Drosophila melanogaster*. *Anal Chem.*, 81(5):1848-1854. Doi:10.1021/ac802297b.
- [51] Huang, X. (2009). Fabrication and properties of carbon fibers. *Materials*, 2, 2369-2403. <https://doi.org/10.3390/ma2042369>.
- [52] Bartosova, Z., Riman, D., Jakubec, P., Halouzka, V., Hrbac, J. y Jirovsky, D. (2012). Electrochemically pretreated carbon microfiber electrodes as sensitive HPLC-EC detectors. *Sci World J.* doi:10.1100/2012/295802.
- [53] Boulton, A., Baker, G. y Adams, R. (1995). *Voltammetric Methods in Brain Systems*. Human press.
- [54] Artigas, J., Muñoz, B. K. Sánchez, M., de Prado, J., Utrilla, M. V. y Ureña, A. (2020). *aemac*, Vol 4, n° 3, pág. 65-69.

Capítulo II

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

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

Considerando la siguiente reacción electroquímica



Se pueden identificar las siguientes etapas que ocurren en la transformación de O en R

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

Los pasos del 2 al 4 son procesos de activación, mientras que los pasos 1 y 5 corresponden a los procesos de transporte de masa. En la figura 2.1 se muestran los pasos que se llevan a cabo de manera esquemática.

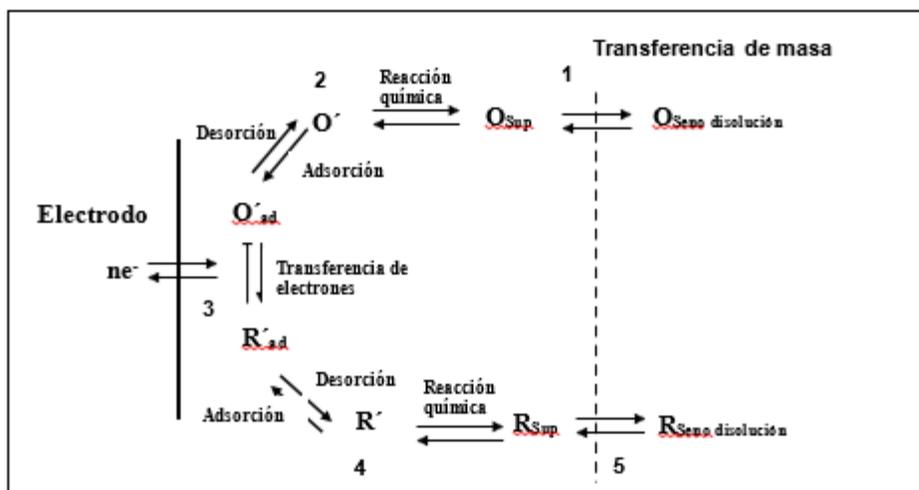


Figura 2.1 Ruta general de una reacción electroquímica [2].

2.1 Electrocrystalización

El término “electrocrystalización” fue propuesto por Fischer [3] en los años cuarenta, el cual se utilizó para describir un proceso de cristalización de metales, en donde la transferencia de masa va vinculada con una transferencia de carga. El proceso consiste en aplicar una carga negativa a la superficie de un electrodo el cual se encarga de transferir electrones a los iones de la solución y debido a que son atraídos a la superficie del electrodo, estos son capaces de regresar a su forma metálica [4].

En este sentido la electrocrystalización, es un paso importante dentro de la electroquímica, ya que es fundamental para otros campos como son la corrosión, pasivación, catálisis, generación y almacenamiento de energía, electrodepositos, anodizado, desarrollo de materiales electrónicos, entre otros [1, 5]. Las propiedades mecánicas, eléctricas, cristalográficas y morfológicas de los depósitos metálicos están determinadas por el arreglo y tamaño de cristales individuales.

Habría que añadir también que al reducir un catión sobre la superficie del sustrato se forma un ad-átomo el cual migra a sitios más favorables energéticamente sobre la superficie, además otros átomos del electrodeposito agregados junto con el primero, forman los núcleos de la nueva fase [6].

2.1.1 Etapas de la electrocristalización

La electrocristalización de metales se lleva a cabo mediante la reducción de iones metálicos durante el proceso de electrodeposición metálica, o por la oxidación de un sustrato metálico en un medio iónico, formando una capa anódica [7].

En este sentido el proceso de electrocristalización conlleva una serie de etapas sucesivas durante el proceso electrolítico, las cuales se describen detalladamente en la figura 2.2.

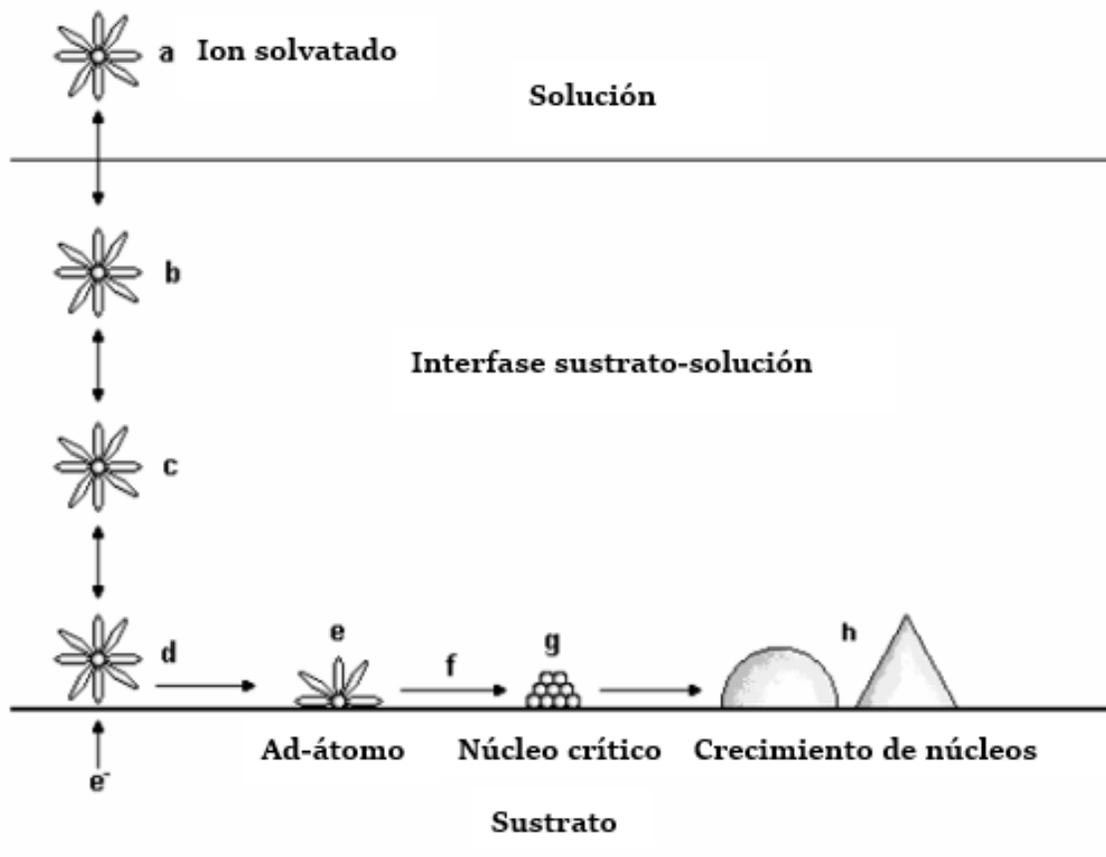


Figura 2.2 Etapas sucesivas del proceso de electrocristalización [8].

- a) **Difusión del ion:** se refiere al movimiento de los iones en el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo.
- b) **Reacción química:** durante el recorrido del ion en la interfase hacia el electrodo puede ocurrir alguna reacción química.
- c) **Adsorción o desorción:** la adsorción es un fenómeno en el cual una fase atrapa en su superficie cierta cantidad de materia, esto ocurre mediante la

liberación de energía calorífica, mientras que en la desorción la fase desprende de su superficie una cierta cantidad de materia mediante la recepción de energía en forma de calor.

- d) Transferencia de electrones:** la fase sólida (electrodo) cede electrones al ion adsorbido.
- e) Desolvatación parcial y formación de un ad-átomo:** se pierden algunas moléculas que forman la esfera de coordinación del ion adsorbido, donde este ion 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 núcleos:** es el aumento de un aglomerado de átomos, ya sea en dos o tres dimensiones y da lugar a la formación de una nueva fase.

2.2 Nucleación

La nucleación es un proceso importante dentro de la electrodeposición de metales ya que nos brinda información importante como es el crecimiento, la velocidad y la forma de un depósito sobre un sustrato, características que nos aportan información de cómo se está formando el depósito y también sobre su morfología.

[9]

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 por lo general tiene lugar a un sobrepotencial (η). Cuando se aplica un potencial a un electrodo, comienza la formación de una nueva fase y se observa un aumento de la corriente, la cual puede ser explicada por el fenómeno de la nucleación y crecimiento del cristal [6]. En este sentido, el análisis de los transitorios corriente-tiempo obtenido a un potencial constante ha sido la base de investigaciones sobre la cinética de la electrocristalización desde 1955 [10]. 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 serán en dos dimensiones (2D) y cuando el núcleo adquiera la forma de semiesfera o conos, el proceso de nucleación y crecimiento será 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 [11] En este tratamiento se indica que, si los núcleos se forman en un tiempo corto comparado con su tiempo de crecimiento, el proceso de nucleación se denominará como *instantáneo*; y si los núcleos son formados simultáneamente como una función del tiempo, la nucleación se denominará *progresiva* [12]

Para llevar a cabo el análisis de los transitorios experimentales corriente-tiempo se necesitan modelos matemáticos que detallen la forma de estos transitorios. La corriente de deposición está relacionada con el volumen de material transformado de estado iónico al estado metálico y está dado por la ecuación (2.2).

$$i = \frac{zF\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (2.2)$$

donde z es la carga transferida del ion (mol e^-), F es la constante de Faraday (C mol^{-1}), ρ (g cm^{-3}) es la densidad, M es la molaridad del depósito respectivamente (mol/L) y V (cm^3) es el volumen del material depositado por unidad de área del sustrato, en el tiempo t . La derivación de las ecuaciones corriente-tiempo para los procesos de electrocristalización, requiere del cálculo correcto del volumen real de los centros formados en algún tiempo, t , previo y posterior al empalme de centros. Con anterioridad a 1980 [13, 14] la ley de la nucleación progresiva usada para el cálculo de volumen real del material formado durante el tiempo t se basó en la ecuación (2.3)

$$N' = At \quad (2.3)$$

donde N' (núcleos cm^{-2}) es el número total de núcleos que se forman en el tiempo t en la ausencia de procesos de crecimiento, y A (núcleos $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) es la velocidad inicial de la nucleación.

La aplicación de esta ecuación para la nucleación progresiva supone que la aproximación de Avrami [15] es válida para todo el proceso que describe la cinética de cristalización. Sin embargo, se ha descrito en la literatura que está dada por la ecuación (2.4) [13-16]:

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

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

Si la nucleación es progresiva y ocurre en determinados sitios preferenciales N_0 (cm^{-2}) es el número de sitios activos, entonces el número total de núcleos que pueden formarse en la ausencia de procesos de crecimiento está dado por la ecuación 2.5.

$$N' = N_0 [1 - \exp(-A't)] \quad (2.5)$$

Cuando A' es pequeña, $\ll 1$, la **nucleación** es **progresiva** y la ecuación (2.4) puede ser aproximada a la ecuación (2.3). En ausencia de sitios preferenciales se tiene para la nucleación progresiva que:

$$\frac{A}{A'} = \frac{1}{\beta'' r_c^2} \quad (2.6)$$

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

Si A' es grande $\gg 1$, esto significa que los sitios preferenciales se convierten en núcleos durante las etapas iniciales de la electrocristalización; el proceso de **nucleación** es **instantánea** [18]. Cuando $A' \rightarrow \infty$ (nucleación instantánea) la ecuación (2.4) puede ser descrita como la ecuación (2.7).

$$N' = \frac{A}{A'} = N_0 \quad t \geq 0 \quad (2.7)$$

Existen dos aproximaciones distintas para calcular el volumen real del material transformado [16, 18-20]. La primera es la desarrollada por Avrami [15] quien

propuso la siguiente expresión para calcular la fracción de volumen como se observa en la ecuación 2.8:

$$v = 1 - \exp(-v_{ext}) \quad (2.8)$$

donde v_{ext} es el volumen “extendido”, el cual se refiere a la suma del volumen de los centros en función del tiempo t previniendo que los centros crecen individualmente sin empalmarse como se muestra en la figura 2.3.

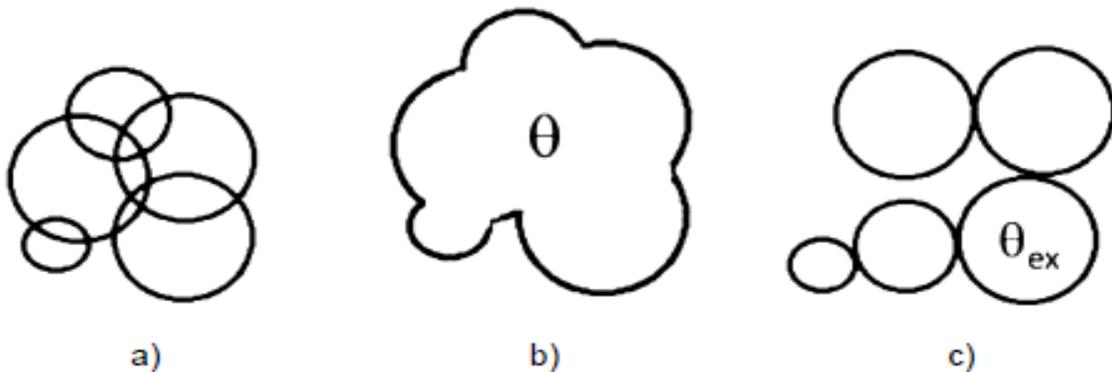


Figura 2.3 Representación gráfica del teorema de Avrami. a) superposición de centros de crecimiento, b) aumento en el área o superficie real correspondiente y c) el área extendida [15].

La segunda forma de cálculo fue desarrollada por Evans [19] quien basó su aproximación en la ecuación de Poisson [15]. En este caso la fracción de volumen transformado en función del tiempo (t) puede ser escrito como se muestra en la ecuación 2.9.

$$v = 1 - \exp(-E') \quad (2.9)$$

donde E' es el número esperado de la cobertura de un sitio de nucleación.

Así mismo, la forma del transitorio corriente-tiempo depende básicamente de la forma de crecimiento que tenga el núcleo. Bajo este supuesto se pueden considerar dos formas de crecimiento. La primera es la debida al crecimiento de centros en dos dimensiones, que se ha analizado sólo para el crecimiento de centros cilíndricos [20]. La segunda forma de crecimiento se refiere a aquella que se realiza perpendicularmente al sustrato (crecimiento en tres dimensiones).

2.3 Modelos de nucleación y crecimiento

En la literatura se reportan diferentes modelos de nucleación y crecimiento, los cuales pueden describir diferentes formas geométricas para los núcleos, entre las más utilizadas se encuentran los de tipo cilíndricos bidimensionales, semiesféricos tridimensionales, troncos cónicos y pirámide de base cuadrada [1, 21-25]. Ahora bien, las aproximaciones para obtener una descripción de los transitorios potencioestáticos, se basan en modelos físicamente comparables entre sí, ya que, aplicando las expresiones de estos modelos mediante simulaciones por computadora, es posible determinar la forma de los núcleos y ciertos parámetros cinéticos como son: el coeficiente de difusión, el número de sitios activos y la velocidad de nucleación. En este sentido los modelos aplicados a electrodos convencionales y electrodos de área pequeña son los reportados por Palomar-Pardavé et al [23] y Scharifker et al [26-31].

El modelo matemático propuesto por Palomar-Pardavé et al [23], describe que en el proceso de electrodeposición de metales a partir de soluciones acuosas existe una reacción de reducción de protones por sus siglas en inglés (PR) la cual en ocasiones dificulta los estudios de los procesos de deposición de metales. Sin embargo, otros estudios han descrito que los procesos que ocurren en la electrocristalización de metales se producen simultáneamente con reacciones de transferencia de carga concurrentes, en particular la PR. Abyaneh y Fleischmann en 1982 [14] han descrito la influencia de los procesos redox secundarios en los transitorios de corriente cuando el crecimiento de la fase está limitado por la velocidad de incorporación de ad-átomos a centros de crecimiento bidimensionales (2D) o tridimensionales (3D). Por lo que se ha llegado a una explicación; la cual consiste en que la electrodeposición de metales se produce por una nucleación múltiple seguida de un crecimiento tridimensional controlado por difusión [23].

En este sentido, la expresión algebraica presentada en la ecuación (2.10) se basa en una nucleación múltiple con crecimiento controlado por difusión de centros tridimensionales, en donde se demuestra que las constantes cinéticas que

caracterizan tanto al proceso de nucleación como la reacción de reducción protónica se pueden aplicar a transitorios experimentales de corriente potencioestáticos, obteniendo resultados favorables.

$$j(t)_{3D} = [P_1^* + P_4(t)^{-1/2}]x \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[(t) - \frac{1 - \exp(-P_3(t))}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad (2.10)$$

Donde

$$k = \left(\frac{8\pi C_0}{\rho} \right)^{-1/2} \quad (2.11)$$

$$P_1^* = P_1 \left(\frac{2C_0M}{\pi\rho} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

$$P_1 = z_{PR} F k_{PR} \quad (2.13)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D \quad (2.14)$$

$$P_3 = A \quad (2.15)$$

$$P_4 = \frac{2FD_{C_0}^{1/2}c}{\pi^{1/2}} \quad (2.16)$$

Si se toma en cuenta que la densidad de corriente es una propiedad extensiva y considerando que en la superficie del electrodo ocurren varios procesos simultáneos; entonces la densidad de corriente total de un transitorio, que involucra la carga de la doble capa, un proceso de nucleación bidimensional y uno tridimensional, se puede representar como: [26-31].

$$j_{total} = j_{ad}(t) + j_{2Di-dc} + j_{3D-dc}(t) \quad (2.17)$$

En esta ecuación $j_{ad}(t)$ está dado por el modelo de Langmuir de adsorción bidimensional, mismo que se ha utilizado ampliamente para describir la cinética de adsorción de monocapas en la electrocristalización en estado estacionario y transitorio, donde $j_{ad}(t)$ está dada por la siguiente ecuación [28-33]:

$$j_{ad}(t) = k_3 \exp(-k_4 t) \quad (2.18)$$

donde $k_3 = k_4 Q_{ads}$

La formación de núcleos bidimensionales era determinante en el proceso de electrocristalización la cual fue formulada por primera vez por Erdey-Gruz [34], posteriormente se llevaron a cabo análisis en donde encontraron que un gran número de dislocaciones de tornillo en la superficie del electrodo controlaban la electrocristalización. Aquí $j_{2D-dc}(t)$ está dada por la siguiente ecuación [11, 29-33]:

$$j_{2Di-dc} = k_1 \exp(-k_2 t) \quad (2.19)$$

Para el caso de un crecimiento bidimensional de tipo instantáneo controlado por la transferencia de masa [28].

Para el caso del crecimiento tridimensional, el valor de la densidad de corriente de una nucleación tridimensional con crecimiento controlado por difusión $j_{3D-dc}(t)$ se puede obtener a través de la siguiente ecuación, [32, 33]:

$$j_{3D-dc} = zFDc \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} x \left\{ 1 - \exp \left[-\alpha N_0 (\pi Dt)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{1-(At)}{At} \right) \right] \right] \right\} \quad (2.20)$$

2.4 Ultramicroelectrodos (UMEs)

Los ultramicroelectrodos (UMEs) son electrodos con dimensiones características a escala micrométrica o submicrométrica. La mayor rapidez de carga de la doble capa, la reducción de las pérdidas óhmicas y las elevadas velocidades de transporte de masa les han permitido aumentar la precisión que se tiene con respecto a mediciones termodinámicas, cinéticas y electroanalíticas [34, 35]. Estas propiedades han ampliado los límites de la electroquímica a escalas de longitud pequeñas, escalas temporales de nanosegundos, que no son posibles utilizando electrodos de tamaño convencional [36, 37]. Las corrientes observadas en los ultramicroelectrodos suelen situarse en el intervalo de pA a nA, que es varios órdenes de magnitud menor que las observadas en los macroelectrodos convencionales, cuyo radio suele ser de varios milímetros. Estas corrientes reducidas son un elemento clave para el éxito de la aplicación de los

microelectrodos [38], debido a que a medida que se disminuye el área de un electrodo, se observan los siguientes fenómenos:

1. El transporte de masa de las especies electroactivas varía de la difusión lineal normal a la superficie del electrodo a la difusión bidimensional o tridimensional.
2. La corriente se reduce, pero no es proporcional al área del electrodo.
3. La densidad de corriente aumenta [39].

En función del tamaño del electrodo y del volumen de la solución electrolítica utilizada, se pueden distinguir tres casos límite de difusión. El caso más sencillo es el de un electrodo en una celda de capa fina con una relación muy baja entre el volumen de la celda y la superficie del electrodo. En estas condiciones, el transporte de masa dentro de la celda es despreciable y no se desarrolla ningún gradiente de difusión [40].

Ahora bien, disminuyendo la relación entre la superficie del electrodo y el volumen del electrolito, se aproxima a una situación normal de un experimento voltamperométrico con difusión planar semi-infinita [41]. Con la transición a superficies de electrodo extremadamente pequeñas, las condiciones cambian de nuevo, y el proceso de difusión se hace dependiente del tamaño y geometría del electrodo como se muestra en la figura 2.4 [42, 43].

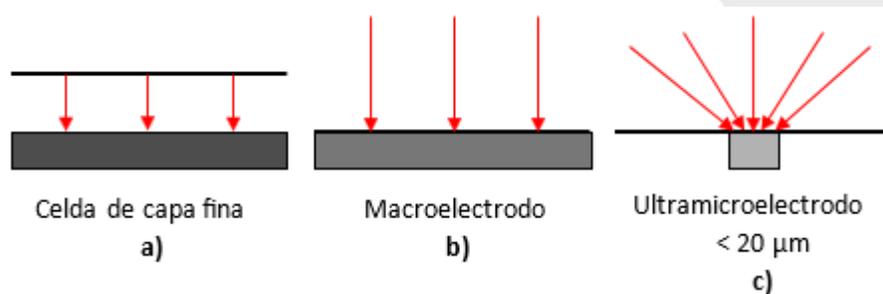


Figura 2.4. Casos límite de transporte de masa difusivo en celdas electroquímicas. **a)** celda de capa fina, las vías de transporte disponibles son cortas y no se desarrolla ningún gradiente de difusión, **b)** se presenta un macroelectrodo, el transporte de masa perpendicular al electrodo se realiza en forma de difusión planar semi-infinita y **c)** se muestra un ultramicroelectrodo, en donde el proceso de difusión depende de la forma del electrodo, ya que se desarrolla un campo de difusión espacial (hemisférico en el caso de un electrodo de disco) [42, 43].

2.5 Referencias

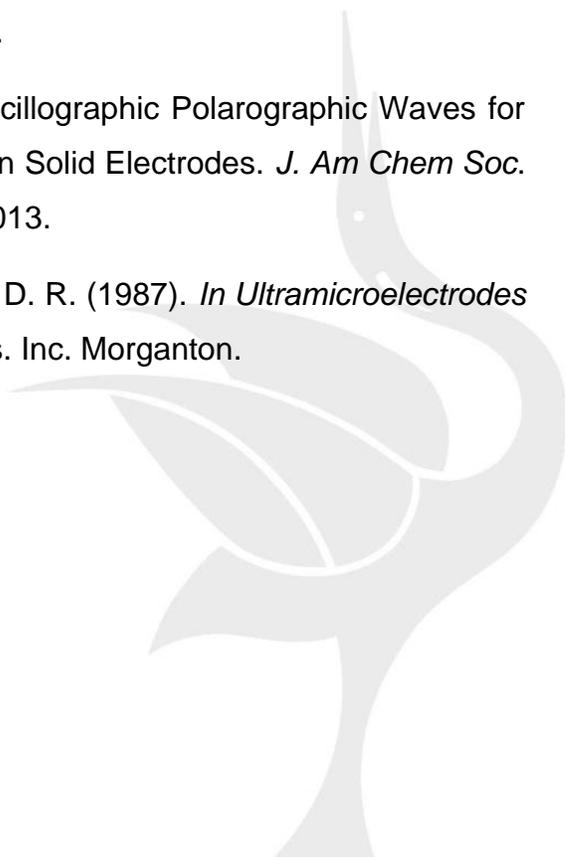
- [1] Macdonald, D. D. (1977). *Transient Techniques in Electrochemistry. The Mathematics of Diffusion.*;Chapter 3:47-67.
- [2] Palomar Pardavé, M. E. (1995). Determinación de los parámetros cinéticos en el proceso de electrocristalización de la plata sobre carbón vítreo, a partir de disoluciones amoniacaes (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, México.
- [3] Fischer, H. (1943). *Electrochem.*, 49, 343-376.
- [4] Granados-Neri, M., (2007) Electrodepósitos de cobalto sobre substratos de carbón vítreo y platino a partir de baños electrolíticos a base de sulfatos. Tesis de licenciatura. Published online.
- [5] Southampton Electrochemistry Group. (1985). *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Ed. John Wiley and Sons, New York.
- [6] Fleischmann, M., Thirsk, H. R. (1955). 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.*;51:71-95. doi:10.1039/TF9555100071.
- [7] Walsh, F. C., Herron, M. E. (1991). Electrocrystallization and electrochemical control of crystal growth: Fundamental considerations and electrodeposition of metals. *J Phys D Appl Phys.*;24(2):217-225. doi:10.1088/0022-3727/24/2/019.
- [8] Mendoza Huizar, L. H. (1997). (Tesis de licenciatura). Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México.
- [9] Budevski, B. E. (1976). *Progress in Surface and Membrane Science*, 11, 71.
- [10] Zinsmeister, G. A. (1966). Contribution to Frenkel's theory of condensation. *Vacuum.*;16(10):529-535. doi:10.1016/0042-207X(66)90349-6.
- [11] Erdy-Gruz, T., Volmer, M. (1931). *Chem.* 165. p. 258.

- [12] Stoyanov, S. (1973). On the atomistic theory of nucleation rate. *Thin Solid Films*.18(1):91-98. doi:10.1016/0040-6090(73)90225-3.
- [13] Abyaneh, M. Y. (1980). Ph. D Thesis, Southampton University.
- [14] Abyaneh, M. Y. y Fleischmann, M. (1982), *J. Electroanal. Chem.*, 119. p.189.
- [15] Avrami, M. (1939) Kinetics of Phase Change. I General Theory, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, n° 12, p. 1103.
- [16] Abyaneh, M. Y., Fleischmann, M. (1982). The role of nucleation and of overlap in electrocrystallisation reactions. *Electrochim Acta*.27(10):1513-1518. doi:10.1016/0013-4686(82)80047-9.
- [17] Fleischmann, M., Thirsk, H. R., Delahay, P. and Tobias, C. (1963). *Advances in Electrochem and Electrochem. Eng.*, 3. P. 163.
- [18] Bewick, A, Fleischmann, M. and Thirsk, H. R. (1962). Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel. *Trans Faraday Soc.*;58:2200-2216. doi:10.1039/tf9625802200.
- [19] Evans, U. R. (1945). The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals.;227:220-227.
- [20] Gómez, M. G. (1988). De *Ph. D. Thesis*, Coventry, Polytechnic, London.
- [21] Mostany, J., Mozota, J., Scharifker, B. R. (1984). Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part II. The nucleation of lead on vitreous carbon. *J Electroanal Chem.*;177(1-2):25-37. doi:10.1016/0022-0728(84)80208-9.
- [22] Van Venrooij, T. G. J., Sluyters-Rehbach, M., Sluyters, J. H. (1999). Electrode kinetics and the nature of the metal electrode Part 3. the Zn(II)/Zn electrode reaction studied at in + Ga dropping (micro)electrodes. *J Electroanal Chem*.472(1):53-63. doi:10.1016/S0022-0728(99)00266-1.
- [23] Palomar-Pardavé, M., Scharifker, B. R., Arce, E. M. y Romero-Romo, M. (2005). Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers

- Reduction of protons during cobalt electrodeposition. 50:4736-4745. doi:10.1016/j.electacta.2005.03.004.
- [24] Mirkin, M. V. and Nilov, P. A. (1990). P.A.Nilov. Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential. *J Electroanal Chem.* 283:35-51.
- [25] Heerman, L. and Tarallo, A. (2000). Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients. *Electrochem commun.* 2(2):85-89. doi:10.1016/S1388-2481(99)00144-7.
- [26] Fleischmann, M. and Thirsk, H. R. (1963). *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 3, p. 123, Ed.: John Wiley y Sons, Inc., New York.
- [27] Lamy, C. (1984). Electrocatalytic oxidation of organic compounds on noble metals in aqueous solution. *Electrochim Acta.* 29(11):1581-1588. doi:10.1016/0013-4686(84)85012-4.
- [28] Hölzle, M. H., Retter, U. and Kolb, D. M. (1994). The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111). *J Electroanal Chem.* 1994;371(1-2):101-109.
- [29] Armstrong, R. D. and Harrison, J. A. (1969). Two-Dimensional Nucleation in Electrocrystallization. *J Electrochem Soc.* 116(3):328. doi:10.1149/1.2411839.
- [30] Scharifker, B. and Mostany, J. (1984). Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. *J Electroanal Chem.* 177:13-23. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022072884802077>.
- [31] Scharifker, B. R., Mostany, J., Palomar-Pardavé, M. and González, I. (1999). On the Theory of the Potentiostatic Current Transient for Diffusion-Controlled Three-Dimensional Electrocrystallization Processes. *J Electrochem Soc.* 146(3):1005-1012. doi:10.1149/1.1391713.
- [32] Mendoza-Huizar, L., Robles, J. and Palomar-Pardavé, M. (2002). Nucleation

and growth of cobalt onto different substrates. *J Electroanal Chem.* 521(1-2):95-106. doi:10.1016/s0022-0728(02)00659-9.

- [33] Forster, R. (1994). *J. Chem. Soc. Rev.* 23, 289.
- [34] Heinze J. (1993). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32, 1268.
- [35] Katemann, B. B., Schulte, A., Calvo, E. J., Koudelka-Hep, M. and Schuhmann, W. (2002). *Electrochem Commun.* 4, 134.
- [36] Eklund, J. C. and Bond, A. M. (1999). *Adv. Phys. Org. Chem.* 31, 1.
- [37] Forster, R. J. and Keyes, T. E. (2007). *Ultramicroelectrodes* 6.1. Published online.
- [38] Aoki, K. (1993). *Theory of Ultramicroelectrodes.* 5:627-639.
- [39] Heinze, J.(2010). *Lactarius semisanguifluus.* Published online.
- [40] Heinze, J. (1984). *Angm. Chem.* 96,823.
- [41] Berzins, T. and Delahay, P. (1953). Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes. *J. Am Chem Soc.* 75(3):555-559. doi:10.1021/ja01099a013.
- [42] Fleischmann, M., Pons, S. and Rolison, D. R. (1987). *In Ultramicroelectrodes* (Ed. P. P. Schmidt), Datatech Systems. Inc. Morganton.



Capítulo III

3 METODOLOGÍA

3.1 Estudio termodinámico

La composición del baño electrolítico desempeña un papel importante en el proceso de electrodeposición, ya que las diferentes especies químicas presentes en el baño electrolítico pueden inducir cambios en la termodinámica y en los parámetros cinéticos e incluso se puede modificar la estructura electrónica del sustrato durante el proceso de deposición. Por consiguiente, con el fin de establecer las especies químicas presentes en el baño de la deposición y fijar el potencial de equilibrio bajo nuestras condiciones de trabajo, se realizó un estudio termodinámico empleando diagramas tipo Pourbaix como se muestra en la figura 3.1, mediante el uso del software Hydra Medusa en donde se obtuvo un diagrama de E vs pH para de esta manera obtener el potencial de equilibrio aparente y el pH de la especie reducida.

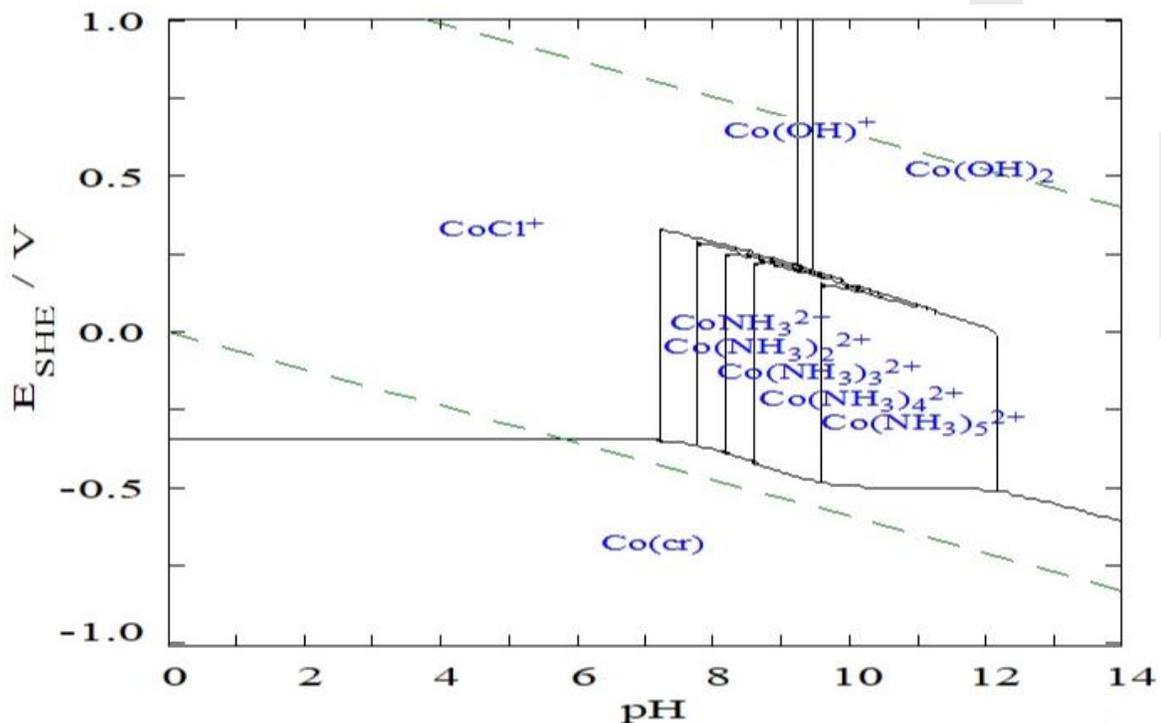


Figura 3.1. Diagrama tipo Pourbaix para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 25 °C.

En la tabla 3.1 se reportan las especies químicas predominantes del sistema en estudio partiendo del diagrama de Pourbaix mostrado en la figura 3.1.

Tabla 3.1. Parámetros obtenidos mediante el diagrama de Pourbaix de la figura 3.1

Rango de pH	Reacción predominante	Potencial (V)
0-7.2	$Co^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co^0$	-0.334
7.2-7.8	$H^{+} + Co(NH_3)^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co^0 + NH_4^{+}$	-0.342
7.8-8.2	$2H^{+} + Co(NH_3)_2^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co^0 + 2NH_4^{+}$	-0.370
8.2-8.6	$3H^{+} + Co(NH_3)_3^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co^0 + 3NH_4^{+}$	-0.401
8.6-9.6	$4H^{+} + Co(NH_3)_4^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co^0 + 4NH_4^{+}$	-0.452
9.6-12.1	$5H^{+} + Co(NH_3)_5^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co^0 + 5NH_4^{+}$	-0.503

3.2 Baños electroquímicos

Los depósitos de cobalto sobre los sustratos de oro, ultramicroelectrodo de fibra de carbono (UME-FC) y microelectrodo de oro (ME-Au) se llevaron a cabo a partir de los sistemas descritos en la tabla 3.2.

Todas las soluciones electrolíticas empleadas en esta Tesis se prepararon con reactivos grado analítico y agua desionizada, de igual manera cada baño electrolítico se desoxigenó mediante un burbujeo de N_2 de alta pureza durante un lapso de 15 minutos antes de cada experimento. También cabe mencionar que los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo con ayuda de un potenciostato Epsilon conectado a una computadora personal que ejecuta el software BASi Epsilon EC y otro conjunto de experimentos se llevaron a cabo con la ayuda de un bipotenciostato UNISCAN conectado a una computadora personal que ejecuta el software M370.

Para controlar la temperatura de los diferentes experimentos electroquímicos se utilizó el equipo llamado Techne Tempette TE-8D.

Tabla 3.2. Sistemas electroquímicos analizados.

Sistema	Baños electroquímicos	pH
I	Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl	4.5
II	Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl + 0.02 M KC ₄ H ₅ O ₆	4
III	UME-FC / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl	4.5
IV	ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl	4.5
V	ME-Au / 0.01 M CoCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl	9

3.3 Construcción de microelectrodos de oro y fibra de carbono

Los ultramicroelectrodos y microelectrodos utilizados en este trabajo se construyeron empleando la técnica desarrollada por el equipo de trabajo. Esta metodología involucra los siguientes pasos:

- 1) Con la ayuda de un soplete se fundió un extremo de un trozo de vidrio, hasta obtener un capilar con una abertura muy estrecha, que es el espacio por donde saldrá el alambre de Au o fibra de carbono que debe quedar adherido y como resultado obtener el electrodo de trabajo (figura 3.2).

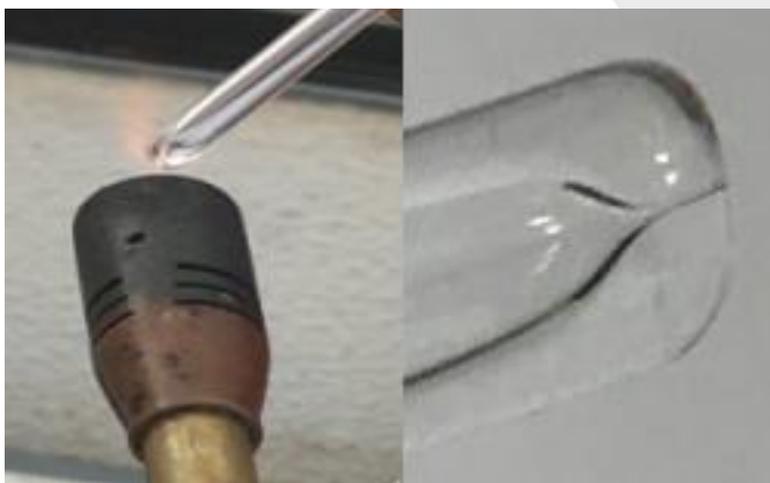


Figura 3.2. Construcción del capilar para el UME.

- 2) Se coloca un poco de pasta conductora de plata a un trozo de alambre de cobre con la finalidad de que se adhiera el metal o la fibra de carbono y pueda funcionar como nuestro electrodo (figura 3.3).



Figura 3.3. Adhesión del metal con pasta conductora de plata.

- 3) Posteriormente, se sellaron ambos extremos del capilar con resina epóxica con la intención de que no se mueva el alambre como se observa en la figura 3.4 y se deja reposar un lapso de 24 horas.



Figura 3.4. Sellado del electrodo con resina epóxica.

- 4) Se procede a desbastar la punta del ultramicroelectrodo con una lija de agua del número 200 con la finalidad de eliminar impurezas hasta darle un acabado espejo (figura 3.5).



Figura 3.5. Desbaste del electrodo hasta obtener un acabado espejo.

- 5) Finalmente, como se muestra en la figura 3.6 obtenemos como resultado el ultramicroelectrodo de trabajo.



Figura 3.6. Electrodo terminado.

3.4 Condiciones experimentales

Las temperaturas de trabajo seleccionados para el sistema I y II fueron de 25, 30, 35 y 40 °C, debido a que, a estas temperaturas, la evaporación del sistema electrolítico es mínima por lo que podemos mantener una concentración constante y de esta manera poder verificar el comportamiento que presentan los sistemas en estudio al variar la temperatura. El control de temperatura en todos los casos se llevó a cabo con el equipo Techne Tempette Te-8D (figura 3.7).



Figura 3.7. Control de temperatura. Controlador de temperatura Techne Tempette TE-8D.

El sustrato que se utilizó para el análisis electroquímico en el sistema I y II fue un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm de diámetro, mientras que el sustrato utilizado en el sistema III y IV fue un UME-FC de 7 μm y por último para los sistemas V y VI fue un ME-Au de 50 μm , los cuales se utilizaron para implementar un sistema electroquímico de tres electrodos el cual consiste en un arreglo de tres electrodos, un electrodo de trabajo (los antes mencionados), un contraelectrodo, (barra de grafito) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (figura 3.8). Cabe mencionar que antes de realizar los experimentos hay que realizar un pulido al electrodo de trabajo sobre un paño impregnado de una suspensión de alúmina de tamaño de partícula 0.05 μm hasta obtener un acabado espejo.

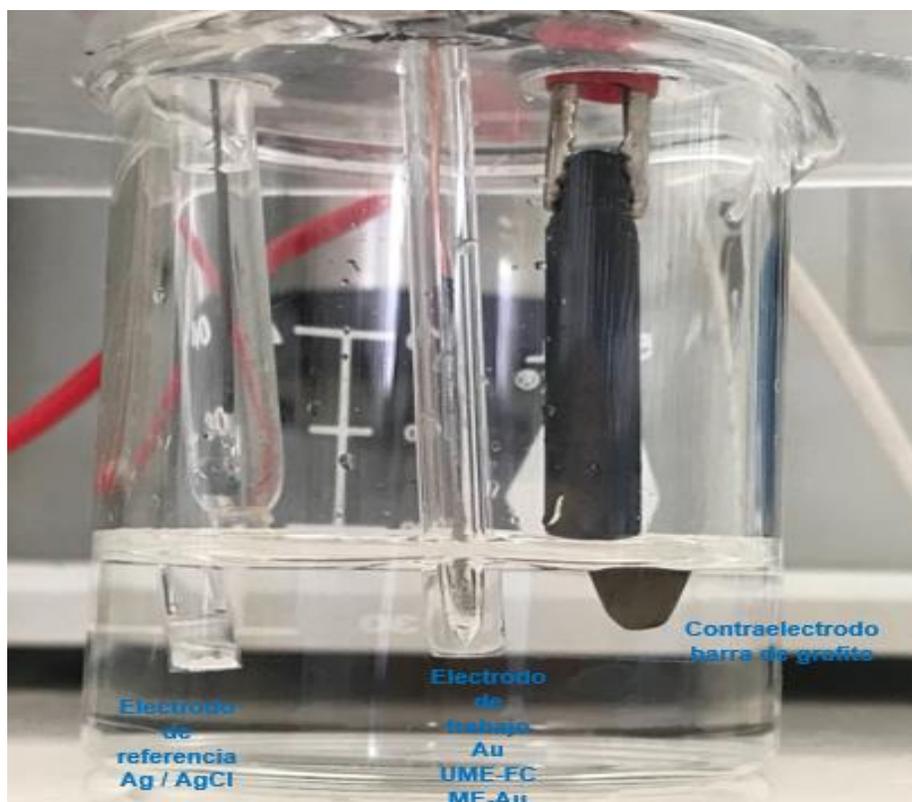


Figura 3.8. Sistema electroquímico de 3 electrodos; electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia.



Capítulo IV.

4 ELECTRODEPOSICIÓN DE COBALTO

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

INTRODUCCION

El cobalto es un elemento con excelentes propiedades ferromagnéticas, además es estable frente a la corrosión y muy fácil de manipular, por lo que lo hace más útil para aplicaciones técnicas [1], es por ello que se han estudiado películas de cobalto depositadas sobre diferentes sustratos, ya que éstas presentan anisotropía magnética perpendicular, característica que las convierte en candidatos prometedores para construir nuevos dispositivos de almacenamiento magneto-ópticos (MO) [2, 3]. Por consiguiente, existen algunos estudios donde se reportan la electrodeposición de cobalto, estudiando sus parámetros electroquímicos en general, sin embargo, existen pocos estudios relacionados con la electrodeposición de cobalto mediante ultramicroelectrodos, es por ello que en este capítulo abordaremos una investigación del comportamiento electroquímico del cobalto utilizando ultramicroelectrodos de fibra de carbono (UME-FC), microelectrodos de oro (ME-AU) y electrodo de oro de 1.5 mm de diámetro.

METODOLOGIA

Mediante voltamperometría cíclica se encontró la ventana de potencial de nuestros experimentos, la cual nos permite identificar con precisión el proceso de electrocristalización del metal en estudio (Co) sobre los sustratos propuestos (oro policristalino, ultramicroelectrodo de fibra de carbono (UME-FC) y microelectrodo de oro (me-Au) y de esta manera poder determinar los potenciales de oxidación y reducción a las diferentes condiciones de trabajo como son: diferentes velocidades de barrido, temperatura, sustrato, concentración y su diferencia de tamaño de los mismos. Mediante el análisis de los picos resultantes en los voltamperogramas se pueden valorar los datos de la electrodeposición con mejor eficiencia.

Adicionalmente, la ventana de potencial encontrada para el electrodo de oro policristalino fue de 0.6 V a -1.0 V, mientras que para el UME-FC y ME-Au fue de 0.6 V a -1.2 V, también cabe mencionar que en todos los experimentos se aplicó una velocidad de barrido en un rango que va desde 5 mVs^{-1} hasta 300 mVs^{-1} .

Considerando los resultados voltamperométricos se llevaron a cabo transitorios corriente-tiempo para poder determinar la cinética de formación de la nueva fase metálica, en donde las condiciones de trabajo para realizar el estudio potencioestático no se modificaron solo se estableció el intervalo de potenciales a imponer partiendo de los resultados voltamperométricos, en este sentido para el sustrato de oro policristalino el intervalo de potencial impuesto fue de 0 mV a -1100 mV, para el sustrato de UME-FC y para el ME-Au el intervalo de potencial fue de -300 mV a -1200 mV. Una vez obtenidos los transitorios experimentales, se ajustaron mediante modelos matemáticos no-lineales para determinar el tipo de nucleación y crecimiento, coeficiente de difusión, velocidad de nucleación y el número de sitios activos presentes en el sistema.

4.1 Solución compuesta de 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl

4.1.1 Electrodo de oro policristalino de 1.5 mm a diferentes temperaturas.

4.1.1.1 Estudio voltamperométrico

Mediante voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 200 mVs^{-1} sobre un electrodo de oro de 1.5 mm de diámetro, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 25°C , se obtiene el gráfico reportado en la figura 4.1. En la misma figura se compara este voltamperograma con el obtenido a partir del sistema Au / 1 M NH_4Cl a 25°C el cual corresponde al electrolito soporte. El barrido se inició en la región de corriente nula, donde no se registraron procesos electroquímicos en la superficie del electrodo, en un valor de potencial de 0.6 V en dirección catódica, al continuar con el barrido en sentido directo se observa un pico catódico A alrededor de -0.288 V el cual está relacionado al electrolito soporte. En -0.703 V hay una disminución de la corriente, misma que se asocia al inicio del proceso de

electrocristalización (E_{crist}) de Co; continuando con el barrido se observa un pico B en -0.819 V asociado a la reducción del cobalto $\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}^0$. Posteriormente, en -1.0 V se invirtió el barrido en sentido anódico y se observa un potencial de cruce alrededor de -0.984 V, el cual se ha asociado a un efecto autocatalítico (E_{cruce}) [4]. Continuando con el barrido en sentido anódico se observan dos picos de oxidación C y D alrededor de -0.344 V y -0.144 V respectivamente. El pico C y D se relaciona a la oxidación del cobalto previamente electrodepositado.

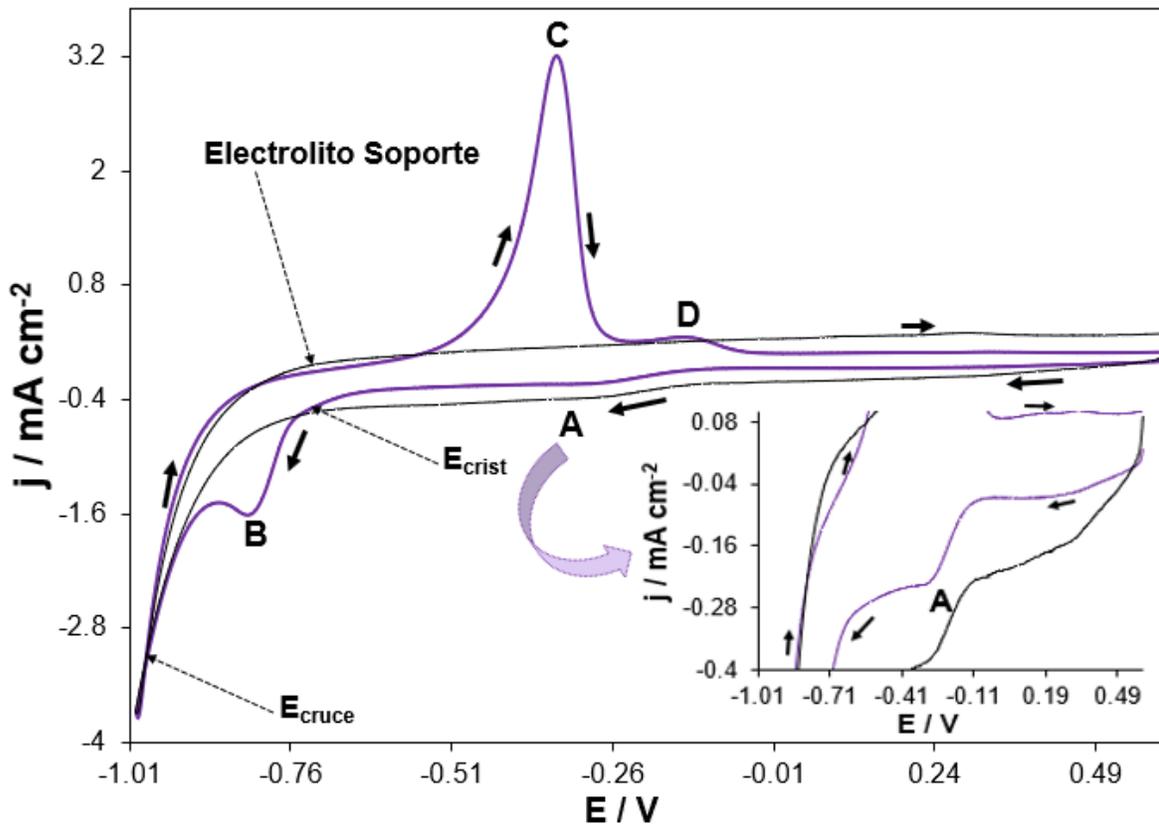


Figura 4.1 Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 200 mVs^{-1} a una temperatura de 25°C , a partir del sistema $\text{Au} / 0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$.

En la figura 4.2 se puede apreciar una comparación de cuatro voltamperogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de barrido de 200 mVs^{-1} analizados a las temperaturas de trabajo de 25 , 30 , 35 y 40°C , a partir del sistema $\text{Au} / 0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$. Se puede apreciar que la temperatura no influye en la electrodeposición de cobalto como se observa en el pico catódico B vemos que a 25°C el pico es mayor que a 30°C y lo mismo sucede con el pico a 40°C es mayor respecto al pico a 35°C . puede relacionarse a que la velocidad de barrido es elevada ocasionando que el proceso de reducción sea constante. Cabe señalar

que el E_{crist} no se desplazó significativamente, queriendo decir que el proceso de cristalización se mantiene con un valor relativamente.

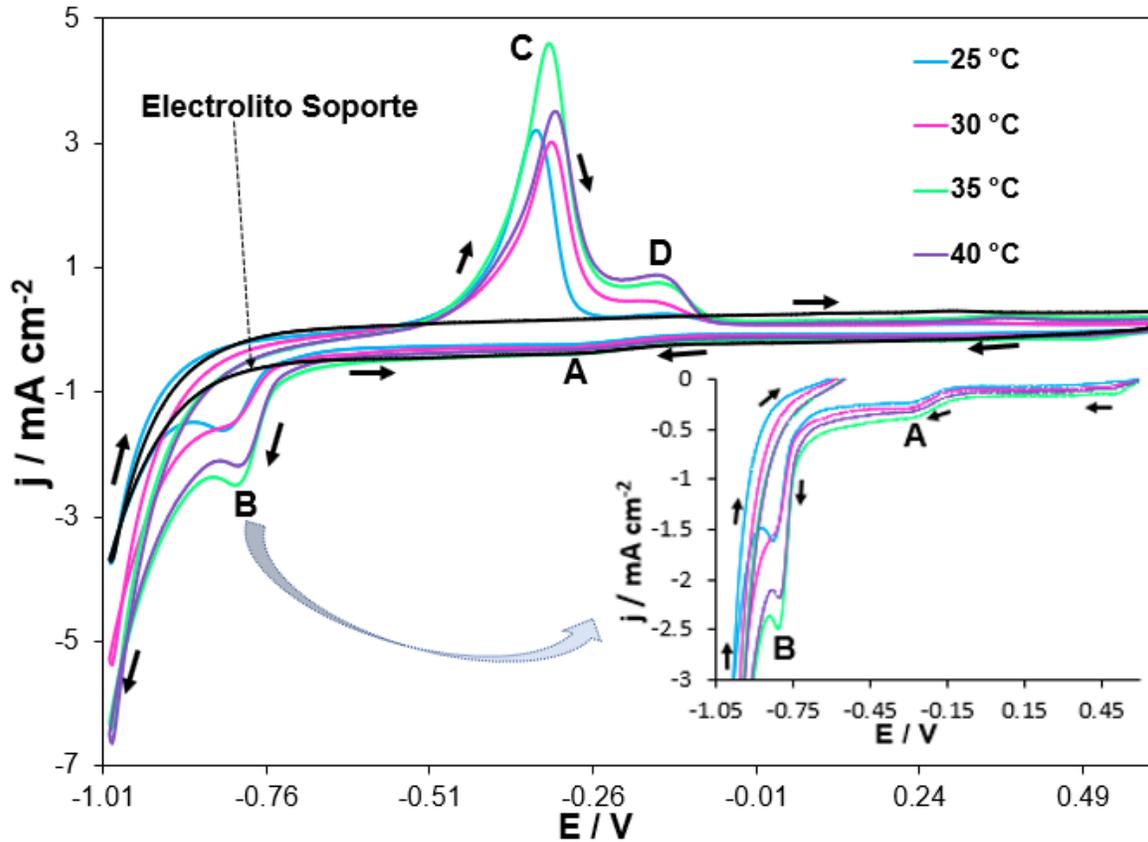


Figura 4.2 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes temperaturas 25°C, 30°C, 35°C y 40 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl.

En las Figuras 4.3 a 4.6 se reportan los voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido y en cada una de las temperaturas analizadas. En todos los casos se inició el barrido en sentido catódico en la región de corriente nula, con un valor de potencial de 0.6 V. Posteriormente en -1.0 V se invirtió el potencial en sentido anódico hasta finalizar en el potencial inicial, en donde se puede apreciar que a medida que va aumentando la velocidad de barrido del sistema a las diferentes temperaturas analizadas, la densidad de corriente del pico B que se asocia a la deposición de cobalto, también va en aumento, esto quiere decir que al incrementar la temperatura se facilita la deposición del metal sobre el sustrato y también podemos observar que el valor del potencial de cristalización a las cuatro

temperaturas analizadas se mantiene relativamente constante, esto quiere decir que la temperatura no influye en el requerimiento energético que se necesita para realizar la electrodeposición (ver tabla 4.1).

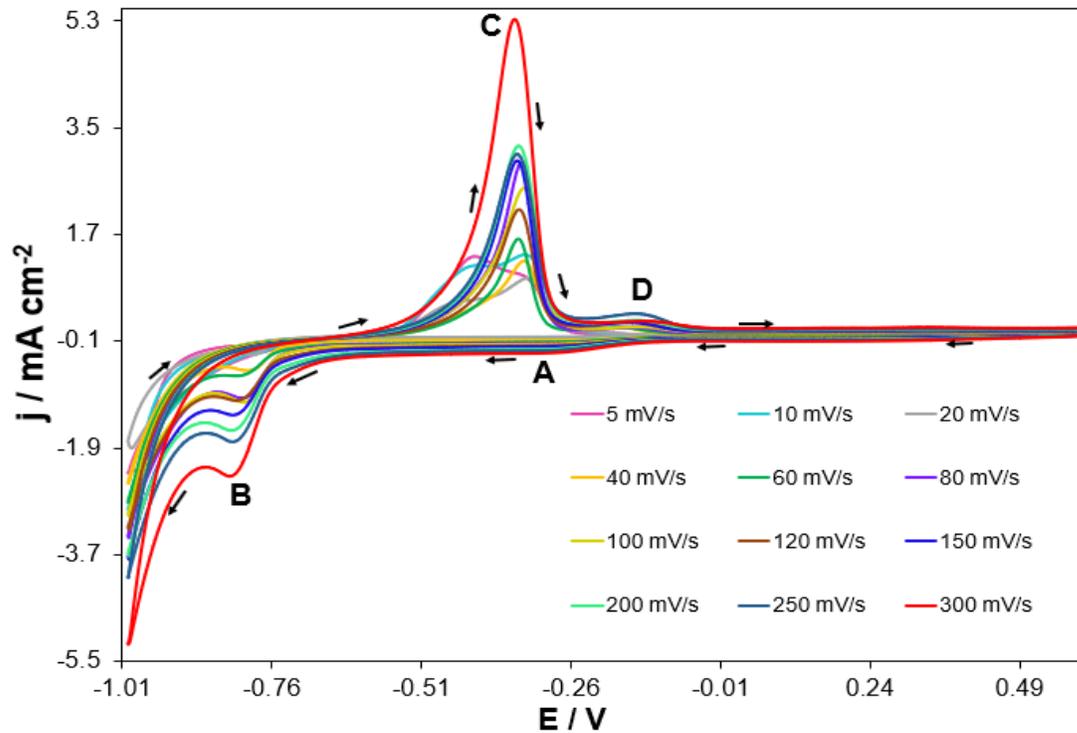


Figura 4.3 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a una temperatura de 25 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl .

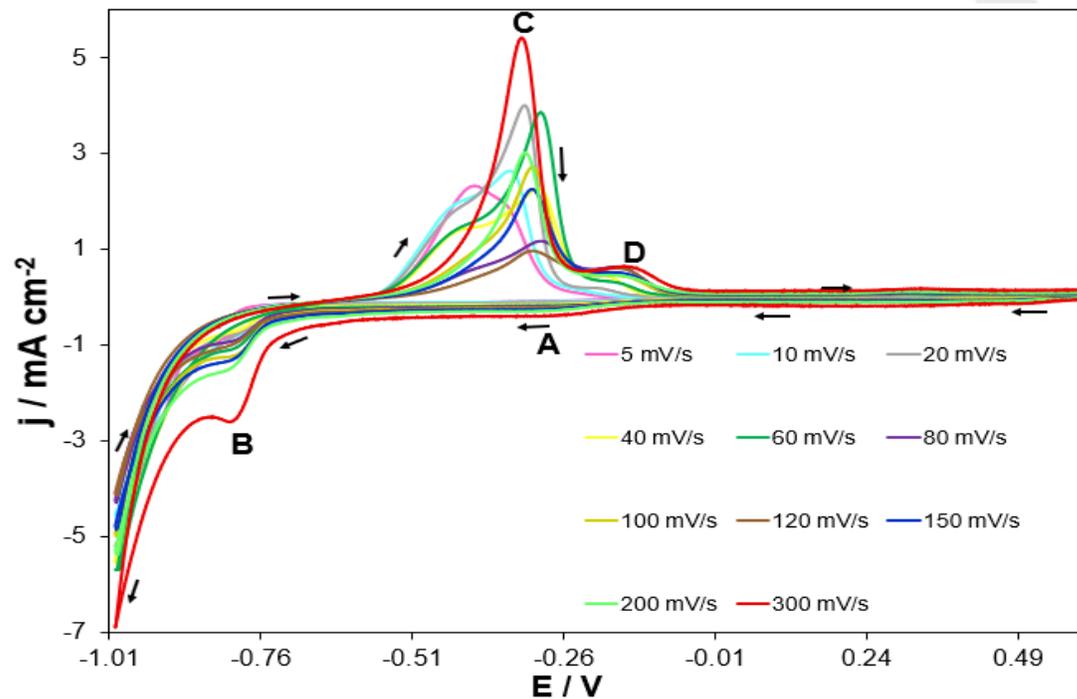


Figura 4.4 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a una temperatura de 30 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl.

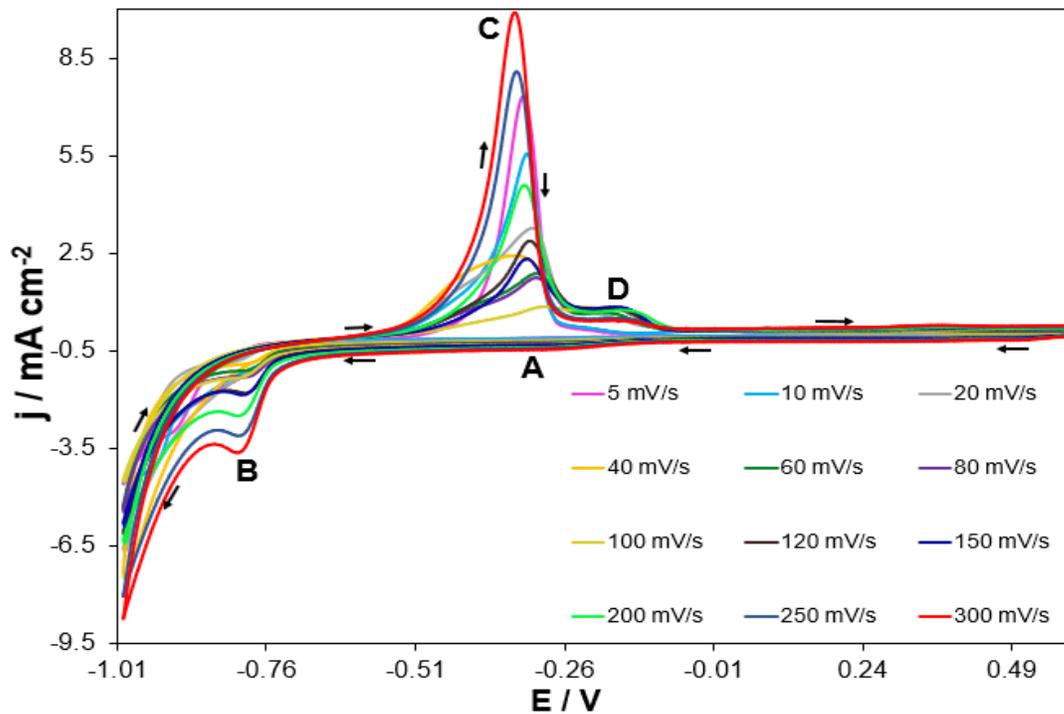


Figura 4.5 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a una temperatura de 35 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl.

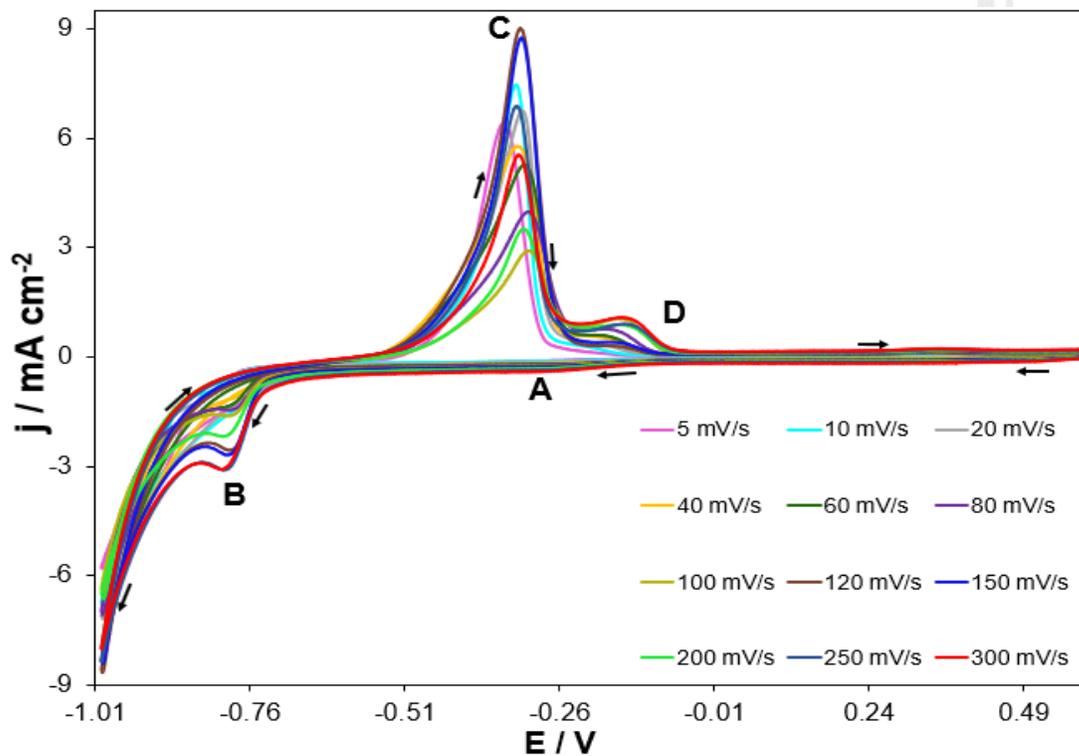


Figura 4.6 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a una temperatura de 40 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl.

Tabla 4.1 Conjunto de datos de densidad de corriente del pico catódico B y sus respectivos potenciales de electrocristalización a las diferentes temperaturas analizadas, 25, 30, 35 y 40 °C, para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl.

	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C	
Velocidad de barrido (mVs ⁻¹)	Densidad de corriente del pico B (j / mA cm ⁻²)	E de electrocristalización (V)	Densidad de corriente del pico B (j / mA cm ⁻²)	E de electrocristalización (V)	Densidad de corriente del pico B (j / mA cm ⁻²)	E de electrocristalización (V)	Densidad de corriente del pico B (j / mA cm ⁻²)	E de electrocristalización (V)
5	-0.170	-0.739	-0.514	-0.762	-0.778	-0.764	-0.837	-0.769
10	-0.290	-0.740	-0.597	-0.744	-0.789	-0.736	-0.896	-0.749
20	-0.320	-0.741	-0.693	-0.744	-0.785	-0.740	-1.142	-0.740
40	-0.588	-0.740	-0.664	-0.731	-0.856	-0.738	-1.050	-0.733
60	-0.666	-0.741	-1.036	-0.738	-1.092	-0.736	-1.312	-0.735
80	-1.042	-0.742	-0.880	-0.734	-1.272	-0.736	-1.385	-0.736
100	-1.121	-0.740	-1.192	-0.738	-1.290	-0.739	-1.600	-0.736
120	-1.096	-0.740	-0.963	-0.739	-1.777	-0.738	-2.559	-0.731
150	-1.341	-0.744	-1.267	-0.742	-1.832	-0.734	-2.670	-0.735
200	-1.583	-0.744	-1.486	-0.738	-2.474	-0.735	-2.179	-0.734
250	-1.796	-0.741			-3.079	-0.733	-3.086	-0.736
300	-2.358	-0.662	-2.574	-0.736	-3.578	-0.743	-3.007	-0.736

4.1.1.2 Evaluación del coeficiente de difusión

Con la intención de analizar el tipo de control cinético del proceso de electrodeposición de cobalto para los sistemas estudiados se trazó la corriente de pico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de acuerdo con la ecuación 4.1 propuesta por Berzins-Delahay [5]. En todos los casos estos trazados muestran una tendencia lineal, (ver figura 4.7). Lo anterior sugiere que el proceso de electrodeposición de cobalto sobre oro, a partir del sistema analizado, se encuentra controlado por difusión, en la Tabla 4.1, se reportan los valores del coeficiente de difusión obtenidos para cada sistema.

$$j_p = 367 n^{3/2} D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (4.1)$$

Donde:

$$j_p = \text{Corriente de pico (Acm}^{-2}\text{)}$$

n = Número de electrones transferidos (mole^-)

D = Coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C_0 = Concentración de la especie electroactiva (Co) (mol cm^{-3})

v = Velocidad de barrido (Vs^{-1})

Tabla 4.2 Conjunto de difusiones a diferentes temperaturas, para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl .

Temperatura	Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
25 °C	1.22×10^{-06}
30 °C	6.87×10^{-07}
35 °C	1.49×10^{-06}
40 °C	1.56×10^{-06}

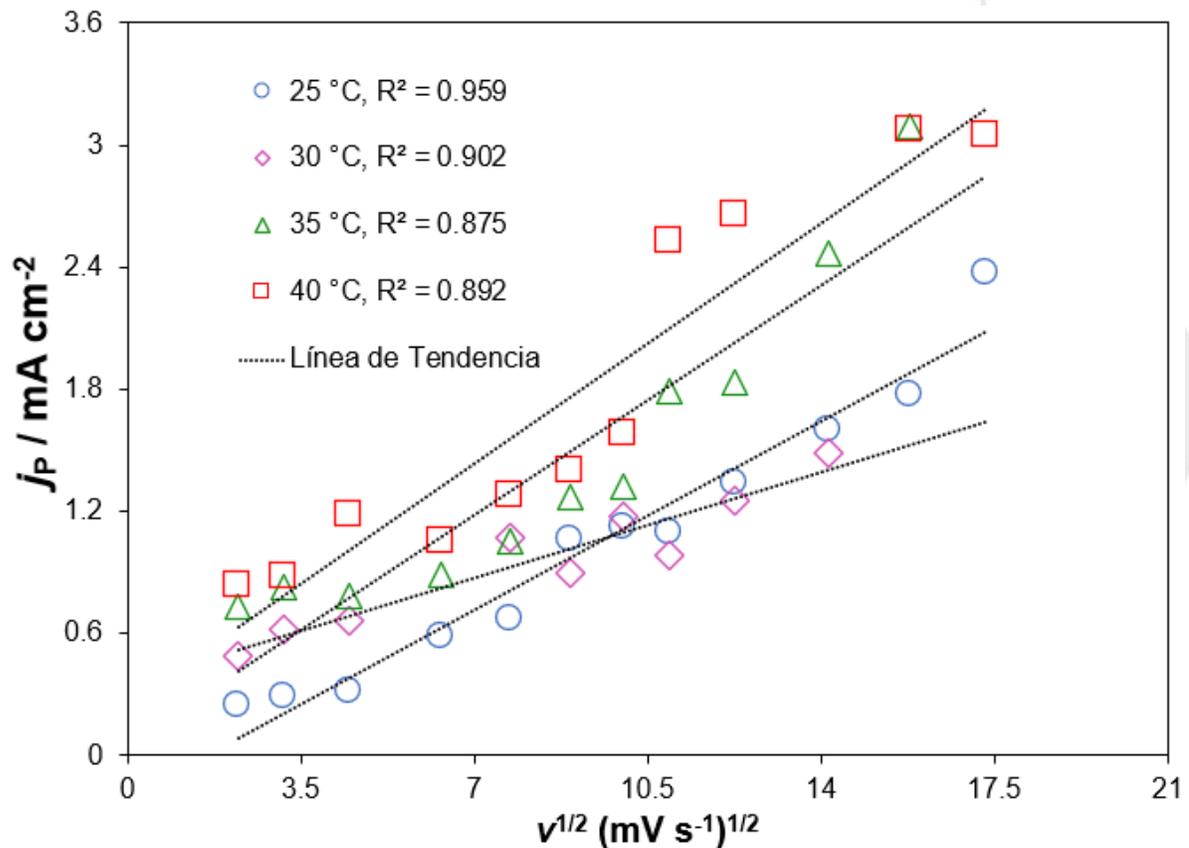


Figura 4.7 Gráfico de corriente de pico catódico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a diferentes temperaturas.

Los resultados de coeficiente de difusión obtenidos con la ecuación 4.1 y mostrados en la tabla 4.2 se ajustaron con la ecuación de Arrhenius 4.2, con esta ecuación podemos calcular la entalpía de activación, ya que esta nos permite generar la energía mínima que los reactivos necesitan para generar los productos [6].

En este sentido la entalpía de activación desempeña un papel importante en nuestro sistema, ya que esta nos predice cual será la energía mínima que necesita nuestro sistema electroquímico para poder realizar el proceso de electrodeposición.

$$D = D^0 \exp\left(\frac{\Delta H_D}{RT}\right) \quad (4.2)$$

donde:

$D^0 =$ Difusión limitante

$\Delta H_D =$ Energía de activación del proceso de difusión

$R =$ Constante de los gases $\left(8.314 \frac{J}{mol K}\right)$

$T =$ Temperatura (K)

Ahora bien con la ayuda de la ecuación 4.2, se calculó la entalpía de activación del sistema en estudio a las diferentes temperaturas analizadas, por lo que primeramente se tomaron los coeficientes de difusión mostrados en la tabla 4.2 y posteriormente se calculó el logaritmo natural del coeficiente de difusión, además de $1/T$. Posteriormente obtenidos los datos, se grafica $\ln D$ vs $1/T$, donde se les hace regresión lineal como se muestra en la figura 4.8, el resultado de esta regresión nos ayudará a encontrar la entalpía de activación.

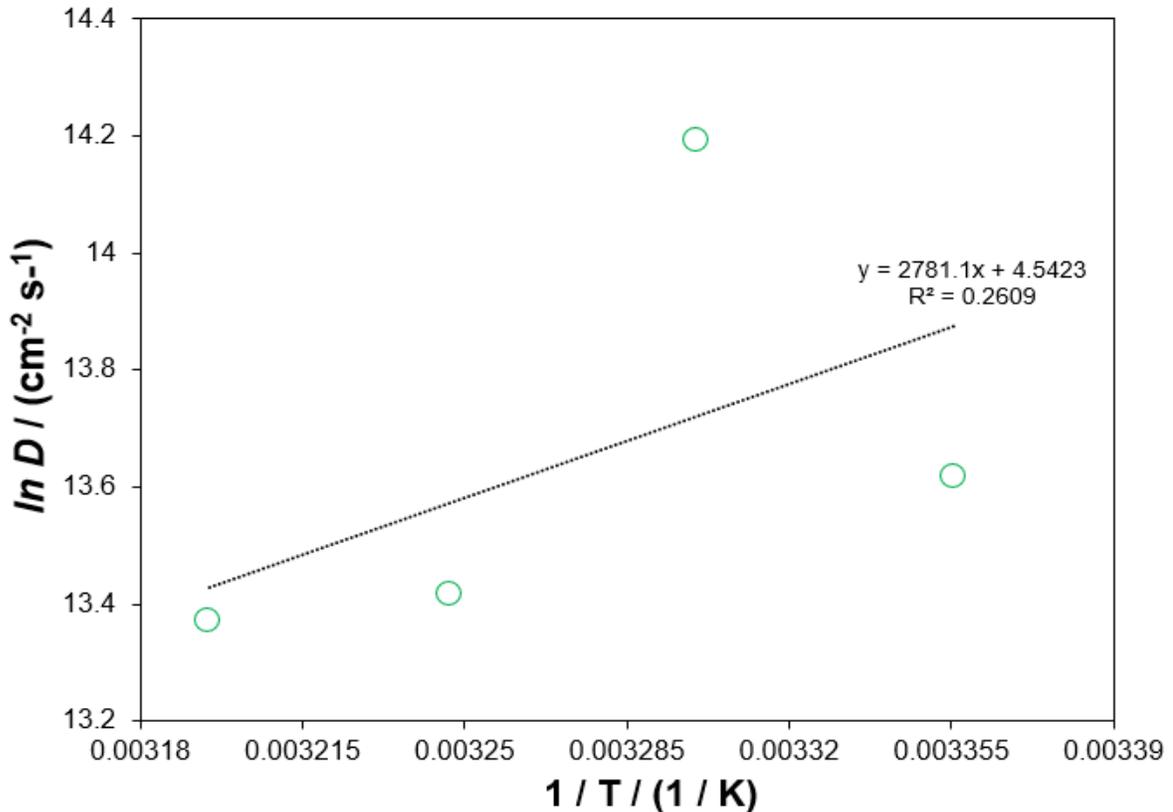


Figura 4.8 Gráfico $\ln D$ vs $1/T$ a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 298, 303, 308 y 313 K, resultados obtenidos a partir de la ecuación 4.1.

Finalmente, de la ecuación 4.2 despejamos la entalpía de activación y nos queda:

$$\ln D = \ln D^0 \left[\left(-\frac{\Delta H_D}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (4.3)$$

Y el resultado de la entalpía para nuestro sistema en estudio fue:

$\Delta H_D = 15.28 \text{ KJ mol}^{-1}$ este resultado es muy similar al reportado por Mendoza-Huizar y Ríos-Reyes (2012) [7].

4.1.1.3 Estudio cronoamperométrico

La técnica de cronoamperometría efectuada a diferentes potenciales permite registrar un gráfico de la variación de la corriente contra el tiempo, con la intención de obtener parámetros importantes dentro de nuestros análisis electroquímicos como son: el coeficiente de difusión, la velocidad de nucleación y el número de sitios activos. En este sentido se analizó el comportamiento cinético del sistema

Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl sobre un electrodo de oro policristalino, en donde se obtuvieron transitorios de densidad de corriente registrados a diferentes potenciales. En todos los casos se aplicó un potencial inicial de 0.600 V sobre la superficie del electrodo de oro durante un tiempo de 32 s, como se observan en las figuras 4.9 a 4.12 realizadas a las temperaturas de 25, 30, 35 y 40 °C. Es posible observar que, a las cuatro temperaturas, todos los transitorios exhiben una disminución de la densidad de corriente a tiempos cortos, y después de esto la densidad de corriente se incrementa hasta alcanzar un máximo después del cual, la corriente disminuye hasta un valor constante. La densidad de corriente registrada a tiempos cortos se asocia a la carga de la doble capa [8], mientras que la corriente que se incrementa hasta alcanzar el máximo corresponde a la energía necesaria para llevar a cabo el proceso de nucleación y crecimiento de los núcleos de cobalto y se asocia con un proceso de nucleación y crecimiento 3D [9]. La corriente constante que se obtiene después del máximo se asocia a un proceso de difusión planar sobre la superficie del electrodo [9].

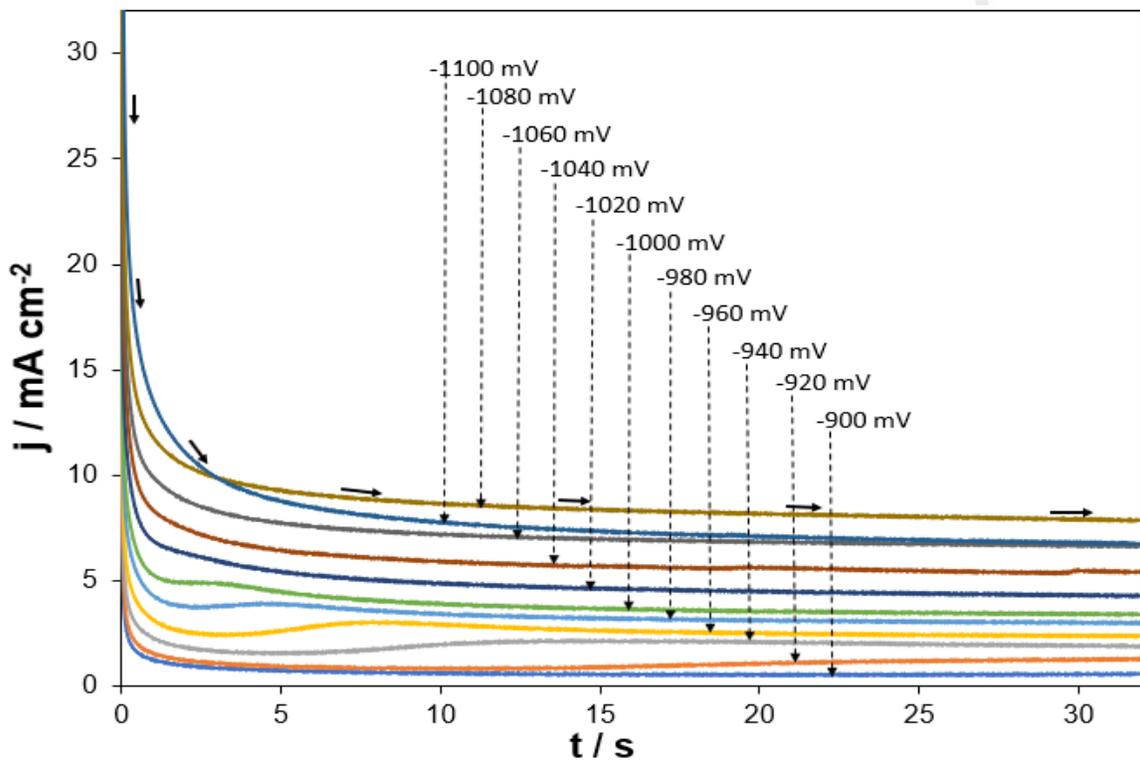


Figura 4.9 Transitorios de corriente experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 25 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.

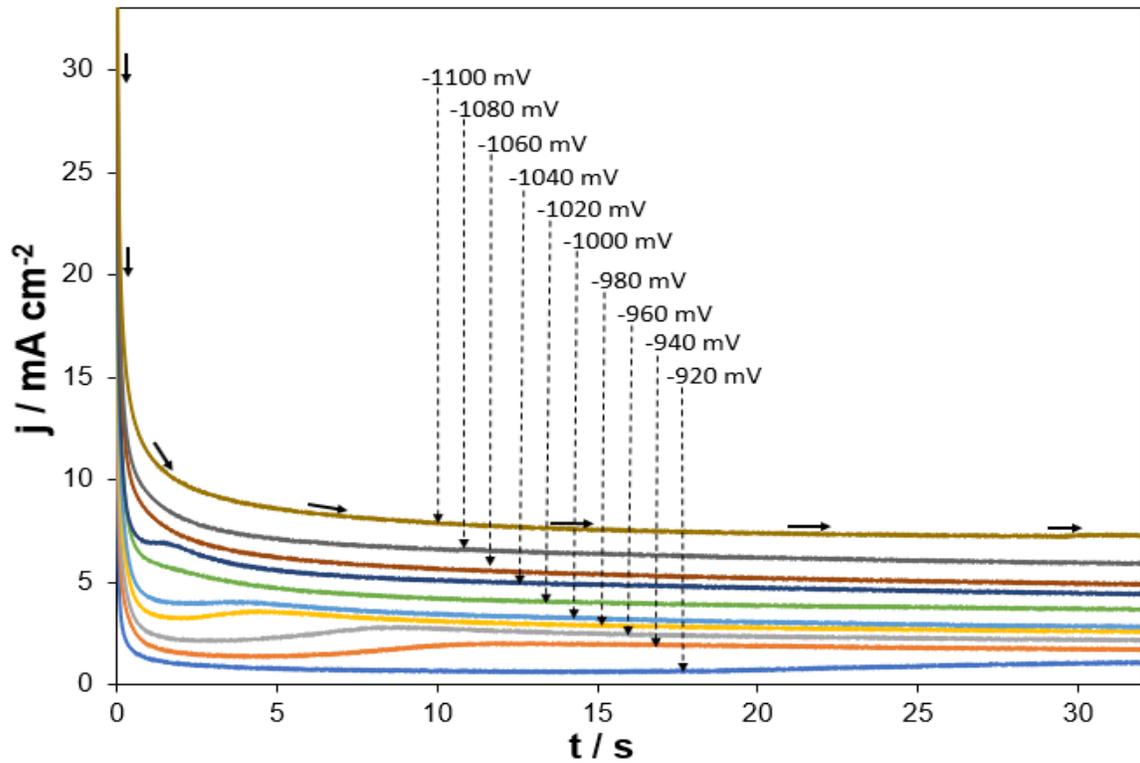


Figura 4.10 Transitorios de corriente experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 30 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.

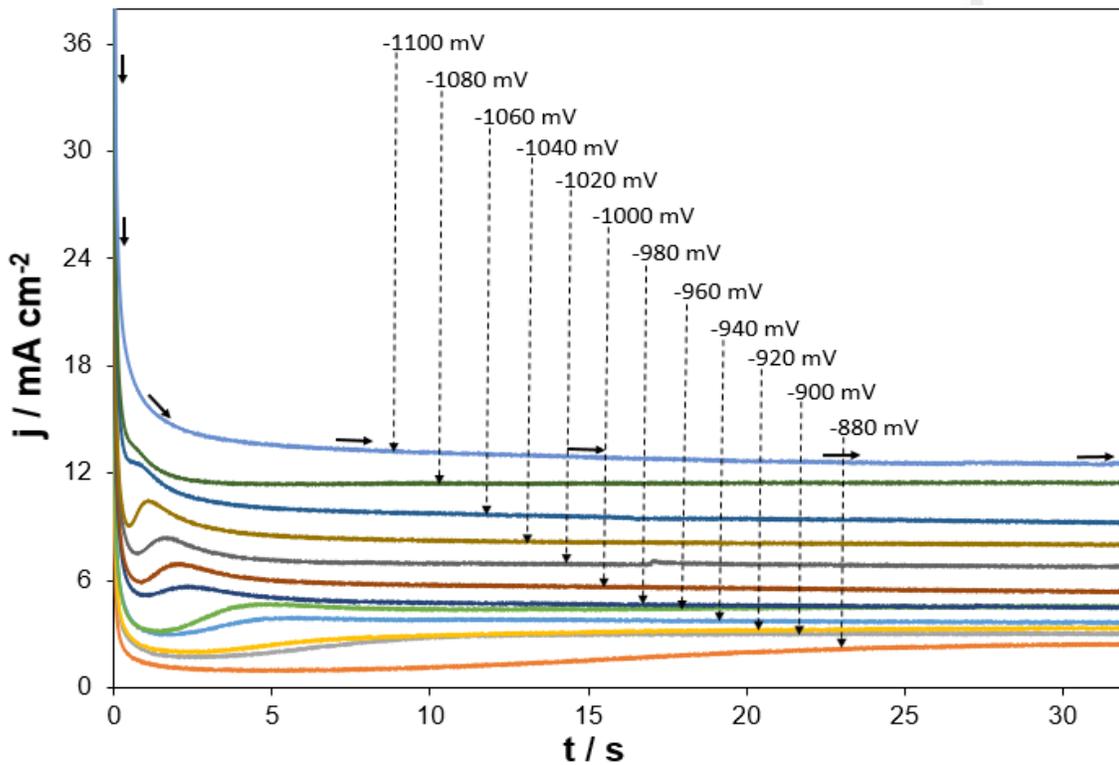


Figura 4.11 Transitorios de corriente experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 35 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.

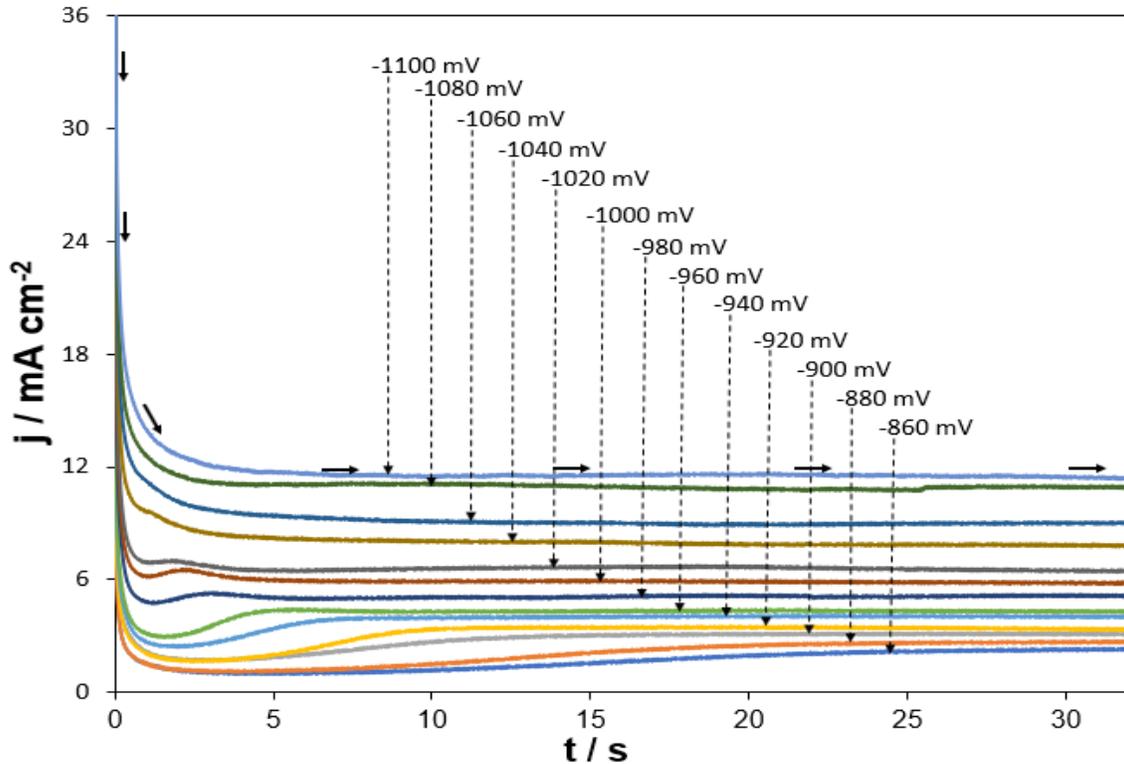


Figura 4.12 Transitorios de corriente experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 40 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.

En la figura 4.13 se muestra una comparación de los diferentes transitorios reportados a un potencial de -1000 mV a 25, 30, 35 y 40 °C, como se puede observar que a medida que incrementamos la temperatura existe un incremento de la densidad de corriente, sin embargo, en el caso del transitorio a 40 °C no muestra el mismo comportamiento debido a que la influencia de la temperatura influye en la electrodeposición.

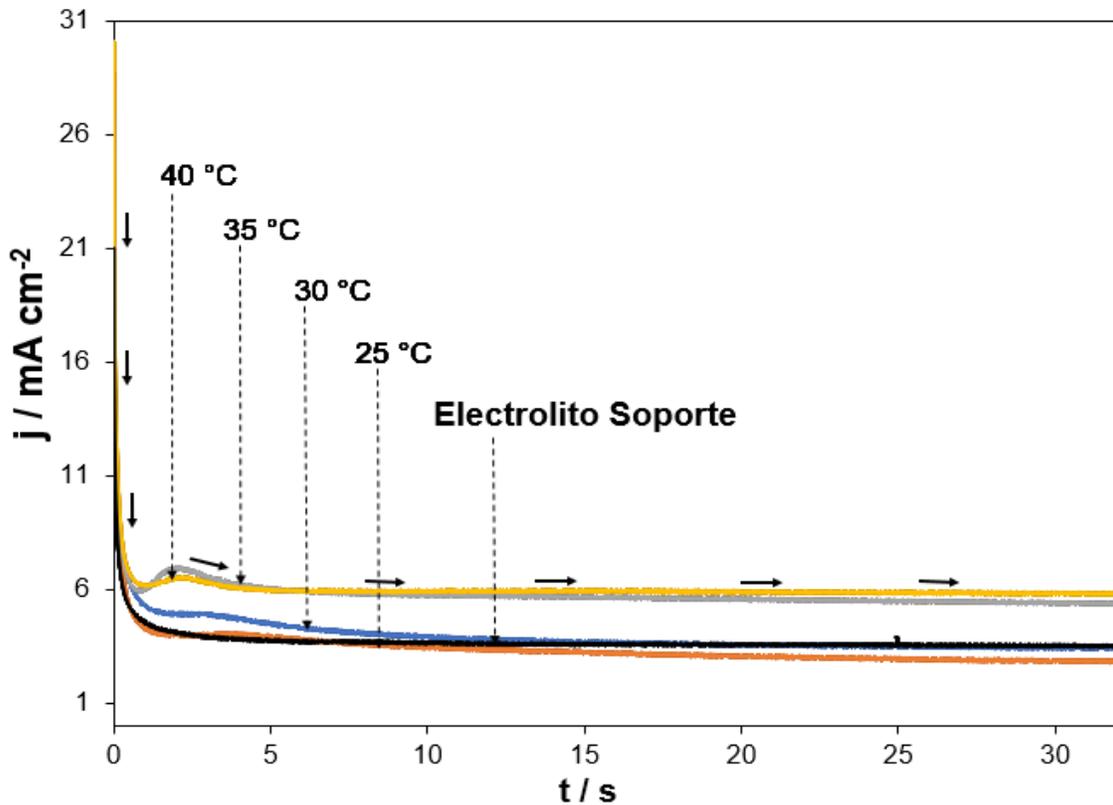


Figura 4.13 Conjunto de corrientes transitorias para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 25, 30, 35 y 40 °C a un potencial de -1000mV.

4.1.1.4 Estudio cinético

Con la intención de determinar los parámetros cinéticos del proceso de electrodeposición de cobalto sobre oro se llevó a cabo un ajuste no lineal de los transitorios, realizando un ajuste no lineal a modelos matemáticos que nos permiten evaluar parámetros como son; la difusión, el número de sitios activos y la velocidad de nucleación.

Para el sistema de Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl se llevó a cabo un ajuste no lineal con la ayuda del modelo propuesto por Palomar-Pardavé et al, mediante la ecuación (2.10) [9].

Como se puede apreciar en la figura 4.14 la comparación de un transitorio experimental a las diferentes temperaturas analizadas, con respecto a la curva teórica generada a partir de un ajuste no lineal a la ecuación 4.4, sugiere que el modelo empleado es capaz de predecir el comportamiento experimental, debido a

que se obtuvo un valor promedio de $\chi^2 = 8.92$ al momento de usar la función Solver, esto quiere decir que el modelo efectivamente es el adecuado para llevar a cabo el ajuste no lineal.

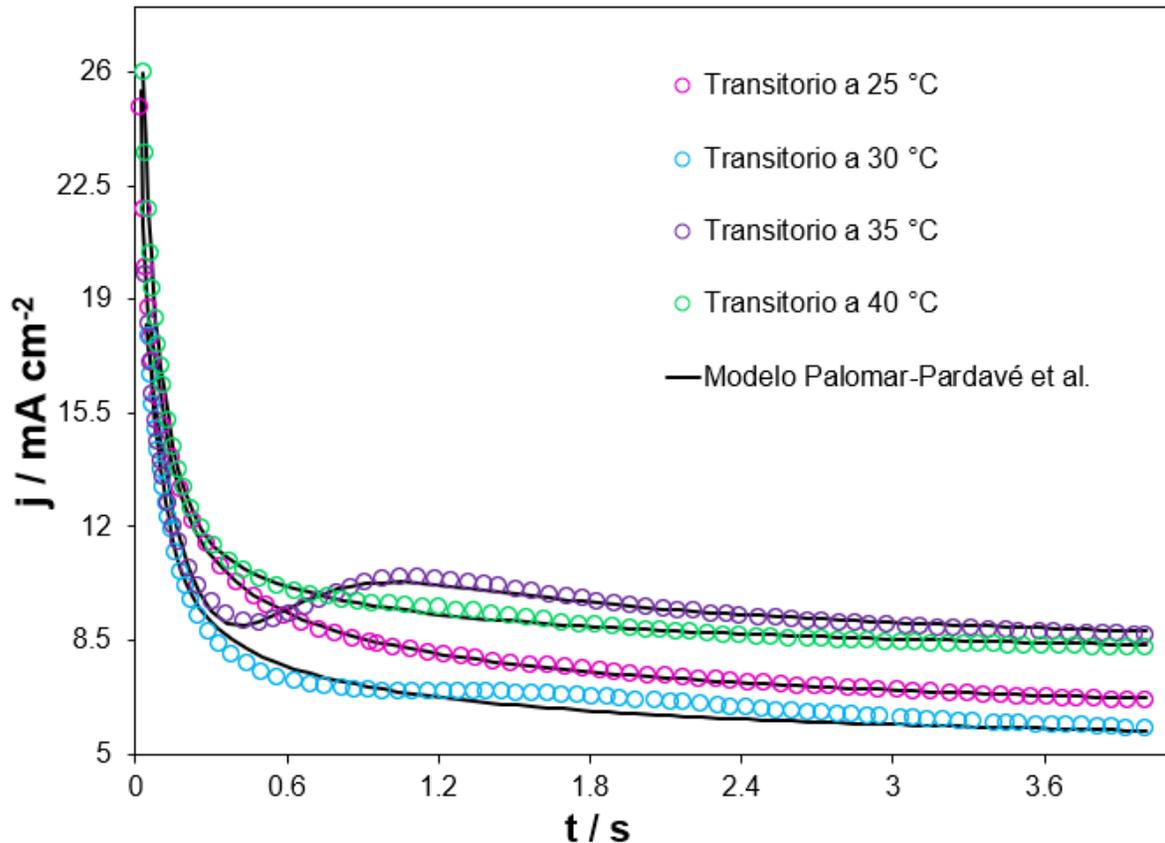


Figura 4.14 Ajuste no lineal de transitorios experimentales a 25, 30, 35 y 40 °C, a partir de un potencial de -1040 mV para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl , utilizando el modelo matemático de Palomar-Pardavé et al.

4.1.1.5 Análisis de los parámetros cinéticos

A partir de los ajustes no lineales de los transitorios experimentales reportados en las figuras 4.9 a 4.12 se obtuvieron los parámetros cinéticos asociados al proceso de nucleación y crecimiento del Co^{2+} para las diferentes temperaturas, como se puede observar en las tablas 4.2 a 4.5, utilizando la ecuación (2.10).

Tabla 4.3 Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} , a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 25 °C.

Potencial (V)	Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	N_0 (Núcleos cm^{-2})	A (Núcleos s^{-1})	k_{PR} ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
-0.900	7.312×10^{-07}	5.379×10^{12}	0.0205	0.331
-0.920	1.083×10^{-06}	3.650×10^{12}	0.0207	0.434
-0.940	1.687×10^{-06}	4.172×10^{12}	0.0368	0.858
-0.960	2.387×10^{-06}	1.113×10^{11}	0.2501	1.484
-0.980	3.038×10^{-06}	1.094×10^{10}	1.9824	2.603
-1.000	3.670×10^{-06}	1.578×10^{13}	0.2501	3.508
-1.020	5.124×10^{-06}	1.427×10^{12}	0.2651	4.553
-1.040	9.204×10^{-06}	1.610×10^{09}	1.9282	5.076
-1.060	1.161×10^{-05}	1.183×10^{09}	1.8755	6.170
-1.080	1.530×10^{-05}	8.034×10^{08}	1.9592	7.469
-1.110	4.015×10^{-05}	9.753×10^{09}	2.6723	6.164

Coefficiente de difusión promedio = $8.545 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 1.106 \times 10^{-05}$

Tabla 4.4 Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} , a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 30 °C.

Potencial (V)	Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	N_0 (Núcleos cm^{-2})	A (Núcleos s^{-1})	k_{PR} ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
-0.920	6.680×10^{-07}	1.299×10^{12}	0.005	0.390
-0.940	4.638×10^{-09}	2.358×10^{13}	4.191	1.521
-0.980	7.449×10^{-08}	6.750×10^{12}	0.003	3.212
-1.000	1.071×10^{-06}	5.865×10^{11}	0.004	3.266
-1.020	6.059×10^{-06}	2.161×10^{11}	0.007	3.488
-1.040	5.302×10^{-06}	9.638×10^{10}	0.036	4.475
-1.060	1.210×10^{-05}	3.301×10^{11}	0.021	4.523
-1.080	1.234×10^{-05}	2.282×10^{11}	0.015	5.415
-1.110	1.887×10^{-05}	1.526×10^{11}	0.015	6.470

Coefficiente de difusión promedio = $6.277 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 6.384 \times 10^{-06}$

Tabla 4.5 Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} , para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 35 °C.

Potencial (V)	Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	N_0 (Núcleos cm^{-2})	A (Núcleos s^{-1})	k_{PR} ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
-0.880	9.282×10^{-06}	1.062×10^{06}	4.769	0.007
-0.900	5.157×10^{-04}	3.138×10^{03}	5.056	0.008
-0.920	1.927×10^{-04}	1.811×10^{04}	4.805	0.008
-0.940	1.440×10^{-04}	5.396×10^{-04}	7.410	0.008
-0.960	4.548×10^{-05}	3.148×10^{05}	2.645	2.155
-0.980	7.954×10^{-06}	7.136×10^{06}	8.871	3.727
-1.000	1.101×10^{-05}	5.291×10^{06}	7.114	4.504
-1.020	9.083×10^{-06}	9.180×10^{06}	9.862	5.787
-1.040	1.094×10^{-05}	4.360×10^{07}	0.527	6.988
-1.060	9.221×10^{-06}	5.651×10^{07}	1.165	8.623
-1.080	3.507×10^{-06}	1.958×10^{08}	9.454	10.562
-1.110	1.375×10^{-05}	3.227×10^{07}	8.803	11.808

Coeficiente de difusión promedio = $8.105 \times 10^{-05} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 1.440 \times 10^{-04}$

Tabla 4.6 Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 40 °C.

Potencial (V)	Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	N_0 (Núcleos cm^{-2})	A (Núcleos s^{-1})	k_{PR} ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
-0.860	2.496×10^{-07}	2.884×10^{11}	0.010	0.834
-0.880	5.318×10^{-10}	5.791×10^{14}	0.002	1.233
-0.900	2.113×10^{-06}	2.741×10^{13}	0.303	0.805
-0.920	5.925×10^{-11}	8.093×10^{10}	7.226	4.546
-0.940	5.942×10^{-11}	2.304×10^{11}	7.514	4.116
-0.960	5.918×10^{-11}	4.011×10^{11}	6.490	4.379
-0.980	5.566×10^{-11}	2.501×10^{13}	2.280	5.038
-1.000	4.734×10^{-07}	3.476×10^{09}	3.856	5.684
-1.020	5.896×10^{-07}	2.677×10^{09}	3.138	6.204
-1.040	4.328×10^{-06}	2.207×10^{08}	17.798	7.246
-1.060	7.739×10^{-06}	7.351×10^{07}	23.921	8.065
-1.080	5.576×10^{-06}	4.466×10^{08}	3.565	9.992
-1.110	9.198×10^{-06}	4.076×10^{09}	15.873	10.304

Coeficiente de difusión promedio = $2.328 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 3.150 \times 10^{-06}$

En este sentido, observamos que, a las temperaturas de 25, 30 y 35 °C, el valor de coeficiente de difusión se mantiene aproximadamente constante mientras que a temperatura de 40 °C el valor de coeficiente de difusión es variable y si se comparan estos resultados de valor de coeficiente de difusión con los obtenidos mediante el estudio voltamperométrico reportado en la tabla 4.2 son muy similares. De igual forma, se observa que, el valor de la velocidad de nucleación aumenta a medida que el potencial aumenta y el número de sitios activos se mantiene aproximadamente constante en las temperaturas de 25, 30 y 35 °C, mientras que a la temperatura de 40 °C el número de sitios activos disminuye. Dichos resultados nos permitirán calcular el número de átomos de cobalto que conforman el núcleo crítico mediante la velocidad de nucleación. [10].

4.1.1.5.1 Análisis de la velocidad de nucleación

En el marco de la teoría atomística de la nucleación electrolítica, es posible estimar el tamaño del núcleo crítico del Co (n_c) de la dependencia de A (velocidad de nucleación), a través de las constantes físicas reportadas en las tablas 4.3 a 4.6 utilizando la ecuación 4.4 [10].

$$n_c = \left(\frac{k_B T}{z e_0} \right) \frac{d \ln A}{d E} - \alpha \quad (4.4)$$

donde:

k_B = Constante de Boltzmann ($1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

z = Número de transferencia de electrones del metal

e_0 = Carga eléctrica elemental ($-1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)

T = Temperatura absoluta (K)

Las gráficas $\ln A$ vs E mostró una tendencia lineal de 0.681 ± 0.254 como se muestra en la figura 4.15 y los valores de $\frac{d(\ln A)}{d(E)}$ para las diferentes temperaturas analizadas como se muestran en la tabla 4.7 y el resultado del cálculo del núcleo crítico (n_c) fue cero para todas las temperaturas, este resultado indica que la

superficie del sustrato de oro favorece el crecimiento de los núcleos, ya que cada sitio activo de la superficie de oro actúa como un núcleo crítico [10].

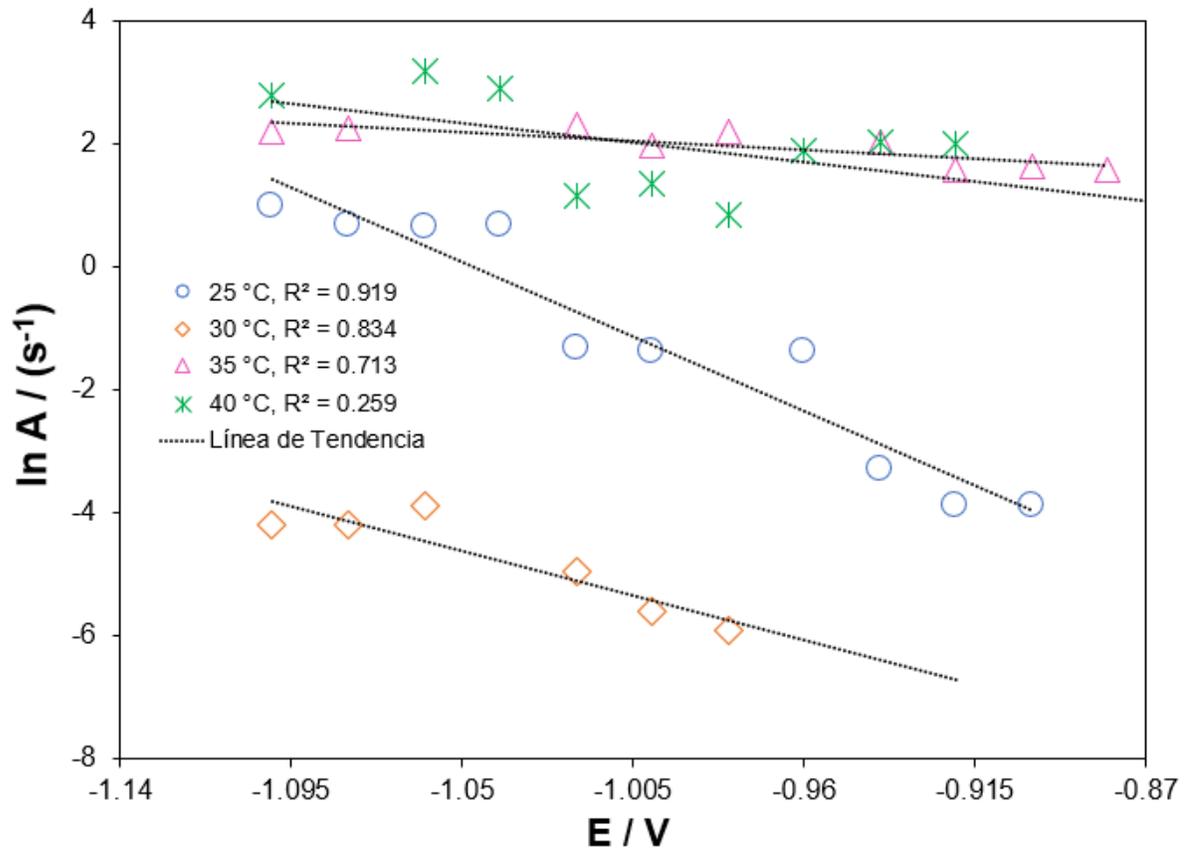


Figura 4.15 Gráfico de ln A vs E, para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 25, 30, 35 y 40 °C, utilizando la ecuación 4.4.

Tabla 4.7 Resultados de [d (ln A) /d (E)] a diferentes temperaturas, para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl.

Temperatura	d (ln A) /d (E)	n _c
25 °C	-25.64	0
30 °C	-16.11	0
35 °C	-3.35	0
40 °C	-4.35	0

4.1.1.5.2 Análisis de k_{PR}

Como se muestran en las tablas 4.3 a 4.6 los resultados de k_{PR} incrementan a medida que incrementa la temperatura, este resultado indica que se favorece el proceso de reducción protónica y que existe una competencia por los sitios activos en la superficie por parte de los protones H^+ respecto a los cationes de Co^{2+} [7].

Los valores de k_{PR} se pueden modelar siguiendo una relación tipo Butler-Volmer [11] utilizando la siguiente ecuación (4.5):

$$k_{PR} = k_{PR}^0 \exp \left[\frac{\alpha_{PR} z F E}{RT} \right] \quad (4.5)$$

donde:

k_{PR} = Constante de velocidad del protón reducción

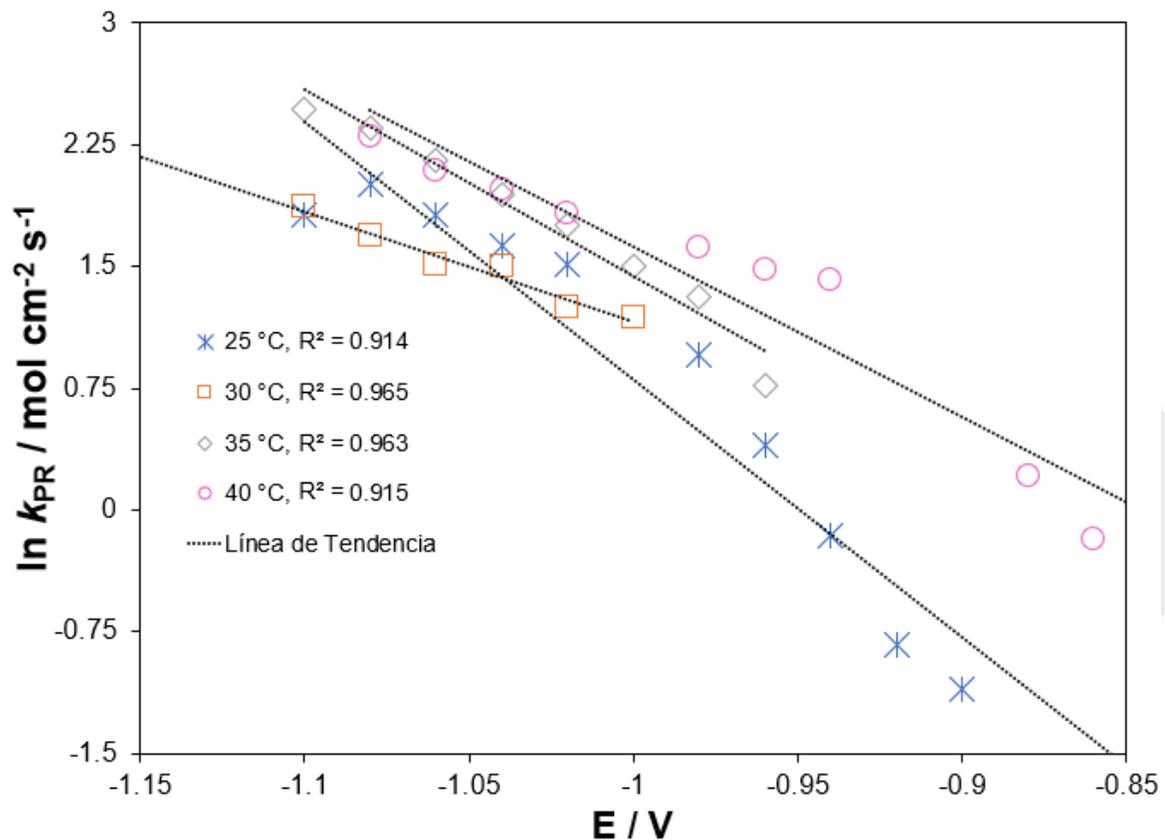


Figura 4.16 Gráfica de $\ln k_{PR}$ vs E , para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 25, 30, 35 y 40 °C, utilizando la ecuación 4.5.

Las gráficas de $\ln k_{PR}$ vs E mostraron una tendencia lineal de 0.939 ± 0.024 como se aprecia en la figura 4.15 y con los valores obtenidos es posible estimar el valor de α_{PR} , dichos resultados se muestran en la tabla 4.8, en donde es interesante observar que el coeficiente de transferencia para la reacción de evolución del hidrógeno varía respecto a la temperatura, resultado aceptable, ya que no existe reducción protónica en todos los potenciales analizados.

Tabla 4.7 Conjunto de resultados de $\ln k_{PR}$ vs E, a diferentes temperaturas para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl.

Temperatura	α_{PR}
25 °C	0.074
30 °C	0.051
35 °C	0.065
40 °C	0.067

4.1.2 Sobre un microelectrodo (ME) de oro 50 μm

4.1.2.1 Estudio voltamperométrico

Mediante voltamperometría cíclica se obtiene el voltamperograma cíclico experimental reportado en la figura 4.17 a una velocidad de barrido de 120 mVs^{-1} sobre un microelectrodo de oro de $50 \mu\text{m}$ de diámetro a partir del sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl pH: 4.5 a 25 °C. En la misma figura se hace una comparación con el sistema ME-Au / 1 M NH₄Cl a 25 °C (electrolito soporte). El barrido se inició en la región de corriente nula, se observa un pico A alrededor de -0.17 V, el cual se encuentra a potenciales más positivos que el potencial reversible de Nernst. El barrido se continuó y se observa alrededor de -0.604 V una disminución de la corriente, donde inicia el proceso de electrocristalización (E_{cris}), prosiguiendo con el barrido se observa un pico B a un potencial de -0.99 V, el cual está asociado a la reducción del cobalto $\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}^0$. Posteriormente en un potencial de -1.2 V se invirtió el barrido en sentido anódico y aproximadamente en un potencial de -1.17 V se observa un cruce (E_{cruce}) el cual está asociado a un efecto autocatalítico [4]. Continuando con el barrido en dirección anódica se observaron dos picos anódicos C y D alrededor de los potenciales de -0.17 y 0.13

V respectivamente, los cuales están asociados a un proceso de oxidación del cobalto previamente electrodepositado.

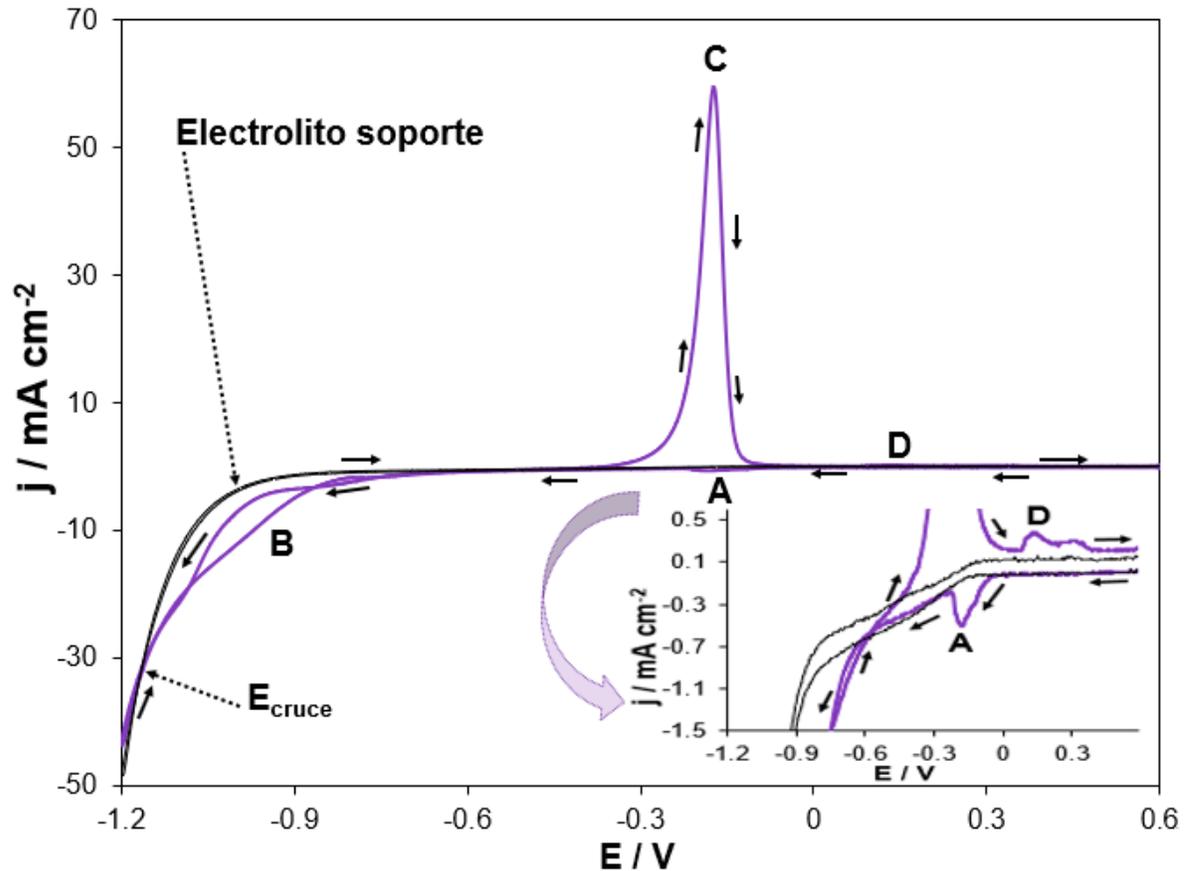


Figura 4.17 Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 120 mVs^{-1} a una temperatura de 25°C , a partir del sistema ME-Au / $0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$.

En la figura 4.18 se puede observar una serie de voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido para el sistema ME-Au / $0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a un pH de 4.5 y a una temperatura controlada de 25°C . Se inició el barrido en sentido catódico en la región de corriente nula, con un valor de potencial de 0.6 V ; posteriormente en -1.2 V se invirtió el potencial en sentido anódico, hasta finalizar en el potencial inicial. Se puede apreciar que a medida que va aumentando la velocidad de barrido la densidad de corriente del pico B asociada a la deposición de cobalto disminuye, debido a que la densidad de corriente aumenta a medida que disminuye el área del electrodo, se debe que a

velocidades de barrido bajas con área pequeña del electrodo se favorece la difusión radial [12]

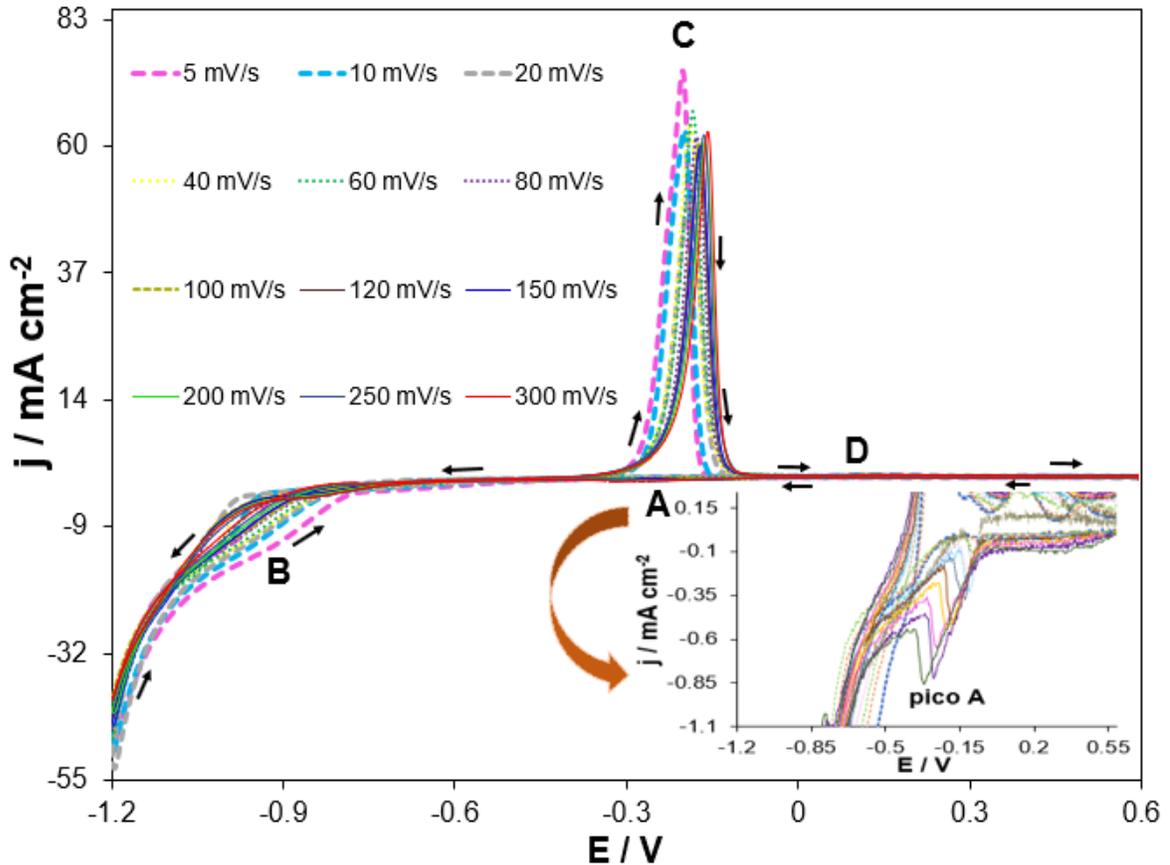


Figura 4.18 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a un pH:4.5 a 25°C, a partir del sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl.

4.1.2.2 Estudio cronoamperométrico

Partiendo de los resultados obtenidos del estudio voltamperométrico se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico con la intención de analizar el comportamiento cinético para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl. Los transitorios se reportan en las figuras 4.19a y 4.19b en donde el primer rango de potencial es de -0.140 V a -0.320 V y el segundo rango de potencial es de -0.780 V a -1.080 V aplicando un pulso de potencial durante un tiempo de 32 segundos respectivamente.

En este sentido, observamos en la figura 4.19a que los transitorios experimentales reportados para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH: 4.5 a 25°C,

la densidad de corriente disminuye a tiempos cortos ($t < 1$ s), posteriormente se observa que después de la caída de corriente asociada a la descarga de la doble capa, esta aumenta a cada potencial analizado y después el proceso ha llega a una zona de difusión planar constante, lo que probablemente es ocasionado por el traslape de núcleos [13]. En el mismo contexto observamos en la figura 4.19b que la densidad de corriente también disminuye a tiempos cortos ($t < 1$ s), posteriormente se observa que esta misma corriente incrementa hasta formarse un máximo y una vez llegado a la máxima corriente, esta tiende a disminuir hasta llegar un punto de mantenerse constante.

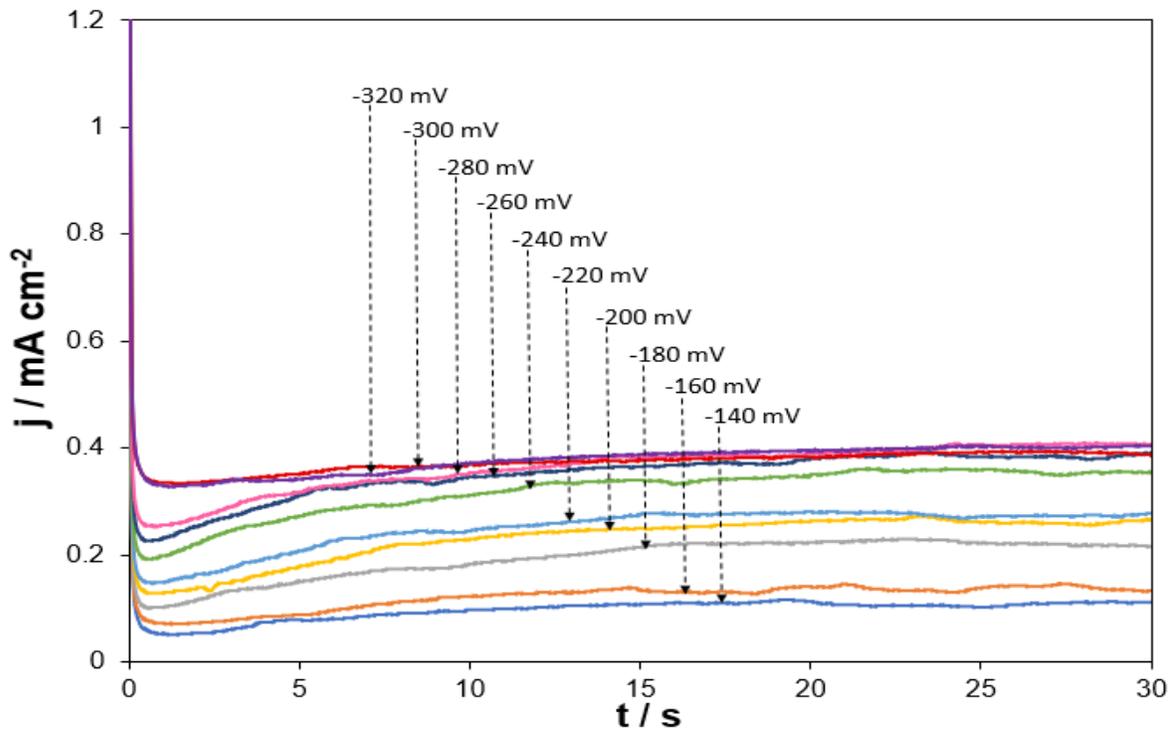


Figura 4.19a Transitorios de corriente experimentales para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + NH_4Cl , aplicado a un microelectrodo de oro de $50 \mu\text{m}$ durante un lapso de 32 s, para un rango de potencial de -140 mV a -320 mV.

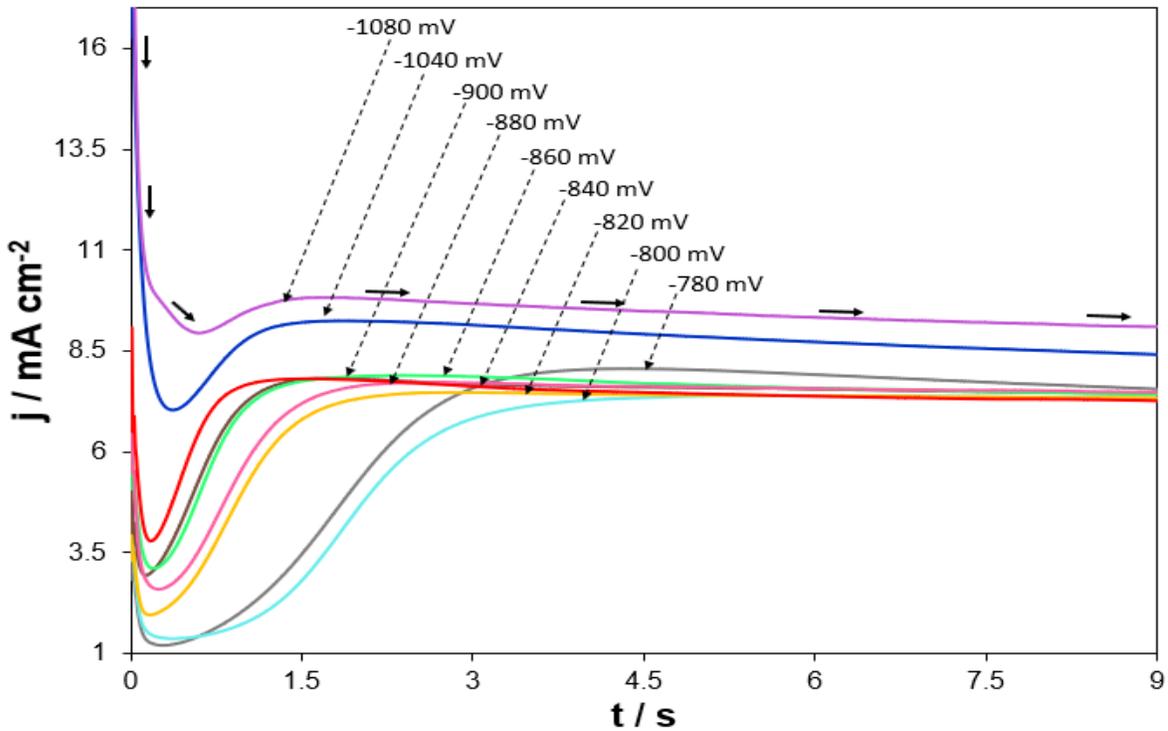


Figura 4.19b Transitorios de corriente experimentales para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + NH₄Cl, aplicado a un microelectrodo de oro de 50 μm durante un lapso de 32 s, para un rango de potencial de -780 mV a -1080 mV.

4.1.2.3 Evaluación del coeficiente de difusión

Con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema en estudio se realizó un gráfico de la variación de la corriente vs $t^{-1/2}$ de acuerdo con la ecuación de Cottrell (ecuación 4.6) [14], en donde se puede apreciar un comportamiento lineal de acuerdo con la ecuación 4.6 y con un valor promedio del coeficiente de difusión de $1.427 \times 10^{-07} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $1.928 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ respectivamente, como se muestra en las tablas 4.9a, 4.9b y en las figuras 4.20a, 4.20b.

$$i = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\sqrt{\pi t}} \tag{4.6}$$

Donde:

i = Corriente de pico (A/cm^2)

n = número de electrones transferidos ($mole^{-}$)

F = Coeficiente de Faraday ($C/mol e^{-}$)

$A = \text{Área electroactiva del electrodo (cm}^2\text{)}$

$D = \text{Coeficiente de difusión (cm}^2\text{/s)}$

$C_0 = \text{Concentración de especie electroactiva (Co) (mol/cm}^3\text{)}$

$t = \text{tiempo (s)}$

Tabla 4.9a Conjunto de difusiones a diferentes potenciales, para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl, para el rango de potencial de -160 mV a -320 mV.

Potencial (mV)	Difusión (cm ² s ⁻¹)
-160	1.078x10 ⁻⁰⁷
-180	1.235x10 ⁻⁰⁷
-200	1.507x10 ⁻⁰⁷
-220	1.396x10 ⁻⁰⁷
-320	1.917x10 ⁻⁰⁷

Coeficiente de difusión promedio = $1.427 \times 10^{-07} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 2.850 \times 10^{-08}$

Tabla 4.9b Conjunto de difusiones a diferentes potenciales, para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl, para el rango de potencial de -820 mV a -940 mV.

Potencial (mV)	Difusión (cm ² s ⁻¹)
-820	1.137x10 ⁻⁰⁶
-840	1.716x10 ⁻⁰⁶
-860	2.171x10 ⁻⁰⁶
-900	1.620x10 ⁻⁰⁶
-940	2.996x10 ⁻⁰⁶

Coeficiente de difusión promedio = $1.928 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 6.269 \times 10^{-07}$

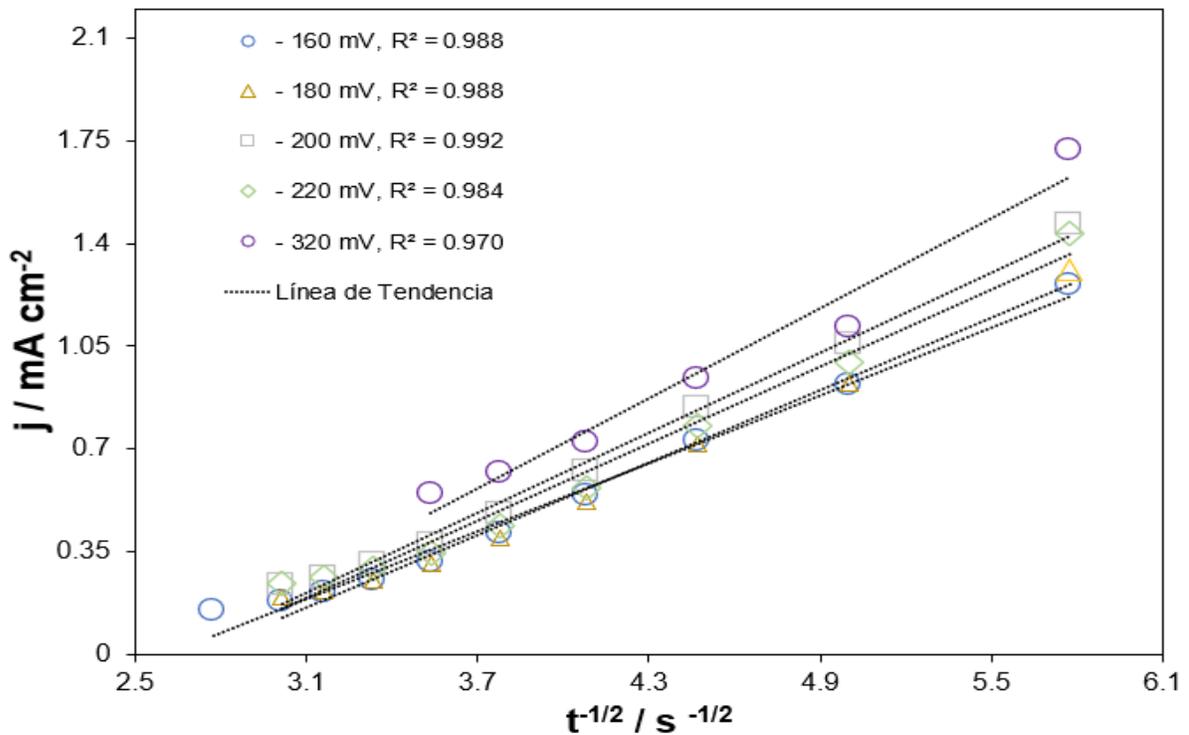


Figura 4.20a Densidad de corriente de pico vs $t^{-1/2}$ de acuerdo con la ecuación de Cottrell para el sistema me-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl, para el rango de potencial de -160 mV a -320 mV.

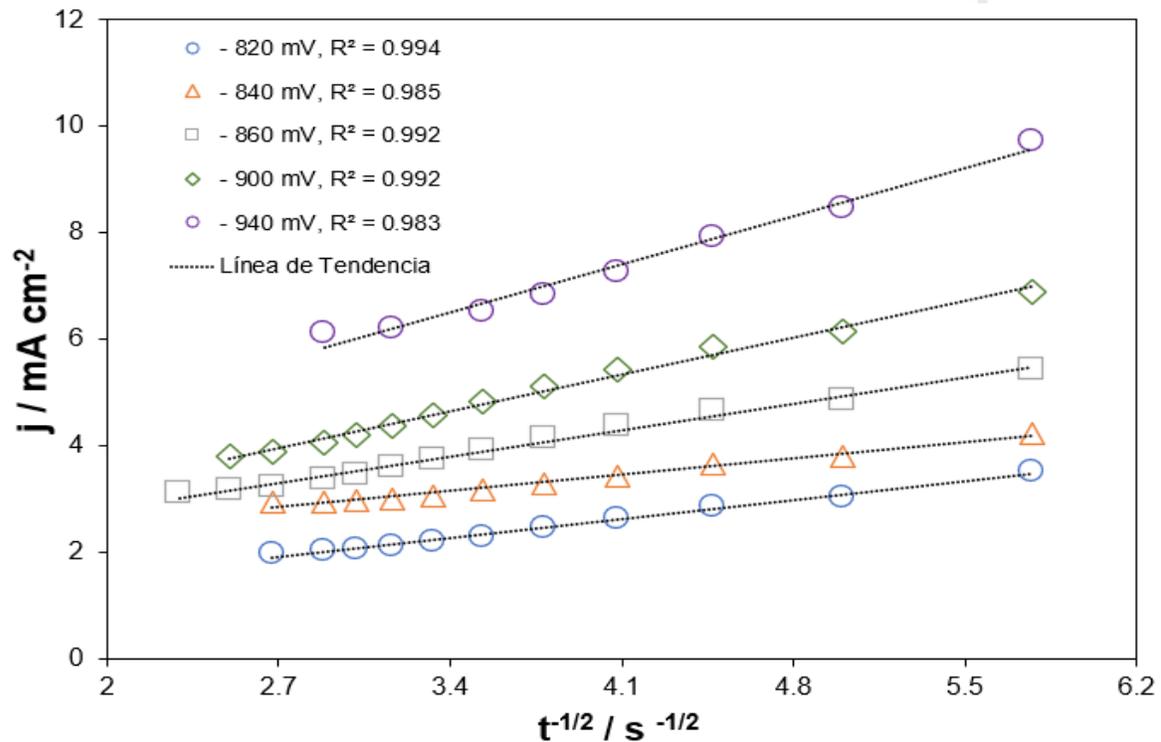


Figura 4.20b Densidad de corriente de pico vs $t^{-1/2}$ de acuerdo con la ecuación de Cottrell para el sistema me-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl, para el rango de potencial de -820 mV a -940 mV.

4.1.2.4 Estudio cinético

Para determinar los parámetros cinéticos del proceso de deposición de cobalto sobre un ME. de oro se realiza un ajuste no lineal de los datos experimentales a los modelos matemáticos propuestos por Palomar-Pardavé [23] y Scharifker et al [26-31]. Para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl en específico se llevó a cabo un ajuste no lineal con la ayuda de la ecuación (2.10) [23] y la ecuación (2.17) [26-31].

En este sentido, como se puede observar en las figuras 4.21a y 4.21b, se encuentran las series de transitorios mostrados en las figuras 4.19a y 4.19b con sus respectivos ajustes, en donde se pudo comparar con una curva teórica generada a partir de un ajuste no lineal con los modelos mencionados en la ecuación (4.4) y ecuación (4.14), ya que se obtuvo un resultado de $\chi^2 = 0.54$ y 2.62, respectivamente.

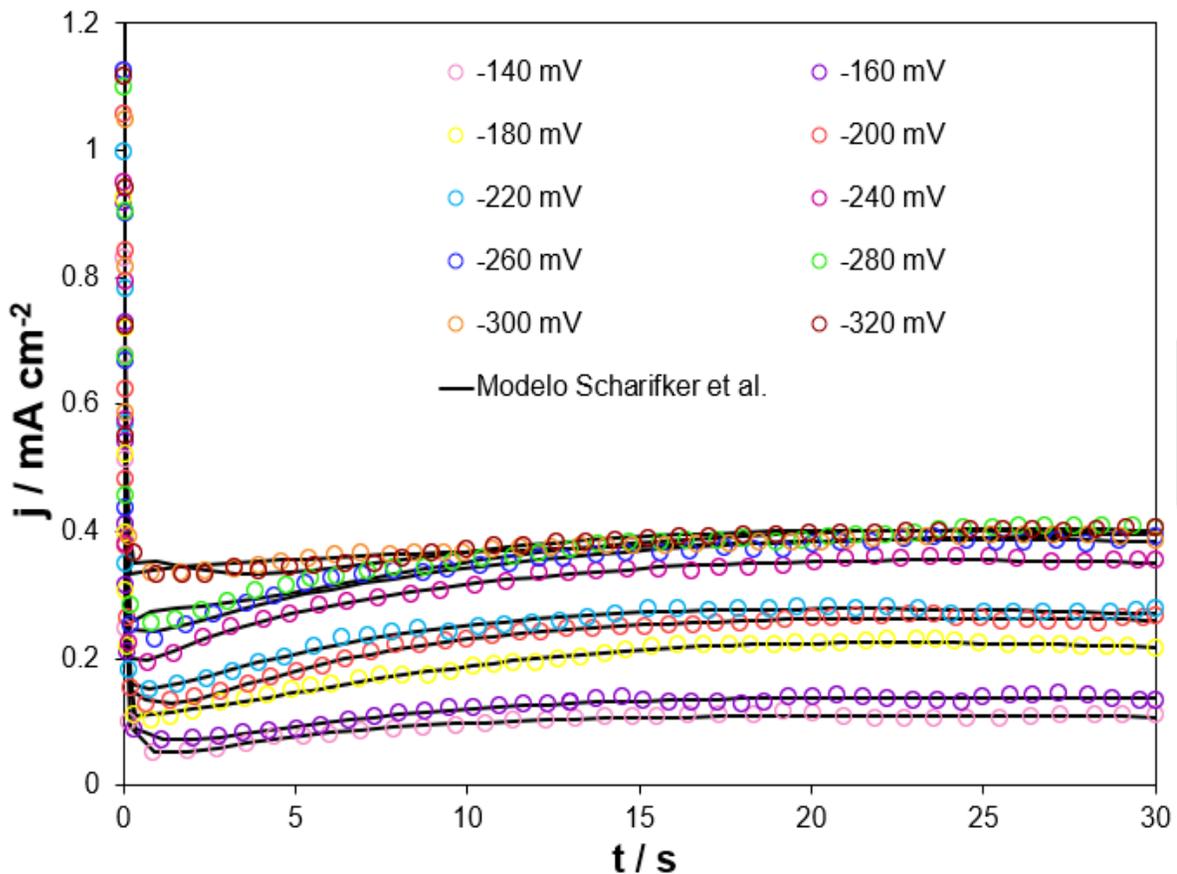


Figura 4.21a Ajuste no lineal del transitorio experimental para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 25 °C, utilizando el modelo matemático de Scharifker et al. Ecuación 4.14.

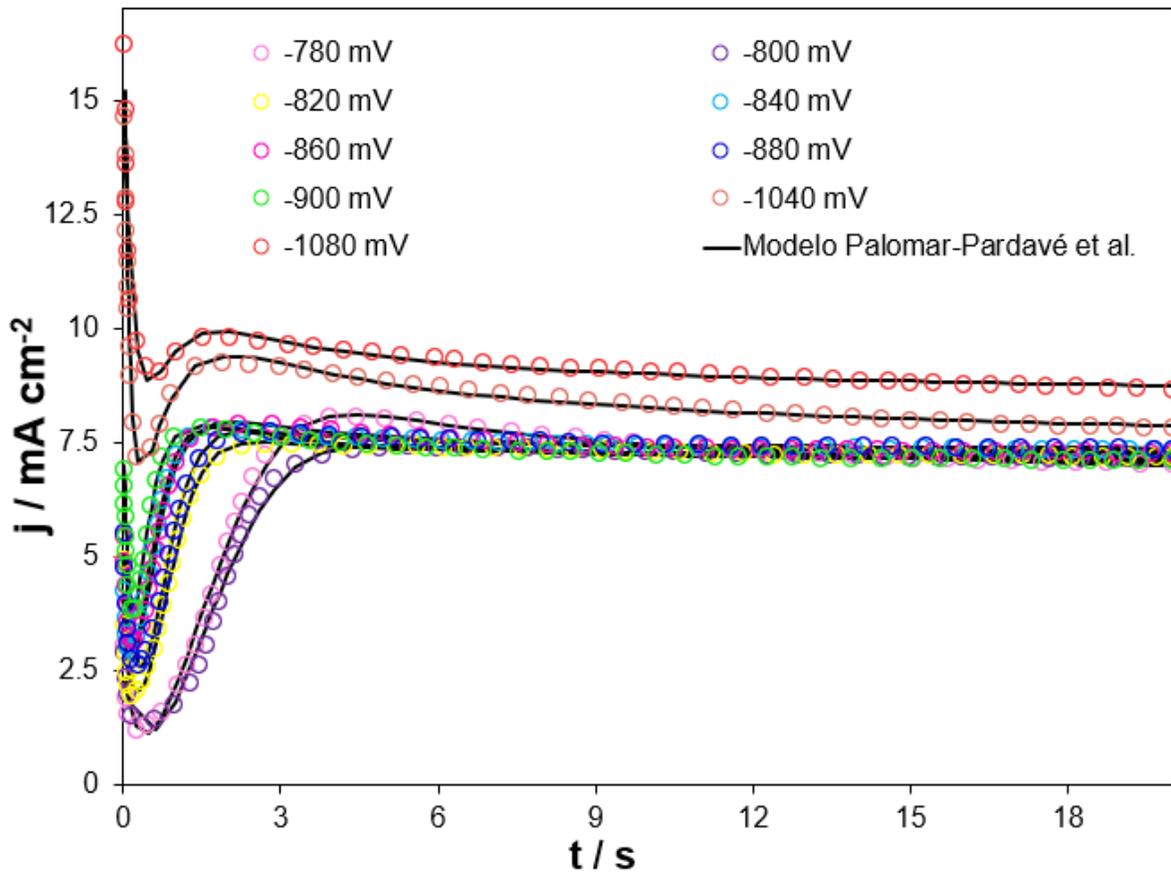


Figura 4.21b Ajuste no lineal del transitorio experimental para el sistema ME. Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 25 °C, utilizando el modelo matemático de Palomar-Pardavé et al. Ecuación 4.4.

Podemos observar que los transitorios experimentales y los transitorios teóricos se ajustan favorablemente indicando que el modelo aplicado es el adecuado para el sistema en estudio, esto quiere decir que en el sistema tenemos crecimiento de los núcleos de tipo 2D y 3D.

A partir de los ajustes no lineales de los transitorios experimentales reportados en las figuras 4.21a y 4.21b se obtuvieron los parámetros cinéticos asociados al proceso de nucleación y crecimiento del Co²⁺ y estos se reportan en las tablas 4.10a y 4.10b.

Tabla 4.10a Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 25 °C, para el rango de potencial de -0.140 a -0.280 V. Utilizando el modelo de Scharifker et al. Ecuación 4.14.

Potencial (V)	Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	N_0 (Núcleos cm^{-2})	A (Núcleos s^{-1})
-0.140	4.404×10^{-07}	97.276	5.02
-0.160	7.126×10^{-07}	77.010	1.43
-0.180	6.493×10^{-07}	147.645	0.10
-0.200	2.685×10^{-06}	37.421	2.89
-0.220	2.496×10^{-06}	49.612	0.61
-0.240	4.774×10^{-06}	29.388	1.00
-0.260	5.920×10^{-06}	25.499	0.84
-0.280	7.015×10^{-06}	20.455	1776.09

Coeficiente de difusión promedio = $3.087 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 2.382 \times 10^{-06}$

Tabla 4.10b Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 25 °C, para el rango de potencial de -0.780 a -1.080 V. Utilizando el modelo de Palomar-Pardavé et al. Ecuación 4.4.

Potencial (V)	Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	N_0 (Núcleos cm^{-2})	A (Núcleos s^{-1})	k_{PR} ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
-0.780	1.897×10^{-06}	2.20×10^09	0.000325	1.771
-0.800	1.898×10^{-06}	2.87×10^{10}	0.000300	1.919
-0.820	5.179×10^{-07}	8.15×10^08	0.185	1.951
-0.840	9.878×10^{-07}	1.42×10^08	1.777	1.958
-0.860	2.494×10^{-06}	3.69×10^07	2.730	1.927
-0.880	6.337×10^{-07}	1.33×10^{11}	0.001	1.972
-0.900	1.860×10^{-06}	6.55×10^07	4.803	1.912
-1.040	2.625×10^{-06}	3.76×10^06	30.500	1.939
-1.080	6.625×10^{-06}	1.17×10^07	10.115	2.095

Coeficiente de difusión promedio = $2.171 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 1.729 \times 10^{-06}$

4.1.2.5 Análisis de los parámetros cinéticos

Como podemos observar, tanto en los transitorios ajustados con el modelo de Palomar-Pardavé et al., como con el modelo de Scharifker et al., a medida que aumenta el potencial, el coeficiente de difusión se mantiene relativamente constante al igual que el número de sitios activos mientras que la velocidad de nucleación aumenta a mayor potencial, cabe mencionar también que los valores

del coeficiente de difusión obtenidos mediante el ajuste no lineal de los datos son muy similares a los obtenidos mediante la ecuación de Cottrell.

4.1.2.5.1 Análisis de la velocidad de nucleación

Siguiendo el mismo procedimiento que en el sistema anterior, procedemos a calcular el tamaño de núcleo crítico (n_c) del Co utilizando la ecuación 4.4 [10], dependiendo de los valores de A, reportados en las tablas 4.10a y 4.10b. En este sentido, se graficó el $\ln A$ vs E, en donde los resultados mostrados siguen una tendencia como se puede observar en las figuras 4.22a y 4.22b y el resultado del cálculo del núcleo crítico para los dos modelos fue $n_c = 0$, este resultado indica que la superficie del sustrato del microelectrodo de oro favorece el crecimiento [10].

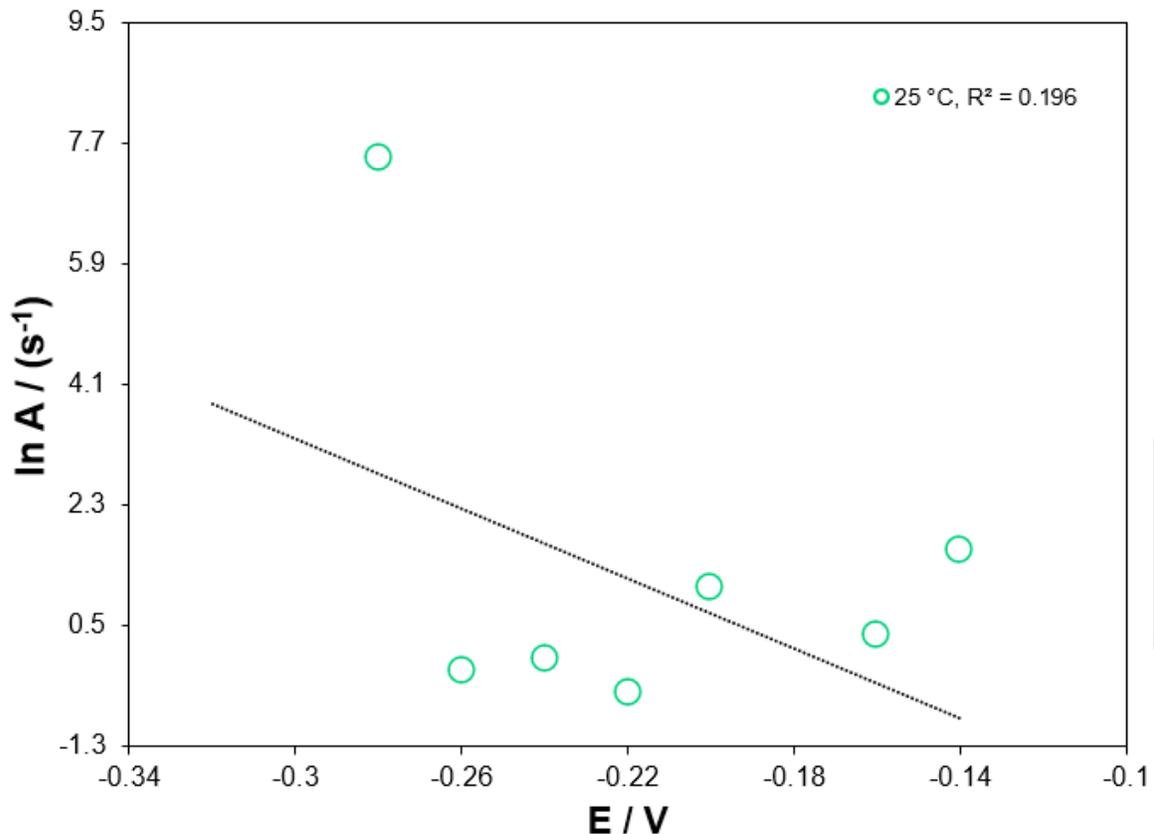


Figura 4.22a Gráfica de $\ln A$ vs E, para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 25 °C, utilizando la ecuación 4.11. Para el modelo Scharifker et al [26-31].

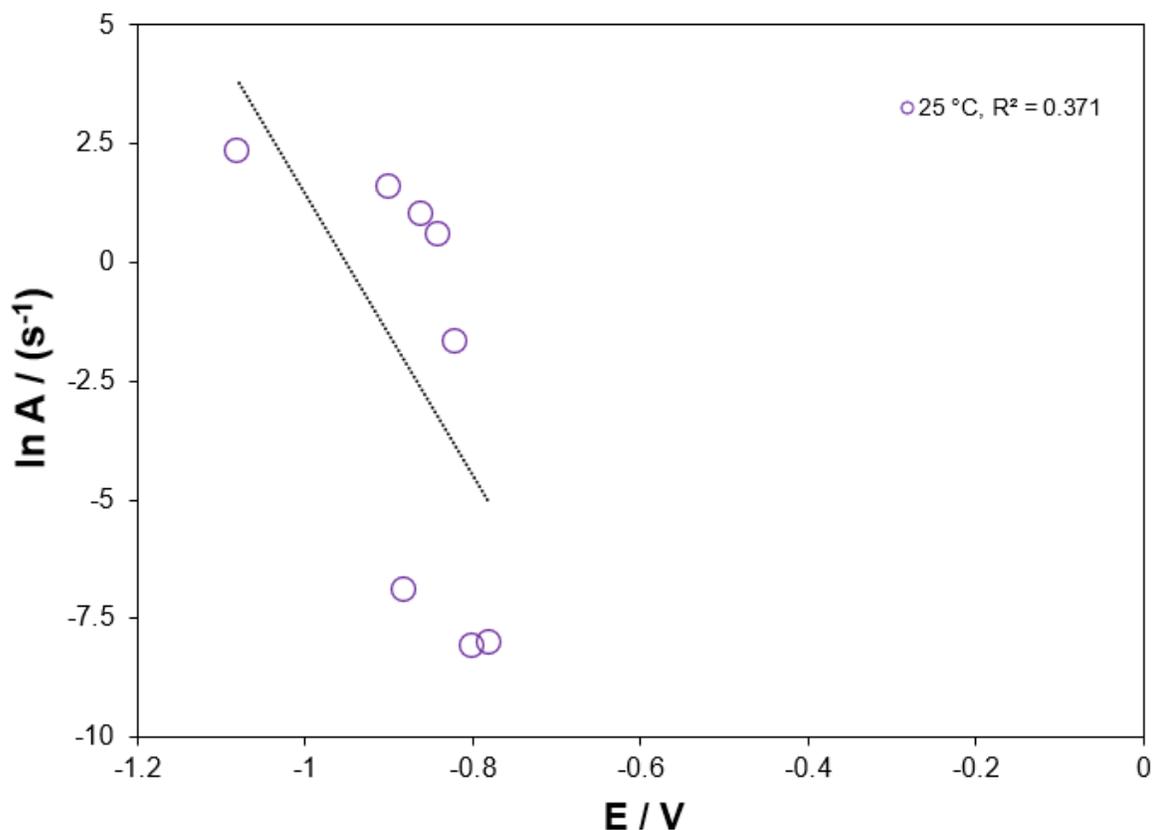


Figura 4.22b Gráfica de $\ln A$ vs E para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 25 °C, utilizando la ecuación 4.4. Para el modelo Palomar-Pardavé et al [23].

4.1.3 Ultramicroelectrodo de Fibra de Carbono de 7 μm

Con la intención de analizar el comportamiento electroquímico de un ultramicroelectrodo de fibra de carbono sobre un sustrato de oro policristalino, se llevó a cabo una serie de experimentos a una temperatura controlada de 25 °C.

4.1.3.1 Estudio voltamperométrico

Mediante voltamperometría cíclica se obtiene el voltamperograma experimental reportado en la figura 4.23 a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} sobre un ultramicroelectrodo de fibra de carbono (UME-FC) de 7 μm de diámetro a partir del sistema UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl pH: 4.5 a 25 °C, comparado con el sistema UME-FC / 1 M NH_4Cl a 25 °C el cual corresponde al electrolito soporte. El barrido se inició en 0.6 V en la región de corriente nula donde no se registraron señales electroquímicas, continuando con el barrido se observa que alrededor de -0.655 V hay una disminución de la corriente, es decir es el punto donde inicia el

proceso de electrocristalización (E_{crist}). Posteriormente en el potencial de -1.2 V se invirtió el barrido en sentido anódico y aproximadamente en un potencial de -0.91 V se observa un pico A, el cual se asocia a la reducción de $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ y en la región anódica se observa la formación de 4 picos B, C, D y E en los potenciales de -0.19, -0.13, -0.05 y 0.04 V respectivamente; en donde estos picos se asocian al proceso de oxidación del cobalto previamente depositado. Nótese que en comparación con el voltamperograma obtenido del sistema UME-FC / 1 M NH_4Cl a 25 °C el cual corresponde al electrolito soporte este no interfiere en el sistema en estudio.

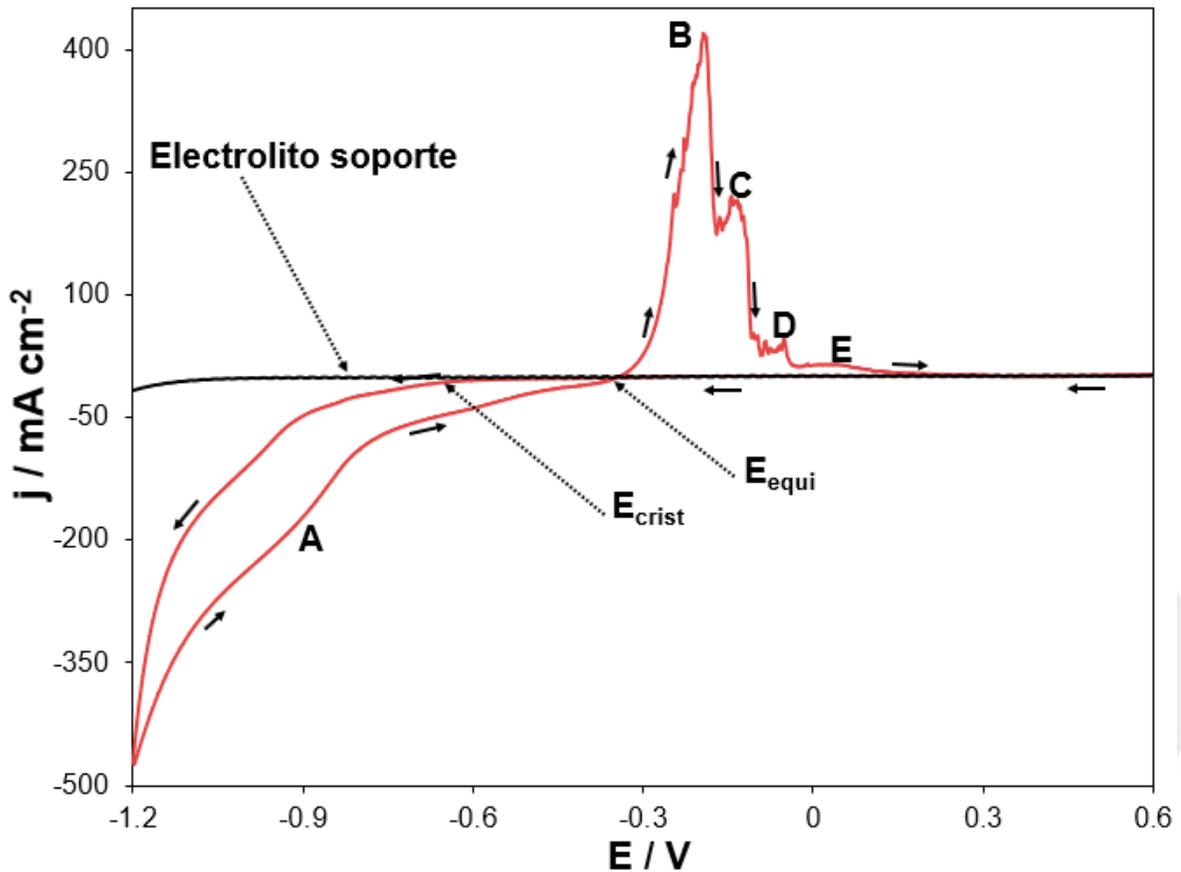


Figura 4.23 Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 120 mvs^{-1} a una temperatura de 25°C, a partir del sistema UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl .

En la figura 4.24 se puede observar una serie de voltamperogramas cíclicos experimentales obtenidos a diferentes velocidades de barrido para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a un pH: 4.5 a una temperatura controlada

de 25 °C, en donde se aprecia que se inició el barrido en sentido catódico en la región de corriente nula, con un valor de potencial de 0.6 V, posteriormente en -1.2 V se invirtió el potencial en sentido anódico, hasta finalizar en el potencial inicial, en donde se puede apreciar que a medida que va aumentando la velocidad de barrido la densidad de corriente del pico A asociada a la deposición de cobalto va disminuyendo, esto se debe a que la difusión radial aumenta en gran medida el transporte de masa hacia y desde la superficie del electrodo a medida que disminuye el tamaño del UME y como resultado, la densidad de corriente registrada en el UME se asocia a una mayor difusión radial en comparación con electrodos convencionales [19].

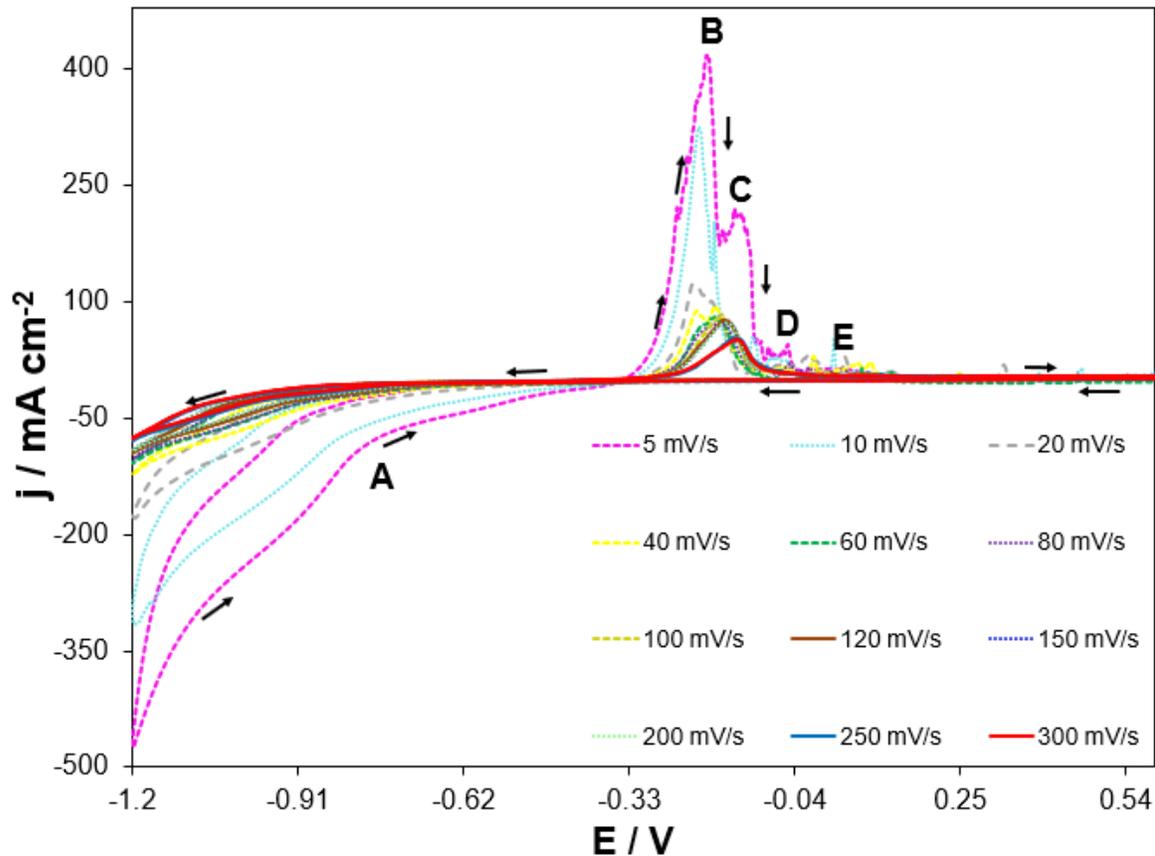


Figura 4.24 Voltamperogramas cíclicos experimentales obtenidos a diferentes velocidades de barrido a 25°C, a partir del sistema UME-FC / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl.

4.1.3.2 Estudio cronoamperométrico

En la figura 4.25 se muestra una serie de transitorios experimentales obtenidos en un rango de potencial de -0.90 a -1.08 V con la técnica de cronoamperometría en

donde se aplicó un pulso de potencial de 32 segundos, con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema UME-FC / 0.01M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl.

En este sentido, al examinar los transitorios reportados, se puede apreciar una disminución de la corriente a tiempos cortos, en donde la corriente corresponde a la carga de la doble capa ($t < 1$ s), enseguida se observó un incremento de la misma, la cual se puede asociar con el proceso de nucleación y crecimiento de Co ($t > 4$ s), de igual manera se observa que alcanzado el valor máximo de corriente esta tiende a disminuir hasta mantenerse constante, esto quiere decir que el proceso ha llegado a una zona de difusión constante.

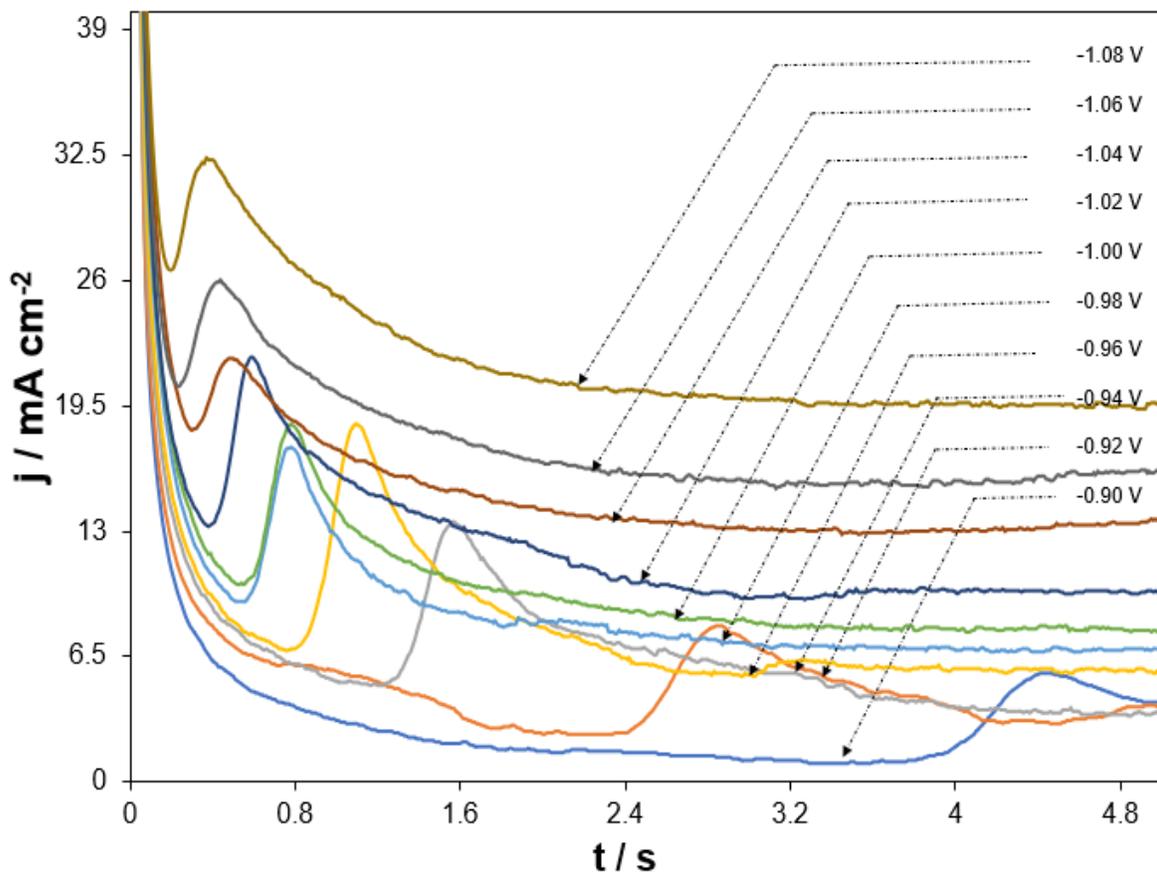


Figura 4.25 Transitorios de corriente experimentales, para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH 4.5 a 25°C, aplicado a un UME-FC de 7 μ m durante 32 s.

En el mismo contexto se llevó a cabo una comparación del electrolito soporte con un transitorio experimental obtenido a un potencial de -1080 mV a 25 °C, con la

finalidad de corroborar la existencia del cobalto en la solución y confirmar que el electrolito soporte no interfiere en el sistema de estudio. Ver la figura 4.26.

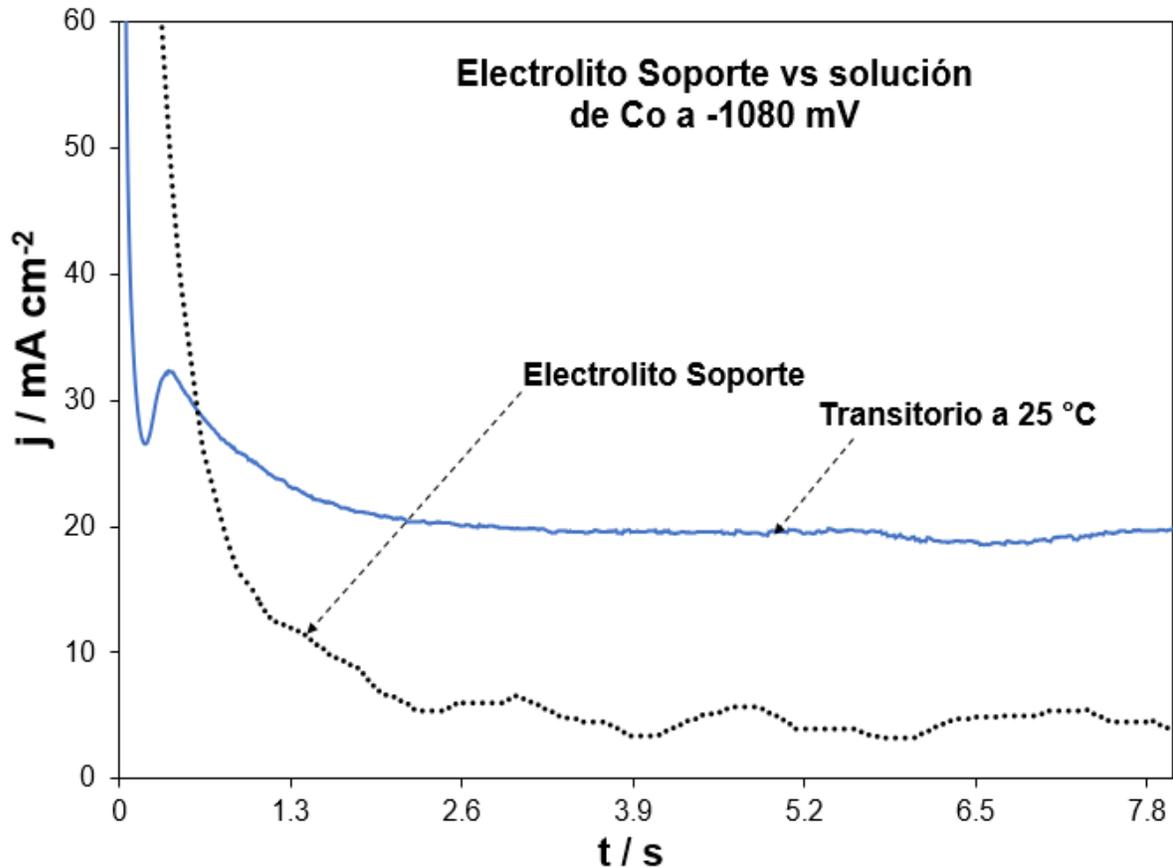


Figura 4.26 Comparativa de transitorio obtenido a partir de la solución UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl con el electrolito soporte (1 M NH_4Cl).

4.1.3.3 Evaluación del coeficiente de difusión

Para analizar el comportamiento cinético del sistema, UME-FC/ 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a pH 4.5 se realizó un trazado de la densidad de la corriente vs $t^{-1/2}$ de acuerdo con la ecuación de Cottrell (ecuación 4.6) [14]. Se puede apreciar que los datos muestran un comportamiento lineal tal como el predicho por la ecuación 4.6 y obteniendo un valor promedio del coeficiente de difusión de $6.756 \times 10^{-05} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ como se muestra en la tabla figura 4.25.

Tabla 4.11 Conjunto de difusiones a diferentes potenciales, para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl.

Potencial (mV)	Difusión (cm ² s ⁻¹)
-980	4.231x10 ⁻⁰⁵
-1000	8.539x10 ⁻⁰⁵
-1020	7.498x10 ⁻⁰⁵
-1040	5.198x10 ⁻⁰⁵
-1060	7.589x10 ⁻⁰⁵
-1080	7.481x10 ⁻⁰⁵

Coefficiente de difusión promedio = 6.756x10⁻⁰⁵ cm² s⁻¹ ± 1.514x10⁻⁰⁵

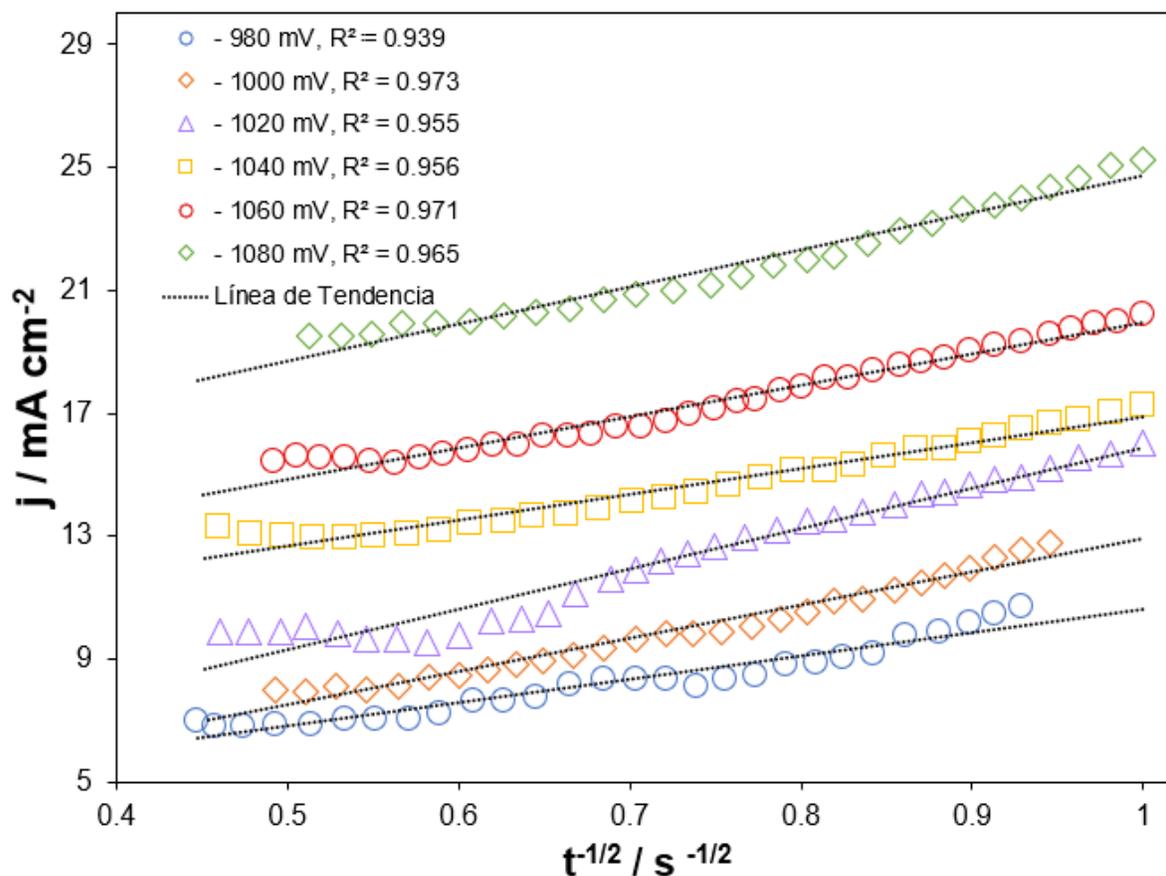


Figura 4.27 Gráfica de la corriente de pico vs t^{-1/2} de acuerdo con la ecuación de Cottrell para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 25°C.

4.1.3.4 Estudio cinético

Para llevar a cabo el análisis de los parámetros cinéticos del proceso de deposición de cobalto sobre un UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl mediante un ajuste no lineal de los transitorios obtenidos en la figura 4.25 se utilizó el modelo matemático propuesto por Scharifker et al (ecuación 2.17) [26-31], y se obtienen ajustes como los que se muestran en la figura 4.28.

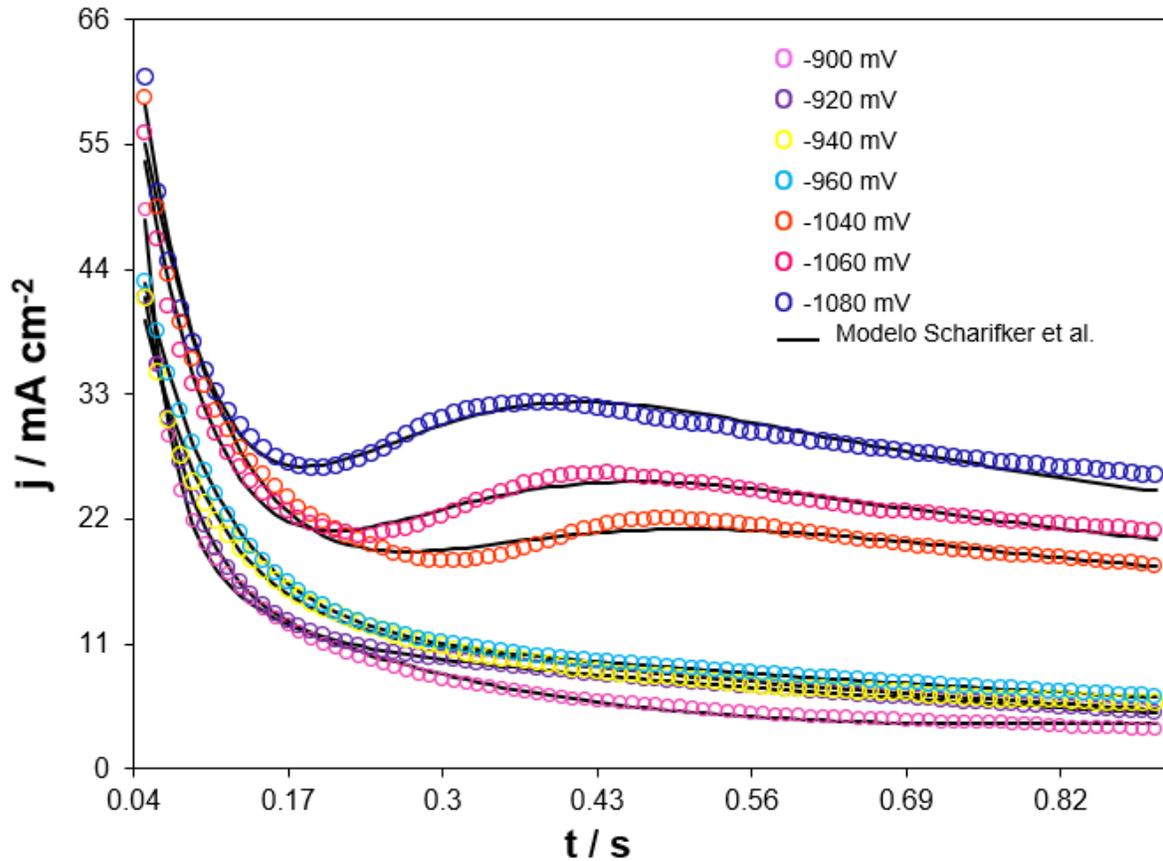


Figura 4.28 Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + NH_4Cl , aplicado a un ultramicroelectrodo de fibra de carbono de 7 μm , durante un lapso de 32 s.

Observe que el modelo de Scharifker et al [26-31] predice adecuadamente el comportamiento experimental como se observa en la figura 4.28, obteniendo un valor de $\text{Chi}^2 = 3.54$. Los parámetros cinéticos evaluados a partir de estos ajustes se reportan en la tabla 4.12. Note que el coeficiente de difusión se mantiene constante, mientras que el número de sitios activos incrementa al igual que la velocidad de nucleación, indicando que a mayor potencial se favorece la electrodeposición de Co^{2+} .

Tabla 4.12 Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} , para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 25 °C.

Potencial (V)	Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	N_0 (Núcleos cm^{-2})	A (Núcleos s^{-1})
-0.900	1.013×10^{-05}	499.78	0.0075
-0.920	2.640×10^{-05}	124.411	0.0024
-0.940	3.275×10^{-05}	120.930	0.0049
-0.960	2.085×10^{-05}	131.560	0.0041
-1.040	1.043×10^{-05}	25436.453	0.0464
-1.060	3.275×10^{-05}	22500.046	0.0592
-1.080	4.564×10^{-05}	19347.350	0.0700

Coefficiente de difusión promedio = $2.556 \times 10^{-05} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 1.193 \times 10^{-05}$

4.1.3.5 Análisis de la velocidad de nucleación

Haciendo uso de la ecuación 4.11 [10] se procedió a calcular el tamaño de núcleo crítico (n_c) del Co a través del valor obtenido de A, el cual se encuentra reportado en la tabla 4.9, y realizando un gráfico de $\ln A$ vs E se observa que el trazado de los resultados muestra una tendencia lineal con un valor de $n_c = 0$ a lo que se refiere este resultado es que la superficie de la fibra de carbono favorece el crecimiento [10].

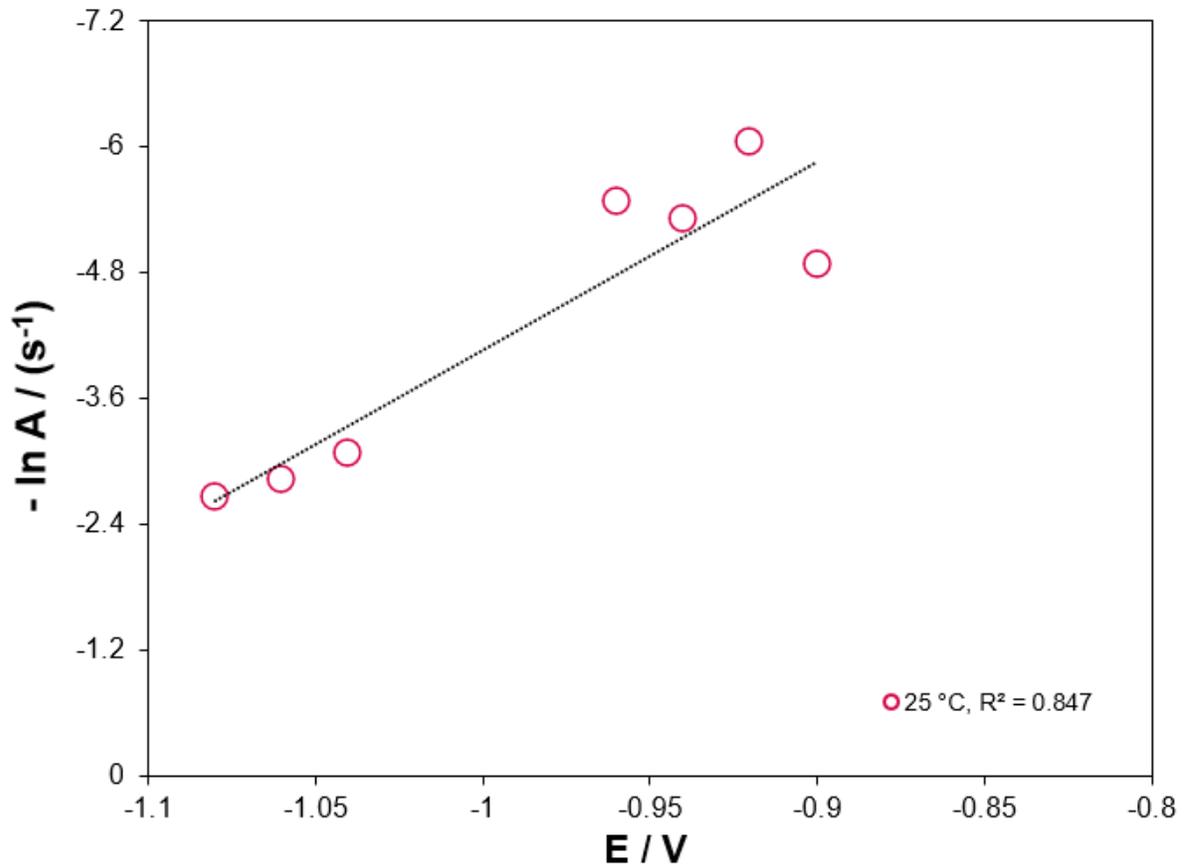


Figura 4.29 Gráfica de $\ln A$ vs E para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando la ecuación 4.4. Para el modelo Scharifker et al [26-31].

4.2 Solución compuesta de 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$

El ion bitartrato es un reductor débil, por lo que su presencia garantiza que metales como el oro, platino y paladio, mantengan un estado de oxidación cero [20]. Además, se ha reportado que el uso de bitartrato en el proceso de electrodeposición de metales puede dar lugar al desarrollo de baños electrolíticos catalogados como ecológicos, debido a que son menos contaminantes que los baños tradicionalmente utilizados a base de iones cloruros, sulfatos y nitratos [21].

4.2.1 Electrodo de oro policristalino de 1.5 mm a diferentes temperaturas

4.2.1.1 Estudio voltamperométrico

Mediante la técnica de voltamperometría cíclica se obtiene el voltamperograma experimental reportado en la figura 4.30 a una velocidad de barrido de 200 mVs^{-1} sobre un electrodo de oro de 1.5 mm de diámetro a partir del sistema $\text{Au} / 0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 0.02 \text{ M KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ a 25°C comparado con el sistema $\text{Au} / 1 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 0.02 \text{ M KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ a 25°C el cual corresponde al electrolito soporte. El barrido se inició en la región de corriente nula, donde no se registraron procesos electroquímicos en la superficie del electrodo en un valor de potencial de 0.6 V en dirección catódica continuando con el barrido directo se observa un pico catódico A alrededor de -0.321 V el cual está relacionado al electrolito soporte, de igual manera se observa que en -0.504 V hay una disminución de la corriente, es decir es el punto donde inicia el proceso de electrocristalización (E_{crist}). Continuando con el barrido se observa un pico B en alrededor de -0.743 V asociado a la reducción del cobalto $\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}^0$. Posteriormente en -1.0 V se invirtió el barrido en sentido anódico y se observa un potencial de cruce en alrededor de -0.988 V , el cual se asocia a un efecto autocatalítico (E_{cruce}) [4]. Continuando con el barrido en sentido anódico se observan dos picos de oxidación C y D, alrededor de -0.307 V y 0.373 V respectivamente. El pico C se asocia a la oxidación del cobalto previamente electrodepositado y el pico D se asocia al electrolito soporte. Nótese que en comparación con el voltamperograma obtenido del sistema $\text{Au} / 1 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 0.02 \text{ M KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ a 25°C que corresponde al electrolito soporte no interfiere con el sistema en estudio.

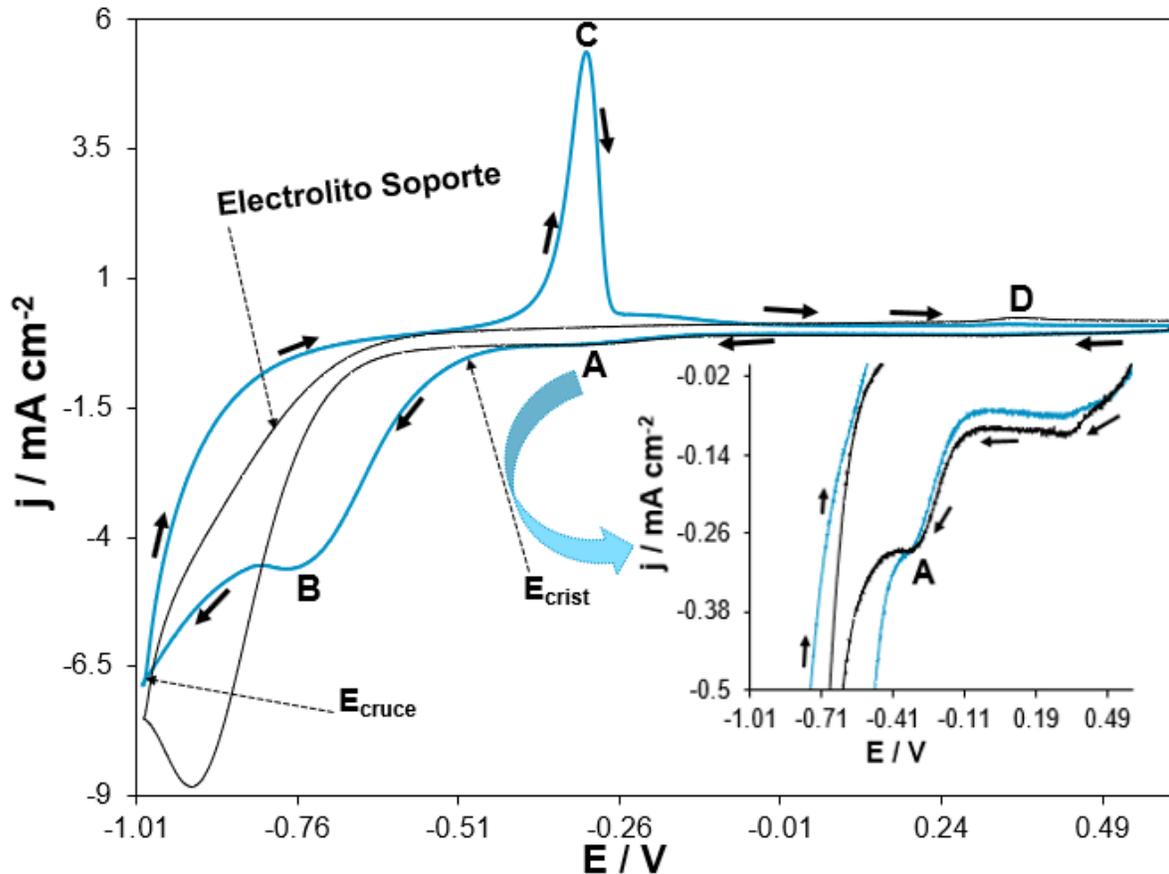


Figura 4.30 Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 200 mVs^{-1} a una temperatura de 25°C , a partir del sistema $\text{Au} / 0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 0.02 \text{ M KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$.

En la figura 4.31 se puede apreciar una comparación de cuatro voltamperogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de barrido de 200 mVs^{-1} y a las diferentes temperaturas de trabajo que son $25, 30, 35$ y 40°C para el sistema $\text{Au} / 0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 0.02 \text{ M KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ en donde se puede apreciar que a medida que va incrementando la temperatura, la densidad de corriente correspondiente al pico catódico B va incrementando, lo que se ve favorecida la electrodeposición de cobalto. Nótese que el E_{crist} no se desplazó sugiriendo que el proceso de cristalización se mantiene constante, ver tabla 4.13.

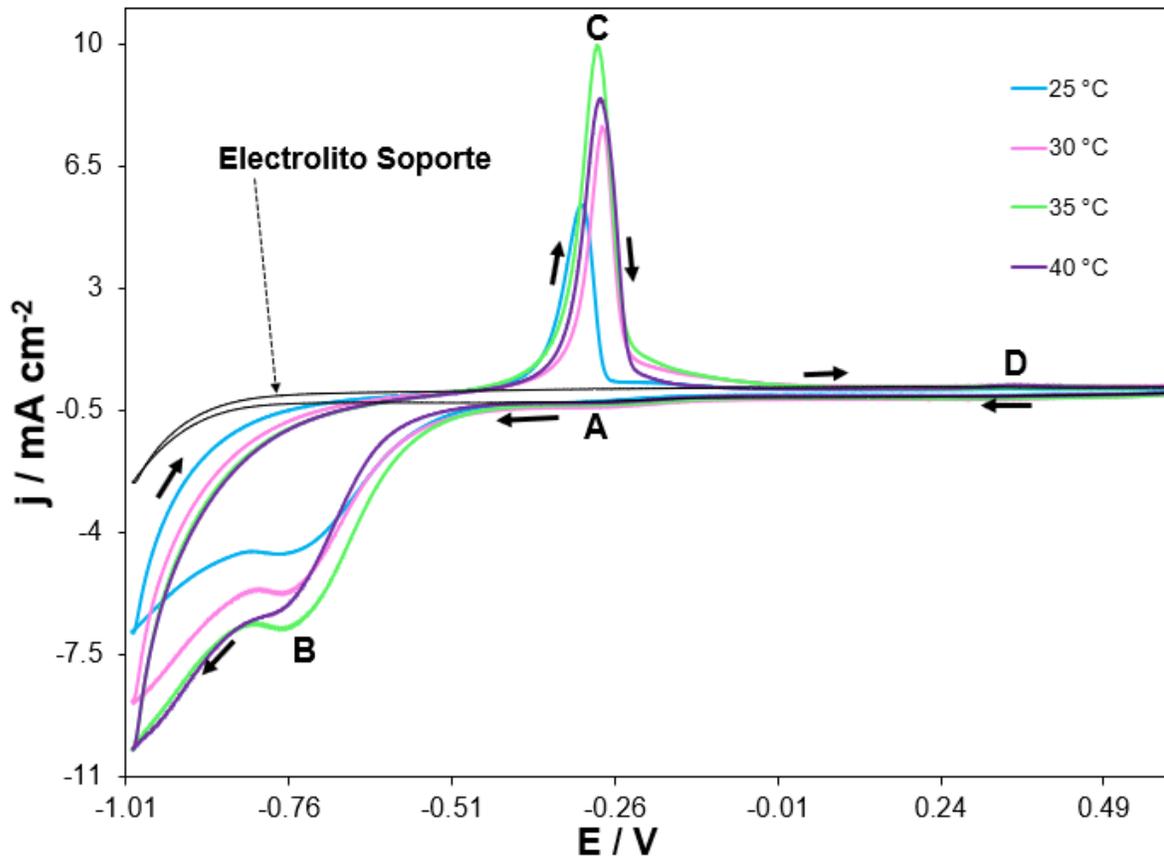


Figura 4.31 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes temperaturas 25°C, 30°C, 35°C y 40 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆.

En las figuras 4.32 a 4.35 se reportan una serie de voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido a las temperaturas estudiadas, en donde se inició el barrido en sentido catódico en la región de corriente nula, con un valor de potencial de 0.6 V. Posteriormente en -1.0 V se invirtió el potencial en sentido anódico hasta finalizar en el potencial inicial, en donde se puede apreciar que a medida que va aumentando la velocidad de barrido la densidad de corriente del pico B asociado a la deposición de cobalto también va en aumento; lo que sugiere que se favorece la electrodeposición a temperaturas mayores, y también podemos notar que el potencial de cristalización a las cuatro temperaturas analizadas se mantiene constante, ver tabla 4.13.

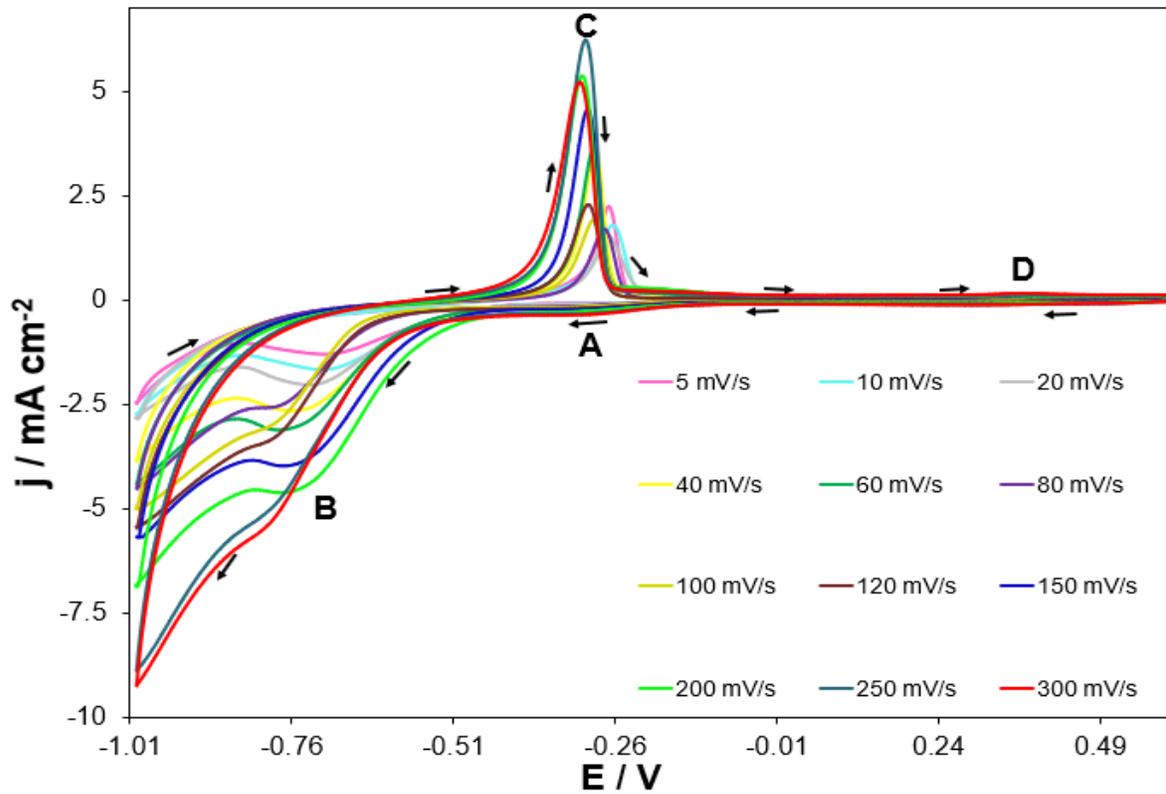


Figura 4.32 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a una temperatura de 25 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆.

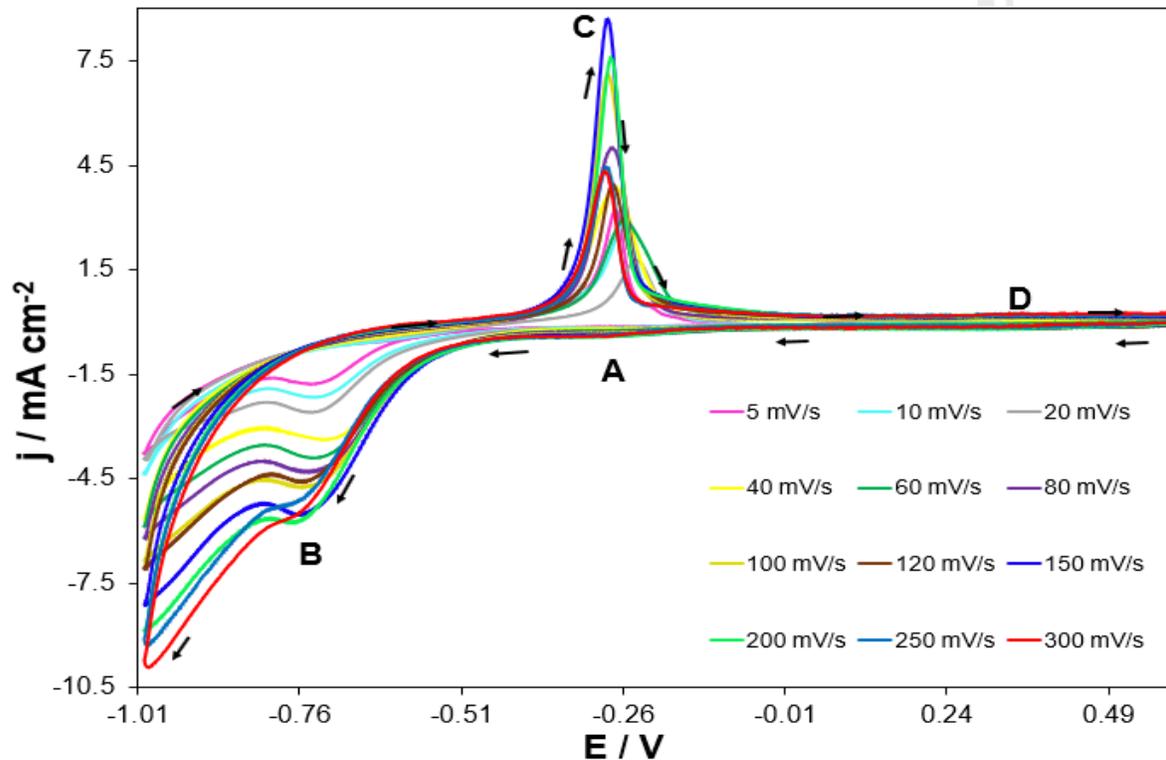


Figura 4.33 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a una temperatura de 30 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆.

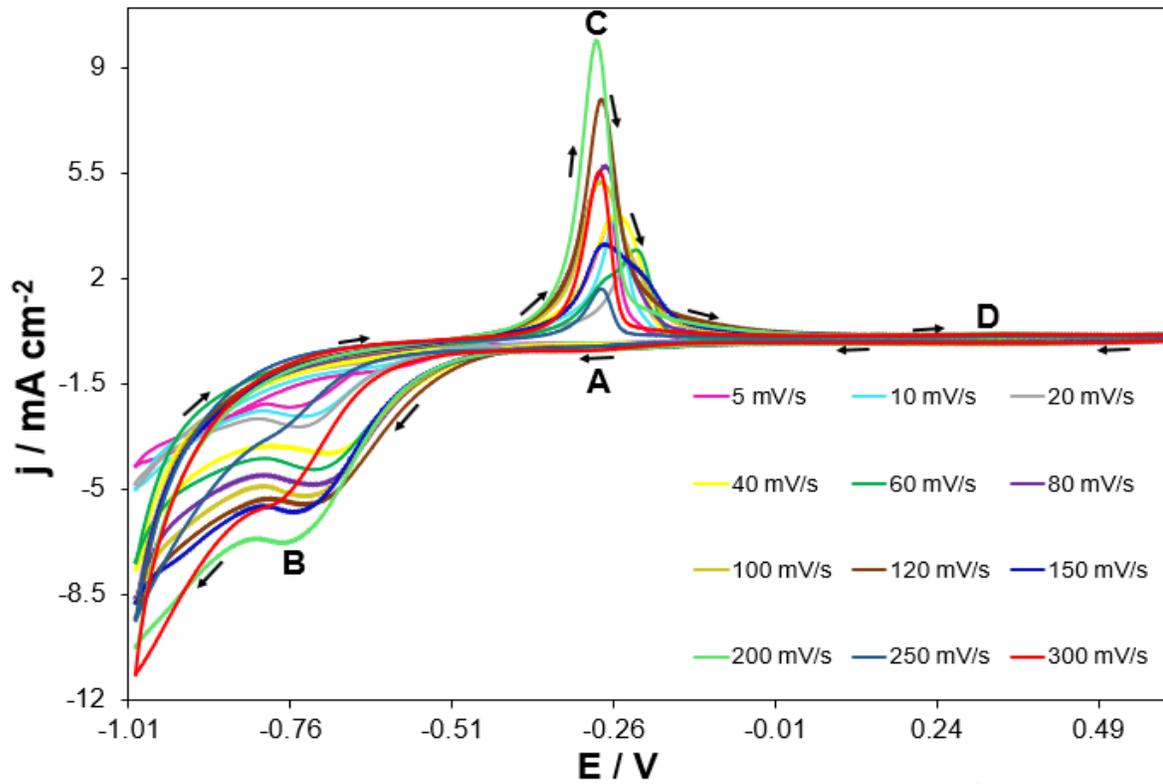


Figura 4.34 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a una temperatura de 35 °C, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆.

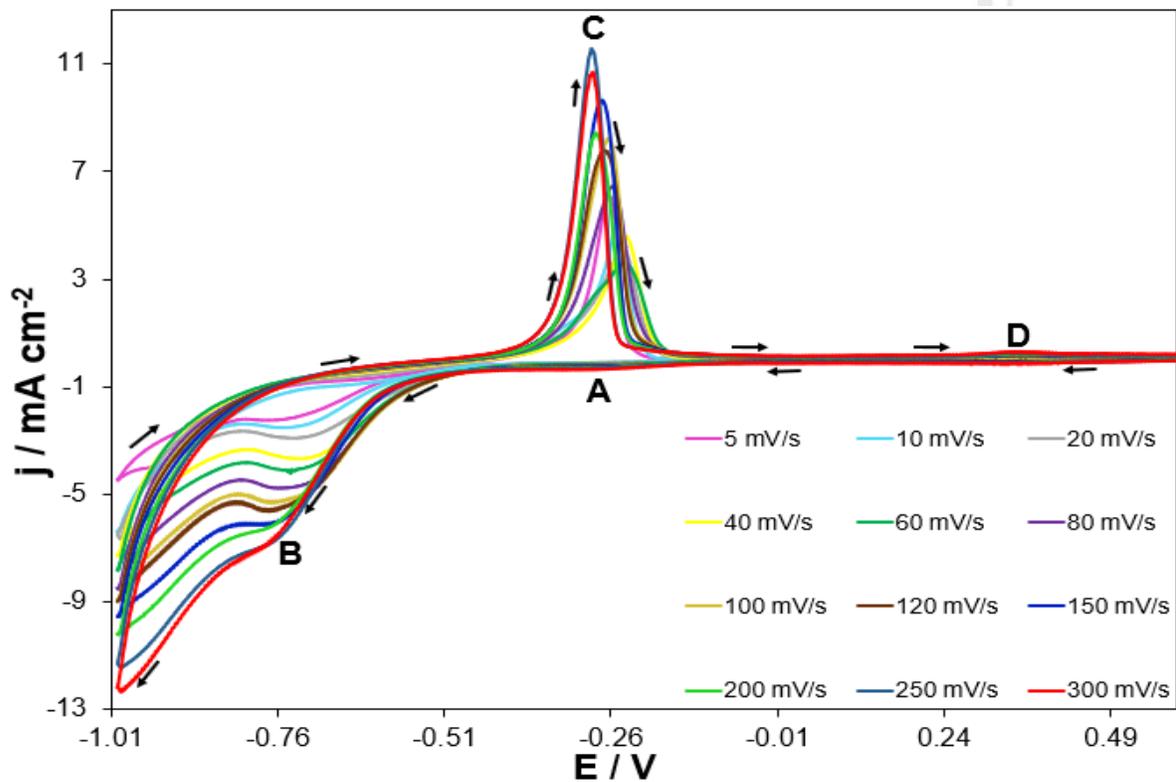


Figura 4.35 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido a una temperatura de 40 °C a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆.

Tabla 4.13 Conjunto de datos de densidad de corriente del pico catódico B y sus respectivos potenciales de electrocristalización a las diferentes temperaturas analizadas, 25, 30, 35 y 40 °C, para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆.

Velocidad de barrido (mVs ⁻¹)	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C	
	Densidad de corriente del pico B (j / mA cm ⁻²)	E de electrocristalización (V)	Densidad de corriente del pico B (j / mA cm ⁻²)	E de electrocristalización (V)	Densidad de corriente del pico B (j / mA cm ⁻²)	E de electrocristalización (V)	Densidad de corriente del pico B (j / mA cm ⁻²)	E de electrocristalización (V)
5	-1.296	-0.441	-1.777	-0.531	-2.237	-0.567	-2.081	-0.527
10	-1.659	-0.441	-2.154	-0.559	-2.531	-0.518	-2.193	-0.478
20	-2.035	-0.440	-2.591	-0.505	-2.989	-0.511	-2.908	-0.430
40	-0.753	-0.441	-3.371	-0.476	-3.797	-0.470	-3.669	-0.449
60	-3.109	-0.502	-3.891	-0.459	-4.321	-0.475	-4.136	-0.449
80	-2.549	-0.549	-4.288	-0.481	-4.841	-0.482	-4.759	-0.464
100	-3.0220	-0.584	-4.706	-0.495	-5.216	-0.467	-5.299	-0.488
120	-3.432	-0.696	-4.573	-0.496	-5.485	-0.472	-5.759	-0.457
150	-3.946	-0.472	-5.542	-0.498	-5.741	-0.461	-6.104	-0.457
200	-4.617	-0.438	-5.715	-0.512	-6.731	-0.508	-6.248	-0.550
250	-5.035	-0.545	-5.186	-0.497	-2.948	-0.603	-6.698	-0.558
300	-5.420	-0.565	-5.583	-0.448	-5.471	-0.538	-6.785	-0.564

4.2.1.2 Evaluación del coeficiente de difusión

En el mismo contexto con la intención de analizar el tipo de control cinético del proceso de electrodeposición de cobalto para el sistema en estudio se trazó la corriente de pico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de acuerdo con la ecuación 4.1 propuesta por Berzins-Delahay [5] donde las gráficas realizadas a las diferentes temperaturas muestran una tendencia lineal, lo anterior sugiere que el proceso de electrodeposición de cobalto sobre oro se encuentra controlado por difusión, ver Figura 4.36. Los valores del coeficiente de difusión calculados se reportan en la tabla 4.10.

Tabla 4.14 Conjunto de difusiones a diferentes temperaturas para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆.

Temperatura	Difusión (cm ² s ⁻¹)
25 °C	2.37x10 ⁻⁰⁶
30 °C	2.47x10 ⁻⁰⁶
35 °C	3.46x10 ⁻⁰⁶
40 °C	2.97x10 ⁻⁰⁶

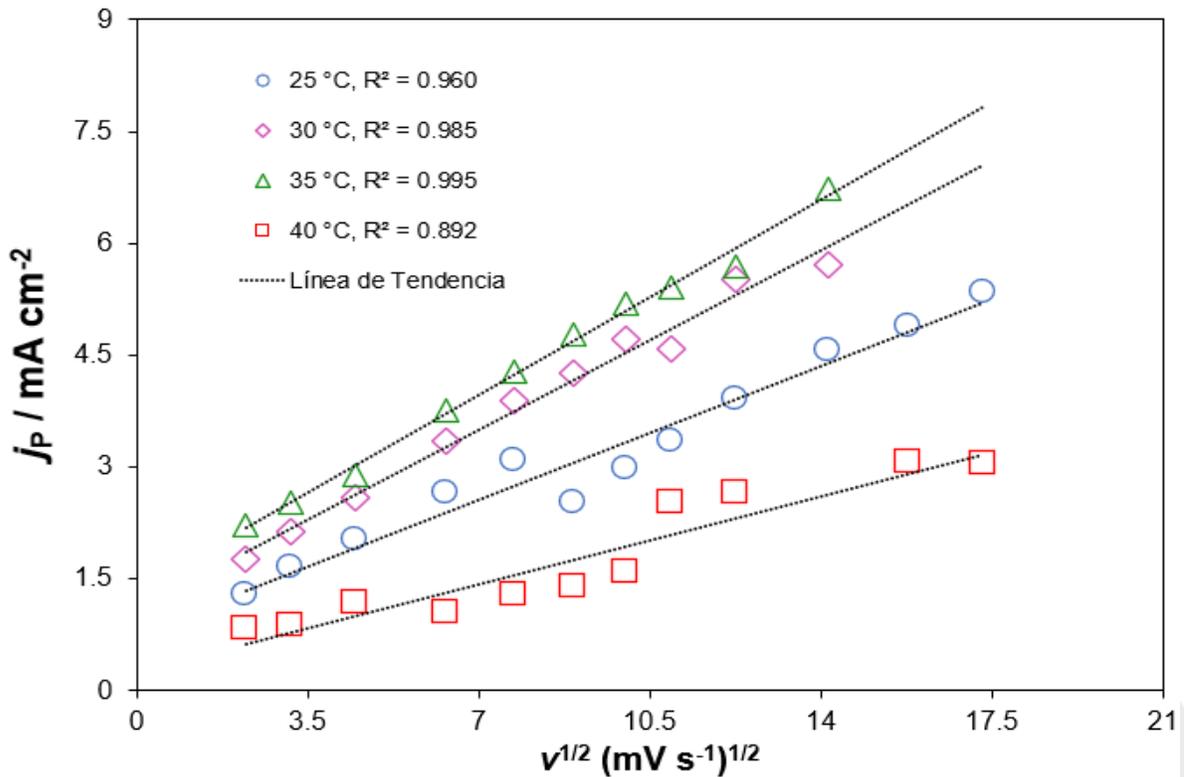


Figura 4.36 Trazado de la corriente de pico catódica vs la raíz cuadrada la velocidad de barrido, a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆

En este sentido los resultados de coeficiente de difusión obtenidos con la ecuación 4.1 y mostrados en la tabla 4.10 se ajustaron con la ecuación de Arrhenius 4.2, como lo mencionamos anteriormente esta ecuación nos permite calcular la entalpía de activación del sistema [6], mismos resultados gráfico se muestran en la figura 4.37 y una vez obteniendo su regresión lineal, nos permitió obtener el valor de la entalpía del sistema el cual fue de $\Delta H_D = 23.58 \text{ KJ mol}^{-1}$ este resultado es muy similar reportado por Mendoza-Huizar y Ríos-Reyes (2012) [7], y este

resultado predice cual será la energía mínima que necesita nuestro sistema electroquímico para poder realizar el proceso de electrodeposición.

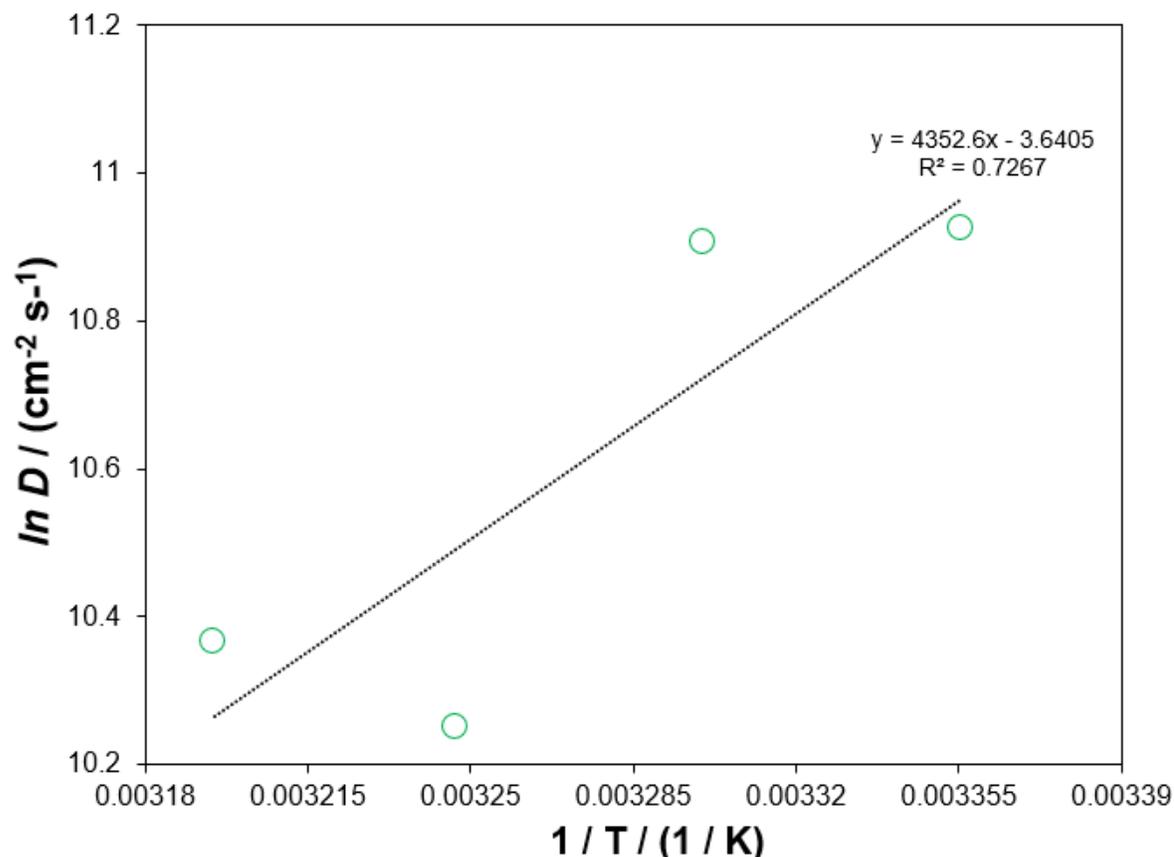


Figura 4.37 Trazado del $\ln D$ vs $1/T$ a partir del sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ a 298, 303, 308 y 313 K, resultados obtenidos a partir de la ecuación 4.1.

4.2.1.3 Estudio cronoamperométrico

Al igual que en los sistemas anteriores se utilizó la técnica de cronoamperometría efectuada a diferentes potenciales que nos permitió realizar un gráfico de la variación de la corriente contra el tiempo con la intención de obtener los parámetros cinéticos asociados a la electrodeposición del Co^{2+} . En este sentido se analizó el comportamiento cinético del sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ y se obtuvieron transitorios de densidad de corriente registrados a diferentes potenciales, al cual se le aplicó un potencial inicial de 0.60 V sobre la superficie del electrodo de oro de 1.5 mm en un tiempo de 32 segundos, como se puede observar en las figuras 4.38 a 4.341 las cuales se llevaron a cabo a 25, 30, 35 y 40 °C.

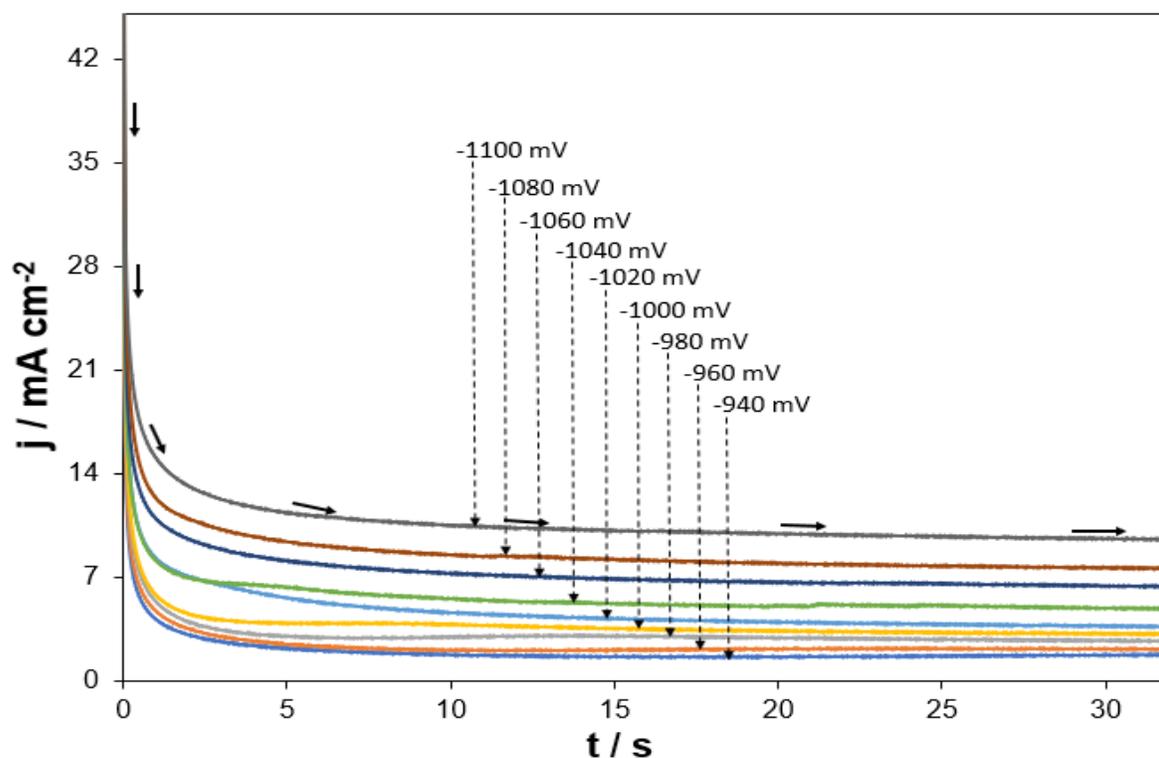


Figura 4.38 Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆ a 25 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.

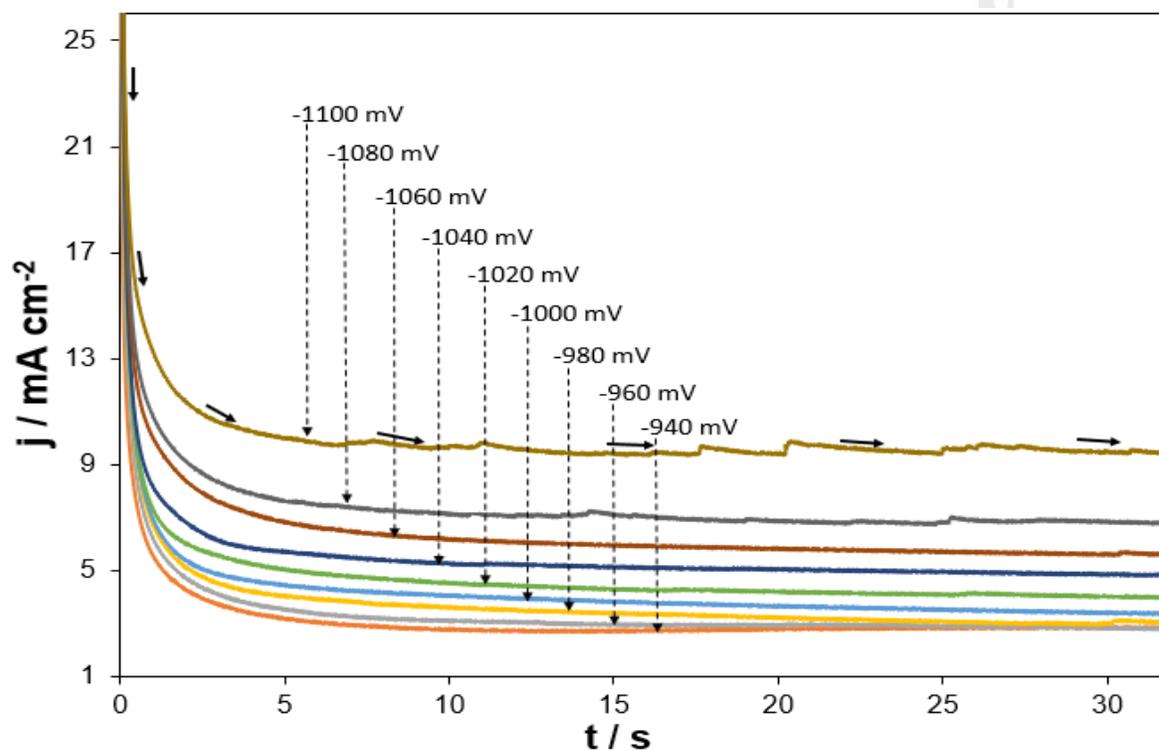


Figura 4.39 Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆ a 30 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.

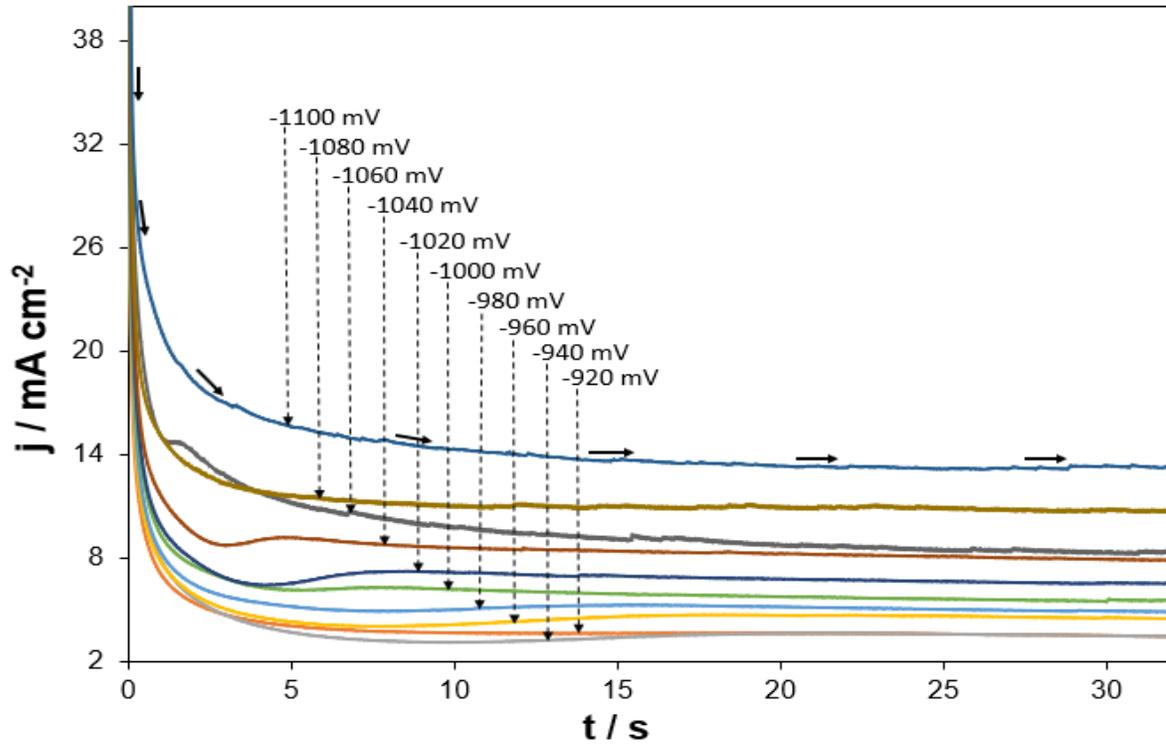


Figura 4.40 Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆ a 35 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.

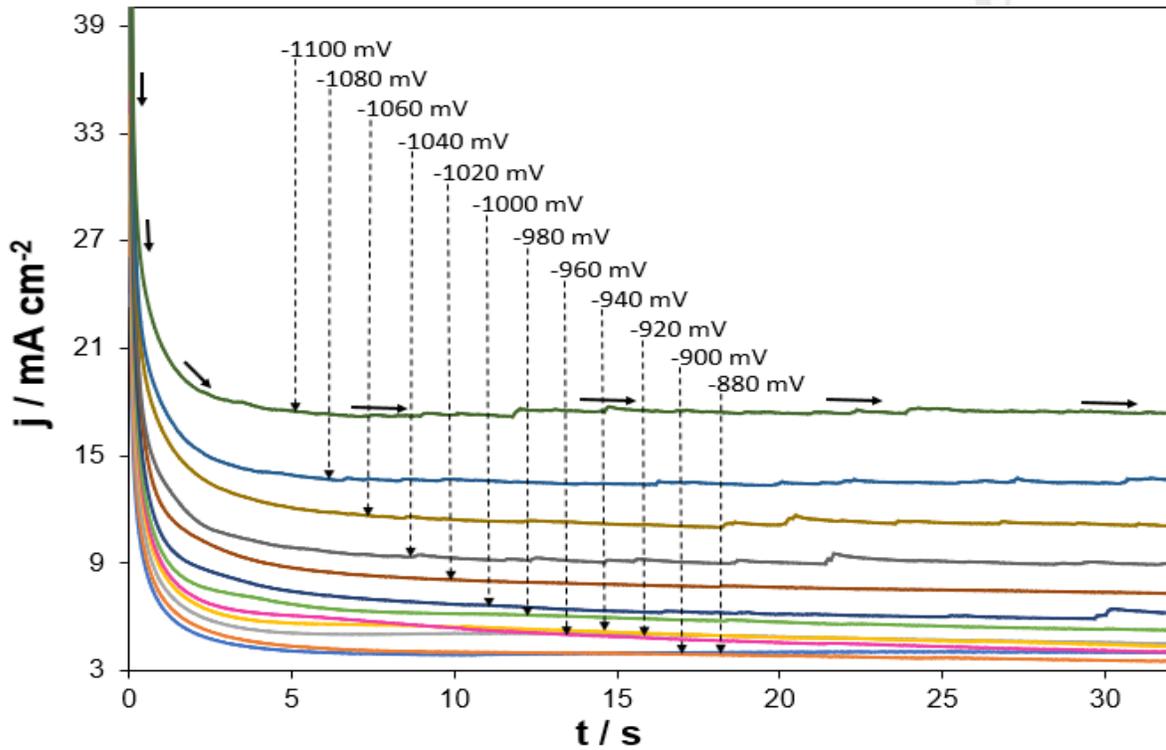


Figura 4.41 Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆ a 40 °C, aplicado a un electrodo de oro policristalino de 1.5 mm durante un lapso de 32 s.

En la figura 4.42 se reportan una serie de transitorios experimentales bajo un mismo potencial a las diferentes temperaturas trabajadas en donde se muestra que a medida que incrementa la temperatura la densidad de corriente aumenta, favoreciéndose así la electrodeposición de Co^{2+} .

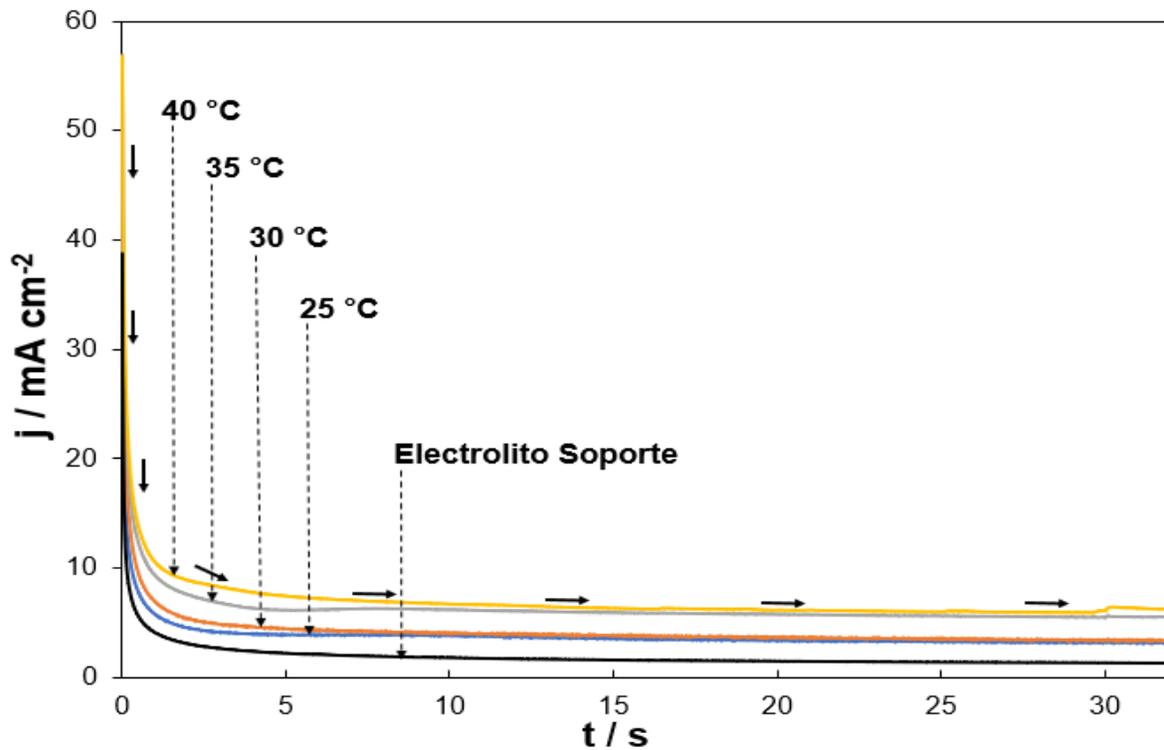


Figura 4.42 Conjunto de corrientes transitorias para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, a 25, 30, 35, 40 °C.

En la figura 4.43 se puede apreciar un transitorio experimental a un potencial de -1000 mV frente a un transitorio asociado al electrolito soporte y como podemos observar el transitorio asociado al electrolito soporte no interfiere con el proceso de electrodeposición del cobalto.

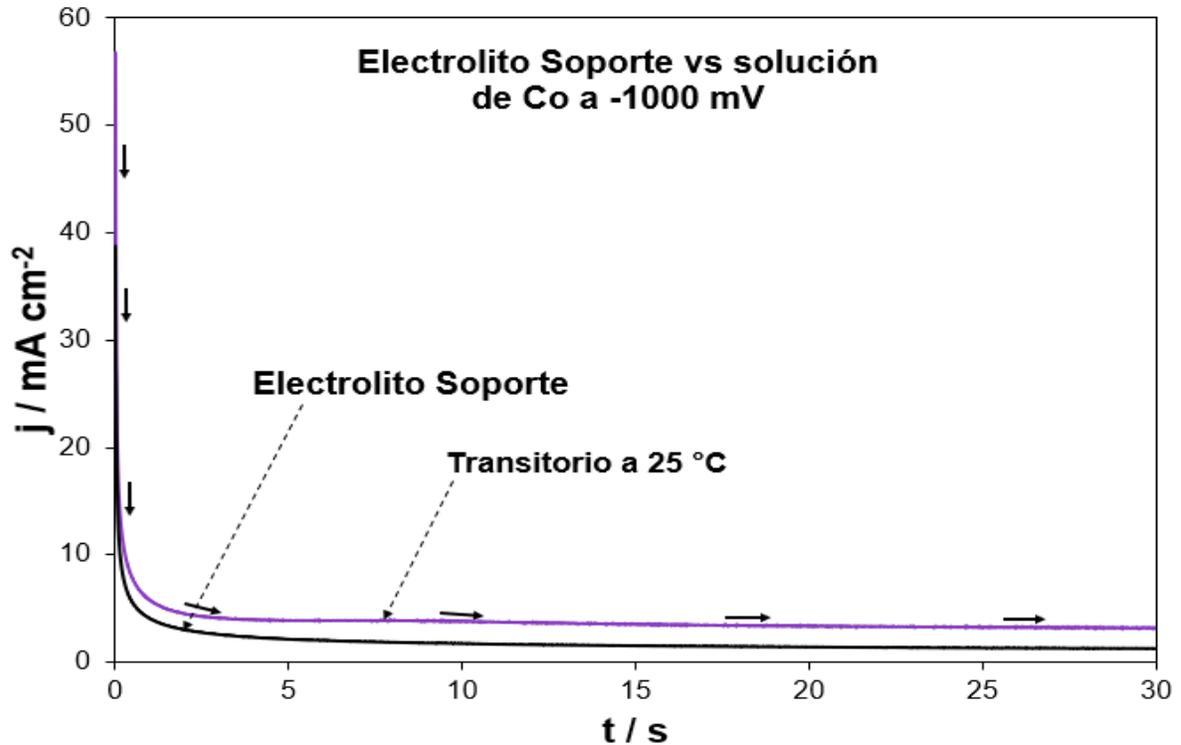


Figura 4.43 Comparativa de transitorio de corriente obtenido a partir de la solución Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ contra el electrolito soporte (1 M NH_4Cl).

4.2.1.4 Estudio cinético

Para la obtención de los parámetros cinéticos del proceso de deposición de cobalto para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ se llevó a cabo un ajuste no lineal mediante el modelo matemático propuesto por Palomar-Pardavé et al. [9] y de esta manera obtener el coeficiente de difusión, el número de sitios activos y la velocidad de nucleación. Y tal como se puede apreciar en la figura 4.44 la comparación del transitorio experimental a diferentes temperaturas y la curva teórica generada a partir del ajuste no lineal mediante la ecuación 4.4 del modelo matemático antes mencionado, ajustan adecuadamente indicando que el modelo propuesto es capaz de predecir el comportamiento experimental, obteniendo un valor de $\chi^2 = 1.52$.

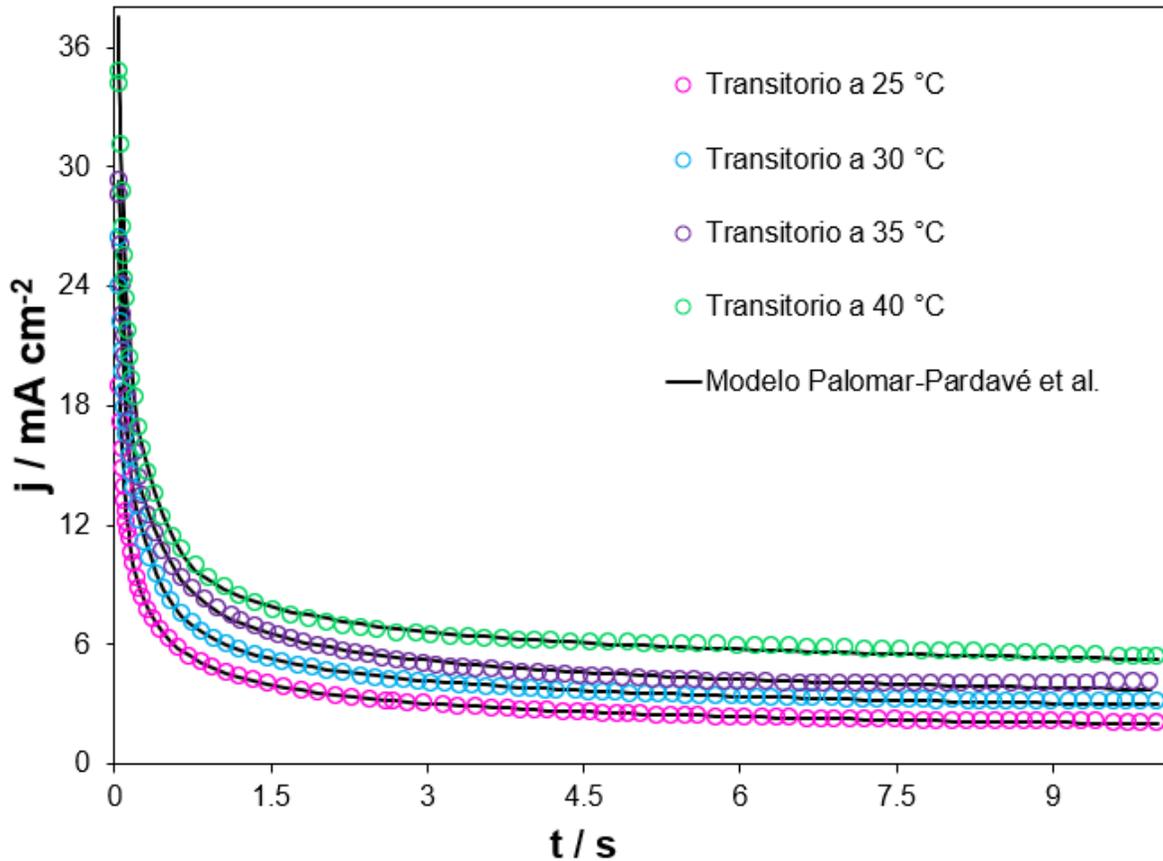


Figura 4.44 Ajuste no lineal de transitorios experimentales a 25, 30, 35 y 40 °C, a partir de un potencial de -1040 mV, para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, utilizando el modelo matemático de Palomar-Pardavé et al. [9].

4.2.1.5 Análisis de los parámetros cinéticos

Finalmente, mediante el ajuste no lineal de todos los transitorios experimentales que se reportan en las figuras 4.38 a 4.41 se obtienen los parámetros cinéticos de cada uno de ellos asociados al proceso de nucleación y crecimiento del Co^{2+} . Estos parámetros se reportan en las tablas 4.15 a 4.18. En donde los resultados que se obtuvieron muestran que el coeficiente de difusión se mantiene constante en las diferentes temperaturas trabajadas y cambiando el potencial. De igual forma se puede apreciar que a medida que se incrementa el potencial, el número de sitios activos y la velocidad de nucleación incrementan respectivamente, lo que sugiere la electrodeposición de Co^{2+} se puede llevar a cabo en un medio de bitartratos.

Tabla 4.15 Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} , para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ a 25 °C.

Potencial (V)	Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	N_0 (Núcleos cm^{-2})	A (Núcleos s^{-1})	k _{PR} ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
-0.940	1.051×10^{-05}	9.576×10^{07}	11.669	0.652
-0.960	1.303×10^{-05}	5.804×10^{07}	15.286	0.783
-0.980	1.171×10^{-05}	1.714×10^{08}	15.286	1.499
-1.000	6.404×10^{-06}	3.526×10^{08}	11.000	2.789
-1.020	2.311×10^{-05}	1.711×10^{07}	11.000	3.203
-1.040	1.060×10^{-05}	7.569×10^{07}	7.000	4.604
-1.060	2.401×10^{-05}	7.569×10^{07}	7.000	5.711
-1.080	2.624×10^{-05}	3.024×10^{07}	11.000	6.890
-1.100	3.645×10^{-05}	1.063×10^{07}	17.283	8.469

Coefficiente de difusión promedio = $1.801 \times 10^{-05} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 9.309 \times 10^{-06}$

Tabla 4.16 Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} , para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ a 30 °C.

Potencial (V)	Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	N_0 (Núcleos cm^{-2})	A (Núcleos s^{-1})	k _{PR} ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
-0.940	1.511×10^{-05}	6.80×10^{07}	3.561	1.349
-0.960	1.791×10^{-05}	8.54×10^{07}	1.058	1.532
-0.980	1.671×10^{-05}	1.16×10^{08}	2.980	2.108
-1.000	1.370×10^{-05}	2.41×10^{08}	2.234	2.693
-1.020	1.337×10^{-05}	4.45×10^{07}	2.234	3.277
-1.040	1.527×10^{-05}	5.53×10^{07}	2.980	3.848
-1.060	2.425×10^{-05}	4.70×10^{07}	6.970	4.544
-1.080	2.503×10^{-05}	3.02×10^{07}	9.614	5.303
-1.100	2.389×10^{-05}	2.14×10^{07}	8.989	7.750

Coefficiente de difusión promedio = $1.836 \times 10^{-05} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 4.466 \times 10^{-06}$

Tabla 4.17 Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} , para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ a 35 °C.

Potencial (V)	Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	N_0 (Núcleos cm^{-2})	A (Núcleos s^{-1})	kPR ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
-0.920	2.215×10^{-05}	3.370×10^{08}	0.192	1.866
-0.940	4.259×10^{-05}	1.650×10^{08}	0.180	0.646
-0.960	2.624×10^{-05}	4.177×10^{07}	1.067	1.990
-0.980	2.163×10^{-05}	1.155×10^{08}	0.464	3.052
-1.000	1.785×10^{-05}	3.737×10^{07}	1.508	4.415
-1.020	2.963×10^{-05}	9.873×10^{08}	0.086	6.223
-1.040	7.019×10^{-05}	1.536×10^{08}	0.416	7.694
-1.060	9.598×10^{-05}	9.830×10^{05}	8.069	6.499
-1.080	2.968×10^{-05}	2.786×10^{07}	17.341	9.048
-1.100	8.722×10^{-05}	3.007×10^{06}	13.185	11.126

Coefficiente de difusión promedio = $4.432 \times 10^{-05} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 2.765 \times 10^{-05}$

Tabla 4.18 Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} , para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ a 40 °C.

Potencial (V)	Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	N_0 (Núcleos cm^{-2})	A (Núcleos s^{-1})	kPR ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
-0.880	1.755×10^{-05}	1.943×10^{10}	0.163	2.156
-0.900	2.410×10^{-05}	1.617×10^{10}	0.186	1.914
-0.920	2.718×10^{-05}	1.185×10^{10}	0.154	2.414
-0.940	3.294×10^{-05}	9.706×10^{09}	0.153	2.648
-0.960	2.347×10^{-05}	3.033×10^{08}	0.176	3.610
-0.980	2.333×10^{-05}	1.120×10^{08}	0.505	4.333
-1.000	3.063×10^{-05}	4.392×10^{07}	2.170	4.734
-1.020	3.388×10^{-05}	1.572×10^{07}	3.003	5.694
-1.040	3.985×10^{-05}	8.408×10^{06}	4.404	6.771
-1.060	5.018×10^{-05}	7.263×10^{06}	2.255	8.651
-1.080	4.135×10^{-05}	1.004×10^{07}	3.041	10.691
-1.100	3.315×10^{-05}	1.428×10^{07}	2.634	14.618

Coefficiente de difusión promedio = $3.147 \times 10^{-05} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 8.786 \times 10^{-06}$

4.2.1.5.1 Análisis de la velocidad de nucleación

Para el estimar el tamaño del núcleo crítico de Co de la dependencia de A, valor reportado en las tablas 4.15 a 4.18 se utilizó la ecuación 4.4 [10]. En donde se llevó a cabo un gráfico de $\ln A$ vs E en el cual se muestra una tendencia lineal de los datos a las temperaturas trabajadas, esto se puede apreciar en la figura 4.45 y como resultado del cálculo del núcleo crítico (n_c) fue $n_c = 0$ para cada temperatura, como se puede apreciar en la tabla 4.19. Este resultado indica que la superficie del sustrato de oro favorece el crecimiento, ya que cada sitio activo de la superficie de oro actúa como un núcleo crítico [10].

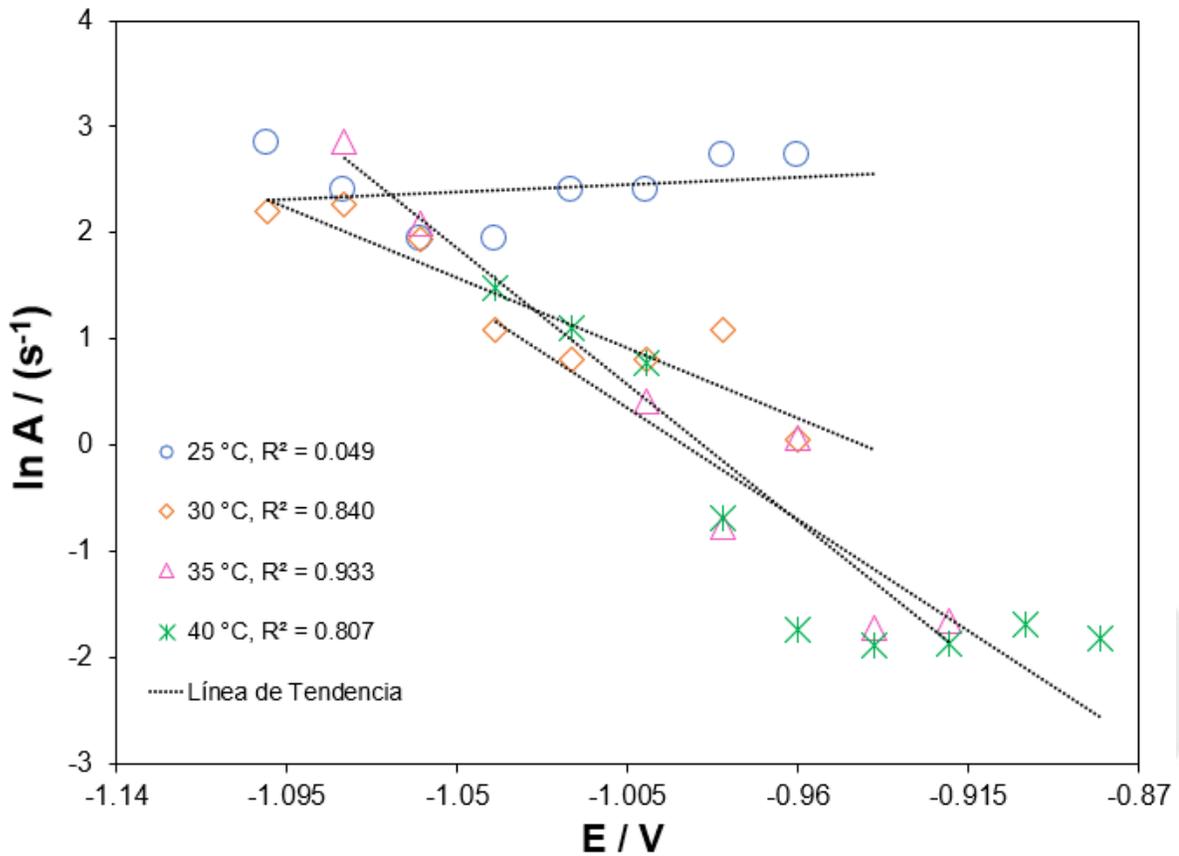


Figura 4.45 Gráfico de $\ln A$ vs E para el sistema Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + 0.02 M $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ a 298, 303, 308 y 313 K, utilizando la ecuación 4.4.

Tabla 4.19 Conjunto de resultados de $d(\ln A)/d(E)$ a diferentes temperaturas, para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆.

Temperatura	$d(\ln A)/d(E)$	n_c
25 °C	-1.19	0
30 °C	-13.15	0
35 °C	-25.48	0
40 °C	-19.61	0

4.3 Solución compuesta de 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH 9.0

4.3.1 Microelectrodo (ME) de 50 μm

4.3.1.1 Estudio voltamperométrico

Al igual que los sistemas antes mencionados, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica se obtiene el voltamperograma experimental reportado en la figura 4.46 a una velocidad de barrido de 120 mVs⁻¹ sobre un microelectrodo de oro de 50 μm de diámetro a partir del sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 4 pH 9.0 a 25 °C, comparado con el sistema ME-Au / 1 M NH₄Cl a pH 9.0 a 25 °C el cual corresponde al electrolito soporte. El barrido se inició en la región de corriente nula, donde no se registraron procesos electroquímicos en la superficie del electrodo en el valor de potencial de 0.6 V, continuando con el barrido en dirección catódica se aprecia el pico A alrededor de -0.309 V, en donde este se encuentra a potenciales más positivos que el potencial reversible de Nernst; el cual se asocia a un proceso de UPD, continuando con el barrido encontramos que alrededor de -0.858 V hay una disminución de la corriente, es decir es el punto donde inicia el proceso de electrocristalización (E_{cris}). Posteriormente en un potencial de -1.2 V se invirtió el barrido en sentido anódico y aproximadamente en un potencial de -0.966 V existe un cruce (E_{cruce}) el cual está asociado a un efecto autocatalítico. [4]. Continuando con el barrido se observó un pico B y C asociados

a un potencial de -0.813 V y -0.282 V respectivamente, en donde el pico catódico B se asocia a la reducción de $\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}^0$ y el pico anódico C se asocia al proceso de oxidación del cobalto previamente electrodepositado. Nótese que en comparación con el voltamperograma obtenido del sistema ME-Au / 1 M NH_4Cl a pH 9.0 a 25°C que está relacionado al electrolito soporte este no interfiere con el sistema en estudio.

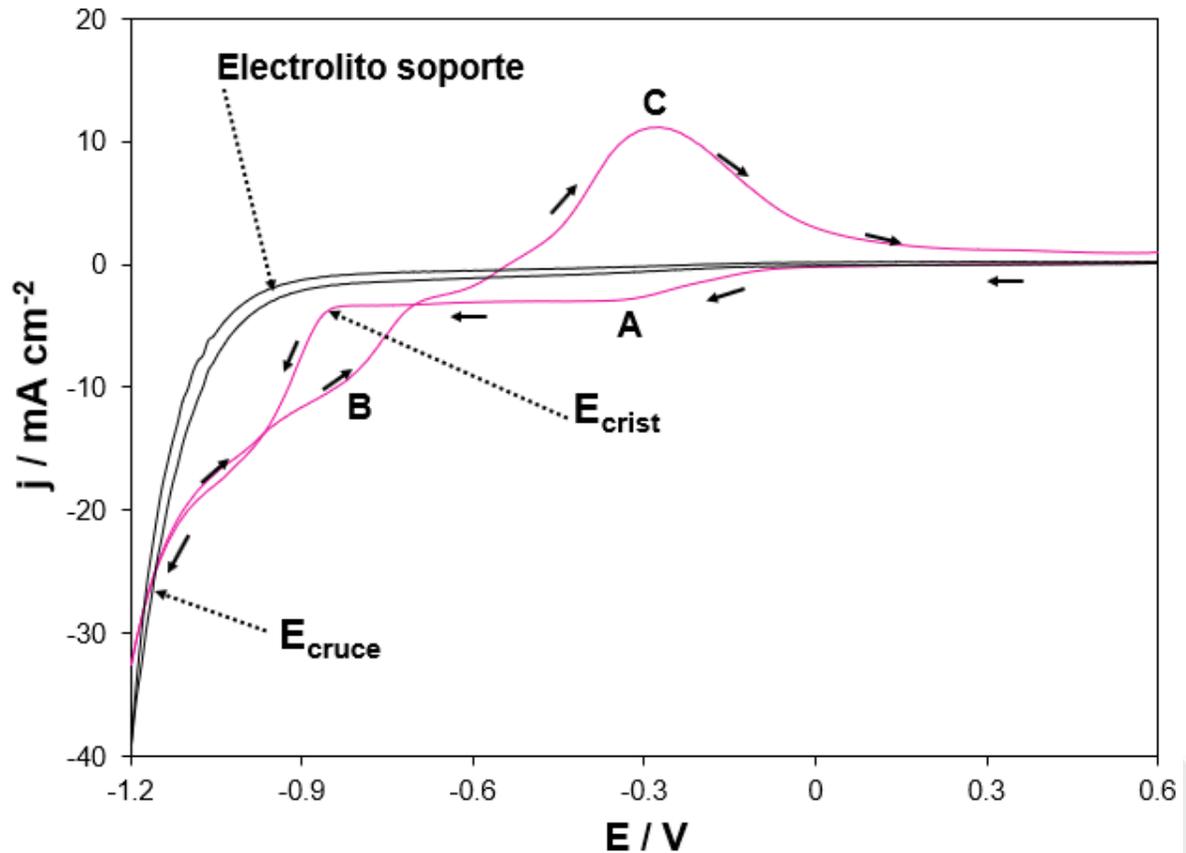


Figura 4.46 Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 120 mVs^{-1} a una temperatura de 25°C a partir del sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl + NaOH.

En la figura 4.47 se puede observar una serie de voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a pH: 9.0 a una temperatura controlada de 25°C , en donde se aprecia que se inició el barrido en sentido catódico en la región de corriente nula, con un valor de potencial de 0.6 V, posteriormente en -1.2 V se invirtió el potencial en sentido anódico, hasta finalizar en el potencial inicial, en donde se puede apreciar que a medida que va aumentando la velocidad de barrido la densidad de

corriente del pico A se encuentra en un potencial constante aproximadamente. Este pico lo podemos asociar con un proceso de depósito a subpotencial (UPD) y también podemos observar que el pico B asociado a la deposición de cobalto va disminuyendo, esto se debe que a velocidades de bajas de barrido con electrodos de trabajo de área pequeña se favorece la difusión radial [19]

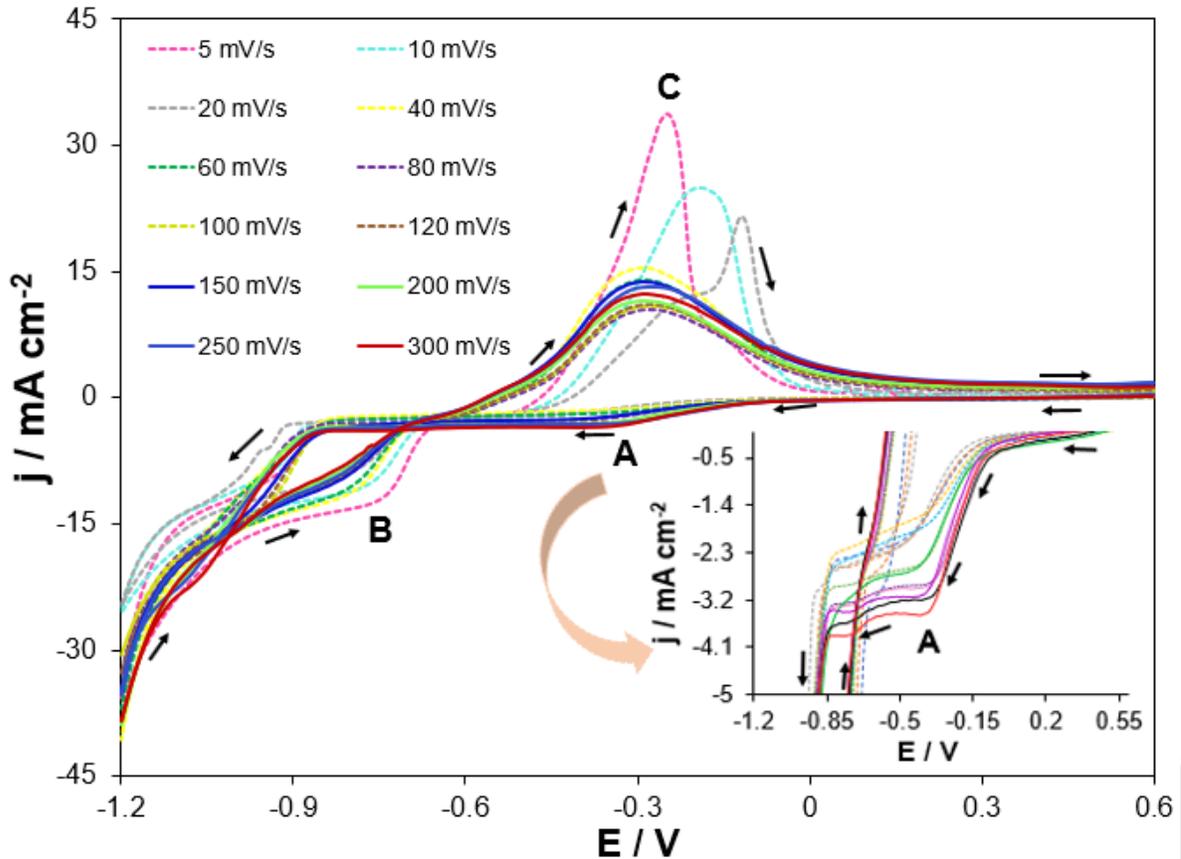


Figura 4.47 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido, para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH: 9.0 a 25°C.

4.3.1.2 Estudio Cronoamperométrico

Para llevar a cabo el estudio cronoamperométrico, partimos de los resultados obtenidos del estudio voltamperométrico con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH: 9.0, en un rango de potencial que oscila de -0.700 V a -1.040 V aplicando un pulso de potencial en un lapso de 32 s.

En la figura 4.48 se muestra una serie de transitorios experimentales para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a pH: 9.0, en donde notamos que la densidad de corriente disminuye a tiempos cortos ($t < 0.3$ s) e inmediatamente después de la caída de la densidad de corriente asociada a la carga de la doble capa, esta incrementa ($t > 0.3$ s) hasta alcanzar la corriente máxima. Una vez alcanzado el máximo, la densidad de corriente tiende a disminuir hasta llegar a un punto donde esta se vuelve constante, llegando a una zona de difusión planar [8, 14-17].

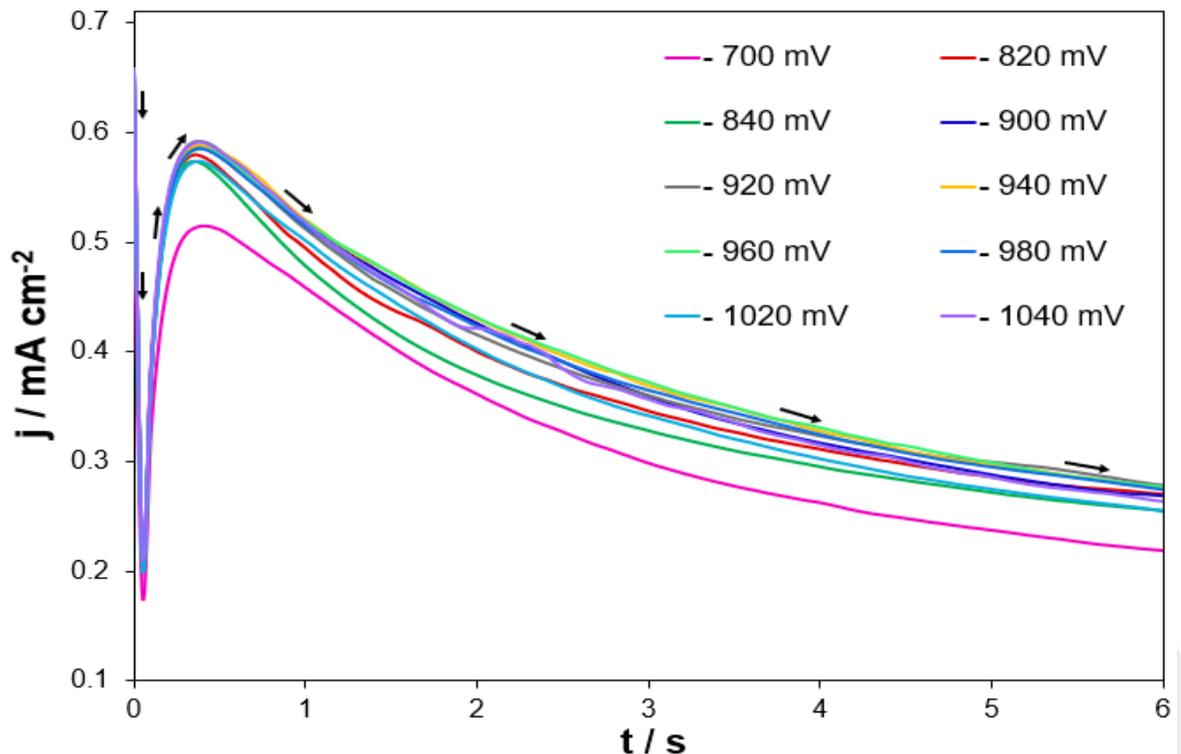


Figura 4.48 Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a pH: 9.0, aplicado a un microelectrodo de oro de 50 μm durante un lapso de 32 s.

Y para comprobar que el electrolito soporte no interfirió en la deposición de cobalto se graficó un transitorio experimental obtenido a un potencial de -0.840 V contra un transitorio que contiene solo electrolito soporte (1 M NH_4Cl a PH: 9.0), en donde se puede apreciar en la figura 4.49 que el electrolito soporte no interfiere con el sistema en estudio.

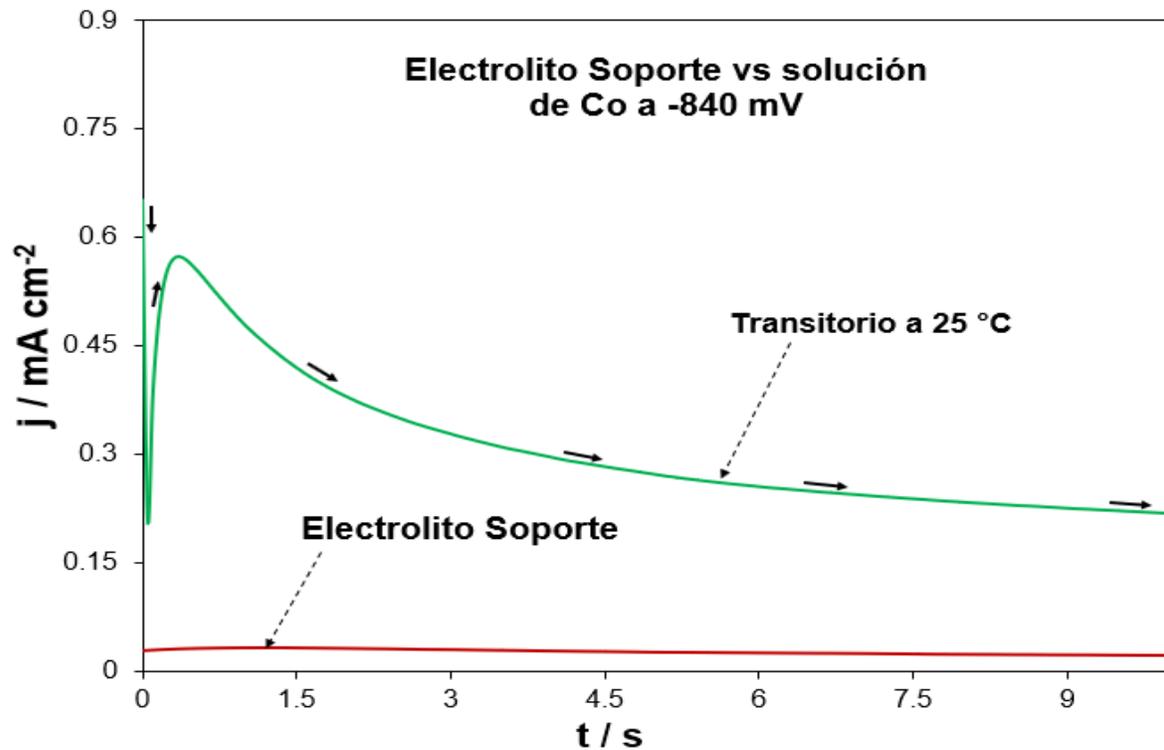


Figura 4.49 Comparativa de un transitorio obtenido, a partir de la solución ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH: 9.0 contra el electrolito soporte (1 M NH₄Cl a pH: 9.0).

4.3.1.3 Evaluación del coeficiente de difusión

En la figura 4.45 se puede apreciar un gráfico de la variación de la corriente vs $t^{1/2}$ en donde se tiene un comportamiento lineal de los datos con una tendencia promedio de 0.99 y un resultado promedio de coeficiente de difusión de $1.557 \times 10^{-07} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ por lo que de acuerdo con la ecuación de Cottrell (ecuación 4.6) [14], el comportamiento que presenta es el adecuado.

Tabla 4.20 Conjunto de difusiones a diferentes potenciales, para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH:9. 0.

Potencial (mV)	Difusión (cm ² s ⁻¹)
-820	1.227x10 ⁻⁰⁷
-840	1.273x10 ⁻⁰⁷
-900	1.768x10 ⁻⁰⁷
-920	1.616x10 ⁻⁰⁷
-940	1.902x10 ⁻⁰⁷

Coefficiente de difusión promedio = 1.557x10⁻⁰⁷ cm² s⁻¹ ± 2.669x10⁻⁰⁸

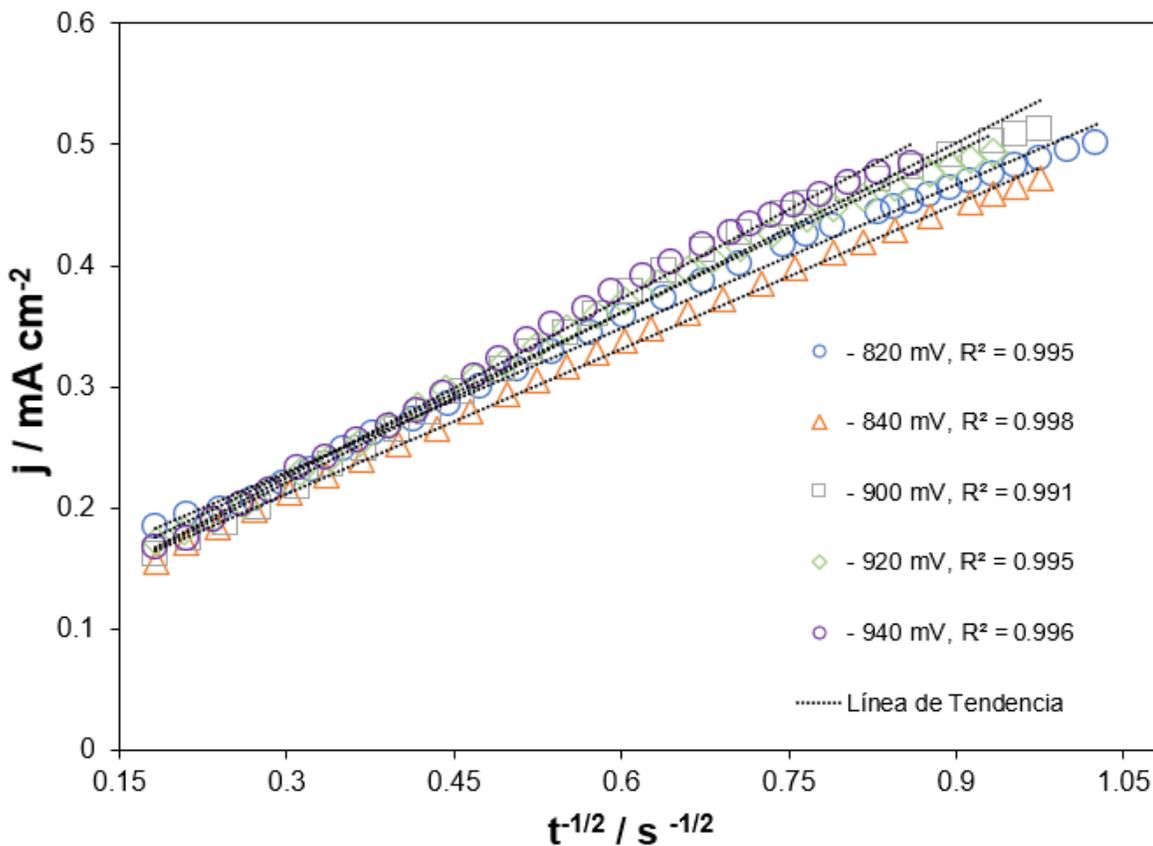


Figura 4.50 Densidad de corriente vs t^{-1/2} de acuerdo con la ecuación de Cottrell, para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH:9.0.

4.3.1.4 Estudio Cinético

En este sentido, se llevó a cabo un ajuste no lineal de los transitorios experimentales con los teóricos generados a través del modelo matemático propuesto por Scharifker et al [26-31], ver figura 4.51, en donde se obtuvo un valor de chi²= 0.007, esto quiere decir que el modelo utilizado fue el correcto.

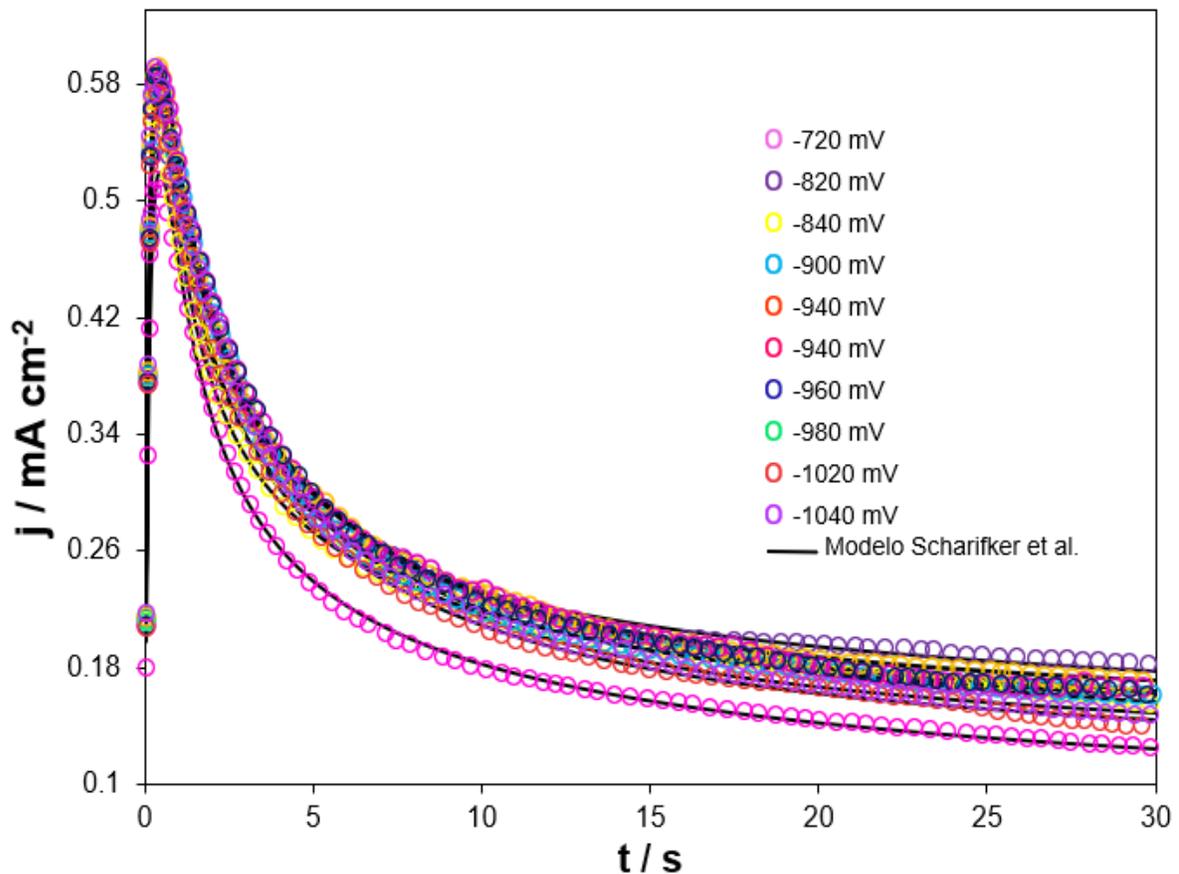


Figura 4.51 Ajuste no lineal de los transitorios experimentales, para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 25 °C, utilizando el modelo matemático de Scharifker et al.

4.3.1.5 Análisis de los parámetros cinéticos

Una vez ajustados los transitorios experimentales se obtuvieron los parámetros cinéticos asociados a la deposición de cobalto como se puede apreciar en la tabla 4.13, en donde se observa que el coeficiente de difusión se mantiene constante variando el potencial, los sitios activos se mantienen constantes y la velocidad de nucleación aumenta al aumentar el potencial.

Tabla 4.21 Parámetros cinéticos de la electrodeposición de Co^{2+} , para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a pH: 9.0 a 25 °C.

Potencial (V)	Difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	N_0 (Núcleos cm^{-2})	A (Núcleos s^{-1})
-0.700	1.587×10^{-07}	7.307×10^{08}	3.658×10^{01}
-0.820	1.416×10^{-07}	9.607×10^{08}	2.746×10^{01}
-0.840	1.201×10^{-07}	1.346×10^{09}	3.554×10^{01}
-0.900	1.016×10^{-07}	1.362×10^{09}	2.871×10^{01}
-0.920	1.609×10^{-07}	2.155×10^{09}	2.172×10^{01}
-0.940	1.128×10^{-07}	1.216×10^{09}	2.996×10^{01}
-0.960	1.467×10^{-07}	1.545×10^{09}	2.517×10^{01}
-0.980	1.031×10^{-07}	1.394×10^{09}	3.023×10^{01}
-1.020	1.307×10^{-07}	1.021×10^{09}	3.633×10^{01}
-1.040	1.178×10^{-07}	1.177×10^{09}	3.052×10^{01}

Coeficiente de difusión promedio = $1.294 \times 10^{-07} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 2.066 \times 10^{-08}$

4.3.1.5.1 Análisis de la velocidad de nucleación

Para el estimar el tamaño del núcleo crítico de Co de la dependencia de A, valor reportado en la tabla 4.21 se utilizó la ecuación 4.4 [10]. En donde se llevó a cabo un gráfico de $\ln A$ vs E en donde se observa que los datos muestran una tendencia lineal, dando como resultado que la superficie del sustrato de oro favorece al crecimiento y como resultado del cálculo del núcleo crítico fue de $n_c = 0$, resultado valorado de la gráfica que se muestra en la figura 4.52.

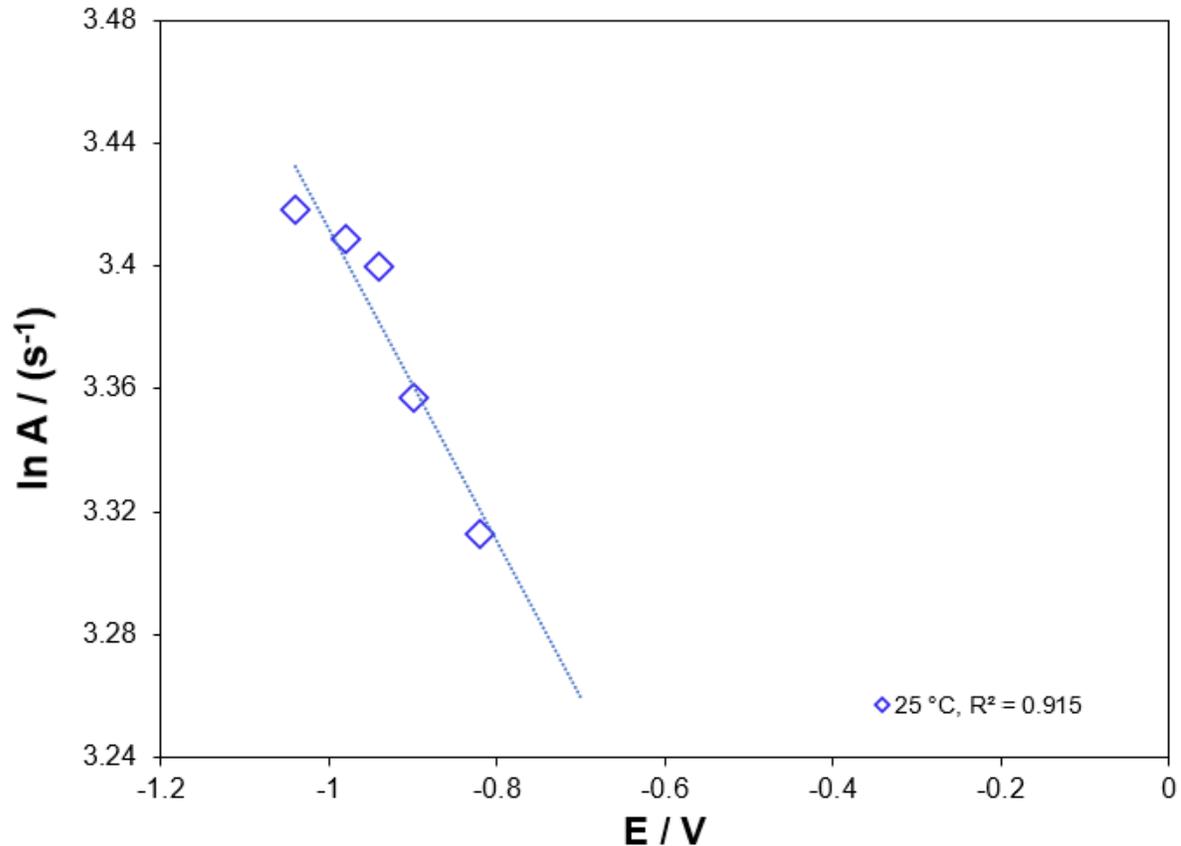


Figura 4.52 Gráfica de $\ln A$ vs E para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a 298 K, utilizando la ecuación 4.11.

4.4 Referencias

- [1] Krause, A., Uhlemann, M., Gebert, A. y Schultz, L. (2004). The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt. *Electrochimica Acta*, 49(24), 4127–4134. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.04.006>
- [2] Bakonti, I. y Peter, L. (2010). *Prog Mater Sci*, 55. 107-245.
- [3] Oha, S. J., Kima, W., Choia, B. H., Kima, J. Y., Koha, H., Kima, H. J. y Park, J. H. (2001). *Appl Surf Sci*, 169: 127-133
- [4] Hills, G. J, Schiffrin, D. J. y Thompson (1974) J. Electrochemical nucleation from molten salts-I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates. *Electrochim Acta.*; 19(11):657-670. doi:10.1016/0013-4686(74)80008-3

- [5] Berzins T, Delahay P. (1953). Oscillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes. *J Am Chem Soc.*;75(3):555-559. doi:10.1021/ja01099a013
- [6] Perry, R. (1994). Manual del Ingeniero Químico, Mc Graw Hill, España.
- [7] Mendoza-Huizar, L. H., y Rios-Reyes, C. H. (2012). Cobalt electrodeposition on polycrystalline palladium. Influence of temperature on kinetic parameters. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, 16(9), 2899–2906. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1722-7>
- [8] Armstrong, R. D. y Harrison, J. A. (1969). Two-Dimensional Nucleation in Electrocrystallization. *J Electrochem Soc.*;116(3):328. doi:10.1149/1.2411839
- [9] Palomar-Pardavé, M., Scharifker, B. R., Arce, E. M. y Romero-Romo, M. (2005). Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition.;50:4736-4745. doi:10.1016/j.electacta.2005.03.004
- [10] Milchev, A. (1991). *J. Contemp, Phys*, 32 ;,321-332.
- [11] Palomar-Pardavé, M., González, I., Soto, A. B., y Arce, E. M. (1998). Influence of the coordination sphere on the mechanism of cobalt nucleation onto glassy carbon. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443(1), 125–136. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00496-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00496-8)
- [12] Ching S, Dudek R, Tabet E. Cyclic voltammetry with ultramicroelectrodes. *J Chem Educ.* 1994;71(7):602-605. doi:10.1021/ed071p602
- [13] Bravo-Rodríguez, A. S., Álvarez-Romero, G. A., Rivera, M., Gracia-Sánchez, E. y Mendoza-Huizar, L. H. (2022), Palladium electrodeposition onto a carbon fiber ultramicroelectrode. 1-21.
- [14] Lamy C. Electrocatalytic oxidation of organic compounds on noble metals in aqueous solution. *Electrochim Acta.* 1984;29(11):1581-1588. doi:10.1016/0013-4686(84)85012-4
- [15] Hölzle, M. H., Retter, U. y Kolb, D. M. (1994) The kinetics of structural changes

- in Cu adlayers on Au(111). *J Electroanal Chem.*;371(1-2):101-109. doi:10.1016/0022-0728(93)03235-H
- [16] Scharifker, B. y Mostany, J. (1984). Three-dimensional nucleation with diffusion-controlled growth Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. *J Electroanal Chem.*; 177:13-23. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022072884802077>
- [17] Scharifker, B. R., Mostany, J., Palomar-Pardavé, M. y González, I. (1999). On the Theory of the Potentiostatic Current Transient for Diffusion-Controlled Three-Dimensional Electrocrystallization Processes. *J Electrochem Soc.*;146(3):1005-1012. doi:10.1149/1.1391713
- [18] Mendoza-Huizar, L., Robles, J. y Palomar-Pardavé, M. (2002). Nucleation and growth of cobalt onto different substrates. *J Electroanal Chem.*;521(1-2):95-106. doi:10.1016/s0022-0728(02)00659-9
- [19] Corona-Castro, J. A., Álvarez-Romero, G. A., Rivera, M., Sausedo-Solorio, J. M., Rios-Reyes, C. H. y Mendoza-Huizar, L. H. (2021). A kinetic study of silver electrodeposition onto pt ultramicroelectrodes from amoniacal solutions. *Croatica Chemica Acta*, 93(3), 1–7. <https://doi.org/10.5562/CCA3771>
- [20] Tan, Y., Dai, X., Li, Y. y Zhu, D. (2003). Preparation of gold, platinum, palladium and silver nanoparticles by the reduction of their salts with a weak reductant-potassium bitartrate. *Journal of Materials Chemistry*, 13(5), 1069-1075. [Hhttps://doi.org/10.1039/b211386d](https://doi.org/10.1039/b211386d).
- [21] Hernández, M., Álvarez-Romero, G. A., Rivera, M., González-Montiel, S., Rios-Reyes, C. H., y Mendoza-Huizar, L. H. (2021). Influence of bitartrate ion concentration in the copper electrodeposition onto a polycrystalline gold electrode. *Croatica Chemica Acta*, 94(1), 1–6. <https://doi.org/10.5562/CCA3757>

Capítulo V

5 CONCLUSIONES GENERALES

En el electrodo convencional de oro de 1.5 mm, apreciamos que el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl está controlado por difusión, aunque obtuvimos una respuesta de correlación del gráfico de (ln D vs 1/T) no tan favorable a las diferentes temperaturas analizadas, sin embargo, con un resultado de entalpía aceptable de $\Delta H_D = 15.27 \text{ KJ mol}^{-1}$. De igual manera se obtuvo que en la deposición de cobalto sobre oro policristalino existe una competencia por los sitios activos entre los protones H⁺ y los cationes de Co²⁺ a bajas velocidades de barrido.

En cuanto a una comparación de tamaño, con el mismo sistema analizado y mismo pH, para un electrodo convencional de oro policristalino de 1.5 mm de diámetro y un ME-Au de 50 μm , se observó que ambos sistemas se encuentran controlados por difusión, la diferencia radica en que para sistema de Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl, la difusión tiene un comportamiento perpendicular al sustrato y para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl, la difusión lo radial, esto se debe a que mientras más pequeña sea el área del electro adoptará una difusión de tipo hemisférica. Otra diferencia que se obtuvo es que a medida que se aumenta la velocidad de barrido, la deposición de cobalto para el sistema Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl se favorece a altas velocidades de barrido, mientras que para el sistema ME-Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl se favorece la deposición a bajas velocidades de barrido.

No existen una comparación para el sistema UME-FC / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl, sin embargo, se notó que también para este sistema se favorece la difusión radial a 25 °C, favoreciéndose la deposición de cobalto sobre este sustrato a bajas velocidades de barrido y obteniendo una nucleación y crecimiento tridimensional.

La adición de bitartratos al sistema se obtuvieron resultados favorables para la deposición de cobalto sobre oro, se obtuvo que el sistema estuvo controlado por difusión, la deposición de cobalto sobre el sustrato se favorece a altas velocidades

de barrido y el tipo de nucleación y crecimiento fue bidimensional, también se notó que para este sistema analizado no existe una competencia por los sitios activos por parte de los protones H^+ .

Finalmente, para el sistema ME-Au / 0.01 M $CoCl_2$ + 1 M NH_4Cl a pH: 9.0, tampoco se realizó un análisis con las mismas variables, sin embargo, se determinó que el sistema se encuentra controlado por difusión, favoreciéndose una difusión de tipo radial, ya que es un ultramicroelectrodo, en el mismo contexto se encontraron picos que se asocian al fenómeno de UPD, esto quiere decir que existe deposición de cobalto a potenciales más positivos que el potencial reversible de Nernst y también se obtuvo una nucleación y crecimiento 2D y 3D, en donde se notó que a medida que el potencial aumenta, la velocidad de nucleación también aumenta.



Capítulo VI

6 PERSPECTIVAS

Como se observó en este proyecto se realizaron electrodeposiciones mediante electrodos convencionales, microelectrodos y ultramicroelectrodos, ahora bien, las perspectivas para este proyecto serían las siguientes:

Realizar un análisis para el sistema de AU / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH de 9 a 25, 30, 35 y 40 °C, para establecer diferencias de pH y temperatura.

Llevar a cabo un análisis para el sistema de UME-FC / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH de 9, para establecer diferencias de pH.

Realizar un análisis para el sistema de Au / 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl + 0.02 M KC₄H₅O₆ a pH de 9 y a 25, 30, 35 y 40 °C, para comparar las diferencias de pH y temperatura, como ya se observó que el uso de este electrolito favorece la electrodeposición, sería interesante obtener depósitos mediante el fenómeno de UPD.

