



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
INGENIERÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

“Electrodepósitos de cobalto sobre platino policristalino. Influencia de la velocidad de barrido y de la velocidad de rotación del electrodo”

TESIS

que para obtener el título de

INGENIERO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

presenta

José Hugo Alvarado Cortés

Asesor: Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar.

Agradecimientos

A Dios por sobre todas las cosas, por darme la vida y por permitirme llegar a esta anhelada fecha.

A mis padres por el apoyo brindado a lo largo de mi vida en todos los proyectos que he logrado.

A mi esposa por la atención que me ha dado en el tiempo que llevamos juntos, por el apoyo incondicional, por la motivación e inspiración que me impulsa a seguir buscando y superando nuevos retos y por todo lo recibido.

Al Dr. Luis Humberto Mendoza Huízar por el tiempo y dedicación en este trabajo y por los consejos para presentar este trabajo de la mejor manera posible a lo largo de este tiempo.

A mis sinodales por honrarme con su presencia en al culminación de este trabajo y por darme un poquito de su tiempo e intelecto ayudando al mejoramiento de presente trabajo.

A mis abuelos por los consejos y recomendaciones para hacer bien las cosas, de buena manera y rápido

A mis hermanos por los momentos que comparten su alegría con mígo para hacerme pasar un momento feliz.

A mis tíos por todas las veces que me hacen sentir orgulloso al ponerme de ejemplo ante sus hijos para motivarlos a estudiar.

A mis primos y primas que han compartido muchos momentos con mígo para hacerme sentir bien.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por aceptarnos dentro de sus instalaciones y permitirnos una formación profesional bajo el lema "Amor Orden y Progreso".

Al Instituto de Ciencias Básicas y Ingeniería por todas las materias impartidas para lograr una profesión, con bases que permitan el desempeño de nuestras actividades en el ámbito laboral.

Al laboratorio de electroquímica por todo el material e instrumentos para las pruebas realizadas para la formación de esta tesis.

Al laboratorio central por los consumibles dados y equipo prestado para la realización de las prácticas de laboratorio.

Al laboratorio de materiales por la atención y paciencia en las prácticas realizadas y por la enseñanza adquirida.

Al laboratorio de microscopía electrónica de barrido por las imágenes obtenidas y el apoyo en la realización de este trabajo.

A la biblioteca central por la disponibilidad de horario y atención del personal para el acceso a la información escrita y digital.

Al CONACYT por la beca otorgada en el proyecto “Síntesis electroquímica de nanoestructuras metálicas a base de aluminio, cobalto y zinc y su caracterización electrónica con registro apoyo complementario SNI- 2008 91261 para la realización de esta tesis de licenciatura con título “Electrodepósitos de cobalto sobre platino policristalino, influencia de la velocidad de barrido y de la velocidad de rotación del electrodo”.

Y a todas las personas que creyeron en mí durante este proyecto, muchas gracias.

ÍNDICE

<i>Lista de símbolos</i>	i
<i>Abreviaturas</i>	iii
<i>Lista de figuras</i>	iv
<i>Lista de tablas</i>	vi

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

<i>1.1. INTRODUCCIÓN</i>	1
<i>1.2. OBJETIVO GENERAL</i>	3
<i>1.3. OBJETIVOS ESPECIFICOS</i>	3
<i>1.4 REFERENCIAS</i>	4

CAPÍTULO II TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS

<i>2.1 INTRODUCCIÓN</i>	9
<i>2.2 VOLTAMETRÍA CICLÍCA</i>	10
<i>2.3 CRONOAMPEROMETRÍA (PULSO VOLTARIMÉTRICO INSTANTÁNEO)</i>	14
<i>2.4 REFERENCIAS</i>	18

CAPÍTULO III NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

<i>3.1 INTRODUCCIÓN</i>	19
<i>3.2 FORMACIÓN DE FASES SOBRE ELECTRODOS</i>	19
<i>3.3 FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS DE LA FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FASES</i>	20
<i>3.4 CINÉTICA DE LA NUCLEACIÓN ELECTROQUÍMICA</i>	23
<i>3.4.1. EL MODELO CLÁSICO DE NUCLEACIÓN</i>	23
<i>3.4.2. LA DEPOSICIÓN DE UNA FASE LÍQUIDA EN LA INTERFAZ SÓLIDO/SOLUCIÓN</i>	25
<i>3.4.3 LA ENERGÍA LIBRE DE FORMACIÓN DE LOS NÚCLEOS</i>	28

3.4.4 EL MODELO ATOMÍSTICO DE LA NUCLEACIÓN	31
3.5. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FASES.	35
3.5.1. DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE NUCLEACIÓN MEDIANTE ANÁLISIS DE TRANSITORIOS DE CORRIENTE POTENCIOSTÁTICOS	35
3.6. REFERENCIAS	42

CAPÍTULO IV METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	44
4.2 CRONOAMPEROMETRÍA CÍCLICA	44

CAPÍTULO V ESTUDIO VOLTARÍMÉTRICO

5.1 RESUMEN	46
5.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	46
5.3 ESTUDIO TERMODINÁMICO	46
5.4 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO.	47
5.4.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA.	47
5.5 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO Y DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN DEL ELECTRODO	48
5.6 CONCLUSIONES	52
5.7 REFERENCIAS	53

CAPÍTULO VI ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

6.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	54
6.1.1 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO	54
6.1.1.1 TRANSITORIOS CORRIENTE-TIEMPO	54
6.1.2 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN	56
6.1.3 INFLUENCIA DEL POTENCIAL APLICADO	57
6.2 ANÁLISIS MORFOLÓGICO POR MEDIO DE MICROSCOPIA ÓPTICA	60
6.3 CONCLUSIONES	61
6.4 REFERENCIAS	62

CAPÍTULO VII CONCLUSIONES GENERALES

<i>7.1 TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN</i>	63
<i>7.2 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO</i>	63
<i>7.3 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN</i>	63
<i>7.4 CRONOAMPEROMETÍA</i>	63

CAPÍTULO VIII PERSPECTIVAS

65

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descripción
a	Separación entre los núcleos de absorción
A	Velocidad global del proceso de electrodeposición
b	Corriente base
C	Concentración
C_1	Densidad numérica de los átomos absorbidos
C_n	Concentración de núcleos de n moléculas
C_n^0	Distribución del tamaño de los agregados en equilibrio
D	Coefficiente de difusión de iones
D_o	Coefficiente de difusión de la forma oxidada
D_R	Coefficiente de difusión de la forma reducida
E	Potencial del electrodo
E_a	Energía de adsorción
E_{aq}	Potencial de equilibrio aparente
E_c	Potencial catódico
E_{crist}	Potencial de cristalización
E_{cruce}	Potencial de cruce
$E_{L1/2}$	Potencial de corriente límite medida
E_n	Energía de formación del núcleo
E_o	Potencial de oxidación
E_p	Potencial de corriente máximo
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
$E_{p/2}$	Potencial de medio pico
E_r	Potencial de reducción
E_{rev}	Potencial de equilibrio
$E^{0'}$	Potencial formal
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
E_λ	Potencial de inversión
F	Constante de Faraday
F	Fuerza iónica
i	Corriente
i	Tamaño del núcleo
i_L	Corriente límite
i_p	Pico de corriente
J_c	Densidad de corriente catódico
J_s	Flujo en estado estacionario de los núcleos
J_p	Densidad de corriente de pico
k	Constante de Boltzmann

k	Sensibilidad de la medida
L	líquido
m	masa
M	Peso molecular
n^*	moléculas que forman un núcleo crítico
n_L	Número de moléculas de líquido
n	Número de moléculas
n_V	Número de moléculas de vapor
N_0	Densidad numérica de los sitios de absorción
N_1	Densidad numérica de átomos absorbidos
p	Presión
p/p^∞	Relación entre presiones
Q_{ad}	Energía de unión con la superficie
Q_D	Energía de activación para la difusión superficial
r	radio
r^*	Radio crítico
r_0	Radio inicial
R	Velocidad de incidencia de los átomos a la superficie
S	Área superficial de la gota
t	Tiempo de inducción
t_m	Tiempo medio
T	Temperatura
u	Tiempo
U_{n^*-1}	Energía de transferencia de iones desde la solución al núcleo
U_{-n^*}	Energía de transferencia de iones desde el núcleo a la solución
V	vapor
v_b	Velocidad de barrido
$v_b^{1/2}$	Velocidad de barrido media
V_e	Volumen de equilibrio
W	Trabajo
z	Número de electrones
Z	Factor de no equilibrio ó factor de Zeldovich
zF	Carga molar transferida
α_i	Número de maneras de formar un núcleo
α_n	Probabilidad de ganar moléculas
β_n	Probabilidad de perder moléculas
$\delta G_{volumen}$	Energía libre de Gibbs de volumen
$\delta G_{superficie}$	Energía libre de Gibbs de superficie
δG	Energía libre de Gibbs
$\phi(At)^{1/2}$	Integral de Dawson

γ	Gradiente entre la energía de Gibbs y el número de moléculas
η	Sobre potencial
μ_L	Potencial químico de líquido
μ_V	Potencial químico de vapor
θ	Ángulo de contacto
θ_d	Fracción de la superficie del electrodo cubiertas por zonas de difusión planas
θ_{ex}	Porción de la superficie por cubrir
ρ	Densidad
σ	Tensión superficial microscópica
ω_{+i}	Frecuencia de incorporación de átomos
ω_{-i}	Frecuencia de separación de átomos
ξ	Moléculas críticas
Δn	Ancho de la región crítica
ΔG	Variación de la energía de Gibbs
ΔG_{homo}	Energía libre de Gibbs homogénea
$\Delta G\theta_n^*$	Energía libre de Gibbs de formación de un n-mero a partir de n monómeros
Λ	Velocidad de depósito
$\Phi_{(n)}$	Energía superficial de núcleo de n átomos
Ω_V	Volumen de una molécula en fase vapor
Ω_L	Volumen de una molécula en fase líquida
Θ	Función de la integral de Dawson

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviación	Significado
GCE	Electrodo de carbón vítreo
M	Metal
MEB	Microscopia electrónica de barrido
NHE	Electrodo estándar de hidrógeno
O	Especie oxidada
R	Especie reducida
S	Sustrato

LISTA DE FIGURAS

Figura. 2.1 Técnicas electro analíticas comunes	9
Figura. 2.2. Barrido de potencial en la voltamperometría cíclica.	11
Figura. 2.3. Criterios para diferenciar sistemas.	12
Figura. 2.4. Representación esquemática de la aplicación de un paso de potencial, cuando se realiza un experimento potencioestático.	14
Figura. 2.5 Secuencia potencial-tiempo y respuesta resultante corriente-tiempo en un pulso voltamétrico.	16
Figura. 2.6. Pulsos sincronizados para controlar el pulso aplicado y medir la Corriente.	17
Figura. 2.7. Representación esquemática de las técnicas de pulso voltamétricos comunes.	18
Figura 3.1. Modelo de una gota en contacto con la superficie de un sólido.	26
Figura 3.2. Proyección de campos difusionales hemisféricos.	39
Figura 5.1 Diagrama de Pourbaix	47
Figura 5.2. Voltamperograma cíclico típico.	48

Figura 5.3. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido.

Figura 5.4 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido que muestran el inicio de cristalización 50

Figura 5.5 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido que muestran el potencial de cruce 51

Figura 6.1 Cronoamperograma obtenido a partir de un potencial de -350 mV. 55

Figura 6.2 Familia de transitorios de corriente obtenidos durante los depósitos de cobalto sobre un electrodo de platino policristalino a -350mV constante 56

Figura 6.3 Familia de transitorios de corriente obtenidos durante los depósitos de cobalto sobre un electrodo de platino policristalino a 0 rpm constante 58

Figura 6.4 Imágenes obtenidas con un microscopio óptico con aumento de 200X 60

Figura 6.5 imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido 61

Lista de tablas

Tabla 5.1 Potenciales de inicio de electrocristalización.	50
Tabla 5.2 Potenciales de cruce catódico.	51
Tabla 6.1. Carga involucrada durante el proceso de depósito de cobalto sobre un substrato policristalino de platino.	57
Tabla 6.2. Tabla que relaciona el potencial aplicado con el valor de la carga.	59

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1. INTRODUCCIÓN

Los materiales fabricados con cobalto son de gran interés en el campo científico y tecnológico en vista de sus potenciales aplicaciones. Estos materiales se han utilizado en la producción de sensores [1-5], cristales, componentes para almacenamiento magnético, elementos ópticos y para elaborar dispositivos almacenadores de energía [6-8].

Los electrodepuestos de cobalto pueden ser clasificados de acuerdo con el electrodo de trabajo y el tipo de solución empleado [9-10]. Muchos de los estudios han sido realizados sobre electrodos de carbón vítreo [11-16], y algunos otros sobre oro [17,18,19], níquel [20] y cobre [21,26]. Las soluciones preparadas a partir de cloruros han sido los sistemas preferidos para los estudios electroquímicos de cobalto [26-28], más que los sistemas a partir de sulfuros [29,38] o soluciones de cianuro [30]. Se ha encontrado también, que los electrodepuestos de cobalto, predominantemente inician a través de la nucleación progresiva, los cuales pueden cambiar a mecanismos de nucleación instantánea por transferencia de masa, usando ultrasonido [31] o incrementando la concentración de cobalto [32]. Sin embargo, el electrodeposito de cobalto también puede ocurrir a través de un proceso de nucleación bajo control de transferencia de carga [33]. Lo anterior ocasiona que se puedan obtener una gran diversidad de estructuras de cobalto controlando factores como concentración del baño electrolítico, velocidad de barrido, velocidad de rotación del electrodo, etc. [34].

Cuando el cobalto se deposita sobre platino se observa la presencia de una anisotropía magnética perpendicular, misma que puede ser utilizada en la construcción de dispositivos destinados al almacenamiento magnético, [35-38]. Si estas estructuras son de dimensiones nanométricas, el sistema resultante puede ser utilizado en la industria electrónica, sobre todo en la fabricación de válvulas electrónicas [39-45]. Se ha reportado que las propiedades magnéticas en el

sistema cobalto-platino se obtienen a partir de multicapas considerando cerca de 20 capas receptoras de cobalto de solamente 4 nm de espesor, con valores más grandes de anisotropía magnética perpendicular que los reportados cuando el depósito de cobalto es obtenido por vaporización [46,47-50]. Sin embargo, se ha reportado que para el caso en que las nanoestructuras de cobalto se obtienen sobre platino y otros metales nobles, utilizando condiciones electroquímicas, la influencia del electrolito puede llegar a transformar las propiedades magnéticas y ópticas obtenidas [51-54]. Los cambios en las propiedades ópticas se deben a las pequeñas longitudes de onda de absorción ocasionadas por la presencia de cristales tridimensionales (modo Stranski-Krastanov), y de la formación de largos prismas triangulares con el lado más grande en contacto con el sustrato [54]. Algunos de los mecanismos microscópicos que explican los procesos de crecimiento de cobalto sobre platino se han reportado ya en la literatura [54-55]. Se ha encontrado que el proceso está limitado por nucleación homogénea de pequeños cúmulos característicos. El crecimiento de estos cúmulos puede estar limitado por activación térmica; en donde la migración de átomos de Pt está restringida a pequeños sitios. Lo anterior ocasiona que el crecimiento de cobalto sea a través de pequeñas islas sobre el sustrato. Aunque la utilidad de los depósitos de cobalto sobre platino es bien conocida [54, 56], pocos estudios se han realizado en condiciones electroquímicas [56-60]. Los electrodepósitos tienen la ventaja de ser una técnica económica y simple, pero requiere un muy buen conocimiento de los parámetros de nucleación y crecimiento. Un mejor entendimiento del fenómeno de la cinética del depósito, permitiría obtener un mejor control de sus propiedades magnéticas y electrónicas.

Sin embargo, hasta donde sabemos, no existe información con respecto a los detalles cinéticos del proceso de electrodepósito de cobalto sobre platino policristalino. Por consiguiente, en afán de obtener una mejor visión sobre este sistema electroquímico, en el presente trabajo, reportamos el estudio del electro depósito de cobalto sobre Platino policristalino bajo la influencia de rotación del electrodo y la velocidad de barrido del potencial.

1.2 OBJETIVO GENERAL

Determinar si la velocidad de rotación del electrodo favorece el proceso de electro depósito de cobalto sobre la superficie de un electrodo policristalino de platino, manteniendo constante la concentración del baño electrolítico en una celda convencional de tres electrodos.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Realizar un estudio voltamperométrico en el sistema Pt / 0.01 M $CoSO_4$ + 1 M Na_2SO_4 , para encontrar los potenciales de depósito.
2. Analizar el comportamiento del potencial de electrodeposición en función de la velocidad de barrido.
3. Analizar el comportamiento del potencial de electrodeposición en función de la velocidad de rotación del electrodo.
4. Realizar un estudio cronoamperométrico en el sistema Pt / 0.01 M $CoSO_4$ + 1 M Na_2SO_4 , para evaluar la carga necesaria para llevar a cabo el depósito.
5. Analizar el comportamiento de la carga para determinar el comportamiento del depósito en función de la velocidad de barrido y de la velocidad de rotación.

1.4. REFERENCIAS

1. V.M. Jimenez, A. Fernandez, J.P.Espinos and A.R. Gonzalez-Elipe, "The State of the Oxygen at the Surface of Polycrystalline Cobalt Oxide", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 71 (1995) 61-71.
2. H. Hamada, M. Haneda, N. Kakuta, H. Miura, K. Inomi, T. Nanba, W. Qi Hua, A. Veno, H. Ohfune and Y. Udagawa, "Effects of Co Ion Dispersion upon Selective Catalytic Reduction of NO on CoO/Al₂O₃ Catalysts", *Chem. Lett.*, 26 (1997) 887.
3. M. Tanaka, M. Mukaia, Y. Fujimuri, M. Kondoh, Y. Tasaka, H. Baba and S. Usami, "Transition Metal Oxide Films Prepared by Pulsed Laser Deposition for Atomic Beam Detection", *Thin Solid Films*, 281-282 (1996) 453-456.
4. M. Ando, T. Kobayashi, S. Iijima and M. Harita, "Optical Recognition of CO and H₂ by Use of Gas-sensitive Au-Co₃O₄ Composite Films", *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1779-1783.
5. H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura and N. Yamazoe, "Highly Selective CO Sensor Using Indium Oxide Doubly Promoted by Cobalt Oxide and Gold", *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 158-160.
6. K. Ramachandram, C.O. Oriakhi, M.M. Lerner and V.R. Koch, "Intercalation Chemistry of Cobalt and Nickel Dioxides: A facile Route to New Compounds Containing Organocations", *Mater. Res. Bull.*, 31 (1996) 767-772.
7. M.G. Hutchins, P.J. Wright and P.D. Grebenik, "Comparison of Different Forms of Black Cobalt Selective Solar Absorber Surfaces", *Solar Energy Mater.*, 16 (1987) 113-131.
8. E. Barrera, I. Gonzales and T. Viveros, "A New Cobalt Oxide Electrodeposit Bath for Solar Absorbers", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 51 (1998) 69-82.
9. D. Grujicic and B. Pesic. "Electrochemical and AFM Study of Cobalt Nucleation Mechanisms on Glassy Carbon from Ammonium Sulfate Solutions", *Electrochimica Acta.*, 49 (2004) 4719-4732.
10. S.S. Abd El Rehim, S.M. Abd El Wahaab, M.A.M. Ibrahim and M.A. Dankeria, "Electroplating of Cobalt from Aqueous Citrate Baths", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73 (1998) 369-376.

-
11. P. Grutter and U.T. Doring. Growth of vapor-deposited cobalt films on Pt (111) studied by scanning tunneling microscopy, 49, 3, (1994) 2021.
 12. T. Gritsch, D. Coulman, R.J. Behn, and G. Ertl. Mechanism of the CO-induced $1 \times 2 \times 1$ Structural Transformation of the Pt (110). 63, 10. (1989), 1086.
 13. P.F. Carcia, A.D. Meinhaldt, A. Suna, "Perpendicular Magnetic Anisotropy in Pd/Co Thin Film Layered Structures", Appl. Phys. Lett., 47 (1985) 178-180.
 14. H. J. G. Draaisma and W. J. M. de Jonge F. J. A. den Broeder, "Magnetic Interface Anisotropy in Pd/Co and Pd/Fe Multilayers", J. Magn. Magn. Mater., 66 (1987) 351-355.
 15. P.F. Carcia, "Perpendicular Magnetic anisotropy in Pd/Co and Pt/Co Thin-film Layered Structures", J. Appl. Phys., 63 (1988) 5066-5073.
 16. N. Sato, "Crystallographic Structure and Magnetism of Co-Pd and Co-Pt Films with an Artificially Layered Structure", J. Appl. Phys., 64 (1988) 6424-6433.
 17. Y. Jyoko, S. Kashiwabara and Y. Hayashi, "Preparation and Characterization of Electrodeposited Pt/Co Multilayers". J. Magn. Magn. Mater. 156 (1996) 35.
 18. W.B. Zeper, F.J.A.M. Greidanus and P.F. Carcia, "Evaporated Co/Pt Layered Structures for Magneto-Optical Recording", IEEE Trans. Magn., 25 (1989) 3764-3766.
 19. V. Georgescu, V. Mazur and B. Pushsashu, 16th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, in: K.U. Leuven, , Abstracts, Print Service, Leuven, (1997). 118.
 20. D. Rafaja, J. Vacínová, V. Valvoda. Thin Solid Films 374 (2000) 10.
 21. D. Rafaja, M. Chládek, V. Valvoda, M. Seddat, H. Lassri and R. Krishnan Thin Solid Films 292 (1997) 61.
 22. T. Cren, S. Rusponi, N. Weiss, M. Epple, and H. Brune. J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 14685.
 23. S. Hashimoto and Y. Ochiai, "Co/Pt and Co/Pd Multilayers as Magneto-optical Recording Materials", J. Magn. Magn. Mater. 88 (1990) 211-226.
 24. S.J. Greaves, P.J. Grundy and R.J. Pollard, "Magnetic Properties of Cobalt Layers and Co/Pt Multilayers", J. Magn. Magn. Mater., 121 (1993) 528-531.

-
25. F.J. A. Broeder, W. Hoving, P. J. H. Bloemen, J. Magn. Mater. 93 (1991) 562.
 26. L. Smardz, B. Szymanski, R. Gontarz, P. Stefanski and J. Barnas, J. Magn. Mater. 120 (1993) 239.
 27. K. Spörl, D. Weller, J. Magn. Mater. 93 (1991) 379.
 28. P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, H. Brune. Science 300 (2003) 1130.
 29. F. Meier, L. Zhou, J. Wiebe, R. Wiesendanger. Science 320 (2008) 82.
 30. F. Máca, W.A Hofer, J. Redinger. Surface Science. 844 (2001) 482-485.
 31. Y. Gauthier, P. Dolle, R. Boudoing-Savois, W. Hebestrein, E. Platzgummer, M. Schmid, P. Varga, Surf. Sci. 137 (1998) 396.
 32. E. Lunggren, J. Alvarez, X. Torelles, K. F. Peters, H. Isern, S. Ferrer. Phys. Rev. B. 59 (1999) 2431.
 33. E. Platzgummer, M. Sporn, R. Koller, M. Schmid, W. Hofer, P. Varga, Surf. Sci. 453 (2000) 214.
 34. P. Varga, M. Schmid, Appl. Surf. Sci. 141 (1999) 287.
 35. V. Georgescu, V. Mazur and O. Cheloglu, "Preparation and Magnetic Properties of Electrodeposited Co/Pt Multilayers", J. Magn. Mater. 156 (1996) 27-28.
 36. E. Gomez and E. Valles, "Thick Cobalt Coatings Obtained by Electrodeposition", J. Appl. Electrochem., 32 (2002) 693-700.
 37. S. Floate, M. Hyde and R.G. Compton, "Electrochemical and AFM Studies of the Electrodeposition of Cobalt on Glassy Carbon: an Analysis of the Effect of Ultrasound", J. Electroanal. Chem., 523 (2002) 49-63.
 38. E. Gomez, M. Marin, F. Sanz and E. Valles, "Nano and Micrometric Approaches to Cobalt Electrodeposition on Carbon Substrates", J. Electroanal. Chem., 422 (1997) 139-147.
 39. A.B. Soto, E.M. Arce, M. Palomar-Pardave and I. Gonzales, "Electrochemical Nucleation of Cobalt onto Glassy Carbon Electrode from Ammonium Chloride Solutions", Electrochim. Acta., 41 (16) (1996) 2647-2655.

-
40. N. Myung, K.H. Ryu, P.T.A. Sumodjo and K. Nobe, "Electrodeposition of Ni/Cu and Co/Cu Multilayers", *Electrochemical Society Proceedings, (Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution Including Modeling)* 97,27 (1998) 270-281.
 41. M. Palomar-Pardave, I. González, A.B. Soto and E.M. Arce, "Influence of the Coordination Sphere on the Mechanism of Cobalt Nucleation onto Glassy Carbon", *J. Electroanal.Chem.*, 443 (1998) 125-136.
 42. L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles and M. Palomar-Pardavé, "Nucleation and Growth of Cobalt onto Different Substrates: Part I. Underpotential Deposition onto a Gold Electrode", *J. Electroanalytical Chem.*, 521 (2002) 95.
 43. L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles and M. Palomar-Pardavé, "Nucleation and Growth of Cobalt onto Different Substrates: Part II. The UPD-opd Transition onto a Gold Electrode", *J. Electroanalytical Chem.*, 545 (2003) 39-45.
 44. C.Q. Cui, S.P. Jiang and A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, 137 ,11,(1990) 3418.
 45. H. Nakano, K. Nakahara, S. Kawano, S. Oue, T. Akiyama and H. Fukushima, "Effect of Electrolysis Factors on Crystal Orientation and Morphology of Electrodeposited Cobalt", *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 43-48.
 46. S.S. Abd El Rehim, Magdy A.M. Ibrahim and M.M. Dankeria, "Electrodeposition of Cobalt from Gluconate Electrolyte", *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 1019–1027.
 47. M. Fleischmann y H. R. Thirsk en P. Delahay y C. Tobias, *Advances in Electrochem. and Electrochem.* 3,(1963).
 48. R. Kalousek, M. Schmid, A. Hammerschmid, E Lundgren and P. Varga. Slowing down adatom diffusion by an adsorbate: Co on Pt (111) with and without preadsorbate: CO.68,233401 (2003) 1.
 49. M. Y. Abyaneh y M. Fleischmann, *J. Electroanal. Chem.*, 119 (1981) 189,197.
 50. C.Boeglin, B, Carriere, J.P. Deville, and F. Scheurer. Photoemission study of the Co/Pt (100) interface, Volume 45, Number 7, 15 february 1992-I pg 3834.
 51. F.J. A. Broeder, W. Hoving, P. J. H. Bloemen, *J. Magn. Mater.*93 (1991) 562.

-
52. M. Y. Abyaneh, Ph. D. Thesis, Southampton University (1980).
53. L. Cagnon, A. Gundel, T. Devolder, A. Morrone, C. Chappert, J.E. Schmidt, P. Allongue, *Appl. Surf. Sci.* 164 (2000) 22.
54. L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles and M. Palomar-Pardave. *J. Electroanal. Chem* 521 (2002) 95.
55. V. Georgescu, M. Georgescu, *Surface Science* (2002) 507-510.
56. F. R. Bento and L. H. Mascaro. *J. Braz. Chem. Soc.*, 13, (2002) 502.
57. M. C. Vilchenski, G. C. Silva, A. V. Benedetti and P. T. A. Sumodjo. *Portugaliae Electrochimica Acta* 21 (2003) 33.
58. S. Schaltin, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans, and J. Fransaera *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (2007) 104.
59. Q. Nguyen, L. Wang, G. Lu. *International Journal of Nanotechnology*. 4 (2007) 588.
60. O. E. Kongstein Æ G. M. Haarberg Æ J. Thonstad. *J Appl Electrochem* 37 (2007) 669.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS

2.1 INTRODUCCIÓN [1]

Las técnicas electroanalíticas se dividen en técnicas interfaciales y técnicas en el seno de la disolución, siendo las primeras las de mayor aplicación. Las técnicas interfaciales se basan en fenómenos que tienen lugar en la interfaz entre las superficies de los electrodos. Por otra parte, las técnicas de disolución están basadas en fenómenos que ocurren en el seno de la disolución, procurando en ellos que el efecto de la polarización sea mínimo.

Las técnicas interfaciales se pueden separar en *estáticas*, si la intensidad de corriente es nula, y *dinámicas*, si la intensidad de corriente es distinta de cero. En las técnicas estáticas se llevan a cabo medidas de potencial de celda y se caracterizan por su rapidez y selectividad.

Las técnicas interfaciales dinámicas son de varios tipos; a grandes rasgos, las hay a *potencial controlado* y a *intensidad de corriente constante*. En las primeras, lo que se controla es el potencial y se miden otras variables, y se caracterizan por su elevada sensibilidad y su amplio rango dinámico, a la vez que requieren de cantidades muy pequeñas de muestra y poseen límites de detección muy bajos. En las segundas, la intensidad de corriente eléctrica que circula por el sistema se mantiene constante mientras se toman datos de otras variables.

La figura 2.1 muestra un esquema donde se presentan las técnicas electroanalíticas de uso común.

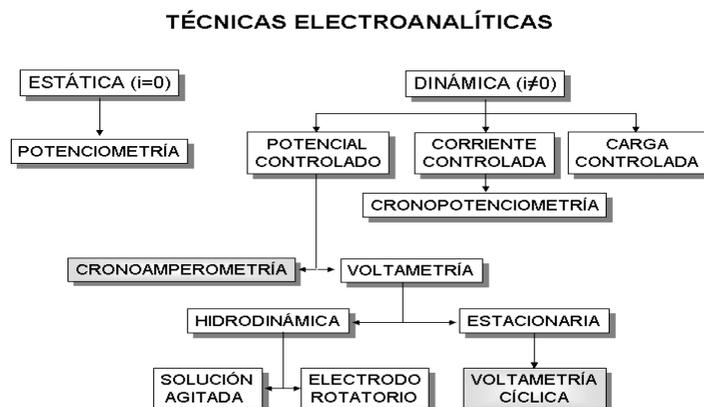


Fig.2.1 Técnicas electro analíticas comunes.

Algunas de las técnicas electroanalíticas más utilizadas son:

- Voltametría.
- Cronoamperometría

El término *voltametría* se utiliza para describir varias técnicas en las que se observan las relaciones entre potencial (voltaje) y corriente durante un proceso electroquímico. La voltametría se desarrolló a partir de la polarografía, descubierta por Heyrovsky en 1922, en donde el electrodo de trabajo era un electrodo de gota de mercurio. Fue utilizada ampliamente con fines analíticos hasta los años 60, dejando de usarse debido a no poder determinar sustancias por debajo de 10^{-5} M. El resurgimiento de las técnicas voltamperométricas a partir de los 70' y sobre todo en los 80', se debe fundamentalmente al desarrollo de amplificadores y la incorporación de otros modificadores instrumentales, llegando a determinar concentraciones en el rango de 10^{-12} M.

El término *cronoamperometría* se utiliza para describir la relación entre un potencial aplicado a un valor constante (pulso de potencial) y el tiempo en el cual se realiza un experimento electroquímico.

2.2. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

La voltametría cíclica es un método simple y directo para medir el potencial formal de media reacción cuando ambas formas, oxidación – reducción, son estables durante el tiempo requerido para obtener el voltamperograma (curva corriente-potencial). En voltamperometria cíclica el potencial aplicado a un pequeño electrodo de trabajo estacionario cambia linealmente con el tiempo, figura 2.2 a partir de un potencial donde no ocurre reacción en el electrodo y se desplaza a potenciales donde ocurre la reducción u oxidación del soluto.

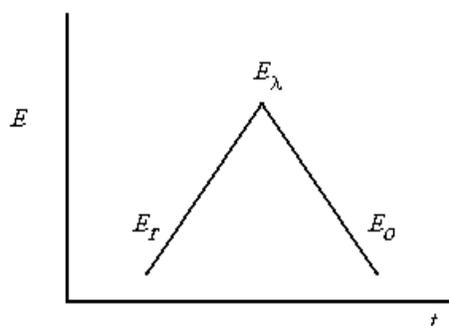


Fig. 2.2. Barrido de potencial en la voltametría cíclica. E_r = potencial de reducción, E_λ = potencial de inversión, E_o = potencial de oxidación.

Después de pasar por la región de potencial donde una o más reacciones de electrodo ocurren, la dirección del barrido lineal se invierte y las reacciones de electrodo de intermediarios y productos, formados durante la exploración directa, a menudo, pueden ser detectadas. La escala de tiempo del experimento, es controlado por la velocidad de exploración (o barrido) del potencial total, el cual puede variar alrededor de $10^2 - 10^{-5}$ s aunque los experimentos cuantitativos se restringen usualmente a $10 - 10^{-3}$ s. Un electrolito soporte está presente para evitar la migración de carga de reactivos y productos. Estos simples experimentos han sido ampliamente utilizados en investigaciones químicas, porque proporciona información útil, de fácil obtención e interpretación, acerca de las reacciones redox.

Tres tipos de reacciones electroquímicas pueden ser identificadas, a) reversibles, b) casi-reversibles y totalmente c) irreversibles, figura 2.3.

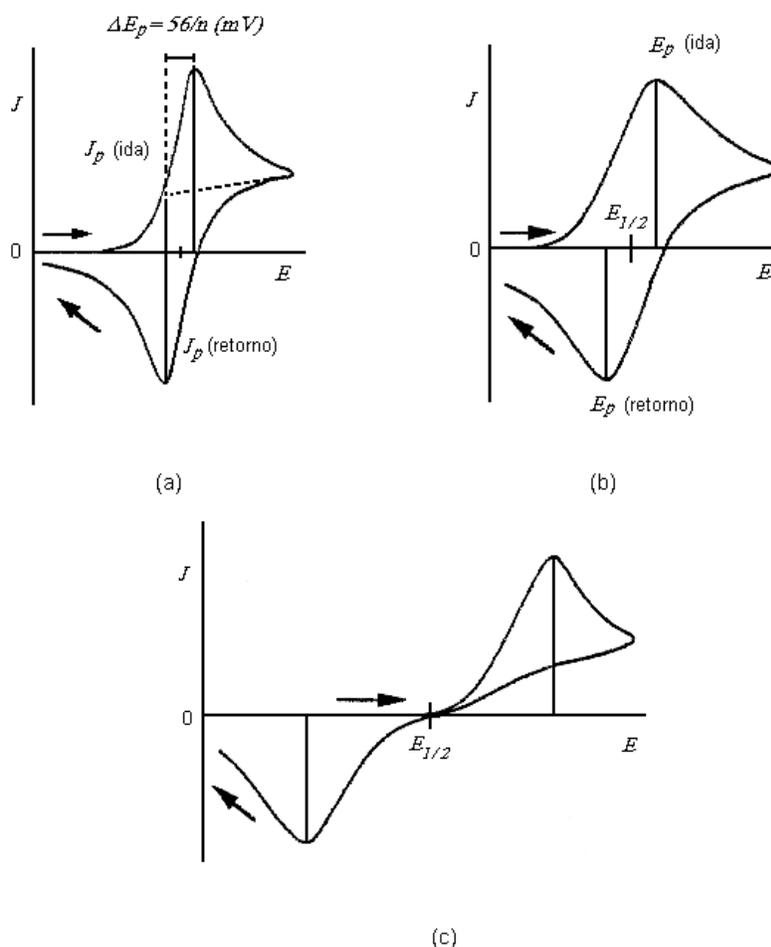


Fig. 2.3. Criterios para diferenciar entre a) caso de un sistema rápido con $\Lambda > 15$, b) caso de un sistema casi-rápido con $\Lambda = 1$, c) caso de un sistema lento con $\Lambda = 10^{-4}$, por medio de voltametría cíclica.

La voltametría cíclica se caracteriza por varios parámetros importantes, el potencial de pico catódico (E_{pc}) y anódico (E_{pa}), las corrientes de pico catódica (i_{pc}) y anódica (i_{pa}), el potencial de medio pico ($E_{p/2}$) y el potencial de media onda ($E_{1/2}$) situado exactamente a la mitad de E_{pa} y E_{pc} .

La definición de $E_{1/2}$ ha sido tomada de la polarografía clásica como:

$$E_{1/2} = E^{0'} + (RT/nF) \ln(D_R/D_O)^{1/2} \quad (2.1)$$

Donde $E^{0'}$ es el potencial formal que pertenece a la fuerza iónica de la solución usada, D_o y D_R son los coeficientes de difusión de las formas oxidadas y

reducidas respectivamente, y n es el número de electrones en la media reacción. Es de práctica común reportar el promedio de los potenciales de pico de ida y de retorno como el potencial formal de reducción, para la reacción redox. Sin embargo esta aproximación es apropiada cuando el proceso de transferencia es reversible y los coeficientes de difusión para las formas oxidadas y reducidas son iguales. Si la reacción es reversible los potenciales de pico, serán cerca de $56/n$ mV.

En un sistema reversible el radio de concentración superficial de oxidación y reducción es calculado de la ecuación de Nerst para un potencial dado. En otras palabras la reacción de transferencia electrónica en la superficie del electrodo es tan rápida que las condiciones de equilibrio se mantienen incluso con una corriente sustancial neta y un cambio rápido de potencial. El criterio de reversibilidad (sobre una gama dada de condiciones) son $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 56/nmV$ (para la dependencia del potencial de cambio) y $E_{p/2} - E_{pc} = 56.5/nmV$ valores que pueden ser independientes de la velocidad de barrido y la concentración. El criterio para el control de difusión es que $i_{pc}/V_b^{1/2}$ deberá ser constante (donde V_b es la velocidad de barrido).

Muchos sistemas parecen reversibles a bajas velocidades de barrido, sin embargo presentan un $\Delta E_p > 56/nmV$, de tal manera que se considera que la reversibilidad es una medida del grado de disturbio del sistema. Matsuda y Ayabe [2] han indicado que la desviación del comportamiento reversible será imperceptible si el valor de $^\circ K$ (cm/s) es más grande que el valor numérico de $0.3V_b^{1/2}$ (donde V_b es la velocidad de barrido medido en V/s). Las reacciones electroquímicas con diferencias en los potenciales de pico mayores de $56/nmV$, y que aumentan con la velocidad de barrido son llamados casi-reversibles. En algunos casos la diferencia en que los potenciales de pico están ampliamente separados que éstos abarcan todo el eje de potencial. Los sistemas conocidos como totalmente irreversibles son aquellos en que los productos obtenidos por un barrido inicial no pueden ser recuperados en forma de los reactivos originales de tal manera que solo se encuentra presente un pico en el voltamperograma.

Muchas reacciones de electrodo incluyen pasos puramente químicos los cuales toman lugar cerca del electrodo y en los cuales pueden ocurrir prioritariamente, siguiendo una transferencia de electrones o un control difusional. La voltarimetría cíclica es una técnica de gran alcance para la detección y caracterización de tales complementos en las reacciones químicas. Existen muchos casos en donde la voltarimetría cíclica proporciona información cualitativa importante acerca de los procesos de la reacción, tal información se obtiene generalmente de un voltamperograma cíclico registrado sobre una gama de potencial extendida el cual además muestra los picos para oxidación o reducción del último producto de la reacción de electrodo o, en casos ideales, de un intermedio en la reacción.

2.3. CRONOAMPEROMETRÍA (PULSO VOLTAMÉTRICO INSTANTÁNEO)

Esta técnica se basa en la aplicación de un pulso de potencial al sustrato de tal manera que es posible que el potencial aplicado al electrodo de trabajo se mantenga constante durante tiempos definidos, pudiéndose presentar cambios de potencial instantáneos. Como se puede observar, en la figura 2.4, la respuesta en los cronoamperogramas (transitorios) se debe a que el cambio de potencial ocasiona los procesos de reducción o de oxidación que se presentan en el proceso electroquímico. La ventaja de esta técnica radica en la alta sensibilidad que presenta a la variación del área del electrodo, así como de la velocidad de nucleación [1].

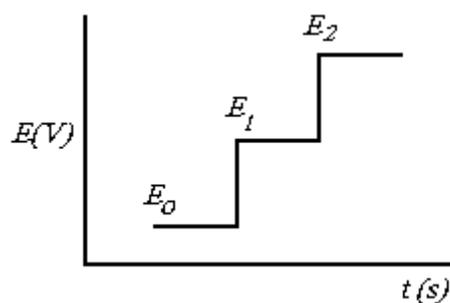


Fig. 2.4. Representación esquemática de la aplicación de un pulso de potencial, cuando se realiza un experimento potencioestático.

A la voltametría le concierne la medición de corriente la cual fluye a través de un electrodo sosteniendo un potencial conocido. En general las condiciones experimentales aseguran que la carga total que pasa durante un experimento es insignificante en comparación con la cantidad total de la materia presente.

Los electroquímicos utilizan la voltarimetría por dos razones, para estudiar la naturaleza de las reacciones electroquímicas y para medir la concentración de las especies en solución. Las características principales de la velocidad de reacción es que varían sobre una gama de décimas de potencial y son muy sensibles a las condiciones específicas del experimento; Por lo tanto, las medidas de corriente en voltametría proporcionan información útil acerca de los mecanismos de reacción electroquímica las cuales proporcionan determinaciones muy sensibles de la concentración de reactantes y productos en solución.

Si el propósito de la medición es mecánica o analítica, dos factores limitan la calidad de información. El primero es la sensibilidad de la medida, que es, la pendiente (k) de la curva de calibración de la corriente (i) contra la concentración (C) del material que da lugar a la corriente. Cuanto mayor es la sensibilidad, más pequeña es la concentración requerida para obtener una corriente que puede ser medida con la precisión requerida. El segundo factor no tiene relación con la corriente base con la reacción del material de interés. Un ejemplo común en voltarimetria es que la corriente que fluye a través de un electrodo es un capacitor. Esta corriente interfiere con la relación directa entre corriente y concentración, en lugar de $i = kC$ se tiene $i = kC + b$, donde b es la corriente base. Aunque en algunos casos b se puede estimar y obtener de medir la corriente, i , para obtener la cantidad proporcional

$$i - b = kC \quad (2.2)$$

kC es deseable para los valores de b , o el radio b/i algo más pequeño. Cuando b es más pequeño el valor de i es mas bajo y puede ser relacionado con C . El propósito del pulso voltamétrico proporciona grandes valores de k y pequeños valores de b . En un pulso voltamétrico el potencial aplicado en un cierto valor E_o pasa instantáneamente (pulso) a un segundo valor, E_1 . Algunas veces

después de que el pulso es aplicado (con t_m) la corriente es medida. Esta secuencia es mostrada en la figura 2.5. Cuando el pulso es aplicado, una gran corriente capacitiva fluye, sin embargo, esta corriente disminuye con el tiempo mucho más rápido que la corriente esperada para la reacción electroquímica. Haciendo t_m , bastante grande, la corriente base puede hacerse muy pequeña. Pero de otra forma la corriente debida a la reacción electroquímica disminuye también con el incremento de t_m pero con una velocidad más lenta. La técnica para hacer k mayor y b menor es mantener t_m en algún valor intermedio óptimo. Los valores comunes de t_m , los cuales trabajan bien en situaciones experimentales cotidianas, están en el rango de unas pocas milésimas de segundo a unas pocas décimas de segundo (2-200 ms).

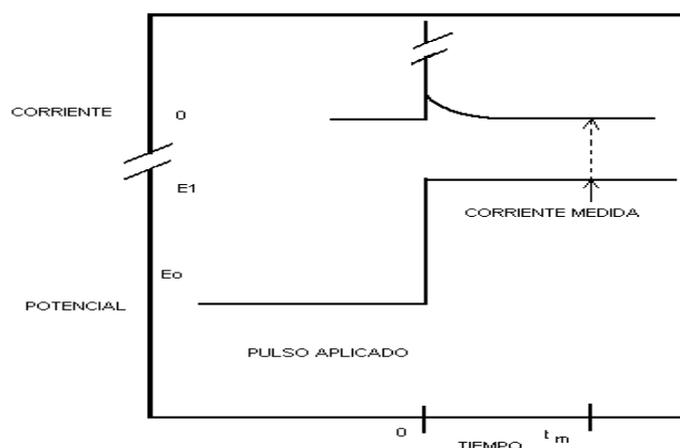


Fig. 2.5 Secuencia potencial-tiempo y respuesta resultante corriente-tiempo en un pulso voltamétrico.

Para obtener mejores mediciones a tiempos cortos, t_m se requieren instrumentos complejos y costosos. Los experimentos más lentos requieren de instrumentos baratos que son fáciles de operar, pero el costo y la dificultad de los experimentos aumenta conforme el valor de t_m disminuye. La forma más utilizada para solucionar este problema es el pulso voltamétrico, tal como se ilustra en la figura 2.6.

Una serie de tiempos son utilizados de los cuales cada uno proporciona una señal de voltaje de cierta duración y velocidad de repetición. Estas señales mandan información al resto del instrumento. Las secuencias de un contador de

tiempo son dadas por pulsos cortos y requiere de tiempos de corriente medida para optimizar la señal, pero ninguna función del contador de tiempo individual o del instrumento puede operar a una alta velocidad de repetición. Por ejemplo, la corriente mostrada en la figura 2.6 se muestra para 16.7 ms, pero existe un intervalo de 0.5 s entre el periodo el cual la medida de corriente puede ser transferida a un dispositivo de salida tan simple como quitar la gráfica registrada. Así, el extenso uso del pulso voltamperométrico se debe a la buena sensibilidad y límites de detección que presenta, pero también por la facilidad de su uso y bajo costo.

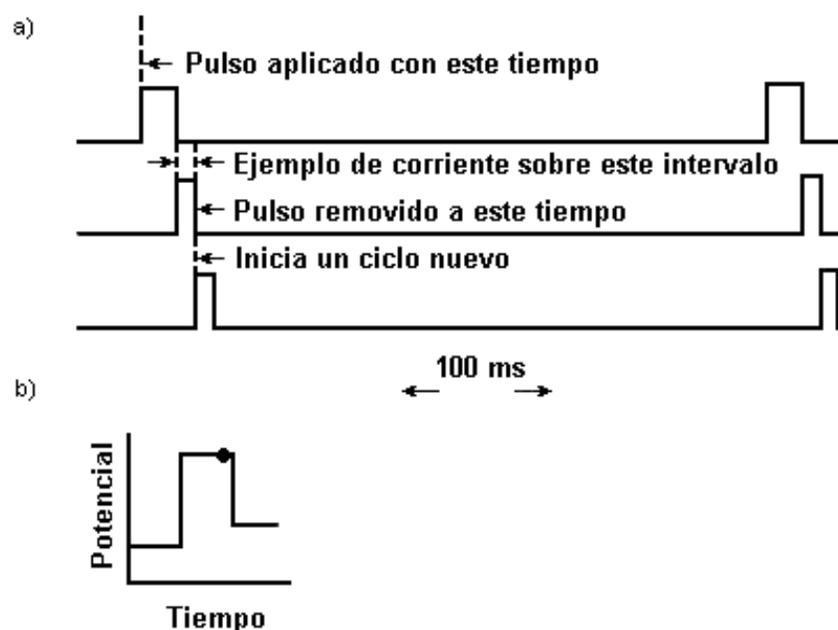


Fig. 2.6. a) Pulsos sincronizados para controlar el pulso aplicado y medir la corriente. b) Período de la medida de corriente.

La idea general del pulso voltamperométrico es emplear una secuencia de pulsos y variando el esquema de corriente medida. Una opción común es la respuesta corriente potencial, y los nombres que se les han dado son indicados en la figura 2.7.

La posición de la respuesta voltamétrica, caracterizada por el potencial de corriente límite media ($E_{l/2}$), o el potencial de corriente máxima (E_p), está determinado por las propiedades de la sustancia que experimenta la reacción.

La magnitud de la corriente límite (i_l), o el pico de corriente (i_p) es proporcional a la concentración de los reactantes en solución.

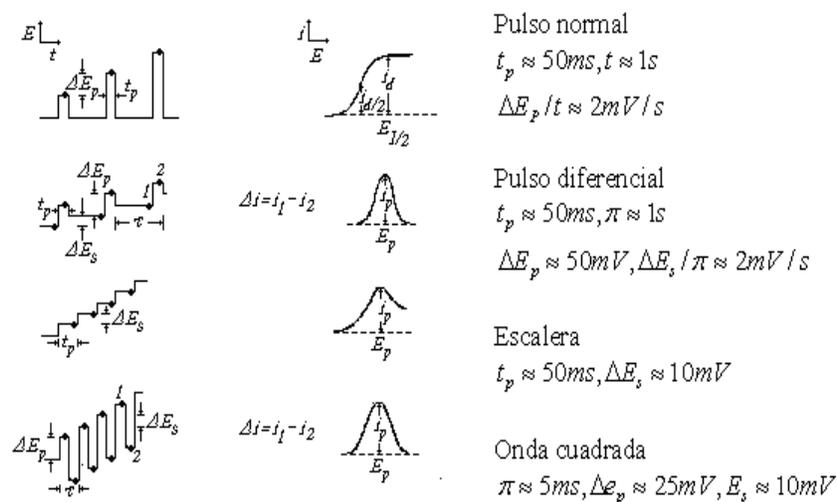


Fig. 2.7. Representación esquemática de las técnicas de pulso voltamétricos comunes.

Si el objetivo del experimento es analítico, las condiciones son seleccionadas y controladas cuidadosamente para evitar complicaciones y mantener una proporcionalidad estricta entre la corriente y la concentración sobre la gama más amplia posible. Entonces, las concentraciones desconocidas en la muestra se pueden determinar por la comparación de la corriente con los estándares de composición conocida.

Si el objetivo es mecánico uno busca las condiciones del sistema para los cuales un leve cambio en las condiciones con una concentración constante produce un cambio significativo en la posición o magnitud de la respuesta corriente-potencial.

2.4 REFERENCIAS

- 1.-J.Allen . R. Bard, Larry . Faulkner. Electrochemical Methods, Fundamentals and applications. Second Edition (2001) 44.
2. H. Matsuda and Y. Ayabe, Z. Electrochem.,59,(1955) 494.

CAPÍTULO III

NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

3.1. INTRODUCCIÓN

Se tienen que describir los fundamentos de los métodos experimentales más frecuentemente usados para la determinación de las velocidades de nucleación en ambientes electroquímicos, así como las densidades numéricas de las partículas generadas y su distribución espacial. Por lo que hacemos referencia a algunos avances recientes en el estudio de la actividad electrocatalítica de partículas metálicas depositadas sobre electrodo de platino y otros materiales, especialmente relacionados con la conversión de energía y su impacto ambiental. También en el siguiente capítulo se describen los principios termodinámicos que explican la formación de núcleos en transformaciones entre fases.

3.2. FORMACIÓN DE FASES SOBRE ELECTRODOS

La aparición de estructuras estables, conocidas como núcleos, es característica en los procesos que involucran transformaciones de fase. Estas estructuras son conglomerados de átomos o moléculas que se constituyen en los centros de propagación de la fase en formación y crecen mediante aportes de material proveniente de la fase madre, involucrando transporte de materia así como, frecuentemente, transformaciones químicas en la interfaz entre el núcleo de crecimiento y la fase madre. La secuencia de eventos que conducen a la formación y crecimiento de los núcleos de la fase en formación reduce la sobresaturación (o energía de Gibbs en exceso) del sistema y ocurre en todas las transformaciones de fase de primer orden. La nucleación de una fase nueva puede producirse entonces como consecuencia de variaciones de temperatura, presión o composición y en forma particular, en sistemas electroquímicos, por cambios del potencial eléctrico.

Los procesos electroquímicos de formación de fases encuentran amplia y variada aplicación práctica, incluyendo los bien conocidos recubrimientos metálicos basados en baños electrolíticos de níquel y cromo que ofrecen protección anticorrosiva, los de oro y plata muy usados en orfebrería y joyería así

como en la industria electrónica, la recuperación y purificación electroquímica de una variedad de metales, o la producción primaria de metales livianos a partir de sales fundidas. La posibilidad de controlar electroquímicamente no solamente la naturaleza química del depósito, sino también sus características físicas, es de interés para la preparación de nuevos materiales y su empleo en la obtención de películas semiconductoras, materiales fotoeléctricos y foto electroquímicos. En una variedad de situaciones, por ejemplo en celdas de combustible, se desea que el electrocatalizador esté disperso en una matriz de alta área específica. Es por ello que aquí se hará énfasis en la formación y crecimiento de partículas de fases nuevas sobre electrodos [1].

3.3. FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS DE LA FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FASES.

A pesar de que frecuentemente es de interés conocer cómo y a qué velocidad ocurren las transiciones de fase, la descripción termodinámica de las transiciones de fase por lo general se desarrolla en términos de las propiedades en equilibrio de las fases involucradas. La descripción de la formación de una fase nueva requiere, sin embargo, tomar en cuenta al menos dos factores adicionales: la contribución a la energía total de los cambios en estados superficiales que ocurren y la influencia de esta contribución sobre la velocidad de formación de la fase. La transformación de una fase en otra ocurrirá solamente cuando las dos fases no estén en equilibrio mutuo. Cuanto mayor sea la desviación del equilibrio, mayor será la tendencia para la transformación. Si ambas fases están bien desarrolladas, es decir, si son lo suficientemente grandes como para que se puedan ignorar los efectos superficiales, entonces la menor desviación del equilibrio que se imponga ocasionará un desplazamiento del borde entre las fases tendiente a minimizar el desequilibrio. No obstante, si las fases no están lo suficientemente desarrolladas, por ejemplo cuando una de ellas ni siquiera se ha formado, la contribución de la superficie inicial a la energía total puede llegar a ser lo suficientemente grande como para impedir la formación de la fase nueva.

Tales sistemas están en equilibrio metaestable y pueden subsistir en esa condición por períodos considerables. Ejemplos comunes de este tipo de equilibrios metaestables son los vapores sobresaturados (sobreenfriados o sobrecomprimidos), los líquidos sobrecalentados y los líquidos sobreenfriados, algunos de los cuales, como los vidrios, se mantienen indefinidamente como sólidos amorfos estables. La fase nueva se genera a partir del sistema metaestable necesariamente en la forma de núcleos. Éstos son conglomerados pequeños de moléculas que en las condiciones prevalecientes se han desarrollado hasta un tamaño lo suficientemente grande como para crecer espontáneamente y por ende asegurar su viabilidad y eventualmente la estabilidad de la fase nueva. Sus propiedades intensivas se diferencian de las de la fase voluminosa correspondiente sólo en cuanto a su pequeño tamaño. Este punto de vista no es necesariamente correcto debido a que las propiedades, la estructura e incluso la composición de los conglomerados pequeños pueden no ser iguales a las de la fase voluminosa, pero este concepto de un “núcleo”, determinado principalmente por su tamaño, es muy útil en el procedimiento de relacionar las descripciones macroscópicas y microscópicas de la formación de fases.

Kelvin [2] demostró que la presión de un vapor en equilibrio con una pequeña gota de líquido a una temperatura dada es mayor cuanto menor sea el radio r de la gota. Si ésta no es demasiado pequeña, su energía superficial se puede representar como el producto del área superficial, $4\pi r^2$, y la tensión superficial microscópica, σ , correspondiente a $r \rightarrow \infty$. El potencial termodinámico del sistema total, compuesto por el vapor V y la gota líquida L , se expresa por la relación.

$$\delta G = \mu_v \delta n_v + \mu_L \delta n_L + \sigma \delta S \quad (3.1)$$

Donde n_v y n_L denotan el número de moléculas de V y L ; μ_v y μ_L son los potenciales químicos referidos a una molécula de la fase voluminosa a la temperatura y presión dadas, y S es el área superficial de la gota. El equilibrio termodinámico en este sistema está determinado por la condición $\delta G = 0$, la cual para un sistema cerrado lleva a la expresión [3].

$$\frac{\mu_v - \mu_L + 4\pi\sigma\partial(r^2)}{\partial n_L} = 0 \quad (3.2)$$

Denotando el volumen ocupado por una molécula en la fase líquida como Ω_L , entonces $n_L = 4\pi r^3 / 3\Omega_L$ y,

$$\frac{\mu_v - \mu_L + 2\sigma\Omega_L}{r} = 0 \quad (3.3)$$

En el caso límite de $r \rightarrow \infty$, esta expresión se reduce a la condición de equilibrio ordinaria entre fases macroscópicas, $\mu_v = \mu_L$. Diferenciando (3.3) y tomando en cuenta que $\partial\mu_v = \Omega_v\partial p$ y que $\partial\mu_L = \Omega_L\partial p$, donde Ω_v es el volumen por molécula en la fase gaseosa y p es la presión, entonces

$$(\Omega_v - \Omega_L)\partial p = 2\sigma\Omega_L\partial\frac{1}{r} \quad (3.4)$$

Despreciando Ω_L frente a Ω_v y considerando el vapor como un gas ideal, para el cual $\Omega_v = kT/p$, donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura, esta ecuación queda expresada en la forma,

$$KTd \ln p = 2\sigma\Omega_L\partial\frac{1}{r} \quad (3.5)$$

La cual lleva a

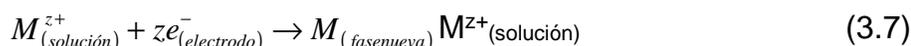
$$\ln\left(\frac{p}{p^\infty}\right) = \frac{2\sigma\Omega_L}{rKT} \quad (3.6)$$

Donde p/p^∞ es la relación entre las presiones ejercidas sobre la superficie de radio de curvatura r y sobre la superficie plana, de radio de curvatura infinito, respectivamente. Este es el punto de partida de la teoría clásica de nucleación. De acuerdo con la ecuación (3.5), los conglomerados pequeños de la fase nueva estarán caracterizados por un exceso de presión de vapor. Si la presión de sobresaturación es mayor que p , el conglomerado continuará creciendo. Si es menor que p , el conglomerado tenderá a evaporarse. En virtud de que todo conglomerado ha debido ser originalmente de tamaño molecular (por ende $p \gg p^\infty$), aún queda la pregunta de cómo aparecen alguna vez los núcleos de una fase.

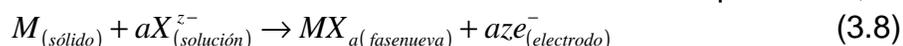
La respuesta a esa pregunta es que todos los sistemas a temperatura finita sufren fluctuaciones y que eventualmente una de esas fluctuaciones producirá un

conglomerado cuya presión de vapor sea menor o igual que la presión de sobresaturación. En ese momento se formará la fase nueva que, de acuerdo con la teoría clásica, seguirá creciendo.

La nucleación electroquímica puede considerarse como una serie de reacciones parciales, donde al menos una de ellas involucra la transferencia de portadores de carga (electrones e iones) a través de la doble capa en la frontera entre dos fases. La velocidad del proceso estará determinada por la diferencia de potencial que exista a través de la doble capa, en reacciones tales como,



Para la reducción de iones de metales a la fase metálica correspondiente, o



Para la formación de un electrodepósito anódico. De acuerdo con Erdey-Gruz y Volmer [4], la sobresaturación, C/C^{∞} , donde C es la concentración de iones en solución en equilibrio con una superficie de radio de curvatura r y C^{∞} es la concentración en equilibrio con la superficie plana, está determinada directamente por el sobre potencial, $\eta = E - E_{rev}$. Donde E es el potencial del electrodo y E_{rev} es el potencial de equilibrio que se establece en la ausencia de flujo neto de corriente. Para el electrodo *metal/ion* metálico, [3]

$$\eta = (RTzF) \ln\left(\frac{C}{C^{\infty}}\right) \quad (3.9)$$

Donde F es la constante de Faraday. Esta relación pone de manifiesto que las condiciones que gobiernan el proceso de nucleación electroquímica pueden ser controladas en forma rápida, precisa y reversible por medio del potencial externamente aplicado.

3.4. CINÉTICA DE LA NUCLEACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.4.1. EL MODELO CLÁSICO DE NUCLEACIÓN

De la ecuación (3.1), la energía de Gibbs de formación de un núcleo se puede describir formalmente como [4],

$$\Delta G = \delta G_{volumen} + \delta G_{superficie} \quad (3.10)$$

Donde

$$\delta G_{volumen} = 4\pi r^3 \Delta G_V \quad (3.11)$$

ΔG_v siendo la energía de Gibbs de formación de la fase voluminosa por unidad de volumen, y

$$\delta G_{\text{superficie}} = 4\pi r^2 \sigma \quad (3.12)$$

$\delta G_{\text{volumen}}$ es siempre una cantidad negativa; no es otra cosa sino la tendencia a ocurrir de la transformación de fase y la manera termodinámica de decir que la fase nueva es estable con respecto a la fase inicial.

Por el otro lado, la contribución superficial, $\delta G_{\text{superficie}}$, es necesariamente positiva porque de lo contrario el área interfacial tendería a maximizarse, lo que equivaldría a diluir la fase nueva en la fase inicial. Para valores pequeños de r este segundo término es grande y predominante, por lo que el cambio total de energía de Gibbs involucrado en la formación del núcleo también es positivo, es decir, $(\partial \Delta G / \partial r)_{r_{\text{pequeño}}} > 0$. Sin embargo, para valores grandes de r es el primer término el que domina y $(\partial \Delta G / \partial r)_{r_{\text{grande}}} < 0$. Es evidente entonces que existirá un valor particular del radio, $r = r^*$, para el cual el cambio de energía de Gibbs sea máximo, es decir, $(\partial \Delta G / \partial r)_r = 0$. Diferenciando (3.10) con respecto a r e igualando a cero resulta

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right)_{r^*} = 4\pi (r^*)^2 \Delta G_v + 8\pi (r^*) \sigma = 0 \quad (3.13)$$

De donde se halla que r^* es

$$r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta G_v} \quad (3.14)$$

A r^* se le conoce como el radio crítico. Los conglomerados con un radio de curvatura menor que r^* tenderán a minimizar su energía desapareciendo en la fase inicial, mientras que los conglomerados mayores tenderán a crecer espontáneamente. Un conglomerado de radio r^* por lo tanto se llama un núcleo crítico. Debido a que $(\partial \Delta G / \partial r)_{r^*} = 0$, el núcleo crítico está en un equilibrio preciso con la fase inicial, es decir, las probabilidades de su crecimiento o su decaimiento se igualan. Si $r \rightarrow r + \delta r$, el conglomerado tenderá a crecer indefinidamente o, alternativamente, si $r \rightarrow r - \delta r$ el conglomerado tenderá a desaparecer. La ecuación (3.14) es una consecuencia directa de (3.5), se la conoce como la

ecuación de Gibbs-Kelvin y relaciona la energía de Gibbs de una interfaz con su radio de curvatura. El trabajo reversible requerido para formar un conglomerado de tamaño crítico a partir de la fase sobresaturada se puede obtener de (3.14) integrando desde $r = 0$ a $r = r^*$ [5],

$$\Delta G_{\text{hom } o}^* = \left(\frac{16\pi}{3} \right) \left(\frac{\sigma^3}{\Delta G_{V_2}} \right) = \left(\frac{\sigma}{3} \right) 4\pi (r^*)^2 \quad (3.15)$$

Donde $\Delta G_{\text{hom } o}^*$ es el trabajo de formación del núcleo crítico en el seno de la solución para la nucleación homogénea. Comparando las ecuaciones (3.14) y (3.5) resulta que tanto el radio del núcleo crítico como el trabajo necesario para su formación son funciones de la relación C/C^∞ . Cuando $C = C^\infty$, es decir, cuando la solución está saturada con respecto a una interfaz de radio de curvatura infinito, el trabajo requerido para formar un núcleo también tiende a infinito, por lo que la transformación de fase no tiene lugar. A medida que la relación C/C^∞ , también conocida como la relación de sobresaturación, aumenta, el radio del núcleo crítico y por lo tanto su trabajo reversible de formación disminuye. La sobresaturación es por lo tanto uno de los factores importantes que establecen el trabajo requerido para formar un núcleo crítico. Pero no es el único, en la mayoría de los casos y sobretodo en condiciones electroquímicas, la formación de una fase ocurre sobre una superficie, y la interacción que se establece entre la fase nueva y la superficie también influye en forma importante en determinar el trabajo reversible de formación de los núcleos críticos, lo cual ocurrirá, preferentemente, sobre los así llamados sitios activos, acerca de los cuales nos referiremos más adelante.

3.4.2. LA DEPOSICIÓN DE UNA FASE LÍQUIDA EN LA INTERFAZ SÓLIDO/SOLUCIÓN

La superficie del líquido hace contacto con la superficie sólida con un ángulo característico θ , conocido como ángulo de contacto [6] y definido como el ángulo entre los planos tangentes al líquido y al sólido a lo largo de la línea de contacto, como se muestra en la figura 3.1.

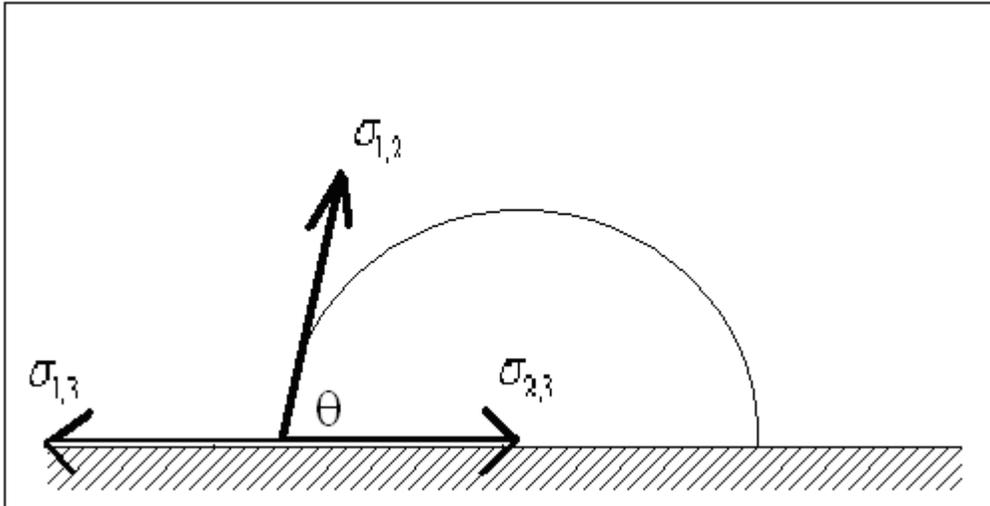


Figura 3.1. Modelo de una gota líquida en contacto con la superficie de un sólido.

Hay tres fuerzas de tensión superficial en cualquier punto de la línea de equilibrio entre las tres fases la tensión superficial $\sigma_{1,2}$ entre el líquido depositado y la solución, dirigida al ángulo de contacto θ , la tensión superficial $\sigma_{1,3}$ entre el sólido y la solución, dirigida en la dirección del plano, y la tensión superficial $\sigma_{2,3}$ debida a la interfaz entre el sólido y el líquido, también sobre el plano pero en sentido contrario a $\sigma_{1,3}$. Para mantener el equilibrio, el sólido reaccionará con una fuerza adicional dirigida hacia su interior, perpendicular a su superficie. La condición de equilibrio se puede expresar por la ecuación de Young,

$$\sigma_{2,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta - \sigma_{1,3} = 0 \quad (3.16)$$

Una segunda relación entre las tres tensiones superficiales se obtiene considerando el trabajo $W_{2,3}$ necesario para separar una unidad de área de la interfaz sólido/solución a través de la ecuación de Dupré; la conservación de la energía requiere que [7].

$$\sigma_{2,3} + W_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \quad (3.17)$$

Restando (3.16) de (3.17)

$$W_{2,3} = \sigma_{1,2} (1 - \cos \theta) \quad (3.18)$$

El trabajo $W_{2,3}$ es máximo cuando $\theta = 0^\circ$ y el líquido moja totalmente al sólido y $W_{2,3}$ es cero cuando $\theta = 180^\circ$ y el líquido no moja al sólido. Por lo tanto el

ángulo de contacto constituye una buena medida de la energía de interacción entre las fases.

El trabajo de formación de una gota sobre una superficie se puede escribir como:

$$\Delta G = \Delta G_v \nu + \sigma_{1,2} S_{1,2} + \sigma_{2,3} S_{2,3} + \sigma_{1,3} S_{1,3} \quad (3.19)$$

Donde ν es el volumen de la gota y $S_{1,2}$, $S_{2,3}$ y $S_{1,3}$ son las áreas superficiales de las diferentes interfaces formadas. Para calcular el trabajo de formación del núcleo crítico basta con conocer la relación $\varphi(\theta)$ del volumen del casquete esférico en contacto con el sólido, ν , al de la esfera con el mismo radio de curvatura, ν_e , en equilibrio con la solución sobresaturada.

El trabajo de formación del núcleo crítico en la superficie (heterogéneo) vendrá dado entonces por el de la esfera con el mismo radio de curvatura, ecuación (3.15), multiplicado por $\varphi(\theta)$.

$$\Delta G_{hetero}^* = \Delta G_{hom o}^* \varphi(\theta) = \frac{16\pi\sigma_{(1,3)}^3}{3\Delta G_v^2} \varphi(\theta) \quad (3.20)$$

El volumen del casquete esférico es $\nu = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \left(\frac{\pi r^3}{3} \right)$ y, dado que

el volumen de la esfera es $\nu_e = \frac{4\pi r^3}{3}$,

$$\varphi(\theta) = \frac{\nu}{\nu_e} = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (3.21)$$

Debido a que $0 \leq \varphi(\theta \leq 1)$, la nucleación en la interfaz siempre se requiere menos energía que la nucleación en el seno de la fase inicial.

Para la descripción de las transformaciones de fase bajo condiciones electroquímicas, es de interés establecer la influencia del sobrepotencial sobre la formación de los núcleos. En estas condiciones, la energía de Gibbs de formación del material en la interfaz, ΔG_v , surge de la transferencia de carga de las especies iónicas a través de la doble capa, por lo que podemos definirla entonces directamente en términos del producto de la carga neta de formación del conglomerado (z) y el sobrepotencial aplicado (η),

$$\Delta G_v = \frac{-zF\eta\rho}{M} \quad (3.22)$$

Donde ρ es la densidad del depósito y M es el peso molecular de la especie depositante. En estos términos, la energía libre de formación de un núcleo crítico sobre un electrodo se puede expresar como:

$$\Delta G_{hetero}^* = \frac{16\pi\sigma^3 M^2 \phi(\theta)}{3\rho^2 z^2 F^2 \eta^2} \quad (3.23)$$

Donde para simplificar la notación hemos escrito σ en vez de $\sigma_{1,3}$. De esta expresión se obtiene que:

$$r^* = \frac{2\sigma M}{\rho z F \eta} \quad (3.24)$$

3.4.3 LA ENERGÍA LIBRE DE FORMACIÓN DE LOS NÚCLEOS

La exposición detallada de los argumentos de Becker-Döring y Zeldovich expuestos en la sección anterior permite identificar las suposiciones y aproximaciones más importantes de la consideración de la cinética de la nucleación:

- a. La primera suposición surge de la eliminación de las velocidades de las reacciones inversas mediante la introducción de una distribución de conglomerados en equilibrio.
- b. Otra simplificación se introduce al despreciar el número de moléculas en los conglomerados cuando son números enteros y suponer que los cambios de energía de Gibbs en la progresión a través del tamaño crítico son continuos. Esta aproximación pudiera considerarse cierta cuando n^* es un número relativamente grande, mayor que, digamos, 100.
- c. Luego se supone que la distribución en equilibrio de los conglomerados puede ser descrita con la ley de distribución de Boltzmann.
- d. Se define una región crítica dentro de la cual la variación de energía de Gibbs del conglomerado durante su tránsito aleatorio a través del espacio de tamaños es pequeña comparada con kT . Dentro de esa

región crítica se supone entonces que σ_n , el coeficiente de difusión en el campo de fuerza, es independiente del tamaño del conglomerado.

- e. Se permite un flujo en estado estacionario de conglomerados a través de la distribución, reincorporando como monómeros a los conglomerados supercríticos que abandonan la región crítica.
- f. Se halla la distribución estacionaria de conglomerados y, postulando que ésta es idéntica a la de equilibrio para conglomerados menores que aquellos dentro de la región crítica, se expresa la velocidad de nucleación en términos de la concentración en equilibrio de conglomerados críticos, determinada únicamente por su energía de Gibbs de formación.
- g. En este último paso se hace una aproximación adicional, se realiza una integración con límite inferior para n de $-\infty$ en lugar del más natural de 1. Esta aproximación no introduce mayor error para valores grandes de n^* , dado que la función a integrar presenta un máximo agudo en $n = n^*$, pero no es válida para valores pequeños de n^* . A pesar de que para un n^* pequeño la integral pudiera resolverse con el límite interior apropiado por métodos numéricos, para el cálculo de ΔG^* tampoco garantiza pequeños valores de n^* .

El tratamiento del factor preexponencial de Becker-Döring y Zeldovich puede considerarse entonces como una buena aproximación para condiciones bajo las cuales sea posible calcular ΔG^* . La principal dificultad en la formulación de la velocidad de nucleación está en la evaluación de la concentración en equilibrio de los conglomerados en términos de su energía libre de formación. La manera clásica de hacerlo es, como ya se escribió, la de considerar a todos los conglomerados independientemente de su tamaño como un mismo tipo de producto, ΔG_n^* es obtenida del cambio de energía libre de Gibbs para su formación a partir de monómeros, como la suma de términos de “volumen” y “superficie”. Para conglomerados pequeños este procedimiento está sujeto a críticas debido a

varias razones. En primer lugar, las propiedades termodinámicas de conglomerados pequeños, por ejemplo su tensión superficial o su composición, se supone que son idénticas a las de la fase extensa en equilibrio. En particular se considera que la composición química del conglomerado es homogénea, pero esto no es así para conglomerados de apenas unos pocos Ångstroms de diámetro. Dado que para ellos el espesor del límite interfacial sería comparable al del radio de curvatura de su superficie, no resulta apropiado extrapolar el concepto normal de tensión superficial a pequeños agregados de moléculas [18]. Dado que la tensión superficial surge de la abrupta discontinuidad entre fases, ésta debiera ser menor a altas curvaturas [19]. El espesor superficial de la región de transición líquido-vapor se ha calculado para varios líquidos simples [10], para argón a $130^\circ k$ es de unos siete u ocho diámetros moleculares. Esto significa que las propiedades termodinámicas de un sistema compuesto de vapor de argón y conglomerados de argón de menos de ≈ 300 moléculas diferirán apreciablemente de las de un sistema compuesto por las fases extensas líquida y vapor, a la misma temperatura. Esta es la base del modelo de la gota difusa [11], según el cual el núcleo presenta, a bajas sobresaturaciones, propiedades uniformes con energía interfacial independiente de la curvatura, pero a medida que aumenta la sobresaturación, el trabajo de formación decrece progresivamente, la interfaz con la fase externa se vuelve cada vez más difusa hasta que ninguna parte del núcleo presenta composición uniforme, la composición en el centro del núcleo se aproxima a la de la fase externa y el radio primero disminuye, pasa por un mínimo y luego se vuelve infinito a medida que el trabajo de formación tiende a cero. En consecuencia, no es posible conocer la energía de Gibbs de deformación de conglomerados pequeños, necesaria para calcular la velocidad de nucleación a menos que se conozca su tensión (o energía) superficial. En un estudio experimental de la nucleación electroquímica de metales a partir de sales fundidas, Hills *et al.* [12] determinaron que el radio del núcleo crítico pasaba por un mínimo a medida que aumentaba la sobresaturación.

El modelo de la gota difusa mencionado arriba predice este comportamiento, pero su adopción traslada el problema de la determinación de la

tensión superficial de conglomerados pequeños a la tarea aún más compleja de calcular la energía de Gibbs de formación de una fase no homogénea. Una alternativa que describe este comportamiento es la de introducir en la expresión clásica de la energía de formación de la superficie, ecuación (3.9), las tensiones superficiales entre el líquido y la fase sobresaturada a los diferentes sobre potenciales [13], en lugar de la tensión en equilibrio entre el líquido y la fase saturada.

No deja de resultar sorprendente que esta extrapolación de las propiedades macroscópicas de los materiales a conglomerados pequeños conduce a un acuerdo razonable con las ecuaciones cinéticas generales de la teoría clásica de nucleación.

3.4.4. EL MODELO ATOMÍSTICO DE LA NUCLEACIÓN

Por las razones expuestas en la sección anterior, el modelo de la gota líquida presenta serias dificultades para describir la velocidad de nucleación cuando el tamaño crítico es de apenas unos pocos átomos, como es común encontrar en los estudios experimentales de la nucleación electroquímica. Para conglomerados tan pequeños, no sólo es que resulta inadecuado el uso de las energías superficiales macroscópicas en el cálculo de las velocidades de nucleación, sino que el propio concepto de energía interfacial queda sujeto a dudas. Por ejemplo, si un conglomerado contiene menos de seis átomos, todos los átomos estarán en su superficie. Sobre esta base, Walton [14] desarrolló una expresión para la concentración de los conglomerados usando mecánica estadística, evitando el concepto de energía superficial, y derivando la velocidad de nucleación sobre bases cinéticas. El razonamiento de Walton sigue de cerca el tratamiento cinético clásico de Volmer [15] pero donde éste usa la termodinámica clásica para determinar las concentraciones en equilibrio de los conglomerados, Walton usa funciones de partición. La expresión para C_n^0 obtenida fue [14]

$$\frac{C_n^0}{N_0} = \left(\frac{C_1}{N_0} \right)^n \exp\left(\frac{E_n}{kT} \right) \quad (3.49)$$

Donde N_0 es la densidad numérica de sitios de adsorción en la superficie del sustrato, que se supone mucho mayor que C_1 , la densidad numérica de átomos adsorbidos, y $E_n = \varepsilon_n - n\varepsilon_1$ es la energía de formación del conglomerado, tomando el cero de la energía potencial como la del átomo adsorbido. En el se halla minimizando las energías de formación de todas las configuraciones posibles de conglomerados de n átomos en todas las orientaciones posibles, cosa que se logra por ensayo y error. Dado que el número de átomos del mayor conglomerado a considerar, es decir, $n^* + 1$, que es el conglomerado estable más pequeño no es un número grande, esto no constituye una limitación seria de la teoría. Por el contrario, la necesidad de examinar por separado todos los posibles conglomerados tiene la ventaja de que la estructura del núcleo crítico puede y debe ser considerada, con las implicaciones que pueda tener sobre la orientación final del depósito. La velocidad de nucleación se calcula suponiendo que todos los conglomerados mayores que el núcleo crítico son separados inmediatamente del sistema. El núcleo crítico está definido como el conglomerado cuya probabilidad de crecer es menor o igual a un medio y que, al incorporar un átomo, adquiere una probabilidad de crecer mayor que un medio. La posibilidad de decaimiento de núcleos supercríticos es considerada como poco probable y por lo tanto despreciada. La velocidad de nucleación queda expresada como:

$$J = R \frac{\sigma_{n^*}}{a} \left(\frac{Ra^2}{v} \right)^{n^*} \exp \left\{ \frac{[(n^* + 1)Q_{ad} + E_{n^*} - Q_D]}{kT} \right\} \quad (3.50)$$

Donde R es la velocidad de incidencia de átomos al sustrato, σ_{n^*} es la sección transversal de captura del núcleo crítico, a es la separación entre sitios de adsorción, v es una frecuencia de intentos, Q_{ad} es la energía de unión con la superficie y Q_D es la energía de activación para la difusión superficial. Dado que n^* sólo puede adoptar valores enteros, un mismo tamaño de núcleo crítico debiera operar sobre un intervalo de temperaturas, y se espera obtener discontinuidades en la velocidad de nucleación al ocurrir cambios en este tamaño a lo largo de diferentes intervalos de temperatura. Tratando el proceso de agregación como una cadena infinita de intermediarios con concentraciones relativas determinadas por

sus respectivas velocidades de crecimiento y decaimiento [16] evita por completo el concepto de núcleo crítico pero, desafortunadamente, no conduce a expresiones analíticas de la velocidad de nucleación sin un número adicional de suposiciones, aunque se puede obtener expresiones explícitas para ciertos casos límite [17]. Stoyanov [18] reexaminó la teoría atomística de nucleación heterogénea de Walton y dedujo la velocidad de nucleación evitando tanto los conceptos de núcleo crítico como de concentración en equilibrio de conglomerados, partiendo de la expresión para la velocidad de nucleación en estado estacionario obtenida por Becker y Döring [19], es decir,

$$J_s = \frac{\omega_{+1}C_1}{1 + \sum_{i=2}^m \frac{\omega_{-2}\omega_{-3}\dots\omega_{-i}}{\omega_{+2}\omega_{+3}\dots\omega_{+i}}} \quad (3.51)$$

Donde ω_{+i} y ω_{-i} son las frecuencias de incorporación y separación de átomos, respectivamente, de un conglomerado consistente de i átomos, dadas por

$$\omega_{+1} = \alpha_i \frac{C_i}{N_0} v \exp\left(-\frac{Q_D}{kT}\right) \quad (3.52)$$

Y

$$\omega_{-1} = \beta_i v \exp\left[-\frac{(E_i - E_{i-1} + Q_D)}{kT}\right] \quad (3.53)$$

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

$$\alpha_i = \beta_{i+1} \quad (3.54)$$

La suma en el denominador de (3.51) se toma hasta un tamaño arbitrario m que se puede definir, por ejemplo, como el tamaño mínimo observable experimentalmente. Por lo tanto, J_s se convierte en la velocidad con que el mayor conglomerado invisible se vuelve detectable y, en vista de que la velocidad en estado estacionario es igual para todos los tamaños de los conglomerados, el

tamaño del núcleo crítico no necesita ser definido. Sustituyendo (3.52) y (3.53) en (3.51) se obtiene la velocidad de nucleación en estado estacionario como:

$$J_s = \frac{\omega_{+1} C_1}{1 + \sum_{i=2}^m \frac{\beta_j N_0 \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \exp\left(\frac{-E_{j-1}}{kT}\right)}{\beta_{j+1} C_1}} \quad (3.55)$$

Recordando que $E_1 = 0$ y que $\alpha_1 = \beta_2$, se puede desarrollar el producto en el denominador para obtener:

$$J_s = \frac{\omega_{+1} C_1}{1 + \sum_{i=1}^m \frac{\beta_2}{\alpha_i} \left(\frac{N_0}{C_1}\right)^{i-1} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right)} \quad (3.56)$$

La ecuación (3.56) se reduce a (3.50) cuando cualquiera de los términos en la suma del denominador es mucho mayor que los demás, lo cual recupera el concepto de núcleo crítico.

La velocidad de formación electroquímica de fases de acuerdo con el modelo atomístico fue deducida por Milchev et al. [20], considerando que las frecuencias de agregación de átomos para conformar conglomerados estables de n^* átomos, y decaimiento a conglomerados no estables (subcríticos) conformados por $n^* - 1$ átomos, vienen dadas por:

$$\omega_{+n^*} = k_{+n^*} - 1c \exp\left(\frac{U_{n^*-1} - (1 - \alpha_e) z e_0 (E_0 + \eta)}{kT}\right) \quad (3.57)$$

Y

$$\omega_{-n^*} = k_{-n^*} \exp\left(\frac{U_{-n^*} + \alpha_e z e_0 (E_0 + \eta)}{kT}\right) \quad (3.58)$$

Donde U_{n^*-1} y U_{-n^*} son las energías de transferencia de iones electrodepositantes desde la solución al conglomerado y viceversa, c es su concentración en solución, α_e es el coeficiente de transferencia electrónica, e_0 es la carga del electrón y E_0 es el potencial de equilibrio de la reacción de

electrodeposición. De acuerdo con (3.58), $U_{-n^*} - U_{n^*-1} = \varphi_{n^*}$ representa el trabajo de separación de un átomo del conglomerado de n^* átomos. Además, si la densidad numérica N_0 de sitios disponibles para adsorción de átomos en la superficie del electrodo está en suficiente exceso respecto a la densidad numérica N_1 de átomos adsorbidos, esta última está dada por:

$$N_1 = \left(\frac{N_0 - N_1}{N_0} \right) \exp\left(\frac{ze_0\eta}{kT} \right) \quad (3.59)$$

De esta manera

$$\frac{\omega_{-n^*}}{\omega_{+n^*-1}} = \frac{k_{-n^*}}{k_{+n^*-1}} \frac{1}{c} \exp\left(-\frac{\varphi_{n^*}}{kT} \right) \exp\left(-\frac{ze_0(E_0 + \eta)}{kT} \right) \quad (3.60)$$

Y la velocidad de nucleación queda expresada como

$$J_s = Z_c N_0 \exp\left(\frac{U_n - (1 - \alpha_e)ze_0E_0}{kT} \right) \exp\left(\frac{\Phi(n^*)}{kT} \right) \exp\left(\frac{(n^* + 1 - \alpha_e)ze_0\eta}{kT} \right) \quad (3.61)$$

Donde Z contiene la relación de los productos de las frecuencias de agregación y separación de conglomerados hasta llegar al crítico y $\Phi(n) = n\varphi_{1/2} - \sum \varphi_i$ representa la diferencia de energía de n átomos cuando forman parte de un cristal infinitamente grande por un lado, y cuando forman un conglomerado independiente en la superficie del electrodo. Por el otro, es decir, $\Phi(n)$ representa la energía superficial del conglomerado de n átomos.

3.5. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FASES.

3.5.1. DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE NUCLEACIÓN MEDIANTE ANÁLISIS DE TRANSITORIOS DE CORRIENTE POTENCIOSTÁTICOS

Los estudios experimentales de la formación electroquímica de fases pueden llevarse a cabo bien sea por observación directa de la superficie del electrodo, determinando la variación con el tiempo del número de cristales en la superficie del electrodo [21-27] o por el procedimiento indirecto de relacionar la corriente con el número de núcleos [28, 29], para lo cual es necesario conocer la velocidad de crecimiento del depósito. En muchos casos de reacciones

electroquímicas de formación de fases, notablemente en la electrodeposición de metales con actividad electrocatalítica a partir de sales fundidas [30] o soluciones acuosas [31], el paso de transferencia de carga es rápido y las velocidades de crecimiento de los núcleos maduros (supercríticos) quedan bien descritas por la transferencia de masa de los iones electrodepositantes a los centros de crecimiento. Los núcleos son tan pequeños que pueden ser considerados como ultramicroelectrodos [32] y en esos términos, el flujo de corriente controlado por difusión a una hemisfera de radio r_0 aislada sobre la superficie viene dado por [29, 33]:

$$I = 2\pi z F D c r_0 \quad (3.62)$$

Donde zF es la carga molar transferida durante el proceso de electrodeposición y D es el coeficiente de difusión de los iones electrodepositantes en el seno de la solución. Esa misma corriente impulsa también el crecimiento del depósito; de acuerdo con la ley de Faraday,

$$I = \frac{zF\rho}{M} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (3.63)$$

Por lo que

$$2\pi z F D c r_0 = \frac{zF\rho}{M} 2\pi r_0^2 \frac{dr}{dt} \quad (3.64)$$

De donde resulta que el radio del núcleo aislado a un tiempo t después de su aparición sobre la superficie del electrodo está dado por:

$$r_0 = \sqrt{\frac{2DcMt}{\rho}} \quad (3.65)$$

Y que la corriente de crecimiento del núcleo en función del tiempo es:

$$I(t) = \frac{\pi z F (2Dc)^{3/2} M^{1/2} t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (3.66)$$

Por lo general, los estudios experimentales de la cinética de formación de fases metálicas sobre electrodos se conducen pulsando el potencial desde un valor positivo a otro negativo con respecto al reversible de la reacción de electrodeposición. Cabe esperar que a sobrepotencial constante las velocidades de nucleación y crecimiento permanezcan invariables a lo largo del experimento,

lo cual facilita la interpretación de los resultados. En condiciones potencioestáticas, entonces, por lo general se considera que la velocidad de nucleación en estado estacionario, J_s , mantiene un valor constante, A , dependiente del sobrepotencial aplicado. El valor de A se puede obtener mediante análisis de la corriente, que representa la velocidad global del proceso de electrodeposición.

Para una superficie real a sobrepotencial constante, entonces, la velocidad de aparición de núcleos sobre una densidad numérica N_0 de sitios activos para la nucleación se puede expresar como [34]:

$$\frac{dN}{dt} = (N_0 - N)A \quad (3.67)$$

Que luego de integración con $N=0$ para $t=0$ proporciona la densidad numérica de núcleos en función del tiempo:

$$N = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (3.68)$$

La literatura reporta valores de N_0 en el intervalo $10^4/cm^2 < N_0 < 10^{10}/cm^2$, muchas veces dependientes del potencial, pero siempre mucho menores que la densidad atómica superficial, $ca = 10^{15}/cm^2$ [35, 36].

Para valores muy pequeños de A ($\ll 1/t$) A , esta ecuación se reduce a $N = N_0At$ y se dice que la nucleación es progresiva, mientras que $N = N_0$ para valores muy grandes de A , en cuyo caso el número máximo de núcleos se alcanza inmediatamente después de la perturbación del potencial y la nucleación es instantánea. En condiciones de nucleación múltiple, la densidad de corriente se puede expresar como la convolución de las velocidades de crecimiento de los núcleos individuales en el instante t posterior a su nacimiento en el instante u (3.66), y su aparición sobre la superficie, $\partial N / \partial u = AN_0 \exp(-Au)$, ecuaciones (3.67) y (3.68) [37]:

$$i(t) = \frac{\pi z F (2Dc)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} \int_0^t (t-u)^{1/2} \frac{dN}{dt} du \quad (3.69)$$

La solución de (3.69) se puede expresar como:

$$i(t) = \frac{\pi z F (2Dc)^{3/2} M^{1/2} N_0 t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \Phi \quad (3.70)$$

Donde

$$\Phi = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} e^{-\lambda^2} d\lambda \quad (3.71)$$

La función $\Phi(At)^{1/2}$, la integral de Dawson, es una función tabulada [38]. Para $At \geq 20$, $\Phi \rightarrow 1$ y la ecuación (3.70) describe la densidad de corriente correspondiente a una nucleación “instantánea”, proporcional a $N_0 t^{1/2}$ para $At \leq 0.2$, $\Phi \rightarrow (2/3)At$ y la densidad de corriente es proporcional a $(2/3)N_0 At^{3/2}$, correspondiente al caso límite de nucleación “progresiva”.

La ecuación (3.70) y las situaciones límite de nucleación “instantánea” y “progresiva” que ella describe son válidas sólo en las etapas muy iniciales del proceso de electrodeposición, cuando el número de núcleos y su tamaño son lo suficientemente reducidos como para que el crecimiento ocurra en forma mutuamente independiente. La descripción general del transitorio de corriente requiere considerar estas interacciones [34, 37, 39-46]. Inicialmente, como ya discutimos, los núcleos crecen en forma mutuamente independiente y el crecimiento está controlado por la difusión (hemi) esférica a los núcleos aislados (el comportamiento a “tiempos cortos”). Después de algún tiempo, los campos difusionales alrededor de cada núcleo interactúan (se “solapan”), hasta que, eventualmente, el crecimiento del depósito queda controlado por la difusión lineal hacia la superficie plana del electrodo (el comportamiento a “tiempos largos”). Para superar las dificultades de análisis del problema de muchos cuerpos que resulta, algunos modelos han tomado cuenta del solapamiento de los campos difusionales tridimensionales mediante el teorema de Avrami [47], bien sea rebanándolos [41] o proyectándolos sobre el plano del electrodo en la forma de zonas de difusión circulares [34, 37, 39, 40, 46]. Otros tratamientos del problema han evitado el concepto de Avrami por medio de aproximaciones de campo medio [42] o con el cálculo mecánico estadístico del crecimiento de los núcleos [44, 48], pero restringiendo la consideración solamente al caso de crecimiento después de la formación rápida de un arreglo de núcleos al principio del experimento, es decir, nucleación “instantánea”. Otros desarrollos [49, 50] han considerado los cambios de concentración que ocurren alrededor de los núcleos durante su crecimiento

bajo control difusivo y los efectos de estos cambios sobre la velocidad de nucleación y la distribución espacial de los núcleos, pero no discuten la determinación de la velocidad de nucleación A y la densidad numérica de sitios activos para la nucleación N_0 a partir de datos experimentales.

Los modelos que permiten determinar A y N_0 obtienen el transitorio de corriente a partir del flujo de materia a centros de crecimiento “libres”, no interactuantes, considerando zonas de difusión circulares alrededor de ellos, con radios r_d dependientes del tiempo. Como se muestra en la figura 3.2, éstas son proyecciones bidimensionales de campos difusionales tridimensionales que definen, para un núcleo hemisférico de radio r_0 , un área equivalente de superficie del electrodo a la cual difunde, por difusión plana, la misma cantidad de material que difunde por difusión esférica a la superficie del núcleo.

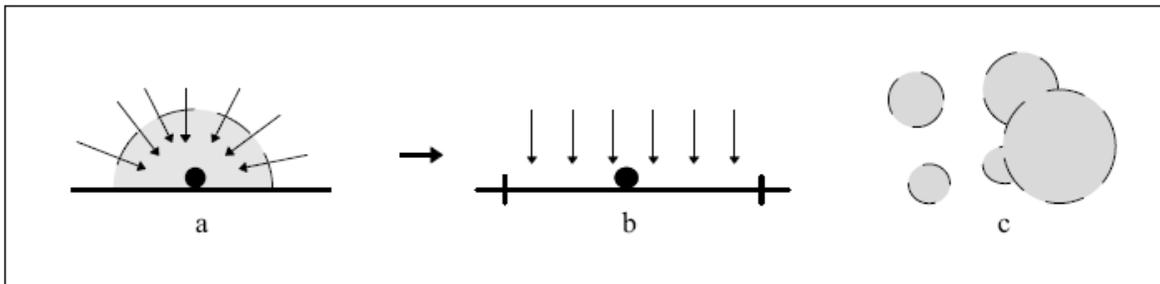


Figura 3.2. Proyección de campos difusionales hemisféricos (a) al plano superficial del electrodo, que definen zonas de difusión planas (b), cuyo solapamiento se muestra en (c).

El balance de masas queda expresado por:

$$\frac{\pi z F (2 D c)^{3/2} M^{1/2} (t-u)^{1/2}}{\rho^{1/2}} = \frac{z F D c (\pi r_d^2)}{\pi D (t-u)^{1/2}} \quad (3.72)$$

Donde el término de la izquierda es la corriente a un núcleo hemisférico aislado (2.59), y el término de la derecha es la corriente de Cottrell para un electrodo plano de área equivalente πr_d^2 , generado en el momento de nacimiento del núcleo. De esta forma el flujo radial (densidad de flujo x área) igualado al flujo plano a la zona de difusión, define su área como [34].

$$\pi r_d^2 = (2\pi)^{3/2} D (cM / \rho)^{1/2} (t-u) \quad (3.73)$$

Pero los núcleos no crecen libremente y su interacción solapa las respectivas zonas de difusión. Este solapamiento se puede tomar en cuenta con el teorema de Avrami [47],

$$\theta_d = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad (3.74)$$

donde θ_d es la fracción de la superficie del electrodo cubierta por zonas de difusión planas y θ_{ex} es la cobertura “extendida”, es decir, la porción de la superficie que estaría cubierta en la ausencia de solapamiento,

$$\theta_{ex} = \frac{\pi^{3/2}(2Dc)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} AN_0 \int_0^t (t-u) \exp(-Au) du \quad (3.75)$$

que después de integrar resulta en

$$\theta_{ex} = 2\pi(2MDc/p)^{1/2} N_0 (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \Theta = \alpha At \Theta \quad (3.76)$$

$$\text{Donde } \alpha = (2\pi)^{3/2} D \left(\frac{cM}{\rho} \right)^{1/2} \frac{N_0}{A}$$

Y

$$\Theta = 1 - \left(\frac{1 - e^{-\alpha t}}{\alpha t} \right) \quad (3.77)$$

La cobertura de la superficie del electrodo con zonas de difusión, considerando el solapamiento, queda expresada de la siguiente forma:

$$\theta_d = 1 - \exp[-\alpha At - 1 + e_{-At}] \quad (3.78)$$

El caso “instantáneo” corresponde al límite $\alpha \rightarrow 0$ de una velocidad de nucleación A muy alta sobre una densidad numérica N_0 reducida de sitios activos; el otro caso extremo es el de la nucleación “progresiva”, cuando A es muy baja y/o N_0 es muy grande, en cuyo caso $\alpha \rightarrow \infty$. La densidad de corriente se obtiene como el flujo difusivo plano a un electrodo de área fraccional θ_d :

$$i(t) = \frac{zFDc}{\delta} \theta_d \quad (3.79)$$

El espesor δ de la capa de difusión surge del balance de masas obtenido [46] igualando las ecuaciones (3.70) y (3.79)

$$\frac{\pi z F (2Dc)^{3/2} M^{1/2} N_0 t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \Phi = \frac{zFDc}{\delta} \theta_{ex} \quad (3.80)$$

Como

$$\delta = (\pi Dt)^{1/2} \frac{\Theta}{\Phi} \quad (3.81)$$

Según esta expresión [46], la velocidad de expansión de la capa de difusión depende de la constante de velocidad de nucleación, pero no de la densidad de sitios activos. Para nucleación instantánea $\delta = (\pi Dt)^{1/2}$, mientras que para el caso de nucleación progresiva $\delta = (3/4)(\pi Dt)^{1/2}$. De las ecuaciones (3.70), (3.76) y (3.80) se desprende entonces que la densidad de corriente está descrita por [34, 46]:

$$i(t) = \frac{zFDc}{(\pi Dt)^{1/2}} \frac{1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} e^{\lambda^2} d\lambda}{1 - \left(\frac{1 - e^{-At}}{At}\right)} \left\{ 1 - \exp \left[- (2\pi)^{3/2} D (cM/\rho)^{1/2} N_0 t \left(1 - \left(\frac{1 - e^{-At}}{At}\right) \right) \right] \right\} \quad (3.82)$$

Debido a varias razones, la electrodeposición de mercurio es un buen sistema modelo para el estudio experimental de los fundamentos de la formación electroquímica de fases. Por un lado, el producto que se obtiene son gotas líquidas de mercurio, lo cual corresponde excelentemente con el modelo de la gota líquida de la teoría clásica de la nucleación.

La transferencia electrónica es rápida [35] y por lo tanto el crecimiento de los núcleos de mercurio está controlado por el transporte de materia hacia su superficie [31]. Por otro lado, las propiedades de la interfaz formada entre mercurio y las soluciones acuosas ha sido objeto de estudio en electroquímica durante más de un siglo, por lo tanto están bastante bien entendidas.

Por lo general sólo una pequeña fracción de la superficie es activa para la nucleación, la densidad numérica de sitios activos suele ser dependiente del potencial y mucho menor que la densidad atómica de la superficie [35]. El análisis de transitorios de corriente según (3.82) también permite obtener las densidades numéricas de los sitios en la superficie.

3.6. REFERENCIAS

1. E. Budevski, G Staikov ,W.J Lorenz Electrochemical Phase formation and growth, John Wiley & Sons, Nueva York(1996).
2. W. Thomson Proc Roy Soc Edinb 7 (1870) 63.
3. B.R. Scharifker, J. Mostany Electrocrystalización de metales con actividad electrocatalítica1 (1996) 92-134
4. T. Erdey-Gruz ,M. Volmer Phys Chem 157 (1931) 165.
5. J.W. Gibbs Collected Works, Thermodynamics Yale University. Press, New Haven 1 (1948).
6. T. Young Phil Trans Roy Soc (Londres) 1 (1805) 65.
7. R. Aveyardy ,D.A Haydon An introduction to the principles of surface chemistry Cambridge University Press, Cambridge (1973) 74.
8. M. Volmer ,A.Z Weber Phys Chem 119 (1926)277.
9. L.Z. Farkas, Phys Chem 125 (1927) 236.
10. R. Becker ,W. Döring Ann Phys 24 (1935) 719.
11. J.B. Zeldovich Acta Phys Chem URSS 1 (1943)18.
12. H.A Kramers Physica 7 (1940) 284.
13. E.Parzen Stochastic processes Holden-Day, San Francisco. (1962).
14. J. Frenkel Kinetic theory of liquids Clarendon Press, Oxford (1946).
15. E.A. Guggenheim Trans Faraday Soc 36 (1940) 408.
16. R.C. Tolman Chem Phys 17 (1949) 333.
17. K.S.C. Freeman , I.R. McDonald Molec Phys 26 (1973) 529.
18. J.W. Cahn ,J.E. Hilliard Chem Phys 31 (1959) 688.
19. G.S Hills, D.J. Schiffrin ,J. Thompson Electrochim Acta 19 (1974) 671.
20. R. McGraw ,H. Reiss Statist Phys 20 (1979) 385.
21. D. Walton Chem Phys 37 (1962) 2182.
22. M. Volmer Elektrochem 35 (1929) 555.
23. G. Zinsmeister Vacuum 16 (1966) 529.
24. R.M. Logan Thin Solid Films 3 (1969) 59.
25. S. Stoyanov Thin Solid Films 18 (1973) 91.
26. A. Milchev , S. Stoyanov ,R. Kaishev Thin Solid Films 22 (1974) 255.

-
27. R. Kaischew, B. Mutaftchiew *Electrochim Acta* 10 (1965) 643.
 28. S. Toshev, A. Milchev, K. Popova, I. Markov *Acad Bula Sci* 22 (1969) 1413.
 29. M. Fleischmann, H.R. Thirsk *Electrochim Acta* 2 (1960) 22.
 30. G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thompson *Electrochim Acta* 19 (1974) 657.
 31. F. Lantelme, J.J. Chevalet *Electroanal Chem* 121 (1981) 311.
 32. B.R. Scharifker, G.J. Hills *Electroanal Chem* 81 (1981) 130.
 33. B.R. Scharifker En: Bockris JO'M, Conway BE, White RE (eds) *Modern aspects of electrochemistry*, Plenum Press, Nueva York, 22 (1992) 467.
 34. S.J. Fletcher *Chem Soc Faraday Trans-1*, 79 (1983) 467.
 35. B.R. Scharifker, J.J. Mostany *Electroanal Chem* 13 (1984) 177.
 36. J. Mostany, J. Mozota, B.R. Scharifker *Electroanal Chem* 25 (1984) 177.
 37. E. Michailova, A. Milchev *J Appl Electrochem* 21 (1990) 170.
 38. Sluyters-Rehbach M, Wijenberg JHOJ, Bosco E, Sluyters JH *J Electroanal Chem* 236,1(1987).139.
 39. M. Abramowitz, I.A. Stegun *Handbook of mathematical functions*, Dover, Nueva York, (1965) 298.
 40. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker *J Electroanal Chem* 138.(1982) 225.
 41. B.R. Scharifker, G. Hills *Electrochim Acta* 28.(1983) 879.
 42. E. Bosco, S.K. Rangarajan *J Electroanal Chem* 134.(1987) 213.
 43. P.A. Bobbert, M.M. Wind, J. Vlieger *Physica A* 146.(1987) 69.
 44. M.V. Mirkin, A.P. Nilov *J Electroanal Chem* 283.(1990) 35.
 45. M. Tokuyama *Physica A* 169.(1990) 147.
 46. B.R. Scharifker, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, I. González *J Electrochem Soc* 146.(1999) 1005.
 47. L. Heerman, A. Tarallo *J Electroanal Chem* 470.(1999) 70.
 48. M. Avrami *J Chem Phys* 7.(1939) 1103.
 49. M. Tokuyama, Y. Enomoto *J Chem Phys* 94.(1991) 8234.
 50. A. Milchev, W.S. Kruijt, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters *J Electroanal Chem* 362.(1993) 21.

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

Se estudió el proceso de depósito de cobalto a partir de una solución 10^{-2} M de $CoSO_4$ más 1M Na_2SO_4 , a temperatura ambiente. Se utilizó un electrodo de referencia de $Ag/AgCl$, un electrodo auxiliar de carbón grafito y un electrodo de trabajo de platino policristalino.

Antes de cada experimento, se pulió el electrodo de trabajo, hasta obtener un acabado espejo. El pulido del electrodo se realizó con alúmina menor de 0.05 micras, un minuto en sentido horario y un minuto anti horario.

Para llevar a cabo el estudio se emplearon técnicas electroquímicas estacionarias tales como: voltamperometría cíclica, y cronoamperometría. El control de los experimentos se realizó con ayuda de un Potenciostato Electrochemical Analyzer BAS100B, con interfase gráfica BAS100W, conectado a una computadora personal para la adquisición y análisis de los datos experimentales.

4.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Las familias de voltamperogramas se realizaron bajo las siguientes condiciones:

Velocidad de rotación del electrodo 0, 20, 50, 100, 200,300 rpm

Potencial inicial: 600 mV

Potencial final: 600 mV

Potencial intermedio: -900 mv

Velocidad de barrido: 10, 20, 30, 40, 50, 80, 100,150 mV/s.

4.2 CRONOAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Las familias de cronoamperogramas se realizaron bajo las siguientes condiciones:

Velocidad de rotación del electrodo 0, 20, 50, 100, 200, 300 rpm.

Potencial inicial: 600 mV

Potencial alto: 600 mV

Potencial bajo: 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50, 0, -50, -100, -150, -200, -250, -300, -350, -400, -450, -500, -550, -600, -650, -700, -800, -850, -900 mV

Pulsos de 32 segundos

Sensibilidad 10 microamperios (a partir de -700 la sensibilidad cambia a 100 miliamperios)

CAPÍTULO V

ESTUDIO VOLTAMÉTRICO

5.1 RESUMEN

Los depósitos de cobalto soportados en platino, tienen amplia aplicación en la construcción de dispositivos destinados al almacenamiento magnético y magnetoóptico de información [1-3]. Otra posible aplicación es el crecimiento controlado de nanoestructuras con potenciales aplicaciones en el campo de la electrónica [2-6]. Se ha reportado que es posible obtener estos depósitos por medios electroquímicos, controlando variables tales como la concentración del baño electrolítico y los potenciales aplicados. Dado lo anterior, en el presente capítulo, se realizó un estudio voltamperométrico, de los procesos de depósito de cobalto sobre un electrodo de platino policristalino a partir de una solución de depósito 0.01 M $CoSO_4$ + 1 M Na_2SO_4 , con la intención de encontrar los potenciales eléctricos donde inicia el proceso de depósito.

5.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.3 ESTUDIO TERMODINÁMICO

La composición química del depósito en el baño juega un papel muy importante durante el proceso de electrodepositación. Así que, una especie química específica en el baño de depósito puede inducir cambios en la termodinámica y parámetros cinéticos durante el proceso de electrodeposición. A partir de esto, algunas veces podemos modificar la estructura electrónica del sustrato. Sin embargo, en afán de estabilizar las especies químicas en el baño de depósito y los potenciales de equilibrio bajo nuestras condiciones experimentales, hemos realizado un estudio termodinámico empleando diagramas de Pourbaix [7]. Las constantes de equilibrio de los diferentes procesos químicos asociados a sus especies, se ha consultado en la literatura [7]. Bajo nuestras condiciones experimentales, la especie química predominante de Co es el $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ a un pH de 7.1. El potencial de equilibrio para el complejo $[Co(H_2O)_6]^{2+} / Co^0$ es -0.343 V vs NHE, ver figura 5.1.

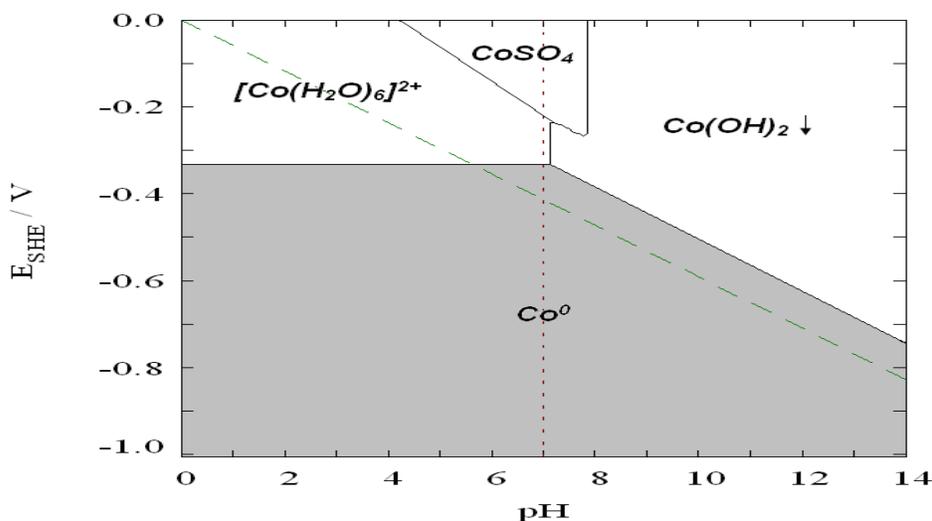


Figura 5.1 Diagrama de Pourbaix para el sistema $CoSO_4$ (0.01M) + 1 M de Na_2SO_4 . El potencial de equilibrio para el complejo $[Co(H_2O)_6]^{2+} / Co^0$ es -0.343 V vs. NHE.

5.4 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO.

5.4.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

Mediante voltametría cíclica [8, 12] es posible determinar los potenciales de inicio de cristalización y de disolución del depósito de cobalto sobre la superficie del electrodo de trabajo. La figura 5.2 muestra un voltamperograma típico para el sistema Pt/0.01M $CoSO_4$ + 1.0 M Na_2SO_4 , cuando se somete a un barrido de potencial de 400 a -900 mV a una velocidad de barrido de 20 mV/s y una velocidad de rotación del electrodo de 100 rpm. El barrido se inició en la región de corriente nula donde no se registran procesos electroquímicos en la superficie del electrodo. Se continúa el barrido en dirección catódica, y aproximadamente en -500 mV se observa el inicio de la disminución de corriente (E_{crist}), lo que puede deberse a un proceso de electrocristalización simultánea con la evolución de hidrógeno. En -900 mV ($E_c J_c$), se invierte el sentido del barrido hacia la región anódica donde se determina un potencial de cruce (E_{equia}), atribuyéndolo al potencial de equilibrio aparente del sistema Co/Co^{2+} . Continuando en esta dirección se registró un pico localizado en -419 mV (E_{a2}) el cual es atribuido a la disolución de una fase de cobalto [13-15].

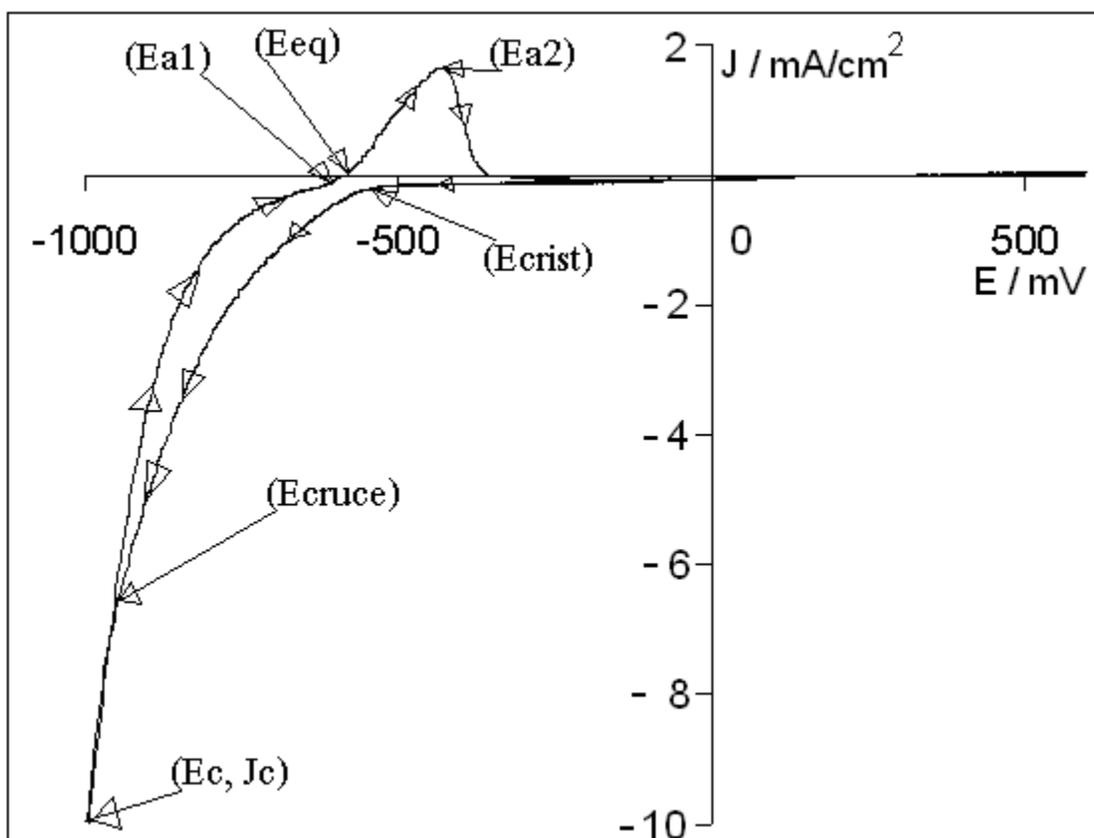


Figura 5.2. Voltamperograma cíclico típico obtenido en Pt 0.01 M $CoSO_4$ + 1.0 M Na_2SO_4 a una velocidad de barrido de 20 mV/s y una velocidad de rotación de 100 rpm.

5.5 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO Y DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN DEL ELECTRODO.

Con la intención de identificar el comportamiento del sistema sobre el electrodo de platino, se obtuvieron voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido y de rotación del electrodo. La figura 5.3 muestra que, conforme aumenta la velocidad de barrido, a 0 rpm, el potencial de cristalización (E_{crist}) aumenta y los picos anódicos (E_{a2}) tienen valores más positivos, esto indica, que se necesita un mayor requerimiento energético para depositar el ión metálico sobre la superficie del electrodo a altas velocidades de barrido y 0 rpm. La variación de los potenciales de electrocristalización y cruce catódico, se resumen en las Tabla 5.1 y 5.2. En el presente caso no fue posible determinar el

potencial de pico catódico, debido a que existe un traslape del proceso de reducción de cobalto con el proceso de reducción de hidrógeno.

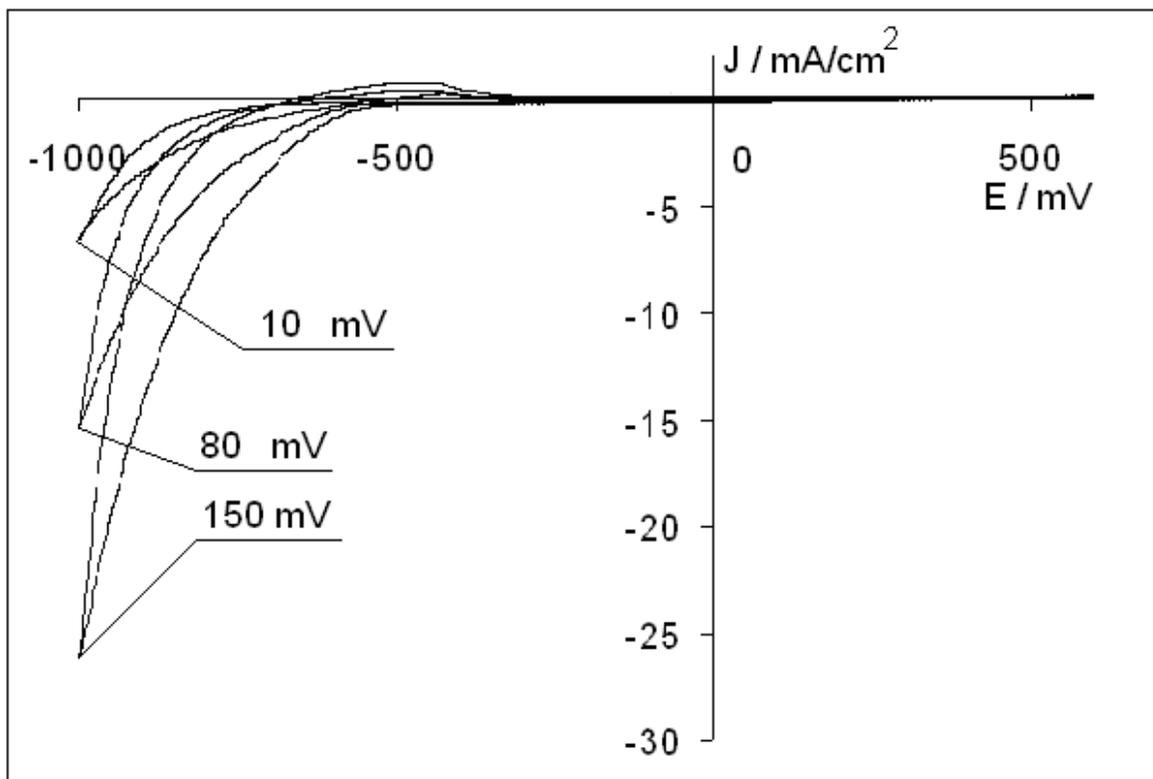


Figura 5.3. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido (10,80 y 150 mV) y a 0 rpm en Pt 0.01 M $CoSO_4$ + 1.0 M Na_2SO_4

TABLA 5.1 POTENCIALES DE INICIO DE ELECTROCRISTALIZACIÓN

VEL. DE BARRIDO \ RPM	0	20	50	100	200	300
10	-566	-553	-554	-551	-523	-519
20	-549	-557	-556	-531	-529	-511
30	-565	-547	-556	-558	-520	-510
40	-567	-541	-557	-557	-517	-506
50	-527	-558	-557	-559	-519	-504
80	-550	-556	-556	-559	-503	-500
100	-533	-538	-557	-557	-503	-500
150	-555	-547	-559	-561	-511	-476

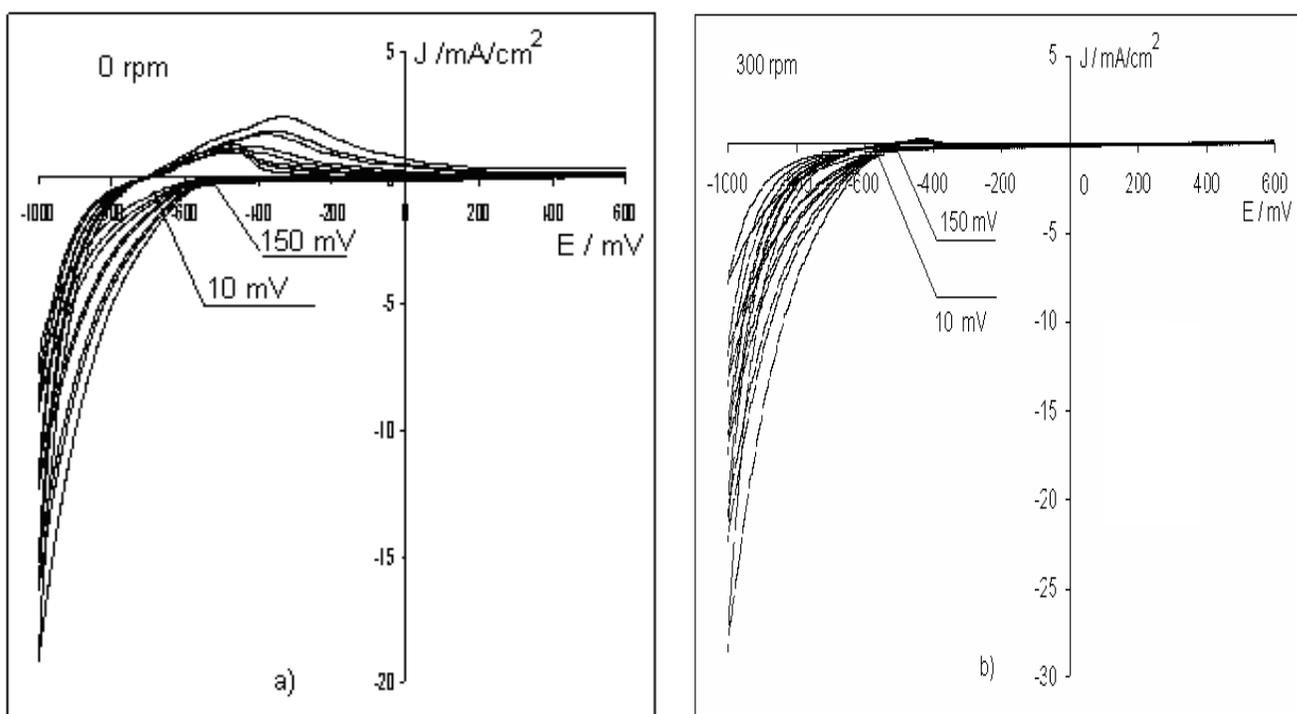


Figura 5.4. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido (10,20,30,40,50,80,100 y 150 mV) y a) 0 rpm y b) 300 rpm que muestran el inicio de cristalización en Pt 0.01 M $CoSO_4$ + 1.0 M Na_2SO_4

TABLA 5.2 POTENCIALES DE CRUCE CATÓDICO

<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;"> VEL. DE BARRIDO \ RPM </div>	0	20	50	100	200	300
10	-968	-968	-912	-988	-989
20	-974	-993	-981	-960	-993
30	-995	-993	-989	-986
40	-997	-994	-993	-995
50	-996	-996	-995	-996
80	-998	-999	-995
100	-998
150	-998

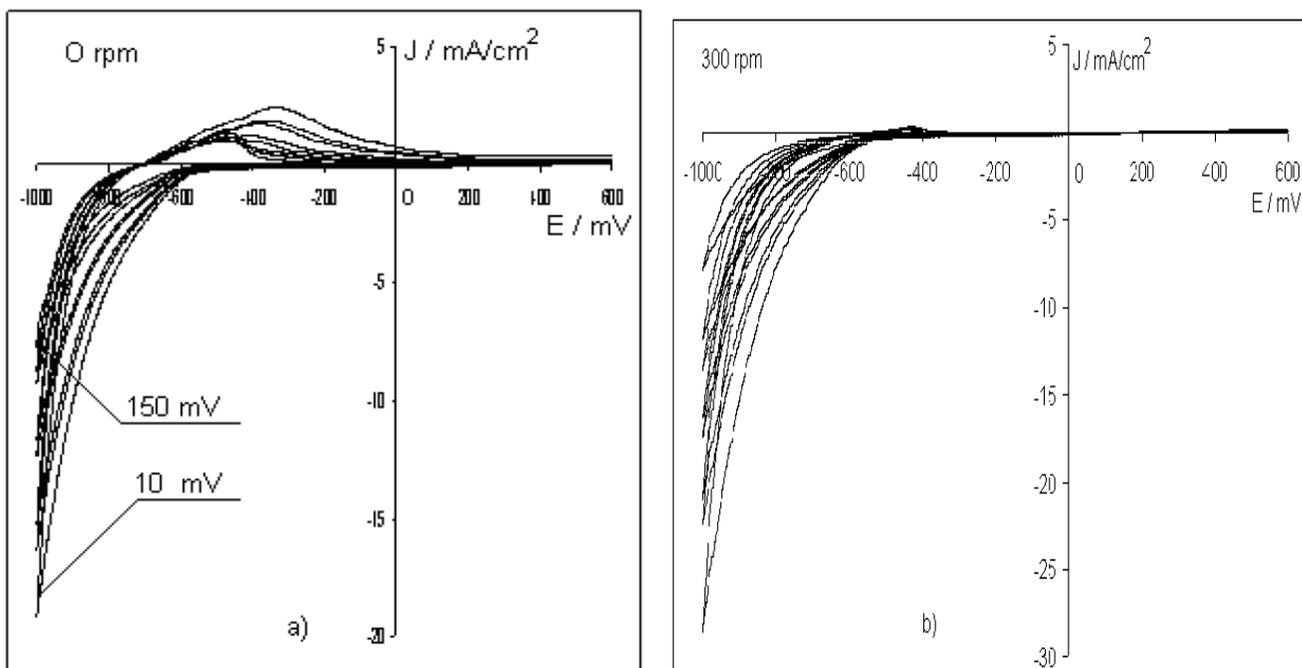


Figura 5.5. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido (10,20,30,40,50,80,100 y 150 mV) y a) 0 rpm y b) 300 rpm que muestran el potencial de cruce en Pt
 0.01 M $CoSO_4$ + 1.0 M Na_2SO_4

A partir de los resultados reportados en las tablas 5.1 y 5.2 es posible observar que se necesita un mayor requerimiento energético para depositar el metal (E_{crist}) a medida que aumenta la velocidad de barrido. Sin embargo, este comportamiento es contrario cuando aumenta la velocidad de rotación del electrodo. Esto último se debe a que al aumentar la velocidad de rotación del substrato, la capa de difusión disminuye su espesor, ocasionando que el transporte del cobalto hacia la superficie del electrodo sea más rápido.

5.6 CONCLUSIONES:

En el presente capítulo, se realizó un estudio voltamperométrico, de los procesos de depósito de cobalto sobre un electrodo de platino policristalino a partir de una solución de depósito 0.01 M $CoSO_4$ + 1 M Na_2SO_4 , con la intención de encontrar los potenciales eléctricos donde inicia el proceso de depósito. Mediante voltarimetría cíclica fue posible determinar los potenciales de inicio de cristalización (E_{crist}) y de disolución ($E_{disolución}$) del depósito de cobalto sobre la superficie del electrodo de trabajo. Fue posible observar que se necesita un mayor requerimiento energético a medida que aumenta la velocidad de barrido. Sin embargo, este comportamiento es contrario cuando aumenta la velocidad de rotación del electrodo. Esto último se debe a que al aumentar la velocidad de rotación del substrato, la capa de difusión disminuye su espesor, ocasionando que el transporte del cobalto hacia la superficie del electrodo sea más rápido.

5.7 REFERENCIAS:

1. Z. Zhang, Douglas A. Blom, Zheng Gia, James R. Thompson, Jian Shen and S. Bodea R. Ballou, L. Pontonnier, y P. Molho, *Physical Rev. B* 66(2002) 224104.
2. S. Dai *Chemical Sciences, Metals & Ceramics, and condensed Matter Sciences Divisions, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee* 3783 (Received March 16, 2003) aj 035185z.
3. R.F. Saviryanov M.I. Larsson, K.J. Cho, W.D. Nix, and B.M. Clemens *Physical Review B* 67 (2003) 12541.
4. V. Jiménez. M.; Fernandez, A.; Espinos, J. P.; Gonzalez-Felipe, A. R. J. *Electrón Spectrosc. Relat. Phenom.* 71 (1995) 65.
5. H. Hamada; M. Haneda; N. Kakuta; H. Miura; K. Inomi, T. Nanba; W. Qi Hua; A. Veno; H. Ohfune, Y. Udagawa. *Chem. Lett.* (1997) 887.
6. M. Tanaka, M. Mukalla, Y. Fujimuri, M. Kondoh, Y. Tasaka, H. Baba, S. Usami, *Thin Solid Films* 281-282 (1996) 453.
7. R. Reyes, H. Mendoza, M. Rivera y M.A. Romero-Romo *Theoretical and Experimental Advances in Electrodeposition*, 3, 2008, Abstrac.
8. Ando, M.; Kobayashi, S. Lijima, H.J. Harita, *Mater. Chem.* 7 (1997) 1779.
9. H. Yamaura, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, N.J. Yamazoe, *Electrochem. Spc.* 144 (1997) L 158.
10. P. Nkeng, J. Koenig, J. Gautier, P. Chartier, G. Piollerat, *J. Electroanal. Chem.* 402 (1996) 81.
11. S. Weichel, P. Moller, *J. Surf. Sci.* 399 (1998) 219.
12. Y. Okamoto, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Catal.* 65 (1980) 448.
13. K. Ramachandram, C.O. Oriakhi, M. Lerner, V.R. Koch, *Mater. Bull.* 31(1996) 767.
14. M.G. Hutchins, P.J. Wright, P.D. Grebenik, *Solar Energy Mater.* 16 (1987) 113.
15. E. Barrera, I. Gonzalez, T. Viveros, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 51(1998) 69.
- 16.

CAPÍTULO VI

ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

La cronoamperometría es una técnica potencioestática en la que se aplica un pulso de potencial al sistema (suficiente para causar una reacción electroquímica) y estudia la relación entre la corriente y el tiempo. Esta técnica es útil para determinar los valores de los parámetros cinéticos y mecanismos de nucleación tales como la velocidad de nucleación, número de sitios activos de nucleación y el coeficiente de difusión, entre otros. El análisis de los cronoamperogramas se puede llevar a cabo utilizando modelos matemáticos que describan el comportamiento general de los datos. Mediante este análisis podemos determinar que tipo de nucleación y crecimiento que aplica al proceso llevado a cabo en nuestros experimentos. Dado lo anterior, en el presente capítulo analizamos la influencia de la velocidad de rotación del electrodo en el proceso de depósito de cobalto sobre platino policristalino.

6.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1.1 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

6.1.1.1 TRANSITORIOS CORRIENTE – TIEMPO

Los estudios experimentales de la formación electroquímica de fases pueden llevarse a cabo ya sea por observación directa de la superficie del electrodo, determinando la variación con el tiempo del número de cristales en la superficie del electrodo [1-7] o por el procedimiento indirecto de relacionar la corriente con el número de núcleos [8-14], para lo cual es necesario conocer la velocidad del crecimiento del depósito.

La cinética y mecanismo del proceso de depósitos a sobrepotenciales de cobalto sobre el electrodo de platino policristalino y sus respectivas disoluciones fueron estudiados potencioestáticamente. Los transitorios de densidad de corriente fueron medidos por la técnica de doble pulso de potencial. En todos los casos, estos experimentos involucraron la aplicación de un potencial inicial (E_0) de 0.6 V en la superficie del electrodo de trabajo en un tiempo de 32 segundos. En estas

condiciones el depósito de cobalto aún no daba inicio, como es posible observar a partir del estudio voltamperométrico.

La Figura 6.1 muestra un transitorio típico en donde se observa la gráfica corriente vs. tiempo obtenido durante la electrodeposición de cobalto sobre platino policristalino. Lo anterior se obtuvo al aplicar pulsos de potencial en la superficie del electrodo, a partir de una solución de $0.01\text{M } \text{CoSO}_4 + 1\text{M } \text{Na}_2\text{SO}_4$ a temperatura ambiente. En este transitorio puede observarse una caída de corriente en -3.18 mA/cm^2 a un tiempo de 0.064 s . Posteriormente se observa el incremento de la corriente hasta alcanzar un cambio de pendiente hasta llegar a un valor constante de -0.277 mA/cm^2 a partir del primer segundo. Este valor de corriente constante se debe al traslape de las zonas de difusión cuando ocurre el traslape de núcleos. También se observa que en la parte de la disolución se tiene una caída de corriente en 0.446 mA/cm^2 y en un periodo de tiempo muy corto de alrededor de 2 segundos la corriente se vuelve asintótica hasta el punto 0.00292 mA/cm^2 a los 64 segundos de la prueba.

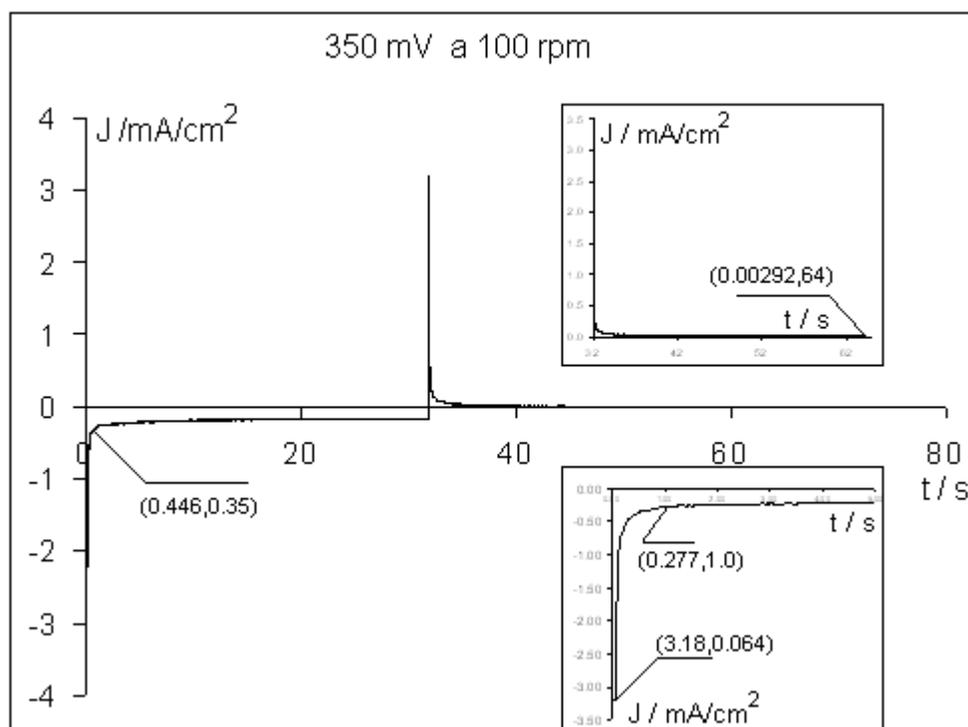


Figura 6.1 Cronoamperograma obtenido a partir de un potencial de -350 mV a 100 rpm en una solución de $0.01\text{M } \text{CoSO}_4 + 1\text{M } \text{Na}_2\text{SO}_4$.

6.1.2 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN.

En la Figura 6.2 se muestra una familia de transitorios de corriente obtenidos durante los depósitos de cobalto sobre un electrodo de platino policristalino cuando se aplicó un pulso de potencial de -350 mV a partir de una solución 0.01M de CoSO_4 + 1M de Na_2SO_4 a $0,20,50,100,200,300$ rpm.

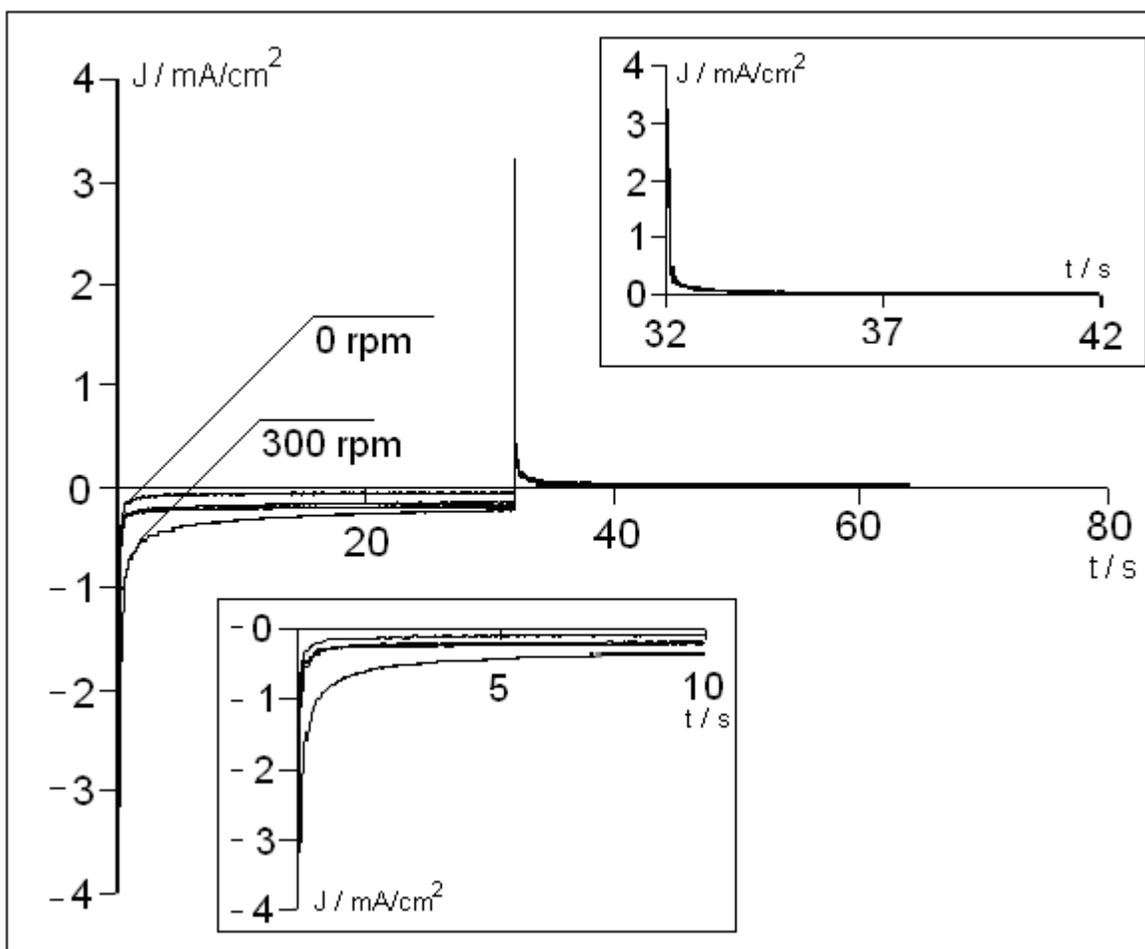


Figura 6.2 Familia de transitorios de corriente obtenidos durante los depósitos de cobalto sobre un electrodo de platino policristalino a -350 mV a partir de una solución 0.01M de CoSO_4 + 1M de Na_2SO_4 a $0,20,50,100,200,300$ rpm.

A partir de la grafica se puede observar que a menor número de revoluciones (0 rpm) los depósitos de cobalto se dan en tiempos muy cortos, además de que la gráfica tiende a ser asintótica en los primeros 2 a 3 segundos del experimento lo cual indica que el depósito es de tipo instantáneo. Por otra

parte cuando aumentamos las revoluciones en el experimento (300 rpm) el proceso de depósito ocurre más lento y no se conserva la tendencia asintótica. Si se mide el valor de la carga involucrada en los procesos mostrados en la Figura 6.2, se obtienen los valores reportados en la Tabla 6.1. El valor de la carga para esta familia de curvas fue obtenido utilizando el software Origin 6.0 al integrar el área bajo la curva. Observe que el valor de la carga tiene una tendencia creciente; en este caso conforme aumenta la velocidad de rotación aumenta la carga asociada con el depósito de cobalto. Lo anterior indica que el proceso de depósito se favorece con la rotación del electrodo.

Tabla 6.1. Carga involucrada durante el proceso de depósito de cobalto sobre un substrato policristalino de platino. Los valores de las cargas se obtuvieron en el potencial aplicado de -350 mV, a partir de una solución de depósito 0.01M de $CoSO_4$ + 1M de Na_2SO_4 .

Velocidad de rotación en rpm.	Valor de la carga (mc/cm^2)
0	-7.562
20	-2.899
50	-11.505
100	-6.523
200	-7.563
300	-7.514

6.1.3 INFLUENCIA DEL POTENCIAL APLICADO.

En la Figura 6.3 se muestra una familia de cronoamperogramas obtenidos a diferentes potenciales aplicados (100, 50, 150, -100, -150, -200, -250, -300, -350, -400, -450, -500, -550, -600, -650, -700, -750, -800, -850 y -900 mV) sin rotar el electrodo de trabajo. Es posible observar, a partir de estas gráficas, que la corriente asociada al depósito de cobalto aumenta conforme aumenta el valor del potencial aplicado sobre el electrodo. Lo anterior sugiere que el potencial aplicado

influye de manera importante en el proceso de depósito del cobalto en el presente sistema. El valor de la carga asociado con el proceso de depósito se reporta en la Tabla 6.2. Observe que a medida que aumenta el potencial aplicado aumenta el valor de la carga, misma que podemos asociar con la cantidad de cobalto depositado. Observe que a partir de -550 mV el aumento de la carga es asintótico, sugiriendo un aumento en la velocidad de electrocristalización a partir de este potencial.

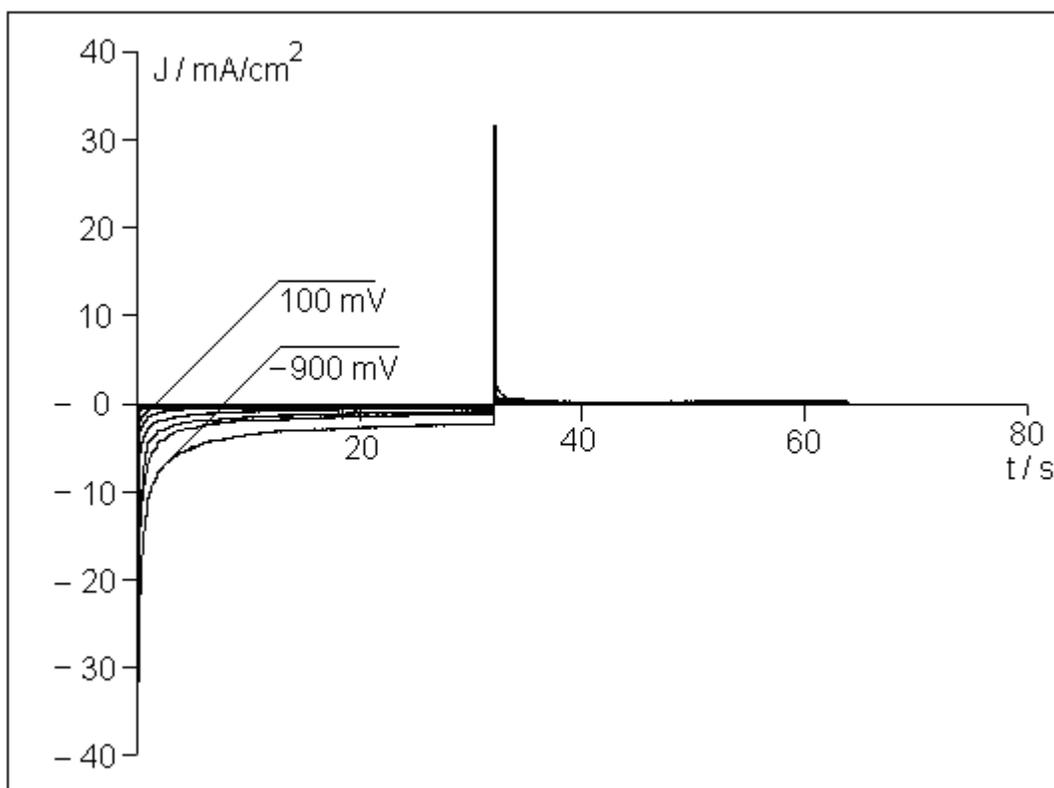


Figura 6.3 Familia de transitorios de corriente obtenidos durante los depósitos de cobalto sobre un electrodo de platino policristalino a 0 rpm a partir de una solución 0.01M de $CoSO_4$ + 1M de Na_2SO_4 a diferentes velocidades de barrido (100,50,0,-50,-100,-150,-200,-250,-300,-350,-400,-450,-500,-550,-600,-650,-700,-750,-800,-850,-900)

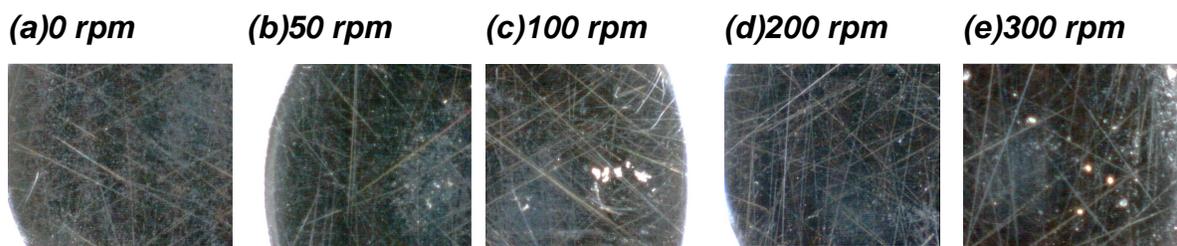
Tabla 6.2. Tabla que relaciona el potencial aplicado con el valor de la carga, que representa el área de bajo la curva (obtenido desde Origin 6.0) la cual se relaciona con depósitos de cobalto sobre un substrato de platino policristalino.

Valor de la carga						
Potencial aplicado (mV)	0 rpm	20 rpm	50 rpm	100 rpm	200 rpm	300 rpm
400	-0.776	-0.003	0.087	-0.151	0.003	-0.024
350	-0.875	-0.039	0.045	-0.437	-0.286	-0.460
300	-0.072	-0.107	0.006	-0.931	-0.625	-0.800
250	-0.245	-0.061	-0.039	-1.350	-1.864	-1.516
200	-0.310	-0.458	-0.080	-2.316	-2.786	-2.645
150	-0.742	-0.701	-0.195	-2.903	-3.715	-3.709
100	-0.898	-1.077	-0.638	-3.232	-4.181	-4.458
50	-1.428	-1.473	-0.545	-3.469	-4.489	-5.245
0	-1.331	-1.803	-1.519	-3.341	-4.962	-5.448
-50	-1.660	-1.793	-2.342	-3.725	-7.914	-5.275
-100	-1.758	-2.063	-2.548	-3.886	-5.272	-5.591
-150	-1.617	-1.989	-2.734	-4.095	-5.443	-6.044
-200	-1.679	-2.162	-2.824	-4.272	-5.671	-5.728
-250	-1.748	-2.226	-4.186	-4.452	-5.785	-6.382
-300	-1.820	-2.304	-7.907	-4.827	-5.968	-6.157
-350	-1.820	-2.899	-11.50	-6.523	-7.563	-7.514
-400	-1.984	-2.409	-15.92	-10.17	-12.56	-10.10
-450	-2.175	-2.504	-22.56	-15.10	-21.73	-14.59
-500	-2.207	-2.569	-32.73	-20.87	-24.14	-20.53
-550	-2.711	-3.039	-45.74	-26.81	-39.19	-27.90
-600	-4.957	-4.175	-63.17	-40.64	-57.81	-46.29
-650	-9.666	-7.203	-96.80	-59.44	-83.71	-60.35
-700	-18.066	-14.69	-248.9	-99.30	-122.8	-106.0
-750	-33.367	-28.64	-373.8	-218.1	-259.9	-138.4
-800	-53.116	-39.29	-667.7	-252.5	-426.1	-310.9
-850	-70.084	-49.55	-1014	-619.8	-785.7	-461.7
-900	-125.55	-86.65	-1016	-955.6	-1011	-951.6

6.2 ANÁLISIS MORFOLÓGICO POR MEDIO DE MICROSCOPIA ÓPTICA Y MEB

Se llevó a cabo un estudio morfológico de los depósitos obtenidos empleando microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Las imágenes obtenidas con una lente de aumento de 200X se reportan en la figura 6.4. Es interesante observar que el mayor depósito se obtuvo cuando el electrodo de trabajo se encuentra estático, la figura 6.4a. Si se aumenta la velocidad de rotación, el recubrimiento sobre el electrodo disminuye gradualmente, sugiriendo que disminuir el espesor de la doble capa electroquímica no favorece el proceso de depósito de cobalto, ver figura 6.4 b-d. Este resultado indica que el aumento de corriente analizado en la sección anterior, puede ser provocado por otro proceso de reducción que compite con el de reducción de cobalto. Probablemente existe un proceso de reducción de hidrógeno que compite con el de cobalto y es el que se ve favorecido con la rotación del electrodo.

Figura 6.4. Imágenes obtenidas a un potencial de -900 mV y diferentes velocidades de rotación. Se utilizó con un microscopio óptico con un aumento de 200X



Cuando se analizó el depósito mostrado en la figura 6.4a por medio de microscopía electrónica de barrido, el resultado obtenido se muestra en la figura 6.5b.

La figura 6.5 a corresponde al electrodo de platino limpio, y se muestra con fines de comparación. Note que el cobalto obtenido es grueso y está distribuido homogéneamente sobre la superficie lo que sugiere que bajo nuestras condiciones de estudio es factible obtener cobalto adherido a la superficie de platino.

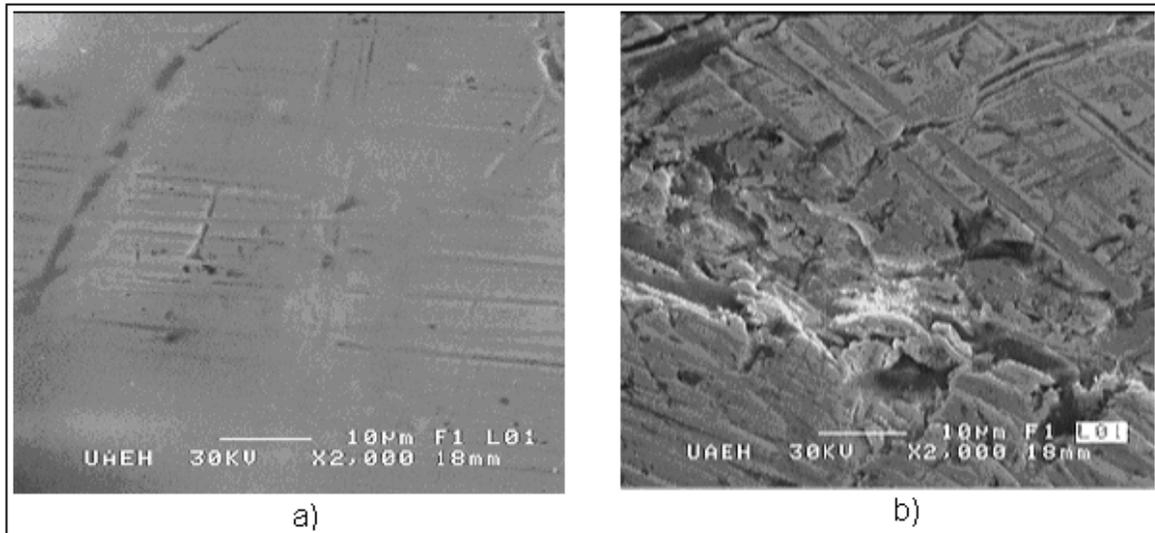


Figura 6.5 a) Electrodo de platino limpio, b) Cobalto electrodepositado a partir de una solución de depósito 0.01 M de $CoSO_4$ y 1 M de Na_2SO_4).

6.3 CONCLUSIONES:

En el presente capítulo analizamos la influencia de la velocidad de barrido así como la velocidad de rotación del electrodo policristalino de platino, en base a las gráficas, pruebas ópticas y tablas reportadas podemos concluir que al aumentar la velocidad de rotación del electrodo no favorece a los depósitos de cobalto, ya que al disminuir el espesor de la interfase, el cobalto compite con la reducción de hidrógeno, y la corriente asociada al depósito de cobalto aumenta conforme aumenta el valor del potencial aplicado sobre el electrodo. Lo anterior hace pensar que el potencial aplicado influye directamente en el depósito de cobalto sobre el electrodo de trabajo, además también es posible comprobar en base a las pruebas ópticas que a menores revoluciones (0) tienen mas depósito de cobalto que las pruebas realizadas a altas revoluciones (300), los cúmulos de cobalto se manifiestan como zonas opacas en el electrodo (tabla 6.3 (a)).

6.4 REFERENCIAS:

1. P.F. Garcia, A.D. Meinhaldt, A. Suna, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 178.
2. H.J.G.Draaisma, F.J.A.Broeder,W.J.M,J.Magn.Magn.Mater.66(1987) 351.
3. P.F. Garcia, J. Appl. Phys. 66(1988) 5066.
4. N. Sato, J. Appl. Phys. 64 (1988) 6424.
5. W.B. Zeper, F.J.A.M.Greidanus,P.F.Garcia, IEEE Trans. Magn. 25(1989) 3764.
6. S. Hashimoto, Y. Ochiei,J. Magn.Mater. 88(1990) 211.
7. S.J. Greaves, P.J. Grundy, R.J. Pollard, J. Magn. Mater.121(1993) 532.
8. V. Georgescu, V. Mazur, O. Cheloglu, J. Magn. Mater. 156 (1996) 27.
9. Y. Jyoko, S. Kashiwabara, Y. Hayashi, J. Magn. Mater. 156 (1996) 35.
- 10.V. Georgescu, V. Mazur, B. Pushsashu, *16th general conference of the condensed Matter Division of the European Physical Society, in: K.U Leuven, 1997, Abstracts, Print Service, Leuven, (1997).*
- 11.D. Grujicic, B. Pesic. Electrochimica Acta. In press (2004).
- 12.S.S Abd El Rehim,S.M.Abd El Wahaab,M.A.MIbrahim and M.A.Dankeria, J. Chem. Technol. Biotechnol. 73 (1998) 369.
- 13.E. Gomez, E. Valles, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 693.
- 14.S. Floate, M. Hyde, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 523 (1997) 139.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES GENERALES

7.1 CAPÍTULO IV TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN

Se determinó que la especie química predominante de Co II es el $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. El potencial de equilibrio para el complejo $[Co(H_2O)_6]^{2+} / Co^0$ es -0.343 V vs NHE.

7.2 CAPÍTULO V INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO

A velocidades bajas de barrido el depósito se da de forma instantánea y conforme aumentamos la velocidad de barrido de que los depósitos son de la forma progresiva.

7.3 CAPÍTULO V INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN

En base a las gráficas y tablas reportadas concluimos que la velocidad de rotación no favorece al proceso de depósito y lo corroboramos con un análisis óptico de las puntas de los electrodos, también con microscopia electrónica de barrido y determinamos el mismo resultado, la rotación del electrodo disminuye la capa de la interfase pero el proceso compite con la reducción de hidrógeno.

7.4 CAPÍTULO VI CRONOAMPEROMETRÍA

1. El estudio cronoamperométrico a diferentes velocidades de barrido y una sola velocidad de rotación del electrodo sugirió que el proceso de depósito es instantáneo a velocidades bajas de barrido (400 mV) progresivo a velocidades altas de barrido (-900 mV).
2. El estudio cronoamperométrico a diferentes velocidades de rotación y una sola velocidad de barrido del sistema sugirió que el proceso de depósito es instantáneo a velocidades bajas de rotación (0 rpm) y progresivo a velocidades altas de rotación (300 rpm).
3. Las tablas 5.1 Y 5.2 de potencial, reducción y oxidación indican la energía requerida para tales procesos (voltametría y cronoamperometría) marcan una tendencia creciente de energía,

cuando aumentamos la velocidad de barrido, no importando la velocidad de rotación, que mantienen la misma tendencia.

CAPÍTULO VIII

PERSPECTIVAS

1. Se requiere del análisis de la microestructura del depósito de cobalto y platino mediante microscopía electrónica de barrido MEB. Los resultados obtenidos permitirán comprobar si efectivamente se están llevando a cabo los procesos de nucleación y crecimiento propuestos para cada depósito metálico. Además de determinar el espesor de los depósitos obtenidos.
2. En el caso particular del depósito de platino, se requiere de un estudio cronoamperométrico en regiones de menor sobre potencial a donde no se lleva a cabo la evolución de hidrógeno, para observar las etapas tempranas del depósito. También es necesario realizar estudio en las regiones donde se observó la aparición de hidrógeno, para determinar si es posible la obtención depósitos de tamaño nanométrico de diferentes geometrías.
3. Es necesario encontrar la forma de aislar la reducción de hidrógeno durante el depósito de cobalto sobre electrodo de platino policristalino cuando existe rotación del electrodo.