



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DOCTORADO EN QUÍMICA

TESIS DOCTORAL

Estudio electroquímico de los procesos de nucleación y crecimiento
de centros metálicos de Fe, Pd sobre ultramicroelectrodos

Para obtener el grado de
Doctor en Química

PRESENTA

M.Q. Adrian Said Bravo Rodriguez

Director

Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar

Comité tutorial

Dr. Giaan Arturo Álvarez Romero
Dra. Margarita Rivera Hernández
Dr. Simplicio González Montiel

Mineral de la Reforma, Hidalgo., México, noviembre de 2024

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar de la UAEH

El Comité Tutorial del trabajo de tesis titulado “ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS PROCESOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE CENTROS METÁLICOS DE Fe, Pd SOBRE ULTRAMICROELECTRODOS”, realizado por el sustentante **ADRIAN SAID BRAVO RODRÍGUEZ** con número de cuenta **328030** perteneciente al programa del **DOCTORADO EN QUÍMICA**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo con lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

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

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”

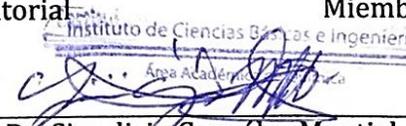
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 4 de noviembre de 2024


 Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
 Director del ICBI


 Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar
 Director de tesis


 Dra. Margarita Rivera Hernández
 Miembro del Comité Tutorial


 Dr. Gian Arturo Álvarez Romero
 Miembro del Comité Tutorial


 Dr. Simplicio González Montiel
 Miembro del Comité Tutorial



PRESENTACIONES

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

- A.S. Bravo Rodriguez, L.H. Mendoza-Huizar, G.A. Álvarez Romero, S. González Montiel, M. Rivera Hernández. Estudio Electroquímico de Pd sobre Ultramicroelectrodo de Fibra de Carbono. Póster presentado en el “**Seminario Regional de Materiales V** celebrado del 6 al 8 de octubre de **2021**”; Ciudad del Conocimiento Mineral de la Reforma Hidalgo.
- A.S. Bravo Rodriguez, L.H. Mendoza-Huizar, G.A. Álvarez Romero, S. González Montiel, M. Rivera Hernández. “Estudio Electroquímico de Pd sobre un Ultramicroelectrodo de Platino”, Memorias del XXXVI **Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica**, ISSN: 2448-6191, vol. 15, pág. 571, Ciudad de México., octubre **2021**.
- A.S. Bravo Rodriguez, L.H. Mendoza-Huizar, G.A. Álvarez Romero, S. González Montiel, M. Rivera Hernández. Artículo de Divulgación “*En búsqueda de recubrimientos metálicos amigables con el medio ambiente*”. Publicado en el micrositio de **Divulgación de la Ciencia** <https://www.uaeh.edu.mx/divulgacion-ciencia/recubrimientos-metalicos/index.html> alojado en la página web institucional <https://www.uaeh.edu.mx/>.
- A.S. Bravo Rodriguez, L.H. Mendoza-Huizar, G.A. Álvarez Romero, M. Rivera Hernández. “Estudio Electroquímico de la Electrodeposición de Pd sobre Ultramicroelectrodos de Fibra de Carbono”, Memorias del XXXVII **Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica**, ISSN: 2448-6191, vol. 17, pág. 1723, Puebla México., octubre **2022**.
- **Artículo Publicado:** Bravo-Rodriguez, A. S., Álvarez-Romero, G. A., Rivera, M., García-Sánchez, E., & Mendoza-Huizar, L. H. (2022). Palladium electrodeposition Onto A carbon fiber ultramicroelectrode. **Croatica Chemica Acta**, 95(2). <https://doi.org/10.5562/cca3923>



El presente proyecto se realizó en el Laboratorio 4 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.





AGRADECIMIENTOS

*A DIOS y a mis PADRES por darme el regalo y bendición de vivir, su aliento y apoyo incondicional, a mi hermano JOSUE ... simplemente por todo...
LOS AMO INFINITAMENTE GRACIAS...*

A mi familia Bravo Rodriguez, por el apoyo, consejos y por creer en mí, GRACIAS...

*Gracias mi Amor Raque, por tu paciencia, por tus palabras, por tu motivación y por estar a mi lado en los momentos más importantes de mi vida
TE AMO INFINITAMENTE
GRACIAS...*

*A mi mentor, confidente, amigo y maestro mi tío Erick Bravo,
GRACIAS POR INCENTIVARME A SER MEJOR EN LA VIDA*

A mis amigos, Jair, Wendolyne e Isabel por formar parte de mi vida, por hacer de mi posgrado y estancia en la Universidad algo muy bonito, especial e inolvidable, por su amistad, apoyo y consejos, GRACIAS

Con mucho respeto y admiración al Doctor Luis Humberto Mendoza Huizar, por haberme brindado el privilegio y oportunidad de trabajar en su equipo de investigación todos estos años, por todos los conocimientos y enseñanzas adquiridas, la Físicoquímica es una ciencia maravillosa, GRACIAS...

*Agradezco infinitamente el apoyo brindado de los miembros de mi comité tutorial, los admiro como seres humanos, investigadores y personas, Dr. Giaan Arturo Álvarez Romero, Dr. Simplicio González Montiel y Dra. Margarita Rivera Hernández,
GRACIAS...*

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

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

Se agradece los recursos de supercómputo proporcionados a través del proyecto CONAHCYT 123732.

Gracias a la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT para realizar estudios de maestría y al financiamiento de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.





DEDICATORIAS

Con dedicatoria especial para mis Padres, Chio y Adrian gracias por todo su amor y cariño, para mi hermano Josué, gracias por ser mi mejor amigo

“Tener un lugar a donde ir es un hogar. Tener alguien a quien amar es una familia. Tener ambos es una bendición”

A mi Amor Raque “Tu apoyo incondicional ha sido el ancla en mis tormentas”

A mi tío Erick Bravo “Un mentor es alguien que ve más talento y capacidad dentro de ti, de la que ves tú en ti mismo”

En MEMORIA † de todo el amor, cariño y enseñanzas que me diste por tantos años, te honro y vives en mí corazón...

GRACIAS ABUELITA MARTITA TE AMO

En MEMORIA † de todo el amor, cariño y enseñanzas que me diste por tantos años, te honro y vives en mí corazón...

GRACIAS ABUELITA BASI TE AMO

En MEMORIA † de todos los consejos, las pláticas, el cariño y por siempre confiar en mí, por ser un excelente tío

GRACIAS TIO SIMÓN



“Ni tú, ni yo ni nadie golpea más fuerte que la vida, pero no importa lo fuerte que golpeas, sino lo fuerte que pueden golpearte y seguir avanzando”



Sylvester Stallone



"Una de las tareas importantes es asegurarnos de que se siga manteniendo el interés por la ciencia que ha sido tan importante para el desarrollo de la civilización"

DR. MARIO MOLINA

PREMIO NOBEL DE QUÍMICA





ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABLAS	XV
LISTADO DE SÍMBOLOS	XVI
INTRODUCCIÓN.....	1
Referencias	3
Capítulo I	
ANTECEDENTES	4
1.1 Preparación de las nanoestructuras	4
1.2 Características de los Metales usados para la obtención de las nanoestructuras metálicas	6
1.2.1. Electrodeposición de Hierro.	6
1.2.2. Electrodeposición de Paladio.....	12
1.3 Justificación.....	19
1.4 Objetivos.....	20
1.4.1 General.....	20
1.4.2 Específicos.....	20
Referencias	21
Capítulo II	
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	33
2.1 Formación Electroquímica de una nueva fase	33
2.2 Nucleación.....	34
2.3 Electrocrystalización	35
2.4 Cinética electroquímica en electrodos.....	37
2.4.1. Modelo Butler-Volmer de cinética de electrodos.	39
2.5 Microelectrodos/Ultramicroelectrodos.....	43
2.5.1. Concepto y propiedades de los Ultramicroelectrodos.	43
2.5.2. Clasificación de los ultramicroelectrodos (UME's).....	45
2.5.3. Construcción de Ultramicroelectrodos comerciales.....	48
2.6 Respuestas de microelectrodos a un paso de potencial de gran amplitud.	50
2.7 Modelos de nucleación y crecimiento en microelectrodos.	52



Referencias	59
Capítulo III	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	64
3.1 Condiciones generales	64
3.2 Baños Electroquímicos.....	67
3.3 Condiciones Experimentales.....	68
3.4 Construcción de Ultramicroelectrodos	69
Referencias	82
Capítulo IV	
ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE Pd	83
4.1 Ultramicroelectrodo Comercial de FC Φ. crítico de 11 μm.....	83
4.1.1 Estudio Voltamperométrico.....	83
4.1.2 Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido	87
4.1.3 Estudio Cronoamperométrico.....	88
4.1.4 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”	89
4.2 Ultramicroelectrodo Comercial de Pt Φ. crítico de 25 μm.....	92
4.2.1 Estudio Voltamperométrico.....	92
4.2.2 Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido	96
4.2.3 Estudio Cronoamperométrico.....	96
4.2.4 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”	98
4.3 Ultramicroelectrodo Artesanal de Fibra de Carbón (FC)	102
Φ. crítico de 7 μm.....	102
4.3.1 Estudio Voltamperométrico.....	102
4.3.2 Estudio Cronoamperométrico.....	106
4.4 Ultramicroelectrodo Artesanal de Paladio (Pd) Φc:	109
50, 30 y 10 μm.....	109
4.4.1 Estudio Voltamperométrico.....	109
4.4.2 Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido	115
4.4.3 Estudio Cronoamperométrico.....	116
4.4.4 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”	119
4.5 Compilado de parámetros cinéticos obtenidos a partir del sistema $\text{PdCl}_2 -$	
$+2e \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	123
Referencias	125

Capítulo V

ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE HIERRO Fe	128
5.1 Electrodo Artesanal de Au Φ. crítico de 70 μm.	128
5.1.1 Estudio Voltamperométrico.....	128
5.1.2 Análisis de log (i) vs log (V).....	130
5.1.3 Estudio Cronoamperométrico.....	132
5.1.4 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”	133
5.2 Ultramicroelectrodo Comercial de FC Φ. crítico de 11 μm.	137
5.2.1 Estudio Voltamperométrico.....	137
5.2.2 Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido	139
5.2.3 Estudio Cronoamperométrico.....	140
5.2.4 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”	141
5.3 Ultramicroelectrodo Comercial de Pt Φ. crítico de 25 μm.	145
5.3.1 Estudio Voltamperométrico.....	145
5.3.2 Análisis de log (i) vs log (V).....	147
5.3.3 Estudio Cronoamperométrico.....	148
5.3.4 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”	149
5.4 Ultramicroelectrodo Comercial de Pt Φ. crítico de 15 μm.	152
5.4.1 Estudio Voltamperométrico.....	152
5.4.2 Estudio Cronoamperométrico.....	156
5.4.3 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”	157
5.5 Compilado de parámetros cinéticos obtenidos a partir del sistema $FeClO_4 + 8e - + 8H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 3Cl^- + 4H_2O$	159
Referencias	161
Capítulo VI	
CONCLUSIONES GENERALES	162
Capítulo VII	
PERSPECTIVAS	165

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1.1	Cristales de Fe.	6
1.2	Cristal de paladio de aproximadamente 1 g (A) y lingotes de paladio de 1000 g (B).	12
2.1	Trayectoria para una reacción electroquímica.	34
2.2	Esquematación de la tabla 1.	37
2.3	Efectos de un cambio de potencial sobre las energías libres estándar de activación para oxidación y reducción (imagen adaptada).	40
2.4	Tipos de ultramicroelectrodos: a) Disco, b) Cilíndrico, c) Banda y d) Esférico.	46
2.5	Configuraciones típicas de los UME's.	46
2.6	(a) Difusión planar para electrodos convencionales, (b) difusión radial para UME's.	47
2.7	Micrografía electrónica de un electrodo de Disco de Platino con un Do. de 10 μm incrustado en vidrio.	49
2.8	Configuración esquemática de los ultramicroelectrodos de disco.	49
2.9	Micrografía electrónica de una punta de FC adherida en caucho de silicona y revestida de Cu.	50
3.1	Electrodos empleados durante el desarrollo del proyecto. a) Electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl_{sat}), b) Contraelectrodo, c) Ultramicroelectrodo comercial BASI®. d) Ultramicroelectrodo artesanal.	65
3.2	Celda electrolítica con un arreglo típico de tres electrodos, empleada en el desarrollo de este proyecto.	66
3.3	Potenciostato electroquímico UNISCAN® modelo M-370.	66
3.4	Pulido de la superficie del ultramicroelectrodo.	67
3.5	Captura de pantalla del sitio web de BASI®.	69
3.6	Esquema y modelos comerciales manejados por BASI® en su catálogo.	70
3.7	UME de FC modelo MF-2007 con un Do. de 11 μm Comercial marca BASI®	71
3.8	Materiales utilizados para la elaboración de UME's.	73
3.9	Reducción del tubo de vidrio.	73
3.10	Formación del capilar utilizando el soplete.	74
3.11	Formación del capilar utilizando el soplete.	74
3.12	Formación del acabado espejo en el UME artesanal.	75
3.13	Unión de soldadura con alambre.	75
3.14	Inserción del ensamble de al tubo de vidrio.	75
3.15	Voltamperograma obtenido a partir de un UME artesanal de Fe.	76
3.16	Comparativa entre un UME comercial marca BASI® y uno construido artesanalmente con la metodología antes descrita.	77
3.17	Vistas con aumento de la punta del ultramicroelectrodo obtenida por medio de un estereoscopio.	77
3.18	Hilo de Fibra de Carbono suelto e incrustado en el alambre de Cu.	78
3.19	UME de FC Artesanal con un Do. de 7 μm .	78
3.20	UME's construidos en el laboratorio de Electroquímica.	79
3.21	Comparativa entre un UME comercial BASI y uno artesanal construido por el equipo de Investigación.	81

4.1	Voltamperograma cíclico (línea color negro) obtenido a partir del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl a una velocidad de barrido de 200 mVs ⁻¹ . A una temperatura de 25°C. Electrolito soporte (línea color rojo).	84
4.2	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido a partir del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl.	85
4.3a	Ampliaciones a la región anódica (A) obtenidos a partir de la Figura 1 del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl.	86
4.3b	Ampliaciones a la región catódica (B) obtenidos a partir de la Figura 1 del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl.	86
4.4	Trazado de la corriente de pico A contra V ^{1/2} del del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl.	87
4.5	Cronoamperogramas que muestran el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a partir de diferentes pulsos de potencial del sistema UME Φ FC 11 μm /0.001 M PdCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl pH=5.	88
4.6	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -0.50 V utilizando el modelo de Correia <i>et al</i> a partir del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	91
4.7	Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl ₂ +1M NH ₄ Cl a una velocidad de barrido de 50 mVs ⁻¹ . A una temperatura de 25°C. pH=5. Electrolito soporte (línea color rojo).	93
4.8	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido. Sistema UME Φ Pt 25 μm /0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5.	94
4.9a	Ampliaciones a la región anódica (A) seleccionadas de los Voltamperogramas reportados en la Figura 4.8. Sistema UME Φ Pt 25 μm /0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5.	95
4.9b	Ampliaciones a la región catódica (B) seleccionadas de los voltamperogramas reportados en la Figura 4.8. Sistema UME Φ Pt 25 μm /0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5.	95
4.10	Trazado de la corriente de pico A contra V ^{1/2} del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl.	96
4.11a	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5.	97
4.11b	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5.	97
4.12	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -0.70 V utilizando el modelo de Correia <i>et al</i> a partir del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	98
4.13	Ajuste no lineal a partir de un transitorio a -0.75 V utilizando el modelo de Cotrell+Hölze <i>et al</i> a partir del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl.	101
4.14	Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema UME FC Φ 07 μm /0.001 M PdCl ₂ +1M NH ₄ Cl a una velocidad de barrido de 20 mVs ⁻¹ . A una temperatura de 25°C. pH=5.	103

4.15	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido. Sistema UME FC Φ 07 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.	104
4.16a	Ampliaciones a la región anódica (A) seleccionadas de los Voltamperogramas reportados en la Figura 1. Sistema UME FC Φ 07 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.	105
4.16b	Ampliaciones a la región catódica (B) seleccionadas de los Voltamperogramas reportados en la Figura 1. Sistema UME FC Φ 07 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.	105
4.17	Conjunto de transitorios experimentales obtenidos a partir del sistema FC Φ 07 μm /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl . En todos los casos el potencial inicial aplicado fue de 0.800 V sobre el electrodo de FC con un tiempo de 15 segundos.	107
4.18	Gráfica del j vs $t^{1/2}$ experimental según la ecuación (4.10).	108
4.19	Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos a partir del sistema UME Φ Pd 50, 30 y 10 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5. Con una velocidad de barrido de 80 mVs^{-1} .	110
4.20a	Voltamperograma cíclico obtenidos a partir del sistema UME Φ Pd 50 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5. Con una velocidad de barrido de 250 mVs^{-1} . Electrolito soporte (línea color rojo).	111
4.20b	Voltamperograma cíclico obtenidos a partir del sistema UME Φ Pd 30 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5. Con una velocidad de barrido de 300 mVs^{-1} . Electrolito soporte (línea color rojo).	112
4.20c	Voltamperograma cíclico obtenidos a partir del sistema UME Φ Pd 10 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5. Con una velocidad de barrido de 300 mVs^{-1} . Electrolito soporte (línea color rojo).	113
4.21a	Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema UME Pd Φ 50 μm /0.001 M PdCl_2 +1M NH_4Cl . A una temperatura de 25°C. pH=5.	114
4.21b	Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema UME Pd Φ 30 μm /0.001 M PdCl_2 +1M NH_4Cl . A una temperatura de 25°C. pH=5.	114
4.21c	Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema UME Pd Φ 10 μm /0.001 M PdCl_2 +1M NH_4Cl . A una temperatura de 25°C. pH=5.	115
4.22	Trazado de la corriente de pico vs $v^{1/2}$ del sistema a 25°C.	115
4.23a	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema UME Pd Φ 50 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.	117
4.23b	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema UME Pd Φ 30 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.	117
4.23c	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema UME Pd Φ 50 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.	118
4.24	Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo a partir del sistema UME Pd Φ 50, 30 y 10 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.	118
4.25a, b y c	Ajuste de diversos transitorios con potencial de -1.05 V, -1.03 V y -1.00 V para UME de Φ 50 (A), 30 (B) y 10 (C) μm respectivamente a partir del sistema 0.001M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl .	120
5.1	Voltamperograma cíclico (línea color negro) obtenido a partir del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 a una velocidad de barrido de 80 mVs^{-1} . A una temperatura de 25°C. Electrolito soporte (línea color rojo).	129

5.2	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido a partir del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	130
5.3	Trazado de log (i) vs log (V) del del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	130
5.4	Captura de pantalla del cálculo del área bajo la curva mediante el software Origin 6.1 ®	131
5.5	Cronoamperogramas que muestran el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a partir de diferentes pulsos de potencial del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 pH=3.	132
5.6	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -0.85 V utilizando el modelo de Correia <i>et al</i> a partir del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 pH=3.	134
5.7	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -0.95 V utilizando el modelo de Palomar <i>et al</i> a partir del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 pH=3.	136
5.8	Voltamperograma cíclico (línea color negro) obtenido a partir del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 a una velocidad de barrido de 150 mVs^{-1} . A una temperatura de 25°C. Electrolito soporte (línea color rojo).	138
5.9	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido a partir del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	139
5.10	Trazado de la corriente de pico contra $V^{1/2}$ del del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	140
5.11	Cronoamperogramas que muestran el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a partir de diferentes pulsos de potencial del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	141
5.12	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -1.10 V utilizando el modelo de Correia <i>et al</i> a partir del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	142
5.13	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -1.20 V utilizando el modelo de Palomar <i>et al</i> a partir del sistema FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	143
5.14	Voltamperograma cíclico (línea color negro) obtenido a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 a una velocidad de barrido de 300 mVs^{-1} . A una temperatura de 25°C. Electrolito soporte (línea color rojo).	146
5.15	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	146
5.16	Trazado de log (i) vs log (V) del sistema del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	147
5.17	Cronoamperogramas que muestran el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a partir de diferentes pulsos de potencial del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	148
5.18	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -0.45 V utilizando el modelo de Correia <i>et al</i> a partir del sistema UME Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	149
5.19	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -1.05 V utilizando el modelo de Palomar <i>et al</i> a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	151

5.20	Voltamperograma cíclico (línea color negro) obtenido a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 15 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 a una velocidad de barrido de 300 mVs^{-1} . A una temperatura de 25°C.	153
5.21	Esquema obtenido del artículo de Ching <i>et al</i> , en el que se muestran voltamperogramas cíclicos a partir de una solución de 1 mM de ferroceno en TBAPF ₆ /ch ₃ cn a partir de ultramicroelectrodos con diámetros en μm de: (a) 10; (b) 25; (c) 50. A una velocidad de 50 mVs^{-1} .	153
5.22	Comparativa solución con el metal y electrolito soporte a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 15 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 a una velocidad de barrido de 300 mVs^{-1} . A una temperatura de 25°C.	154
5.23	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 15 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	155
5.24	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a partir de la investigación de Ching <i>et al</i> , de una solución que contiene 1mM de Ferroceno a una concentración de 0.1 M TBAPF ₆ con un ultramicroelectrodo de Platino con un diámetro de 25 μm . Las velocidades de barrido fueron (a) 20; (b) 100; (c) 500 mVs^{-1} .	155
5.25	Cronoamperogramas que muestran el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a partir de diferentes pulsos de potencial del sistema Pt comercial BASI® Φ 15 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	157
5.26	Ajuste no lineal a partir de un transitorio a -0.75 V utilizando el modelo de Hölze <i>et al</i> a partir del sistema UME Pt Φ 15 μm /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl .	158

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Título	Página
1.1	Baño de Hierro al Cloruro.	10
1.2	Baño de Hierro al Sulfato-cloruro.	11
1.3	Baño de Hierro al Sulfamato.	12
1.4	Baño de Paladio alcalino al sulfamato.	17
1.5	Baño de Paladio al cis-diaminodicloropaladio (II)	17
1.6	Baño de Paladio al cloruro.	18
2.1	Etapas del proceso de electrocristalización.	36
2.2	Ecuaciones y tipos de geometría.	51
2.3	Ecuaciones y tipos de geometría.	53
3.1	Sistemas de trabajo utilizados para el Paladio.	67
3.2	Sistemas de trabajo utilizados para el Hierro.	68
4.1	Valores obtenidos a partir del modelo de Barin <i>et al</i> a partir del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl .	91
4.2	Valores obtenidos a partir del modelo de Barin <i>et al</i> a partir del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl .	99
4.3	Parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Hölze <i>et al</i> a partir del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl .	101
4.4	Número de núcleos formados sobre el electrodo de fibra de carbono a diferentes potenciales aplicados.	108
4.5	Parámetros cinéticos calculados con el modelo de Barin <i>et al</i> para UME (50,30 y 10 μm).	122
4.6	Parámetros cinéticos del sistema $(\text{PdCl}_4)^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}^0 + 4\text{Cl}^-$	124
5.1	Valores obtenidos a partir del modelo de Barin <i>et al</i> a partir del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 pH=3	134
5.2	Valores obtenidos a partir del modelo de Palomar <i>et al</i> a partir del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 pH=3.	136
5.3	Valores obtenidos a partir del modelo de Barin <i>et al</i> a partir del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	142
5.4	Valores obtenidos a partir del modelo de Palomar <i>et al</i> a partir del sistema FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4	144
5.5	Valores obtenidos a partir del modelo de Barin <i>et al</i> a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	150
5.6	Valores obtenidos a partir del modelo de Palomar <i>et al</i> a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .	151
5.7	Parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Cotrell + Hölze <i>et al</i> a partir del sistema UME Pt Φ 15 μm /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl .	158
5.8	Parámetros cinéticos del sistema $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 8e^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	160

LISTADO DE SÍMBOLOS

A	Área (cm ²)
A	Velocidad de nucleación (s ⁻¹)
α_i	Coefficiente de transferencia de carga para la reducción de la especie i
β	Transferencia de carga
°C	Grados Celsius
C_o	Concentración (M)
$2D$	Nucleación bidimensional
D	Coefficiente de difusión (cm ²)
E	Potencial aplicado en la superficie del electrodo (mV)
η	Sobrepotencial (V)
e_o	Carga eléctrica elemental (1.60×10^{-19} C)
F	Constante de Faraday (96600 J/V)
j	Densidad de la corriente (mA)
j_p	Corriente de pico
j_{prog}	Nucleación progresiva
k	Constante adimensional
K	Temperatura absoluta
K_B	Constante de Boltzmann (1.38066×10^{-22} J/mol)
K_{PR}	Constante de velocidad de reducción del protón
M	Masa atómica (g/mol)
N_o	Densidad numérica de sitios activos en la superficie del sustrato (cm ⁻²)
n	Número de electrones transferidos
R	Constante de los gases ideales (8.31441 J/mol·K)
$3D$	Nucleación tridimensional
T	Temperatura
t	Tiempo, s
v	Velocidad de barrido (mV/s)
z	Carga de la especie electrodepositada



INTRODUCCIÓN

La **química** es el estudio de la estructura, las propiedades y las reacciones de la materia. Es una ciencia básica fundamental para entender el mundo y también tiene muchas aplicaciones prácticas. La química estudia la composición (de qué está hecha la materia y cómo se compone), propiedades (cuáles son las características de la materia), estructura (cómo está formada la materia), cambios (cómo cambia la materia y qué ocurre cuando cambia), interacciones (cómo interactúa la materia con la energía). Es muy frecuente que a la química se le considere la ciencia central, ya que ciencias tales como la biología, física, geología, ecología, bioquímica, astronomía, ingeniería y otras disciplinas, es esencial tener un conocimiento básico de química. En efecto, la química es fundamental para nuestro estilo de vida. Es una materia compleja y fascinante. Aunque la química es una ciencia ancestral, sus fundamentos modernos se instituyeron en el siglo XIX y es tal el avance y desarrollo que incluso actualmente mediante el uso de computadoras y microscopios, los químicos pueden analizar estructuras, así como propiciar el desarrollo de nueva investigación. Dentro de las subramas destacan la Físicoquímica y dentro de ellas la Electroquímica [1,2].

La Electroquímica es la rama de la química que se ocupa de la interrelación de los efectos eléctricos y químicos. Una gran parte de este campo se ocupa del estudio de los cambios químicos provocados por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica mediante reacciones químicas. Es interesante mencionar que el campo de la electroquímica abarca una enorme variedad de fenómenos diferentes (por mencionar algunos ejemplos, la electroforesis y corrosión), dispositivos (pantallas electrocrómicas, sensores electroanalíticos, baterías y pilas de combustible) y tecnologías (la galvanoplastia de metales). Aunque en este proyecto nos enfocaremos a la aplicación de los métodos electroquímicos al estudio de los sistemas químicos. Los científicos realizan mediciones electroquímicas en sistemas químicos por diversas razones, entre ellas



puede ser el interés en la obtención parámetros termodinámicos y cinéticos sobre una reacción. También hay investigaciones en la que las propiedades electroquímicas de los propios sistemas que son de interés primordial, por ejemplo, la electrosíntesis o la obtención de una nueva fuente de energía. Se han ideado muchos métodos electroquímicos, por lo cual su aplicación requiere una comprensión de los principios fundamentales de las reacciones de los electrodos y de las propiedades eléctricas de la interfase electrodo-solución [3].

Dentro del campo de la Electroquímica, resalta una de las técnicas más versátiles y económicas para el recubrimiento y síntesis de cúmulos metálicos la cual es la electrodeposición metálica, esta misma tiene una variedad de aplicaciones en diversas áreas como lo son la nanotecnología, celdas de combustible, catálisis, almacenamiento de información, entre otras. Probablemente, de los principales atributos que presenta esta técnica es la posibilidad de poder controlar las propiedades, tanto químicas como físicas, y así coadyuvar el progreso y desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones directas en ciencia y tecnología [4].

Durante el desarrollo de la técnica de electrodeposición, se han utilizado una diversidad de materiales, particularmente y dentro de los que más destacan son los electrodos metálicos de dimensiones pequeñas, en el rango de las micras. Se define operacionalmente a un microelectrodo, como un electrodo que tiene al menos una dimensión (como el radio de disco o anchura de banda) más pequeño que 25 μm . Más adelante en esta tesis se definirán a detalle varios aspectos que los caracterizan, así como su historia y orígenes [3].

En el capítulo I se explican las características de los metales utilizados, así como la justificación y los objetivos. Los modelos matemáticos para desarrollar la cinética de electrocristalización se mencionan en el capítulo II. En el capítulo III se explica la metodología experimental para la obtención de las nanoestructuras. El análisis electroquímico de las nanoestructuras obtenidas es abordado en los capítulos IV y V. Finalmente, las conclusiones y perspectivas son mostradas en los capítulos VI y VII, asimismo el anexo de los datos cinéticos, así como las referencias consultadas.



Referencias

1. Chang, R., & College, W. (2002). Química (Séptima). Colombia: Mc Graw Hill.
2. Department of Chemistry and Chemical Biology. (s. f.). Recuperado 26 de octubre de 2024, de <https://www.chemistry.harvard.edu/home>
3. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). Electrochemical Methods Fundamentals and Applications (Segunda). John Wiley & Sons.
4. Alonso-Vante, N. (2003). Electroquímica y Electrocatalisis Materiales: Aspectos fundamentales y aplicaciones: Vol. Primero (Primera). eBook.





Capítulo I

ANTECEDENTES

1.1 Preparación de las nanoestructuras

El almacenamiento de datos en medios magnéticos ha experimentado un crecimiento y desarrollo impresionante, con un aumento de varios ordenes de magnitud en los últimos 50 años [1-5]. El hierro es el metal ferromagnético más abundante en la corteza terrestre, con una constante de anisotropía magneto cristalina a temperatura ambiente y presión atmosférica de $4.8 \times 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{cm}^3$ [6]; por lo que es ampliamente utilizado en la fabricación de dispositivos magnéticos utilizados en la vida diaria. En este sentido se ha encontrado que para aumentar la densidad de grabación magnética es necesario reducir el tamaño de los granos, sin que disminuya su imanación y alta coercitividad. Esto ha ocasionado en los últimos años una fuerte actividad investigadora en el campo de las partículas que posean monodominios magnéticos con el Fe como componente fundamental [7].

A su vez los materiales construidos a base de paladio han atraído un gran interés debido a sus potenciales aplicaciones tales como en la fabricación de celdas de combustible [8,9], reacciones redox [10,11], catálisis [12,13]. Adicionalmente, el Pd a temperatura ambiente presenta la extraña habilidad de absorber hasta 900 veces su volumen de hidrógeno [14]. Por otro lado, una característica interesante del Pd, es que en estado macroscópico no es magnético, pero cuando se encuentra en forma de películas delgadas o de nanopartículas puede presentar ferromagnetismo [15].

Específicamente los metales antes mencionados Fe y Pd destacan porque exhiben memoria magnética [16,17], anisotropía magnética perpendicular alta [18-23], así como una gran capacidad de absorción de hidrógeno [24, 25]. Las nanopartículas de Pd y Fe se han obtenido y sintetizado empleado varios métodos tales como, la deposición química, reducción de complejos de Pd (II) [26], intercambio de iones



[27], deposición de vapor [28-30], evaporación térmica en ultra vacío [31,32], pulverización [33-40], ablación láser [41-48] y métodos hidrotérmicos [49-62]. Así también, se han obtenido por medio de vaporización y posterior alineamiento [63], química húmeda, sputtering [64-70], reducción de complejos [71] y empleando métodos electroquímicos [72-75]. En este sentido los métodos electroquímicos permiten tener un control preciso al momento de desarrollar aleaciones con propiedades específicas en condiciones de presión y temperatura ambiente. Además, ofrece ventajas sobre otras técnicas para lograr la síntesis de partículas de baja dimensionalidad, a la vez que ofrece un método de crecimiento mucho más industrializable por su sencillez, facilidad de control y bajo costo comparada con otras técnicas [76]. Pero, requiere un conocimiento preciso de las variables electroquímicas tales como: concentración, corriente eléctrica, cinética de nucleación y crecimiento, substrato, tiempo de deposición, voltaje y temperatura.

Adicionalmente la electrodeposición permite la posibilidad de investigar el mecanismo de nucleación y crecimiento [77]. De tal forma que, empleando esta técnica, la formación de las nanoestructuras inicia con el proceso de nucleación en la superficie del electrodo, donde la formación de los núcleos se encuentra fuertemente influenciada por la estructura cristalina del substrato, energía libre de Gibbs superficial, energía de adhesión, orientación cristalográfica, etcétera [78]. En relación con esto, la electrodeposición de nanopartículas de Fe y Pd, es un método factible para la obtención de películas delgadas metálicas, cuyas propiedades son de gran importancia en la industria electrónica y que las hacen buenas candidatas en aplicaciones dentro del campo de la nanotecnología [79].



1.2 Características de los Metales usados para la obtención de las nanoestructuras metálicas

1.2.1. Electrodeposición de Hierro.

El hierro es un elemento químico que pertenece al grupo al grupo de los metales de transición. En la Tierra, a temperatura y presión estándar se encuentra en estado sólido formando parte de números minerales, pero muy raramente en estado puro. Este metal de transición es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre y a su vez el más utilizado, ya que hasta el 70% del núcleo de nuestro planeta está compuesto de hierro fundido. Además, el hierro es el metal más pesado que puede generarse por fusión en el núcleo de las estrellas masivas. Todos los elementos de la tabla periódica más pesados que el hierro solo pueden formarse en las explosiones de supernova. Ver Figura 1.1 [80].



Figura 1.1 Minerales de Fe [80].

No se sabe a ciencia cierta quien fue el descubridor del hierro, pues los primeros indicios de su uso datan de hace unos 3.500 años a.C. por parte de los sumerios y los egipcios. De hecho, se cree que el primer hierro empleado por los seres humanos, no fue extraído de nuestro planeta, sino que procedía de los meteoritos.

El hierro no empezó a tomar relevancia en la historia de la Humanidad hasta aproximadamente 1.000 a. C., época conocida como la Edad del Hierro [80]. Desde aquella época ha habido una infinidad de avances tecnológicos. Sin embargo, el conocimiento completo de los procesos de fabricación y el acero, basado en conceptos de termodinámica, equilibrio y cinética, fue desarrollado en las últimas décadas [81].

Dentro de sus características del Hierro destacan que es de color gris plateado, así como también la presencia de propiedades magnéticas, es ferromagnético a presión atmosférica y temperatura ambiente. Es extremadamente duro y denso. Se encuentra en la naturaleza formando parte de numerosos minerales y muchos óxidos, sin embargo, muy difícilmente se encuentra libre [82].

El hierro posee una diversidad enorme de aplicaciones en la vida diaria, así como en la industria, dentro de las que destacan el hierro forjado, en la producción de acero, utilizado en la construcción, en la industria siderúrgica, como joyería y decoración, artículos metálicos y aleaciones [83].

Sin embargo, las propiedades que presentan las películas delgadas metálicas del Hierro dentro de la industria electrónica son de gran importancia. Además de las películas delgadas, se ha acentuado el interés en la obtención de cúmulos nanométricos, debido a que estos llegan a presentar un aumento en sus propiedades físicas, que los hacen buenos candidatos en aplicaciones del campo de la nanotecnología [84]. La técnica de electrodeposición química es un método viable para la obtención de películas delgadas metálicas, debido a que a nivel laboratorio presenta considerables ventajas como su bajo costo, sencilla de implementar y solo requiere modificar variables macroscópicas tales como concentración, voltaje, corriente eléctrica y temperatura. Asimismo, permite la posibilidad de investigar el crecimiento de la nucleación al estado de formación de películas delgadas [85].



L electrodeposición de Hierro es un tema que ha tenido una gran importancia debido a su interés datan desde el 1970 en el que H.V. Venkatesetty llevó a cabo un estudio de aleaciones de Fe-Ni, utilizando una lámina de platino como ánodo y como sustratos portaobjetos de vidrio con cromo y oro evaporado sobre ellos [86].

En el año 2005, Darko Grujicic y Batric Pesic estudiaron los mecanismos de nucleación del Hierro a partir una solución acuosa teniendo como electrodo de trabajo un disco no poroso de carbón vítreo de 0.442 cm^2 , utilizando técnicas voltamperométricas, cronoamperométricas, así como microscopía AFM [87]. En 2008, S.L. Días *et al*, estudiaron la cinética de electrodeposición del Hierro a partir de soluciones de sulfato de ácido sobre un electrodo de Platino mediante curvas de polarización estacionarias y espectroscopía de impedancia electroquímica [88]. Maria Starowicz *et al*, en 2011 efectuaron la síntesis electroquímica de nanopartículas de óxido de hierro magnético con un tamaño controlado, teniendo como electrodo de trabajo un cilindro de Hierro con un diámetro de 5 mm y una altura de 10 mm, el cilindro se selló con teflón con una superficie descubierta para producir una mayor cantidad de partículas [89]. En 2012 Ruma Ray *et al*, preparó nanopartículas de hierro mediante una ruta electroquímica simplificada en la que el tamaño de las partículas podría controlarse cambiando las condiciones de las reacciones [90]. Mendoza Huizar *et al*, en el año del 2014 estudiaron electroquímicamente depósitos de hierro sobre un electrodo de trabajo de carbón vítreo, marca BAS; con un área de 0.071 cm^2 , también efectuaron estudios por SEM y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X [84]. En 2017, Mallory A. Miller *et al*, electrodepositaron cloruro de hierro en un disolvente eutéctico profundo para baterías de flujo, teniendo como electrodos fieltros de carbono [91].

En 2020, Qiong Long *et al*, estudiaron el comportamiento de la deposición de hierro en un campo magnético mediante un análisis electroquímico. Investigaron las influencias de la curva de polarización catódica, la voltamperometría cíclica, la polarización y la impedancia electroquímica. Se utilizó el electrodo circular de carbón vítreo como electrodo de trabajo (4 mm de diámetro) [92]. Más recientemente en 2022, Mallory A Miller *et al*, analizaron la electrodeposición de



metales del grupo del Hierro, centrándose en el efecto del ácido bórico utilizando un microelectrodo de wolframio que actúa como indicador en la actividad de iones hidrógeno [93].

Existen escasas referencias de la electrodeposición de hierro en electrodos de trabajo más pequeños que se ubiquen en la escala de micras, la mayoría se han centrado en electrodos de trabajo en el rango de los mm.

Dentro de las muy pocas referencias existentes en las cuales consideran el uso de microelectrodos destacan, Ronan Baron que, en el año 2004, investigo la reducción electrocatalítica en presencia de cloruro de hierro (III) en la solución, empleando como electrodos de trabajo, un microelectrodo de disco de carbón vítreo con un diámetro de 10 μm y dos microelectrodos de disco de platino de 30 y 50 μm de diámetro, ambos fabricados por parte de su equipo de trabajo mediante la incrustación de un hilo de Pt (Goodfellow) en vidrio [94]. En 2008, Alex Lugovskoya *et al*, estudiaron la electrodeposición de hierro (II) sobre hilos de platino (99.95% de pureza, 500 μm de diámetro) en el que se determinaron los parámetros electroquímicos de este proceso [95].

1.2.1.1. Baños de Hierro.

Los baños de hierro no son muy comúnmente utilizados en la actualidad ya que los depósitos obtenidos tienen propiedades metalográficas muy pobres frente a otros depósitos. Las formulaciones electrolíticas pueden ser a base de cloruro, fluoborato, sulfamato y sulfato. Los mejores resultados se obtienen con los baños a base de cloruro, y pueden formar una película continua sólo si el depósito es posteriormente tratado a una temperatura superior a 250°C. Los baños al cloruro son altamente tóxicos a la temperatura de trabajo. Además, su operatoria es complicada. Las demás soluciones electrolíticas mencionadas para el depósito de hierro forman películas muy delgadas y quebradizas. Los electrodepositos, como también el sustrato o material de base, incorporarán gran cantidad de hidrógeno, lo cual para



ser eliminado requerirá de un tratamiento térmico posterior. Si se desea que el recubrimiento posea características magnéticas particulares, se deberá tener en cuenta estas formulaciones. De no ser indispensable, existen otras alternativas muy superiores respecto a terminación [96].

1.2.1.1.1. Baños de Hierro al Cloruro.

Los baños de Hierro al cloruro son los más usados de todas las variantes disponibles. Dentro de estos, los más empleados son los formulados a base de *cloruro férrico* y *cloruro de calcio*. Las ventajas de este tipo de baño son: *alta conductividad*, *elevada densidad de corriente* con la que puede operar y *gran cinética de depósito*. Los *ánodos* pueden estar constituidos de *hierro*, cuidando que ellos posean la mínima cantidad de impurezas posible. A continuación, se detalla una fórmula típica. Ver Tabla 1.1 [96]

Tabla 1.1 Baño de Hierro al Cloruro [96].

Componentes y Condiciones	Cantidades y Datos
(FeCl ₂)	125-155 g/L
(CaCl ₂)	125-155 g/L
Temperatura de trabajo (rango)	65 a 100° C
pH (rango de trabajo)	entre 0.2 y 1.8
Densidad de corriente (sin agitar)	2 a 8 A/dm ²
Densidad de corriente (con agitación)	2 a 20 A/dm ²

El pH constante se realiza mediante agregados prácticamente continuos de ácido clorhídrico (HCl). La solución debe ser tratada con carbón activado para eliminar todas las posibles impurezas orgánicas y el carbón aportado a la solución proveniente de los ánodos solubles. La ductilidad máxima se obtiene operando la solución con alta temperatura, bajo pH y elevada densidad de corriente [96].



1.2.1.1.2. Baños de Hierro al Sulfato Cloruro.

Cuando se desea trabajar con temperaturas no muy elevadas, y el régimen de depósito o la velocidad de formación de película no sea de importancia, se pueden utilizar las soluciones del tipo *sulfato-cloruro*. Una formulación típica es el siguiente [96], Ver tabla 1.2:

Tabla 1.2. Baño de Hierro al Sulfato-cloruro [96].

Componentes y Condiciones	Cantidades y Datos
(FeSO ₄)	206 g/L
(FeCl ₂)	30 g/L
(NH ₄ Cl)	17 g/L
pH (rango de trabajo)	entre 3,5 y 5,5
Temperatura de trabajo (rango)	27-70° C
Densidad de corriente catódica (rango)	2-11 A/dm ²

Una dificultad que poseen estos electrolitos es que el sulfato ferroso no resulta tan soluble como el cloruro. Por otra parte, como ventaja, la temperatura de trabajo se ve notablemente reducida [96].

1.2.1.1.3. Baños de Hierro al Sulfamato.

Los baños de hierro al sulfamato son similares en resultados a los de sulfato. La única diferencia es que permiten trabajar con una mayor densidad de corriente catódica. Esto se refleja en un incremento notable en la velocidad de depósito. Las características de la película electrodepositada son similares a las obtenidas con los baños al cloruro y sulfato.

Los ánodos deberán ser de hierro de la mayor pureza posible. Se recomienda filtrar periódicamente con carbón activado para eliminar residuos por descomposición de sales y por la incorporación de carbón proveniente de los ánodos. Una formulación



típica, es la detallada en la Tabla 1.3. Allí se mencionan los valores óptimos con sus posibles variaciones, y sus condiciones de trabajo. Ver tabla 1.3 [96].

Tabla 1.3. Baño de Hierro al Sulfamato [96].

Datos y Condiciones	Rango	Óptimo
Hierro (como sal ferrosa)	56-94 g/L	63 g/L
(NH ₄ SO ₃ NH ₂)	19-38 g/L	25 g/L
(NaCl)	19-50 g/L	34 g/L
pH (rango)	2.5 a 3.3	2.7 a 3.0
Temperatura de trabajo (rango)	38-65° C	45-60° C
Densidad de corriente catódica	1 a 10 A/dm ²	5 A/dm ²
Filtrado recomendado	continuo, con carbón activado	

1.2.2. Electrodeposición de Paladio.

El paladio fue descubierto en 1803 por William Hyde Wollaston, quien lo aisló a partir de un mineral de platino bruto procedente de Sudamérica y le dio el nombre de paladio en honor del asteroide Palas, que había sido descubierto en las mismas fechas. Berzelius asignó el símbolo definitivo de Pd. El paladio nativo se presenta aleado con otros metales del grupo del platino, así como plata, oro, níquel y cobre, y se encuentra en la corteza terrestre con una abundancia de 0.015 ppm. En la actualidad, el paladio se obtiene comercialmente como subproducto en el refinado de los minerales de cobre y níquel [97]. Ver Figura 1.2.

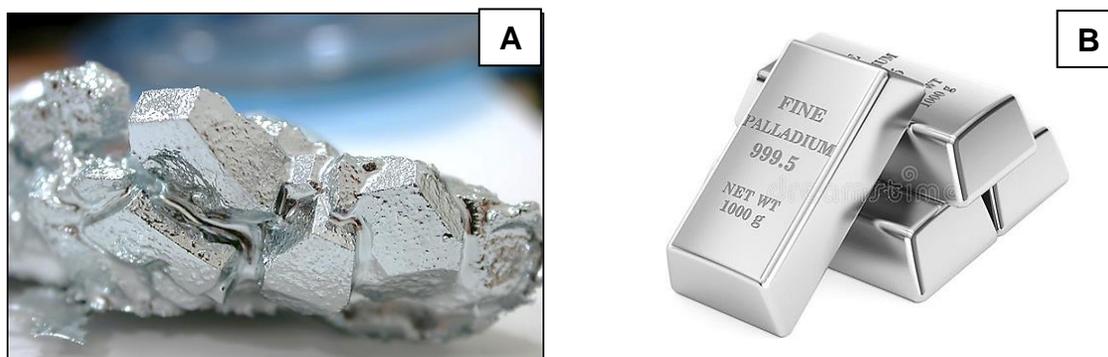


Figura 1.2 Cristal de paladio de aproximadamente 1 g (A) y lingotes de paladio de 1000 g (B) [97].

El paladio es el elemento del grupo del platino menos denso y con menos punto de fusión, y es un metal de color blanco acerado, blando, dúctil y maleable. No se oxida al aire, aunque pierde lustre en atmósferas contaminadas con azufre. Se disuelve en ácido sulfúrico y en ácido nítrico. A temperatura ambiente puede absorber más de 900 veces su propio volumen de hidrógeno.

En la actualidad dentro de los principales usos del paladio se encuentra en la industria automovilística, también se utiliza para la producción de capacitores cerámicos de capas múltiples que forman parte de los componentes electrónicos de los teléfonos y computadoras. Se emplea en joyería debido a su blancura natural, plasticidad, dureza para formar el llamado oro blanco [98].

Entre las aplicaciones también existe su utilización como catalizador en diversas reacciones químicas. En estado metálico se utiliza como catalizador en reacciones de hidrogenación. Es un metal estratégico de disponibilidad limitada cuyo precio llegó a superar al del oro en 2018 [99].

Adicionalmente, en el apartado de antecedentes, se mencionan las ventajas que presenta el paladio en forma de partículas metálicas en el campo de la nanotecnología. Una característica interesante de este metal es que en forma de nanopartículas o películas delgadas puede presentar ferromagnetismo. Actualmente la fabricación de materiales nanoestructurados a base de paladio representa un reto en la actualidad debido a que no es sencillo sintetizar nanopartículas de tamaño controlado y que no agreguen en estado sólido. Las nanopartículas de paladio se han preparado por varias técnicas, sin embargo, como se mencionó anteriormente, destaca la técnica de deposición electroquímica por las ventajas que presenta con sus otras contrapartes [85].

El paladio ha sido electrodepositado sobre una diversidad de sustratos dentro de los que destacan Au, ITO, Pt, Ni, Al, y sustratos de carbono [100], entre otros. Los primeros reportes sobre la electrodeposición de paladio, datan desde el año 1973, en el que Brooman *et al*, en la que reportaron la deposición de algunos metales de la tabla periódica [101], Merlub-Sobles *et al*, fueron capaces de depositar Pd



brillante sobre un cátodo de platino [102]. C. K. Lai *et al*, en el año de 1991, examinaron la electrodeposición de paladio a partir de un electrolito libre de amoníaco, teniendo como electrodo de trabajo un disco rotatorio de Pt [103]. En 1997, Fenglei Li, *et al*, desarrollaron una nueva técnica de electrodeposición de nanopartículas de paladio sobre un electrodo de carbón vítreo (CV). A su vez mediante la técnica de Microscopía de túnel de exploración (STM) corroboraron que las partículas obtenidas por esta técnica se encontraron en escala nanométrica [104]. Quayum M.E *et al*, en el año 2002, estudiaron el mecanismo de crecimiento y nucleación de la electrodeposición química de paladio sobre un electrodo de Au (111). Sin embargo, notaron una diferencia entre el modelo teórico y los resultados experimentales [105]. En 2006, Yaokun Xiao *et al*, fabricaron nanocables metálicos aleados de Pd-Ni, sobre Grafito Piroclítico Altamente Orientado (HOPG) [106]. Mourato A *et al*, en 2007, electrodepositaron paladio sobre películas de polianilina mediante cronopotenciometría y Microscopía de fuerza atómica (AFM) [107]. En el año 2015, Mendoza-Huizar *et al*, llevaron a cabo un estudio cinético y morfológico de películas delgadas metálicas utilizando como electrodo de trabajo Grafito Piroclítico Altamente Orientado (HOPG) concluyendo que el proceso se encuentra regido por difusión y todos los parámetros cinéticos se encuentran asociados en una relación directa con el potencial aplicado [108]. Bravo Rodriguez *et al*, en 2017 llevó a cabo un estudio electroquímico, sobre la electrodeposición de paladio sobre superficies de carbono como HOPG y CV, variando el pH y la temperatura del sistema [109]. Más recientemente en 2018, Palomar Pardavé *et al*, estudio la electrodeposición de nanopartículas de paladio sobre carbón vítreo a partir de un disolvente eutéctico profundo y su rendimiento catalítico hacia la oxidación del ácido fórmico [110].

De lo reportado en la literatura es notorio que las superficies de carbón han sido los substratos de carbón han sido muy utilizados para estudiar la electrodeposición de paladio, sin embargo, poco hay en la literatura sobre el uso de microelectrodos como substrato a depositar. Es por ello que recientemente en los últimos años se ha ido poco a poco acrecentando el uso de los mismos. En 2019, Catherine E. Hay *et al*, estudiaron la electrodeposición de Au, Cu y Pd formando una matriz

tridimensional sobre un microelectrodo de Platino comercial con perforaciones circulares de 10 μm de diámetro y una distancia entre cada una de 100 μm . Corroborando la presencia de los cúmulos mediante microscopía SEM [111]. De las últimas investigaciones que consideran el uso de microelectrodos es la de Mendoza-Huizar y Corona-Castro, en el año 2021 en el que estudiaron la electrodeposición de paladio sobre microelectrodos de Au, Fibra de carbono (FC) y Pt, además de ello utilizaron la técnica de electrodeposición localizada o microscopía electroquímica de barrido (MEQB) para electrodepositar puntualmente y de manera controlada los cúmulos de paladio sobre una superficie de oro [112].

Existe una diversidad de trabajos e investigaciones previas sobre la electrodeposición de Fe y Pd en forma individual sin embargo es interesante mencionar que algunos investigadores también se enfocaron en la síntesis de los mismos, pero en forma de aleaciones metálicas. Además, la obtención de una aleación ferromagnética que contenga Fe como uno de sus componentes principales permite la obtención de propiedades magnéticas incrementadas y que define la aparición de propiedades específicas tales como fuerza magnética, dureza, tenacidad, maleabilidad, etcétera [113].

Utilizando métodos electroquímicos Baumgartner *et al*, obtuvieron por electrodeposición aleaciones PdFe sobre superficies de Cu, Ag, Au, Pd, Pt y latón [114]. Hernández *et al*, fueron capaces de sintetizar películas delgadas de FePd sobre acero y Au donde el contenido de Fe aumento linealmente en función de la densidad de corriente [115]. Mingli *et al*, electrodepositaron aleaciones PdFe y determinaron el mecanismo de su electrocristalización, encontrando una nucleación tridimensional [116]. Por otra parte, Kostevik *et al*, compararon la cinética de deposición electroquímica de aleaciones FePd sobre electrodos planos y en plantillas de alúmina porosa [117]. Hernández *et al*, estudiaron las propiedades de transporte y detección eléctrica de nanoaleaciones de FePd, mediante electrodeposición dirigida mediante una plantilla de nanocables de FePd.



Aquí conviene mencionar que, hasta hace poco, ciertas técnicas de caracterización y obtención de estos materiales a base de Fe y Pd no eran accesibles desde un punto de vista técnico y económico y la mayoría de las veces se había orientado al estudio de la reactividad química del electrodo [118].

1.2.2.1. Baños de Paladio

La utilización electrolítica primaria del paladio fue como baño previo al de rodinado en piezas de joyería, para así minimizar la cantidad de rodio consumido en dicho recubrimiento. Esta aplicación sigue aún en vigencia, habiéndose desarrollado más recientemente soluciones de paladio muy estables, logrando depósitos con alto brillo y excelente coloración. De hecho, la coloración del paladio es de por si algo oscura, diferente a la de la plata o el níquel.

Como metal, el paladio posee una apariencia velada, salvo que sea pulido mecánicamente. Resulta noble, es inatacable por los ácidos, salvo por el agua regia. Podemos encontrar variados tipos de baños de paladio, introducidos en el mercado a partir del año 1930, los cuales han sido utilizados extensamente en forma práctica. Estos baños los clasificaremos de acuerdo a su composición química de la siguiente manera [96]:

- (1) Los que contienen sales amoniacales de paladio como componente metálico principal.
- (2) Aquellos baños que contienen soluciones acuosas del tetranitropaladato (II) de potasio $K_2Pd(NO_2)_4$ como componente metálico principal.
- (3) Los electrolitos que contengan $PdCl_2$ como principal componente metálico en solución acuosa.
- (4) Los baños que contengan en solución acuosa diaminodinitritopaladio (II) $Pd(NH_3)_2(NO_2)$ como componente metálico principal.



1.2.2.1.1. Baños amoniacales de Paladio

El paladio se ha electrodepositado de muchas diferentes maneras, de las cuales se pueden mencionar tres grandes categorías: las soluciones amoniacales, las quelatadas y las ácidas. De estas tres, las más comunes son las amoniacales, en las que el paladio se presenta como un complejo amoniacal, como el cloruro aminopaladioso $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3$ o como el diaminodinitritopaladio (II) o $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)$ [96].

Algunas fórmulas representativas de algunos complejos de paladio se detallan en las tablas 1.4 y 1.5. Ver tabla 1.4 y 1.5.

Tabla 1.4. Baño de Paladio alcalino al sulfamato [96].

Componentes y Condiciones	Cantidades y datos
$(\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2))$	10 a 15 g/L
$((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$	100 g/L
(NH_4OH)	Ajustar hasta pH 7.5 a 8.5
Temperatura de trabajo (rango)	De 25 a 35°C
Densidad de corriente catódica	0.1 a 2.0 A/dm ²
Material anódico	Titanio platinado

Tabla 1.5. Baño de Paladio al cloruro aminopaladioso [96].

Componentes y Condiciones	Cantidades y datos
$(\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3)$	10-15 g/L
(NH_4Cl)	60-90 g/L
(NH_4OH)	Ajustar hasta pH 8.0 a 9.5
Temperatura de trabajo (rango)	25-50°C
Densidad de corriente catódica	0.1 a 2.5 A/dm ²
Material Anódico	Titanio platinado



1.2.2.1.2. Baños amoniacales de Paladio

Los baños ácidos de paladio se han utilizado para la obtención de depósitos de muy bajo stress y alto espesor. Estas formulaciones habitualmente son a base de PdCl_2 . Recientemente, se han desarrollado electrolitos utilizando el $\text{Pd}(\text{SO}_4)_2$ con un complejo basado en sulfitos ácidos. Una formulación representativa del baño de paladio ácido es la detallada en la Tabla 1.6, la cual incorpora en sus electrodepositos aproximadamente un 3% de hidrógeno. La eficiencia de corriente se encuentra entre 97-100%. Este electrolito es muy sensible a la contaminación con cobre, el cual desplaza al paladio metálico de la solución. Ver tabla 1.6 [96].

Tabla 1.6 Baño de Paladio al cloruro [96].

Componentes y Condiciones	Cantidades y datos
(PdCl_2)	50 g/L
(NH_4Cl)	30 g/L
(HCl)	Hasta pH entre 0.1 a 0.5
Temperatura de trabajo (rango)	40-50°C
Densidad de corriente catódica	Entre 0.1 a 1.0 A/dm ²
Material anódico empleado	Paladio puro

1.3 Justificación

Derivado del enorme potencial desde el punto de vista tecnológico, que representan las películas delgadas metálicas en el campo de la magnetoelectrónica, es poca la cantidad de información relacionada con la síntesis de estos materiales por medio de técnicas electroquímicas, particularmente la electrodeposición mediante el uso de microelectrodos. Hasta la fecha, existen pocos reportes tanto teóricos como experimentales sobre la síntesis de estas partículas teniendo como electrodo de trabajo microelectrodos (MEs). Por lo cual en este proyecto se propone la síntesis electroquímica mediante el uso de distintas sales amoniacales y percloratos, como un medio para la obtención de nanoestructuras con propiedades importantes que son de bajo costo y de interés tecnológico.



1.4 Objetivos

1.4.1 General

Desarrollar cúmulos metálicos de Pd y Fe mediante la técnica de electrodeposición a partir de soluciones amoniacales y percloratos sobre substratos del tipo microelectrodos (MEs).

1.4.2 Específicos

- Realizar un estudio voltamperométrico sobre MEs comerciales y artesanales utilizando un potencióstato/Galvanostato UNISCAN M370® para determinar su comportamiento electroquímico y los potenciales de reducción y oxidación; sobre microelectrodos (MEs) comerciales Basi® de Fibra de Carbono FC Φ 11 μm , Pt Φ 25 μm y Pt 15 μm así como microelectrodos artesanales FC Φ 7 μm , Pd Φ 50, 30, 10 y Au de Φ 70 μm .
- Realizar un estudio cinético de los procesos de electrocristalización en cada uno de los baños analizados mediante ajustes no lineales de los transitorios experimentales a partir de modelos de nucleación y crecimiento reportados en la literatura, para obtener los parámetros de nucleación característicos de cada baño.
- Proponer e investigar la metodología óptima que permita construir de manera adecuada microelectrodos UME's artesanales a partir de carretes que contengan alambres metálicos, así como también hilos de Fibra de Carbono.

Referencias

1. Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., & El-Sayed, M. A. (2005). Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chemical Reviews*, 105(4), 1025-1102. <https://doi.org/10.1021/cr030063a>
2. Geim, A. K., Dubonos, S. V., Palacios, J. J., Grigorieva, I. V., Henini, M., & Schermer, J. J. (2000). Fine Structure in Magnetization of Individual Fluxoid States. *Physical Review Letters*, 85(7), 1528-1531. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1528>
3. Morelle, M., Bekaert, J., & Moshchalkov, V. V. (2004). Influence of sample geometry on vortex matter in superconducting microstructures. *Physical Review B*, 70(9), 094503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.094503>
4. Kanda, A., Baelus, B. J., Peeters, F. M., Kadowaki, K., & Ootuka, Y. (2004). Experimental Evidence for Giant Vortex States in a Mesoscopic Superconducting Disk. *Physical Review Letters*, 93(25), 257002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.257002>
5. Nasirpouri, F., Bending, S. J., Peter, L. M., & Fangohr, H. (2011). Electrodeposition and magnetic properties of three-dimensional bulk and shell nickel mesostructures. *Thin Solid Films*, 519(23), 8320-8325. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.058>
6. Jimenez, F. (2017). *Sistemas Magnéticos Granulares en Láminas Delgadas de Hierro preparadas por Sputtering*. Universidad Autónoma de Madrid Departamento de Física Aplicada.
7. Schlesinger, M., & Paunovic, M. (2011). *Modern Electroplating: Vol. Uno*. John Wiley & Sons.
8. Bianchini, C., & Shen, P. K. (2009). Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells. *Chemical Reviews*, 109(9), 4183-4206. <https://doi.org/10.1021/cr9000995>
9. Xu, J. B., Zhao, T. S., & Liang, Z. X. (2008). Carbon supported platinum-gold alloy catalyst for direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, 185(2), 857-861. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.039>
10. Miscoria, S. A., Barrera, G. D., & Rivas, G. A. (2002). Analytical Performance of a Glucose Biosensor Prepared by Immobilization of Glucose Oxidase and Different Metals into a Carbon Paste Electrode. *Electroanalysis*, 14(14), 981-987. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200208\)14:14<981::AID-ELAN981>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200208)14:14<981::AID-ELAN981>3.0.CO;2-1)

11. Rajkumar, M., Hong, C. P., & Chen, S.-M. (2013). Electrochemical Synthesis of Palladium Nano Urchins Decorated Multi Walled Carbon Nanotubes for Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine and Reduction of Hydrogen peroxide. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(4), 5262-5274. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14680-3](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14680-3)
12. G.A. Somorjai, & Yimin, L. (1994). *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (Primera). Wiley.
13. Rodriguez, José A. (1996). Physical and chemical properties of bimetallic surfaces. *Surface Science Reports*, 24(7-8), 223-287. [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(96\)00004-0](https://doi.org/10.1016/0167-5729(96)00004-0)
14. Grochala, W., & Edwards, P. P. (2004). Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen. *Chemical Reviews*, 104(3), 1283-1316. <https://doi.org/10.1021/cr030691s>
15. Lira Gomez, P., García Correa, U., & García Sanchez, E. (2014). *Minerales, materiales y medio ambiente* (Primera). Universidad Autónoma de Zacatecas.
16. Baumgärtner, M. E., & Gabe, D. R. (2000). Palladium-Iron Alloy Electrodeposition. Part II Alloy Plating Systems. *Transactions of the IMF*, 78(2), 79-85. <https://doi.org/10.1080/00202967.2000.11871313>
17. Duplessis, R. R., Stern, R. A., & MacLaren, J. M. (2004). Phase stability criteria for cubic and orthorhombic Fe₃Pt and Fe₃Pd. *Journal of Applied Physics*, 95(11), 6589-6591. <https://doi.org/10.1063/1.1652422>
18. Issro, Ch., Püschl, W., Pfeiler, W., Rogl, P. F., Soffa, W. A., Acosta, M., Schmerber, G., Kozubski, R., & Pierron-Bohnes, V. (2005). Temperature-driven changes of order and magnetism in FePd thin films and thin foil. *Scripta Materialia*, 53(4), 447-452. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.04.042>
19. Sato, K., Hirotsu, Y., Mori, H., Wang, Z., & Hirayama, T. (2005). Long-range order parameter of single L10-FePd nanoparticle determined by nanobeam electron diffraction: Particle size dependence of the order parameter. *Journal of Applied Physics*, 98(2), 024308. <https://doi.org/10.1063/1.1985973>
20. Mehaddene, T., Adjaoud, O., Kozubski, R., Tanaka, K., Numakura, H., Sanchez, J. M., Issro, Ch., Pfeiler, W., & Pierron-Bohnes, V. (2005). Atomic migration and ordering energies in FePd: Measurement and modeling. *Scripta Materialia*, 53(4), 435-440. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.04.040>



21. Buschow, K. H. J., & De Boer, F. R. (2003). *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/b100503>
22. Doi, S., Wang, F., Hosoiri, K., & Watanabe, T. (2003). Preparation and Characterization of Electrodeposited Fe-Pd Binary Alloy Film. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 44(4), 649-652. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.649>
23. Khizroev, S., & Litvinov, D. (2004). Perpendicular magnetic recording: Writing process. *Journal of Applied Physics*, 95(9), 4521-4537. <https://doi.org/10.1063/1.1695092>
24. Bryden, K. J., & Ying, J. Y. (1998). Pulsed Electrodeposition Synthesis and Hydrogen Absorption Properties of Nanostructured Palladium-Iron Alloy Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(10), 3339-3346. <https://doi.org/10.1149/1.1838809>
25. Jasen, P. V., Gonzalez, E. A., Castellani, N. J., & Juan, A. (2005). Theoretical study of hydrogen adsorption on FePd face-centered cubic alloy surfaces. *Physical Review B*, 71(23), 235422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.235422>
26. Rivera, M., Rios-Reyes, C. H., & Mendoza-Huizar, L. H. (2008). Morphological and magnetic properties of cobalt nanoclusters electrodeposited onto HOPG. *Applied Surface Science*, 255(5), 1754-1758. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.016>
27. Sartre, A., Phaner, M., Porte, L., & Sauvion, G. N. (1993). STM and ESCA studies of palladium particles deposited on a HOPG surface. *Applied Surface Science*, 70-71, 402-406. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90465-N](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90465-N)
28. Granjeaud, S., Yckache, K., Dayez, M., Humbert, A., Chapon, C., & Henry, C. R. (1993). STM/TEM comparative study of Pd clusters epitaxially grown on highly oriented pyrolytic graphite. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 4(5), 409-418. <https://doi.org/10.1051/mmm:0199300405040900>
29. Li, F., Zhang, B., Wang, E., & Dong, S. (1997). In situ scanning tunneling microscopy studies of nanometer size palladium particles on highly oriented pyrolytic graphite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 422(1-2), 27-33. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)04885-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04885-1)
30. Wang, Z. L. (Ed.). (1999). *Characterization of Nanophase Materials* (1.^a ed.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/3527600094>
31. Mendoza-Huizar, L. H., Garrido-Márquez, D., Rios-Reyes, C. H., Rivera, M., García-Sánchez, E., & Galán-Vidal, C. (2015). A Kinetic and AFM Study of the Electrodeposition of Palladium Nanoclusters onto Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG). *Journal of Cluster Science*, 26(2), 337-346. <https://doi.org/10.1007/s10876-014-0837-7>



32. Bravo-Rodriguez, A. S., Mendoza-Huizar, L. H., Rivera, M., & Álvarez-Romero, G. A. (2024). The Effect of pH on the Electrodeposition of Pd Clusters onto Highly Ordered Pyrolytic Graphite—A Kinetic and Morphological Study. *C*, *10*(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/c10020055>
33. Savadogo, O., Lee, K., Oishi, K., Mitsushima, S., Kamiya, N., & Ota, K.-I. (2004). New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium. *Electrochemistry Communications*, *6*(2), 105-109. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2003.10.020>
34. Gu, L., Luo, N., & Miley, G. H. (2007). Cathode electrocatalyst selection and deposition for a direct borohydride/hydrogen peroxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, *173*(1), 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.005>
35. Lee, C.-H., Wang, S.-C., Yuan, C.-J., Wen, M.-F., & Chang, K.-S. (2007). Comparison of amperometric biosensors fabricated by palladium sputtering, palladium electrodeposition and Nafion/carbon nanotube casting on screen-printed carbon electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, *22*(6), 877-884. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.03.008>
36. Yoon, S. R., Hwang, G. H., Cho, W. I., Oh, I.-H., Hong, S.-A., & Ha, H. Y. (2002). Modification of polymer electrolyte membranes for DMFCs using Pd films formed by sputtering. *Journal of Power Sources*, *106*(1-2), 215-223. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)01048-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)01048-5)
37. RaviPrakash, J., McDaniel, A. H., Horn, M., Piloni, L., Sunal, P., Messier, R., McGrath, R. T., & Schweighardt, F. K. (2007). Hydrogen sensors: Role of palladium thin film morphology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *120*(2), 439-446. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.02.050>
38. Yang, M., Liu, H., Zhang, D., & Tong, X. (2010). Hydrogen sensing performance comparison of Pd layer and Pd/WO₃ composite thin film coated on side-polished single- and multimode fibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *149*(1), 161-164. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.06.006>
39. Fedtke, P., Wienecke, M., Bunescu, M.-C., Pietrzak, M., Deistung, K., & Borchardt, E. (2004). Hydrogen sensor based on optical and electrical switching. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *100*(1-2), 151-157. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.062>
40. Ghasempour, R., Mortazavi, S. Z., Iraj Zad, A., & Rahimi, F. (2010). Hydrogen sensing properties of multi-walled carbon nanotube films sputtered by Pd. *International Journal of Hydrogen Energy*, *35*(9), 4445-4449. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.150>



41. Cioffi, N., Farella, I., Torsi, L., Valentini, A., Sabbatini, L., & Zambonin, P. G. (2003). Ion-beam sputtered palladium-fluoropolymer nano-composites as active layers for organic vapours sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93(1-3), 181-186. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00182-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00182-5)
42. Wang, M., & Feng, Y. (2007). Palladium–silver thin film for hydrogen sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123(1), 101-106. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.07.030>
43. Amin-Ahmadi, B., Idrissi, H., Galceran, M., Colla, M. S., Raskin, J. P., Pardoen, T., Godet, S., & Schryvers, D. (2013). Effect of deposition rate on the microstructure of electron beam evaporated nanocrystalline palladium thin films. *Thin Solid Films*, 539, 145-150. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.083>
44. Spencer, J. A., Rosenberg, S. G., Barclay, M., Wu, Y.-C., McElwee-White, L., & Howard Fairbrother, D. (2014). Understanding the electron-stimulated surface reactions of organometallic complexes to enable design of precursors for electron beam-induced deposition. *Applied Physics A*, 117(4), 1631-1644. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8570-5>
45. Barzola-Quiquia, J., Schulze, S., & Esquinazi, P. (2009). Transport properties and atomic structure of ion-beam-deposited W, Pd and Pt nanostructures. *Nanotechnology*, 20(16), 165704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/16/165704>
46. Bhuvana, T., & Kulkarni, G. U. (2008). Highly Conducting Patterned Pd Nanowires by Direct-Write Electron Beam Lithography. *ACS Nano*, 2(3), 457-462. <https://doi.org/10.1021/nn700372h>
47. Ocola, L. E., Rue, C., & Maas, D. (2014). High-resolution direct-write patterning using focused ion beams. *MRS Bulletin*, 39(4), 336-341. <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.56>
48. Nánai, L., & Balint, A. M. (2012). *Laser Induced Chemical Liquid Phase Deposition (LCLD)*. 148-154. <https://doi.org/10.1063/1.4748082>
49. Yi, Q., Chen, A., Huang, W., Zhang, J., Liu, X., Xu, G., & Zhou, Z. (2007). Titanium-supported nanoporous bimetallic Pt–Ir electrocatalysts for formic acid oxidation. *Electrochemistry Communications*, 9(7), 1513-1518. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.02.014>
50. Adams, B. D., Wu, G., Nigro, S., & Chen, A. (2009). Facile Synthesis of Pd–Cd Nanostructures with High Capacity for Hydrogen Storage. *Journal of the American Chemical Society*, 131(20), 6930-6931. <https://doi.org/10.1021/ja901798u>



51. Adams, B. D., Ostrom, C. K., & Chen, A. (2010). Hydrogen Electrosorption into Pd–Cd Nanostructures. *Langmuir*, 26(10), 7632-7637. <https://doi.org/10.1021/la9044072>
52. Guo, P., Wei, Z., Ye, W., Qin, W., Wang, Q., Guo, X., Lu, C., & Zhao, X. S. (2012). Preparation and characterization of nanostructured Pd with high electrocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 395, 75-81. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.008>
53. Kuai, L., Yu, X., Wang, S., Sang, Y., & Geng, B. (2012). Au–Pd Alloy and Core–Shell Nanostructures: One-Pot Coreduction Preparation, Formation Mechanism, and Electrochemical Properties. *Langmuir*, 28(18), 7168-7173. <https://doi.org/10.1021/la300813z>
54. Ahmadalinezhad, A., Chatterjee, S., & Chen, A. (2013). Synthesis and electrochemical study of nanoporous palladium–cadmium networks for non-enzymatic glucose detection. *Electrochimica Acta*, 112, 927-932. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.143>
55. Chang, Y., Xu, J., Zhang, Y., Ma, S., Xin, L., Zhu, L., & Xu, C. (2009). Optical Properties and Photocatalytic Performances of Pd Modified ZnO Samples. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(43), 18761-18767. <https://doi.org/10.1021/jp9050808>
56. Yi, Q., Niu, F., & Sun, L. (2011). Fabrication of novel porous Pd particles and their electroactivity towards ethanol oxidation in alkaline media. *Fuel*, 90(8), 2617-2623. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.038>
57. Kang, W., Li, H., Yan, Y., Xiao, P., Zhu, L., Tang, K., Zhu, Y., & Qian, Y. (2011). Worm-Like Palladium/Carbon Core–Shell Nanocomposites: One-Step Hydrothermal Reduction–Carbonization Synthesis and Electrocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(14), 6250-6256. <https://doi.org/10.1021/jp111702s>
58. Zhang, Z., Sun, T., Chen, C., Xiao, F., Gong, Z., & Wang, S. (2014). Bifunctional Nanocatalyst Based on Three-Dimensional Carbon Nanotube–Graphene Hydrogel Supported Pd Nanoparticles: One-Pot Synthesis and Its Catalytic Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(23), 21035-21040. <https://doi.org/10.1021/am505911h>
59. Adams, B. D., Asmussen, R. M., Ostrom, C. K., & Chen, A. (2014). Synthesis and Comparative Study of Nanoporous Palladium-Based Bimetallic Catalysts for Formic Acid Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(51), 29903-29910. <https://doi.org/10.1021/jp5095273>



60. Nguyen, T.-T., Pan, C.-J., Liu, J.-Y., Chou, H.-L., Rick, J., Su, W.-N., & Hwang, B.-J. (2014). Functional palladium tetrapod core of heterogeneous palladium–platinum nanodendrites for enhanced oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 251, 393-401. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.084>
61. Yuan, M., Liu, A., Zhao, M., Dong, W., Zhao, T., Wang, J., & Tang, W. (2014). Bimetallic PdCu nanoparticle decorated three-dimensional graphene hydrogel for non-enzymatic amperometric glucose sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, 707-714. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.054>
62. Yang, L., Hu, C., Wang, J., Yang, Z., Guo, Y., Bai, Z., & Wang, K. (2011). Facile synthesis of hollow palladium/copper alloyed nanocubes for formic acid oxidation. *Chemical Communications*, 47(30), 8581. <https://doi.org/10.1039/c1cc12528a>
63. Godin, M., Bryan, A. K., Burg, T. P., Babcock, K., & Manalis, S. R. (2007). Measuring the mass, density, and size of particles and cells using a suspended microchannel resonator. *Applied Physics Letters*, 91(12), 123121. <https://doi.org/10.1063/1.2789694>
64. Noma, K., Matsuoka, M., Kanai, H., Uehara, Y., Nomura, K., & Awaji, N. (2005). Enhancement of saturation magnetization in sputtered FeCoPd alloy and [FeCo-Pd]_n super-lattice films at room temperature. *IEEE Transactions on Magnetics*, 41(10), 2920-2922. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2005.854739>
65. Noma, K., Matsuoka, M., Kanai, H., Uehara, Y., Nomura, K., & Awaji, N. (2006). Ultra-high magnetic moment films for write head. *IEEE Transactions on Magnetics*, 42(2), 140-144. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2005.861777>
66. Awaji, N., Noma, K., Nomura, K., Doi, S., Hirono, T., Kimura, H., & Nakamura, T. (2007). Soft X-ray Resonant Magnetic Reflectivity Study on Induced Magnetism in [Fe₇₀Co₃₀/Pd]_n Super-Lattice Films. *Journal of Physics: Conference Series*, 83, 012034. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/83/1/012034>
67. Seto, M., Tiller, T., Müller, E., & Despland, C.-A. (2005). Magnetic thin film interference device or pigment and method of making it, printing ink or coating composition, security document and use of such a magnetic thin film interference device (United States Patent US6875522B2). <https://patents.google.com/patent/US6875522B2/en>



68. Rivera, M., Rios-Reyes, C. H., & Mendoza-Huizar, L. H. (2008). Morphological and magnetic properties of cobalt nanoclusters electrodeposited onto HOPG. *Applied Surface Science*, 255(5), 1754-1758. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.016>
69. Tong, X. Q., Aindow, M., & Farr, J. P. G. (1995). A study of the Pd/highly oriented pyrolytic graphite electrodeposition system by in situ electrochemical scanning tunnelling microscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 395(1-2), 117-126. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04081-X](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04081-X)
70. Polcaro, A. M., & Palmas, S. (1991). Electrodeposition of catalysts for hydrogenation of organic molecules: Deposition mechanism of Pd on carbon felt. *Electrochimica Acta*, 36(5-6), 921-926. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85295-l](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85295-l)
71. Le Penven, R., Levason, W., & Pletcher, D. (1990). Studies of the electrodeposition of palladium from baths based on $[Pd(NH_3)_2X_2]$ salts. I. $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20(3), 399-404. <https://doi.org/10.1007/BF01076048>
72. Lai, C. K., Wang, Y. Y., & Wan, C. C. (1992). Palladium electrodeposition from Ammonia-free electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 322(1-2), 267-278. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80081-E](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80081-E)
73. Shah, A. V., Meier, J., Vallat-Sauvain, E., Wyrsh, N., Kroll, U., Droz, C., & Graf, U. (2003). Material and solar cell research in microcrystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 78(1-4), 469-491. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00448-8](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00448-8)
74. Staikov, G., Jüttner, K., Lorenz, W. J., & Schmidt, E. (1978). Zum nachweis von nukleationseffekten bei der metallionenadsorption. *Electrochimica Acta*, 23(4), 305-313. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(78\)80066-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(78)80066-8)
75. Milchev, A., Stoyanov, S., & Kaishev, R. (1974). Atomistic theory of electrolytic nucleation: I. *Thin Solid Films*, 22(3), 255-265. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(74\)90296-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(74)90296-X)
76. Baumgärtner, M. E., & Gabe, D. R. (2000). Palladium-Iron Alloy Electrodeposition. Part II Alloy Plating Systems. *Transactions of the IMF*, 78(2), 79-85. <https://doi.org/10.1080/00202967.2000.11871313>
77. Hernández, S. C., Yoo, B. Y., Stefanescu, E., Khizroev, S., & Myung, N. V. (2008). Electrodeposition of iron-palladium thin films. *Electrochimica Acta*, 53(18), 5621-5627. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.001>
78. Costa, J. G. dos R. da, Costa, J. M., & Almeida Neto, A. F. de. (2022). Progress on Electrodeposition of Metals and Alloys Using Ionic Liquids as Electrolytes. *Metals*, 12(12), Article 12. <https://doi.org/10.3390/met12122095>



79. Jasen, P. V., Gonzalez, E. A., Castellani, N. J., & Juan, A. (2005). Theoretical study of hydrogen adsorption on FePd face-centered cubic alloy surfaces. *Physical Review B*, 71(23), 235422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.235422>
80. *Propiedades del hierro (Fe)*. (2022, mayo 14). www.nationalgeographic.com.es. https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/propiedades-hierro-fe_18218
81. Chang, R., & Colleague, W. (2002). *Química (7°)*. Mc Graw Hill.
82. Ramos Lora, N. (2014). *Síntesis Electroquímica de Nanoestructuras Magnéticas* [Tesis para obtener el grado de Doctor en Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo]. <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/handle/123456789/2/browse?type=author&value=Ramos+Lora%2C+Nancy>
83. *Los 12 Usos del Hierro más Importantes ¿Para qué sirve?* (s. f.). Recuperado 11 de agosto de 2024, de https://geologiaweb.com/elementos-quimicos/usos-del-hierro/#Para_que_se_utiliza_el_hierro
84. Lira Gomez, P., García Correa, U., & García Sanchez, E. (2014). *Minerales, materiales y medio ambiente* (Primera). Universidad Autónoma de Zacatecas.
85. Bravo Rodriguez, A. S. (2017). *Síntesis y caracterización electroquímica de nanocúmulos magnéticos de Paladio a partir de soluciones Amoniacales* [Tesis que para obtener el grado de Maestro en Química]. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
86. Venkatasetty, H. V. (1970). Electrodeposition of Thin Magnetic Permalloy Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 117(3), 403. <https://doi.org/10.1149/1.2407524>
87. Grujicic, D., & Pesic, B. (2005). Iron nucleation mechanisms on vitreous carbon during electrodeposition from sulfate and chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 50(22), 4405-4418. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.013>
88. Díaz, S. L., Calderón, J. A., Barcia, O. E., & Mattos, O. R. (2008). Electrodeposition of iron in sulphate solutions. *Electrochimica Acta*, 53(25), 7426-7435. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.015>
89. Ramimoghadam, D., Bagheri, S., & Hamid, S. B. A. (2014). Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368, 207-229. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.05.015>

90. Ray, R., Das, S., Patra, M., & Thakur, M. (2012). Iron nanoparticles from an electrochemical route. *Nanoscience Methods*. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/17458080.2010.517570>
91. Miller, M. A., Wainright, J. S., & Savinell, R. F. (2017). Iron Electrodeposition in a Deep Eutectic Solvent for Flow Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(4), A796-A803. <https://doi.org/10.1149/2.1141704jes>
92. Long, Q., Zhong, Y., & Wu, J. (2020). Effect of Magnetic Fields on the Behavior of Iron Electrodeposition. *International Journal of Electrochemical Science*, 15(7), 6955-6968. <https://doi.org/10.20964/2020.07.22>
93. Miller, M. A., Sukamto, J., & Webb, E. G. (2022). (Invited) Near-Surface pH during the Electrodeposition of Iron Group Metals. ECS Meeting Abstracts, MA2022-02(46), 1717. <https://doi.org/10.1149/MA2022-02461717mtgabs>
94. Baron, R. (2005). Reproducible reduction signal of organic hydroperoxides at an in situ electrodeposited iron microelectrode, due to the reconstitution of the active surface of the electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 576(2), 261-267. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.10.023>
95. Lugovskoy, A., Zinigrad, M., Aurbach, D., & Unger, Z. (2009). Electrodeposition of iron(II) on platinum in chloride melts at 700–750°C. *Electrochimica Acta*, 54(6), 1904-1908. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.016>
96. Rodriguez, P. C. (2015). *Galvanoplastia Aplicada Teórica y Práctica (Tercera)*. CIMA.
97. Arjó, D. S. (2019). Z = 46, paladio, Pd. Un metal precioso con gran interés industrial y versatilidad catalítica. *Anales de Química de la RSEQ*, 2, 108-108.
98. Griffith, B. W. P. (2003). Bicentenary of Four Platinum Group Metals: Part I: Rhodium and Palladium – Events Surrounding their Discoveries. *Platinum Metals Review*, 47(4), 175-183. <https://doi.org/10.1595/003214003X474175183>
99. Element Scarcity—EuChemS Periodic Table. (s. f.). EuChemS. Recuperado 14 de agosto de 2024, de <https://www.euchems.eu/euchems-periodic-table/>
100. Mendoza-Huizar, L. H., Garrido-Márquez, D., Rios-Reyes, C. H., Rivera, M., García-Sánchez, E., & Galán-Vidal, C. (2015). A Kinetic and AFM Study of the Electrodeposition of Palladium Nanoclusters onto Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG). *Journal of Cluster Science*, 26(2), 337-346. <https://doi.org/10.1007/s10876-014-0837-7>



101. Brooman, E. W. (1973). Electrodeposition from liquid ammonia solutions. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 2(1), 1-46. [https://doi.org/10.1016/0300-9416\(73\)90002-3](https://doi.org/10.1016/0300-9416(73)90002-3)
102. Booth, H. S., & Merlub-Sobel, M. (2002). Electrodeposition of Metals from Anhydrous Ammonia. *The Journal of Physical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/j150329a016>
103. Lai, C. K., Wang, Y. Y., & Wan, C. C. (1992). Palladium electrodeposition from Ammonia-free electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 322(1-2), 267-278. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80081-E](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80081-E)
104. Li, F., Zhang, B., Dong, S., & Wang, E. (1997). A novel method of electrodepositing highly dispersed nano palladium particles on glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 42(16), 2563-2568. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00450-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00450-1)
105. Quayum, M. E., Ye, S., & Uosaki, K. (2002). Mechanism for nucleation and growth of electrochemical palladium deposition on an Au(111) electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 520(1-2), 126-132. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00643-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00643-5)
106. Xiao, Y., Yu, G., Yuan, J., Wang, J., & Chen, Z. (2006). Fabrication of Pd-Ni alloy nanowire arrays on HOPG surface by electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 51(20), 4218-4227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.12.003>
107. Mourato, A., Correia, J. P., Siegenthaler, H., & Abrantes, L. M. (2007). Palladium electrodeposition on polyaniline films. *Electrochimica Acta*, 53(2), 664-672. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.050>
108. Mendoza-Huizar, L. H., Garrido-Márquez, D., Rios-Reyes, C. H., Rivera, M., García-Sánchez, E., & Galán-Vidal, C. (2015). A Kinetic and AFM Study of the Electrodeposition of Palladium Nanoclusters onto Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG). *Journal of Cluster Science*, 26(2), 337-346. <https://doi.org/10.1007/s10876-014-0837-7>
109. Bravo Rodriguez, A. S., & Mendoza Huizar, L. H. (2017). Electrochemical Study of the Pd Electrodeposition on Glassy Carbon Electrode from Ammoniacal Solutions at Basic and Acid pH Values. *ECS Transactions*, 76(1), 29-35. <https://doi.org/10.1149/07601.0029ecst>



110. Espino-López, I. E., Romero-Romo, M., De Oca-Yemha, M. G. M., Morales-Gil, P., Ramírez-Silva, M. T., Mostany, J., & Palomar-Pardavé, M. (2019). Palladium Nanoparticles Electrodeposition onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent at 298 K and Their Catalytic Performance toward Formic Acid Oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(1), D3205-D3211. <https://doi.org/10.1149/2.0251901jes>
111. Hay, C. E., Lee, J., & Silvester, D. S. (2019). Formation of 3-Dimensional Gold, Copper and Palladium Microelectrode Arrays for Enhanced Electrochemical Sensing Applications. *Nanomaterials*, 9(8), 1170. <https://doi.org/10.3390/nano9081170>
112. Corona Castro, J. A. (2022). Electrodeposición de Pd, Co y Ag sobre Microelectrodos [Tesis para obtener el grado de Doctor en Química]. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
113. Laughlin, R. B. (1981). Quantized Hall conductivity in two dimensions. *Physical Review B*, 23(10), 5632-5633. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5632>
114. Baumgärtner, M. E., & Gabe, D. R. (2000). Palladium-Iron Alloy Electrodeposition. Part I Single Metal Systems. *Transactions of the IMF*, 78(1), 11-16. <https://doi.org/10.1080/00202967.2000.11871297>
115. Hernández, S. C., Yoo, B. Y., Stefanescu, E., Khizroev, S., & Myung, N. V. (2008). Electrodeposition of iron–palladium thin films. *Electrochimica Acta*, 53(18), 5621-5627. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.001>
116. Mingli, X., Zhengfu, Z., Xianwan, Y., & Yiqun, Z. (2006). A Study on the Electrodeposition of Palladium-Iron Alloy and Its Electrocrystallization Mechanism. 20(9).
117. Kostevšek, N., Rožman, K. Ž., Pečko, D., Pihlar, B., & Kobe, S. (2014). A comparative study of the electrochemical deposition kinetics of iron-palladium alloys on a flat electrode and in a porous alumina template. *Electrochimica Acta*, 125, 320-329. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.115>
118. Mora-Hernandez, J., Ezeta-Mejía, bullet, Reza, C., Citalán-Cigarroa, bullet, & Arce-Estrada, E. (2014). Electrochemical activity towards ORR of mechanically alloyed PdCo supported on Vulcan carbon and carbon nanospheres. *Journal of Applied Electrochemistry*, 44, 1307-1315. <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0749-0>





Capítulo II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Formación Electroquímica de una nueva fase

La transferencia de carga se ve involucrada en las reacciones electroquímicas en la interfase conductor electrónico/conductor iónico. La interfase también forma lo que se conoce como electrodo. Este tipo de reacciones son claros ejemplos de un tipo de reacciones conocidas y denominadas como procesos heterogéneos. La cinética de este tipo de reacciones heterogéneas está regida regularmente por una serie de etapas que implican tanto, el transporte de masa a través de la fase conductora iónica hacia la interfase, como la transferencia de carga en la interfase.

Para una reacción del tipo:



Se ven involucradas 5 fases o etapas en forma secuencial, las cuales van a permitir el paso de O en R. De los cuales el 1 y 5 también son nombrados como procesos de transporte de masa, así mismo las etapas 2 y 4 también se denominan procesos de activación.

- I. Transporte de O desde el seno conductor iónico hasta la interfase.
- II. Adsorción de O en la interfase.
- III. Transferencia de carga en la interfase para generar la formación de R.
- IV. Desorción de R de la interfase.
- V. Transporte de R desde la interfase hasta el seno del conductor iónico.

Cabe destacar que dentro de estos procesos la suma de las velocidades de cada etapa individual es igual a la velocidad de la reacción global así también bajo las condiciones de estado no estacionario cada una de estas etapas son dependientes del tiempo.



El estudio y análisis de todos estos fenómenos establece la base de las técnicas electroquímicas [1].

En la Figura 2.1 se esquematizan las fases mencionadas anteriormente.

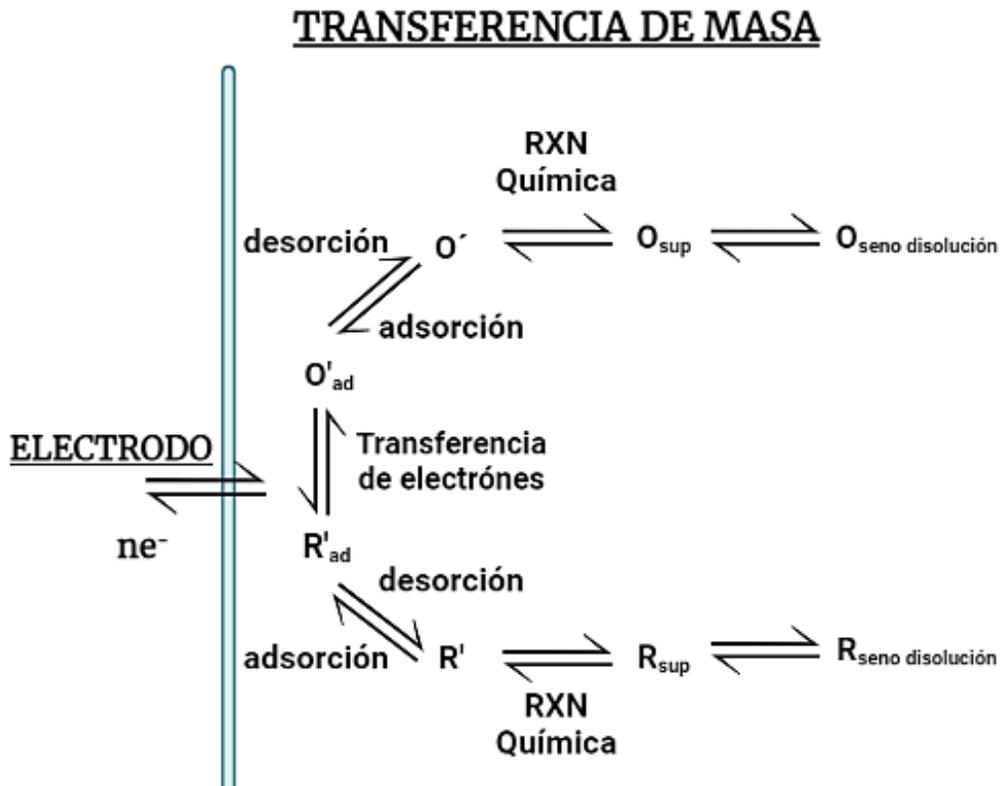


Figura 2.1 Esquema de reacci3n para una reacci3n electroqu3mica.

2.2 Nucleaci3n

Los cambios de potencial el3ctrico propician la formaci3n de una nueva fase en los sistemas electroqu3micos. Esta etapa o fase, requiere de la nucleaci3n, el cual es un proceso que se da bajo diferentes condiciones y regularmente tiene lugar un sobrepotencial (η). La formaci3n de una nueva fase se puede observar mediante un incremento en el valor de la corriente y la aplicaci3n de un pulso de potencial a un electrodo, este puede ser explicado mediante el fen3meno de nucleaci3n y crecimiento del cristal [2].

Desde los años 50s el análisis de los transitorios o gráficos de corriente-tiempo obtenidos a partir de un pulso de potencial, ha sido objeto de investigación en el ámbito de la cinética de electrocristalización [3]. Los transitorios obtenidos a partir del potencial aplicado determinarán la forma de los centros de creciente. Estamos hablando de un proceso de nucleación y crecimiento 2D cuando el crecimiento está limitado al plano x-y de la superficie del electrodo, una nucleación y crecimiento en tres dimensiones (3D), es cuando presenta forma de cono o semiesfera.

El tratamiento de la velocidad que determina la nucleación en dos o tres dimensiones fue propuesto por Erdy-Gruz y Volmer [4]. En este tratamiento se indica que, si los núcleos se forman en un tiempo corto comparado con su tiempo de crecimiento, el proceso de nucleación se denomina como instantáneo; y si los núcleos son formados simultáneamente como una función del tiempo, la nucleación se llama progresiva [5].

2.3 Electrocrystalización

El término de electrocristalización, data desde los años 40s, el cual se refiere a la formación de una fase sólida a través de la reducción de iones metálicos durante el proceso de electrocristalización metálica o por la oxidación de un sustrato metálico en medio iónico, formando una capa anódica [6]. En otras palabras, describe un proceso de transferencia de masa acompañado por una transferencia de carga. Desde entonces, la electrodeposición de metales en distintos sustratos bajo diferentes condiciones de trabajo ha sido reportada [7-11]. Durante el estudio de la electrocristalización se deben considerar una serie de factores como la textura y naturaleza superficial del sustrato, la etapa limitante del proceso global, naturaleza de los iones, geometría de los núcleos formados y conocer de manera certera que procesos electroquímicos se ven inmiscuidos de tal forma que permitan la formación de la nueva fase metálica [12-14].



Para abordar el proceso de la electrocristalización en toda su plenitud, se considera que este proceso electrodródico implica una serie de etapas sucesivas, mismas que se describen a detalle en la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Etapas del proceso de electrocristalización.

A	Difusión de los iones en disolución, que se encuentran solvatados, hacia la interfase electrodo/disolución.
B	Reacción Química, misma que puede ocurrir durante el recorrido del ion en la interfase hacia el electrodo.
C	Adsorción en la cual una fase atrapa en su superficie una cierta cantidad de materia mediante la liberación de energía calorífica y Desorción en la que mediante la recepción de energía calorífica la fase desprende de su superficie cierta cantidad de material.
D	El electrodo o la fase sólida, ceden sus electrones al ion adsorbido “Transferencia de electrones”
E	Se pierden algunas moléculas que forman la esfera de coordinación del ion absorbido “Desolvatación parcial” , donde este último constituye el ad-átomo “Formación de un ad-átomo” .
F	Incorporación de los ad-átomos a la red del substrato e inicia el desarrollo de las características morfológicas propias del substrato.
G	Se produce la formación de un núcleo crítico mediante la unión de un átomo reducido a otro átomo, esto hasta que exista una termodinámicamente se encuentren estables.
H	Existe un aumento de un aglomerado de átomos, que da lugar a la formación de una fase, puede ser en 2 o tres dimensiones. Se conoce a esta etapa final como “Crecimiento de núcleos” .

En la Figura 2.2 se esquematizan las etapas antes descritas. Ver Figura 2.2.

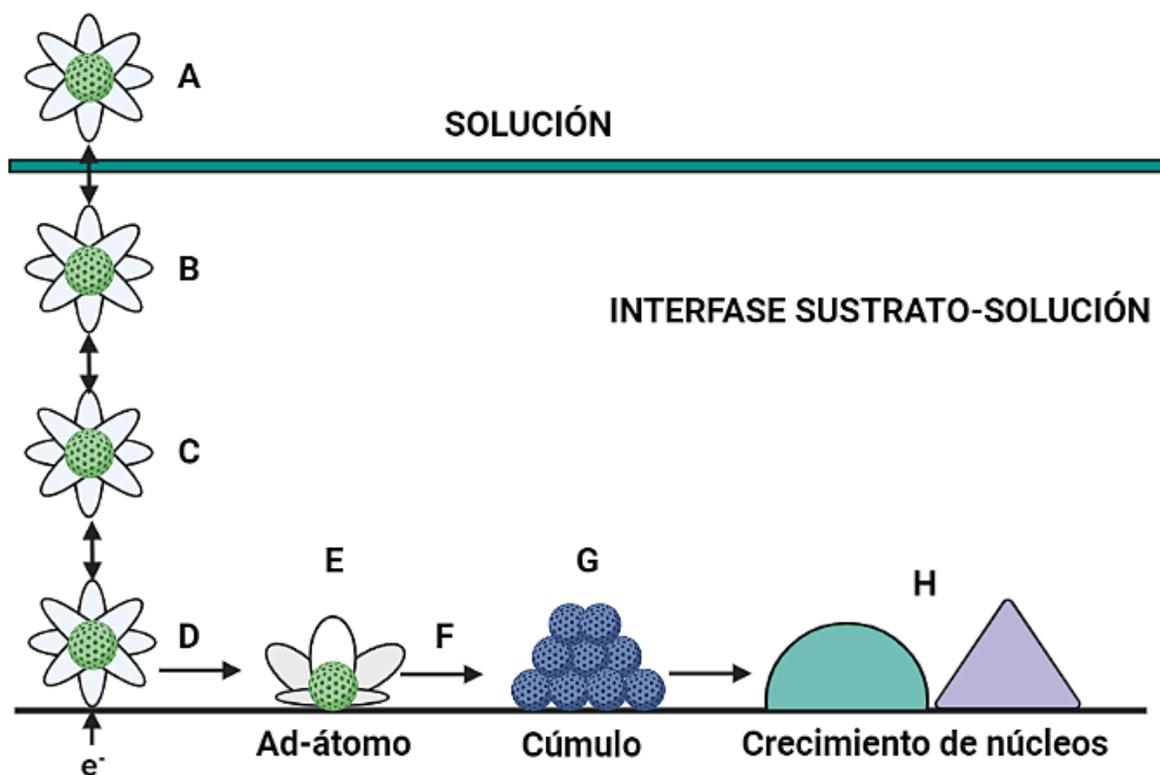


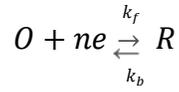
Figura 2.2 Esquemización de la formación y crecimiento de núcleos.

Existe información concreta acerca de la cinética de electrocristalización, misma que puede obtenerse a través del análisis de las fases iniciales de la electrodeposición potencioestática en los sustratos [15]. Estos estudios nos proporcionan información directa de las cinéticas de crecimiento y nucleación del cristal ya sea en dos o tres dimensiones, acerca del crecimiento del depósito, la morfología y del rol de la superposición de centros de crecimiento [16,17].

En la tesis de investigación de Maestría de Bravo Rodriguez [18-21], se describe a detalle las ecuaciones y un esquema de la solución aportada por el teorema de Avrami.

2.4 Cinética electroquímica en electrodos.

La ecuación de Nernst es aquella que caracteriza el equilibrio de una reacción en el electrodo, es aquella que relaciona el potencial con las concentraciones en masa. Para un caso general:



La ecuación de Nernst se describe a continuación (Ver ecuación 2.1):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad \text{Ec.2.1}$$

En el que C_O^* y C_R^* son las concentraciones de la solución y E^0 es el potencial formal [22]. Cualquier teoría válida de la cinética de electrodos debe predecir este resultado para las condiciones correspondientes.

Por otra parte, el vínculo estudiado de la corriente asociada a la ecuación 2.1, respecto al potencial, tiene por costumbre estar condicionada parcial o totalmente por la cinética de transporte de los reactivos hacia la superficie del electrodo. Existen reportes en la literatura que para este tipo de sistemas la corriente usualmente se encuentra relacionada exponencialmente con el sobrepotencial η [22]. Ver ecuación 2.2.

$$i = a' e^{\eta/b'} \quad \text{Ec. 2.2}$$

O según Tafel en 1905 (Ver ecuación 2.3) [23],

$$\eta = a + b \log i \quad \text{Ec. 2.3}$$

De la ecuación anterior, se define como a como la ordenada al origen y b la pendiente de la recta de Tafel. No obstante, un modelo apropiado de cinética de los electrodos debe declarar la eficacia de la ecuación anterior, la cual se conoce como ecuación de Tafel [23].

Comencemos considerando que la reacción descrita en la ecuación 1 tiene trayectoria tanto adelante y hacia atrás, es decir es reversible. El componente de avance procede a una velocidad, V_f , que debe ser proporcional a la concentración superficial de O. Expresamos la concentración a la distancia x de la superficie y en el tiempo t como $C_o(x, t)$ por lo tanto la concentración superficial es $C_o(0, t)$. La constante de proporcionalidad que relaciona la velocidad de reacción directa con $C_o(0, t)$ es la constante de velocidad k_f . Ver ecuación 2.4.



$$v_f = k_f C_o(o, t) = \frac{i_c}{nFA} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Como la reacción de avance es una reducción, existe una corriente catódica, i_c , proporcional a v_f , igualmente, se tiene la reacción hacia atrás. Ver ecuación 2.5.

$$v_b = k_b C_R(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad \text{Ec. 2.5}$$

En el que i_a es el componente anódico de la corriente total. Por lo tanto, la velocidad de reacción neta se define como (Ver ecuación 2.6).

$$v_{net} = v_f - v_b = k_f C_o(o, t) - k_b C_R(0, t) = \frac{i}{nFA} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Y en general se tiene (Ver ecuación 2.7):

$$i = i_c - i_a = nFA[k_f C_o(o, t) - k_b C_R(0, t)] \quad \text{Ec. 2.7}$$

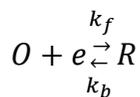
Se debe tener en cuenta que las reacciones heterogéneas se describen de diferentes formas a las homogéneas. Por ejemplo, las velocidades de reacción en sistemas heterogéneos se refieren a la unidad de área interfacial; por lo tanto, tienen unidades de $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Así, las constantes de velocidad heterogéneas deben llevar unidades de cm/s , si las concentraciones sobre las que operan se expresan en mol/cm^3 . Puesto que la interfase sólo puede responder a su entorno inmediato, las concentraciones que entran en las expresiones de velocidad son siempre concentraciones superficiales, que pueden diferir de las del bulk [22].

2.4.1. Modelo Butler-Volmer de cinética de electrodos.

La experiencia demuestra que el potencial de un electrodo afecta en gran medida a la cinética de las reacciones que tienen lugar en su superficie, dado que la diferencia de potencial interfacial puede utilizarse para controlar la reactividad, queremos ser capaces de predeterminar la forma precisa en que k_f y k_b dependen del potencial.

Para poder efectuarlo, consideremos el proceso de electrodo más simple posible, en el que las especies O y R participan en una transferencia de un electrón en la interfase sin estar implicadas en ningún otro paso químico [22].





Suponiendo que los perfiles de energía libre estándar a lo largo de la coordenada de reacción tienen las formas parabólicas que se muestran en la Figura 2.3. El marco superior de esa figura representa el camino completo desde los reactivos hasta los productos, mientras que el marco inferior es una ampliación de la región cercana al estado de transición [22].

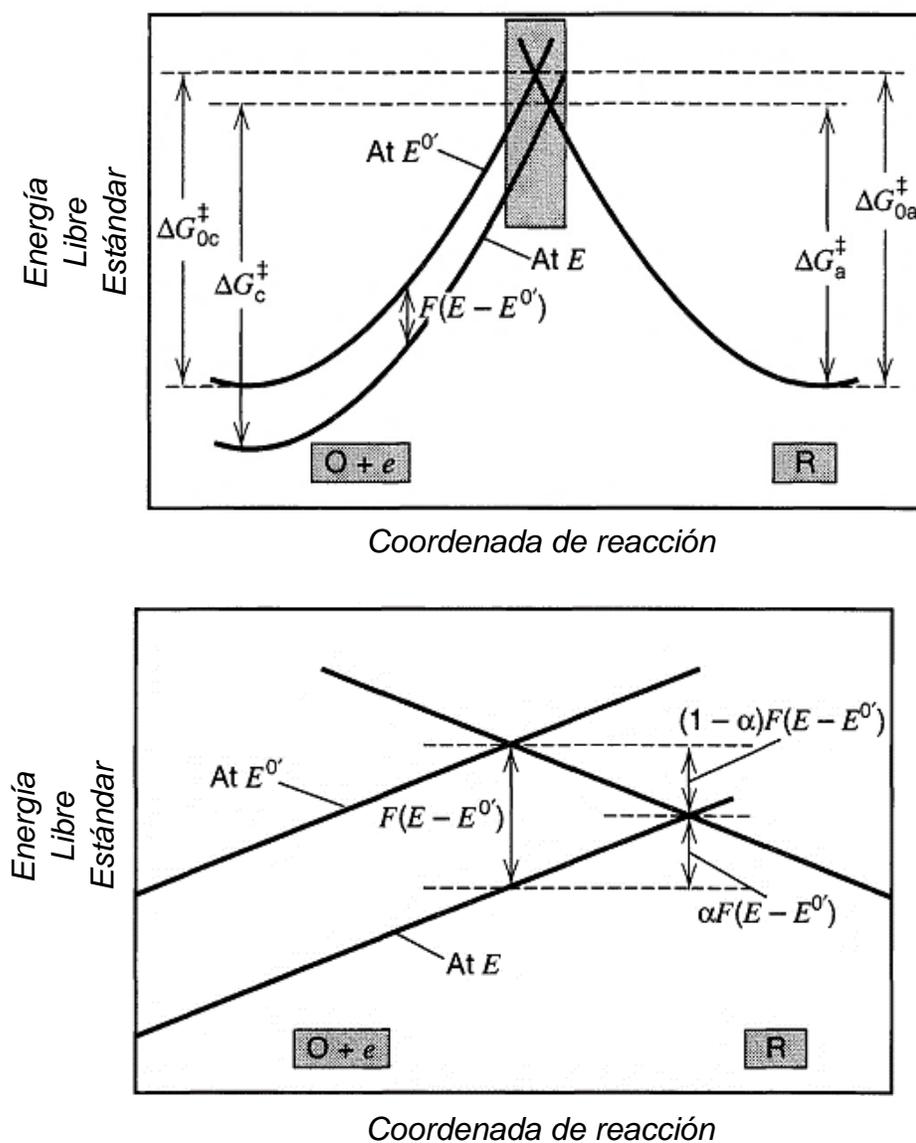


Figura 2.3 Efectos de un cambio de potencial sobre las energías libres estándar de activación para oxidación y reducción (imagen adaptada). [22]

Al desarrollar una teoría de la cinética del electrodo, es conveniente expresar el potencial con respecto a un punto significativo para la química del sistema, en lugar de contar con una referencia externa arbitraria, como un SCE. Existen dos puntos de referencia naturales, el potencial de equilibrio del sistema y el potencial estándar (o formal) de la combinación considerada. La referencia más frecuente es el E^0 . Supongamos que la curva superior del lado de $O + e^-$ de la figura, se aplica cuando el potencial del electrodo es igual a E^0 . Las energías de activación catódica y anódica se definen entonces como ΔG_{oc} y ΔG_{oa} respectivamente [22].

Si el potencial es cambiado por ΔE a un nuevo valor, E , la energía relativa residente en el electrodo cambia en $-F\Delta E = -F(E - E^0)$, por lo tanto, la curva $O + e^-$ se mueve hacia arriba o abajo en esa cantidad. La curva inferior del lado izquierdo de la Figura, muestra este efecto para un ΔE positivo. Es evidente que la barrera para la oxidación, ΔG_a , se ha vuelto menor que ΔG_{oa} en una fracción del cambio de energía total. Llamemos a esa fracción $1 - \alpha$, donde α se denomina el *coeficiente de transferencia*, puede variar desde cero a la unidad, dependiendo de la forma de la región de intersección [22]. Por lo tanto (Ver ecuación 2.8):

$$\Delta G_a = \Delta G_{oa} - (1 - \alpha)F(E - E^0) \quad \text{Ec. 2.8}$$

Un breve estudio de la figura, muestra que, al potencial E , la barrera catódica, ΔG_c , es mayor que ΔG_{oc} en $\alpha F(E - E^0)$; por lo tanto (Ver ecuación 2.9):

$$\Delta G_c = \Delta G_{oc} + \alpha F(E - E^0) \quad \text{Ec. 2.9}$$

Suponiendo que las constantes de velocidad k_f y k_b tienen una forma de Arrhenius se pueden expresar como (Ver ecuaciones 2.10 y 2.11):

$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right) \quad \text{Ec.2.10}$$

$$k_b = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2.11}$$

Insertando las energías de activación de las ecuaciones, se obtiene (Ver ecuaciones 2.12 y 2.13):



$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_{oc}}{RT}\right) \exp[-\alpha f(E - E^0)] \quad \text{Ec. 2.12}$$

$$k_b = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_{oa}}{RT}\right) \exp[-\alpha f(E - E^0)] \quad \text{Ec. 2.13}$$

Donde $f = F/RT$. Los dos primeros factores de cada una de las expresiones antes mencionadas forman un producto que es independiente del potencial e igual que la constante de velocidad en $E = E^0$ [22].

Ahora considerando el caso especial en el que la interfase se encuentra en equilibrio con una solución en la que $C_o = C_R$. En esta situación, $E = E^0$ y $k_f C_o^* = k_b C_R^*$, por lo que $k_f = k_b$, por lo tanto, E^0 es el potencial en el que las constantes de velocidad, ya sea directa o inversa tienen el mismo valor. Este valor es denominado *constante de velocidad estándar*, k^0 . Las constantes de velocidad a otros potenciales pueden ser expresadas simplemente en términos de k^0 [22]. Ver ecuaciones 2.14 y 2.15.

$$k_f = k^0 \exp[-\alpha f(E - E^0)] \quad \text{Ec. 2.14}$$

$$k_b = k^0 \exp[(1 - \alpha)f(E - E^0)] \quad \text{Ec. 2.15}$$

Llevando a cabo la inserción de estas relaciones en la ecuación, se obtiene la *característica corriente-potencial* completa. Ver ecuación 2.16:

$$i = F A k^0 [C_o(0, t) e^{-\alpha f(E - E^0)} - C_R(0, t) e^{(1 - \alpha)f(E - E^0)}] \quad \text{Ec. 2.16}$$

La ecuación anterior, así como la relación que presentan, es de debida importancia debido a que es utilizada en el tratamiento de casi todos los problemas que requieren una explicación de la cinética heterogénea. Estos resultados y las interferencias derivadas de ellos se conocen ampliamente como la formulación de *Butler-Volmer* de la cinética de electrodos, en honor a los pioneros en esta área [24, 25].



2.5 Microelectrodos/Ultramicroelectrodos.

El desarrollo de la técnica de ultramicroelectrodos (UME), así como su estudio, podría decirse que es la contribución más importante de la química electroanalítica en los últimos 20 años [26]. Como su nombre lo indica, los ultramicroelectrodos (UME's) son extremadamente pequeños, con dimensiones del orden de los micrómetros o menos. Este pequeño tamaño y las características de los electrodos que lo acompañan, pueden aprovecharse en una serie de aplicaciones únicas. Los UME's permiten acceder a experimentos que antes se consideraban imposibles, las nuevas investigaciones incluyen mediciones en medios altamente resistivos, disolventes no polares, voltamperometría de alta velocidad (superior a 1×10^6 V/s) y el análisis en pequeños volúmenes en lugares microscópicos [26].

2.5.1. Concepto y propiedades de los Ultramicroelectrodos.

Los ultramicroelectrodos fueron desarrollados de manera independiente por Wightman y Fleischman alrededor de 1980 [22]. Aunque la definición de ultramicroelectrodo es ambigua, los electrodos cuya longitud característica es inferior a $20 \mu\text{m}$ suelen denominarse ultramicroelectrodos. Este aspecto es denominado dimensión crítica, incluso puede haber electrodos con un tamaño de $1 \mu\text{m}=100 \text{ nm}$, pueden alcanzar tamaños incluso de 10 nm (100 \AA) estos ya son considerados nanodos. Así pues, una definición razonable es que el ultramicroelectrodo proporciona información que no puede obtenerse a partir de un electrodo de tamaño convencional.



A medida que se miniaturiza un electrodo, se observan los siguientes fenómenos:

1. El transporte de masa de las especies electroactivas varía desde la difusión lineal normal a la superficie del electrodo a la difusión bidimensional o tridimensional.
2. La corriente se vuelve más pequeña, sin embargo, esta no es proporcional al área del electrodo.
3. La densidad de corriente incrementa.

Al principio, estas propiedades se valoraron de manera negativa, esto debido a que: el transporte de masa no había sido estudiado, la existencia de complicaciones cinéticas que estaban implicadas en la corriente, así como una limitación técnica para la fabricación de los ultramicroelectrodos.

Estos deméritos, fueron superados debido al estudio y análisis de los mismos. Las ventajas, en función de la geometría del electrodo, se resumen a continuación:

1. Se obtiene una corriente de estado estacionario o cuasi estacionario incluso en una solución quiescente.
2. La corriente en estado estacionario nos permite realizar mediciones cinéticas químicas y electroquímicas.
3. La curva corriente-potencial con poca deformación permite realizar mediciones rápidas.
4. Es posible realizar mediciones muy precisas en disolventes no polares o en soluciones resistivas sin añadir deliberadamente electrolitos de apoyo.
5. La disposición de los ultramicroelectrodos proporciona una nueva funcionalidad gracias a las reacciones de las especies electroactivas [27].



2.5.2. Clasificación de los ultramicroelectrodos (UME's).

Dado que una sola dimensión de un electrodo debe ser pequeña para producir las propiedades características de un ultramicroelectrodo, existe una variedad de dimensiones físicas y, en consecuencia, una variedad de formas útiles que a continuación se mencionan [22]:

- **DISCO:** Es considerado el más común, este puede ser fabricado sellando un alambre fino en un aislante, como el vidrio o una resina plástica, para luego exponer y pulir una sección transversal del alambre. La dimensión crítica por su puesto es el radio, el cual debe ser más pequeño que $25\ \mu\text{m}$. La escala muy pequeña del electrodo es la clave de su especial utilidad, pero también implica que la corriente que circula por él, es bastante baja, a menudo en el rango de los nano amperios o pico amperios, a veces incluso en el rango de los femto amperios.
- **ESFÉRICOS:** Pueden ser construidos de oro, pero existen dificultades para construirlos de otros materiales. Los ultramicroelectrodos hemisféricos pueden conseguirse mediante chapado de mercurio. Para este tipo, la dimensión crítica es el radio de curvatura, simbolizado por r_0 . La geometría de este tipo es más sencilla que tratar que la de disco, pero en muchos aspectos el comportamiento de un disco es similar al de un UME esférico o semiesférico con el mismo r_0 .
- **BANDA:** Este tipo de ultramicroelectrodo tiene como dimensión crítica la anchura, w , en el rango inferior de $25\ \mu\text{m}$. La longitud (L), puede ser mucho mayor, incluso en el rango de los centímetros. Los ultramicroelectrodos de banda, pueden fabricarse sellando una lámina metálica entre placas de vidrio en una resina plástica, exponiendo y puliendo después de un borde. Una banda puede producirse como una línea metálica micro fabricada sobre un sustrato aislante utilizando los métodos normales de fabricación micro eléctrica.
- **CILÍNDRICO:** Pueden fabricarse simplemente exponiendo una longitud (L) de alambre fino con radio (r_0). Como el caso de la banda,



la longitud puede ser macroscópica, típicamente milímetros. La dimensión crítica es el radio, r_0 . En general, el problema de la transferencia de masa a un ultramicroelectrodo cilíndrico es más sencillo que el de banda, pero operativamente hay muchas similitudes entre un cilindro y una banda.

En la Figura 2.4, se esquematizan los distintos tipos de ultramicroelectrodos [28]. Ver Figura 2.4.

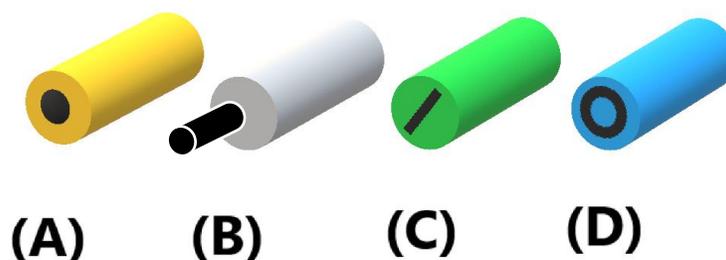


Figura 2.4 Tipos de ultramicroelectrodos: a) Disco, b) Cilíndrico, c) Banda y d) Esférico. [28]

En la Figura 2.5 se ejemplifican algunos tipos de ultramicroelectrodos [29].

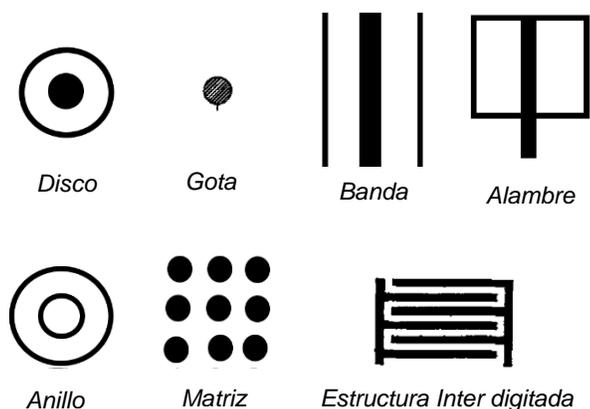


Figura 2.5 Configuraciones típicas de los UME's. [29]

En experimentos como la Voltamperometría Cíclica, los resultados obtenidos con UME's difieren significativamente de los obtenidos con tamaño convencional. Esto se debe a las diferencias en el transporte de masa dentro de la capa de difusión. En los electrodos grandes el transporte de masa se produce sobre todo de manera perpendicular a la superficie (difusión planar). En la Figura 2.6a, se aprecia el

resultado de un Voltamperograma cíclico para un proceso redox reversible. La figura muestra la forma clásica representada en los libros de electroquímica. En contraste, el transporte de masa de un UME adopta un perfil semiesférico (difusión radial) Figura 2.6b. El Voltamperograma presenta una forma sigmoideal. A diferencia de un electrodo de tamaño estándar, las corrientes generadas en los UME dependen de su geometría. A su vez la difusión radial mejora en gran medida el transporte de masa hacia el electrodo [27].

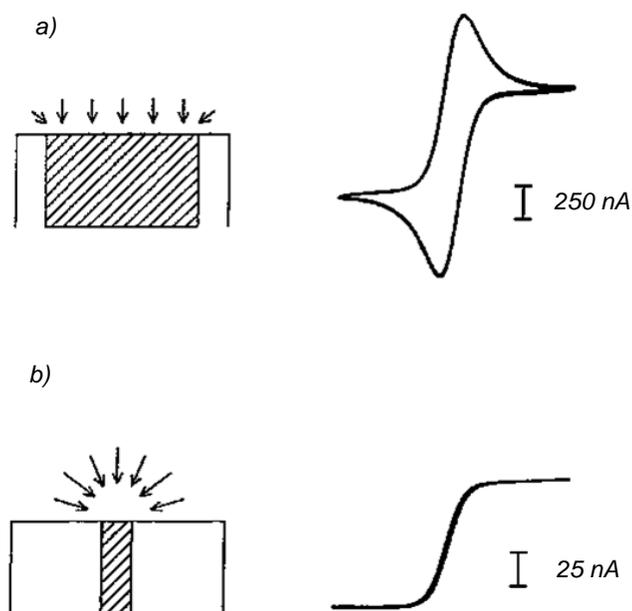


Figura 2.6 (a) Difusión planar para electrodos convencionales, (b) difusión radial para UME's. [26]

El aspecto más fascinante de los UME's es su pequeño tamaño. Una de las ventajas de este pequeño tamaño es que pueden ser utilizados en experimentos con muy poco volumen de muestra, o como se mencionó anteriormente si queremos hacer electrodeposición localizada mediante (MEQB) [26]. Los UME se pueden adquirir en empresas especializadas en electroquímica sin embargo el costo es elevado y los diámetros pueden estar o no disponibles.

Por consiguiente, en el presente proyecto se propone llevar a cabo la síntesis de nano y mesoestructuras a base de Pd y Fe con propiedades magnéticas modulables a través del control de su composición, tamaño y forma. La búsqueda bibliográfica

de estas estructuras, ha arrojado que, hasta la fecha, pocos trabajos sobre esta temática han sido reportados.

2.5.3. Construcción de Ultramicroelectrodos comerciales.

Debe estar claro que las principales variables en el uso de los ultramicroelectrodos son la geometría y el tamaño, la elección depende del campo de aplicación. Es por ello que en a través de los años se han desarrollado muchas técnicas para producir diferentes geometrías, tamaños y materiales.

El tipo de electrodo más importante, sigue siendo el electrodo de disco, que suelen estar hechos de Pt, Pd y Au o de Carbono, mismos que son fundidos en vidrio o incrustado en plástico para aislarlo completamente del entorno electrolítico. Es esencial que el electrodo sea reutilizable. Esto significa que la superficie del electrodo sea fácil de limpiar. Dado que el material del electrodo se vuelve cada vez más sensible a la temperatura a medida que el diámetro disminuye, se utilizan “pullers” en el proceso de fusión. Esto se ha tomado de la técnica “patch-clamp” que desde hace tiempo utiliza extractores en la fabricación de capilares de vidrio extremadamente finos. A su vez ablanda gradualmente el vidrio. El perfecto sellado obtenido en la interfaz entre el vidrio y el material de los electrodos, forma parte de los elementos que deben tomar en cuenta las investigaciones cuantitativas con los UME's. En la Figura 2.7, se puede corroborar la calidad de los procesos de fusión [29].





Figura 2.7 Micrografía electrónica de un electrodo de Disco de Platino con un Do. de 10 μm incrustado en vidrio [29].

En la Figura 2.8a y 2.8b se esquematizan todos los componentes de los UME's comerciales de disco [30,31,32].

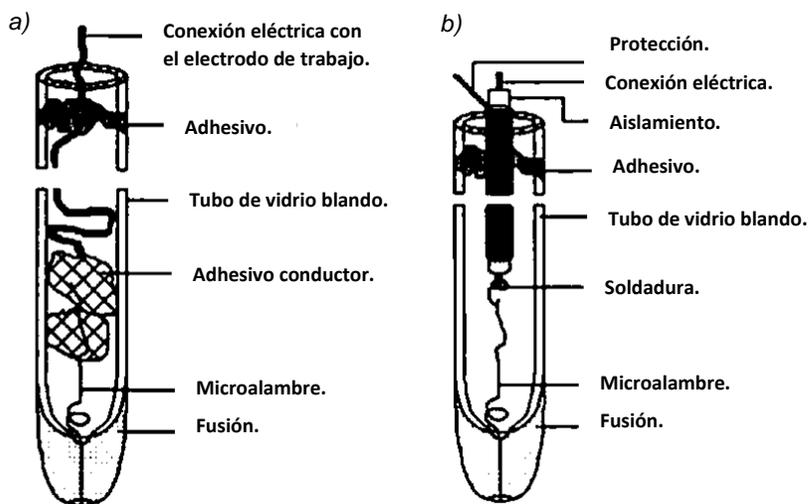


Figura 2.8 Configuración esquemática de los ultramicroelectrodos de disco.

a) Electrodo convencional sin blindaje eléctrico b) Electrodo con blindaje eléctrico. [29]

La utilización de los materiales como Fibra de Carbono (FC) como material en los electrodos, ha sido utilizado principalmente para estudios en medios acuosos, especialmente en objetos biológicos. Las puntas de (FC) con diámetros característicos de hasta 400 nm se producen, por ejemplo, mediante grabado electroquímico o quemado en llama y son aislados mediante electropolimerización

del polioxifenileno. La fina capa de polímero se adhiere bien y asegura que sólo la punta estrecha conserve su conductividad. Ver Figura 2.9. Un problema común asociado a los electrodos de FC es la lentitud de la transferencia de electrones, lo cual requiere una activación adecuada de la punta [29].

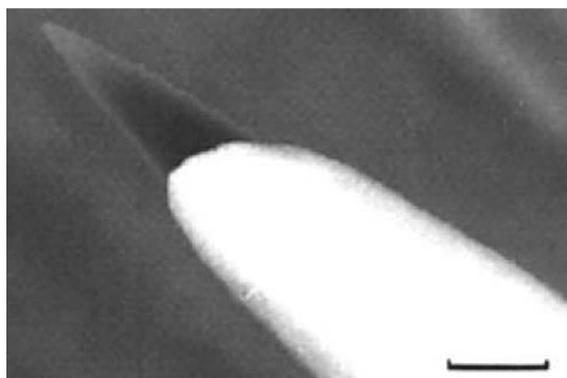


Figura 2.9 Micrografía electrónica de una punta de FC adherida en caucho de silicona y revestida de Cu. [29]

Hay diferentes formas de fabricar estos electrodos. El método clásico consiste en fundir tiras muy finas de lámina metálica entre láminas de vidrio para poder insertarlos en un material sintético con ayuda de resina epóxica o películas de teflón. Un método mucho más elegante, aplicable en un rango inferior de los nm, consiste en la evaporación sobre substratos aislantes que luego se cubre con una segunda capa aislante [33-36].

2.6 Respuestas de microelectrodos a un paso de potencial de gran amplitud.

Consideremos un ultramicroelectrodo en una solución de la especie O, pero inicialmente a un potencial en el que O no se reduce. Se aplica un pulso de potencial a un $t = 0$, de modo que O se reduce a R a la velocidad controlada por difusión. En la tabla, se resumen las ecuaciones que definen la corriente para cada una de las geometrías mencionadas en el punto 2.5.1 [22]. Ver tabla 2.2.

Tabla 2.2 Ecuaciones y tipos de geometría [22].

Geometría del Ultramicroelectrodo (UME)	Ecuación
<p>a) Esférica o Hemisférica</p>	<p>Para esta geometría, la corriente en estado estacionario i_{ss}, es:</p> $i_{ss} = \frac{nFAD_0C_0^*}{r_0} \quad \text{Ec. 2.17}$ $i_{ss} = 4\pi nFD_0C_0^*r_0 \quad \text{Ec. 2.18}$
<p>b) Disco</p>	<p>Para esta geometría, la corriente en estado estacionario i_{ss}, es:</p> $i_{ss} = \frac{4nFAD_0C_0^*}{\pi r_0} = 4nFD_0C_0^*r_0 \quad \text{Ec. 2.19}$
<p>c) Cilíndrica</p>	$i_{qss} = \frac{2nFAD_0C_0^*}{r_0 \ln \tau} \quad \text{Ec. 2.20}$ <p>Como esta relación contiene τ, la corriente depende del tiempo; por tanto, no es un límite de estado estacionario como el que encontramos para la esfera y el disco. En la bibliografía, este caso se denomina a veces estado <i>cuasi-estacionario</i>.</p>
<p>d) Banda</p>	<p>A tiempos largos, la relación corriente-tiempo se aproxima a la forma límite:</p> $i_{qss} = \frac{2\pi nFAD_0C_0^*}{w \ln(64D_0 \tau/w^2)} \quad \text{Ec. 2.21}$ <p>Por tanto, la UME de banda tampoco proporciona una verdadera corriente estacionaria en tiempos prolongados.</p>

2.7 Modelos de nucleación y crecimiento en microelectrodos.

En la bibliografía han sido desarrollados varios modelos que consideran diferentes formas geométricas para los núcleos, entre los más utilizados se encuentran las del tipo semiesféricos tridimensionales, cilíndricos bidimensionales, troncos cónicos y pirámide de base cuadrada [37-41]. Así mismo, una aproximación para poder tener una descripción de los transitorios potencioestáticos o cronoamperogramas, se fundamentan en modelos matemáticos de nucleación y crecimiento, estos permiten comprender los fenómenos que se encuentran inmiscuidos durante el proceso de electrodeposición del metal [42].

A partir de los datos obtenidos experimentalmente y aplicando las expresiones de estos modelos mediante simulaciones por computadora o también denominados “*Ajustes No Lineales*” es posible determinar la forma de los núcleos, el coeficiente de difusión de los iones, la densidad numérica de los sitios activos sobre la superficie del ultramicroelectrodo la velocidad de nucleación, entre otros [43]. En este sentido los modelos matemáticos que pueden utilizarse para analizar la cinética de nucleación y crecimiento en microelectrodos han sido reportados por Bewick *et al* [44.45], Correia *et al* [46], Barin *et al* [47], Scharifker *et al* [48,49], Palomar Pardavé *et al* [50] y Hermann-Tarallo *et al* [51].



A continuación, en la tabla 2.3 siguiente se describirán los modelos antes mencionados.

Tabla 2.3 Ecuaciones y tipos de geometría.

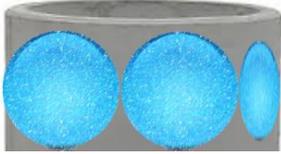
Modelo Matemático	Ecuación	Características del modelo
<p><u>Modelo de Bewick</u> [44.45]</p>	<p>Para el caso instantáneo viene dada por:</p> $j_{2D-i(t)} = k_1 t \exp(-k_2 t^2) \quad \text{Ec. 2.22}$ $k_1 = \frac{2\pi z F M h N_o K_g^2}{\rho} \quad \text{Ec. 2.23}$ $k_2 = \frac{\pi M^2 N_o K_g^2}{\rho} \quad \text{Ec. 2.24}$ $k_1 = 2k_2 q_{nucl} \quad \text{Ec. 2.25}$ <p>Mientras que para el caso progresivo es:</p> $j_{2D-p(t)} = k_3 t^2 \exp(-k_4 t^3) \quad \text{Ec. 2.26}$ $k_3 = \frac{2\pi z F M h a N_o k_g^2}{\rho} \quad \text{Ec. 2.27}$ $k_4 = \frac{\pi M^2 A N_o k_g^2}{\rho^2} \quad \text{Ec. 2.28}$ $k_3 = 3k_4 q_{nucl} \quad \text{Ec. 2.29}$	<p>Este modelo presenta la descripción teórica de los transitorios de densidad de corriente potencioestática asociados a los procesos de nucleación y crecimiento 2D, la cual puede proceder de forma instantánea o progresiva.</p> 

Tabla 2.3 Continuación.

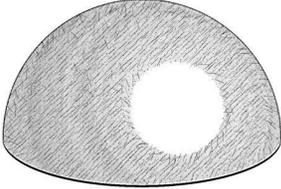
Modelo Matemático	Ecuación	Características del modelo
<p><u>Modelo de Correia</u> [46]</p>	<p>La densidad de corriente para el caso instantáneo viene dada por:</p> $j(t)_{3D-i} = \left(4zFDcr_0 + 8nFcr_0^2 D^{\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{3}{2}} t^{-\frac{1}{2}} \right) * [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad \text{Ec. 2.30}$ $k = \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.31}$ <p>Mientras que la del caso progresivo es:</p> $j(t)_{3D-p} = \left(4zFDcr_0 + 8nFcr_0^2 D^{\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{3}{2}} t^{-\frac{1}{2}} \right) * [1 - \exp(-0.5AN\pi k' Dt^2)] \quad \text{Ec. 2.32}$ $k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.33}$	<p>Este modelo describe el proceso de nucleación controlado por difusión esférica cuando se emplean microelectrodos circulares planos. Este modelo propone expresiones matemáticas diferentes en función del tipo de nucleación (instantánea o progresiva), que permite evaluar los parámetros tales como N o D.</p> 

Tabla 2.3 Continuación.

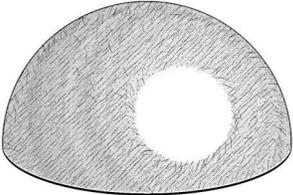
Modelo Matemático	Ecuación	Características del modelo
<p><u>Modelo de Barin</u> [47]</p>	<p>Para el caso de la nucleación instantánea:</p> $I = \left(4nFDc^\infty r + 8nFc^\infty r^2 D^{\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{3}{2}} t^{-\frac{1}{2}} \right) * [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad \text{Ec. 2.34}$ $k = \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.35}$ <p>Para el segundo caso que es la nucleación progresiva:</p> $I = \left(4nFDc^\infty r + 8nFc^\infty r^2 D^{\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{3}{2}} t^{-\frac{1}{2}} \right) * [1 - \exp(-0.5AN_\infty \pi k' Dt^2)] \quad \text{Ec. 2.36}$ $k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.37}$	<p>Considera una difusión esférica hacia el microelectrodo en forma de disco, así como una nucleación del tipo instantánea y progresiva.</p> 

Tabla 2.3 Continuación.

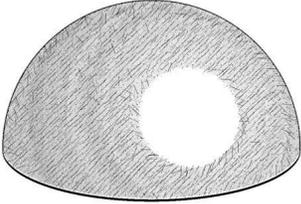
Modelo Matemático	Ecuación	Características del modelo
<p><u>Modelo de Scharifker</u> [48,49]</p>	$i(t) = \frac{zF\pi(2Dc)^{3/2}AM^{1/2}t^{1/2}}{\rho^{1/2}}$ <p>Ec. 2.38</p>	<p>Scharifker et al, desarrollaron un modelo el cual describe un crecimiento tridimensional de núcleos semiesféricos controlado por difusión, tomando en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de núcleos.</p> 

Tabla 2.3 Continuación.

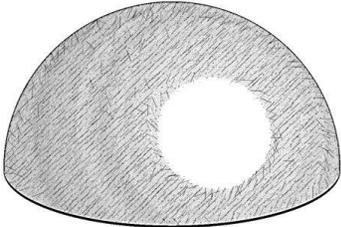
Modelo Matemático	Ecuación	Características del modelo
<p><u>Modelo de Palomar modificado</u> [50]</p>	$j(t) = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) * \quad \text{Ec. 2.39}$ $\left(1 - \exp\left\{-P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3}\right]\right\}\right)$ <p>Donde:</p> $P_1^* = P_1 \left(\frac{2C_o M}{\pi \rho}\right)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.40}$ $P_1 = Z_{PR} F k_{pr} \quad \text{Ec. 2.41}$ $P_2 = \pi K D N_o \quad \text{Ec. 2.42}$ $P_3 = A \quad \text{Ec. 2.43}$ $P_4 = \frac{n F A C_o D}{2r_o} \quad \text{Ec. 2.44}$	<p>El modelo matemático de Palomar, considera la reducción de protones durante la electrodeposición, describe el crecimiento de los núcleos en 3D controlado por la difusión, sin embargo, este modelo predice el coeficiente de difusión del sistema en electrodos convencionales.</p> <p>Corrigiendo el parámetro P_4 y sustituyéndolo en la ecuación del modelo de Palomar <i>et al</i>, es posible utilizarlo para predecir la difusión hemisférica sobre la superficie de un ultramicroelectrodo.</p> 

Tabla 2.3 Continuación.

Modelo Matemático	Ecuación	Características del modelo
<p><u>Modelo de Heerman y Tarallo</u> [51]</p>	$i_{3D} - dc = zFc \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\Phi}{\theta t^{1/3}} \right) * [1 - \exp(-\pi k N_o D t \theta)]$ <p>Ec. 2.45</p>	<p>Este modelo representa la contribución de la densidad de corriente por efecto de la nucleación y crecimiento de cristales 3D controlado por difusión.</p>



Referencias

1. Sandoval Rojas, A. del P. (2015). Reacciones Electroquímicas Modelo en la Interfaz Líquido Iónico-Electrodo Monocristalino de Platino [Tesis que para obtener el grado de Doctor]. Universidad de Alicante.
2. Fleischmann, M., & Thirsk, H. R. (1955). An investigation of electrochemical kinetics at constant overvoltage. The behaviour of the lead dioxide electrode. Part 5.—The formation of lead sulphate and the phase change to lead dioxide. *Transactions of the Faraday Society*, 51(0), 71-95. <https://doi.org/10.1039/TF9555100071>
3. Zinsmeister, G. (1966). A contribution to Frenkel's theory of condensation. *Vacuum*, 16(10), 529-535. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(66\)90349-6](https://doi.org/10.1016/0042-207X(66)90349-6)
4. Jovicevic, J., & Bewick, A. (2005). A study of the initial stages of the electrochemical deposition of metals on foreign substrates: Lead and thallium on copper and silver surfaces: General discussion. *Facta Universitatis - Series: Physics, Chemistry and Technology*, 3(2), 183-203. <https://doi.org/10.2298/FUPCT0502183J>
5. Stoyanov, S. (1973). On the atomistic theory of nucleation rate. *Thin Solid Films*, 18(1), 91-98. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(73\)90225-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(73)90225-3)
6. Corona Castro, J. A. (2022). Electrodeposición de Pd, Co y Ag sobre Microelectrodos [Tesis para obtener el grado de Doctor en Química]. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
7. Mendoza-Huizar, L. H., Robles, J., & Palomar-Pardavé, M. (2002). Nucleation and growth of cobalt onto different substrates: Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 521(1), 95-106. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00659-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00659-9)
8. Vazquez-Arenas, J., Cruz, R., & Mendoza-Huizar, L. H. (2006). The role of temperature in copper electrocrystallization in ammonia–chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 52(3), 892-903. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.06.022>
9. Rivera, M., Rios-Reyes, C. H., & Mendoza-Huizar, L. H. (2008). Morphological and magnetic properties of cobalt nanoclusters electrodeposited onto HOPG. *Applied Surface Science*, 255(5), 1754-1758. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.016>
10. Rios-Reyes, C. H., Granados-Neri, M., & Mendoza-Huizar, L. H. (s. f.). Kinetic study of the cobalt electrodeposition onto glassy carbon electrode from ammonium sulfate solutions. *Quim. Nova*, 32(9).



11. Neri, M. G., & Mendoza-Huizar, L. H. (2010). Influence of the Crystallinity of the Substrate on Kinetic Parameters of Zinc Electrodeposition Process. *ECS Transactions*, 29(1), 145. <https://doi.org/10.1149/1.3532312>
12. Lantelme, F., & Cherrat, E.-H. (1991). Fundamental study of transient electrochemical techniques: Application to the reduction of chromium (II) in fused salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 297(2), 409-423. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)80037-Q](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)80037-Q)
13. Yumpu.com. (s. f.). Instrumental Methods in Electrochemistry by D Pletcher, R Greff, R Peat, L.M. Peter, D. Pletcher (z-lib.org). Yumpu.Com. Recuperado 20 de agosto de 2024, de <https://www.yumpu.com/en/document/view/66231018/instrumental-methods-in-electrochemistry-by-d-pletcher-r-greff-r-peat-lm-peter-d-pletcher-z-liborg>
14. Koryta, J., Dvořák, J., & Kavan, L. (1993). Principles of electrochemistry (2. ed). Wiley.
15. Abyaneh, M. Y., & Fleischmann, M. (1982). The role of nucleation and of overlap in electrocrystallisation reactions. *Electrochimica Acta*, 27(10), 1513-1518. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(82\)80047-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(82)80047-9)
16. Abyaneh, M. Y. (1982). Calculation of overlap for nucleation and three-dimensional growth of centres. *Electrochimica Acta*, 27(9), 1329-1334.
17. Abyaneh, M. Y., & Fleischmann, M. (1991). General Models for Surface Nucleation and Three-Dimensional Growth: The Effects of Concurrent Redox Reactions and of Diffusion. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(9), 2491. <https://doi.org/10.1149/1.2086007>
18. Avrami, M. (1939). Kinetics of Phase Change. I General Theory. *Journal of Chemical Physics*. <https://www.semanticscholar.org/paper/Kinetics-of-Phase-Change.-I-General-Theory-Avrami/03403d7469b3fa7fe672c861d3e53589d1b28791>
19. Bewick, A., Fleischmann, M., & Thirsk, H. R. (1962). Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel. *Transactions of the Faraday Society*, 58(0), 2200-2216. <https://doi.org/10.1039/TF9625802200>
20. Evans, U. R. (1945). The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals. *Transactions of the Faraday Society*, 41(0), 365-374. <https://doi.org/10.1039/TF9454100365>

21. Bravo Rodriguez, A. S. (2017). Síntesis y caracterización electroquímica de nanocúmulos magnéticos de Paladio a partir de soluciones Amoniacales [Tesis que para obtener el grado de Maestro en Química]. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
22. Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* (Segunda). John Wiley & Sons.
23. Tafel, J. (1905). Über die Polarisierung bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 50U(1), 641-712. <https://doi.org/10.1515/zpch-1905-5043>
24. Butler, J. a. V. (1924). Studies in heterogeneous equilibria. Part III. A kinetic theory of reversible oxidation potentials at inert electrodes. *Transactions of the Faraday Society*, 19(March), 734-739. <https://doi.org/10.1039/TF9241900734>
25. Erdey-Grúz, T., & Volmer, M. (1930). Zur Theorie der Wasserstoff Überspannung. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 150A(1), 203-213. <https://doi.org/10.1515/zpch-1930-15020>
26. Ching, S., Dudek, R., & Tabet, E. (1994). Cyclic Voltammetry with Ultramicroelectrodes. *Journal of Chemical Education*, 71(7), 602. <https://doi.org/10.1021/ed071p602>
27. Aoki, K. (1993). Theory of ultramicroelectrodes. *Electroanalysis*, 5(8), 627-639. <https://doi.org/10.1002/elan.1140050802>
28. Stojek, Z. (1991). New possibilities in Analytical Chemistry connected with voltammetric applications of microelectrodes. *Microchimica Acta*, 104(1), 353-361. <https://doi.org/10.1007/BF01245521>
29. Heinze, J. (1993). Ultramicroelectrodes in Electrochemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 32(9), 1268-1288. <https://doi.org/10.1002/anie.199312681>
30. Michael, A. C., Wightman, R. M., & Amatore, C. A. (1989). Microdisk electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 267(1-2), 33-45. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)80235-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)80235-9)
31. Zeuthen, T. (1978). Tungsten (W) as electrode material: Electrode potential and small-signal impedances. *Medical and Biological Engineering and Computing*, 16(5), 483-488. <https://doi.org/10.1007/BF02457797>
32. Montenegro, I., Queirós, M. A., & Daschbach, J. L. (2012). *Microelectrodes: Theory and Applications*. Springer Science & Business Media.

33. Voltammetry at linear gold and platinum microelectrode arrays produced by lithographic techniques | Analytical Chemistry. (s. f.). Recuperado 21 de agosto de 2024, de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac00291a007>
34. Bard, A. J., Crayston, J. A., Kittlesen, G. P., Varco Shea, Theresa., & Wrighton, M. S. (1986). Digital simulation of the measured electrochemical response of reversible redox couples at microelectrode arrays: Consequences arising from closely spaced ultramicroelectrodes. *Analytical Chemistry*, 58(11), 2321-2331. <https://doi.org/10.1021/ac00124a045>
35. Chidsey, C. E., Feldman, B. J., Lundgren, C., & Murray, R. W. (1986). Micrometer-spaced platinum interdigitated array electrode: Fabrication, theory, and initial use. *Analytical Chemistry*, 58(3), 601-607. <https://doi.org/10.1021/ac00294a026>
36. Oja, S. M., Wood, M., & Zhang, B. (2013). Nanoscale Electrochemistry. *Analytical Chemistry*, 85(2), 473-486. <https://doi.org/10.1021/ac3031702>
37. Mostany, J., Mozota, J., & Scharifker, B. R. (1984). Three-dimensional nucleation with diffusion-controlled growth. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 177(1-2), 25-37. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(84\)80208-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(84)80208-9)
38. Van Venrooij, T. G. J., Sluyters-Rehbach, M., & Sluyters, J. H. (1999). Electrode kinetics and the nature of the metal electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472(1), 53-63. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00266-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00266-1)
39. Palomar-Pardavé, M., Scharifker, B. R., Arce, E. M., & Romero-Romo, M. (2005). Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers. *Electrochimica Acta*, 50(24), 4736-4745. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.004>
40. Mirkin, M. V., & Nilov, A. P. (1990). Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 283(1-2), 35-51. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)87377-V](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87377-V)
41. Heerman, L., & Tarallo, A. (2000). Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients. *Electrochemistry Communications*, 2(2), 85-89. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(99\)00144-7](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00144-7)
42. Molina, J. E., & Hoyos, B. A. (2007). Modelo Matemático de la Nucleación Electroquímica con Ondas de Corriente Pulsante. *Información Tecnológica*, 18(5). <https://doi.org/10.4067/S0718-07642007000500005>



43. Corona Castro, J. A. (2018). Síntesis y aplicación de materiales electrocatalíticos a base de Pt, Ag y Cu mediante electrodeposición [Thesis]. <https://repository.uaeh.edu.mx/bitstream/handle/123456789/19517>
44. Bewick, A., Fleischmann, M., & Thirsk, H. R. (1962). Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel. *Transactions of the Faraday Society*, 58(0), 2200-2216. <https://doi.org/10.1039/TF9625802200>
45. Dahms, H. (1964). The influence of hydrolysis on the deposition and CO-DE-position of iron-group metals (Fe, Co, Ni) at the dropping mercury electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1959), 8(1), 5-12. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(64\)80033-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(64)80033-4)
46. Correia, A. N., Machado, S. A. S., Sampaio, J. C. V., & Avaca, L. A. (1996). Electrochemical nucleation on disc-shaped ultramicroelectrodes: Theoretical aspects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 407(1-2), 37-43. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04458-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04458-2)
47. Barin, C. S., Correia, A. N., Machado, S. A. S., & Avaca, L. A. (2000). The effect of concentration on the electrocrystallization mechanism for copper on platinum ultramicroelectrodes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 11, 175-181. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532000000200013>
48. Scharifker, B., & Hills, G. (1983). Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*, 28(7), 879-889. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9)
49. Mostany, J., Scharifker, B. R., Romero-Romo, M., & Palomar-Pardavé, M. E. (2024). Chapter 2 - Diffusion-controlled three-dimensional nucleation phenomena: A comprehensive review of the standard model and extensions. En M. E. Palomar-Pardavé & T. L. Manh (Eds.), *Nucleation and Growth in Applied Materials* (pp. 15-40). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99537-5.00007-6>
50. Palomar-Pardavé, M., Scharifker, B. R., Arce, E. M., & Romero-Romo, M. (2005). Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers. *Electrochimica Acta*, 50(24), 4736-4745. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.004>
51. Heerman, L., & Tarallo, A. (2000). Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients. *Electrochemistry Communications*, 2(2), 85-89. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(99\)00144-7](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00144-7)



Capítulo III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Condiciones generales

Todas las soluciones para llevar a cabo la experimentación fueron preparadas utilizando reactivos grado analítico bajo los lineamientos de la ACS (Sociedad Norteamericana de Productos Químicos). La temperatura de trabajo fue 25°C. Antes de llevar a cabo cada experimento el electrodo fue lavado con agua desionizada; posteriormente la solución fue desoxigenada mediante burbujeo con N₂ por 15 minutos antes de cada experimento.

MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS



Material

- Electrodo de referencia: Ag/AgCl (KCl_{sat}).
- Contraelectrodo: Barra de carbón grafito
- Electrodo de trabajo:
 - Ultramicroelectrodos comerciales fabricados por la empresa BASI®.
Ultramicroelectrodo artesanal fabricado por el equipo de investigación del *Laboratorio de Electroquímica*.
- Bipotenciostato electroquímico UNISCAN® modelo M-370, versión 4.44.44.08.

En la Figura 3.1 se muestran algunos de los principales materiales utilizados. Ver Figura 3.1.

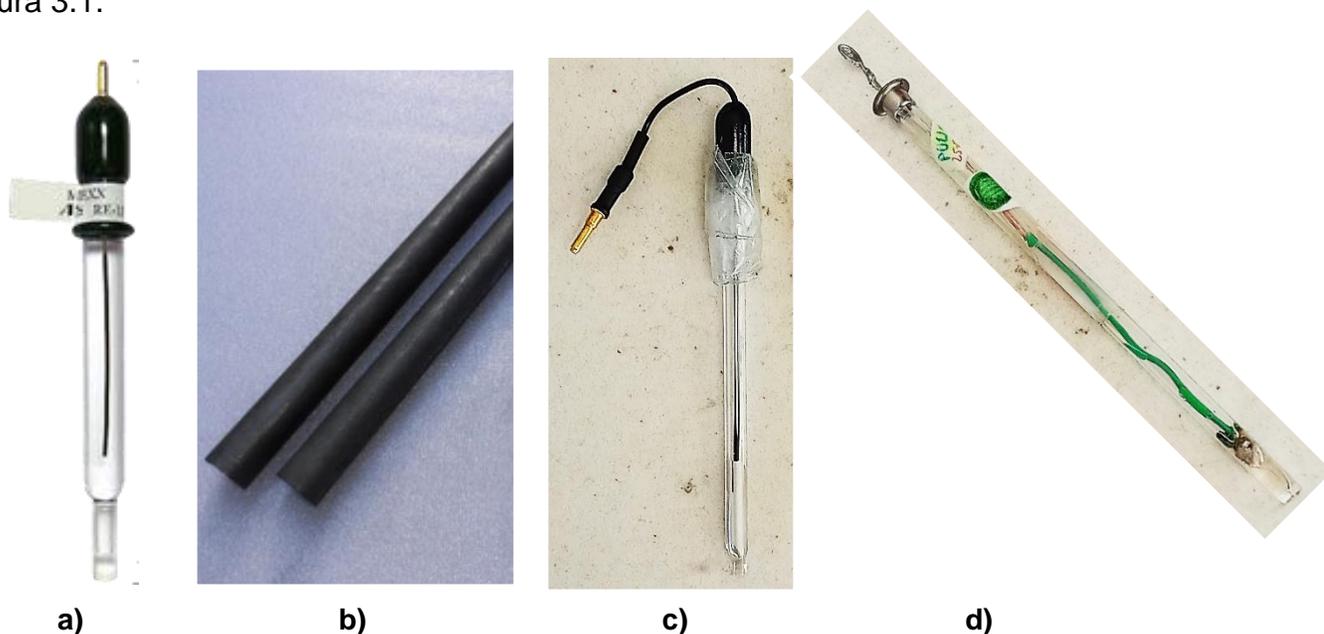


Figura 3.1 Electrodo empleados durante el desarrollo del proyecto. a) Electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl_{sat}), b) Contraelectrodo, c) Ultramicroelectrodo comercial BASI®, d) Ultramicroelectrodo artesanal.

Para llevar a cabo el desarrollo del proyecto, se empleó una celda electrolítica típica de tres electrodos. Ver figura 3.2.

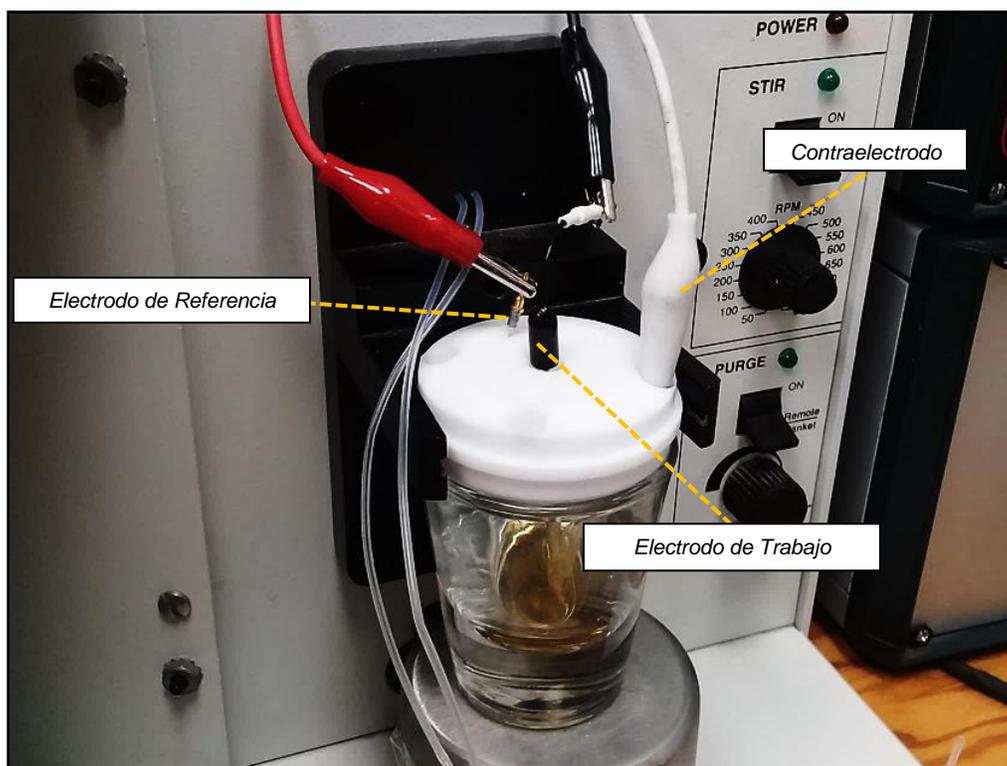


Figura 3.2 Celda electrolítica con un arreglo típico de tres electodos, empleada en el desarrollo de este proyecto.

Se utilizó un bipotenciostato electroquímico UNISCAN® modelo M-370, versión 4.44.44.08 (Ver Figura 3.3). Antes de cada experimento se pulió el ultramicroelectrodo con alúmina nanométrica (0.05 μm Bhueler) para limpiar la superficie para así eliminar impurezas del mismo (Ver figura 3.4)

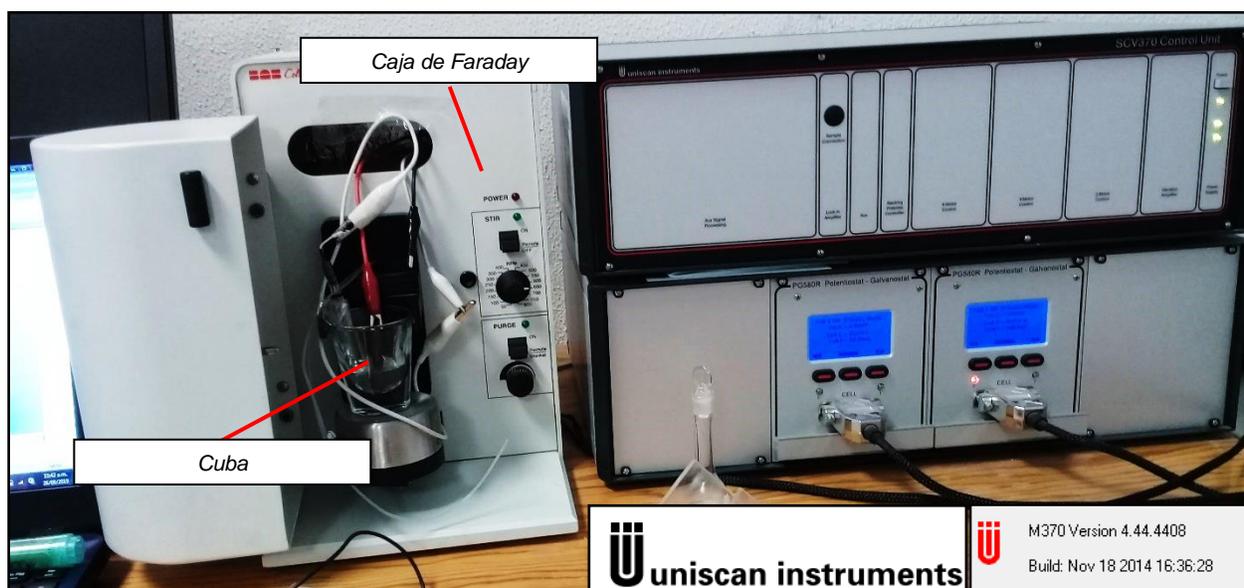


Figura 3.3 Potenciostato electroquímico UNISCAN® modelo M-370.

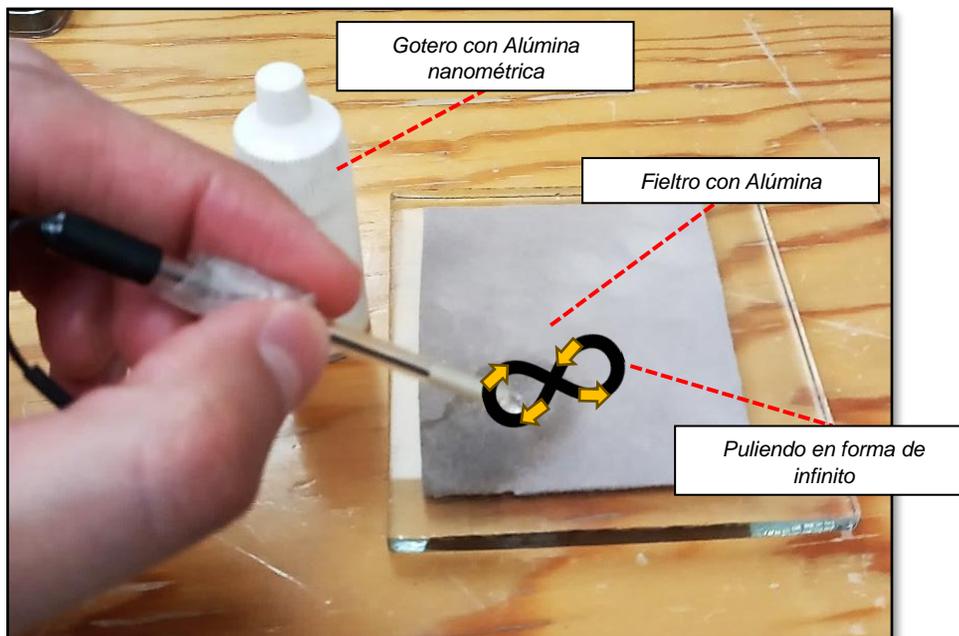


Figura 3.4 Pulido de la superficie del ultramicroelectrodo.

3.2 Baños Electroquímicos

Los experimentos se realizaron utilizando dos baños distintos, sin embargo, fue cambiando el tipo de Ultramicroelectrodo de trabajo para cada uno, cada baño fue desoxigenado mediante burbujeo de N_2 de alta pureza durante 15 minutos antes de cada experimento. El pH del baño a base de Paladio es de 5 y el de Hierro de 3. En la tabla 3.1 y 3.2 se reportan todos los sistemas utilizados en este proyecto de investigación.

Tabla 3.1. Sistemas de trabajo utilizados para el Paladio.

Sistema	Notación
I	UME FC D_o 11 μm /0.001 PdCl_2 + 1 M NH_4Cl
II	UME Pt D_o 25 μm /0.001 PdCl_2 + 1 M NH_4Cl
III	UME FC D_o 07 μm /0.001 PdCl_2 + 1 M NH_4Cl
IV	UME Pd D_o 50 μm /0.001 PdCl_2 + 1 M NH_4Cl
V	UME Pd D_o 30 μm /0.001 PdCl_2 + 1 M NH_4Cl
VI	UME Pd D_o 10 μm /0.001 PdCl_2 + 1 M NH_4Cl

Tabla 3.2. Sistemas de trabajo utilizados para el Hierro.

Sistema	Notación
VII	UME Au D _o 70 μm/0.01 Fe (ClO) ₃ + 0.1 M NaClO ₄
VIII	UME FC D _o 11 μm/0.01 Fe (ClO) ₃ + 0.1 M NaClO ₄
IX	UME Pt D _o 25 μm/0.01 Fe (ClO) ₃ + 0.1 M NaClO ₄
X	UME Pt D _o 15 μm/0.01 Fe (ClO) ₃ + 0.1 M NaClO ₄

3.3 Condiciones Experimentales

Se llevó a cabo el estudio voltamperométrico de los sistemas I-X, para determinar la ventana de potencial en la cual fue posible llevar a cabo el proceso de electrocristalización sobre los substratos (Ultramicroelectrodos), las condiciones a las cuales se llevaron a cabo los voltamperogramas, fue a la temperatura antes mencionada, todos los experimentos se iniciaron en la región de corriente nula donde no se registran procesos electroquímicos en la superficie del ultramicroelectrodo, hubo variaciones en cuanto al rango de potencial dependiendo el sistema a utilizar, con velocidades de 10 hasta los 300 mVs⁻¹. Después, utilizando la técnica de cronoamperometría de pulso, se registraron los transitorios corriente-tiempo para determinar la cinética de formación de la nueva fase metálica para cada uno de los sistemas, ya con los transitorios experimentales obtenidos, se ajustaron a modelos matemáticos no-lineales para la determinación de los parámetros cinéticos de nucleación.



3.4 Construcción de Ultramicroelectrodos

Antes de comenzar a describir la metodología a seguir para la construcción de los electrodos comerciales, vamos a definir los Ultramicroelectrodos comerciales BASI® utilizados durante el desarrollo de este proyecto.

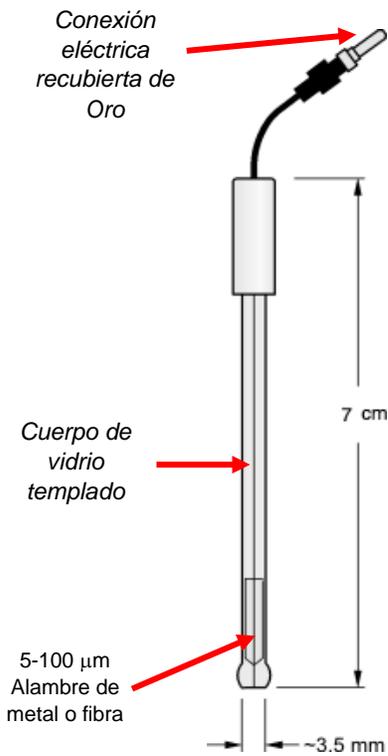
Ultramicroelectrodos comerciales

BASI® es una empresa estadounidense ubicada en West Lafayette, que proporciona desarrolladores de fármacos, así como investigación científica para la creación de instrumentación analítica. Dentro de todo el catálogo que maneja, destacan los electrodos comerciales BASI® nombra los ultramicroelectrodos como microelectrodos. Ver Figura 3.5.



Figura 3.5 Captura de pantalla del sitio web de BASI®.

Los microelectrodos, conforme a la definición de BASI® consisten en alambres de pequeño diámetro (5-100 μm) sellados dentro de cuerpos de vidrio templado. El extremo aplanado está pulido hasta conseguir un acabado de espejo. La conexión eléctrica es un pin chapado en oro de 0.060 pulgadas. Las dimensiones del electrodo son de aproximadamente 7 cm de longitud y 4 mm de diámetro exterior. Cada microelectrodo se inspecciona visualmente y electroquímicamente antes de su envío [1]. En la Figura 3.6 se observan los modelos, tamaños y materiales que forman parte del catálogo de Ultramicroelectrodos BASI® así como un esquema como está conformado el UME.



Platinum

Part Number	Description
MF-2005	10 μm diameter Platinum Microelectrode
MF-2151	25 μm diameter Platinum Microelectrode
MF-2152	50 μm diameter Platinum Microelectrode
MF-2150	100 μm diameter Platinum Microelectrode

Gold

Part Number	Description
MF-2006	10 μm diameter Gold Microelectrode
MF-2153	25 μm diameter Gold Microelectrode
MF-2154	50 μm diameter Gold Microelectrode
MF-2155	100 μm diameter Gold Microelectrode

Carbon Fiber

Part Number	Description
MF-2007	11 μm (8 – 13 μm) diameter Carbon Fiber Microelectrode

Figura 3.6 Esquema y modelos comerciales manejados por BASI® en su catálogo.

El precio en dólares por cada ultramicroelectrodo manejado por la empresa BASI®, esto sin incluir costo de envío, aduana, IVA, etc.... es el siguiente.

MF-2005

Platinum Microelectrode - 10 um diameter

➔ **\$425.00**

Platinum (Pt) Microelectrode - 10 um diameter



Convertido a pesos mexicanos, conforme a la tasa de cambio actual nos da.

425 | Dólar estadounidense ▼



\$ **7571.81** | Peso mexicano ▼



La página web de la empresa BASI® se plantea la siguiente pregunta.

¿Importa el tamaño de mi electrodo de trabajo?

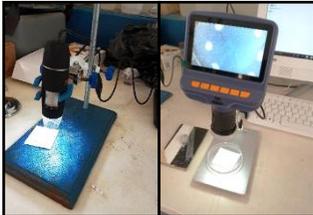
El electrodo de trabajo BASI® estándar presenta forma de disco. La reducción del tamaño del electrodo a dimensiones de micras (microelectrodos) disminuye la caída de corriente en el electrodo, (lo que permite utilizar una velocidad de barrido más rápida para la voltamperometría cíclica) y cambia la difusión a la superficie del electrodo de lineal a radial [2]. En la Figura 3.7 se esquematiza un UME comercial marca BASI®.



Figura 3.7 UME de FC modelo MF-2007 con un Do. de 11 μm Comercial marca BASI®

Conforme a lo anterior es necesario plantearnos que para poder obtener un UME de un tamaño en particular o de un material en específico es necesario solicitar las cotizaciones directas con la empresa y contar con recursos ilimitados. Sin embargo, existen otras alternativas viables y económicas que nos van a permitir construir nuestros propios UME's.

Los ultramicroelectrodos (UME's) utilizados en el presente trabajo se construyeron siguiendo la técnica desarrollada por el director de este trabajo de Tesis [3]. Como se ha venido mencionando los ultramicroelectrodos juegan una parte fundamental en el desarrollo de la electroquímica como ciencia en los últimos años. Existe una variedad de los mismos, tanto de tamaños como de materiales, particularmente hay diversas empresas electroquímicas, como la antes mencionada, dedicadas a la fabricación de los mismos, sin embargo, algunos de ellos son costosos y en ocasiones no existe el tamaño al que desearía trabajar. Es por ello que se desarrolló una técnica para la elaboración de los mismos, e incluso se ha incursionado en la reducción del tamaño de la punta, para así lograr una dimensión crítica deseada para un experimento dado. Para la elaboración del mismo se sigue la siguiente metodología. Se emplearon los siguientes los materiales para la elaboración de un UME. Ver Figura 3.8.

<ul style="list-style-type: none"> ○ <u>Tubo de Vidrio</u> 	<ul style="list-style-type: none"> ○ <u>Cortador de Vidrio</u> 	<ul style="list-style-type: none"> ○ <u>Cartucho portátil de Gas Butano</u> 
<ul style="list-style-type: none"> ○ <u>Soplete</u> 	<ul style="list-style-type: none"> ○ <u>Encendedor</u> 	<ul style="list-style-type: none"> ○ <u>Estereoscopios</u> 
<ul style="list-style-type: none"> ○ <u>Pegamento y endurecedor</u> 	<ul style="list-style-type: none"> ○ <u>Alambre de Cobre</u> 	<ul style="list-style-type: none"> ○ <u>Cautín y Sn para soldar</u> 

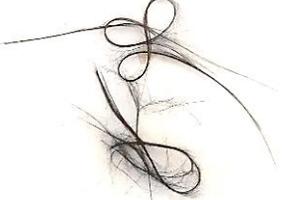
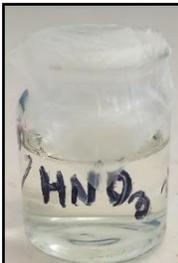
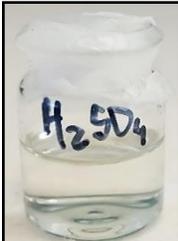
<p>○ <u>Carrete Metálico</u></p> 	<p>○ <u>Hilo de Fibra de Carbono (FC)</u></p> 	<p>○ <u>Limas y lijas</u></p> 
<p>○ <u>Ácido Nítrico HNO₃</u></p> 	<p>○ <u>Regla de 50 μm</u></p> 	<p>○ <u>Regla de 7 μm</u></p> 
<p>○ <u>Argolla metálica de presión</u></p> 	<p>○ <u>Pegamento instantáneo de Cianoacrilato</u></p> 	<p>○ <u>Ácido Sulfúrico H₂SO₄</u></p> 

Figura 3.8 Materiales utilizados para la elaboración de UME's.

La metodología para la construcción de Ultramicroelectrodos artesanales, está descrita en los siguientes puntos:

1. Reducir un tubo de vidrio largo a un tamaño considerable de unos 5 a 10 cm (Dependiendo el metal o material de nuestro UME) utilizando el cortador de vidrio. Ver Figura 3.9.

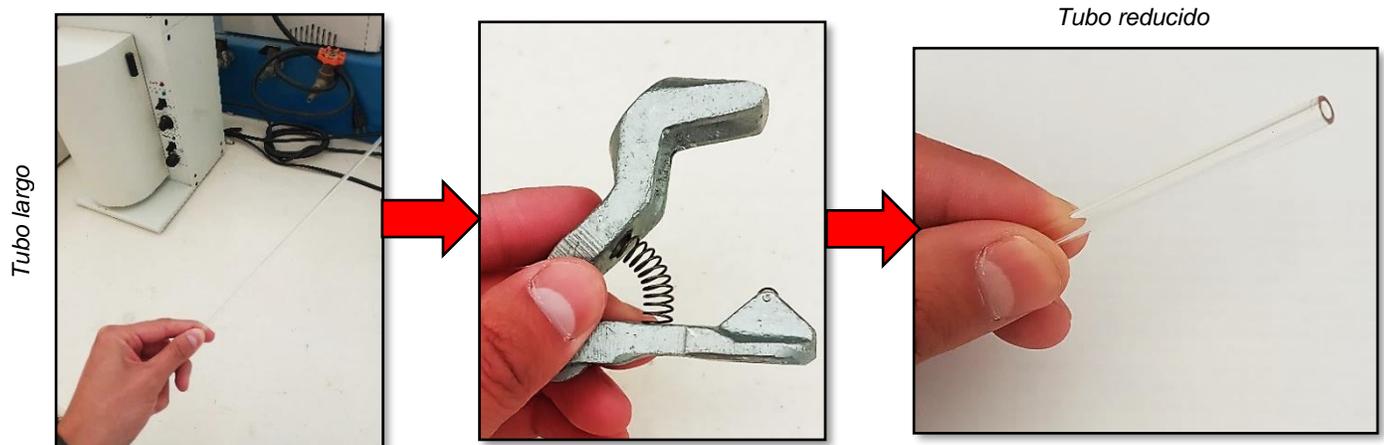


Figura 3.9 Reducción del tubo de vidrio.

2. Con el uso del soplete, el encendedor y el cartucho de gas butano, encender la llama, de manera que esta sea de color azul, acercar el tubo de vidrio cortado e ir haciendo movimientos circulares con el fin de formando el capilar del ultramicroelectrodo. El tamaño aproximado debe oscilar entre 100 y 200 micras. Ver Figura 3.10.

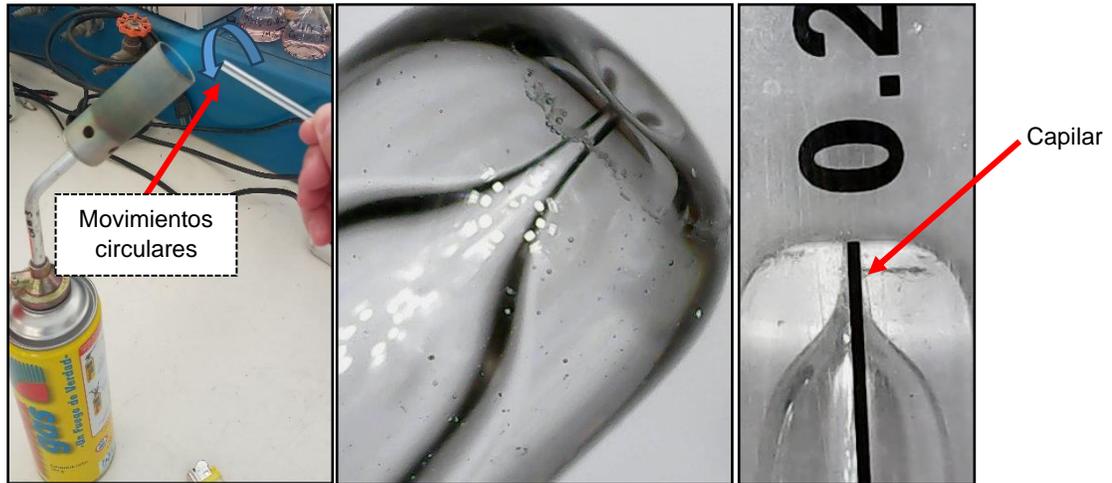


Figura 3.10 Formación del capilar utilizando el soplete.

3. Limar la parte opuesta del tubo de manera que quede más delgada, esto con el fin de introducir la argolla metálica de presión. Tal y como se esquematiza en la figura. Ver Figura 3.11.



Figura 3.11 Formación del capilar utilizando el soplete.

4. Con el fin de darle el acabado espejo en la superficie del electrodo, pulir en forma de infinito la punta utilizando la lima y lija (humedeciendo las mismas con agua destilada, utilizando la piceta). Ver Figura 3.12.



Figura 3.12 Formación del acabado espejo en el UME artesanal.

5. Cortar un trozo de alambre de cobre, soldar (utilizando el cautín y el alambre para soldar) sobre la punta del mismo el alambre del metal o hilo de fibra de carbono que servirá como la punta del ultramicroelectrodo. Ver Figura 3.13.

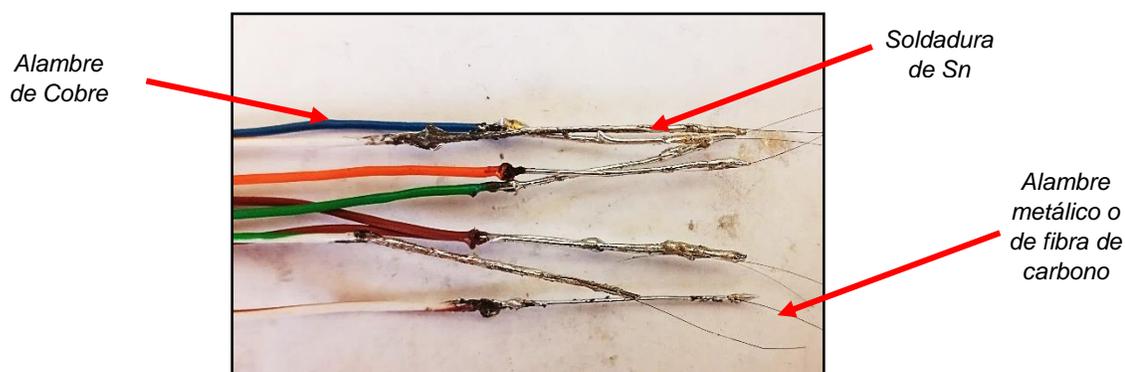


Figura 3.13 Unión de soldadura con alambre.

6. Introducir toda la estructura previamente ensamblada del paso anterior, al tubo de vidrio, para posteriormente sellarlo con Cianoacrilato. Dejarlo secar 24 hrs al menos. Ver figura 3.14.

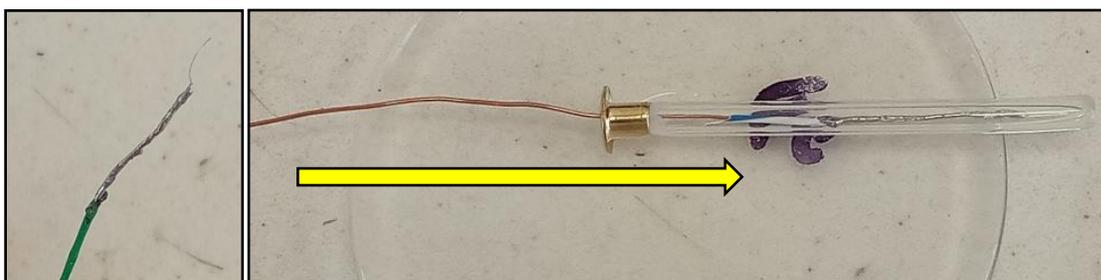


Figura 3.14 Inserción del ensamble de al tubo de vidrio.

7. Una vez secado el Cianocrilato, sellar cuidadosamente la punta del capilar utilizando el pegamento y endurecedor. Dejar secar por 2 días aproximadamente, posteriormente pulir la punta del ultramicroelectrodo con lija para retirar el exceso de resina, importante dejar el acabado espejo sobre la superficie y con la ayuda del estereoscopio visualizar la punta. **NOTA:** Para el tamaño de la punta, tanto los carretes metálicos como el hilo de FC, cuentan ya con una dimensión conocida.
8. Probarlo electroquímicamente en el potenciostato con una solución de Ferricianuro de Potasio. **NOTA:** Estos deben arrojar una señal ya sea voltamperométrica o cronoamperométrica. Ver Figura 3.15.

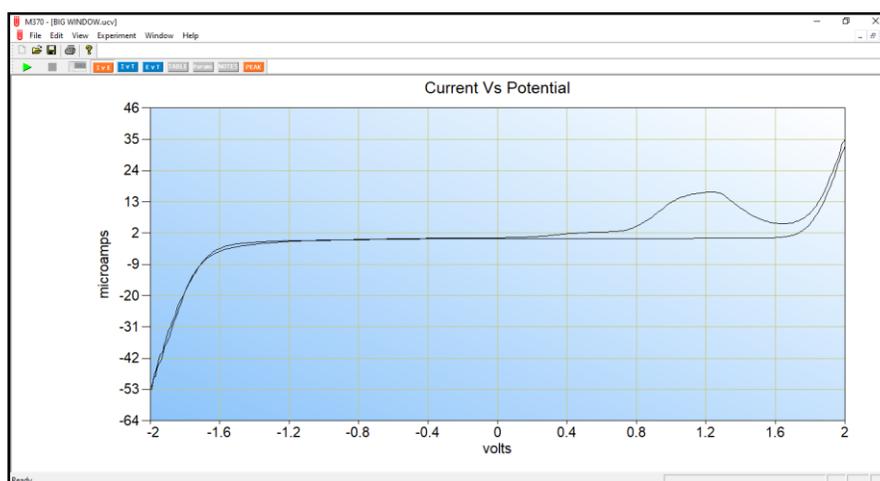


Figura 3.15 Voltamperograma obtenido a partir de un UME artesanal de Fe.

Nota: Este presenta señal Electroquímica.

Una vez probado nuestro UME “artesanal” podemos compararlo tanto física como electroquímicamente y observamos que las similitudes entre ellos son bastantes, tanto en el acabado espejo, la resistencia de los materiales, la reproducibilidad además de un punto importante que implica la reducción de costos. El equipo de investigación del laboratorio de electroquímica ha desarrollado la metodología para poder personalizar el UME a las necesidades de la investigación que se necesite realizar. **Esto implica un avance significativo en el desarrollo de electrodos de trabajo en la electroquímica.** Ver Figura 3.16.

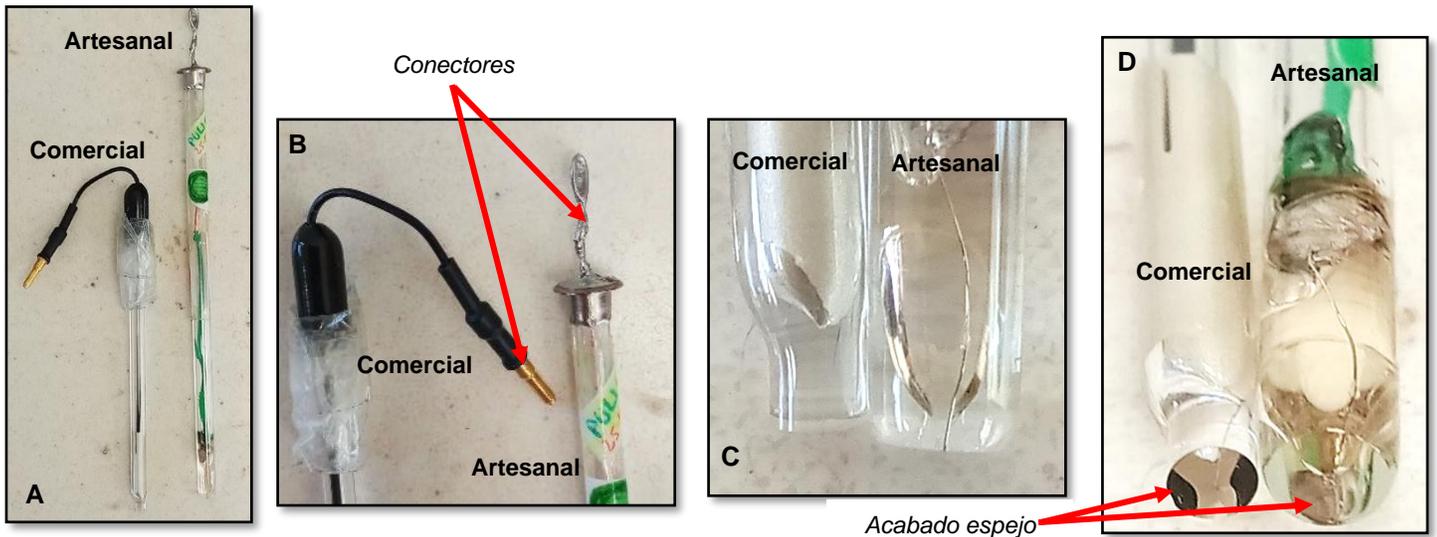


Figura 3.16 Comparativa entre un UME comercial marca BASI® y uno construido artesanalmente con la metodología antes descrita.

Mediante el uso de un microscopio óptico y una regla microscópica calibrada se pudo medir el diámetro de la punta, la cual fue de un tamaño aproximado de $50\ \mu\text{m}$. Así como también fue posible visualizar la punta del ultramicroelectrodo. Ver Figura.

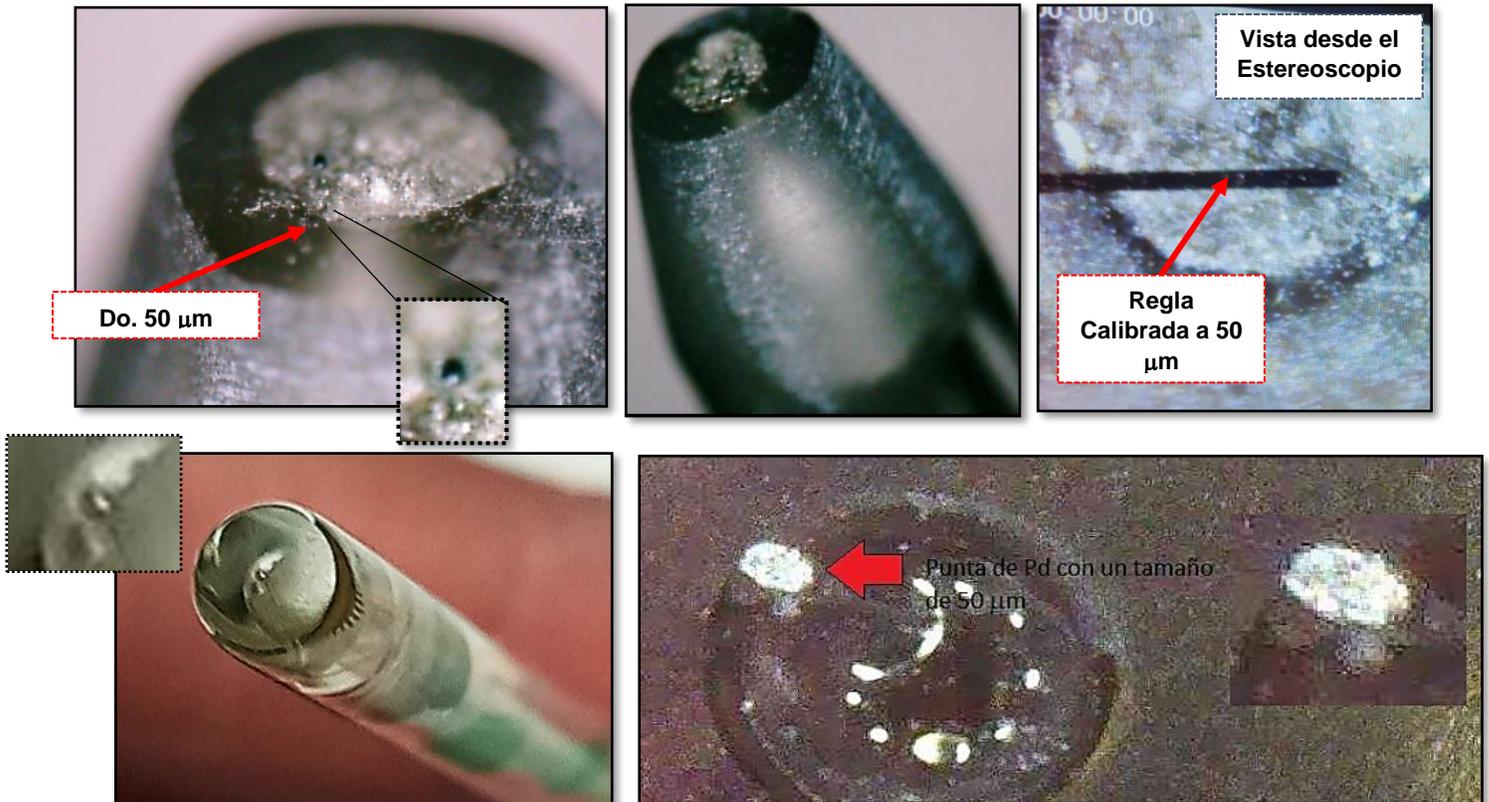


Figura 3.17 Vistas con aumento de la punta del ultramicroelectrodo obtenida por medio de un microscopio óptico.

➤ Construcción de UME con hilo de Fibra de Carbón de 7 μm

Utilizando la metodología antes descrita (únicamente que en vez de soldar se utilizó tinta de plata conductora) se construyó un UME artesanal de Fibra de Carbono con un Do. de 7 μm , es interesante mencionar que la manipulación del hilo no fue del todo fácil, esto por el diminuto tamaño que este presenta (dimensiones cercanas a un glóbulo rojo y a las partículas respiratorias). En la Figura a, b y c se esquematizan los hilos comerciales, así como el hilo de FC incrustado al alambre de Cu. Ver Figura 3.18.

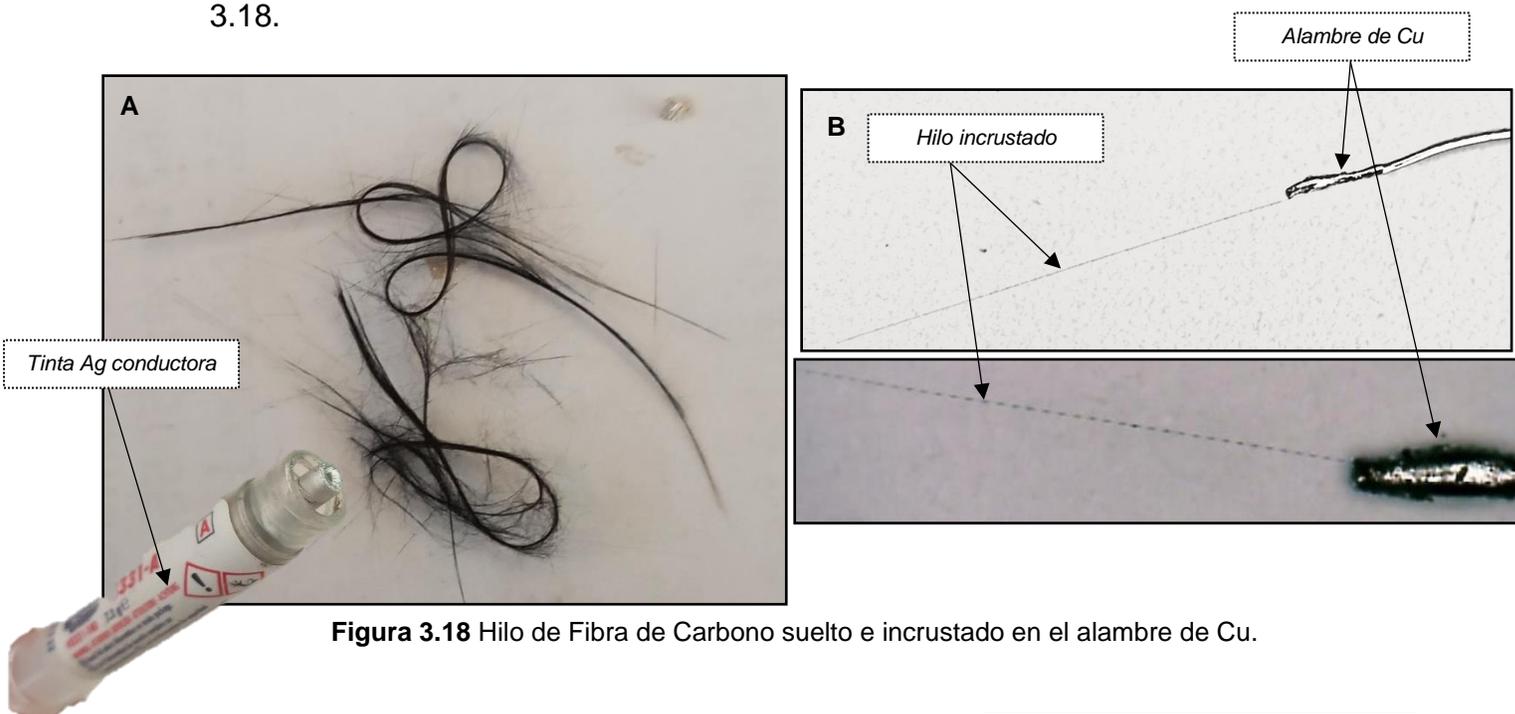


Figura 3.18 Hilo de Fibra de Carbono suelto e incrustado en el alambre de Cu.

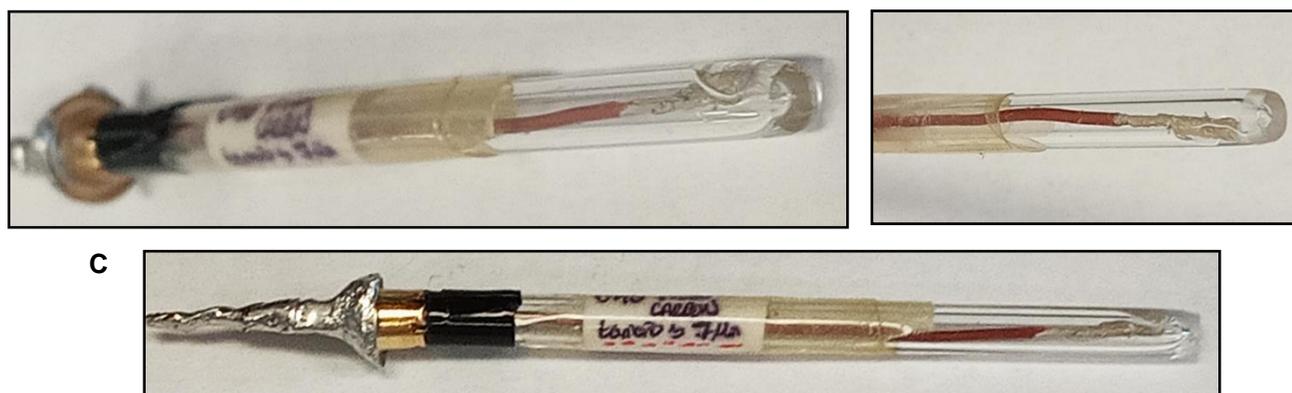


Figura 3.19 UME de FC Artesanal con un Do. de 7 μm .

En la Figura 3.19 se esquematiza el UME artesanal de Fibra de Carbono ya terminado. Cabe resaltar que este mismo arrojo buena señal electroquímica, así como firmeza y consistencia en sus materiales de construcción.

Todos los UME's de Pd, Fe, así como los hilos de Fibra de Carbono, fueron construidos y probados electroquímicamente, los mismos que se esquematizan en la siguiente figura. Ver Figura 3.20.

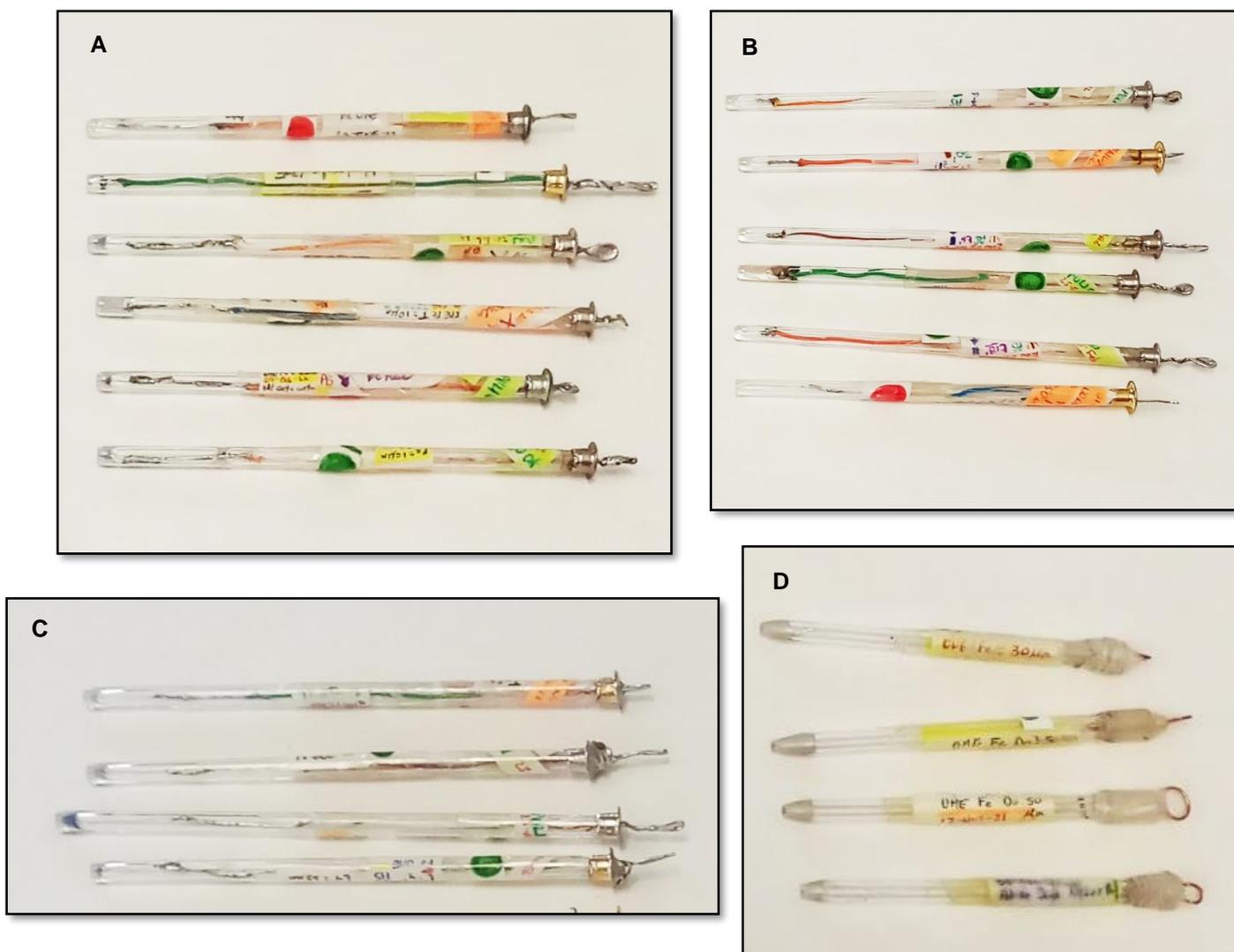


Figura 3.20 UME's construidos en el laboratorio de Electroquímica.

Dentro de las ventajas que destacan la construcción de UME's artesanales destacan las siguientes:

- ✓ El costo comparado con el de uno comercial disminuye significativamente.
- ✓ Se puede construir el UME se requiera o necesite para una prueba en específico. En este caso del material que uno desee ya sea metal o FC.
- ✓ Se tiene un control del tamaño crítico de la punta, lo que en el caso de los UME's comerciales sería de un alto costo.
- ✓ Estos presentan reproducibilidad.
- ✓ Son de material resistente lo que los hacen materiales viables para llevar a cabo pruebas electroquímicas repetitivas y continuas.
- ✓ Se tiene un acabado tipo espejo en la punta, lo que beneficia el hecho de que, al momento de pulir, no exista una degradación o alteración de la misma.
- ✓ La mayoría de los materiales de su construcción son fáciles de conseguir.
- ✓ A simple vista, con la técnica que se perfeccionó en el laboratorio, la diferencia en cuanto aspectos físicos del mismo es mínima.
- ✓ Si se lleva a cabo la técnica de la manera adecuada llega a generar señales incluso más limpias que los UME's comerciales.
- ✓ Con respecto a la técnica de electrodeposición localizada, esta habilidad de elaboración de UME's es una gran ventaja ya que nos permite tener una amplia gama de posibilidades y variables que podemos implementar al momento de llevar a cabo la misma.
- ✓ Con los carretes necesarios metálicos o hilos pueden construirse infinidad de UME's, dado a que es muy poco el material que se necesita.

En la Figura, se esquematiza un UME comercial marca BASI® y uno artesanal. Nótese que los acabados y las similitudes entre ellos son significativas. Ver Figura 3.21.



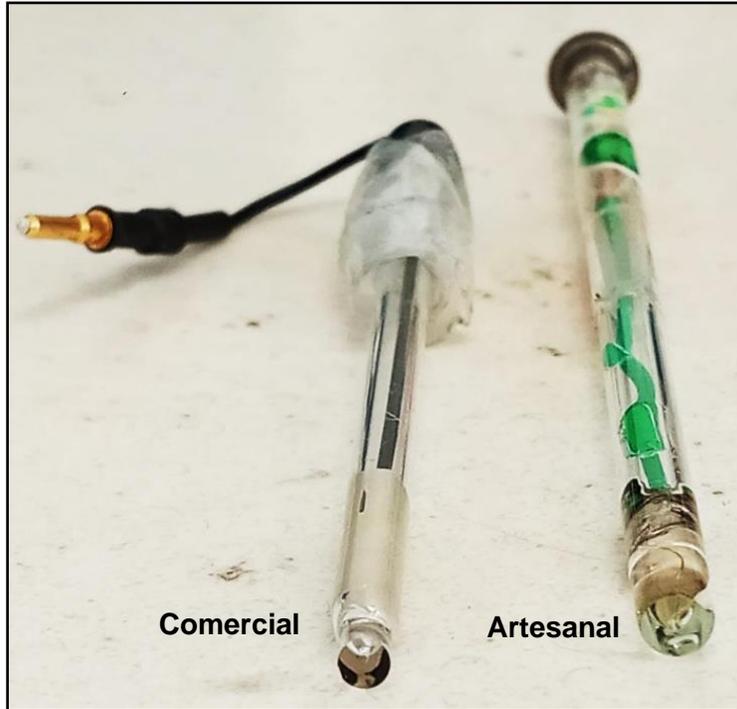


Figura 3.21 Comparativa entre un UME comercial BASI y uno artesanal construido por el equipo de Investigación.

Referencias

1. Your Scientific Connection. (s. f.). Recuperado 2 de septiembre de 2024, de <https://www.basinc.com/products>
2. Ching, S., Dudek, R., & Tabet, E. (1994). Cyclic Voltammetry with Ultramicroelectrodes. *Journal of Chemical Education*, 71(7), 602. <https://doi.org/10.1021/ed071p602>
3. Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar. (s. f.). Recuperado 2 de septiembre de 2024, de <https://www.uaeh.edu.mx/campus/icbi/investigacion/quimica/curriculums/lhmh.html>





Capítulo IV

ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE Pd

4.1 Ultramicroelectrodo Comercial de FC Φ . crítico de 11 μm .

SUBSTRATO	Ultramicroelectrodo Comercial Marca BASI® de FC con un Φ Crítico 11 μm
pH	5
SISTEMA	0.001 M PdCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl
REACCIÓN ELECTROQUÍMICA	$(\text{PdCl}_4)^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}^0 + 4\text{Cl}^-$

4.1.1 Estudio Voltamperométrico

La Figura 4.1, muestra un Voltamperograma registrado a una velocidad de barrido de 200 mVs⁻¹. El barrido de potencial se inició en la corriente nula donde no se observan procesos electroquímicos en la superficie del electrodo (0.70 V). Se continua el barrido en dirección catódica y aproximadamente en -0.170 V se observa el inicio de la disminución de corriente (E_{crist}), lo cual se debe a un proceso de electrocristalización. En -0.60 (E_c, J_c), se invierte el sentido del barrido hacia la región anódica y se detecta un potencial de cruce (-0.270 V E_{cruce}) mismo que se ha relacionado con un efecto autocatalítico del sistema [1]. El barrido, continua hacia la región anódica y se aprecia la formación de un pico A en -0.03 V el cual está asociado al inicio del proceso de reducción de Pd²⁺ a Pd⁰ y a la formación de una fase de Pd sobre la superficie del UME. El sentido del barrido continua y se determina un segundo potencial de cruce (E_{quia}), que puede atribuirse al potencial de equilibrio aparente de sistema Pd/Pd²⁺.



Se observa un hombro o pico B en 0.471 V, el cual se asocia a la disolución del Pd previamente depositado durante el barrido catódico.

Con la intención de verificar la presencia del metal en el sistema a analizar, se preparó una solución que únicamente contuviera el electrolito soporte, el cual es NH_4Cl con una concentración 1 M. En la misma figura 4.1 se muestra una comparativa entre el Voltamperograma que contiene el electrolito soporte, así como como la que contiene el ion metálico. Nótese que en la solución que contiene el Pd, debido a su naturaleza electroquímica, el Voltamperograma presenta procesos de reducción y oxidación a diferencia del electrolito soporte donde no se aprecia ningún proceso electroquímico, así como también una menor cantidad de densidad de corriente. Ver Figura 4.1.

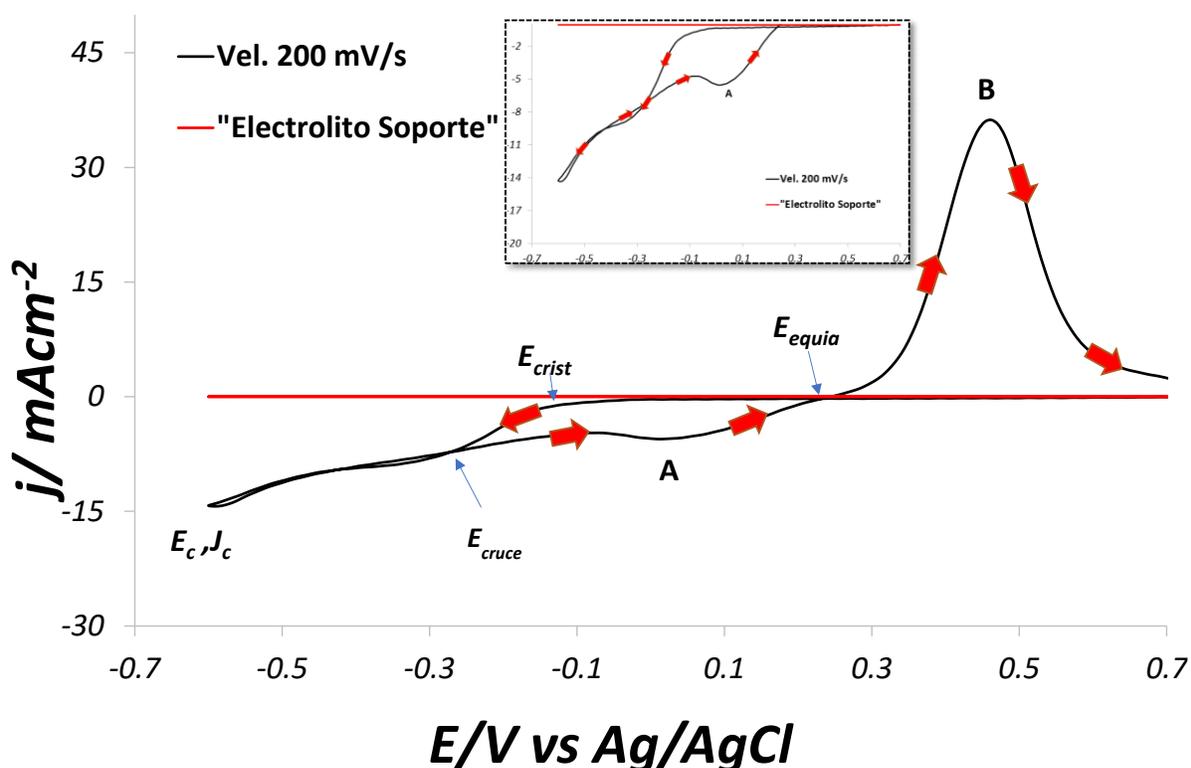


Figura 4.1 Voltamperograma cíclico (línea color negro) obtenido a partir del sistema UME FC Φ 11 $\mu\text{m}/0.001$ M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl a una velocidad de barrido de 200 mVs^{-1} . A una temperatura de 25°C . Electrolito soporte (línea color rojo).

En la Figura 4.2, se muestra una familia de voltamperogramas, registrados a distintas velocidades de barrido a partir del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl pH=5, el barrido se inició en el potencial de corriente nula, alrededor de 0.7 V culminando en -0.6 V. Se puede apreciar que hay un incremento en el valor de la densidad de corriente conforme disminuye la velocidad de barrido, esto sugiere que se tiene una reacción lenta, lo que probablemente causa que se favorezca la transferencia electrónica a bajas velocidades de barrido. En esta ventana de potencial, también se han observado procesos catalíticos de oxidación y reducción en la superficie del sustrato, así como la adsorción de complejos de Pd [2-7]. Estos procesos son más favorecidos a velocidades de barrido bajas, lo que hace que los picos catódicos y anódicos sean más definidos. Se debe tener en cuenta que las corrientes negativas registradas a potenciales anódicos pierden su valor absoluto a medida que aumenta la velocidad de barrido, lo que indica una menor catálisis a velocidades de barrido altas. Ver Figura 4.2 y Figura 4.3a y 4.3b.

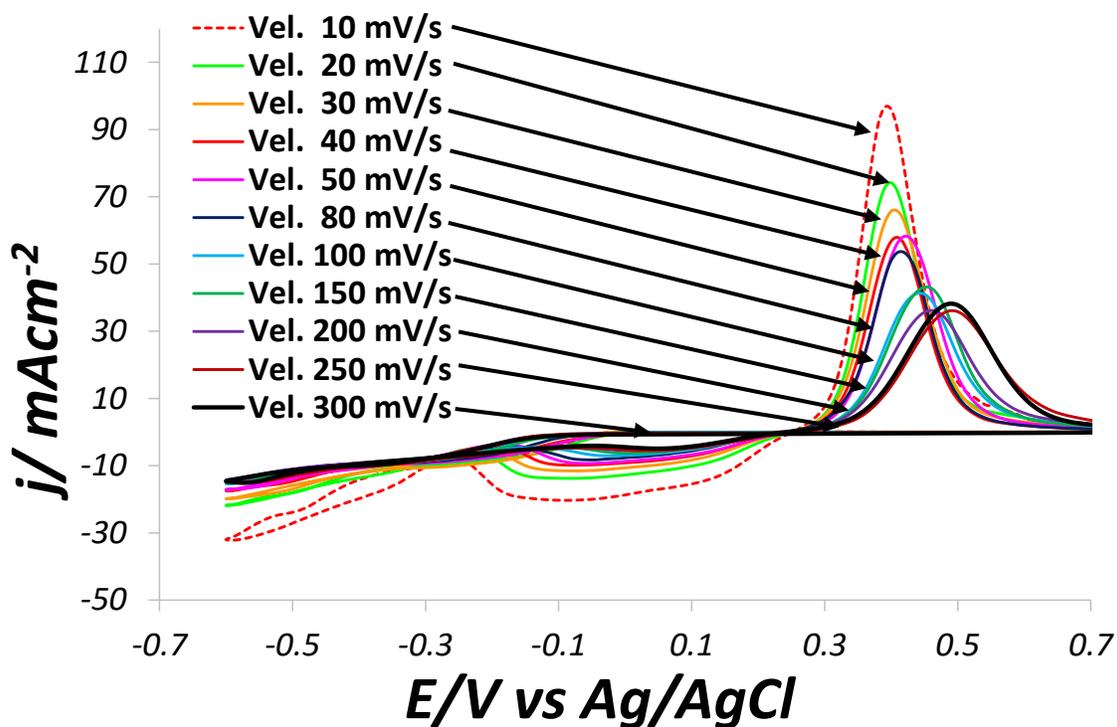


Figura 4.2 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido a partir del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl .

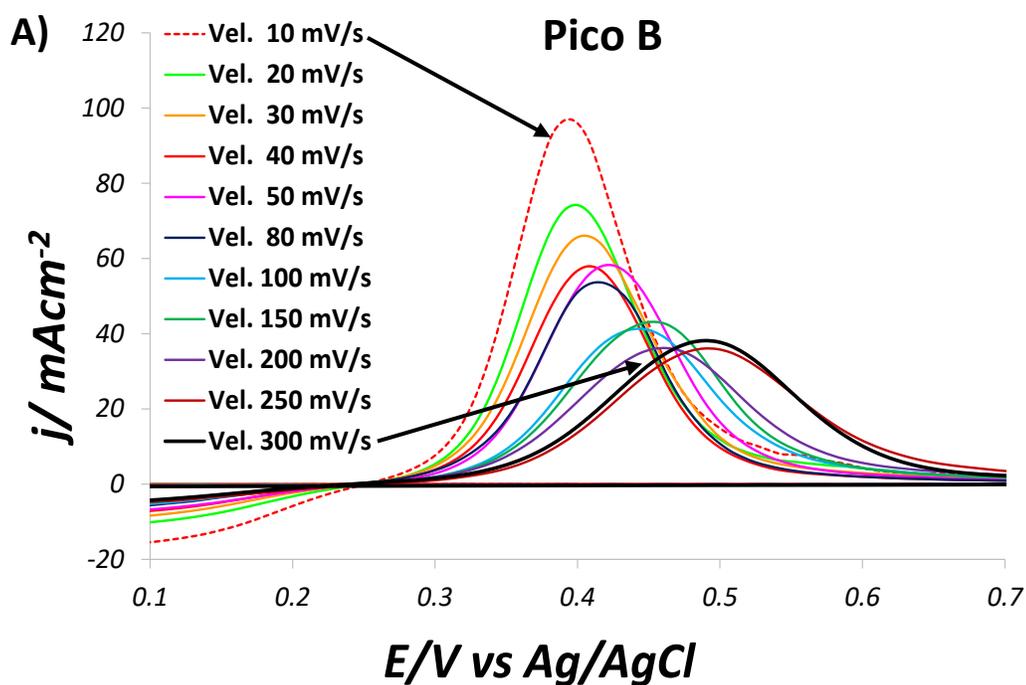


Figura 4.3a Ampliaciones a la región anódica (A) obtenidos a partir de la Figura 1 del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl .

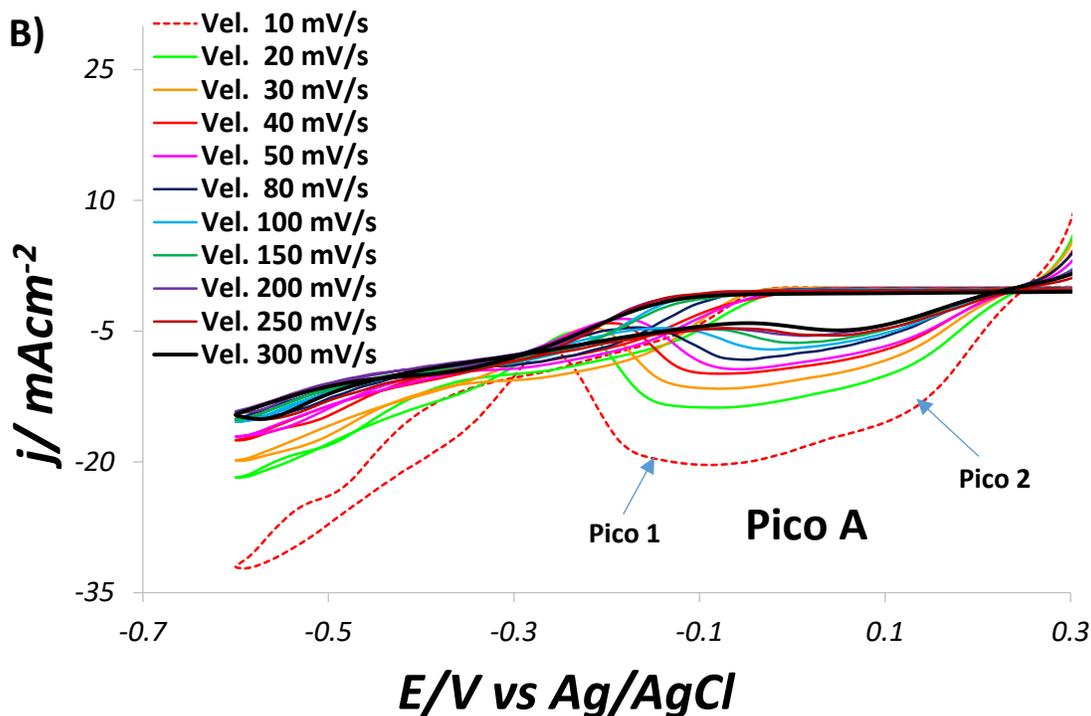


Figura 4.3b Ampliaciones a la región catódica (B) obtenidos a partir de la Figura 1 del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl .

Nota: los picos 1 y 2 están asociados a la adsorción de Hidrógeno en el sistema.



4.1.2 Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido

La ecuación de Berzins-Delahay es capaz de determinar el tipo de control cinético del sistema que está siendo estudiado, ya sea si está tratando de un proceso difusivo o de transferencia de carga, es necesario establecer una relación directa entre la corriente de pico catódica y la velocidad de barrido a la 1/2, además que sea capaz de considerar el comportamiento de productos que no sean solubles [8] (ver ecuación 4.1). Al graficarse, el trazado mostró un comportamiento lineal, esto sugiere que el proceso de electrodeposición del Paladio sobre el sustrato, se encuentra controlado por difusión, el cual es un fenómeno característico de los Ultramicroelectrodos. Ver figura 4.4.

$$j_p = 367n^{3/2}C_oD^{1/2}v^{1/2} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde:

J_p =corriente de pico.

A =Área del electrodo (cm^2)

n =número de electrones transferidos durante el proceso electroquímico.

C_o =concentración del Pd (mol/l)

D =coeficiente de difusión (cm^2s^{-1})

v =velocidad de barrido (V/s)

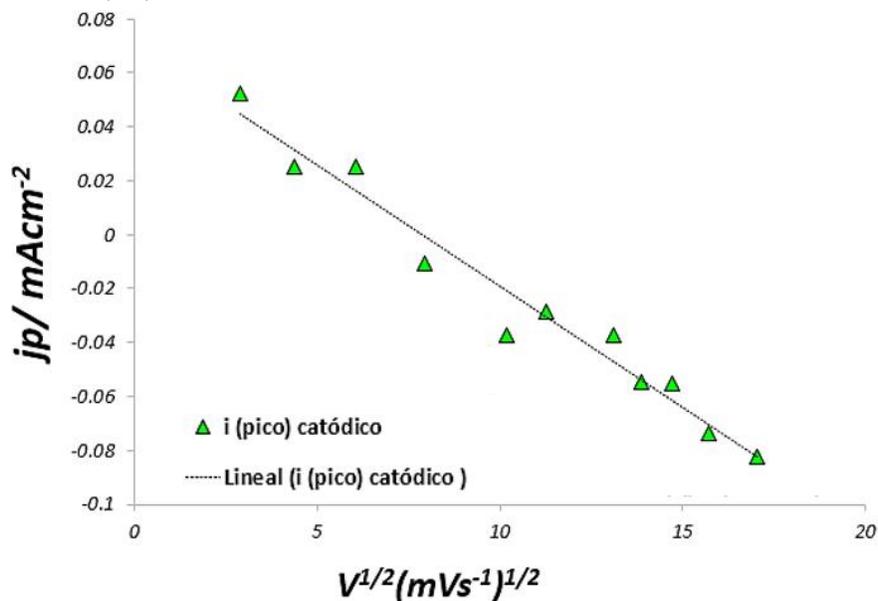


Figura 4.4 Trazado de la corriente de pico A contra $V^{1/2}$ del del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl.



4.1.3 Estudio Cronoamperométrico

Con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema UME FC Φ 11 $\mu\text{m}/0.001 \text{ M PdCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$, es necesario aplicar un pulso de potencial durante 15 segundos, al sistema suficiente como para causar la reacción electroquímica, es por ello que se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico a diferentes potenciales que permite estudiar la variación de la corriente contra el tiempo, es una técnica comúnmente utilizada para obtener coeficientes de difusión, además de estudiar los parámetros cinéticos, en la Figura 4.5 se muestra la familia de transitorios obtenidos a distintos potenciales aplicados en el que se aprecia muy poca caída inicial de corriente a tiempos cortos lo cual corresponde de la carga de la doble capa, después de esa caída se registra un crecimiento en el valor de la corriente lo cual puede asociarse a un proceso de nucleación y crecimiento del tipo 3D. También se observa que a menores potenciales se registra una mayor cantidad de corriente lo que se asocia con una mayor cantidad de Paladio electrodepositado.

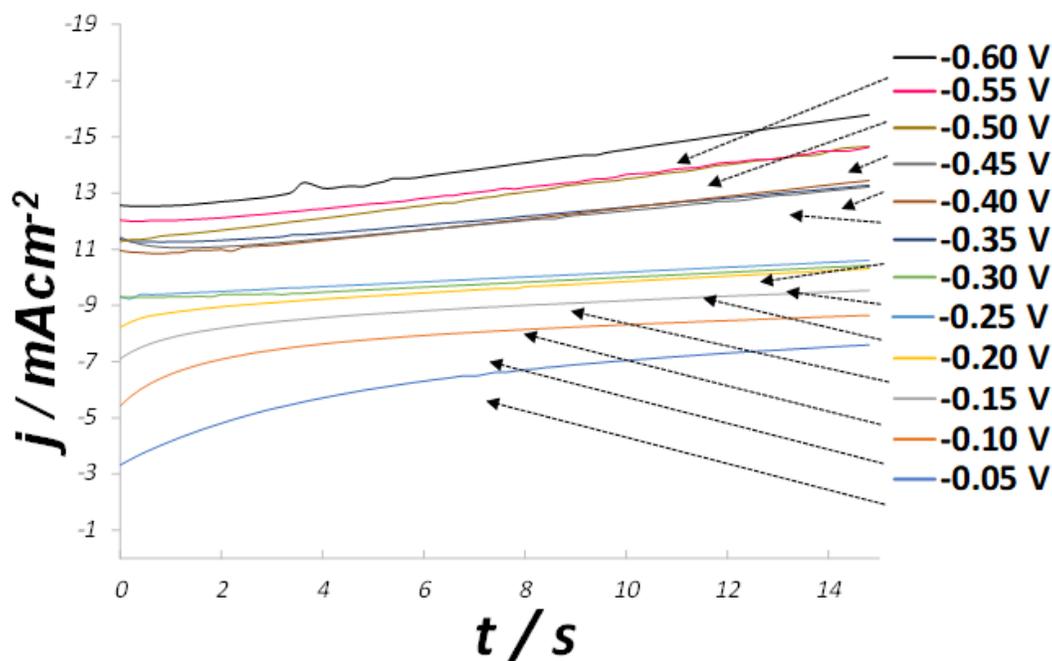


Figura 4.5 Cronoamperogramas que muestran el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a partir de diferentes pulsos de potencial del sistema UME Φ FC 11 $\mu\text{m}/0.001 \text{ M PdCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ pH=5.

Con el fin de determinar los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento. Barin y Correia *et al* derivaron un modelo justificando las condiciones de la frontera que aparecen este tipo de electrodos (Ultramicroelectrodos UME's) [9]. En un ultramicroelectrodo se observa una corriente que aumenta y no se observa la formación de un máximo definido, lo cual se observa en la figura 4.5 Esto significa que sobre el ultramicroelectrodo se forma un núcleo y este comienza a crecer formando capa sobre capa, es decir lo transitorios tienen la forma típica que se obtiene sobre un ultramicroelectrodo, además de que el sistema se encuentra controlado por difusión, mismo fenómeno característico en los ultramicroelectrodos.

4.1.4 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”

Dentro del estudio cinético del sistema UME Φ FC 11 μm /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl pH=5, se llevó a cabo un ajuste no lineal utilizando modelos matemáticos para así poder calcular los parámetros termodinámicos, tal es el caso del Número de sitios activos, la velocidad de nucleación y uno de los parámetros muy importantes en este estudio es el coeficiente de difusión.

El modelo utilizado fue del de **Barin et al** [3] que considera una difusión esférica hacia un UME en forma de disco y una nucleación de tipo instantánea y progresiva. En este modelo la dependencia de la corriente con el tiempo puede ser descrita por las Ecuaciones 4.2 y 4.3 para el caso de la nucleación instantánea.

$$I = (4nFDc^\infty r + 8nFc^\infty r^2 D^{1/2} \pi^{-3/2} t^{-1/2}) [1 - \exp(-N\pi kDt)] + (K_4)(\exp - k_5 t) \quad \text{Ec. 4.2}$$

$$k = \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 4.3}$$

De las ecuaciones anteriores, se definen términos como:

F= constante de Faraday (C/mol)

C=Concentración (mol/cm³)

r=radio del Ultramicroelectrodo (UME)

N=Número de sitios activos.



t=Tiempo (s).

n=número de electrones transferidos.

Adicional a la ecuación se añade la carga de la doble capa, la cual está definida por las constantes K_4 y K_5 . Para llevar a cabo el ajuste no lineal se asignan constantes definidas por K_s a la ecuación 4.2, de esta manera se tiene la ecuación 4.4.

$$I (\text{corriente}) = (K_1 + K_2 * t^{-1/2})[1 - \exp(-K_3)(t)] + (K_4)(\exp - K_5 t)$$

Ec. 4.4

Para el 2do caso que es la nucleación progresiva se tiene la ecuación 4.5 y 4.7.

$$I = (4nFDc^\infty r + 8nFc^\infty r^2 D^{1/2} \pi^{-3/2} t^{-1/2})[1 - \exp(-0.5AN_\infty \pi k' Dt^2)] + (K_4)(\exp - k_5 t)$$

Ec. 4.5

$$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho} \right)^{1/2}$$

Ec. 4.6

De la ecuación 4.5, AN_∞ es el producto de la tasa de nucleación por el número de sitios activos, mientras que los demás parámetros ya tienen su significado habitual ya antes mencionado. Para llevar a cabo el ajuste no lineal se asignan constantes definidas por K_s a la ecuación 4.5, de esta manera se tiene la ecuación 4.7.

$$I (\text{corriente}) = (K_1 D + K_2 * D^{1/2} * t^{-1/2})[1 - \exp(-K_3)(D)(t)^2] + (K_4)(\exp - K_5 t)$$

Ec. 4.7

Los transitorios experimentales se ajustaron utilizando la ecuación 4.5 y 4.7 la cual corresponde a un proceso de nucleación del tipo progresiva. Es así que mediante el programa Excel y la función Solver, se ajustaron minimizando el valor de chi-cuadrada ($r^2 = |j_{\text{experimental}} - j_{\text{teórica}}|$) los valores de los parámetros k_3 , k_4 y k_5 , así como el valor de difusión. En la Figura 4.6, se muestran uno de los varios ajustes realizados.



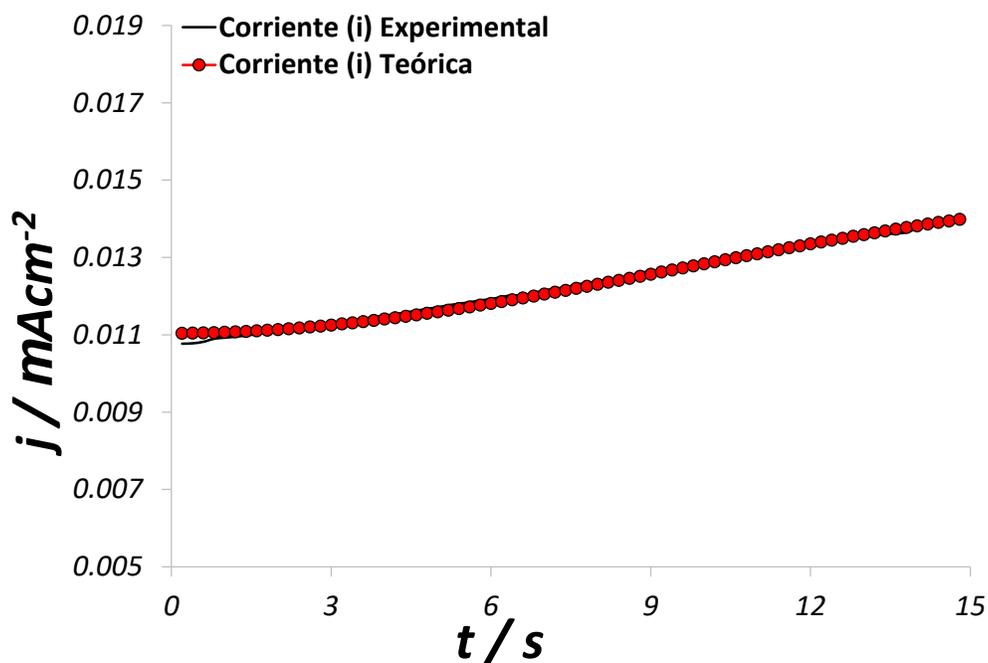


Figura 4.6 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -0.50 V utilizando el modelo de Correia *et al* a partir del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl.

En la Tabla Número 4.1 se reportan los valores obtenidos mediante este modelo matemático, así como los valores promedio.

Tabla 4.1 Valores obtenidos a partir del modelo de Barin *et al* a partir del sistema UME FC Φ 11 μm /0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl.

Potencial Aplicado V	AN_{∞} (s ⁻¹)	Coefficiente de Difusión cm ² /s
-0.60	2.15×10^{10}	3.15×10^{-06}
-0.55	2.46×10^{10}	2.75×10^{-06}
-0.50	7.71×10^{10}	4.17×10^{-06}
-0.45	3.85×10^{10}	2.25×10^{-06}
-0.40	5.18×10^{10}	2.27×10^{-06}
-0.35	3.26×10^{10}	2.32×10^{-06}
-0.30	5.69×10^{10}	1.24×10^{-06}
-0.25	9.43×10^{10}	1.34×10^{-06}
-0.20	4.65×10^{11}	9.82×10^{-07}
-0.15	6.55×10^{11}	9.82×10^{-07}
-0.10	8.24×10^{11}	9.92×10^{-07}

	AN_{∞} (s ⁻¹)	Coefficiente de Difusión cm ² /s
Promedio	2.06×10^{11}	2.04×10^{-06}

En la tabla 4.1, es posible apreciar los parámetros cinéticos obtenidos mediante el modelo de Barin *et al.* Al analizar el tabular se observa que, a razón que disminuye el valor del potencial aplicado, desde un punto de vista absoluto, el producto de velocidad de nucleación y del número de sitios activos, AN^∞ (s^{-1}) respectivamente, también disminuye. El valor del coeficiente de difusión se mantiene aproximadamente constante, sin embargo, aumenta ligeramente cuando se tienen potenciales absolutos más grandes, lo que indica que existe una relación directa entre este valor cinético y el potencial aplicado. Esto pudiera deberse que, al suministrar mayor energía al sistema, pudiera favorecer la formación de nucleación sobre la superficie del electrodo, a su vez, mayor energía propiciaría que se difundieran de manera más rápida hacia la superficie del electrodo. Además de tener una nucleación del tipo progresiva en la superficie del sustrato.

4.2 Ultramicroelectrodo Comercial de Pt Φ . crítico de 25 μ m.

SUBSTRATO	Ultramicroelectrodo Comercial Marca BASI® de Pt con un Φ Crítico 25 μ m
pH	5
SISTEMA	0.001 M $PdCl_2$ + 1 M NH_4Cl
REACCIÓN ELECTROQUÍMICA	$(PdCl_4)^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd^0 + 4Cl^-$

4.2.1 Estudio Voltamperométrico

La Figura 4.7, muestra un Voltamperograma registrado a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . El barrido de potencial se inició en la corriente nula donde no se observan procesos electroquímicos en la superficie del electrodo (0.70 V). Durante el barrido directo hacia la región catódica se puede apreciar el inicio de disminución de la corriente (E_{crist}) aproximadamente en 0.035 V. En -0.3 (E_c, J_c) se invierte el sentido del barrido hacia la región anódica y se detecta un potencial de cruce (-0.118 V E_{cruce}), mismo que se ha relacionado con un efecto autocatalítico del sistema [1]. Continuando el barrido se visualiza la formación de un pico A en 0.078 V el cual está asociado al inicio del proceso de reducción de Pd^{2+} a Pd^0 . El proceso continúa hacia la región anódica, donde se determina un segundo potencial de cruce



en 0.233 V (E_{quia}), que puede atribuirse al potencial de equilibrio aparente del sistema Pd/Pd²⁺. Continuando en esa dirección fue posible observar un hombro B y un pico C en 0.39 y 0.49 V respectivamente, que se puede asociar con la disolución del paladio electrodepositado durante el barrido directo. Se creó una solución que contenía solo el electrolito soporte, NH₄Cl con una concentración de 1 M, para verificar la presencia de metal en el sistema a analizar. Una comparación entre el Voltamperograma que contiene el electrolito soporte y el Voltamperograma que contiene el metal se muestra en la misma figura 4.7. A diferencia del electrolito soporte, que no exhibe ningún proceso electroquímico y tiene una menor densidad de corriente, el Voltamperograma en la solución que contiene Pd exhibe procesos de reducción y oxidación debido a su naturaleza electroquímica. Ver Figura 4.7.

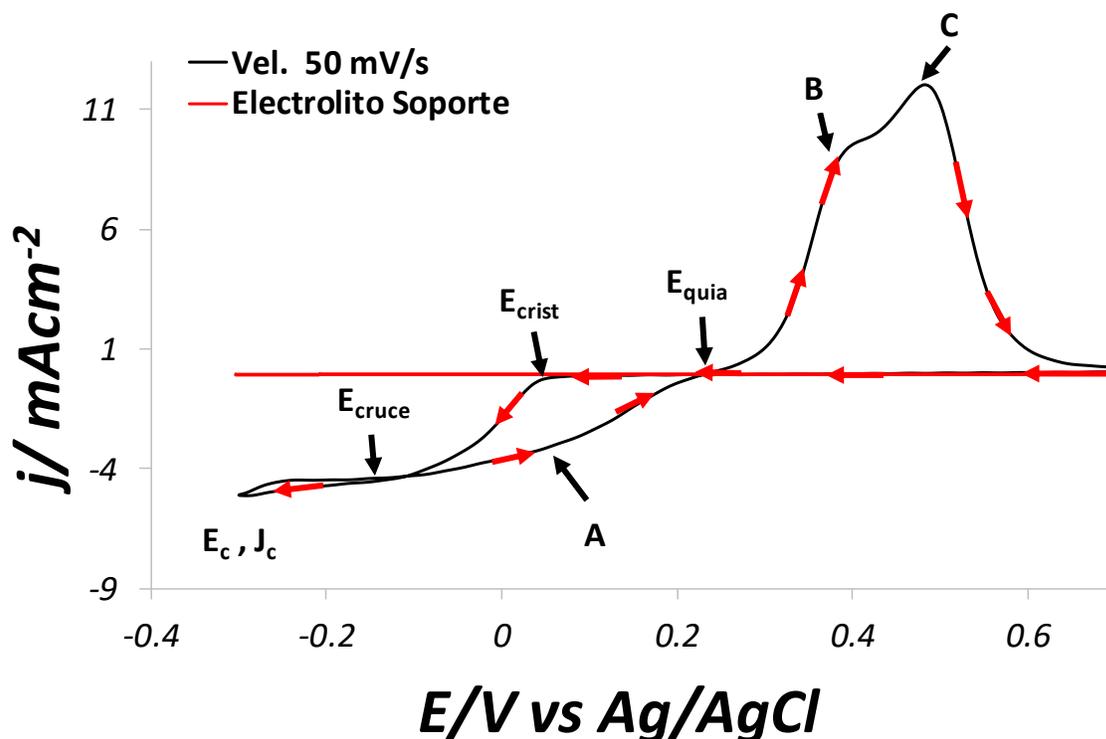


Figura 4.7 Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl a una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹. A una temperatura de 25°C. pH=5. Electrolito soporte (línea color rojo).

En la Figura 4.8, se muestra una familia de voltamperogramas, registrados a distintas velocidades de barrido a partir del sistema UME Pt comercial BASI® Φ 25 μm /0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl pH=5, el barrido se inició en el potencial de corriente



nula, alrededor de 0.7 V culminando en -0.3 V. Se puede observar que a medida que disminuye la velocidad de barrido, aumenta la densidad corriente, lo que indica una reacción lenta. Esto podría llevar a la preferencia por la transferencia electrónica a velocidades de barrido bajas. Además de la adsorción de complejos de Pd, también se han observado procesos catalíticos de oxidación y reducción en la superficie del sustrato en esta ventana de potencial [2-7]. Estos procesos funcionan mejor con velocidades de barrido bajas, lo que hace que los picos catódicos y anódicos sean más claros. Se debe tener en cuenta que, a medida que aumenta la velocidad de barrido, las corrientes negativas registradas a potenciales anódicos pierden su valor absoluto, lo que indica una menor catálisis a velocidades de barrido altas. ver Figura 4.8 y 49a y b.

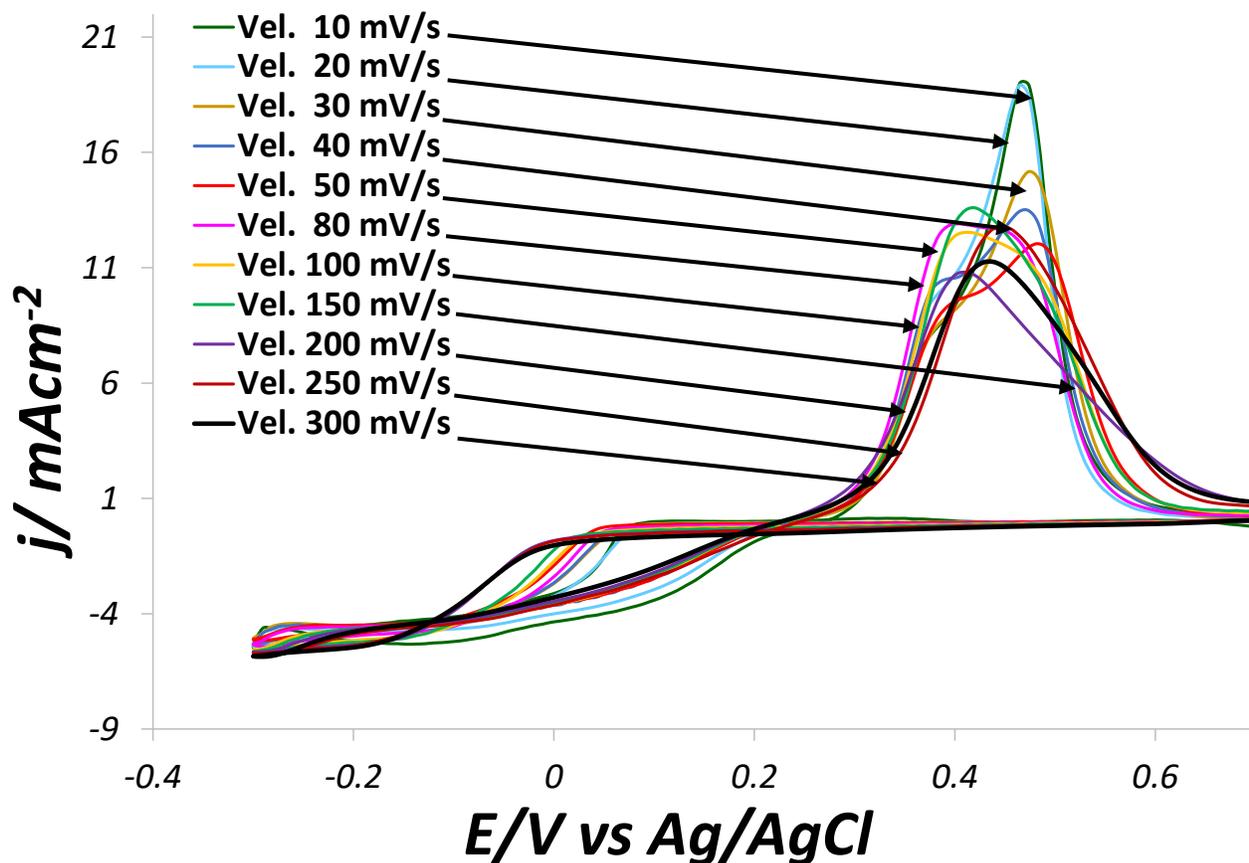


Figura 4.8. Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido. Sistema UME Φ Pt 25 μm /0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.



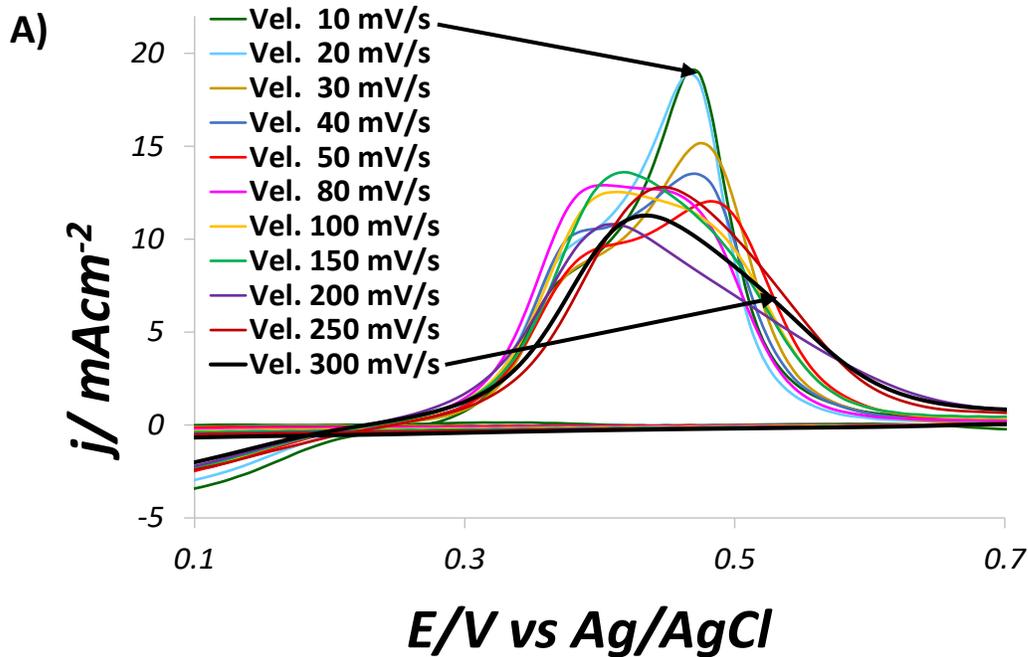


Figura 4.9a Ampliaciones a la región anódica (A) seleccionadas de los Voltamperogramas reportados en la Figura 4.8. Sistema UME Φ Pt 25 μm /0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

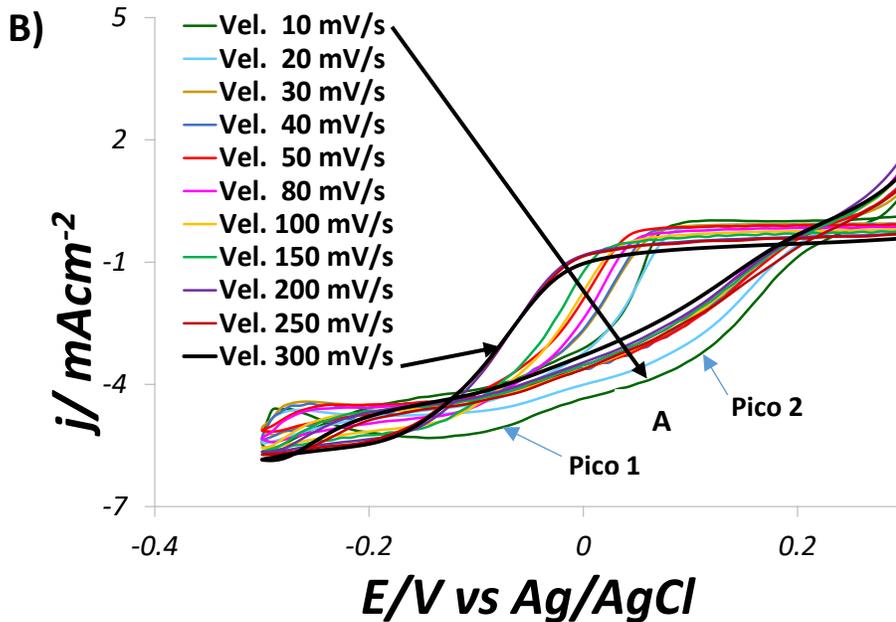


Figura 4.9b Ampliaciones a la región catódica (B) seleccionadas de los voltamperogramas reportados en la Figura 4.8. Sistema UME Φ Pt 25 μm /0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

Nota: los picos 1 y 2 están asociados a la adsorción de Hidrógeno en el sistema.

4.2.2 Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido

La ecuación 4.1. se utilizó para trazar la corriente de pico contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. El trazado mostró un comportamiento lineal, lo que indica que la difusión controla el sistema. Ver Figura 4.10

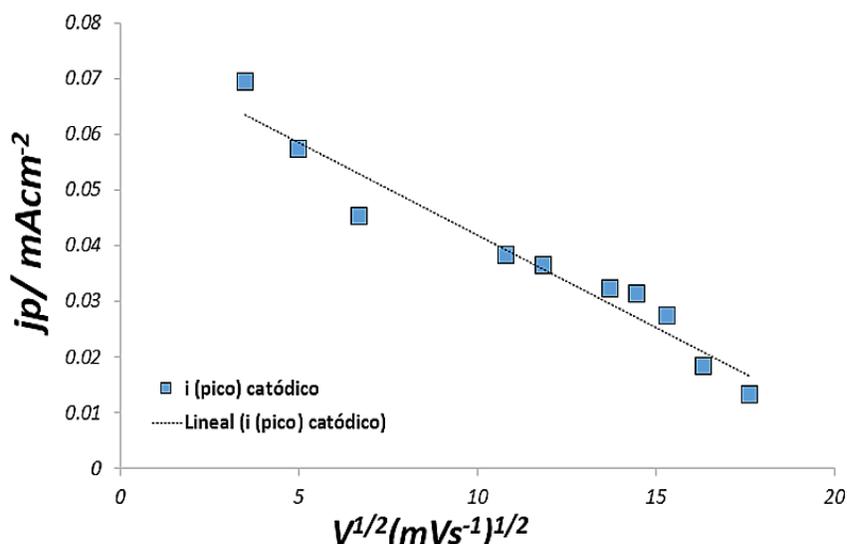


Figura 4.10 Trazado de la corriente de pico A contra $V^{1/2}$ del sistema

UME FC Φ 11 μm /0.001 M $PdCl_2$ +1 M NH_4Cl .

4.2.3 Estudio Cronoamperométrico

Con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M $PdCl_2$ + 1M NH_4Cl , el sistema recibió un pulso de potencial durante 30 segundos, lo que provocó la reacción electroquímica, es por ello que se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico a diferentes potenciales que permite estudiar la variación de la corriente contra el tiempo. En la Figura 4.11a y b se muestran la familia de transitorios obtenidos a distintos potenciales aplicados. Es interesante notar que estos transitorios no exhiben las características típicas de un proceso de nucleación y crecimiento 3D, tales como la formación de un máximo de corriente. Se observa una disminución de la corriente en los transitorios reportados a tiempos cortos, donde esta corriente corresponde a la carga de la doble capa. Se ha llegado a la zona de difusión planar cuando la corriente se mantiene constante después de una caída inicial. En todos los casos, se registra una mayor cantidad de corriente a mayores potenciales, lo que está relacionado con una mayor cantidad de Paladio electrodepositado. Ver Figura 4.11a y b.



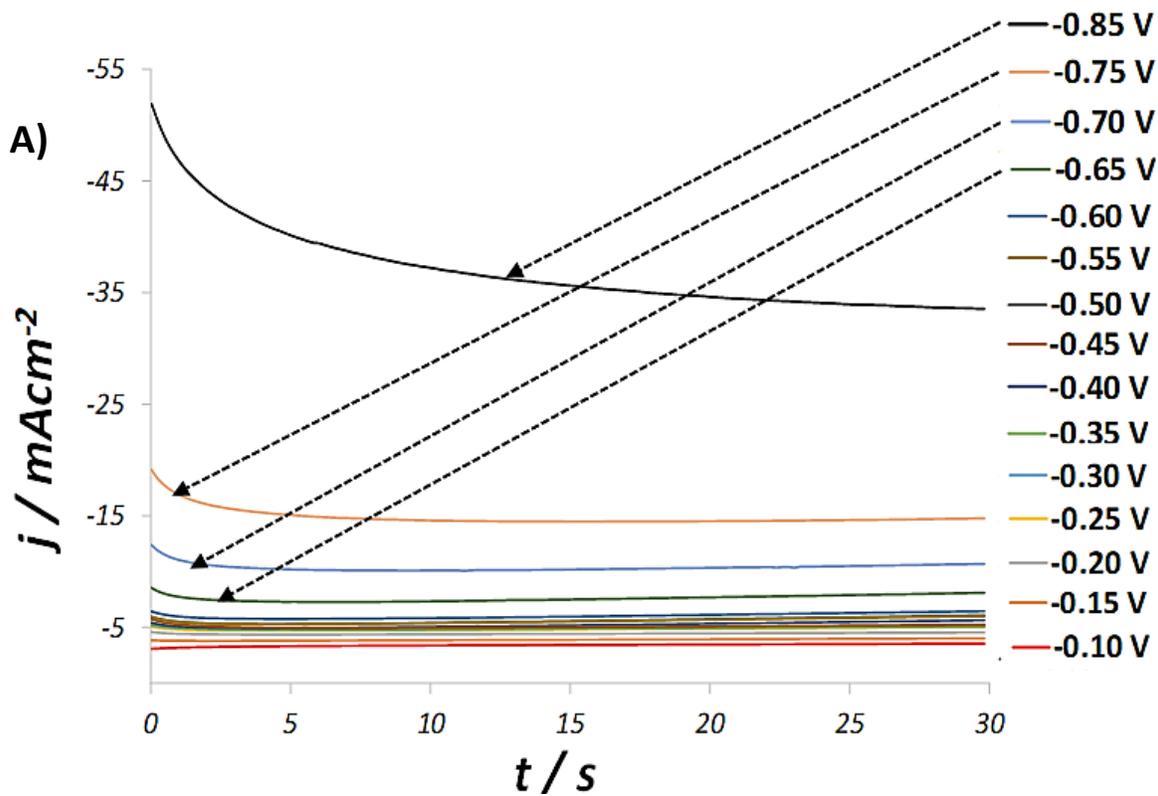


Figura 4.11a Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.

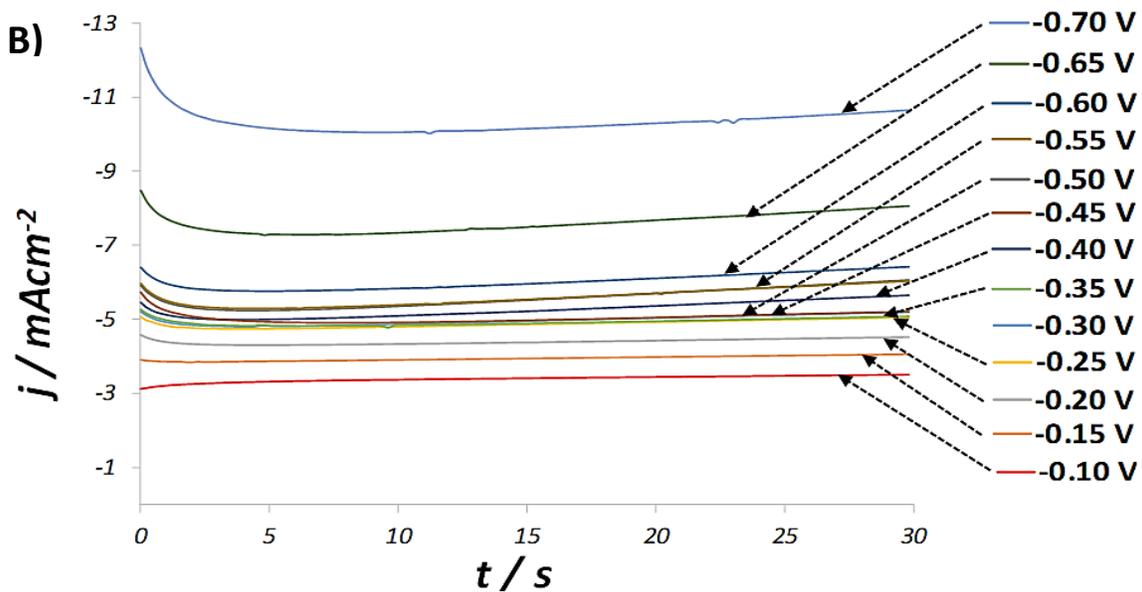


Figura 4.11b Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.



Para determinar los parámetros cinéticos de crecimiento y nucleación. Un modelo que justifica las condiciones de la frontera que aparecen en este tipo de electrodos (Ultramicroelectrodos UME) fue desarrollado por Barin y Correia *et al* [9] Se observa una corriente que aumenta en un ultramicroelectrodo, pero no se observa la formación de un máximo definido, como se muestra en la figura 4.11. Esto significa que se forma un núcleo en un ultramicroelectrodo y este comienza a crecer formando capas sobre capas, lo que significa que los transitorios tienen la forma típica de un ultramicroelectrodo y que el sistema se controla por difusión, que es un fenómeno único para los ultramicroelectrodos. Además, se utilizó la ecuación de Cottrell con Hölze, sumando la carga de la doble capa más la corriente faradaica, este análisis permitió calcular el coeficiente de difusión.

4.2.4 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”

4.2.4.1 Modelo de Barin et al.

Los transitorios experimentales se ajustaron utilizando la ecuación 4.5 y 4.7, la cual corresponde a un proceso de nucleación del tipo progresiva. Es así que mediante el programa Excel y la función Solver, se ajustaron minimizando el valor de r^2 . En la Figura 4.12, se muestra uno de los varios ajustes llevados a cabo. Ver Figura 4.12.

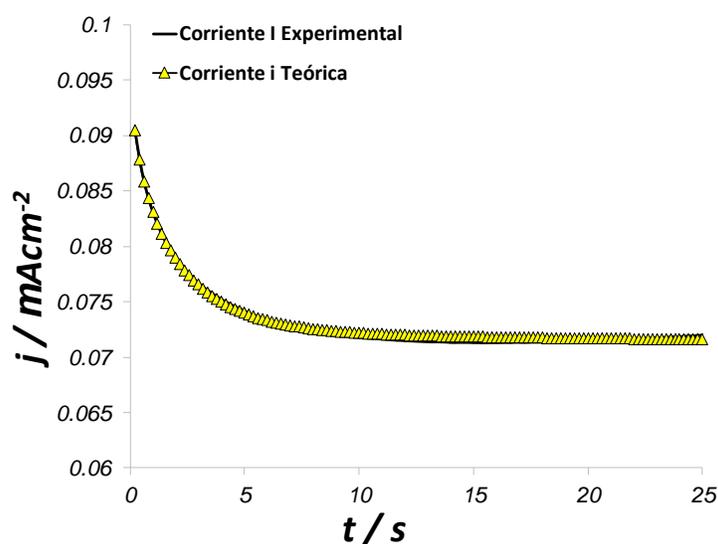


Figura 4.12 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -0.70 V utilizando el modelo de Correia *et al* a partir del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl.



En la Tabla Número 4.2 se reportan los valores obtenidos mediante este modelo matemático, así como los valores promedio. Puede observarse que a medida que incrementa el potencial desde un punto de vista absoluto (valores más negativos) existe un incremento en el valor del coeficiente de difusión, esto debido a que los iones que se encuentran muy cerca de la superficie van a sentirse atraídos debido a la intensidad del campo eléctrico, va a existir una neutralización de la carga del sistema y un fenómeno de apantallamiento muy grande, incluso llegando a tener valores en órdenes de 10^{-04} , superando a los órdenes de 10^{-06} y 10^{-07} ; por otra parte puede observarse que al aumentar el valor de potencial (punto de vista absoluto), disminuye el producto del coeficiente de difusión y la velocidad de nucleación, esto debido a que las especies que llegan al electrodo pierden su energía cinética y al momento de perderla no se propicia la formación rápida de núcleos sobre la superficie.

Tabla 4.2 Valores obtenidos a partir del modelo de Barin *et al* a partir del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl.

Potencial Aplicado V	AN [∞] (s ⁻¹)	Coeficiente de Difusión cm ² /s
-0.85	2.98×10^{11}	1.70×10^{-04}
-0.80	1.98×10^{11}	1.31×10^{-04}
-0.75	5.27×10^{11}	7.34×10^{-05}
-0.70	8.11×10^{11}	5.12×10^{-05}
-0.65	1.35×10^{12}	3.76×10^{-05}
-0.60	6.81×10^{13}	7.54×10^{-06}
-0.55	1.39×10^{14}	3.72×10^{-06}
-0.50	8.14×10^{14}	3.89×10^{-06}
-0.45	1.55×10^{15}	2.03×10^{-06}
-0.40	1.03×10^{16}	8.99×10^{-07}
-0.35	1.03×10^{16}	8.99×10^{-07}
-0.30	1.02×10^{16}	9.06×10^{-07}
-0.25	1.02×10^{16}	9.06×10^{-07}
-0.20	1.02×10^{16}	9.09×10^{-07}
-0.15	9.81×10^{15}	9.51×10^{-07}
-0.10	9.51×10^{15}	9.81×10^{-07}



	$AN^\infty \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Coefficiente de Difusión cm^2/s
Promedio	4.59×10^{15}	3.05×10^{-05}

4.2.4.2 Ecuación de Cottrell et al.

El análisis de los transitorios experimentales reportados en la Figura 4.11, se trataron utilizando la ecuación de Cottrell [10]. Sin embargo, esta fue incapaz de predecir el comportamiento global de los transitorios reportados. Probablemente debido a la existencia de un proceso adicional al debido a la corriente faradaica. Dado lo anterior se propone que la densidad de corriente total de los transitorios consiste en dos partes: la densidad de corriente capacitiva, j_{dl} (corresponde a la carga de la doble capa), y una densidad de corriente Faradaica, j_F (que corresponde a la tasa de deposición del metal). Es por ello que el modelo de Hölze et al, propone que la corriente asociada a la carga de la doble capa viene dada por $j_{dl} = k_1 \exp(-k_2 t)$, donde $k_1 = k_2 Q_{ads}$ que es la densidad de carga debida al proceso de adsorción, mientras que, según la forma del transitorio, j_F debe predecirse mediante la ecuación de Cottrell. Por lo tanto, se propone que la corriente total (j_T) del transitorio puede predecirse mediante la ecuación 4.8.

$$j_T = j_{dl} + j_F = k_1 \exp(-k_2 t) + \frac{nFC\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{Ec. 4.8}$$

En la ecuación anterior, n es el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), C la concentración del metal en mol/cm^3 , D (cm^2s^{-1}) es el coeficiente de difusión, t es el tiempo transcurrido en el transitorio. La Figura 4.13, muestra una comparación de un transitorio experimental obtenido con uno teórico generado a través de la ecuación (4.8), note que el transitorio teórico compara favorablemente con el experimental, lo que sugiere que el modelo propuesto es aplicable. En la Tabla 4.3 se presenta el valor del coeficiente de difusión obtenido a través de los ajustes no lineales de los transitorios experimentales a los teóricos generados a través de la ecuación (4.8).



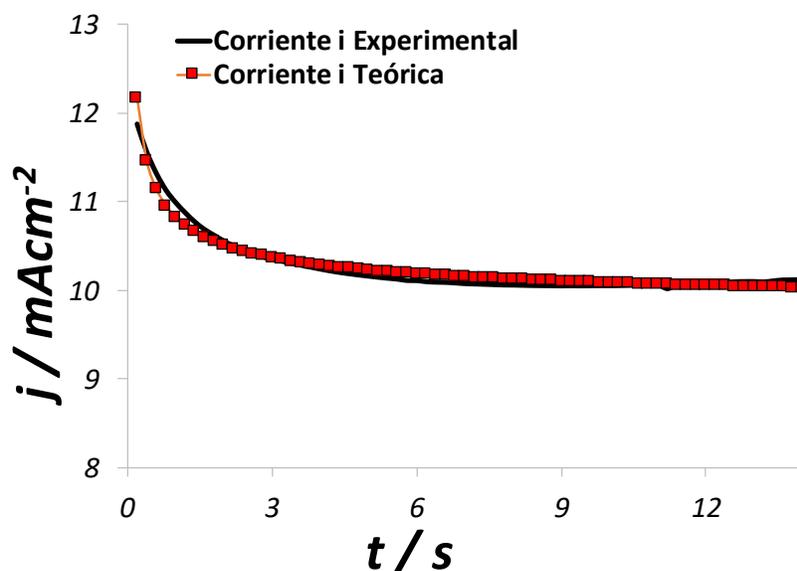


Figura 4.13. Ajuste no lineal a partir de un transitorio a -0.75 V utilizando el modelo de Cottrell+Hölze et al a partir del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl.

Tabla 4.3 Parámetros cinéticos obtenidos utilizando la ecuación de Cottrell a a partir del sistema UME Pt Φ 25 μm /0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl.

Potencial Aplicado V	Coefficiente de Difusión cm ² /s
-0.85	4.97×10^{-04}
-0.80	1.80×10^{-04}
-0.75	7.20×10^{-05}
-0.70	1.99×10^{-05}
-0.65	3.44×10^{-06}
-0.60	6.31×10^{-07}
-0.55	6.36×10^{-07}
-0.50	6.40×10^{-07}
-0.45	7.79×10^{-07}
-0.40	7.00×10^{-07}
-0.35	7.15×10^{-07}
-0.30	7.25×10^{-07}
-0.25	7.28×10^{-07}
-0.20	7.45×10^{-07}
-0.15	7.45×10^{-07}
-0.10	1.95×10^{-08}

	Coefficiente de Difusión cm ² /s
Promedio	4.87×10^{-05}

En la tabla 4.2 y 4.3, se calcularon los parámetros cinéticos para este sistema, se puede apreciar que existen valores grandes para el coeficiente de difusión, teniendo ordenes de 10^{-04} y 10^{-05} , esto probablemente se debe a que los transitorios experimentales se encuentran fuera del límite de la aplicación de la ecuación, sin embargo, los demás valores se encuentran dentro del rango el cual es de 10^{-6} y 10^{-8} . El valor del coeficiente de difusión calculado para ambos modelos, es muy similar. En lo que respecta al producto de la velocidad de nucleación vs número de sitios activos, existe una relación no lineal, dado que, a mayor potencial aplicado, desde un punto de vista absoluto, se tiene un menor valor que cuando se aplica un menor potencial. También tiene una nucleación del tipo progresiva en la superficie del sustrato.

4.3 Ultramicroelectrodo Artesanal de Fibra de Carbón (FC)

Φ. crítico de 7 μm.

SUBSTRATO	Ultramicroelectrodo Artesanal de Fibra de Carbón (FC) con un Φ Crítico 7 μm
pH	5
SISTEMA	0.001 M PdCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl
REACCIÓN ELECTROQUÍMICA	$(\text{PdCl}_4)^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}^0 + 4\text{Cl}^-$

4.3.1 Estudio Voltamperométrico

La Figura 4.14 muestra un Voltamperograma cíclico obtenido del sistema FC Φ 07 μm /0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl (línea continua) y del sistema FC Φ 07 μm /1 M NH₄Cl (línea discontinua) a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹ a 25°C. Una comparación entre ambos voltamperogramas indica que los cambios en la densidad de corriente están relacionados con el paladio presente en el baño electroquímico. Para el sistema que contiene Pd, el potencial comenzó a 0.80 V y avanza hacia la zona catódica, a -0.07 V la densidad de corriente disminuye, este valor de potencial está relacionado con el inicio del proceso de electrocristalización de Pd. Se registró un pico catódico A en -0.23 V y a -0.6 V se invirtió el barrido de potencial y se registraron dos picos catódicos B y C a -0.2 V y 0.021 V respectivamente, mientras



el potencial de barrido continuo hacia la zona anódica, es clara la formación de un potencial de cruce a corriente nula a 0.18 V, y la formación de un pico anódico D a -0.53 V. Aquí, es importante considerar que bajo nuestras condiciones experimentales la especie química predominante es el PdCl_4^{2-} , [11] por lo que el proceso de reducción de Pd se relaciona con la siguiente ecuación:



Aquí, es interesante notar que el potencial de reducción de la última reacción puede estar asociada con 0.18 V. Sin embargo, Rezaei *et al* informaron que el potencial de reducción relacionado con la ecuación (4.9) es 0.28 V. Aquí, es importante mencionar que diferentes valores potenciales para la ecuación (4.9) han sido reportados en la literatura y estos cambios pueden estar asociados a los diferentes grados de paladio metálico disperso en la superficie del electrodo [12].

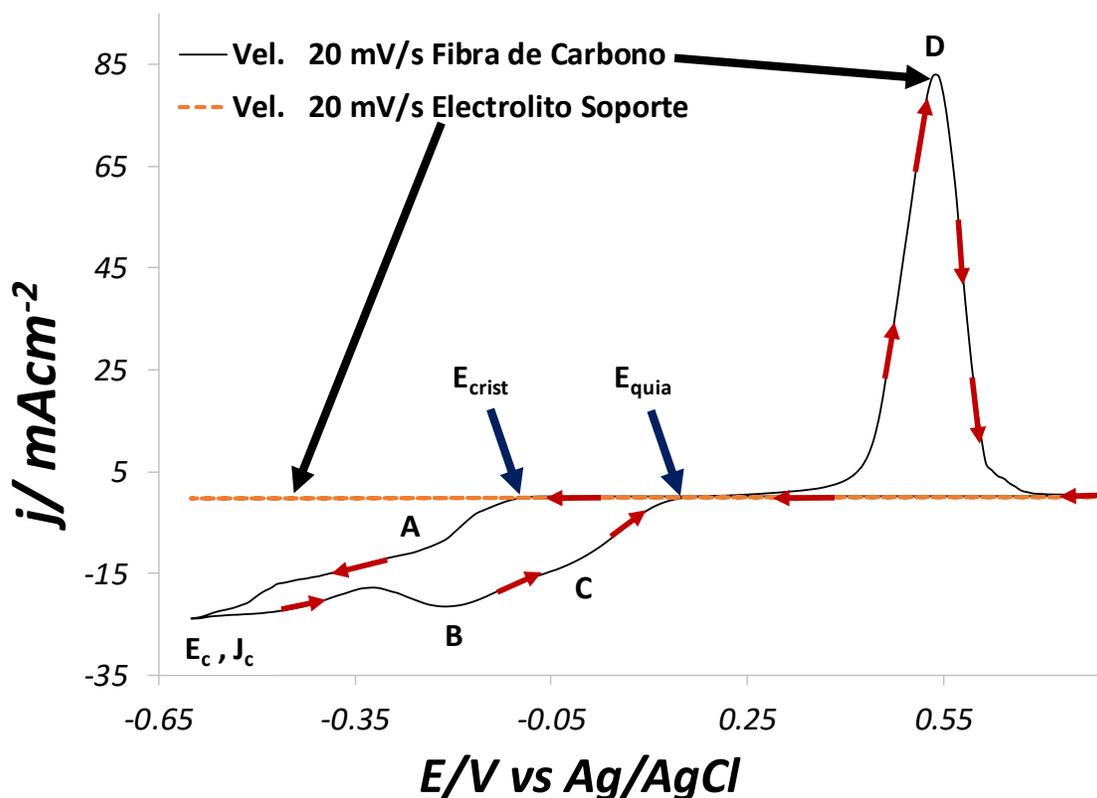


Figura 4.14 Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema UME FC Φ 07 μm /0.001 M PdCl_2 +1M NH_4Cl a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . A una temperatura de 25°C. pH=5.

Con el fin de analizar la influencia de la velocidad de barrido en el proceso de electrodeposición de paladio sobre UME FC $7 \mu\text{m}$ /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl pH=5, se realizó un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido. Los voltamperogramas cíclicos se muestran en la Fig. 4.15. Se debe tener en cuenta que la densidad de corriente asociada con cada pico depende de la velocidad de barrido y aumenta a medida que la velocidad de barrido disminuye. Esto se debe a que los electrodos pequeños a velocidades de barrido lentas favorecen la difusión radial [2-7]. Ver Figura 4.15, 4.16a y 4.16b.

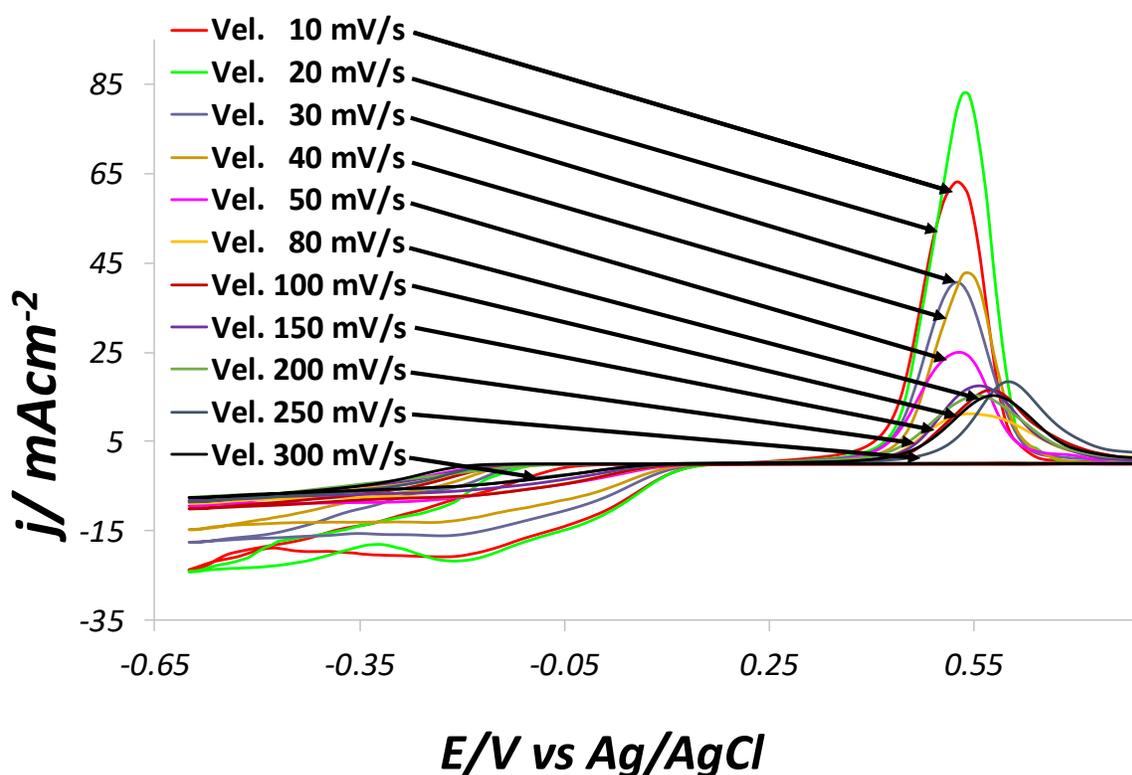


Figura 4.15 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C , a distintas velocidades de barrido. Sistema UME FC Φ $07 \mu\text{m}$ /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl pH=5.

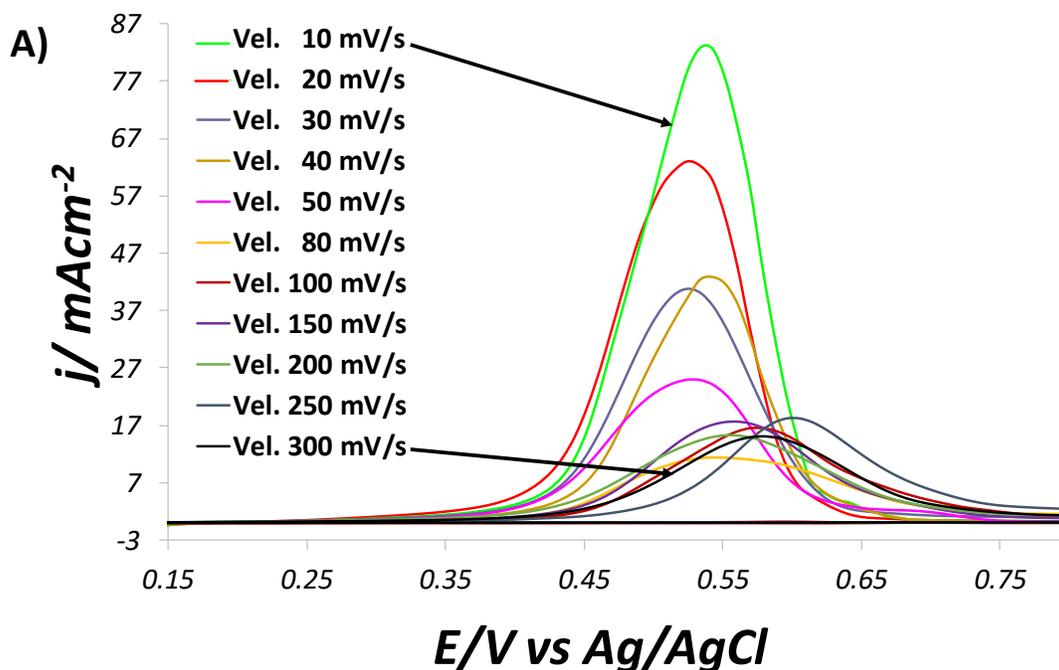


Figura 4.16a Ampliaciones a la región anódica (A) seleccionadas de los Voltamperogramas reportados en la Figura 1. Sistema UME FC Φ 07 μm /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl pH=5.

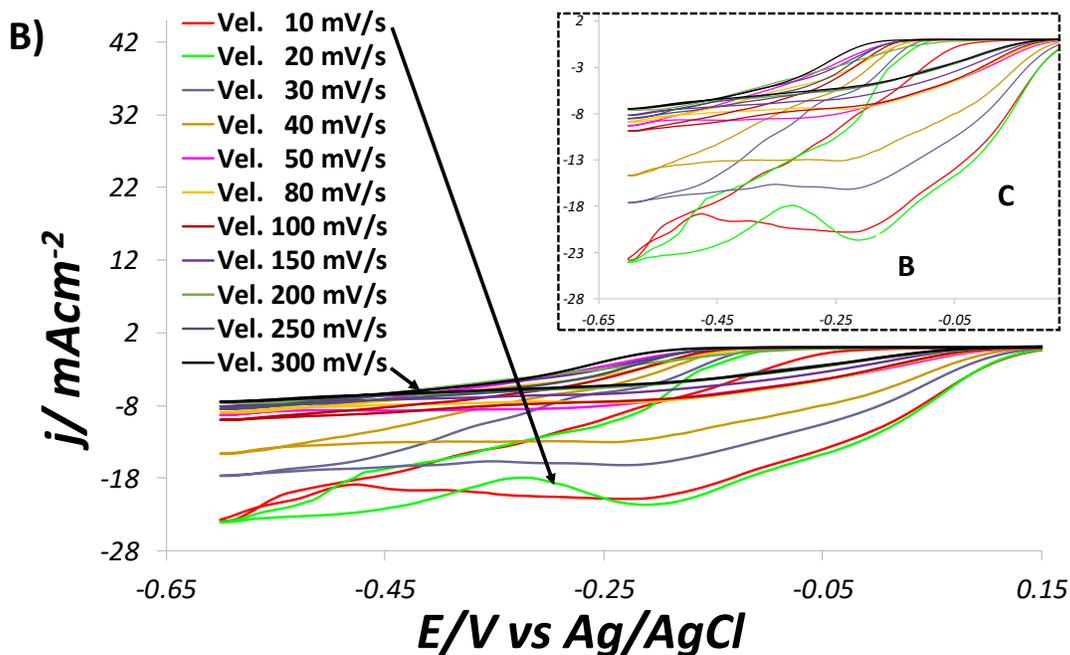


Figura 4.16b Ampliaciones a la región catódica (B) seleccionadas de los Voltamperogramas reportados en la Figura 1. Sistema UME FC Φ 07 μm /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl pH=5.

4.3.2 Estudio Cronoamperométrico

La cinética y el mecanismo del Paladio sobre fibra de carbono fueron estudiados mediante la técnica potenciostática. En todos los casos, los experimentos involucraron la aplicación de un potencial inicial (E_0) de 0.800 V en la superficie de FC. Bajo esta condición de potencial, la depositación de paladio aún no ha comenzado, como se pudo observar a partir del estudio voltamperométrico anterior. Después de la aplicación de este potencial inicial, se aplicó un segundo paso de potencial negativo (E_c) a la superficie del electrodo de FC durante 6 s dentro del rango de -0.23 a 0.58 V.

La Figura 4.17 muestra la familia de transitorios obtenidos a diferentes potenciales aplicados, note que a tiempos cortos se nota una disminución de la corriente, en este caso puede estar asociado a proceso de carga de la doble capa. Después de esta corriente decreciente, en cada caso, la gráfica j/t pasa por aumentos sin pasar por un máximo. Este comportamiento se ha asociado con un proceso de nucleación y crecimiento de núcleos hemisféricos, que puede ser descrito para el caso instantáneo (Ver ecuación 4.10) por [13]:

$$i(t) = \frac{zF\pi(2Dc)^{3/2}N_0M^{1/2}t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad \text{Ec. 4.10}$$

mientras que para el caso progresivo por (Ver ecuación 4.11):

$$i(t) = \frac{4zFk_n\pi(Dc)^{3/2}N_0M^{1/2}t^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \quad \text{Ec. 4.11}$$

En las ecuaciones 4.10 y 4.11, F es la constante de Faraday (C/mol), D es el coeficiente de difusión en (cm^2/s), c (Concentración en mol/cm^3), z (carga de iones), N_0 es el número de núcleos, ρ (densidad del metal en g/cm^3) y k_n es la constante de



velocidad para la formación de núcleos. De acuerdo con la ecuación 4.10 si se grafica la corriente asociada al proceso de nucleación vs $t^{1/2}$, se obtiene un comportamiento lineal en el caso instantáneo. Para una nucleación progresiva, la densidad de corriente representada frente a $t^{3/2}$ es lineal.

Los transitorios de corrientes experimentales representados en la figura 4.17 exhibieron un comportamiento lineal cuando la densidad de corriente se trazó frente a $t^{1/2}$, ver figura 4.18, que indica un proceso instantáneo. A partir de la pendiente de las líneas, es posible calcular el valor del coeficiente de difusión y el número de núcleos formados en cada potencial aplicado en el electrodo de superficie.

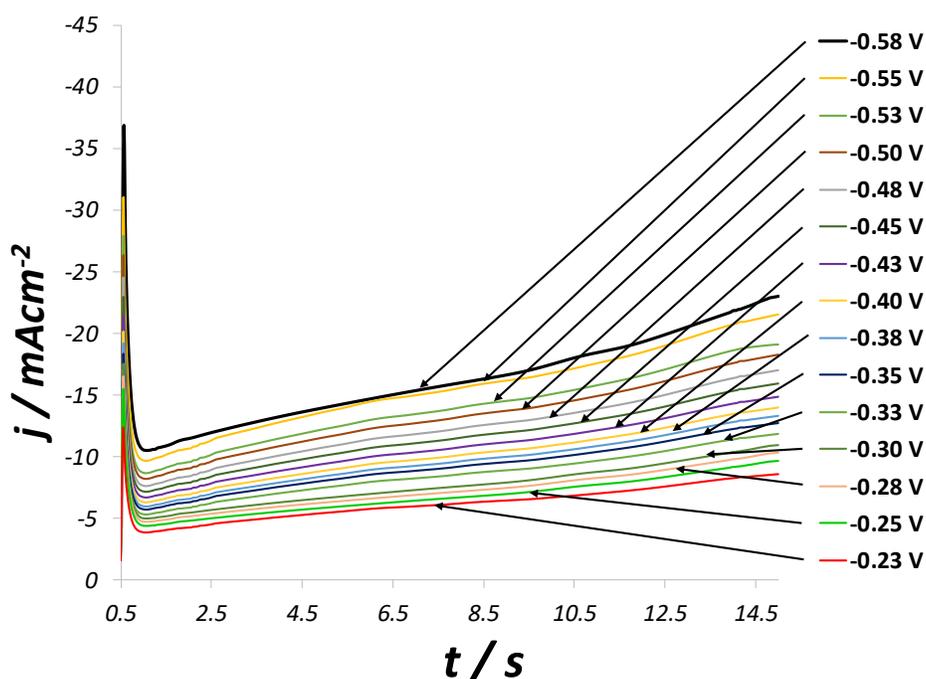


Figura 4.17 Conjunto de transitorios experimentales obtenidos a partir del sistema FC Φ 07 μm / 0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl . En todos los casos el potencial inicial aplicado fue de 0.800 V sobre el electrodo de FC con un tiempo de 15 segundos.



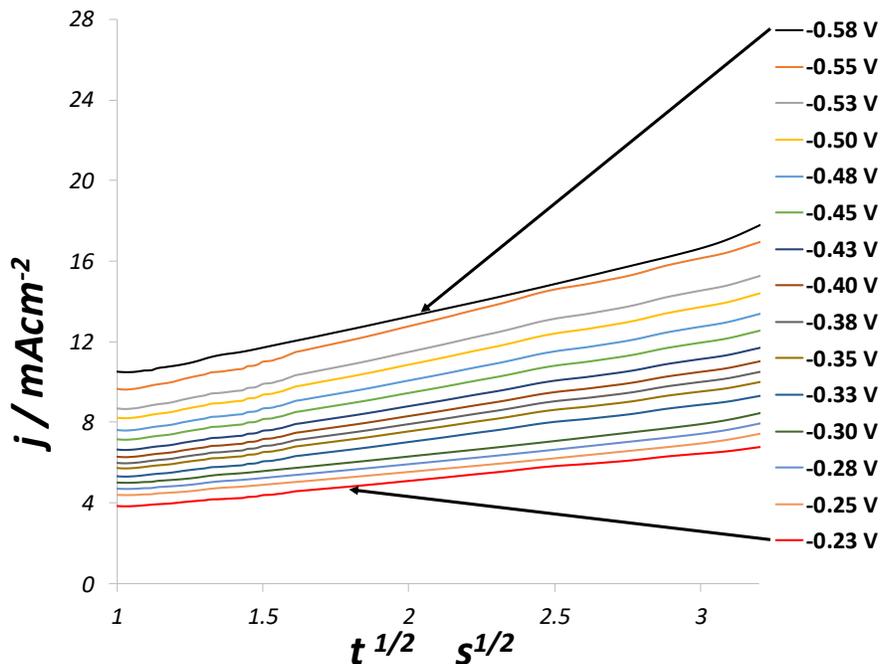


Figura 4.18 Gráfica del j vs $t^{1/2}$ experimental según la ecuación (4.10).

El coeficiente de difusión calculado fue de $5.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, mientras que el número de núcleos en función del sobre potencial se da en la Tabla 4.4. Note que el número de núcleos incrementa a medida que aumenta en valor absoluto el potencial aplicado en la superficie del electrodo.

Tabla 4.4 Número de núcleos formados sobre el electrodo de fibra de carbono a diferentes potenciales aplicados.

E/V	$N_0 \times 10^{-8} / \text{cm}^{-2}$
-0.58	1.52
-0.55	1.54
-0.53	1.53
-0.5	1.49
-0.48	1.49
-0.45	1.43
-0.43	1.39
-0.40	1.37
-0.38	1.36
-0.35	1.34
-0.33	1.34
-0.30	1.22
-0.28	1.20
-0.25	1.21
-0.23	1.18

Se realizó un estudio electroquímico de la electrodeposición de paladio sobre FC de 7 μm de Φ crítico a partir de una solución acuosa que contenía 0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl como electrolito soporte, en condiciones de sobrepotencial mediante estudios voltamperométricos y potencioestáticos. El estudio voltamperométrico indica que el proceso de electrodeposición de paladio está controlado radialmente por difusión, lo que se ve favorecido a velocidades de barrido lentas. Del estudio potencioestático, el valor del coeficiente de difusión es $5.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. El valor del coeficiente de difusión obtenido en el electrodo CF, puede considerarse un coeficiente de difusión aparente, ya que su valor se incrementa respecto al obtenido con electrodos convencionales debido a la influencia de la difusión radial.

4.4 Ultramicroelectrodo Artesanal de Paladio (Pd) Φ_c :

50, 30 y 10 μm .

SUBSTRATO	Ultramicroelectrodos Artesanales de Pd con un Φ Crítico de 50, 30 y 10 μm
pH	5
SISTEMA	0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl
REACCIÓN ELECTROQUÍMICA	$(\text{PdCl}_4)^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}^0 + 4\text{Cl}^-$

4.4.1 Estudio Voltamperométrico

En la Figura 4.19, se muestra un Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema 0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl sobre ultramicroelectrodos de Paladio de distintos diámetros críticos. Nótese que el Voltamperograma registrado sobre el UME de Pd de 10 μm presenta una mayor densidad de corriente a diferencia de los UME de Pd 30 μm y 50 μm . Esto se debe a que la difusión radial aumenta a medida que el tamaño del UME disminuye. El transporte de masa en Ultramicroelectrodos, adopta un perfil semiesférico (difusión radial). A diferencia de un electrodo convencional, las corrientes generadas en los ultramicroelectrodos dependen de su



geometría. La difusión radial, mejora en gran medida el transporte de masa y desde la superficie del electrodo. Como resultado, la densidad de corriente registrada en este UME de 10 μm está asociada con una mayor difusión radial en comparación con los otros electrodos que experimentan una difusión planar [14].

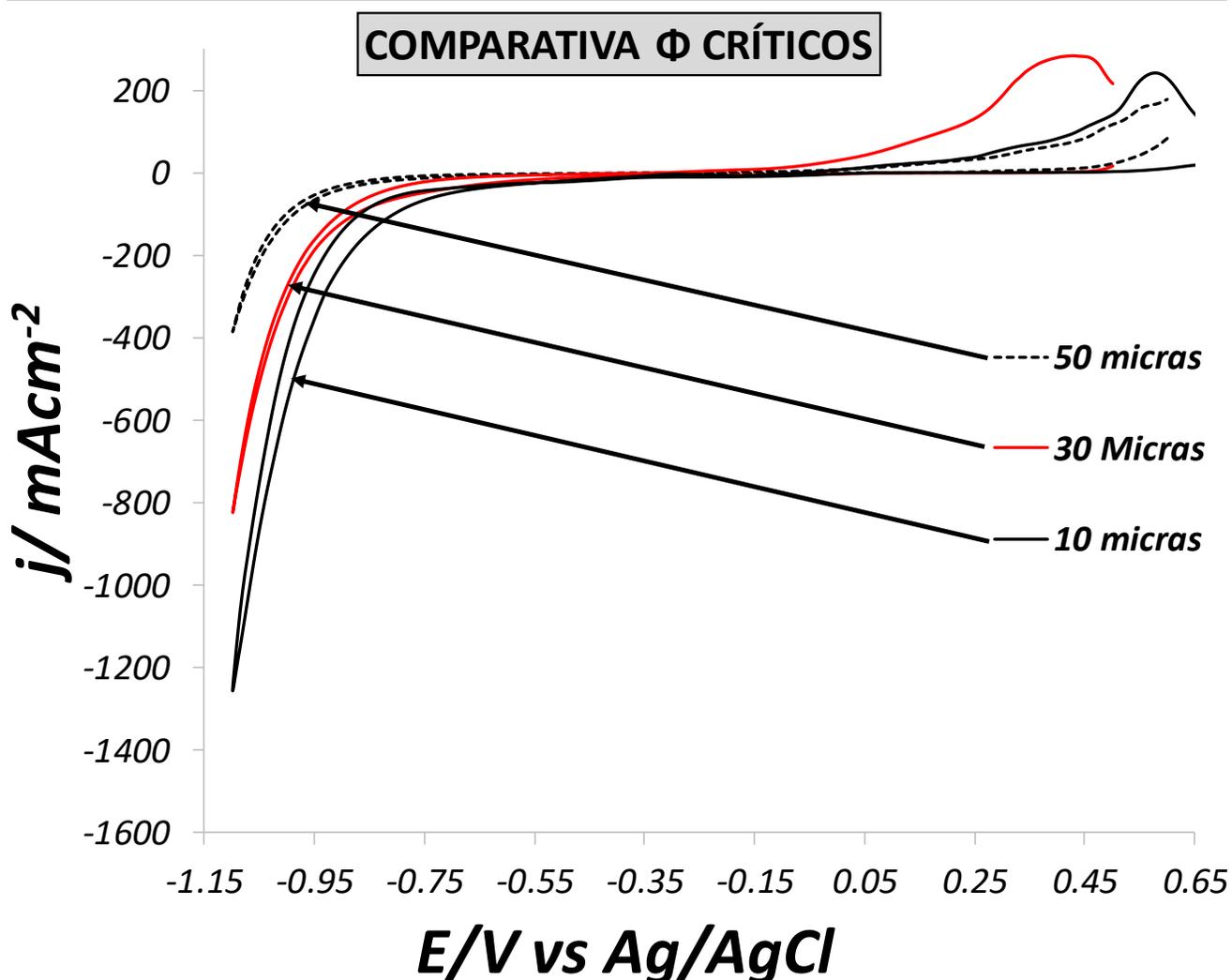


Figura 4.19 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos a partir del sistema UME Φ Pd 50, 30 y 10 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5. Con una velocidad de barrido de 80 mVs^{-1} .

En las Figuras 4.20a-c, se muestran los voltamperogramas obtenidos a partir de los UME's de Pd con diámetro crítico de 50, 30 y 10 μm . En la que se señalan los picos obtenidos en cada uno de ellos.

En la Figura 4.20a, se esquematiza un Voltamperograma cíclico, en la que el barrido se inició en la región de corriente nula donde no se observan procesos

electroquímicos, continuando el barrido se aprecia la formación de un pico A (0-20 V), mismo que este asociado al proceso de reducción del Paladio sobre la superficie del ultramicroelectrodo. En -1.1 V, se invierte el sentido del barrido hacia la región anódica y se detectan 2 picos, B y C en 0.53 y 0.50 V, respectivamente; mismos que están asociados a la disolución del Paladio electrodepositado en el barrido directo.

Se preparó una solución que contenía solo el electrolito soporte, NH_4Cl con una concentración de 1 M, para verificar la presencia de metal en el sistema a analizar. Una comparación entre el Voltamperograma que contiene el electrolito soporte y el Voltamperograma que contiene el metal se muestra en la misma figura 4.10a. A diferencia del electrolito soporte, que no exhibe ningún proceso electroquímico y tiene una menor densidad de corriente, el Voltamperograma en la solución que contiene Pd exhibe procesos de reducción y oxidación debido a su naturaleza electroquímica. Ver Figura 4.10a.

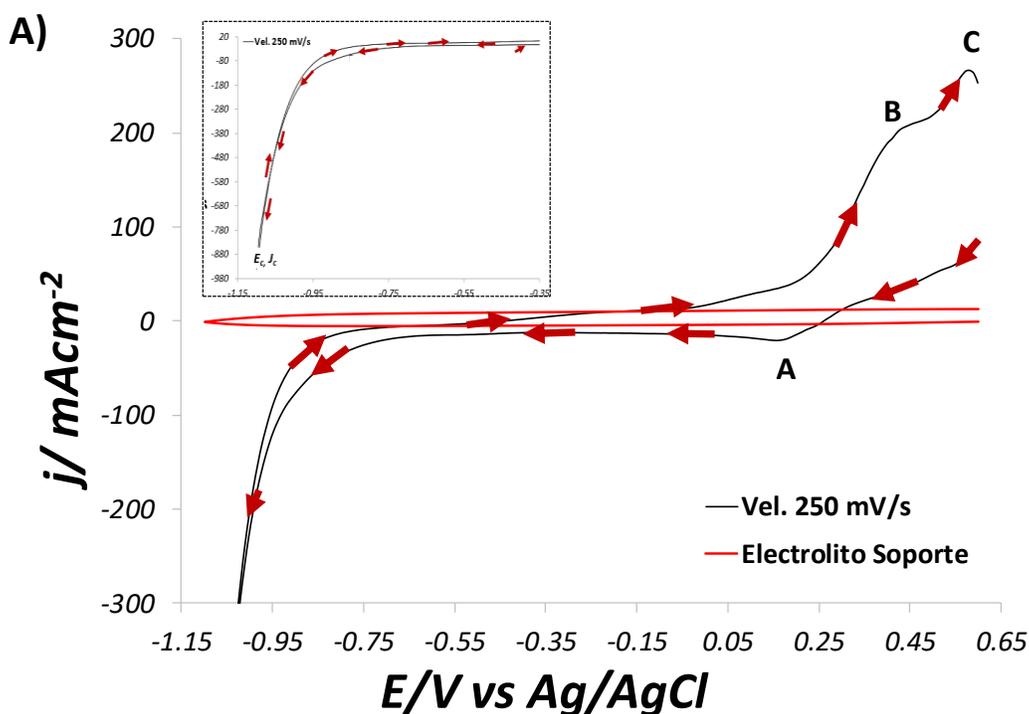


Figura 4.20a Voltamperograma cíclico obtenidos a partir del sistema UME Φ Pd $50 \mu\text{m}$ /0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl pH=5. Con una velocidad de barrido de 250 mVs^{-1} . Electrolito soporte (línea color rojo).

En la Figura 4.20b, se esquematiza un Voltamperograma cíclico, en la que el barrido se inició en la región de corriente nula donde no se observan procesos electroquímicos, continuando el barrido se aprecia la formación de un pico A (0.176 V), mismo que este asociado al proceso de reducción del Paladio sobre la superficie del ultramicroelectrodo. En -1.1 V, se invierte el sentido del barrido hacia la región anódica y se detecta un pico B en 0.214 V, respectivamente, mismo que está asociados a la disolución del Paladio electrodepositado en el barrido directo. La presencia de pequeños picos como el rotulado como el 1 (-0.227 V) está asociado a la adsorción de Hidrógeno en el sistema. La misma figura muestra una comparación de voltamperogramas que contienen el metal y los que contienen el electrolito soporte. El Voltamperograma en una solución que contiene Pd exhibe procesos de reducción y oxidación debido a su naturaleza electroquímica, a diferencia del electrolito soporte, que tiene una menor densidad de corriente y no exhibe ningún proceso electroquímico. Figura 4.20b.

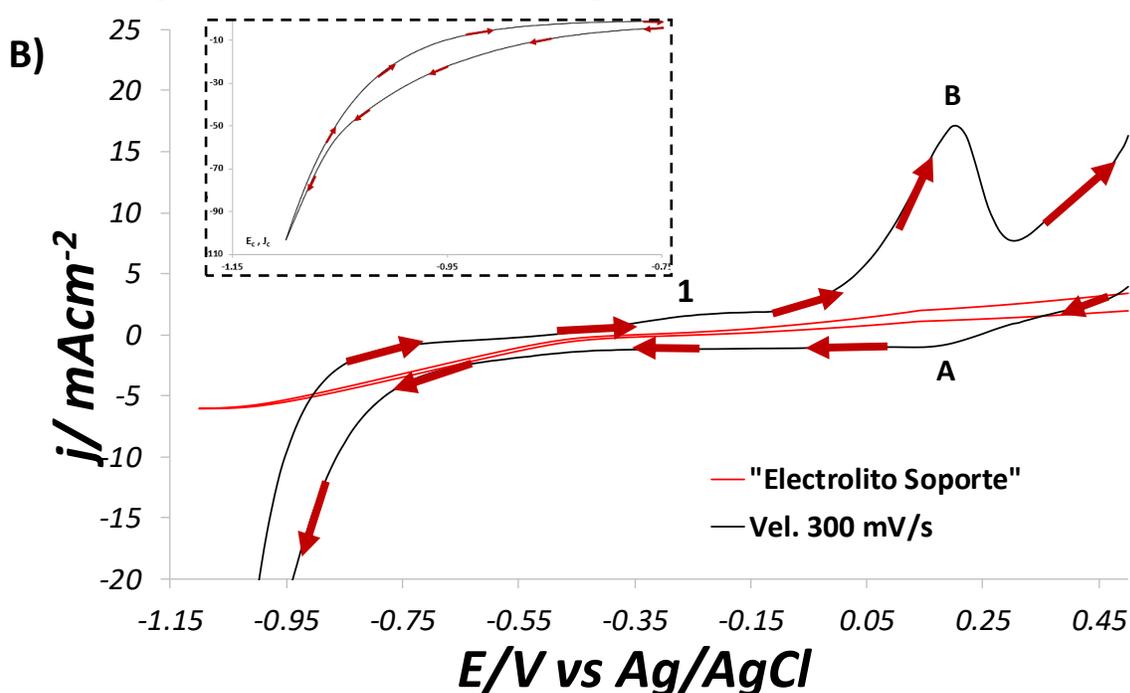


Figura 4.20b Voltamperograma cíclico obtenidos a partir del sistema UME Φ Pd 30 μm /0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Con una velocidad de barrido de 300 mVs⁻¹. Electrolito soporte (línea color rojo).

En la Figura 4.20c, se esquematiza un Voltamperograma cíclico, en la que el barrido se inició en la región de corriente nula donde no se observan procesos

electroquímicos, continuando el barrido se aprecia la formación de un pico A (0.53 V), mismo que este asociado al proceso de reducción del Paladio sobre la superficie del ultramicroelectrodo. En -1.1 V, se invierte el sentido del barrido hacia la región anódica y se detecta un potencial de cruce (E_{cruce}) en -0.60 V, mismo que está asociado a la aparición de un fenómeno autocatalítico del sistema, el barrido continua y se detecta la presencia de un pico (1) en 0.33 V, mismo que está asociado a la adsorción de Hidrógeno en el sistema, posteriormente se observa la presencia de un pico B en 0.60 V, mismo que está asociado a la disolución de Paladio electrodepositado durante el barrido directo. Ver Figura 4.22c.

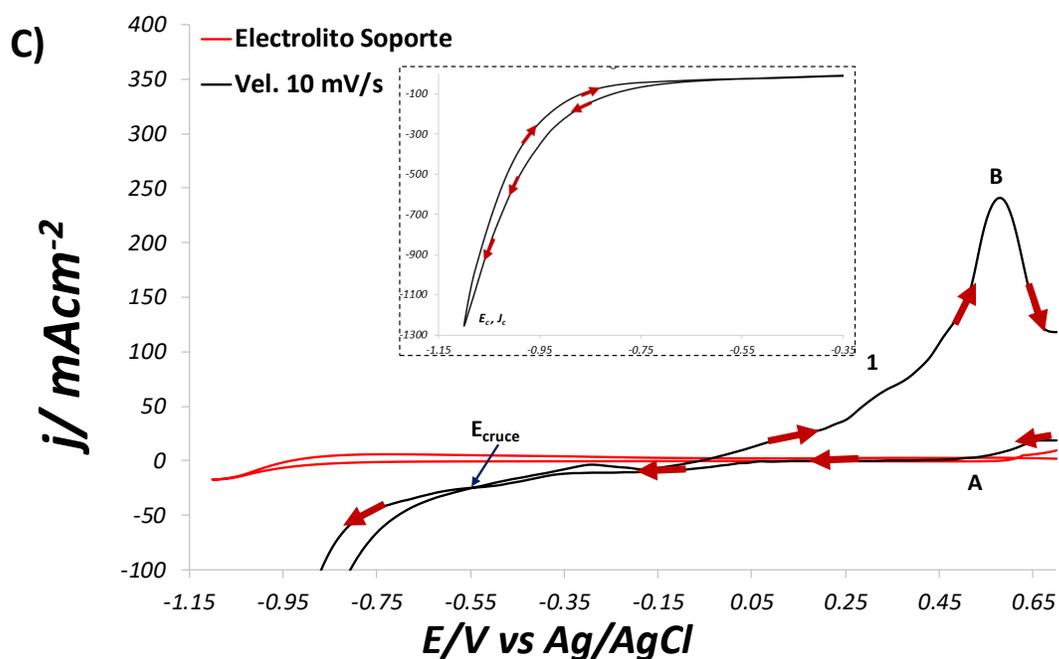


Figura 4.20c Voltamperograma cíclico obtenidos a partir del sistema UME Φ Pd 10 μm /0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl pH=5. Con una velocidad de barrido de 300 mVs⁻¹. Electrolito soporte (línea color rojo).

Se realizó un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido para investigar cómo la velocidad de barrido afectaba el proceso de electrodeposición de Paladio sobre varios substratos de diferentes tamaños críticos. La Figura 4.21a, b y c muestran voltamperogramas cíclicos en los que se observa que la densidad de corriente asociada con cada pico disminuye con la velocidad en una relación directa, lo que indica una reacción rápida. Esto probablemente conduce a la transferencia electrónica a altas velocidades de barrido. Ver Figura 4.21a, b y c.

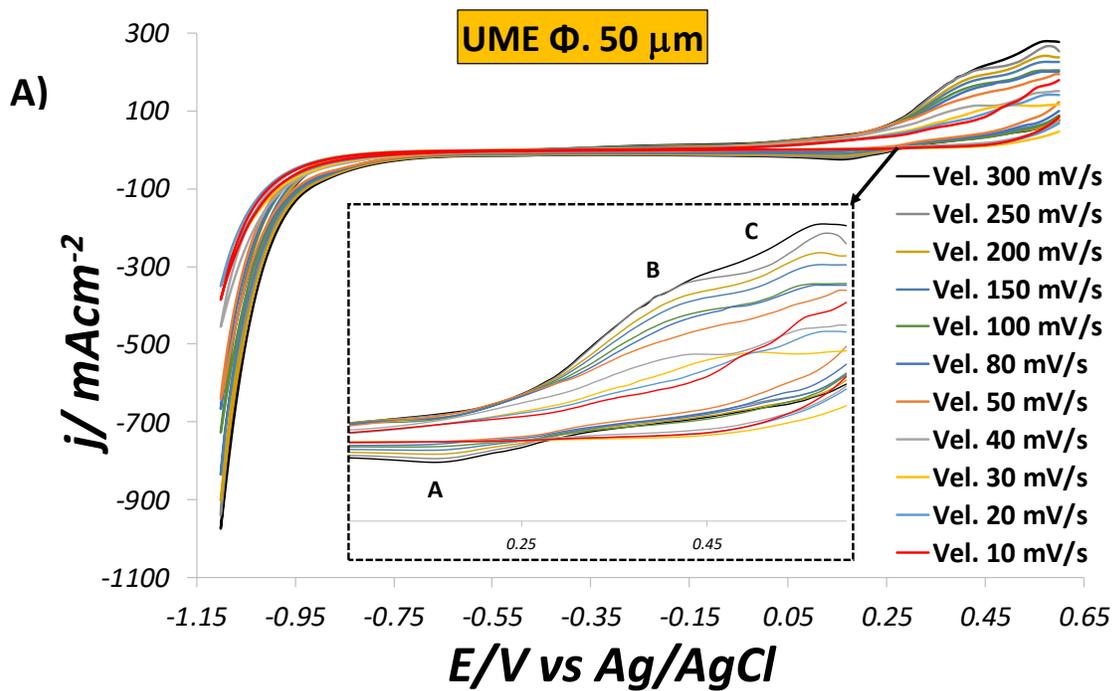


Figura 4.21a. Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema UME Pd Φ 50 μm /0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl. A una temperatura de 25°C. pH=5.

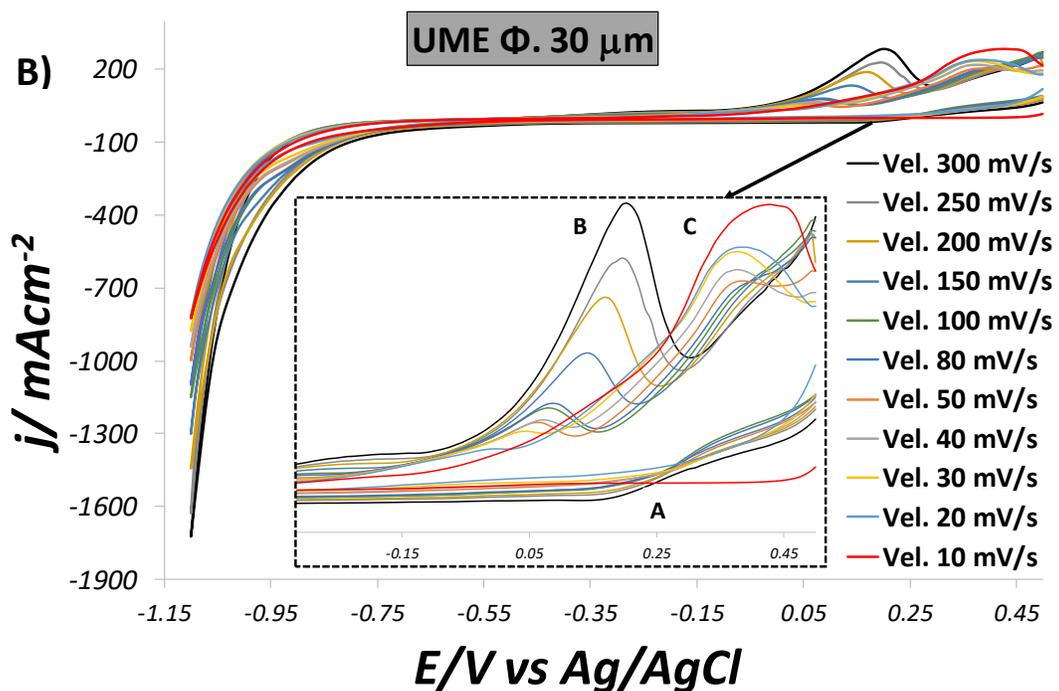


Figura 4.21b Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema UME Pd Φ 30 μm /0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl. A una temperatura de 25°C. pH=5.

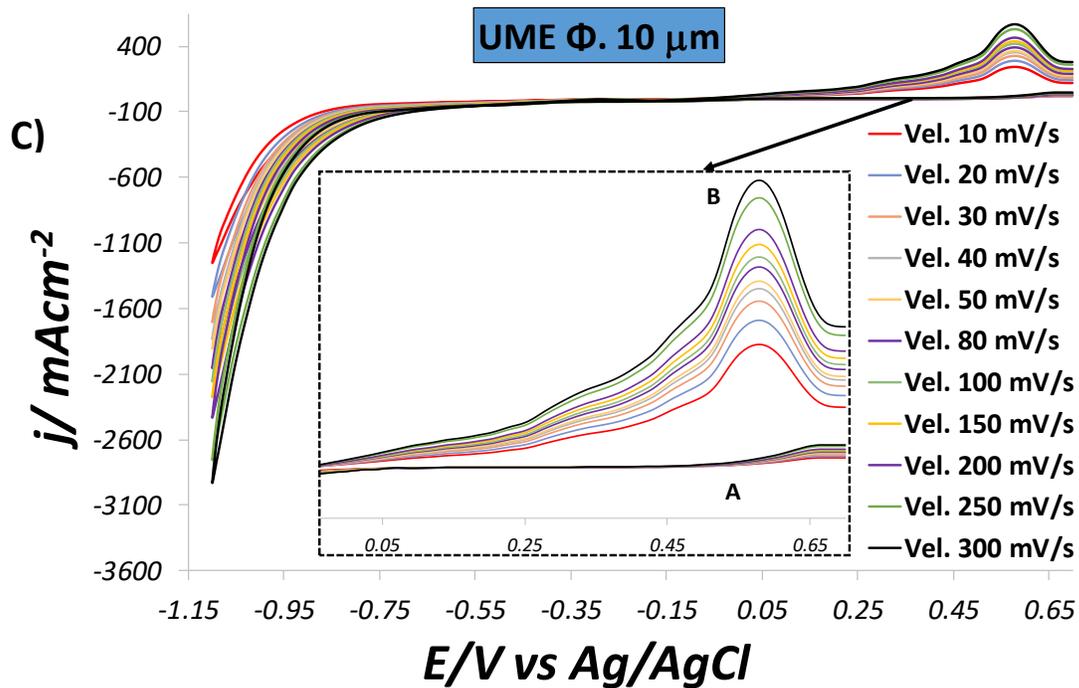


Figura 4.21c Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema UME Pd Φ 10 μm /0.001 M $\text{PdCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$. A una temperatura de 25°C. pH=5.

4.4.2 Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido

El trazado de corriente de pico vs. la raíz cuadrada de la velocidad de barrido se realizó utilizando la ecuación 4.1. El trazado mostró un comportamiento lineal, lo que indica que la difusión controla el sistema. Ver Figura 4.22.

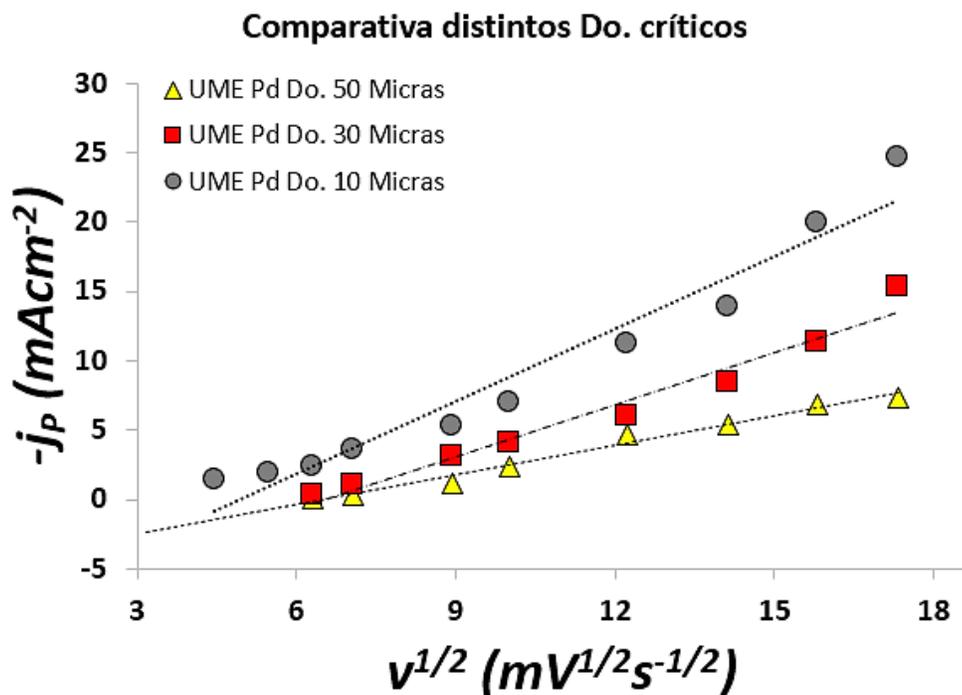


Figura 4.22 Trazado de la corriente de pico vs $v^{1/2}$ del sistema a 25°C.

4.4.3 Estudio Cronoamperométrico

Es a través de los mecanismos de crecimiento y nucleación que se produce la formación de fases en la superficie del electrodo. Los transitorios o cronoamperogramas de densidad de corriente proporcionan información valiosa acerca de la cinética de la electrodeposición. Es por ello que con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema UME Pd Do. 50, 30, 10 μm / 0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl , se aplicó un pulso de potencial durante un tiempo t (s), a cada sistema suficiente para provocar el proceso de nucleación y crecimiento del Pd. Así mismo se efectuó un estudio cronoamperométrico a diferentes potenciales que permiten estudiar la variación de la corriente contra el tiempo.

En la figura 4.23a-c se esquematizan los distintos transitorios de corriente obtenidos a diferentes potenciales obtenidos a partir de los diámetros críticos previamente mencionados, en el que se aprecia un decaimiento de la densidad de corriente exponencial.

Es interesante notar que estos transitorios exhiben las características típicas de un proceso de nucleación y crecimiento capa por capa [15]. La corriente disminuye en los transitorios reportados a tiempos cortos, donde esta corriente corresponde a la carga de doble capa. Se ha llegado a la zona de difusión planar cuando la corriente se mantiene constante después de una caída inicial. En todos los casos, se registra una mayor cantidad de corriente a mayores potenciales, lo que está relacionado con una mayor cantidad de metal electrodepositado.



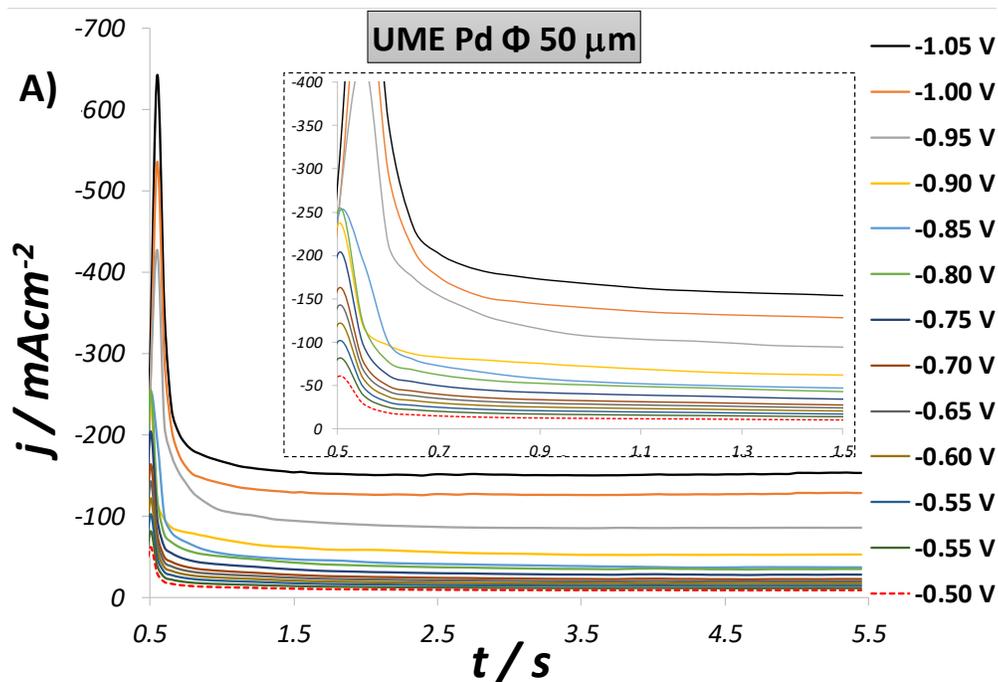


Figura 4.23a Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema UME Pd Φ 50 μm /0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

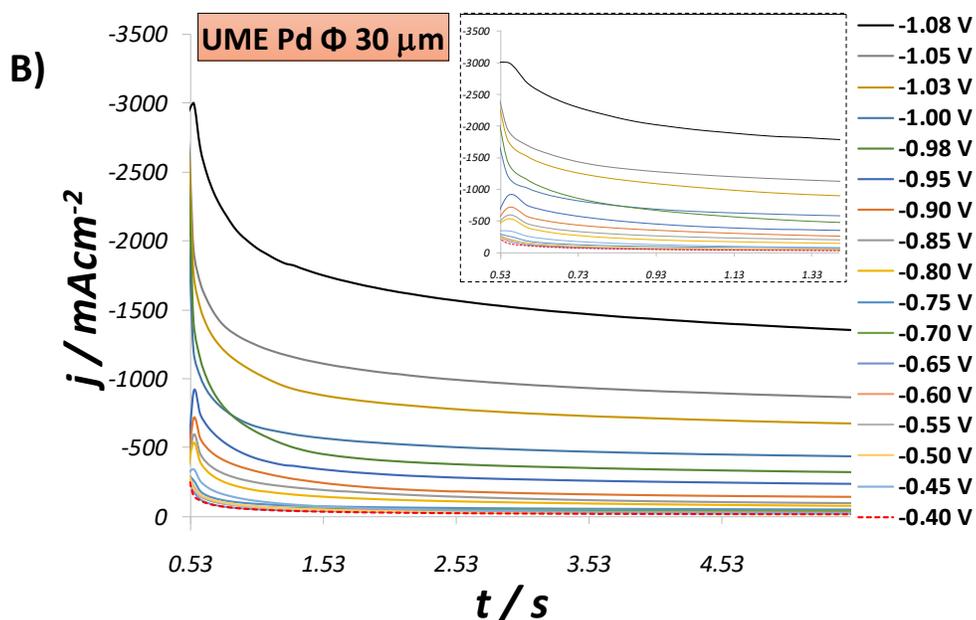


Figura 4.23b Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema UME Pd Φ 30 μm /0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

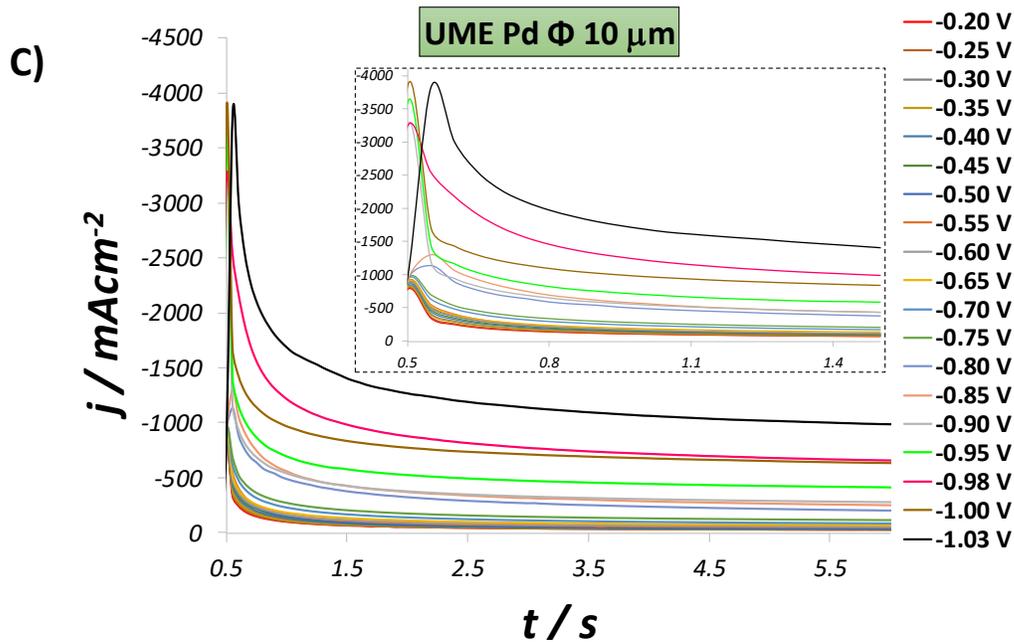


Figura 4.23c Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema UME Pd Φ $50 \mu\text{m}$ /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.

La Figura 4.25 muestra una comparación de los transitorios obtenidos a -0.50 V sobre los ultramicroelectrodos de Pd con los diámetros críticos de 50, 30 y $10 \mu\text{m}$. Nótese una mayor cantidad de densidad de corriente para el UME de $10 \mu\text{m}$, mientras que se tiene una menor densidad de corriente para el UME de $30 \mu\text{m}$. En el subtema 4.4.1 se explicó este fenómeno. Ver Figura 4.24.

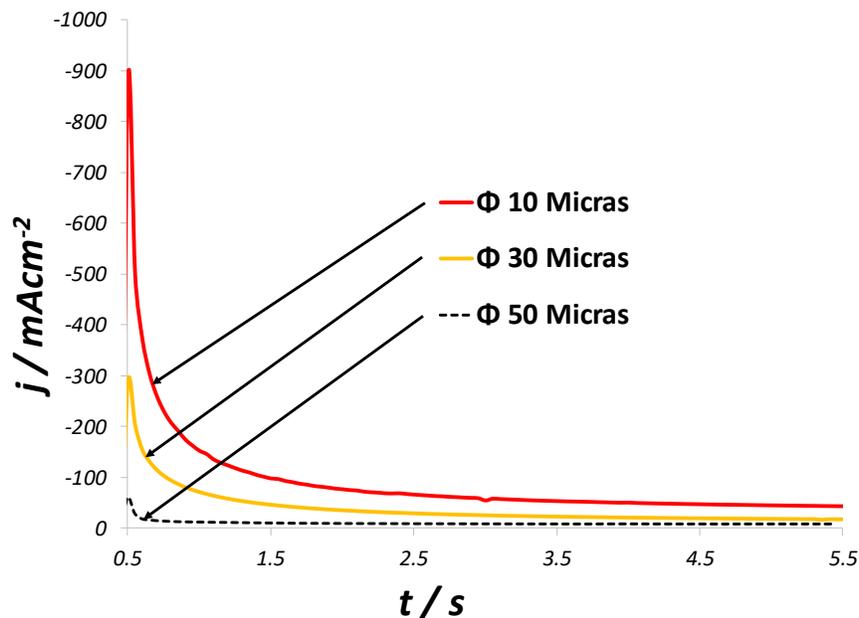


Figura 4.24 Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo a partir del sistema UME Pd Φ 50, 30 y $10 \mu\text{m}$ /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.

Para poder determinar los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento. Barin y Correia *et al* derivaron un modelo justificando las condiciones de la frontera que aparecen este tipo de electrodos (Ultramicroelectrodos UME's) [9]. En un ultramicroelectrodo se observa una corriente que aumenta y no se observa la formación de un máximo definido. Esto significa que sobre el ultramicroelectrodo se forma un núcleo y este comienza a crecer formando capa sobre capa, es decir los transitorios tienen la forma típica que se obtiene sobre un ultramicroelectrodo, además de que el sistema se encuentra controlado por difusión, mismo fenómeno característico en los ultramicroelectrodos.

4.4.4 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”

Generalmente la formación de nuevas fases es producida a través de mecanismos de crecimiento y nucleación, los correspondientes transitorios de densidad de corriente proporcionan información importante sobre la cinética de la electrodeposición. Es por ello que mediante el uso de modelos matemáticos es posible determinar los parámetros cinéticos sobre la superficie del UME. El modelo utilizado fue el de Barin *et al* para una nucleación del tipo instantánea [9] que considera una difusión esférica hacia un UME en forma de disco y una nucleación del tipo instantánea. En este modelo la dependencia de la corriente con el tiempo puede ser descrita por las ecuaciones 4.2 y 4.3.

La Figura 4.25a-c muestra la comparación de un transitorio de densidad de corriente experimental con un transitorio de corriente teórico generado por un ajuste no lineal a los datos experimentales de los 3 tipos de UMEs utilizados (Φ 50, 30 y 10 μm) utilizando la ecuación (4.14). Es evidente que el modelo propuesto describe adecuadamente el comportamiento experimental del transitorio de corriente, obteniendo valores muy pequeños del valor de (chi cuadrado) R^2 de órdenes a la 10^{-9} en la mayoría de todos los transitorios. Ver Figura 4.25a-c.



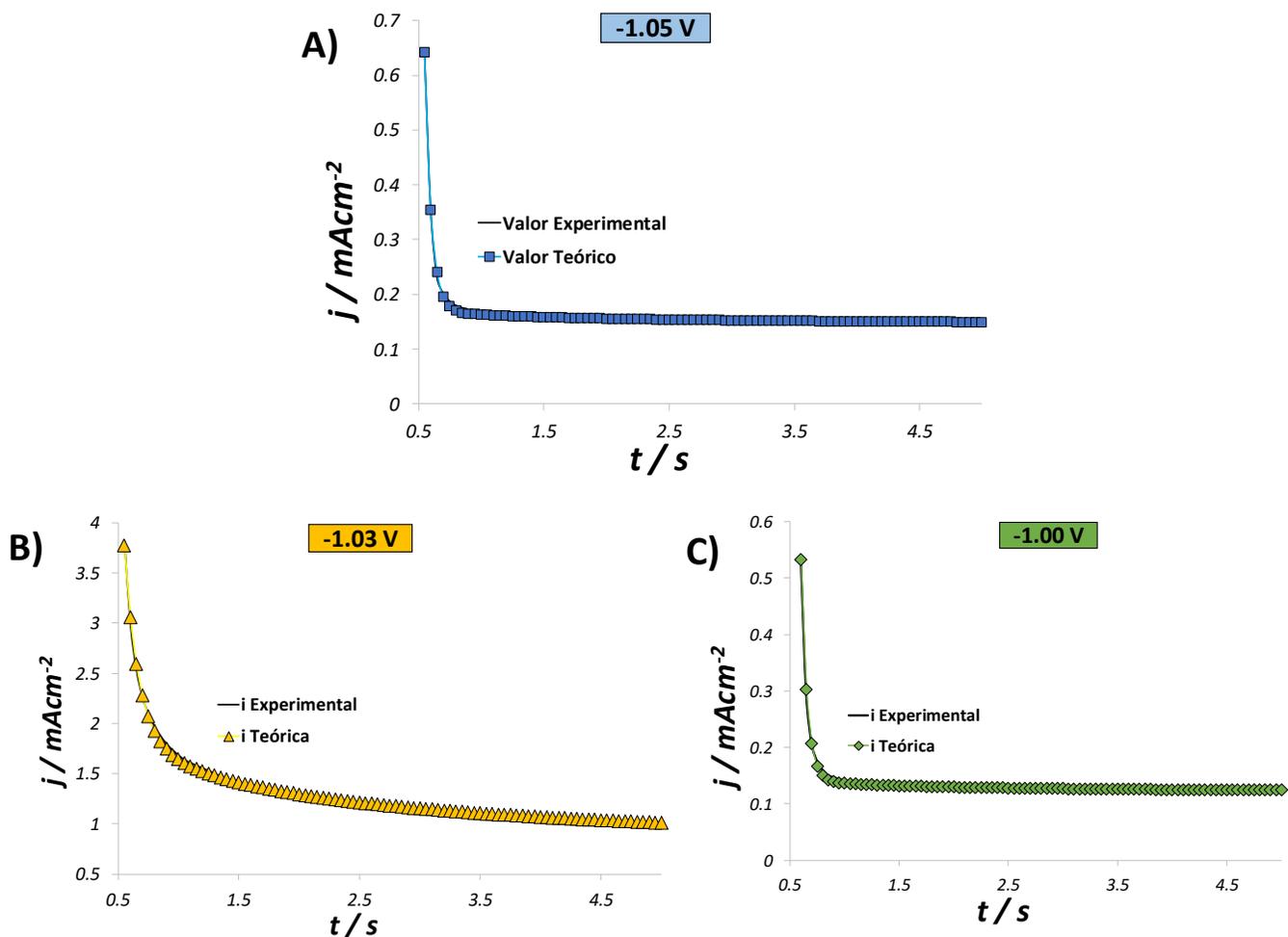


Figura 4.25a, b y c. Ajuste de diversos transitorios con potencial de -1.05 V, -1.03 V y -1.00 V para UME de Φ 50 (A), 30 (B) y 10 (C) μm respectivamente a partir del sistema 0.001M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl .

A través de estos ajustes no lineales, fue posible calcular parámetros cinéticos del sistema. En la tabla 4.5 se reportan los valores obtenidos respecto al número de sitios activos y el coeficiente de difusión. Nótese que en los 3 tipos de UMEs el valor del coeficiente de difusión fue dependiente del potencial en una relación directa, a medida que incrementa el potencial absoluto aumenta el valor del coeficiente de difusión. Esto podría deberse a que la mayor cantidad de energía proporcionada al sistema hará que las especies presentes en el *bulk* lleguen a la superficie del ultramicroelectrodo más rápidamente. Existen valores grandes para el coeficiente de difusión, esto probablemente se debe a que los transitorios experimentales se encuentran fuera del límite de la aplicación de la ecuación.



Además, fue posible calcular el número de sitios activos de nucleación, mismos que son mostrados en el tabular 4.5. Nótese que para los UME's de Pd Φ 50 y 30 μm , N_0 aumenta exponencialmente conforme disminuye el potencial aplicado, desde un punto de vista absoluto, para el UME Pd Φ 10 μm los valores no presentan cambios significativos conforme se van aplicando los pulsos de potencial. Para los sistemas analizados, existe una importante contribución de difusión radial sobre el Pd-UME-10 μm , mientras que los Pd-UME-30 y 50 μm presenta una difusión planar del microelectrodo durante la electrodeposición de Paladio.

Conforme lo reportado según la literatura, la difusión radial mejora significativamente el transporte de masa hacia y desde la superficie del electrodo. Como resultado, la densidad de corriente en un UME bajo condiciones de difusión radial es significativamente superior a la de un electrodo que experimenta difusión planar. Además, los electrodos pequeños y bajas velocidades de barrido se benefician de la difusión radial, mientras que los electrodos grandes y altas velocidades de barrido se benefician de la difusión planar [16].



Tabla 4.5 Parámetros cinéticos calculados con el modelo de Barin et al para UME (50,30 y 10 μm).

UME de Pd Φ. 50 μm			UME de Pd Φ. 30 μm			UME de Pd Φ. 10 μm		
(-) E mV	D cm ² s ⁻¹	No. cm ⁻² × 10 ¹¹	(-) E mV	D cm ² s ⁻¹	No. cm ⁻² × 10 ⁰⁷	(-) E mV	D cm ² s ⁻¹	No. cm ⁻² × 10 ⁰⁸
1.05	4.76 × 10 ⁻⁰⁵	0.45	1.08	4.12 × 10 ⁻⁰⁵	0.02	1.03	9.06 × 10 ⁻⁰⁴	0.01
1.00	3.96 × 10 ⁻⁰⁵	0.65	1.05	6.71 × 10 ⁻⁰⁶	0.15	1.00	6.13 × 10 ⁻⁰⁴	0.01
0.95	2.11 × 10 ⁻⁰⁵	1.23	1.03	6.06 × 10 ⁻⁰⁶	0.17	0.98	4.40 × 10 ⁻⁰⁴	0.02
0.90	1.88 × 10 ⁻⁰⁵	1.38	1.00	5.27 × 10 ⁻⁰⁶	0.21	0.95	3.08 × 10 ⁻⁰⁴	0.03
0.85	6.34 × 10 ⁻⁰⁶	3.72	0.98	5.04 × 10 ⁻⁰⁶	0.26	0.90	1.06 × 10 ⁻⁰⁴	0.10
0.80	6.99 × 10 ⁻⁰⁶	4.10	0.95	4.75 × 10 ⁻⁰⁶	0.31	0.85	9.65 × 10 ⁻⁰⁵	0.11
0.75	5.57 × 10 ⁻⁰⁶	4.66	0.90	4.75 × 10 ⁻⁰⁶	3.12	0.80	2.21 × 10 ⁻⁰⁵	0.50
0.70	3.44 × 10 ⁻⁰⁶	6.64	0.85	4.58 × 10 ⁻⁰⁶	2.54	0.75	1.55 × 10 ⁻⁰⁵	0.72
0.65	3.91 × 10 ⁻⁰⁶	7.54	0.80	4.35 × 10 ⁻⁰⁶	2.67	0.70	8.60 × 10 ⁻⁰⁶	1.30
0.60	3.35 × 10 ⁻⁰⁶	7.76	0.75	4.06 × 10 ⁻⁰⁶	3.14	0.65	6.87 × 10 ⁻⁰⁶	1.62
X̄	1.56 × 10⁻⁰⁵	3.82	0.70	3.77 × 10 ⁻⁰⁶	3.91	X̄	2.30 × 10⁻⁰⁴	5.54
			0.65	3.48 × 10 ⁻⁰⁶	4.26			
			0.60	3.19 × 10 ⁻⁰⁶	5.42			
			X̄	7.48 × 10⁻⁰⁶	2.57			

4.5 Compilado de parámetros cinéticos obtenidos a partir del sistema $(PdCl_4)^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd^0 + 4Cl^-$

La tabla 4.6 muestra los parámetros cinéticos promedio logrados a partir de los ajustes no lineales mediante la aplicación de pulsos de potencial a los transitorios experimentales. Es relevante señalar que, al realizar estos ajustes, al contrastar los valores teóricos con los experimentales, se registraron valores muy reducidos de r^2 (chi cuadrado), con ordenes desde el 10^{-07} .

Puede observarse que los valores del coeficiente de difusión se mantuvieron relativamente constantes, entrando algunos subsistemas dentro de los órdenes comúnmente observados 10^{-06} y 10^{-08} , como es el caso de los valores promedio de fibra de carbono comercial $\Phi 11 \mu m$ y el paladio artesanal $\Phi 11 \mu m$, sin embargo, existen casos en los que el valor del coeficiente de difusión tiene órdenes mayores, esto pudiera deberse a que los transitorios experimentales se encuentran fuera del límite de la ecuación, sin embargo en estos subsistemas se suscita un fenómeno en el que a valores de potencial mayores (absoluto) se favorece el incremento en el valor de órdenes en el coeficiente de difusión (velocidades más altas) esto se debe a que los contraiones que están muy cerca de la superficie se van a sentir más fuertemente atraídos, debido a que la intensidad del campo eléctrico, esto va a permitir que la superficie se recubra más rápidamente. Respecto al número de sitios activos, se tiene un valor mayor en el electrodo de Paladio $\Phi 50 \mu m$ Artesanal, esto debido a que una mayor área superficial puede propiciar la formación de los mismos. Finalmente, en lo que respecta al producto de la velocidad de nucleación con el número de sitios activos, se tiene un valor mayor en el ultramicroelectrodo de fibra de Carbono $\Phi 11 \mu m$ Comercial, para estos subsistemas hubo una tendencia en la que a mayores potenciales (valor absoluto) se tenían ordenes menores de este cociente, esto debido a que existe una neutralización rápida de la superficie por lo que no favorece el crecimiento de los núcleos, además de que todas las partículas que llegan a la superficie del electrodo deberán perder su energía cinética.



Tabla 4.6 Parámetros cinéticos del sistema $(PdCl_4)^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd^0 + 4Cl^-$

Ultramicroelectrodos	Modelo Matemático/Ecuación	AN_∞ (s⁻¹)	D (cm²/s)	N_0 (cm⁻²)
<i>Fibra de Carbono Φ 11 μm Comercial</i>	<i>Barin et al</i>	2.06×10^{11}	2.04×10^{-06}	-----
<i>Platino Φ 25 μm Comercial</i>	<i>Barin et al, Ecuación Cottrell</i>	4.59×10^{15} -----	$3.05 \times 10^{-05} /$ 4.87×10^{-05}	----- -----
<i>Fibra de Carbono Φ 07 μm Comercial</i>	Regresión lineal	-----	5.12×10^{-5}	1.38×10^{-08}
<i>Paladio Φ 50 μm Artesanal</i>	<i>Barin et al</i>	-----	1.56×10^{-05}	3.82×10^{11}
<i>Paladio Φ 30 μm Artesanal</i>	<i>Barin et al</i>	-----	7.48×10^{-06}	2.57×10^{07}
<i>Paladio Φ 10 μm Artesanal</i>	<i>Barin et al</i>	-----	2.30×10^{-04}	5.54×10^{08}

Referencias

1. Lira Gomez, P., García Correa, U., & García Sanchez, E. (2014). *Minerales, materiales y medio ambiente* (Primera). Universidad Autónoma de Zacatecas.
2. Bravo Rodriguez, A. S. (2017). *Síntesis y caracterización electroquímica de nanocúmulos magnéticos de Paladio a partir de soluciones Amoniacales* [Tesis que para obtener el grado de Maestro en Química]. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
3. Roman, A. J., Sevilla, J. M., Pineda, T., & Blázquez, M. (2001). A study on maxima and inverted peaks in cyclic voltammetry. Electrochemical reduction of pyridine-4-aldoxime at an HMDE. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 517(1), 15-19. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00653-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00653-2)
4. Grdeń, M., Łukaszewski, M., Jerkiewicz, G., & Czerwiński, A. (2008). Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. *Electrochimica Acta*, 53(26), 7583-7598. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.046>
5. Milhano, C., & Pletcher, D. (2008). The electrodeposition and electrocatalytic properties of copper–palladium alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 614(1), 24-30. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.11.001>
6. Hsieh, M.-W., & Whang, T.-J. (2013). Electrodeposition of PdCu alloy and its application in methanol electro-oxidation. *Applied Surface Science*, 270, 252-259. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.012>
7. Jackson, E., & Pantony, D. A. (1971). Investigations in platinum metal group electrochemistry: II The Pd(II)-Pd reduction. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1(4), 283-291. <https://doi.org/10.1007/BF00688651>
8. Delahay, P. (1953). Theory of Irreversible Waves in Oscillographic Polarography. *Journal of the American Chemical Society*, 75(5), 1190-1196. <https://doi.org/10.1021/ja01101a054>

9. Barin, C. S., Correia, A. N., Machado, S. A. S., & Avaca, L. A. (2000). The effect of concentration on the electrocrystallization mechanism for copper on platinum ultramicroelectrodes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 11, 175-181. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532000000200013>
10. Myland, J. C., & Oldham, K. B. (2004). Cottrell's equation revisited: An intuitive, but unreliable, novel approach to the tracking of electrochemical diffusion. *Electrochemistry Communications*, 6(4), 344-350. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.01.013>
11. Rezaei, M., Tabaian, S. H., & Haghshenas, D. F. (2013). Electrochemical nucleation of palladium on graphene: A kinetic study with an emphasis on hydrogen co-reduction. *Electrochimica Acta*, 87, 381-387. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.092>
12. Rojas-Hernández, A., Ramírez, M. T., Ibáñez, J. G., & González, I. (1991). Construction of Multicomponent Pourbaix Diagrams Using Generalized Species. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(2), 365-371. <https://doi.org/10.1149/1.2085590>
13. Peña, M. J., Celdran, R., & Duo, R. (1994). Electrodeposition study on ultramicroelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 367(1-2), 85-92. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03028-N](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03028-N)
14. Ching, S., Dudek, R., & Tabet, E. (1994). Cyclic Voltammetry with Ultramicroelectrodes. *Journal of Chemical Education*, 71(7), 602. <https://doi.org/10.1021/ed071p602>
15. Li, F., & Albery, W. J. (1992). A novel mechanism of electrochemical deposition of conducting polymers: Two-dimensional layer-by-layer nucleation and growth observed for poly(thiophene-3-acetic acid). *Electrochimica Acta*, 37(3), 393-401. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87027-W](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87027-W)



16. Corona-Castro, J. A., Álvarez-Romero, G. A., Rivera, M., Sausedo-Solorio, J. M., Rios-Reyes, C. H., & Mendoza-Huizar, L. H. (2020). A Kinetic Study of Silver Electrodeposition Onto Pt Ultramicroelectrodes From Amoniacal Solutions. *Croatica Chemica Acta*, 93(3), 237-243. <https://doi.org/10.5562/cca3771>





Capítulo V

ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE HIERRO Fe

5.1 Electrodo Artesanal de Au Φ . crítico de 70 μm .

SUBSTRATO	Electrodo Au Artesanal con un Φ Crítico 70 μm
pH	3
SISTEMA	0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4
REACCIÓN ELECTROQUÍMICA	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 8e^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$

5.1.1 Estudio Voltamperométrico

La Figura 5.1, muestra un Voltamperograma registrado a una velocidad de barrido de 80 mVs^{-1} para el sistema Au Artesanal Φ 70 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 , cuando se somete a un barrido de potencial de 0.5 a -1.5 V. El barrido se inició en la región de corriente nula, donde no se observan procesos electroquímicos en la superficie del electrodo; Se continúa el barrido en dirección catódica y aproximadamente en 0.3 V se aprecia la formación de un Pico A (El pico A puede estar asociado a uno de los dos fenómenos posibles, que son la adsorción y un depósito a subpotencial), posteriormente continua el barrido hacia la zona anódica en donde se observa el inicio de la disminución de la corriente E_{crist} (-0.66 V), lo cual se debe a un proceso de electrocristalización. El barrido continúa y se observa la presencia de un pico B (-1.1 V) el cual se asocia a la reducción del metal sobre el sustrato, el barrido sigue y se invierte el sentido hacia la zona catódica en -1.5 V y se detecta un potencial de cruce E_{cruce} (-1.3 V), mismo que se ha relacionado con un efecto autocatalítico del sistema. El sentido del barrido continua y se determina un segundo potencial de cruce E_{quia} (-0.9 V), que puede atribuirse al potencial de



equilibrio aparente. Continuando en esta dirección un pico C en (-0.4 V), mismo que está asociado a la disolución del metal electrodepositado. La misma figura 5.10a muestra una comparación de voltamperogramas en la que uno contiene el metal y el otro únicamente el electrolito soporte. El voltamperograma en una solución que contiene Fe exhibe procesos de reducción y oxidación debido a su naturaleza electroquímica, a diferencia del electrolito soporte, que tiene una menor densidad de corriente y no exhibe ningún proceso electroquímico. Ver Figura 5.1a y b.

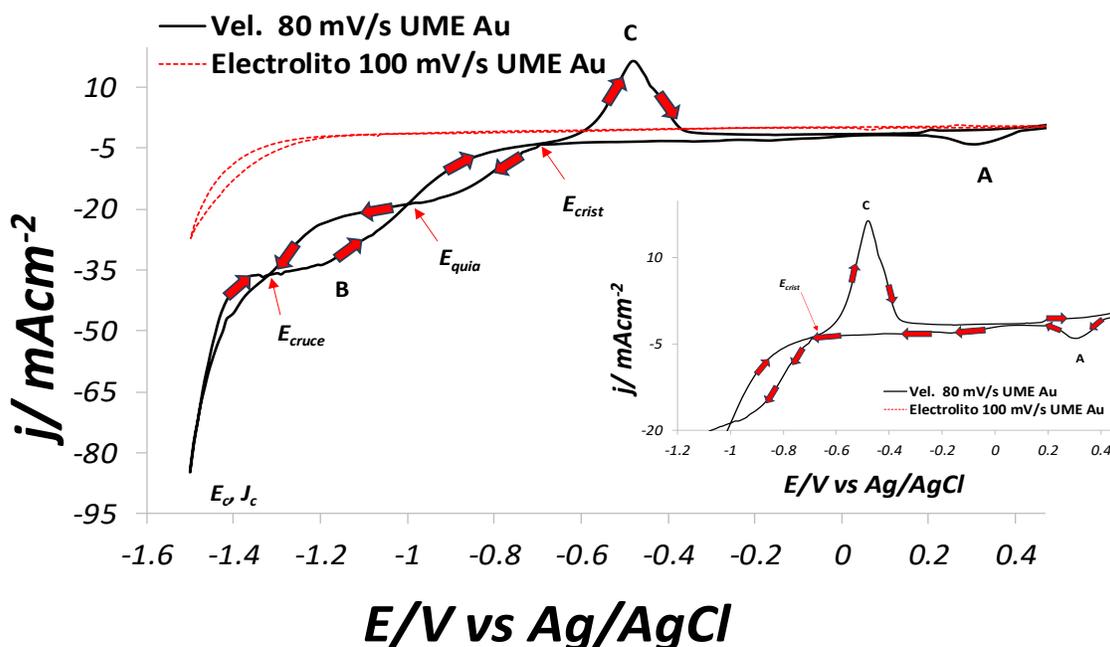


Figura 5.1 Voltamperograma cíclico (línea color negro) obtenido a partir del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M Fe (ClO₄)₃ + 0.1 M NaClO₄ a una velocidad de barrido de 80 mVs⁻¹. A una temperatura de 25°C. Electrolito soporte (línea color rojo).

En la Figura 5.2, se muestra una familia de voltamperogramas, registrados a distintas velocidades de barrido a partir del sistema UME Au Φ 70 μm /0.01 M Fe (ClO₄)₃ + 0.1 M NaClO₄ pH=3, el barrido se inició en el potencial de corriente nula, alrededor de 0.5 V culminando en -1.5 V. Se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de barrido, hay una disminución en el valor de la densidad de corriente, lo que indica una reacción rápida. Es probable que esto provoque una transferencia electrónica a altas velocidades de barrido.

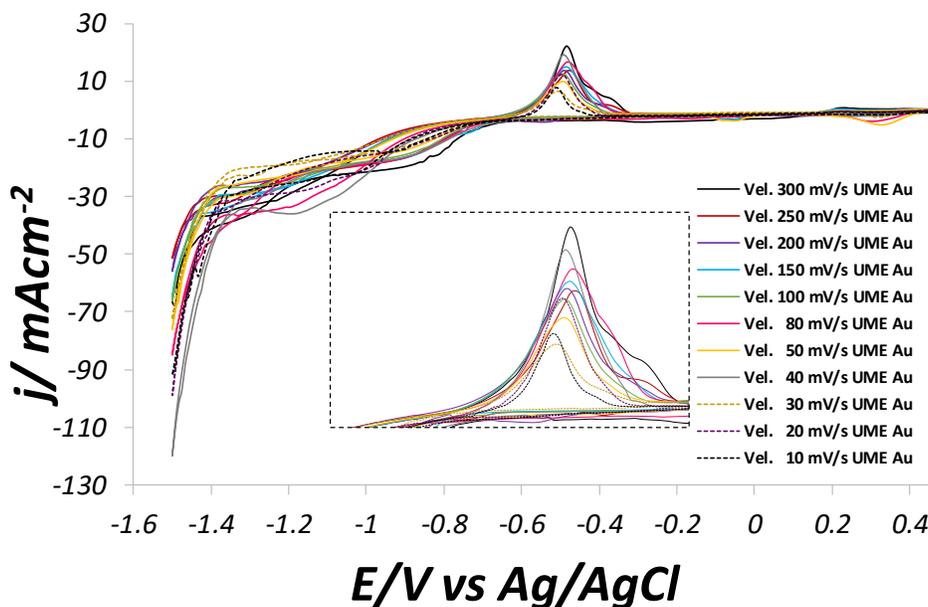


Figura 5.2 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido a partir del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M Fe (ClO₄)₃ + 0.1 M NaClO₄.

5.1.2 Análisis de log (i) vs log (V)

Continuando con el análisis descrito en los párrafos anteriores, con el fin de determinar a qué tipo de fenómeno está sujeto el pico A, se graficó el logaritmo de la corriente (i) vs el logaritmo del potencial (V), el grafico presentó una tendencia lineal, esto indica que la adsorción controla el proceso [1,2]. Ver Figura 5.3.

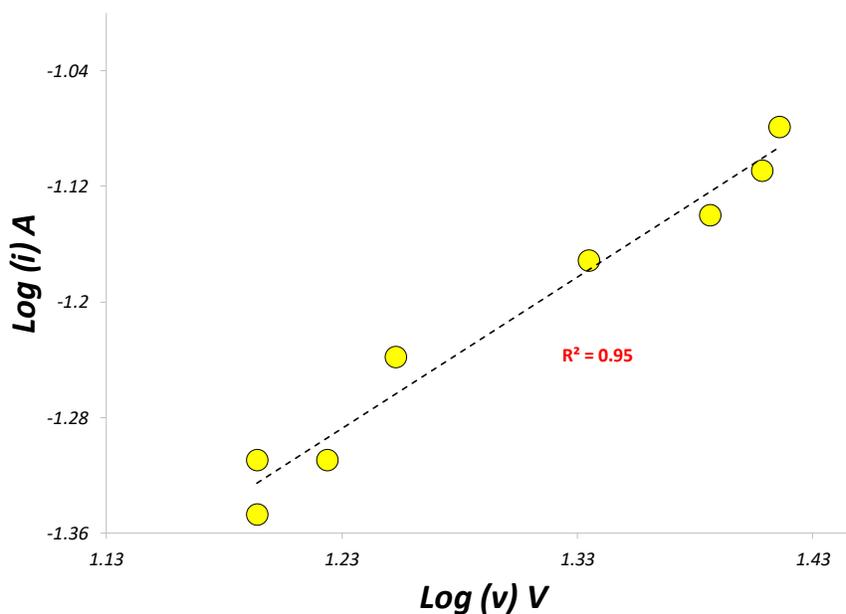


Figura 5.3 Trazado de log (i) vs log (V) del del sistema

Au Φ 70 μm /0.01 M Fe (ClO₄)₃ + 0.1 M NaClO₄.

El análisis de la corriente de pico, indica que dada la linealidad presentada en el pico A, con un coeficiente de correlación (R^2) de 0.95, corrobora que el fenómeno presentado en este pico, está asociado a un proceso de adsorción ocurrido antes de tener Fe^0 .

Mediante la utilización del software Origin 6.1 ® se calculó el valor del área bajo la curva del Pico A (Potencial de 0.5 a 0 V), descrito anteriormente, esto con el fin de corroborar mediante otro método, a que fenómeno se está asociando esa familia de picos. Es importante mencionar que la magnitud de la carga integrada (bajo la región upd) para cada una de las curvas de voltamperometría obtenidas a diferentes velocidades de barrido de potencial, resultó ser un valor próximo a $580 \mu\text{C cm}^{-2}$ y la carga teórica para una monocapa [3] corresponde a una aproximación de $590 \mu\text{C cm}^{-2}$. Esta evidencia también apoya la existencia de un depósito de Hierro a subpotencial sobre el electrodo de oro. Ver Figura 5.4.

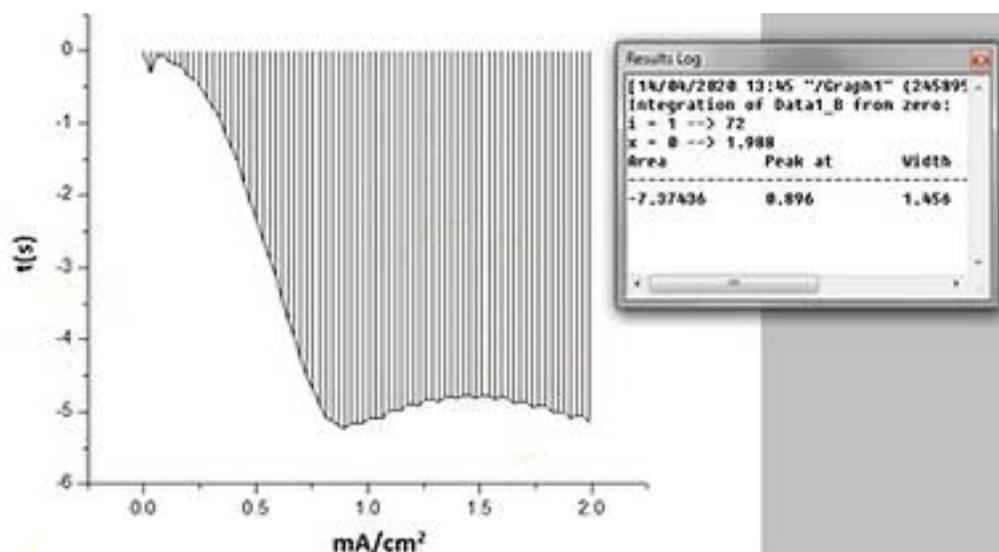


Figura 5.4 Captura de pantalla del cálculo del área bajo la curva mediante el software Origin 6.1 ®

5.1.3 Estudio Cronoamperométrico

Con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema UME Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 , es necesario aplicar un pulso de potencial al sistema durante 60 s, lo suficiente para provocar una reacción electroquímica., es por ello que se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico a diferentes potenciales que permite estudiar la variación de la corriente contra el tiempo. En la Figura 5.5, se esquematiza una familia de transitorios a distintos potenciales. En los transitorios reportados a tiempos cortos, la corriente disminuye, lo que indica que la corriente corresponde a la carga de doble capa. Después de una caída inicial, la corriente se mantiene constante y se llega a la zona de difusión planar. En todos los casos, se registra una mayor cantidad de corriente a mayores potenciales, lo que está asociado con una mayor cantidad de hierro electrodepositado. Ver Figura 5.5.

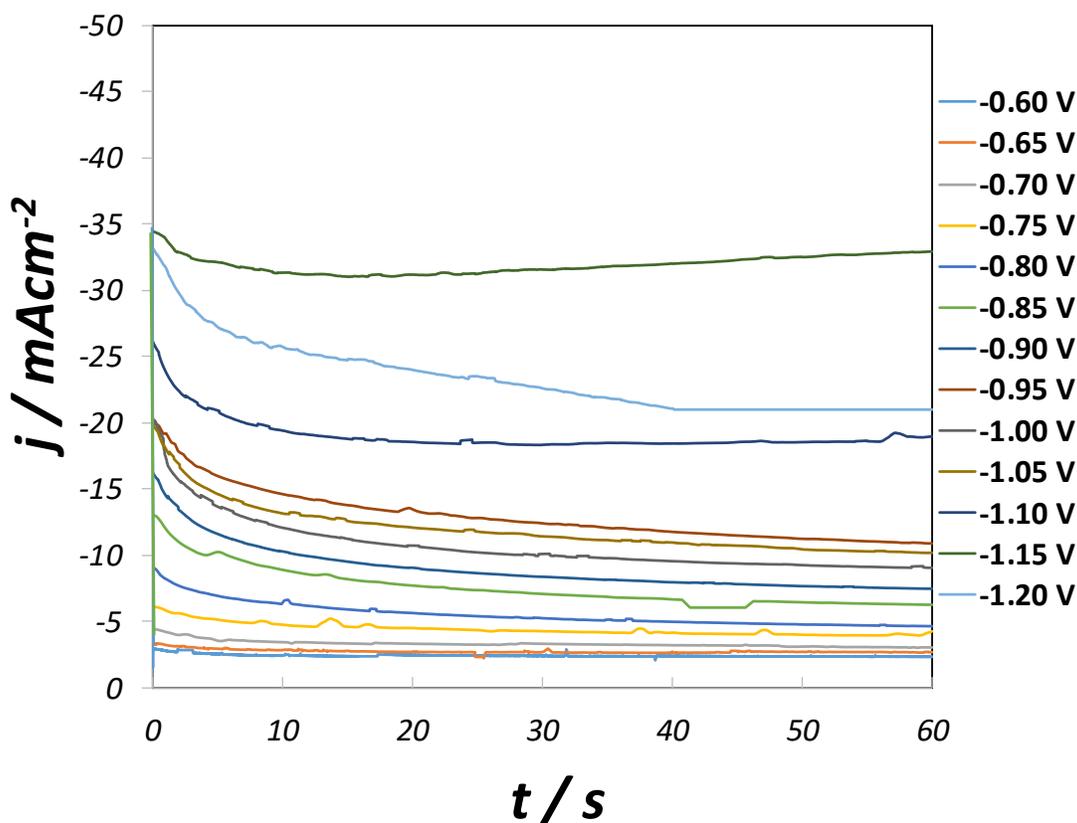


Figura 5.5 Cronoamperogramas que muestran el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a partir de diferentes pulsos de potencial del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 pH=3.

Para determinar los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento, se empleó el modelo desarrollado por Barin y Correia et al. Como se muestra en la figura 5.5, no se observa la formación de un máximo definido en los ultramicroelectrodos. Además, existe otro modelo matemático, el de Palomar et al., que considera la reducción de protones durante la electrodeposición y describe el crecimiento de los núcleos en 3D, controlado por la difusión. Sin embargo, este modelo predice el coeficiente de difusión del sistema en electrodos convencionales. Por ello, al corregir el parámetro P_4 y sustituirlo en la ecuación del modelo, es posible utilizarlo para predecir la difusión hemisférica sobre la superficie de un ultramicroelectrodo. El diámetro crítico de un ultramicroelectrodo debe ser menor a $25 \mu\text{m}$; sin embargo, estos modelos fueron aplicados a este sistema, ya que el tamaño del electrodo de oro es de $70 \mu\text{m}$, muy superior al de los macroelectrodos.

5.1.4 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”

5.1.4.1 Modelo de Barin.

Dentro del estudio cinético del sistema UME Au Φ $70 \mu\text{m}$ /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 pH=3, se llevó a cabo un ajuste no lineal utilizando el modelo utilizado fue del de **Barin et al** [4] que considera una difusión esférica hacia un UME en forma de disco y una nucleación de tipo instantánea y progresiva. Para este sistema se utilizó la ecuación correspondiente a una nucleación del tipo instantánea. Mediante el uso de las ecuaciones 4.2 y 4.3. En la Figura 5.6, se muestran uno de los varios ajustes realizados. Ver Figura 5.6.



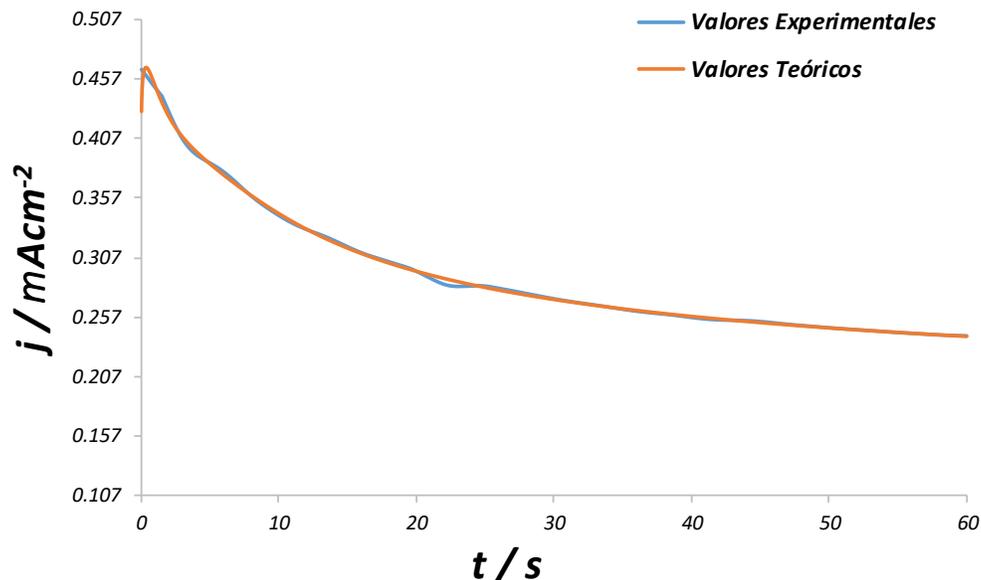


Figura 5.6 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -0.85 V utilizando el modelo de Correia *et al* a partir del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 pH=3.

En la Tabla 5.1 se reportan los valores obtenidos mediante este modelo matemático, así como los valores promedio.

Tabla 5.1 Valores obtenidos a partir del modelo de Barin *et al* a partir del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 pH=3

Potencial Aplicado	No. Sitios Activos cm^2	Coefficiente de Difusión cm^2/s
-1.10 V	1.60×10^3	1.66×10^{-05}
-1.05 V	5.87×10^4	6.59×10^{-06}
-1.00 V	6.03×10^4	6.70×10^{-06}
-0.95 V	4.96×10^4	5.42×10^{-06}
-0.90 V	1.50×10^5	5.06×10^{-06}
-0.85 V	2.57×10^5	4.07×10^{-06}
-0.80 V	2.12×10^5	3.07×10^{-06}
-0.75 V	2.74×10^5	3.09×10^{-06}
-0.70 V	9.54×10^4	1.67×10^{-06}
-0.65 V	1.71×10^4	2.06×10^{-06}
-0.60 V	6.56×10^4	1.13×10^{-06}
COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PROMEDIO	<u>6.33×10^{-06}</u>	cm^2/s
NÚMERO DE SITIOS ACTIVOS	<u>1.33×10^5</u>	cm^{-2}

Nótese que el valor del coeficiente de difusión se mantiene constante y en el orden que comúnmente se reporta para ultramicroelectrodos que va de 10^{-06} y 10^{-08} . El

valor de los sitios activos se mantiene aproximadamente constante, durante la aplicación de todos los potenciales al sistema.

5.1.4.2 Modelo de Palomar-Pardavé et al

El segundo modelo utilizado fue del de **Palomar Pardavé et al [5]**, este modelo considera la reducción de protones durante la reducción, además describe un crecimiento 3D, controlado por la difusión. Sin embargo, este modelo no predice la difusión para Ultramicroelectrodos, es por ello que al modelo original fue necesario hacer la sustitución del término P_4 , debido a que este predice la difusión hemisférica sobre UME, es así que se tiene la ecuación 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 y 5.6.

$$J(t) = (P_1^* + P_4) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad \text{Ec. 5.1}$$

$$P_1^* = P_1 \left(\frac{2C_o M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 5.2}$$

$$P_1 = Z_{PR} F k_{pr} \quad \text{Ec. 5.3}$$

$$P_2 = \pi K D N_o \quad \text{Ec. 5.4}$$

$$A = P_3 \quad \text{Ec. 5.5}$$

$$P_4 = \frac{n F A C_o D}{2 r_o} \quad \text{Ec. 5.6}$$

De las ecuaciones anteriores se define N_o (cm^{-2}), como el número de sitios activos de nucleación, A (s^{-1}) es la velocidad de nucleación, D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) es el coeficiente de difusión, F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}). Para llevar a cabo el ajuste no lineal se asignan constantes definidas por Ks a la ecuación 4, de esta manera se tiene la ecuación 5.7.

$$J(t) = (K_1 + K_2) \left(1 - \exp \left\{ -K_3 \left[t - \frac{1 - \exp(-K_4 t)}{K_4} \right] \right\} \right) \quad \text{Ec. 5.7}$$

Utilizando la función Solver implementada en el software Excel, se procedió a llevar a cabo los ajustes no Lineales.

En la Figura 5.7, se muestran uno de los varios ajustes realizados. Ver Figura 5.7.

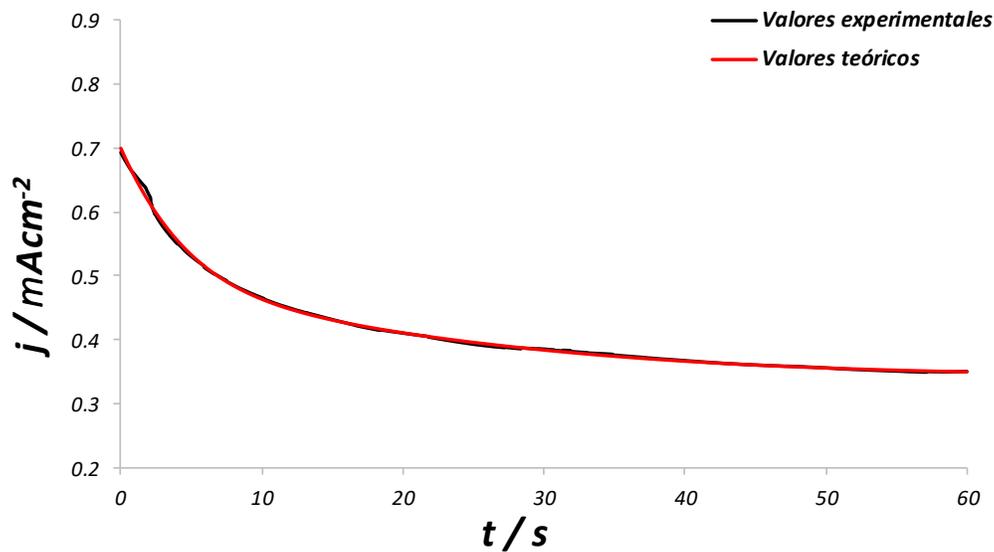


Figura 5.7 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -0.95 V utilizando el modelo de Palomar *et al* a partir del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 pH=3.

En la Tabla 5.2 se reportan los valores obtenidos mediante este modelo matemático, así como los valores promedio.

Tabla 5.2 Valores obtenidos a partir del modelo de Palomar *et al* a partir del sistema Au Φ 70 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 pH=3.

Potencial Aplicado	Coefficiente de Difusión cm^2/s	Número de Sitios Activos cm^2	Velocidad de nucleación s^{-1}
-1.15 V	2.54×10^{-05}	7.72×10^{02}	0.450
-1.10 V	2.27×10^{-05}	1.34×10^{03}	0.173
-1.05 V	1.20×10^{-05}	2.69×10^{03}	0.124
-1.00 V	1.24×10^{-05}	1.91×10^{03}	0.144
-0.95 V	1.07×10^{-05}	2.68×10^{03}	0.146
-0.90 V	8.92×10^{-06}	3.67×10^{03}	0.150
-0.85 V	7.38×10^{-06}	2.20×10^{03}	0.230
-0.80 V	5.41×10^{-06}	4.15×10^{03}	0.209
-0.75 V	5.05×10^{-06}	1.63×10^{03}	0.506
-0.70 V	2.57×10^{-06}	4.79×10^{03}	0.083
-0.65 V	3.36×10^{-06}	1.73×10^{03}	0.033
-0.60 V	3.36×10^{-06}	4.57×10^{03}	0.028

COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PROMEDIO	<u>9.95X10⁻⁰⁶</u>	cm ² /s
NÚMERO DE SITIOS ACTIVOS	<u>2.68X10⁰³</u>	cm ²
VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN	<u>7.4021</u>	s ⁻¹

Nótese que el valor del coeficiente de difusión se mantiene constante y en el orden que comúnmente se reporta para ultramicroelectrodos, teniendo valores más grandes para un mayor potencial (desde un valor absoluto). El valor de los sitios activos es pequeño, esto probablemente se debe a que los transitorios experimentales se encuentran fuera del límite de la aplicación de la ecuación, sin embargo, estos se mantienen constantes. También se observa que hay una relación directa entre el potencial aplicado y la velocidad de nucleación.

5.2 Ultramicroelectrodo Comercial de FC Φ . crítico de 11 μ m.

SUBSTRATO	Ultramicroelectrodo Comercial BASI® de FC con un Φ Crítico 11 μ m
pH	3
SISTEMA	0.01 M Fe(ClO ₄) ₃ + 0.1 M NaClO ₄
REACCIÓN ELECTROQUÍMICA	Fe(ClO ₄) ₃ + 8e ⁻ + 8H ⁺ → Fe ²⁺ + 3Cl ⁻ + 4H ₂ O

5.2.1 Estudio Voltamperométrico

La Figura 5.8, muestra un Voltamperograma registrado a una velocidad de barrido de 150 mVs⁻¹, para el sistema FC comercial BASI® Φ 11 μ m/ 0.01 M Fe(ClO₄)₃ + 0.1 M NaClO₄, trabajando en una ventana de potencial que va desde 0.6 a -1.5 V. El barrido se inició en la región de corriente nula, donde no se observan procesos electroquímicos en la superficie del electrodo. Se continua el barrido en dirección catódica y aproximadamente en -1.2 V se observa la señal (E_{crist}), lo cual se debe al inicio del proceso de electrocristalización, se continúa el barrido y se invierte el sentido (E_c, J_c) anódico en -1.5 V. Continuando con el barrido se observa la presencia de un pico A en -1.35 V, asociado a la electrodeposición de Hierro sobre



la superficie del ultramicroelectrodo, continuando el sentido del barrido, se encuentra un cruce en -0.45 V (E_{quia}), el cual está asociado al potencial de equilibrio aparente del Sistema. Se invierte el sentido de barrido hacia la región anódica y se detecta un pico B (-0.39 V), C (-0.34 V) mismos que se encuentra asociado a la disolución del Hierro electrodepositado. La misma figura muestra una comparación de voltamperogramas, uno con el ion metálico en el medio y el otro con el electrolito soporte. A diferencia del electrolito soporte, que tiene una menor densidad de corriente y no exhibe ningún proceso electroquímico, el voltamperograma en una solución que contiene Fe exhibe procesos de reducción y oxidación debido a su naturaleza electroquímica. Ver Figura 5.8.

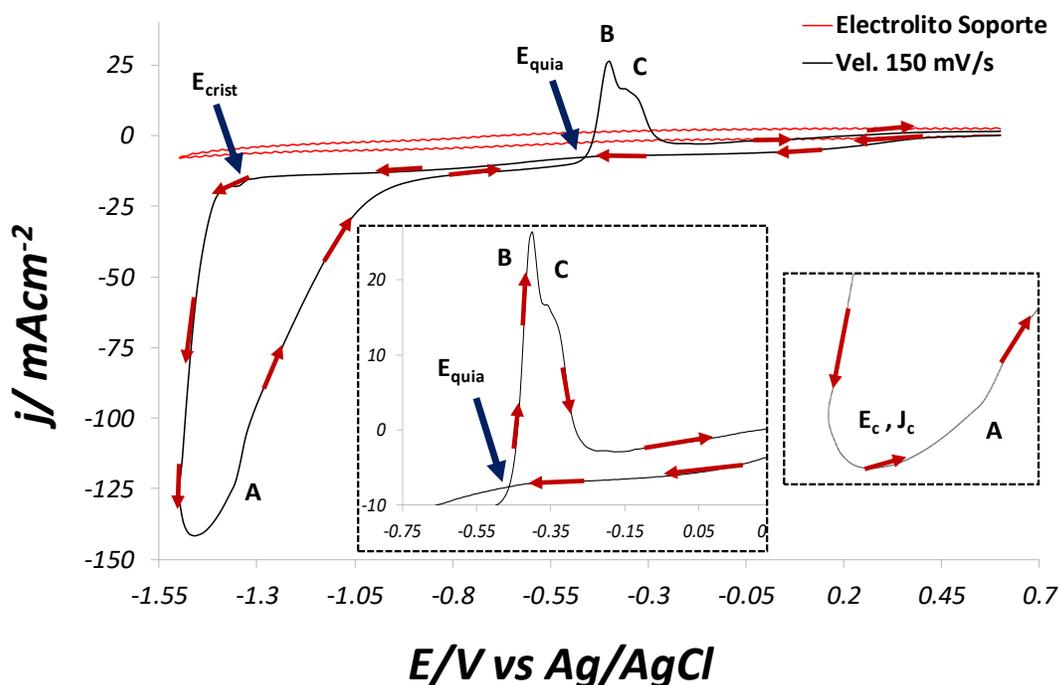


Figura 5.8 Voltamperograma cíclico (línea color negro) obtenido a partir del sistema UME FC comercial BASI® $\Phi 11\ \mu\text{m}/0.01\text{ M Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 0.1\text{ M NaClO}_4$ a una velocidad de barrido de 150 mVs^{-1} . A una temperatura de 25°C . Electrolito soporte (línea color rojo).

En la Figura 5.9, se muestra una familia de voltamperogramas, registrados a distintas velocidades de barrido a partir del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 , el barrido se inició en el potencial de corriente nula, alrededor de 0.6 V culminando en -1.6 V. Se puede observar que a medida que disminuye la velocidad de barrido, aumenta la densidad de corriente, lo que indica una reacción lenta.

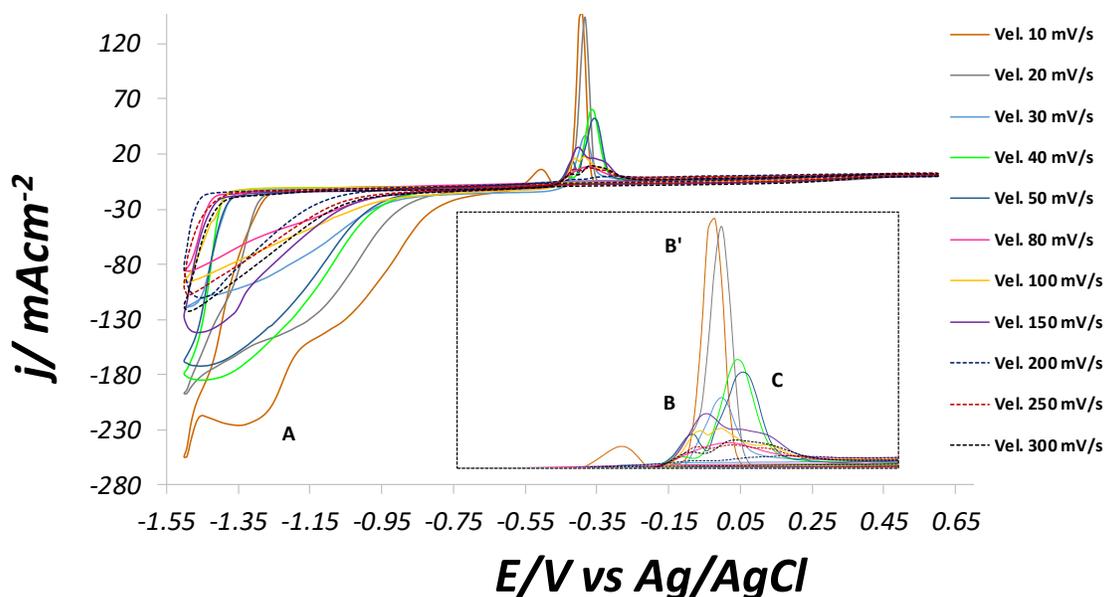


Figura 5.9 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido a partir del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .

5.2.2 Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido

Continuando con el análisis descrito en los párrafos anteriores, con el fin de determinar a qué tipo de fenómeno está sujeto el pico A se graficó la corriente de pico vs velocidad de Barrido a la 1/2, a través de la ecuación 4.1, el gráfico presenta una tendencia lineal, esto significa que hay un proceso controlado por difusión que caracteriza a los procesos que se llevan a cabo en ultramicroelectrodos. Ver Figura 5.10.

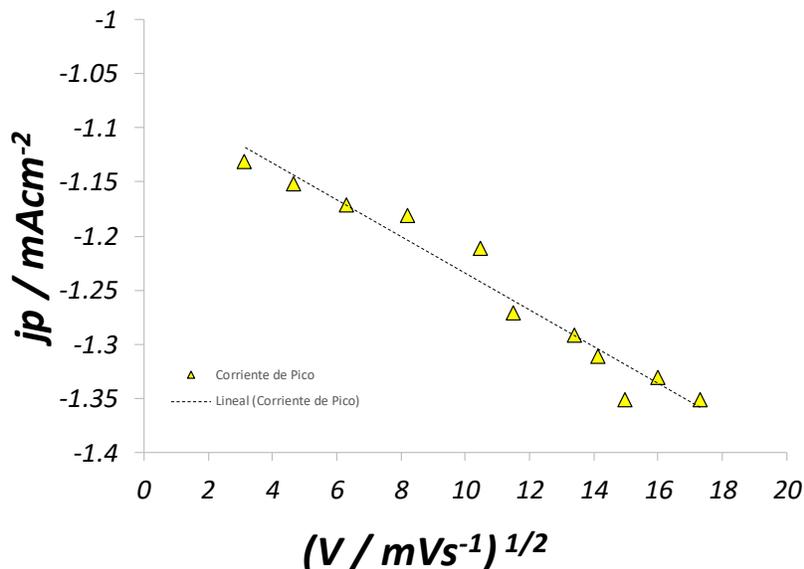


Figura 5.10 Trazado de la corriente de pico contra $V^{1/2}$ del del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M Fe (ClO₄)₃ + 0.1 M NaClO₄.

5.2.3 Estudio Cronoamperométrico

Con el fin de analizar el comportamiento cinético del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm en una solución de 0.01 M Fe(ClO₄)₃ + 0.1 M NaClO₄, es necesario aplicar un pulso de potencial durante 60 segundos, suficiente para causar la reacción electroquímica. Por ello, se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico a diferentes potenciales, lo que permite observar la variación de la corriente en función del tiempo. En la Figura 5.11 se esquematiza una familia de transitorios a distintos potenciales. Se observa que la corriente disminuye en los transitorios reportados a tiempos cortos, donde esta corriente corresponde a la carga de doble capa. Se alcanza la zona de difusión planar cuando la corriente se mantiene constante tras una caída inicial. En todos los casos, se registra una mayor cantidad de corriente a mayores potenciales, lo que está relacionado con una mayor cantidad de hierro electrodepositado. No se observa la formación de un máximo definido en un ultramicroelectrodo, como se muestra en la Figura 5.11. Los transitorios presentan el comportamiento habitual que se puede observar en un ultramicroelectrodo. (Ver Figura 5.11.)

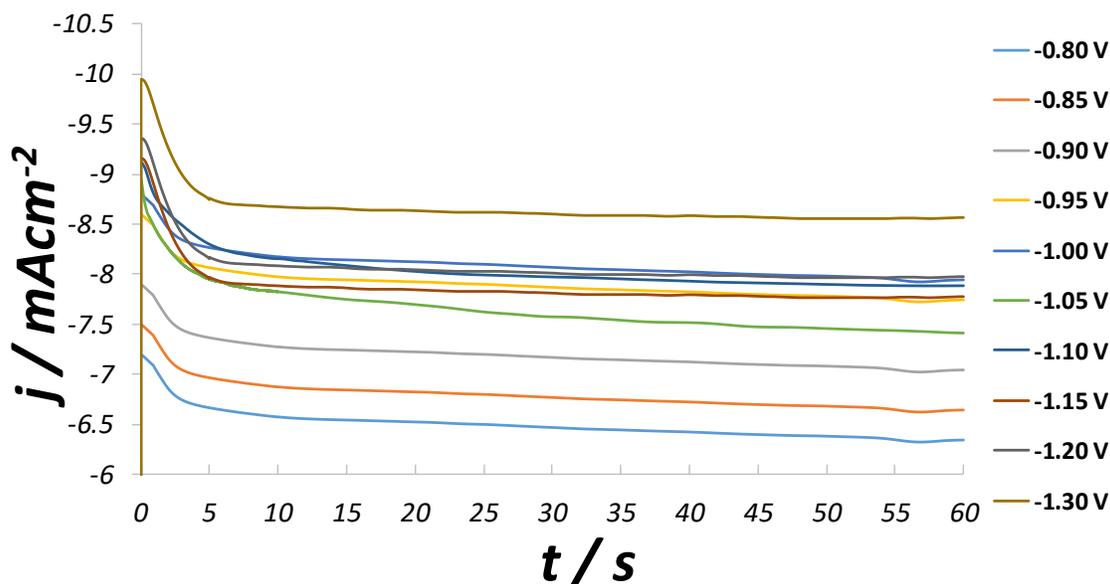


Figura 5.11 Cronoamperogramas que muestran el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a partir de diferentes pulsos de potencial del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .

Para determinar los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento, se desarrolló un modelo que justifica las condiciones de la frontera en ultramicroelectrodos (UME), propuesto por Barin y Correia et al. En un ultramicroelectrodo, no se observa la formación de un máximo definido, como se ilustra en la figura 5.11. Otro modelo matemático relevante es el de Palomar, que describe el crecimiento de núcleos en tres dimensiones, controlado por la difusión, y considera la reducción de protones durante la electrodeposición. Sin embargo, este modelo no predice el coeficiente de difusión en electrodos convencionales. Por lo tanto, es posible utilizarlo para predecir la difusión al corregir el parámetro P4 y sustituirlo en la ecuación del modelo de Palomar et al.

5.2.4 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”

5.2.4.1 Modelo de Barin.

Dentro del estudio cinético del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 , El modelo utilizado para realizar un ajuste no lineal fue el modelo de **Barin et al.**, que considera una difusión esférica hacia un UME en forma de disco y una nucleación de tipo instantánea y progresiva. Este sistema empleó la ecuación correspondiente a una nucleación instantánea. Mediante el uso

de las ecuaciones 4.2 y 4.3. En la Figura 5.12, se muestran uno de los varios ajustes realizados. Ver Figura 5.12.

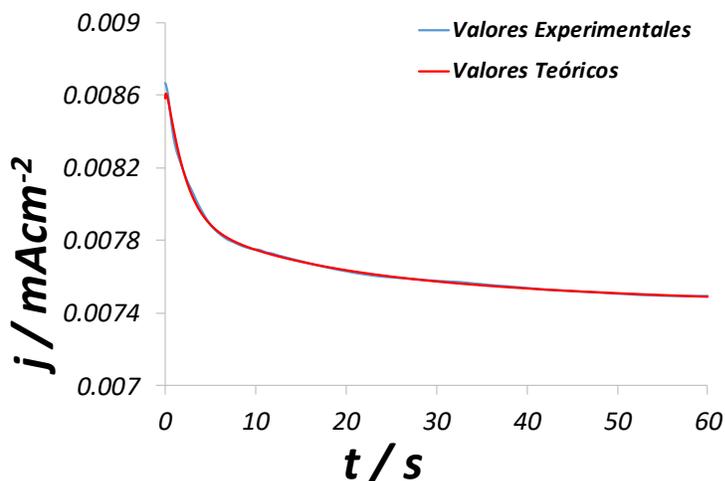


Figura 5.12 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -1.10 V utilizando el modelo de Correia *et al* a partir del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .

En la Tabla 5.3 se reportan los valores obtenidos mediante este modelo matemático, así como los valores promedio.

Tabla 5.3 Valores obtenidos a partir del modelo de Barin *et al* a partir del sistema UME FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .

Potencial Aplicado	No. Sitios Activos cm^2	Coefficiente de Difusión cm^2/s
-0.80 V	3.03×10^{05}	8.11×10^{-07}
-0.85 V	3.01×10^{05}	8.01×10^{-07}
-0.90 V	2.98×10^{05}	7.90×10^{-07}
-0.95 V	2.82×10^{05}	1.10×10^{-06}
-1.00 V	1.79×10^{06}	1.10×10^{-06}
-1.05 V	4.89×10^{05}	1.04×10^{-06}
-1.10 V	6.20×10^{05}	1.14×10^{-06}
-1.15 V	2.76×10^{05}	1.32×10^{-06}
-1.20 V	2.39×10^{04}	1.19×10^{-06}
-1.30 V	5.42×10^{04}	1.89×10^{-06}

COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PROMEDIO	<u>1.06×10^{-06}</u>	cm^2/s
NÚMERO DE SITIOS ACTIVOS	<u>4.80×10^{05}</u>	cm^{-2}



Se observa que el valor del coeficiente de difusión se mantiene constante y se sitúa en el rango típico para ultramicroelectrodos, que va de 10^{-6} a 10^{-8} . El número de sitios activos es bajo, lo cual probablemente se debe a que los transitorios experimentales se encuentran fuera del límite de aplicación de la ecuación. Además, se nota un incremento en el valor de los sitios activos a medida que disminuye el potencial aplicado.

5.2.4.2 Modelo de Palomar-Pardavé et al

Se utilizaron la función Solver y las ecuaciones 5.1 y 5.7 para realizar ajustes no lineales de los transitorios mostrados en la Figura 5.11. En la figura 5.13 se presenta uno de los ajustes realizados. (Ver figura 5.13.)

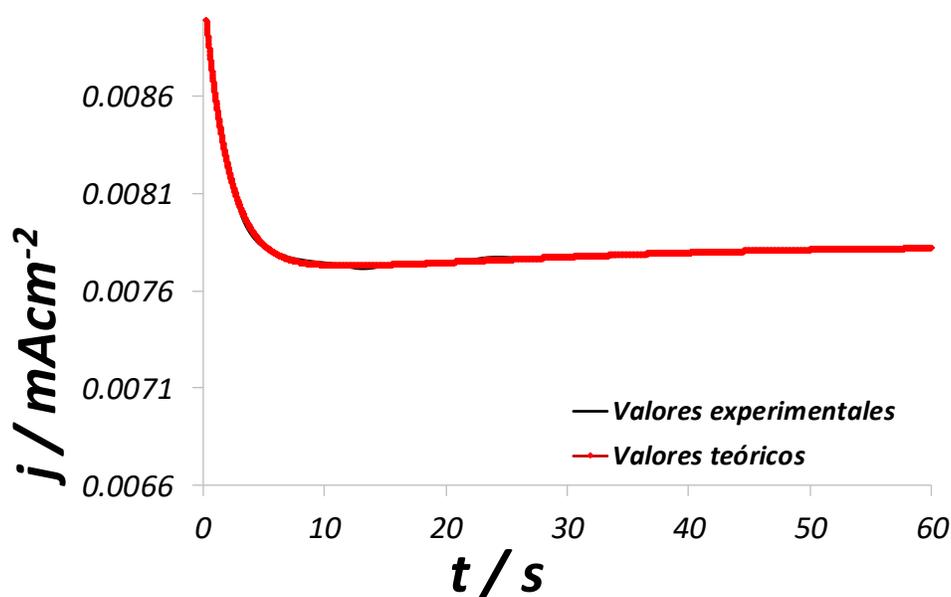


Figura 5.13 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -1.20 V utilizando el modelo de Palomar *et al* a partir del sistema FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .

A partir de la Figura 5.13, se observa que el modelo es capaz de predecir el comportamiento del transitorio experimental. En la Tabla 5.4 se presentan los valores obtenidos mediante este modelo matemático, así como los valores promedio.



Tabla 5.4 Valores obtenidos a partir del modelo de Palomar *et al*/a partir del sistema FC comercial BASI® Φ 11 μm /0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4

Potencial Aplicado	Coefficiente de Difusión cm^2/s	Número de Sitios Activos cm^2	Velocidad de nucleación s^{-1}
-1.30 V	1.65×10^{-06}	5.81×10^{04}	0.58
-1.20 V	1.59×10^{-06}	1.54×10^{04}	0.46
-1.15 V	1.49×10^{-06}	1.60×10^{04}	0.40
-1.10 V	1.51×10^{-06}	8.37×10^{03}	0.40
-1.05 V	1.42×10^{-06}	1.26×10^{04}	0.49
-1.00 V	1.45×10^{-06}	1.07×10^{04}	0.78
-0.95 V	1.45×10^{-06}	7.45×10^{03}	0.40
-0.90 V	1.09×10^{-06}	1.05×10^{04}	0.51
-0.85 V	1.19×10^{-06}	9.26×10^{03}	0.50
-0.80 V	9.07×10^{-07}	1.36×10^{04}	0.47

COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PROMEDIO	<u>1.37×10^{-06}</u>	cm^2/s
NÚMERO DE SITIOS ACTIVOS	<u>1.10×10^{04}</u>	cm^2
VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN	<u>0.5254</u>	s^{-1}

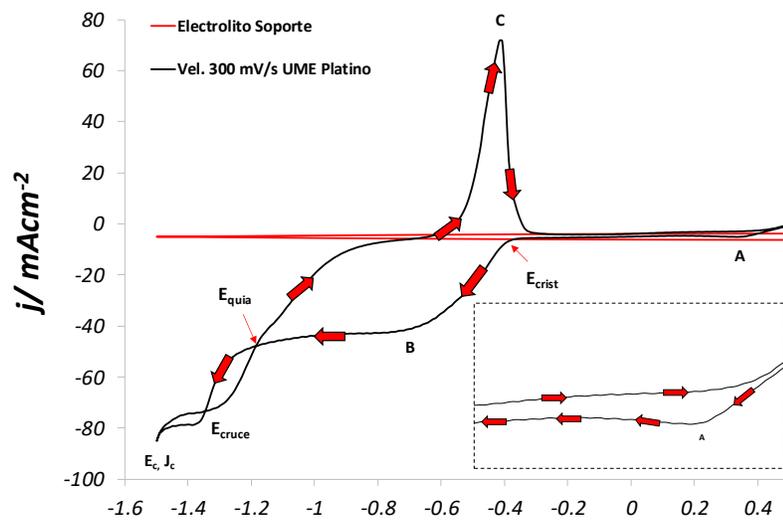
Los valores del coeficiente de difusión se mantienen constantes y en el rango habitual para los ultramicroelectrodos, que varía de 10^{-6} a 10^{-8} . Durante toda la aplicación de potenciales al sistema, el número de sitios activos permanece constante. Además, se puede notar que el potencial aumenta con la velocidad de nucleación

5.3 Ultramicroelectrodo Comercial de Pt Φ . crítico de 25 μm .

SUBSTRATO	Ultramicroelectrodo Comercial BASI® De Pt con un Φ Crítico de 25 μm
pH	3
SISTEMA	0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4
REACCIÓN ELECTROQUÍMICA	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 8e^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$

5.3.1 Estudio Voltamperométrico

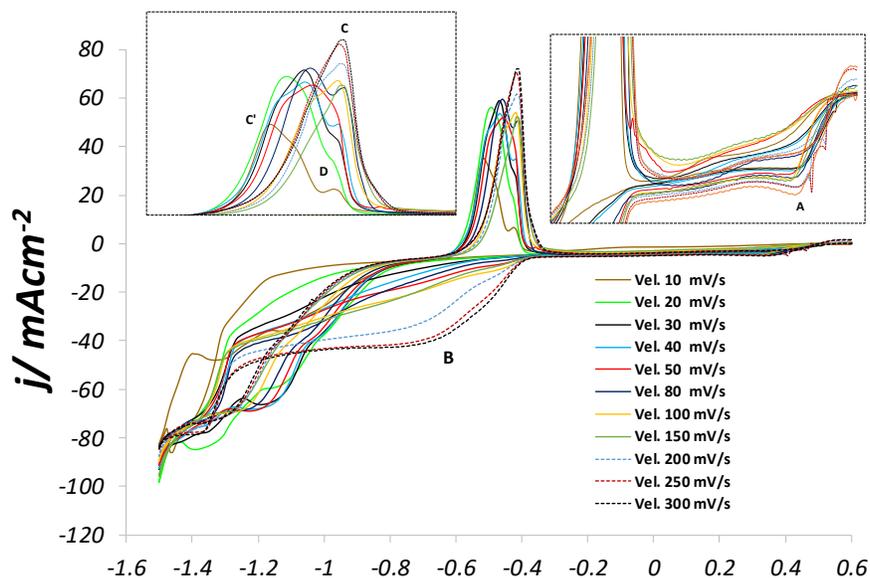
La Figura 5.14, muestra un voltamperograma registrado a una velocidad de barrido de 300 mVs^{-1} , para el sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 , trabajando en una ventana de potencial que va desde 0.6 a -1.5 V. El barrido se inició en la región de corriente nula, donde no se observan procesos electroquímicos en la superficie del electrodo; Se continúa el barrido en dirección catódica y se observa la presencia de un Pico A en 0.33 V, mismo que puede estar asociado a un proceso de depósito a subpotencial. Continuando el barrido se encuentra el potencial de cristalización E_{crist} a -0.37 V, el barrido continua hacia la zona catódica y se encuentra la formación de un pico B en -0.65 V, el cual está asociado a la formación de una fase del metal sobre el sustrato, el barrido se invierte en -1.5 V hacia la zona anódica, encontrándose la formación de un E_{cruce} , mismo que se ha relacionado con un efecto autocatalítico del mismo, continuando el sentido del barrido, se encuentra un cruce en -01.30 V (E_{quia}), el cual está asociado al potencial de equilibrio aparente del Sistema. Finalmente, en la zona anódica se visualiza la presencia de un pico C en -0.40 V, el cual se asocia a la disolución del Fe previamente depositado durante el barrido catódico. Una comparación de voltamperogramas entre el metal y el electrolito soporte se muestra en la misma figura. En una solución que contiene hierro, el voltamperograma exhibe procesos de reducción y oxidación debido a su naturaleza electroquímica, a diferencia del electrolito soporte, que tiene una menor densidad de corriente y no exhibe ningún proceso electroquímico. Ver Figura 5.14.



E/V vs Ag/AgCl

Figura 5.14 Voltamperograma cíclico (línea color negro) obtenido a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 a una velocidad de barrido de 300 mVs^{-1} . A una temperatura de 25°C. Electrolito soporte (línea color rojo).

En la Figura 5.15 se presenta una familia de voltamperogramas registrados a distintas velocidades de barrido, obtenidos a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm en una solución de 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 . El barrido comenzó en el potencial de corriente nula, alrededor de 0.6 V, y culminó en -1.6 V. Se observa que la densidad de corriente disminuye a medida que aumenta la velocidad de barrido, lo que indica una reacción rápida.



E/V vs Ag/AgCl

Figura 5.15 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .

5.3.2 Análisis de $\log(i)$ vs $\log(V)$

Para determinar a qué tipo de fenómeno está sujeto el pico A, se graficó el logaritmo de la corriente (i) frente al logaritmo del potencial (V). El gráfico mostró una tendencia lineal, lo que indica que el proceso está controlado por la adsorción. (Ver Figura 5.16.)

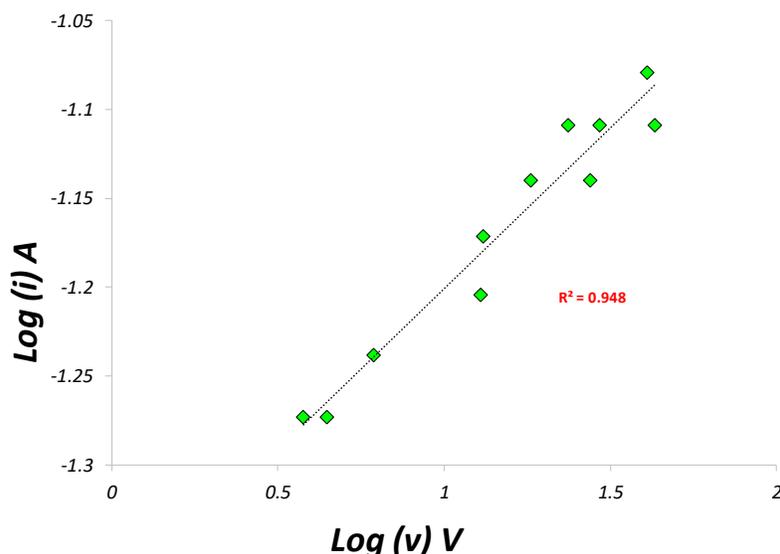


Figura 5.16 Trazado de $\log(i)$ vs $\log(V)$ del sistema del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .

El análisis de la corriente de pico indica que el fenómeno observado en el pico A, con un coeficiente de correlación (R^2) de 0.95, está relacionado con un proceso de adsorción que ocurrió antes de la formación de Fe^0 . Se calculó el área bajo la curva del pico A (desde 0.5 V hasta 0 V) utilizando el software Origin 6.1®. Este cálculo se realizó para corroborar, mediante otro método, que el fenómeno está asociado con esa familia de picos. Es importante destacar que las curvas de voltamperometría para cada una de las velocidades de barrido mostraron una carga integrada (bajo la región de subpotencial) cercana a 580 $\mu\text{C cm}^{-2}$, mientras que la carga teórica para una sola capa es aproximadamente 590 $\mu\text{C cm}^{-2}$. Este hallazgo respalda la evidencia de un depósito de hierro a subpotencial en el electrodo de platino."

5.3.3 Estudio Cronoamperométrico

Con el fin de analizar el comportamiento cinético del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm en una solución de 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 , se aplicó un pulso de potencial durante 60 segundos, suficiente para inducir la reacción electroquímica. Se realizó un estudio cronoamperométrico a diferentes potenciales, lo que permite examinar la variación de la corriente en función del tiempo. En la Figura 5.17 se presenta una familia de transitorios a distintos potenciales. En estos transitorios se observa una disminución de la corriente a tiempos cortos, donde dicha corriente corresponde a la carga de la doble capa. No se aprecia la formación de un máximo en los transitorios, un fenómeno característico de los ultramicroelectrodos. Además, el valor de la corriente en todos los transitorios, después de $t > 12$ s, converge hacia un valor constante, lo que sugiere que el proceso electroquímico alcanza un estado de difusión planar en tiempos más largos. También se nota que, a mayores potenciales (en valor absoluto), se registra una mayor cantidad de corriente, lo que se asocia con un incremento en la cantidad de Fe electrodepositado. (Ver Figura 5.17.)

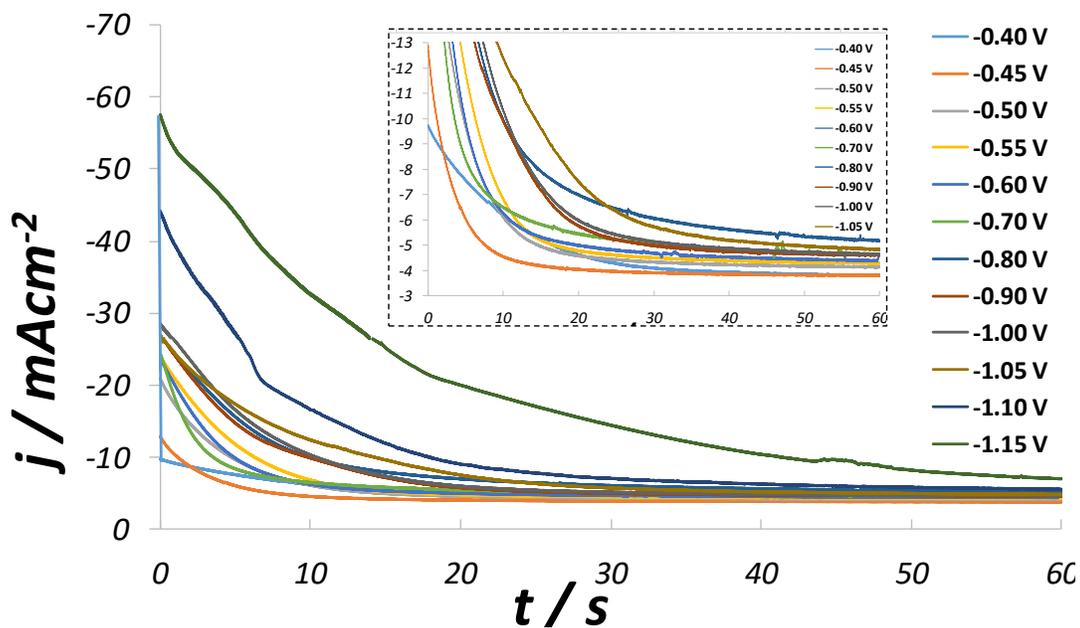


Figura 5.17 Cronoamperogramas que muestran el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a partir de diferentes pulsos de potencial del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .

Para determinar los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento en los UMEs se emplea el modelo propuesto por Barin y Correia et al [4]. Por otro lado, el modelo de Palomar describe el crecimiento de núcleos en 3D, controlado por la difusión, y tiene en cuenta la reducción de protones durante la electrodeposición. Sin embargo, este modelo no predice el coeficiente de difusión del sistema en ultramicroelectrodos. Pero es posible utilizarlo para predecir la difusión, modificando y reemplazando el parámetro P4 en la ecuación del modelo de Palomar et al [5].

5.3.4 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”

5.3.4.1 Modelo de Barin.

En el estudio cinético del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm en una solución de 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 , se utilizó el modelo de Barin et al. para realizar un ajuste no lineal. Este modelo considera una difusión esférica hacia un ultramicroelectrodo (UME) en forma de disco, así como una nucleación de tipo instantánea y progresiva. Se aplicó la ecuación correspondiente a la nucleación instantánea para este sistema, utilizando las ecuaciones 4.2 y 4.3. En la figura 5.18 se muestra uno de los ajustes realizados. (Ver figura 5.18.).

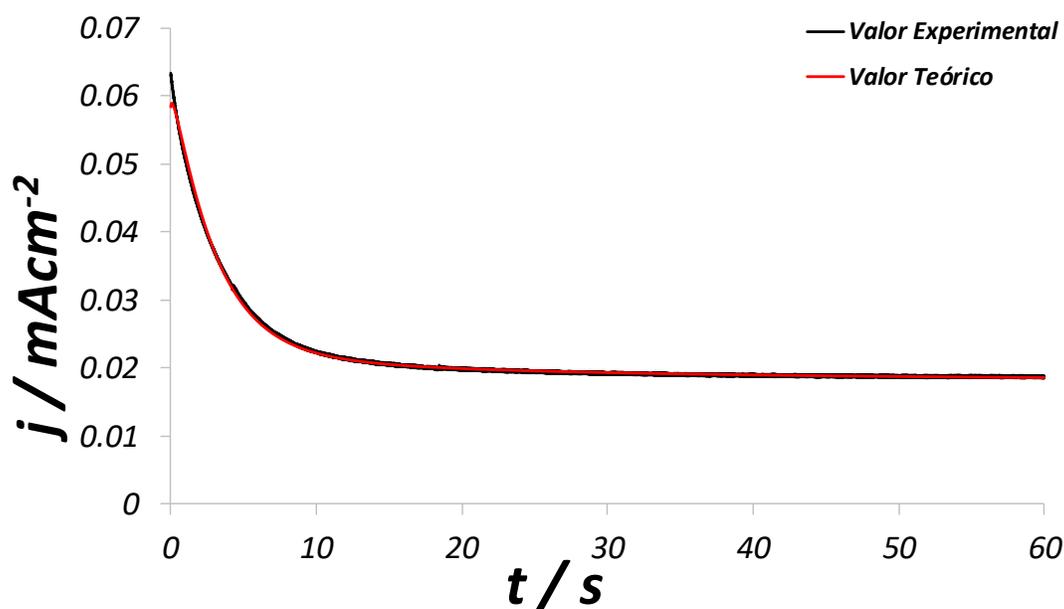


Figura 5.18 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -0.45 V utilizando el modelo de Correia *et al* a partir del sistema UME Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .



En la Tabla 5.5 se reportan los valores obtenidos mediante este modelo matemático, así como los valores promedio.

Tabla 5.5 Valores obtenidos a partir del modelo de Barin *et al*/ a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .

Potencial Aplicado	Coefficiente de Difusión cm^2/s	No. Sitios Activos cm^2
-0.40 V	6.41×10^{-07}	3.16×10^{06}
-0.45 V	1.15×10^{-06}	1.66×10^{06}
-0.50 V	1.22×10^{-06}	2.75×10^{05}
-0.55 V	1.29×10^{-06}	1.60×10^{06}
-0.60 V	1.20×10^{-06}	1.82×10^{06}
-0.70 V	1.10×10^{-06}	1.96×10^{06}
-0.80 V	9.98×10^{-07}	9.73×10^{05}
-0.90 V	1.35×10^{-06}	2.70×10^{05}
-1.00 V	1.31×10^{-06}	1.06×10^{06}
-1.05 V	1.63×10^{-06}	4.54×10^{05}
-1.10 V	9.60×10^{-07}	4.19×10^{05}
-1.15 V	1.23×10^{-06}	1.60×10^{05}
-1.2 V	9.11×10^{-06}	2.39×10^{05}

Coefficiente de Difusión promedio	1.78×10^{-06}
Número de sitios activos	1.08×10^{06}

A partir de los datos reportados en la Tabla 5.5 Se observa que el valor del coeficiente de difusión se mantiene constante y en el rango comúnmente reportado para ultramicroelectrodos, que varía de 10^{-6} a 10^{-8} . El número de sitios activos permanece constante a medida que se aplican diferentes potenciales al sistema, mostrando valores mayores para los potenciales más bajos (considerando el valor absoluto).

5.3.4.2 Modelo de Palomar-Pardavé et al

Los ajustes no lineales de los transitorios de corriente presentados en la figura 5.17 se realizaron utilizando la función Solver, junto con las ecuaciones 5.1 y 5.7. En la figura 5.19 se muestra uno de los ajustes realizados. (Ver figura 5.19).

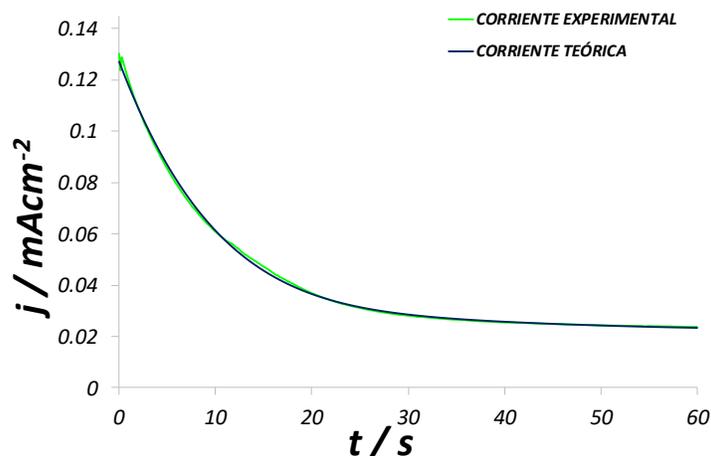


Figura 5.19 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C a -1.05 V utilizando el modelo de Palomar *et al* a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M Fe(CIO₄)₃ + 0.1 M NaCIO₄.

En la Tabla 5.6 se reportan los valores obtenidos mediante este modelo matemático, así como los valores promedio.

Tabla 5.6 Valores obtenidos a partir del modelo de Palomar *et al* a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M Fe(CIO₄)₃ + 0.1 M NaCIO₄.

Potencial Aplicado	Coefficiente de Difusión cm ² /s	Número de Sitios Activos cm ²	Velocidad de Nucleación s ⁻¹
-0.40 V	1.67×10^{-06}	3.79×10^{04}	1.18496
-0.45 V	1.67×10^{-06}	5.47×10^{04}	0.12251
-0.50 V	1.83×10^{-06}	3.99×10^{04}	0.10690
-0.55 V	1.89×10^{-06}	1.69×10^{05}	0.00911
-0.60 V	1.97×10^{-06}	8.83×10^{05}	0.00360
-0.70 V	2.18×10^{-06}	5.05×10^{06}	0.00157
-0.80 V	2.33×10^{-06}	1.93×10^{06}	0.00062
-0.90 V	1.96×10^{-06}	1.87×10^{06}	0.00059
-1.00 V	2.01×10^{-06}	1.62×10^{06}	0.00052
-1.05 V	1.97×10^{-06}	1.19×10^{06}	0.00040
-1.10 V	2.44×10^{-06}	1.39×10^{06}	0.00058
-1.15 V	2.32×10^{-06}	1.06×10^{06}	0.00042
-1.20 V	1.33×10^{-05}	2.51×10^{06}	0.00053

COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PROMEDIO	2.89×10^{-06}	cm ² /s
NÚMERO DE SITIOS ACTIVOS	1.20×10^{06}	cm ²
VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN	<u>0.1102</u>	s ⁻¹

Se observa que el valor del coeficiente de difusión se mantiene constante y en el rango comúnmente reportado para ultramicroelectrodos, que varía de 10^{-6} a 10^{-8} . El número de sitios activos para nucleación y crecimiento aumenta a medida que se aplica más energía al sistema. Además, se observa que la velocidad de nucleación tiene una relación directa con el potencial.

5.4 Ultramicroelectrodo Comercial de Pt Φ . crítico de 15 μ m.

SUBSTRATO	Ultramicroelectrodo Comercial BASI® De Pt con un Φ Crítico de 15 μ m
pH	3
SISTEMA	0.01 M Fe(ClO ₄) ₃ + 0.1 M NaClO ₄
REACCIÓN ELECTROQUÍMICA	Fe(ClO ₄) ₃ + 8e ⁻ + 8H ⁺ → Fe ²⁺ + 3Cl ⁻ + 4H ₂ O

5.4.1 Estudio Voltamperométrico

La Figura 5.20 muestra un voltamperograma registrado a una velocidad de barrido de 300 mVs⁻¹ para el sistema Pt comercial BASI® Φ 15 μ m en una solución de 0.01 M Fe(ClO₄)₃ + 0.1 M NaClO₄, trabajando en una ventana de potencial que va de 1 V a 0 V. El barrido comenzó en la región de corriente nula, donde no se observan procesos electroquímicos en la superficie del electrodo. A 0.5 V, se inicia el proceso de electrocristalización. Cabe destacar que este voltamperograma no presenta la forma típica, sino que muestra un comportamiento sigmoideal. Ching et al [6]. Llevaron a cabo un estudio sobre la interdependencia del tamaño del electrodo y

concluyeron que la forma característica de un voltamperograma (forma de pato) se vuelve más pronunciada a medida que aumenta el tamaño del electrodo. Esto se debe a la expansión simultánea de la capa de difusión hemisférica necesaria para facilitar el transporte radial, lo que provoca que la difusión radial tarde más en establecerse con electrodos de mayor tamaño. Esta observación se respalda en la Figura 5.21 del artículo de Ching et al [6]., que muestra picos más prominentes en los voltamperogramas cíclicos reportados con electrodos más grandes. (Ver Figuras 5.20 y 5.21.)

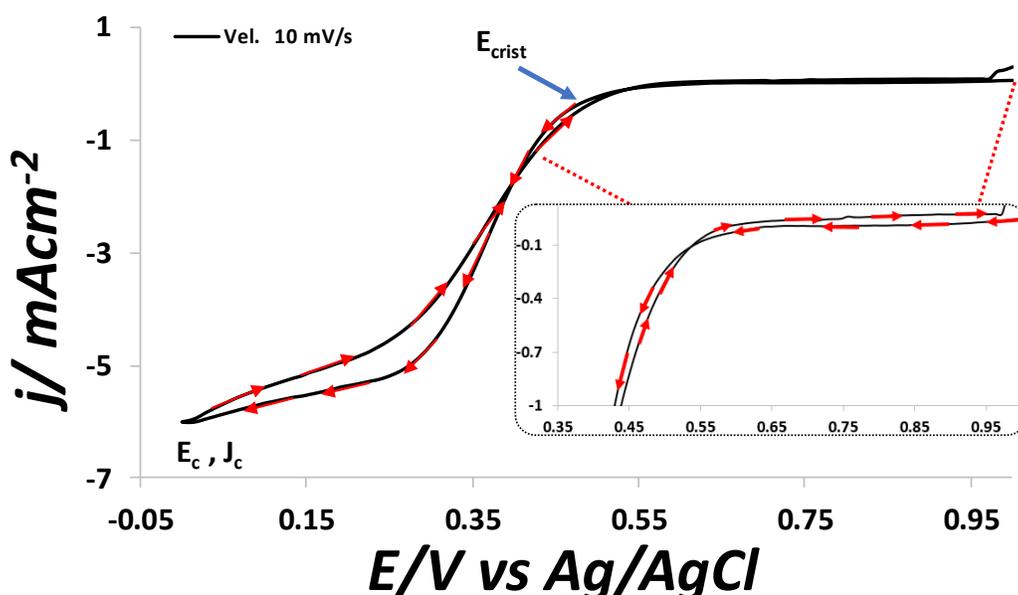


Figura 5.20 Voltamperograma cíclico (línea color negro) obtenido a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 15 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 a una velocidad de barrido de 300 mVs^{-1} . A una temperatura de 25°C.

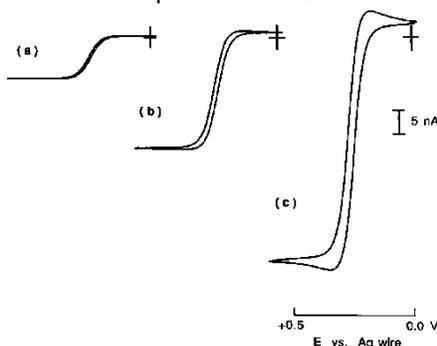


Figura 5.21 Esquema obtenido del artículo de Ching *et al*, en el que se muestran voltamperogramas cíclicos a partir de una solución de 1 mM de ferroceno en TBAPF6/ch3cn a partir de ultramicroelectrodos con diámetros en μm de: (a) 10; (b) 25; (c) 50. A una velocidad de 50 mVs^{-1} .

La siguiente figura muestra una comparativa, entre un voltamperograma que contiene el metal y el que solo contiene el electrolito soporte. Nótese que el voltamperograma que contiene el metal exhibe procesos de reducción y oxidación en el baño de hierro a diferencia de su contraparte que no exhibe ningún proceso electroquímico dada la naturaleza de la solución. Ver Figura 5.22.

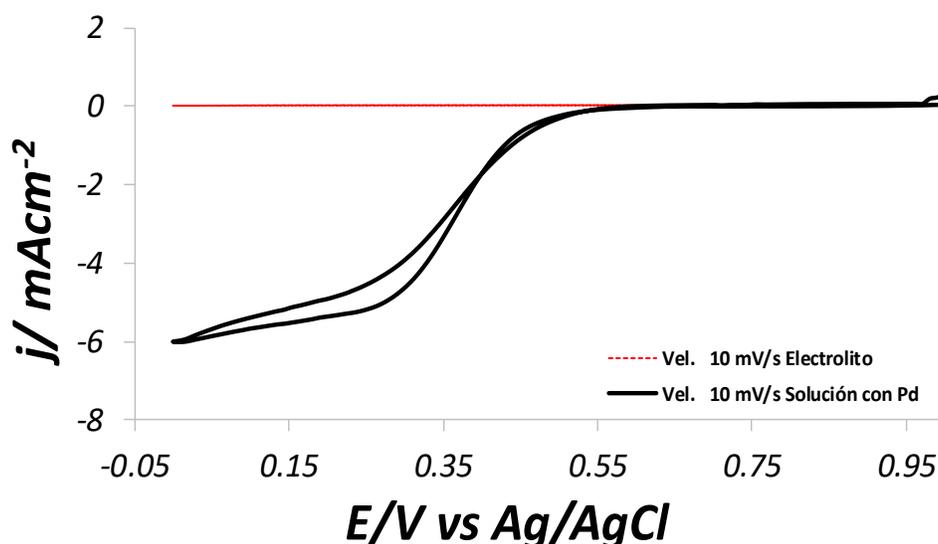


Figura 5.22 Comparativa solución con el metal y electrolito soporte a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 15 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 a una velocidad de barrido de 300 mVs^{-1} . A una temperatura de 25°C.

En la Figura 5.23 se presenta una familia de voltamperogramas registrados a distintas velocidades de barrido para el sistema Pt comercial BASI® Φ 15 μm en una solución de 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 . El barrido se inició en el potencial de corriente nula, alrededor de 1 V, y culminó en 0 V. Se observa una disminución en el valor de la densidad de corriente a medida que aumenta la velocidad de barrido, lo que sugiere que se trata de una reacción rápida. Además, conforme se incrementa la velocidad de barrido, se favorece la formación de picos y cruces, así como un voltamperograma típico de electrodos de tamaño convencional. Las variaciones en el tiempo de los voltamperogramas cíclicos pueden influir en las características de los ultramicroelectrodos. A altas velocidades de barrido, se favorece el inicio de la difusión planar. En conclusión, la difusión radial se ve favorecida con electrodos pequeños y a bajas velocidades de barrido, mientras que



la difusión planar se favorece con electrodos grandes y altas velocidades de barrido.
(Ver Figuras 5.23 y 5.24.)

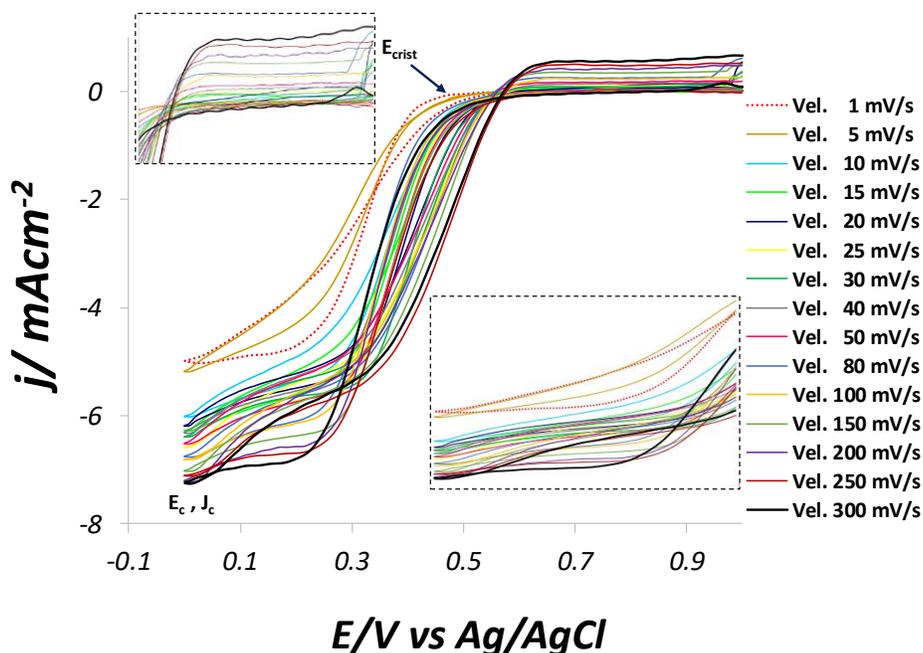


Figura 5.23 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido a partir del sistema Pt comercial BASI® Φ 15 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .

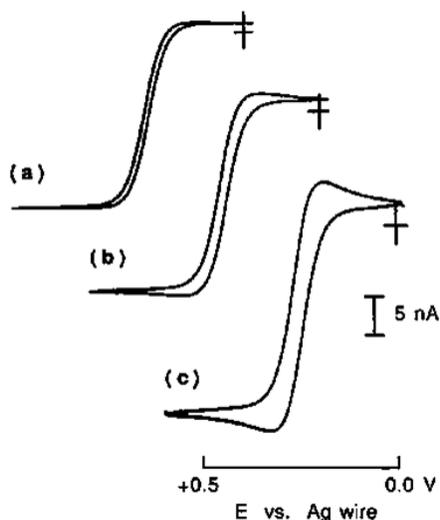


Figura 5.24 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a partir de la investigación de Ching et al, de una solución que contiene 1mM de Ferroceno a una concentración de 0.1 M TBAPF_6 con un ultramicroelectrodo de Platino con un diámetro de 25 μm . Las velocidades de barrido fueron (a) 20; (b) 100; (c) 500 mVs^{-1} .

En cuanto al análisis de la corriente de pico frente a la velocidad de barrido, no se llevó a cabo debido a que, por la naturaleza sigmoideal de la señal en el voltamperograma, el tamaño crítico del ultramicroelectrodo indica que el proceso está controlado por difusión. Este fenómeno es característico de este tipo de sistemas electroquímicos.

5.4.2 Estudio Cronoamperométrico

Para analizar el comportamiento cinético del sistema UME Pt Φ 15 μm en una solución de 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 , se aplicó un pulso de potencial durante 15 segundos, lo que fue suficiente para inducir una reacción electroquímica. A continuación, se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico a diferentes potenciales con el fin de examinar cómo varía la corriente en función del tiempo. En los transitorios presentados en la Figura 5.25, se observa una disminución de la corriente a tiempos cortos, lo que corresponde a la carga de la doble capa ($t < 2$ s). Posteriormente, tras esta caída inicial, la corriente se estabiliza, indicando que se ha alcanzado la zona de difusión planar. Además, se evidencia que a mayores potenciales se obtiene una mayor densidad de corriente, lo que se relaciona con un aumento en la cantidad de Fe electrodepositado. Por lo tanto, se puede concluir que existe una relación significativa entre el potencial y la corriente en este sistema. (Ver Figura 5.25).



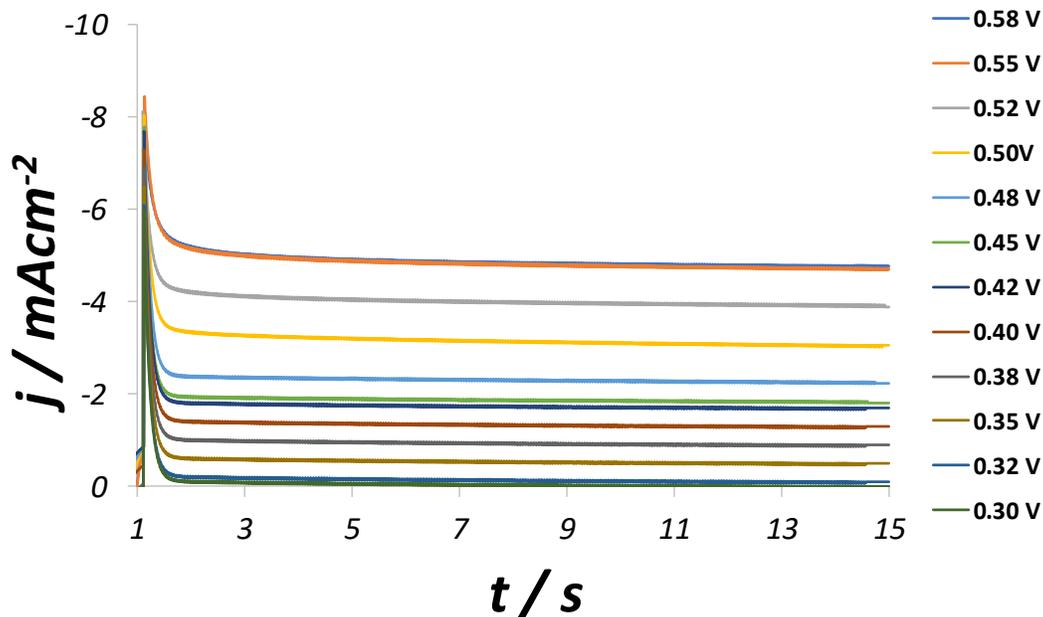


Figura 5.25 Cronoamperogramas que muestran el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a partir de diferentes pulsos de potencial del sistema Pt comercial BASI® Φ 15 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 .

Este análisis permitió calcular el coeficiente de difusión, así como los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento, utilizando la ecuación de Cottrell con Hölze, que considera tanto la carga de la doble capa como la corriente faradaica.

5.4.3 Estudio Cinético “Ajustes no Lineales”

5.4.3.1 Modelo de Cottrell et al.

El análisis de los transitorios experimentales reportados en al Figura 5.24, se analizaron utilizando la ecuación 4.8 [7]. La Figura 5.26, muestra una comparación de un transitorio experimental obtenido con uno teórico, note que el transitorio teórico compara favorablemente con el experimental, lo que sugiere que el modelo propuesto es aplicable. En la Tabla 5.7 se presenta el valor del coeficiente de difusión obtenido a través de los ajustes no lineales de los transitorios experimentales a los teóricos generados.

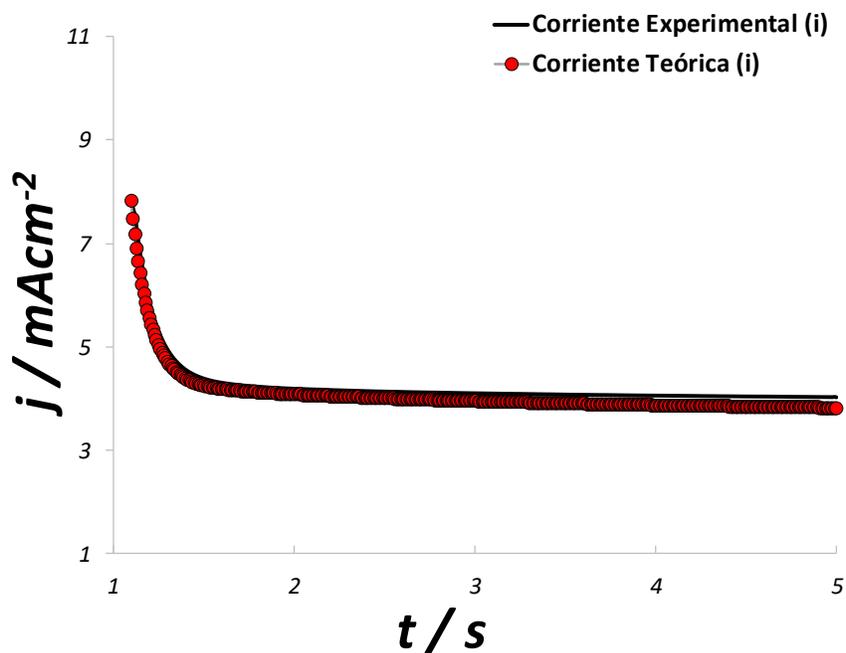


Figura 5.26. Ajuste no lineal a partir de un transitorio a -0.75 V utilizando el modelo de Hölze et al a partir del sistema UME Pt Φ 15 μm /0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl.

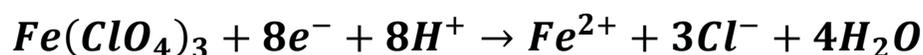
Tabla 5.7 Parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Cottrell + Hölze et al a partir del sistema UME Pt Φ 15 μm /0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl.

Potencial Aplicado (V)	Valores Coeficiente de difusión (D) cm ² s ⁻¹
-0.30	9.12×10^{-07}
-0.32	9.12×10^{-07}
-0.35	4.18×10^{-07}
-0.38	5.18×10^{-07}
-0.40	6.01×10^{-07}
-0.42	6.31×10^{-07}
-0.45	6.41×10^{-07}
-0.48	2.14×10^{-07}
-0.50	8.89×10^{-06}
-0.52	5.34×10^{-06}
-0.55	2.46×10^{-06}
-0.58	2.46×10^{-06}

	Coefficiente de Difusión cm²/s
Promedio	1.99 × 10⁻⁰⁶

En la tabla 5.9 se reportan los valores calculados del coeficiente de difusión, se observa un aumento que existe un aumento en el mismo, conforme se aplica una mayor cantidad de potencial (desde un punto de vista absoluto), lo cual indica que las especies se están difundiendo con cinética más rápida desde el bulk de la solución hacia la superficie del electrodo.

5.5 Compilado de parámetros cinéticos obtenidos a partir del sistema



La tabla 5.8 presenta los parámetros cinéticos promedio calculados mediante ajustes no lineales mediante el uso de pulsos de potencial en los transitorios experimentales. Es importante destacar que, al efectuar estos cambios, al comparar los valores teóricos con los experimentales, se registraron valores bastante disminuidos de r^2 (chi cuadrado), con ordenes desde el 10^{-07} . Se puede apreciar en el tabular que se tiene una mayor velocidad de nucleación para un electrodo de oro artesanal Φ 70 μ m, mientras que el valor del coeficiente de difusión se mantiene constante en todos los subsistemas y/o substratos teniendo el orden típicamente reportado 10^{-06} , incluso para los distintos modelos matemáticos y ecuaciones utilizados en estos ajustes. Respecto al número de sitios activos se tiene un valor mayor promedio en el ultramicroelectrodo de platino comercial Φ 70 μ m.

Al realizar estos análisis, se detectaron las mismas tendencias en relación al comportamiento del potencial en relación al coeficiente de difusión y la cantidad de sitios activos. Estos fenómenos ya se detallaron en el compilado previo (ver subtema 4.5).



Tabla 5.8 Parámetros cinéticos del sistema $Fe(ClO_4)_3 + 8e^- + 8H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 3Cl^- + 4H_2O$

Ultramicroelectrodos	Modelo Matemático/Ecuación	A (s ⁻¹)	D (cm ² /s)	N _o (cm ⁻²)
Oro Φ 70 μm Artesanal	Barin <i>et al</i> Palomar Pardavé <i>et al</i>	----- 7.40	6.33 × 10 ⁻⁰⁶ 9.95 × 10 ⁻⁰⁶	1.33 × 10 ⁰⁵ 2.68 × 10 ⁰³
Fibra de Carbono Φ 11 μm Comercial	Barin <i>et al</i> Palomar Pardavé <i>et al</i>	----- 0.5254	1.06 × 10 ⁻⁰⁶ 1.37 × 10 ⁻⁰⁶	4.80 × 10 ⁰⁵ 1.10 × 10 ⁰⁴
Platino Φ 25 μm Comercial	Barin <i>et al</i> Palomar Pardavé <i>et al</i>	----- 0.1102	1.78 × 10 ⁻⁰⁶ 2.89 × 10 ⁻⁰⁶	1.08 × 10 ⁰⁶ 1.20 × 10 ⁰⁶
Platino Φ 15 μm Comercial	Ecuación de Cottrell	-----	1.99 × 10 ⁻⁰⁶	-----

Referencias

1. Fu, Y. J., Xia, F. J., Jia, Y. L., Jia, C. J., Li, J. Y., Dai, X. H., Fu, G. S., Zhu, B. Y., & Liu, B. T. (2014). Bipolar resistive switching behavior of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃- σ films for nonvolatile memory applications. *Applied Physics Letters*, 104(22), 223505. <https://doi.org/10.1063/1.4881720>
2. Hasdemir, E., Deletioğlu, D., Solak, A., & Sarı, N. (2011). Electrochemical behaviour of acrylamide polymers functionalized with some schiff bases. *Gazi University Journal of Science*, 24(4), Article 4.
3. Mendoza-Huizar, L. H., Robles, J., & Palomar-Pardavé, M. (2002). Nucleation and growth of cobalt onto different substrates: Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 521(1), 95-106. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00659-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00659-9)
4. Barin, C. S., Correia, A. N., Machado, S. A. S., & Avaca, L. A. (2000). The effect of concentration on the electrocrystallization mechanism for copper on platinum ultramicroelectrodes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 11, 175-181. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532000000200013>
5. Palomar-Pardavé, M., Scharifker, B. R., Arce, E. M., & Romero-Romo, M. (2005). Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers. *Electrochimica Acta*, 50(24), 4736-4745. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.004>
6. Ching, S., Dudek, R., & Tabet, E. (1994). Cyclic Voltammetry with Ultramicroelectrodes. *Journal of Chemical Education*, 71(7), 602. <https://doi.org/10.1021/ed071p602>
7. Myland, J. C., & Oldham, K. B. (2004). Cottrell's equation revisited: An intuitive, but unreliable, novel approach to the tracking of electrochemical diffusion. *Electrochemistry Communications*, 6(4), 344-350. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.01.013>



Capítulo VI

CONCLUSIONES GENERALES

En el presente proyecto se desarrolló una metodología para llevar a cabo la electrodeposición de centros metálicos de Fe y Paladio sobre ultramicroelectrodos.

En todos los casos, en el estudio voltamperométrico tanto para la electrodeposición de Pd como de Fe, se inició el barrido en la región de corriente nula donde no se observan procesos electroquímicos, sólo en los sistemas Au Artesanal Φ 70 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 y Pt comercial BASI® Φ 25 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 se encontraron picos asociados a un proceso de adsorción, previo al potencial de cristalización, por otra parte los picos que se produjeron al invertir el barrido hacia la zona anódica fueron atribuidos a la disolución del metal previamente electrodepositado. El sistema Pt comercial BASI® Φ 15 μm / 0.01 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + 0.1 M NaClO_4 , no presentó la forma típica del voltamperograma sino un comportamiento sigmoideal, mismo que se considera un fenómeno único de los ultramicroelectrodos. Dentro del mismo estudio se encontraron sistemas cuya transferencia electrónica se favoreció tanto a altas como bajas velocidades de barrido y se comprobó que el electrolito soporte no presenta señales típicas de fenómenos de oxidación y reducción sobre la superficie del sustrato.

A partir del gráfico de corriente de pico vs. velocidad de barrido, se pudo determinar el tipo de transferencia de masa hacia a la superficie del electrodo, la cual es la difusión, misma que se considera un fenómeno característico de este tipo de sistemas electroquímicos.

Por otra parte, el estudio cronoamperométrico se llevó a cabo aplicando un pulso de potencial durante un tiempo t , para poder estudiar la variación de corriente contra tiempo, en los sistemas analizados, la familia de transitorios se apreció la caída inicial a tiempos cortos, misma que corresponde a la carga de la doble capa,

además de ello, no se visualizó la presencia de máximos durante el mismo. Además, se registró una mayor cantidad de corriente con menores potenciales (o mayores potenciales desde un punto de vista absoluto) esto se debe a una mayor cantidad de metal electrodepositado sobre el sustrato.

Con el fin de determinar los parámetros cinéticos de crecimiento y nucleación fueron utilizados modelos que justificaran las condiciones de frontera que aparecen en este tipo de electrodos (UME's), se utilizó un primero modelo, el cual corresponde al de Barin y Correia *et al*, debido a que los transitorios no poseen la formación de un máximo definido. Se calcularon los parámetros como lo son el coeficiente de difusión ($D \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) y el producto de la velocidad de nucleación y el número de sitios activos $AN_{\infty} (\text{s}^{-1})$. Un segundo modelo fue utilizado, este fue una combinación de las ecuaciones de Cottrell con Hözle, en el que se sumaron la carga de la doble capa más la corriente faradaica, a partir de estos análisis se calculó el coeficiente de difusión ($D \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). Finalmente, el tercer modelo fue el de Palomar *et al*, mismo al que se adecuó la ecuación, cambiando el parámetro P_4 , esto para poder ser utilizada y predecir el Número de sitios activos $N_0 \text{ cm}^{-2}$, la velocidad de nucleación $A \text{ s}^{-1}$ y la difusión esférica sobre la superficie del ultramicroelectrodo ($D \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). Algunos valores calculados del coeficiente de difusión a partir de estos modelos, salieron del límite de la ecuación, sin embargo, otros como la velocidad de nucleación, fue dependiente del potencial en una relación directa, por otra parte, el número de sitios activos se favorece a potenciales menores (desde un punto de vista absoluto). Además, surgieron probables fenómenos físicos que modificaron la tendencia de los datos, en los que se involucran la intensidad del campo eléctrico y la energía cinética de los contraiones.

Respecto al tamaño de los ultramicroelectrodos, pudieron corroborarse mediante los resultados obtenidos en los ajustes no lineales, algunos fenómenos que se suscitan en este tipo de sistemas, tal es el caso de la electrodeposición de Pd sobre un ultramicroelectrodo de Paladio $\Phi 10 \mu\text{m}$ Artesanal, cuyo valor del coeficiente de difusión presentó ordenes de 10^{-04} , en el que se observó que el transporte de masa desde la superficie del electrodo a través de la difusión radial se optimiza

considerablemente. A su vez la electrodeposición de Paladio sobre un electrodo de Paladio Φ 50 μm Artesanal, en el que el número de sitios tiene un orden de 10^{11} , por lo que una mayor área pudiera propiciar un incremento en los valores de este parámetro cinético. Además de ello, se desglosa un estudio comparativo en esta tesis de diferentes tamaños de ultramicroelectrodos (50, 30 y 10 μm) en el que podemos contrastar que el transporte de masa y las corrientes generadas en los ultramicroelectrodos, a diferencia de los electrodos convencionales, depende fundamentalmente de su geometría.

A través de los estudios anteriores, se corroboró que el perfil semiesférico (difusión radial) es un fenómeno que caracteriza a los ultramicroelectrodos y que las corrientes generadas dependen de la geometría del sustrato.





Capítulo VII

PERSPECTIVAS

- Se podría disminuir la punta de los ultramicroelectrodos y construirlos con otros carretes metálicos para investigar más los fenómenos involucrados.
- Efectuar la electrodeposición localizada en el microscopio electroquímico, analizando la forma y el tamaño de los cúmulos metálicos que se pueden sintetizar, así como las interacciones en los ultramicroelectrodos y los substratos.
- Realizar un análisis de estos sistemas a diferentes temperaturas (25, 30 35 y 40 °C) para analizar cómo cambian sus condiciones y su cinética.
- Analizar los cúmulos de metal sintetizado mediante MFM, AFM o SEM para estudiar sus características, dimensiones y estructura.

