



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
LICENCIATURA EN QUÍMICA

**“Electrodeposición de cobalto sobre
una superficie de carbón vítreo a
partir de baños electrolíticos a base de
sulfatos”**

TESIS

que para obtener el título de

LICENCIADO EN QUÍMICA

presenta

Judith Hernández Vázquez

Asesor: Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar.

AGRADECIMIENTOS

Con la paciencia y tranquilidad se logra todo.

Benjamín Franklin

A mi MADRE y HERMANOS porque siempre han sido y serán mi apoyo en los buenos y malos momentos.

A mis tías y primos que con un granito de arena contribuyeron en un logro de mi vida.

A todos mis amigos de la carrera, por haber compartido su tiempo conmigo.

A todos los profesores y doctores que con paciencia fueron parte de mi formación académica y personal.

A la Universidad Autónoma de Hidalgo.

Al Dr. Luis Humberto Mendoza por haber aceptado ser mi asesor y por todo el apoyo durante mi estancia en el laboratorio de electroquímica.

A Madai por toda la paciencia, tiempo y apoyo .

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio voltamperométrico y cronoamperométrico utilizando un electrodo de carbón vítreo como sustrato, y dos composiciones electrolíticas para el baño, $(0.75\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0.25\text{ M de }(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ y } 0.01\text{ M CoSO}_4)$ y $(0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ M de }(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ y } 0.01\text{ M CoSO}_4)$.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera. En el capítulo 1 se encuentra la introducción general que nos da antecedentes de los electrodos de trabajo utilizados en la electrodeposición de cobalto, la composición de los baños electrolíticos y los resultados que en estos se han obtenido, para que en cierto momento se pueda realizar una discusión en cuanto a los resultados obtenidos en nuestro trabajo. Con la finalidad de comprender los modelos de nucleación empleados se describen en el capítulo 2 la teoría clásica de la nucleación, los modelos de nucleación y crecimiento limitado, por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento; por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento partiendo de un sistema de un solo componente; partiendo de sistemas multicomponentes; y por la difusión de especies electroattractivas.

En el capítulo 3 se encuentra la metodología utilizada, selección del sustrato, el pre-tratamiento del electrodo de trabajo así como los parámetros y las técnicas utilizadas. En el capítulo 4 resultados y discusiones; que brindan los estudios voltamperométrico y cronoamperométrico, el análisis total de los transitorios y el análisis de los parámetros cinéticos obtenidos. Por otra parte en el capítulo 5 se encuentran las conclusiones generales y las perspectivas, que se pueden sugerir a partir de los resultados obtenidos en nuestro trabajo.

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1 Introducción general	1
1.1 Justificación	3
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivos generales	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
1.3 Referencias	4
Capítulo 2 Modelos de nucleación	6
2.1 Introducción	6
2.2 Teoría clásica de la nucleación	9
2.2.1 Nucleación homogénea	11
2.2.2 Nucleación heterogénea	12
2.3 Modelos de nucleación y crecimiento limitado, por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento	13
2.4 Modelos de nucleación y crecimiento limitado, por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento partiendo de sistemas de un solo componente	15
2.5 Modelo de nucleación y crecimiento limitado, por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento partiendo de sistemas multicomponentes	18
2.6 Modelo de nucleación y crecimiento limitado, por la difusión de especies electroattractivas	24
2.7 Referencias	26
Capítulo 3 Metodología general	29
3.1 Introducción	29
3.2 Selección del sustrato	29
3.3 Pre-tratamiento del electrodo de trabajo	29

3.4 Soluciones de trabajo y parámetros utilizados	30
3.4.1 Cronoamperometría	31
3.4.2 Voltametría cíclica	32
3.5 Referencias	32
Capítulo 4 Resultados	33
4.1 Introducción	33
4.2 Diagramas tipo Pourbaix	33
4.3 Estudio voltamperométrico	36
4.4 Estudio cronoamperométrico	39
4.5 Análisis total de los transitorios	43
4.6 Análisis de los parámetros cinéticos	47
4.7 Referencias	48
ANEXOS	
A.1.1 Voltamperometría cíclica	49
A.1.2 Cronoamperometría	51
A.1.3 Referencias	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	Concentración de los iones que componen los baños electrolíticos utilizados en el estudio cronoamperométrico y voltamperométrico de la electrodeposición de cobalto sobre carbón vítreo.
Tabla 4.1	Reacciones presentes en los baños electrolíticos en un intervalo de pH de 6 a 7
Tabla 4.2	Parámetros físicos obtenidos del sistema I utilizando la ecuación 2.54
Tabla 4.3	Parámetros físicos obtenidos del sistema II utilizando la ecuación 2.54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema del proceso de electrodeposición
Figura 2.2	Formación de dislocaciones de tornillo mediante un desplazamiento de átomos creado en el borde donde la incorporación de átomo puede ocurrir.
Figura 3.1	Forma de onda de la cronoamperometria de doble pulso de potencial.
Figura 3.2	Barrido de potencial en la voltámetria cíclica.
Figura 4.1	Diagrama tipo Pourbaix para el sistema I en el cual se observa la especie que predomina en nuestras condiciones de trabajo.
Figura 4.2	Diagrama tipo Pourbaix para el sistema II en el cual se observa la especie que predomina en nuestras condiciones de trabajo.

Figura 4.3 Voltamperograma obtenido a partir del sistema I a una velocidad de 20 mVs^{-1} .

Figura 4.4 Voltamperograma obtenido a partir del sistema II a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

Figura 4.5 Serie de transitorios obtenidos a partir del sistema I a diferentes potenciales.

Figura 4.6 Serie de transitorios obtenidos a partir del sistema II a diferentes potenciales.

Figura 4.7 Comparación de transitorios adimensionales experimentales y teóricos (instantánea y progresiva) para el proceso de electrodeposición tridimensional obtenido a partir del sistema I a -1200 mV .

Figura 4.8 Comparación de transitorios adimensionales experimentales y teóricos (instantánea y progresiva) para el proceso de electrodeposición tridimensional obtenido a partir del sistema II a -1200 mV .

Figura 4.9 Ajuste del transitorio obtenido a -1080 mV del sistema I

Figura 4.10 Ajuste del transitorio obtenido a -1080 mV del sistema II

.

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

Símbolos	Nombre
θ	Ángulo de contacto entre la superficie de la interfaz líquido-sólido
S	Área de los núcleos en la fase limitante
a	Área del electrodo en m^2
α	Área del substrato
θ'	Área fraccional cubierta $E^{o'}$
ΔH	Barrera de activación
ΔH_0	Barrera de nucleación sin la corrección de la entropía
W^*	Barrera termodinámica de nucleación
Δq_r	Cantidad de carga transportada entre fases mediante una reacción electroquímica
e	Carga del electrón
zF	Carga molar transferida
θ_{ex}	Cobertura extendida o porción de la superficie que esta cubierta en la ausencia del solapamiento
θ_d	Cobertura de la superficie del electrodo con zonas de difusión
α_{Co}	Coeficiente de reducción para la especie a depositar
D	Coeficiente de Difusión
D_a	Coeficiente de difusión de ad-átomos
D_{ai}	Coeficiente de difusión del i-ésimo componente
$W(i)$	Coeficiente de difusión en los espacios de los cúmulos, su valor es igual al numero de moléculas incorporadas en los núcleos para el ensamble del ad-átomos por unidad de tiempo
dk	Coeficiente de difusión para cada componente m en el espacio dimensional para $i=i_c$
(α_{PR})	Coeficiente de transferencia de carga de la reacción de adsorsion de hidrógeno
v_i	Coeficiente estequiométrico del i-ésimo componente
D_s^o	Coeficiente generalizado de difusión
p_i	Coeficientes estequimétricos reducidos
$MeX_0(II^{**})$	Complejo metálico

c	Concentración
ρ_{io}	Concentración al equilibrio
C_n^o/N_o	Concentración de conglomerados
n_{je}	Concentración de vapor del componente j en equilibrio con los núcleos de su composición particular
$\{v_k\}$	Conjunto de concentraciones molares de cada componente
K_B	Constante de Boltzman
B	Constante de enrejado del sustrato
K^{s_∞}	Constante de equilibrio de la reacción donde se produce un compuesto de composición s
F	Constante de Faraday
A	Constante de nucleación
$\hbar$	Constante de Planck
k	Constante de proporcionalidad
A'	Constante de velocidad de nucleación
K_N	Constante de velocidad de nucleación de una isla
K_p	Constante determinada por los valores de los parámetros que caracterizan el material de la isla y los parámetros de su crecimiento
$i(u)$	Corriente de crecimiento local de los núcleos
$(I_p(A))$	Corriente de pico en Amperes
n_{1e}^s	Densidad al equilibrio de las moléculas del compuesto sobre el sustrato
q_{mon}	Densidad de carga asociada con la formación de la monocapa
Q_{ads}	Densidad de carga debida al proceso de adsorción
I	Densidad de corriente
j_m	Densidad de corriente en un punto máximo del transitorio
I_i	Densidad de corriente inicial
$j_{ad}(t)$	Densidad de corriente para un proceso de adsorción -desorción
n_{je}^0	Densidad de un vapor saturado de componentes puros
ρ	Densidad del electrodepósito
ρ'	Densidad del núcleo

C_1	Densidad numérica de átomos adsorbidos
N^0	Densidad del promedio de sitios activos para la nucleación
$\Delta\mu$	Diferencia entre el potencial químico del soluto y las unidades sólidas
d'	Dimensión del espacio en el cual se propagan los flujos de difusión
l_0	Duración de las transiciones difusivas de los ad-átomos
Ed	Energía de activación en la superficie de difusión
Q_D	Energía de activación en la superficie de activación
Q_{ad}	Energía de adsorción en la superficie
E_n	Energía de formación del conglomerado
σ_j	Energía de interfase para un compuesto j
ΔG_D	Energía libre de activación para transferir una unidad estructural de la solución al núcleo
$F(i)$	Energía libre de formación de cúmulos con forma de disco sobre un substrato ideal
σ_{s-d}	Energía libre de una unidad de la interfase substrato-adsorbato
σ_d	Energía libre de una unidad superficial del adsorbato
σ_s	Energía libre de una unidad superficial del substrato
$\overline{\Delta G^*}$	Energía libre electroquímica de un núcleo crítico
ν	Factor de frecuencia para el proceso de nucleación
$\psi(\theta)$	Función que considera la geometría de la isla
$\Delta\lambda$	Grado de avance de la reacción
$Me^z(I^{**})$	Ión metálico en la superficie del electrodo
$Me^z(II^{**})$	Ión metálico solvatado
l_i	Longitud de las transiciones difusivas de un i-ésimo ad-átomo
M	Masa molecular del electrodeposición
$i+1 \rightarrow i$	Muerte de conglomerados
$i \rightarrow i+1$	Nacimiento de conglomerados
N	Nucleación
n_c	Número de átomos o moléculas en un núcleo crítico

N_a	Número de Avogadro
m	Número de componentes en la fase vapor
M	Número de defectos lineales que son atravesados por una isla durante su crecimiento
z_H	Número de electrones transferidos debido a la reacción de evolución de hidrógeno
z	Número de electrones transferidos por ión y/o carga del ión
β_i	Número de maneras como un ad-átomo puede separarse de un conglomerado de tamaño i
α_i	Número de maneras de formar un conglomerado de tamaño $i + 1$ incorporando un ad-átomo a un conglomerado de tamaño i
Δn_i	Número de moles de cada participante en una reacción electroquímica
n	Número de partículas
i	Número de partículas en un núcleo
i_c	Número de partículas en un núcleo crítico
N_0	Número de sitios activos para la nucleación
n_0	Número de sitios de adsorción sobre la superficie del substrato
N_∞	Número final de islas
" S "	Partícula nucleada
γ_{ij}	Paso de energía libre del borde entre las fases i y j
τ	Período
(E_c)	Potencial
ε^0	Potencial Estándar de Nernst
E_f	Potencial final.
E_i	Potencial inicial
$E^{o'}$	Potencial reversible reducido
$X_r(\Pi^{**})$	Puede definirse como el solvente o un complejante en solución
r^*	Radio crítico del conglomerado
r	Radio de un núcleo esférico
r_0	Radio de una hemiesfera

R	Radio de una isla
R_c	Radio del núcleo crítico lineal
σ_n	Sección transversal de captura del núcleo crítico
a	Separación entre sitios de adsorción
η	Sobrepotencial
ξ	Supersaturación para la formación de fases en sistemas multicomponentes
n^*	Tamaño del núcleo crítico
T	Temperatura
σ	Tensión superficial entre el sólido y la solución
t	Tiempo
t_m	Tiempo asociado a un punto máximo del transitorio
t_0	Tiempo característico del crecimiento de la isla
t_s	Tiempo de establecimiento de una velocidad estacionaria de nucleación
$v_{barrido}$	Velocidad de barrido
v_R	Velocidad de crecimiento de islas en una nueva fase para el mecanismo de transferencia de masa
R	Velocidad de incidencia de átomos al sustrato
J	Velocidad de nucleación
J_s	Velocidad de nucleación en estado estacionario
V	Volumen
ω_i	Volumen de un átomo del i-ésimo componente del compuesto químico
ω_m^s	Volumen de una molécula en el compuesto químico
ω	Volumen ocupado por una partícula en el núcleo
Ω	Volumen por unidad estructural

GLOSARIO Y ABREVIATURAS

Sistema I:	Solución de CoSO_4 0.01M en 0.75 NaSO_4 + 0.25 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
Sistema II:	Solución de CoSO_4 0.01M en 0.50 NaSO_4 + 0.50 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
Opd:	Proceso de electrodeposición realizado a potenciales más negativos que el potencial de Nernst.
Doble capa:	Fenómeno observado entre dos fases eléctricamente conductoras que se encuentran en contacto.
Nucleación:	Formación de núcleos mediante la incorporación de partículas moléculas o átomos.
Adsorción:	Atracción superficial que se da entre las moléculas de una solución y la superficie del substrato.
Desorción:	Separación de las moléculas unidas a la superficie del substrato
Substrato:	Superficie de trabajo elegida para unir las partículas en estudio.
Interfase:	Zona localizada entre dos fases, la cual regularmente presenta características particulares a las dos fases.
Ad-átomo:	Átomo adsorbido en la superficie del substrato
Modelo de nucleación	Diseño matemático capaz de describir el comportamiento experimental de la nucleación.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

Los depósitos obtenidos por métodos electroquímicos muestran algunas propiedades interesantes (magnéticas, catalíticas, ópticas, etc.), siendo estas aplicaciones de gran interés tecnológico. Los estudios de la electrodeposición de cobalto pueden ser catalogados de acuerdo al tipo de electrodo utilizado y al tipo de solución empleada en el sistema de trabajo [1]. Se han realizado estudios sobre electrodos de carbón vítreo, y algunos otros sobre electrodos de oro [2, 3,4], níquel [5], cobre [6,7] y platino. Las soluciones de cloruros han sido preferidas para los sistemas de estudio en la electrodeposición de cobalto, mas que los sistemas de sulfato [8] o soluciones de citratos [9]. Las soluciones amoniacaes ofrecen algunas ventajas en relación con otros baños electrolíticos, por lo tanto las propiedades de los complejos de amonio puede ser utilizadas para modular las propiedades de los depósitos de cobalto a través de especiación de la solución. Sin embargo, la electrodeposición de cobalto de soluciones de amoniaco no han recibido gran atención probablemente porque el ion $(\text{NH}_4)^+$ en solución es adsorbido sobre el electrodo cargado negativamente y en la superficie del cobalto depositado, compitiendo con los iones H^+ modificando el ambiente de nucleación del cobalto [10]. Por otra parte, los iones $(\text{NH}_4)^+$ pueden adsorberse preferentemente sobre zonas especificas, disminuyendo la velocidad de nucleación del cobalto. Los iones $(\text{NH}_4)^+$ en la solución electrolítica forman complejos con los iones de cobalto, reduciendo su velocidad de oxidación. Por otra parte, aun cuando se conoce el efecto de los aniones, se reportan pocos estudios considerando la influencia de los aniones $(\text{SO}_4)^{-2}$ durante la electrodeposición de cobalto. Se ha reportado que el anión sulfato causa un efecto de adsorción competitivo [11]. Aunque es bien conocido el efecto de los iones en los procesos electroquímicos no se ha reportado aun el efecto de la concentración de estos en los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento del cobalto por medios electroquímicos

Aparte de la clasificación de los electrodepuestos de cobalto de acuerdo al sustrato o solución de electrodepuestos utilizados, también se han reportado algunos estudios que indican la importancia de otras condiciones experimentales, como el caso de la influencia de la esfera de coordinación [12], en donde se ha observado un cambio en el mecanismo de electrocristalización de cobalto. En ese estudio, Palomar-Pardavé *et al.* [12] encontraron que para la especie $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, la nucleación de cobalto estaba controlada por una difusión 3D (modelo de Sharifker y Mostani [13]), mientras que para el depósito con la especie $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ encontraron una transición 2D – 3D (modelo de Bewick, Fleischmann y Thirsk [14]) limitada por la incorporación de adátomos de cobalto. Por otra parte también se han realizado estudios del electrodeposito de cobalto en donde se ha observado que existe influencia en el mecanismo de nucleación y crecimiento de acuerdo al tipo de sustrato utilizado. En este estudio, Sahari *et al* [15], encontraron que los depósitos ocurren vía una nucleación 3D controlada por difusión, mediante el modelo de Scharifker y Hills [16].

1.1 Justificación

Se han realizado estudios voltamperométrico y cronoamperométrico considerando la influencia de los iones SO_4^{2-} , donde se ha reportado que provocan un efecto de adsorción competitivo, y que modifican a su vez los parámetros de nucleación obtenidos. Sin embargo no se ha reportado la influencia de la concentración del electrolito soporte utilizado en la electrodeposición de cobalto sobre una superficie de carbón vítreo, es por eso que en el presente trabajo se analizan los efectos de la concentración del electrolito soporte mediante un estudio voltamperométrico y cronoamperométrico que permitan comparar los resultados obtenidos de los dos baños electrolíticos utilizados y poder evaluar el efecto del electrolito soporte sobre la electrodeposición de cobalto.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos generales

1. Evaluar el efecto de la composición del baño durante el proceso involucrado en la electrodeposición de cobalto sobre carbón vítreo en el sistema I ($0.75\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0.25\text{ M de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ y } 0.01\text{ M CoSO}_4$).
2. Evaluar el efecto de la composición del baño durante el proceso involucrado en la electrodeposición de cobalto sobre carbón vítreo en el sistema II ($0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ M de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ y } 0.01\text{ M CoSO}_4$).

1.2.2 Objetivos específicos

1. Hacer un estudio termodinámico del sistema I ($0.75\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0.25\text{ M de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ y } 0.01\text{ M CoSO}_4$) y sistema II ($0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ M de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ y } 0.01\text{ M CoSO}_4$) para evaluar el efecto que tiene el electrolito soporte en el proceso de electrodeposición de cobalto cuando la concentración del baño electrolítico se modifica.

2. Hacer un estudio cinético para los sistemas I y II utilizando la técnica de cronoamperometría teniendo como sustrato un electrodo de carbón vítreo.
3. Hacer un estudio cinético para los sistemas I y II utilizando la técnica de voltamperometría.
4. Determinar el tipo de nucleación involucrada en la electrodeposición.

1.3 Referencias

1. V. M. Jiménez, A. Fernández, J. P. Espinos, A. R. González-Elípe, J. Electrón Spectrosc. Relat. Phenom. 71, 65 (1995).
2. Y. Jyoko, S. Kashiwabara and Y. Hayashi, J. Magn. Magn. Mater. 156, 35. (1996).
3. W.B. Zeper, F.J.A.M. Greidanus and P.F. Carcia, IEEE Trans. Magn., 25 (1989) 3764-3766.
4. V. Georgescu, V. Mazur and B. Pushsashu, 16th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, in: K.U. Leuven, , Abstracts, Print Service, Leuven, (1997). 118.
5. D. Rafaja, J. Vacínová, V. Valvoda. Thin Solid Films 374, 10 (2000).
6. D. Rafaja, M. Chládek, V. Valvoda, M. Seddat, H. Lassri and R. Krishnan Thin Solid Films 292, 61 (1997).
7. L. Smardz, B. Szymanski, R. Gontarz, P. Stefanski and J. Barnas, J. Magn. Magn. Mater. 120, 239 (1993).
8. F. Meier, L. Zhou, J. Wiebe, R. Wiesendanger. Science 320, 82 (2008).
9. F. Máca, W.A Hofer, J. Redinger. Surface Science. 844 (2001).
10. Z. L. Bao, L. Karen . Kavanagh. J. of Crystal Growth 287, 514 (2006).
11. L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles y M. Palomar-Pardave, J. Electroanal Chem. 521, 95 (2002).
12. M. Palomar-Pardavé, I. González, A.B. Soto and E.M. Arce, J. Electroanal.Chem., 443 (1998) 125-136.
13. B. R. Scharifker, J. Mostany, J. Electroanal. Chem. 177, 13 (1984).
14. A. Bewick, M. Fleischmann, H. R. Thirsk, Faraday Soc. 58 (1962).

15.A. Sahari, A. azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, A. Dinia, Materials Chem.108,345 (2008).

16.B. R. Scharifker, G. Hills, Electrochim. 879 (1983).

Capítulo 2 MODELOS DE NUCLEACIÓN

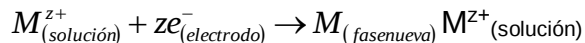
2.1 INTRODUCCIÓN

Los núcleos que se forman en los procesos mediante la transferencia de fase, son estructuras de conglomerados de átomos o moléculas que se constituyen en los centros de propagación de la fase en formación y crecen mediante aportes de material proveniente de la fase madre, involucrando transporte de materia así como; transformaciones químicas en la interfaz entre el núcleo de crecimiento y la fase madre [1].

La sucesión de estos procesos conducen a la formación y crecimiento de los núcleos de la fase en formación que reducen la sobresaturación (o energía de Gibbs en exceso) del sistema. La nucleación de una fase nueva puede producirse entonces como consecuencia de variaciones de temperatura, presión, o composición y particularmente en sistemas electroquímicos por una variación de potencial.

La descripción termodinámica de las transformaciones de fase por lo general se desarrollan en términos de las propiedades en equilibrio de las fases voluminosas involucradas, sin embargo se requiere tomar en cuenta que existen al menos dos factores adicionales: la contribución a la energía total de los cambios en estados superficiales que ocurren y la influencia de esta contribución sobre la velocidad de formación de la fase. La transformación de fase solo ocurrirá cuando las dos fases no estén en equilibrio mutuo.

La nucleación electroquímica es considerada como una serie de reacciones parciales, en la que en alguno de sus pasos puede involucrar transferencia de carga (electrones e iones) a través de la doble capa en la frontera entre dos fases. La velocidad de dicho proceso será obtenida por la diferencia de potencial que exista a través de la doble capa, en reacciones tales como,



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



En la nucleación electroquímica, la reacción de transferencia de carga puede no producir un átomo neutro, es decir especies que tienen una carga parcial, esto significa que retiene parte de su esfera de solvatación [1].

Conway y Bockris [2] intentaron calcular los cambios de energía involucrados en la formación de estos ad-iones y concluyeron que las reacciones de transferencia de carga son favorecidas en planos de superficie mejor que en espirales, y que el crecimiento en capas o en espirales podría involucrar una difusión superficial de los ad-iones, ver figura 2.1.

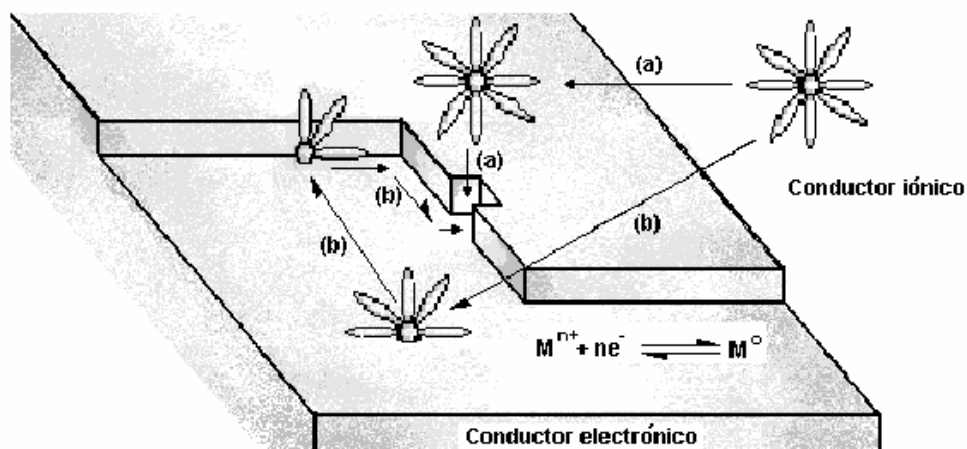


Figura 2.1. Esquema del proceso de electrodepositación [3].

En la figura anterior se muestra los procesos sucesivos en la pérdida de moléculas de coordinación del átomo depositante hasta su incorporación al enrejado cristalino, (a) descarga directa del ión en la posición de incorporación a la red; (b) descarga seguida de difusión superficial a la posición de incorporación [3].

Por consiguiente, debe considerarse que el átomo a depositar tiene que alcanzar una posición energéticamente mas favorable para construir el deposito, por lo que debe desprenderse de las moléculas que le solvatan en pasos sucesivos,

partiendo desde una posición inicial, $m=1$, en que este adsorbido hasta alcanzar una posición mas estable, $m=5$.

En la figura 2.1 puede observarse que el átomo realiza movimientos que provocan la perdida de la esfera de coordinación; en ese momento su carga será prácticamente nula y quedara por ende incorporado al sustrato.

Tales irregularidades en la superficie a nivel atómico no son las únicas que pueden presentar los sustratos que constituyen el electrodo. Puede haber falla de orden espacial en la colocación atómica de sus planos, provocando elevaciones o depresiones que se transmiten en todo el volumen. Esto es lo que se conoce como dislocaciones, su existencia proporciona las situaciones favorables de la formación de depósitos. Los depósitos crecerán siguiendo las irregularidades existentes en los planos del sustrato [4, 5] tal es el caso de las dislocaciones de tornillo

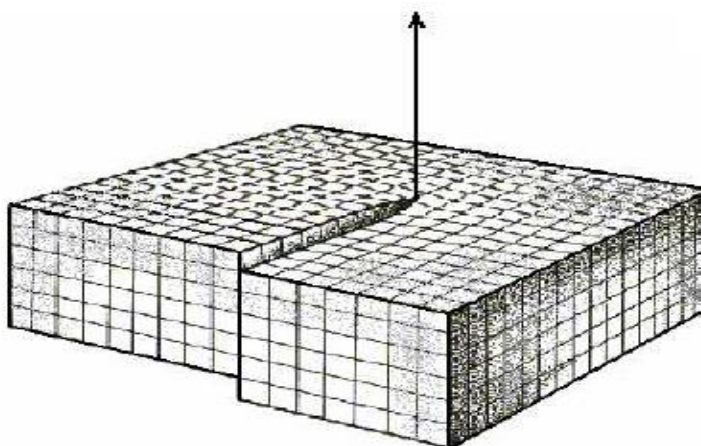


Figura 2.2. Formación de dislocaciones de tornillo mediante un desplazamiento de átomos creado en el borde donde la incorporación puede ocurrir [4, 5].

2.2 TEORÍA CLÁSICA DE LA NUCLEACIÓN [6,7]

El concepto de nucleación fue mencionado por Gibbs en 1878 quien fue el precursor de las primeras aplicaciones cuantitativas de la teoría del crecimiento del cristal a partir de la fase vapor y también realizó la analogía entre la electrodeposición y el crecimiento de un cristal.

Las fuerzas debidas a la nucleación y el crecimiento de un cristal se relacionan como la diferencia en las energías libres de las configuraciones inicial y final del ensamble. La formación del núcleo se puede observar como una celda en la cual los iones son transferidos de un plano del electrodo (considerado infinito) hacia un núcleo del electrodo a un sobrepotencial (η).

Por lo regular la nucleación sigue una ley de primer orden.

$$N = N_0(1 - \exp(-At)) \quad \text{ec. 2.1}$$

Donde N_0 refiere el numero de sitios activos para la nucleación, y A es la constante de nucleación. Hay dos limitantes para dicha ecuación:

1. Nucleación instantánea: la cual se consigue aplicando un sobrepotencial alto. $N = N_0, At \gg 1$
2. Nucleación continua: $N = AN_0t, \ll 1$

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

Para un proceso que se controla cinéticamente la corriente se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$I_i = nFk(2\pi^2) \quad \text{ec.2.2}$$

Si se introduce la dependencia del radio r sobre el tiempo t , la ecuación final sera:

$$I_i = \frac{2\pi FM^2 k^2}{\rho^2} t^2 \quad \text{ec.2.3}$$

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

Para la nucleación instantánea:

$$I = \frac{2\pi FM^2 K^3 N_0}{\rho^2} t^2 \quad \text{ec. 2.4}$$

Y para la nucleación progresiva:

$$I = \frac{2\pi FM^2 k^3 AN_0}{\rho^3} t^3 \quad \text{ec. 2.5}$$

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

- Nucleación Homogénea: La formación de núcleos ocurre con igual probabilidad en todas las zonas de la superficie.
- Nucleación Heterogénea: El nacimiento y crecimiento de pequeños núcleos se desarrolla con más frecuencia en unos sitios de la fase que en otros.

Aunque todas las nucleaciones electroquímicas son heterogeneas, por simplicidad la nucleación homogénea se considera como referencia.

En el proceso de electrodeposición se espera que el potencial aplicado al electrodo afecte el porcentaje de deposición y la forma estructural del depósito, por lo que a valores de sobrepotencial bajos habrá más tiempo para el depósito, lo que da lugar a la formación de estructuras cristalinas perfectas. También la forma del electrodo afecta el transporte de masa y la facilidad de los cationes a ser depositados. Generalmente es mejor aplicar el potencial adecuado para la formación de depósitos policristalinos, porque aunque una estructura cristalina es deseable, no conviene el empleo de sobrepotenciales pequeños por el bajo porcentaje de electrodeposición obtenido.

2.2.1. Nucleación Homogénea [8].

La nucleación homogénea ocurre cuando todos los elementos involucrados en la fase inicial son química, energética y estructuralmente idénticos, y se considera como un proceso aleatorio.

La mayor parte de las transformaciones de fase ocurren en discontinuidades a través del nacimiento y crecimiento de pequeños núcleos de una nueva fase. En ausencia de agentes catalíticos, estos núcleos aparecen en cualquier parte de la fase original y el proceso de nucleación es denominado homogéneo.

Haciendo la suposición de que el ion metálico se encuentra en equilibrio con el sustrato y el núcleo formado; el cambio en el potencial por ión esta dado por $ze\eta$, donde z es el número de electrones transferidos por ión y, e es la carga del electrón.

Considerando un núcleo esférico de radio r , que contiene n partículas; la energía libre electroquímica total del núcleo está dada por,

$$\Delta\bar{G} = -nzen + 4\pi r^2 \sigma \quad \text{ec. 2.6}$$

$$\text{donde } n \text{ esta dado por , } n = \frac{4\pi\rho' N_A}{3M} \quad \text{ec. 2.7}$$

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

Se define que

$$H = 4\pi \left(\frac{3M}{4\pi\rho' N_A} \right)^{2/3} \quad \text{ec. 2.8}$$

donde H es el factor de forma. Así, la ecuación (2.4) se puede escribir de la siguiente manera

$$\Delta\bar{G} = -nze\eta + Hn^{2/3}\sigma \quad \text{ec.2.9}$$

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

El valor del núcleo crítico puede obtenerse por diferenciación de la ecuación (2.9) e igualando a cero

$$\frac{d\Delta\bar{G}}{dn} = -ze\eta + \frac{2}{3}Hn^{-1/3}\sigma = 0 \quad \text{ec. 2.10}$$

entonces se tiene $n = n_c = \left(\frac{2H\sigma}{3ze\eta}\right)^3$ ec. 2.11

para obtener el valor de $\Delta\bar{G}^* = \frac{4H^3\sigma^3}{27z^2e^2\eta^2}$ ec.2.12

Sin embargo el resultado obtenido de la ecuación 2.12 es inversamente proporcional al sobre potencial el cual es relacionado con la disminución del número critico de átomos o con la probabilidad de un aumento en la formación de los núcleos. Por lo que la constante de velocidad para la nucleación homogénea se puede expresar como:

$$A' = \nu e^{\frac{\Delta\bar{G}^*}{K_B T}} \quad \text{ec.2.13}$$

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

2.2.2 Nucleación Heterogénea

Debido a que la energía neta para que ocurra la nucleación heterogénea es menor que para la nucleación homogénea [9]; la barrera termodinámica para la nucleación por condensación en una interfase plana está dada por [10]:

$$W_{het}^* = W_*\Phi, \quad \Phi = \frac{1}{2} - \frac{3}{4}\cos\theta + \frac{1}{4}\cos^3\theta \quad \text{ec.2.14}$$

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

La siguiente ecuación puede emplearse para describir la proporción de volumen en la nucleación heterogénea para un estado estable:

$$I_{st}^{het} \cong N^s \frac{k_B T}{h} \exp \left[-\frac{W_* \Phi + \Delta G_D}{k_B T} \right] \quad \text{ec.2.15}$$

donde N^s es el número de “unidades estructurales” en contacto con la superficie catalizada por unidad de volumen, k_B es la constante de Boltzman, h la constante de Planck, ΔG_D es la energía libre de activación para transferir una unidad estructural de la solución al núcleo, W_* es la barrera termodinámica de nucleación. La energía libre de formación de un núcleo crítico sobre un electrodo puede representarse con la siguiente ecuación [11]:

$$\Delta G_{hetero}^* = \frac{16\pi\sigma^3 M^2 \Phi(\theta)}{3\rho^2 z^2 F^2 \eta^2} \quad \text{ec.2.16}$$

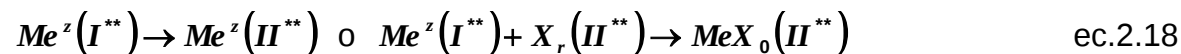
Donde σ es la tensión superficial entre el sólido y la solución, M es el peso molecular de la especie depositante, ρ es la densidad del deposito, η es el sobrepotencial, F la constante de Faraday, θ es el ángulo de contacto entre la superficie del líquido y la superficie del sólido, y z es la carga del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

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

$$r^* = \frac{2\sigma M}{\rho z F |\eta|} \quad \text{ec.2.17}$$

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

En un electrodo metálico puede ocurrir una reacción de transferencia de carga que consiste en el proceso [12]:



donde $Me^z(I^{**})$ es un ión metálico en la superficie del electrodo que puede encontrarse en un sitio normal de la red, pero que generalmente estará como un ad-átomo (átomo adsorbido en la superficie), $X_r(II^{**})$ puede ser el solvente o un

complejante en solución, $Me^z (II^{**})$ es un ión solvatado y $MeX_0 (II^{**})$ es un complejo metálico. Durante una reacción electroquímica para un tiempo Δt , el número de moles de cada participante varía en un valor determinado Δn_i . Los cocientes entre los Δn_i y los coeficientes estequiométricos de la reacción total v_i , tienen igual valor para todos los participantes de la reacción, por lo tanto:

$$\frac{\Delta n_i}{v_i} = \Delta \lambda \quad \text{ec.2.19}$$

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

$$\Delta q_r = z_r F \Delta \lambda_r \quad \text{ec.2.20}$$

Donde $z_r F$ representa la cantidad de electricidad correspondiente a $\Delta \lambda_r = 1$, y se denomina carga de reacción.

La velocidad de reacción se obtiene a partir de:

$$\frac{d\lambda_r}{dt} = \frac{\overrightarrow{d\lambda}}{dt} - \frac{\overrightarrow{d\lambda}}{dt} \quad \text{ec.2.21}$$

Recordando que la cantidad de materia transformada está ligada a un transporte de carga a través de la interfase, la velocidad de reacción dada por la ecuación 2.19 corresponde a una corriente de reacción, dada por:

$$I_r = \frac{dq_r}{dt} = z_r F \frac{d\lambda_r}{dt} \quad \text{ec.2.22}$$

2.4 Modelos de nucleación y crecimiento limitado, por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento partiendo de sistemas de un solo componente.

Volmer-Weber sugieren que el crecimiento de una isla en la cual la sustancia depositada presenta enlaces más fuertes entre sus átomos que con el sustrato, sólo puede llevarse a cabo si cumple la condición [13]:

$$\sigma_s < \sigma_d + \sigma_{s-d} - \text{const} \times K_B T \ln(\xi + 1) \quad \text{ec.2.23}$$

donde σ_s es la energía libre de una unidad superficial del sustrato, σ_d es la energía libre de una unidad superficial del adsorbato, σ_{s-d} es la energía libre de una unidad de la interfase sustrato-adsorbato. Así, pequeños núcleos formados directamente sobre la superficie del sustrato y a lo largo de su crecimiento van transformándose en islas de la fase condensada; posteriormente estas islas se unen para formar películas continuas [13]. La aproximación más empleada en la descripción de la nucleación, recibe el nombre de modelo capilar [14, 15, 16], y fue formulada por Volmer-Weber, Becker-Döring y Zel'dovich, según este modelo las fluctuaciones de energía libre positiva conducen a sobrepasar la energía de activación necesaria para la condensación de una nueva fase de un vapor supersaturado en el estado metaestable [17]. La presencia de dicha barrera es asociada con el hecho de que la energía libre de nucleación para un vapor supersaturado presenta un máximo al alcanzar su tamaño crítico. Los núcleos sobre un sustrato pueden tener varias formas [18], pero teóricamente asumen con más frecuencia formas parecidas a un disco o a una hemiesfera, según el mecanismo de crecimiento de la película, porque muchas películas crecen por el mecanismo vapor-líquido-cristal. La energía libre F (expresada en unidades de $k_B T$) de formación de cúmulos con forma de disco, sobre un sustrato ideal, puede escribirse como [19]:

$$F(i) = 2\sqrt{ai - i \ln(\xi + 1)} - \ln\left(\frac{n_0}{n_1}\right), \text{ donde } a = \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{k_B T}\right)^2 \frac{\pi \omega}{h} \quad \text{ec.2.24}$$

Donde i es el número de partículas en un núcleo, σ_{ffe} es la energía efectiva en la interfase por unidad de longitud del disco límite, h es el tamaño del disco, ω es el volumen ocupado por una partícula en el núcleo, n_0 es el número de sitios de adsorción sobre la superficie del substrato, $n_0 \approx 1/B^2$ donde B es la constante de enrejado del substrato. El primer término en la ecuación 2.24 es el término de energía libre conectado con los efectos de tensión superficial; el segundo es la diferencia de potencial químico entre las antiguas y nuevas fases, y el tercero es un término de corrección estadística debido al número n_1 de átomos sobre n_0 sitios de enrejado [20, 21]. El máximo de la energía libre está dado por:

$$i_c = \frac{a}{\ln^2(\xi + 1)} \quad \text{ec.2.25}$$

$$\text{y es igual a : } F(i_c) = \frac{a}{\ln(\xi + 1)} - \ln \frac{n_0}{n_1} \quad \text{ec.2.26}$$

Los núcleos superan la barrera de potencial $H(\xi)=F(i_c)$ debido a las fluctuaciones heterofase con lo cual pueden crecer más de lo normal. De acuerdo al modelo capilar, un hecho que modifica drásticamente el tamaño del núcleo es la unión o pérdida de moléculas, pero para núcleos suficientemente grandes, con $1 \gg i$, este cambio es pequeño y por ello la evolución de núcleos grandes puede describirse mediante la ecuación de Fokker-Planck [19, 22]:

$$\frac{\delta g}{\delta t} = -\frac{\delta I}{\delta i}, \text{ donde } I = -W(i) \left[\frac{\delta g}{\delta i} + g \frac{\delta F(i)}{\delta i} \right] \quad \text{ec.2.27}$$

donde $g(i,t)$ es la función de distribución del núcleo con respecto al número de partículas i que contiene, J es la velocidad de nucleación (esta desaparece para un equilibrio de distribución $g = \text{const} \times \exp(-F(i))$), y $W(i)$ es el coeficiente de difusión en los espacios de los cúmulos, su valor es igual al número de moléculas incorporadas en los núcleos para el ensamble de ad-átomos por unidad de tiempo. La solución estacionaria $g_s(i)$ de la ecuación 2.27, tiene la forma [19]:

$$g_s(i) = J \exp[-F(i)] \int_i^\infty \frac{\exp(-F(i'))}{W(i')} di' \quad \text{ec.2.28}$$

La probabilidad de fluctuaciones, descrita por la segunda derivada de g con respecto a i , incrementa rápidamente al disminuir el tamaño. La condición limitante de la ecuación 2.24 es $g_s(i) \rightarrow n \exp[-F(i)]$ cuando $i \rightarrow 0$ y al aplicar dicha condición en la ecuación 2.25. se obtiene:

$$J = n_1 \left[\int_0^{\infty} W^{-1}(i') \exp(-F(i')) di' \right] \quad \text{ec.2.29}$$

El integrando en la ecuación 2.29 tiene un máximo pronunciado en la posición $i=i_c$, lo que permite calcular la integral, empleando el método de Laplace;

$$J = n_1 \sqrt{\frac{-F''(i_c)}{2\pi}} W(i_c) \exp[-F(i_c)] \quad \text{ec.2.30}$$

Algunas veces la raíz cuadrada de la ecuación 2.30 es llamada factor desequilibrio de Zel'dovich. La frecuencia con la cual los ad-átomos se unen al núcleo crítico $W(i_c)$ se puede calcular empleando el modelo de enrejado, para lo cual R_c será el radio del núcleo crítico lineal, l_0 es la duración de las transiciones difusivas de los ad-átomos, ν_d es la frecuencia de desorción, y E_d es la energía de activación en la superficie de difusión, por lo tanto:

$$W(i_c) = 2\pi R_c n_1 l_0 \left(\frac{\nu_d}{4} \right) \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) = 2\pi R_c n_1 \frac{D_a}{l_0} \quad \text{ec.2.31}$$

donde $D_a = (I^2 \nu_d / 4) \exp(-E_d / k_B T)$ es el coeficiente de difusión de ad-átomos.

Así que para los núcleos en forma de disco se tiene [19]:

$$J(\xi) = C_1 n_{1e} n_0 D_a (\xi + 1) \ln^{3/2}(\xi + 1) \exp\left[-\frac{a}{\ln(\xi + 1)}\right] \quad \text{ec.2.32}$$

y para núcleos con forma de hemiesferas se tiene:

$$J(\xi) = C_2 n_{1e} n_0 D_a (\xi + 1) \ln(\xi + 1) \exp\left[-\frac{b}{\ln^2(\xi + 1)}\right] \quad \text{ec.2.33}$$

donde:

$$C_1 = \sqrt{\frac{2\omega}{hl_0^2}}, \quad C_2 = \frac{2\sin\theta}{b^{1/2}} \left[\sqrt{\frac{3}{2\pi}} l_0^3 (1 - \cos\theta)^2 \frac{(2 + \cos\theta)}{\omega} \right]^{-1/3} \quad \text{ec.2.34}$$

$$b = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^3 \omega^3 (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad \text{ec.2.35}$$

σ es la energía de interfase por unidad de área y θ es el ángulo de contacto.

El tiempo t_s de establecimiento de una velocidad estacionaria de nucleación ya ha sido estudiado por varios autores, dando valores similares [23,24], mediante:

$$t_s = \frac{1}{-F''(i_c)W(i_c)} \quad \text{ec.2.36}$$

En la condensación de películas delgadas, por lo general el intervalo de trabajo es corto (10^{-4} a 10^{-8} s), por ende el crecimiento es en forma de discos y casquetes.

2.5 Modelo de nucleación y crecimiento, limitado por la incorporación de adátomos a los centros de crecimiento partiendo de sistemas multicomponentes.

Se pueden dividir los sistemas multicomponentes en dos grupos; el primero se identifica como isla, y pueden considerarse como sólidos en solución, y el otro consta de islas de compuestos estequiométricos. De acuerdo a la referencia [19], las islas de compuestos estequiométricos pueden ser formadas de las siguientes maneras:

- La velocidad de la reacción química es mucho mayor que la velocidad de formación de la nueva fase; por lo tanto las moléculas del compuesto químico se forman antes de dar lugar a la nucleación de las islas.
- La velocidad de nucleación de las islas es mucho mayor que la velocidad de formación de un compuesto químico sobre el substrato, así que las islas son formadas de una mezcla de compuestos químicos debido a fluctuaciones heterogéneas, y las reacciones químicas toman lugar después de la formación de islas de compuestos estequiométricos.

- La velocidad de las reacciones químicas y la formación de las islas son de magnitudes comparables; la velocidad de reacción es no-lineal y el producto de reacción se comporta como catalizador. En este caso, es posible causar oscilaciones auto-inducidas en el número de núcleos de la nueva fase y su autoorganización.
- El crecimiento de las islas ocurre como resultado de reacciones químicas en su superficie [25].

El flujo estacionario de islas con multicomponentes estequiométricos en forma de discos, de tamaño h sobre la superficie del sustrato está dado por [26]:

$$I_s^{\prime}(\xi) = a_s^{\prime}(\xi + 1) \ln^{1/2}(\xi + 1) \exp\left[-\frac{a^s}{\ln(\xi + 1)}\right] \quad \text{ec.2.37}$$

$$\text{donde: } a_s^{\prime} = A_{1s} n_0^2 D_s^0, \quad A_{1s} = \left(\frac{\omega_m^s}{h}\right)^{1/2}, \quad \omega_m^s = \sum v_i w_i, \quad a^s = \left(\frac{\sigma_{st}}{K_B T}\right)^2 \frac{\pi \omega^s m}{h}$$

y el flujo estacionario de un núcleo con forma de casquete esta dado por:

$$I_s^m(\xi) = a_s^m(\xi + 1) \ln(\xi + 1) \exp\left[\frac{b^{si}}{\ln^2(\xi + 1)}\right] \quad \text{ec.2.38}$$

donde:

$$a_s^{\prime\prime} = A_{2s} n_0^2 D_s^0, \quad A_{2s} = \frac{2 \sin \theta}{(b^s)^{1/2}} \left[\sqrt{\frac{2}{3\pi}} (1 - \cos \theta)^2 \frac{(2 + \cos \theta)}{\omega_m^s} \right]^{-1/3},$$

$$b = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{K_B T}\right)^3 \omega^3 (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad \text{y} \quad n_{1e}^s = n_0 \prod_{i=1}^{ns} \rho_{i0}^{v_i} \quad \text{ec.2.39}$$

donde ω_m^s es el volumen de una molécula en el compuesto químico, ω_i es el volumen de un átomo del i -ésimo componente del compuesto químico, v_i es el coeficiente estequiométrico del i -ésimo componente, n_{1e}^s es la densidad al equilibrio de moléculas del compuesto sobre el sustrato; D_s^0 es el coeficiente generalizado de difusión y está dado por:

$$D_s^0 = \left[\sum_{t=1}^{n^s} \frac{p_t^2 l_t}{D_{at} \rho_{t0}} \right]^{-1}, \quad \text{donde: } P_t = \frac{v_t}{\sum_{t=1}^{n^s} v_t} \quad \text{ec.2.40}$$

ρ_{i0} es la concentración al equilibrio, p_i representa los coeficientes estequiométricos reducidos, D_{at} es el coeficiente de difusión del i -ésimo componente, I_t es la longitud de las transiciones difusivas de un i -ésimo ad-átomo. La supersaturación ξ para la formación de fases en sistemas multicomponentes está dada por:

$$\xi = \frac{\prod_{i=1}^{n^s} \rho_i^{-v_i} - K_{\infty}^s}{K_{\infty}^s} \quad \text{ec.2.41}$$

donde K_{∞}^s es la constante de equilibrio de la reacción donde se produce un compuesto de composición s y su valor es :

$$K_{\infty}^s = \prod_{i=1}^{n^s} \rho_{i_0}^{v_i}$$

donde $\bar{\rho}_i$ es la concentración sobre la superficie del i -ésimo componente del sistema multicomponente.

En el caso de la nucleación para películas multicomponentes a partir de sólidos en solución, la energía libre de los núcleos depende del número de partículas de cada componente, por lo tanto su cálculo por separado es bastante complicado [27]; si se considera [13] que un núcleo de la nueva fase es una mezcla de componentes, que m es el número de componentes en la fase vapor; y que $i_1, i_2, \dots, i_m$ son los números de partículas en cada componente de un núcleo; entonces la energía libre de formación $F(i, \dots)$ de un núcleo, expresada en unidades térmicas [27], es igual a:

$$F(i_1, \dots, i_m) = \sigma(i_1, \dots, i_m) S - \sum_{j=1}^m i_j \ln \frac{n_j}{n_{je(i_1, \dots, i_m)}} - \ln \left[\frac{n_o}{\sum_{j=1}^m n_j} \right] \quad \text{ec.2.42}$$

donde σ es la energía específica de interfase, S es el área de los núcleos en la fase limitante, n_j es la concentración superficial del compuesto j , n_{je} es la concentración de vapor del componente j , el cual está en equilibrio con los núcleos de su composición particular, y n_0 es la concentración de los sitios de

enrejado sobre los cuales fueron adsorbidos los átomos. La composición de los núcleos es determinada por el conjunto de concentraciones molares $\{v_k\}$ de cada componente.

$$v_k = \frac{i_k}{\sum_{j=1}^m i_j}, \sum_{j=1}^m v_j = 1 \quad \text{ec.2.43}$$

La dependencia [13] de n_{je} sobre v_k puede calcularse considerando al núcleo como solución ideal:

$$\sigma = \sum_{j=1}^m \sigma_j v_j, \quad n_{je} = n_{je}^0 v_j \quad \text{ec.2.44}$$

donde σ_j es la energía de interfase, n_{je}^0 es la densidad de un vapor saturado de componentes puros. Empleando esta dependencia y resolviendo el sistema de ecuaciones ($\delta F / \delta i_j = 0$), se obtiene el número de partículas de cada componente j_c en el núcleo crítico, y fácilmente puede calcularse el tamaño de la barrera de activación $\Delta H = F(i_{1c}, \dots, i_{mc})$. La ecuación $\Delta H^{-1}(n_1, \dots, n_m) = 0$ especifica la superficie que separa las regiones de concentración con o sin nucleación. En el caso de una solución ideal con valores de σ_j iguales, esta adquiere la forma [27]:

$$\sum_{j=1}^m \left(\frac{n_j}{n_{je}^0} \right) = 1 \quad \text{ec.2.45}$$

En el caso de la nucleación de islas para sólidos en solución, la ecuación Fokker-Planck es multidimensional y la velocidad de nucleación J puede ser estimada con:

$$J = n_0 \left(\sum_{k=1}^m dk \right) \exp(-\Delta H_0) \quad \text{ec.2.47}$$

$$\text{donde : } \Delta H_0 = \Delta H + \ln \left(\frac{n_0}{\sum_{k=1}^m n_1 k} \right)$$

donde dk es el coeficiente de difusión para cada componente m en el espacio dimensional para $t = t_c$, ΔH_0 es la barrera de nucleación sin la corrección de la entropía. Para esto se asume que la nucleación toma lugar sobre un substrato ideal, de manera homogénea; sin embargo varios defectos en el substrato pueden provocar el comienzo de la nucleación mediante la disminución de la barrera de activación ΔH . En particular el proceso de la nucleación heterogénea en forma de

escalones sobre un sustrato fue determinado por Hirth-Pound hace más de 40 años, ellos demostraron que los escalones incrementan sustancialmente la velocidad de nucleación [16]; esto fue confirmado con numerosos datos experimentales [16, 28, 29]. La barrera de activación de la nucleación sobre un escalón puede ser tan pequeña ($\approx K_B T$) que un núcleo de dos partículas, podría considerarse un núcleo supercrítico.

De acuerdo a conceptos contemporáneos [30], las maneras básicas de migración atómica y de transferencia de energía (en particular la transferencia de calor sobre la superficie), pueden clasificarse en:

- Difusión por volumen o tridimensional de átomos y remoción tridimensional de calor.
- Difusión atómica bidimensional sobre la superficie del sustrato y remoción bidimensional de calor.
- Difusión atómica unidimensional a lo largo de los escalones del sustrato, dislocaciones superficiales, y otros defectos lineales.

Las islas también crecerán debido a la llegada inmediata de átomos de vapor a la superficie. La determinación de la velocidad de crecimiento de las islas en función de su radio y su grado de supersaturación, empleando sus correspondientes ecuaciones de transferencia de calor y de masa, ya han sido formuladas y resueltas [31].

La expresión general para la velocidad de crecimiento de islas v_R en una nueva fase para los mecanismos de transferencia de masa puede escribirse de la siguiente forma [31,32]:

$$v_R = -M^{2-d} \omega \frac{j_{DR} \Psi(\theta)}{R^{3-d}} \quad \text{ec.2.47}$$

donde ω es el volumen por átomo en la isla de una nueva fase; d' es la dimensión del espacio en la cual se propagan los flujos de difusión: $d'=3$ para transferencia de masa en el volumen de una fase, $d'=2$ para transferencia de masa sobre la

superficie, y $d'=1$ para la difusión atómica unidimensional a lo largo de los escalones del sustrato, u otros defectos lineales; J_{DR} es el flujo de difusión de átomos sobre la superficie de la isla, $\psi(\theta)$ es una función que considera la geometría de la isla. Para la difusión de átomos sobre la superficie del sustrato tenemos la siguiente expresión $\psi(\theta)=2 \sin\theta/(2-3\cos\theta + \cos^3 \theta)$, para la difusión atómica unidimensional tenemos $\psi(\theta)=[2\pi(2-3\cos\theta + \cos^3 \theta)]^{-1}$

M es el número de defectos lineales que son atravesados por una isla durante su crecimiento.

Para encontrar el flujo de difusión atómica J_{DR} , es necesario resolver su correspondiente ecuación de difusión: la forma de esta ecuación, sus condiciones limitantes y sus métodos de solución pueden encontrarse en [19, 31]. La expresión general para la velocidad de crecimiento de una isla en una nueva fase tiene la forma:

$$v_r = \frac{K_p}{R^{p-1}} \left(\frac{R}{R_c} - 1 \right) \quad \text{ec.2.48}$$

K_p es una constante determinada por los valores de los parámetros que caracterizan el material de la isla y los parámetros de su crecimiento, los valores de p pueden ser 2, 3, 4 dependiendo del mecanismo de transferencia de masa. A continuación se considera al número p en términos de la dimensión de la isla (siendo igual a 2 o 3), y el índice de crecimiento m tendrá los valores 1, 3/2, 2 y 3 dependiendo de la forma de la isla y del tipo de estado limitante: $p= d / m +1$ [2].

En el estado inicial de la transformación de fase durante el estado de crecimiento independiente, el radio de la isla R es mucho mayor que R_c , por eso el número uno que aparece a la derecha en la ecuación 2.45 es comúnmente ignorado ya que es definitivamente pequeño comparado con R/R_c . Rescribiendo la ecuación 3.30 en términos del cambio de número de átomos en un núcleo [19] se obtiene:

$$\frac{di}{dt} = m \frac{\xi}{t_0} i^{\frac{m-1}{m}} \quad \text{ec.2.49}$$

donde ξ es la supersaturación, y t_0 es una constante que involucra la dimensión del tiempo y denota el tiempo característico del crecimiento de la isla.

Este parámetro puede expresarse en términos de la constante K_p y la constante relacionada con la supersaturación del radio crítico.

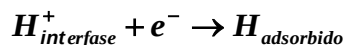
Se ha demostrado [13] teórica y experimentalmente que en el crecimiento de una isla sobre una nueva fase, está determinada principalmente por dos procesos, la transferencia de sustancias a la isla y la entrada de átomos a través de la interfase antigua-nueva fase. Después de la entrada de átomos a través de la interfase, un átomo se une a la superficie de la isla. La superficie de la isla puede ser atómicamente lisa, rugosa o vecinal. Hay diferentes maneras en las cuales los átomos se unen a la superficie de la isla y dependen del tipo de superficie.

Así interfases rugosas a nivel atómico crecen mediante el mecanismo normal de crecimiento, superficies atómicamente lisas crecen mediante nucleación bidimensional sobre sus facetas, superficies vecinales crecen a través del movimiento de escalones ya existentes o utilizando dislocaciones de tornillo que aparecieron sobre la superficie.

2.6 Modelo de nucleación y crecimiento limitado por la difusión de especies electroactivas

Algunas especies que son electroattractivas se adsorben en la superficie del electrodo [33], cuando esto ocurre; el proceso de adsorción generalmente suele ser una parte integral del proceso de transferencia de carga. En la reacción de desprendimiento de hidrógeno la formación de una especie adsorbida cambia la energía libre de la transferencia del electrón por una cantidad igual a la energía libre de formación del enlace entre el átomo de hidrógeno y la superficie.

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



Esta reacción es el primer paso de la reacción de reducción de protón [34] y la densidad de corriente j_{PR} asociada a esta reacción esta dada [35] por:

$$j_{PR}(t) = P_1 S(t) \quad \text{ec.2.50}$$

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

$$S(t) = (2c_0 M / \pi \rho)^{1/2} * \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad \text{ec.2.51}$$

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

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

$$j_{3D}(t) = P_4 t^{-1/2} \theta(t) \quad \text{ec.2.52}$$

$$\text{donde: } P_4 = \frac{2FD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}} \quad \theta(t) = \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{\infty 1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad \text{ec.2.53}$$

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

$$j_{total}(t) = \left(P_1^* + P_4 t^{-1/2} \right) * \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad \text{ec.2.54}$$

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

Si se considera que algunos parámetros dependen del potencial, se hace posible estimar el tamaño del núcleo crítico (n_c) [36] y el valor del coeficiente de transferencia de carga (α_{PR}), de la reacción de adsorción de hidrógeno, mediante la siguiente ecuación:

$$n_c = \left(\frac{K_B T}{ze} \right) \left(\frac{d \ln A}{dE} \right) - \alpha_{c_0} \quad \text{ec.2.55}$$

donde K_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta, e es la carga elemental del electrón, y α_{c_0} es el coeficiente de reducción para la especie a depositar [35]. Asumiendo que k_{PR} puede ser modelado por una relación tipo Buttlar-Volmer [53] queda expresado como:

$$k_{PR} = k_{PR}^0 \exp\left(\frac{-\alpha_{PR} zFE}{RT}\right) \quad \text{ec.2.56}$$

La electrodeposición de metales de una solución acuosa es un proceso heterogéneo que involucra varios estados; que incluyen el transporte de la especie electrodepositante solvatada del volumen de la solución a la superficie del electrodo; seguida por su reducción en la interfase solución-electrodo con la formación del núcleo [36]. Además el crecimiento de los núcleos puede ocurrir a lo largo de la superficie del sustrato, dando lugar a fases bidimensionales [41], o extenderse perpendicularmente formando depósitos 3D [37].

2.7 Referencias

1. E. Budevski, G Staikov, W.J Lorenz Electrochemical Phase formation and growth, John Wiley & Sons, Nueva York(1996).
2. K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics" Academic Press, New York 283, (1967).
3. B.R. Scharifker, J. Mostany Electrocrystalización de metales con actividad electrocatalítica1 (1996) 92-134
4. L. H. Mendoza Huizar, Tesis de licenciatura. U de G. Guanajuato, México, 1997.
5. B. E. Conway and J. O'M. Bockrid, Electrochimica Acta, 3, (1961).
6. A. R. Despic, Comprehensive Treatise of electrochemistry, Plenum, New

- York, ed. B. E. Conway, JO' M. Bockris, E. Yeager, & R. E. White, Vol. 7, pp. 451-528, (1983).
7. M. A. C. Brett & A. Ma. Oliveira Brett, ELECTROCHEMISTRY PRINCIPLES, METHODS, AND APPLICATIONS, Oxford University Press Inc., New York, pp. 341, (1993).
8. W. J. Burton, N. Cabrera, y F. C. Frank, Trans, Roy. Soc., A243, 299 (1951).
- 9 F. J. de Zwaan, Iterim Thesis, Mathematical models for Simultaneous Particle Dissolution and Nucleation during Heat Treatment of Aluminium Alloys, (2006).
10. J. W. P. Schmelzer, Nucleation Theory and Applications, Federal Republic of Germany, ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2005).
11. N. A. Vante Electroquímica y electrocatálisis, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, Vol. 1a, e-libro.net, 1ª edición, Buenos Aires, 114, pp.94 (Mayo 2003).
12. W. Forker, Cinética electroquímica, EUDEBA EDITORIAL UNIVERSITARIA DE BUENOS AIRES, Cap. 2 pp. 21- 26, (1971).
13. J. W. Schmelzer, Nucleation Theory and Applications, WILEY-VCH Verlag GMBH & Co. KGaA, printed in the Federal Republic of Germany, (2005).
14. D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000).
15. J.W.P. Schmelzer, J. Colloid Interface. Sci. 242, 354 (2001).
16. B. Lewis and J.C. Anderson, *Nucleation and Growth of Thin Films* (Academic Press, New York, 1978).
17. A.V. Osipov, J. Phys. D.: Appl. Phys. 28, 1670 (1995).
18. A.A. Chernov, in *Modern Crystallography*, edited by B.K. Vanshtein, A.A. Chernov, and L.A. Shuvalov, Springer, Berlin, Vol. 3, p. 1 (1980).
19. S.A. Kukushkin and A.V. Osipov, Prog. Surf. Sci. 56, 1 (1996).
20. R.S. Berry and B.M. Smirnov, J. Chem. Phys. 114, 6816 (2001).
21. K. Binder and D. Stauffer, Adv. Phys. 25, 343 (1976).

22. S.A. Kukushkin and A.V. Osipov, Usp. Fiz. Nauk 168, 1083 (1998)
23. G. Shi, J.H. Seinfeld, and K. Okuyama, Phys. Rev. A 41, 2101 (1990).
24. P. Demo and Zd. Kozisek, Philos. Mag. B 70, 49 (1994).
25. V.P. Koverda and V.N. Skokov, Physica A 262, 376 (1999).
26. S.A. Kukushkin, V.N. Bessolov, A.V. Osipov, and A.V. Luk'yanov, Phys. Solid State 43, 2229 (2001).
27. S.A. Kukushkin and A.V. Osipov, J. Phys. Chem. Solids 56, 831 (1995).
28. R. Kern, G. Le Lay, and J.J. Metois, Curr. Top. Mater. Sci. 3, 139 (1979).
29. A.Venables, G.D.T. Spiller, and M. Hanbucken, Rep. Prog. Phys. 47, 399 (1984)
30. Yu.S. Kaganovkii and L.M. Paritskay, Interface Sci. 6, 165 (1998).
31. S.A. Kukushkin and V.V. Slezov, *Disperse Systems on Solid Surfaces*, Nauka, St. Petersburg, Russian, (1996).
32. R.W. Cahn and P. Haasen (Eds.), *Physical Metallurgy*, Amsterdam, (1983).
33. N. Alonso-Vante, Electroquímica y electrocatálisis, Vol. 1ª, cap. 1, sección1.8
34. L.Y. Krishtalik, in: J. O'M Bokcris (Ed.), *Comprehensive Treatise in Electrochemistry*, 1988.
35. M. Palomar-Pardavé et al. / *Electrochimica Acta* 50, 4736–4745, (2005).
36. M. Electrocrystallization. *Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publishers, Boston, (2002).
37. L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles, M. Palomar-Pardavé, J. Electroanal. Chem. 545, 39, (2003).

Capítulo 3. METODOLOGÍA GENERAL

3.1 Introducción

El estudio de los sistemas I y II, se realizó utilizando la técnica de voltamperometría cíclica y cronoamperometría aplicando la técnica de doble pulso de potencial por un periodo de 32s, el potencial de inicio fue de 600 mV en todos los experimentos, ya que en dicho potencial estamos en una región de corriente nula donde no existen reacciones electrolíticas que intervengan en el estudio.

Los parámetros del proceso de nucleación, número de sitios activos, constante de reducción de hidrogeno, coeficiente de difusión y velocidad de nucleación se obtuvieron por medio de ajustes no lineales empleando los modelos matemáticos propuestos por Palomar-Pardavé *et al* [1] y el modelo de la doble capa [2].

3.2 Selección del sustrato

Por lo general la interacción Metal-Sustrato (MS) influye en el proceso de electrodeposición, por esta razón se eligió el electrodo de carbón vítreo puesto que presenta características semi-metálicas que disminuyen la interacción M-S, para así estudiarse solo el proceso de nucleación y crecimiento.

3.3 Pre-tratamiento del electrodo de trabajo

Se utilizó un electrodo de referencia de $Ag/AgCl$ (sat KCl), un electrodo auxiliar de carbón y el electrodo de trabajo fue de carbón vítreo que presenta un área de 0.0707 cm².

Al inicio de cada experimento, se pulió el electrodo de trabajo, hasta obtener un acabado espejo. El pulido del electrodo se realizó con alúmina menor de $0.05\mu\text{m}$ un minuto en forma de secuencia circular derecha y un minuto en forma circular izquierda.

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

3.4 Soluciones de trabajo y parámetros utilizados

Los depósitos de cobalto sobre el electrodo de carbón vítreo (GCE) fueron obtenidos a partir de una solución acuosa de $0.75\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0.25\text{ M de }(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 0.01 M CoSO_4 (sistema I) y $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ M de }(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 0.01 M CoSO_4 (sistema II) a temperatura ambiente. Todas las soluciones utilizadas fueron preparadas con reactivos grado analítico y agua desionizada.

En la siguiente tabla se muestran los iones presentes en cada uno de los baños electrolíticos utilizados.

Sistema	$ \text{NH}_4^+ $	$ \text{SO}_4^{2-} $	$ \text{Na}^+ $	$ \text{Co}^{2+} $
I	0.50	1.01	1.50	0.01
II	1.00	1.01	1.00	0.01

Tabla 3.1. Concentración de los iones que componen los baños electrolíticos utilizados en el estudio cronoamperométrico y voltamperométrico de la electrodeposición de cobalto sobre carbón vítreo.

Nota: las concentraciones en la tabla anterior están dadas en Molaridad.

3.4.1. Cronoamperometría

La cronoamperometría de doble pulso de potencial es una técnica reversible, que comprende varias aproximaciones caracterizadas por la formación inicial de un producto electrolítico, que se analiza de forma directa. En esta técnica el primer pulso de potencial es usado para generar una especie de interés y el segundo pulso es empleado para analizarla. El último paso de potencial debe ser cualquier potencial medido en el rango de trabajo, pero usualmente se emplea para invertir los efectos del primer pulso [3].

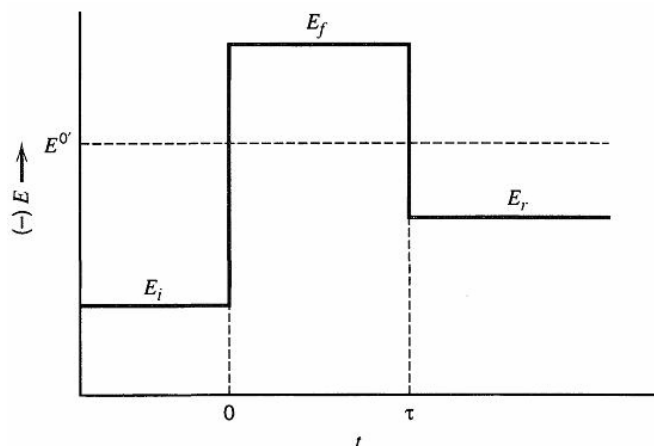


Figura 3.1 Forma de onda de la cronoamperometría de doble de pulso de potencial.

Las series de cronoamperogramas para los sistemas I y II se iniciaron en 600mV en la región de corriente nula avanzando en dirección catódica con un intervalo de potencial de -900mV a 1200mV.

3.4.2. Voltamperometría cíclica

En voltamperometría cíclica el potencial aplicado a un pequeño electrodo de trabajo estacionario cambia linealmente con el tiempo, partiendo de un potencial donde no ocurre reacción en el electrodo y se desplaza a potenciales donde ocurre la reducción u oxidación del soluto.

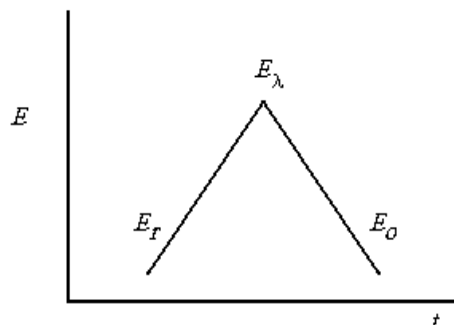


Figura 3.2. Barrido de potencial en la voltametría cíclica. E_r = potencial de reducción, E_λ = potencial de inversión, E_o = potencial de oxidación.

En la serie de voltamperogramas el barrido se inició en 600 mV en la región de corriente nula donde no se registran procesos electroquímicos en la superficie del electrodo. Las velocidades de barrido a las que se obtuvieron los voltamperogramas de ambos sistemas (I y II) fueron 10, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 150, 200 mV/s.

3.5 Referencias

1. M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4736.
2. K.J. Uttner, W. J. Lorenz, *Phys. Chem. N. F.* 122 (1980) 163.
3. Bard A.J, Faulkner L. R., *Electroch. Methods Fundamentals and Applications* 2ª Edition, John Wiley and Sons Inc., pp. 174, (2001).

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

4.1 Introducción

Es importante realizar un análisis para determinar las posibles interacciones entre todos los elementos que componen un sistema, este puede ser un análisis termodinámico. La intención del estudio termodinámico es establecer las especies químicas que predominan en las condiciones experimentales en este trabajo para el ión Co^{2+} . La metodología utilizada [1,2] se basa en el estudio de los sistemas considerándolos como equilibrios en los que se presenta un intercambio de partículas, las cuales pueden ser; protones, electrones, o agentes complejantes de iones metálicos [1].

4.2 Diagramas tipo Pourbaix

La composición química de los baños electrolíticos juega un papel muy importante durante el proceso de electrodeposición. Las diferentes especies químicas en el baño electrolítico pueden inducir ciertos cambios en los parámetros cinéticos y termodinámicos durante el proceso. Por lo tanto, a fin de establecer las especies químicas predominantes en el baño electrolítico y el potencial de equilibrio en nuestras condiciones experimentales se realizó un estudio termodinámico empleando Diagramas tipo Pourbaix. Las constantes de equilibrio de los diferentes procesos químicos fueron obtenidas de la base datos del software Hidra-Medusa ver Tabla 4.1[3].

Tabla 4.1 Reacciones presentes en los baños electrolíticos en un intervalo de pH de 6 -7

Reacciones	Log K
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$	9.36
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{CoSO}_4$	2.34
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{Co}(\text{OH})_{2(\text{c})}$	12.2

El diagrama para el sistema I se muestra en la Figura 4.1, a partir de este se puede observar que bajo nuestras condiciones de trabajo $\text{pH} = 6.9$, $\text{pNH}_3 = 0.3010$, $\text{pSO}_4^{2-} = -0.0043$, $\text{pNa}^+ = -0.1760$ y un $\text{pCo}^{2+} = 2$; la especie predominante es el hexaacu complejo de cobalto, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. En la figura es posible notar que el potencial de equilibrio para la reacción $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{Co}^0$ es -0.340 V con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (-0.537 V vs. Ag/AgCl).

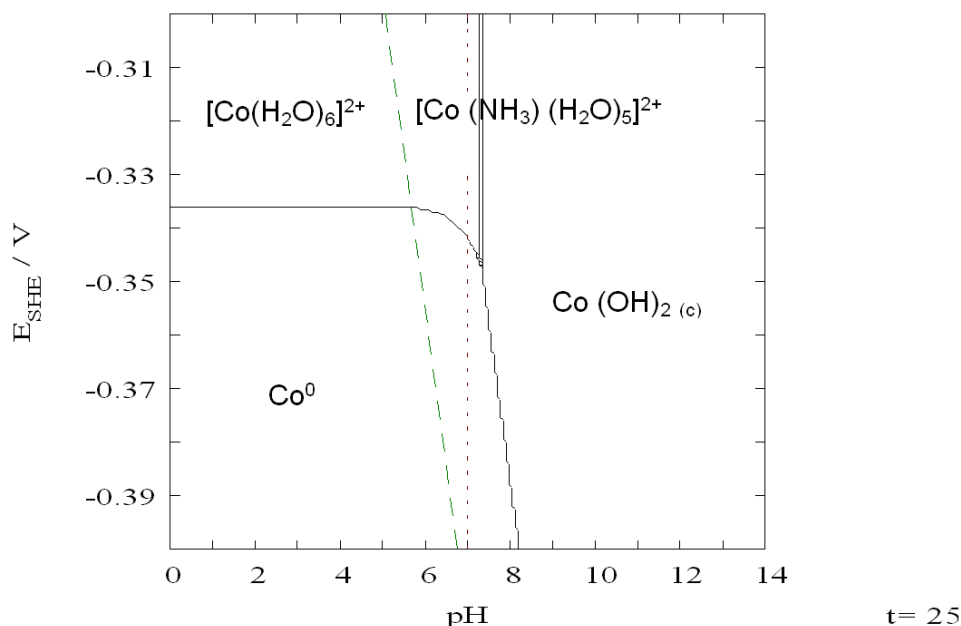


Figura 4.1. Diagrama de Pourbaix para el sistema I (0.75M Na_2SO_4 + 0.25 M de $(NH_4)_2SO_4$ y 0.01 M $CoSO_4$).

En el diagrama del sistema II se puede observar que bajo estas condiciones de trabajo (pH = 6.0) con $pNH_3 = 0$, $pSO_4^{2-} = -0.0043$, $pNa^+ = 0$ y un $pCo^{2+} = 2$. La especie predominante, al igual que en el sistema I es el hexaaquo complejo de cobalto, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. También es posible notar que el potencial de equilibrio para la reacción $Co(H_2O)_6]^{2+}/Co^0$ es -0.340 V con respecto al electrodo estándar de hidrógeno. (-0.537 V vs. Ag/AgCl). A continuación se muestra una tabla que describe las reacciones que tienen lugar en nuestros experimentos.

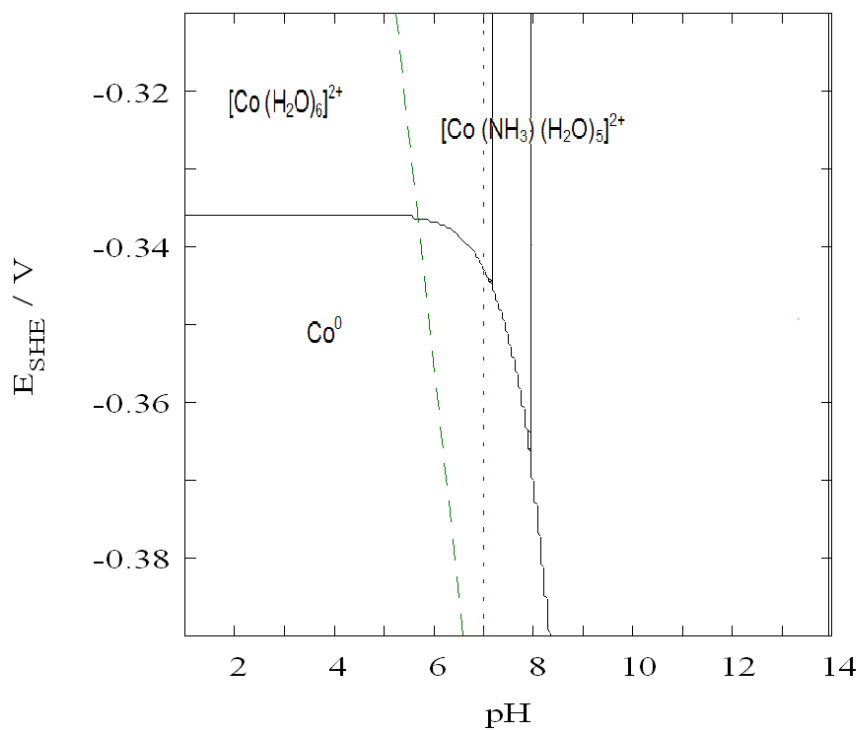


Figura 4.2. Diagrama de Pourbaix para el sistema II (0.5M Na_2SO_4 + 0.5 M de $(NH_4)_2SO_4$ y 0.01 M $CoSO_4$).

4.3 Estudio Voltamperométrico

En la figura 4.3 se muestra un voltamperograma típico que representa el comportamiento general de los voltamperogramas obtenidos en nuestros experimentos.

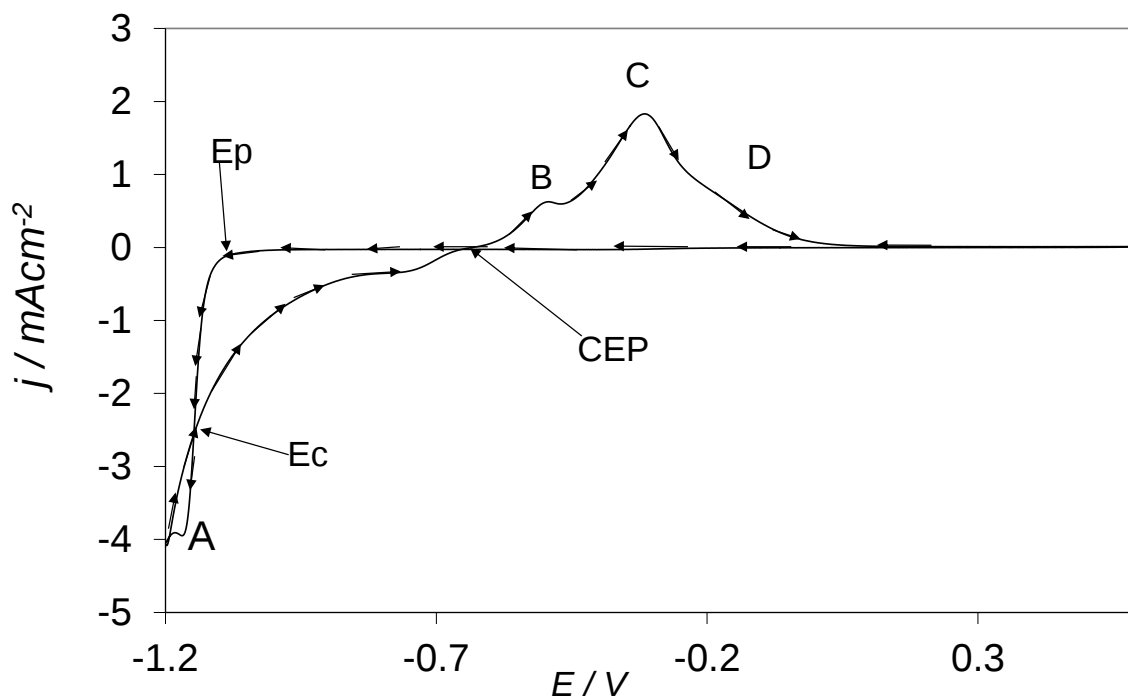


Figura 4.3. Voltamperograma obtenido a partir del sistema I a pH=6.9 y una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

En el voltamperograma anterior el barrido comenzó en 0.6 V en la región de corriente nula avanzando en dirección catódica donde no se observan procesos electroquímicos en la superficie del electrodo; se continuo el barrido en dirección catódica hasta -1.1 V donde se observó el inicio de una disminución de corriente (E_p), lo que puede deberse a un proceso de electrocristalización. En -1.171 V se observa un pico (A) asociado a la reducción de cobalto en condiciones de sobrepotencial. Cuando se invirtió el sentido del barrido hacia la región anódica se observan los hombros B, C, D que fueron registrados aproximadamente en -0.489 V, -0.308V, en -0.229 V respectivamente y dos cruces, E_c y CEP. El cruce E_c es típico de la formación de una nueva fase de nucleación y se ha relacionado con un efecto autocatalítico [4]. En algunos casos el segundo potencial de cruce (CEP) podría relacionarse con el potencial de equilibrio aparente del sistema Co/Co^{2+} .

La figura 4.4 muestra un voltamperograma obtenido a partir del sistema II (0.5M Na_2SO_4 + 0.5 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 0.01 M CoSO_4) a pH=6 y a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . El barrido comenzó a 0.6 V en la región de corriente nula avanzando en dirección catódica donde no se observan procesos electroquímicos en la superficie del electrodo; se continuo el barrido en dirección catódica hasta -0.72 V donde se observó el inicio de una disminución de corriente (E_p), lo que puede deberse a un proceso de electrocristalización; y no se observan picos asociados a la reducción de cobalto en la zona catódica. Cuando se invirtió el sentido del barrido hacia la región anódica se observan los hombros B y D en -0.529 V, -0.293 respectivamente y un pico C en -0.415 V . También se detecta un cruce, E_c .

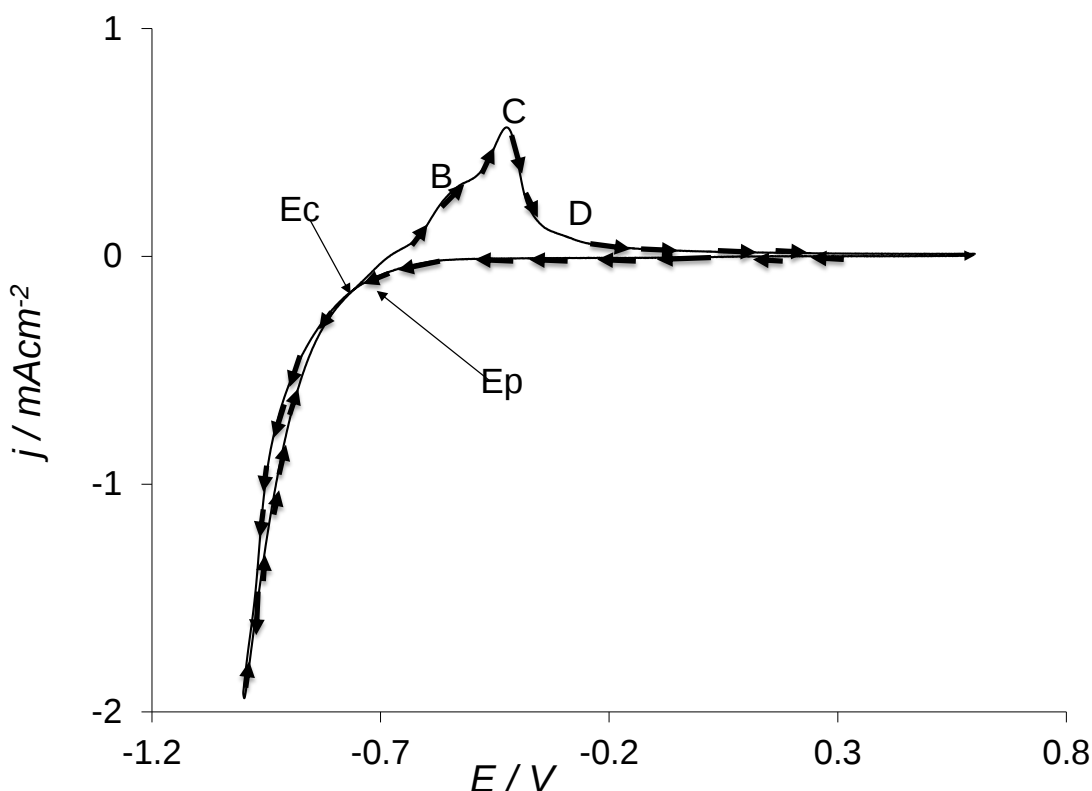


Figura 4.4. Voltamperograma obtenido a partir del sistema II a pH=6.0 y una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

Una comparación de los potenciales de inicio de cristalización en los voltamperogramas mostrados en las Figuras 4.3 y 4.4 indica que se necesita más energía para electrodeponer el cobalto a partir del sistema II en comparación con el sistema I. Lo anterior indica que una menor cantidad de iones amonio presentes en la solución favorece el proceso de nucleación y crecimiento del cobalto en nuestras condiciones experimentales.

4.4 Estudio cronamperométrico

La formación de nuevas fases generalmente ocurre a través de mecanismos de nucleación y crecimiento y las corrientes transitorias correspondientes pueden proporcionar información valiosa sobre la cinética del proceso de electrodeposición. Las figuras 4.5 y 4.6 muestran una serie de transitorios de densidad de corriente registrados a diferentes potenciales mediante la técnica de doble pulso de potencia para el sistema de I y II, respectivamente.

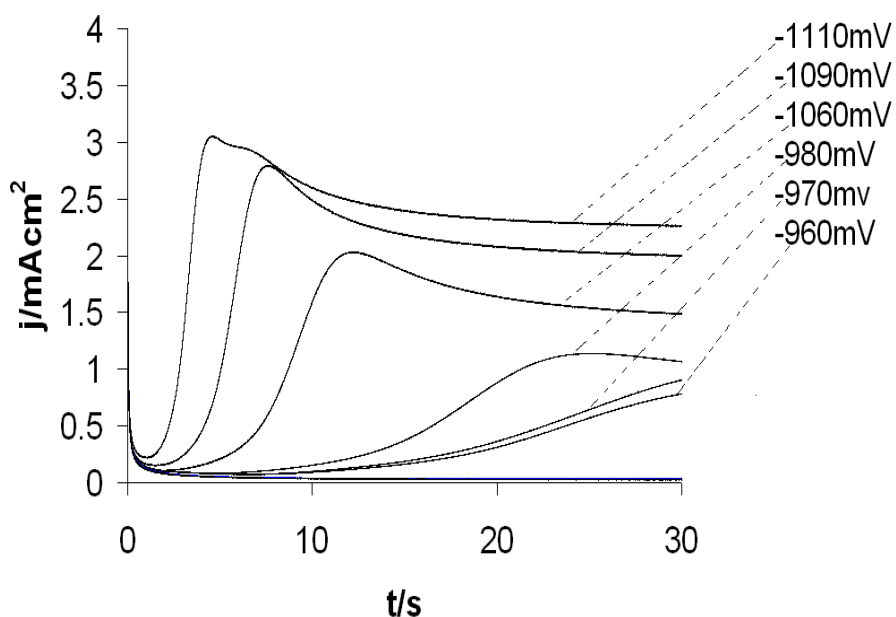


Figura 4.5 Serie de transitorios obtenidos a partir del sistema I a diferentes potenciales.

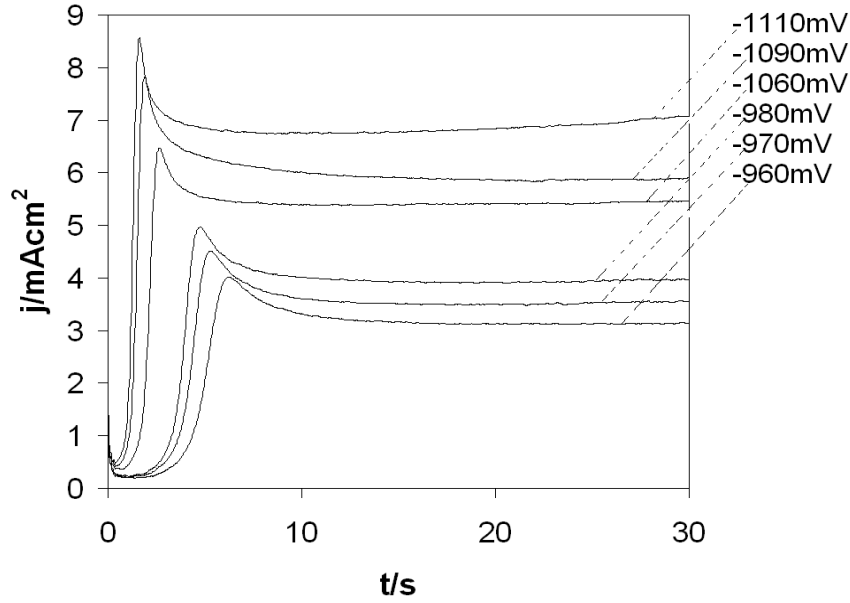


Figura 4.6 Serie de transitorios obtenidos a partir del sistema II a diferentes potenciales.

Aparentemente, la forma general de estos transitorios es muy similar a los reportados para un proceso de nucleación tridimensional con difusión controlada (3D-dc). Una clasificación de la nucleación como instantánea o progresiva de los transitorios mostrados en la figura 4.5 y 4.6 es posible siguiendo los criterios establecidos por Sharifker [5] en donde los transitorios experimentales en una forma no dimensional trazando j^2/j_m^2 vs. t/t_m son comparados con aquellos generados teóricamente de la ecuación 4.1 y 4.2 para nucleación instantánea y progresiva respectivamente.

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.9254 \left(\frac{t}{t_m} \right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2, \quad \text{ec.4.1}$$

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m} \right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad \text{ec.4.2}$$

Las figuras 4.7 y 4.8 muestran la comparación de los transitorios dimensionales teóricos generados por la ecuación 4.1 y 4.2 con los transitorios experimentales reportados en la figura 4.5 y 4.6. Es importante mencionar que para estos transitorios no es posible clasificar el proceso de nucleación como progresiva o instantánea. Aquí, hay que recordar que las curvas generadas teóricamente por las ecuaciones 4.1 y 4.2 corresponden a dos casos extremos del proceso de nucleación y algunas veces no es posible la clasificación,

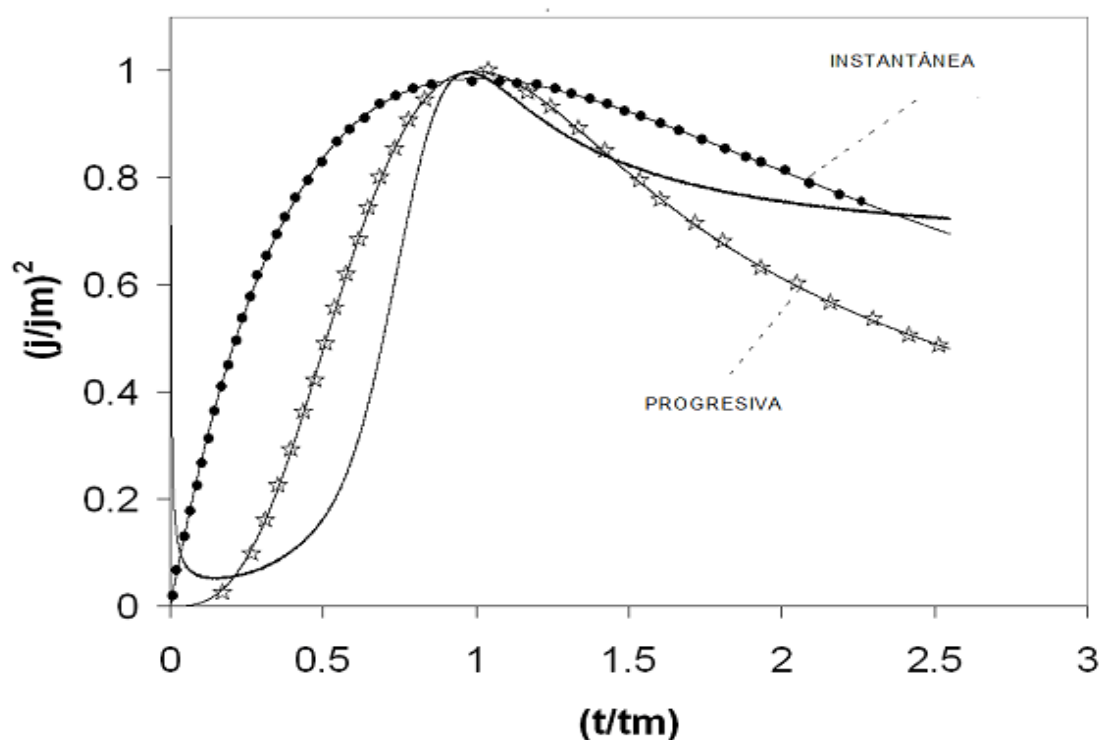


Figura 4.7 Comparación de transitorios adimensionales experimentales y teóricos (instantánea y progresiva) para el proceso de electrodeposición tridimensional obtenido a partir del sistema I a -1200mV.

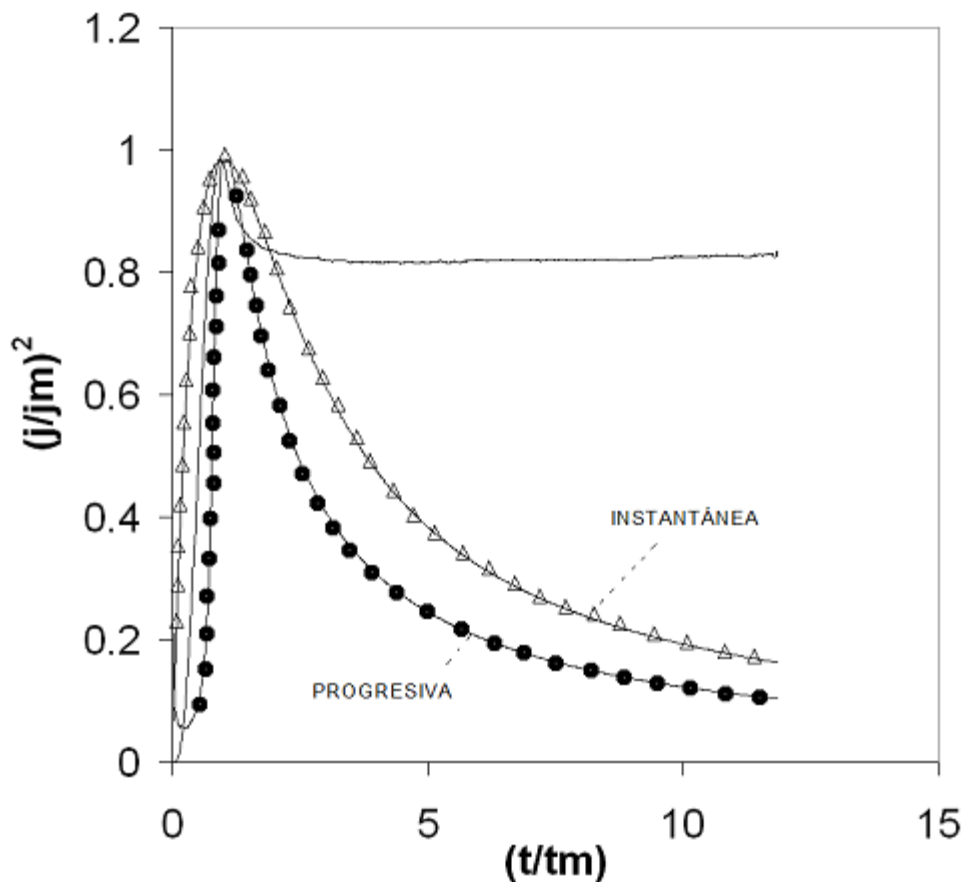


Figura 4.8 Comparación de transitorios adimensionales experimentales y teóricos (instantánea y progresiva) para el proceso de electrodeposición tridimensional obtenido a partir del sistema II a -1200mV.

Los análisis adimensionales mostrados en las figuras 4.7 y 4.8 corresponden a transitorios representativos de cada una de las series obtenidas para cada sistema. Es importante mencionar que en todos los casos el comportamiento obtenido es el esquematizado en las figuras 4.7 y 4.8.

4.5 Análisis total de los transitorios

Los hombros B y D en las figuras 4.3 y 4.4 indican que el proceso de reducción de protón esta presente debido a la existencia de una fase de cobalto rica en hidrógeno. Se ha propuesto que cuando el proceso de reducción de protones se produce simultáneamente con el crecimiento 3D de difusión limitada en el crecimiento de centros de Co, la densidad de corriente global se da por:

$$j(t) = \{P_1^* + P_4 t^{-1/2}\} \times \left\{ 1 - \exp \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \quad \text{ec.2.51}$$

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

$$P_1 = z_{PR} F k_{PR}$$

$$P_2 = N_0 \pi k D$$

$$P_3 = A$$

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}c}{\pi^{1/2}}$$

$$k = \left(\frac{8\pi c}{\rho} \right)^{1/2}$$

Donde $z_{PR}F$ es carga molar transferida durante el proceso de reducción de protón, k_{PR} es la constante de la reacción de reducción de protón, N_0 es el número de sitios activos de nucleación, A es la velocidad de nucleación, D es el coeficiente de difusión, F es la constante de Faraday, y todos los demás parámetros tienen sus significados convencionales. Las figuras 4.9 y 4.10 muestran una comparación típica de los transitorios experimentales de la reducción de protón con los generados teóricamente por un montaje no lineal de los datos experimentales a la ecuación 2.51. Puede observarse que el modelo expresado por esta ecuación representó adecuadamente el comportamiento de

transitorios experimentales. Los parámetros físicos obtenidos a partir de los ajustes de la ecuación 2.51 son resumidos en la tabla 1 y 2 para los sistemas I y II respectivamente. La comparación de los valores reportados en la tabla 1 y 2 indican una k_{PR} más grande en el sistema II lo que sugiere un proceso de reducción de protón mas favorecido. El promedio del coeficiente de difusión para el sistema I es de $4.762 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y el del sistema II es $5.668 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Puede observarse un aumento en el número de sitios activos con el potencial aplicado. Note también que la velocidad de nucleación no exhibe una tendencia, lo que puede deberse a una competencia por los sitios activos entre el cobalto y los protones presentes en la solución.

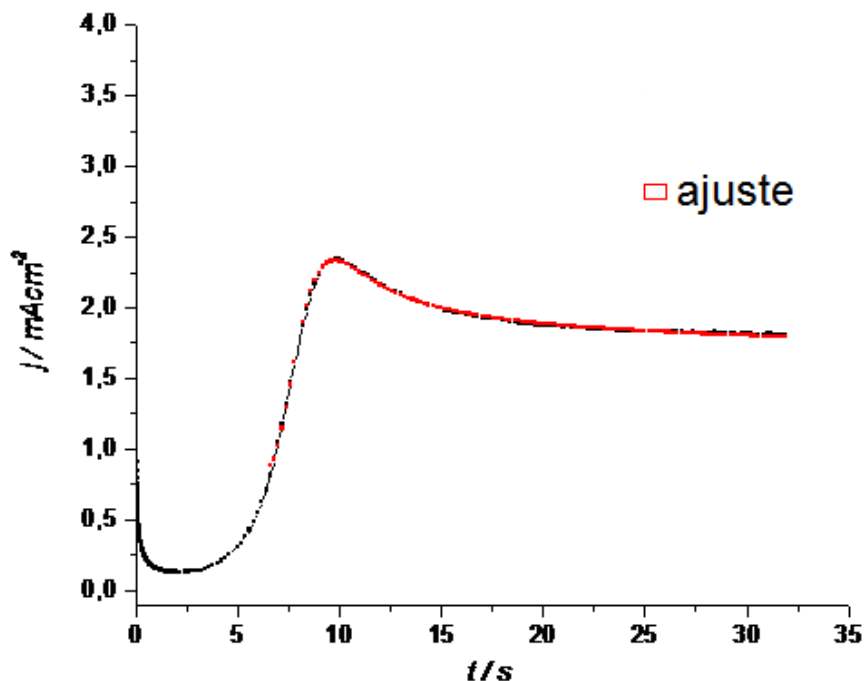


Figura 4.9 Ajuste del transitorio obtenido a -1080mV del sistema I del cual se obtuvieron los parámetros $K_{PR} = 4.74 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D = 5.21 \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $N_0 = 5.42 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$, $A = 0.1195 \text{ s}^{-1}$.

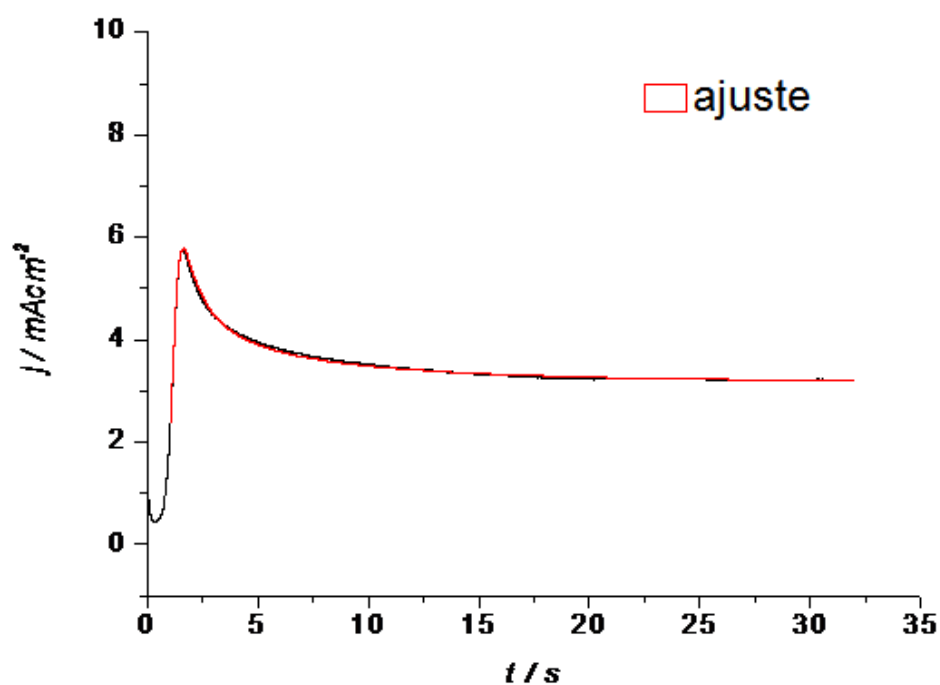


Figura 4.10 Ajuste obtenido a -1080mV del sistema II del cual se obtuvieron los parámetros $K_{PR} = 31.85 \times 10^5 \text{ (Mol. cm}^2\text{.s}^{-1}\text{)}$, $D = 0.21 \times 10^6 \text{ cm}^2\text{.s}^{-1}$, $N_0=24476.78 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$, $A=0.07508 \text{ .s}^{-1}$.

Tabla 4.2 Parámetros físicos obtenidos experimentalmente del sistema I (0.75M Na_2SO_4 + 0.25 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 0.01 M CoSO_4) utilizando la ecuación 2.54

E / mV	$K_{PR} \times 10^5$ / mol $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$DX \times 10^{-6}$ / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$N_0 \times 10^5$ / cm^2	A / s^{-1}
-1080	4.74	5.21	5.42	0.1195
-1120	4.81	4.81	4.26	0.21024
-1160	6.70	5.69	27.35	1.49615
-1190	0.00	5.24	186.11	0.59614
-1200	2.22	5.39	172.42	0.58461

Tabla 4.3 Parámetros físicos obtenidos experimentalmente del sistema II (0.5M Na_2SO_4 + 0.5 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 0.01 M CoSO_4). Utilizando la ecuación 2.54.

E / mV	$K_{PR} \times 10^5$ / mol $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$DX \times 10^{-6}$ / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$N_0 \times 10^5$ / cm^2	A / s^{-1}
-1080	31.85	0.21	24476.78	0.07508
-1120	3.19	18.35	5.60	2.17319
-1160	15.86	2.31	28.69	1.27817
-1190	16.67	4.62	37.19	0.56881
-1200	23.54	2.85	245.68	0.22062

4.6 Análisis de los parámetros cinéticos

A partir de los valores de la velocidad de nucleación reportados en las tablas 4.1 y 4.2, es posible calcular la energía libre de Gibbs de la nucleación empleando la siguiente ecuación:

$$A = k_3 \exp\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) = k_3 \exp\left(-\frac{k_4}{E^2}\right) \quad \text{ec.4.4}$$

Para calcular los valores de la energía libre de Gibbs de la nucleación de los transitorios experimentales, se puede construir un trazado de $\ln A$ vs. E^{-2} de acuerdo con la ecuación 4.4, y entonces desde la pendiente k_4 de la relación lineal observada, ΔG podría calcularse para cada potencial mediante la siguiente ecuación:

$$\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) = \frac{k_5}{E^2} \quad \text{ec.4.5}$$

donde T es la temperatura absoluta en grados Kelvin. El trazado $\ln A$ vs. E^{-2} mostró una relación lineal con una pendiente de -7.1479 para el sistema I y -8.7065 para el sistema II; la ΔG calculada para el sistema I fue 2.3×10^{-20} J/núcleo mientras que para el sistema II fue 2.2×10^{-20} . Esta energía corresponde a la ΔG requerida para la formación de núcleos estables.

En el marco de la teoría atomística de la nucleación electrolítica, es posible estimar el tamaño crítico del núcleo de Co (n_c) de la dependencia del potencial A mediante la siguiente ecuación.

$$n_c = \left(\frac{K_B T}{ze_0}\right) \left(\frac{d \ln A}{dE}\right) - \alpha_{Co} \left(-\frac{k_4}{E^2}\right) \quad \text{ec.4.6}$$

donde α_{Co} es el coeficiente de transferencia de la reducción de cobalto. El trazado $\ln A$ vs. η muestra la tendencia lineal con un $d(\ln A)/d(E) = 10.193$ para el sistema I y 15.752 para el sistema II.

Por lo tanto, el tamaño del núcleo crítico (n_c) calculado empleando la ecuación 4.6 fue $n_c=0$ para ambos sistemas sugiriendo que cada sitio esta formado por 0 átomos sobre la superficie de GCE. Este resultado indica que cada sitio activo esta actuando como un sitio activo de nucleación.

4.7 Referencias

1. A.B. Soto, E.M. Arce, M. Palomar-Pardavé, I. González, *Electrochim. Acta* 41, 16 2647 (1996).
2. M. Palomar-Pardavé, I. González, A.B. Soto, E.M. Arce, *J. Electroanal. Chem.* 443 125 (1998).
3. I. Puigdomenech, *Inorganic Chemistry*, Royal Institute of Technology, 100, 44, Stockholm, Sweden. Vers. 17 Feb. 2009
4. M. E. Palomar Pardavé. Tesis de doctorado, UAM Iztapalapa, México, (1998).
5. B.Scharifker, G. Hills. *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.

Anexo 1

A.1.1 Voltamperometría cíclica

La voltametría es una técnica de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso.

En voltamperometria cíclica el potencial aplicado a un pequeño electrodo de trabajo estacionario cambia linealmente con el tiempo, figura 1 partir de un potencial donde no ocurre reacción en el electrodo y se desplaza a potenciales donde ocurre la reducción u oxidación del soluto.

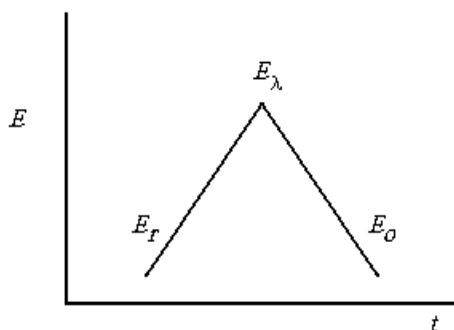


Figura 1. Barrido de potencial en la voltametría cíclica. E_r = potencial de reducción, E_λ = potencial de inversión, E_o = potencial de oxidación.

La escala de tiempo del experimento, es controlado por la velocidad de exploración (o barrido) del potencial total, el cual puede variar alrededor de $10^2 - 10^{-5}$ s aunque los experimentos cuantitativos se restringen usualmente a $10 - 10^{-3}$ s. Un electrolito soporte está presente para evitar la migración de carga de reactantes y productos.

Los gráficos de la voltametría cíclica constan de una corriente residual [1] seguida de una catódica, y al incrementar el potencial la corriente disminuye. Esta disminución tiene lugar porque desaparece el analito en las proximidades de la superficie del electrodo y la difusión desde el seno de la solución es demasiado lenta para restituir la concentración cerca del electrodo, donde se lleva a cabo una reacción como la siguiente.



En una reacción reversible los picos de las corrientes catódica y anódica son iguales, por lo que:

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{2.22RT}{nF} = \frac{59.16}{n}(mV) \quad (a \ 25^\circ C)$$

donde E_{pa} y E_{pc} son los potenciales a los que se miden los picos de las corrientes anódicas y catódicas y el número de electrones (n) de la semirreacción. El potencial de onda media, $E_{1/2}$ se encuentra en la mitad de los dos potenciales. En una reacción irreversible los picos anódicos y catódicos están desdibujados y muy separados; en el límite de la irreversibilidad cuando la oxidación es muy lenta no se observa pico anódico.

De acuerdo a Berzins-Delahay [2], la corriente de pico j_p es directamente proporcional a la concentración del analito y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

$$j_p = \frac{i_p}{S} = 367 n^{3/2} c D^{1/2} v_{barrido}^{1/2} \quad (a \ 25^\circ C)$$

donde n es el número de electrones de la semirreacción, a es el área de electrodo (m^2), c es la concentración (mol/l), D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva (m^2/s) y v_{barrido} es la velocidad de barrido.

Si la especie electroactiva se localiza en la superficie del electrodo, el pico de corriente es directamente proporcional a la velocidad de barrido en lugar de a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

A1.2 Cronoamperometría [3,4]

Es una técnica que se basa en la aplicación de un pulso de potencial sobre la superficie de algún sustrato, de tal forma que es posible mantener constante el potencial aplicado al electrodo de trabajo durante una variedad de tiempos, para observar cambios de potencial instantáneo. En la siguiente figura se puede observar la respuesta en los cronoamperogramas se debe al cambio de potencial que ocasionan los procesos de reducción o de oxidación que se presentan en un proceso electroquímico. Una de las ventajas de esta técnica radica en la gran sensibilidad que presenta a la variación del área del electrodo, así como de la velocidad de nucleación.

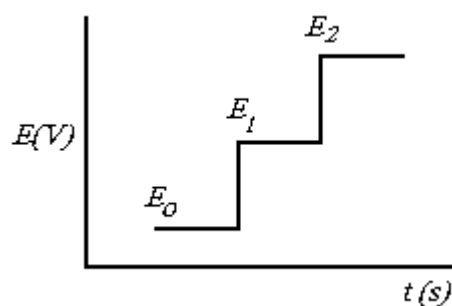


Figura. 2. Representación esquemática de la aplicación de un paso de potencial, cuando se realiza un experimento potencioestático.

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

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

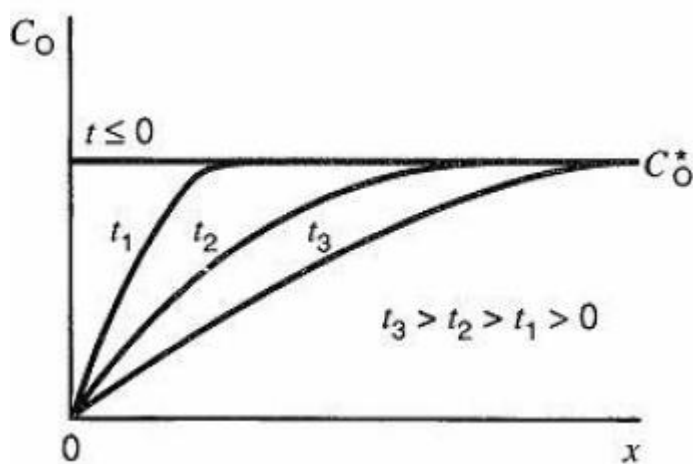


Figura 3. Variación de la concentración de los iones sobre el sustrato con respecto al tiempo.

La cronoamperometría de doble pulso de potencial es una técnica reversible, que comprende varias aproximaciones caracterizadas por la formación inicial de un producto electrolítico, que se analiza de forma directa. En esta técnica el primer pulso de potencial es usado para generar una especie de interés y el segundo pulso es empleado para analizarla. El último paso de potencial debe ser cualquier potencial medido en el rango de trabajo, pero usualmente se emplea para invertir los efectos del primer pulso.

Suponiendo que un electrodo se halla inmerso en una solución de la especie O, que es reversiblemente reducida a potencial $E^{\circ\phi}$, y si este potencial es mucho más negativo que $i E$, la electrólisis no ocurre a $t=0$, pero si se cambia abruptamente el potencial a $f E$, que es mucho más negativo que $E^{\circ\phi}$, se genera la especie R, por un período t , entonces el segundo pulso de potencial modifica el electrodo a un valor comparativamente positivo

A1.3 Referencias

1. Parker V.D, Comprehensive chemical kinetics, Elsevier, Amsterdam, Vol. 26, 1996, ed.C.H Banford and R. G Compton, Charter 2.
2. Berzins T. and Delahay P., J. Am. Chem. Soc., 75, 555 (1953).
3. Macdonal D.D, Transient techniques in electrochemistry, Plenum, New York, 1977, Charter 6.
4. Kissinger P.T, and Heinemann W.R, J. Chem. Ed. 1983, 60, 702.