



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
HIDALGO**



**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS  
E INGENIERÍA**

**ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

***“ELECTRODEPOSITACIÓN DE PLATINO SOBRE CARBÓN  
VÍTREO. EFECTO DE LA TEMPERATURA, LA  
CONCENTRACIÓN Y EL SOBREPOTENCIAL APLICADO”***

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**LICENCIADO EN QUÍMICA**

**P R E S E N T A:**

**RICARDO MARQUEZ GARCIA**

**DIRECTOR:**

**Dr. LUÍS HUMBERTO MENDOZA HUIZAR**

**MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO, JULIO DE 2018**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**  
*Institute of Basic Sciences and Engineering*  
**Dirección**  
*Dean*

Mineral de la Reforma, Hgo., a 2 de julio de 2018

Número de control: ICBI-D/618/2018  
Asunto: Autorización de impresión.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO  
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química **Ricardo Márquez García** quien presenta el trabajo de titulación **"Electrodeposición de platino sobre carbón vítreo. Efecto de la temperatura, la concentración y el sobrepotencial aplicado"** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

|                   |                                  |
|-------------------|----------------------------------|
| PRESIDENTE:       | M. en C. Araceli Sierra Zenteno  |
| PRIMER VOCAL:     | Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar |
| SEGUNDO VOCAL:    | Dr. Carlos Andrés Galán Vidal    |
| TERCER VOCAL:     | Dr. José Manuel Saucedo Solorio  |
| SECRETARIO:       | Dra. Claudia Romo Gómez          |
| PRIMER SUPLENTE:  | Dr. Giaan Arturo Álvarez Romero  |
| SEGUNDO SUPLENTE: | Dra. Silvia Nieto Velázquez      |

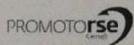
Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo  
Director del ICBI



ORSC/SEPC



Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
Colonia Carboneras  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco 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", por proporcionar los materiales y reactivos necesarios para desarrollar el presente proyecto.

Primero quiero agradecer infinitamente al Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar por darme la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo y aprender muchas cosas, además de apoyarme en todo momento sobre todo en los más difíciles.

Gracias a mi padre y a mi madre por darme las lecciones más grandes de vida, por enseñarme que las cosas cuestan, pero con esfuerzo y trabajo se pueden conseguir, también a mis hermanas (Silvia y Ángeles) por estar siempre apoyándome. Y a pesar de que ya no estas con nosotros papá, sé que desde el cielo aun sigues ahí a mi lado dándome ánimo y consejos.

También a mis padrinos José y Chela ustedes son de igual forma parte de este logro, los estimo y quiero, gracias por presentarse en mi vida y darme esos grandes consejos, apoyo y cariño. Además, por esos consejos, ideas y aliento que siempre están presentes en cada platica.

Gracias a mis amigas y amigos del laboratorio 3 Wendo, Jair, Dani y Miguel, por ser tan geniales y divertidos al hacer algo especial cada día de trabajo en ese increíble laboratorio. También muchas gracias Angi por estar conmigo estos 9 meses y hacerme muy feliz, te quiero.

Quiero agradecerles a mis mejores amigos Eltonh y Mariana primero por estar conmigo en todo momento y también por darme su confianza y amistad, los

quiero. También a mi amigo Gustavo el chaparro por hacer cada entrenamiento algo genial y gracias por soportarme todo este tiempo y darme tu amistad.



## ÍNDICE

|                                               |       |
|-----------------------------------------------|-------|
| LISTA DE SÍMBOLOS.....                        | III   |
| ÍNDICE DE TABLAS .....                        | V     |
| ÍNDICE DE FIGURAS.....                        | X     |
| GLOSARIO Y ABREVIATURAS.....                  | XVIII |
| CAPÍTULO 1 .....                              | 20    |
| ANTECEDENTES.....                             | 20    |
| 1.1. Justificación .....                      | 24    |
| 1.2 Objetivos.....                            | 24    |
| 1.2.1 Objetivo general .....                  | 24    |
| 1.2.2 Objetivos particulares.....             | 25    |
| Referencias .....                             | 25    |
| CAPÍTULO 2 .....                              | 27    |
| MODELOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO.....      | 27    |
| 2.1. Nucleación .....                         | 27    |
| 2.2. Electrocrystalización .....              | 28    |
| 2.3 Modelos de nucleación y crecimiento. .... | 30    |
| referencias .....                             | 34    |
| CAPÍTULO 3 .....                              | 35    |
| METODOLOGÍA .....                             | 35    |
| 3.1 Electrodo y su pre-tratamiento.....       | 35    |
| 3.2 Soluciones de trabajo.....                | 35    |
| 3.3 Estudio voltamperométrico .....           | 35    |
| 3.4 Estudio cronoamperométrico.....           | 36    |
| 3.5 Estudio termodinámico.....                | 36    |
| CAPÍTULO 4 .....                              | 38    |
| ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO. ....               | 38    |
| 4.1 Efecto de la concentración.....           | 38    |
| 4.2 Efecto de la temperatura.....             | 42    |
| 4.3 Efecto de la velocidad de barrido. ....   | 46    |
| 4.3.1 Sistema 1.....                          | 46    |

|                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.3.2 Sistema 2.....                                               | 49  |
| 4.3.3 Sistema 3.....                                               | 52  |
| Referencias .....                                                  | 55  |
| CAPÍTULO 5 .....                                                   | 56  |
| ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO.....                                    | 56  |
| 5.1 Efecto de la concentración con respecto a la temperatura. .... | 56  |
| 5.2 Efecto de la temperatura con respecto a la concentración ..... | 60  |
| 5.3 Modelado para el ajuste no lineal de las curvas $j-t$ .....    | 64  |
| 5.3.1 Sistema 1.....                                               | 64  |
| 5.3.2 Sistema 2.....                                               | 68  |
| 5.3.3 Sistema 3.....                                               | 71  |
| Referencias .....                                                  | 74  |
| CAPÍTULO 6 .....                                                   | 75  |
| ESTUDIO CINÉTICO. ....                                             | 75  |
| 6.1 Tipo de nucleación.....                                        | 75  |
| 6.2 Parámetros cinéticos.....                                      | 78  |
| 6.2.1 Sistema 1.....                                               | 79  |
| 6.2.2 Sistema 2.....                                               | 91  |
| 6.2.3 Sistema 3.....                                               | 96  |
| Referencias .....                                                  | 112 |
| CAPÍTULO 7 .....                                                   | 113 |
| CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....                                   | 113 |
| Conclusiones.....                                                  | 113 |
| Perspectivas .....                                                 | 115 |
| ANEXOS.....                                                        | 11  |

## LISTA DE SÍMBOLOS

| Símbolo           | Nombre                                                                  |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| $A$               | Área ( $cm^2$ )                                                         |
| $A$               | Velocidad de nucleación ( $s^{-1}$ )                                    |
| $\alpha_i$        | Coeficiente de transferencia de carga para la reducción de la especie i |
| $B$               | Transferencia de carga                                                  |
| $^{\circ}C$       | Grados Celsius                                                          |
| $C$               | Concentración ( $M$ )                                                   |
| $2D$              | Nucleación bidimensional                                                |
| $3D$              | Nucleación tridimensional                                               |
| $D$               | Coeficiente de difusión ( $cm^2 s^{-1}$ )                               |
| $E$               | Potencial aplicado en la superficie del electrodo ( $mV$ )              |
| $E'$              | Expectación o Probabilidad                                              |
| $H$               | Sobrepotencial ( $V$ )                                                  |
| $e_0$             | Carga eléctrica elemental ( $1.60 \times 10^{-19} C$ )                  |
| $F$               | Constante de Faraday ( $96400 J V^{-1}$ )                               |
| $J$               | Densidad de la corriente ( $A$ )                                        |
| $N_{ins}$         | Nucleación instantánea                                                  |
| $j_{m\acute{a}x}$ | Densidad de corriente máxima ( $A$ )                                    |
| $j_{pico}$        | Corriente de pico                                                       |
| $N_{prog}$        | Nucleación progresiva                                                   |
| $K$               | Constante adimensional                                                  |

|                   |                                                                                 |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $K$               | Temperatura absoluta                                                            |
| $K_{PR}$          | Constante de velocidad de reducción del protón                                  |
| $M$               | Masa molar ( $g\ mol^{-1}$ )                                                    |
| $N$               | Densidad de núcleos                                                             |
| $N_{\infty}$      | Número máximo de núcleos obtenidos                                              |
| $N_0$             | Densidad numérica de sitios activos en la superficie del sustrato ( $cm^{-2}$ ) |
| $N$               | Número de electrones transferidos                                               |
| $n_c$             | Núcleo crítico                                                                  |
| $P$               | Densidad del depósito ( $g\ cm^{-3}$ )                                          |
| $R$               | Constante de los gases ideales ( $8.31441\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ )               |
| $r_c$             | Radio crítico                                                                   |
| $T$               | Temperatura                                                                     |
| $T$               | Tiempo (s)                                                                      |
| $t_{m\acute{a}x}$ | Tiempo en que se forma el máximo de corriente (s)                               |
| $V$               | Volumen ( $cm^3$ )                                                              |
| $V_{ext}$         | Volumen extendido                                                               |
| $V$               | Velocidad de barrido ( $mV\ s^{-1}$ )                                           |
| $Z$               | Carga de la especie electrodepositada                                           |
| $z_1F$            | Carga transferida de la especie 1 ( $C\ mol^{-1}$ )                             |
| $z_{PR}$          | Carga molar transferida durante la reducción del protón ( $C\ mol^{-1}$ )       |



## ÍNDICE DE TABLAS

| No. Tabla         | Nombre                                                                                                                                                                                                                                                                          | Pagina |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| <b>Tabla 2.1</b>  | Modelos matemáticos, ecuación y características del modelo aplicado.                                                                                                                                                                                                            | 33     |
| <b>Tabla 6.1</b>  | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro coeficiente de difusión para el primer proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                       | 81     |
| <b>Tabla 6.2</b>  | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro velocidad de nucleación (A) para el primer proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                   | 82     |
| <b>Tabla 6.3</b>  | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.  | 83     |
| <b>Tabla 6.4</b>  | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro número de sitios activos ( $N_o$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                            | 84     |
| <b>Tabla 6.5</b>  | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro coeficiente de difusión (D) para el segundo proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                  | 87     |
| <b>Tabla 6.6</b>  | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro velocidad de nucleación (A) para el segundo proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                  | 88     |
| <b>Tabla 6.7</b>  | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. | 89     |
| <b>Tabla 6.8</b>  | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro número de sitios activos ( $N_o$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                           | 90     |
| <b>Tabla 6.9</b>  | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro coeficiente de difusión (D) para el proceso de nucleación del sistema 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                          | 92     |
| <b>Tabla 6.10</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro velocidad de nucleación (A) para el proceso de nucleación del sistema 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                          | 93     |

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabla 6.11</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) para el proceso de nucleación del sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.        | 94  |
| <b>Tabla 6.12</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro número de sitios activos ( $No$ ) para el proceso de nucleación del sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                   | 95  |
| <b>Tabla 6.13</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro coeficiente de difusión ( $D$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                               | 98  |
| <b>Tabla 6.14</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro velocidad de nucleación ( $A$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                               | 99  |
| <b>Tabla 6.15</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.  | 100 |
| <b>Tabla 6.16</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro número de sitios activos ( $No$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                             | 101 |
| <b>Tabla 6.17</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro coeficiente de difusión ( $D$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                              | 103 |
| <b>Tabla 6.18</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro velocidad de nucleación ( $A$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                              | 104 |
| <b>Tabla 6.19</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. | 105 |
| <b>Tabla 6.20</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro número de sitios activos ( $No$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                            | 106 |
| <b>Tabla 6.21</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro coeficiente de difusión ( $D$ ) para el tercer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                               | 108 |

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabla 6.22</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro velocidad de nucleación ( $A$ ) para el tercer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                       | 109 |
| <b>Tabla 6.23</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) para el tercer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.          | 110 |
| <b>Tabla 6.24</b> | Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro número de sitios activos ( $N_o$ ) para el tercer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                    | 111 |
| <b>Tabla A1</b>   | Valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                 | 135 |
| <b>Tabla A2</b>   | Valores de la velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                               | 136 |
| <b>Tabla A3</b>   | Valores de la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.  | 137 |
| <b>Tabla A4</b>   | Valores del número de sitios activos ( $N_o$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                              | 138 |
| <b>Tabla A5</b>   | Valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                | 139 |
| <b>Tabla A6</b>   | Valores de la velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                              | 140 |
| <b>Tabla A7</b>   | Valores de la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. | 141 |
| <b>Tabla A8</b>   | Valores del número de sitios activos ( $N_o$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                             | 142 |

|                  |                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabla A9</b>  | Valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                       | 143 |
| <b>Tabla A10</b> | Valores de la velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                     | 144 |
| <b>Tabla A11</b> | Valores de la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.        | 145 |
| <b>Tabla A12</b> | Valores del número de sitios activos ( $No$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                     | 146 |
| <b>Tabla A13</b> | Valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                 | 147 |
| <b>Tabla A14</b> | Valores de la velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                               | 148 |
| <b>Tabla A15</b> | Valores de la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.  | 149 |
| <b>Tabla A16</b> | Valores del número de sitios activos ( $No$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                               | 150 |
| <b>Tabla A17</b> | Valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                | 151 |
| <b>Tabla A18</b> | Valores de la velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                              | 152 |
| <b>Tabla A19</b> | Valores de la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. | 153 |

|                  |                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabla A20</b> | Valores del número de sitios activos ( $N_o$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                            | 154 |
| <b>Tabla A21</b> | Valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                                | 155 |
| <b>Tabla A22</b> | Valores de la velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                              | 156 |
| <b>Tabla A23</b> | Valores de la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. | 157 |
| <b>Tabla A24</b> | Valores del número de sitios activos ( $N_o$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.                             | 158 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

| No. Figura            | Nombre                                                                                                                                                                                     | Pagina |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| <b>Figura 1.1</b>     | Representación de un sistema electroquímico de 3 electrodos.                                                                                                                               | 21     |
| <b>Figura 2.1</b>     | Representación de la solución aportada por el teorema de Avrami a) superposición de centros de crecimiento b) aumento en el área o superficie real correspondiente y c) el área extendida. | 30     |
| <b>Figura 3.5.1.</b>  | Diagrama de Pourbaix para el sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a la temperatura de 25°C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.                                                | 37     |
| <b>Figura 4.1.1</b>   | Voltamperograma de Pt (II) sobre CV para el sistema 1(CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a una temperatura de 30 °C y velocidad de 20 mV/s.                                                          | 39     |
| <b>Figura 4.1.2</b>   | Voltamperograma de Pt (II) sobre CV para el sistema 2(CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a una temperatura de 30 °C y velocidad de 20 mV/s.                                                          | 40     |
| <b>Figura 4.1.3</b>   | Voltamperograma de Pt (II) sobre CV para el sistema 3(CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a una temperatura de 30 °C y velocidad de 20 mV/s.                                                           | 41     |
| <b>Figura 4.2.1</b>   | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 1(CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C a una velocidad constante de 20 mV/s.                        | 43     |
| <b>Figura 4.2.2</b>   | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 2(CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C a una velocidad constante de 20 mV/s.                        | 44     |
| <b>Figura 4.2.3</b>   | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 3(CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a temperaturas de 25°C, 30°C, 35°C y 40°C a una velocidad constante de 20 mV/s.                             | 46     |
| <b>Figura 4.3.1.1</b> | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 1(CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 25 °C.                                            | 47     |
| <b>Figura 4.3.1.2</b> | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 1(CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 30 °C.                                            | 48     |
| <b>Figura 4.3.1.3</b> | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 1(CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 35 °C.                                            | 48     |
| <b>Figura 4.3.1.4</b> | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 1(CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 40 °C.                                            | 49     |
| <b>Figura 4.3.2.1</b> | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 2(CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 25 °C.                                            | 50     |

|                       |                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 4.3.2.2</b> | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 2(CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 30 °C.                                                                                                   | 50 |
| <b>Figura 4.3.2.3</b> | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 2(CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 35 °C.                                                                                                   | 51 |
| <b>Figura 4.3.2.4</b> | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 2(CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 40° C.                                                                                                   | 51 |
| <b>Figura 4.3.3.1</b> | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 3(CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 25 °C.                                                                                                    | 52 |
| <b>Figura 4.3.3.2</b> | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 3(CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 30 °C.                                                                                                    | 53 |
| <b>Figura 4.3.3.3</b> | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 3(CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 35 °C.                                                                                                    | 53 |
| <b>Figura 4.3.3.4</b> | Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 3(CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 35 °C.                                                                                                    | 54 |
| <b>Figura 4.3.3.5</b> | Trazado de la corriente de pico vs $v^{1/2}$ del sistema 1(CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a 25 °C.                                                                                                                                                      | 55 |
| <b>Figura 5.1.1</b>   | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de -10 mV y una temperatura de 25 °C para los sistemas 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ), 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) y 3 (CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ). | 57 |
| <b>Figura 5.1.2</b>   | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C para los sistemas 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ), 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) y 3 (CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ). | 58 |
| <b>Figura 5.1.3</b>   | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de -10 mV y una temperatura de 35 °C para los sistemas 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ), 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) y 3 (CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ). | 59 |
| <b>Figura 5.1.4</b>   | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de -10 mV y una temperatura de 40 °C para los sistemas 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ), 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) y 3 (CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ). | 60 |
| <b>Figura 5.2.1</b>   | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de -10 mV y temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C para el sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> )                                                                                     | 61 |
| <b>Figura 5.2.2</b>   | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de -10 mV y temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C para el sistema 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> )                                                                                     | 62 |

|                       |                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 5.2.3</b>   | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de -10 mV y temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C para el sistema 3 (CV/0.0 1 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> )                                                   | 63 |
| <b>Figura 5.3.1.1</b> | Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 25 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé. | 66 |
| <b>Figura 5.3.1.2</b> | Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé. | 67 |
| <b>Figura 5.3.1.3</b> | Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 35 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé. | 67 |
| <b>Figura 5.3.1.4</b> | Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 40 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé. | 68 |
| <b>Figura 5.3.2.1</b> | Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 25 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé. | 69 |
| <b>Figura 5.3.2.2</b> | Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé. | 69 |
| <b>Figura 5.3.2.3</b> | Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 35 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé. | 70 |
| <b>Figura 5.3.2.4</b> | Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 40 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé. | 70 |
| <b>Figura 5.3.3.1</b> | Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 25 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.  | 72 |
| <b>Figura 5.3.3.2</b> | Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.  | 73 |
| <b>Figura 5.3.3.3</b> | Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 35 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.  | 73 |



|                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 5.3.3.4</b>   | Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 40 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.                                                                                                                                              | 74 |
| <b>Figura 6.1.1</b>     | Comparación de los transitorios experimentales normalizados a través de las coordenadas de los máximos locales respectivos ( $t_m$ , $j_m$ ) vs las curvas teóricas adimensionales correspondientes a la nucleación instantánea (6.16) y progresiva (6.17) para el sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C. | 76 |
| <b>Figura 6.1.2</b>     | comparación de los transitorios experimentales normalizados a través de las coordenadas de los máximos locales respectivos ( $t_m$ , $j_m$ ) vs las curvas teóricas adimensionales correspondientes a la nucleación instantánea (6.16) y progresiva (6.17) para el sistema 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C. | 77 |
| <b>Figura 6.1.3</b>     | comparación de los transitorios experimentales normalizados a través de las coordenadas de los máximos locales respectivos ( $t_m$ , $j_m$ ) vs las curvas teóricas adimensionales correspondientes a la nucleación instantánea (6.16) y progresiva (6.17) para el sistema 3 (CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C.  | 78 |
| <b>Figura 6.2.1.1.1</b> | Dependencia del parámetro: coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla 1</b> .                                                         | 81 |
| <b>Figura 6.2.1.1.2</b> | Dependencia del parámetro: velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A2</b> .                                                        | 82 |
| <b>Figura 6.2.1.1.3</b> | Dependencia del parámetro: constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A3</b> .                           | 83 |
| <b>Figura 6.2.1.1.4</b> | Dependencia del parámetro: número de sitios activos ( $N_o$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A4</b> .                                                     | 84 |

|                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 6.2.1.2.1</b> | Dependencia del parámetro: coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A5</b> .                       | 87 |
| <b>Figura 6.2.1.2.2</b> | Dependencia del parámetro: velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A6</b> .                       | 88 |
| <b>Figura 6.2.1.2.3</b> | Dependencia del parámetro: velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A7</b> .       | 89 |
| <b>Figura 6.2.1.2.4</b> | Dependencia del parámetro: número de sitios activos ( $N_o$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A8</b> .                    | 90 |
| <b>Figura 6.2.2.1</b>   | Dependencia del parámetro: coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A9</b> .                               | 92 |
| <b>Figura 6.2.2.2</b>   | Dependencia del parámetro: velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A10</b> .                              | 93 |
| <b>Figura 6.2.2.3</b>   | Dependencia del parámetro: constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A11</b> . | 94 |
| <b>Figura 6.2.2.4</b>   | Dependencia del parámetro: número de sitios activos ( $N_o$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A12</b> .                           | 95 |
| <b>Figura 6.2.3.1.1</b> | Dependencia del parámetro: coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A13</b> .                        | 98 |

|                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 6.2.3.1.2</b> | Dependencia del parámetro: velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A14.</b>                              | 99  |
| <b>Figura 6.2.3.1.3</b> | Dependencia del parámetro: constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A15.</b> | 100 |
| <b>Figura 6.2.3.1.4</b> | Dependencia del parámetro: número de sitios activos ( $N_o$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A16</b>                            | 101 |
| <b>Figura 6.2.3.2.1</b> | Dependencia del parámetro: coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A17.</b>                             | 103 |
| <b>Figura 6.2.3.2.2</b> | Dependencia del parámetro: coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A18.</b>                             | 104 |
| <b>Figura 6.2.3.2.3</b> | Dependencia del parámetro: constante de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A19.</b>             | 105 |
| <b>Figura 6.2.3.2.4</b> | Dependencia del parámetro: número de sitios activos ( $N_o$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A20.</b>                          | 106 |
| <b>Figura 6.2.3.3.1</b> | Dependencia del parámetro: coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A21.</b>                              | 108 |
| <b>Figura 6.2.3.3.2</b> | Dependencia del parámetro: velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A22.</b>                              | 109 |

|                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 6.2.3.3.3</b> | Dependencia del parámetro: constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>Anexo tabla A23.</b> | 110 |
| <b>Figura 6.2.3.3.4</b> | Dependencia del parámetro: número de sitios activos ( $N_o$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt (II) sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del <b>anexo tabla A24.</b>                           | 111 |
| <b>Figuras A1</b>       | Diagrama de Pourbaix para el sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a la temperatura de 30 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.                                                                                                                                                                                     | 117 |
| <b>Figuras A2</b>       | Diagrama de Pourbaix para el sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a la temperatura de 35 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.                                                                                                                                                                                     | 117 |
| <b>Figuras A3</b>       | Diagrama de Pourbaix para el sistema 1 (CV/0.001 M $K_2PtCl_4$ ) a la temperatura de 40 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.                                                                                                                                                                                     | 118 |
| <b>Figuras A4</b>       | Diagrama de Pourbaix para el sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a la temperatura de 25 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.                                                                                                                                                                                     | 118 |
| <b>Figuras A5.</b>      | Diagrama de Pourbaix para el sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a la temperatura de 30 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.                                                                                                                                                                                     | 119 |
| <b>Figuras A6.</b>      | Diagrama de Pourbaix para el sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a la temperatura de 35 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.                                                                                                                                                                                     | 119 |
| <b>Figuras A7.</b>      | Diagrama de Pourbaix para el sistema 2 (CV/0.005 M $K_2PtCl_4$ ) a la temperatura de 40 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.                                                                                                                                                                                     | 120 |
| <b>Figuras A8.</b>      | Diagrama de Pourbaix para el sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a la temperatura de 25 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.                                                                                                                                                                                      | 120 |
| <b>Figuras A9.</b>      | Diagrama de Pourbaix para el sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a la temperatura de 30 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.                                                                                                                                                                                      | 121 |
| <b>Figuras A10.</b>     | Diagrama de Pourbaix para el sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a la temperatura de 35 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.                                                                                                                                                                                      | 121 |
| <b>Figuras A11.</b>     | Diagrama de Pourbaix para el sistema 3 (CV/0.01 M $K_2PtCl_4$ ) a la temperatura de 40 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.                                                                                                                                                                                      | 122 |
| <b>Figura A12</b>       | Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 mV a una temperatura de 25 °C para el sistema 1 (CV/0.001M $K_2PtCl_4$ ).                                                                                                                                                                            | 123 |

|                   |                                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura A13</b> | Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 <i>mV</i> a una temperatura de 30 °C para el sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ).      | 124 |
| <b>Figura A14</b> | Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 <i>mV</i> a una temperatura de 35 °C para el sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ).      | 125 |
| <b>Figura A15</b> | Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 <i>mV</i> a una temperatura de 40 °C para el sistema 1 (CV/0.001 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ).      | 126 |
| <b>Figura A16</b> | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 <i>mV</i> a una temperatura de 25 °C para el sistema 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ). | 127 |
| <b>Figura A17</b> | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 <i>mV</i> a una temperatura de 30 °C para el sistema 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ). | 128 |
| <b>Figura A18</b> | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 <i>mV</i> a una temperatura de 35 °C para el sistema 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ). | 129 |
| <b>Figura A19</b> | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 <i>mV</i> a una temperatura de 40 °C para el sistema 2 (CV/0.005 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ). | 130 |
| <b>Figura A20</b> | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 <i>mV</i> a una temperatura de 25 °C para el sistema 3 (CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ).  | 131 |
| <b>Figura A21</b> | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 <i>mV</i> a una temperatura de 30 °C para el sistema 3 (CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ).  | 132 |
| <b>Figura A22</b> | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 <i>mV</i> a una temperatura de 35 °C para el sistema 3 (CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ).  | 133 |
| <b>Figura A23</b> | Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 <i>mV</i> a una temperatura de 40 °C para el sistema 3 (CV/0.01 M K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> ).  | 134 |

## GLOSARIO Y ABREVIATURAS

|                              |                                                                                                                                                                                            |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Sistema 1</b>             | 0.001 M de $K_2PtCl_4$ a pH = 6 y temperaturas controladas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C.                                                                                                 |
| <b>Sistema 2</b>             | 0.005 M de $K_2PtCl_4$ a pH = 6 y temperaturas controladas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C.                                                                                                 |
| <b>Sistema 3</b>             | 0.01 M de $K_2PtCl_4$ a pH = 6 y temperaturas controladas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C.                                                                                                  |
| <b>Electrocristalización</b> | Proceso que permite que los iones en solución regresen a su estado metálico sobre la superficie del electrodo, mediante la transferencia de electrones generada por un flujo de corriente. |
| <b>Carga</b>                 | Es una propiedad física que resulta de la suma de las cargas negativas y las cargas positivas del átomo o molécula.                                                                        |
| <b>Doble capa</b>            | Región que se forma cuando dos capas eléctricamente conductoras están en contacto.                                                                                                         |
| <b>Nucleación</b>            | Es el proceso de formación de núcleos mediante la incorporación de partículas o átomos.                                                                                                    |
| <b>Adsorción</b>             | Unión física superficial entre las moléculas en solución y la superficie del sustrato.                                                                                                     |
| <b>Desorción</b>             | Separación de las moléculas unidas a la superficie del sustrato.                                                                                                                           |
| <b>Sustrato</b>              | Superficie elegida para unir las partículas en estudio.                                                                                                                                    |
| <b>Interfase</b>             | Zona localizada entre dos fases, la cual regularmente presenta características particulares.                                                                                               |

|                             |                                                                                       |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ad-átomo</b>             | Átomo adsorbido a la superficie del substrato.                                        |
| <b>Modelo de nucleación</b> | Diseño matemático capaz de describir el comportamiento experimental de la nucleación. |
| <b>Sobrepotencial</b>       | Valor de potencial que es más positivo que el potencial de Nernst.                    |

## **CAPÍTULO 1**

### **ANTECEDENTES**

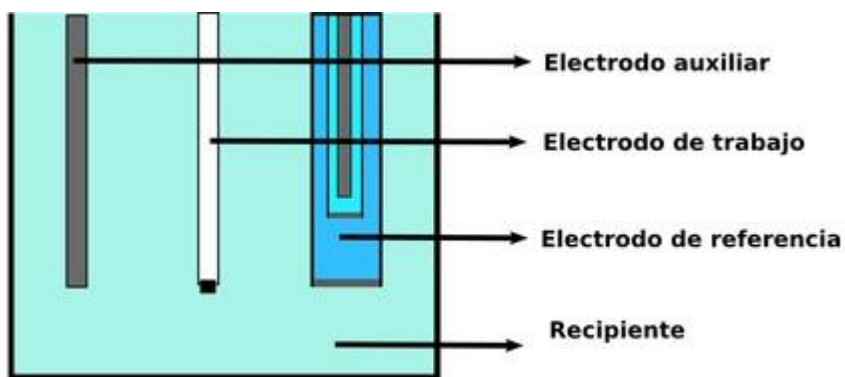
El platino es un metal de color blanco grisáceo, blando, dúctil, maleable, tenaz, con un alto punto de fusión (1768.4 °C). Se encuentra en la tabla periódica dentro del grupo 10, periodo 6, posee una alta resistencia a la corrosión, sus estados de oxidación son de +2 y +4 [1], su potencial estándar de reducción es de +1.2 Volts (para platino II) [1] [2]. Se le considera un metal precioso debido a que es muy raro y codiciado por su relativa inactividad ya que no reacciona con la mayoría de los compuestos o elementos; esta inactividad química explica el amplio uso del platino en distintas áreas, por ejemplo, su uso en equipos de laboratorio, su amplia utilidad en joyería debido a su dureza, resistencia a la corrosión y a su belleza [3]. Su principal aplicación es en catálisis, por ejemplo, se emplea para catalizar la oxidación de metanol [2] [4] [5] [6], en la industria petrolera para convertir el crudo en gasolina y como dispositivo catalítico en los motores de automóviles para la disminución de contaminantes. También, se usa en la síntesis de compuestos como el ácido nítrico y en la preparación de productos como: fertilizantes, plásticos, fibras sintéticas, drogas y fármacos [3]. Se ha empleado en la industria automotriz en la manufactura de partes de autos y también como anti corrosivo [3]. En el ámbito médico, se utiliza en la fabricación de biosensores y drogas anticancerígenas [7] [8].

La búsqueda de nuevos materiales funcionales ha sido una característica de la ciencia moderna, sobre todo en materiales nanoestructurados. En particular, las nanopartículas de platino poseen un amplio rango de propiedades que pueden ser utilizadas en múltiples aplicaciones, por ejemplo: materiales electrónicos, materiales ópticos, membranas de celdas de combustible, películas de



inmovilización enzimática, etc. [8] [9]. Muchas de las propiedades físicas y químicas dependen del proceso de creación. En términos de reactividad y aglomeración. La síntesis de nanopartículas de Pt es complicada, ya que de esto depende su posible aplicación, en catálisis se asocia con la fracción de átomos sobre la superficie del sustrato. Otras aplicaciones requieren de una dispersión de nanopartículas más uniforme [9].

Los métodos más comunes de síntesis de nanopartículas de Pt incluyen: el método sol-gel, técnicas hidrotérmicas y solvotérmicas, métodos físicos (deposición por pulverización, deposición por medio de haces de iones o electrones, ablación por láser e irradiación); así como deposición no electrolítica, entre otros. Sin embargo, el método más empleado es la deposición electroquímica, por ser económico, fácil de manipular y por necesitar mínimas cantidades de compuesto (mg). El sistema electroquímico involucra el uso de 2 o 3 electrodos ver figura 1 siendo el electrolito la fuente de Pt y el medio conductor. La deposición se genera controlando el potencial del electrodo o la densidad de corriente de la celda [8] [9].



**Figura 1.1** Representación de un sistema electroquímico de 3 electrodos.

Los electrodos de trabajo más comunes en reacciones electroquímicas son los creados a base de carbono, se pueden encontrar en distintas formas (por ejemplo: Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG), Glassy Carbon Electrode

(GCE), Multi Walled Carbon Nano Tubes MWCNT y electrodo de diamante entre otros). Los electrodos fabricados a partir del carbono son inertes y porosos, contienen además diferentes grupos funcionales de acuerdo a las características de cada electrodo, también son ampliamente utilizados debido a su gran capacidad como soporte catalítico [10]. En este sentido, la electrodeposición de platino se ha desarrollado ampliamente sobre este tipo de electrodos, por ejemplo, Kang et. Al. desarrollaron una aleación de nanopartículas de Au-Pt-depositada sobre la superficie de un electrodo de nanotubos de carbono multicapa. Este sistema fue más eficiente comparado con aquellos donde solo se usó platino u oro, ya que tenían una mejor sinergia electro-catalítica sobre la reducción del peróxido de hidrógeno a una ventana de potencial más baja [11]. Por otro lado, Chu et al. desarrollaron un sistema de glucosa oxidasa y nanopartículas de Au-Pt sobre nanotubos de carbón el cual fue cubierto por una delgada capa de nafión para evitar la pérdida de glucosa oxidasa [12]. Este tipo de electrodos modificados, utilizados como biosensores para la detección de glucosa, han tenido una alta aceptación debido a la excelente reproducibilidad y estabilidad que poseen, también porque cuentan con una alta especificidad y bajos límites de detección [7] [12] [13]. Algunos estudios indican que utilizando un electrodo modificado de carbón vítreo con nanopartículas de platino se puede detectar arsénico mediante oxidación de As(III) a As(V), evitando la interferencia por cobre, haciendo así más eficiente el proceso de detección [14] [15]. Lo anterior resulta interesante, pues el As se ha encontrado en tuberías de agua potable, siendo la principal vía de contaminación hacia el organismo humano. Por lo tanto, su detección es de gran interés debido a que el arsénico III es extremadamente tóxico que puede generar dolores gastrointestinales, cáncer y malformaciones congénitas [16]. Por otra parte, la oxidación de metanol catalizada por nanopartículas de Pt, ha generado

un gran interés en la comunidad científica debido a que permite la construcción de ánodos, los que son empleados en la fabricación de celdas de combustible. Sanja et al. partieron de un electrodo de carbón vítreo sobre el cual electrodepositaron nanopartículas de Pt generando dos sistemas, el primero en medio ácido y el segundo en un medio alcalino. Estos sistemas se estudiaron a temperaturas de 1000°C y 2500°C, y los resultados indicaron que el sistema 2 en estado alcalino a una temperatura de 1000°C fue el más activo para la oxidación de metanol [10]. También se ha estudiado el sistema carbón vítreo-Pt con una capa del polímero nafión, los resultados reportados indican que cuando la masa del Pt sobre el electrodo es mayor a  $60 \mu\text{g cm}^{-2}$  se tiene una mayor actividad catalítica para oxidar al metanol que un sistema de Pt sólo [17]. Por otro lado, Gloagen et. al. estudiaron la oxidación de metanol sobre un sustrato de carbono poroso sobre el que electrodepositaron Pt, el cual se vio afectado por el potencial aplicado ya que al incrementar el potencial incrementaba el área de Pt sobre el electrodo y su distribución en la superficie era más homogénea, los resultados también indicaron que la actividad del Pt no estaba directamente relacionada con el tamaño de partícula, si no con el tipo de estructura que se formaba en el área del electrodo [18]. También se han desarrollado estudios sobre nanotubos de carbón de múltiples paredes (MWCNT), en este caso se ha encontrado que este tipo de electrodos mejoran la dispersión de las nanopartículas de Pt y generan una mayor velocidad de transferencia de los electrones, mejorando así la eficiencia catalítica del Pt para oxidar metanol en un medio ácido [6].

La electrodeposición de platino controlando la temperatura del depósito no ha sido muy estudiada, a pesar de que este factor puede tener una gran injerencia en este tipo de reacciones [10], sobre todo si se maneja con una variación en la concentración del electrolito, se podría obtener un mayor control

en la cantidad de núcleos depositados, la actividad catalítica, la capacidad de oxidación, el incremento del tamaño del depósito y del control de la forma del mismo [9] [10].

## **1.1. Justificación**

La síntesis de nanopartículas de platino sobre sustratos de carbono ha sido de gran interés debido al bajo costo, gran rendimiento y a la alta eficiencia que presentan. Se ha reportado en la literatura que el Pt ha sido electrodepositado sobre sustratos tales como electrodos de grafito altamente orientado (HOPG), nanotubos de carbono, nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT) y electrodos de carbono poroso, entre otros [8] [17] [18]. En el caso de su electrodeposición sobre carbón vítreo la información con respecto a la cinética de nucleación y crecimiento es escasa y es más aún cuando se le asocian factores como el cambio en la concentración y temperatura [19] [20]. Por lo tanto, en el presente trabajo hemos llevado a cabo un estudio electroquímico, con el fin de entender la influencia del cambio de concentración de la solución de Pt ( $K_2PtCl_4$ ) y el efecto de la temperatura en el proceso de electrodeposición de Pt (II) sobre un electrodo de carbón vítreo.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo general**

Estudiar la cinética del proceso de electrodeposición de platino sobre un electrodo de carbón vítreo a diferentes temperaturas (25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C) y concentraciones (0.001 M, 0.005 M y 0.01 M) empleando técnicas electroquímicas potenciodinámicas y potencioestáticas.

### 1.2.2 Objetivos particulares

- Realizar un estudio por medio de voltamperometría cíclica para determinar los potenciales de cristalización y el control cinético que gobiernan los procesos de electrodeposición en los sistemas 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ), 2 (CV/0.005 M  $K_2PtCl_4$ ) y 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25°, 30, 35° y 40°C.
- Realizar un estudio cronoamperométrico para evaluar los parámetros cinéticos asociados a los procesos de nucleación y crecimiento en los sistemas 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ), 2 (CV/0.005 M  $K_2PtCl_4$ ) y 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) sobre un electrodo de carbón vítreo a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C.

### Referencias

- [1] E. ". E. Generalic, «Tabla periódica de los elementos,» KTF-Split, 29 mayo 2017. [En línea]. Available: <http://www.periodni.com/es/pt.html>. [Último acceso: 19 junio 2017].
- [2] H. Y. Zhenmeng Peng, «designed platinum nanoparticles,» *Nano Today*, vol. 4, p. 143—164, 2009.
- [3] L. Mazur, «chemistryexplained,» Advameg, 1 diciembre 2016. [En línea]. Available: <http://www.chemistryexplained.com/elements/L-P/Platinum.html>. [Último acceso: 14 septiembre 2017].
- [4] L. Guojin y Z. Giovanni, «electrodeposition of platinum on HOPG I,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 7998-8007, 2005.
- [5] A. Kucernak y C. Shengli, «electrodeposition of platinum on nanometer-sized carbon electrodes,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 8392-8402, 2003.
- [6] Y. Jian-Shan, C. Hui-Fang, W. Ying, W. D. Zhang, G. Q. Xu y S. Fwu-Shan, «Electrodeposition of Platinum Nanoparticles on Multi-Walled Carbon Nanotubes for Electrocatalytic Oxidation of Methanol,» *Microchim Acta*, vol. 152, p. 267–275, 2006.
- [7] X. Kanga, Z. Maia, X. Zou, P. Cai y J. Mo, «glucose biosensor based on platinum nanoparticles-deposited carbon nanotubes,» *Talanta*, vol. 74, p. 879–886, 2008.

- [8] Holt-Hindle y P. A. Chen, «Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications,» *Chem. Rev.*, vol. 110, p. 3767–3804, 2010.
- [9] A. Stepanov, A. Golubev, S. Nikitin y Y. Osin, «A review on the fabrication and properties of platinum nanoparticles,» *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 38, pp. 160-175, 2014.
- [10] T. Sanja, T. Dujan, M. J. Vladislava, T. Amaliya y K. Andrzej, «Effect of glassy carbon properties on the electrochemical deposition of platinum nano-catalyst and its activity for methanol oxidation,» *J. Serb. Chem. Soc.*, vol. 2, n° 72, p. 165–181, 2007.
- [11] X. Kang, Z. Mai, X. Zou, P. Cai y J. Mo, «A novel glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in chitosan on a glassy carbon electrode modified with gold–platinum alloy nanoparticles/nanoparticles/multiwall carbon nanotubes,» *Analytical Biochemistry*, vol. 369, p. 71–79, 2007.
- [12] C. Xia, D. Daxue, S. Guoli y Y. Ruqin, «Amperometric glucose biosensor based on electrodeposition of platinum nanoparticles onto covalently immobilized carbon nanotube electrode,» *Talanta*, vol. 71, p. 2040–2047, 2007.
- [13] H. Sabahudin, L. Yali, B. M. Keith y T. L. John, «Electrochemical Biosensing Platforms Using Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes,» *Anal. Chem.*, vol. 76, pp. 1083-1088, 2004.
- [14] X. Dai y R. G. Compton, «Detection of As(III) via oxidation to As(V) using platinum nanoparticle modified glassy carbon electrodes arsenic detection without interference from copper,» *The Royal Society of Chemistry*, vol. 131, p. 516–521, 2006.
- [15] S. S. Pérez, S. W. Lin, H. Lin, N. Félix y M. Rosa, «research gate,» Oxidacion de arsenico (III) a arsenico (V) mediante un reactor electroquimico de carbon vitreo, 01 abril 2015. [En línea]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/267959588\\_Oxidacion\\_De\\_Arsenico\\_III\\_A\\_Arsenico\\_V\\_Mediante\\_Un\\_Reactor\\_Electroquimico\\_De\\_Carbon\\_Vitreo\\_Reticulado](https://www.researchgate.net/publication/267959588_Oxidacion_De_Arsenico_III_A_Arsenico_V_Mediante_Un_Reactor_Electroquimico_De_Carbon_Vitreo_Reticulado). [Último acceso: 04 julio 2017].
- [16] E. C. Hayden, «Wikipedia,» Fundación Wikimedia, Inc, 1 julio 2017. [En línea]. Available: [https://es.wikipedia.org/wiki/Ars%C3%A9nico#Efectos\\_en\\_humanos](https://es.wikipedia.org/wiki/Ars%C3%A9nico#Efectos_en_humanos). [Último acceso: 4 julio 2017].
- [17] A. Mikhaylova, O. Khazova y V. Bagotzky, «Electrocatalytic and adsorption properties of platinum microparticles electrodeposited onto glassy carbon and into Nafion® films,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 480, p. 225–232, 2000.
- [18] F. Gloaguen, J. L. Ger y C. Lamy, «Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoelectrodeposited onto porous carbon substrates particles,» *Journal of applied electrochemistry*, vol. 27, pp. 1052-1060, 1997.
- [19] P. He, H. Liu, Z. Li y J. Li, «Electrodeposition of Platinum in Room-Temperature Ionic Liquids and Electrocatalytic Effect on Electro-oxidation of Methanol,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 4, pp. 146-153, 2005.
- [20] S. Domínguez-Domínguez, J. Arias-Pardilla, Á. Berenguer-Murcia, E. Morallón y D. Cazorla-Amorós, «Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 38, p. 259–268, 2008.

## CAPÍTULO 2

### MODELOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO.

#### 2.1. Nucleación.

El primer paso en la formación de una nueva fase es la formación de un núcleo estable de cúmulos de tamaño subcrítico. Esto toma lugar por la adición paso a paso de átomos, y por lo tanto una distribución de cúmulos de diferentes tamaños que ocurre en el proceso [1]. La nucleación consiste en la propagación de cúmulos a través de esta distribución y por lo tanto es un proceso estocástico, que ocurre bajo diferentes condiciones y generalmente tiene lugar a un sobrepotencial ( $\eta$ ) [2]. Al aplicarse un potencial a un electrodo, se inicia la formación de una nueva fase, lo cual se nota con el incremento en la corriente, y puede ser explicado por el fenómeno de la nucleación y el crecimiento del cristal [1].

Los estudios cronoamperométricos (corriente-tiempo) son la base del estudio sobre la cinética de electrocristalización, permiten determinar la forma de los centros de crecimiento del cristal a partir de un potencial aplicado [1]. Si el crecimiento de los núcleos está limitado al eje  $x$ - $y$  de la superficie del electrodo, el proceso de nucleación y crecimiento será en 2 dimensiones ( $2D$ ). Cuando el núcleo adquiere la forma de semiesfera o conos, el proceso se genera en tres dimensiones ( $3D$ ). Por lo tanto, la velocidad de nucleación es un factor importante a tratar; propuesto por Erdy-Gruz y Volmer. Explica 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 [1] [2].

## 2.2. Electrocrystalización

La electrocrystalización es un proceso en el que la transferencia de masa se acompaña por una transferencia de carga. Esto se lleva a cabo al aplicar una carga negativa sobre un electrodo que se encarga de transferir electrones a los iones de la solución que poseen carga positiva, esto provoca que dichos iones sean atraídos a la superficie del electrodo, donde son capaces de volver a su forma metálica [3]. En este sentido, los estudios cinéticos de electrocrystalización dan información directa de las cinéticas de nucleación y crecimiento del cristal en dos y tres dimensiones, sobre la morfología, el crecimiento del depósito y el papel de la superposición de centros de crecimiento; mediante el análisis de transitorios potencioestáticos [4] [5]. Para llevar a cabo esto, se utilizan modelos matemáticos que analizan y detallan la forma de los transitorios corriente-tiempo. La corriente de depositación está relacionada al volumen del material transformado del estado iónico al estado metálico y está dado por la ecuación (2.1).

$$i = \frac{zF\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (2.1)$$

donde  $zF$  ( $\text{C mol}^{-1}$ ) es la carga transferida por mol del ion,  $\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) es la densidad,  $M$  ( $\text{g/mol}$ ) el peso molecular del depósito respectivamente y  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) es el volumen del material depositado por unidad de área del substrato, en el tiempo  $t$ . La derivación de las ecuaciones corriente-tiempo para los procesos de electrocrystalización, requiere del cálculo correcto del volumen real de los centros formados en algún tiempo, ( $t$ ) previo y posterior al empalme de centros. Previo a 1980, la ley de la nucleación progresiva usada para el cálculo del volumen real del material formado durante el tiempo  $t$  se basó en la ecuación (2.2).

$$N' = At \quad (2.2)$$



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

La aplicación de esta ecuación para la nucleación progresiva supone que la aproximación de Avrami [6], es válida para todo el proceso que describa la cinética de cristalización. Sin embargo, se ha descrito en la literatura que está dada por la ecuación (2.3) [4] [5] [7] [8].

$$N' = \frac{A}{A'} [1 - \exp(-A't)] \quad (2.3)$$

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

Si la nucleación es progresiva y ocurre solamente en determinados sitios preferenciales ( $N_o$  ( $\text{cm}^{-2}$ )), entonces el número total de núcleos que pueden formarse en la ausencia de procesos de crecimiento está dado por la ecuación (2.4).

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

Cuando  $A'$  es pequeña, la nucleación puede ser llamada progresiva y la ecuación (2.3) puede aproximarse a la ecuación (2.2). En ausencia de sitios preferenciales se tiene para la nucleación progresiva que:

$$\frac{A}{A'} = \frac{1}{\beta'' r_c^2} \quad (2.5)$$

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

Si  $A'$  es grande, esto es, que todos los sitios preferenciales se convierten dentro del núcleo durante las etapas iniciales de la electrocristalización; el proceso de nucleación se llama “instantáneo”. Cuando  $A' \rightarrow \infty$  (nucleación instantánea) la ecuación (2.3) puede ser escrita como la ecuación (2.6).

$$N' = \frac{A}{A'} = N_o \quad t \geq 0 \quad (2.6)$$

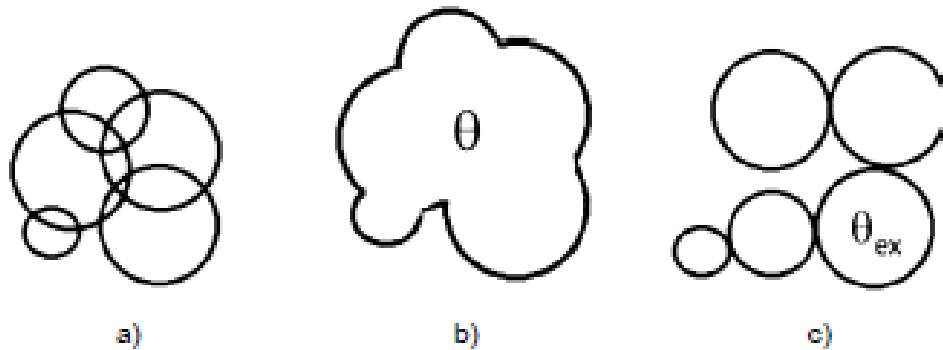
Existen dos aproximaciones distintas para calcular el volumen real del material transformado [6] [7]. En un primer caso, se tiene la desarrollada por Avrami [6] [7] [8] quien propuso la siguiente expresión para calcular la fracción del volumen (2.7):

$$v = 1 - \exp(v_{ext}) \quad (2.7)$$

donde  $v_{ext}$  es el volumen extendido (suma del volumen de los centros en función de tiempo  $t$  previniendo que los centros crezcan individualmente sin empalmarse, figura 2.1 c). Una segunda aproximación para el cálculo del volumen real del material transformado es la desarrollada por Evans [9], la cual se basó en la ecuación de Poisson en su forma modificada, la cual fue discutida por Abyaneh y Fleischmann [10], de tal manera que la fracción del volumen transformado en función del tiempo ( $t$ ) puede ser escrito como:

$$v = 1 - \exp(-E') \quad (2.8)$$

donde  $E'$  es el valor de la expectación o probabilidad.



**Figura 2.1** Representación de la solución aportada por el teorema de Avrami a) superposición de centros de crecimiento b) aumento en el área o superficie real correspondiente y c) el área extendida [1].

### 2.3 Modelos de nucleación y crecimiento.

Los transitorios corriente-tiempo dependen de la forma de crecimiento del núcleo; bajo esta idea, se conocen dos formas de crecimiento: La primera es debida al crecimiento de los centros en dos dimensiones, que se ha analizado

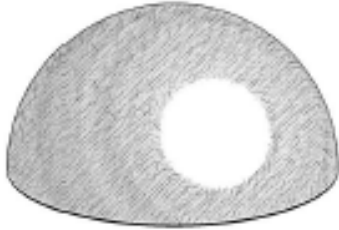
sólo para el crecimiento de centros cilíndricos [1] [3]. Una segunda forma de crecimiento es la que se realiza en tres dimensiones (perpendicular al sustrato).

Existen muchos modelos que permiten describir los correspondientes transitorios corriente-tiempo. Estos se basan en modelos físicamente comparables considerando diferentes formas geométricas para el crecimiento de los núcleos; partiendo de datos experimentales y ajustándolos a las expresiones de los modelos mediante simulaciones por computadora para la determinación de la forma de los núcleos y parámetros tales como, el coeficiente de difusión de los iones ( $D$ ), la densidad numérica de los sitios activos sobre la superficie del electrodo ( $N_0$ ) y la velocidad de nucleación ( $A$ ). Entre los más utilizados en la literatura está: el modelo de Bewick-Fleischmann-Thirsk (BFT) desarrollado en los años 60, considera tanto la nucleación instantánea como progresiva, la formación de un núcleo esférico y un crecimiento bidimensional sobre la superficie del electrodo [11] [12] [13]. Para 1980, Scharifker y Hills (SH) proponen un tipo de núcleo semiesférico con crecimiento tridimensional tomando en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de los núcleos [14]. Posteriormente se propuso el modelo de Scharifker-Mostany (SM), el cual toma en cuenta un núcleo semiesférico y se puede aplicar a los 2 tipos de nucleación tanto progresiva como instantánea [14]. Continuando con los estudios, en procesos de nucleación 3D, Sluters y Rehbach (SR) desarrollaron una ecuación que considera un núcleo semiesférico. Y un proceso de nucleación 3D limitado por la difusión, para este modelo es necesario un ajuste numérico de datos experimentales, para la estimación de  $A$  y  $N_0$  [15]. Recientemente Heerman, Tarallo y colaboradores (modelo de Mirkin-Nilov-Heerman-Tarallo “MNHT”) propusieron un modelo donde la difusión, en caso de ocurrir solapamiento es sólo función del tiempo,

fue diseñado para un tipo de núcleo semiesférico 3D, y que calcula la fracción de la superficie del electrodo que está actuando como zona de difusión y para el cálculo de los parámetros  $N_o$ ,  $A$  y  $D$  es mediante mínimos cuadrados [1] [16] [17] [18]. En 2005 surgió el modelo propuesto por Palomar-Pardavé que considera un crecimiento 3D controlado por la difusión con un núcleo de tipo semiesférico, sin embargo, se diferencia de los anteriores modelos ya que toma en cuenta la reducción de hidrógeno y no la desprecia como lo hacen los procesos de nucleación puros [19].

En la tabla 2.1 se describen de una manera más detallada el modelo utilizado en este trabajo.

**Tabla 2.1** Modelo matemático, ecuación y características del modelo aplicado.

| Modelo matemático               | Ecuación                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Características del modelo                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Modelo de Palomar-Pardavé [19]. | $j_{total} = j_1 + j_2 + j_3$ $j_1 = k_1 \exp(k_2 t)$ $j_2, j_3 y j_4 = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) \times \left( 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right)$ <p><b>Siendo:</b><br/>La constante de reducción de protones.</p> $k_{pr} = \frac{P_1}{Z_{PR} F}$ <p>Número de sitios activos sobre la base del electrodo.</p> $N_o = \frac{P_2}{\pi * KD}$ <p>Velocidad de nucleación.</p> $A = P_3$ <p>Coefficiente de difusión.</p> $D = \frac{P_4 \pi^{1/2}}{2FC_o}$ | <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <b>Considera un crecimiento 3D controlado por la difusión.</b></li> <li>➤ <b>Considera el proceso de reducción de Hidrógeno</b></li> <li>➤ <b>Tipo de nucleación semiesférico.</b></li> </ul>  <p>Tanto <math>k_{PR}</math>, <math>N_o</math> y <math>D</math> son parámetros que se calculan posterior a los ajustes del transitorio corriente-tiempo.</p> |

## Referencias

- [1] A. S. B. Rodriguez, Síntesis y caracterización electroquímica de nanocúmulos magnéticos de paladio a partir de soluciones amoniacales, Mineral de la Reforma, Hgo, 2017.
- [2] S. Stoyanov, «On the atomistic Theory of nucleation rate,» *Thin Solid Films*, vol. 18, nº 1, pp. 91-98, 1973.
- [3] M. G. Neri, electrodepositos de cobalto sobre substratos de carbon vitreo y platino a partir de baños electroliticos a base de sulfatos, Mineral de la Reforma , 2007.
- [4] M. Y. Abyaneh, Ph. D Thesis, Southampton: Southampton University, 1980.
- [5] M. Fleischmann y M. Y. Abyaneh, «The role of nucleation and of overlap in electrocrystallisation reactions,» *electrochimica acta*, vol. 27, pp. 1513-1518, 1982.
- [6] M. Avrami, «Kinetics of Phase Change. I General Theory,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, pp. 1103- 1114, 1939.
- [7] M. Avrami, «Kinetics of Phase Change. II TransformationTime Relations for Random Distribution of Nuclei,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 8, pp. 212-224, 1940.
- [8] M. Avrami, «Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 9, pp. 177-185, 1941.
- [9] U. R. Evans, «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*, vol. 41, pp. 365-374, 1945.
- [10] a. M. Y. Fleechmann, «The role of nucleation and overlap in electro crystallisation reactions,» *electrochimica acta*, vol. 27, pp. 1513-1518, 1982.
- [11] M. F. H. R. T. A. Bewick, «Kinetics of the electrocrystallization of Thin Films of Calomel,» *Tans. Faraday Soc*, vol. 58, pp. 2200-2216, 1962.
- [12] M. Noel y K. I. Vasu, *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*, Aspect, 1990.
- [13] V. D. MacDonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, vol. 91, New York: Plenum Press, 1977.
- [14] B. Scharifker y G. Hills, «Theoretical and experimental studies of multiple nucleation,» *electrochimica acta*, vol. 28, pp. 879-889, 1983.
- [15] B. S. Mostany, «Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth,» *J. Efectroanal. Chem.*, vol. 177, pp. 13-23, 1984.
- [16] M.V.Mirkin y A. Nilov, «Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential,» *J. Electroanal. Chem.*, vol. 35, p. 283, 1990.
- [17] L. Heerman y A. Tarallo, «Electrochemical nucleation on microelectrodes. Theory and experiment for diffusion-controlled growth,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 451, p. 101–109, 1998.
- [18] L. Heerman y A. Tarallo, «Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients,» *Electrochemistry Communications*, vol. 2, pp. 85-89, 2000.
- [19] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E. Arce y R. M. Romero, «Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition,» *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 4736-4745, 2005.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA

#### 3.1 Electroodos y su pre-tratamiento.

Los depósitos de platino se obtuvieron sobre un electrodo de carbón vítreo con un área de  $0.07 \text{ cm}^2$ . El electrodo de referencia fue uno de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl 0.197 V) saturado de KCl y como electrodo auxiliar se utilizó una barra de carbón grafito. El electrodo de trabajo se preparó puliendo su superficie con alúmina de  $0.05 \mu\text{m}$  hasta darle un acabado espejo.

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en un potenciostato modelo Epsilon marca BASi, conectado a una computadora personal, a través del software BASi Epsilon EC.

#### 3.2 Soluciones de trabajo.

Los depósitos de Platino sobre carbón vítreo se llevaron a cabo en tres diferentes sistemas sin electrolito soporte, a un pH de 6 y temperaturas controladas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C.

**Sistema 1:** 0.001 M de  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$

**Sistema 2:** 0.005 M de  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$

**Sistema 3:** 0.01 M de  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$

Todas las soluciones se prepararon utilizando reactivos grado analítico con agua desionizada.

#### 3.3 Estudio voltamperométrico

Las pruebas de voltamperometría cíclica permiten determinar la ventana de potencial en la cual es posible llevar a cabo el proceso de electrocristalización del metal sobre la superficie del electrodo, así como determinar si el proceso de

nucleación se encuentra controlado por difusión o transferencia de carga. Los estudios fueron realizados para los sistemas 1, 2 y 3 en una ventana de potencial de 600 *mV* hasta -500 *mV* en un rango de velocidades comenzando en 10 *mV s*<sup>-1</sup> hasta los 300 *mV s*<sup>-1</sup>.

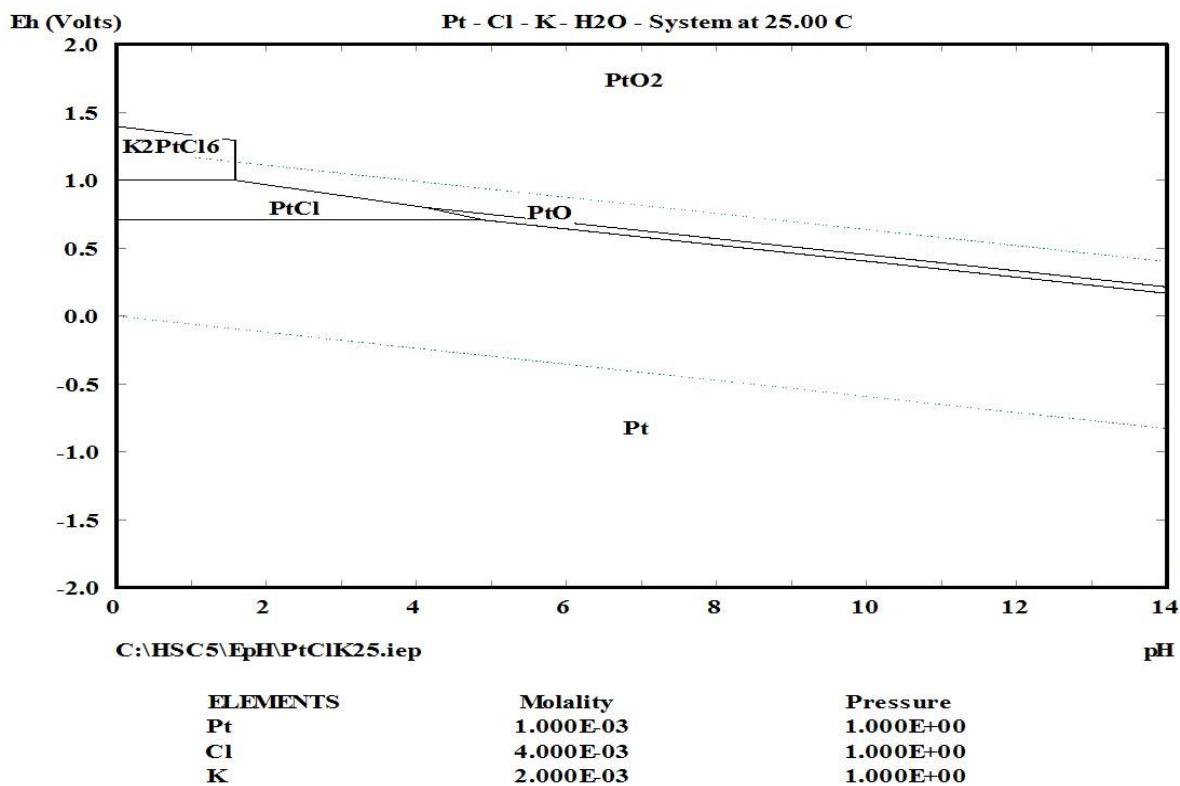
### **3.4 Estudio cronoamperometrico.**

Mediante la técnica de cronoamperometría se obtuvieron transitorios corriente-tiempo para la determinación de los parámetros cinéticos relacionados con los procesos de nucleación y crecimiento de los depósitos de Pt para los sistemas de trabajo 1, 2 y 3. El escalón de potencial inicial siempre se mantuvo constante para los tres sistemas en 600 *mV*, finalizando en un intervalo que fue desde 100 *mV* hasta -50 *mV*.

### **3.5 Estudio termodinámico**

A partir de los diagramas de Pourbaix representativos para cada sistema a las diferentes temperaturas de trabajo, se encontró que para la especie en estudio (Pt metálico), el cambio de la concentración y la temperatura no representa un cambio significativo en cuanto al rango de potencial ni de pH al cual se presenta (ver fig. 5.3.1). Sin embargo, se puede apreciar que para los tres sistemas el cambio de temperatura afecta considerablemente a la especie (PtO) en cuanto al pH al cual se presenta, nótese que dicha especie puede encontrarse para el sistema 1 a valores de pH de 6, 11 y a 13.5. En cambio, para el sistema 2 se localiza a valores de 6.5, 12.5 y 13.5, mientras en el sistema 3 a valores de 7, 8 y 13.5. Esta información se muestra a continuación en la figura 3.5.1 y en el anexo en las figuras A1-A11 para los sistemas 1, 2 y 3 a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C. Cabe mencionar que las especies PtCl, K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, y PtO<sub>2</sub> presentes en los diagramas también manifiestan ligeros cambios en cuanto a la zona predominante de cada especie, sin embargo, dicha variabilidad no afecta el presente estudio.





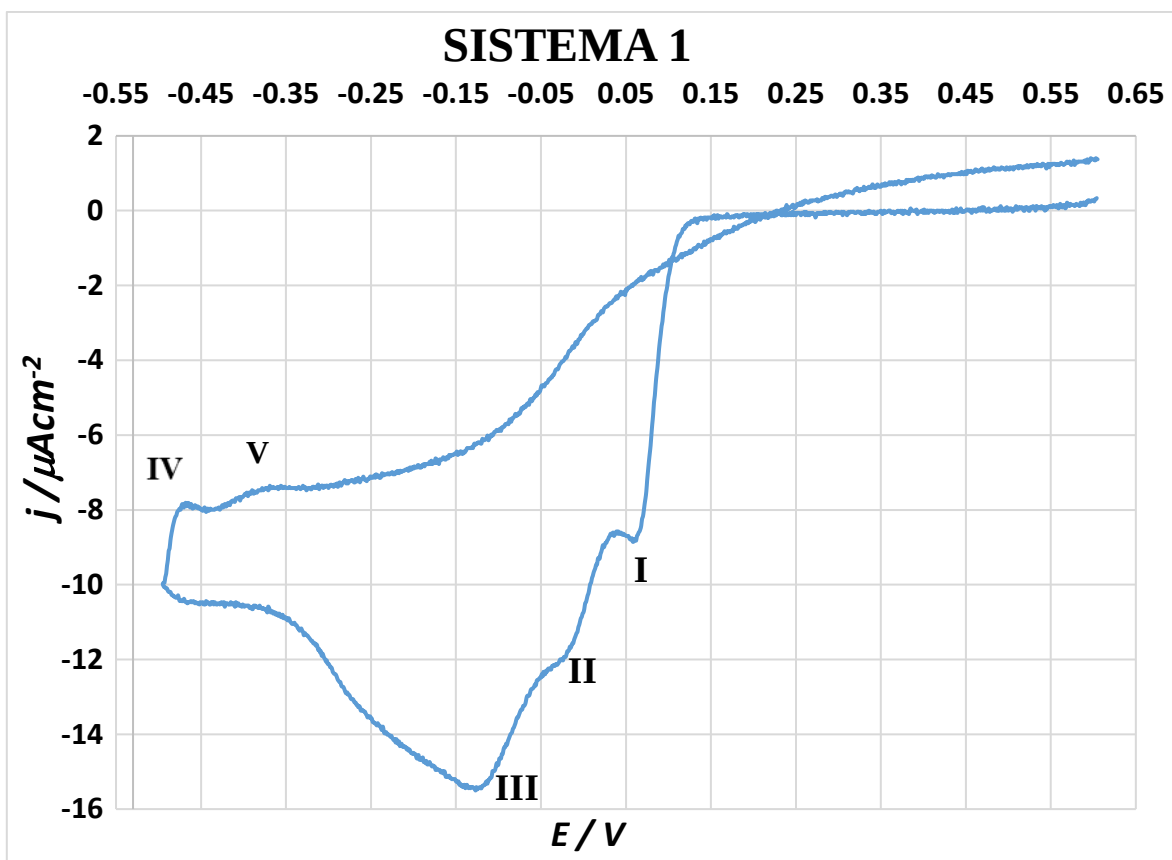
**Figura 3.5.1.** Diagrama de Pourbaix para el sistema 1 (CV/0.001 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a la temperatura de 25°C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.

## CAPÍTULO 4

### ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO.

#### 4.1 Efecto de la concentración.

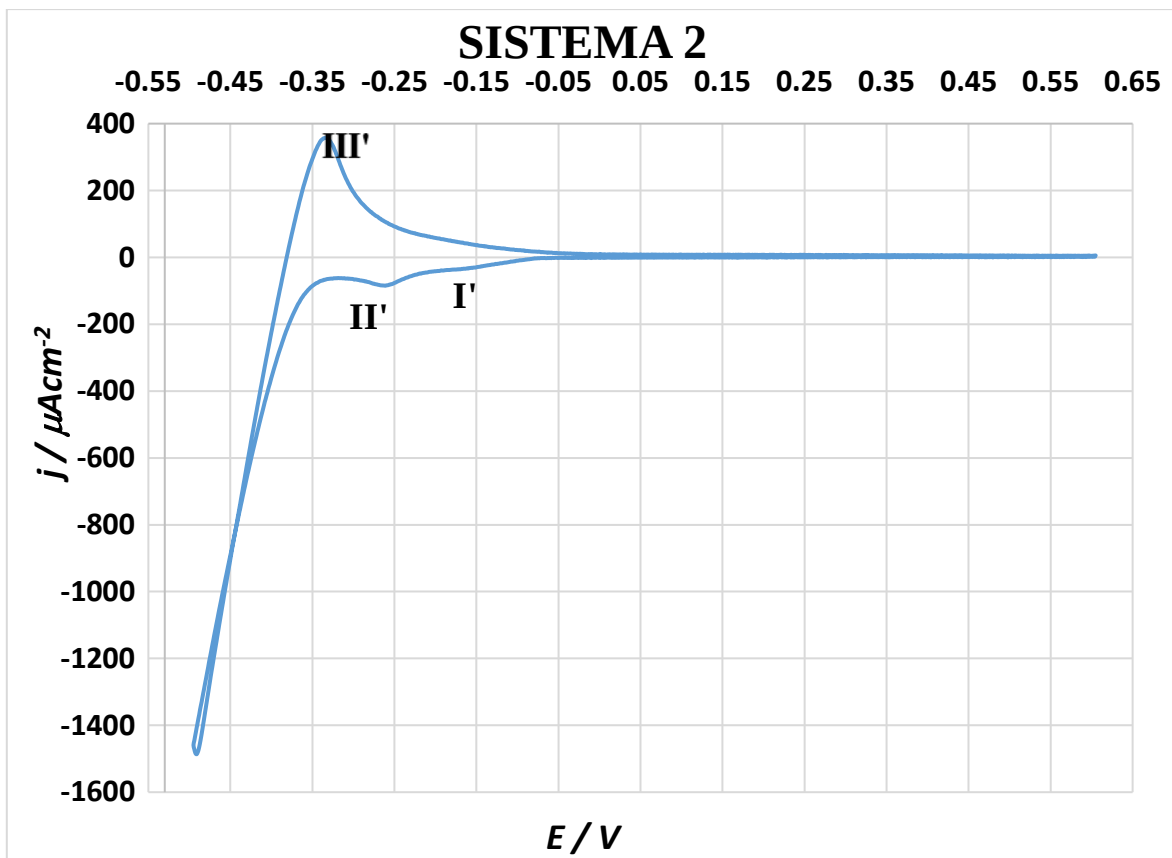
En la figura 4.1.1 se observa un voltamperograma cíclico para el sistema 1. Comenzando el barrido de potencial en 0.6 V donde no se registraron procesos electroquímicos sobre la superficie del electrodo, el barrido continuó en dirección catódica y en 0.12 V se percibió una caída de corriente debido al proceso de electrocristalización de Pt; posteriormente se aprecian tres picos catódicos I, II, y III en 0.062 V, -0.021 V y en -0.12 V respectivamente; estos procesos estarían relacionados a tres diferentes fases de nucleación que se generan sobre la superficie del electrodo. En -0.5 V se invirtió el sentido del barrido hacia la región anódica y a potenciales de -0.47 V y -0.36 V se observan dos picos catódicos IV y V que pueden ser asociados a la disolución del platino previamente depositado en los procesos de nucleación. Continuando en este sentido se detectó un potencial de cruce a 0.1 V el cual podría estar relacionado con el potencial de equilibrio aparente del sistema Pt/Pt<sup>2+</sup>, posteriormente a 0.21 V se detectó un segundo potencial de cruce el cual está relacionado con un efecto autocatalítico provocado por el mismo platino ya depositado ocasionando la reducción del Pt<sup>2+</sup> [1] [2].



**Figura 4.1.1** Voltamperograma de Pt (II) sobre CV para el sistema 1(CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a una temperatura de 30 °C y velocidad de 20 mV/s.

En la figura 4.1.2 se muestra un voltamperograma cíclico obtenido para el sistema 2, en una ventana de potencial que va desde 0.6 V hasta -0.5 V, en dirección catódica inmediatamente se puede observar una ligera caída de corriente, seguida por un pico catódico (I') a un potencial de -0.16 V y un segundo pico (II') a -0.26 V; estos pasos se deben primero al proceso de electrocristalización del Pt, seguido por la posible formación de dos procesos de nucleación sobre la superficie del electrodo. Posteriormente se aprecia una caída de corriente en -0.36 V y que finaliza en el límite de la ventana de potencial, este efecto en la corriente se debe a la reducción de hidrógeno catalizada por el Pt previamente depositado. Continuando en sentido inverso se detecta un incremento de corriente que termina con un pico anódico a un potencial de 0.34 V el primer caso es indicativo de la oxidación del hidrógeno

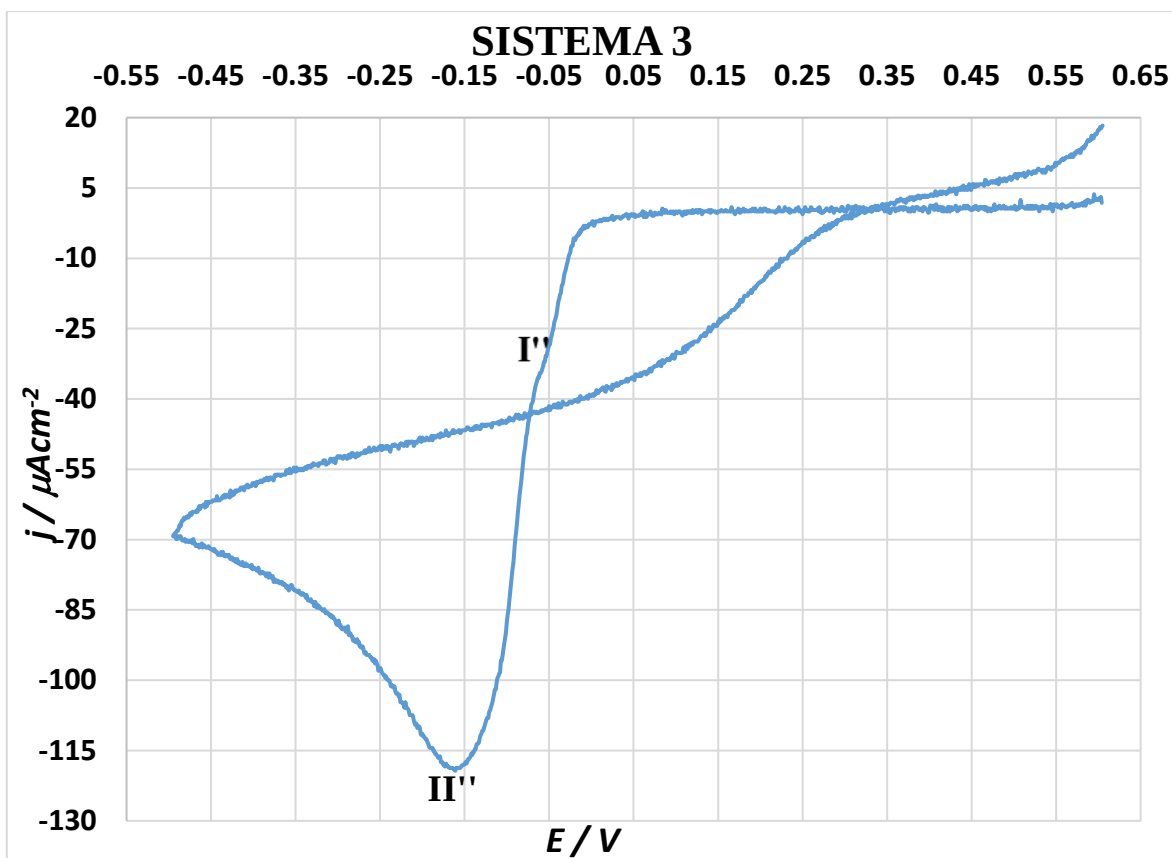
reducido previamente; seguido por la disolución del Pt electrodepositado sobre la superficie del electrodo.



**Figura 4.1.2** Voltamperograma de Pt (II) sobre CV para el sistema 2(CV/0.005 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a una temperatura de 30 °C y velocidad de 20 mV/s.

Para el sistema 3 se reporta el voltamperograma cíclico obtenido durante el proceso de electrocristalización para el platino a un potencial de 0 V, (véase figura 4.1.3). Note la existencia de una caída de corriente muy pronunciada donde se aprecia una ligera fluctuación debida a un pico catódico I'' en -0.06 V; la caída de corriente termina con un segundo pico (II'') a un potencial de -0.16 V, ambos procesos asociados a la nucleación del platino sobre la superficie del electrodo, posteriormente no se vuelven a apreciar cambios en el sentido catódico; de igual manera observamos que en la dirección anódica no se aprecian cambios en la corriente, que indiquen que está ocurriendo algún

cambio sobre la superficie del electrodo, debido a la estabilidad de los núcleos formados previamente.

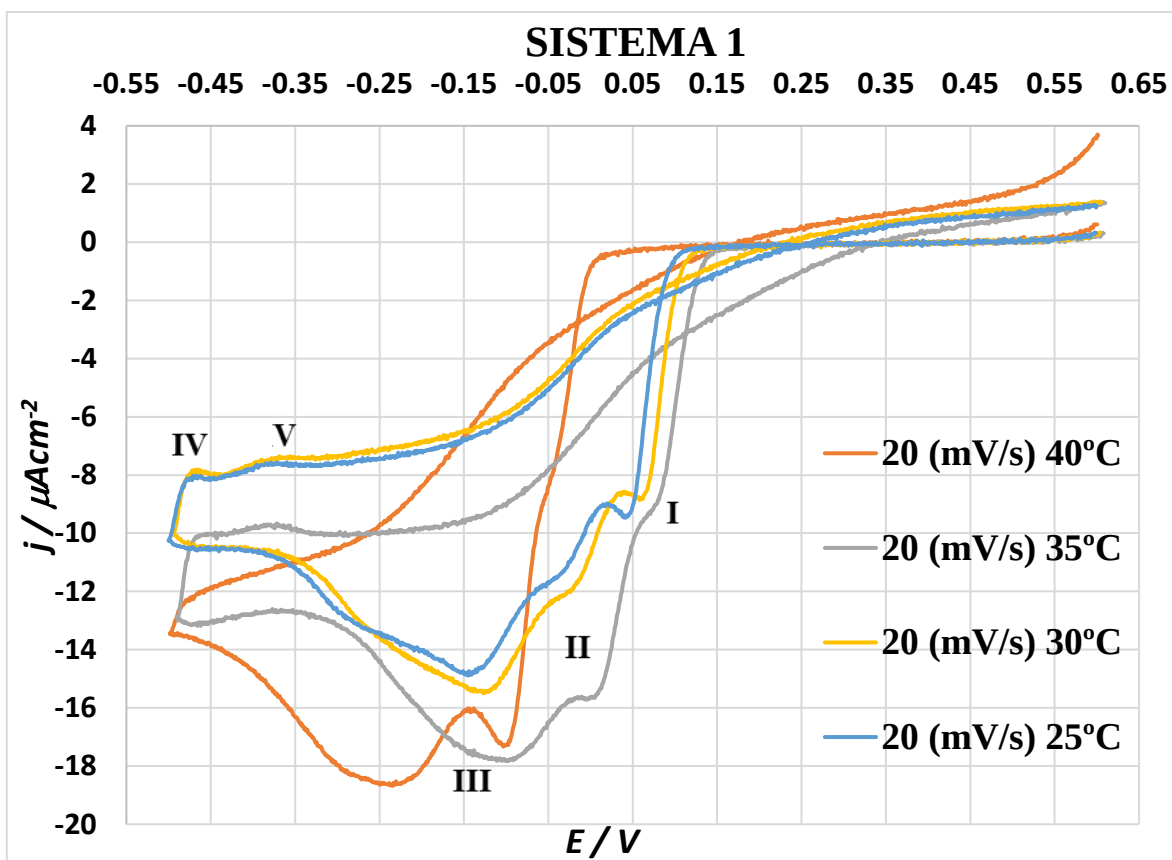


**Figura 4.1.3** Voltamperograma de Pt (II) sobre CV para el sistema 3(CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a una temperatura de 30 °C y velocidad de 20 mV/s.

Comparando los sistemas descritos se aprecia que el sistema tres es el más estable debido a que no presenta procesos de disolución u oxidación de Pt en la dirección anódica (ver fig. 4.1.3), como si ocurre tanto en el sistema 1 como en el sistema 2. Cabe mencionar, que en el sistema 2 posterior a los dos procesos de nucleación del Pt presentes en los voltamperogramas, se registró una señal indicativa de la reducción de hidrógeno por lo cual a este sistema se le pueden asociar propiedades catalíticas como se puede apreciar en la figura 4.1.2.

## 4.2 Efecto de la temperatura.

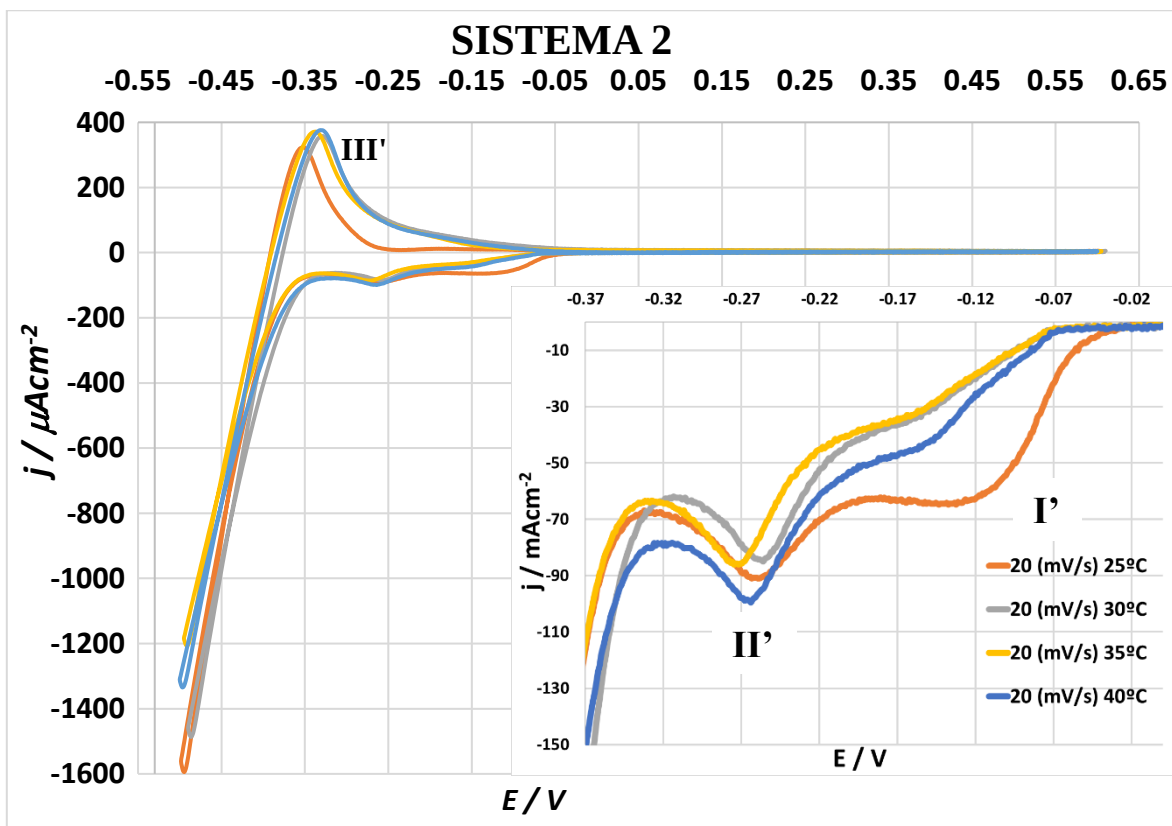
En la figura 4.2.1 se muestra una serie de voltamperogramas obtenidos a partir del sistema 1 a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C. En todos los casos el voltamperograma comienza en 0.6 V, con dirección catódica; en este sentido observamos que la caída de potencial posterior al proceso de electrocristalización se ve ligeramente afectado ya que el desplazamiento no es significativo en las temperaturas de 25 °C, 30°C y 35°C, comparado con el caso a 40°C donde se desplaza de 0.01 V hasta 0 V. Siguiendo la caída de corriente, encontramos que la corriente asociada a los picos catódicos es similar en los casos de 25°C y 30°C con un ligero incremento en la última temperatura de trabajo. A 35°C se observa que para el primer pico catódico I el valor de la corriente es similar al registrado en los voltamperogramas anteriores. Sin embargo, los picos II y III se localizaron a un potencial similar, pero con un valor de corriente mayor. Para el caso de  $T=40^{\circ}\text{C}$  se observaron tres picos catódicos desplazados aproximadamente en un valor de potencial de 0.01 V comparado con los tres casos anteriores; adicionalmente note que la corriente registrada es mayor. Al invertir el sentido del barrido hacia la zona anódica, se aprecia que a las temperaturas de 25 °C, 30°C y 35°C se registran 2 picos catódicos indicativo de la disolución del platino previamente depositado. Sin embargo, para  $T=40^{\circ}\text{C}$  no se observa ninguna señal electroquímica que indique la presencia de un proceso de oxidación, por lo cual los depósitos obtenidos a esta temperatura podrían asociarse a una mayor estabilidad.



**Figura 4.2.1** Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 1(CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C a una velocidad constante de 20 mV/s.

Para el sistema 2 se tienen dos procesos de nucleación (pico I' y II') bien definidos posteriores al inicio de la fase de electrocristalización la cual se presenta para  $T=25^\circ\text{C}$  en  $-0.021\text{ V}$ . Sin embargo, en las tres siguientes temperaturas, el comienzo de la fase de electrocristalización se desplaza a un potencial de  $-0.067\text{ V}$ ; en el primer proceso de nucleación (pico I') se aprecia que la mayor cantidad de corriente se asocia a  $T=25^\circ\text{C}$ , nótese que comparado con las otras tres temperaturas el potencial para el proceso de nucleación también se ve desplazado; no obstante en estos casos se genera una menor cantidad de corriente, siendo  $T=30^\circ\text{C}$  y  $T=35^\circ\text{C}$  los de menor valor de corriente asociada. Continuando en sentido catódico se encuentra un segundo proceso de nucleación (pico II') en el cual podemos apreciar que el ancho del pico es similar para los 4 casos, no así el potencial al cual se generan, localizado

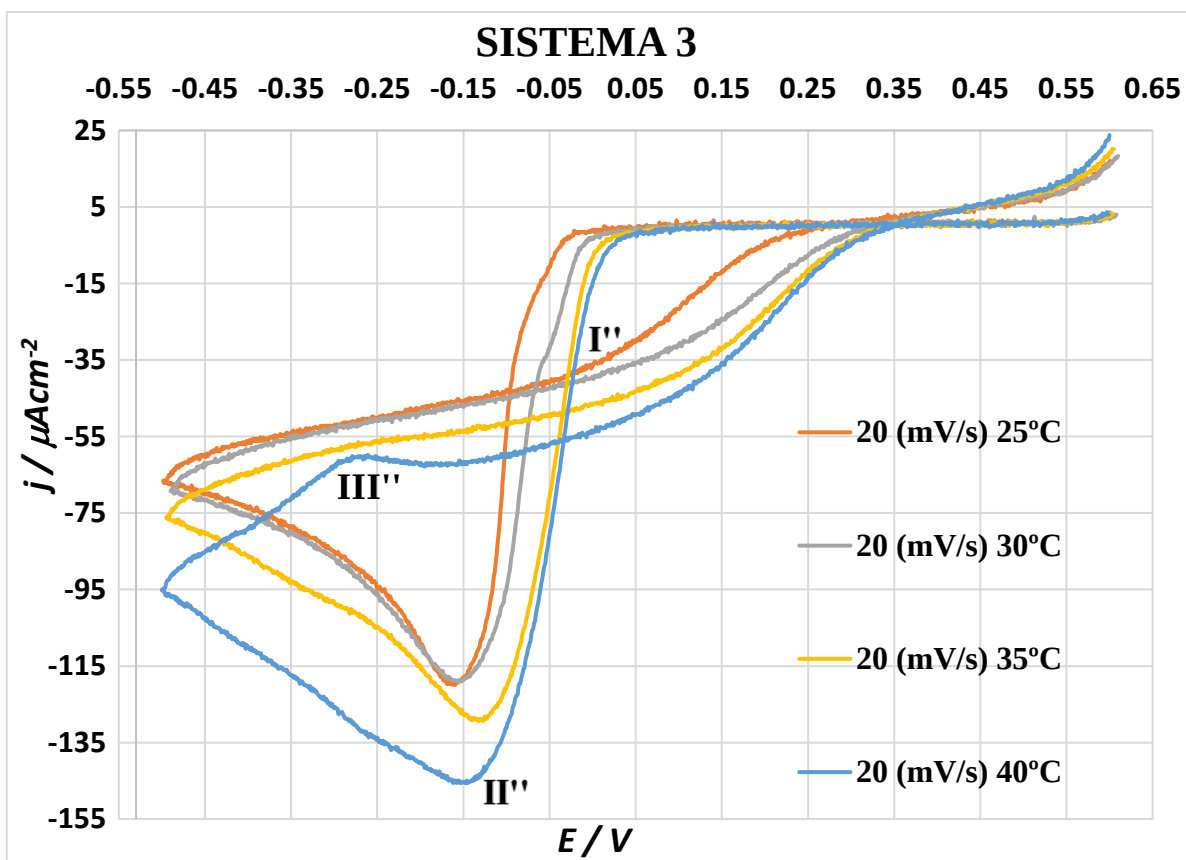
en aproximadamente  $-0.256\text{ V}$  para  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Noté que el mayor valor de corriente se asocia a la menor temperatura; mientras que en  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$  se registró la mayor corriente generada para este proceso a un potencial de  $0.265\text{ V}$ , pero el potencial más negativo se presenta en  $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $-0.275\text{ V}$ ). Finalmente, nos encontramos con un proceso de reducción de hidrógeno catalizado por el platino metálico en la superficie del electrodo, siendo  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  el que genera una mayor cantidad de este. En el sentido inverso (anódico), se aprecia la recuperación del hidrógeno previamente reducido, e inmediatamente se tiene un pico anódico indicativo de la disolución del Pt previamente depositado a un potencial de  $-0.35\text{ V}$  para  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-0.31\text{ V}$  para  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , desarrollando una mayor corriente estos tres últimos.



**Figura 4.2.2** Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 2(CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a temperaturas de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  a una velocidad constante de  $20\text{ mV/s}$ .



En la figura 4.2.3 se observan una serie de voltamperogramas para el sistema 3 donde se detecta un incremento de corriente conforme aumenta la temperatura para el potencial de cristalización, también se aprecia que a mayor temperatura este proceso necesita una menor energía para desarrollarse; posteriormente se tiene un primer pico catódico ( $I''$ ) muy pequeño en 0.053 V el cual se presenta sólo en las 2 primeras temperaturas de trabajo, continuando con la caída de corriente se presenta un segundo pico  $II''$  (-0.17 V) en el cual observamos el mismo comportamiento de manera creciente en cuanto a corriente y obteniéndose a una menor energía de acuerdo al aumento de temperatura, similarmente, observamos que el ancho del pico crece en este mismo sentido. Al invertir el sentido no se aprecia ninguna señal electroquímica en la región anódica. Sin embargo, para  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$  se aprecia un pico catódico ( $III''$ ) asociado a la disolución del Pt en la superficie del electrodo. En 0.09 V tenemos un potencial de cruce indicativo de la catálisis del propio sistema  $\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}$ .



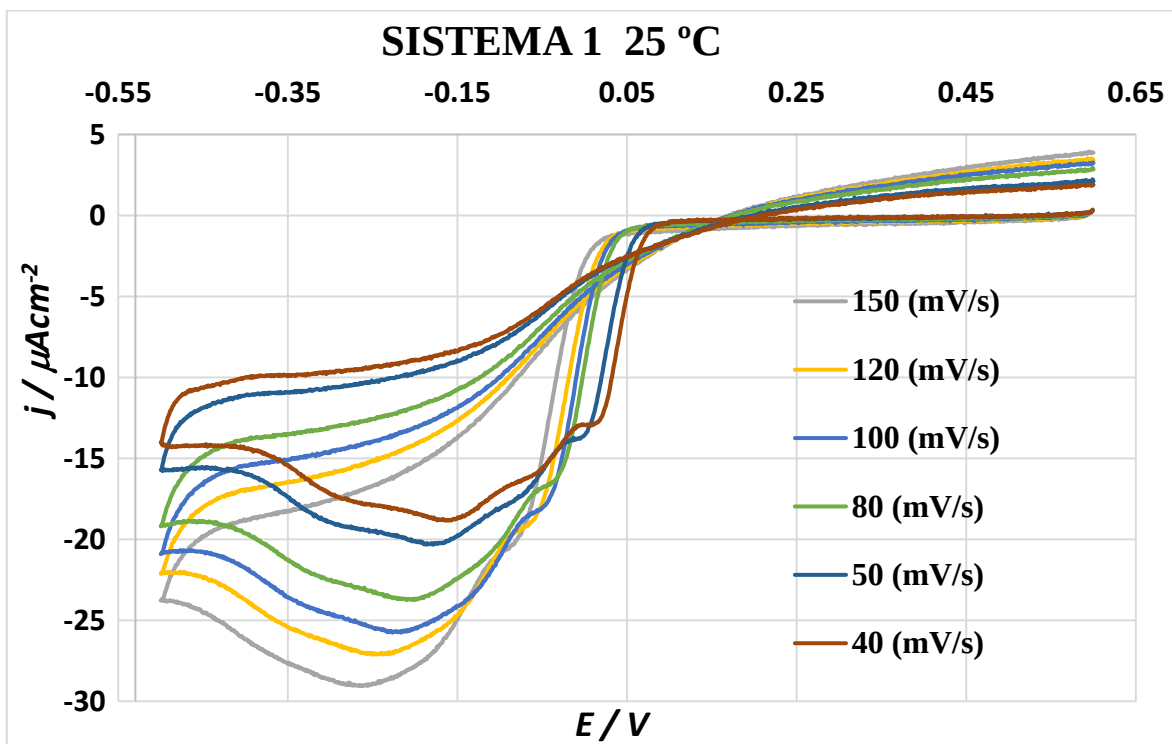
**Figura 4.2.3** Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 3(CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C a una velocidad constante de 20 mV/s.

### 4.3 Efecto de la velocidad de barrido.

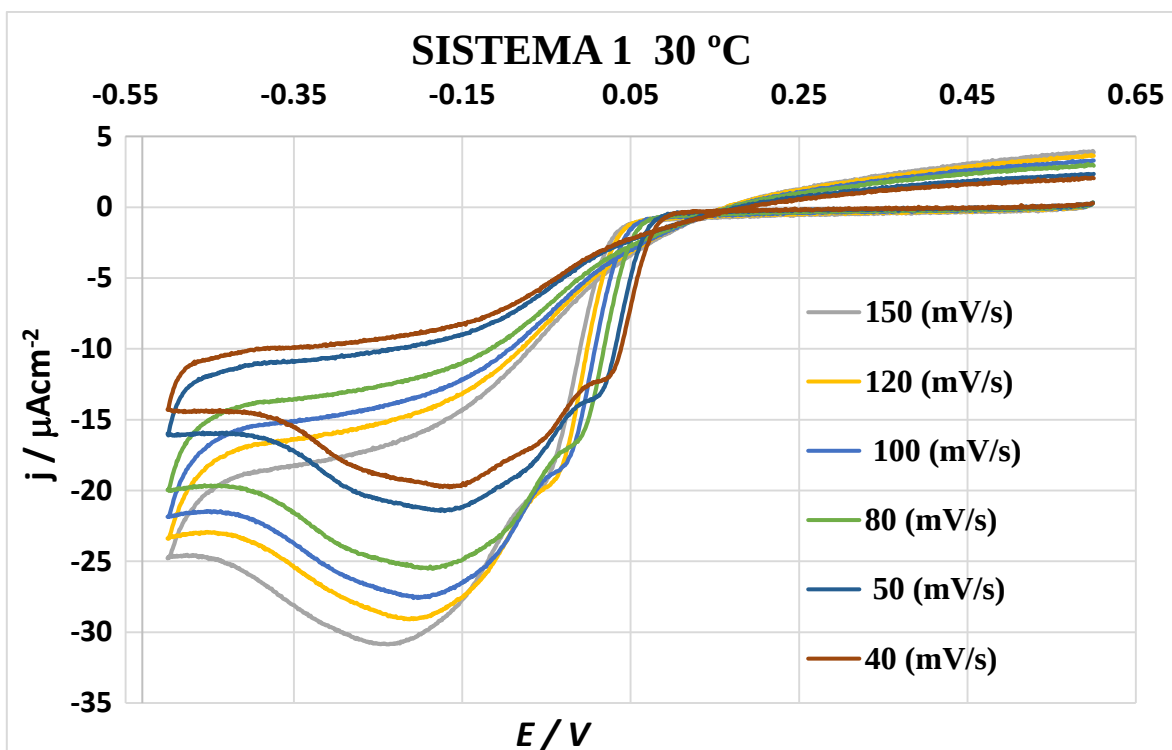
#### 4.3.1 Sistema 1

En las figuras 4.3.1.1, 4.3.1.2, 4.3.1.3 y 4.3.1.4, se presenta el efecto de la velocidad de barrido para el sistema 1 a las cuatro temperaturas de trabajo; en un primer punto observamos que al aumento de la temperatura causa un incremento en el valor de la corriente asociada a los procesos de electrocristalización y nucleación presentes en este sistema y que ya han sido descritos anteriormente. Es importante mencionar que, al aumentar la velocidad de barrido, los potenciales de cristalización y nucleación para los picos 1, 2 y 3 se desplazan hacia valores más negativos, lo cual es indicativo de un mayor requerimiento energético (ver fig. 4.3.1.1). Esta misma tendencia se presenta para las temperaturas de 30 °C (fig. 4.3.1.2), 35 °C (fig. 4.3.1.3) y 40 °C (fig.

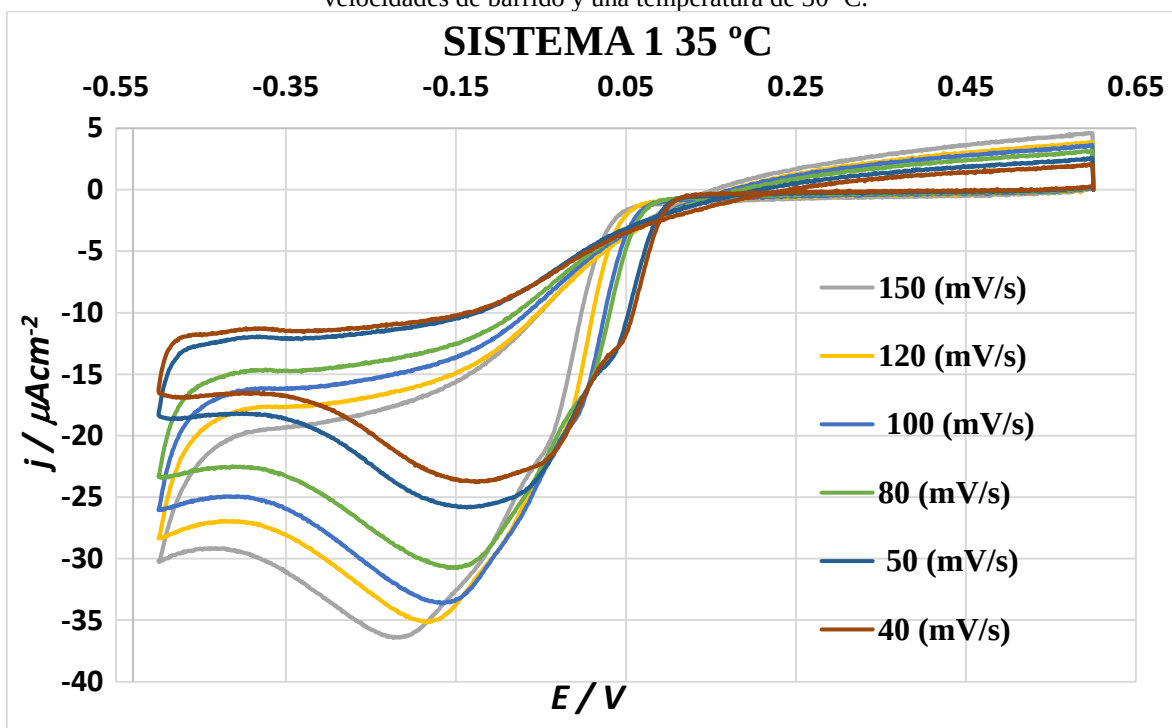
4.3.1.4). Nótese que para este caso en específico los procesos ya mencionados se desplazaron por efecto de la temperatura a valores que requieren un mayor requerimiento energético; sin embargo, la tendencia asociada a la velocidad de barrido es la misma a los casos anteriores.



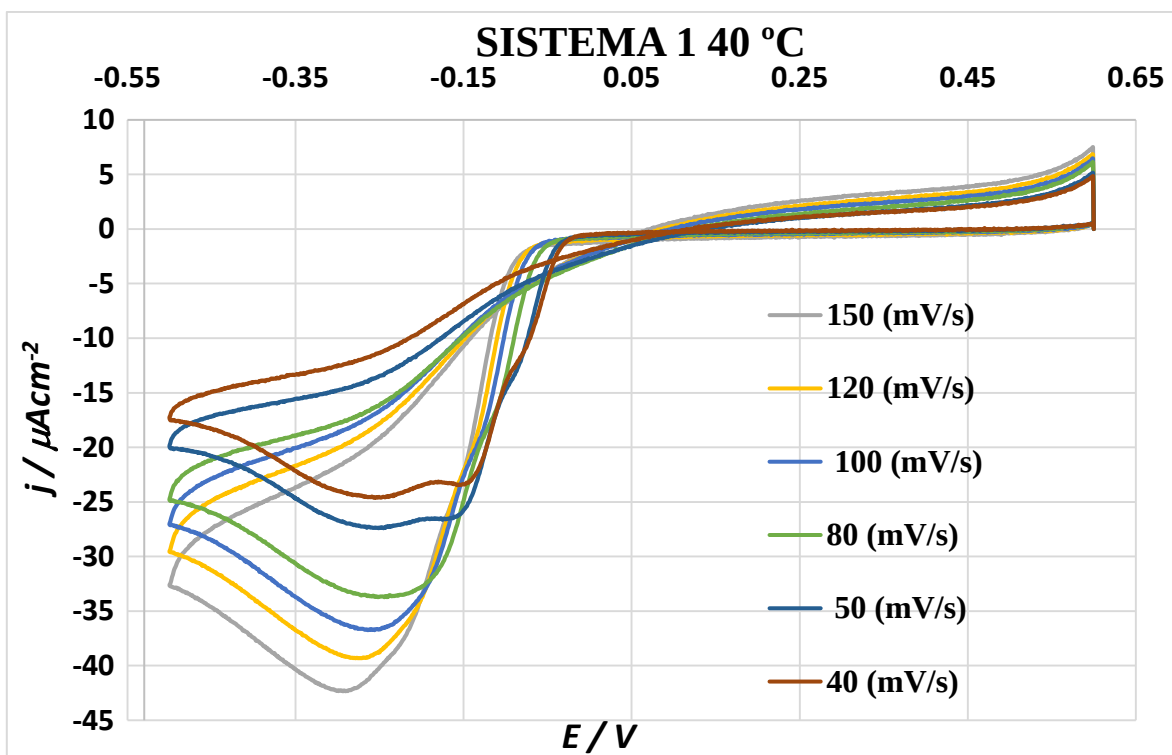
**Figura 4.3.1.1** Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 1(CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 25 °C.



**Figura 4.3.1.2** Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 1(CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 30 °C.



**Figura 4.3.1.3** Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 1(CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 35 °C.



**Figura 4.3.1.4** Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 1(CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 40 °C.

### 4.3.2 Sistema 2

En las figuras 4.3.2.1-4.3.2.4 se reporta el efecto de la velocidad de barrido en los voltamperogramas obtenidos para el sistema 2, el cual muestra un comportamiento similar al sistema 1, donde se observa un incremento de corriente y el desplazamiento de potenciales de cristalización y nucleación al aumentar la velocidad de barrido. Note. Que, en este caso, se observa para el primer pico catódico una menor influencia al incrementar la velocidad, ya que a velocidades mayores de 120  $mV/s$  es prácticamente imperceptible este proceso (ver fig. 4.3.2.1). Esta relación también es aplicable a las siguientes tres temperaturas donde el efecto es aún menor ya que como se puede observar (fig. 3.3.2.2-4.3.2.4) el primer pico catódico es prácticamente nulo a las velocidades mostradas en estos casos, pero, si puede ser apreciado a velocidades menores a 40  $mV/s$  (ver fig. 4.1.2 y 4.2.2) revisar anexo A15.

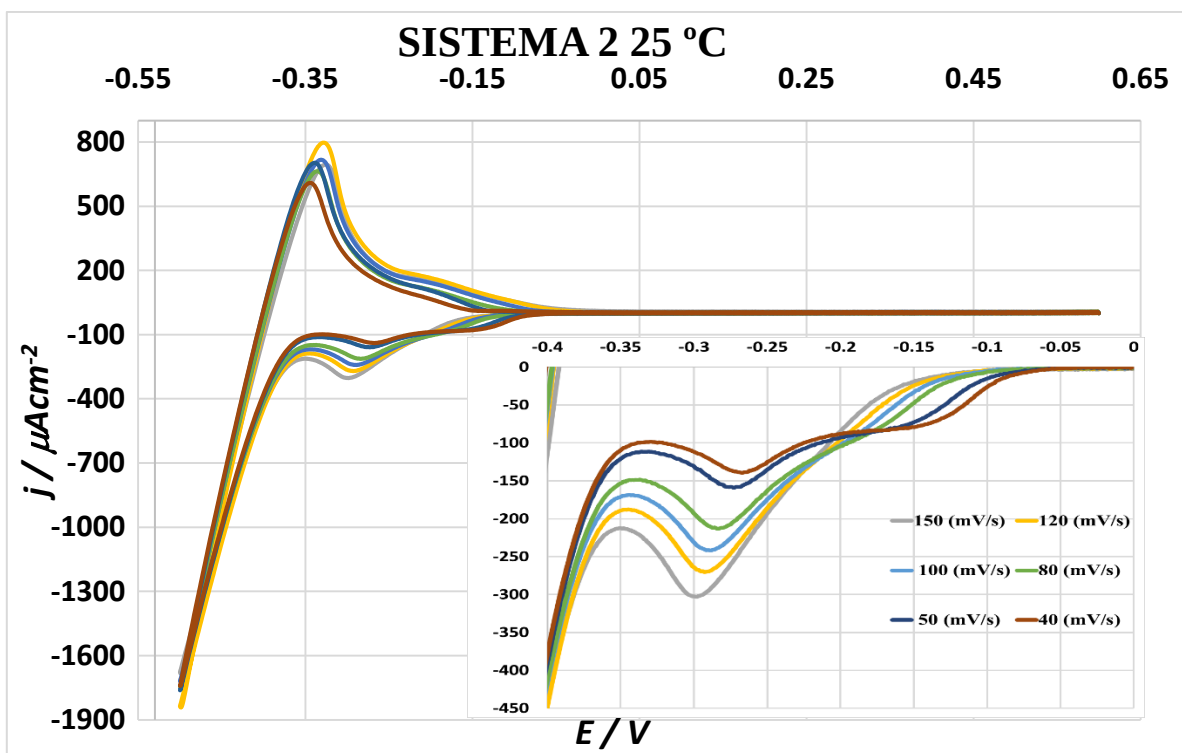


Figura 4.3.2.1 Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 2(CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 25 °C.

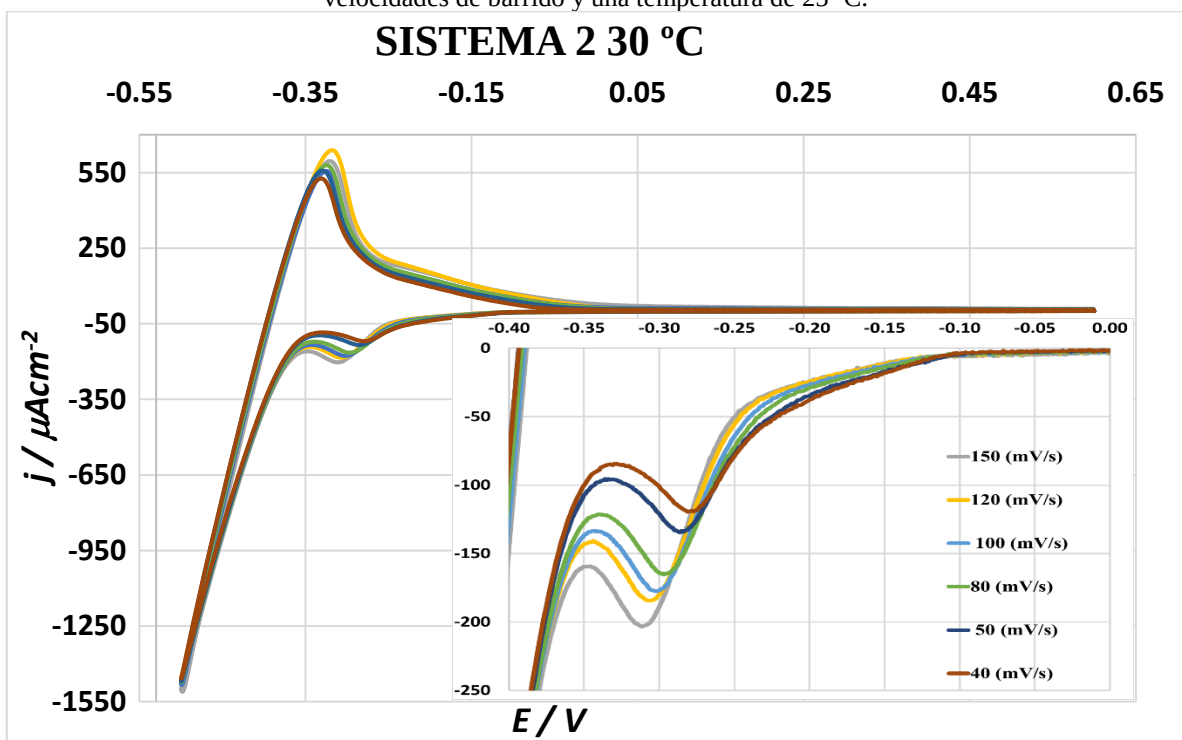


Figura 4.3.2.2 Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 2(CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 30 °C.

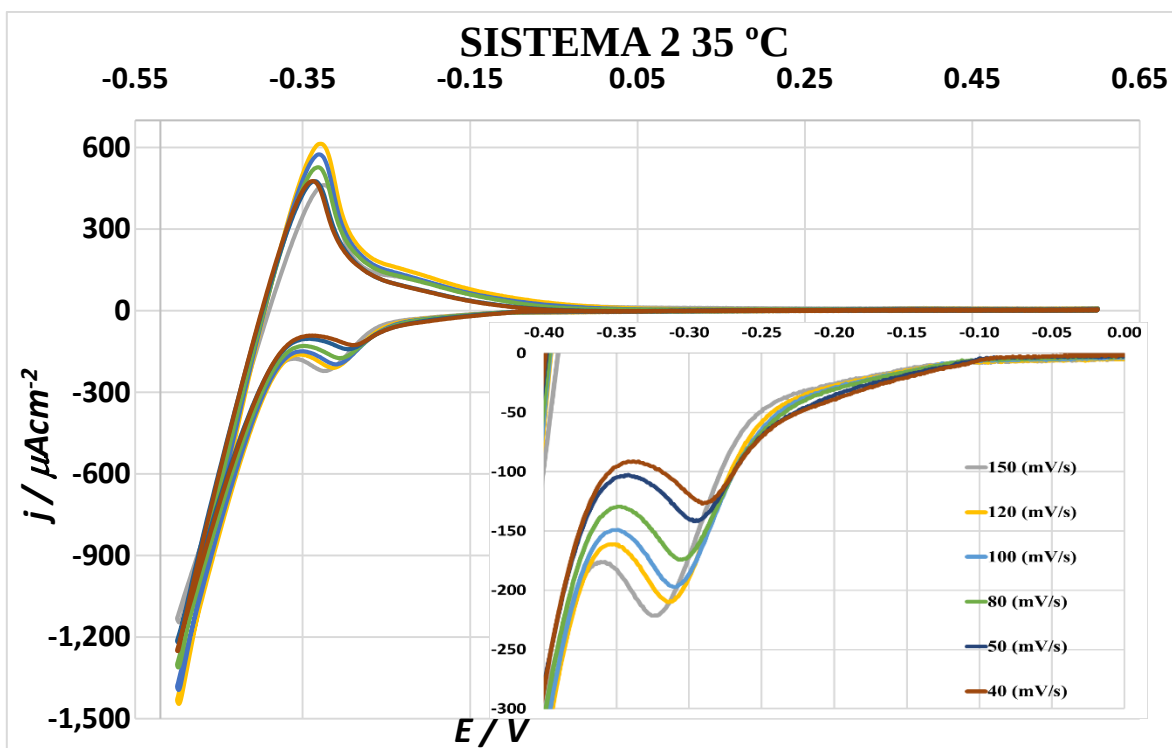


Figura 4.3.2.3 Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 2(CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 35 °C.

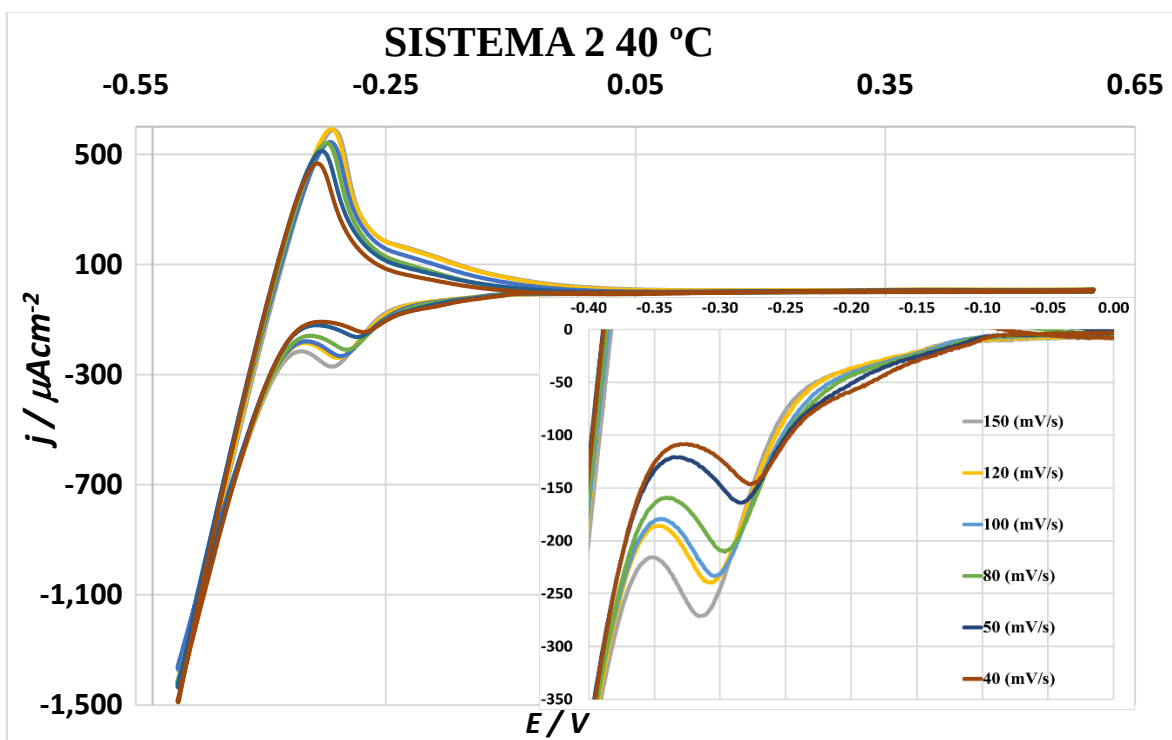
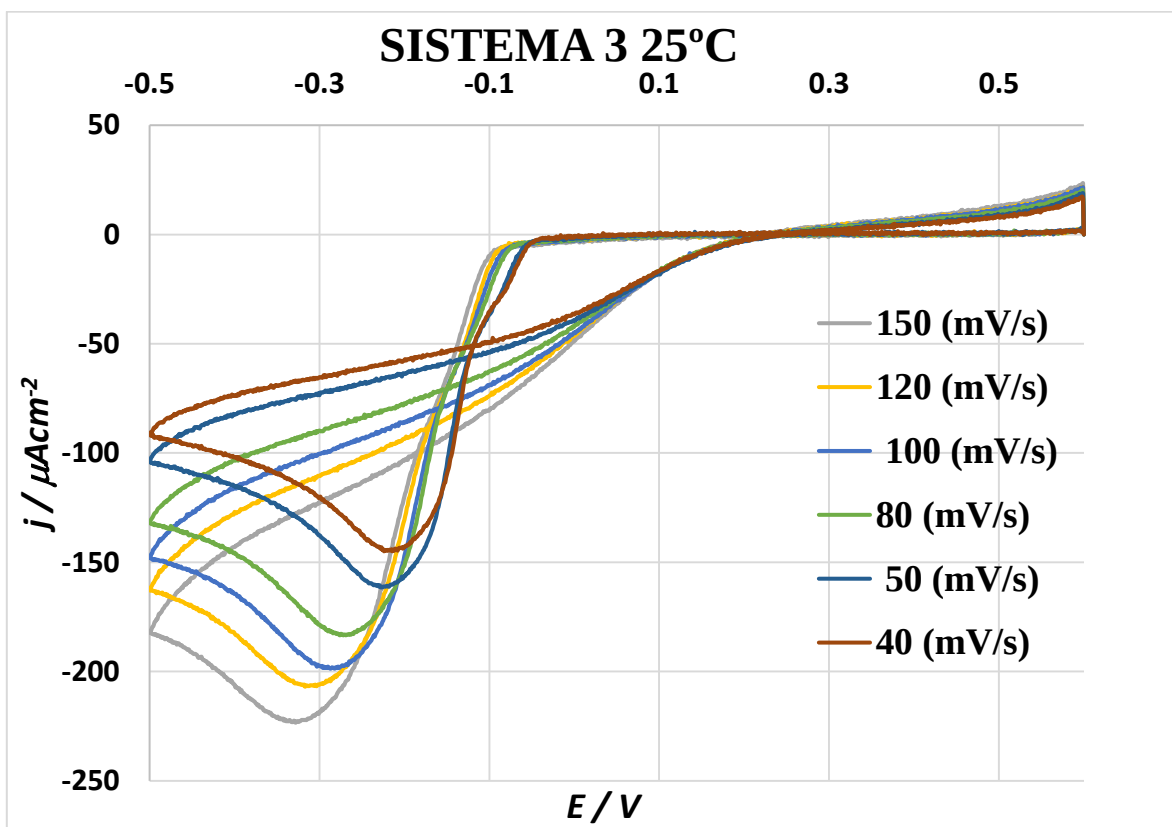


Figura 4.3.2.4 Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 2(CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 40 °C.

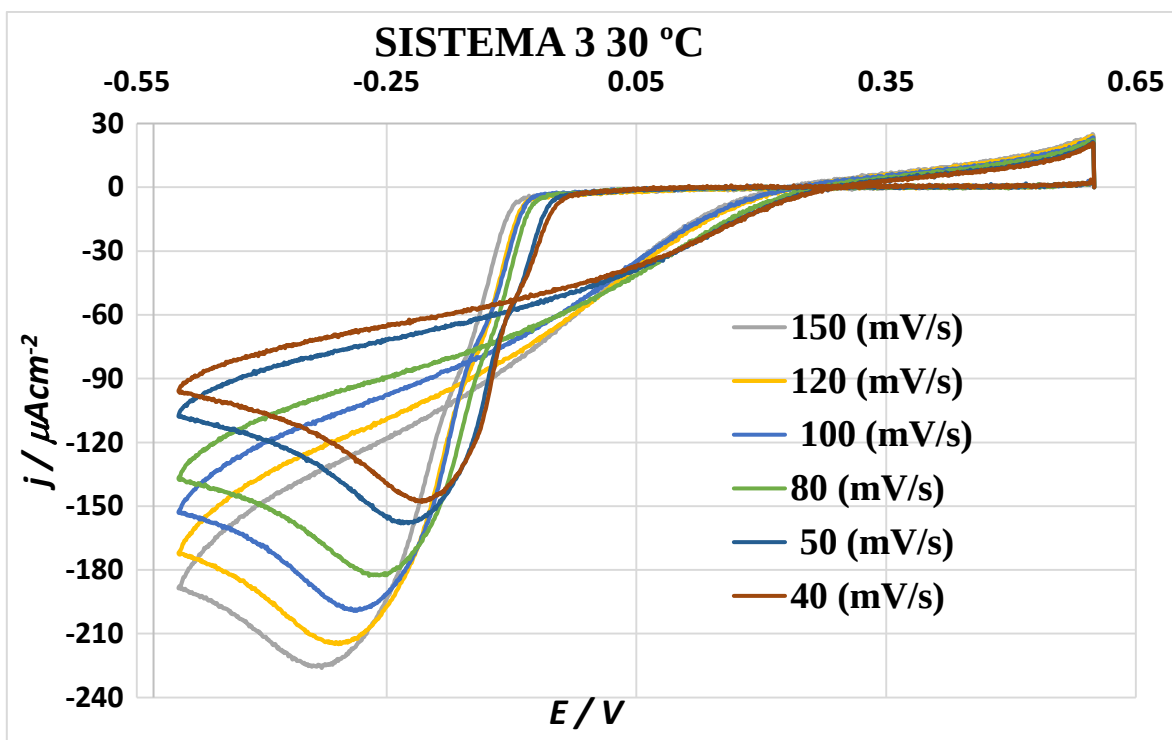
### 4.3.3 Sistema 3

El efecto generado por la velocidad de barrido al sistema 3 es comparable a los sistemas 1 y 2 ya que apreciamos el mismo efecto sobre la corriente generada y también sobre el potencial asociado a los picos catódicos presentes. Cabe mencionar que, en este sistema, a las temperaturas de 25 °C y 30 °C se observa un primer pico catódico a velocidades menores a 80  $mV/s$  (ver fig. 4.3.3.1 y 4.3.3.2), el cual no se presenta en las siguientes dos temperaturas (ver fig. 4.3.3.3 y 4.3.3.4). Note que a  $T=40\text{ }^{\circ}C$  se detecta un pico en el sentido anódico del voltamperograma que a velocidades mayores de 150  $mV/s$  no es posible observar (ver anexo A23), lo que hace suponer que por encima de esta velocidad se pueden obtener procesos de nucleación más estables para este sistema (ver fig. 4.3.3.4 y 4.1.4).

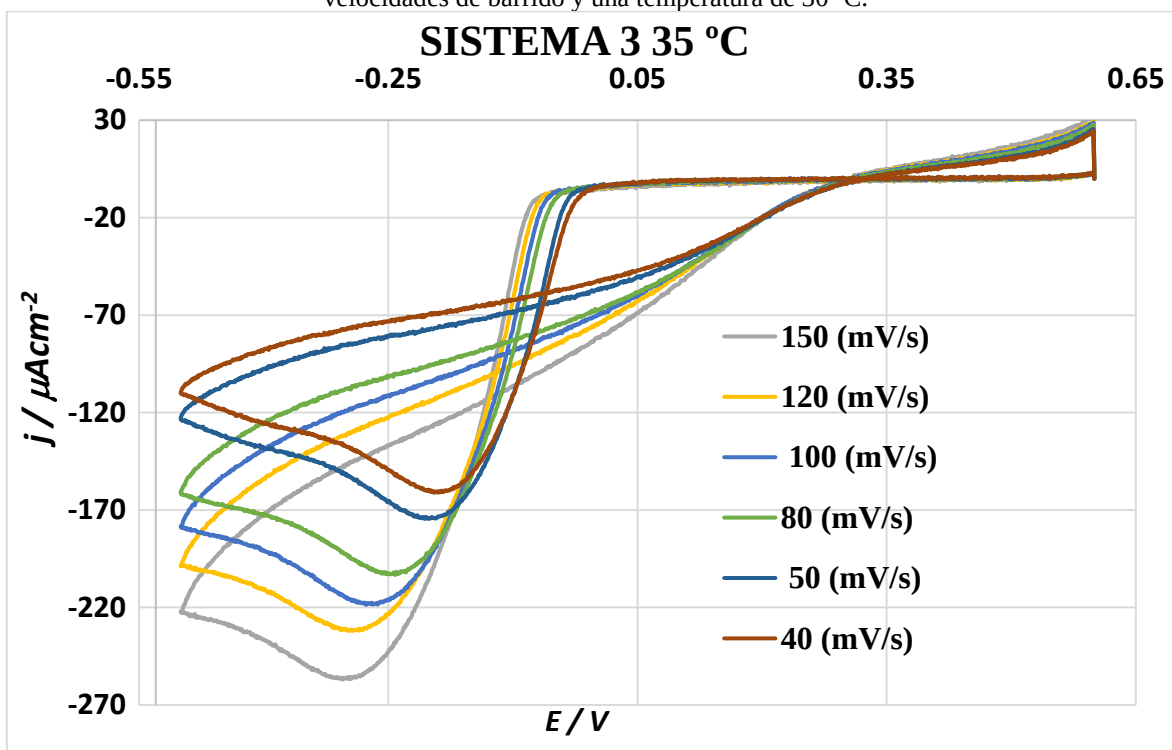


**Figura 4.3.3.1** Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 3(CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 25 °C.

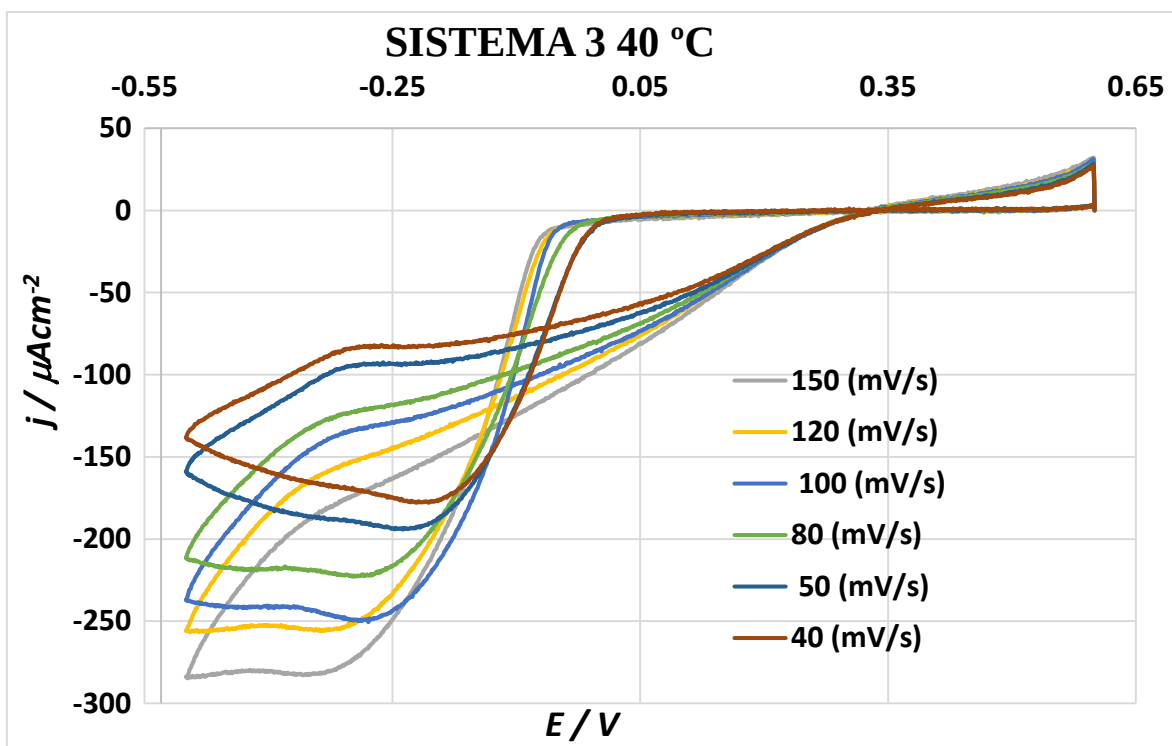




**Figura 4.3.3.2** Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 3(CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 30 °C.

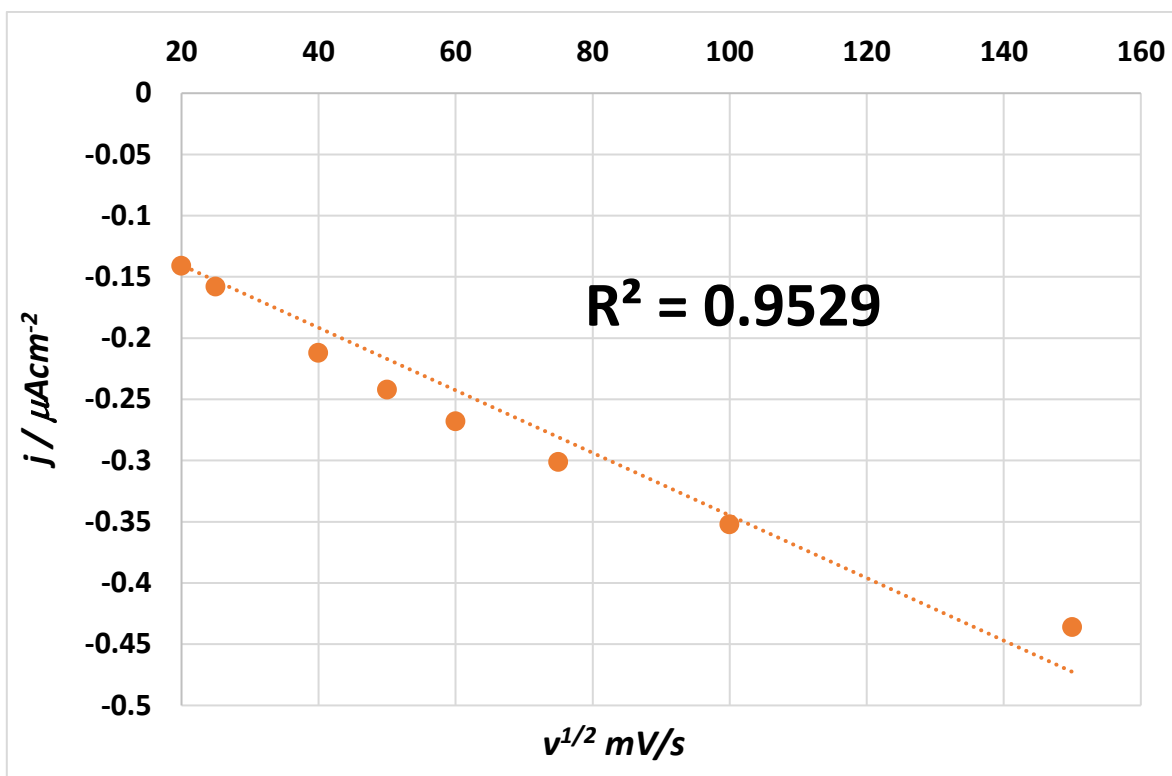


**Figura 4.3.3.3** Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 3(CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 35 °C.



**Figura 4.3.3.4** Voltamperogramas de Pt (II) sobre CV para el sistema 3(CV/0.01 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a diferentes velocidades de barrido y una temperatura de 40 °C.

Con la intención de determinar el tipo de control cinético que dirige el proceso de nucleación y crecimiento, se analizó la corriente de pico catódica contra la velocidad de barrido a la  $\frac{1}{2} (v^{1/2})$ , para el pico I del sistema 1. Obteniéndose una tendencia lineal de la corriente de pico con una  $R^2$  de 0.9529, similar a lo que se observa en la figura 4.3.3.5, dicho comportamiento también se presenta para el pico II y III del sistema 1, así como en el pico I' y II' del sistema 2 y en el pico II'' del sistema 3 a las cuatro temperaturas de trabajo, lo cual sugiere que se tiene un proceso controlado por difusión.



**Figura 4.3.3.5** Trazado de la corriente de pico I vs  $v^{1/2}$  del sistema 1(CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a 25 °C.

## Referencias

- [1] M. Palomar-Pardavé, B. Scharifker, E. Arce y M. Romero-Romo, «Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition,» *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 4736-4745, 2005.
- [2] Pardavé y M. E. Palomar, Tesis de doctorado, México: UAM Iztapalapa, 1998.

## CAPÍTULO 5

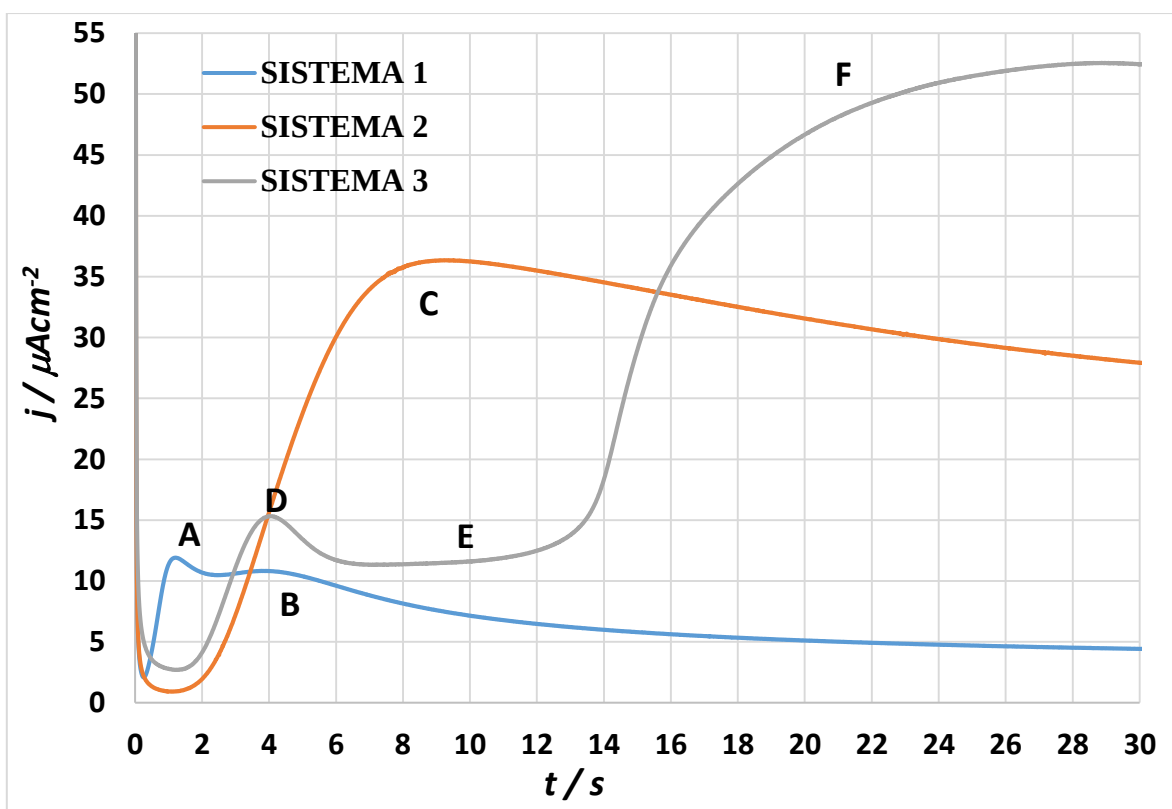
### ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO.

A partir del estudio voltamperométrico se propuso realizar un análisis potestostático para los sistemas 1, 2 y 3 a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C. Tomando en consideración los potenciales de cristalización y nucleación registrados durante los voltamperogramas obtenidos para Pt (II), planteando que el escalón de potencial comenzara en 600 *mV*, y el segundo finalizando en un intervalo que va desde 100 *mV* hasta -50 *mV*.

#### **5.1 Efecto de la concentración con respecto a la temperatura.**

En la figura 5.1.1 se reportan una serie de transitorios mostrando el efecto de la concentración en su comportamiento general. Observe que la corriente registrada es mayor a medida que aumenta la concentración, este efecto podría estar asociado a que el incremento de la concentración resulta en una mayor cantidad de Pt (II) en la solución, lo cual representaría que para dicha especie sea más fácil llegar a la superficie del electrodo gastando una menor energía, contribuyendo a registrar una mayor corriente en los transitorios. A tiempos relativamente cercanos a cero se aprecia una caída de corriente que corresponde a la carga de la doble capa (ver fig. 5.1.1-5.1.4). El transitorio obtenido a partir del sistema 1, (ver Fig. 5.1.1), muestra la presencia de dos picos de corriente, pico A y pico B, los que pueden relacionarse con dos procesos de nucleación y crecimiento del Pt. Si se comparan los valores de la corriente asociada a los picos A y B es posible apreciar que el correspondiente al pico A es mayor al del pico B, lo que sugiere una mayor velocidad electroquímica relacionada al proceso asociado al pico A. El transitorio obtenido a partir del sistema 2 registra

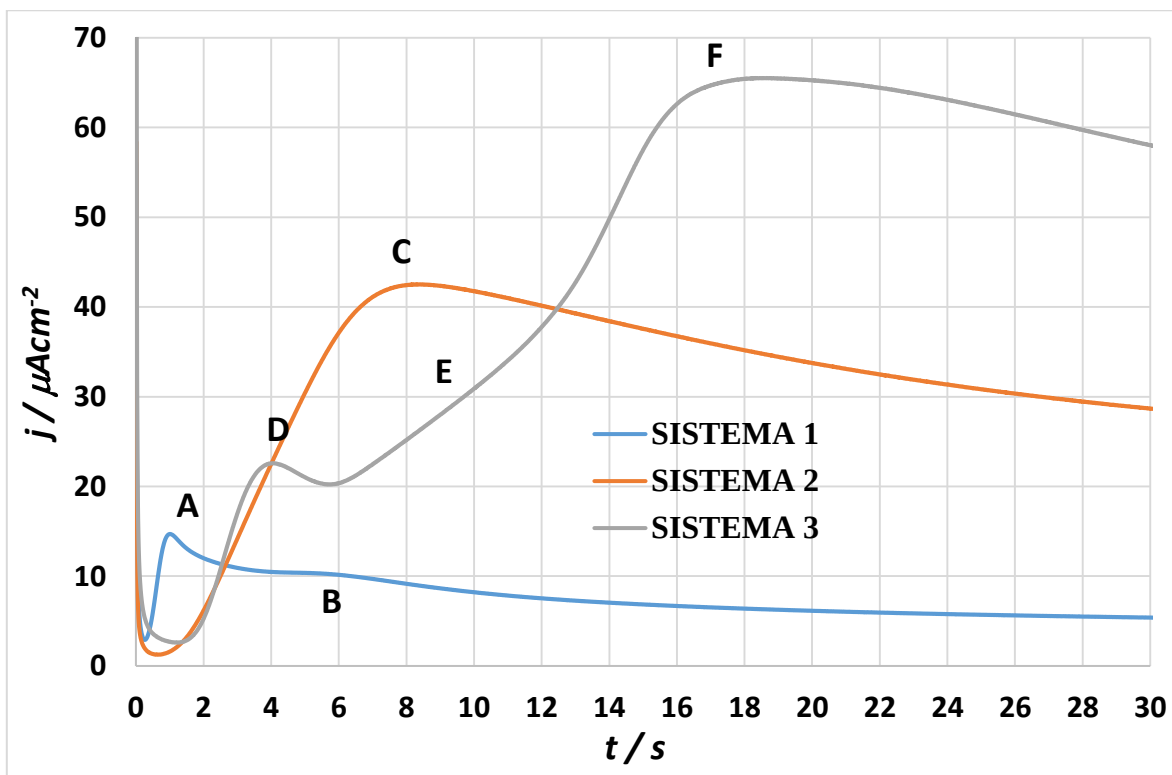
un valor de corriente mayor con respecto al reportado en el sistema 1, a pesar de esto es posible apreciar que la formación del pico de corriente C (sistema 2) se da a tiempos mayores que los registrados para el pico A y B (sistema 1). En el caso del sistema 3, las curvas corriente-tiempo muestran un pico de corriente D a aproximadamente 4 segundos, y dos señales E ( $t \approx 10$  s) y F ( $t \approx 22$  s), que bien podrían asociarse a dos diferentes procesos de nucleación del Pt sobre la superficie del electrodo, cuyos valores de corriente siguen el orden  $F > D > E$ . Lo que sugiere que el proceso asociado a la señal F es predominante.



**Figura 5.1.1** Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de  $-10$  mV y una temperatura de  $25$  °C para los sistemas 1 (CV/ $0.001$  M  $K_2PtCl_4$ ), 2 (CV/ $0.005$  M  $K_2PtCl_4$ ) y 3 (CV/ $0.01$  M  $K_2PtCl_4$ ).

Con la intención de analizar el efecto de la temperatura en los transitorios obtenidos a partir de los sistemas 1, 2 y 3, se realizó un estudio en donde se modificó la temperatura del baño electrolítico. Los transitorios obtenidos a una temperatura de  $30$  °C (ver fig. 5.1.2) mostraron curvas  $j$ - $t$  similares con la

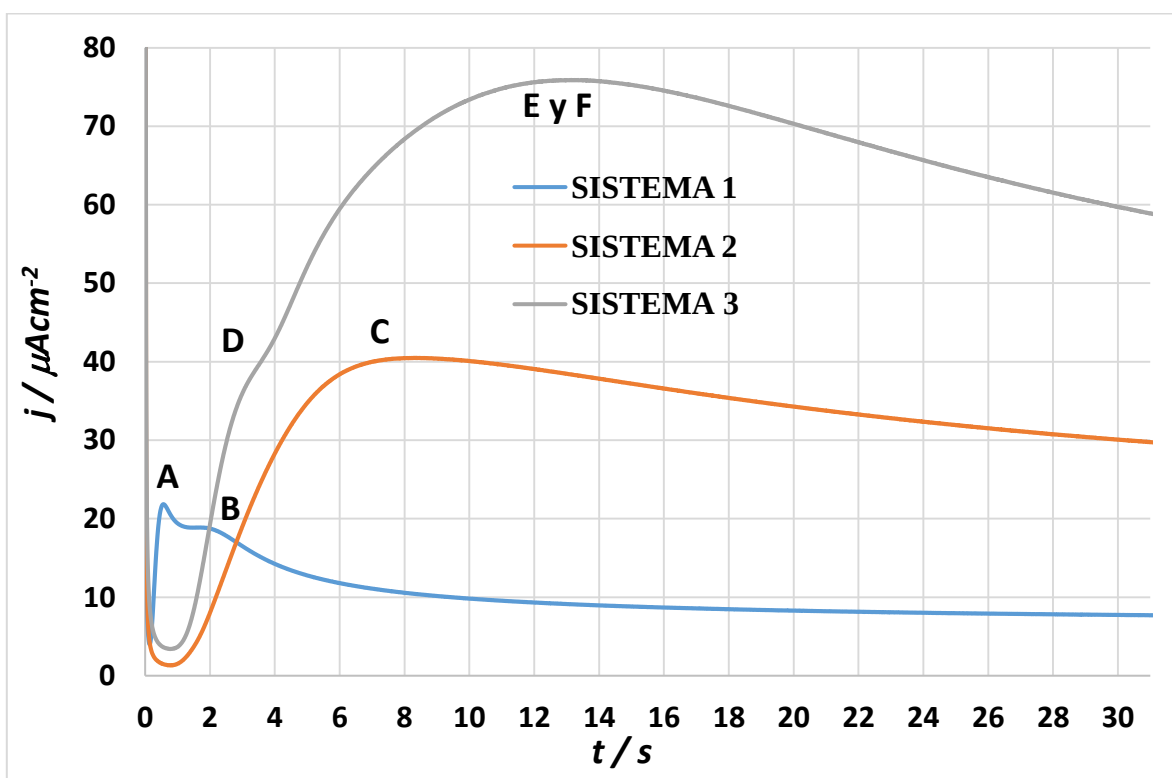
presencia de múltiples picos. Note que a 30 °C, cada pico de corriente inicia a un tiempo menor con respecto a la temperatura de 25 °C (ver fig. 5.1.1) y también la corriente registrada es mayor, excepto para el sistema 1 pico B; en este último se aprecia que la corriente de pico es menor así como el tiempo al cual alcanza su máximo ( $t \approx 6$  s), este efecto podría deberse al hecho de que a esta temperatura el pico A se asocia tanto a una mayor velocidad electroquímica como a una mayor cantidad de núcleos de Pt sobre la superficie del electrodo con respecto al pico A en  $T=25$  °C lo cual generaría que una mayor área en la superficie del electrodo estuviera cubierta dejando un menor espacio para la formación del pico B. Por otro lado, en el sistema 3 se observó un pico F bien definido comparado con lo visto en  $T=25$  °C.



**Figura 5.1.2** Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C para los sistemas 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ), 2 (CV/0.005 M  $K_2PtCl_4$ ) y 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ).

El mantener parámetros como la concentración y el potencial constantes permite observar cómo cambia el comportamiento de los transitorios

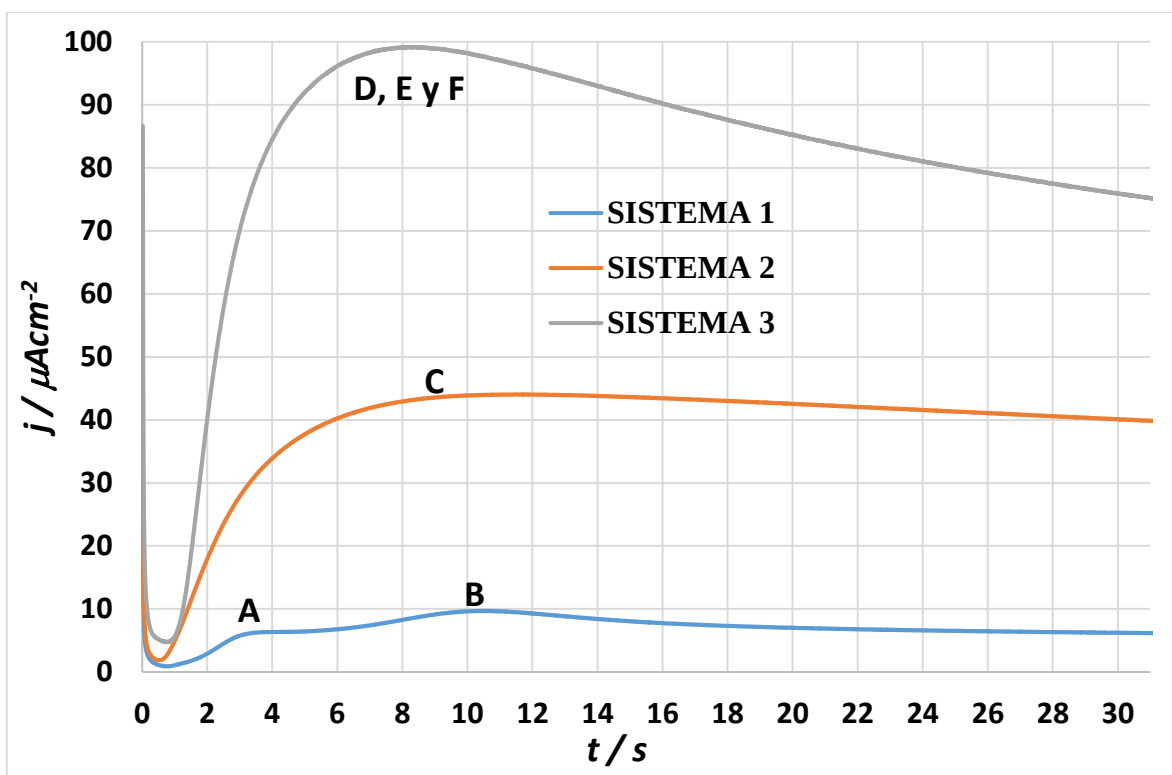
registrados y asociados a los sistemas 1, 2 y 3 con respecto a la temperatura. En la figura 5.1.3 se reportan curvas  $j-t$  para los 3 sistemas mostrando el efecto de la temperatura a 35 °C. El transitorio correspondiente al sistema 1 muestra una pendiente para el pico A más grande con respecto a la observada en los sistemas 2 y 3, nótese que el lapso de tiempo entre el inicio y el máximo asociado al pico de corriente A es de aproximadamente 0.6 s, sin embargo, la mayor cantidad de corriente se relaciona con las señales E y F del sistema 3. Por otro lado, el cronoamperograma del sistema 2 muestra la misma forma ya descrita tanto a 25 °C como a 30 °C.



**Figura 5.1.3** Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de -10 mV y una temperatura de 35 °C para los sistemas 1 (CV/0.001 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>), 2 (CV/0.005 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) y 3 (CV/0.01 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).

Las curvas  $j-t$  para los sistemas 1(0.001 M), 2 (0.005 M) y 3 (0.01 M) que se muestran en la fig. 5.1.4 presentan un comportamiento donde el aumento en la concentración genera una respuesta en la corriente registrada, la cual resulta ser mayor a medida que se aumenta la concentración. (0.001 M < 0.005 M < 0.01 M).

En el transitorio representativo para el sistema 1 se puede apreciar que la corriente del pico B es mayor con respecto al pico A, contrastando a lo observado en los transitorios asociados al sistema 1 en las figuras 5.1.1, 5.1.2 y 5.1.3, por otro lado, la curva  $j-t$  del sistema 3 muestra un máximo de corriente que se asocia a los picos D, E y F.



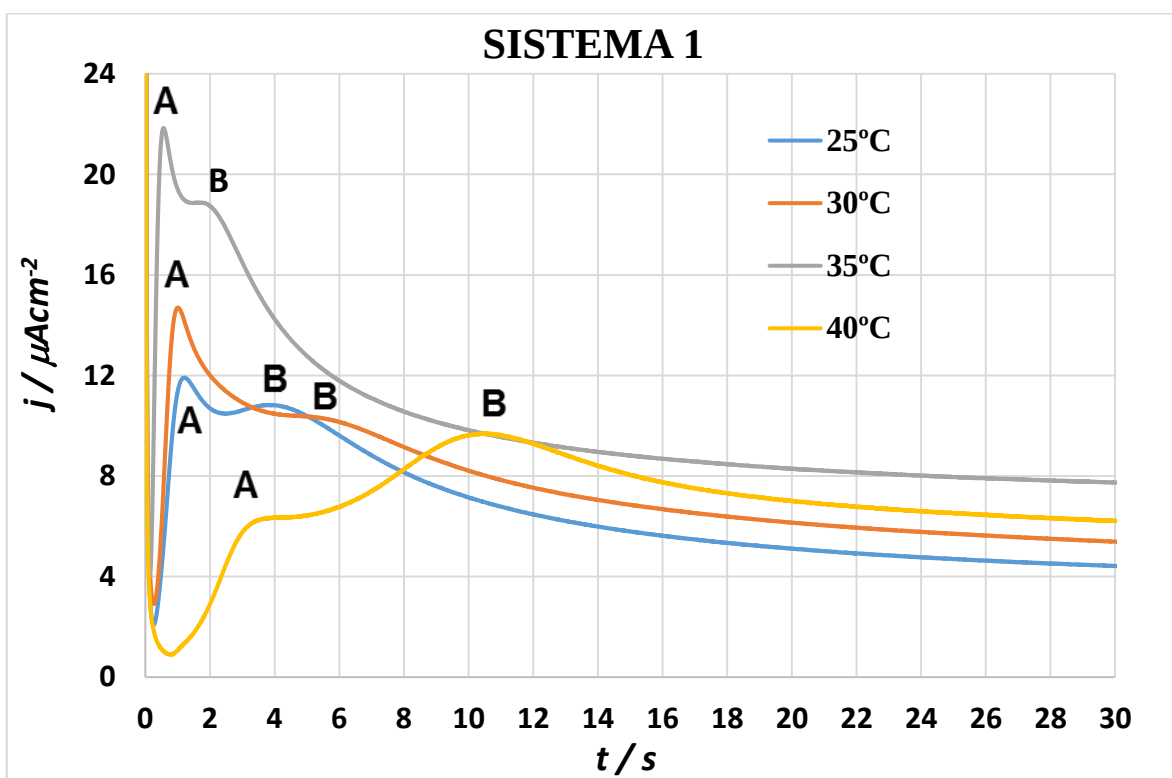
**Figura 5.1.4** Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de  $-10\text{ mV}$  y una temperatura de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  para los sistemas 1 (CV/ $0.001\text{ M K}_2\text{PtCl}_4$ ), 2 (CV/ $0.005\text{ M K}_2\text{PtCl}_4$ ) y 3 (CV/ $0.01\text{ M K}_2\text{PtCl}_4$ ).

## 5.2 Efecto de la temperatura con respecto a la concentración.

El efecto causado por la temperatura a un baño electrolítico que contiene una solución de Pt (II) se puede observar en las figuras 5.2.1, 5.2.2 y 5.2.3 donde se reporta para los sistemas 1, 2 y 3 gráficos que corresponden al cambio de la corriente con respecto al tiempo. En la figura 5.2.1 se observan una serie de cronoamperogramas para el sistema 1 a cuatro diferentes temperaturas de trabajo ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), dicho sistema presenta curvas  $j-t$  con 2 picos de corriente bien definidos (A y B). A  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  el pico A se



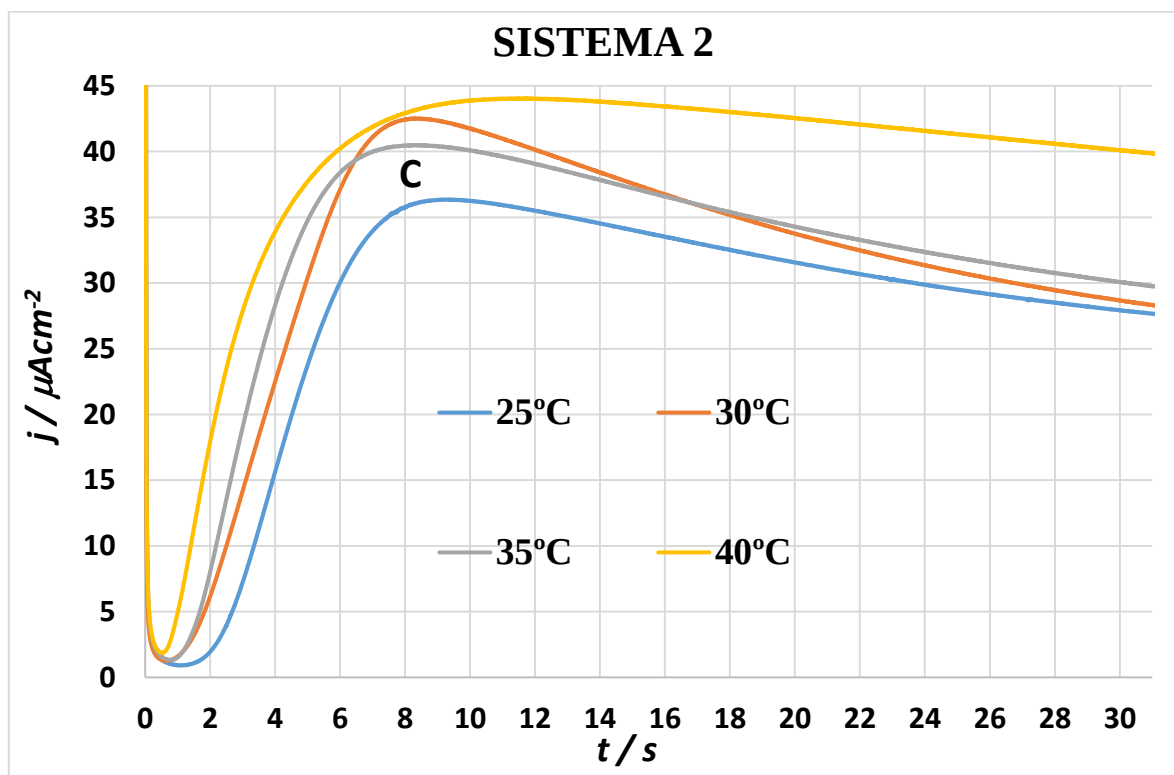
asocia a una mayor corriente que el pico B, Sin embargo, en el transitorio correspondiente a 40 °C la corriente del pico B es mayor con respecto a la del pico A, nótese que la corriente total registrada sigue el orden: 40 °C < 25 °C < 30 °C < 35 °C, por lo cual la temperatura a la que se obtiene la mayor cantidad de Pt depositado sobre la superficie del electrodo es a 35 °C. Así como la mayor velocidad electroquímica véase fig. 5.2.1. Cabe mencionar, que la corriente registrada está directamente relacionada a la cantidad de átomos de Pt que llega a la superficie del electrodo.



**Figura 5.2.1** Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de -10 mV y temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C para el sistema 1 (CV/0.001 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>). Información tomada del **anexo figura A12-A15**.

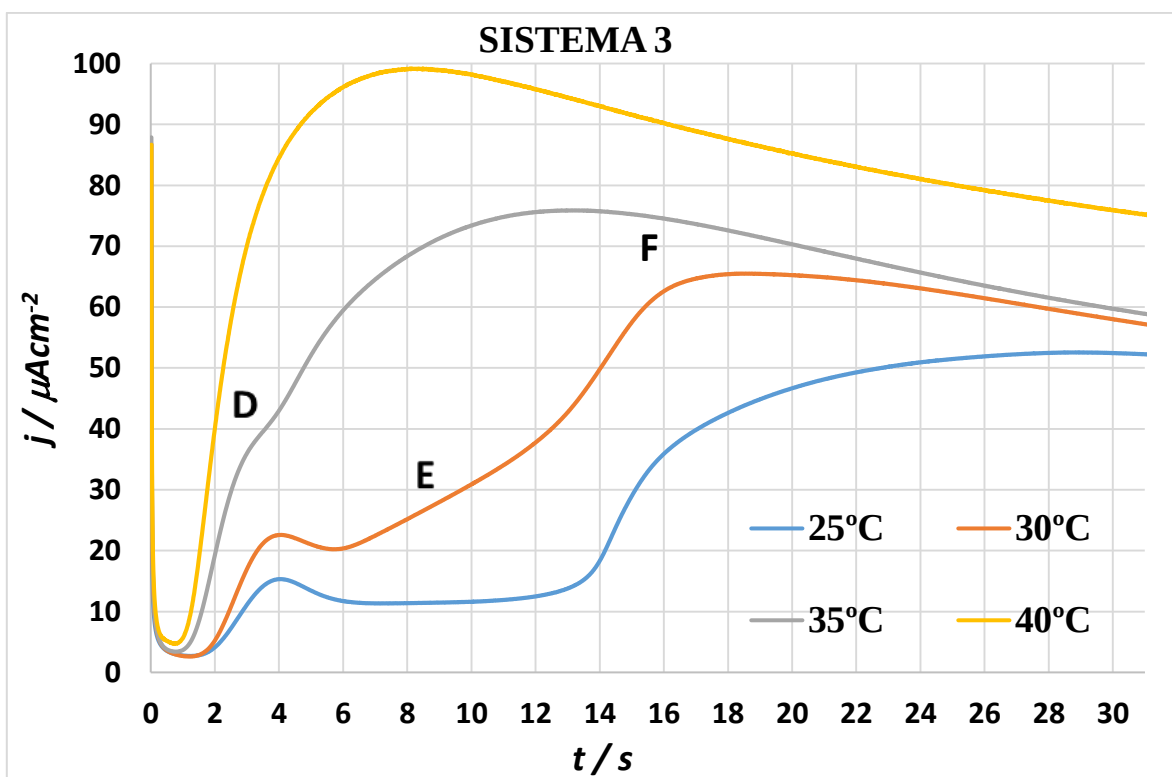
En la figura 5.2.2 se muestran una serie de cronoamperogramas para el sistema 2 (0.005 M) a un tiempo de 32 segundos y un potencial de -10 mV a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C. A tiempos relativamente cercanos a cero se observa una caída de corriente asociada a la carga de la doble capa,

posteriormente, a tiempos menores a  $t < 8$  s se aprecia para cada temperatura un pico de corriente el cual corresponde a un proceso de nucleación y crecimiento de Pt sobre la superficie del electrodo. Cabe mencionar que la velocidad electroquímica para cada caso aumenta conforme sube la temperatura, dicho efecto está relacionado con la pendiente de pico, lo cual representa que a medida que dicha pendiente tiende a la verticalidad, los átomos de Pt llegan de manera más fácil y rápido a la superficie del electrodo permitiendo que el proceso de nucleación y crecimiento resulte en un menor tiempo de desarrollo. Nótese que para el sistema 2 este efecto es mayor a medida que incrementa la temperatura. No obstante, el valor de la corriente de pico se comporta de manera tal que:  $25^{\circ}\text{C} < 35^{\circ}\text{C} < 30^{\circ}\text{C} < 40^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 5.2.2** Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de  $-10$  mV y temperaturas de  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $35^{\circ}\text{C}$  y  $40^{\circ}\text{C}$  para el sistema 2 (CV/ $0.005$  M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ). Información tomada del **anexo figura A16-A19**.

En cuanto al sistema 3 (ver fig. 5.2.3), se puede observar una mayor influencia por parte de la temperatura, ya que a medida que la temperatura se incrementa el valor de la corriente registrada a partir de las curvas  $j$ - $t$  resulta ser mayor en este sentido:  $25\text{ }^{\circ}\text{C} < 30\text{ }^{\circ}\text{C} < 35\text{ }^{\circ}\text{C} < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Véase que a tiempos menores a 5 s cada transitorio muestra un pico de corriente y posteriormente en un intervalo de entre  $t > 5\text{ s}$  y  $t < 14\text{ s}$  se puede apreciar un segundo pico, el cual correspondería a un segundo proceso de nucleación y crecimiento, nótese que para los cronoamperogramas obtenidos a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  hay un tercer pico de corriente ( $t \approx 16\text{ s}$ ) el cual correspondería a un tercer proceso de nucleación y crecimiento de Pt sobre la superficie del electrodo.



**Figura 5.2.3** Transitorios de Pt (II) sobre CV obtenidos a un potencial de  $-10\text{ mV}$  y temperaturas de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  para el sistema 3 (CV/ $0.01\text{ M K}_2\text{PtCl}_4$ ). Información tomada a partir del **anexo 2 figura A20-A23**.

Comparando los tres sistemas de trabajo bajo influencia de la temperatura encontramos que el menor cambio se aprecia en el sistema 2 a una concentración de  $0.005\text{ M}$  (ver fig. 5.2.1), dicho sistema muestra transitorios

con un solo pico de corriente, el cual si bien se ve afectado por la temperatura resulta ser menor comparado con lo visto en el sistema 1 donde se observa que a 25 °C, 30 °C y a 35 °C la temperatura favorece la velocidad con que los núcleos se forman en la superficie del electrodo así como también un aumento en cuanto a la corriente registrada conforme aumenta la temperatura, note que el sistema 1 muestra curvas  $j-t$  con dos máximos, sin embargo a 40 °C la corriente registrada es menor, lo cual representaría un efecto inhibitorio por parte de la temperatura, lo que aparentemente no favorece la formación del primer proceso de nucleación (ver fig. 5.2.2). Observe que la corriente asociada al pico dos es mayor que la del pico uno, contrario a lo observado para 25 °C, 30 °C y 35 °C. En cambio, el sistema 3 presenta transitorios donde el aumento de temperatura favorece el proceso de nucleación y crecimiento. Note en la figura 5.2.3 como cada proceso se desarrolla más rápido a medida que aumenta la temperatura, esto permite que a 40°C sólo se observe un pico de corriente que se asocia al traslape de los tres procesos de nucleación ya descritos.

### **5.3 Modelado para el ajuste no lineal de las curvas $j-t$ .**

Los sistemas 1, 2 y 3 muestran transitorios con diferente comportamiento, debido a esto fue necesario utilizar distintos modelos que se ajustaran a la forma de los transitorios permitiendo obtener información sobre el desarrollo de los múltiples procesos de nucleación y crecimiento presentes en cada sistema.

#### **5.3.1 Sistema 1**

El sistema 1 muestra curvas  $j-t$  con dos máximos véase fig. 5.3.1.1-5.3.1.4, para su descripción y análisis fue necesario separarlo en tres zonas diferentes: (i) la zona donde se registra la caída brusca de corriente ( $t < 1$  s) relacionada con la carga de la doble capa [1] [2], (ii) la región de tiempo donde se encuentra el pico A (iii) y la zona asociada al pico B. Para esto se utilizó el modelo

desarrollado por Palomar-Pardavé (ec. 5.1) [3] el cual fue modificado para aplicarlo a curvas  $j$ - $t$  con más de un máximo de corriente [4] [5] [6] (ver fig. 5.3.1.1-5.3.1.4).

donde:

$$j_{total} = j_1 + j_2 + j_3 \quad (5.1)$$

$j_{total}$  es la corriente total del transitorio.

$$j_1 = k_1 \exp(k_2 t) \quad (5.2)$$

$j_1$  representa la corriente asociada al proceso de la doble capa.

$$j_2 j_3 = \left( P_1^* + P_4 t^{-\frac{1}{2}} \right) \times \left( 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (5.3)$$

$j_2$  y  $j_3$  representan la corriente del pico 1 y 2.

donde:

$k_1$  y  $k_2$  son las variables que permiten el ajuste para la fase asociada a la carga de la doble capa.

$$P_1^* = P_1 \left( \frac{2C_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \quad (5.12)$$

$$P_1 = Z_{PR} F k_{PR} \quad (5.13)$$

$$P_2 = N_o \pi k D \quad (5.14)$$

$$P_3 = A \quad (5.15)$$

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}c}{\pi^{1/2}} \quad (5.16)$$

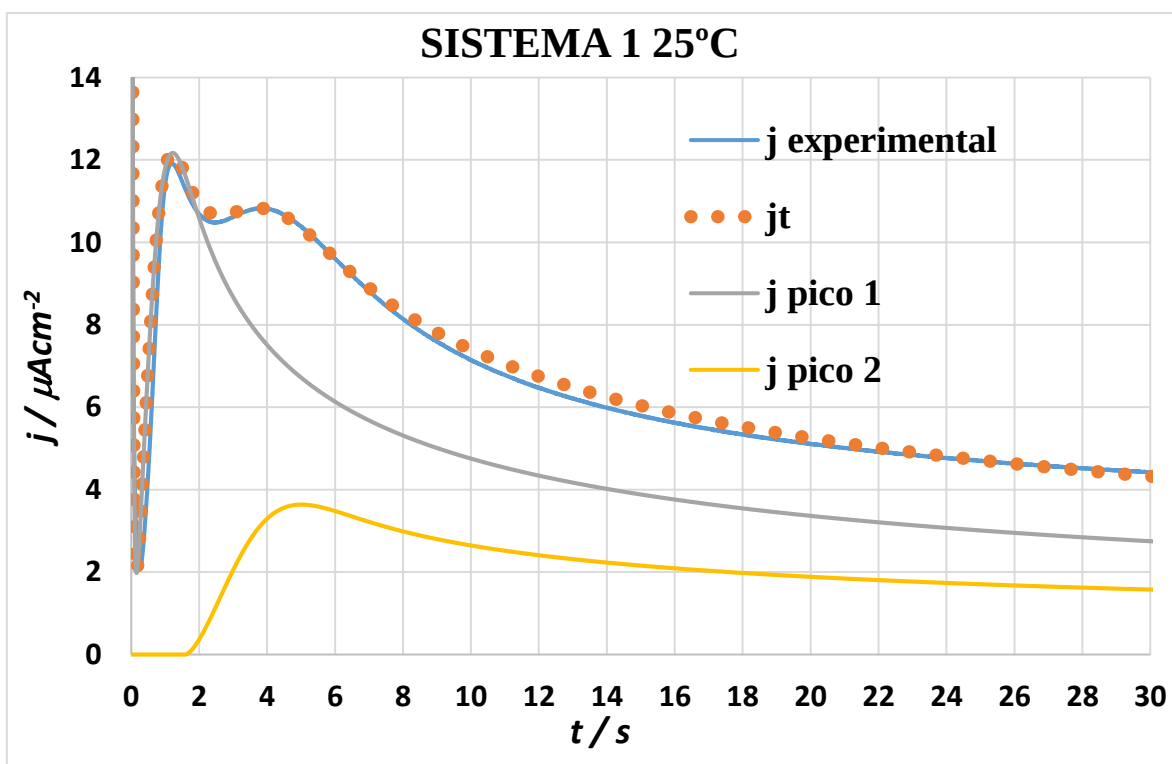
Para  $P_2$ :

$$k = \left( \frac{8\pi C_0}{\rho} \right)^{1/2} \quad (5.17)$$

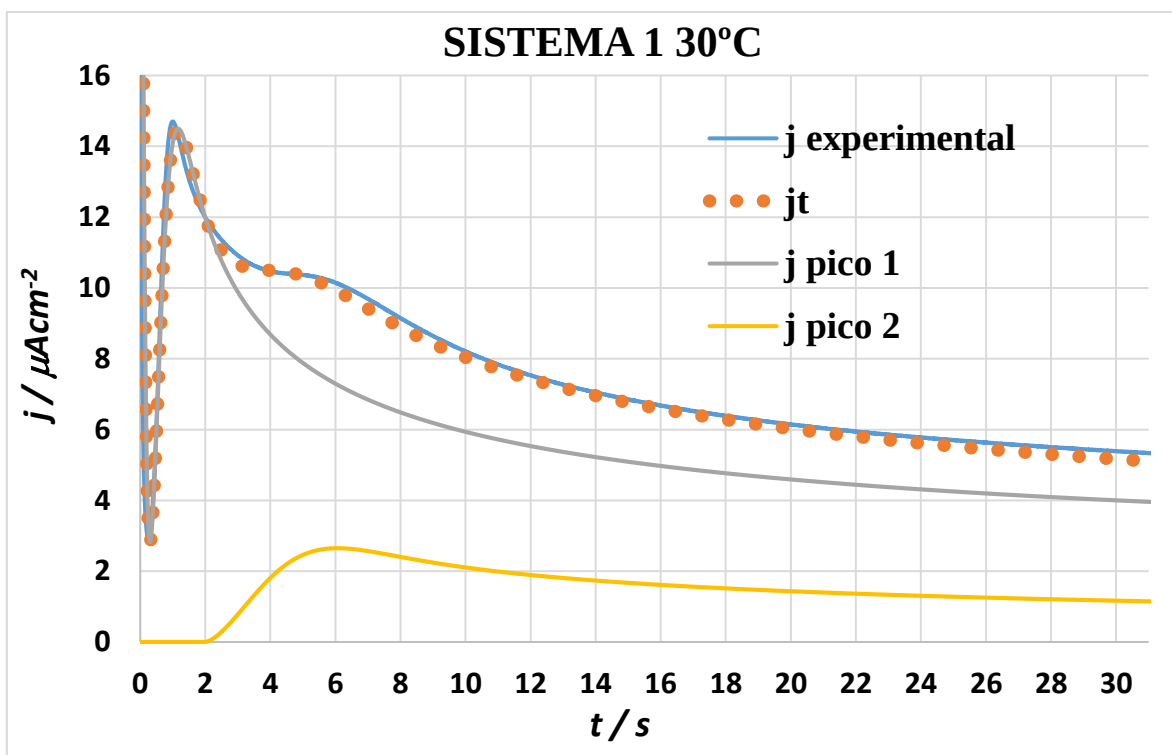
Dónde:  $Z_{PR}F$  es la carga molar transferida en el proceso de reducción de protones,  $K_{PR}$  es la constante de velocidad de la reacción de reducción de

protones,  $N_0$  es el número de sitios de nucleación activo,  $A$  es la velocidad de nucleación,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $F$  es la constante de Faraday,  $M$  es la masa molar,  $\rho$  es la densidad del depósito y  $C_0$  es la concentración inicial de la solución ( $K_2PtCl_4$ ).

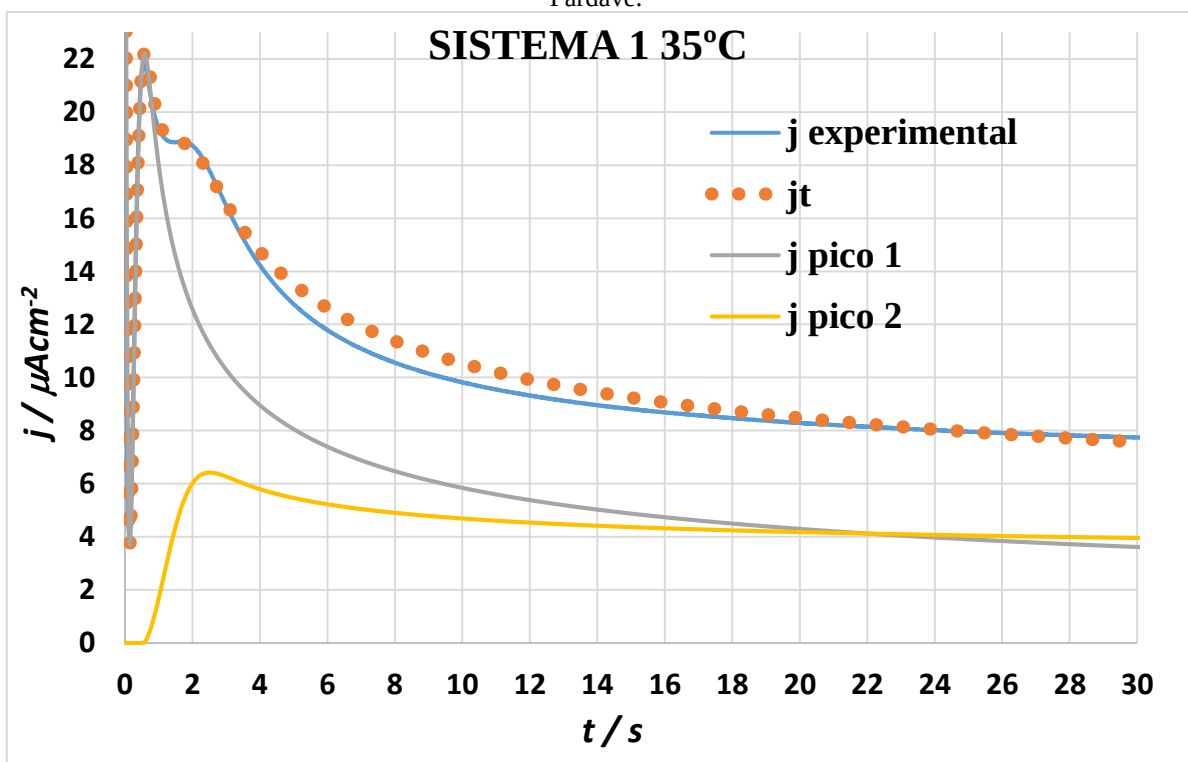
En la Figura 5.3.1.1, se reporta el ajuste no lineal del transitorio experimental al modelo de nucleación y crecimiento propuesto en la ecuación (5.9). Note que existe una buena concordancia entre el transitorio experimental y el teórico generado. Lo que indica que el modelo propuesto es aplicable para predecir el comportamiento general de los transitorios obtenidos. Resultados similares se obtuvieron para los transitorios obtenidos a las diferentes temperaturas, (ver fig. 5.3.1.2-5.3.1.4).



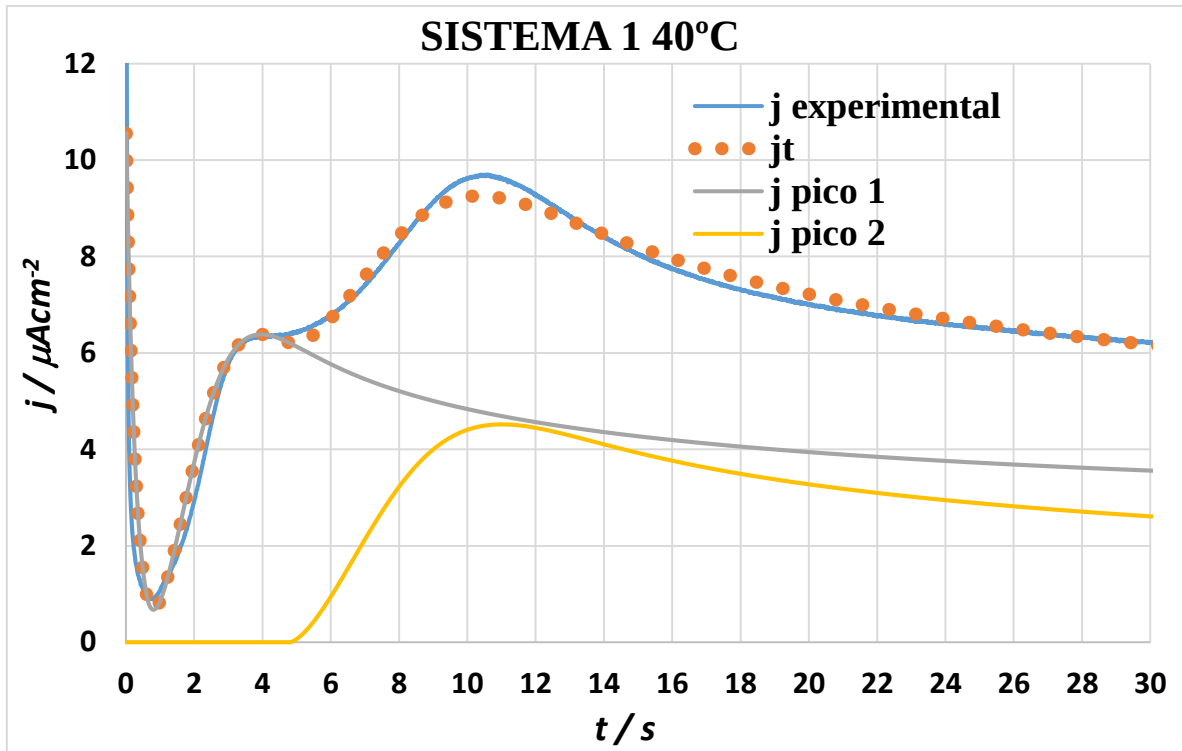
**Figura 5.3.1.1** ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 25 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.



**Figura 5.3.1.2** ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.



**Figura 5.3.1.3** ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 35 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.



**Figura 5.3.1.4** ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 1 (CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 40 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

### 5.3.2 Sistema 2

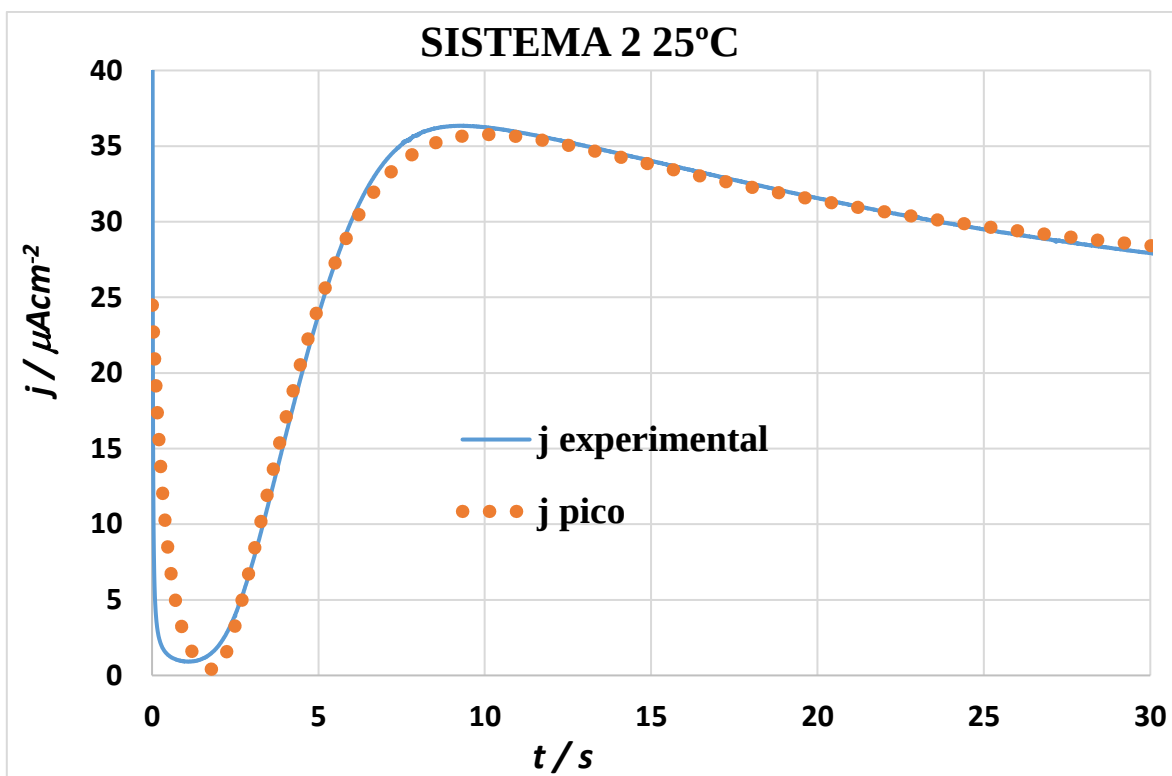
Los transitorios mostrados para el sistema 2 presentan un comportamiento diferente al del sistema 1 donde solo se aprecia un pico de corriente, en este caso el modelo desarrollado por Palomar-Pardavé (ec. 5.18) que considera la reducción de hidrógeno observada en el estudio voltamperométrico, resultó ser el que mejor se ajusta a la curva  $j$ - $t$  de este sistema véase fig. 5.3.2.1-5.3.2.4.

donde:

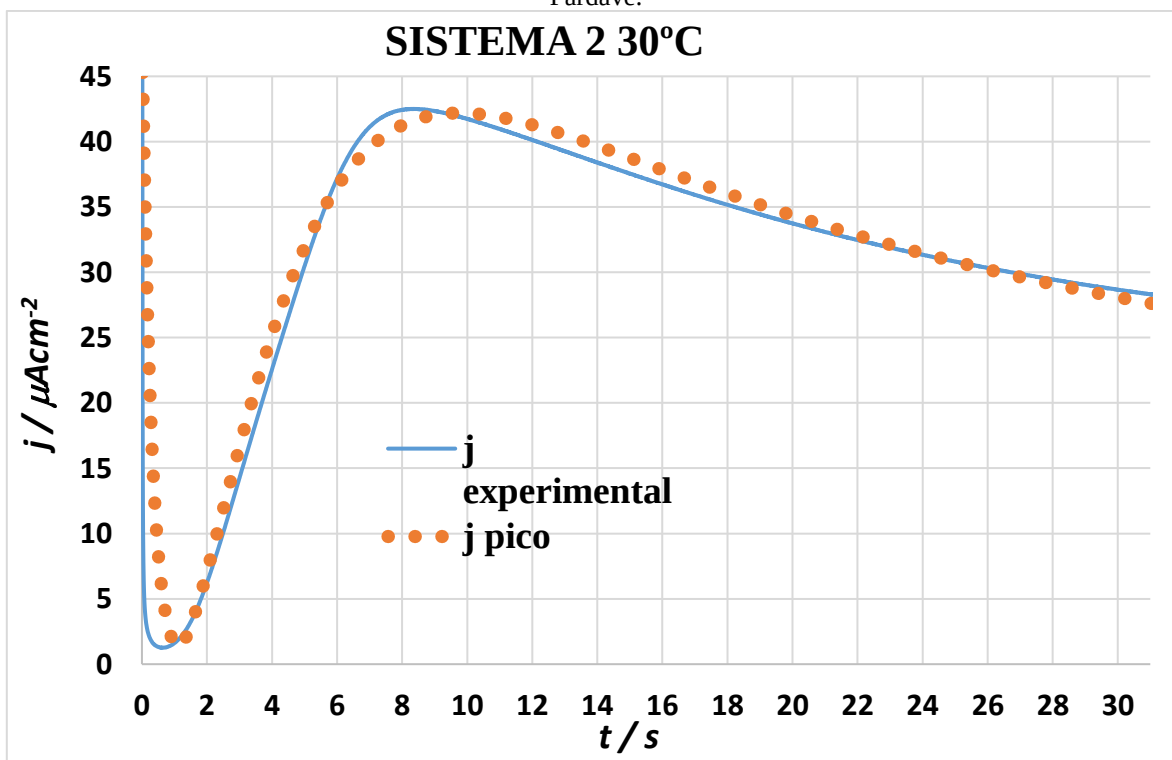
$j_{\text{pico}}$  resulta de la corriente asociada a la carga de la doble capa y del proceso de nucleación y crecimiento de Pt sobre la superficie del electrodo.

$$j = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) \times \left( 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) + k_1 \exp(k_2 t) \quad (5.18)$$

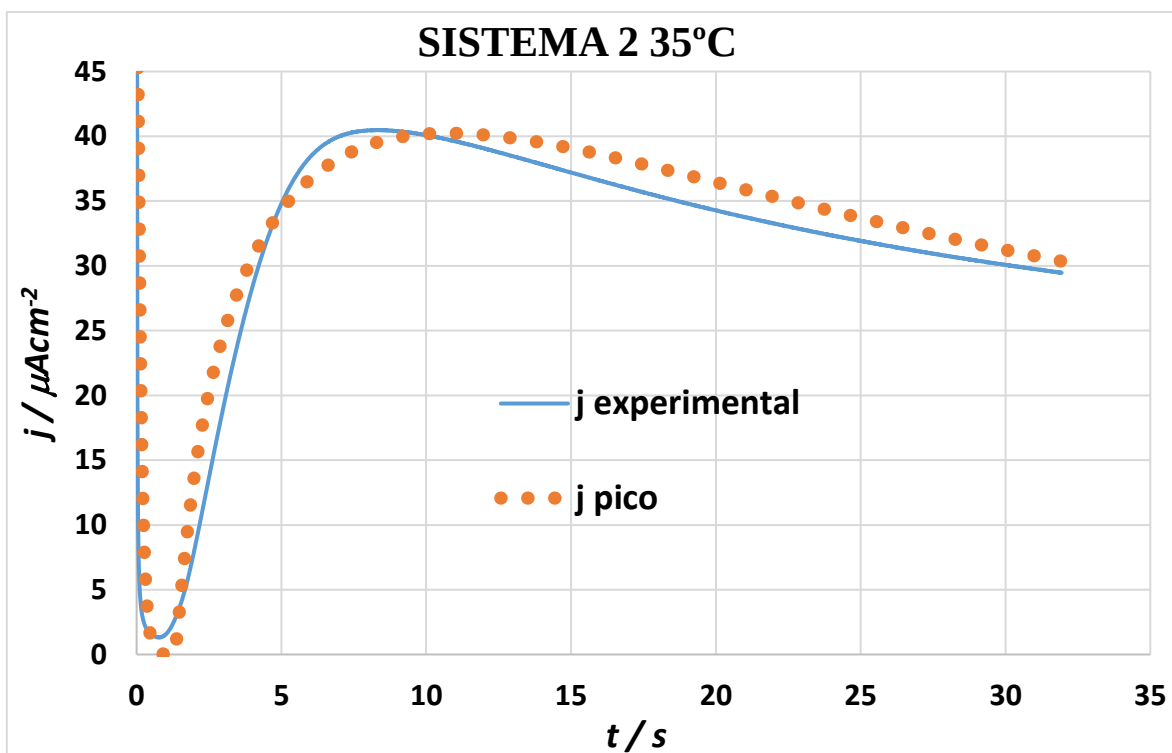




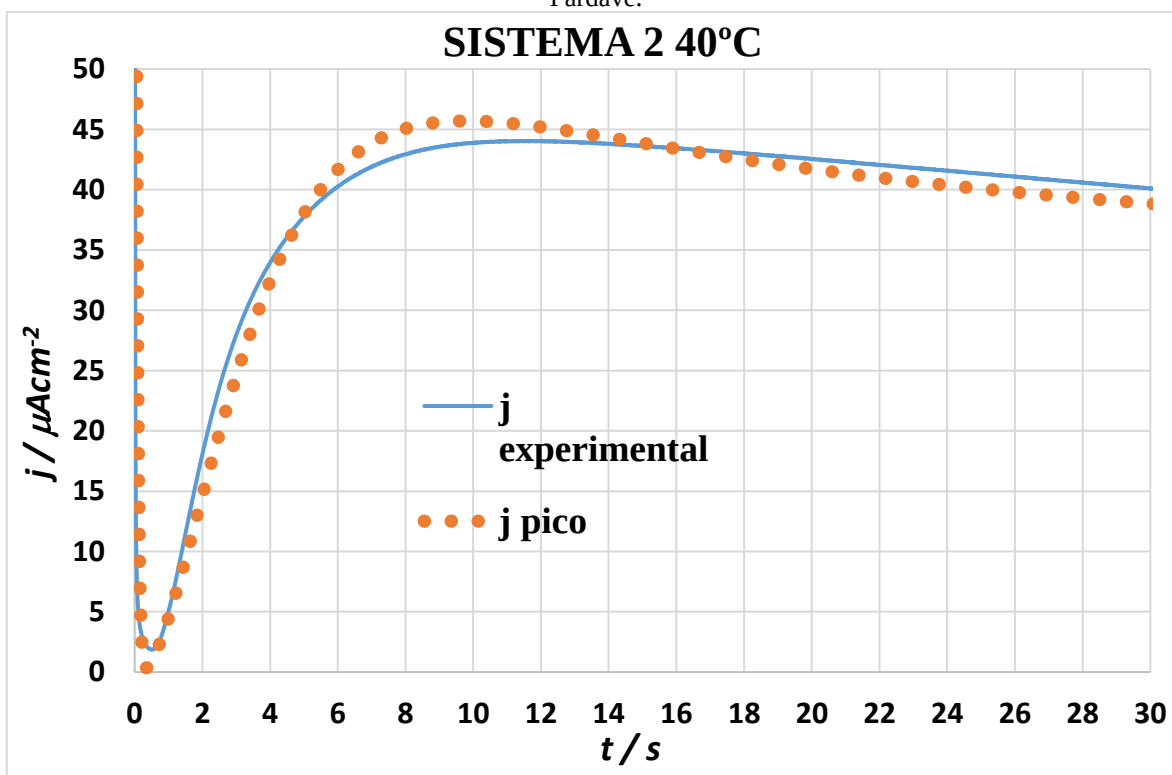
**Figura 5.3.2.1** ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 25 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.



**Figura 5.3.2.2** ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.



**Figura 5.3.2.3** ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.005 M  $K_2PtCl_4$ ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 35 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.



**Figura 5.3.2.4** ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.005 M  $K_2PtCl_4$ ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 40 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

### 5.3.3 Sistema 3

El ajuste no lineal para los transitorios del sistema 3 ver. Fig. 5.3.3.1-5.3.3.4 está basado en el modelo de Palomar-Pardavé [3], el cual al igual que para el sistema 1, considera un crecimiento 3D controlado por la difusión lo cual se comprobó en el estudio voltamperométrico véase fig. 4.3.3.4. Sin embargo, este sistema presenta 3 picos de corriente a diferente tiempo lo que sugiere que existen tres procesos de nucleación y crecimiento que se desarrollan sobre la superficie del electrodo. Utilizando el modelo de Palomar-Pardavé se propuso que la corriente total ( $j_{total}$ ) se debe a cuatro fases distintas, las que son: (i) la corriente asociada a la carga de la doble capa ( $t < 1$  s), (ii) la región donde se registra el primer pico de corriente, (iii) la zona donde se presenta el segundo máximo y (iv) la corriente registrada para el tercer proceso de nucleación y crecimiento a través de la ecuación:

donde:

$$j_{total} = j_1 + j_2 + j_3 + j_4 \quad (5.19)$$

$j_{total}$  es la corriente total del transitorio.

$$j_1 = k_1 \exp(k_2 t) \quad (5.20)$$

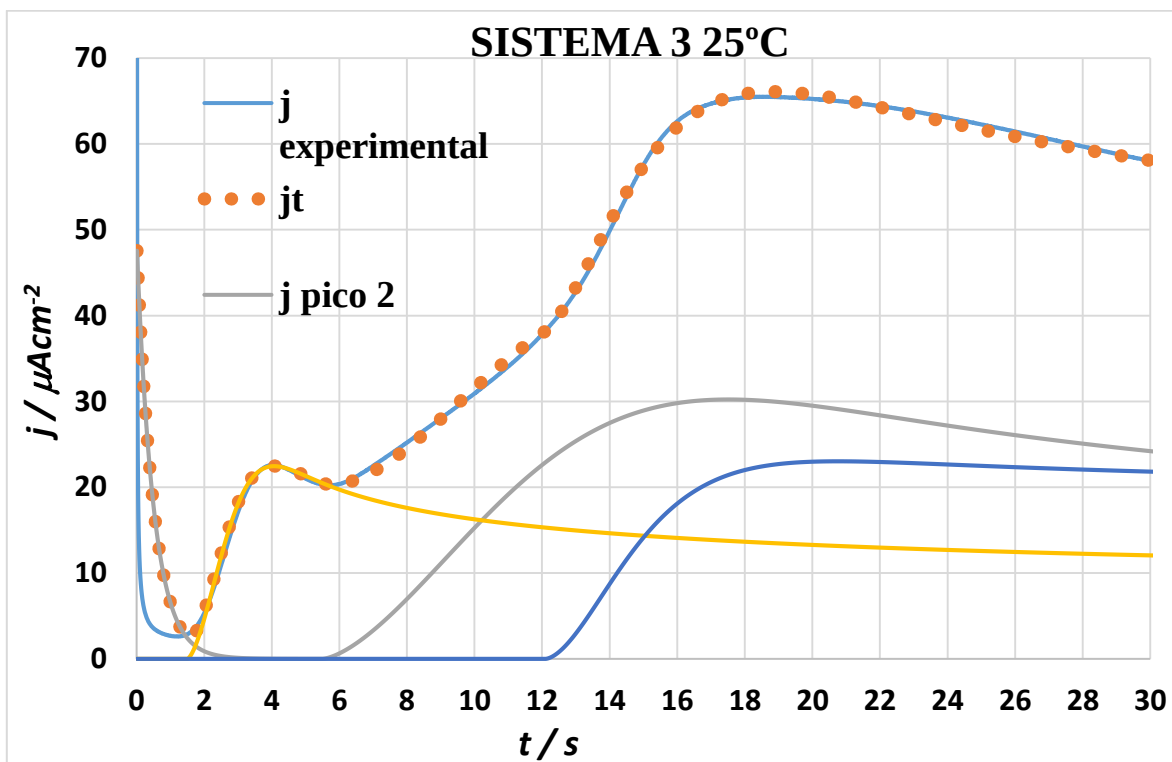
$j_1$  representa la corriente asociada al proceso de la doble capa.

$$j_2 j_3 j_4 = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) \times \left( 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (5.21)$$

$j_2$ ,  $j_3$  y  $j_4$  representan la corriente del pico 1 y 2 y 3.

En la Figura 4.3.3.1 se reporta una comparación entre el transitorio experimental y el teórico generado a través de la ecuación 5.13. Note que el ajuste predice adecuadamente comportamiento experimental lo que indica que

el modelo propuesto es aplicable a los transitorios obtenidos en el sistema 3, (ver fig. 4.3.3.2-4.3.4).



**Figura 5.3.3.1** ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a un potencial de  $-10 \text{ mV}$  y una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

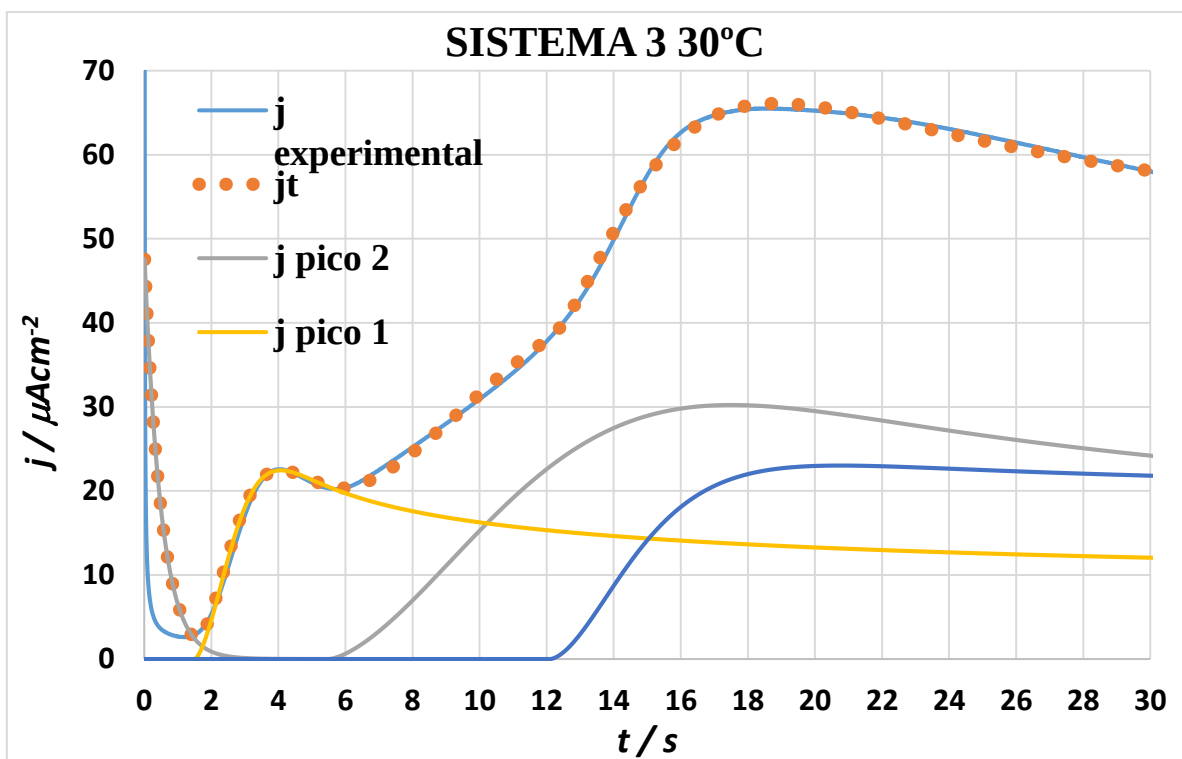


Figura 5.3.3.2 ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

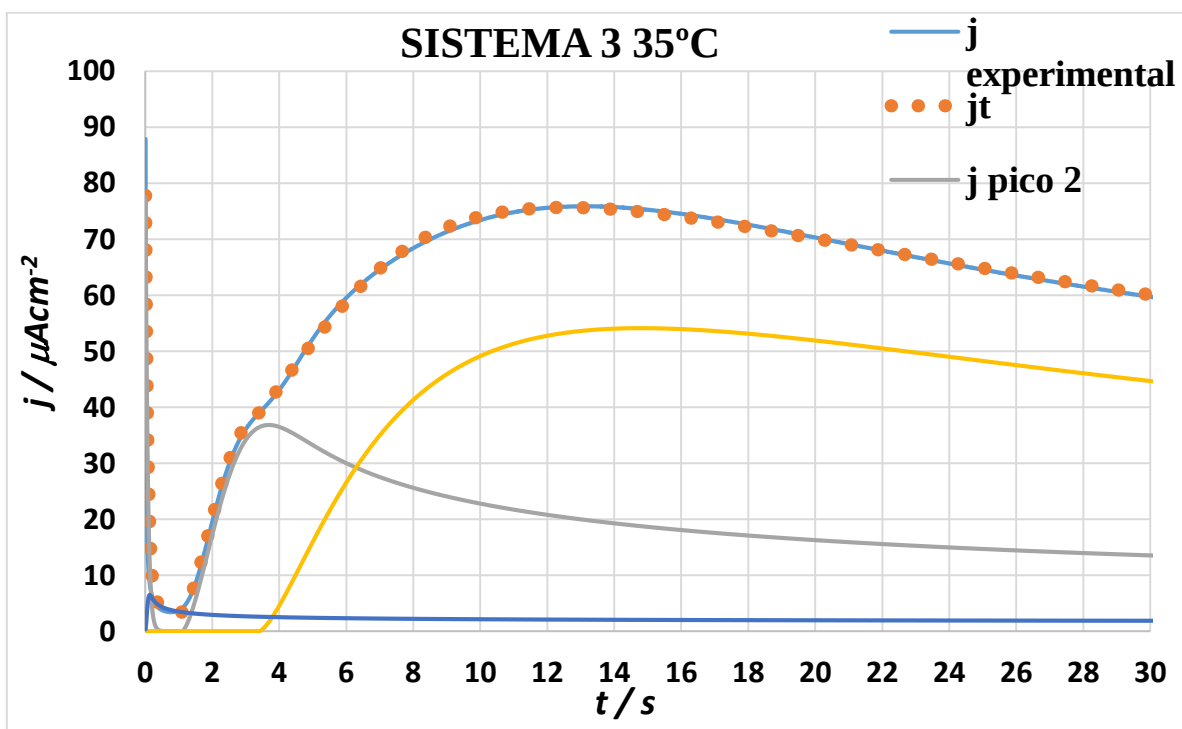
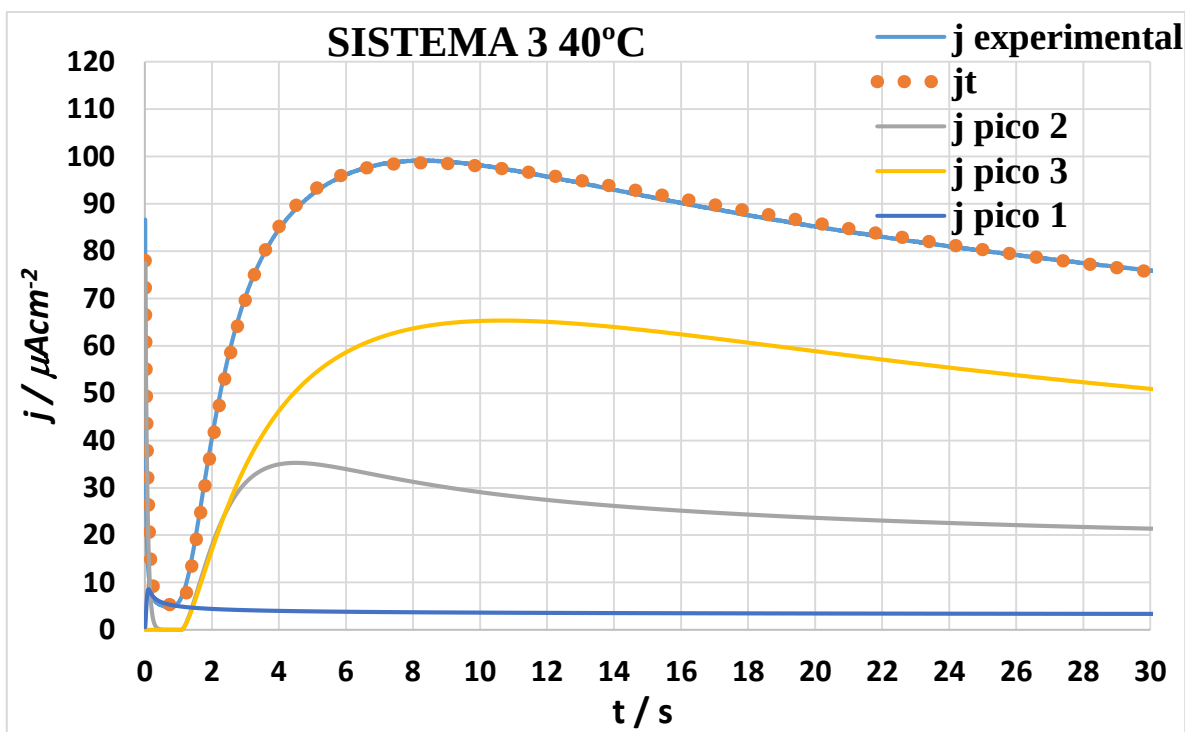


Figura 5.3.3.3 ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 35 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.



**Figura 5.3.3.4** ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio de corriente para el sistema 2 (CV/0.01M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 40 °C utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

## Referencias

- [1] M. Palomar-Pardavé, B. Scharifker, E. Arce y M. R. Romo, «Nucleation and Diffusion controlled growth of electroactive centers reduction of protons during cobalt electrodeposition,» *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 4736-4745, 2005.
- [2] M. Hiji, U. Retter y D. Kolb, «The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111),» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n° 371, pp. 101-109, 1994.
- [3] M. Palomar-Pardavé, M. Miranda-Hernandez, I. Gonzalez y N. Batina, «Detailed characterization of potentiostatic current transients with 2D-2D and 2D-3D nucleation transitions,» *surface science*, vol. 399, pp. 80-95, 1998.
- [4] A. Bewick, M. .. Fleischmann y H. R. Thirsk, «Kinetics of the Electrocrystallization of Thin Films of Calomel,» *dept. Kings College*, pp. 2200-2218, 1962.
- [5] R. Philipp y U. Retter, «On transition from 2D to 3D nucleation in the anodic film formation of thiourea at the mercury/electrolyte interphase,» *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 1581-1585, 1995.
- [6] B. Scharifker y G. Hills, «Theoretical and experimental studies of multiple nucleation,» *electrochimica acta*, vol. 28, n° 7, pp. 879-889, 1983.

## CAPÍTULO 6

### ESTUDIO CINÉTICO.

#### 6.1 Tipo de nucleación

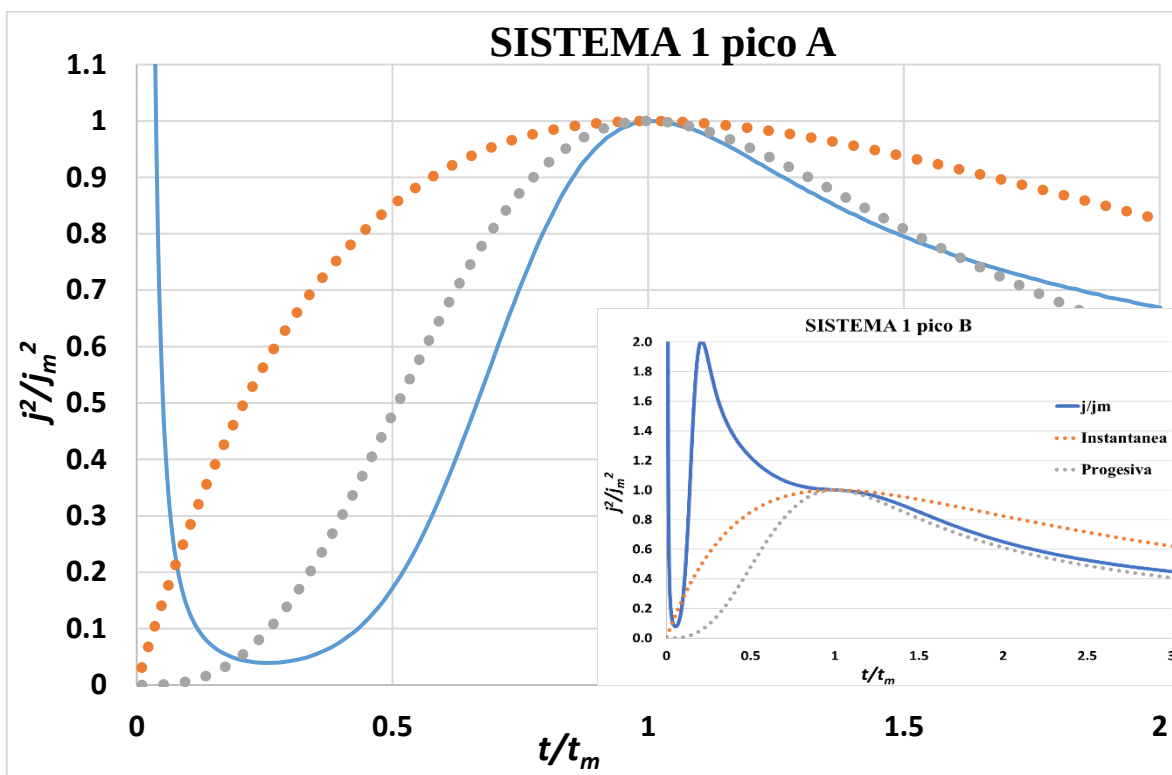
Se sabe que el proceso de nucleación del platino sobre carbón vítreo está controlado por difusión (ver fig. 4.3.3.5). Sin embargo, este proceso se puede desarrollar de forma instantánea o progresiva. A partir de los criterios establecidos por Scharifker et. al. [1] se puede determinar el tipo de nucleación que sigue cada proceso dentro de los tres sistemas en estudio. Esto se logra trazando las curvas adimensionales experimentales  $j^2/j_m^2$  vs  $t/t_m$  y comparándolas con aquellas predichas por las ecuaciones (6.16) que considera una nucleación instantánea y (6.17) una nucleación progresiva.

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.9254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[ -1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad (6.16)$$

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad (6.17)$$

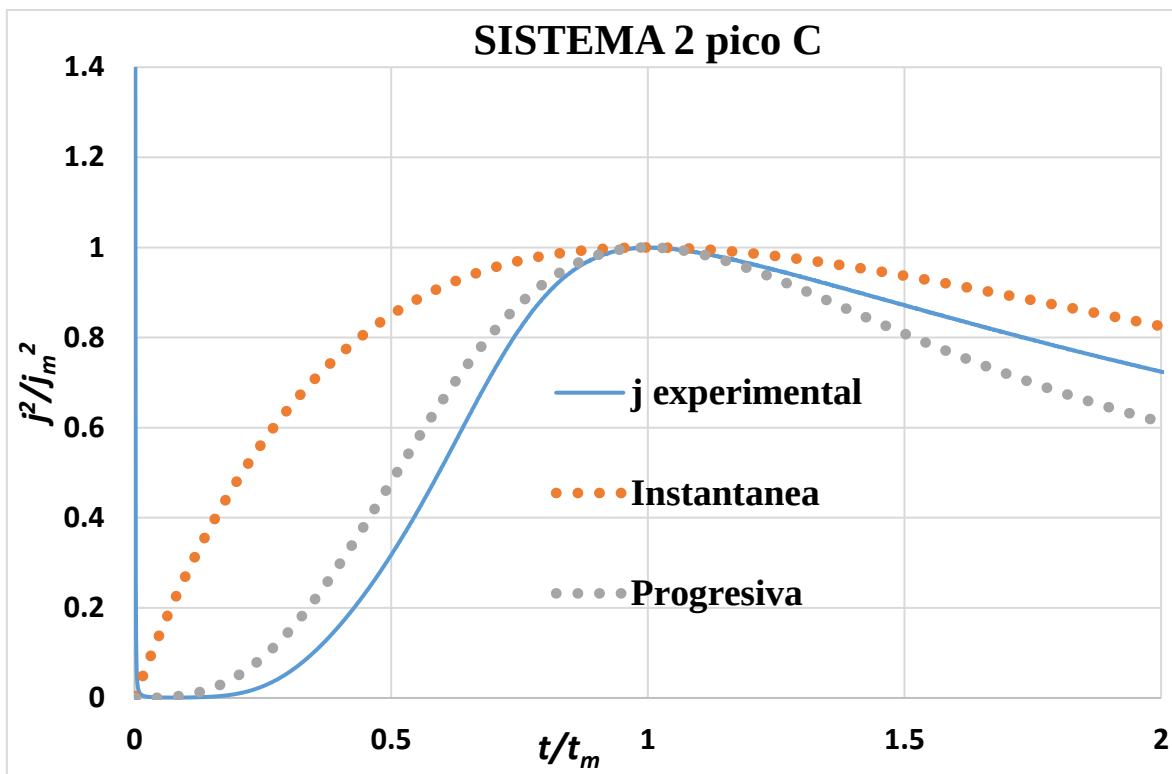
En las figuras 6.1.1, 6.1.2 y 6.1.3 se reporta la comparación de los adimensionales teóricos con los experimentales. Note que el pico A y B del sistema 1, así como el pico C del sistema 2 y el pico D y F del sistema 3 se ajustan a una nucleación del tipo progresiva, esto indica que los átomos de Pt (II) llegan a la superficie del electrodo con respecto al tiempo, es decir; el aumento en la corriente, por tanto se desarrolla de manera continua hasta la aparición de un máximo en la curva  $j$  vs  $t$ , que se puede asociar al proceso de coalescencia de núcleos. Mientras que la caída de corriente indica que el proceso de nucleación y crecimiento ha alcanzado la difusión planar. Note que

este comportamiento es similar al de aquellos transitorios reportados en el capítulo 5.

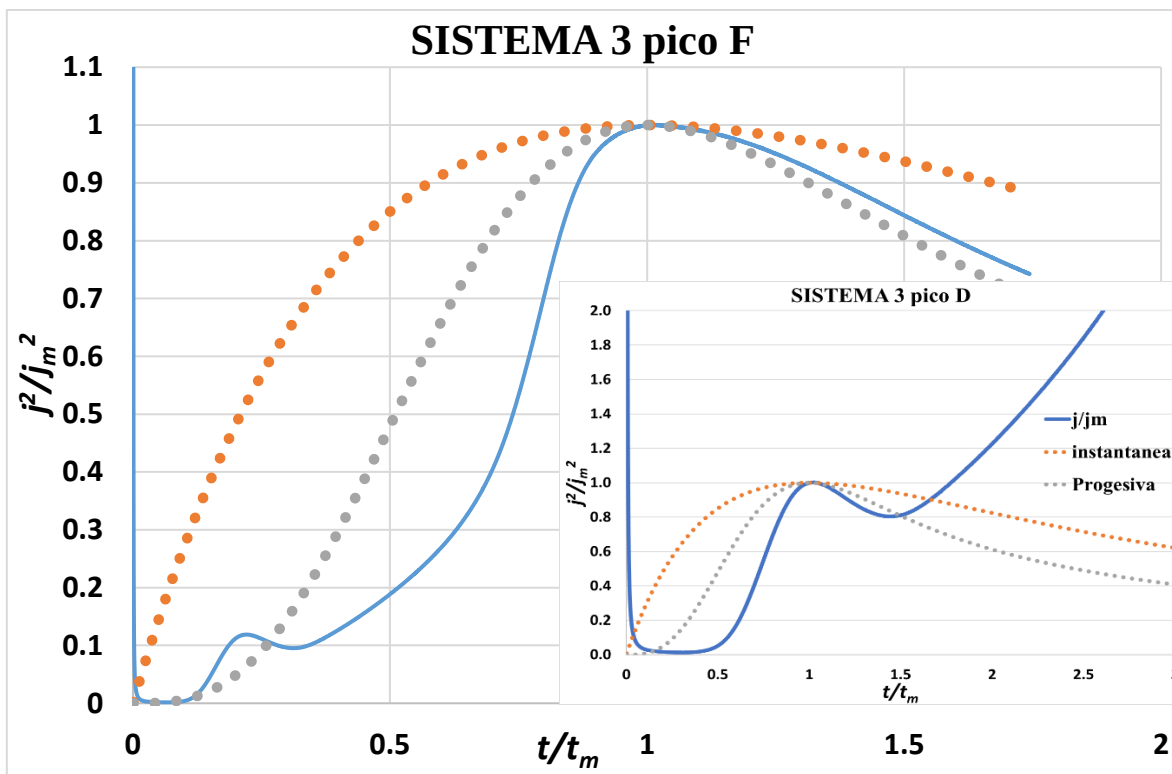


**Figura 6.1.1** Comparación de los transitorios experimentales normalizados a través de las coordenadas de los máximos locales respectivos ( $t_m$ ,  $j_m$ ) vs las curvas teóricas adimensionales correspondientes a la nucleación instantánea (6.16) y progresiva (6.17) para el sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C.





**Figura 6.1.2** comparación de los transitorios experimentales normalizados a través de las coordenadas de los máximos locales respectivos ( $t_m, j_m$ ) vs las curvas teóricas adimensionales correspondientes a la nucleación instantánea (6.16) y progresiva (6.17) para el sistema 2 (CV/0.005 M  $K_2PtCl_4$ ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C.



**Figura 6.1.3** comparación de los transitorios experimentales normalizados a través de las coordenadas de los máximos locales respectivos ( $t_m$ ,  $j_m$ ) vs las curvas teóricas adimensionales correspondientes a la nucleación instantánea (6.16) y progresiva (6.17) para el sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a un potencial de -10 mV y una temperatura de 30 °C.

## 6.2 Parámetros cinéticos

A partir de los modelos matemáticos reportados en el capítulo 5 y que permitieron realizar el ajuste no lineal de los transitorios para los sistemas 1, 2 y 3 (ver fig. 5.3.1.1-5.3.3.4), se llevó a cabo el cálculo de los parámetros termodinámicos haciendo uso de las ecuaciones propuestas por Palomar-Pardavé (6.18), (6.19), (6.20) y (6.21) [2]. Tal es el caso de:

La constante de reducción de protones ( $K_{PR}$ ).

$$K_{pr} = \frac{P_1}{Z_{PR}F} \quad (6.18)$$

El número de sitios activos de nucleación sobre la base del electrodo ( $N_O$ ).

$$N_o = \frac{P_2}{\pi * KD} \quad (6.19)$$

La velocidad de nucleación (A).

$$A = P_3 \quad (6.20)$$

Y el coeficiente de difusión (D).

$$D = \frac{P_4 \pi^{1/2}}{2FC_o} \quad (6.21)$$

Aplicando las ecuaciones 6.18-6.21 se calcularon los correspondientes parámetros cinéticos con respecto al sobrepotencial aplicado para los múltiples procesos de nucleación y crecimiento de Pt sobre carbón vítreo presentes en los sistemas 1, 2 y 3. En las secciones siguientes se reportan los gráficos asociados a cada uno de los parámetros cinéticos obtenidos, los datos que permitieron construir dichos gráficos se reportan como anexos en el presente trabajo.

### 6.2.1 Sistema 1

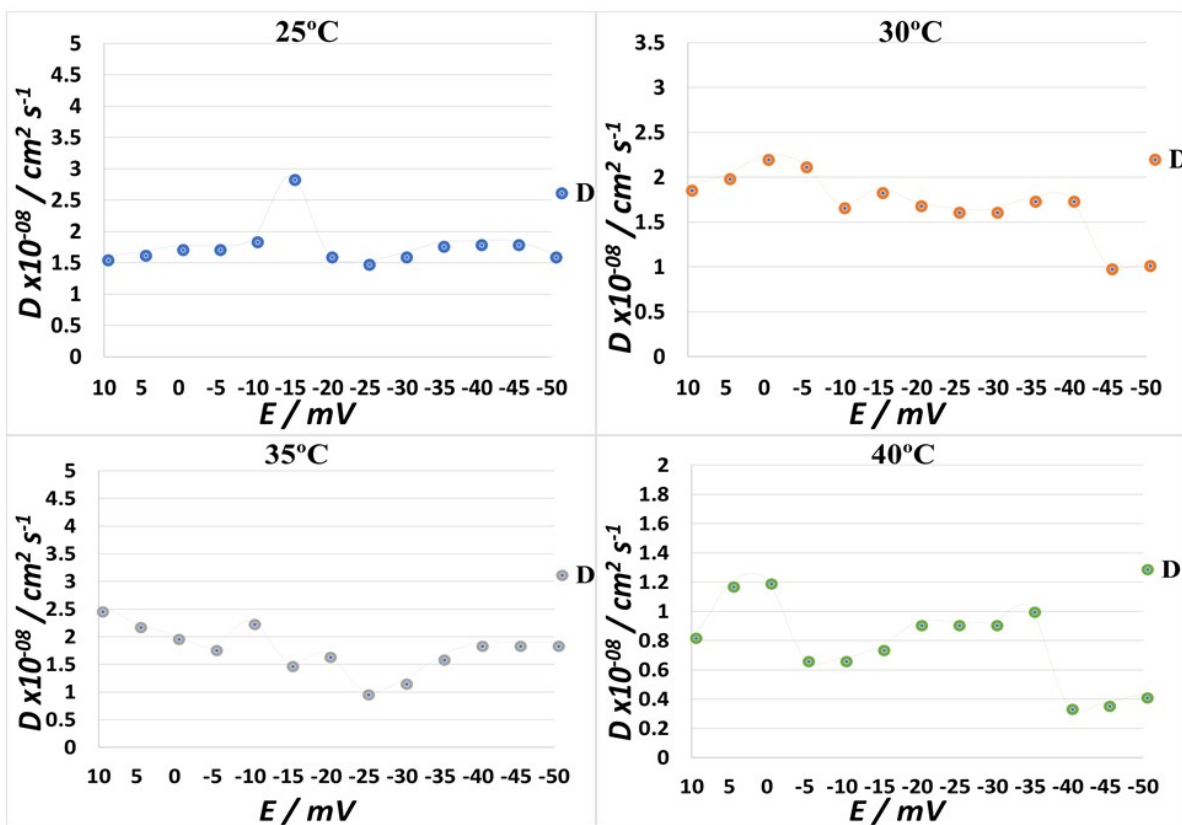
Los transitorios experimentales obtenidos a partir del sistema 1 (CV/0.001M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>), ver Figura 5.2.1, mostraron la existencia de dos máximos de corriente, lo que indica la presencia de dos procesos de nucleación y crecimiento. Por lo que el reporte de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento, se hace considerando a estos dos procesos como independiente uno del otro.

#### 6.2.1.1 Primer proceso de nucleación.

Los parámetros obtenidos a partir del proceso de electrodeposición de platino sobre carbón vítreo muestran que el valor del coeficiente de difusión (D) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, y 35 °C (ver fig. 6.2.1.1.1) tiene un valor promedio de  $1.8181 \times 10^{-08} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $1.7354 \times 10^{-08} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , y  $1.8259 \times 10^{-08} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

respectivamente, véase tabla 6.1. Sin embargo, a 40°C el valor promedio es de  $0.7973 \times 10^{-08} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , esta disminución en el valor puede relacionarse a que el pico A del sistema 1 a 40 °C registra una menor corriente (ver fig. 5.2.1). En cuanto a la velocidad de nucleación ( $A$ ), este parámetro presenta una tendencia a aumentar conforme se incrementa el sobrepotencial aplicado, véase fig. 6.2.1.1.2. No obstante, en la tabla 6.2 se puede apreciar que la temperatura favorece la velocidad de nucleación en este sentido: 25 °C > 40 °C > 35 °C > 30 °C. Este último comportamiento también está presente en la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) que como podemos observar en la figura 6.2.1.1.3, al igual que en la velocidad de nucleación, aumenta al incrementar el sobrepotencial aplicado, y el efecto de la temperatura a este parámetro se puede observar en la tabla 6.3 donde 30 °C > 40 °C > 35 °C > 25 °C. En tanto que el número de sitios activos ( $N_o$ ) fig. 6.2.1.1.4 presenta un valor promedio para 25 °C, 30°C, 35 °C y 40 °C de  $1.8320 \times 10^{10} \text{ cm}^2$ ,  $14.2772 \times 10^{10} \text{ cm}^2$ ,  $28.1482 \times 10^{10} \text{ cm}^2$  y  $2.3526 \times 10^{10} \text{ cm}^2$  respectivamente. Con una tendencia relativamente lineal en cada caso. Note que la mayor cantidad de números de sitios activos en promedio se manifiesta a una temperatura de 35 °C véase tabla 6.4.

## COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

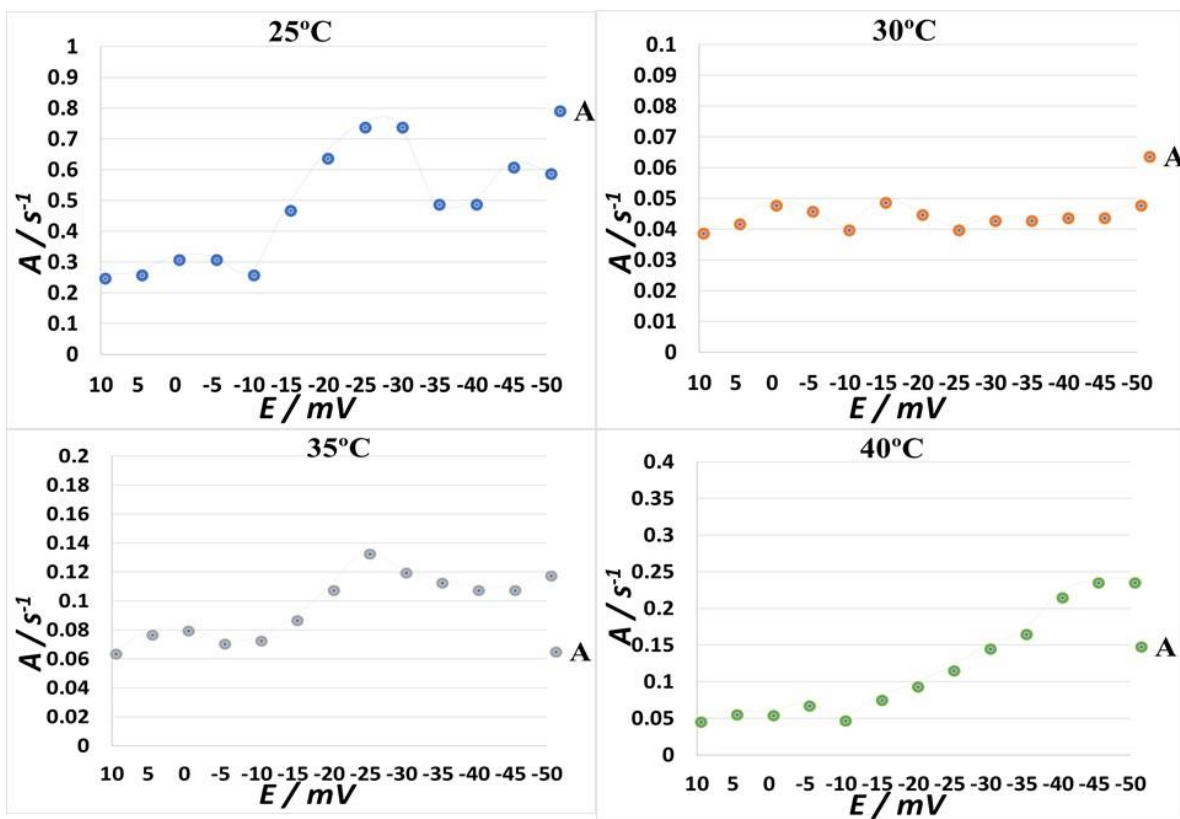


**Figura 6.2.1.1.1** Dependencia del parámetro: coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A1**.

**Tabla 6.1** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro coeficiente de difusión ( $D$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | COEFICIENTE DE DIFUSIÓN ( $D \times 10^{-08} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) |        |        |        |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| TEMPERATURA         | 25°C                                                                       | 30°C   | 35°C   | 40°C   |
| ERROR (-)           | 1.4789                                                                     | 1.3756 | 1.4086 | 0.5139 |
| PROMEDIO            | 1.8181                                                                     | 1.7354 | 1.8259 | 0.7973 |
| ERROR (+)           | 2.1572                                                                     | 2.0952 | 2.2432 | 1.0807 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 0.3391                                                                     | 0.3598 | 0.4173 | 0.2834 |

## VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN

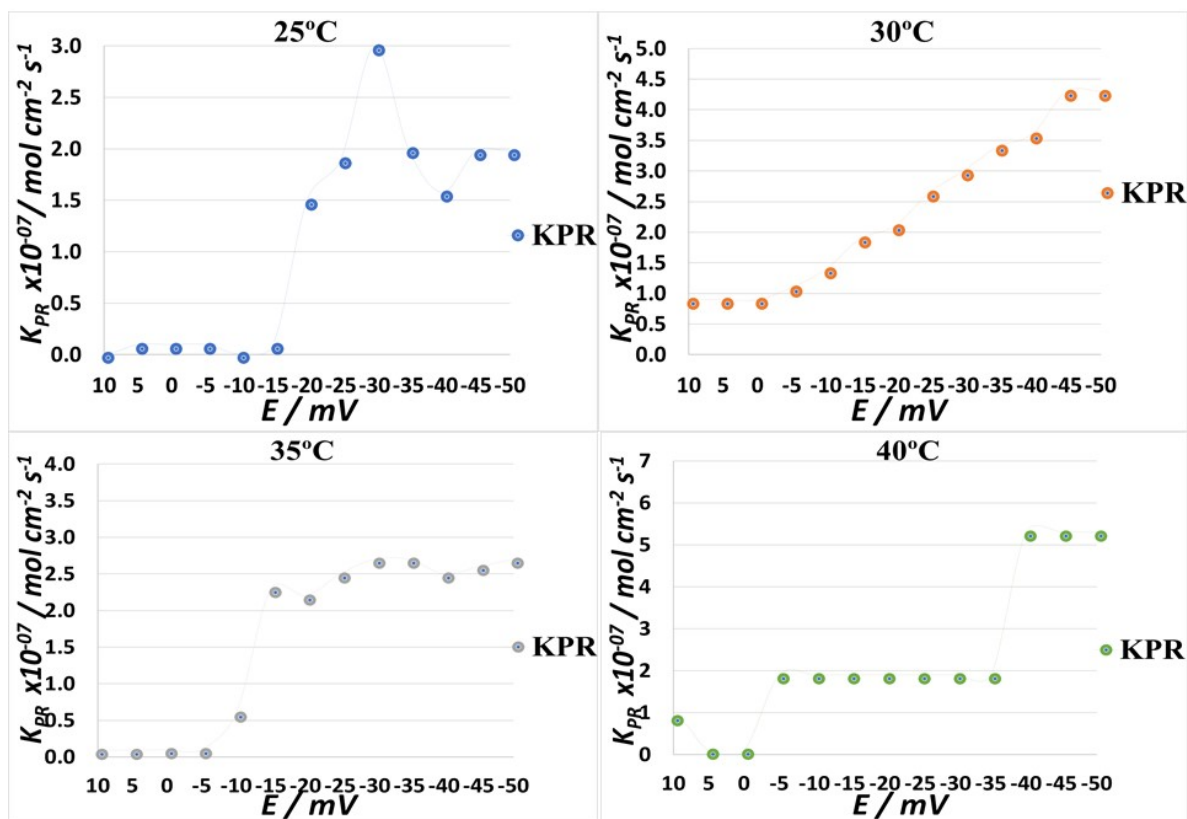


**Figura 6.2.1.1.2** Dependencia del parámetro: velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A2**.

**Tabla 6.2** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro velocidad de nucleación ( $A$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Velocidad de nucleación ( $A$ ) |        |        |        |
|---------------------|---------------------------------|--------|--------|--------|
| TEMPERATURA         | 25°C                            | 30°C   | 35°C   | 40°C   |
| ERROR (-)           | 0.3019                          | 0.0417 | 0.0765 | 0.0513 |
| PROMEDIO            | 0.4838                          | 0.0449 | 0.0989 | 0.1239 |
| ERROR (+)           | 0.6658                          | 0.0481 | 0.1213 | 0.1965 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 0.1819                          | 0.0032 | 0.0224 | 0.0726 |

## CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REDUCCIÓN DE PROTONES

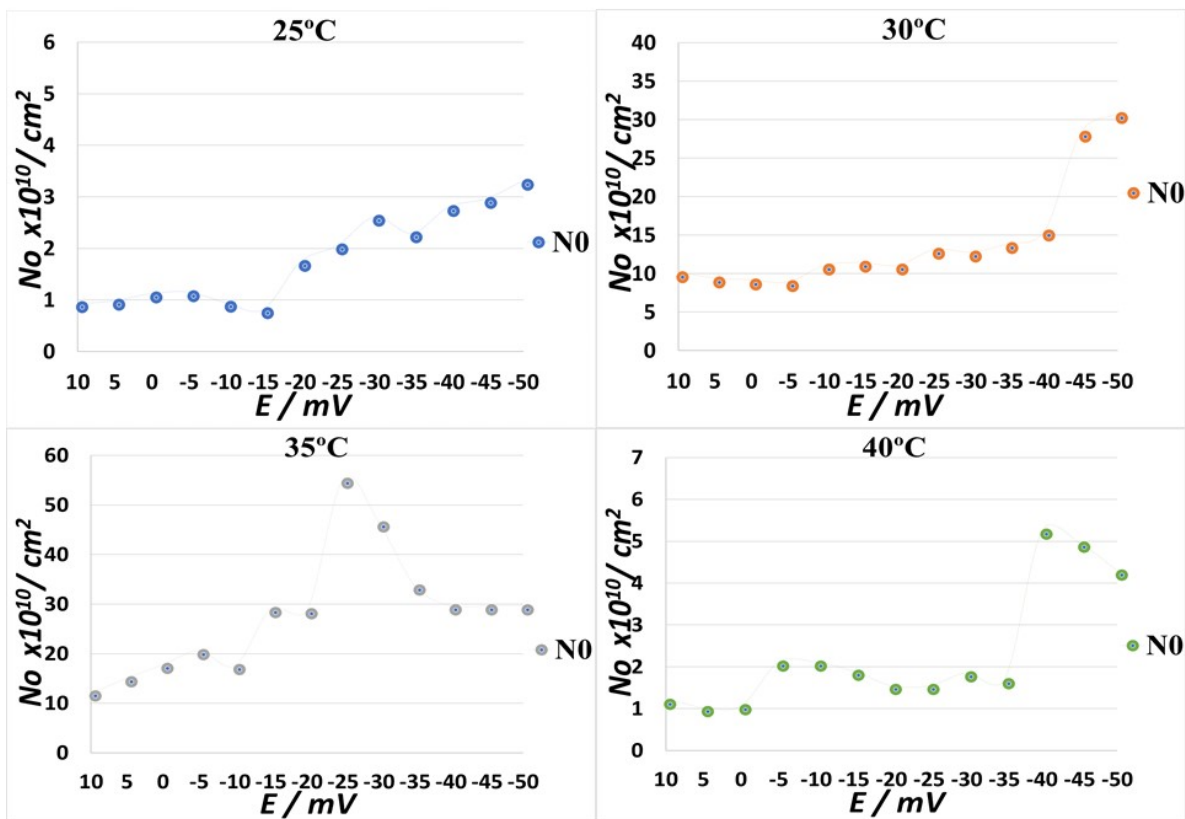


**Figura 6.2.1.1.3** Dependencia del parámetro: constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A3**.

**Tabla 6.3** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                        | Constante de velocidad de reducción de protones<br>( $K_{PR} \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) |        |        |        |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| TEMPERATURA            | 25°C                                                                                                             | 30°C   | 35°C   | 40°C   |
| ERROR (-)              | 0.0489                                                                                                           | 1.0572 | 0.4338 | 0.5108 |
| PROMEDIO               | 1.1046                                                                                                           | 2.3423 | 1.6292 | 2.3308 |
| ERROR (+)              | 2.1604                                                                                                           | 3.6275 | 2.8247 | 4.1507 |
| DESVIACIÓN<br>ESTÁNDAR | 1.0557                                                                                                           | 1.2851 | 1.1954 | 1.8200 |

## NÚMERO DE SITIOS ACTIVOS



**Figura 6.2.1.1.4** Dependencia del parámetro: número de sitios activos ( $N_0$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A4**.

**Tabla 6.4** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro número de sitios activos ( $N_0$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Número de sitios activos ( $N_0 \times 10^{10} \text{ cm}^2$ ) |         |         |        |
|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------|---------|--------|
| TEMPERATURA         | 25°C                                                           | 30°C    | 35°C    | 40°C   |
| ERROR (-)           | 0.9380                                                         | 7.2123  | 15.9110 | 0.8802 |
| PROMEDIO            | 1.8320                                                         | 14.2772 | 28.1482 | 2.3526 |
| ERROR (+)           | 2.7260                                                         | 21.3421 | 40.3854 | 3.8250 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 0.8940                                                         | 7.0649  | 12.2372 | 1.4724 |

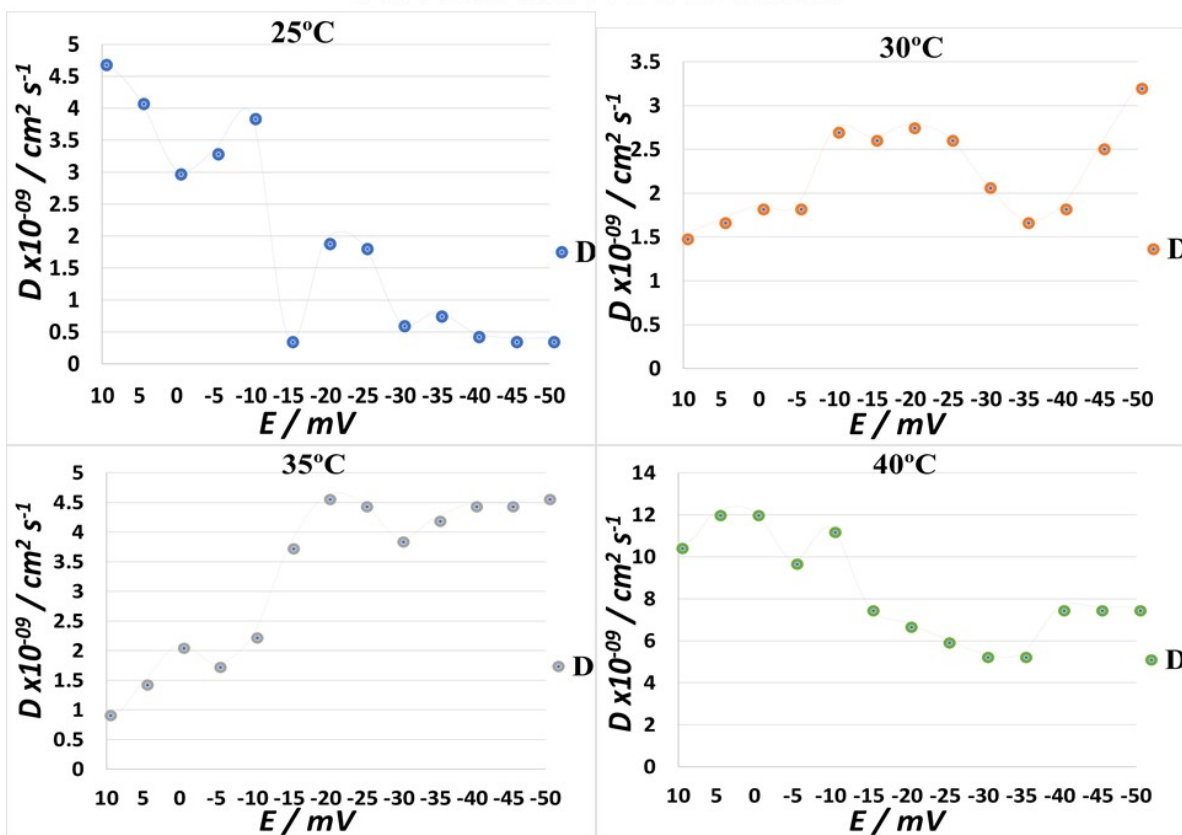


### 6.2.1.2 Segundo proceso de nucleación.

Los transitorios obtenidos a partir del sistema 1 muestran dos máximos de corriente asociados a dos procesos de nucleación y crecimiento de Pt sobre la superficie del electrodo, note que a partir de los ajustes realizados a dichos cronoamperogramas en el apartado 5.3.1, se aprecia que ambos procesos son consecutivos. Sin embargo, cada proceso resulta ser independiente uno de otro (ver fig.5.3.1.1-5.3.1.4). por lo tanto, fue posible obtener los parámetros cinéticos que rigen la cinética para el segundo proceso de nucleación y crecimiento de Pt sobre carbón vítreo. En la figura 6.1.1.2.1 se reportan los valores obtenidos para el coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al sobrepotencial aplicado, dicho parámetro presenta valores que se mantienen en un rango relativamente constante para cada temperatura en estudio. Cabe señalar que el mayor valor obtenido en promedio se muestra a 40 °C ( $8.4815 \times 10^{-09} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) y el menor fue a 25 °C con un valor promedio de  $2.0121 \times 10^{-09} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  véase tabla 6.5, un comportamiento similar, se observa en cuanto al valor del parámetro número de sitios activos ( $N_0$ ) con respecto al sobrepotencial (ver fig. 6.1.1.2.2) donde el efecto de la temperatura a dicho parámetro en promedio se refleja en la tabla 6.8 (25° C > 35 °C > 40 °C > 30 °C); por otro lado la velocidad de nucleación ( $A$ ) véase fig. 6.1.1.2.2 tiende a aumentar con respecto al sobrepotencial. Sin embargo, se observa que a 40°C la velocidad de nucleación resulta ser en promedio más lenta ( $0.005 \text{ s}^{-1}$ ) comparada con la registrada a 25 °C ( $0.0076 \text{ s}^{-1}$ ), 30 °C ( $0.0036 \text{ s}^{-1}$ ) y a 35 °C ( $0.0045 \text{ s}^{-1}$ ) véase tabla 6.6. En cuanto a la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) (ver fig. 6.1.1.2.3) se muestra que los valores registrados tienden a aumentar con respecto al sobrepotencial y en promedio para cada temperatura se tiene que a 30 °C este valor resulta ser menor ( $0.0746 \times 10^{-06} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) en cambio a 35

°C ( $2.7692 \times 10^{-06} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) se obtiene la mayor contribución (ver tabla 6.7). Cabe señalar que, para el pico A los parámetros coeficiente de difusión y velocidad de nucleación registraron valores más altos que para el pico B. Sin embargo, en el caso de la constante de velocidad de reducción de protones y el número de sitios activos, ambos parámetros resultaron ser mayores en el pico B que los obtenidos para el pico A. **(véase anexo 1 tabla 1-8).**

## COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

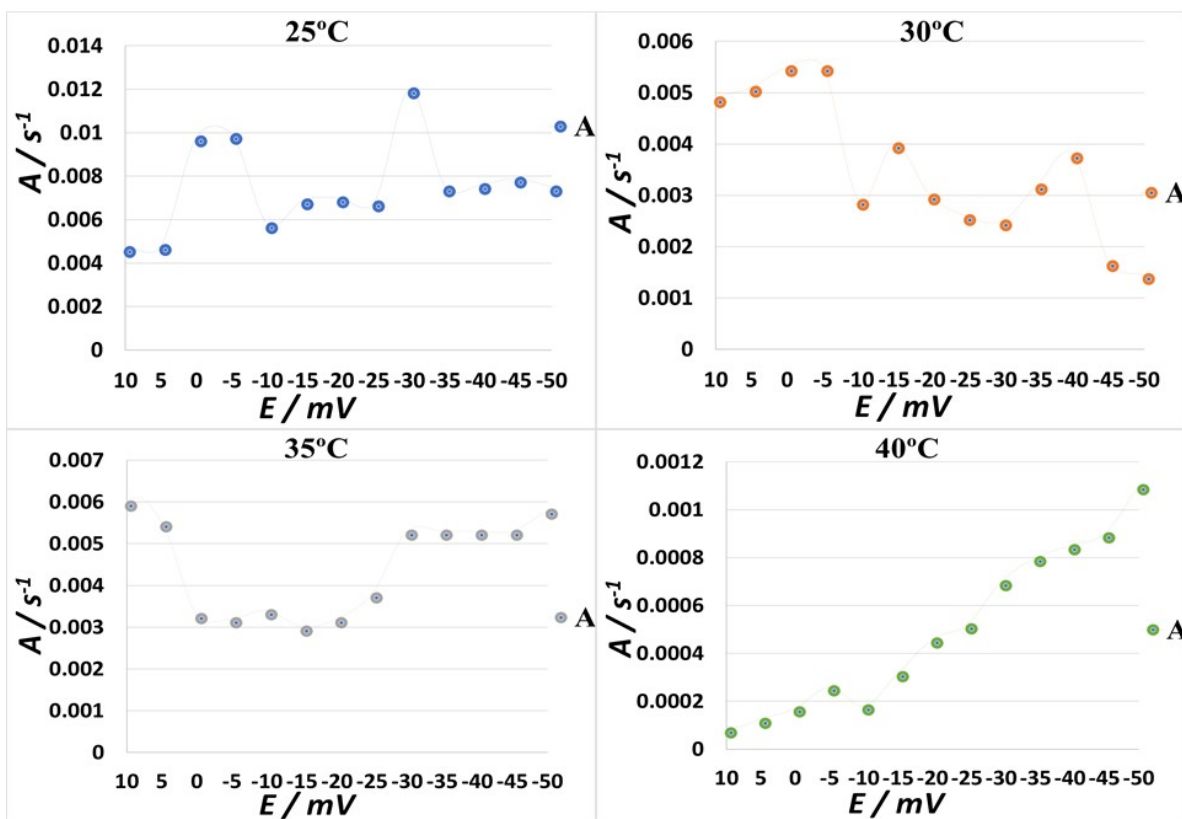


**Figura 6.2.1.2.1** Dependencia del parámetro: coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A5**.

**Tabla 6.5** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro coeficiente de difusión ( $D$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Coeficiente de difusión ( $D \times 10^{-09} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) |        |        |         |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------|--------|---------|
| TEMPERATURA         | 25°C                                                                        | 30°C   | 35°C   | 40°C    |
| ERROR (-)           | 0.3863                                                                      | 1.7102 | 1.9558 | 6.0350  |
| PROMEDIO            | 2.0121                                                                      | 2.2506 | 3.3314 | 8.4815  |
| ERROR (+)           | 3.6379                                                                      | 2.7910 | 4.7070 | 10.9279 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 1.6258                                                                      | 0.5404 | 1.3756 | 2.4464  |

## VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN

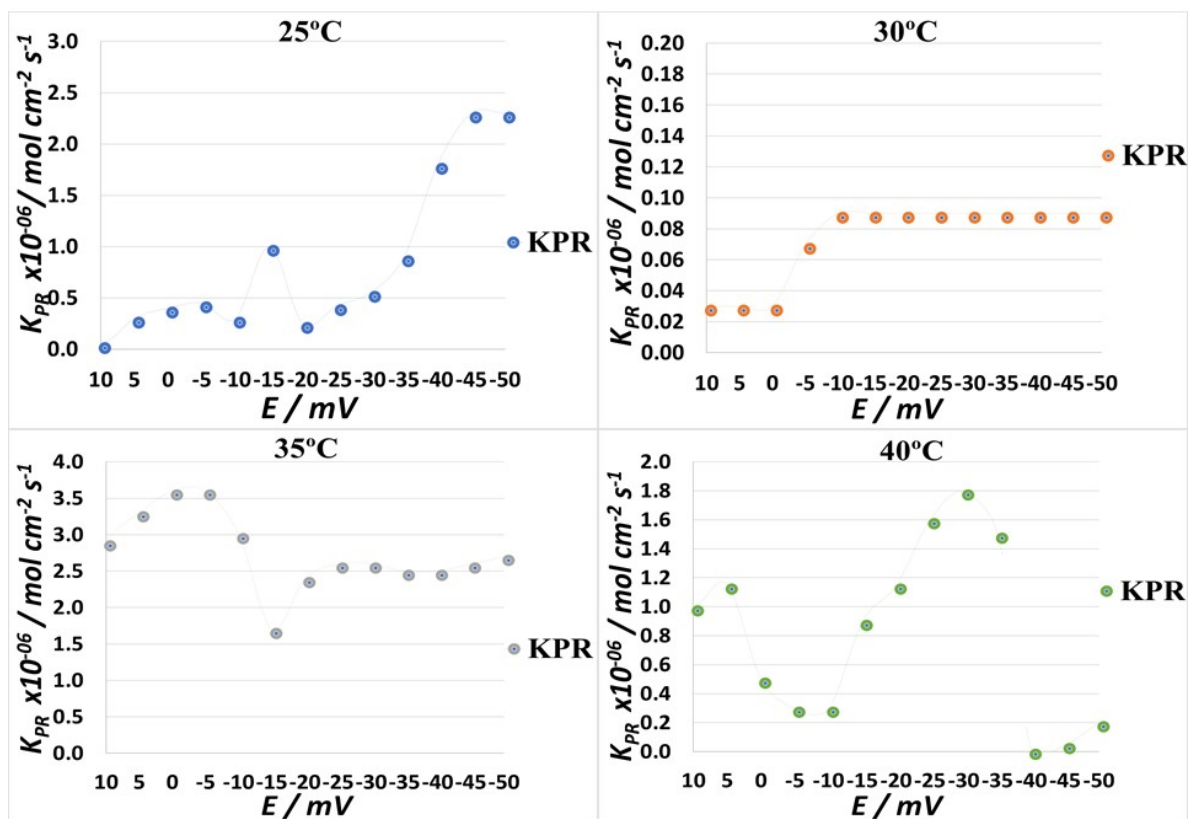


**Figura 6.2.1.2.3** Dependencia del parámetro: velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A6**.

**Tabla 6.6** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro velocidad de nucleación ( $A$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Velocidad de nucleación ( $A$ ) |        |        |        |
|---------------------|---------------------------------|--------|--------|--------|
| TEMPERATURA         | 25°C                            | 30°C   | 35°C   | 40°C   |
| ERROR (-)           | 0.0055                          | 0.0022 | 0.0033 | 0.0002 |
| PROMEDIO            | 0.0076                          | 0.0036 | 0.0045 | 0.0005 |
| ERROR (+)           | 0.0096                          | 0.0049 | 0.0057 | 0.0008 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 0.0021                          | 0.0014 | 0.0012 | 0.0003 |

## CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REDUCCIÓN DE PROTONES

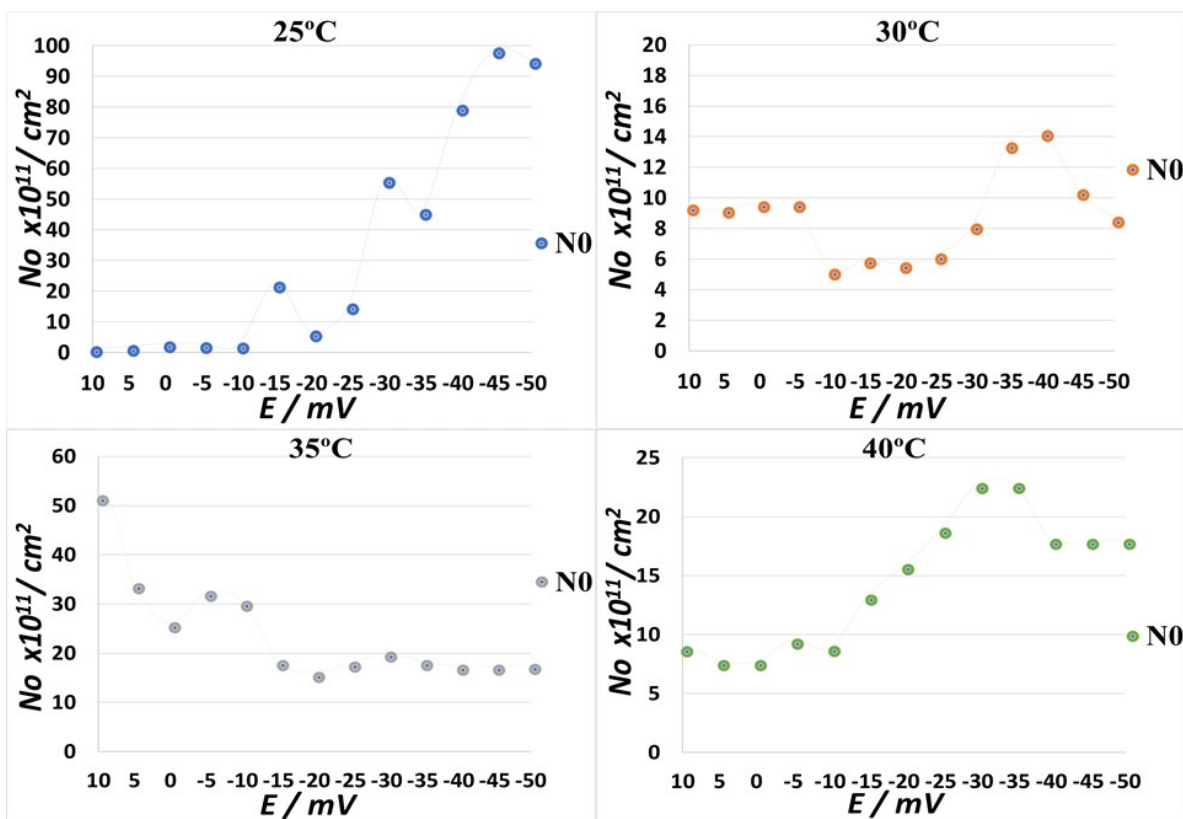


**Figura 6.2.1.2.4** Dependencia del parámetro: constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A7**.

**Tabla 6.7** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                        | Constante de velocidad de reducción de protones<br>( $K_{PR} \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) |        |        |        |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| TEMPERATURA            | 25°C                                                                                                              | 30°C   | 35°C   | 40°C   |
| ERROR (-)              | 0.0637                                                                                                            | 0.0486 | 2.2490 | 0.1881 |
| PROMEDIO               | 0.8477                                                                                                            | 0.0746 | 2.7692 | 0.8046 |
| ERROR (+)              | 1.6316                                                                                                            | 0.1006 | 3.2895 | 1.4211 |
| DESVIACIÓN<br>ESTÁNDAR | 0.7839                                                                                                            | 0.0260 | 0.5202 | 0.6165 |

## NÚMERO DE SITIOS ACTIVOS



**Figura 6.2.1.2.2** Dependencia del parámetro: número de sitios activos ( $No$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A8**.

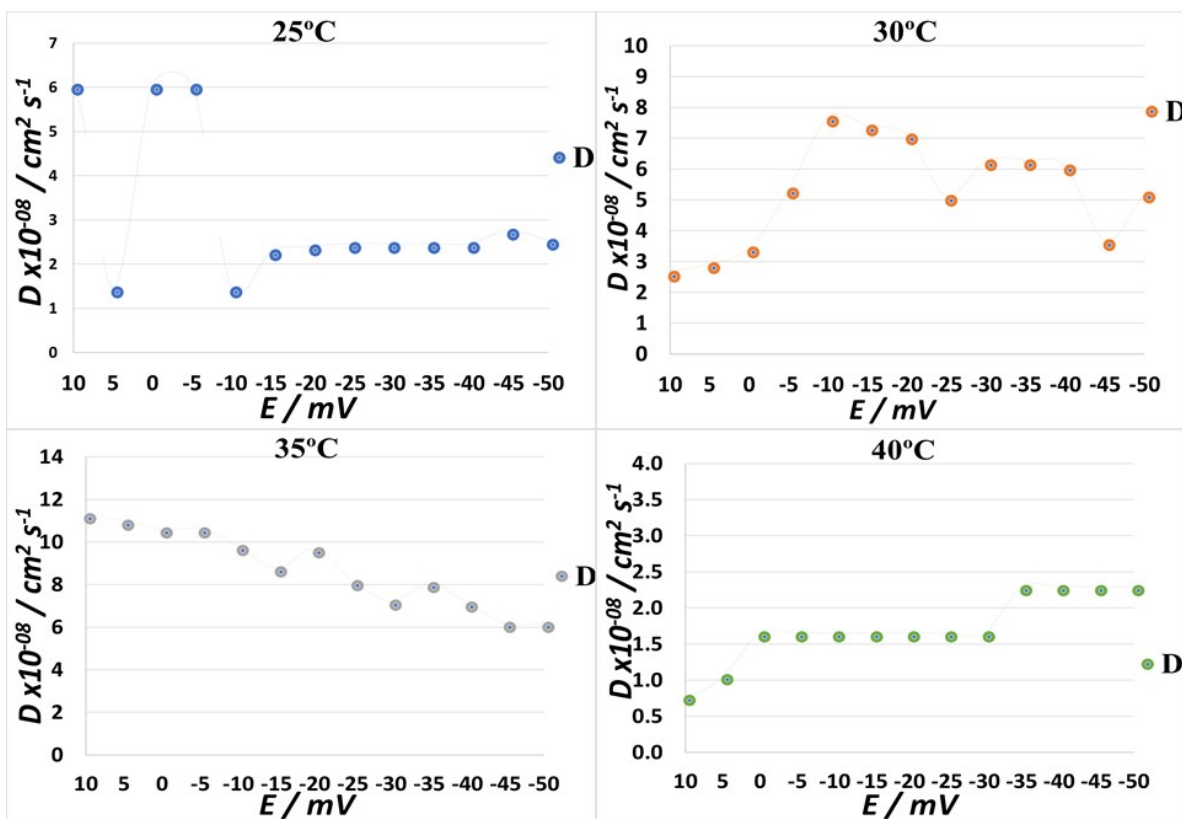
**Tabla 6.8** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro número de sitios activos ( $No$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 1 (CV/0.001 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Número de sitios activos ( $No \times 10^{10} \text{ cm}^2$ ) |         |         |         |
|---------------------|---------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|
| TEMPERATURA         | 25°C                                                          | 30°C    | 35°C    | 40°C    |
| ERROR (-)           | -4.2111                                                       | 6.1641  | 13.9977 | 9.0484  |
| PROMEDIO            | 33.4250                                                       | 8.9656  | 24.3941 | 14.6353 |
| ERROR (+)           | 71.0610                                                       | 11.7672 | 34.7905 | 20.2222 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 37.6361                                                       | 2.8016  | 10.3964 | 5.5869  |

### 6.2.2 Sistema 2.

La electrodeposición de platino sobre carbón vítreo a una concentración de 0.005 M (sistema 2) muestra un solo proceso de nucleación y crecimiento sobre la superficie del electrodo. Con base en las ecuaciones 6.18- 6.21 se evaluaron los parámetros que describen la cinética del sistema; para el caso del coeficiente de difusión ( $D$ ) véase figura 6.2.2.1, los valores obtenidos con respecto al sobrepotencial aplicado se mantienen prácticamente constantes. Sin embargo, el valor promedio obtenido en cada temperatura en la tabla 6.9 dio como resultado que el coeficiente de difusión siga este sentido:  $35\text{ }^{\circ}\text{C} > 30\text{ }^{\circ}\text{C} > 25\text{ }^{\circ}\text{C} > 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . algo similar se puede observar en las figuras 6.2.2.3 y 6.2.2.4, en cuanto a la tendencia con respecto al potencial para los parámetros constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ), donde el valor promedio más alto se registrado en la tabla 6.11 mostro a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $2.6762 \times 10^{-05} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) y el más bajo a  $35^{\circ}\text{C}$  ( $0.1815 \times 10^{-05} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). Así como para el número de sitios activos de nucleación ( $N_0$ ) obteniendo valores promedio de  $N_0$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  de  $1.0980 \times 10^{08} \text{ cm}^2$ , a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  de  $0.4312 \times 10^{08} \text{ cm}^2$ , a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  de  $0.1603 \times 10^{08} \text{ cm}^2$  y a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  de  $2.0667 \times 10^{08} \text{ cm}^2$  (ver tabla 6.12). Sin embargo, la velocidad de nucleación ( $A$ ) registra un aumento en cuanto a los valores obtenidos con respecto al sobrepotencial aplicado (ver fig. 6.2.2.2). no obstante, en cuanto al efecto de la temperatura sobre dicho parámetro, este se da de modo tal que la velocidad de nucleación resulta ser mayor en este sentido  $35\text{ }^{\circ}\text{C} > 30\text{ }^{\circ}\text{C} > 25\text{ }^{\circ}\text{C} > 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## COEFICIENTE DE DIFUSIÓN



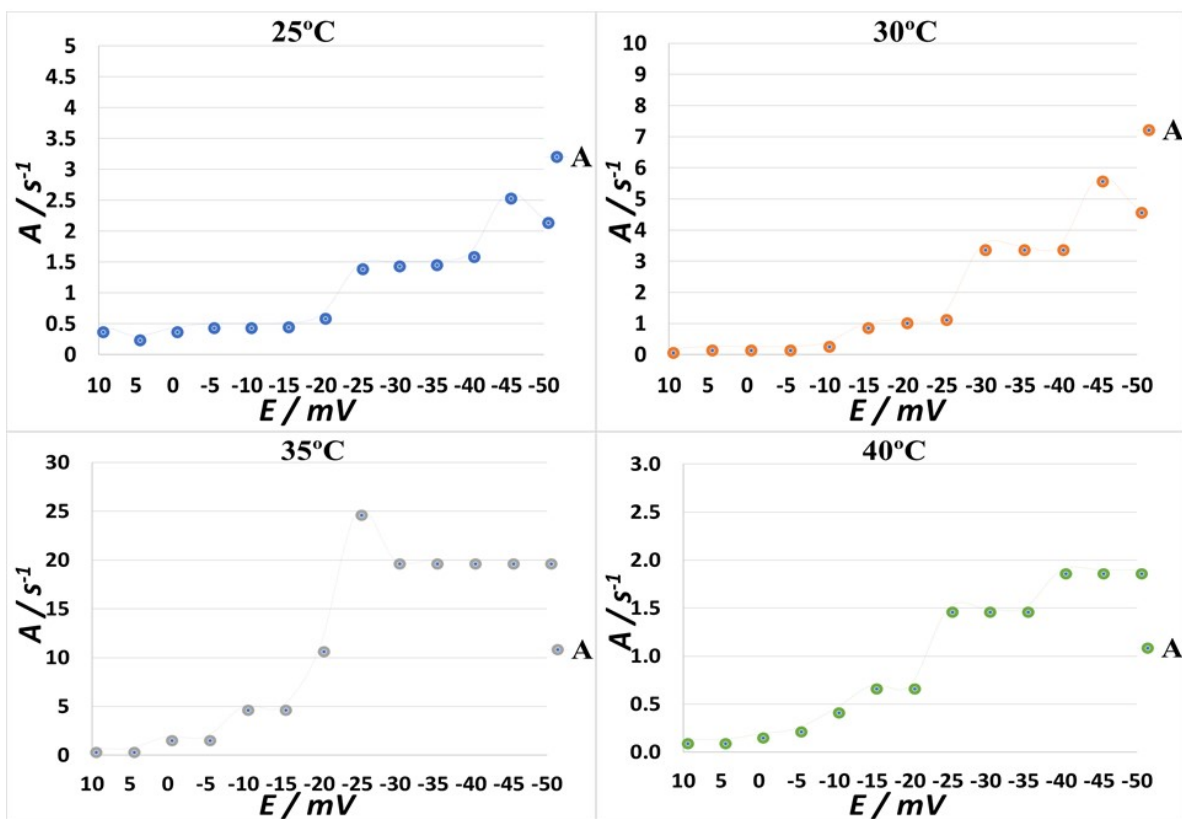
**Figura 6.2.2.1** Dependencia del parámetro: coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A9**.

**Tabla 6.9** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro coeficiente de difusión ( $D$ ) para el proceso de nucleación del sistema 2 (CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Coeficiente de difusión ( $D \times 10^{08} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) |        |         |        |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------|---------|--------|
| TEMPERATURA         | 25°C                                                                      | 30°C   | 35°C    | 40°C   |
| ERROR (-)           | 1.4527                                                                    | 3.6193 | 7.0146  | 1.2672 |
| PROMEDIO            | 3.1486                                                                    | 5.3175 | 8.8221  | 1.7393 |
| ERROR (+)           | 4.8446                                                                    | 7.0158 | 10.6295 | 2.2113 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 1.6959                                                                    | 1.6983 | 1.8075  | 0.4720 |



## VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN

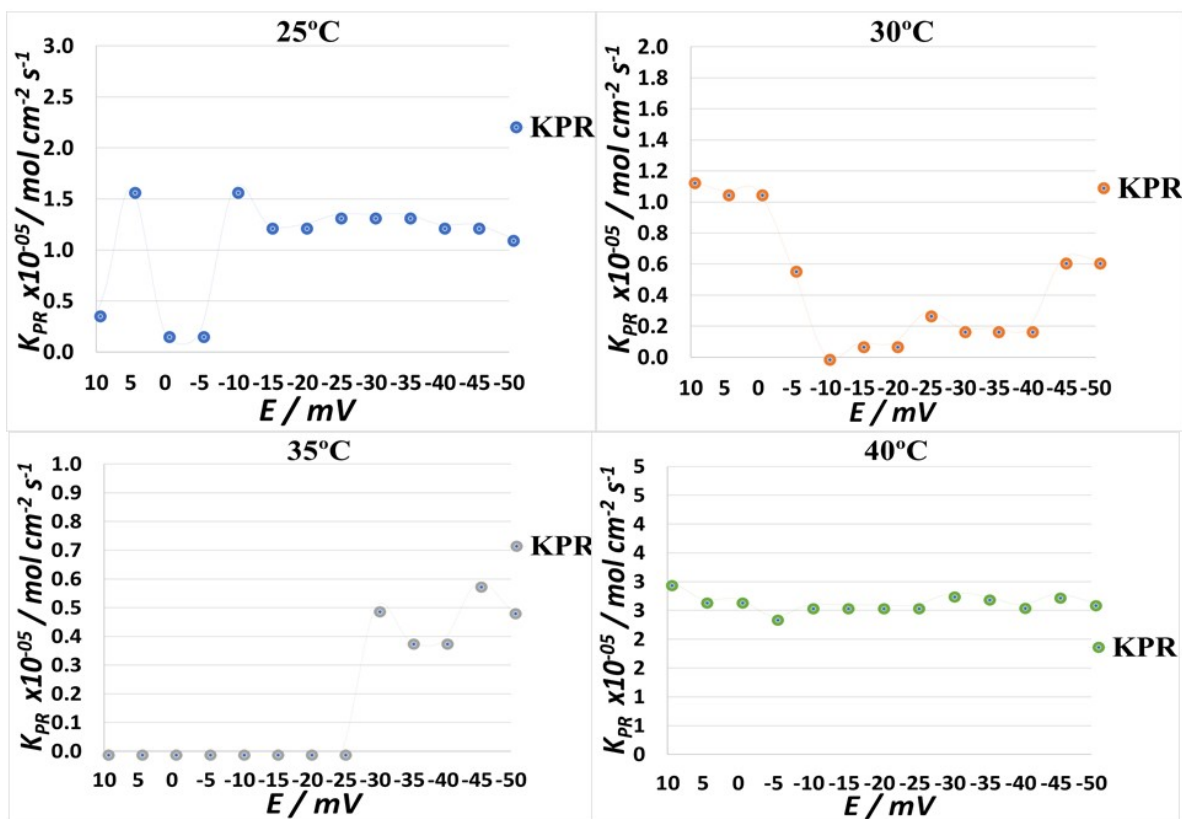


**Figura 6.2.2.1** Dependencia del parámetro: velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A10**.

**Tabla 6.10** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro velocidad de nucleación ( $A$ ) para el proceso de nucleación del sistema 2 (CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Velocidad de nucleación ( $A$ ) |        |         |        |
|---------------------|---------------------------------|--------|---------|--------|
| TEMPERATURA         | 25°C                            | 30°C   | 35°C    | 40°C   |
| ERROR (-)           | 0.3300                          | 0.0393 | 2.2961  | 0.2511 |
| PROMEDIO            | 1.0954                          | 1.9741 | 11.6308 | 0.9808 |
| ERROR (+)           | 1.8608                          | 3.9089 | 20.9654 | 1.7105 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 0.7654                          | 1.9348 | 9.3346  | 0.7297 |

## CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REDUCCIÓN DE PROTONES

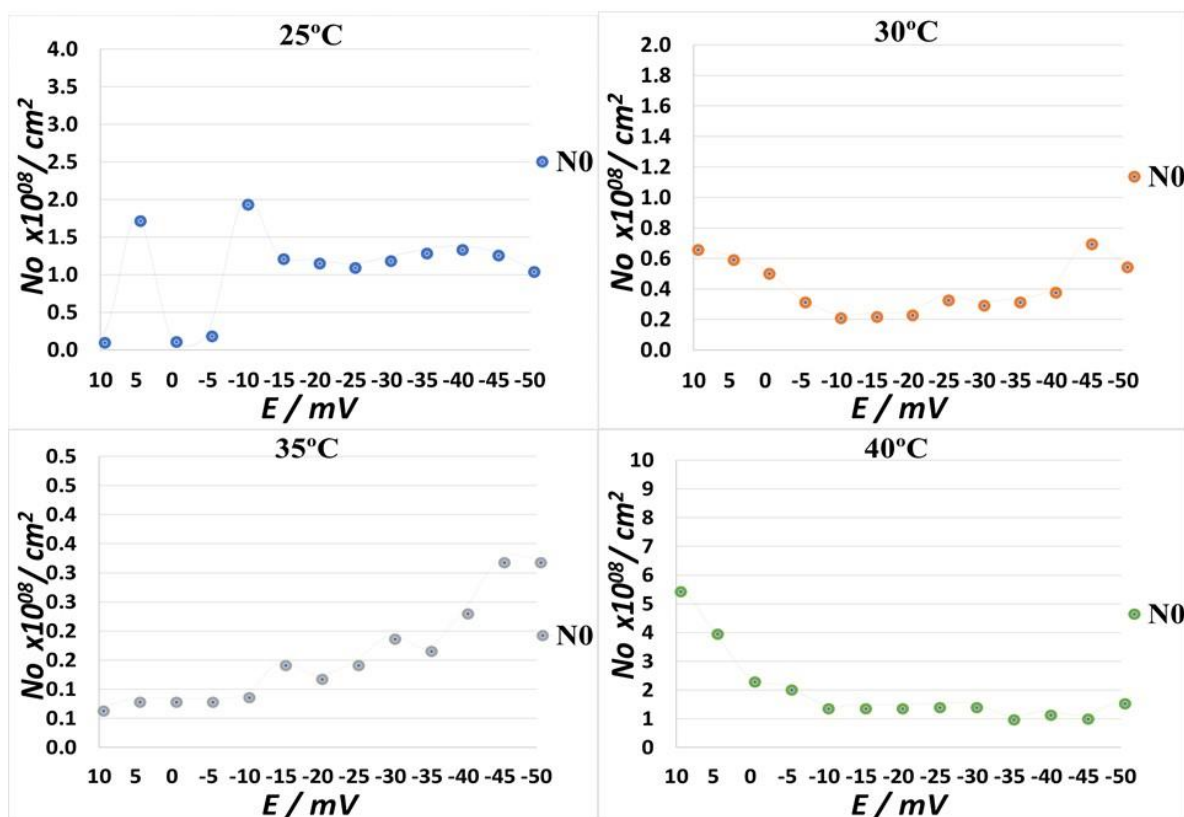


**Figura 6.2.2.1** Dependencia del parámetro: constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A11**.

**Tabla 6.11** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) para el proceso de nucleación del sistema 2 (CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                        | Constante de velocidad de reducción de protones<br>( $K_{PR} \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) |        |         |        |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|---------|--------|
| TEMPERATURA            | 25°C                                                                                                              | 30°C   | 35°C    | 40°C   |
| ERROR (-)              | 0.5940                                                                                                            | 0.0666 | -0.0610 | 2.5336 |
| PROMEDIO               | 1.0889                                                                                                            | 0.4758 | 0.1815  | 2.6762 |
| ERROR (+)              | 1.5839                                                                                                            | 0.8850 | 0.4240  | 2.8188 |
| DESVIACIÓN<br>ESTÁNDAR | 0.4950                                                                                                            | 0.4092 | 0.2425  | 0.1426 |

## NÚMERO DE SITIOS ACTIVOS



**Figura 6.2.2.1** Dependencia del parámetro: número de sitios activos ( $No$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A12**.

**Tabla 6.12** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro número de sitios activos ( $No$ ) para el proceso de nucleación del sistema 2 (CV/0.005 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Número de sitios activos ( $No \times 10^{08} \text{ cm}^2$ ) |        |        |        |
|---------------------|---------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| TEMPERATURA         | 25°C                                                          | 30°C   | 35°C   | 40°C   |
| ERROR (-)           | 0.5198                                                        | 0.2603 | 0.0724 | 0.7574 |
| PROMEDIO            | 1.0980                                                        | 0.4313 | 0.1603 | 2.0667 |
| ERROR (+)           | 1.6761                                                        | 0.6024 | 0.2481 | 3.3760 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 0.5782                                                        | 0.1711 | 0.0879 | 1.3093 |

### 6.2.3 Sistema 3.

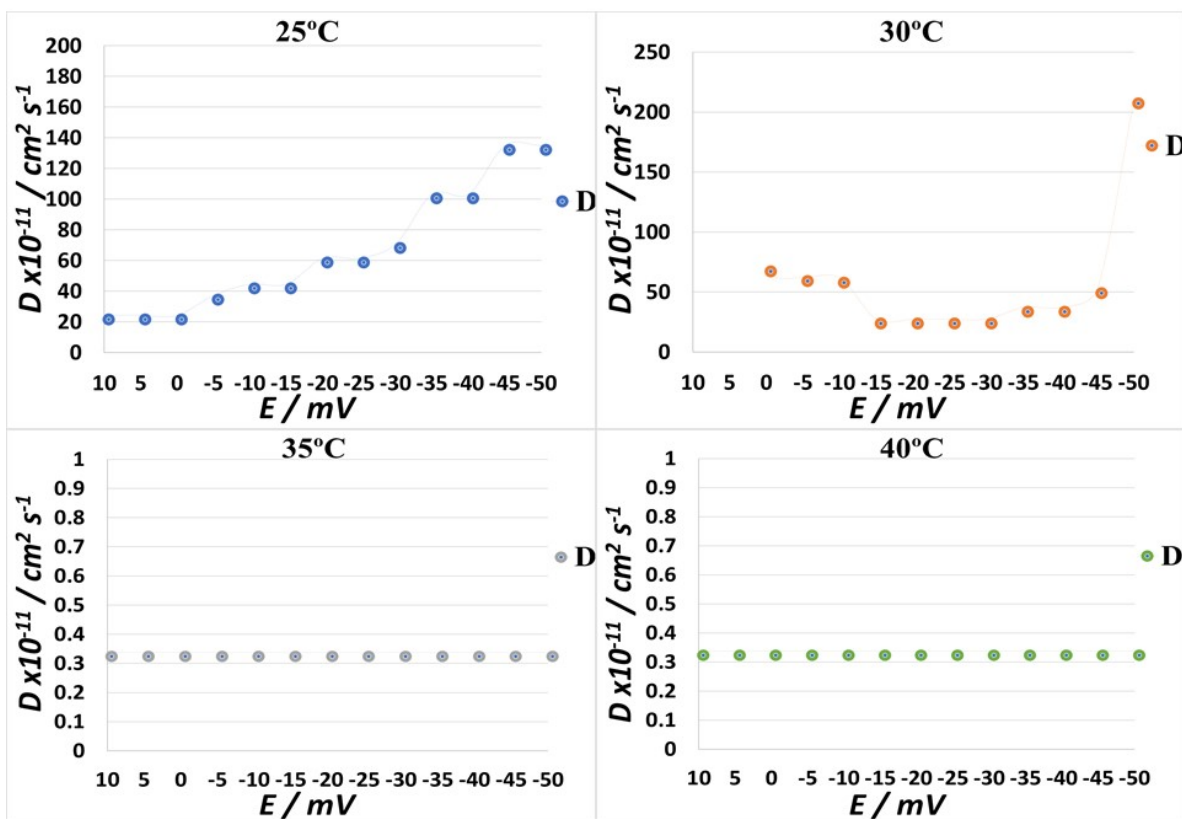
El sistema 3 se encuentra asociado a tres procesos de nucleación y crecimiento, esto de acuerdo a la comparación realizada en el apartado 5.3.3, entre el transitorio experimental y el teórico generado mediante la ecuación 5.13. El modelo propuesto predice la formación de tres procesos de nucleación y crecimiento del platino sobre carbón vítreo, los cuales son consecutivos dentro del transitorio, pero llegan a ser independientes uno de otro. Con base en esta suposición fue posible obtener los parámetros cinéticos para los tres procesos de nucleación y crecimiento durante la electrodeposición de platino sobre carbón vítreo a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C y 40°C.

#### 6.2.3.1 Primer proceso de nucleación.

Note que los parámetros cinéticos ( $D$ ,  $A$ ,  $K_{PR}$ ,  $No$ ) para el primer proceso de nucleación (pico D) del sistema 3 a las temperaturas de 35 °C y 40 °C presentan un comportamiento constante a lo largo de todo el rango de potencial véase figuras 6.2.3.1.1-6.2.3.1.4, cabe mencionar que la desviación estándar calculada para todos los parámetros a las temperaturas ya mencionadas dio un resultado de 0 (ver tabla 6.13-6.16), este comportamiento puede relacionarse a la mínima contribución que representa dentro del ajuste la corriente registrada para el pico D a estas temperaturas y que parece no verse tan afectado por el sobrepotencial aplicado (ver fig. 5.3.3.3-5.3.3.4). En la figura 6.2.3.1.1, se observa que el coeficiente de difusión ( $D$ ) a las temperaturas de 25 °C y 30 °C muestra un comportamiento con una tendencia constante, obteniendo valores promedio de  $66.9425 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $58.4307 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  respectivamente véase tabla 6.13. Un comportamiento similar al descrito para el coeficiente de difusión, también se presenta para el número de sitios activos en la figura 6.2.3.1.4 a 25 °C y 30 °C. Por otro lado, la velocidad de nucleación (ver fig. 6.2.3.1.2) presenta una

tendencia a aumentar con respecto al sobrepotencial aplicado a las temperaturas de 25 °C y 30 °C donde el valor promedio más bajo se refleja a una temperatura de 30 °C ( $0.0050\text{ s}^{-1}$ ) y el más alto se muestra a 25 °C ( $0.3360\text{ s}^{-1}$ ) véase tabla 6.14. Y para el caso de la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ), presenta una tendencia a aumentar conforme el sobrepotencial aplicado es mayor, como se observa en la figura 6.2.3.1.3 y en la tabla 6.15.

## COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

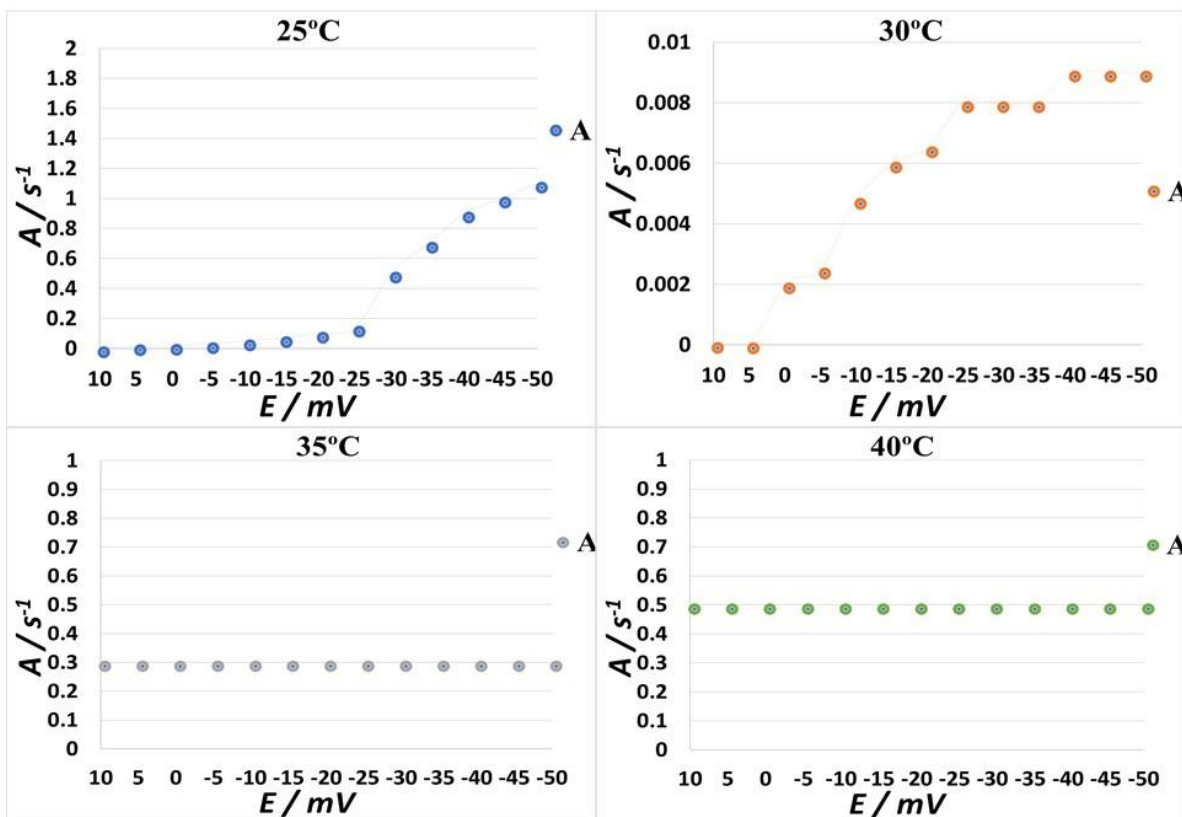


**Figura 6.2.3.1.1** Dependencia del parámetro: coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A13**.

**Tabla 6.13** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro coeficiente de difusión ( $D$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Coeficiente de difusión ( $D \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) |          |        |        |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------|--------|--------|
| TEMPERATURA         | 25°C                                                                        | 30°C     | 35°C   | 40°C   |
| ERROR (-)           | 26.8377                                                                     | 5.2894   | 0.3375 | 0.3375 |
| PROMEDIO            | 66.9425                                                                     | 58.4307  | 0.3375 | 0.3375 |
| ERROR (+)           | 107.0474                                                                    | 111.5720 | 0.3375 | 0.3375 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 40.1049                                                                     | 53.1413  | 0.0000 | 0.0000 |

## VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN

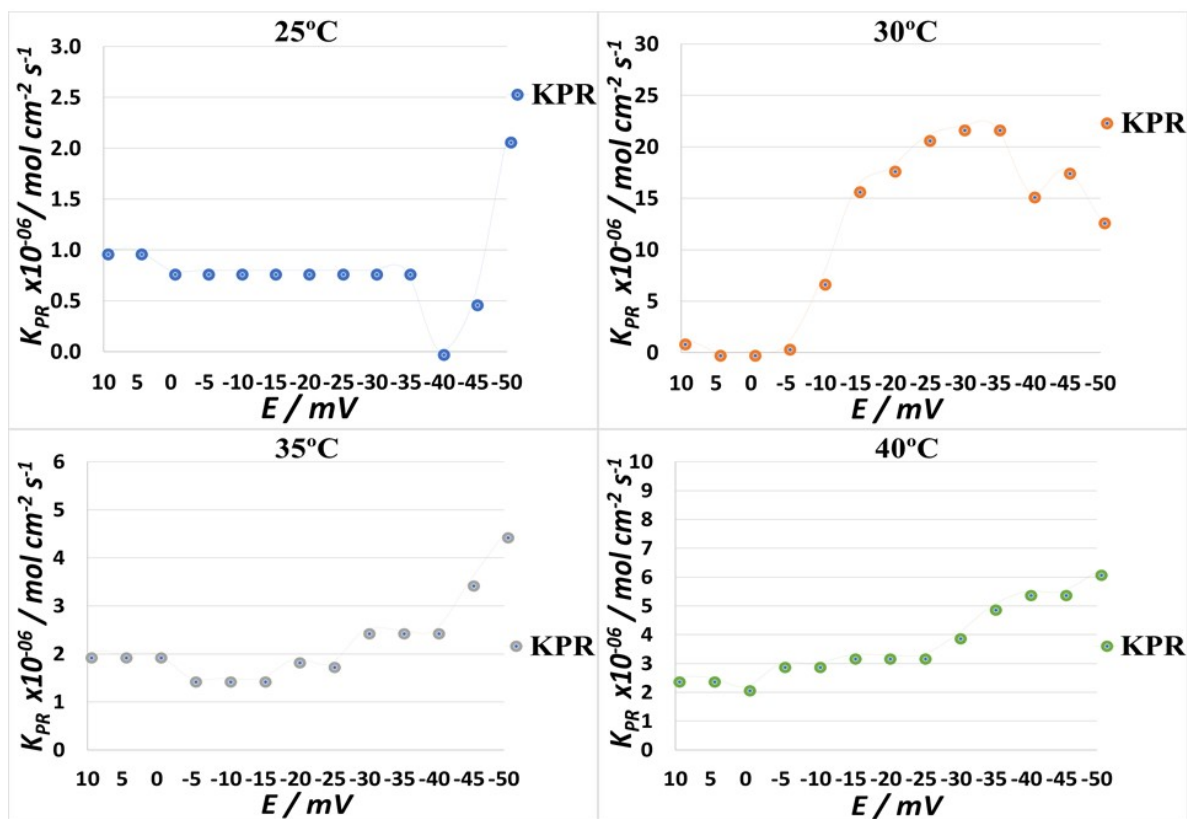


**Figura 6.2.3.1.2** Dependencia del parámetro: velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A14**.

**Tabla 6.14** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro velocidad de nucleación ( $A$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Velocidad de nucleación ( $A$ ) |        |        |        |
|---------------------|---------------------------------|--------|--------|--------|
| TEMPERATURA         | 25°C                            | 30°C   | 35°C   | 40°C   |
| ERROR (-)           | -0.0673                         | 0.0022 | 0.3000 | 0.5000 |
| PROMEDIO            | 0.3560                          | 0.0056 | 0.3000 | 0.5000 |
| ERROR (+)           | 0.7794                          | 0.0090 | 0.3000 | 0.5000 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 0.4233                          | 0.0034 | 0.0000 | 0.0000 |

## CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REDUCCIÓN DE PROTONES



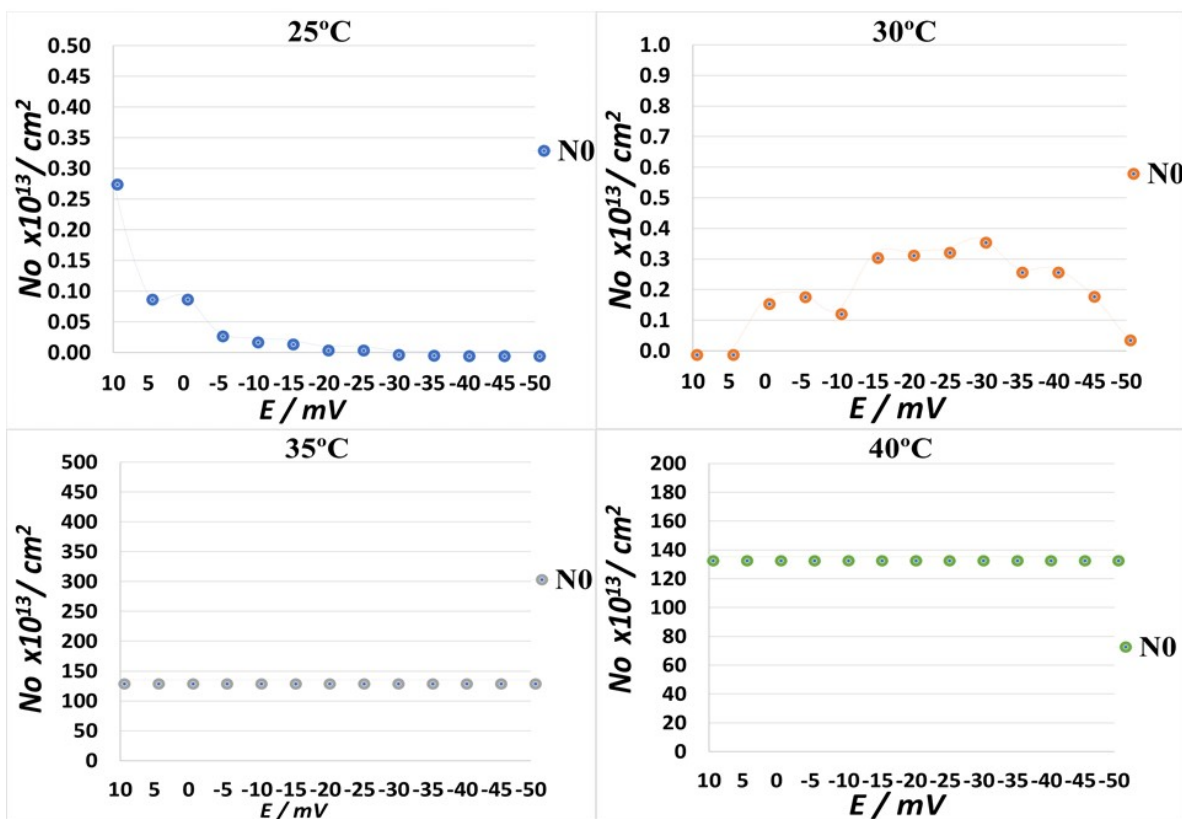
**Figura 6.2.3.1.3** Dependencia del parámetro: constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo. tabla A15**.

**Tabla 6.15** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Constante de velocidad de reducción de protones<br>( $K_{PR} \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) |         |        |        |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------|--------|
| TEMPERATURA         | 25°C                                                                                                              | 30°C    | 35°C   | 40°C   |
| ERROR (-)           | 0.3946                                                                                                            | 3.0629  | 1.4187 | 2.4698 |
| PROMEDIO            | 0.8469                                                                                                            | 11.8769 | 2.2846 | 3.7923 |
| ERROR (+)           | 1.2993                                                                                                            | 20.6909 | 3.1505 | 5.1148 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 0.4524                                                                                                            | 8.8140  | 0.8659 | 1.3225 |



## NÚMERO DE SITIOS ACTIVOS



**Figura 6.2.3.1.4** Dependencia del parámetro: número de sitios activos ( $No$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A16**.

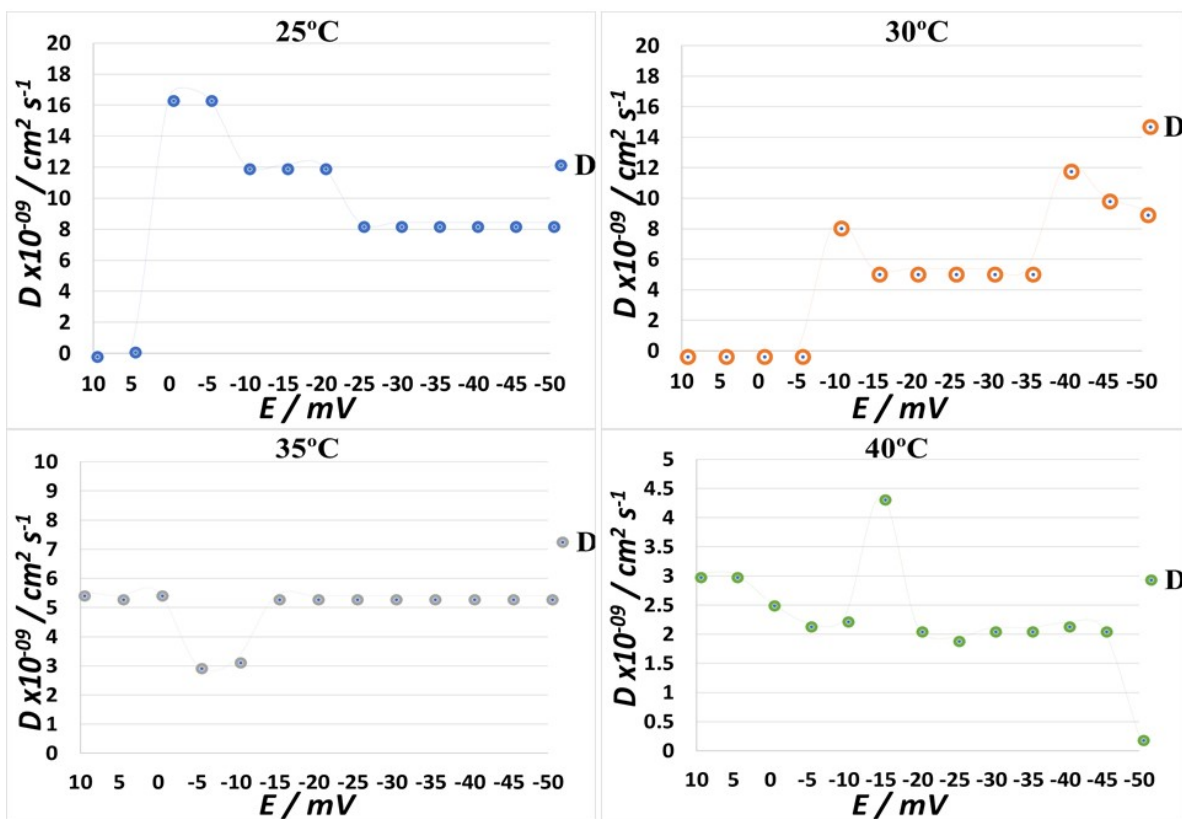
**Tabla 6.16** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro número de sitios activos ( $No$ ) para el primer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Número de sitios activos ( $No \times 10^{13} \text{ cm}^2$ ) |        |          |          |
|---------------------|---------------------------------------------------------------|--------|----------|----------|
| TEMPERATURA         | 25°C                                                          | 30°C   | 35°C     | 40°C     |
| ERROR (-)           | -0.0339                                                       | 0.1380 | 135.2465 | 135.2465 |
| PROMEDIO            | 0.0442                                                        | 0.2374 | 135.2465 | 135.2465 |
| ERROR (+)           | 0.1223                                                        | 0.3368 | 135.2465 | 135.2465 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 0.0781                                                        | 0.0994 | 0.0000   | 0.0000   |

### 6.2.3.2 Segundo proceso de nucleación.

Los parámetros obtenidos para el segundo proceso de nucleación y crecimiento de platino sobre carbón vítreo presente en los cronoamperogramas obtenidos para el sistema 3 reflejan valores para el coeficiente de difusión ( $D$ ) que se mantiene relativamente constante (ver fig. 6.2.3.2.1) y donde el valor promedio obtenido en la tabla 6.17 refleja que el efecto de la temperatura se da en este sentido:  $25\text{ }^{\circ}\text{C} > 30\text{ }^{\circ}\text{C} > 35\text{ }^{\circ}\text{C} > 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Un comportamiento similar se observa en el número de sitios activos ( $N_o$ ) véase figura 6.2.3.2.4. Nótese que el efecto de la temperatura a este parámetro es considerable, ya que el valor promedio registrado en la tabla 6.20, resulta ser ampliamente mayor a una temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  con un valor promedio de  $34449 \times 10^{10}\text{ cm}^2$ , si se comparara con lo obtenido a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  donde el valor promedio es de  $0.3116 \times 10^{10}\text{ cm}^2$ . Por otro lado, la velocidad de nucleación ( $A$ ) en la figura 6.2.3.2.2 muestra un incremento con respecto al sobrepotencial aplicado con valores promedio de  $0.0930\text{ s}^{-1}$ ,  $0.3292\text{ s}^{-1}$ ,  $0.0630\text{ s}^{-1}$  y  $2.6092\text{ s}^{-1}$ , para las temperaturas de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivamente (ver tabla 6.118). en cuanto al parámetro constante de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) la figura 6.2.3.2.3 muestra un comportamiento donde la tendencia es a aumentar con respecto al sobrepotencial y en promedio se puede apreciar en la tabla 6.19 que el efecto de la temperatura a este parámetro es mayor a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

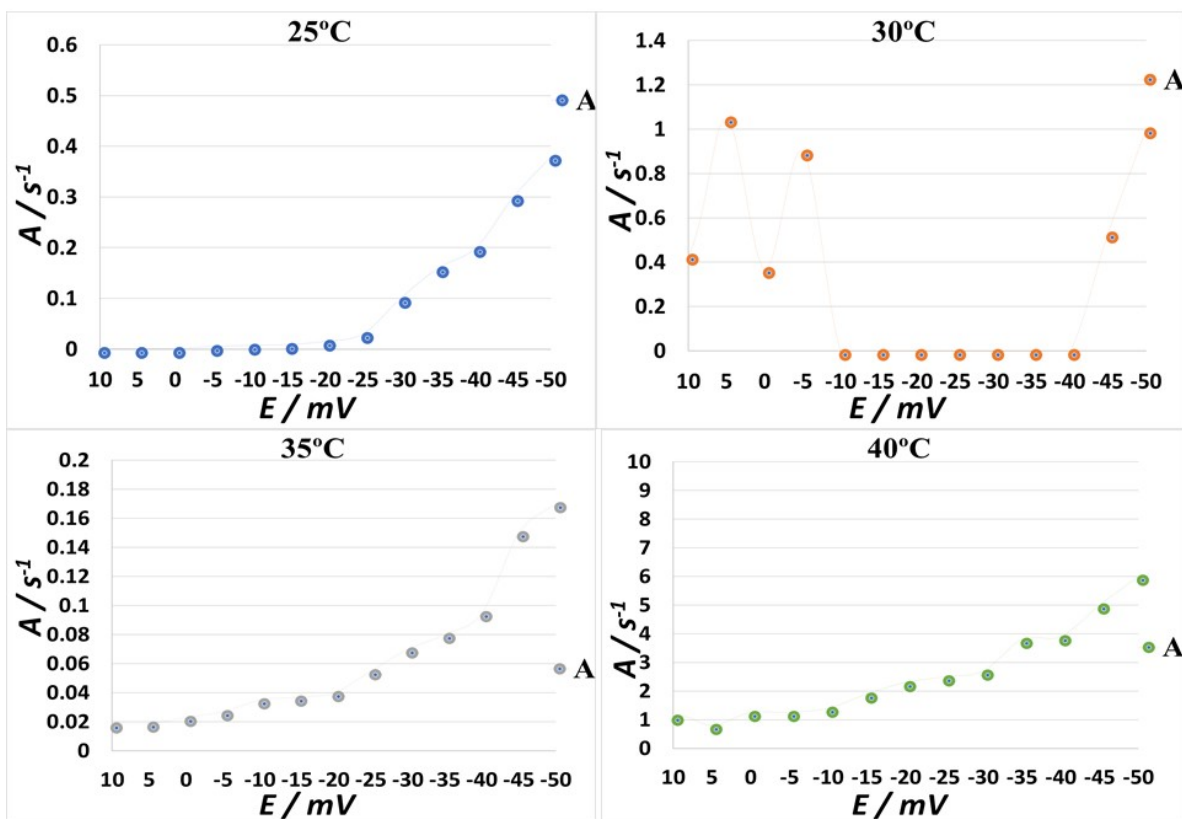


**Figura 6.2.3.2.1** Dependencia del parámetro: coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A17**.

**Tabla 6.17** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro coeficiente de difusión ( $D$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Coeficiente de difusión ( $D \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) |        |        |        |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| TEMPERATURA         | 25°C                                                                       | 30°C   | 35°C   | 40°C   |
| ERROR (-)           | 4.2716                                                                     | 1.3395 | 4.2126 | 1.4193 |
| PROMEDIO            | 9.2698                                                                     | 5.1611 | 5.0728 | 2.3304 |
| ERROR (+)           | 14.2680                                                                    | 8.9827 | 5.9331 | 3.2415 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 4.9982                                                                     | 3.8216 | 0.8602 | 0.9111 |

## VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN

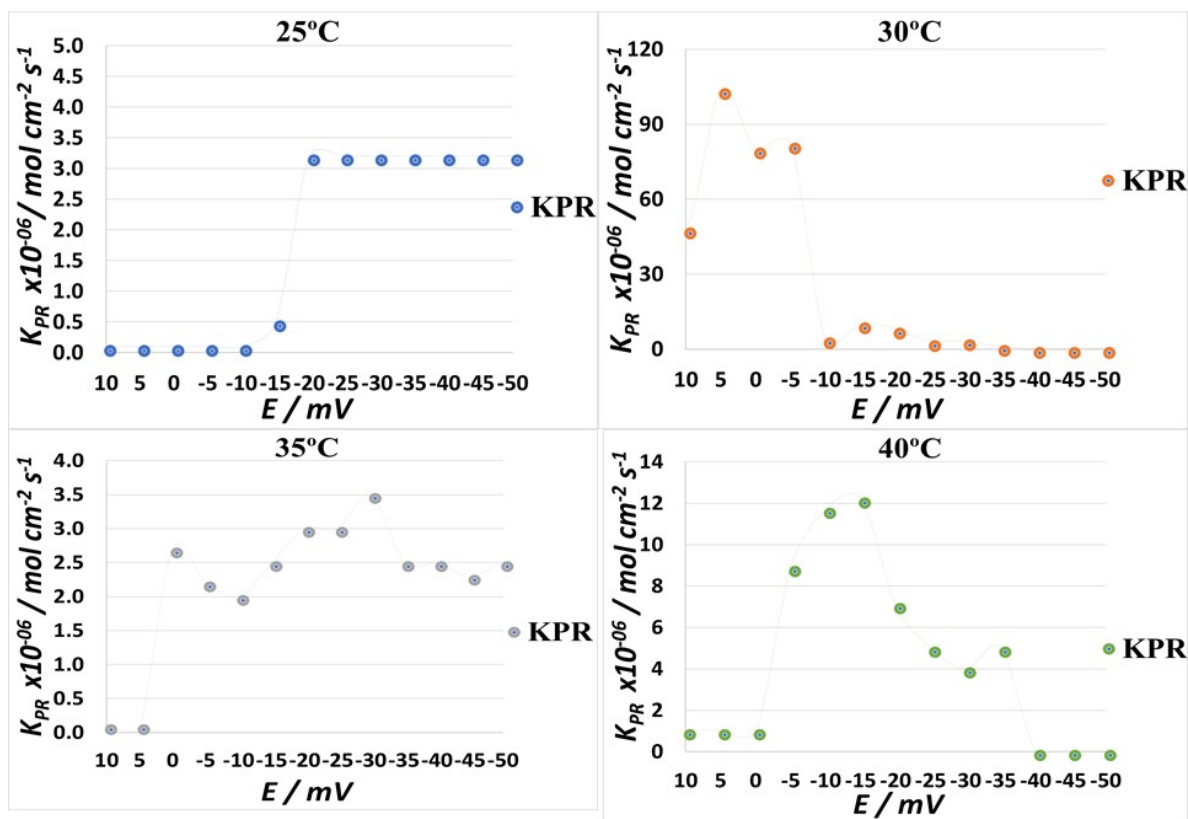


**Figura 6.2.3.2.2** Dependencia del parámetro: velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A18**.

**Tabla 6.18** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro velocidad de nucleación ( $A$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Velocidad de nucleación ( $A$ ) |         |        |        |
|---------------------|---------------------------------|---------|--------|--------|
| TEMPERATURA         | 25°C                            | 30°C    | 35°C   | 40°C   |
| ERROR (-)           | -0.0357                         | -0.0897 | 0.0137 | 0.9874 |
| PROMEDIO            | 0.0930                          | 0.3292  | 0.0630 | 2.6092 |
| ERROR (+)           | 0.2217                          | 0.7482  | 0.1124 | 4.2311 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 0.1287                          | 0.4189  | 0.0494 | 1.6218 |

## CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REDUCCIÓN DE PROTONES

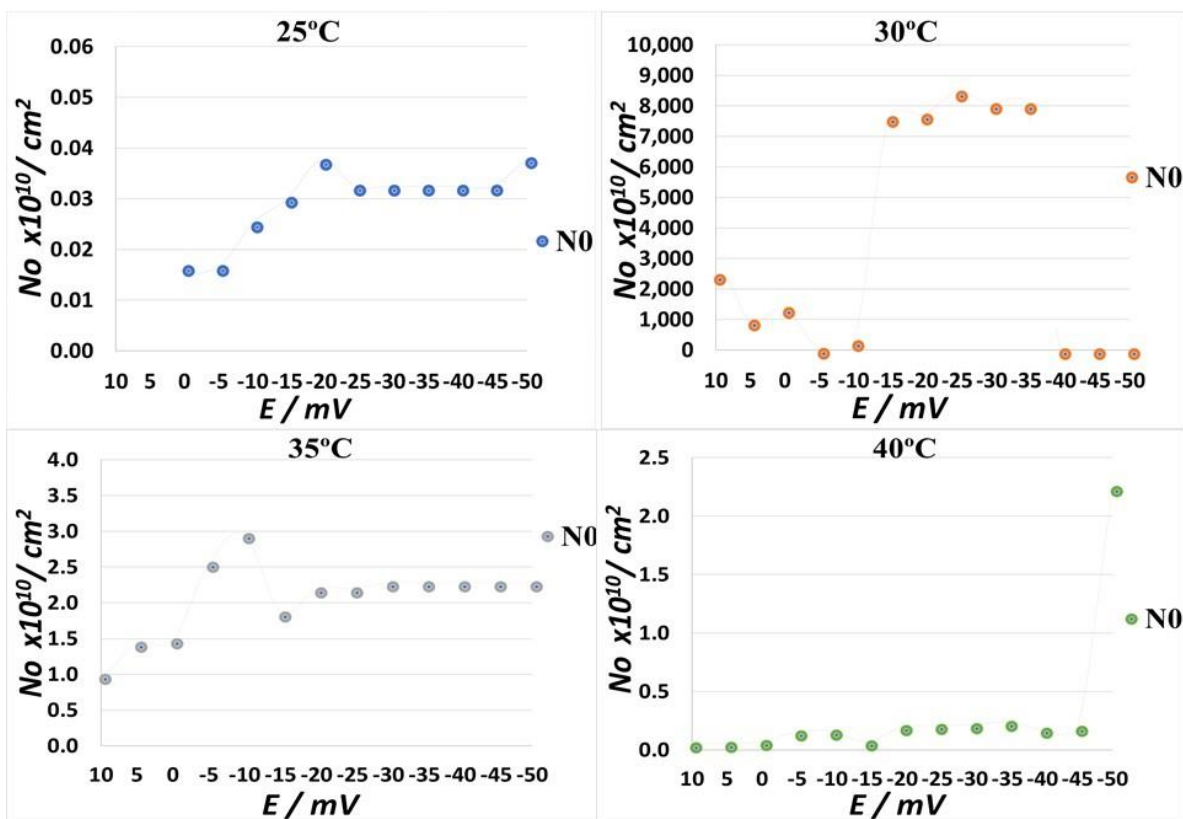


**Figura 6.2.3.2.3** Dependencia del parámetro: constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A19**.

**Tabla 6.19** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Constante de velocidad de reducción de protones<br>( $K_{PR} \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) |          |        |         |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|--------|---------|
| TEMPERATURA         | 25°C                                                                                                              | 30°C     | 35°C   | 40°C    |
| ERROR (-)           | 0.2226                                                                                                            | -11.5929 | 1.2048 | -0.0465 |
| PROMEDIO            | 1.8000                                                                                                            | 26.4000  | 2.2231 | 4.3792  |
| ERROR (+)           | 3.3774                                                                                                            | 64.3929  | 3.2414 | 8.8049  |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 1.5774                                                                                                            | 37.9929  | 1.0183 | 4.4257  |

## NÚMERO DE SITIOS ACTIVOS



**Figura 6.2.3.2.4** Dependencia del parámetro: número de sitios activos ( $No$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A20**.

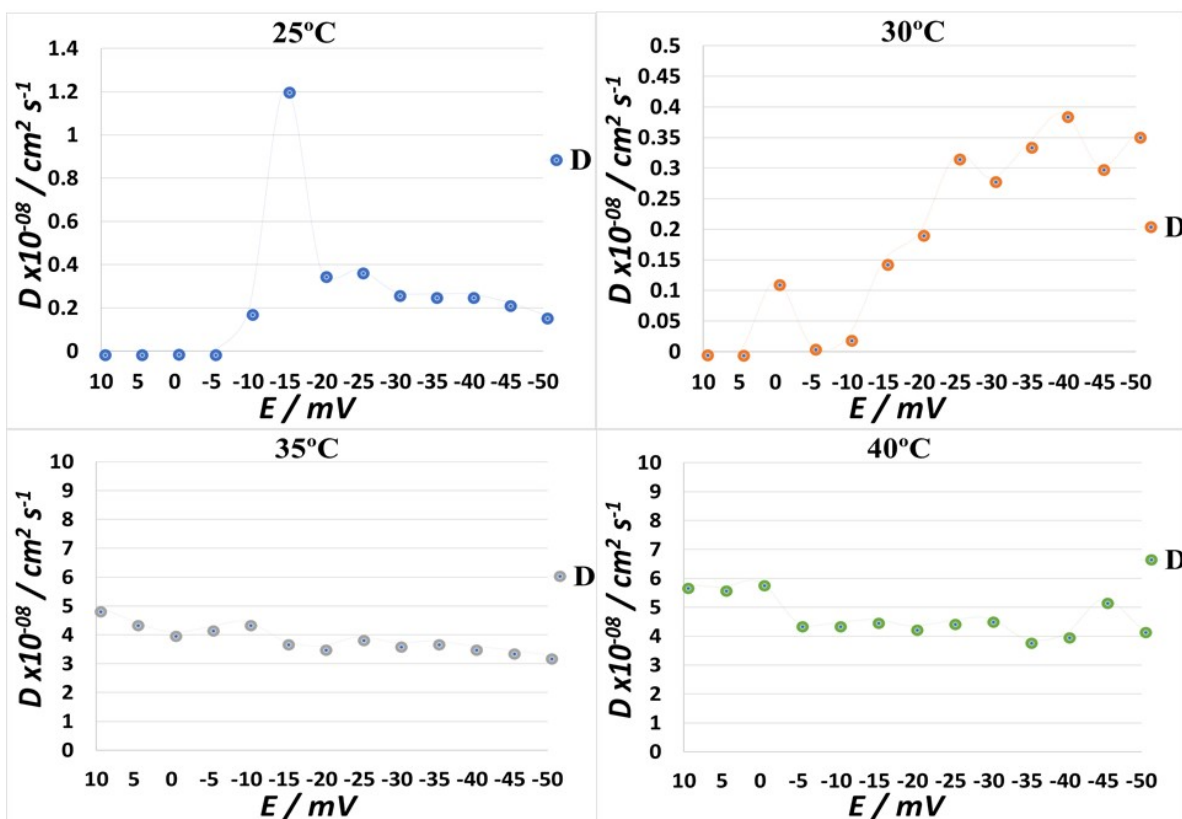
**Tabla 6.20** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro número de sitios activos ( $No$ ) para el segundo proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Número de sitios activos ( $No \times 10^{10} \text{ cm}^2$ ) |           |        |         |
|---------------------|---------------------------------------------------------------|-----------|--------|---------|
| TEMPERATURA         | 25 °C                                                         | 30 °C     | 35 °C  | 40 °C   |
| ERROR (-)           | -3.2969                                                       | -589.3420 | 1.5648 | -0.2734 |
| PROMEDIO            | 1.3796                                                        | 3449.0641 | 2.0836 | 0.3116  |
| ERROR (+)           | 6.0562                                                        | 7487.4702 | 2.6025 | 0.8966  |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 4.6765                                                        | 4038.4061 | 0.5188 | 0.5850  |

### 6.2.3.3 Tercer proceso de nucleación.

En los ajustes obtenidos para el sistema 3 podemos observar que a medida que aumenta el sobrepotencial y la temperatura el tercer proceso de nucleación y crecimiento presenta una mayor contribución con respecto a la corriente total del transitorio. Nótese, en la figura 6.2.3.3.2 como la velocidad de nucleación (A) aumenta con respecto al sobrepotencial aplicado, debido probablemente a que dicho proceso resulta ser más rápido electroquímicamente en este sentido, el efecto de la temperatura a este parámetro se muestra en la tabla 6.22 y sigue este orden: 30 °C < 35 °C < 25 °C < 40 °C. Por otro lado, el coeficiente de difusión (D), en la figura 6.2.3.3.1 presenta un comportamiento relativamente constante para cada temperatura con valores promedio para 25 °C de  $0.2574 \times 10^{-08} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , 30 °C de  $0.1917 \times 10^{-08} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , 35 °C de  $3.9597 \times 10^{-08} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y a 40 °C de  $4.7528 \times 10^{-08} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (ver tabla 6.21). En cuanto a la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ), el efecto de la temperatura y el sobrepotencial se refleja tanto en la figura 6.2.3.3.3 como en la tabla 6.23, donde se puede apreciar que la mayor contribución se presenta a 40 °C con un valor promedio de  $13.7885 \times 10^{-08} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , y es menor a 35 °C ( $1.5077 \times 10^{-08} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). En la figura 6.2.3.3.4 se observa como los valores registrados del parámetro número de sitios activos ( $N_0$ ) mantienen un valor aproximadamente constante con respecto al sobrepotencial. Sin embargo, en promedio, se obtiene una mayor cantidad de sitios activos de nucleación a 30 °C, y es menor a 40 °C véase tabla 6.24.

## COEFICIENTE DE DIFUSIÓN



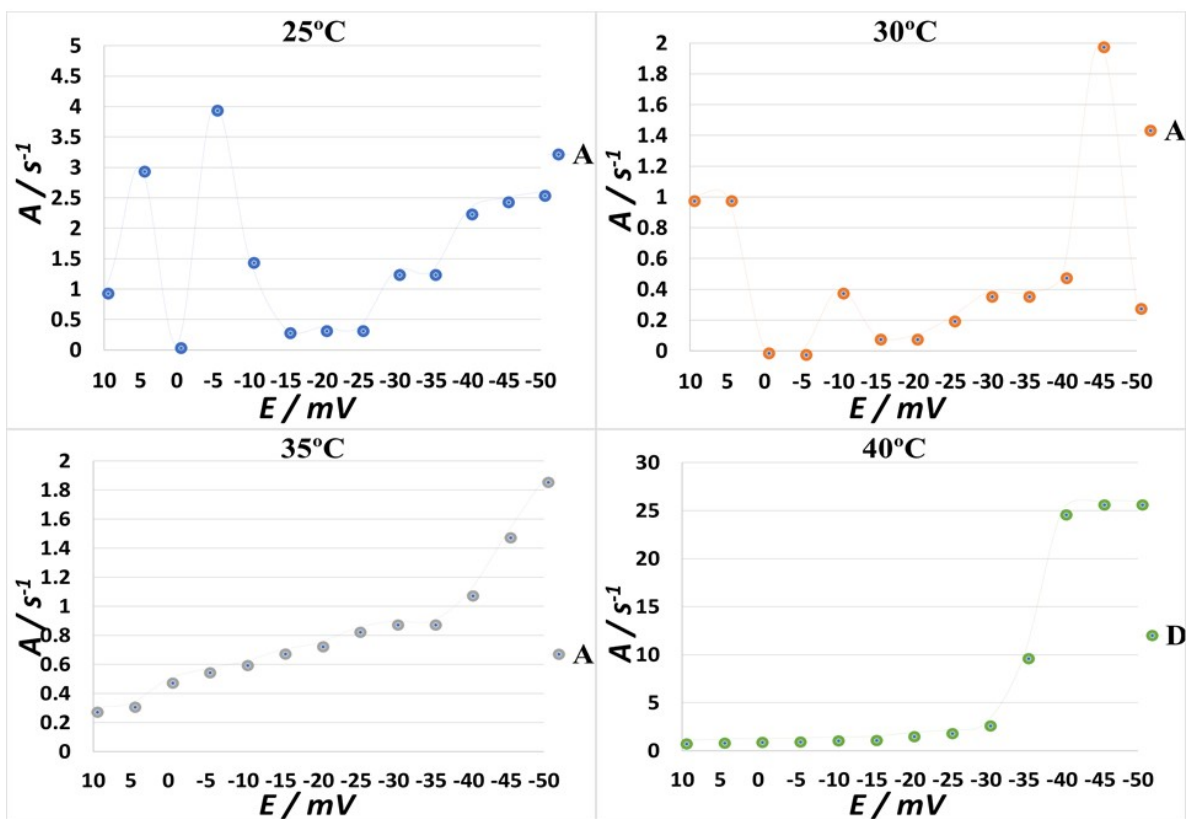
**Figura 6.2.3.3.1** Dependencia del parámetro: coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25°C, 30°C, 35°C, y 40°C. Información tomada del **anexo tabla A21**.

**Tabla 6.21** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro coeficiente de difusión ( $D$ ) para el tercer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Coeficiente de difusión ( $D \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) |        |        |        |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
| TEMPERATURA         | 25 °C                                                                      | 30 °C  | 35 °C  | 40 °C  |
| ERROR (-)           | -0.0615                                                                    | 0.0569 | 3.4950 | 4.0948 |
| PROMEDIO            | 0.2574                                                                     | 0.1917 | 3.9597 | 4.7628 |
| ERROR (+)           | 0.5763                                                                     | 0.3265 | 4.4245 | 5.4308 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 0.3189                                                                     | 0.1348 | 0.4648 | 0.6680 |



## VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN

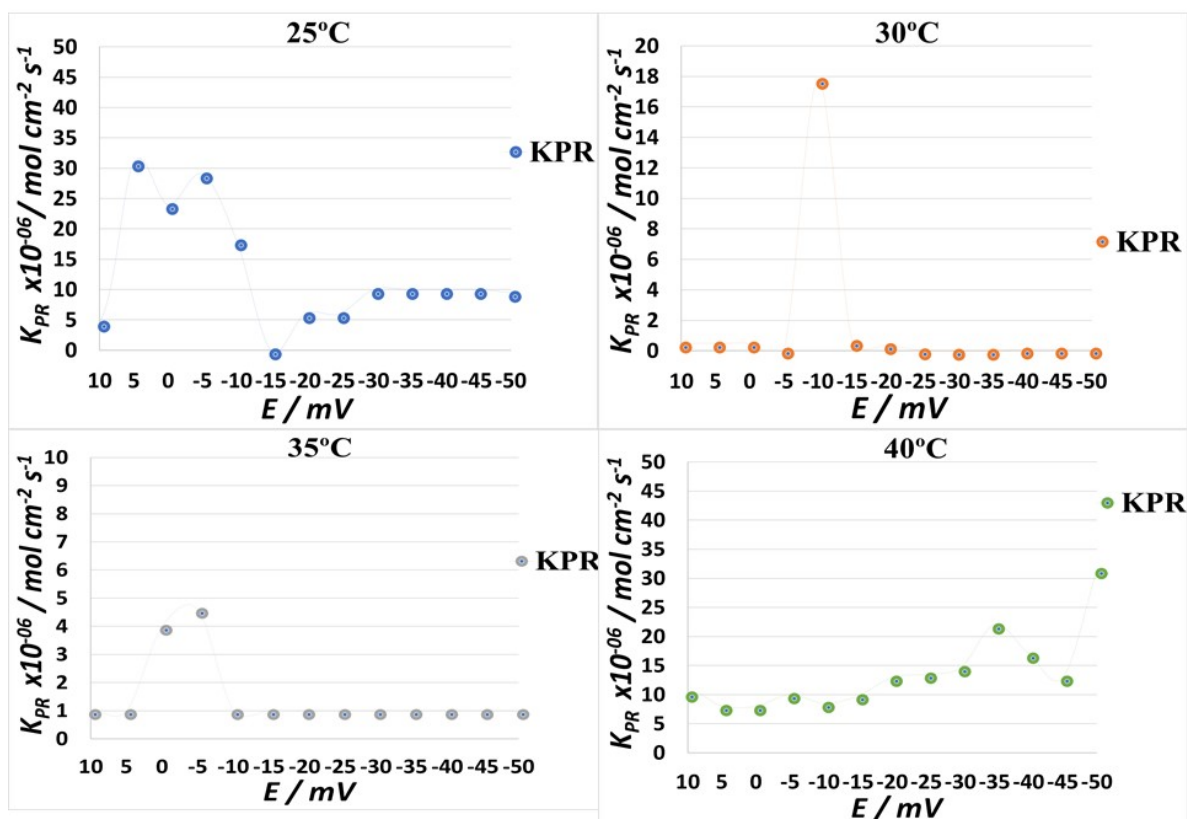


**Figura 6.2.3.3.2** dependencia del parámetro: velocidad de nucleación ( $A$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A22**.

**Tabla 6.22** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro velocidad de nucleación ( $A$ ) para el tercer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Velocidad de nucleación ( $A$ ) |         |        |         |
|---------------------|---------------------------------|---------|--------|---------|
| TEMPERATURA         | 25 °C                           | 30 °C   | 35 °C  | 40 °C   |
| ERROR (-)           | 0.3903                          | -0.0644 | 0.3912 | -2.5795 |
| PROMEDIO            | 1.5931                          | 0.4918  | 0.8388 | 7.8469  |
| ERROR (+)           | 2.7958                          | 1.0481  | 1.2864 | 18.2733 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 1.2027                          | 0.5563  | 0.4476 | 10.4264 |

## CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REDUCCIÓN DE PROTONES

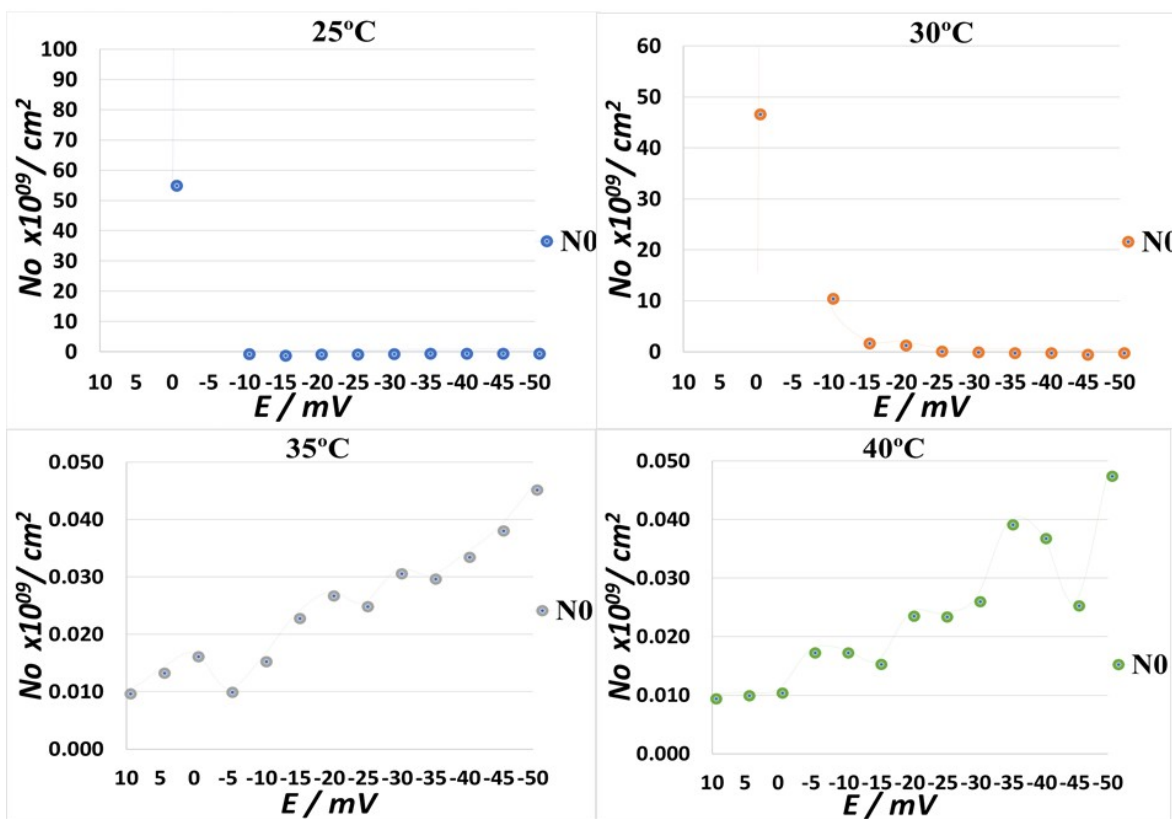


**Figura 6.2.3.3.3** dependencia del parámetro: constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C. Información tomada del **anexo tabla A23**.

**Tabla 6.23** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) para el tercer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Constante de velocidad de reducción de protones<br>( $K_{PR} \times 10^{-08} \text{ mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) |         |        |         |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------|---------|
| TEMPERATURA         | 25 °C                                                                                                             | 30 °C   | 35 °C  | 40 °C   |
| ERROR (-)           | 3.3074                                                                                                            | -3.2754 | 0.2624 | 7.1369  |
| PROMEDIO            | 12.9315                                                                                                           | 1.5977  | 1.5077 | 13.7885 |
| ERROR (+)           | 22.5557                                                                                                           | 6.4708  | 2.7530 | 20.4400 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 9.6241                                                                                                            | 4.8731  | 1.2453 | 6.6516  |

## NÚMERO DE SITIOS ACTIVOS



**Figura 6.2.3.3.4** dependencia del parámetro: número de sitios activos ( $No$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25°C, 30°C, 35°C, y 40°C. Información tomada del **anexo tabla A24**.

**Tabla 6.24** Cálculo del promedio y la desviación estándar del parámetro número de sitios activos ( $No$ ) para el tercer proceso de nucleación del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

|                     | Número de sitios activos ( $No \times 10^{09} cm^2$ ) |         |        |        |
|---------------------|-------------------------------------------------------|---------|--------|--------|
| TEMPERATURA         | 25 °C                                                 | 30 °C   | 35 °C  | 40 °C  |
| ERROR (-)           | 0.3978                                                | -1.3439 | 0.0138 | 0.0119 |
| PROMEDIO            | 0.5955                                                | 2.1451  | 0.0249 | 0.0238 |
| ERROR (+)           | 0.7932                                                | 5.6341  | 0.0360 | 0.0357 |
| DESVIACIÓN ESTÁNDAR | 0.1977                                                | 3.4890  | 0.0111 | 0.0119 |

## Referencias

- [1] M. Palomar-Pardavé, B. Scharifker, E. Arce y M. Romero-Romo, «Nucleation and Diffusion controlled growth of electroactive centers reduction of protons during cobalt electrodeposition,» *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 4736-4745, 2005.
- [2] B. Scharifker y G. Hills, «Theoretical and experimental studies of multiple nucleation,» *electrochimica acta*, vol. 28, nº 2, pp. 879-889, 1983.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

#### Conclusiones

- Mediante el estudio voltamperométrico; fue posible obtener información sobre el efecto de la temperatura sobre la energía necesaria para que se desarrollen los procesos de electrocristalización y nucleación de Pt sobre la superficie del electrodo, dando como resultado para el sistema 1 un requerimiento energético mayor para el desarrollo de ambos procesos en el siguiente orden:  $35\text{ }^{\circ}\text{C} < 30\text{ }^{\circ}\text{C} < 25\text{ }^{\circ}\text{C} < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sin embargo, para el sistema 2 el efecto resultó en el siguiente orden:  $25\text{ }^{\circ}\text{C} < 40\text{ }^{\circ}\text{C} < 30\text{ }^{\circ}\text{C} < 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En cambio, para el sistema 3 el aumento de la temperatura favorece tanto el proceso de electrocristalización como de nucleación, dando un orden de menor a mayor energía en este sentido:  $40\text{ }^{\circ}\text{C} < 35\text{ }^{\circ}\text{C} < 30\text{ }^{\circ}\text{C} < 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Tomando en cuenta el comportamiento tanto en la región anódica como catódica de los voltamperogramas registrados, se observa que: el sistema 2 presenta propiedades catalíticas debido a la reducción de hidrógeno que muestra en el sentido catódico; y el sistema 3 muestra procesos de nucleación y crecimiento considerablemente estables ya que no se presenta la disolución de estos en la región anódica.
- A partir de los voltamperogramas obtenidos, considerando la velocidad de barrido se determinó que el proceso de electrodeposición de platino

sobre carbón vítreo para los tres sistemas a las diferentes temperaturas de trabajo (25°C, 30°C, 35°C y 40°C), está controlado por difusión.

- Las curvas  $j-t$  obtenidas experimentalmente muestran: que el sistema 1 está asociado a dos procesos de nucleación y crecimiento, el sistema 2 solo a uno y el sistema 3 presenta tres señales.
- El efecto de la temperatura en la cantidad de corriente registrada para el sistema 1 sigue este orden  $40^{\circ}\text{C} < 25^{\circ}\text{C} < 30^{\circ}\text{C} < 35^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, en el sistema dos se presenta de tal manera que:  $25^{\circ}\text{C} < 35^{\circ}\text{C} < 30^{\circ}\text{C} < 40^{\circ}\text{C}$ . Y en el sistema 3 el incremento en la corriente es con respecto al aumento de la temperatura ( $25^{\circ}\text{C} < 30^{\circ}\text{C} < 35^{\circ}\text{C} < 40^{\circ}\text{C}$ ).
- A partir de los criterios establecidos por Scharifker et. al. Se determinó que los sistemas 1, 2 y 3 se ajustan a una nucleación de tipo progresiva.
- El estudio cronoamperométrico realizado a los transitorios del sistema 1, 2 y 3 reveló que el proceso de deposición de platino sigue el modelo teórico propuesto por Palomar-Pardavé de tipo tridimensional y que permite considerar el proceso de reducción de hidrógeno observado en el sistema 2.
- A partir del modelo de Palomar-Pardavé se determinaron los parámetros cinéticos ( $D$ ,  $N_0$ ,  $K_{PR}$  y  $A$ ) a los múltiples procesos de nucleación y crecimiento presentes en los sistemas 1, 2 y 3, donde:

- El coeficiente de difusión ( $D$ ) a lo largo de todo el estudio mantiene una tendencia a permanecer constante. Donde el valor promedio más alto de este parámetro se obtiene en el sistema 2 a una temperatura de 35 °C.
- La velocidad de nucleación ( $A$ ) tiende a aumentar con respecto al sobrepotencial y en promedio el sistema 2 a una temperatura de 35 °C resulta ser más rápido.
- La constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) mostro durante el estudio una tendencia a aumentar con respecto al sobrepotencial obteniendo la mayor cantidad a una temperatura de 40 °C dentro del sistema 2.
- El valor promedio más alto para el parámetro número de sitios activos ( $No$ ) se obtuvo a una temperatura de 40 °C dentro del primer proceso de nucleación del sistema 3.

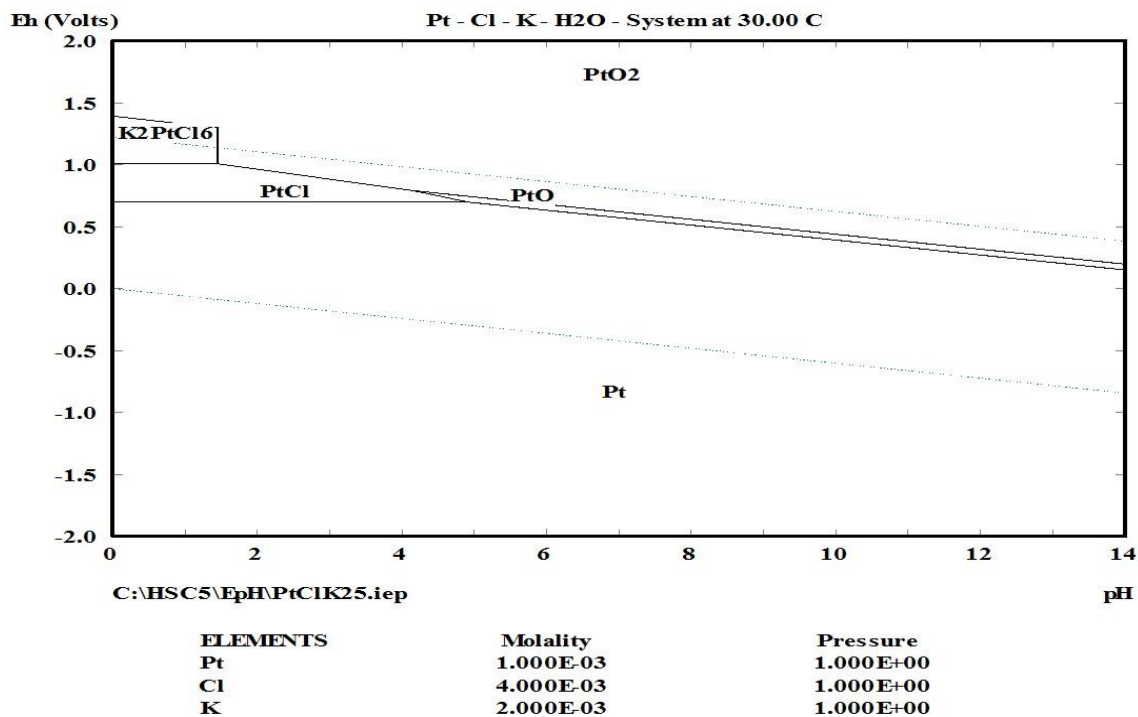
## **Perspectivas**

- Realizar un estudio tanto voltamperométrico como cronoamperométrico aumentando la concentración de Pt a 0.05 M ( $K_2PtCl_4$ ) y a 0.1 M ( $K_2PtCl_4$ ) para determinar si es posible obtener comportamientos como el observado en el sistema 3.
- Realizar un estudio de tipo morfológico para poder obtener una mayor visualización y análisis de los múltiples procesos de nucleación y crecimiento sobre la superficie del electrodo.

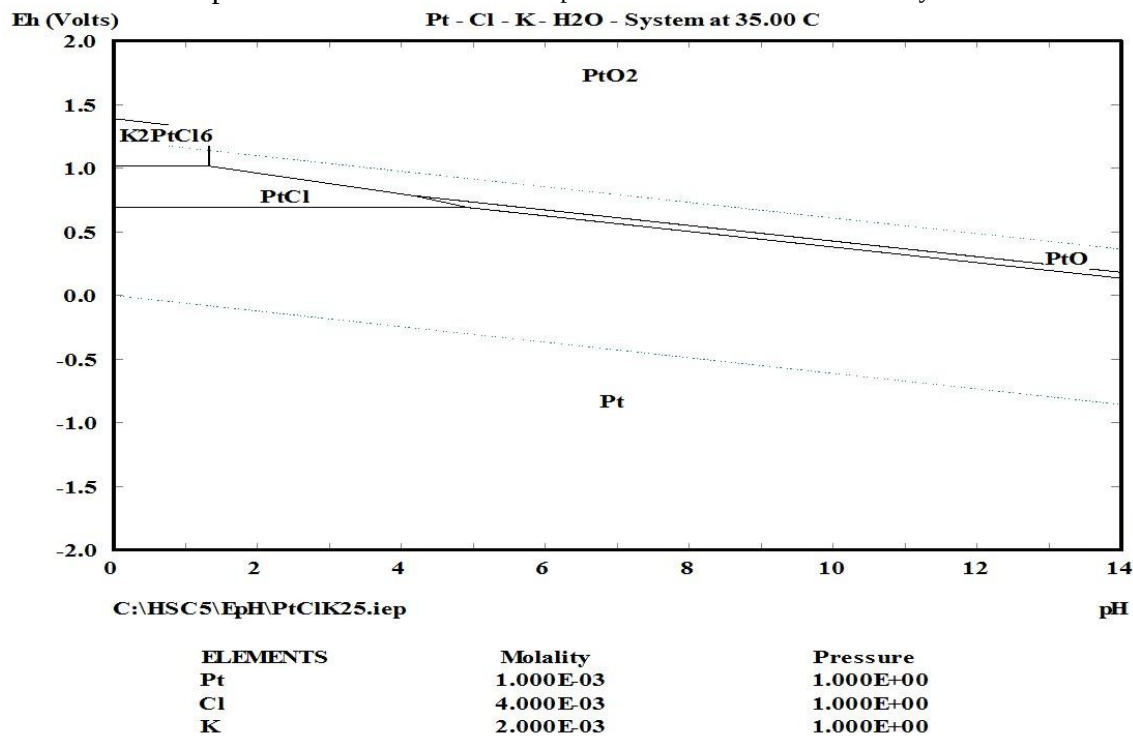
- Realizar este estudio sobre otro tipo de substratos (electrodos de Pt, HOPG, fibra de carbono) y realizar una comparación de los resultados obtenidos.
- Debido a las propiedades de los depósitos (catálisis y estabilidad), realizar un estudio para la degradación de fármacos aplicando este tipo de deposiciones electroquímicas.



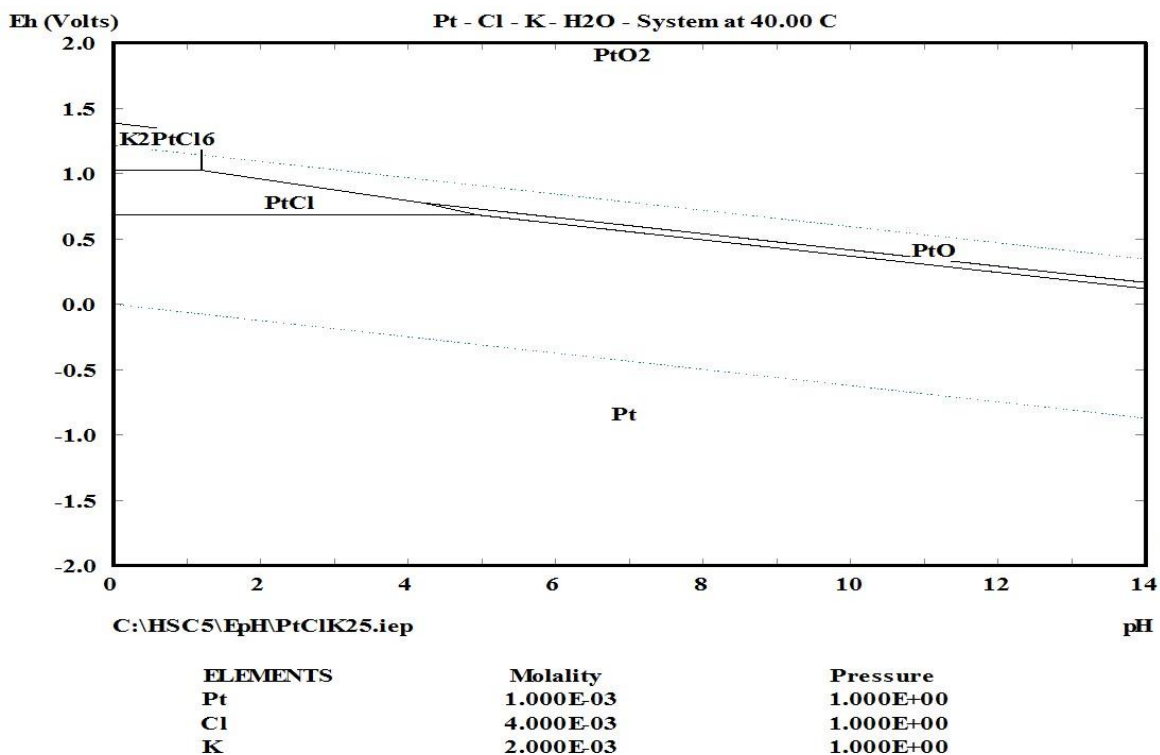
## ANEXOS



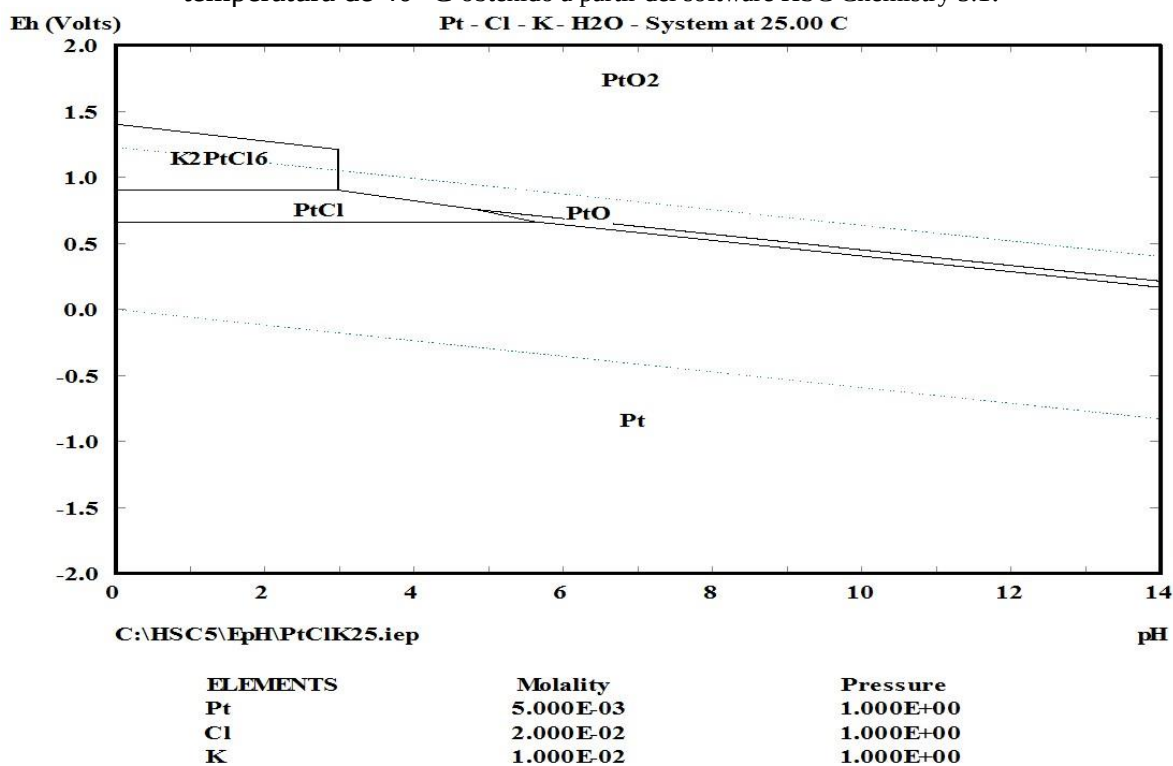
**Figuras A1.** Diagrama de Pourbaix para el sistema 1 (CV/0.001 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a la temperatura de 30 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.



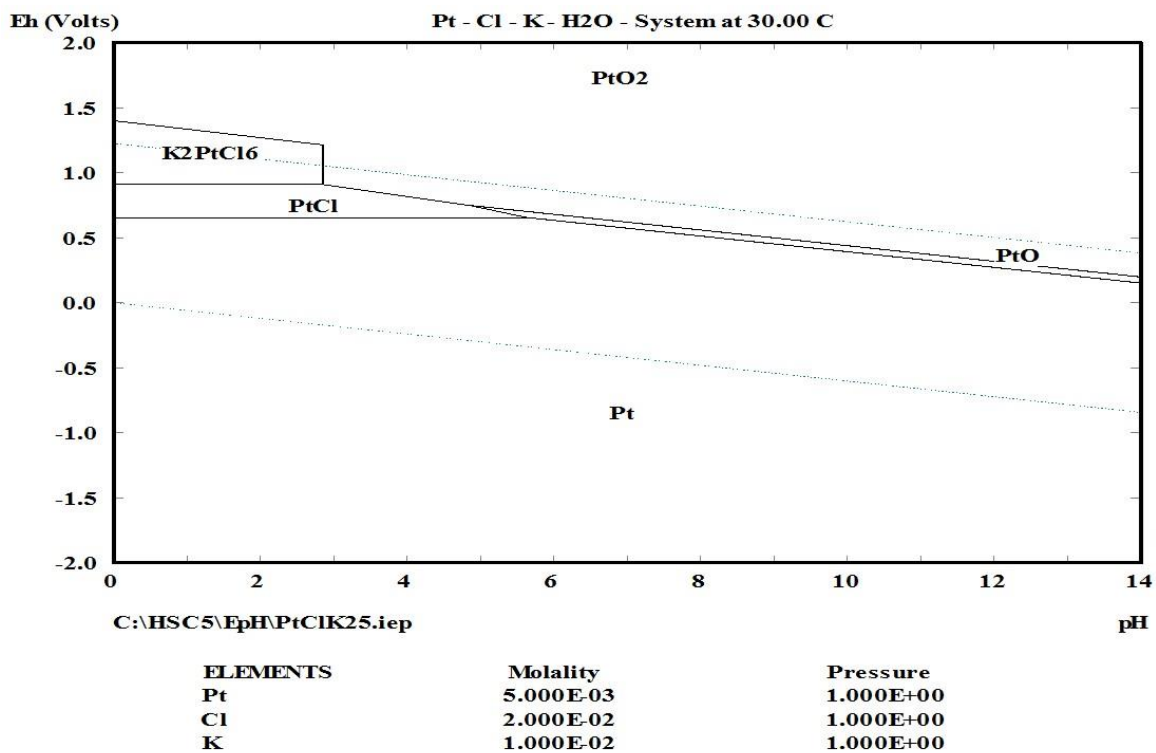
**Figuras A2.** Diagrama de Pourbaix para el sistema 1 (CV/0.001 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a la temperatura de 35 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.



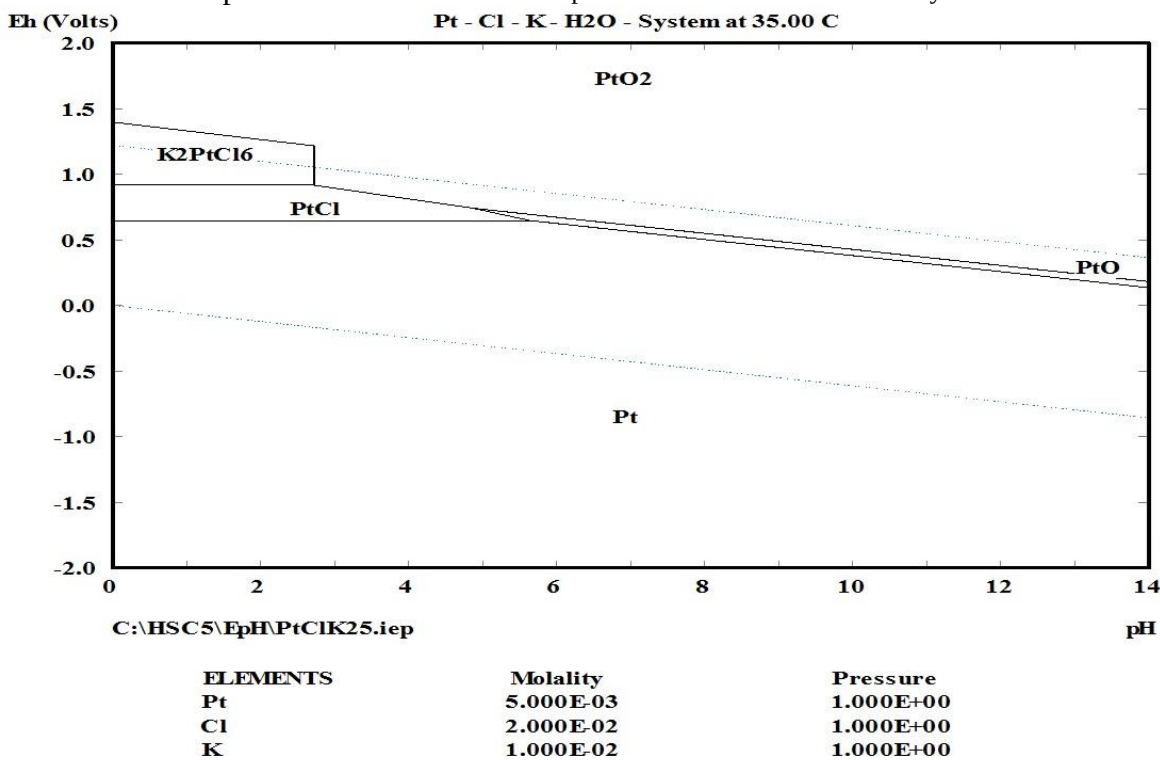
**Figuras A3.** Diagrama de Pourbaix para el sistema 1 (CV/0.001 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a la temperatura de 40 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.



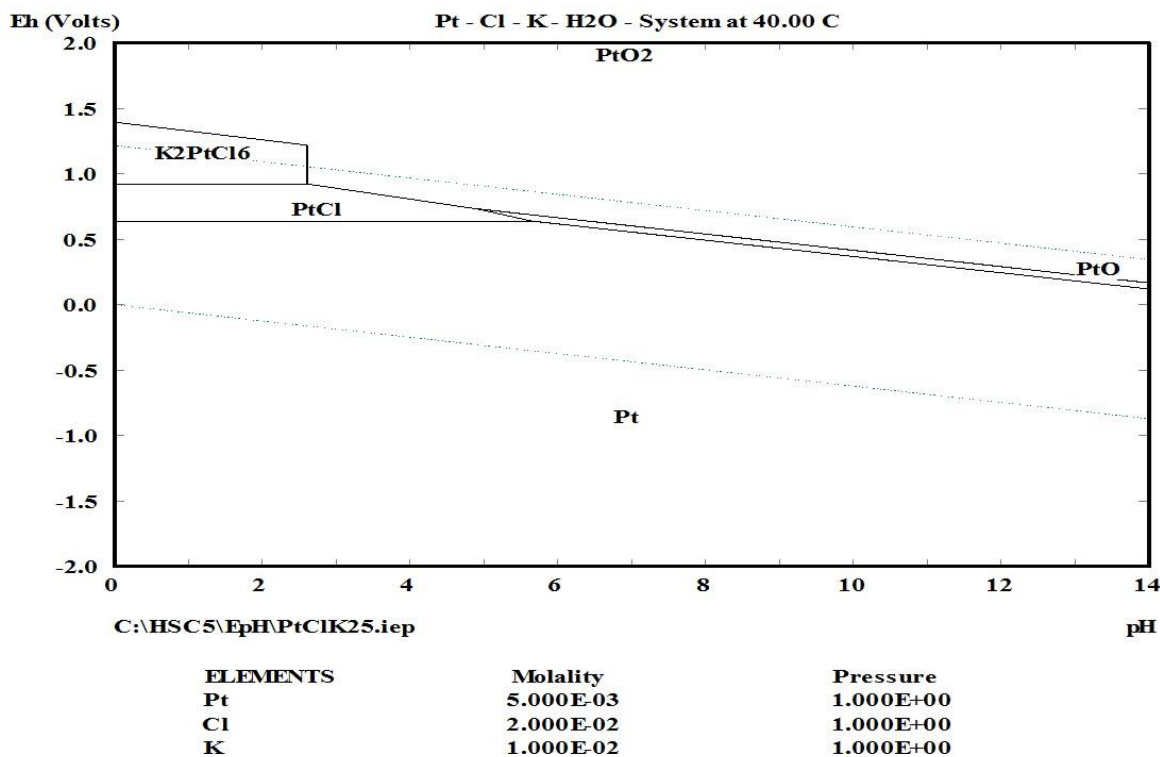
**Figuras A4.** Diagrama de Pourbaix para el sistema 2 (CV/0.005 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a la temperatura de 25 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.



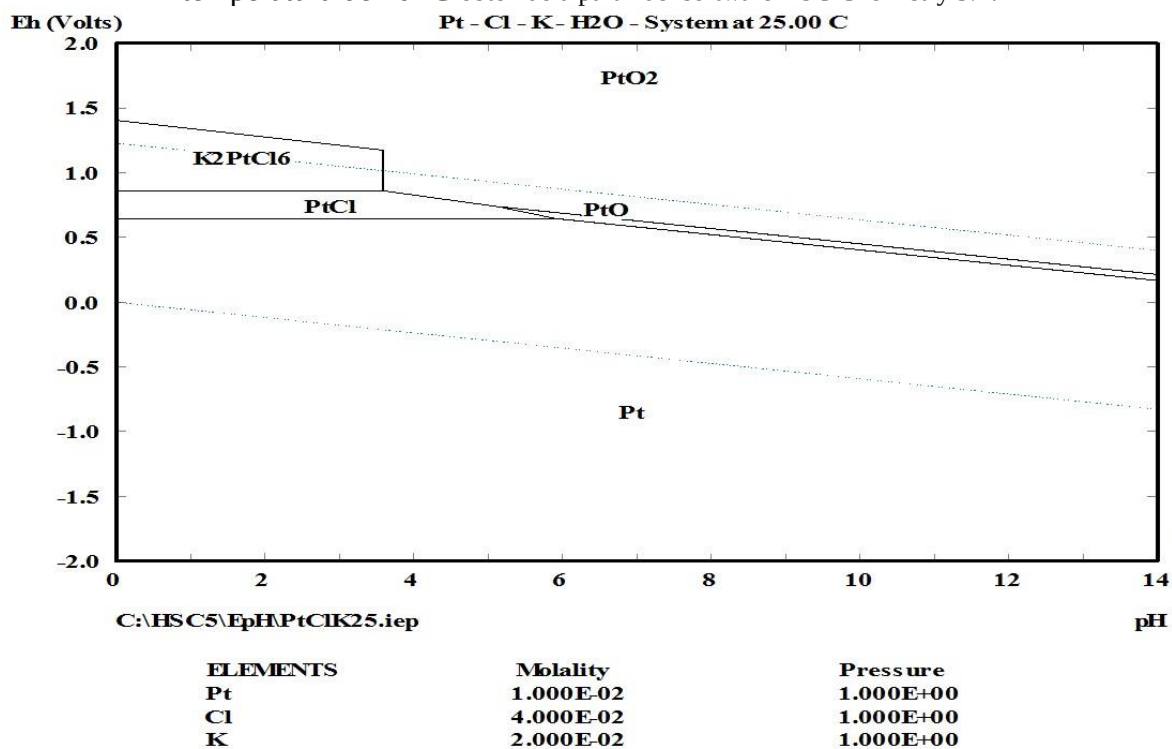
**Figuras A5.** Diagrama de Pourbaix para el sistema 2 (CV/0.005 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a la temperatura de 30 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.



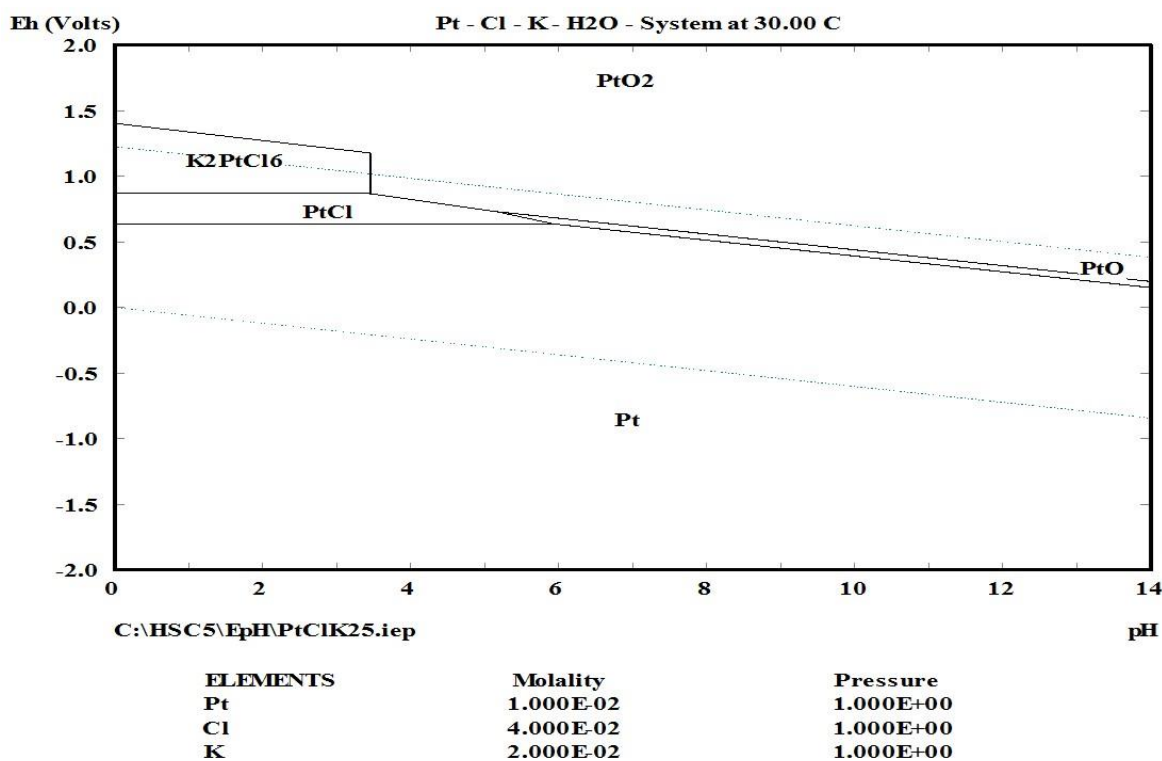
**Figuras A6.** Diagrama de Pourbaix para el sistema 2 (CV/0.005 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a la temperatura de 35 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.



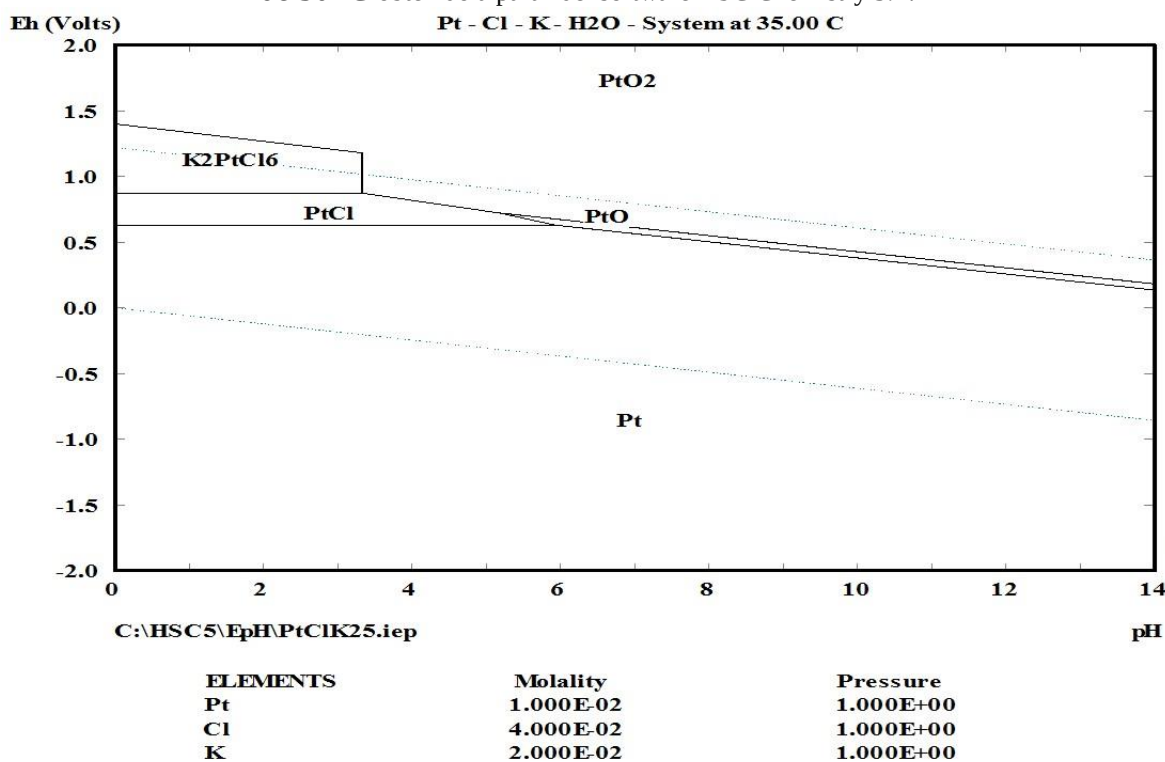
**Figuras A7.** Diagrama de Pourbaix para el sistema 2 (CV/0.005 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a la temperatura de 40 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.



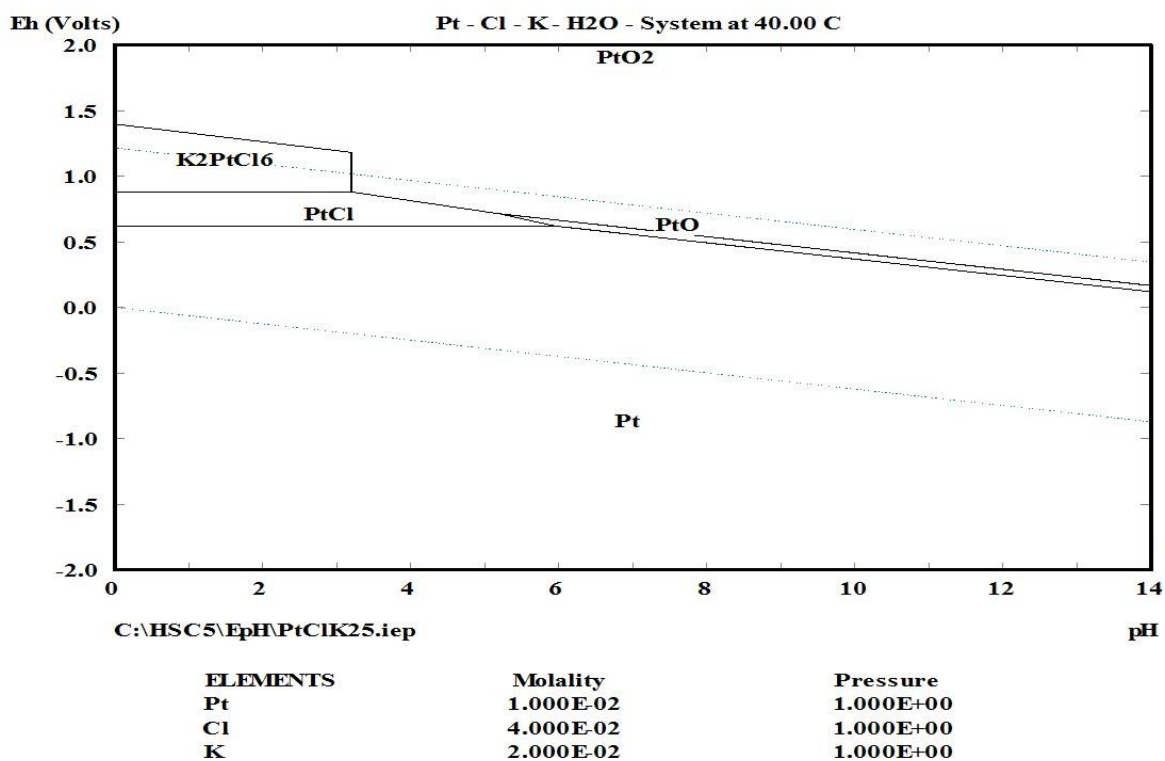
**Figuras A8.** Diagrama de Pourbaix para el sistema 3 (CV/0.01 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a la temperatura de 25 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.



**Figuras A9.** Diagrama de Pourbaix para el sistema 3 (CV/0.01 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a la temperatura de 30 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.

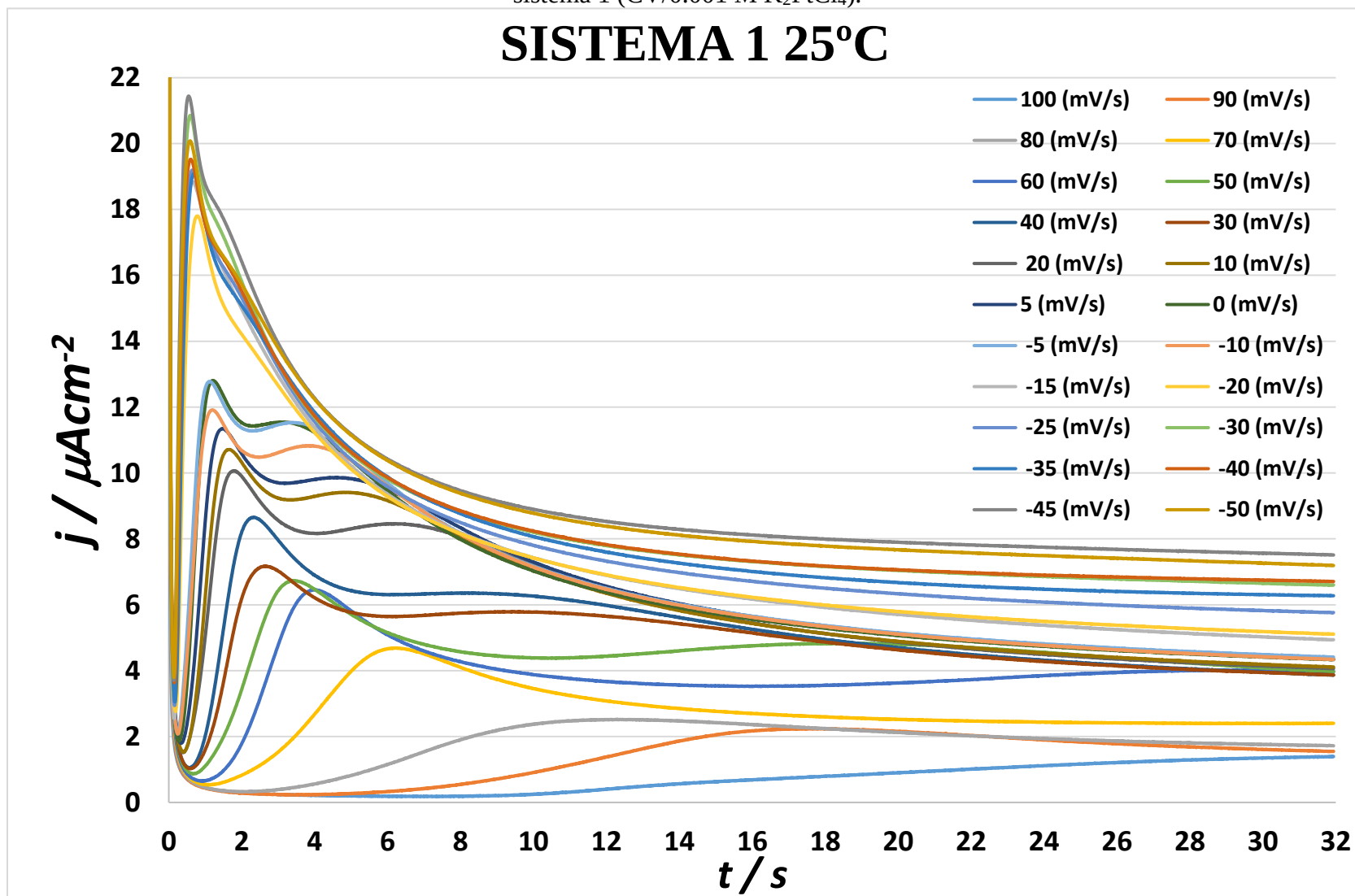


**Figuras A10.** Diagrama de Pourbaix para el sistema 3 (CV/0.01 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a la temperatura de 35 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.

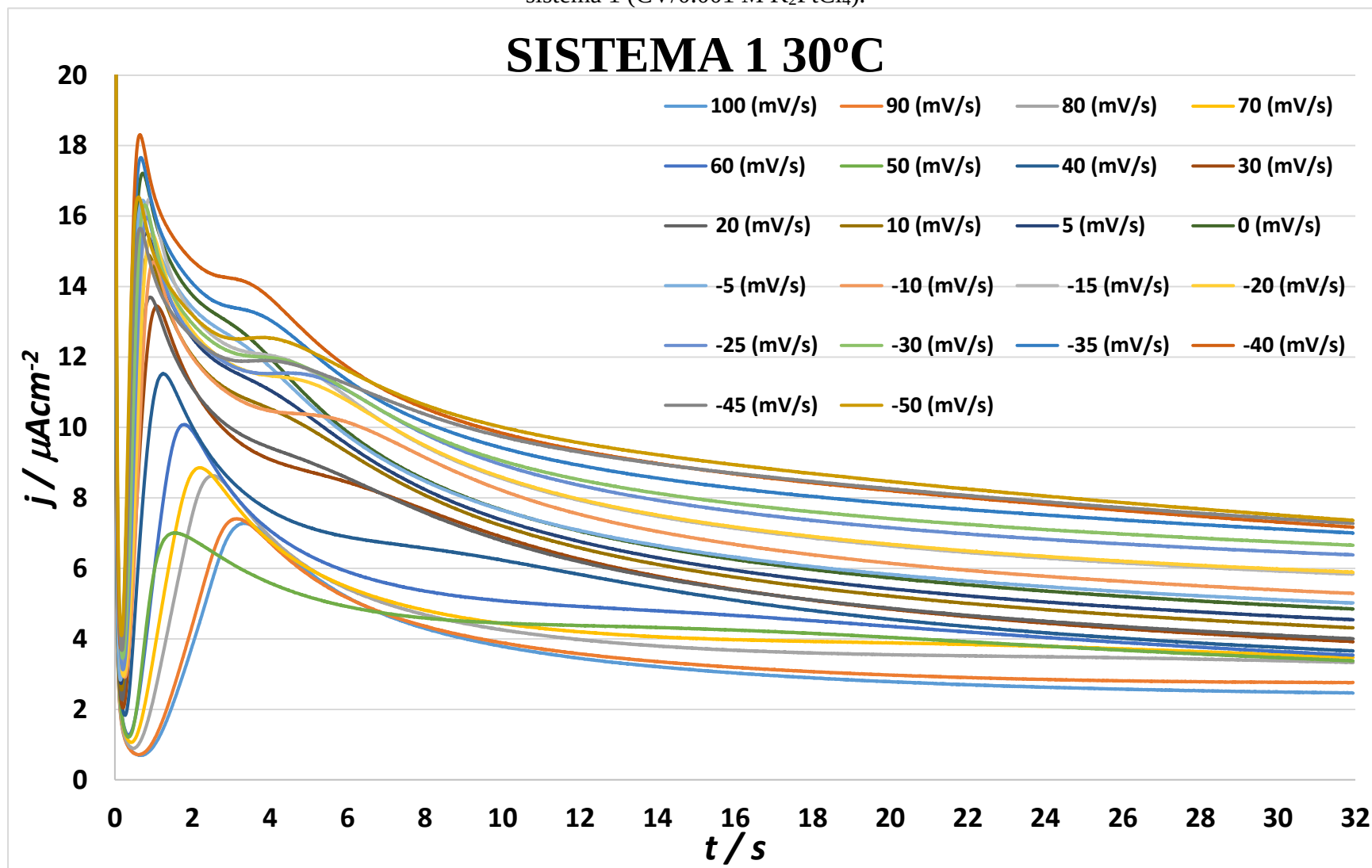


**Figuras A11.** Diagrama de Pourbaix para el sistema 3 (CV/0.01 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a la temperatura de 40 °C obtenido a partir del software HSC Chemistry 5.1.

**Figura A12** Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 mV a una temperatura de 25 °C para el sistema 1 (CV/0.001 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).

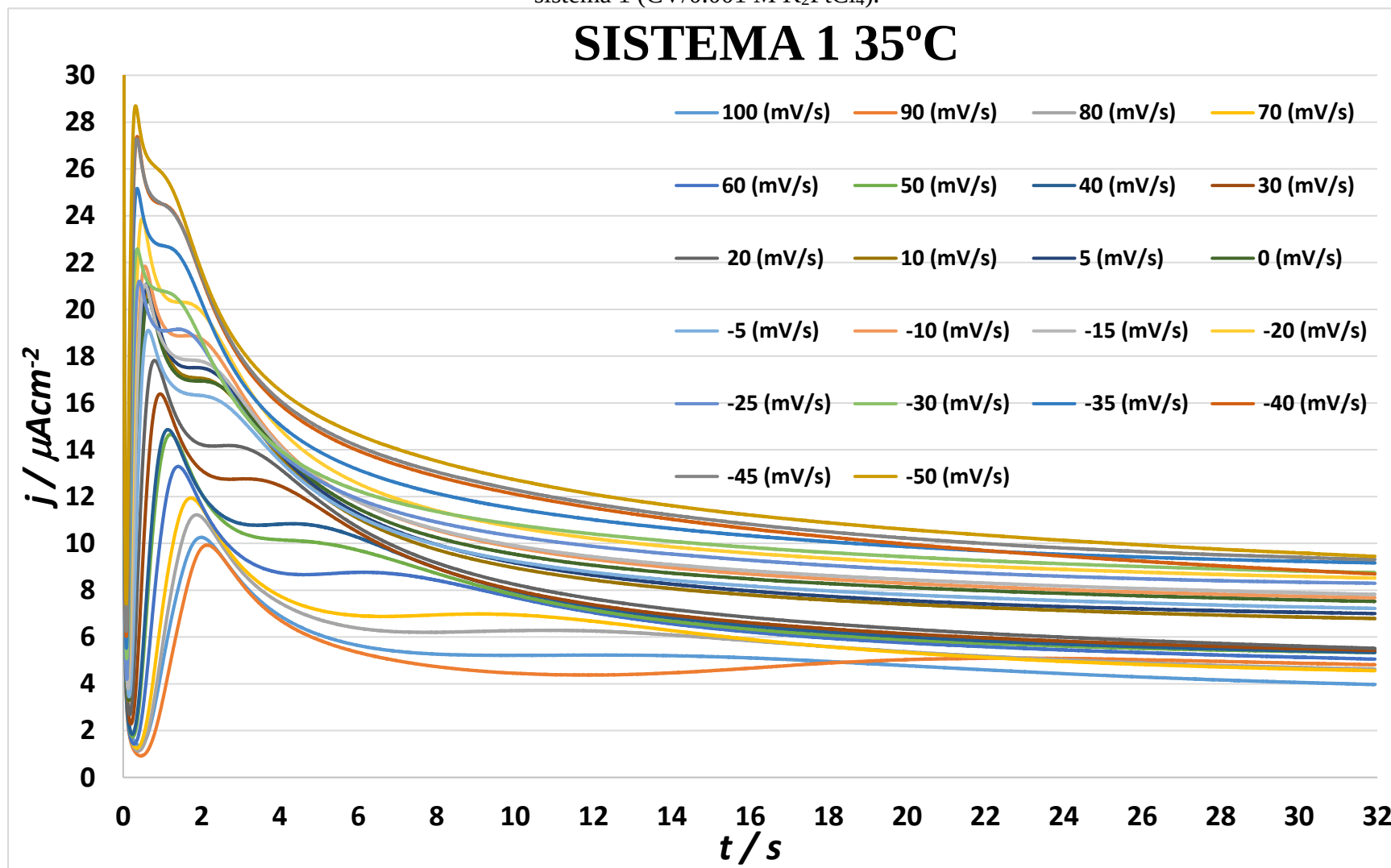


**Figura A13** Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 mV a una temperatura de 30 °C para el sistema 1 (CV/0.001 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).

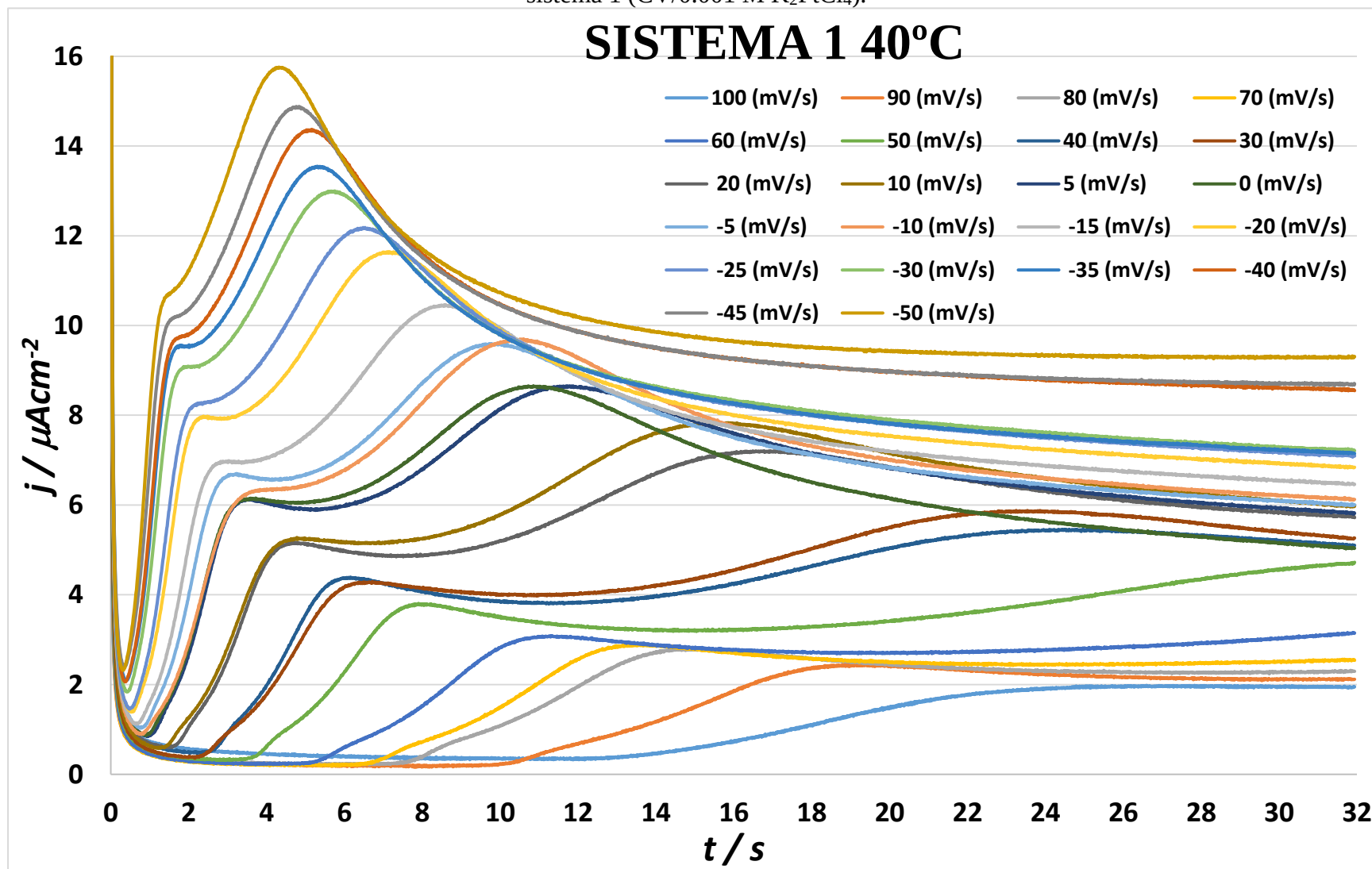




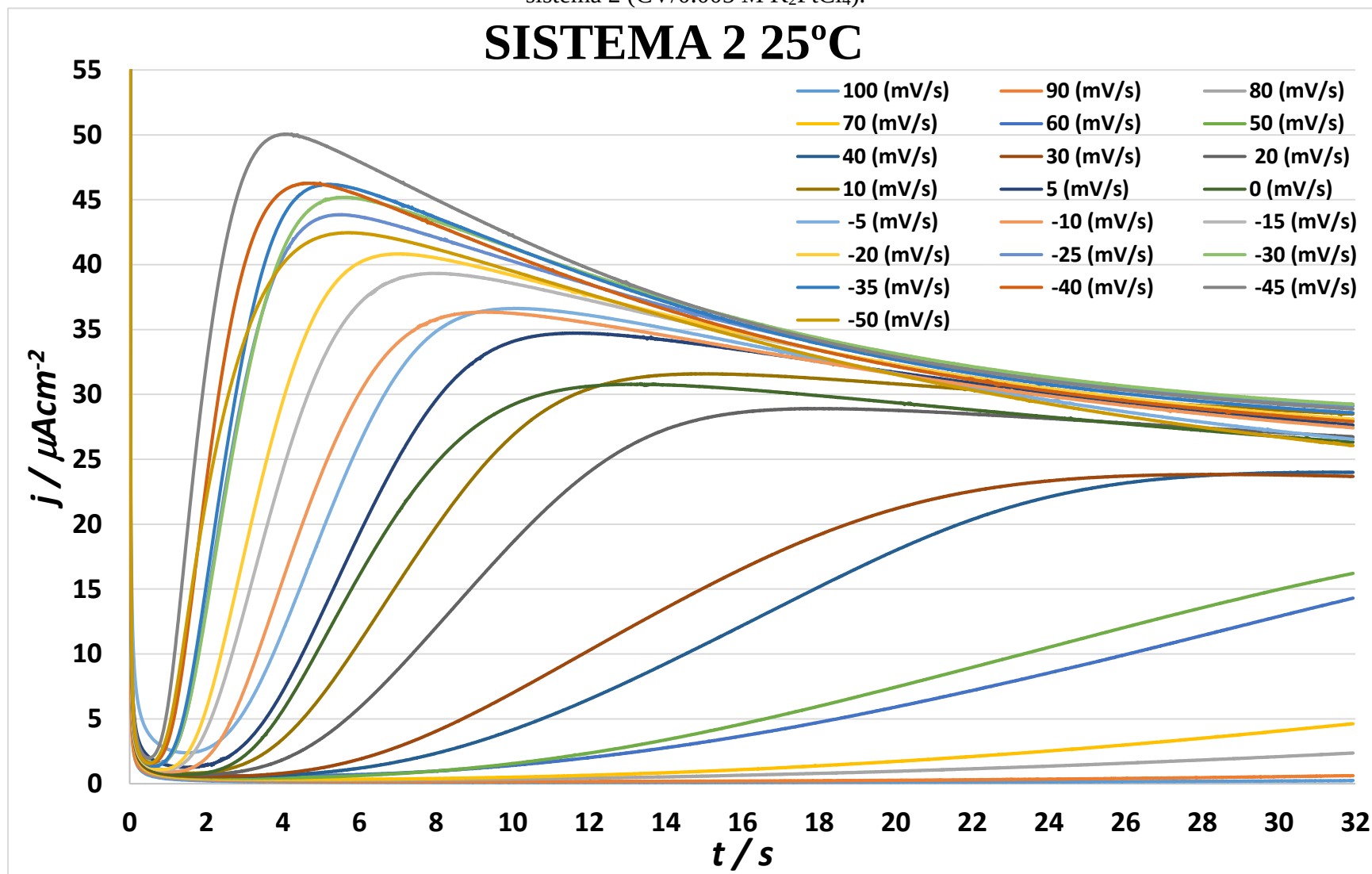
**Figura A14** Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 mV a una temperatura de 35 °C para el sistema 1 (CV/0.001 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).



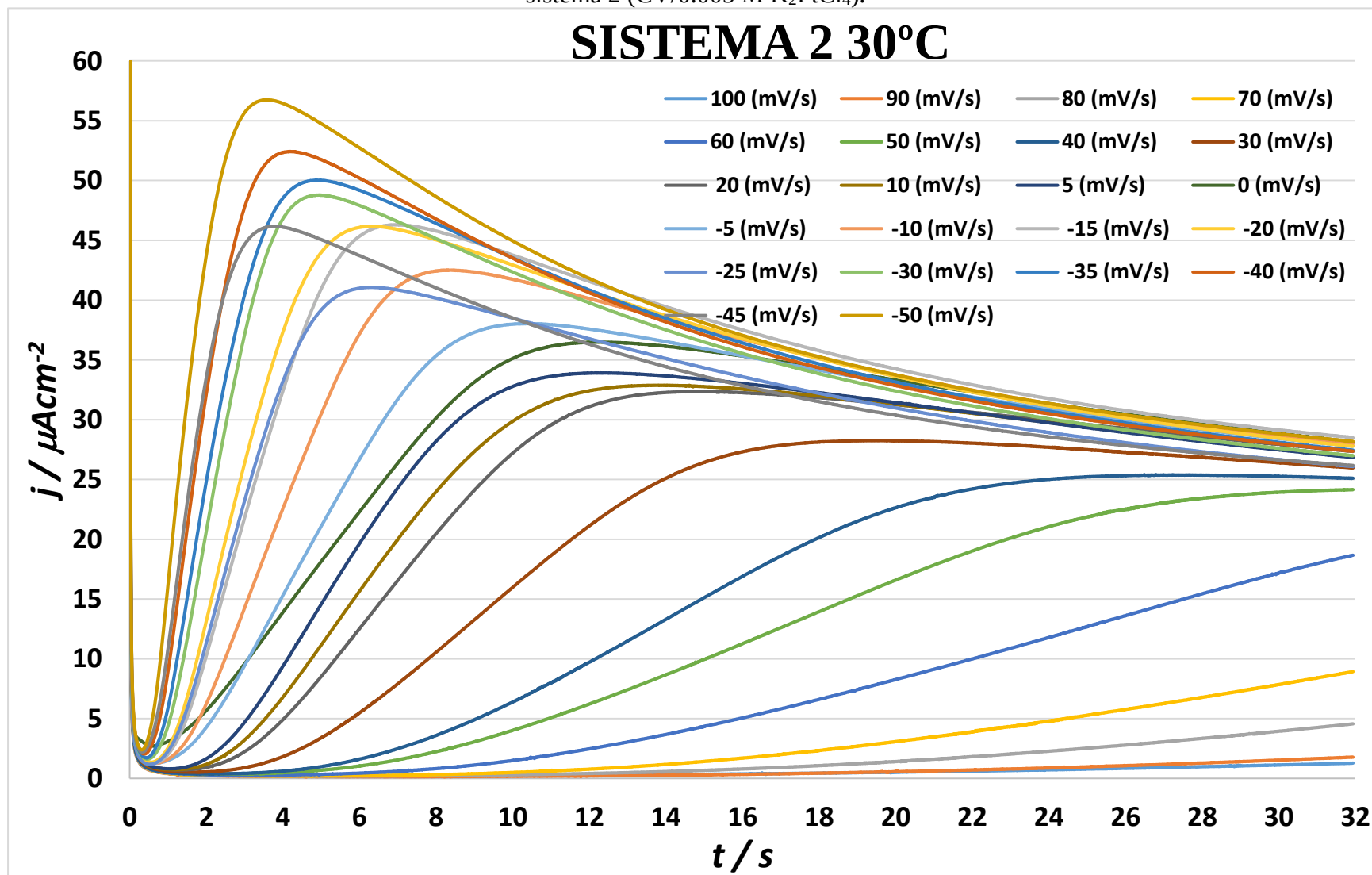
**Figura A15** Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 mV a una temperatura de 40 °C para el sistema 1 (CV/0.001 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).



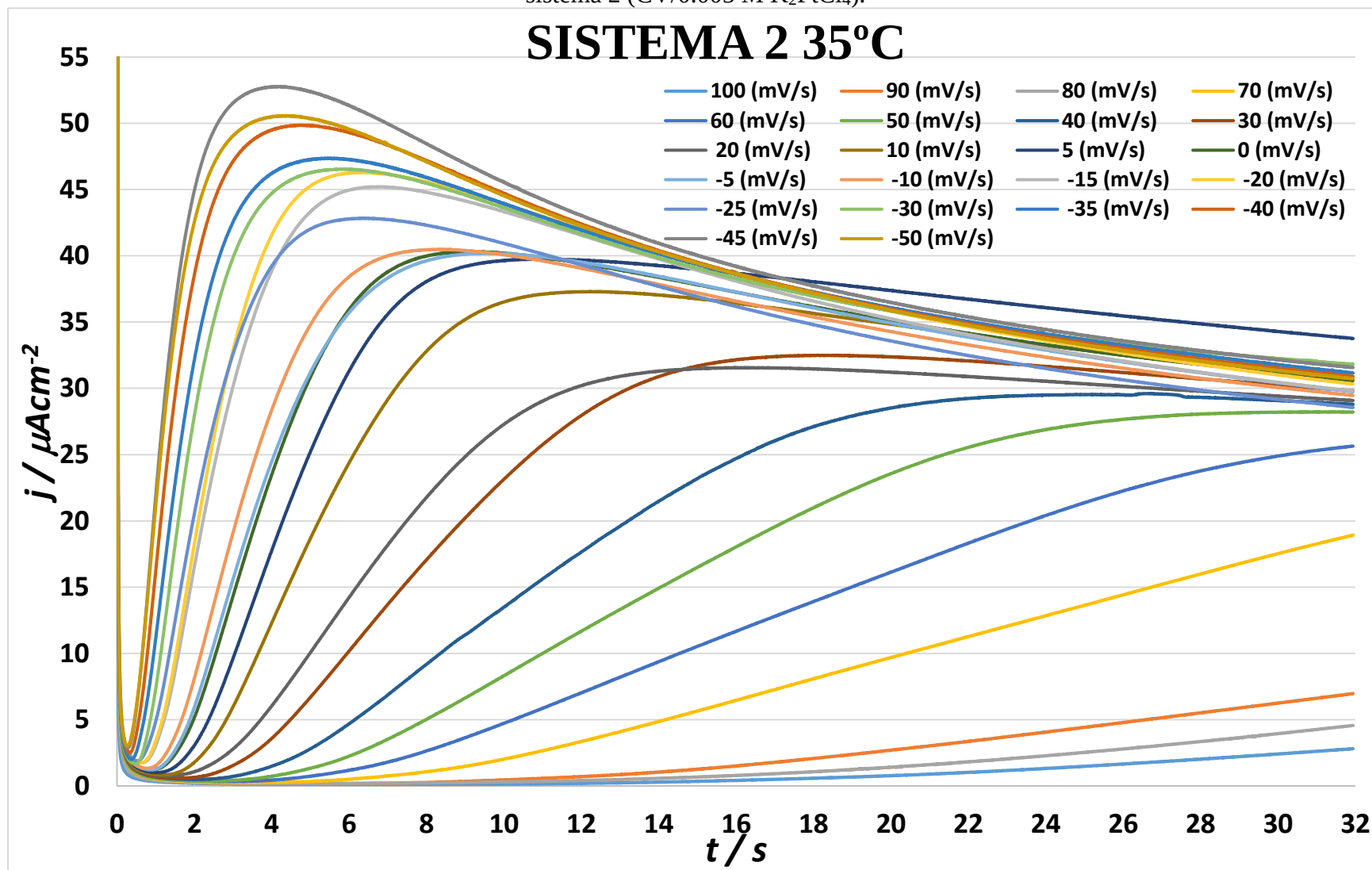
**Figura A16** Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 mV a una temperatura de 25 °C para el sistema 2 (CV/0.005 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).



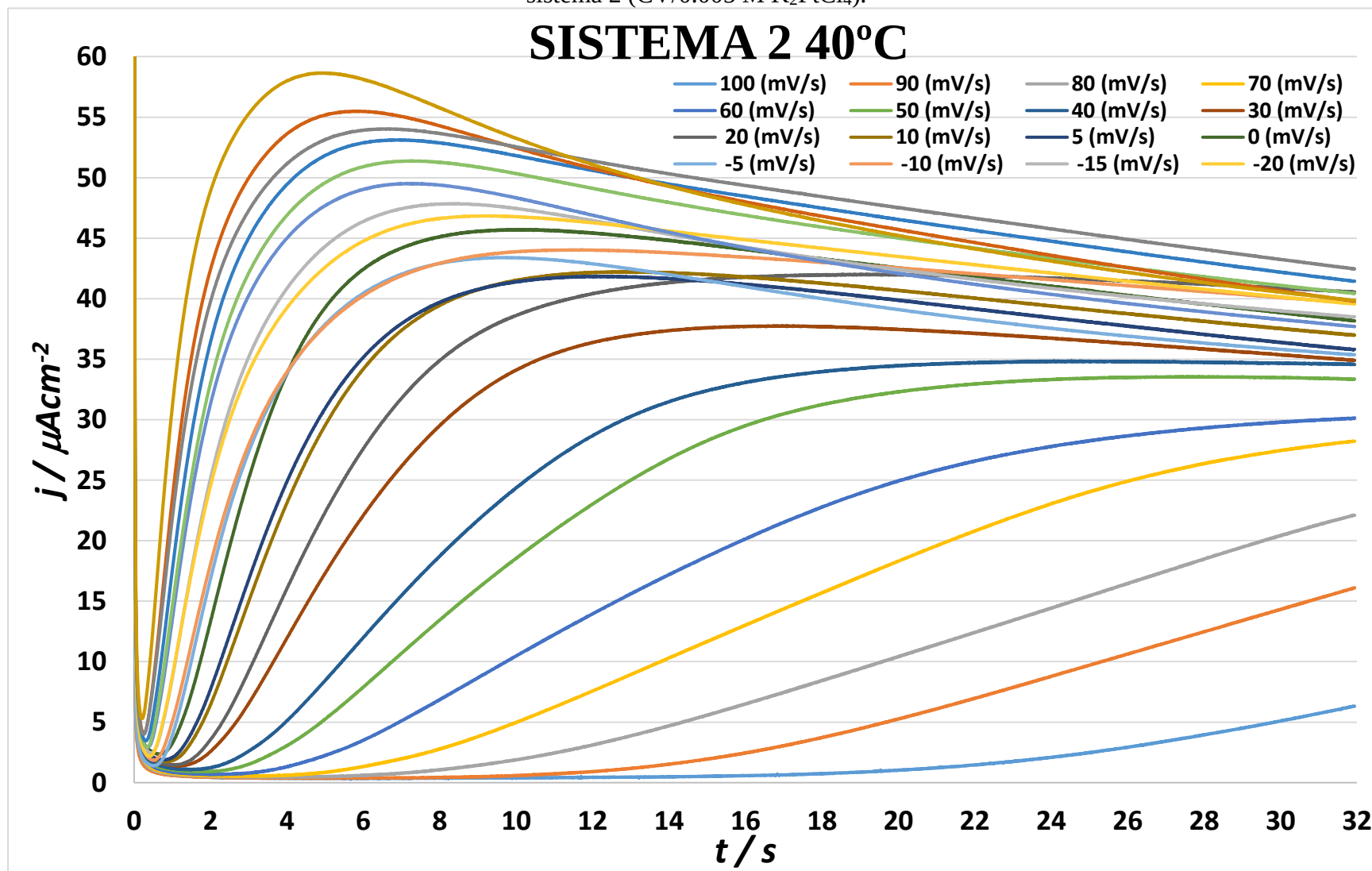
**Figura A17** Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 mV a una temperatura de 30 °C para el sistema 2 (CV/0.005 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).



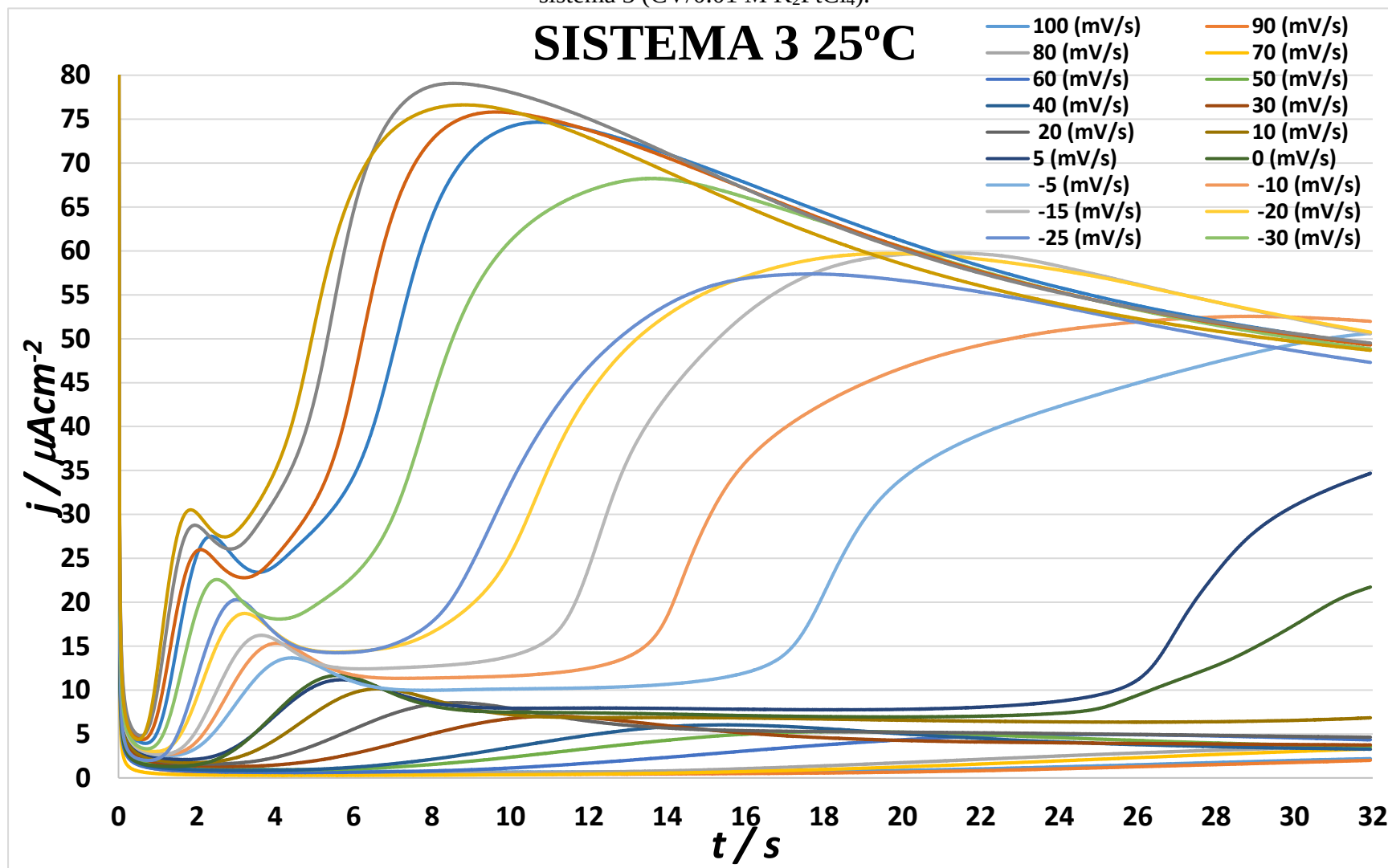
**Figura A18** Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 mV a una temperatura de 35 °C para el sistema 2 (CV/0.005 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).



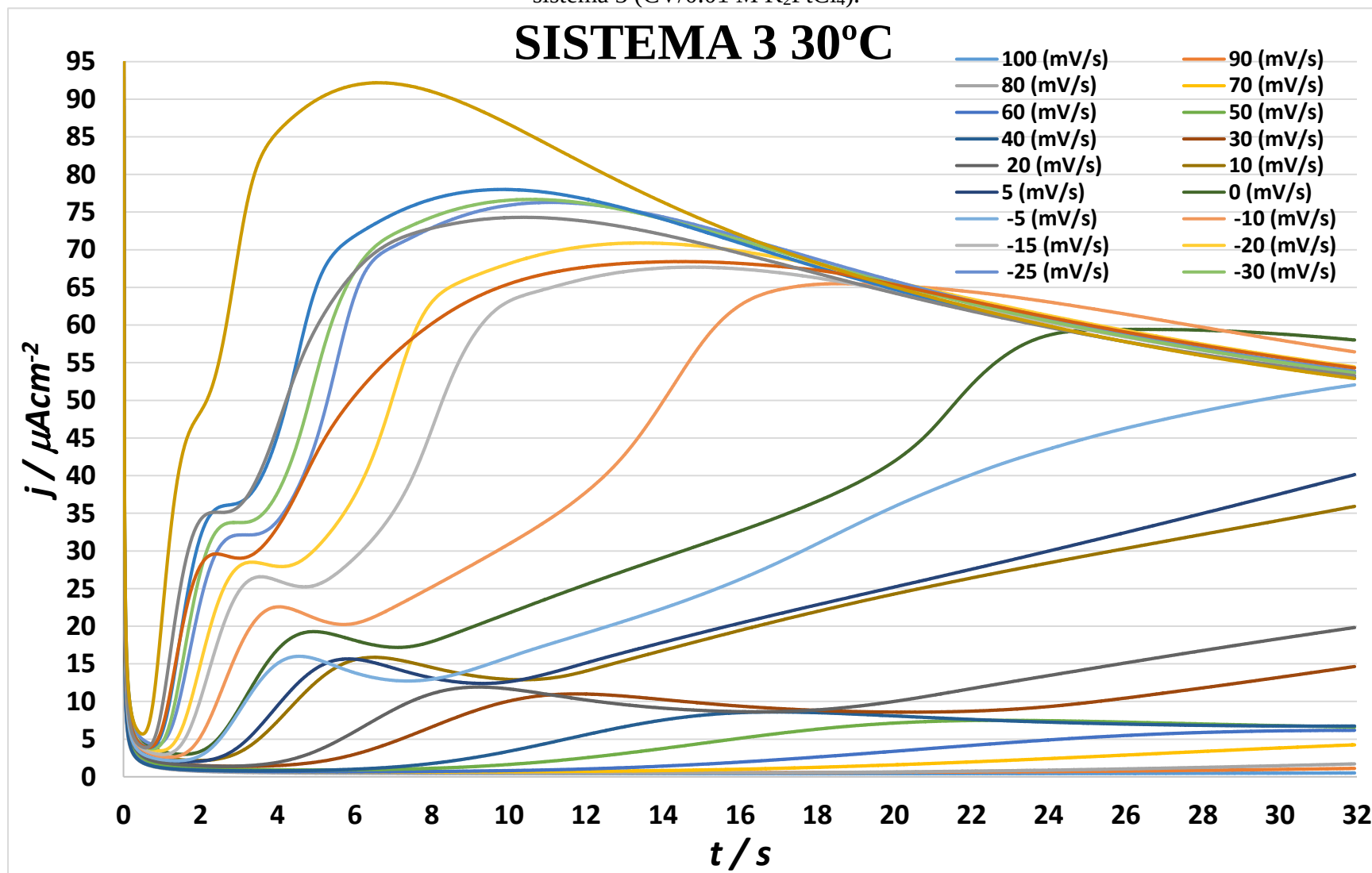
**Figura A19** Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 mV a una temperatura de 40 °C para el sistema 2 (CV/0.005 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).



**Figura A20** Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 mV a una temperatura de 25 °C para el sistema 3 (CV/0.01 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).

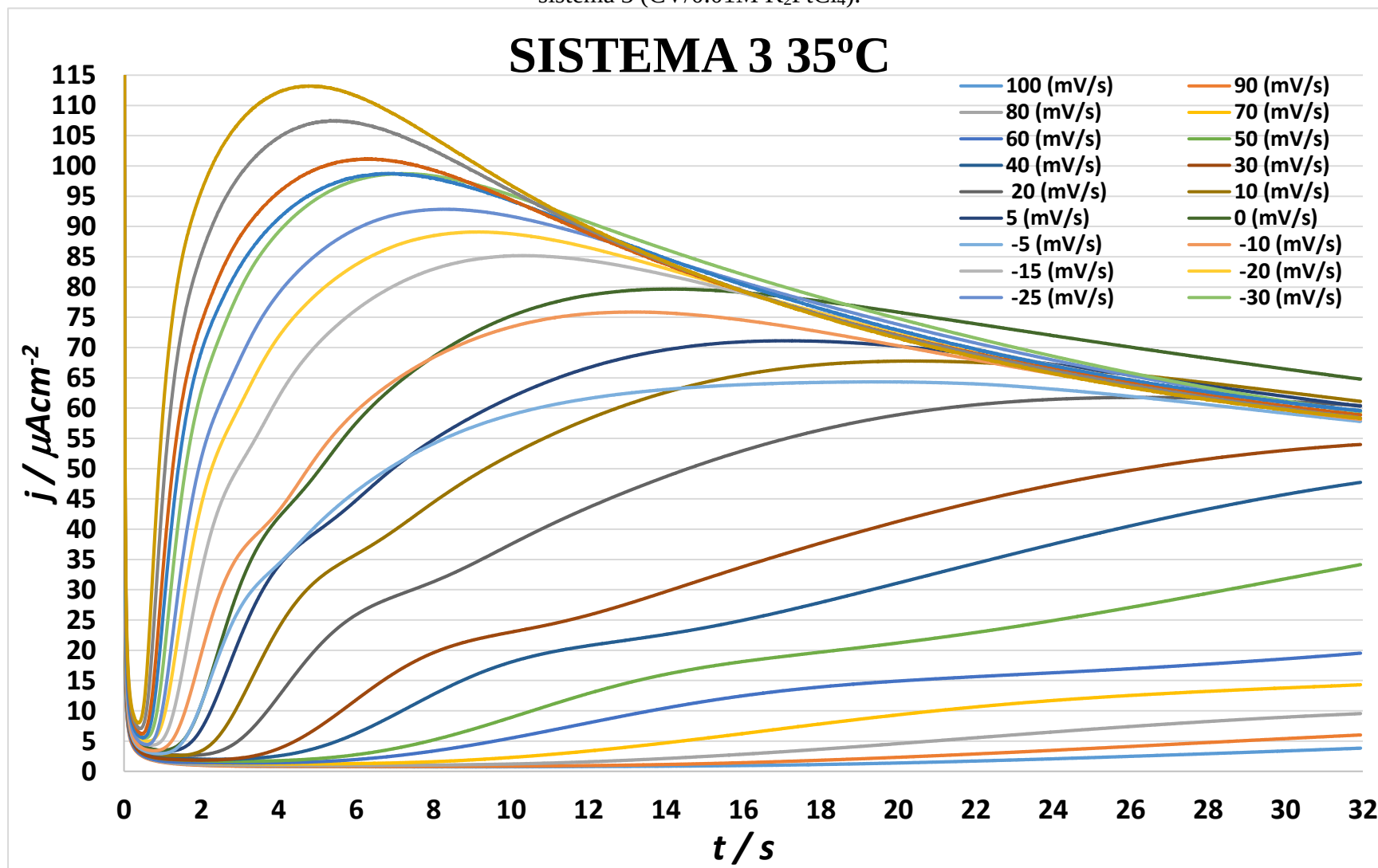


**Figura A21** Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 mV a una temperatura de 35 °C para el sistema 3 (CV/0.01 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).

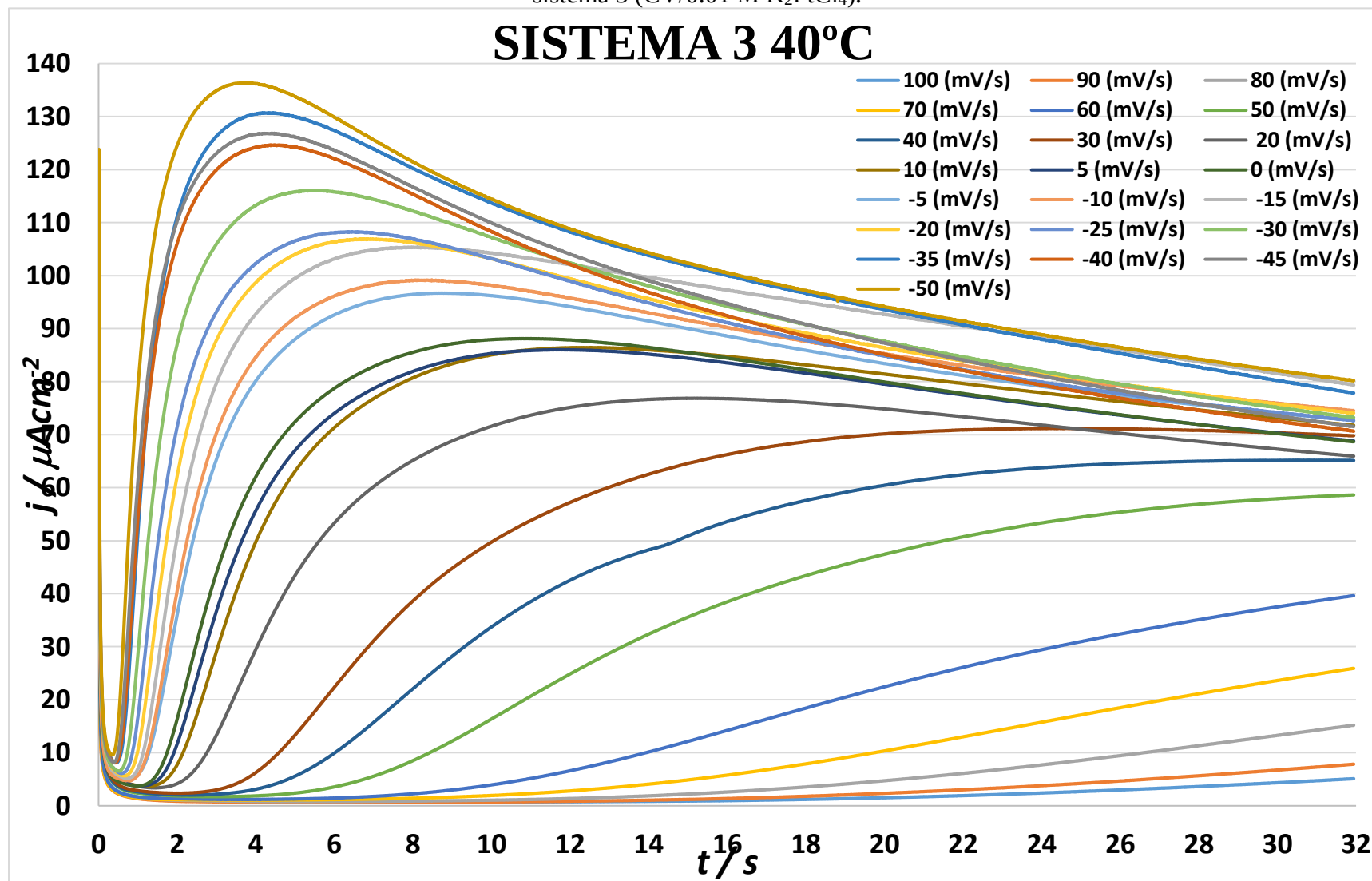




**Figura A22** Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 mV a una temperatura de 35°C para el sistema 3 (CV/0.01M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).



**Figura A23** Transitorios de Pt sobre CV obtenidos en un rango de potencial de 100 a -50 mV a una temperatura de 40 °C para el sistema 3 (CV/0.01 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>).



**Tabla A1.** Valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Coeficiente de difusión ( $D \times 10^{-08} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $E \text{ (mV)}$                                                            | 25°C  | 30°C  | 35°C  | 40°C  |
| 10                                                                          | 1.607 | 1.898 | 2.525 | 0.844 |
| 5                                                                           | 1.677 | 2.027 | 2.242 | 1.195 |
| 0                                                                           | 1.774 | 2.242 | 2.027 | 1.215 |
| -5                                                                          | 1.774 | 2.160 | 1.823 | 0.683 |
| -10                                                                         | 1.898 | 1.701 | 2.297 | 0.683 |
| -15                                                                         | 2.887 | 1.873 | 1.538 | 0.761 |
| -20                                                                         | 1.654 | 1.725 | 1.701 | 0.930 |
| -25                                                                         | 1.538 | 1.654 | 1.021 | 0.930 |
| -30                                                                         | 1.654 | 1.654 | 1.215 | 0.930 |
| -35                                                                         | 1.823 | 1.774 | 1.654 | 1.021 |
| -40                                                                         | 1.848 | 1.774 | 1.898 | 0.356 |
| -45                                                                         | 1.848 | 1.021 | 1.898 | 0.379 |
| -50                                                                         | 1.654 | 1.058 | 1.898 | 0.437 |

**Tabla A2** Valores del coeficiente de difusión ( $A$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Velocidad de nucleación ( $A$ ) |      |       |       |       |
|---------------------------------|------|-------|-------|-------|
| $E$ (mV)                        | 25°C | 30°C  | 35°C  | 40°C  |
| 10                              | 0.26 | 0.04  | 0.066 | 0.05  |
| 5                               | 0.27 | 0.043 | 0.079 | 0.06  |
| 0                               | 0.32 | 0.049 | 0.082 | 0.059 |
| -5                              | 0.32 | 0.047 | 0.073 | 0.072 |
| -10                             | 0.27 | 0.041 | 0.075 | 0.052 |
| -15                             | 0.48 | 0.05  | 0.089 | 0.08  |
| -20                             | 0.65 | 0.046 | 0.11  | 0.098 |
| -25                             | 0.75 | 0.041 | 0.135 | 0.12  |
| -30                             | 0.75 | 0.044 | 0.122 | 0.15  |
| -35                             | 0.5  | 0.044 | 0.115 | 0.17  |
| -40                             | 0.5  | 0.045 | 0.11  | 0.22  |
| -45                             | 0.62 | 0.045 | 0.11  | 0.24  |
| -50                             | 0.6  | 0.049 | 0.12  | 0.24  |

**Tabla A3** Valores de la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| <p>Constante de velocidad de reducción de protones</p> <p><math>(K_{PR} \times 10^{-07} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1})</math></p> |      |      |      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|
| <i>E (mV)</i>                                                                                                                          | 25°C | 30°C | 35°C | 40°C |
| 10                                                                                                                                     | 0.01 | 0.90 | 0.09 | 0.90 |
| 5                                                                                                                                      | 0.10 | 0.90 | 0.09 | 0.10 |
| 0                                                                                                                                      | 0.10 | 0.90 | 0.10 | 0.10 |
| -5                                                                                                                                     | 0.10 | 1.10 | 0.10 | 1.90 |
| -10                                                                                                                                    | 0.01 | 1.40 | 0.60 | 1.90 |
| -15                                                                                                                                    | 0.10 | 1.90 | 2.30 | 1.90 |
| -20                                                                                                                                    | 1.50 | 2.10 | 2.20 | 1.90 |
| -25                                                                                                                                    | 1.90 | 2.65 | 2.50 | 1.90 |
| -30                                                                                                                                    | 3.00 | 3.00 | 2.70 | 1.90 |
| -35                                                                                                                                    | 2.00 | 3.40 | 2.70 | 1.90 |
| -40                                                                                                                                    | 1.58 | 3.60 | 2.50 | 5.30 |
| -45                                                                                                                                    | 1.98 | 4.30 | 2.60 | 5.30 |
| -50                                                                                                                                    | 1.98 | 4.30 | 2.70 | 5.30 |

**Tabla A4** Valores del número de sitios activos ( $No$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Número de sitios activos ( $No \times 10^{10} \text{ cm}^2$ ) |       |        |        |       |
|---------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|-------|
| $E \text{ (mV)}$                                              | 25°C  | 30°C   | 35°C   | 40°C  |
| 10                                                            | 0.943 | 10.074 | 12.318 | 1.198 |
| 5                                                             | 0.990 | 9.435  | 15.164 | 1.027 |
| 0                                                             | 1.131 | 9.175  | 17.837 | 1.069 |
| -5                                                            | 1.155 | 8.921  | 20.623 | 2.112 |
| -10                                                           | 0.950 | 11.072 | 17.626 | 2.112 |
| -15                                                           | 0.825 | 11.443 | 29.146 | 1.896 |
| -20                                                           | 1.746 | 11.085 | 28.889 | 1.552 |
| -25                                                           | 2.065 | 13.136 | 55.211 | 1.552 |
| -30                                                           | 2.618 | 12.787 | 46.392 | 1.862 |
| -35                                                           | 2.296 | 13.873 | 33.648 | 1.697 |
| -40                                                           | 2.812 | 15.500 | 29.691 | 5.264 |
| -45                                                           | 2.968 | 28.348 | 29.691 | 4.954 |
| -50                                                           | 3.317 | 30.754 | 29.691 | 4.290 |

**Tabla A5.** Valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Coeficiente de difusión ( $D \times 10^{-09} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) |       |       |       |        |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------|
| $E \text{ (mV)}$                                                            | 25°C  | 30°C  | 35°C  | 40°C   |
| 10                                                                          | 4.746 | 1.524 | 0.975 | 10.583 |
| 5                                                                           | 4.134 | 1.708 | 1.488 | 12.149 |
| 0                                                                           | 3.037 | 1.864 | 2.109 | 12.149 |
| -5                                                                          | 3.349 | 1.864 | 1.785 | 9.841  |
| -10                                                                         | 3.901 | 2.741 | 2.281 | 11.353 |
| -15                                                                         | 0.408 | 2.646 | 3.787 | 7.614  |
| -20                                                                         | 1.944 | 2.789 | 4.620 | 6.834  |
| -25                                                                         | 1.864 | 2.646 | 4.496 | 6.096  |
| -30                                                                         | 0.661 | 2.109 | 3.901 | 5.400  |
| -35                                                                         | 0.811 | 1.708 | 4.253 | 5.400  |
| -40                                                                         | 0.486 | 1.864 | 4.496 | 7.614  |
| -45                                                                         | 0.408 | 2.552 | 4.496 | 7.614  |
| -50                                                                         | 0.408 | 3.243 | 4.620 | 7.614  |

**Tabla A6** Valores del coeficiente de difusión ( $A$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Velocidad de nucleación ( $A$ ) |        |         |        |          |
|---------------------------------|--------|---------|--------|----------|
| $E$ (mV)                        | 25°C   | 30°C    | 35°C   | 40°C     |
| 10                              | 0.0047 | 0.0049  | 0.006  | 0.000085 |
| 5                               | 0.0048 | 0.0051  | 0.0055 | 0.000125 |
| 0                               | 0.0098 | 0.0055  | 0.0033 | 0.000172 |
| -5                              | 0.0099 | 0.0055  | 0.0032 | 0.00026  |
| -10                             | 0.0058 | 0.0029  | 0.0034 | 0.00018  |
| -15                             | 0.0069 | 0.004   | 0.003  | 0.00032  |
| -20                             | 0.007  | 0.003   | 0.0032 | 0.00046  |
| -25                             | 0.0068 | 0.0026  | 0.0038 | 0.00052  |
| -30                             | 0.012  | 0.0025  | 0.0053 | 0.0007   |
| -35                             | 0.0075 | 0.0032  | 0.0053 | 0.0008   |
| -40                             | 0.0076 | 0.0038  | 0.0053 | 0.00085  |
| -45                             | 0.0079 | 0.0017  | 0.0053 | 0.0009   |
| -50                             | 0.0075 | 0.00145 | 0.0058 | 0.0011   |



**Tabla A7** Valores de la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| <p>Constante de velocidad de reducción de protones</p> <p><math>(K_{PR} \times 10^{-06} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1})</math></p> |      |      |      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|
| <i>E (mV)</i>                                                                                                                          | 25°C | 30°C | 35°C | 40°C |
| 10                                                                                                                                     | 0.05 | 0.03 | 2.90 | 1.00 |
| 5                                                                                                                                      | 0.30 | 0.03 | 3.30 | 1.15 |
| 0                                                                                                                                      | 0.40 | 0.03 | 3.60 | 0.50 |
| -5                                                                                                                                     | 0.45 | 0.07 | 3.60 | 0.30 |
| -10                                                                                                                                    | 0.30 | 0.09 | 3.00 | 0.30 |
| -15                                                                                                                                    | 1.00 | 0.09 | 1.70 | 0.90 |
| -20                                                                                                                                    | 0.25 | 0.09 | 2.40 | 1.15 |
| -25                                                                                                                                    | 0.42 | 0.09 | 2.60 | 1.60 |
| -30                                                                                                                                    | 0.55 | 0.09 | 2.60 | 1.80 |
| -35                                                                                                                                    | 0.90 | 0.09 | 2.50 | 1.50 |
| -40                                                                                                                                    | 1.80 | 0.09 | 2.50 | 0.01 |
| -45                                                                                                                                    | 2.30 | 0.09 | 2.60 | 0.05 |
| -50                                                                                                                                    | 2.30 | 0.09 | 2.70 | 0.20 |

**Tabla A8** Valores del número de sitios activos ( $No$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 1 (CV/0.001 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Número de sitios activos ( $No \times 10^{10} \text{ cm}^2$ ) |        |        |        |        |
|---------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $E \text{ (mV)}$                                              | 25°C   | 30°C   | 35°C   | 40°C   |
| 10                                                            | 1.521  | 9.471  | 51.796 | 8.865  |
| 5                                                             | 1.920  | 9.293  | 33.943 | 7.722  |
| 0                                                             | 3.089  | 9.681  | 26.003 | 7.722  |
| -5                                                            | 2.888  | 9.681  | 32.339 | 9.533  |
| -10                                                           | 2.701  | 5.265  | 30.368 | 8.900  |
| -15                                                           | 22.621 | 6.001  | 18.293 | 13.269 |
| -20                                                           | 6.683  | 5.692  | 15.933 | 15.840 |
| -25                                                           | 15.489 | 6.273  | 17.977 | 18.943 |
| -30                                                           | 56.734 | 8.212  | 19.978 | 22.721 |
| -35                                                           | 46.285 | 13.517 | 18.326 | 22.721 |
| -40                                                           | 80.191 | 14.327 | 17.335 | 18.008 |
| -45                                                           | 98.969 | 10.462 | 17.335 | 18.008 |
| -50                                                           | 95.434 | 8.678  | 17.495 | 18.008 |

**Tabla A9.** Valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Coeficiente de difusión ( $D \times 10^{-08} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) |      |      |       |      |
|-----------------------------------------------------------------------------|------|------|-------|------|
| $E \text{ (mV)}$                                                            | 25°C | 30°C | 35°C  | 40°C |
| 10                                                                          | 6.04 | 2.65 | 11.28 | 0.78 |
| 5                                                                           | 1.46 | 2.92 | 10.98 | 1.06 |
| 0                                                                           | 6.04 | 3.43 | 10.62 | 1.66 |
| -5                                                                          | 6.04 | 5.34 | 10.62 | 1.66 |
| -10                                                                         | 1.46 | 7.67 | 9.80  | 1.66 |
| -15                                                                         | 2.30 | 7.39 | 8.79  | 1.66 |
| -20                                                                         | 2.41 | 7.10 | 9.68  | 1.66 |
| -25                                                                         | 2.47 | 5.11 | 8.15  | 1.66 |
| -30                                                                         | 2.47 | 6.27 | 7.23  | 1.66 |
| -35                                                                         | 2.47 | 6.27 | 8.04  | 2.30 |
| -40                                                                         | 2.47 | 6.09 | 7.13  | 2.30 |
| -45                                                                         | 2.76 | 3.67 | 6.18  | 2.30 |
| -50                                                                         | 2.54 | 5.21 | 6.18  | 2.30 |

**Tabla A10** Valores del coeficiente de difusión ( $A$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Velocidad de nucleación ( $A$ ) |      |       |      |        |
|---------------------------------|------|-------|------|--------|
| $E$ (mV)                        | 25°C | 30°C  | 35°C | 40°C   |
| 10                              | 0.43 | 0.198 | 0.7  | 0.1310 |
| 5                               | 0.3  | 0.265 | 0.7  | 0.1310 |
| 0                               | 0.43 | 0.265 | 1.9  | 0.1880 |
| -5                              | 0.5  | 0.265 | 1.9  | 0.2500 |
| -10                             | 0.5  | 0.385 | 5    | 0.4500 |
| -15                             | 0.51 | 0.985 | 5    | 0.7000 |
| -20                             | 0.65 | 1.15  | 11   | 0.7000 |
| -25                             | 1.45 | 1.25  | 25   | 1.5000 |
| -30                             | 1.5  | 3.5   | 20   | 1.5000 |
| -35                             | 1.52 | 3.5   | 20   | 1.5000 |
| -40                             | 1.65 | 3.5   | 20   | 1.9000 |
| -45                             | 2.6  | 5.7   | 20   | 1.9000 |
| -50                             | 2.2  | 4.7   | 20   | 1.9000 |

**Tabla A11** Valores de la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| <p>Constante de velocidad de reducción de protones</p> <p><math>(K_{PR} \times 10^{-05} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1})</math></p> |       |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| <i>E (mV)</i>                                                                                                                          | 25°C  | 30°C  | 35°C  | 40°C  |
| 10                                                                                                                                     | 0.390 | 1.150 | 0.001 | 3.000 |
| 5                                                                                                                                      | 1.601 | 1.070 | 0.001 | 2.700 |
| 0                                                                                                                                      | 0.190 | 1.070 | 0.001 | 2.700 |
| -5                                                                                                                                     | 0.190 | 0.580 | 0.001 | 2.400 |
| -10                                                                                                                                    | 1.601 | 0.011 | 0.001 | 2.600 |
| -15                                                                                                                                    | 1.251 | 0.092 | 0.001 | 2.600 |
| -20                                                                                                                                    | 1.251 | 0.092 | 0.001 | 2.600 |
| -25                                                                                                                                    | 1.351 | 0.290 | 0.001 | 2.600 |
| -30                                                                                                                                    | 1.351 | 0.190 | 0.500 | 2.800 |
| -35                                                                                                                                    | 1.351 | 0.190 | 0.386 | 2.753 |
| -40                                                                                                                                    | 1.251 | 0.190 | 0.386 | 2.603 |
| -45                                                                                                                                    | 1.251 | 0.630 | 0.585 | 2.783 |
| -50                                                                                                                                    | 1.131 | 0.630 | 0.492 | 2.653 |

**Tabla A12** Valores del número de sitios activos ( $No$ ) con respecto al potencial, para el proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 2 (CV/0.005 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Número de sitios activos ( $No \times 10^{08} \text{ cm}^2$ ) |      |      |      |      |
|---------------------------------------------------------------|------|------|------|------|
| $E \text{ (mV)}$                                              | 25°C | 30°C | 35°C | 40°C |
| 10                                                            | 0.15 | 0.68 | 0.07 | 5.55 |
| 5                                                             | 1.77 | 0.62 | 0.08 | 4.08 |
| 0                                                             | 0.16 | 0.53 | 0.08 | 2.42 |
| -5                                                            | 0.23 | 0.34 | 0.08 | 2.15 |
| -10                                                           | 1.99 | 0.24 | 0.09 | 1.48 |
| -15                                                           | 1.26 | 0.24 | 0.15 | 1.48 |
| -20                                                           | 1.21 | 0.25 | 0.12 | 1.48 |
| -25                                                           | 1.15 | 0.35 | 0.15 | 1.53 |
| -30                                                           | 1.24 | 0.32 | 0.19 | 1.53 |
| -35                                                           | 1.33 | 0.34 | 0.17 | 1.11 |
| -40                                                           | 1.39 | 0.40 | 0.24 | 1.27 |
| -45                                                           | 1.31 | 0.72 | 0.32 | 1.12 |
| -50                                                           | 1.09 | 0.57 | 0.32 | 1.66 |

**Tabla A13.** Valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Coeficiente de difusión ( $D \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) |         |         |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------|---------|-------|-------|
| $E \text{ (mV)}$                                                            | 25°C    | 30°C    | 35°C  | 40°C  |
| 10                                                                          | 24.382  | N/D     | 0.337 | 0.337 |
| 5                                                                           | 24.382  | N/D     | 0.337 | 0.337 |
| 0                                                                           | 24.382  | 70.953  | 0.337 | 0.337 |
| -5                                                                          | 37.206  | 62.878  | 0.337 | 0.337 |
| -10                                                                         | 44.631  | 61.504  | 0.337 | 0.337 |
| -15                                                                         | 44.631  | 27.335  | 0.337 | 0.337 |
| -20                                                                         | 61.504  | 27.335  | 0.337 | 0.337 |
| -25                                                                         | 61.504  | 27.335  | 0.337 | 0.337 |
| -30                                                                         | 70.953  | 27.335  | 0.337 | 0.337 |
| -35                                                                         | 103.350 | 37.206  | 0.337 | 0.337 |
| -40                                                                         | 103.350 | 37.206  | 0.337 | 0.337 |
| -45                                                                         | 134.988 | 52.730  | 0.337 | 0.337 |
| -50                                                                         | 134.988 | 210.919 | 0.337 | 0.337 |

**Tabla A14** Valores del coeficiente de difusión (A) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Velocidad de nucleación (A) |        |           |      |      |
|-----------------------------|--------|-----------|------|------|
| <i>E (mV)</i>               | 25°C   | 30°C      | 35°C | 40°C |
| 10                          | 0.0035 | 0.000031  | 0.3  | 0.5  |
| 5                           | 0.016  | 0.0000285 | 0.3  | 0.5  |
| 0                           | 0.018  | 0.002     | 0.3  | 0.5  |
| -5                          | 0.031  | 0.0025    | 0.3  | 0.5  |
| -10                         | 0.05   | 0.0048    | 0.3  | 0.5  |
| -15                         | 0.07   | 0.006     | 0.3  | 0.5  |
| -20                         | 0.1    | 0.0065    | 0.3  | 0.5  |
| -25                         | 0.14   | 0.008     | 0.3  | 0.5  |
| -30                         | 0.5    | 0.008     | 0.3  | 0.5  |
| -35                         | 0.7    | 0.008     | 0.3  | 0.5  |
| -40                         | 0.9    | 0.009     | 0.3  | 0.5  |
| -45                         | 1      | 0.009     | 0.3  | 0.5  |
| -50                         | 1.1    | 0.009     | 0.3  | 0.5  |



**Tabla A15** Valores de la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| <p>Constante de velocidad de reducción de protones</p> <p><math>(K_{PR} \times 10^{-06} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1})</math></p> |      |       |      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|------|------|
| <i>E</i> (mV)                                                                                                                          | 25°C | 30°C  | 35°C | 40°C |
| 10                                                                                                                                     | 1.00 | 1.20  | 2.00 | 2.50 |
| 5                                                                                                                                      | 1.00 | 0.10  | 2.00 | 2.50 |
| 0                                                                                                                                      | 0.80 | 0.10  | 2.00 | 2.20 |
| -5                                                                                                                                     | 0.80 | 0.70  | 1.50 | 3.00 |
| -10                                                                                                                                    | 0.80 | 7.00  | 1.50 | 3.00 |
| -15                                                                                                                                    | 0.80 | 16.00 | 1.50 | 3.30 |
| -20                                                                                                                                    | 0.80 | 18.00 | 1.90 | 3.30 |
| -25                                                                                                                                    | 0.80 | 21.00 | 1.80 | 3.30 |
| -30                                                                                                                                    | 0.80 | 22.00 | 2.50 | 4.00 |
| -35                                                                                                                                    | 0.80 | 22.00 | 2.50 | 5.00 |
| -40                                                                                                                                    | 0.01 | 15.50 | 2.50 | 5.50 |
| -45                                                                                                                                    | 0.50 | 17.80 | 3.50 | 5.50 |
| -50                                                                                                                                    | 2.10 | 13.00 | 4.50 | 6.20 |

**Tabla A16** Valores del número de sitios activos ( $N_o$ ) con respecto al potencial, para el primer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Número de sitios activos ( $N_o \times 10^{13} \text{ cm}^2$ ) |       |       |         |         |
|----------------------------------------------------------------|-------|-------|---------|---------|
| $E \text{ (mV)}$                                               | 25°C  | 30°C  | 35°C    | 40°C    |
| 10                                                             | 0.281 | N/D   | 135.247 | 135.247 |
| 5                                                              | 0.094 | N/D   | 135.247 | 135.247 |
| 0                                                              | 0.094 | 0.167 | 135.247 | 135.247 |
| -5                                                             | 0.033 | 0.189 | 135.247 | 135.247 |
| -10                                                            | 0.024 | 0.134 | 135.247 | 135.247 |
| -15                                                            | 0.020 | 0.317 | 135.247 | 135.247 |
| -20                                                            | 0.010 | 0.326 | 135.247 | 135.247 |
| -25                                                            | 0.010 | 0.334 | 135.247 | 135.247 |
| -30                                                            | 0.003 | 0.367 | 135.247 | 135.247 |
| -35                                                            | 0.002 | 0.270 | 135.247 | 135.247 |
| -40                                                            | 0.002 | 0.270 | 135.247 | 135.247 |
| -45                                                            | 0.001 | 0.190 | 135.247 | 135.247 |
| -50                                                            | 0.001 | 0.048 | 135.247 | 135.247 |

**Tabla A17.** Valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Coeficiente de difusión ( $D \times 10^{-09} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) |        |        |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------|--------|-------|-------|
| $E \text{ (mV)}$                                                            | 25°C   | 30°C   | 35°C  | 40°C  |
| 10                                                                          | 0.030  | N/D    | 5.535 | 3.037 |
| 5                                                                           | 0.337  | N/D    | 5.400 | 3.037 |
| 0                                                                           | 16.536 | N/D    | 5.535 | 2.552 |
| -5                                                                          | 16.536 | 0.001  | 3.037 | 2.194 |
| -10                                                                         | 12.149 | 8.437  | 3.243 | 2.281 |
| -15                                                                         | 12.149 | 5.400  | 5.400 | 4.374 |
| -20                                                                         | 12.149 | 5.400  | 5.400 | 2.109 |
| -25                                                                         | 8.437  | 5.400  | 5.400 | 1.944 |
| -30                                                                         | 8.437  | 5.400  | 5.400 | 2.109 |
| -35                                                                         | 8.437  | 5.400  | 5.400 | 2.109 |
| -40                                                                         | 8.437  | 12.149 | 5.400 | 2.194 |
| -45                                                                         | 8.437  | 10.208 | 5.400 | 2.109 |
| -50                                                                         | 8.437  | 9.302  | 5.400 | 0.244 |

**Tabla A18** Valores del coeficiente de difusión ( $A$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Velocidad de nucleación ( $A$ ) |       |           |        |      |
|---------------------------------|-------|-----------|--------|------|
| $E$ (mV)                        | 25°C  | 30°C      | 35°C   | 40°C |
| 10                              | 0.001 | 0.43      | 0.0185 | 1.12 |
| 5                               | 0.001 | 1.05      | 0.019  | 0.8  |
| 0                               | 0.001 | 0.37      | 0.023  | 1.25 |
| -5                              | 0.005 | 0.9       | 0.027  | 1.25 |
| -10                             | 0.007 | 0.000007  | 0.035  | 1.4  |
| -15                             | 0.009 | 0.0000022 | 0.037  | 1.9  |
| -20                             | 0.015 | 0.0000029 | 0.04   | 2.3  |
| -25                             | 0.03  | 0.0000042 | 0.055  | 2.5  |
| -30                             | 0.1   | 0.0000044 | 0.07   | 2.7  |
| -35                             | 0.16  | 0.0000049 | 0.08   | 3.8  |
| -40                             | 0.2   | 0.0001    | 0.095  | 3.9  |
| -45                             | 0.3   | 0.53      | 0.15   | 5    |
| -50                             | 0.38  | 1         | 0.17   | 6    |

**Tabla A19** Valores de la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| <p>Constante de velocidad de reducción de protones</p> <p><math>(K_{PR} \times 10^{-06} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1})</math></p> |      |        |      |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------|------|-------|
| <i>E (mV)</i>                                                                                                                          | 25°C | 30°C   | 35°C | 40°C  |
| 10                                                                                                                                     | 0.10 | 48.00  | 0.10 | 1.00  |
| 5                                                                                                                                      | 0.10 | 103.70 | 0.10 | 1.00  |
| 0                                                                                                                                      | 0.10 | 80.00  | 2.70 | 1.00  |
| -5                                                                                                                                     | 0.10 | 82.00  | 2.20 | 8.90  |
| -10                                                                                                                                    | 0.10 | 4.00   | 2.00 | 11.70 |
| -15                                                                                                                                    | 0.50 | 10.00  | 2.50 | 12.20 |
| -20                                                                                                                                    | 3.20 | 8.00   | 3.00 | 7.10  |
| -25                                                                                                                                    | 3.20 | 3.00   | 3.00 | 5.00  |
| -30                                                                                                                                    | 3.20 | 3.20   | 3.50 | 4.00  |
| -35                                                                                                                                    | 3.20 | 1.00   | 2.50 | 5.00  |
| -40                                                                                                                                    | 3.20 | 0.10   | 2.50 | 0.01  |
| -45                                                                                                                                    | 3.20 | 0.10   | 2.30 | 0.01  |
| -50                                                                                                                                    | 3.20 | 0.10   | 2.50 | 0.01  |

**Tabla A20** Valores del número de sitios activos ( $N_o$ ) con respecto al potencial, para el segundo proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Número de sitios activos ( $N_o \times 10^{10} \text{ cm}^2$ ) |        |          |       |       |
|----------------------------------------------------------------|--------|----------|-------|-------|
| $E \text{ (mV)}$                                               | 25°C   | 30°C     | 35°C  | 40°C  |
| 10.000                                                         | N/D    | 2434.437 | 0.989 | 0.053 |
| 5.000                                                          | 16.230 | 941.316  | 1.437 | 0.057 |
| 0.000                                                          | 0.017  | 1352.465 | 1.484 | 0.072 |
| -5.000                                                         | 0.017  | 17.312   | 2.555 | 0.156 |
| -10.000                                                        | 0.025  | 270.493  | 2.955 | 0.160 |
| -15.000                                                        | 0.030  | 7607.616 | 1.860 | 0.071 |
| -20.000                                                        | 0.038  | 7692.145 | 2.198 | 0.199 |
| -25.000                                                        | 0.032  | 8452.907 | 2.198 | 0.211 |
| -30.000                                                        | 0.032  | 8030.261 | 2.282 | 0.216 |
| -35.000                                                        | 0.032  | 8030.261 | 2.282 | 0.238 |
| -40.000                                                        | 0.032  | 8.566    | 2.282 | 0.177 |
| -45.000                                                        | 0.032  | 0.013    | 2.282 | 0.195 |
| -50.000                                                        | 0.038  | 0.042    | 2.282 | 2.246 |

**Tabla A21.** Valores del coeficiente de difusión ( $D$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Coeficiente de difusión ( $D \times 10^{-08} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $E \text{ (mV)}$                                                            | 25°C  | 30°C  | 35°C  | 40°C  |
| 10.000                                                                      | N/D   | 0.001 | 4.941 | 5.791 |
| 5.000                                                                       | N/D   | 0.000 | 4.463 | 5.703 |
| 0.000                                                                       | 0.002 | 0.115 | 4.083 | 5.880 |
| -5.000                                                                      | 0.000 | 0.010 | 4.271 | 4.463 |
| -10.000                                                                     | 0.186 | 0.024 | 4.463 | 4.463 |
| -15.000                                                                     | 1.215 | 0.149 | 3.792 | 4.580 |
| -20.000                                                                     | 0.362 | 0.196 | 3.615 | 4.347 |
| -25.000                                                                     | 0.379 | 0.321 | 3.936 | 4.541 |
| -30.000                                                                     | 0.274 | 0.284 | 3.721 | 4.620 |
| -35.000                                                                     | 0.265 | 0.340 | 3.792 | 3.900 |
| -40.000                                                                     | 0.265 | 0.390 | 3.615 | 4.083 |
| -45.000                                                                     | 0.228 | 0.304 | 3.477 | 5.273 |
| -50.000                                                                     | 0.171 | 0.356 | 3.308 | 4.271 |

**Tabla A22** Valores del coeficiente de difusión ( $A$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Velocidad de nucleación ( $A$ ) |      |        |       |      |
|---------------------------------|------|--------|-------|------|
| $E$ (mV)                        | 25°C | 30°C   | 35°C  | 40°C |
| 10                              | 1    | 1      | 0.3   | 1.12 |
| 5                               | 3    | 1      | 0.334 | 1.22 |
| 0                               | 0.1  | 0.013  | 0.5   | 1.3  |
| -5                              | 4    | 0.0005 | 0.57  | 1.32 |
| -10                             | 1.5  | 0.4    | 0.62  | 1.45 |
| -15                             | 0.35 | 0.1    | 0.7   | 1.5  |
| -20                             | 0.38 | 0.1    | 0.75  | 1.9  |
| -25                             | 0.38 | 0.22   | 0.85  | 2.2  |
| -30                             | 1.3  | 0.38   | 0.9   | 3    |
| -35                             | 1.3  | 0.38   | 0.9   | 10   |
| -40                             | 2.3  | 0.5    | 1.1   | 25   |
| -45                             | 2.5  | 2      | 1.5   | 26   |
| -50                             | 2.6  | 0.3    | 1.88  | 26   |



**Tabla A23** Valores de la constante de velocidad de reducción de protones ( $K_{PR}$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25°C, 30°C, 35°C, y 40°C.

| <p>Constante de velocidad de reducción de protones</p> <p><math>(K_{PR} \times 10^{-08} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1})</math></p> |       |       |      |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|------|-------|
| <i>E (mV)</i>                                                                                                                          | 25°C  | 30°C  | 35°C | 40°C  |
| 10                                                                                                                                     | 4.60  | 0.50  | 1.00 | 10.30 |
| 5                                                                                                                                      | 31.00 | 0.50  | 1.00 | 8.00  |
| 0                                                                                                                                      | 24.00 | 0.50  | 4.00 | 8.00  |
| -5                                                                                                                                     | 29.00 | 0.10  | 4.60 | 10.00 |
| -10                                                                                                                                    | 18.00 | 17.80 | 1.00 | 8.50  |
| -15                                                                                                                                    | 0.01  | 0.60  | 1.00 | 9.80  |
| -20                                                                                                                                    | 6.00  | 0.40  | 1.00 | 13.00 |
| -25                                                                                                                                    | 6.00  | 0.05  | 1.00 | 13.50 |
| -30                                                                                                                                    | 10.00 | 0.01  | 1.00 | 14.65 |
| -35                                                                                                                                    | 10.00 | 0.01  | 1.00 | 22.00 |
| -40                                                                                                                                    | 10.00 | 0.10  | 1.00 | 17.00 |
| -45                                                                                                                                    | 10.00 | 0.10  | 1.00 | 13.00 |
| -50                                                                                                                                    | 9.50  | 0.10  | 1.00 | 31.50 |

**Tabla A24** Valores del número de sitios activos ( $No$ ) con respecto al potencial, para el tercer proceso de nucleación de Pt sobre carbón vítreo del sistema 3 (CV/0.01 M  $K_2PtCl_4$ ) a las temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, y 40 °C.

| Número de sitios activos ( $No \times 10^{09} cm^2$ ) |        |        |       |       |
|-------------------------------------------------------|--------|--------|-------|-------|
| $E$ (mV)                                              | 25°C   | 30°C   | 35°C  | 40°C  |
| 10.000                                                | N/D    | N/D    | 0.010 | 0.010 |
| 5.000                                                 | N/D    | N/D    | 0.014 | 0.011 |
| 0.000                                                 | 56.263 | 47.420 | 0.017 | 0.011 |
| -5.000                                                | N/D    | N/D    | 0.011 | 0.018 |
| -10.000                                               | 0.637  | 11.232 | 0.016 | 0.018 |
| -15.000                                               | 0.135  | 2.453  | 0.023 | 0.016 |
| -20.000                                               | 0.517  | 2.091  | 0.027 | 0.024 |
| -25.000                                               | 0.542  | 0.838  | 0.026 | 0.024 |
| -30.000                                               | 0.566  | 0.708  | 0.031 | 0.027 |
| -35.000                                               | 0.733  | 0.590  | 0.030 | 0.040 |
| -40.000                                               | 0.707  | 0.585  | 0.034 | 0.037 |
| -45.000                                               | 0.800  | 0.270  | 0.039 | 0.026 |
| -50.000                                               | 0.721  | 0.538  | 0.046 | 0.048 |