



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Processos d'electrocristal·lització i canvi de fase en la formació de pel·lícules anòdiques sobre l'electrode de mercuri

Maria Sarret i Pons



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- Compartitqual 4.0. Espanya de Creative Commons**.

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - Compartitqual 4.0. España de Creative Commons**.

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0. Spain License**.

U N I V E R S I T A T   D E   B A R C E L O N A

DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

PROCESSOS D'ELECTROCRISTAL·LITZACIÓ  
I CANVI DE FASE EN LA FORMACIÓ DE  
PELLÍCULES ANÒDIQUES SOBRE L'ELÈCTRODE  
DE MERCURI.

Memòria presentada per a optar  
al Grau de Doctor en Química  
pel Llicenciat Maria SARRET  
i PONS.

Barcelona, novembre del 1986

---



 UNIVERSITAT DE BARCELONA



Biblioteca de Física i Química

---

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700562621

0700562621

Carles MÜLLER i JEVENOIS, Professor Titular  
del Departament de Química Física de la  
Universitat de Barcelona,

FA CONSTAR: Que el present treball titulat  
"PROCESSOS D'ELECTROCRISTALLIT-  
ZACIÓ I CANVI DE FASE EN LA  
FORMACIÓ DE PELLÍCULES ANÒDI-  
QUES SOBRE L'ELÈCTRODE DE MER-  
CURI", ha estat realitzat sota  
la meua direcció pel Llicenciat  
en Química na Maria SARRET i  
PONS i constitueix la seva me-  
mòria de Tesi Doctoral, la pre-  
sentació de la qual s'autoritza.

Barcelona, novembre del 1986



Faust SANZ i CARRASCO, Director en funcions  
del Departament de Química Física de la  
Universitat de Barcelona,

FA CONSTAR: Que el present treball titulat  
"PROCESSOS D'ELECTROCRISTALLIT-  
ZACIÓ I CANVI DE FASE EN LA  
FORMACIÓ DE PELLÍCULES ANÒDI-  
QUES SOBRE L'ELÈCTRODE DE MER-  
CURI", ha estat realitzat en  
aquest Departament sota la di-  
recció del Professor Dr. Carles  
Müller i Jevenois, amb la seva  
revisió final.

Constitueix la memòria de Tesi  
Doctoral del Llicenciat en  
Química na Maria SARRET i PONS.

Barcelona, novembre del 1986



UNIVERSITAT DE BARCELONA  
DEPARTAMENT  
DE  
QUÍMICA FÍSICA  
\* DIVISIÓ DE CIÈNCIES  
EXPERIMENTALS I MATEMÀTIQUES \*



A LA FAMILIA.

En primer lloc voldria agrair especialment l'ajut que m'ha proporcionat el director d'aquest treball, en Carles Müller, ajut sense el qual la realització d'aquest treball hauria estat impossible. A continuació vull expressar també el meu agraïment al Jep i la Rosa per l'ajut i bones estones que hem passat, a l'Elisa, l'Elvira, al Cesc i a totes aquelles persones que algun cop m'han ajudat, encara que només sigui amb una paraula amable.

ÍNDIX

INTRODUCCIÓ .....	pàg.	1
CAPÍTOL I.		
PROCESSOS AMB FORMACIÓ D'ESTRUCTURES BIDIMENSIONALS		
MODELS MATEMÀTICS.....	"	8
I.1. PROCESSOS DE NUCLEACIÓ I CREIXEMENT .....	"	4
I.1.1. Estudi potencioestàtic .....	"	8
<i>Model BFT</i> .....	"	9
<i>Model de Barradas i Porter</i> .....	"	17
I.1.2. Estudi galvanostàtic .....	"	21
<i>Model de Hills i col.</i> .....	"	22
<i>Model de Barradas i Porter</i> .....	"	26
I.1.3. Estudi potenciodinàmic .....	"	30
<i>Model de Bosco i Rangarajan</i> .....	"	30
<i>Model de Barradas i Porter</i> .....	"	43
<i>Desenvolupament de Fletcher</i> .....	"	46
I.2. PROCESSOS D'ADSORCIÓ/NUCLEACIÓ .....	"	51
<i>Model de Bosco i Rangarajan</i> .....	"	51
CAPÍTOL II.		
PROCESSOS AMB FORMACIÓ D'ESTRUCTURES BIDIMENSIONALS		
ANÀLISI EXPERIMENTAL .....	"	58
II.1. TÈCNiques I MATERIALS .....	"	58
II.2. MONOCAPA FORMADA MITJANÇANT UN MECANISME DE NUCLEACIÓ I CREIXEMENT: DEPOSICIÓ DE L'OXALAT MERCURIÓS A $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ DE L'ÀCID OXÀLIC .....	"	60

II.2.1. Comportament general .....	pàg.	60
II.2.2. Estudi voltamètric .....	"	64
<i>Aplicació del model de</i>		
<i>Bosco i Rangarajan .....</i>	"	70
<i>Aplicació del model de</i>		
<i>Barradas i Porter .....</i>	"	74
II.2.3. Estudi potencioestàtic .....	"	76
<i>Aplicació del model BFT .....</i>	"	76
<i>Aplicació del model de</i>		
<i>Barradas i Porter .....</i>	"	82
II.2.4. Estudi galvanostàtic .....	"	88
<i>Aplicació del model de</i>		
<i>Hills i col. ....</i>	"	88
<i>Aplicació del model de</i>		
<i>Barradas i Porter .....</i>	"	94
II.3. MONOCAPA FORMADA MITJANÇANT UN MECANISME		
D'ADSORCIÓ/NUCLEACIÓ AMB LES ESCALES DE		
TEMPS BEN SEPARADES: DEPOSICIÓ DE L'OXALAT		
MERCURIÓS A $\text{pH} \gg \text{pK}_{\text{al}}$ DE L'ÀCID OXÀLIC .....	*	97
II.3.1. Comportament general .....	"	97
II.3.2. Estudi voltamètric .....	"	104
II.3.3. Estudi potencioestàtic .....	"	112
<i>Aplicació del model BFT .....</i>	"	114
II.3.4. Estudi galvanostàtic .....	"	118
II.4. MONOCAPA FORMADA MITJANÇANT UN MECANISME		
D'ADSORCIÓ/NUCLEACIÓ AMB LES ESCALES DE		
TEMPS NO SEPARADES: DEPOSICIÓ DEL COMPLEX		
Hg(I)-8-HIDROXI-5-QUINOLINSULFÒNIC .....	"	121
II.4.1. Comportament general .....	"	121
II.4.2. Estudi voltamètric .....	"	122
II.4.3. Estudi potencioestàtic .....	"	127
II.4.4. Estudi galvanostàtic .....	"	130
II.5. MONOCAPA FORMADA MITJANÇANT UN MECANISME		
D'ADSORCIÓ: DEPOSICIÓ DEL COMPLEX Hg(I)-		
-8-HIDROXIQUINOLEÏNA .....	"	132

II.5.1. Comportament general .....	pàg.	132
II.5.2. Estudi voltamètric .....	"	134
II.5.3. Estudi potencioestàtic i galvanostàtic .....	"	136

## CAPÍTOL III.

## PROCESSOS AMB FORMACIÓ D'ESTRUCTURES TRIDIMENSIONALS

MODELS MATEMÀTICS .....	"	140
III.1. PROCESSOS DE NUCLEACIÓ I CREIXEMENT .....	"	140
III.1.1. <i>Creixement en cascada</i> .....	"	141
III.1.2. <i>Processos de nucleació i creixement 3D amb passivació</i> .....	"	142
i) Estudi potencioestàtic .....	"	142
ii) Estudi potenciodinàmic .....	"	150
III.1.3. <i>Processos de nucleació i creixement 3D amb difusió</i> .....	"	153

## CAPÍTOL IV.

## PROCESSOS AMB FORMACIÓ D'ESTRUCTURES BI I TRIDIMENSIONALS

ANÀLISI EXPERIMENTAL .....	"	165
IV.1. FORMACIÓ D'UNA SEGONA MONOCAPA: DEPOSICIÓ DEL COMPLEX Hg(I)-8-HIDROXI-5-QUINOLIN- SULFÒNIC .....	"	165
IV.1.1. Estudi voltamètric .....	"	165
IV.1.2. Estudi potencioestàtic i galvanostàtic .....	"	167
IV.2. CREIXEMENT EN MÚLTIPLES CAPES: DEPOSICIÓ DEL COMPLEX Hg(I)-8-HIDROXIQUINOLEÏNA .....	"	174
IV.2.1. Estudi voltamètric .....	"	174
IV.2.2. Estudi potencioestàtic i galvanostàtic .....	"	176
IV.3. CREIXEMENT EN MÚLTIPLES CAPES: DEPOSICIÓ DE L'OXALAT MERCURIÓS A $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a1}}$ DE L'ÀCID OXÀLIC .....	"	190

IV.3.1. Estudi voltamètric .....	pàg.	190
IV.3.2. Estudi potenciodinàmic .....	"	193
IV.3.3. Estudi galvanostàtic .....	"	201
IV.4. FORMACIÓ D'ESTRUCTURES TRIDIMENSIONALS:		
DEPOSICIÓ DE L'OXALAT MERCURIÓS A pH		
INFERIOR O SUPERIOR AL $pK_{a1}$ DE L'ÀCID		
OXÀLIC .....	"	209
IV.A. ANÀLISI DE L'ESTRUCTURA TRIDIMEN-		
SIONAL A $pH < pK_{a1}$ .....	"	209
IV.4.1. Estudi voltamètric .....	"	209
IV.4.2. Estudi potencioestàtic .....	"	213
IV.4.3. Estudi galvanostàtic .....	"	221
IV.B. ANÀLISI DE L'ESTRUCTURA TRIDIMEN-		
SIONAL A $pH > pK_{a1}$ .....	"	223
IV.4.4. Estudi voltamètric .....	"	223
IV.4.5. Estudi potencioestàtic .....	"	230
IV.4.6. Estudi galvanostàtic .....	"	243
CONCLUSIONS .....	"	247
LLISTA DE SÍMBOLS .....	"	250
BIBLIOGRAFIA .....	"	254

INTRODUCCIÓ

## INTRODUCCIÓ.

Un gran nombre de reaccions electròdiques d'interès tecnològic, tals com reaccions en acumuladors, galvanitzats, anoditzats,..., inclouen processos de deposició i formació de noves fases sobre la superfície de l'elèctrode. En general, la descripció d'aquest tipus de processos electroquímics és el que es coneix amb el terme d'Electrocristallització.

El coneixement d'aquestes reaccions electroquímiques requereix una anàlisi exhaustiva de la cinètica dels processos de deposició, estudi que en aquest cas és especialment difícil donat que l'estat de la superfície electròdica, que no sol estar ben definit abans de fer la mesura, varia d'una forma complexa durant l'experiment. Aquesta dificultat fa que a l'hora de iniciar la investigació experimental d'un procés de deposició es triïn sistemes que presentin un comportament extrem, de manera que la seva resposta experimental sigui la més simple possible. Així, en la deposició de metalls, si es vol estudiar la cinètica de l'etapa electroquímica, aquesta etapa es pot aïllar de la del creixement cristal·lí efectuant la deposició sobre mercuri, sempre i quan el metall es dissolgui ràpidament i completament en el mercuri. D'altra banda, si interessa estudiar únicament l'etapa electroquímica s'empraran substrats metàl·lics sòlids on el creixement posterior sigui ràpid, situació que s'aconsegueix assegurant un gran nombre d'imperficcions a la superfície metàl·lica (normalment superfícies preparades per electrodeposició). Finalment, la formació i creixement dels nucli es pot simplificar dipositant en substrats inerts amb un baix nombre d'imperficcions. Per a estudiar processos d'aquest tipus se sol escollir la deposició d'una fase no metàl·lica, principalment una sal de mercuri sobre mercuri, ja que en general la seva velocitat de creixement és més lenta que la de les xarxes metàl·liques i a més, els fenòmens de transferència de massa no solen ésser importants.

Encara que aquestes fases sòlides damunt l'elèctrode es poden formar a partir de situacions força diferents, les que es poden assenyalar com a més corrents són: (a) el dipòsit es forma per electrodeposició d'ions en dissolució sobre un substrat inert; (b) es forma com en el cas anterior però sobre un substrat del mateix material; (c) el dipòsit es



forma per electrodissolució de l'elèctrode i posterior precipitació per reacció amb la dissolució, i (d) el dipòsit es forma electroquímicament a partir d'una fase que s'ha format com en el cas anterior.

Tot i que els dos primers processos semblen equivalents, el cas (b) es considera separatament perquè els mètodes emprats en la seva investigació són diferents dels emprats en el cas (a). Electroquímicament el mecanisme del procés (b) es pot estudiar en unes condicions no estacionàries tals que la superfície de l'elèctrode pràcticament no canvia, mentre que el cas (a) és més similar al (c) i (d) ja que tots tres solen presentar fenòmens de nucleació i creixement dels centres, essent més anàlegs a la cristallització a partir del vapor. Donat que en el cas (d) s'associa l'estat estacionari quan l'elèctrode està completament cobert pel dipòsit, aquest procés s'ha intentat estudiar amb mètodes provinents de mesures d'evolució de gasos, però les complicacions que comporten la nucleació i creixement dels nuclis han fet preferible d'estudiar el creixement no estacionari dels centres en un nombre discret de llocs. Aquest mateix mètode és el que s'ha d'emprar forçosament per tal d'estudiar processos d'electrocristallització del tipus (c) i (d).

En aquest casos en què el creixement té lloc discretament, el procés global d'electrocristallització pot presentar diferents etapes:

1. Difusió dels ions en dissolució cap a la superfície electròdica.
2. Transferència electrònica.
3. Pèrdua total o parcial de l'esfera de solvatació, amb la formació dels adàtoms.
4. Difusió superficial dels adàtoms.
5. Formació d'un nucli crític a partir de la unió dels adàtoms.
6. Creixement dels centres a partir de la incorporació d'altres adàtoms.
7. Desenvolupament de les característiques cristal·logràfiques i morfològiques del dipòsit.

Encara que tecnològicament aquesta darrera etapa és la que presenta major interès, el control de les característiques del dipòsit requereix un estudi cinètic de totes aquelles etapes que poden ser les determinants del procés.

Aquests processos d'electrocristal·lització es poden presentar també com a etapa final d'un procés iniciat per adsorció: una capa adsorbida que en arribar a un determinat recobriment experimenta una transformació o canvi de fase que inclou un procés de nucleació, ja sigui fins a completar la monocapa o per a continuar amb un creixement tridimensional.

Aquesta situació d'adsorció/nucleació és molt freqüent en la deposició de metalls sobre superfícies metàl·liques, essent particularment interessant el cas en què el procés té lloc a la zona de potencials més positius que el reversible del sistema (underpotential zone). Els corresponents processos de deposició en aquesta zona es coneixen com a processos U.P.D. (underpotential deposition), en contraposició als que tenen lloc a sobrepotencials positius anomenats processos O.P.D. (overpotential deposition).

En aquest treball s'ha dut a terme una anàlisi cinètica dels processos d'electrocristal·lització en la seva vessant de formació i creixement dels nuclis, així com un estudi dels canvis de fase d'adsorció/nucleació que es presenten en l'electrodeposició d'algun tipus de compostos. Els sistemes escollits són els que s'han considerat més favorables per a aquest tipus d'estudi: sals de mercuri que es dipositen sobre un elèctrode d'aquest mateix material.

Fou precisament amb aquest tipus de processos de formació de pel·lícules anòdiques sobre mercuri, que els estudis sobre processos d'electrocristal·lització foren iniciats per autors pertanyents a les escoles angleses de Newcastle i Southampton (Bewick, Fleischmann, Thirks, Armstrong, Harrison, Hills,...). Aquests autors formularen els primers models per a la formació d'estructures bidimensionals sota condicions potencioestàtiques, considerant essencialment que el creixement dels nuclis és l'etapa determinant del procés [1-10], o també en alguns casos un control per l'etapa de transferència de matèria [11-17]. Quant al creixement tridimensional, es plantejà un primer model pel cas en què el creixement dels nuclis comporta la passivació de l'elèctrode [18-20], i s'inicià l'estudi dels processos en què la difusió és l'etapa determinant [21,22], encara que el model no ha estat completat fins aquests darrers anys [23,24].

En aquestes condicions potencioestàtiques també han estat importants les aportacions de l'escola americana (Bockris, Damjanovic, Conway, Despic,...) que amb desenvolupaments diferents segueixen les mateixes línies generals de l'escola anglesa [25-42], així com les escoles alemanya (Lorenz, Schimdt, Jüttner,...) i búlgara (Staikov, Milchev, Bedevski, Pangarov,...), que han aprofundit més en el tractament termodinàmic d'aquests processos [43-77].

Sota condicions potencioestàtiques també han estat molt importants les aportacions d'autors com Rangarajan, Barradas o Fletcher, normalment relacionats amb l'escola anglesa, tot modificant o ampliant els seus models [78-91]. Nogensmenys importants han estat les aportacions que han fet els nombrosos reviews sobre els processos d'electrocristal·lització [92-100].

Els models per a estudiar galvanostàticament la formació dels dipòsits han estat desenvolupats aquests darrers anys essencialment per Barradas i Hills [78,93,101], a partir de les mateixes premises dels models potencioestàtics. Són també recents els models potenciodinàmics plantejats amb metodologies diferents per Conway i Barradas per una banda i Barradas per l'altra [41,42,78,87,89,102,103], així com els interessants treballs de Fletcher tendents a determinar les característiques voltamètriques dels processos de nucleació [104,105].

Finalment cal esmentar els nombrosos treballs que autors de les diferents escoles han desenvolupat considerant un plantejament estadístic dels fenòmens d'electrocristal·lització [106-116].

Pel que fa als processos de canvi de fase, aquests han estat molt estudiats en la formació UPD de pel·lícules metàl·liques i especialment per autors de l'escola alemanya [46,49,52-61,117-124]. Els investigadors d'aquesta escola estan en desacord amb les proves comunment acceptades com a indicatives d'un canvi de fase, assegurant que la única prova conclouent de la seva existència és la presència d'una discontinuïtat en la isoterma d'adsorció [48]. Aquestes afirmacions són encara avui una font de controvèrsia ja que les dades experimentals són obtingudes amb una nova tècnica

(twin-electrode thin-layer) [46,60,61], i molts autors dubten de la fiabilitat dels seus resultats. De fet, les isoterms es calculen fent escombrades lentes de potencial ( $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ ) i considerant que en cada moment s'assoleix l'equilibri, consideració que almenys en alguns casos, és discutible.

Entre aquests estudis de les transformacions de fase cal destacar també els treballs de DeLevie, Gierst i Buess-Herman que estudien els processos d'adsorció i canvi de fase en zona no faradaica que es presenten en la deposició de molècules del grup de la quinoleïna [125-131].

Donat que l'objectiu d'aquesta tesi és l'estudi dels fenòmens d'electrocristallització i canvi de fase, per a l'anàlisi experimental s'han escollit sistemes on aquests processos hi són presents i a més donen lloc a diferents tipus d'estructures. En tots els casos estudiats s'ha buscat la formació inicial d'una estructura bidimensional a partir de diferents mecanismes, i a continuació el creixement posterior de la pel·lícula ja sigui amb altres monocapes o bé amb un creixement pròpiament tridimensional. Per aquest motiu, l'ordenació que s'ha seguit a l'hora de presentar aquest treball s'ha fet en funció de les diferents estructures obtingudes, i no en funció dels compostos estudiats. Així, al Capítol I es fa un recull dels principals models teòrics existents per a l'estudi de les estructures bidimensionals, sense considerar un possible control per difusió que no s'ha obtingut en cap sistema experimental. A més d'aquest recull, s'ha intentat fer una uniformització de la nomenclatura ja que cada model seguia una simbologia diferent. Un cop resumits aquests models, al Capítol II s'ha aplicat a l'estudi experimental que s'ha fet dels diferents sistemes. Al Capítol III es recullen els models plantejats pels diferents tipus de creixement posterior i finalment, al Capítol IV s'analitzen les segones estructures obtingudes als diferents sistemes segons tots els models desenvolupats.

CAPÍTOL I

CAPÍTOL I.

PROCESSOS AMB FORMACIÓ D'ESTRUCTURES BIDIMENSIONALS.

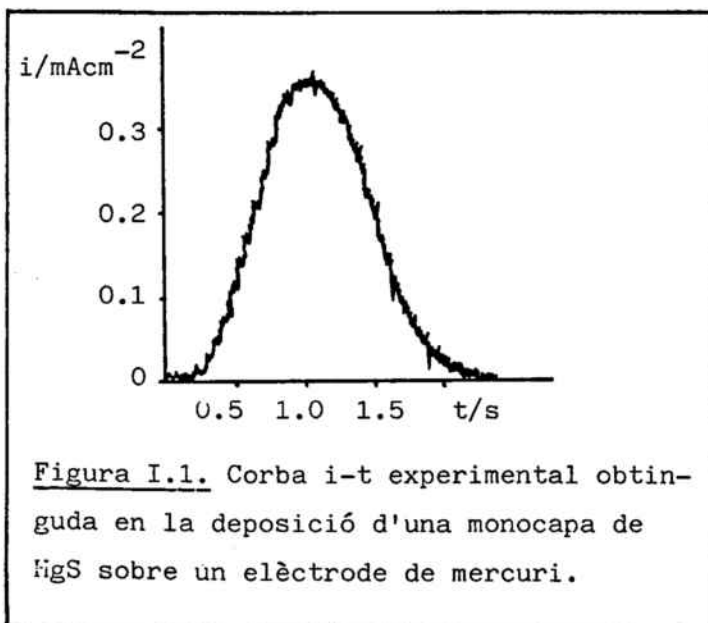
MODELS MATEMÀTICS.

I.1. PROCESSOS DE NUCLEACIÓ I CREIXEMENT.

Les estructures bidimensionals formades mitjançant un mecanisme de nucleació i creixement han estat estudiades extensivament durant els darrers anys i els models desenvolupats han estat aplicats amb èxit variable a un bon nombre de casos experimentals [1,4,5,7,11,19,132-143,178-181].

Encara que experimentalment l'estudi d'aquest tipus de processos se sol iniciar amb una anàlisi potenciodinàmica, històricament els primers models es formularen per al mètode potenciostàtic ja que la dependència temporal del potencial introdueix una major dificultat a l'hora de fer la formulació matemàtica dels models. Els tractaments que s'han fet posteriorment per a les tècniques galvanostàtica i voltamètrica són en la majoria dels casos una extensió dels models potenciostàtics i per tant, s'ha considerat més convenient començar aquest estudi dels processos de nucleació i creixement amb els models desenvolupats a potencial constant.

I.1.1. Estudi potenciostàtic.



La Figura I.1. mostra una corba intensitat-temps típica obtinguda per a un procés de nucleació i creixement bidimensional. Les característiques generals d'aquesta corba, una part inicial ascendent, la presència d'un màxim d'intensitat i finalment una part descendent fins a intensitat nul·la, són

les característiques que han de reproduir els diferents models fomulats.

Model BFT.

El model més emprat entre els que s'ajusten a aquestes característiques experimentals és el desenvolupat per Bewick, Fleischmann i Thirsk, conegut com el model o teoria BFT [1-4,94,96]. L'essència d'aquest model és considerar que l'etapa limitant del procés és el creixement dels nuclis, l'expansió d'un centre que té una geometria determinada. Per tal de calcular la velocitat amb què el material s'incorpora a la xarxa, en lloc de fer una descripció cinètica exacta de l'etapa controlant, aquest model planteja una constant de creixement generalitzada,  $k$  ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) que considera independent dels temps. La geometria considerada en aquest cas bidimensional és la cilíndrica, de manera que els nuclis que s'incorporen a un centre en creixement van eixamplant un disc d'altura constant  $h$ , altura que és la corresponent a un nucli.

Si es considera un d'aquests nuclis d'àrea  $S$ , el corrent per aquesta superfície vindrà donat per

$$\begin{aligned} i &= zFkS \\ &= \frac{\rho zF}{M} \frac{\partial V}{\partial t} \end{aligned} \quad (1)$$

on  $V$  és el volum del nucli i les altres magnituds tenen el seu significat habitual. Si aquest nucli s'espandeix en una quantitat  $dr$ ,

$$\begin{aligned} dr &= (Mk/\rho) dt \\ r &= Mkt/\rho \end{aligned} \quad (2)$$

i per tant, en el cas particular d'un cilindre, la intensitat vindrà donada per l'expressió:

$$i = \frac{2 \pi zF M h k^2}{\rho} t \quad (3)$$

Per temps inicials del procés, quan els nuclis poden créixer independentment, la intensitat total s'obté combinant l'equació de creixement anterior amb la corresponent a la nucleació. En general, si la llei de creixement es representa per:

$$i = f_1(u)$$

i la de nucleació per:

$$N = f_2(t)$$

la intensitat total del procés vindrà donada per:

$$i = \int_0^t f_1(u) \left( \frac{df_2}{dt} \right)_{t=(t-u)} du \quad (4)$$

Si es considera que la probabilitat de nucleació és uniforme per tota la superfície, la llei de nucleació pren la forma [1]:

$$N = N_0 [1 - \exp(-A't)] \quad (5)$$

on  $N_0$  és el nombre de centres actius inicials i  $A'$  una constant de nucleació ( $s^{-1}$ ). A l'hora de calcular la intensitat global del procés aquest model, com la majoria dels models desenvolupats, només contempla les dues situacions extremes que es poden donar segons els límits de la velocitat de nucleació,  $dN/dt$ . Per a velocitats de nucleació elevades, és a dir  $A'$  gran, la conversió de sites en nuclis és pràcticament instantània, amb la qual cosa l'equació anterior es pot aproximar a

$$N \simeq N_0 \quad (6a)$$

i es diu que la nucleació és instantània, mentre que quan  $A'$  és petita i la velocitat de nucleació és baixa, l'equació (5) pren la forma:

$$N \simeq N_0 A't = At \quad (6b)$$

i la nucleació s'anomena progressiva.



Aquestes dues relacions (6a) i (6b) es poden expressar d'una forma combinada

$$N \simeq Z_n t^n \quad n \in \{0,1\} \quad (7)$$

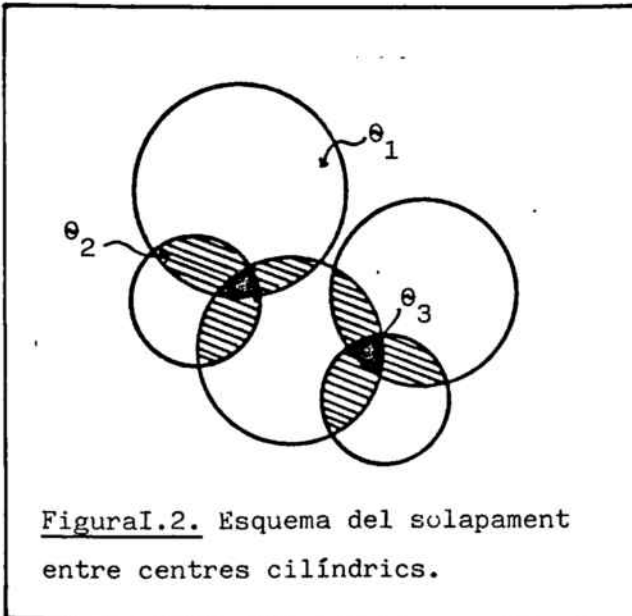
on l'ordre de nucleació,  $n$ , és igual a 0 per a una nucleació instantània ( $Z_0 = N_0$ ) i a 1 per a una de progressiva ( $Z_1 = A$ ).

Substituint les relacions (3) i (7) a l'equació (4) s'obté l'expressió general de la intensitat en funció del temps com

$$i = \frac{2 \pi z F h M}{(n+1) \rho} k^2 Z_n t^{(n+1)} \quad (8)$$

Segons aquesta expressió, a temps curts la intensitat és proporcional a  $t$  per a una nucleació instantània i a  $t^2$  per a una de progressiva, fet que s'ha comprovat a les corbes experimentals i que s'ha emprat com a criteri per a distingir ambdues nucleacions, però per la forma de l'equació és evident que no prediu el màxim d'intensitat característic que presenten els processos de nucleació.

L'equació (8) s'ha derivat considerant que els centres creixen independentment els uns dels altres, fet que es pot considerar exacte en



les primeres etapes del creixement, però així que els nuclis s'espandeixen radialment entren en contacte amb els altres i l'àrea disponible per al creixement posterior es va reduint. Aquest solapament s'ha tractat teòricament introduint el concepte de les superfícies "exteses",  $\theta_{iex}$ , superfícies on es solapen un nombre determinat de centres. Així,  $\theta_{1ex}$  és l'àrea ocupada per al menys un centre (àrea

de tots els nuclis sense solapar),  $\theta_{2ex}$  és l'ocupada per al menys dos cen-

tres (àrea d'intersecció entre dos centres sense considerar el seu solapament amb els altres), i així successivament. Segons aquesta definició i observant l'esquema de la Figura I.2., aquestes superfícies exteses es poden expressar com:

$$\begin{aligned} \theta_{1ex} &= \theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots + m\theta_m + \dots \\ \theta_{2ex} &= \theta_2 + 3\theta_3 + \dots + \binom{m}{2}\theta_m + \dots \\ &\vdots \\ \theta_{kex} &= \sum_{m=k}^m \binom{m}{k} \theta_m \end{aligned} \quad (9)$$

El recobriment real total de la superfície electròdica vindrà donat per

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_m + \dots \quad (10)$$

o bé, tenint en compte les expressions de les superfícies exteses donades anteriorment,

$$\theta = \theta_{1ex} - \theta_{2ex} + \theta_{3ex} - \dots + (-1)^{m+1} \theta_{mex} + \dots \quad (11)$$

El càlcul d'aquestes superfícies exteses només es pot dur a terme exactament si es considera que la probabilitat de trobar centres en creixement és uniforme i que aquest creixement no es veu modificat pels límits de la superfície. En aquestes condicions, si  $\theta_{1ex}$  s'expandeix en una quantitat  $d\theta_{1ex}$ , l'expansió que provocarà en  $\theta_{2ex}$  serà

$$d\theta_{2ex} = \theta_{1ex} d\theta_{1ex}$$

i en general,

$$d\theta_{m+1ex} = \theta_{mex} d\theta_{1ex}$$

Amb la integració i posterior substitució d'aquestes expressions a l'equació (11), s'obté finalment

$$\theta = \theta_{1ex} - \frac{1}{2} \theta_{2ex}^2 + \frac{1}{6} \theta_{3ex}^3 + \dots = 1 - \exp(-\theta_{1ex}) \quad (12)$$

expressió derivada per primer cop per Avrami i coneguda per Teorema del seu nom [144], i posteriorment per Evans seguint un altre plantejament matemàtic [145]. Aquesta forma de calcular el recobriment ha estat debatuda per alguns autors que consideren que aquesta  $\theta$  no representa el recobriment real de l'elèctrode [41,42,146-148], però actualment aquest Teorema d'Avrami està acceptat i considerat en tots els models desenvolupats per a aquests processos de nucleació i creixement.

El problema de calcular el recobriment ha quedat ara reduït al càlcul de  $\theta_{1ex}$ ; si es considera un centre en creixement d'edat  $u$  i amb la llei de nucleació donada per (7), aquesta superfície extesa es calcularà a partir de la integral

$$\begin{aligned} \theta_{1ex} &= \int_0^t \pi [r(u)]^2 \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t=(t-u)} du = \\ &= \int_0^t \left[ \frac{\pi M^2 k^2}{2} \right] u^2 n Z_n (t-u)^{n-1} du \end{aligned}$$

amb la resolució de la qual s'obté fàcilment:

$$\theta_{1ex} = \frac{2 \pi M^2 k^2 Z_n}{(n+1)(n+2) \rho^2} t^{(n+2)}$$

Si es defineix el paràmetre  $\beta_n$  com

$$\beta_n = \frac{2 \pi M^2 k^2 Z_n}{(n+1)(n+2) \rho^2} \quad (13)$$

$\theta_{1ex}$  es pot expressar més simplificadament

$$\theta_{1ex} = \beta_n t^{(n+2)}$$

i el recobriment ve donat finalment per l'expressió:

$$\theta = 1 - \exp(-\beta_n t^{(n+2)}) \quad (14)$$

Un cop obtinguda l'expressió per al recobriment es pot calcular fàcilment la corresponent a la intensitat tenint en compte que, per a una geometria cilíndrica, el volum d'un centre ve donat per

$$V = \Theta h \quad (15)$$

i per tant, per substitució d'aquesta expressió a l'equació (1) s'obtindrà l'expressió general de la intensitat en funció del temps per a un procés de nucleació i creixement bidimensional:

$$i = \left[ \frac{2 \pi z F h M}{(n+1) \rho} \right] k^2 z_n t^{(n+1)} \exp \left[ - \frac{2 \pi M^2 k^2 z_n}{(n+1)(n+2) \rho^2} t^{(n+2)} \right] \quad (16)$$

que es pot expressar més simplificadament com:

$$i = \alpha_n t^{(n+1)} \exp(-\beta_n t^{(n+2)}) \quad (17)$$

on s'ha definit  $\alpha_n$  com

$$\alpha_n = \frac{2 \pi z F h M k^2 z_n}{(n+1) \rho} \quad (18)$$

L'equació final (16) o (17) ja es capaç de reproduir totes les característiques observades en les corbes  $i-t$  experimentals: a temps baixos la intensitat continua conservant les dependències amb  $t$  o  $t^2$  segons la nucleació sigui instantània o progressiva, i a més presenta el màxim d'intensitat observat a les corbes experimentals.

A l'hora de fer l'anàlisi sistemàtica d'un procés sota condicions potenciostàtiques, a més de les relacions a temps baixos, la major informació s'obté a partir dels valors màxims d'intensitat i temps,  $i_m$  i  $t_m$ , que es poden obtenir fàcilment per diferenciació de l'equació (16):

$$t_m = \left[ \frac{(n+1)}{(n+2) \beta_n} \right]^{1/(n+2)} \quad (19)$$

$$i_m = \alpha_n \left[ \frac{(n+1)}{(n+2) \beta_n} \right]^{(n+1)/(n+2)} \exp \left[ - \frac{(n+1)}{(n+2)} \right] \quad (20)$$

A la Taula I.1. es troben explicitades aquestes relacions per a ambdós tipus de nucleació.

El coneixement d'aquestes magnituds del màxim  $i_m$  i  $t_m$  permet de calcular la constant composta  $k^2 Z_n$  que intervé en les expressions de  $\alpha_n$  i  $\beta_n$ ; en casos particulars, quan es coneixen característiques del dipòsit com  $\rho$  o  $h$ , les constants de nucleació i creixement es poden calcular separatament, però si això no és possible sempre es pot obtenir la variació d'aquestes constants amb el potencial a partir de les relacions de  $\log i_m$  i  $\log t_m$  amb  $\eta$ , ja que segons les equacions (19) i (20),

$$\frac{\partial \log i_m}{\partial \eta} = - \frac{\partial \log t_m}{\partial \eta} = \frac{1}{(n+1)} \frac{\partial \log k^2 Z_n}{\partial \eta} \quad (21)$$

Una altra característica observada experimentalment en processos de nucleació i creixement bidimensionals és la constància del producte  $i_m t_m$ ; a partir de les equacions (19) i (20),

$$\begin{aligned} i_m t_m &= \left[ \frac{(n+1)}{(n+2)\beta_n} \right]^{1/(n+2)} \alpha_n \left[ \frac{(n+1)}{(n+2)\beta_n} \right]^{(n+1)/(n+2)} \exp \left[ - \frac{(n+1)}{(n+2)} \right] = \\ &= \frac{\alpha_n^{(n+1)}}{\beta_n^{(n+2)}} \exp \left[ - \frac{(n+1)}{(n+2)} \right] \end{aligned}$$

relació que resulta se efectivament independent del potencial i per tant, la constància d'aquest producte serà un altre criteri per tal d'identificar aquest tipus de processos.

La càrrega necessària per a completar una monocapa es podrà calcular per integració de l'expressió de la intensitat, (17)

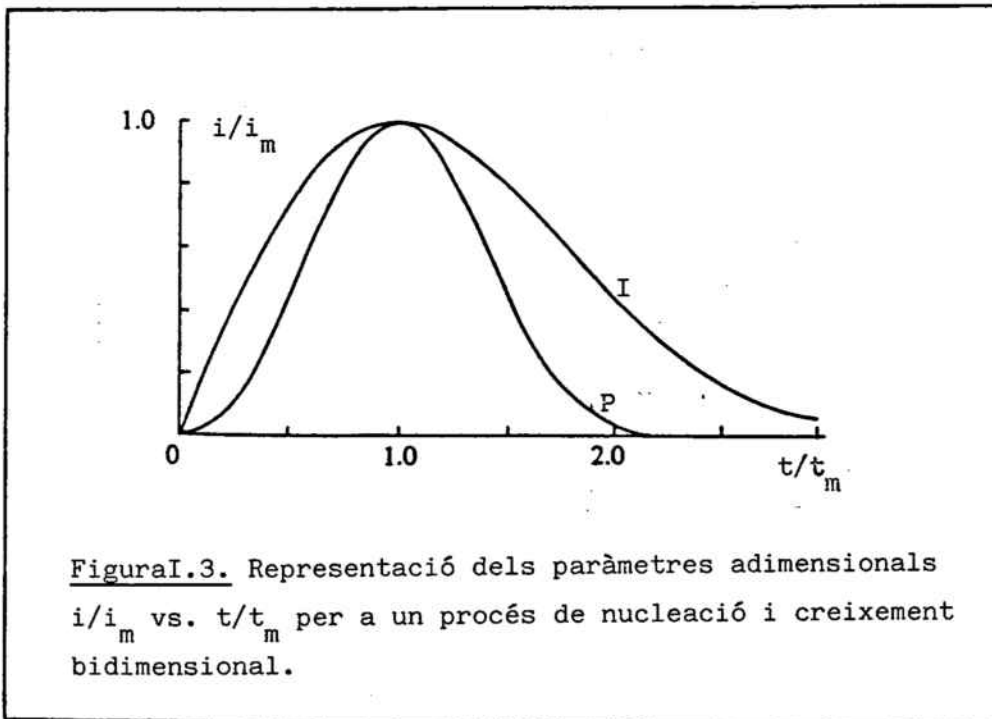
$$q_{\text{mon}} = \int_0^{\infty} i(t) dt = \frac{\alpha_n}{\beta_n^{(n+2)}} = \frac{zFh\rho}{M} \quad (22)$$

de manera que el producte  $i_m t_m$  es pot reescriure com:

$$i_m t_m = q_{\text{mon}} (n+1) \exp \left[ - \frac{(n+1)}{(n+2)} \right] \quad (23)$$

Segons aquesta darrera expressió la relació  $i_m t_m / q_{\text{mon}}$  és una altra constant que només depèn de l'ordre de nucleació,  $n$ . El valor d'aquesta constant és de 0.61 per a una nucleació progressiva i 1.03 per a una d'instan-tània, valors prou diferents per a permetre diferenciar els dos tipus de nucleació. A més de tots els criteris fins ara esmentats, el més concloent per a distingir aquest tipus de processos i diferenciar entre les dues nu-cleacions se sol obtenir a partir dels paràmetres adimensionals  $i/i_m$  i  $t/t_m$ . Efectuant el quocient entre les expressions (17) i (20) s'obté la relació:

$$\frac{i}{i_m} = \left( \frac{t}{t_m} \right)^{(n+1)} \exp \left[ \frac{(n+1)}{(n+2)} \left( 1 - \left( \frac{t}{t_m} \right)^{(n+2)} \right) \right] \quad (24)$$



La Figura I.3. mostra les representacions  $i/i$  vs.  $t/t$  obtingudes amb l'equació (24) per a ambdós tipus de nucleació. La comparació d'aquestes corbes amb les obtingudes experimentalment s'emprarà per a identificar el procés i distingir entre una nucleació instantània i una progressiva.

Model de Barradas i Porter.

El model fins ací desenvolupat és el més emprat a l'hora d'analitzar un procés de nucleació i creixement 2D, però en alguns casos el contrast de les dades experimentals amb les previstes per la teoria resulta difícil degut a determinades limitacions experimentals. Així, fets com el temps finit d'aplicació del senyal quadrat, el soroll que apareix sempre en mesures a temps molt curts o processos químics acoplats, com una adsorció o dissolució, provoquen una distorsió a les corbes  $i-t$  experimentals que fa difícil la mesura exacta del temps del màxim, variable que com s'ha vist és molt important en el model BFT. Darrerament ha aparegut un altre desenvolupament matemàtic per a fenòmens de nucleació bidimensionals degut a Barradas i Porter [78,82] que evita el càlcul d'aquest  $t_m$ . Aquest desenvolupament està basat de fet en el mateix model de la teoria BFT però la magnitud reduïda  $i/i_m$  s'analitza front el recobriment,  $\theta$ , variable que sempre es pot obtenir per integració de les corbes potenciostàtiques.

Donat que les premisses són les del model BFT, les equacions emprades són les mateixes fins l'obtenció del recobriment segons l'equació (14)

$$\theta = 1 - \exp(-\beta_n t^{(n+2)})$$

A partir de l'equació (19) es pot aïllar  $\beta_n$  en funció de  $t_m$ :

$$\beta_n = \frac{(n+1)}{(n+2)t_m^{(n+2)}}$$

i per substitució a l'equació (14), obtenir l'expressió de  $\theta$  en funció de la variable reduïda  $t/t_m$ :

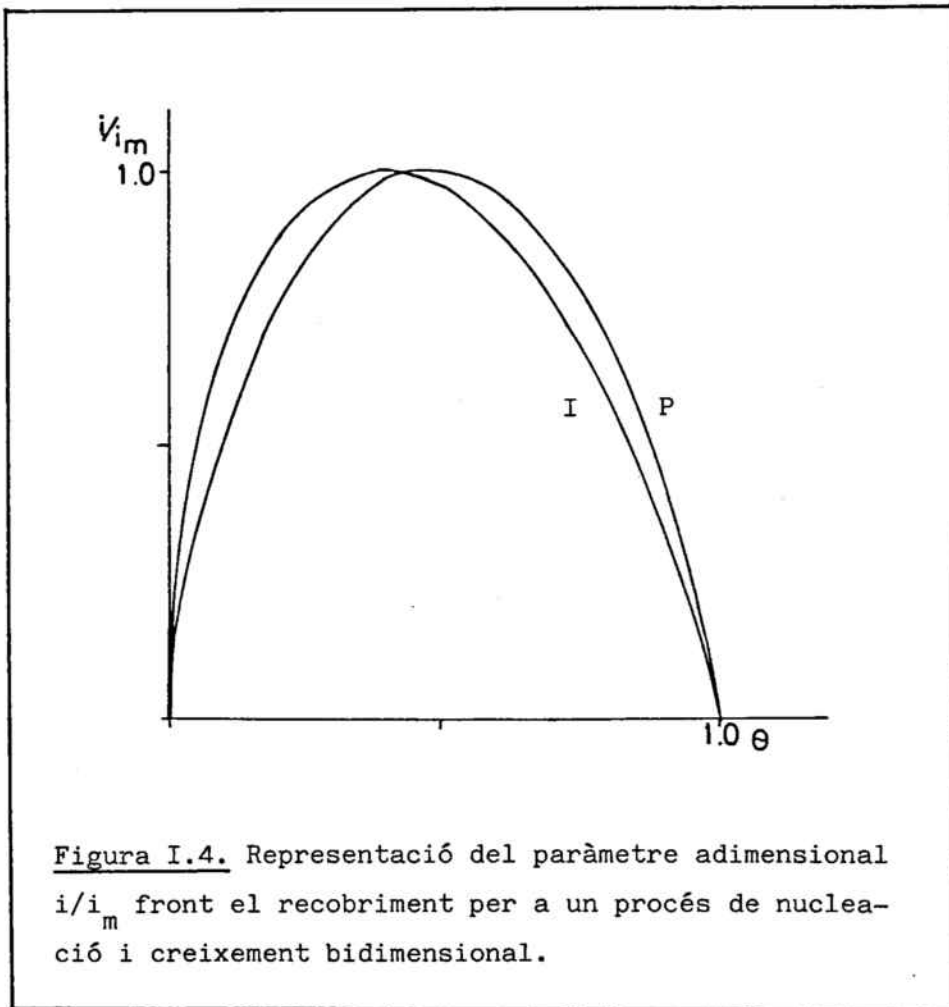
$$\theta = 1 - \exp \left[ - \frac{(n+1)}{(n+2)} \left( \frac{t}{t_m} \right)^{(n+2)} \right] \quad (25)$$

Invertint aquesta equació per a obtenir  $t/t_m$  en funció de  $\theta$  i substituint l'expressió a l'equació (24), s'obté finalment la relació buscada entre

el paràmetre adimensional  $i/i_m$  i el recobriment  $\theta$ :

$$\frac{t}{t_m} = \left[ - \frac{(n+2)}{(n+1)} \ln(1-\theta) \right]^{1/(n+2)} \quad (26)$$

$$\frac{i}{i_m} = (1-\theta) \left[ - \frac{(n+2)}{(n+1)} \ln(1-\theta) \right]^{(n+1)/(n+2)} \quad (27)$$



La Figura I.4. mostra la representació  $i/i$  vs.  $\theta$  per a ambdues nucleacions; la comparació d'aquestes corbes amb les obtingudes experimentalment s'emprarà per a identificar el procés i distingir entre una nucleació instantània o progressiva.

Aquest model també empra criteris que ja s'han vist en el mo-



del BFT, la constància del producte  $i_m t_m$ , el diferent valor de la relació  $i_m t_m / q_{mon}$ , però a més incorpora el valor del recobriment al màxim de la corba  $i-t, \theta_m$ , que també resulta ser diferent segons el tipus de nucleació. Per a una pel·lícula bidimensional, la relació entre recobriment i càrrega ve donada per

$$\theta(t) = \frac{q(t)}{q_{mon}} = \frac{\int_0^t i(t) dt}{\int_0^\infty i(t) dt}$$

Si es defineix la càrrega al punt màxim,  $q_m$ , com  $q(t_m)$ , l'avaluació de la integral del denominador dóna un valor per a  $q_m$  de:

$$q_m = \frac{\alpha_n}{(n+2) \beta_n} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{(n+1)}{(n+2)}\right) \right] =$$

$$q_{mon} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{(n+1)}{(n+2)}\right) \right]$$

i per tant, el recobriment al màxim, equivalent a  $q_m/q_{mon}$ , serà

$$\theta_m = 1 - \exp\left(-\frac{(n+1)}{(n+2)}\right) \quad (28)$$

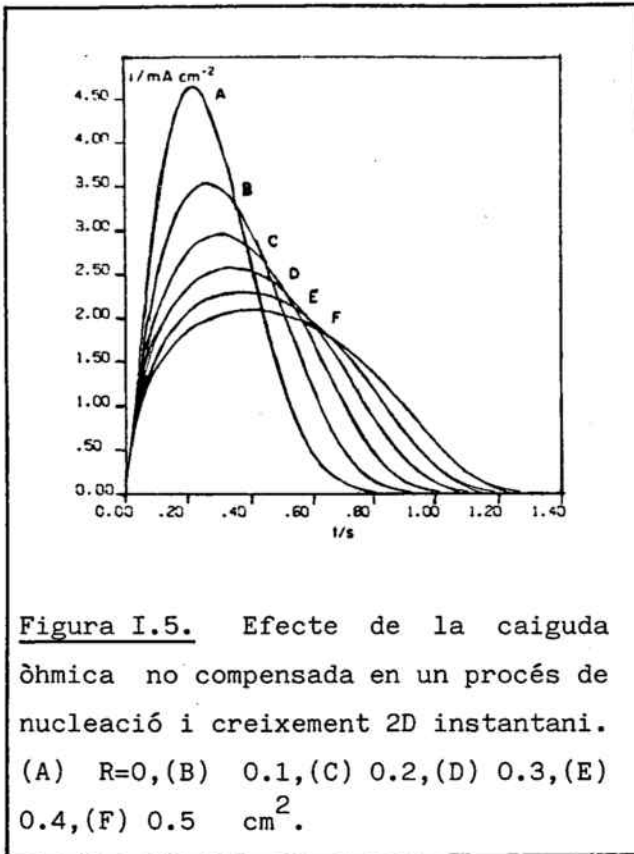
Segons aquesta expressió  $\theta_m$  només depèn de l'ordre de nucleació, essent igual a 0.39 per a una nucleació instantània i a 0.49 per a una progressiva, valors prou diferents per a permetre distingir entre els dos tipus de nucleació.

A la Taula I.1. es troben explicitades les relacions obtingudes tant amb el model BFT com amb el de Barradas i Porter per a els dos tipus de nucleació.

Amb aquest model Barradas i Fletcher [81] han simulat les corbes intensitat-temps experimentals per a un procés de nucleació i creixement bidimensional, per tal d'estudiar l'efecte que té la caiguda òhmica no compensada sobre les corbes experimentals. Tant per a una nucleació

Taula I 1. Resum dels paràmetres potenciostàtics obtinguts amb el model BFT i amb el de Barradas i Porter.

	Nucleació instantània (n = 0)		Nucleació progressiva (n = 1)	
$\beta_n$	$\frac{\pi M^2 N_o k^2}{\rho^2}$	(13a)	$\frac{\pi M^2 A k^2}{3 \rho^2}$	(13b)
$\alpha_n$	$\frac{2 \pi z F h M N_o k^2}{\rho}$	(18a)	$\frac{\pi z F h M A k^2}{\rho}$	(18b)
$t_m$	$\left[ \frac{\rho^2}{2 \pi M^2 N_o k^2} \right]^{1/2}$	(19a)	$\left[ \frac{2 \rho^2}{\pi M^2 A k^2} \right]^{1/3}$	(19b)
$i_m$	$\sqrt{2 \pi} z F h N_o^{1/2} k \exp(-1/2)$	(20a)	$\frac{3 \sqrt{4 \pi} z F h \rho^{1/3} A^{1/3} k^{2/3}}{M^{1/3}}$	(20b)
$i_m t_m$	$q_{mon} \exp(-1/2)$	(23a)	$2 q_{mon} \exp(-2/3)$	(23b)
$i/i_m$	$\left( \frac{t}{t_m} \right) \exp \left[ - \frac{1}{2} \left( \frac{t^2 - t_m^2}{t_m^2} \right) \right]$	(24a)	$\left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \exp \left[ - \frac{2}{3} \left( \frac{t^3 - t_m^3}{t_m^3} \right) \right]$	(24b)
$\theta$	$1 - \exp \left[ - \frac{1}{2} \left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \right]$	(25a)	$1 - \exp \left[ - \frac{2}{3} \left( \frac{t}{t_m} \right)^3 \right]$	(25b)
$\frac{i}{i_m}(\theta)$	$(1-\theta) \left[ -2e \ln(1-\theta) \right]^{1/2}$	(27a)	$(1-\theta) \left[ -\frac{3}{2} e \ln(1-\theta) \right]^{2/3}$	(27b)



instantània com per a una progressiva, l'efecte previst és el que mostra la Figura I.5., la presència d'una caiguda òhmica no compensada provoca una disminució de la intensitat i un augment del temps del màxim, fet que es tradueix en una pèrdua de linealitat en les representacions  $\log i_m$  i  $\log t_m$  front el potencial, anteriorment esmentades.

### I.1.2. Estudi galvanostàtic.

L'anàlisi d'un procés de nucleació i creixement sota condicions potenciostàtiques presenta el gran avantatge que la supersaturació es manté constant durant tota la mesura, però pot portar a conclusions errònies degut a la caiguda òhmica a l'electròlit, que com s'ha vist, pot afectar profundament les corbes experimentals. Aquests errors que són particularment importants quan la velocitat del procés electròdic depèn fortament del potencial, fan que l'anàlisi del procés amb els models anteriors esdevingui difícil o inclús impossible. Aquesta distorsió òhmica és important a temps curts si el procés de nucleació ve precedit per una adsorció i també a sobrepotencials alts quan la densitat de corrent és elevada. Per aquest motiu l'anàlisi d'aquests processos de nucleació i creixement se sol completar amb un estudi galvanostàtic, que presenta l'avantatge que la caiguda òhmica és constant, i per tant, corregible durant tot l'experiment.

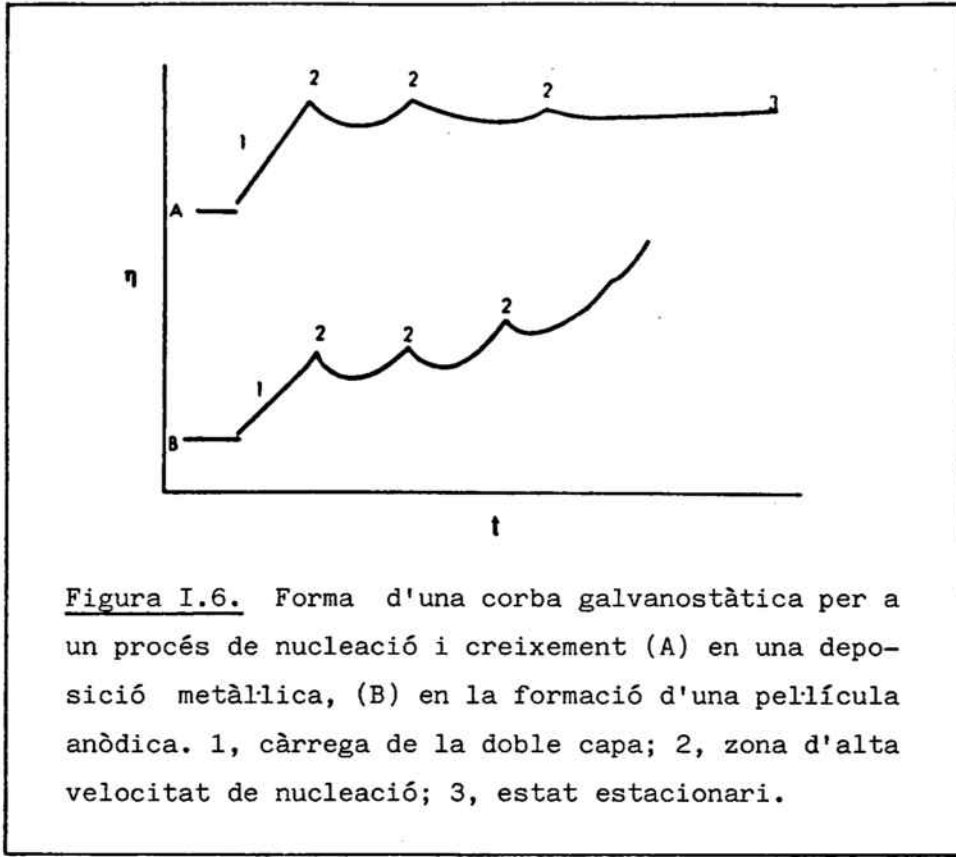


Figura I.6. Forma d'una corba galvanostàtica per a un procés de nucleació i creixement (A) en una deposició metàl·lica, (B) en la formació d'una pel·lícula anòdica. 1, càrrega de la doble capa; 2, zona d'alta velocitat de nucleació; 3, estat estacionari.

La Figura I.6. mostra un esquema d'una corba galvanostàtica corresponent a un procés de nucleació i creixement, amb els màxims de potencials característics deguts al sobrepotencial necessari per a formar una nova fase per nucleació.

Encara que l'electrocristallització del calomelans sobre mercuri [1] ja fou estudiada als anys 60 amb el mètode galvanostàtic, fins al 1980 no va aparèixer el primer model matemàtic per a estudiar els processos de nucleació i creixement bidimensionals sota condicions galvanostàtiques.

Model de Hills i col.

Aquest primer model fou desenvolupat per Hills i col. [10] partint de les mateixes consideracions geomètriques de la teoria BFT i ac-

ceptant també que l'etapa determinant del procés es dóna a l'expansió dels nuclis en creixement. El teorema d'Avrami, representat a l'equació (12), es pot generalitzar al cas en què les constants de nucleació i creixement, A i k, són dependents del temps donat que, per cada temps, les velocitats que descriuen tot el procés són uniformes en tot l'espai en què es dóna la transformació.

Per tal de derivar expressions que relacionin les velocitats de nucleació i creixement amb el corrent que passa per l'elèctrode i el recobriment, es considera que el corrent aplicat  $i_g$  que passa pel circuit extern es pot descomposar en

$$i_g = i_f + i_{dl} + i_{ad}$$

on els subíndex fan referència als components faradaic, de la doble capa i d'adsorció, respectivament. A un potencial determinat  $i_g$  es pot expressar com

$$i_g = i_f + C_{dl} \left( \frac{d\eta}{dt} \right) + \frac{zF}{1-\theta} \left( \frac{d\Gamma}{d} \right)_{\theta} \frac{d\eta}{dt}$$

on  $C_{dl}$  és la capacitat de la doble capa i  $\Gamma$  la concentració superficial d'excès de l'espècie adsorbida. Pels valors normals de  $C_{dl}$  la càrrega  $C_{dl} \Delta\eta$  és menyspreable en front de la càrrega faradaica per a formar una monocapa, de la mateixa manera que la contribució de l'adsorció només serà important si depèn fortament del potencial. Amb aquestes consideracions es pot suposar que  $i_g \simeq i_f$ .

En un experiment galvanostàtic el recobriment ve donat per :

$$\theta = \frac{i_g t}{q_{mon}}$$

i per tant

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{i_g}{q_{mon}}$$

$$i_g = q_{\text{mon}} \frac{d\theta}{dt} \quad (29)$$

A partir de l'expressió de  $\theta$  donada per l'equació (14):

$$\theta = 1 - \exp(-\beta_n t^{(n+2)})$$

es pot aïllar el temps

$$t = \left[ -\frac{\ln(1-\theta)}{\beta_n} \right]^{1/(n+2)} \quad (30)$$

i calcular el valor de  $d\theta/dt$ :

$$\frac{d\theta}{dt} = (n+2) \beta_n t^{(n+1)} \exp(-\beta_n t^{(n+2)}) \quad (31)$$

La substitució d'aquestes dues darreres expressions a l'equació (29) permet finalment de calcular  $i_g$  en funció de  $\theta$ :

$$i_g = (n+2) q_{\text{mon}} (1-\theta) \beta_n^{1/(n+2)} \left[ -\ln(1-\theta) \right]^{(n+1)/(n+2)} \quad (32)$$

i a parti d'aquesta equació també obtenir  $\beta_n$  en funció del recobriment:

$$\beta_n = \left[ \frac{i_g}{(n+2)q_{\text{mon}}} \right]^{(n+2)} \frac{1}{(1-\theta)^{(n+2)} \left[ -\ln(1-\theta) \right]^{(n+1)}} \quad (33)$$

Segons aquesta equació  $\beta_n$  tendeix a infinit així que  $\theta$  tendeix a 0 o a 1 i passa per un mínim,  $\theta_{\text{min}}$ , que s'obtindrà fent  $\partial\beta_n/\partial\theta=0$ :

$$\theta_{\text{min}} = 1 - \exp \left[ -\frac{(n+1)}{(n+2)} \right] \quad (34)$$

on es retroben els mateixos valors donats per l'equació (28): 0.39 per a una nucleació instantània i 0.49 per a una progressiva.

El paràmetre  $\beta_n$  conté les constants de nucleació i creixement A i k, i per tant interessa de conèixer la variació d'aquest paràmetre amb el potencial per tal de calcular la variació de les constants amb  $\eta$ . Donat que  $\beta_n = \beta_n(\eta, \theta)$  i  $\eta = \eta(\theta)$ ,

$$\frac{d\beta_n}{d\theta} = \left( \frac{\partial \beta_n}{\partial \eta} \right)_{\theta} \frac{d\eta}{d\theta} + \left( \frac{\partial \beta_n}{\partial \theta} \right)_{\eta}$$

Si es té en compte que k i A són funció del potencial però no del recobriment, es pot eliminar el segon terme de l'expressió anterior que queda reduïda a

$$d\beta_n = \left( \frac{\partial \beta_n}{\partial \eta} \right)_{\theta} d\eta \quad (35)$$

Segons aquesta expressió, la relació entre  $\beta_n$  i  $\eta$  es pot obtenir comparant els seus valors a recobriment constant. Si la consideració inicial del model que l'etapa determinant del procés és a l'expansió dels centres és correcta, s'ha d'obtenir la mateixa relació entre  $\beta_n$  i  $\eta$  per totes les corbes, independentment de la densitat de corrent aplicada.

Amb aquest model galvanostàtic es poden a més trobar les relacions entre potencial i recobriment que permeten de simular les corbes experimentals. Per a calcular aquesta relació es parteix de les expressions empíriques obtingudes a l'estudi potenciostàtic:

$$\log i_m = a_i + b \eta \quad (36a)$$

$$\log t_m = a_t - b \eta \quad (36b)$$

Per tal d'obtenir la relació entre  $i_m$  i els paràmetres galvanostàtics, es substitueix el valor de  $t_m$ , equació (19), en l'expressió de  $d\theta/dt$  de l'equació (31) i aquest valor a l'equació (29), amb la qual cosa s'obté per a  $i_m$  una expressió

$$i_m = (n+2)q_{\text{mon}} \frac{(n+1)}{(n+2)}^{(n+1)/(n+2)} \beta_n^{1/(n+2)} \exp \left[ - \frac{(n+1)}{(n+2)} \right]$$

$$(37)$$

que amb el valor de  $\beta_n^{1/(n+2)}$  aïllat de l'equació (32), es pot expressar finalment com

$$i_m = \frac{i_g \left(\frac{n+1}{n+2}\right)^{(n+1)/(n+2)} \exp\left[-\frac{(n+1)}{(n+2)}\right]}{(1-\theta) \left[-\ln(1-\theta)\right]^{(n+1)/(n+2)}} \quad (38)$$

A partir de l'equació (36a) el valor de  $\eta$  és:

$$\eta = (-a_i + \log i_m) / b$$

que amb el valor de  $\log i_m$  obtingut a partir de (38), permet d'obtenir l'expressió del sobrepotencial,  $\eta$ , en funció del recobriment,  $\theta$ :

$$\eta = \frac{1}{b} \left\{ -a_i + \log i_g + \frac{(n+1)}{(n+2)} \left[ \log \frac{(n+1)}{(n+2)} - 1 \right] - \log \left[ (1-\theta) \left[-\ln(1-\theta)\right]^{(n+1)/(n+2)} \right] \right\} \quad (39)$$

Amb diferents parelles de valors  $\eta-\theta$  experimentals es pot traçar la corba galvanostàtica i comparar-la amb la prevista per l'equació (39) per tal de comprovar l'aplicabilitat d'aquest model a les corbes experimentals.

A la Taula I.2. es troben explicitades les relacions obtingudes amb aquest model per a els dos tipus de nucleació.

### Model de Barradas i Porter.

Per a l'estudi de les corbes potencial-temps Barradas i Porter també han desenvolupat un model paral·lel a l'esmentat en l'estudi potenciostàtic [78]. Donat que les bases d'aquest model són també les de la teoria BFT, els criteris que emprava són essencialment els mateixos del model de Hills i col., però el test d'aplicabilitat del model i la distinció entre les dues nucleacions s'obté a partir d'unes representacions reduïdes que no emprava el model anterior.



Com en el model anterior, l'estudi s'inicia a partir de les relacions empíriques potenciostàtiques donades per les equacions (36a) i (36b). Tenint en compte que en un experiment galvanostàtic  $i=i_g$ =constant, l'equació (36a) es pot reescriure com:

$$\eta = \left[ \frac{1}{b} \left[ \log i_g - \log \frac{i_g}{i_m} \right] - \frac{a_i}{b} \right] \quad (40)$$

i donat que ara  $i_g/i_m = i/i_m$ , es pot emprar aquesta relació obtinguda potenciostàticament a l'equació (27),

$$\eta = \frac{1}{b} \left[ \log i_g - \log \left\{ (1-\theta) \left[ -\frac{(n+2)}{(n+1)} e \ln(1-\theta) \right]^{(n+1)/(n+2)} \right\} - \frac{a_i}{b} \right] \quad (41)$$

Aquesta equació presenta un mínim a  $\theta_{\min}$  que es calcularà fent  $\partial \eta / \partial \theta = 0$

$$\theta_{\min} = 1 - \exp \left[ -\frac{(n+1)}{(n+2)} \right]$$

on es retroba la mateixa expressió obtinguda potenciostàticament per els mateixos autors, equació (28), i també per Hills i col. en el model anterior, equació (34). La substitució d'aquest valor de  $\theta_{\min}$  a l'equació (41) dóna un valor per al sobrepotencial del mínim,  $\eta_{\min}$  de

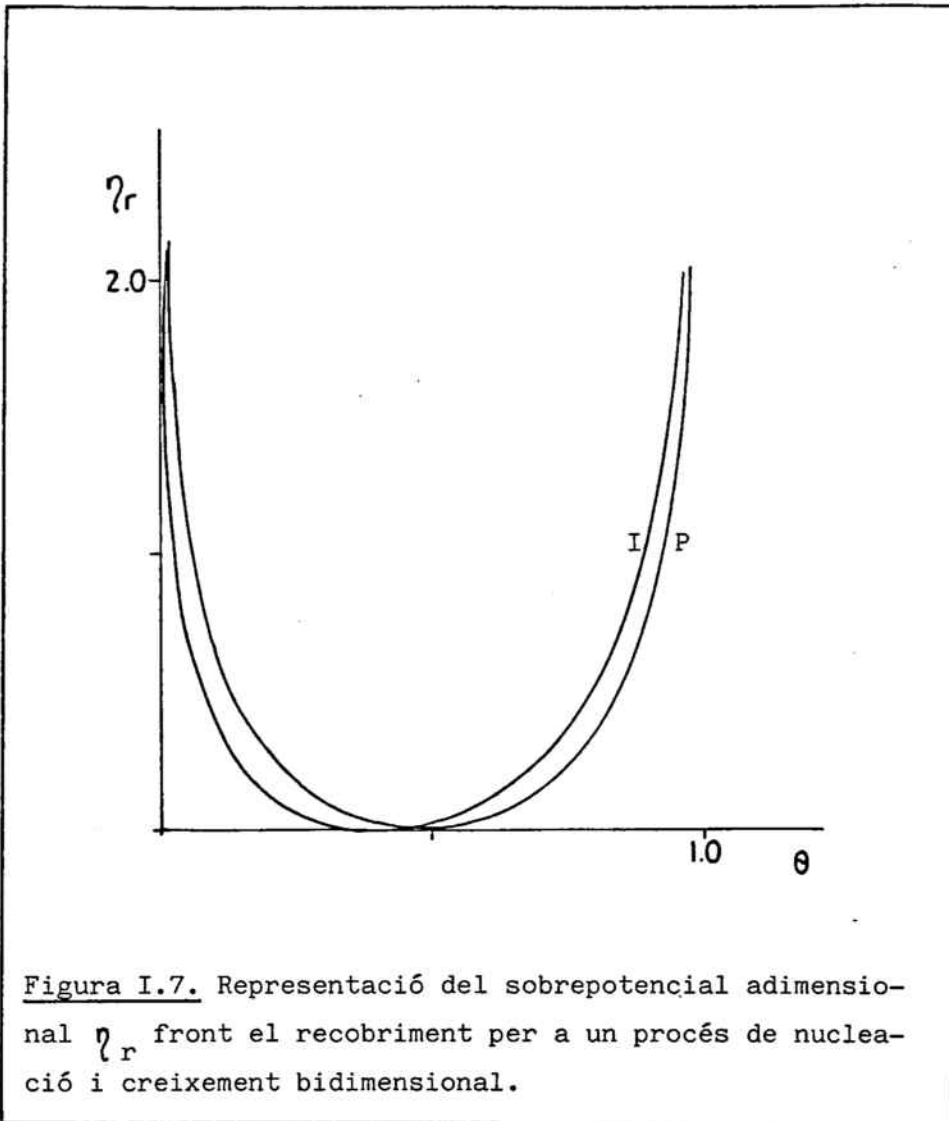
$$\eta_{\min} = \frac{1}{b} \log i_g - \frac{a_i}{b} \quad (42)$$

d'on es desprèn que  $\partial \log i_g / \partial \eta_{\min} = b$ , i per tant les constants empíriques  $a_i$  i  $b$  són calculables tant a partir dels màxims potenciostàtics com dels mínims galvanostàtics.

Si es defineix un sobrepotencial "normalitzat"  $\eta_r$  com:

$$\eta_r = (\eta - \eta_{\min}) b \quad (43)$$

es pot obtenir una relació entre aquest sobrepotencial adimensional i el recobriment a partir de les expressions (41) i (42):



$$\eta_r = - \log \left\{ (1-\theta) \left[ - \frac{(n+2)}{(n+1)} e \ln (1-\theta) \right]^{(n+1)/(n+2)} \right\} \quad (44)$$

La Figura I.7. mostra la representació de  $\eta_r$  vs.  $\theta$  que s'obté segons aquesta darrera expressió per a una nucleació instantània i progressiva. La comparació d'aquestes representacions reduïdes amb les obtingudes experimentalment és el principal criteri que proporciona aquest model per a distingir el dos tiups de nucleació.

A la Taula I.2. hi figura l'expressió de  $\eta_r$  per als dos valors del paràmetre de nucleació.

Taula I.2. Resum dels paràmetres galvanostàtics obtinguts amb el model de Hills i col. i amb el de Barradas i Porter.

	Nucleació instantània (n = 0)	Nucleació progressiva (n = 1)
$\beta_n$	$\frac{\pi M^2 N_o k^2}{\rho^2} \quad (13a)$	$\frac{\pi M^2 A k^2}{3\rho^2} \quad (13b)$
$i_g$	$2q_{\text{mon}} (1-\theta) \beta_n^{1/2} [-\ln(1-\theta)]^{1/2} \quad (32a)$	$3q_{\text{mon}} (1-\theta) \beta_n^{1/3} [-\ln(1-\theta)]^{2/3} \quad (32b)$
$\beta_n(\theta)$	$\left(\frac{i_g}{2q_{\text{mon}}}\right)^2 \frac{1}{(1-\theta)^2 [-\ln(1-\theta)]} \quad (33a)$	$\left(\frac{i_g}{3q_{\text{mon}}}\right)^3 \frac{1}{(1-\theta)^3 [-\ln(1-\theta)]^2} \quad (33b)$
$\theta_{\text{min}}$	$1 - \exp(-1/2) \quad (34a)$	$1 - \exp(-2/3) \quad (34b)$
$\eta$	$\frac{1}{b} \left\{ -a_i + \log i_g + \frac{1}{2} \log \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \right. \\ \left. - \log \left[ (1-\theta) [-\ln(1-\theta)]^{1/2} \right] \right\} \quad (39a)$	$\frac{1}{b} \left\{ -a_i + \log i_g + \frac{2}{3} \log \frac{2}{3} - \frac{2}{3} - \right. \\ \left. - \log \left[ (1-\theta) [-\ln(1-\theta)]^{2/3} \right] \right\} \quad (39b)$
$\eta_r$	$-\log \left[ (1-\theta) \left[ -2e \ln(1-\theta) \right]^{1/2} \right] \quad (44a)$	$-\log \left[ (1-\theta) \left[ -\frac{3}{2} e \ln(1-\theta) \right]^{2/3} \right] \quad (44b)$

### I.1.3. Estudi potenciodinàmic.

Els models per a estudiar voltamètricament els processos de nucleació i creixement no han estat desenvolupats fins als anys 80, degut a la dificultat que comporta introduir la dependència temporal del potencial. En tots els casos, aquests models potenciodinàmics es desenvolupen fent una extensió del model geomètric emprat per a descriure el creixement cristal·lí a potencial constant, aproximació que es duu a terme de dues maneres diferents i que dóna lloc a dos tipus d'anàlisis clarament diferenciades: els models que consideren una determinada forma per a la dependència de les constants de nucleació i creixement amb el potencial, i els que generen o empran expressions empíriques que descriuen les dependències amb el potencial d'observables directament relacionats amb aquestes constants.

Entre els models que segueixen el primer mètode, cal esmentar els treballs de Bosco i Rangarajan per una banda [87,89] i Conway i col. per l'altra [41,42] amb models que de fet només es diferencien en la forma, mentre que el segon sistema d'afrontar l'estudi és seguit per Barradas i Porter en els seus nombrosos treballs de simulació [78,102].

#### Model de Bosco i Rangarajan.

Aquest model desenvolupat per Bosco i Rangarajan [87,89] parteix de tres consideracions bàsiques: a) la presència d'uns nuclis o centres, l'activació dels quals és la precursora del seu creixement, b) el creixement d'aquests centres activats es veu afavorit per la transferència electrònica a la perifèria dels nuclis, i c) existeixen fenòmens de solapament entre aquests centres en creixement. Les variables matemàtiques que el model associa a cada una d'aquestes premisses són  $N(t)$ , nombre de nuclis que existeixen a un temps  $t$ ,  $r(t)$ , el radi d'un nucli en creixement i finalment, el recobriment  $\theta(t)$ .

Pel que fa a la primera variable, el nombre de centres ve donat per la ja conegut relació

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

amb les corresponents aproximacions per a una nucleació instantània o progressiva que s'han vist en l'estudi potenciostàtic, equacions (6a) i (6b).

Per a establir l'equació de creixement es considera primerament un nucli aïllat que creix radialment ( una desviació d'aquesta geometria es corregeix amb un factor geomètric). La velocitat de creixement d'aquest nucli,  $dr/dt$ , serà una funció del potencial que es pot expressar com

$$\frac{dr}{dt} = \gamma J_n(\eta) \quad (45)$$

essent  $\gamma$  una constant de proporcionalitat i  $J_n(\eta)$  el flux de massa que es pot relacionar amb la velocitat de transferència electrònica,  $K(\eta)$ , per l'equació

$$J_n(\eta) = \mathcal{E} K(\eta) \quad (46)$$

amb  $\mathcal{E} = 1/zF$ , i

$$K(\eta) = K_0 \left[ \exp(\alpha_c zF \eta / RT) - \exp(-\alpha_a zF \eta / RT) \right]$$

on tots els símbols tenen el seu significat habitual. Per tant, la velocitat de creixement es pot expressar finalment com

$$\frac{dr}{dt} = \gamma \mathcal{E} K(\eta) \quad (47)$$

Pel que fa al càlcul del recobriment, aquests models també segueixen el teorema d'Avrami

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex})$$

on s'haurà de calcular el nou recobriment extès que correspon al creixement d'un nucli sota condicions potenciodinàmiques. Per a calcular l'expressió de  $\theta_{ex}$ , es considera primerament l'àrea d'un nucli aïllat  $S_n$  :

$$S_n = 1 r^m \quad (48)$$

on  $m$  és 2 per a una nucleació bidimensional i 1 és un factor geomètric (pe exemple  $\pi$  en el cas d'un cercle).  $\theta_{ex}$  depèn de la història de cada nucli des de  $t=0$ ; si  $t$  és l'instant d'observació i  $dN$  és el nombre de centres creats en l'interval de temps entre  $u$  i  $u+du$ , la contribució de cada centre a  $\theta_{ex}$  serà:

$$1 \left[ \int_u^t \left( \frac{dr}{dt} \right)_z dz \right]^2$$

i sumant totes les contribucions des de  $u=0$  fins a  $u=t$ ,

$$\theta_{ex} = \int_0^t \left[ \int_u^t \left( \frac{dr}{dt} \right)_z dz \right]^2 \left( \frac{dN}{dt} \right)_u du \quad (49)$$

En el cas de la voltametria cíclica la variació del potencial amb el temps ve donada per

$$\eta = vt \quad (50)$$

amb la qual cosa, l'equació (47) es pot expressar com:

$$\frac{dr}{dt} = \delta \mathcal{E} K_o \left[ \exp(\alpha_c zFvt/RT) - \exp(-\alpha_a zFvt/RT) \right]$$

Si es defineix el paràmetre adimensional  $W$  com

$$W = \frac{zFv}{4Rt} \quad (51)$$

la velocitat de creixement es pot expressar d'una forma més simple en funció d'aquest nou paràmetre:

$$\frac{dr}{dt} = \delta \mathcal{E} K_o \left[ \exp(4\alpha_c Wt) - \exp(-4\alpha_a Wt) \right] \quad (52)$$

Donat que la resolució de la integral de l'equació (49) no es pot dur a terme d'una forma general per a ambdues nucleacions, primera-

ment es farà el càlcul per a una nucleació instantània. Així, per a aquest tipus de nucleació, la substitució de l'equació (52) a (49) dóna una expressió per a  $\theta_{ex}$ :

$$\begin{aligned} \theta_{ex} &= 1 \int_0^t \left[ \int_u^t \left( \frac{dr}{dt} \right)_z dz \right]^2 N_o \delta(u) du = \\ &= 1 N_o \int_0^t \left[ \left( \frac{dr}{dt} \right)_z dz \right]^2 = \\ &= 1 N_o (\gamma E K_o)^2 \left[ \int_0^t \exp(4\alpha_c Wt) - \exp(-4\alpha_a Wt) dt \right]^2 \end{aligned}$$

Si es defineix un paràmetre adimensional E com

$$E = Wt \quad (53)$$

la integral anterior s'expressa

$$\theta_{ex} = \frac{1 N_o (\gamma E K_o)^2}{W^2} \left[ \int_0^E \exp(4\alpha_c E_u) - \exp(-4\alpha_a E_u) dE_u \right]^2$$

Per tal de simplificar encara més l'expressió anterior es defineix un altre paràmetre adimensional  $B_1$ :

$$B_1 = \frac{1 N_o (\gamma E K_o)^2}{W^2} \quad (54)$$

de manera que  $\theta_{ex}$  s'expressa finalment com:

$$\theta_{ex} = B_1 \left[ \int_0^E \exp(4\alpha_c E_u) - \exp(-4\alpha_a E_u) dE_u \right]^2 \quad (55)$$

Per a fer el càlcul de  $\theta_{ex}$  per a una nucleació progressiva s'ha de suposar una forma per a la variació de la constant de nucleació amb el potencial. En aquest model Bosco i Rangarajan donen a la constant

A la forma:

$$A = A_0 \exp(-a/\eta) \quad (56)$$

Amb aquesta expressió, la llei de creixement donada per l'equació (52) i seguint emprat per a la nucleació instantània, s'obté per a  $\theta_{ex}$  l'expressió:

$$\theta_{ex} = B_2 \int_0^E \exp(-a'/E_u) \left[ \int_{E_u}^E \exp(4\alpha_c E_z) - \exp(-4\alpha_a E_z) dz \right]^2 dE_u \quad (57)$$

essent:

$$B_2 = \frac{1N_0 A_0 (\gamma E K_0)^2}{W^3} \quad (58)$$

$$a' = \frac{zFa}{RT} \quad (59)$$

Un cop calculades les expressions del recobriment per a els dos tipus de nucleació, la intensitat del procés s'obtindrà a partir de la relació:

$$i = q_{mon} \frac{d\theta}{dt} = q_{mon} \frac{d\theta_{ex}}{dt} \exp(-\theta_{ex})$$

Per més comoditat es defineix la variable adimensional I com:

$$I = i/Wq_{mon} \quad (60)$$

de manera que l'equació anterior es transforma en:

$$I = \frac{d\theta_{ex}}{dE} \exp(-\theta_{ex}) \quad (61)$$

Diferenciant aquesta equació respecte a E s'obté:

$$\frac{d^2\theta_{ex}}{dE^2} = \left( \frac{dI}{dE} \right) \exp(\theta_{ex}) + \left( \frac{d\theta_{ex}}{dE} \right)^2$$



quan  $E=E_p$ , al màxim del pic voltamètric,  $(dI/dE)_{E=E_p} = 0$ , i per tant el potencial de pic es calcularà resolent l'equació:

$$\frac{d^2\theta_{ex}}{dE^2} = \left( \frac{d\theta_{ex}}{dE} \right)^2 \quad (62)$$

La introducció d'aquestes quantitats adimensionals ( $I, E, B_1, B_2, a'$ ) redueixen el nombre de paràmetres del model a un per a una nucleació instantània ( $B_1$ ) i a dos per a una de progressiva ( $B_2, a'$ ). Tal com s'han definit  $B_1$  i  $B_2$ , equacions (54) i (58), aquests paràmetres contenen la velocitat d'escombrada a més d'altres constants com són el corrent d'intercanvi o la densitat de nuclis, que són característiques del sistema; donat que  $a'$  és independent de la velocitat, la variació de les magnituds de pic amb  $B_1$  o  $B_2$  correspondrà normalment a la seva variació amb la velocitat. El coneixement d'aquestes variacions amb la velocitat suposa la resolució de les equacions obtingudes per a  $\theta_{ex}$ , resolució que només es pot dur a terme analíticament en els límits de  $v \rightarrow 0$  i  $v \rightarrow \infty$ . Aquest fet no representa cap pèrdua de generalitat ja que és precisament en els límits, sobretot quan  $v \rightarrow 0$ , que els dos tipus de nucleació estan més ben diferenciats.

i) Nucleació instantània

$v \rightarrow 0$

Per a obtenir el valor de  $\theta_{ex}$  en aquest límit es fa un desenvolupament en sèrie de les exponencials de l'equació (55) fins al primer terme no nul, de manera que la integració directa dóna una expressió per a  $\theta_{ex}$ :

$$\theta_{ex} = 4B_1(\alpha_c + \alpha_a)^2 E^4 \quad (63)$$

Amb aquest valor de  $\theta_{ex}$  la resolució de l'equació (62) dóna per a  $E_p$  una expressió:

$$E_p = \frac{3^{1/4}}{2 B_1^{1/4} (\alpha_c + \alpha_a)^{1/2}} \quad (64)$$

Segons aquesta equació  $E_p$  és proporcional a  $B_1^{-1/4}$ , de manera que segons la definició de  $B_1$ , equació (54), el paràmetre  $E_p$  resulta ser proporcional a  $v^{1/2}$  en aquest límit de velocitat.

A partir de l'equació (61) quan  $E=E_p$  s'obté l'expressió de la intensitat de pic adimensional  $I_p$ :

$$I_p = 2 \cdot 3^{3/4} B_1^{1/4} (\alpha_c + \alpha_a)^{1/2} e^{-3/4} \quad (65)$$

que en aquest cas resulta ser proporcional a  $v^{-1/2}$ .

Per tal d'obtenir l'expressió de  $\Delta E_{1/2}$  es considera, segons l'equació (61):

$$\frac{I_p}{2} = 16B_1(\alpha_c + \alpha_a)^2 E^3 \exp(-4B_1(\alpha_c + \alpha_a)^2 E^4)$$

si es fa el canvi:

$$X = 4B_1(\alpha_c + \alpha_a)^2 E^4$$

i amb l'expressió calculada per a  $I_p$ , s'obté l'equació:

$$X^{3/4} e^{-X} = \frac{3^{3/4} 4^{1/4} e^{-3/4}}{8}$$

que té per solucions  $X_1 = 0.00653$  i  $X_2 = 4.9849$ . En funció d'aquestes solucions  $\Delta E_{1/2}$  s'expressa com:

$$\Delta E_{1/2} = E_2 - E_1 = \frac{X_2^{1/4} - X_1^{1/4}}{4B_1(\alpha_c + \alpha_a)^2 1/4} \quad (66)$$

la qual cosa implica que  $\Delta E_{1/2}$  és també proporcional a  $v^{1/2}$ .

Un altre criteri que permet de diferenciar una nucleació instantània en aquest límit es deriva de les expressions obtingudes per a  $I_p$  i  $E_p$ , ja que segons les equacions (64) i (65) quan  $v \rightarrow 0$   $I_p$  ha de ser lineal amb  $E_p^{-1}$  amb un pendent de  $3e^{-3/4}$  (1.42).

$v \rightarrow \infty$

En aquest límit de velocitat s'aplica l'anomenada aproximació irreversible que consisteix a considerar nul el terme  $\exp(-4\alpha_c E_u)$  de l'equació (55) i integrar. D'aquesta manera l'expressió que s'obté per a  $\theta_{ex}$  és:

$$\theta_{ex} = B_1 \exp(8\alpha_c E) / 16\alpha_c^2 \quad (67)$$

Amb el mateix procediment emprat en el altre límit de velocitat,  $E_p$  resulta ser:

$$E_p = (1/8\alpha_c) \ln(16\alpha_c^2/B_1) \quad (68)$$

i per tant, les representacions d' $E_p$  vs.  $\log B_1$  presentaran un pendent de  $0.288/\alpha_c$ . L'expressió obtinguda per a  $I_p$  és:

$$I_p = 8\alpha_c \exp(-1) \quad (69)$$

que suposa que  $I_p$  tendeix asimptòticament a  $8\alpha_c \exp(-1)$ .

Amb el mateix procediment que s'ha seguit anteriorment per a calcular  $\Delta E_{1/2}$ :

$$\frac{I_p}{2} = 8\alpha_c X \exp(-X)$$

on

$$X = B_1 \exp(18\alpha_c E) / 16\alpha_c^2$$

que té per solucions  $X_1 = 0.232$  i  $X_2 = 2.678$ . D'aquesta manera  $\Delta E_{1/2}$  resulta ser:

$$\Delta E_{1/2} = (1/8\alpha_c) \ln(X_2/X_1) \quad (70)$$

expressió que implica una tendència asimptòtica al valor  $0.306/\alpha_c$ . La Figura I.8. mostra la variació del tres paràmetres  $E_p$ ,  $I_p$  i  $\Delta E_{1/2}$  amb  $\log B_1$  prevista per a un procés de nucleació i creixement bidimensional instantani.

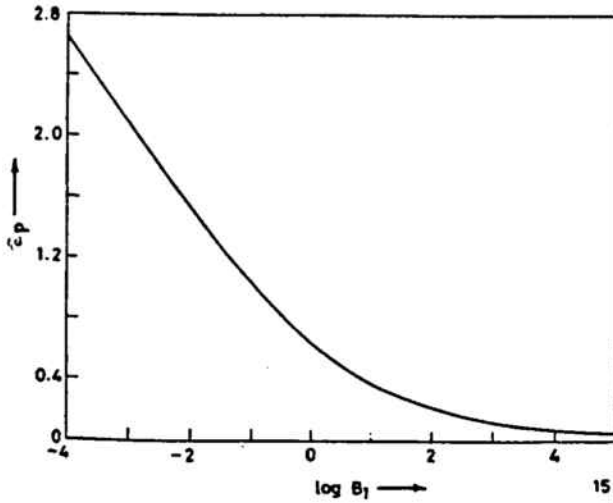


Figura I.8.a. Representació del potencial normalitzat  $E_p$  vs.  $\log B_1$ . Cal destacar la linealitat per a valors petits de  $B_1$ .

Figura I.8.b. Representació de la intensitat normalitzada  $I_p$  vs.  $\log B_1$ . Així que  $B_1$  tendeix a zero,  $I_p$  assoleix un valor constant al voltant de 1.5.

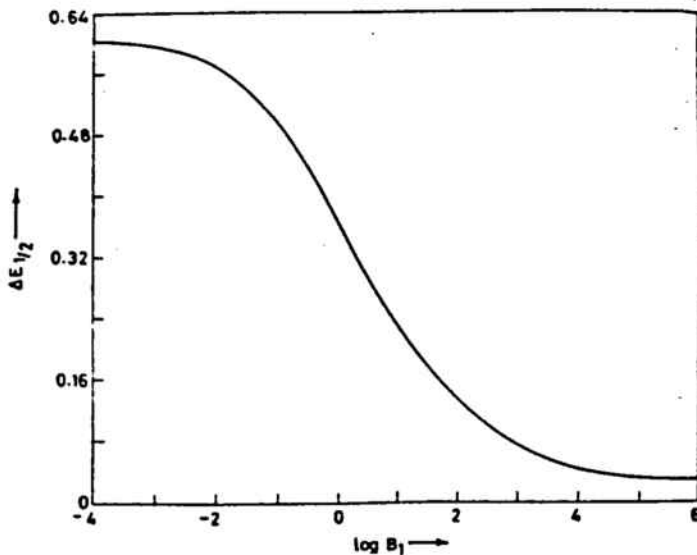
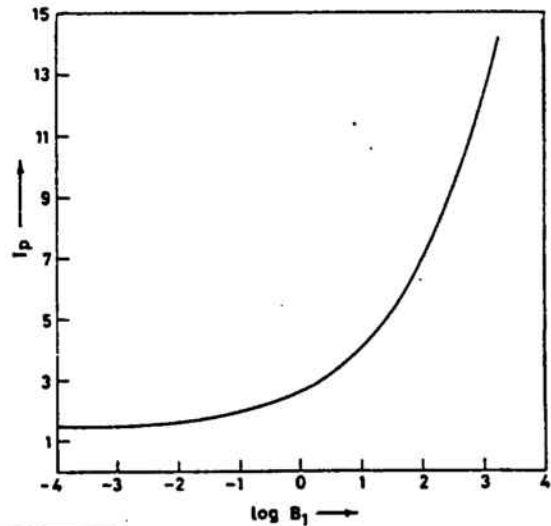


Figura I.8.c. Representació de  $\Delta E_{1/2}$  vs.  $\log B_1$ . Per petits valors de  $B_1$ ,  $\Delta E_{1/2}$  assoleix un valor al voltant de 0.6.

ii) Nucleació progressiva

El procediment que requereix obtenir la relació entre les magnituds de pic i els paràmetres  $B_2$  i  $a'$  és el mateix que s'ha seguit per a una nucleació instantània, però el càlcul és més complex i en el límit  $v \rightarrow \infty$  és només aproximat. A la Taula I.3. hi ha resumides les relacions que s'obtenen en ambdós casos límits per a els dos tipus de nucleació. El fet que cal destacar en aquesta Taula és que en el límit  $v \rightarrow \infty$  les expressions obtingudes són les mateixes per ambdós tipus de nucleació i per tant aquestes condicions de velocitat no permetran de distingir-les. En el límit  $v \rightarrow 0$ , a més de les diferents variacions dels paràmetres  $I_p$ ,  $E_p$  i  $\Delta E_{1/2}$  amb la velocitat, la relació entre  $I_p$  i  $E_p$  també es pot emprar com a criteri de distinció ja que en aquest cas  $I_p$  és lineal amb  $E_p^{-2}$ , amb un pendent d' $a'/e$  mentre que per a una nucleació instantània s'ha vist que  $I_p$  és lineal amb  $E_p^{-1}$ . La Figura I.9. mostra les representacions de les variables  $I_p$ ,  $E_p$  i  $\Delta E_{1/2}$  front  $\log B_2$  previstes per a un procés de nucleació i creixement progressiu.

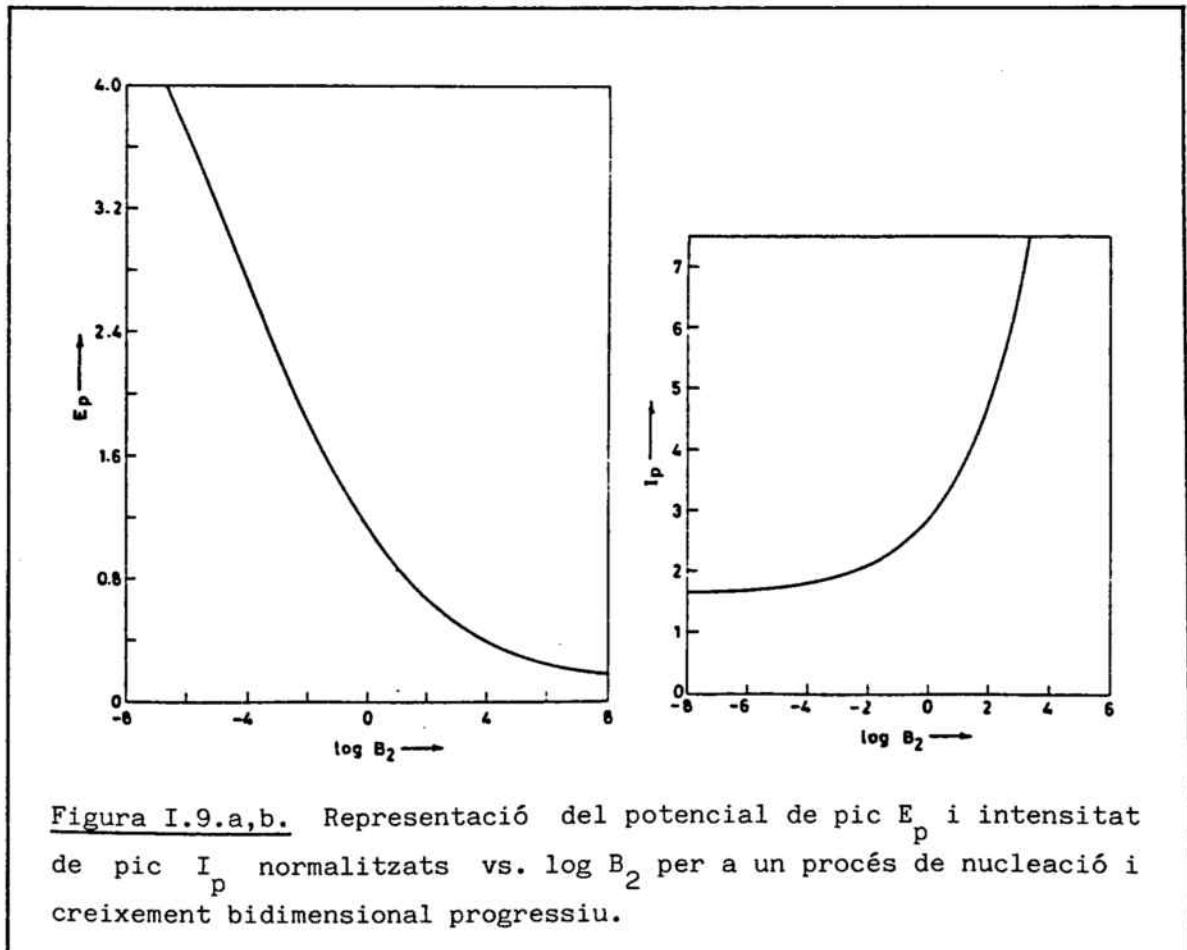


Figura I.9.a,b. Representació del potencial de pic  $E_p$  i intensitat de pic  $I_p$  normalitzats vs.  $\log B_2$  per a un procés de nucleació i creixement bidimensional progressiu.

Taula I.3. Resum dels paràmetres potenciodinàmics obtinguts amb el model de Rangarajan.

Nucleació instantània

	$v \rightarrow 0$	$v \rightarrow \infty$
$\theta_{ex}$	$4B_1(\alpha_c + \alpha_a)^2 E^4$ (63)	$B_1 \exp(8\alpha_c E)/16\alpha_c^2$ (67)
$E_p$	$3^{1/4} / [2B_1^{1/4}(\alpha_c + \alpha_a)^{1/2}]$ (64)	$(1/8\alpha_c) \ln(16\alpha_c^2/B_1)$ (68)
$I_p$	$2 \cdot 3^{3/4} B_1^{1/4} (\alpha_c + \alpha_a)^{1/2} e^{-3/4}$ (65)	$8\alpha_c \exp(-1)$ (69)
$\Delta E_{1/2}$	$(X_2^{1/4} - X_1^{1/2}) / [4B_1(\alpha_c + \alpha_a)^2]^{1/4}$ (66) ( $X_1=0.00653$ ; $X_2=4.9849$ )	$(1/8\alpha_c) \ln(X_2/X_1)$ (70) ( $X_1=0.232$ ; $X_2=2.678$ )

Nucleació progressiva

	$v \rightarrow 0$	$v \rightarrow \infty$
$\theta_{ex}$	$32(B_2/a'^3)(\alpha_c + \alpha_a)^2 E^8 e^{-a'/E}$ (71)	$(B_2 E/16\alpha_c) \exp(8\alpha_c E)$ (75)
$E_p$	$a' \ln \lambda$ (72) ( $\lambda=32B_2(\alpha_c + \alpha_a)^2/a'^3$ )	$(1/8\alpha_c) \ln(16\alpha_c^2/B_2)$ (76)
$I_p$	$(\ln \lambda)^2 \exp(-1)/a'$ (73)	$8\alpha_c \exp(-1)$ (77)
$\Delta E_{1/2}$	0 (74)	$(1/8\alpha_c) \ln(X_2/X_1)$ (78) ( $X_1=0.232$ ; $X_2=2.678$ )

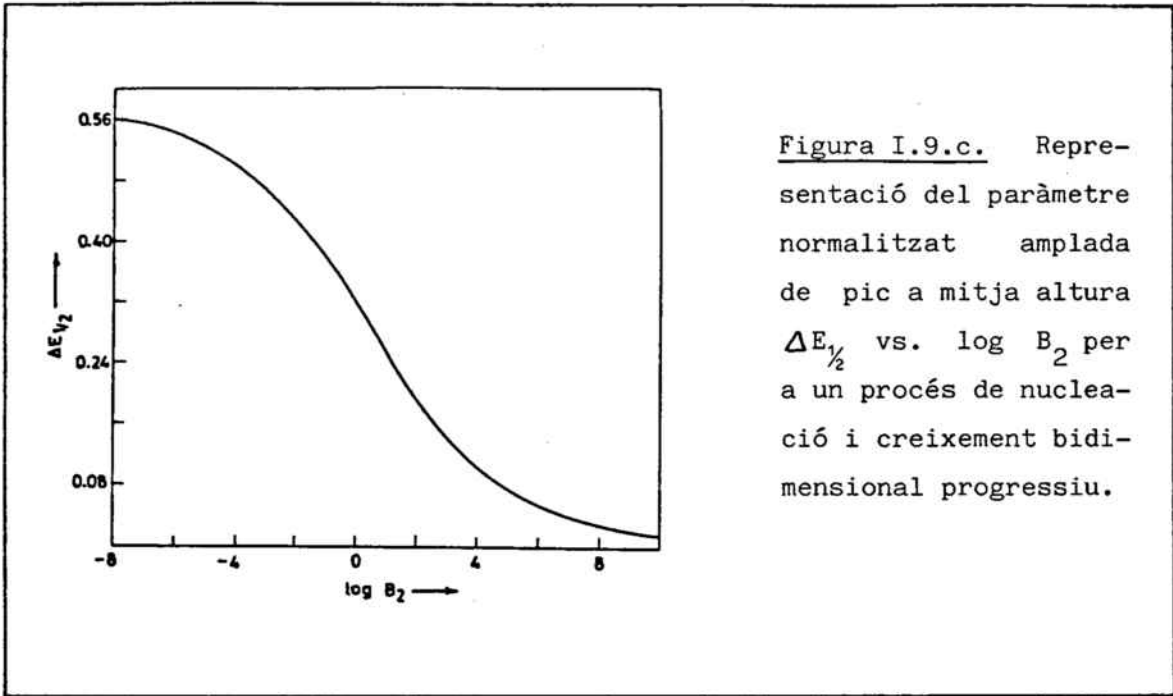


Figura I.9.c. Representació del paràmetre normalitzat amplada de pic a mitja altura  $\Delta E_{1/2}$  vs.  $\log B_2$  per a un procés de nucleació i creixement bidimensional progressiu.

Aquest estudi dels processos de nucleació i creixement bidimensionals efectuat per Bosco i Rangarajan ha estat desenvolupat paral·lelament per a processos d'adsorció, per a aquells casos en què les interaccions entre les molècules adsorbides són grans i els pics voltamètrics esdevenen molt aguts, essent difícil la distinció entre ambdós processos sota aquestes condicions potenciodinàmiques [89]. Donat que l'objectiu d'aquest treball no és l'estudi de processos d'adsorció, només es resumeixen a la Taula I.4. les expressions obtingudes, considerant una isoterma tipus Langmuir.

Comparant les expressions d'aquesta Taula amb les obtingudes per a un procés de nucleació i creixement en el límit  $v \rightarrow \infty$ , es pot veure que les relacions que expressen  $I_p$  i  $\Delta E_{1/2}$  només es diferencien en un factor de 2, mentre que per a  $E_p$  el paràmetre d'adsorció  $K^*$  ocupa el lloc de  $B_1$  o  $B_2$ ; amb tot això cal concloure que aquest límit de velocitats elevades no és tampoc útil per a distingir entre un procés d'adsorció i un de nucleació. En el límit  $v \rightarrow 0$  el comportament en canvi és marcadament diferent: per a un procés d'adsorció  $E_p$ ,  $I_p$  i  $\Delta E_{1/2}$  tendeixen a un valor finit,

Taula I.4. Resum dels paràmetres potenciodinàmics obtinguts amb el model de Bosco i Rangarajan per a un procés d'adsorció amb una isoterma tipus Langmuir.

	$v \rightarrow 0$	$v \rightarrow \infty$
$E_p$	$1/4 \ln(1/K_{12}^o)$ $(K_{12}^o = K_1^o   K_2^o)$ $(K_1^o, K_2^o \text{ constants de velocitat}$ $a = 0)$	$(1/4\alpha_c) \ln(4_c/K^*)$ $(K^* = K_1^o \exp(4\alpha_c E)/Wq_{\text{mon}})$
$I_p$	1.0	$4\alpha_c \exp(-1)$
$\Delta E_{1/2}$	$1/4 \ln(X_2/X_1)$ $(X_1 = 0.172; X_2 = 5.828)$	$(1/4\alpha_c) \ln(X_2/X_1)$ $(X_1 = 0.232; X_2 = 2.678)$

diferent de zero, mentre que per a un procés de nucleació  $E_p$  i  $\Delta E_{1/2}$  tendeixen a zero i  $I_p$  creix indefinidament.

En cas d'incloure interaccions entre les molècules adsorbides els resultats qualitatius no canvien, essent també el límit de velocitats baixes l'adequat per a distingir entre els processos d'adsorció i nucleació. En aquest límit, els valors dels paràmetres adimensionals obtinguts amb aquest model considerant una isoterma de Frumkin simplificada són:

$$E_p = E_{\text{ads}}^o - g/2 \quad (79)$$

$$I_p = 1/(g+4) \quad (80)$$

$$\Delta E_{1/2} = 2 \ln \left[ \frac{(g+8)^{1/2} + (g+4)^{1/2}}{(g+8)^{1/2} - (g+4)^{1/2}} \right] + g \left[ \frac{(g+4)}{(g+8)} \right]^{1/2} \quad (81)$$



Model de Barradas i Porter.

Barradas i Porter han desenvolupat un model que segueix el segon mètode indicat per a l'estudi potenciodinàmic d'un procés de nucleació i creixement, consistent en fer una aproximació empírica del problema i simular els voltamogrames corresponents als dos tipus de nucleació [78, 102]. Els observables que han escollit per a dur a terme aquest estudi són la intensitat i el temps dels màxims potencioestàtics,  $i_m$  i  $t_m$ , que com s'ha vist estan directament relacionats amb les constants de nucleació i creixement  $Z_n$  i  $k$ . La variació d'aquestes constants amb el potencial es considera a través de les relacions empíriques:

$$\log i_m = a_i + b\eta \quad (36a)$$

$$\log t_m = a_t - b\eta \quad (36b)$$

Per tal de fer la simulació dels voltamogrames és necessari de calcular les expressions del corrent i recobriment en funció de les variables del sistema, potencial i temps. A partir de les expressions obtingudes a l'estudi potencioestàtic

$$\frac{i}{i_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right)^{(n+1)} \exp\left[\frac{(n+1)}{(n+2)} \left(1 - \left(\frac{t}{t_m}\right)^{(n+2)}\right)\right] \quad (24)$$

$$\theta = 1 - \exp(-\beta_n t^{(n+2)}) \quad (14)$$

es poden obtenir fàcilment les expressions per a  $i(\eta, t)$  i  $\theta(\eta, t)$ ,

$$i(\eta, t) = \text{antilog}(a_i + b\eta) \left[ \frac{t}{\text{antilog}(a_t - b\eta)} \right]^{(n+1)} \exp\left[ \frac{(n+1)}{(n+2)} \left[ 1 - \left[ \frac{t}{\text{antilog}(a_t - b\eta)} \right]^{(n+2)} \right] \right] \quad (82)$$

$$\theta(\eta, t) = 1 - \exp \left[ - \frac{(n+1)}{(n+2)} \left[ \frac{t}{\text{antilog}(a_t - b\eta)} \right]^{(n+2)} \right] \quad (83)$$

Finalment, la darrera equació necessària per a simular el voltamograma és aquella que permeti calcular el temps necessari per a assolir un recobriment  $\theta$  a un determinat potencial. Aquest temps, designat per  $t_s$ , s'obtindrà invertint l'equació (82),

$$t_s(\theta, \eta) = \left[ - \frac{(n+2)}{(n+1)} \left[ \text{antilog}(a_t - b\eta) \right]^{(n+2)} \ln(1-\theta) \right]^{1/(n+2)} \quad (84)$$

Aquestes tres equacions, (82)-(84), permeten de fer una descripció completa dels voltamogrames, tenint com a paràmetres variables la velocitat d'escombrada,  $v$ , l'ordre de nucleació,  $n$ , i les constants empíriques  $a_i$ ,  $a_t$  i  $b$ .

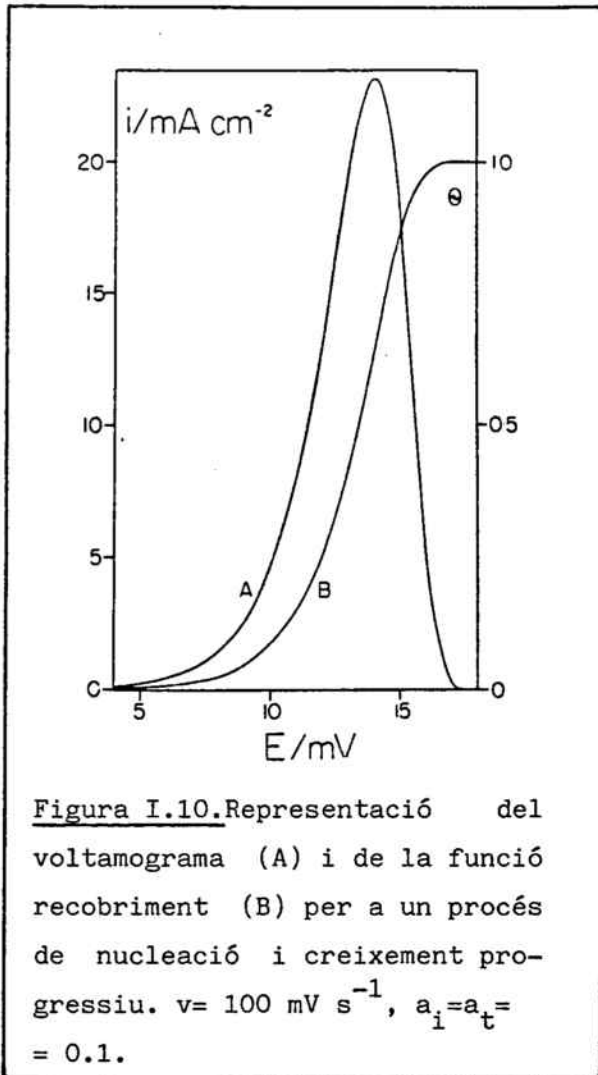
Les consideracions que el model té en compte a l'hora de formular l'algoritme són:

1. La rampa de potencial es pot aproximar a una escala d'altura i durada tendents a zero, de manera que  $v \approx \Delta E / \Delta t$ .
2. El creixement dels nuclis només es dóna en condicions de potencial constant i d'acord amb el model BFT.
3. En cada increment de potencial el recobriment roman constant.
4. La llei de nucleació que governa el procés permaneceix constant durant tota la perturbació.

La Figura I.10. mostra el voltamograma i funció recobriment obtinguts amb aquest algoritma per a un procés de nucleació i creixement bidimensional progressiu.

Els resultats que s'obtenen amb aquest model es poden resumir en els següents punts:

1.  $i_p$  depèn linealment d' $a_i$  amb un pendent unitat, independentment del valor del paràmetre de nucleació.



2. A baixos recobriments s'observa sempre un "comportament de Tafel", també independentment del tipus de nucleació. En aquesta zona la representació  $\log i$  vs.  $E$  és lineal.
3. Les representacions  $\log i_p$  vs.  $\ln v$  i  $E_p$  vs.  $\ln v$  són lineals i amb pendents d'1 i  $1/a$ , respectivament.
4. Els recobriments al pic voltamètric són essencialment iguals per ambdues nucleacions: 0.6318 per a una nucleació instantània i 0.6311 per a una de progressiva.

Aquest mateix estudi de Barradas i Porter també analitza la influència que la caiguda òhmica no compensada pot tenir sobre la forma dels voltamogrames i les magnituds de pic. En general s'ha observat que un augment de

la resistència provoca una disminució de l'altura del pic i un desplaçament cap a potencials més positius, fet que provoca una pèrdua de linealitat en les representacions  $\ln i_p$  vs.  $\ln v$  i  $E_p$  vs.  $\ln v$ , esmentades anteriorment.

Comparant els dos models que s'han vist en aquest estudi potenciodinàmic es pot veure que no són coincidents a l'hora de predir les variacions de les magnituds de pic amb la velocitat d'escombrada. Pel que fa a la intensitat de pic, experimentalment s'ha observat que no sol seguir cap de les relacions esmentades sinó que s'ajusta a la relació empírica

$$i_p \propto v^x \quad (85)$$

on  $x$  és una constant compresa entre 0.5 i 1.0.

Desenvolupament de Fletcher.

Donada la disparitat de criteris que presenten els models anteriors quant a les dependències d' $i_p$  i  $E_p$  amb la velocitat d'escombrada, Fletcher i col. han fet recentment un estudi dels processos de nucleació i creixement sota condicions potenciodinàmiques on no s'analitzen les magnituds de pic sinó la resposta del sistema a la zona de les corbes i-E on les col·lisions entre els nuclis són improbables, és a dir, a l'inici del pic voltamètric [104,105]. En aquest estudi es demostra matemàticament que si s'inverteix l'escombrada de potencial en aquesta zona del pic apareixen màxim d'intensitat anòdics a l'escombrada catòdica, o viceversa. Donat que aquest comportament no s'observa en cap altre tipus de procés, excepte en els casos d'autocatàlisi no controlada per difusió que són molt poc freqüents [149], la presència d'aquests màxims servirà com a primer criteri voltamètric per a identificar un procés de nucleació i creixement, ja sigui bi o tridimensional.

El plantejament matemàtic d'aquest estudi es divideix en dues parts, segons si la velocitat de creixement dels nuclis depèn o no del temps de nucleació. En cas que la velocitat sigui independent d'aquest temps, el creixement només està controlat pel potencial de l'elèctrode, que és programable, i es diu que el cristall creix sota control interfacial. Si es dóna l'altre cas, normalment el creixement està controlat per difusió i es requereix un altre plantejament matemàtic.

i) Control per cinètica interfacial

En aquest cas es considera el creixement d'un nucli de geometria semiesfèrica amb unes constants de nucleació,  $A(t)$ , i creixement,  $k(t)$ , que són funció únicament del potencial. Si es considera

$$\int_a^b k(t) dt = r(a,b)$$

on  $r$  és el radi d'un nucli, el volum d'un centre d'aquesta geometria ve donat per una equació integral de Volterra:

$$V(t) = \frac{2\pi}{3} \int_0^t A(z) r(z,t)^3 dz \quad (86)$$

on  $\tau$  és el temps de nucleació. Per derivació d'aquesta equació, i considerant que  $k(t)$  no és funció de  $\tau$ , s'obté:

$$V'(t) = 2\pi k(t) \int_0^t A(\tau) r(\tau, t)^2 d\tau \quad (87)$$

i:

$$V''(t) = 4\pi k(t)^2 \int_0^t A(\tau) r(\tau, t) d\tau + 2\pi k'(t) \int_0^t A(\tau) r(\tau, t)^2 d\tau \quad (88)$$

El senyal voltamètric aplicat té una forma:

$$E(t) = \begin{cases} vt & 0 < t \leq T \\ v(2T-t) & T < t \leq 2T \\ 0 & \text{en altre cas} \end{cases} \quad (89)$$

mentre que la intensitat es relaciona amb  $V'(t)$  per la ja mencionada equació:

$$i = \frac{\rho z F}{M} V'(t)$$

Per tal de buscar aquelles condicions en què l'equació anterior presenta un màxim en l'interval  $T < t \leq 2T$ , s'ha d'analitzar el comportament de  $V''(t)$  abans d'invertir el potencial. En aquesta zona de  $t \leq T$ ,  $V''(t) > 0$  i  $k > 0$  i per tant apareixerà un màxim d'intensitat en invertir a  $t=T$  només si  $V''(T_+) > 0$ , on  $V''(T_+)$  és la derivada de  $V'(t)$  en  $T$  per la dreta. Quan  $t > T$ , llavors  $k'(t) < 0$  i l'equació (88) es pot escriure:

$$V''(t) = 4\pi k(t)^2 \int_0^t A(\tau) r(\tau, t) d\tau - 2\pi |k'(t)| \int_0^t A(\tau) r(\tau, t)^2 d\tau$$

i donat que  $r(\tau, t) \leq r(0, t)$ ,

$$V''(t) \geq [4\pi k(t)^2 - 2\pi |k'(t)| r(0,t)] \int_0^t A(z) r(z,t) dz$$

i per tant, un criteri suficient per a que  $V''(T_+) > 0$  és:

$$k(t)^2 \geq 1/2 |k'(t)| \int_0^T k(t) dt \quad (90)$$

Aquesta equació només depèn de la forma de  $k(t)$  i es pot comprovar que la presència d'un màxim d'intensitat queda garantida per pràcticament qualsevol forma que es vulgui donar a aquesta constant. A més, l'equació (90) és només un criteri suficient i per tant, els màxims voltamètrics es poden obtenir per un ample marge de condicions, segons la forma que es dona a les constants  $A(t)$  i  $k(t)$ . Finalment cal esmentar que si en lloc de nuclis semiesfèrics es considera una geometria cilíndrica com fa el model BFT, s'obté la mateixa relació sense el factor 1/2.

#### ii) Control per difusió semiesfèrica

En aquest cas s'estudia la resposta voltamètrica d'un nucli semiesfèric que creix sota un control per difusió. La diferència fonamental amb el cas anterior és que ara la constant de creixement és funció de  $i$  per tant les equacions (86)-(88) s'han de reemplaçar per:

$$V(t) = \frac{2\pi}{3} \int_0^t A(z) r(z,t)^3 dz \quad (91)$$

$$V'(t) = 2\pi \int_0^t A(z) r(z,t)^2 k(z,t) dz \quad (92)$$

$$V''(t) = 4\pi \int_0^t A(z) r(z,t) k(z,t)^2 dz + \\ + 2\pi \int_0^t A(z) r(z,t)^2 k'(z,t) dz \quad (93)$$

En aquest cas s'ha de trobar la solució explícita de l'equació (93) resolent el problema de difusió semiesfèrica per a  $r(z,t)$ . Aquest fet implica

necessàriament una pèrdua de generakitat, ja que la resolució d'un problema de difusió suposa l'elecció d'unes condicions de contorn més o menys arbitràries.

Donat que el desenvolupament matemàtic necessari per a resoldre aquest sistema és molt extens només s'indica la conclusió final de l'estudi: sota condicions de difusió semiesfèrica la intensitat voltamètrica sempre presenta un màxim en invertir el potencial a la zona inicial del pic, independentment de la llei de nucleació.

En els processos de nucleació i creixement on s'ha comprovat l'existència d'aquests màxims d'intensitat s'han observat dos tipus de

comportament que s'han classificat com processos "simples i reversibles" o "complexos i/o irreversibles".

Un exemple del primer tipus es mostra a la Figura I.11. on es poden observar les característiques comunes que presenten aquest tipus de processos: 1) una intensitat inicial nul·la fins que comença el procés de nucleació, 2) augment ràpid de la intensitat en aquest moment, 3) màxims de corrent catòdics (anòdics) a l'escombrada anòdica (catòdica), 4) un potencial de creuament a  $i=0$  constant i igual al potencial reversible del sistema, i 5) un únic pic anòdic (catòdic) que es correspon al 100% del producte dipositat a l'escombrada catòdica (anòdica).

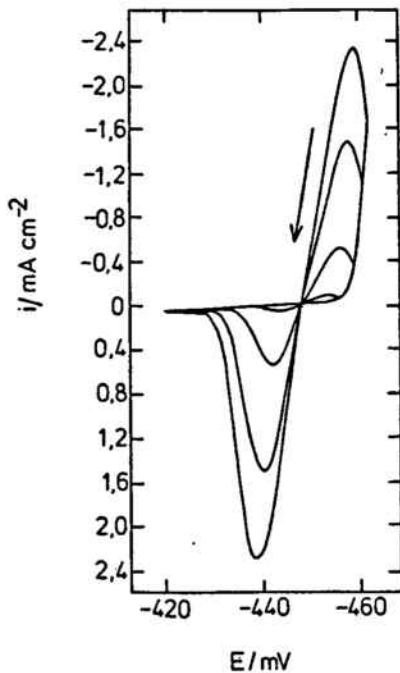
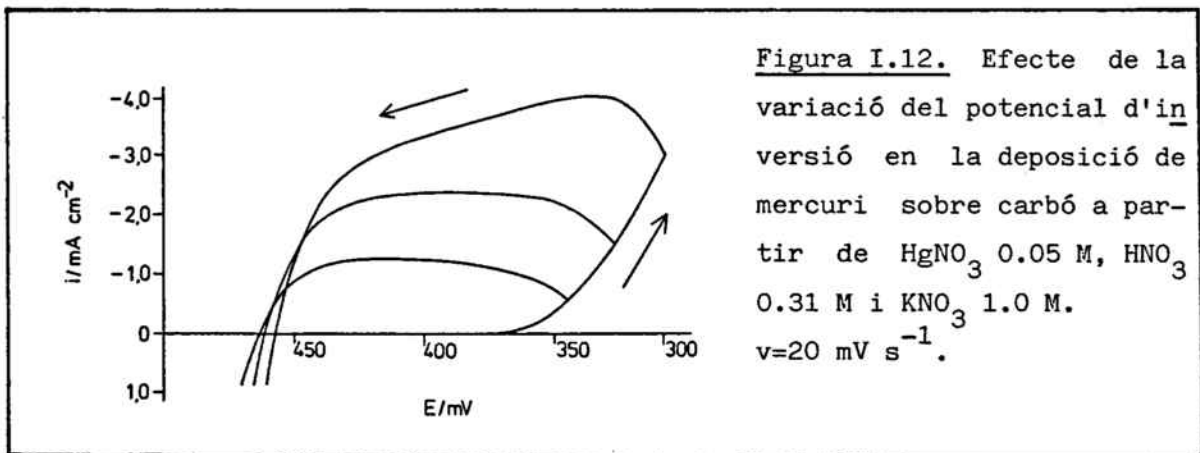


Figura I.11. Efecte de la variació del potencial d'inversió en la deposició de Pb en carbó a partir de  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  1.0 M.  $v=5 \text{ mv s}^{-1}$ .

Aquest fet característic de la constància del potencial de creuament a un potencial corresponent al reversible del sistema només es

dóna quan es compleixen un seguit de condicions: primerament els cristalls han de ser prou grans per a que l'efecte Gibbs-Thompson, efecte que desplaça el potencial reversible cap a valors més negatius així que disminueix el radi, sigui menyspreable; segonament, no hi ha d'haver altre corrent electric que el degut al procés de transferència de càrrega i finalment, la concentració superficial de reactiu no ha de baixar per sota de la corresponent al sinus de la dissolució. Aquesta darrera condició es per tant equivalent a dir que el procés només pot ser "simple i reversible" quan la deposició té lloc sota control interfacial.



Un exemple de procés "complex i/o irreversible" és el de la Figura I.12., en aquest cas degut a un creixement sota control per difusió, encara que altres motius poden donar lloc a comportaments similars, sempre fàcilment diferenciables del comportament anterior.

A més de confirmar la presència d'un procés de nucleació, aquest fet de variar el potencial d'inversió en un pic voltamètric es pot emprar per a determinar una altra característica important del sistema.

La majoria dels dipòsits anòdics es formen amb una o més monocapes de producte seguides del seu creixement tridimensional; en aquest tipus de creixement la tècnica voltamètrica permet de conèixer el potencial reversible corresponent a la darrera fase. Si s'inverteix el potencial en diferents punts del pic voltamètric corresponent al procés tridi-



mensional, aquest potencial es pot observar a l'escombrada in versa ja que apareix com un punt on es creuen totes les corbes a  $i=0$ . Donat que el pic corresponent a la formació de la monocapa és enregistrat a la mateixa escombrada, es pot veure immediatament si la monocapa es forma a potencials més negatius o més positius que el reversible del creixement tridimensional. En el primer cas es tractaria d'un procés dels anomenats de "underpotential deposition" o UPD, mentre que si la monocapa es forma en la zona de sobrepotencials es tractarà d'un procés de "overpotential deposition" o OPD.

## I.2. PROCESSOS D'ADSORCIÓ/NUCLEACIÓ.

Com s'ha esmentat, en moltes reaccions electròdiques els processos d'adsorció i nucleació es poden presentar acoblats, essent aquesta una situació força freqüent en els processos UPD. L'estudi detallat d'aquests mecanismes mixts no ha estat fet fins aquests darrers anys i només per a estructures bidimensionals que es formen sota condicions potencioestàtiques. Aquest model ha estat desenvolupat per Bosco i Rangarajan per a la deposició d'ions metàl·lics però les seves conclusions generals són igualment aplicables a la formació de pel·lícules anòdiques.

### Model de Bosco i Rangarajan.

La gran majoria dels models basats en processos d'adsorció prediuen unes corbes  $i-t$  amb una caiguda monotònica de la intensitat, mentre que la presència d'un màxim de corrent se sol atribuir a l'existència d'un procés de nucleació. Lorenz i altres autors de l'escola alemanya, en els seus estudis de processos UPD, no estan d'acord en assignar els màxims potencioestàtics que apareixen en alguns casos a processos de nucleació i han establert un model basat únicament en l'adsorció, introduint però paràmetres d'interacció sense sentit físic o acoblant els processos d'adsorció a una difusió en volum [48]. Donat que aquest model està basat en els resultats obtinguts amb la seva tècnica de "twin-electrode thin-layer" de fiabilitat dubtosa, ací es preferirà acceptar les assignacions fetes per els altres autors.

Encara que les característiques potencioestàtiques dels processos d'adsorció i nucleació separats es considerin establertes, experimentalment s'ha observat la presència de màxims d'intensitat en processos on l'adsorció hi és present i, inversament, una caiguda monotònica en processos on hi ha una nucleació. Per a explicar aquestes corbes experimentals Bosco i Rangarajan han desenvolupat un model basat en la presència simultània d'ambdós processos i on el control pur per adsorció o nucleació s'obté com un cas límit [88].

Les etapes considerades en aquest model són:

- (A): activació dels nuclis i el seu creixement per incorporació directa de l'ió amb la seva descàrrega simultània.
- (B): un procés d'adsorció-desorció que depèn de la disponibilitat de sites no ocupats a l'etapa anterior. Aquesta etapa també pot incloure un transferència electrònica parcial.
- (C): disminució dels nombre d'ad-àtoms segons (B) degut a un creixement segons (A) (la possibilitat d'un creixement dels centres ajudat per la incorporació d'ad-àtoms es menysprea en front del creixement per incorporació directa).

L'etapa (B) es pot reemplaçar per una (B'), un procés paral·lel de descàrrega a la superfície lliure, essent el producte ja adsorbit. Encara que (B) i (B') representen situacions físiques diferents, aquest fet no afecta l'anàlisi matemàtica del model.

Per a la formulació del model es designa amb  $\theta_x$  el recobriments degut al procés d'adsorció ( (B) o (B') ) i amb  $\theta_s$  el degut a la fase ordenada ( (A) ); de la mateixa manera,  $q_{mA}$  i  $q_{mL}$  corresponen a la fracció de càrrega de la monocapa transferida en cada una de les dues etapes, respectivament.

Les equacions que governen el sistema seran:

$$\frac{d\theta_x}{dt} = \bar{K} (1 - \theta_s - \theta_x) - \hat{K} \theta_x \quad (94)$$

$$\theta_s = 1 - \exp(-\theta_{sex}) \quad (95)$$

on  $\vec{k}$  i  $\vec{K}$  són les constants d'adsorció i desorció, respectivament, i  $\theta_{sex}$  ve donada per l'equació (49):

$$\theta_{sex} = 1 \int_0^t \left( \frac{dN}{dt} \right)_u \left[ \int_u^t k d\tau \right]^2 du \quad (96)$$

on  $k$  és la constant de creixement i  $dN/dt$  tindrà el seu corresponent valor segons la nucleació sigui instantània o progressiva ( (6a),(6b) ).

La densitat de corrent total es pot expressar com:

$$i = q_{mL} \frac{d\theta_s}{dt} + q_{mA} \frac{d\theta_x}{dt} \quad (97)$$

amb la qual cosa es pot obtenir fàcilment:

$$\theta_x = \int_0^t \left[ \vec{K}(1-\theta_s) \exp\left(-\int_0^t \mu du\right) \right] d\tau \quad (98)$$

$$i = q_{mL} \frac{d\theta_s}{dt} + q_{mA} \left[ \vec{K}(1-\theta_s) - \mu \int_0^t \vec{K}(1-\theta_s) \exp\left(-\int_0^t \mu du\right) d\tau \right] \quad (99)$$

on  $\mu = \vec{K} + \vec{K}$ . Si el sobrepotencial  $\eta$  és constant,  $\vec{K}$ ,  $\vec{K}$  i  $\mu$  seran també constants. Calculant  $\theta_s$  a partir de (95) i (96), s'obté finalment:

$$\theta_x = \vec{K} \exp(-\mu t) \int_0^t \exp(-\beta_n \tau^{(n+2)} + \mu \tau) d\tau \quad (100)$$

$$i = (n+2)q_{mL} \beta_n t^{(n+1)} \exp(-\beta_n t^{(n+2)}) + q_{mA} \vec{K} \left[ \exp(-\beta_n t^{(n+2)}) - \mu \exp(-\mu t) \int_0^t \exp(-\beta_n \tau^{(n+2)} + \mu \tau) d\tau \right] \quad (101)$$

on  $n=0$  o  $n=1$  corresponen com sempre a una nucleació instantània o progressiva, respectivament. Per mes comoditat en el tractament, es defineixen les variables adimensionals:

$$I = i/\mu q_{mL} \quad (102)$$

$$T = \mu t \quad (103)$$

$$D_n = \beta_n / \mu^{(n+2)} \quad (104)$$

$$G = (q_{mA} + q_{mL}) / (\vec{K}/\vec{K} + \vec{K}) \quad (105)$$

amb la qual cosa, l'equació (101) es pot expressar més simplificadament,

$$I = \exp\left[-D_n T^{(n+2)}\right] \left[ (n+2) D_n T^{(n+1)} + G \right] - G \exp(-T) \int_0^T \exp(u - D_n u^{(n+2)}) du \quad (106)$$

Segons els valors de  $D_n$  i  $G$ , aquesta darrera equació permet de simular totes les corbes obtingudes experimentalment. Així, com es desprèn de l'equació (104), quan  $D_n \rightarrow \infty$  el procés de creixement per nucleació és molt més ràpid que el d'adsorció i la corba obtinduda serà la corresponent a un procés de nucleació. Quan  $D_n \rightarrow 0$ , les corbes  $i-t$  seran les pròpies d'un procés d'adsorció, ja que si es fa  $D_n \rightarrow 0$  a l'equació (106),

$$I \rightarrow G \exp(-T)$$

independentment de l'ordre de nucleació. Segons la definició de  $G$  per l'equació (105), aquest paràmetre és qui mesura la importància relativa d'ambdós processos, essent una  $G=0$  la corresponent a un procés de nucleació pura.

La Figura I.13. mostra quatre casos típics simulats per a una nucleació instantània amb diferents valors de  $D_0$  i  $G$ . La Figura I.13.a.,

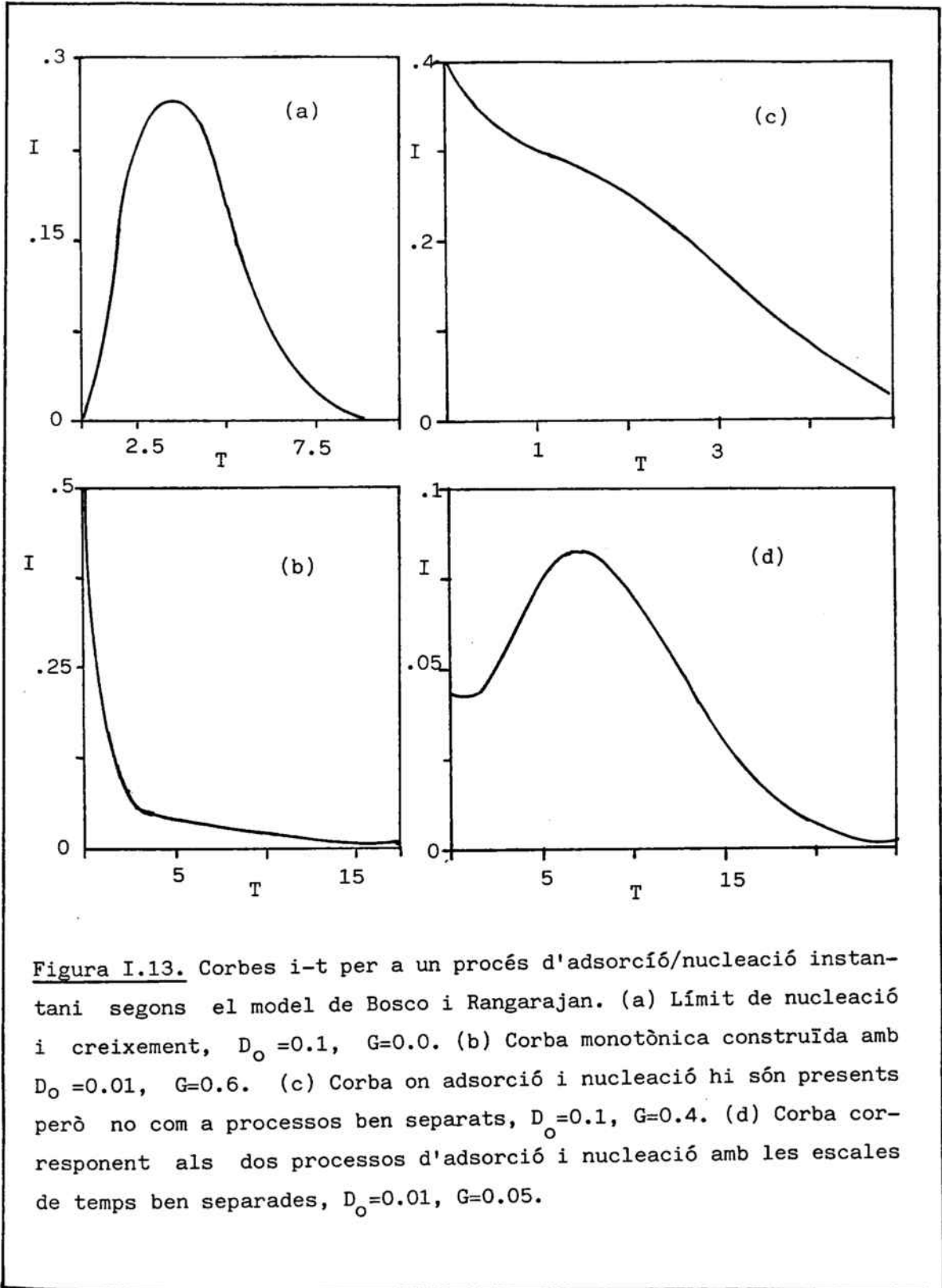


Figura I.13. Corbes i-t per a un procés d'adsorció/nucleació instantani segons el model de Bosco i Rangarajan. (a) Límit de nucleació i creixement,  $D_0 = 0.1$ ,  $G = 0.0$ . (b) Corba monotònica construïda amb  $D_0 = 0.01$ ,  $G = 0.6$ . (c) Corba on adsorció i nucleació hi són presents però no com a processos ben separats,  $D_0 = 0.1$ ,  $G = 0.4$ . (d) Corba corresponent als dos processos d'adsorció i nucleació amb les escales de temps ben separades,  $D_0 = 0.01$ ,  $G = 0.05$ .

obtinguda amb  $G=0$ , correspon al límit de nucleació pura i presenta típica d'aquest tipus de procés, mentre que la (b), que a primera vista s'associaria a un procés d'adsorció pura, presenta també una petita component nucleativa ( $D_0 \neq 0$ ). En les altres dues corbes els dos processos hi són presents en un grau apreciable però amb la diferència que a la corba (d) les seves escales de temps estan ben separades i s'arriba a observar màxim, mentre que a la (c) no ho estan i només es preveu una espatlla a la corba experimental.

El pas de les variables directament mesurables ( $i, t$ ) a les corresponents adimensionals ( $I, T$ ) emprades al model suposa el coneixement de  $\mu$ . El càlcul de  $\mu$  es pot fer tenint en compte que, segons l'equació (106),

$$I_{T=0} = G$$

i per tant,

$$\frac{i_{t=0}}{q_{\text{mon}} \mu} = \frac{\overleftarrow{K}}{\mu}$$

$$i_{t=0} = q_{\text{mon}} \overleftarrow{K}$$

i  $\overleftarrow{K}$  es pot relacionar aproximadament amb  $\overrightarrow{K}$  per l'equació

$$\overleftarrow{K}/\overrightarrow{K} = \exp(-zF\eta/RT)$$

CAPÍTOL II

## CAPÍTOL II.

### PROCESSOS AMB FORMACIÓ D'ESTRUCTURES BIDIMENSIONALS.

#### ANÀLISI EXPERIMENTAL.

##### II.1. Tècniques i materials.

Les tècniques i aparells emprats per a desenvolupar aquest treball han estat:

###### 1. Voltametria cíclica.

Per velocitats d'escombrada inferiors a  $200 \text{ mV s}^{-1}$  els voltamogrames s'han obtingut emprant un multipolarógraf PAR 174A acoblat a un registrador Philips X-Y 8133. Per velocitats més elevades s'ha emprat un sistema format per un generador de senyals Tacussel GSTP3, un potenciostat Belport HQ 105 amb corrector de caiguda òhmica i un oscil·loscopi Tektronix 5105-ND15 amb una base de temps digital 5D10. Quan a més s'han aplicat diferents velocitats en l'escombrada anòdica i catòdica s'ha fet servir un generador que permet aquesta possibilitat tipus PAR 175A. Les corbes han estat sempre enregistrades amb el mateix registrador.

###### 2. Polsos potenciostàtics.

Els polsos simples s'han aplicat amb el mateix sistema descrit per a les voltametries ràpides, mentre que els senyals més complexos s'han obtingut amb el generador PAR 175A.

###### 3. Polsos galvanostàtics.

Aquest tipus de polsos s'han aplicat també amb el mateix sistema anterior, intercalant diferents resistències entre els elèctrodes de referència i treball pel circuit extern. D'aquesta manera aplicant ini-



cialment un potencial nul ( $i=0$ ) i un pols determinat de potencial a diferents resistències s'han obtingut diferents valors de densitat de corrent. El circuit obert emprat en aquesta tècnica s'ha fet usant el "floating" del potenciostat.

#### 4. Mesura de capacitats diferencials.

La mesura de les capacitats diferencials s'ha fet amb un sistema compost per un potenciostat Belport HQ 105, un generador Tacussel GSTP3, un generador HP 3312A pel senyal sinusoidal, un ferqüencímetre HP 5314A, un voltímetre Kontron DM3021 i un amplificador lock-in PAR 5206.

Totes les experiències s'han realitzat amb una cèl·lula de vidre tipus got sense compartiments.

L'elèctrode de treball emprat en totes les tècniques ha estat un elèctrode estacionari de gotes de mercuri Metrohm E-410 amb una gota de superfície  $2,22 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ . L'elèctrode de referència usat és de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  saturat, amb un pont salí amb electròlit suport diluït quan s'ha treballat en medi  $\text{HClO}_4$  o  $\text{NaClO}_4$ ; com a contraelèctrode s'ha fet servir una làmina de platí.

El mercuri que s'ha emprat ha estat bidestil·lat al buit, amb un tractament previ amb  $\text{HNO}_3$ . En totes les experiències la dissolució ha estat prèviament desoxigenada amb un corrent de nitrogen i la temperatura s'ha mantingut a  $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En tots els casos s'ha treballat en medi aquós, amb aigua tractada amb un sistema Milipore Milli-Q. Els reactius emprats, de grau puresa analítica, han estat subministrats per les cases Merck i Baker Co.

II.2. Monocapa formada mitjançant un procés de nucleació i creixement: deposició de l'oxalat mercuriós a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  de l'àcid oxàlic.

Com a exemple d'un sistema on es diposita sobre l'elèctrode una monocapa de producte mitjançant un procés de nucleació i creixement dels nuclis s'ha escollit la deposició d'oxalat mercuriós en medi  $\text{HClO}_4$ . L'oxidació anòdica de l'elèctrode de mercuri en dissolucions aquoses d'àcid oxàlic i oxalat fou estudiada somerament per Armstrong i Fleischmann [134] que varen establir la naturalesa del producte electròdic i les característiques generals del seu procés de deposició.

El fet que l'oxalat mercuriós es descomposi amb la llum fa que no sigui possible emprar-lo com a elèctrode de referència i per tant, els potencials reversibles de cada sistema estudiat s'han hagut de calcular a partir de la relació:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \log a_{\text{C}_2\text{O}_4} \quad (107)$$

amb  $E^{\circ} = 0.4173 \text{ V vs. NHE}$ , valor calculat experimentalment per Larson i Tomsicek [150].

II.2.1. Comportament general.

La tècnica emprada per tal d'estudiar el comportament electroquímic general del sistema ha estat la voltametria cíclica. En primer lloc s'ha fet una sèrie de pH per a delimitar les diferents zones d'estudi, observant-se que el comportament del sistema és essencialment diferent segons si el pH és inferior o superior al  $\text{pK}_{a1}$  de l'àcid oxàlic ( $\text{pK}_{a1} = 1.23$ ,  $\text{pK}_{a2} = 4.19$ ).

La Figura II.1.a mostra un voltamograma típic obtingut en la zona de  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ , on el pic  $A_1$  és el corresponent a la formació de la monocapa. En l'interval de pH des de 0.5 fins 5.2 la variació del potencial de pic d' $A_1$  amb el pH és la que mostra la Figura II.2., en la que s'obser-

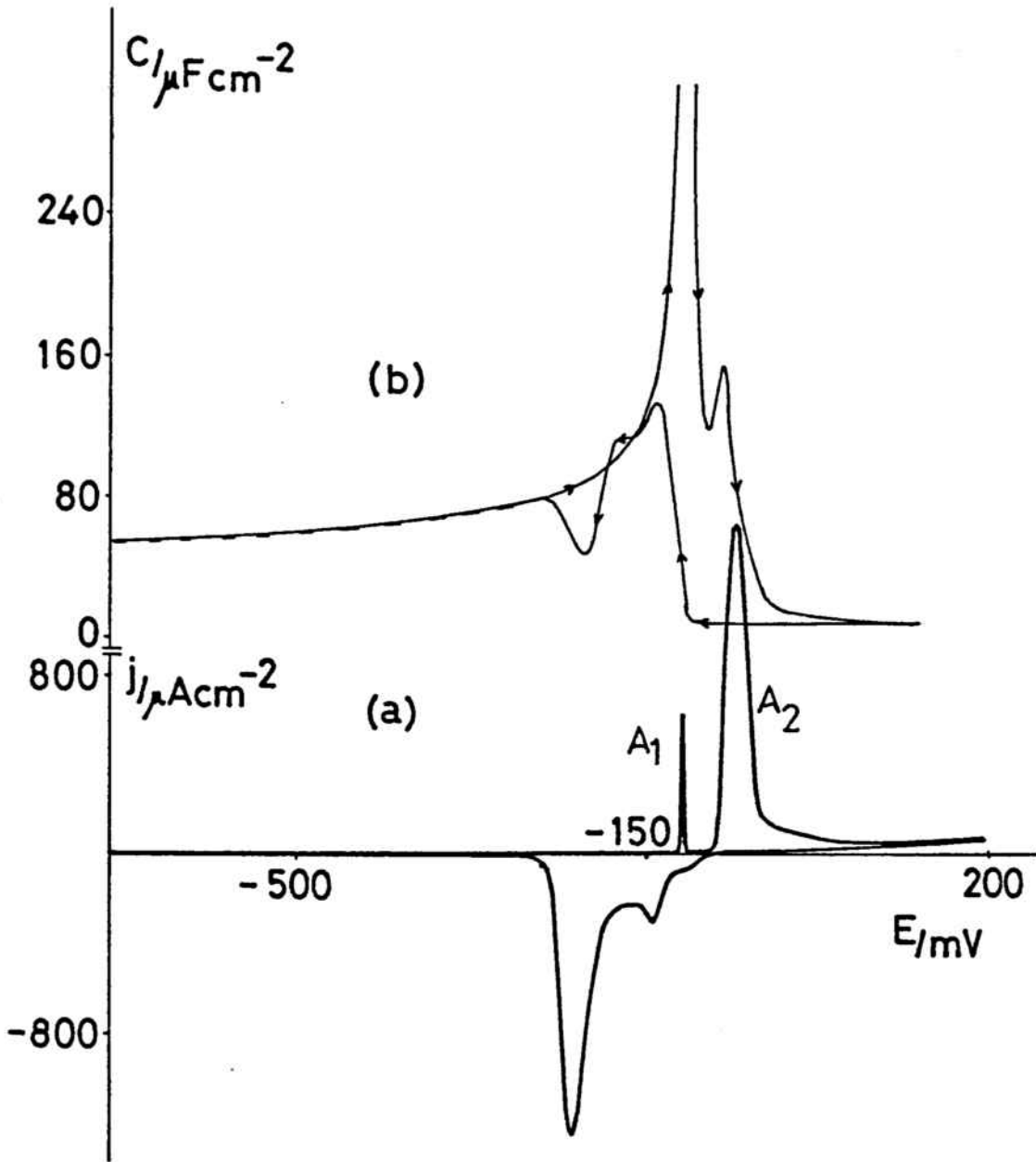


Figura II.1. Correlació entre la voltametria cíclica (a) i la capacitat diferencial (b), (línia puntejada electròlit suport) per al mercuri en una dissolució  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  i  $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ . Velocitat  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

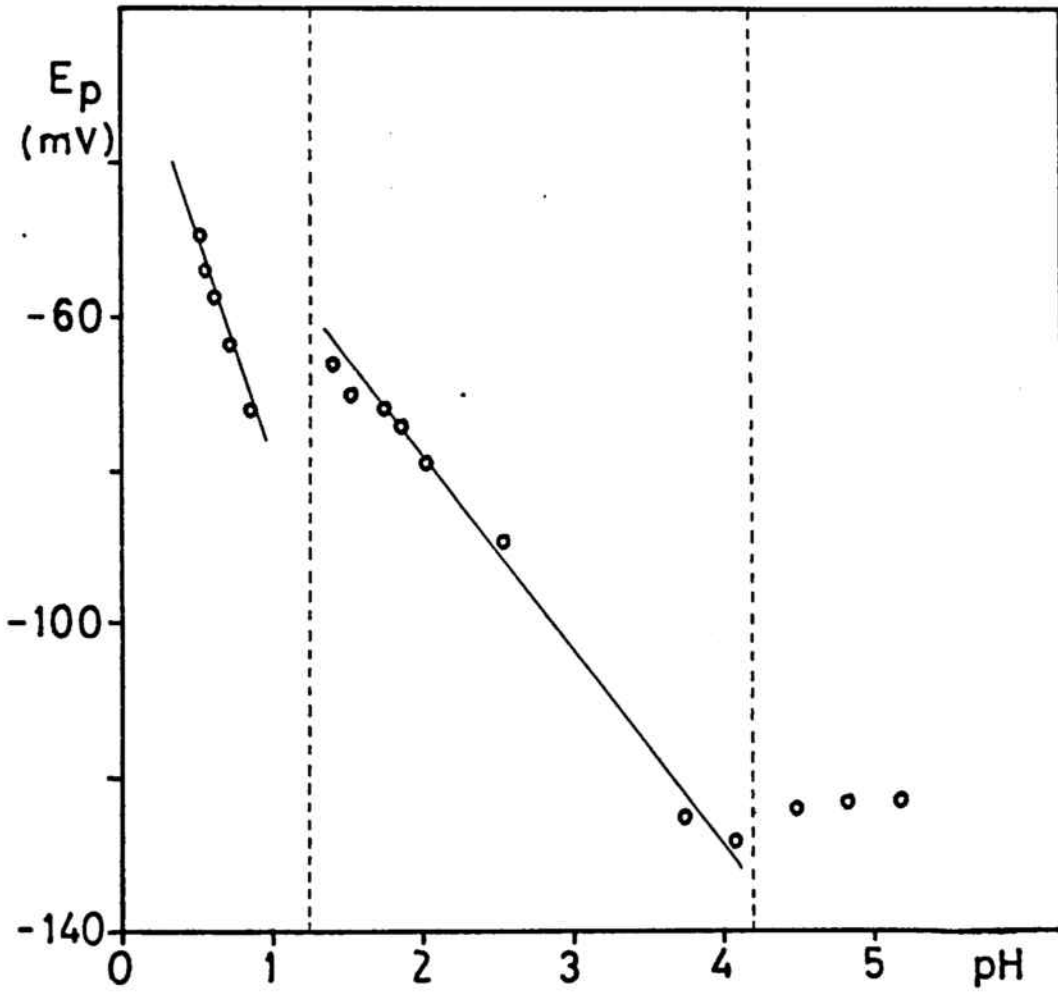


Figura II.2. Representació de la variació de l' $E_p$  del pic voltamètric  $A_1$  amb el pH per a la dissolució (C).

ven tres zones diferenciades amb pendents de -60, -30 i 0 mV/u. de pH, valors congruents amb la formació del  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  a partir de l'espècie predominant a cada interval. En aquesta zona de  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ , la sèrie s'ha fet amb una concentració d' $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , ajustant el pH amb  $\text{HClO}_4$  i la força iònica a 0.5 amb  $\text{NaClO}_4$  o  $\text{NaNO}_3$ .

A continuació s'ha fet una sèrie de concentracions en aquest interval de pH amb concentracions d'àcid oxàlic des de  $10^{-3}$  fins a  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  i, un cop vist el comportament dels diferents sistemes, s'han escollit tres dissolucions per tal de fer l'estudi sistemàtic del procés. Aquestes dissolucions, així com el potencial reversible del sistema calculat segons (107), són resumides a la Taula II.1.

Taula II.1. Dissolucions electrolítiques i potencial reversible calculat del  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Dissolució	$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]/$ ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	$[\text{HClO}_4]/$ ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	E reversible / (mV vs. MSE)
(A)	$5 \cdot 10^{-2}$	0.5	- 53
(B)	$5 \cdot 10^{-2}$	1.0	- 62
(C)	0.5	1.0	-102

La Figura II.1.b. mostra una corba capacitat diferencial-potencial obtinguda per a la dissolució (C). El fet més destacable d'aquesta Figura és la coincidència obtinguda entre les corbes de l'electròlit suport (línia puntejada) i de la dissolució en la zona no faradaica, fet indicatiu que no hi ha adsorció d'àcid oxàlic i que està d'acord amb els resultats de Race [151] quant a l'adsorció preferent de l'ió oxalat. Pel que fa a la zona faradaica, és interessant d'observar el gran canvi de capacitat que suposa la formació de la monocapa i la capacitat constant i pràcticament nul·la que s'obté quan s'ha format la segona estructura.

### II.2.2. Estudi voltamètric.

L'estudi voltamètric detallat del pic  $A_1$  permet d'observar que en qualsevol condició experimental s'obté un únic pic anòdic amb una càrrega constant de  $73 \pm 5 \mu\text{C cm}^{-2}$ , valor atribuït a la formació d'una monocapa d'oxalat mercuriós. La reducció d'aquest pic en canvi sí que depèn de les condicions experimentals, particularment de la concentració d'àcid oxàlic; així, a baixes concentracions d'àcid s'observa sempre un doblet a l'escombrada negativa, mentre que a concentracions elevades s'obté un pic o un doblet, depenent de com té lloc el procés de reducció.

La tècnica potenciodinàmica permet de saber si un pic voltamètric correspon a un procés d'equilibri efectuant parades de l'escombrada a potencials anteriors o corresponents al pic, ja que en cas afirmatiu, el voltamograma general no s'ha de modificar. En la formació de la monocapa de  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  el pic voltamètric  $A_1$  desapareix sempre en pocs segons quan es para l'escombrada a potencials anteriors al pic, Figures II.3. i II.4., fet normalment indicatiu d'un procés de tipus cinètic. S'han observat casos atribuïts a processos d'adsorció on el pic voltamètric també desapareix amb aquest procediment però els temps necessaris per a aconseguir la seva desaparició total són de l'ordre dels 3000 segons. Aquest comportament atípic en processos d'adsorció s'ha explicat en base a les anomenades "transformacions lentes", canvis estructurals que tenen lloc en sistemes metaestables per a evolucionar cap a una estructura del dipòsit més estable [60]. Donat que en el present cas el pic  $A_1$  desapareix sempre en menys de 15 segons, sembla que es pot assegurar que aquest pic voltamètric respon realment a un procés de tipus cinètic.

Aquestes parades de l'escombrada a diferents potencials, a més de determinar el caràcter cinètic d'aquest pic, són molt útils per a estudiar el procés de reducció. A la Figura II.3., corresponent a baixes concentracions d'àcid oxàlic, es pot observar que en qualsevol condició experimental s'obté un doblet catòdic, més o menys ben definit, i sempre amb la mateixa càrrega que el pic anòdic. A concentracions d'àcid elevades, Figura II.4., s'obté un doblet mal definit i amb la mateixa càrrega que el pic anòdic només en l'escombrada directa o quan el potencial de pa-

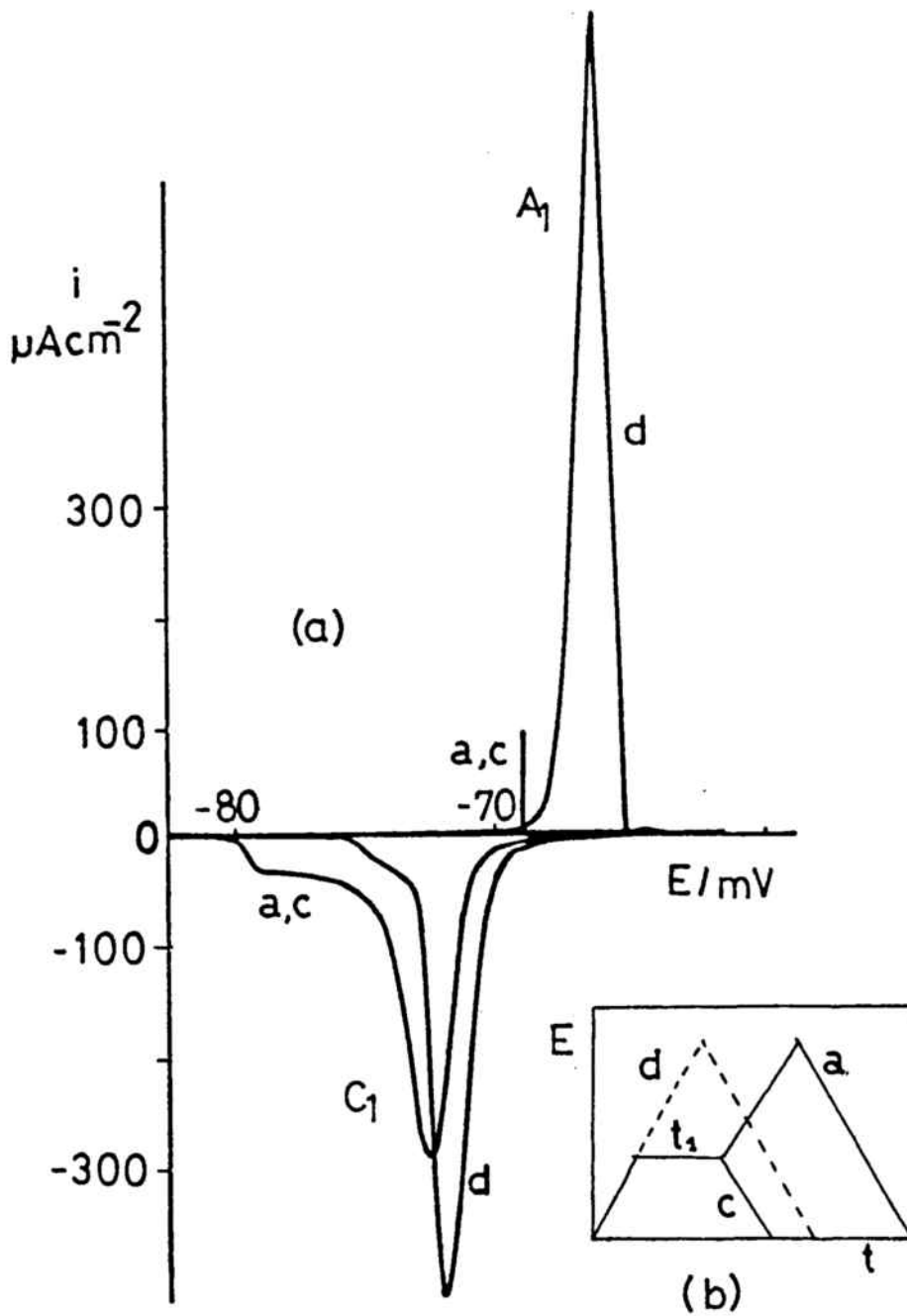


Figura II.3. Voltamograma cíclic que mostra l'efecte de diferents parades de potencial en el pic  $A_1$  per a la dissolució (A). Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , (b) perfil de potencial,  $t_1 = 30 \text{ s}$ .

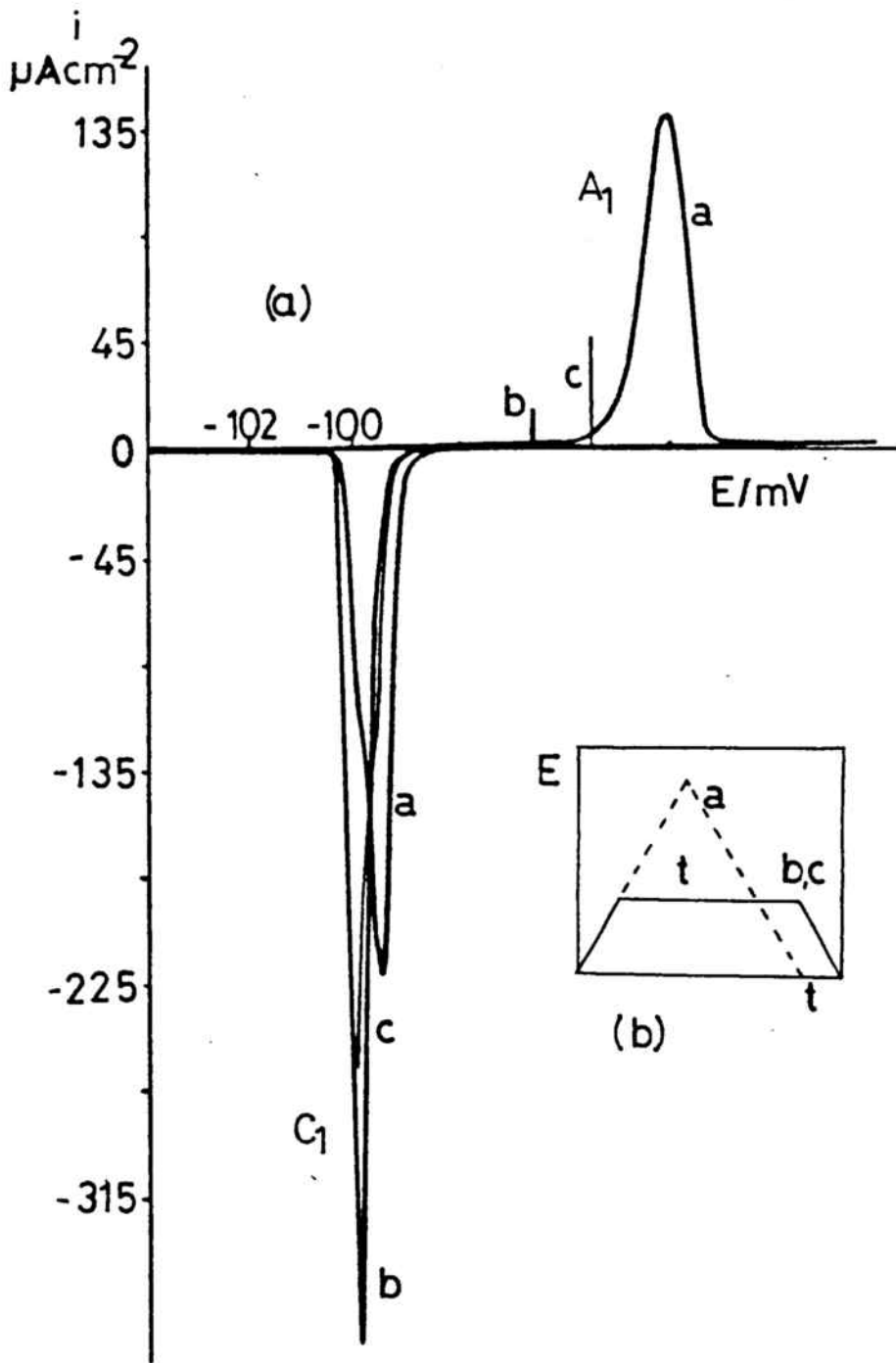


Figura II.4. (a) Voltamograma cíclic mostrant l'efecte de diferents parades de potencial en el pic  $A_1$  per a la dissolució (C). Velocitat  $2 \text{ mV s}^{-1}$ , (b) perfil de potencial,  $t_1 = 30 \text{ s}$ .



rada és molt proper a l' $E_p$ , mentre que si el procés té lloc més lentament parant a potencials més negatius, s'observa només el primer pic del doblet i amb una càrrega més gran que pot arribar fins a  $86 \mu C \text{ cm}^{-2}$ . En aquestes condicions de concentracions elevades el doblet catòdic també es pot resoldre fent escombrades successives damunt la mateixa gota (Figura II.5.); així que augmenta el nombre d'escombrades i queden més nuclis a l'elèctrode, el pic anòdic es fa més simètric i el doblet catòdic es va resolent de manera que va creixent el primer pic i disminuint el segon. Aquesta estructura del pic de reducció fa evident que la monocapa d'oxalat mercuriós es forma amb dues estructures diferents, l'una més compacta que l'altra, essent la forma compacta predominant quan el procés té lloc més lentament.

En l'estudi teòric de la formació potenciodinàmica d'estructures bidimensionals s'ha vist que la principal característica voltamètrica dels processos de nucleació i creixement és la presència de màxims d'intensitat quan s'inverteix l'escombrada de potencial a la zona inicial del pic. La Figura II.6. mostra com invertint el potencial en aquesta regió del pic  $A_1$  s'obtenen màxims d'intensitat anòdics a l'escombrada negativa, qualsevol que sigui la concentració d'àcid oxàlic. En aquesta mateixa Figura es pot veure que tots els voltamogrames coincideixen en un mateix punt a  $i=0$ , punt que per a un sistema simple ha de coincidir amb el potencial reversible del sistema. En l'estudi potenciodinàmic desenvolupat per Fletcher s'ha vist que una de les condicions per a considerar que un sistema és simple és l'existència d'un únic pic de reducció; donat que en el present cas la reducció consisteix en un doblet, aquest punt, encara que ben definit, no té perquè coincidir amb el potencial reversible del sistema.

Amb aquest estudi potenciodinàmic general es pot concloure que el pic  $A_1$ , corresponent a la formació d'una monocapa d'oxalat mercuriós, presenta les característiques generals d'un procés de nucleació i creixement bidimensional. Per tal de confirmar aquest mecanisme i tractar de distingir entre els dos tipus de nucleació, s'han aplicat els dos models potenciodinàmics desenvolupats al Capítol anterior, el de Bosco i Rangarajan per una banda i el de Barradas i Porter per l'altra, i al mateix temps comprovar si els dos models condueixen a resultats equivalents.

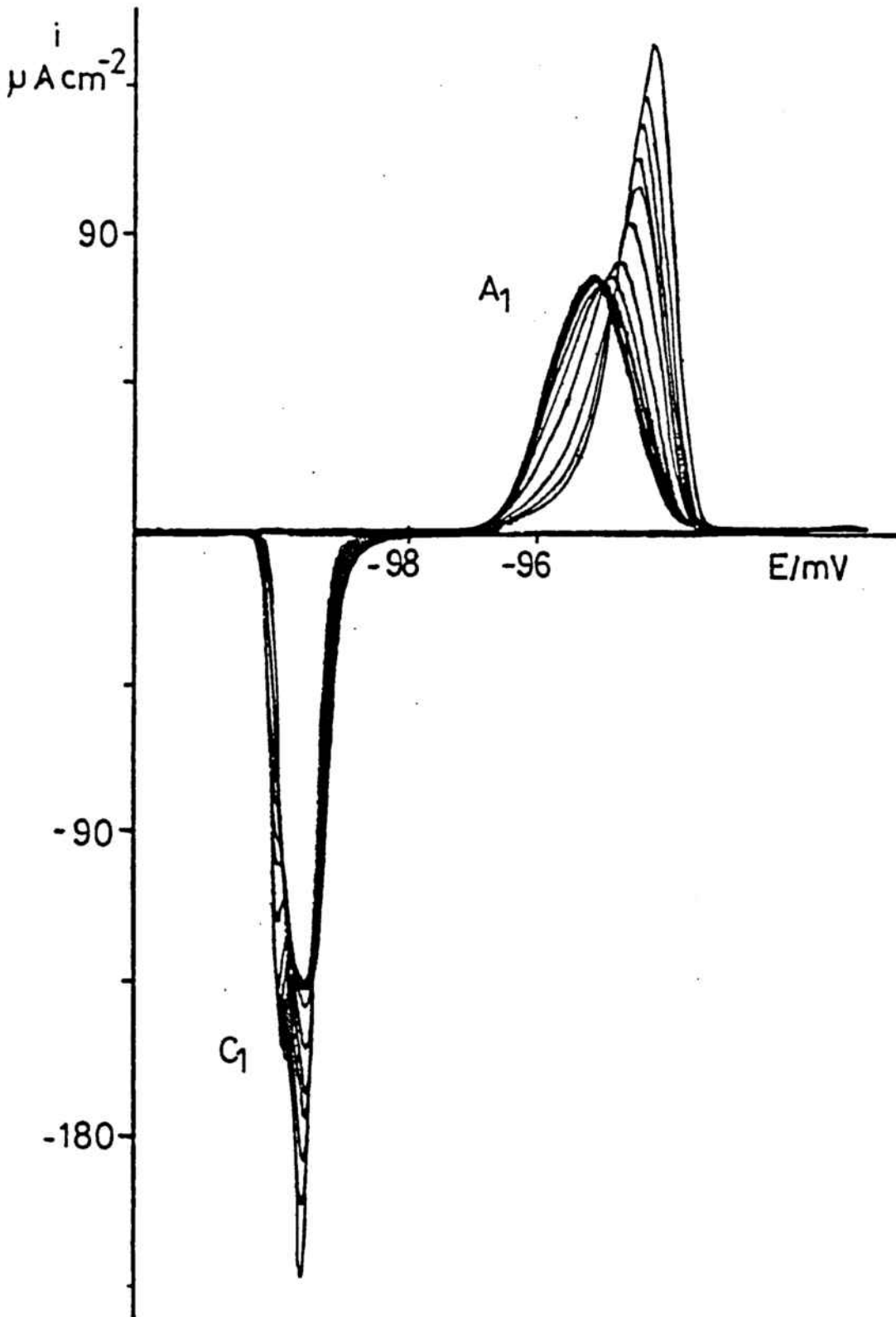


Figura II.5. Efecte de les escombrades successives da-  
munt la mateixa gota de mercuri per a la dissolució (A).  
Velocitat  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .

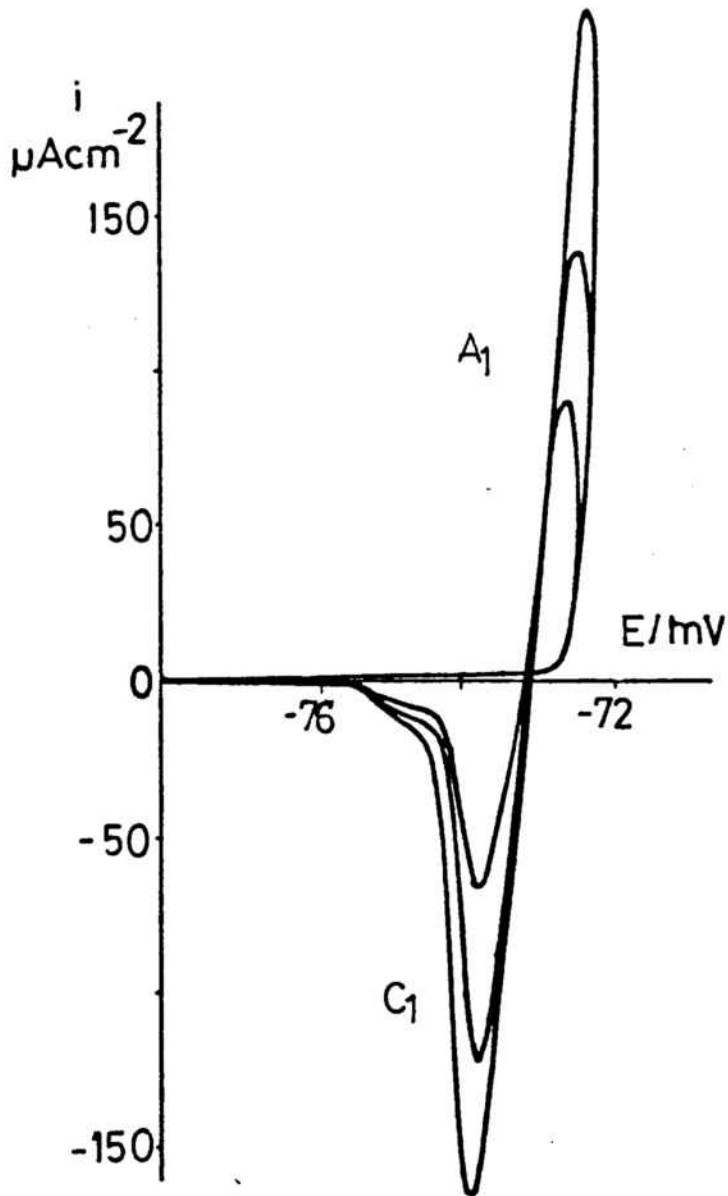


Figura II.6. Efecte de la variació del potencial d'inversió en el pic voltamètric  $A_1$  per a la dissolució (A). Velocitat  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .

Aplicació del model de Bosco i Rangarajan.

Els criteris que proporciona aquest model de Bosco i Rangarajan per a assignar un pic voltamètric a un procés de nucleació i creixement 2D s'ha vist que estan basats en la variació dels paràmetres adimensionals  $I_p$ ,  $E_p$  i  $\Delta E_{1/2}$  amb  $\log B_1$  o  $\log B_2$ . Donada la definició de  $B_1$  i  $B_2$ , equacions (54) i (58), estudiar la variació de les magnituds de pic adimensionals amb aquests paràmetres és equivalent a analitzar la seva variació amb la velocitat d'escombrada,  $v$ . La Figura II.7. mostra la variació dels paràmetres de pic amb  $\log v$  per a una sèrie de velocitats des de 2 fins a  $10^4 \text{ mV s}^{-1}$ ; si es comparen aquestes Figures experimentals amb les previstes pel model, Figures I.8. i I.9., es pot concloure que el pic voltamètric  $A_1$  correspon realment a un procés controlat per la nucleació i creixement dels centres.

Per tal de distingir entre una nucleació instantània i una progressiva aquest model de Bosco i Rangarajan proporciona dos criteris: estudiar la variació dels paràmetres de pic adimensionals amb la velocitat en el límit  $v \rightarrow 0$ , o bé analitzar la relació entre  $I_p$  i  $E_p$  en aquest mateix límit de velocitat. Per a una nucleació instantània, el model preveu que  $E_p$  i  $\Delta E_{1/2}$  han de variar linealment amb  $v^{1/2}$  i  $I_p$  amb  $v^{-1/2}$ , relacions que es compleixen bastant bé fins a una velocitat de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , com mostra la Figura II.8.. Pel que fa a la relació entre  $I_p$  i  $E_p$ , la teoria preveu que  $I_p$  ha de variar linealment amb  $E_p^{-1}$  amb un pendent de  $3e^{-3/4}$  (1,42) per a una nucleació instantània, i amb  $E_p^{-2}$  amb un pendent d' $a'/e$  si la nucleació és progressiva. En aquest cas a la Figura II.9. es pot veure que aquesta representació no resulta conclouent a l'hora de determinar el tipus de nucleació que té lloc en aquest procés ja que, encara que sembla més lineal la representació amb  $E_p^{-1}$ , el pendent experimental és de 0,53, molt llunyà al 1,42 previst per aquest model.

Per tant, l'aplicació del model de Bosco i Rangarajan a la formació d'una monocapa de  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  en medi  $\text{HClO}_4$  permet d'afirmar que aquest procés de deposició té lloc mitjançant un mecanisme de nucleació i creixement 2D que sembla ésser instantani, però el model no dóna uns resultats prou conclouents per a afirmar inequívocament que aquest és el tipus de nucleació que es dóna en aquest procés.

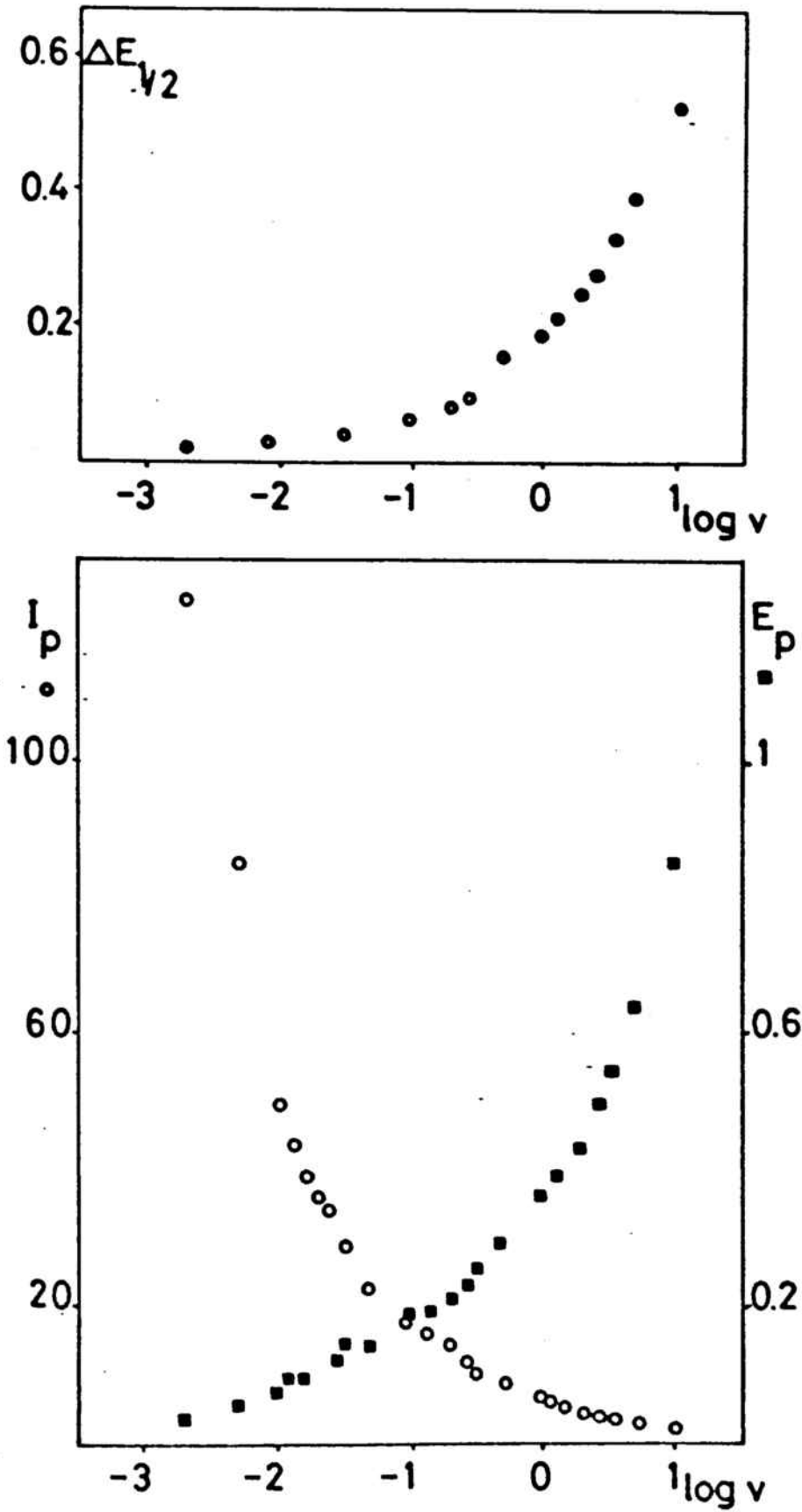


Figura II.7. Representació dels paràmetres adimensionals  $I_p$ ,  $E_p$  i  $\Delta E_{1/2}$  vs.  $\log v$ .

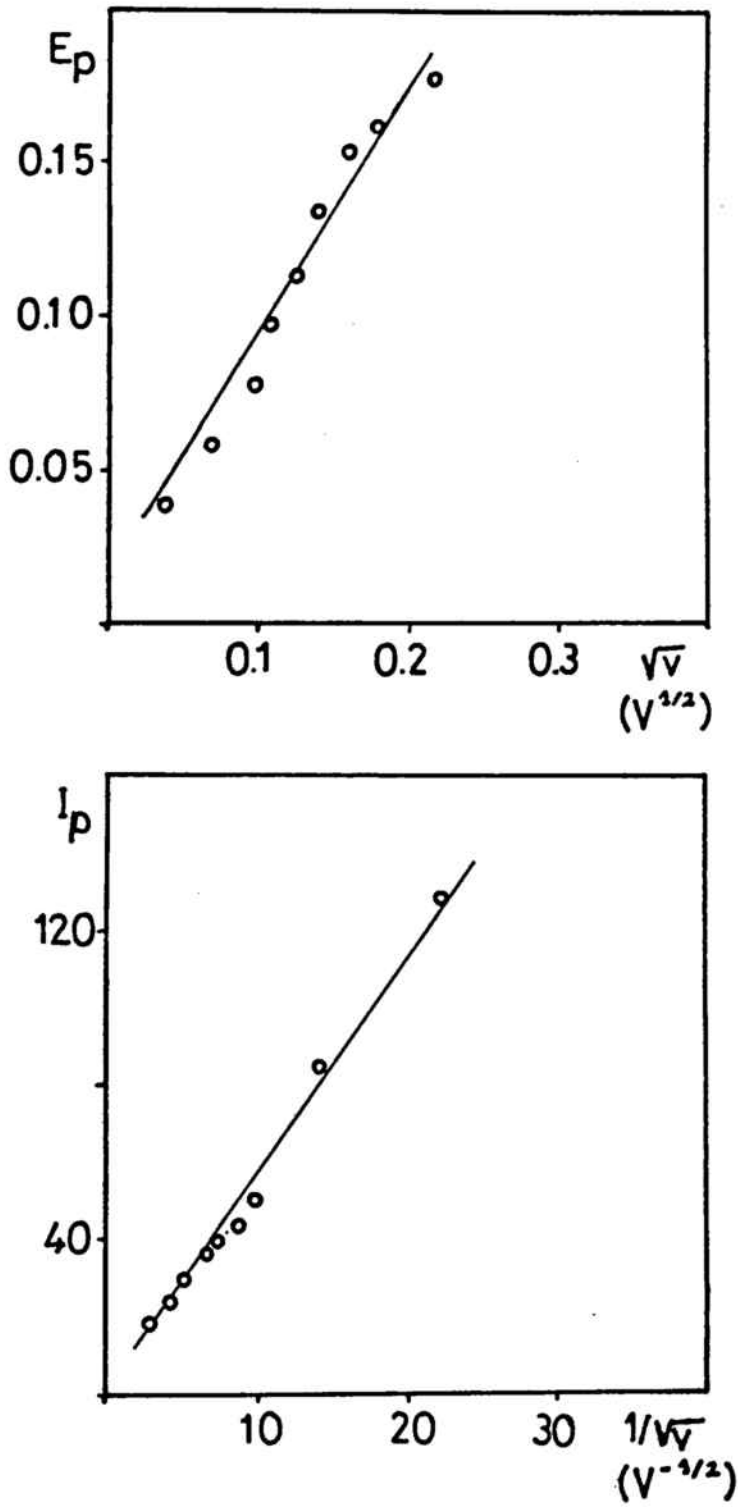


Figura II.8. Representació dels paràmetres adimensionals  $E_p$  i  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$  i  $v^{-1/2}$ , respectivament.

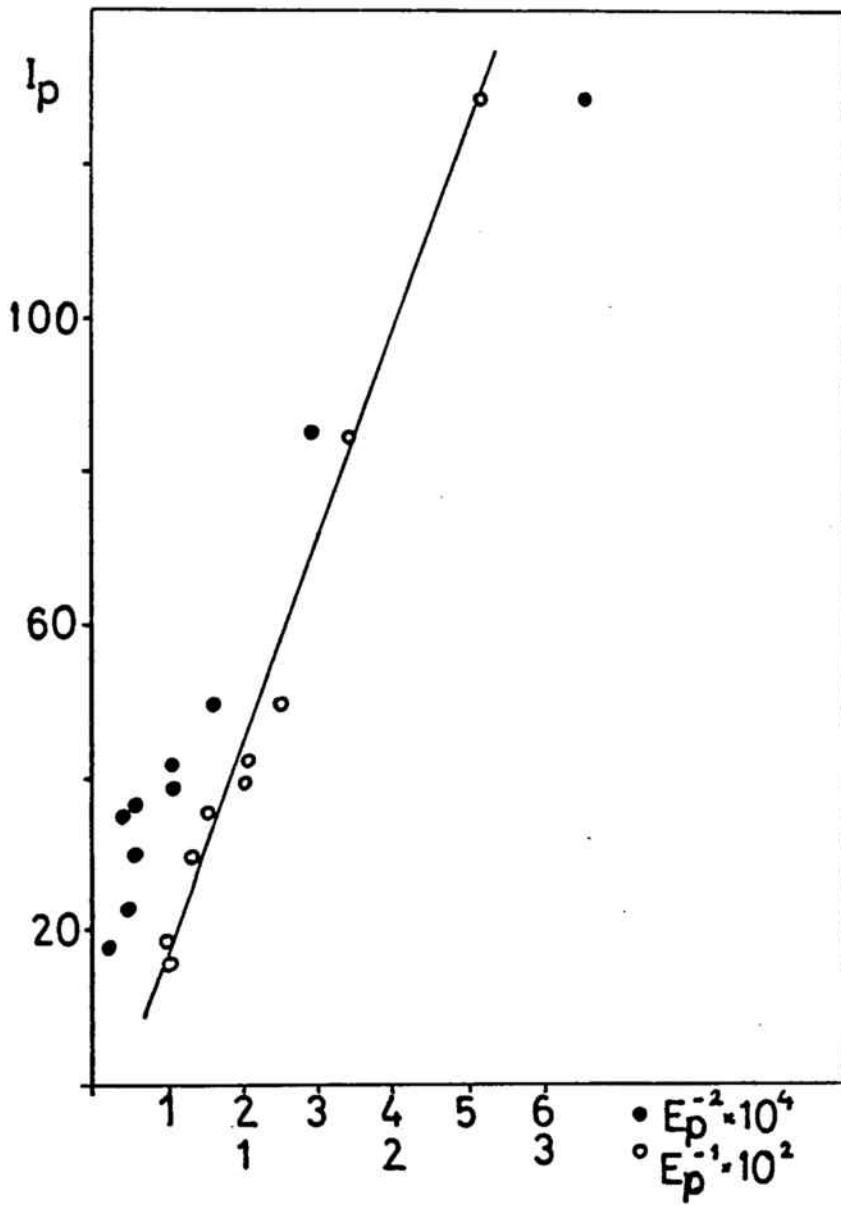


Figura II.9. Representació del paràmetre adimensional  $I_p$  front  $(\bullet) E_p^{-2}$  i  $(o) E_p^{-1}$ .

Aplicació del model de Barradas i Porter.

Els criteris que proporciona el model de Barradas i Porter estan basats en la variació de les magnituds de pic experimentals amb la velocitat d'escombrada de potencial. Segons aquest model, per a un procés de nucleació i creixement bidimensional  $i_p$  ha de variar linealment amb la velocitat  $v$  amb un pendent unitat, mentre que  $E_p$  ha de ser lineal amb el seu logaritme. La Figura II.10. mostra que, efectivament, la intensitat de pic és lineal amb  $v$ , però amb un pendent de 0,5 que estaria més d'acord amb l'equació empírica (82), mentre que el potencial de pic només és lineal amb  $\log v$  per a baixes velocitats d'escombrada.

Pel que fa al valor del recobriment al màxim del pic voltamètric, el seu valor és de  $0.63 \pm 0.03$  per a totes les dissolucions, valor que està d'acord amb el previst per aquest model per a un procés de nucleació i creixement 2D, però que no permet de distingir entre els dos tipus de nucleació ja que els valors teòrics són de 0,6318 i 0,6311 per a una nucleació instantània i progressiva, respectivament.

L'únic criteri d'aquest model que es pot emprar per a decidir quin tipus de nucleació té lloc en la deposició de l'oxalat mercuriós en aquest medi és la forma del pic voltamètric. Si es compara la forma d' $A_1$  amb la del pic simulat de la Figura I.10., sembla que la seva forma asimètrica es correspon amb la provocada per una nucleació progressiva, ja que els pics per a un procés instantani són més simètrics.

Aquest model de Barradas i Porter no proporciona uns resultats tan concloents com l'anterior a l'hora d'assegurar que el pic voltamètric  $A_1$  correspon a un procés de nucleació i creixement bidimensional. Pel que fa al tipus de nucleació, aquest només es pot averiguar a partir de la forma del pic voltamètric, obtenint-se un resultat contrari al que sembla assenyalar el model de Bosco i Rangarajan. Per tant, l'aplicació dels models existents a la formació potenciodinàmica d'una monocapa d' $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  de l'acid oxàlic permet de concloure que aquest procés està controlat per la nucleació i creixement dels centres, però no és definitiva a l'hora de distingir el tipus de nucleació ja que els criteris existents donen resultats contraposats.



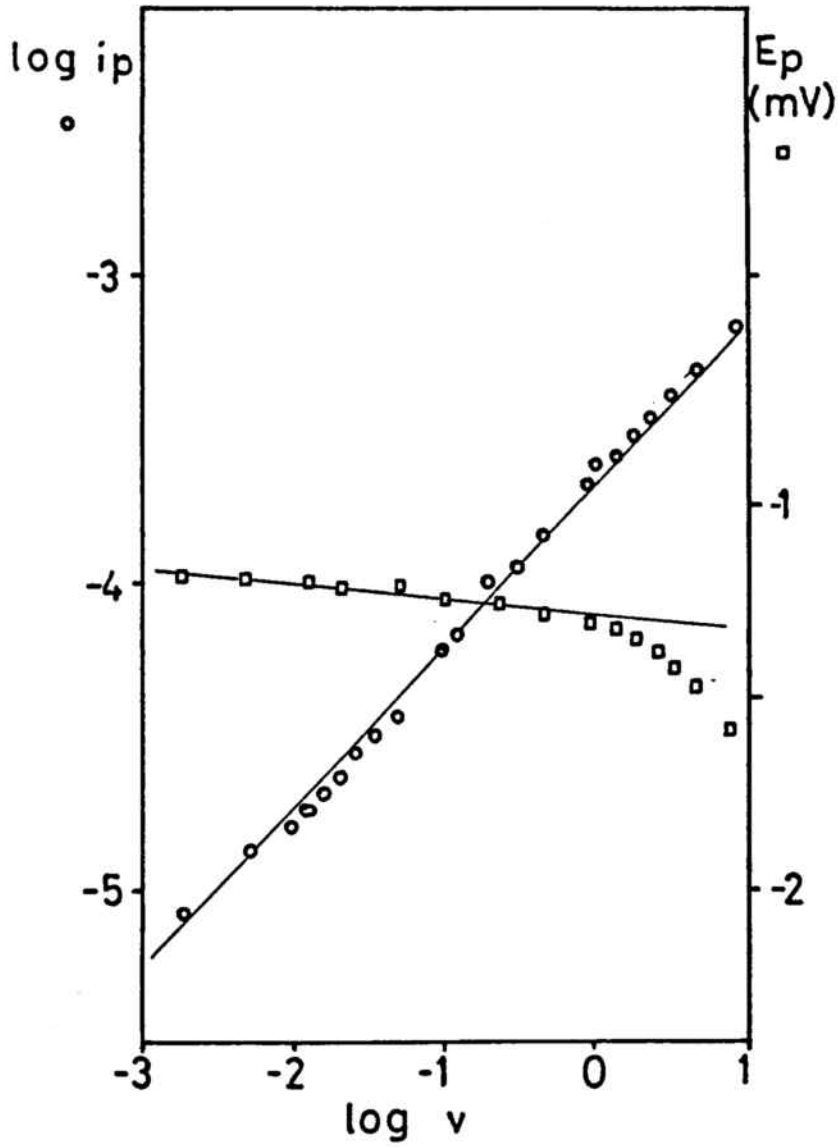


Figura II.10. Representació de  $\log i_p$  i  $E_p$  vs.  $\log v$ .

### II.2.3. Estudi potenciostàtic.

Per tal de confirmar el procés de nucleació que sembla tenir lloc a la zona de potencials del pic  $A_1$  s'han aplicat polsos potenciostàtics i galvanostàtics, ja que solen ser les tècniques més concloents per a identificar aquest tipus de processos i al mateix temps distingir entre ambdues classes de nucleació.

A la Figura II.11.a. es pot veure una família de corbes intensitat-temps obtingudes amb polsos de potencial des de  $-400$  mV, on no hi ha procés, fins a diferents potencials del pic voltamètric  $A_1$ . Per qualsevol de les dissolucions estudiades aquestes corbes  $i-t$  presenten totes les característiques esmentades per a processos de nucleació i creixement. La integració d'aquests màxims potenciostàtics dóna una càrrega constant de  $70 \pm 5 \mu\text{C cm}^{-2}$ , valor congruent amb el calculat voltamètricament per a la monocapa de  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Un cop assegurat que el procés que té lloc en aquest marge de potencials correspon a una nucleació i creixement bidimensional, s'aplicaran els models desenvolupats en l'estudi potenciostàtic per tal de confirmar el tipus de nucleació i comprovar si els dos models condueixen a les mateixes conclusions.

#### Aplicació del model BFT.

En l'aplicació d'aquest model s'ha començat analitzant el producte  $i_m t_m$  obtingut a partir de les corbes experimentals on el màxim apareix ben definit. Efectivament, per totes les dissolucions estudiades s'ha obtingut un valor constant de  $78,5 \pm 4 \mu\text{C cm}^{-2}$ , amb el qual la relació  $i_m t_m / q_{\text{mon}}$  pren un valor d'1,07, molt proper a l'1,03 previst per l'equació (23b) per a una nucleació progressiva.

En l'anàlisi feta a les parts ascendents de les corbes per tal de determinar la relació  $i-t$  a temps curts s'ha observat un fet particular, ja que aquesta relació depèn del sobrepotencial. A la Figura II.11.b. on es representa la variació logarítmica de la intensitat amb el temps per a valors anteriors al màxim, es pot observar que a baixos sobrepotencials la intensitat és proporcional a  $t^2$  com correspon a una nucleació progres-

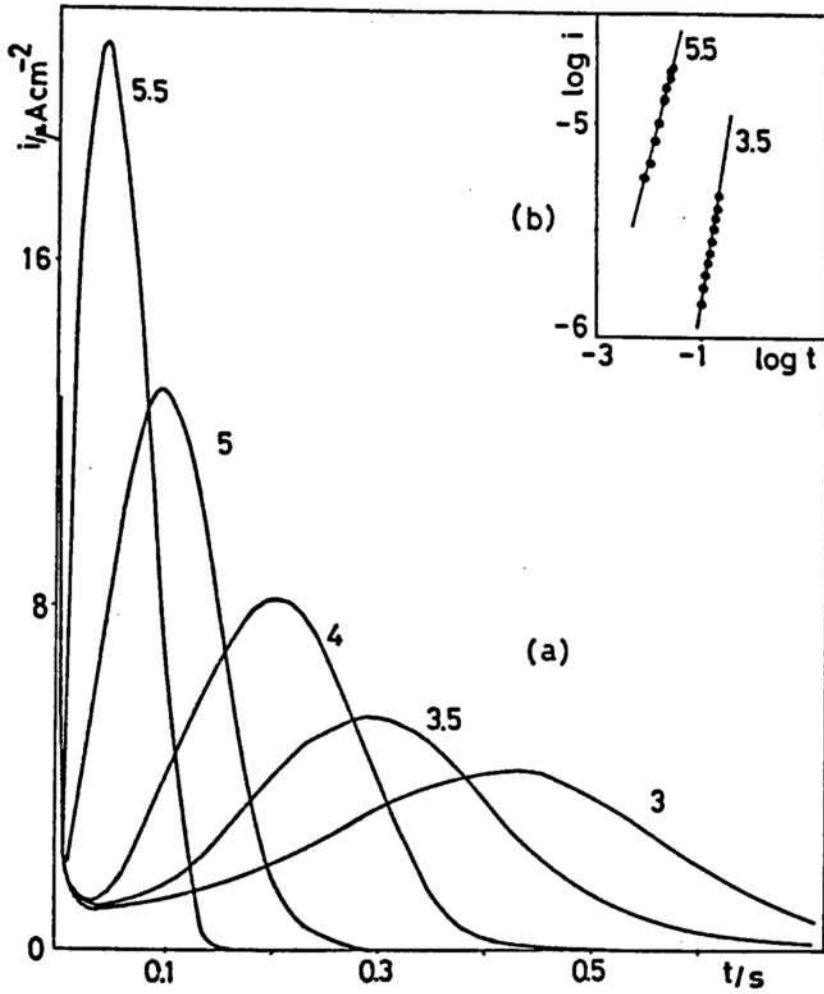


Figura II.11. (a) Corbes  $i-t$  obtingudes per a la deposició de la primera monocapa de  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  per a la dissolució (C), als sobrepotencials indicats en mV. (b) Representació logarítmica de les parts ascendents de les corbes als sobrepotencials indicats. Els pendents són 1 (5,5 mV) i 2 (3,5 mV).

siva segons l'equació (17b), però així que augmenta  $\eta$  la intensitat esdevé proporcional a  $t$ , relació pròpia d'una nucleació instantània segons s'ha vist a (17a).

La Figura II.12. mostra la comparació entre les corbes reduïdes  $i/i_m$  vs.  $t/t_m$  experimentals i les previstes pel model BFT observant-se també ací el mateix comportament, ja que en un marge de potencials realment reduït el procés de nucleació evoluciona de progressiu a instantani. Aquest comportament, encara que no és general, ja s'ha observat en algun altre cas de formació de monocapes sobre elèctrodes metàl·lics [101].

A sobrepotencials més elevats les corbes experimentals presenten una marcada asimetria degut a que el control òhmic esdevé un factor important en el procés (Figura II.13.). Aquest és un dels casos en què el model BFT és difícilment aplicable ja que existeix una gran imprecisió en la mesura del  $t_m$  però que canvi es podrà analitzar amb el model desenvolupat per Barradas i Porter.

Si a un procés de nucleació que sota condicions potencioestàtiques és progressiu se li aplica un senyal consistent en un doble pols de potencial, amb el primer salt d'un sobrepotencial lleugerament superior al segon, la resposta intensitat-temps obtinguda ha de correspondre sempre a una nucleació instantània, ja que amb el primer pols s'aconsegueix la formació instantània de tots els nuclis. Aquest fet es pot comprovar a la Figura II.14. que mostra les representacions reduïdes obtingudes amb aquest procediment i on es pot veure que la resposta del sistema correspon sempre a una nucleació instantània, qualsevol que sigui el sobrepotencial del segon pols.

Donat que l'oxalat mercuriós és tan inestable no existeixen dades bibliogràfiques sobre la seva densitat i menys sobre l'altura que es pot assignar a un centre. Aquest és un dels casos en què el càlcul de la intensitat i temps del màxim no permet d'obtenir separatament les constants de nucleació o creixement per una banda i el nombre de centres actius per l'altra. La variació d' $i_m$  i  $t_m$  amb el sobrepotencial sí que permet però de calcular la dependència de la constant producte  $k_n^2 Z_n$  amb  $\eta$

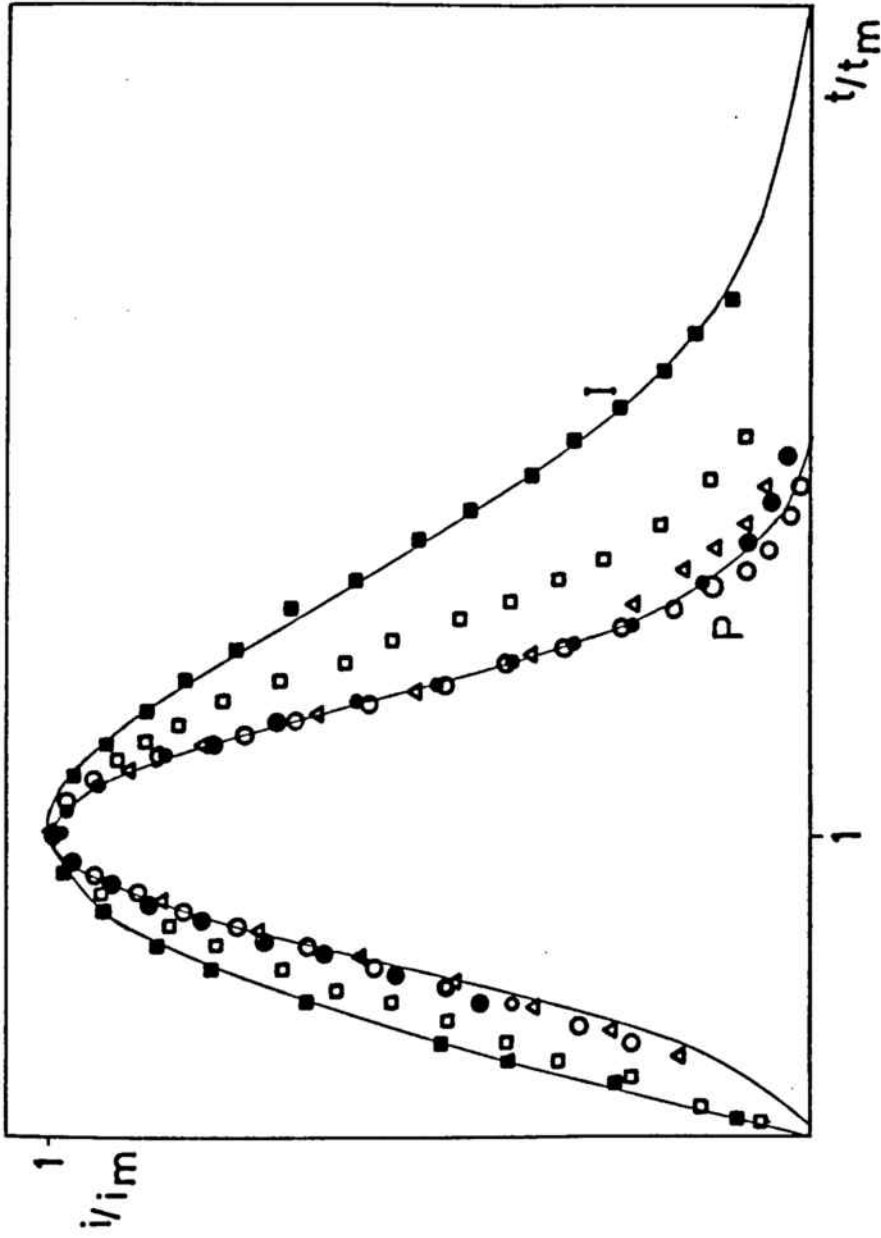


Figura II.12. Comparació entre les representacions reduïdes obtingudes experimentalment i les previstes pel model BFT. Els sobrepotencials són: (●) 3,0; (▲) 3,5; (○) 4,0; (□) 5,0 i (■) 5,5 mV.

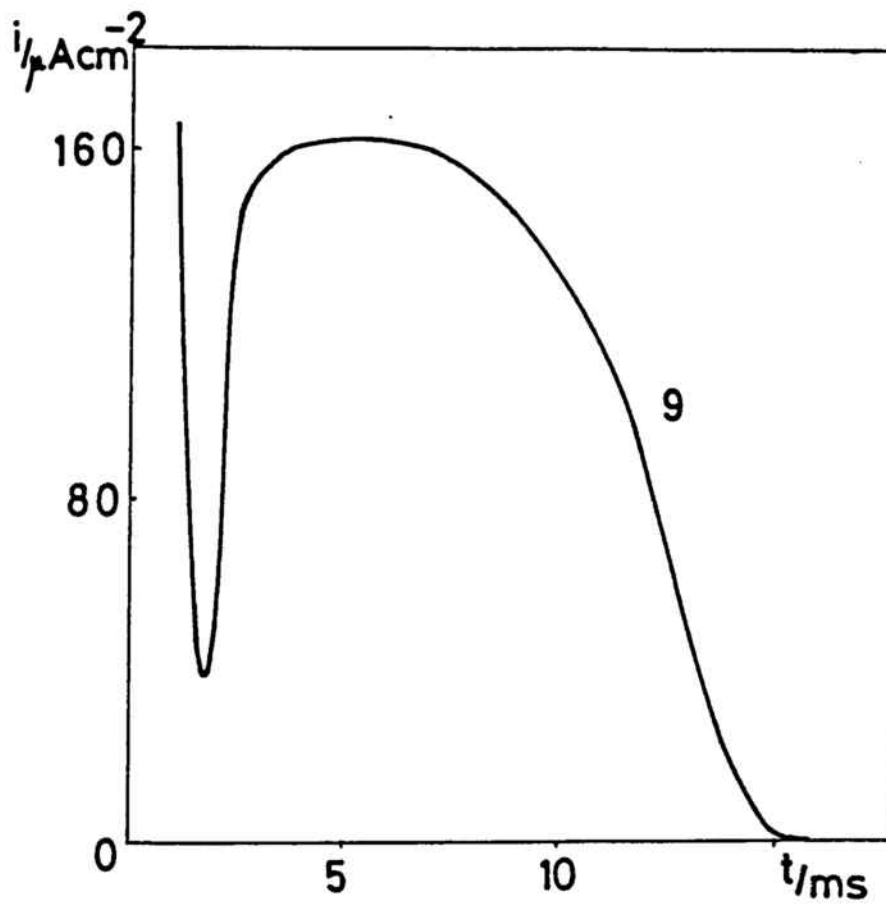


Figura II.13. Corba  $i$ - $t$  asimètrica obtinguda per a la dissolució (C) al sobrepotencial indicat, en mV.

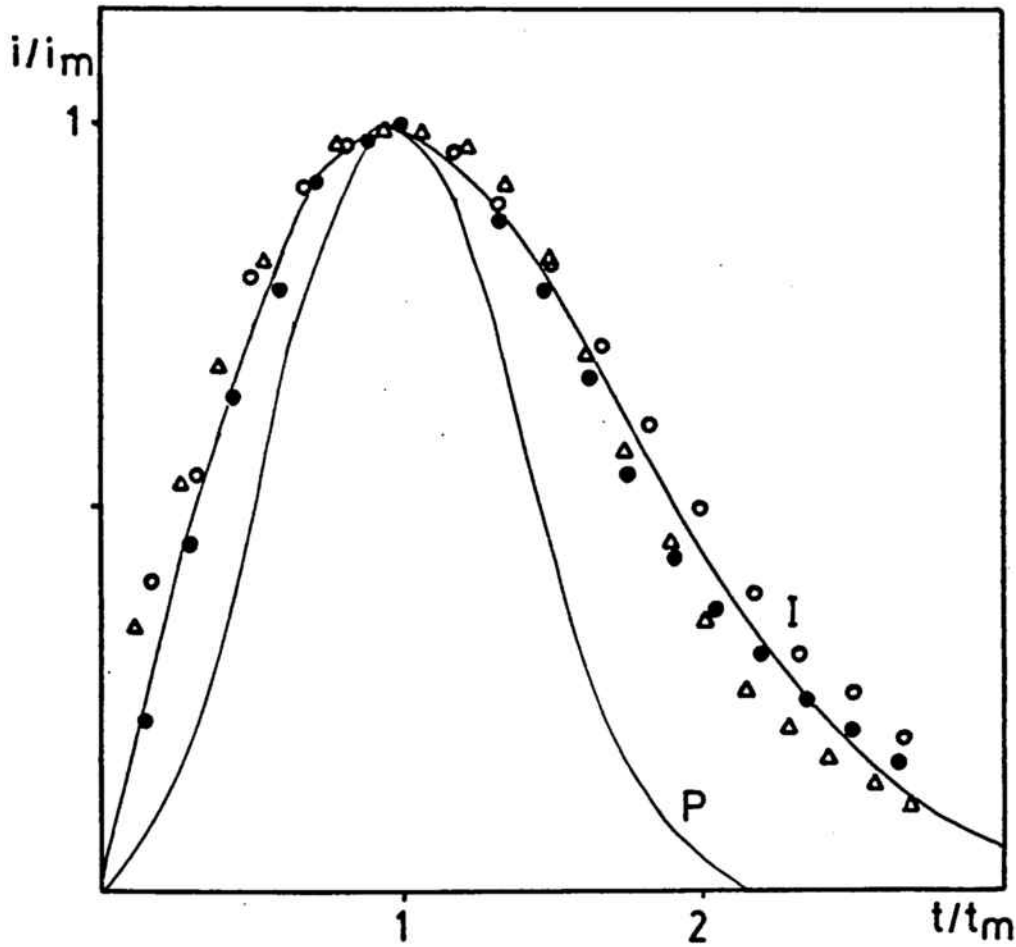


Figura II.14. Comparació entre les corbes reduïdes obtingudes experimentalment amb un doble pols potencioestàtic i les previstes pel model BFT. Els sobrepotencials són: (●) 3,0; (▲) 3,5 i (○) 4,0 mV.

a partir de la relació (21); la Figura II.15. mostra les representacions  $\log i_m$  i  $\log t_m$  vs.  $\eta$  obtingudes per a la dissolució (C), essent línies paral·leles les representacions obtingudes per a les altres dissolucions. Tal com preveu el model BFT, en aquesta Figura s'observa que els pendents d'ambdues representacions són iguals i de sentit contrari de manera que, segons l'equació (21) per a una nucleació progressiva:

$$\frac{\partial \log i_m}{\partial \eta} = - \frac{\partial \log t_m}{\partial \eta} = \frac{1}{3} \frac{\partial \log Ak^2}{\partial \eta} = (3.4 \pm 0.5 \text{ mV})^{-1}$$

valor que implica una apreciable dependència d'aquestes constants amb el potencial, fet que per altra banda era esperable donada la variació de les corbes  $i-t$  en un marge de potencials tan reduït.

L'aplicació del model BFT a la formació d'una monocapa d'oxalat mercuriós en medi  $\text{HClO}_4$  confirma que aquest procés de deposició té lloc mitjançant un mecanisme de nucleació i creixement que, segons aquest model, és progressiu a baixos sobrepotencials i instantani per valors de  $\eta$  més elevats.

#### Aplicació del model de Barradas i Porter.

El model de Barradas i Porter s'ha aplicat primerament a la zona de potencials on les corbes intensitat-temps surten ben definides per tal de comprovar l'evolució del procés de progressiu a instantani que s'observa amb el model BFT. La Figura II.16. mostra la comparació entre les corbes  $i/i_m$  vs.  $\theta$  experimentals i les teòriques en aquest marge de sobrepotencials i els resultats són exactament els mateixos que els obtinguts amb el model anterior. En aquesta mateixa Figura es pot veure que els recobriments en els punts màxims de les corbes intensitat-temps presenten els valors previstos per aquest model: 0,39 per a una nucleació instantània i 0,49 per a una de progressiva.

Com ja s'ha esmentat, aquest model de Barradas i Porter pot resultar útil per a analitzar les corbes  $i-t$  distorsionades pel control



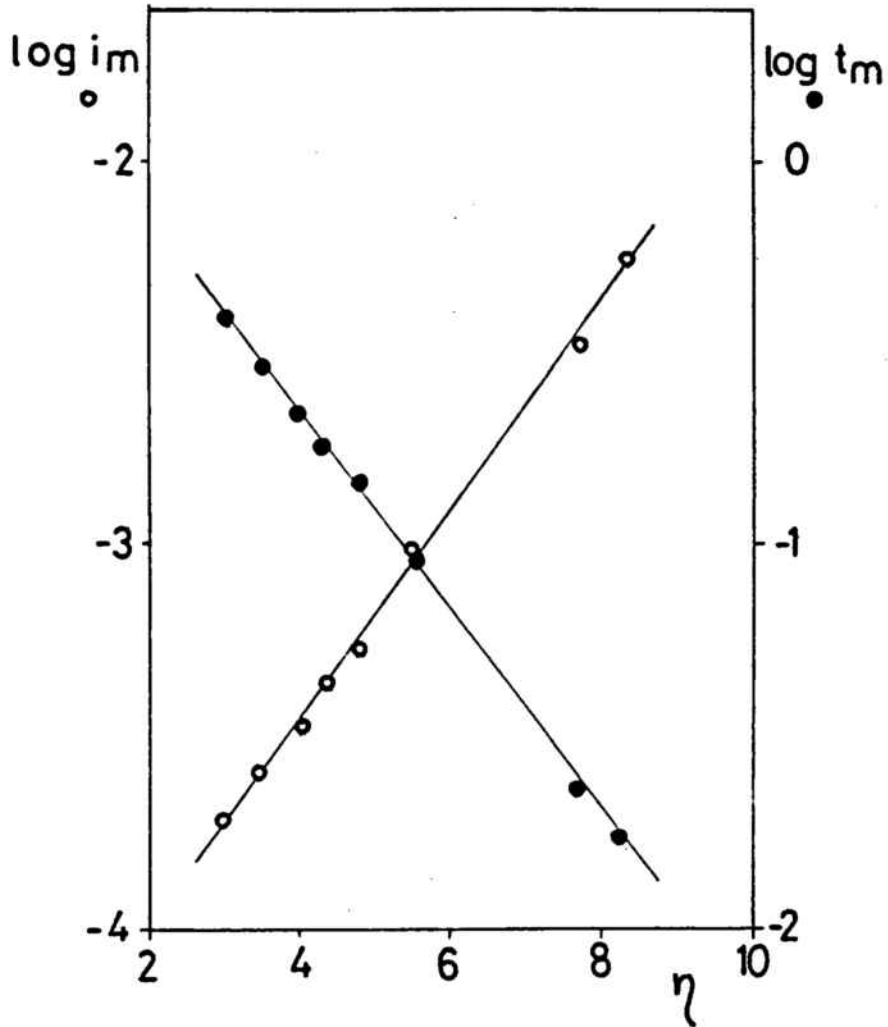


Figura II.15. Representació dels logaritmes d' $i_m$  i  $t_m$  en front del sobrepotencial per a la dissolució (C).

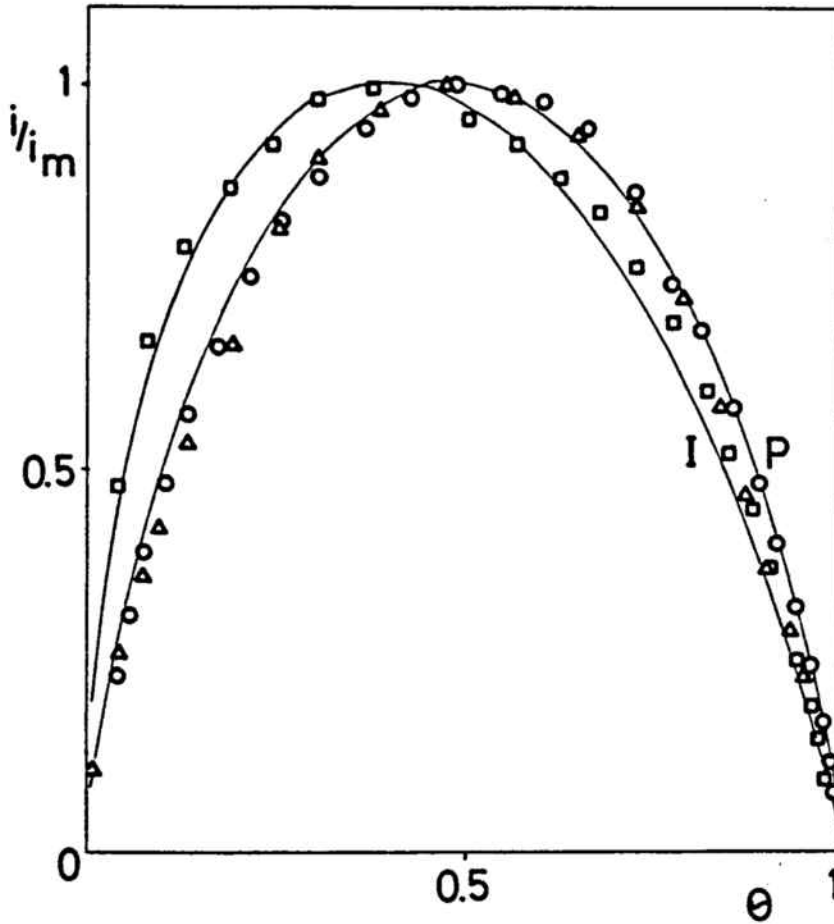


Figura II.16. Anàlisi de les corbes  $i-t$  en funció del recobriment per a la dissolució (C). Les dades experimentals es comparen amb les corbes previstes pel model de Barradas i Porter. Els sobrepotencials són: ( $\Delta$ ) 3,5; (o) 4,0 i ( $\square$ ) 5,5 mV.

òhmica on la mesura del  $t_m$  és imprecisa. La Figura II.17. mostra les representacions reduïdes obtingudes en aplicar aquest model a les corbes  $i-t$  corresponents a 7, 9 i 10 mV de sobrepotencial que presenten ja una marcada asimetria. Pels valors de  $\eta$  més baixos els punts experimentals es corresponen bé amb una nucleació de tipus instantani, però així que augmenta el sobrepotencial els punts experimentals es desvien molt de qualsevol de les corbes teòriques. Amb aquest resultat es pot concloure que a partir d'un sobrepotencial  $\sim 7$  mV l'expansió dels nuclis deixa de ser l'etapa determinant del procés i aquest passa a ésser controlat completament pel sobrepotencial òhmica.

Finalment cal dir que aquest comportament sota condicions potencioestàtiques es presenta sempre igual per qualsevol de les dissolucions estudiades.

En aquest estudi potencioestàtic l'aplicació de dos models diferents sí que ha conduït ha resultats equivalents: en aquestes condicions la formació d'una monocapa de  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  té lloc mitjançant un procés de nucleació i creixement progressiu a baixos sobrepotencials, evolucionant cap a una nucleació instantània així que augmenta  $\eta$ .

A l'estudi potenciodinàmic s'ha vist que la reducció del dipòsit és diferent segons la concentració d'àcid oxàlic i les condicions experimentals. Quan aquesta reducció es fa sota condicions potencioestàtiques a diferents sobrepotencials corresponents al pic de reducció de la monocapa, s'obté en qualsevol condició un únic màxim d'intensitat en qualsevol de les tres dissolucions estudiades (Figura II.18.), amb la particularitat que el procés de reducció sempre té lloc en un marge de temps molt més reduït que el corresponent procés d'oxidació. Per tant, sota condicions potencioestàtiques la monocapa d'oxalat mercuriós es comporta com si estés formada per una única estructura.

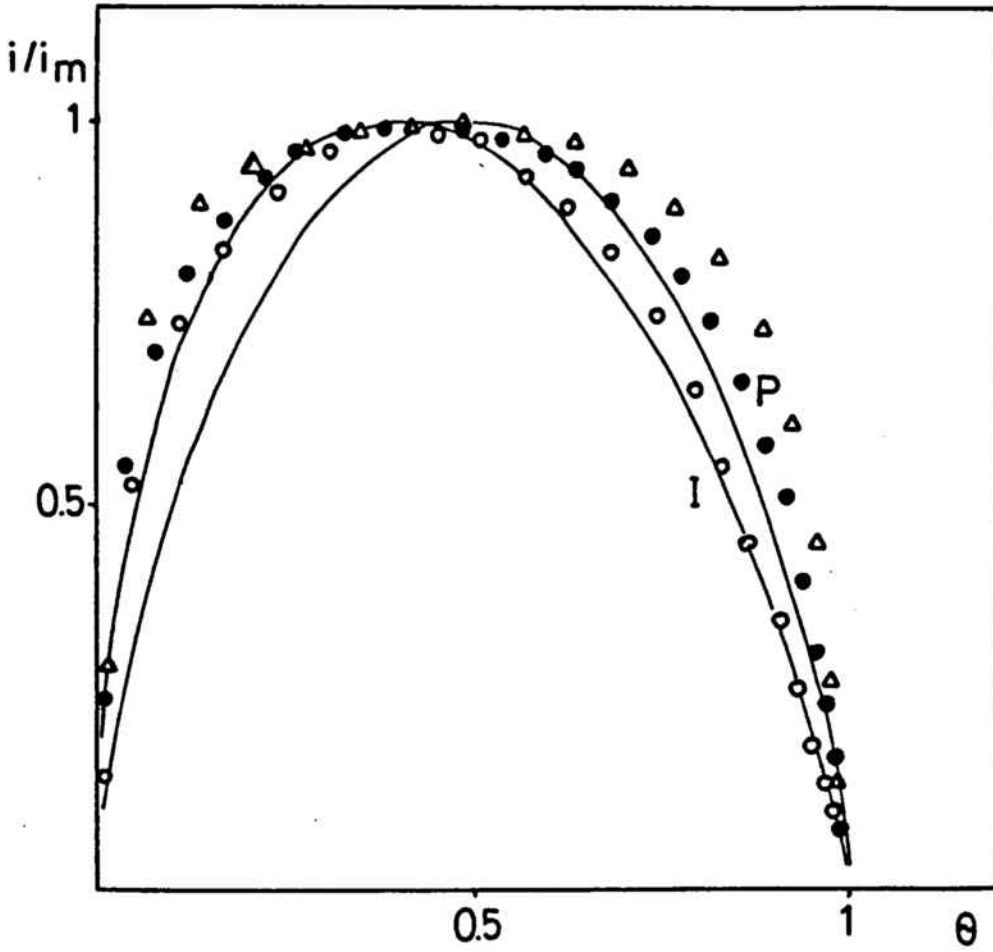


Figura II.17. Comparació entre les corbes previstes pel model de Barradas i Porter i les dades experimentals obtingudes a sobrepotencials elevats. (o) 7,0; (●) 9,0 i (Δ) 10,0 mV.

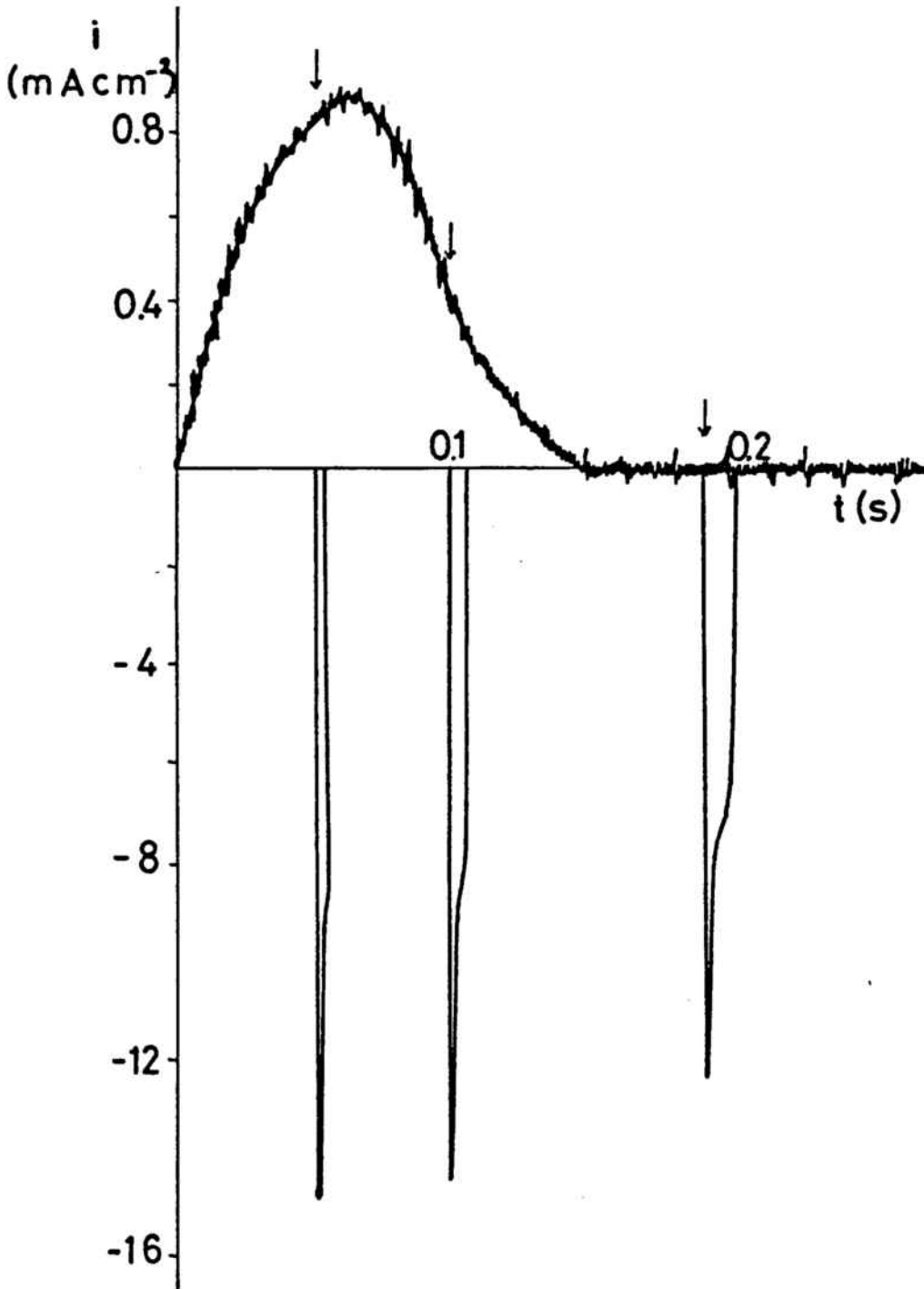


Figura II.18. Reducció potenciostàtica en els punts assenyalats de la corba  $i-t$  obtinguda per a la dissolució (C) a 5,5 mV de sobrepotencial.

#### II.2.4. Estudi galvanostàtic.

L'estudi galvanostàtic d'aquest procés de deposició s'ha efectuat amb densitats de corrent des de 90 fins a  $220 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Per qualsevol de les dissolucions estudiades les corbes sobrepotencial-temps presenten les mateixes característiques que la de la Figura II.19.: una zona corresponen a la càrrega de la doble capa pràcticament lineal, fet que corrobora l'ausència d'un procés d'adsorció iònica previ a la nucleació, i dos salts galvanostàtics amb els màxims de potencial característics dels processos de nucleació i creixement. La càrrega calculada per al primer esglaó, que és el corresponent a la formació de la monocapa de  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , presenta un valor constant de  $72 + 6 \mu\text{C cm}^{-2}$ , congruent amb la calculada amb les tècniques anteriors.

Com s'ha fet en l'estudi voltamètric i potenciostàtic, les dades experimentals es contrasten amb els dos models existents per a l'estudi galvanostàtic, el de Hills i col. i el de Barradas i Porter, per a comprovar si ambdós condueixen a les mateixes conclusions finals. L'anàlisi sistemàtica s'ha iniciat mesurant el recobriment al punt mínim de les corbes  $\eta - t$ , obtenint-se un resultat particular ja que, en tots els casos, el valor de  $\theta_{\min}$  és proper a 0,39, que és el valor previst per els dos models per a una nucleació de tipus instantani.

#### Aplicació del model de Hills i col.

Segons aquest model, si l'expansió dels nuclis és l'etapa determinant del procés, la relació entre el paràmetre  $\beta_n$  i el sobrepotencial, a un recobriment constant, ha de ser la mateixa per qualsevol densitat de corrent. Aquesta relació entre  $\beta_n$ , en aquest cas  $\beta_0$ , i  $\eta$  s'ha establert calculant el valor de  $\beta_0$  segons l'equació (33a) i fent la representació de  $\log \beta_0$  front el sobrepotencial per a diferents densitats de corrent. La Figura II.20. mostra que per densitats de corrent baixes els valors de  $\beta_0$  calculats per a les parts descendents (o) i ascendents (●) de les corbes galvanostàtiques segueixen una línia comuna, però per densitats de corrent elevades els punts ascendents es desvien, ja que després del mínim el sobrepotencial augmenta massa ràpidament per a ésser

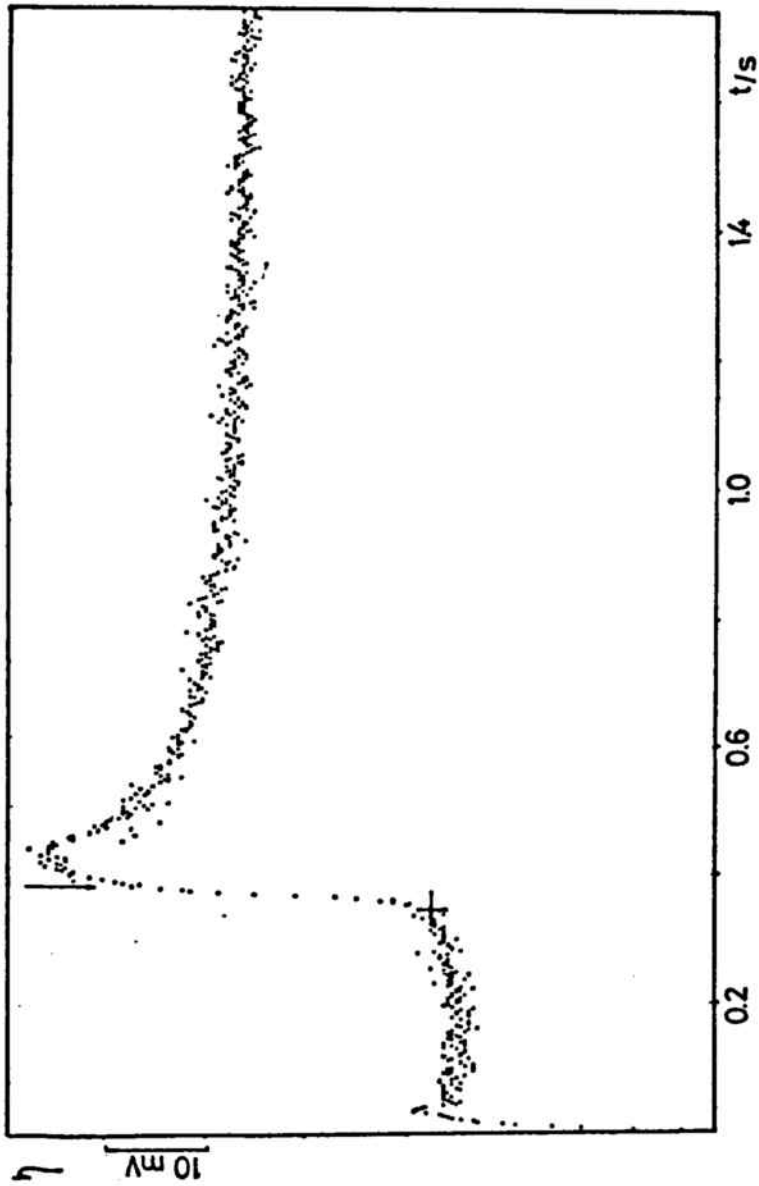


Figura II.19. Corba sobrepotencial-temps obtinguda per a la deposició completa del  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  a partir de la dissolució (C). Densitat de corrent  $222 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

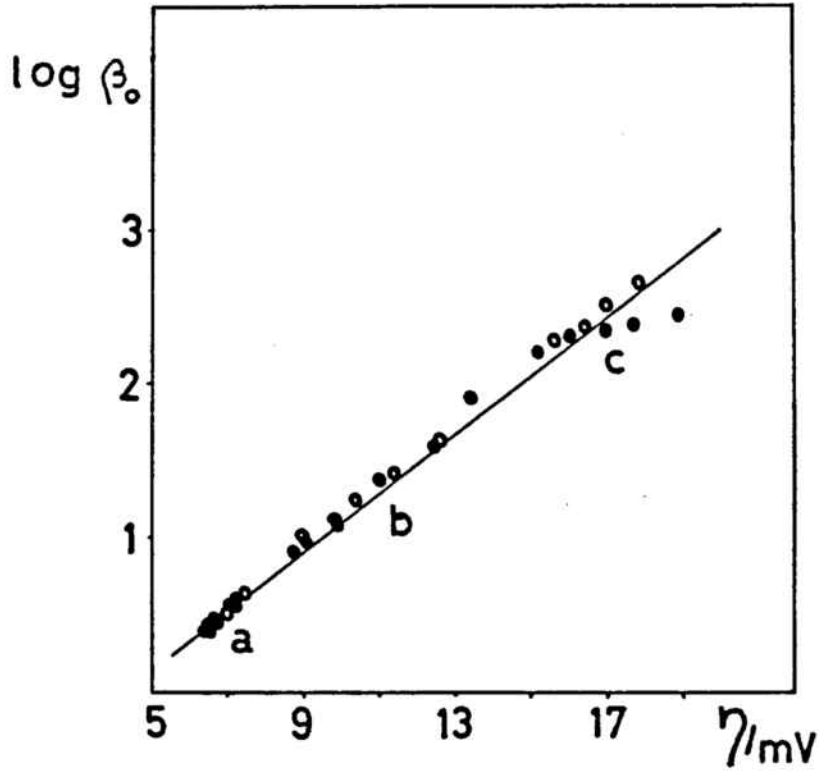


Figura II.20. Representació del  $\log \beta_0$  front el sobrepotencial per a la deposició de la monocapa de  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . (a) 91, (b) 187 i (c) 1576  $\mu\text{A cm}^{-2}$ .



l'expansió l'etapa determinant del procés. La línia comuna traçada per a les tres densitats de corrent presenta un pendent de  $(5 \pm 0.4 \text{ mV})^{-1}$ .

Els models galvanostàtics estan basats en les relacions potenciostàtiques empíriques, eq. (36):

$$\log i_m = a_i + b\eta$$

$$\log t_m = a_t - b\eta$$

de manera que aquest pendent b es pot obtenir, segons l'equació (42), tant per mesures potenciostàtiques com galvanostàtiques. La Figura II.21. mostra la representació del logaritme de les densitats de corrent aplicades front el sobrepotencial dels mínims galvanostàtics; el pendent obtingut a partir d'aquesta Figura és de  $(3,6 \pm 0,6 \text{ mV})^{-1}$ , molt similar a l'obtingut potenciostàticament de  $(3,4 \pm 0,5 \text{ mV})^{-1}$ . A partir d'aquests valors també es pot calcular el valor de  $\partial \log \beta_o / \partial \eta$ , ja que segons les equacions (33) i (37) amb  $n=0$ ,

$$\frac{\partial \log \beta_o}{\partial \eta} = 2 \frac{\partial \log i_g}{\partial \eta_{\min}} = 2 \frac{\partial \log i_m}{\partial \eta}$$

la qual cosa suposa uns valors per a  $\partial \log \beta_o / \partial \eta$  de  $(1,8 \pm 0,3 \text{ mV})^{-1}$  o  $(1,7 \pm 0,3 \text{ mV})^{-1}$ , valors molt superiors al 5 obtingut a partir de la representació directa.

Aquest valor de  $\partial \log i_m / \partial \eta = (3,4 \text{ mV})^{-1}$  és el que s'ha considerat a l'hora de calcular les relacions  $\eta^{-\theta}$  i comparar les corbes experimentals amb les previstes per l'equació (39a). Com es veu a la Figura II.22., la concordança entre les corbes experimentals i els punts teòrics és bona fins a valors de densitat de corrent elevats on, com ja s'ha vist a la Figura II.20., la part ascendent de la corba experimental puja més ràpidament del que preveu el model. Aquesta desviació pot ésser deguda a la suposició que fa el model que l'etapa determinant del procés és, en qualsevol condició, la incorporació als nuclis en creixement, sense tenir en compte el grau de recobriment de la superfície. Quan el recobriment és

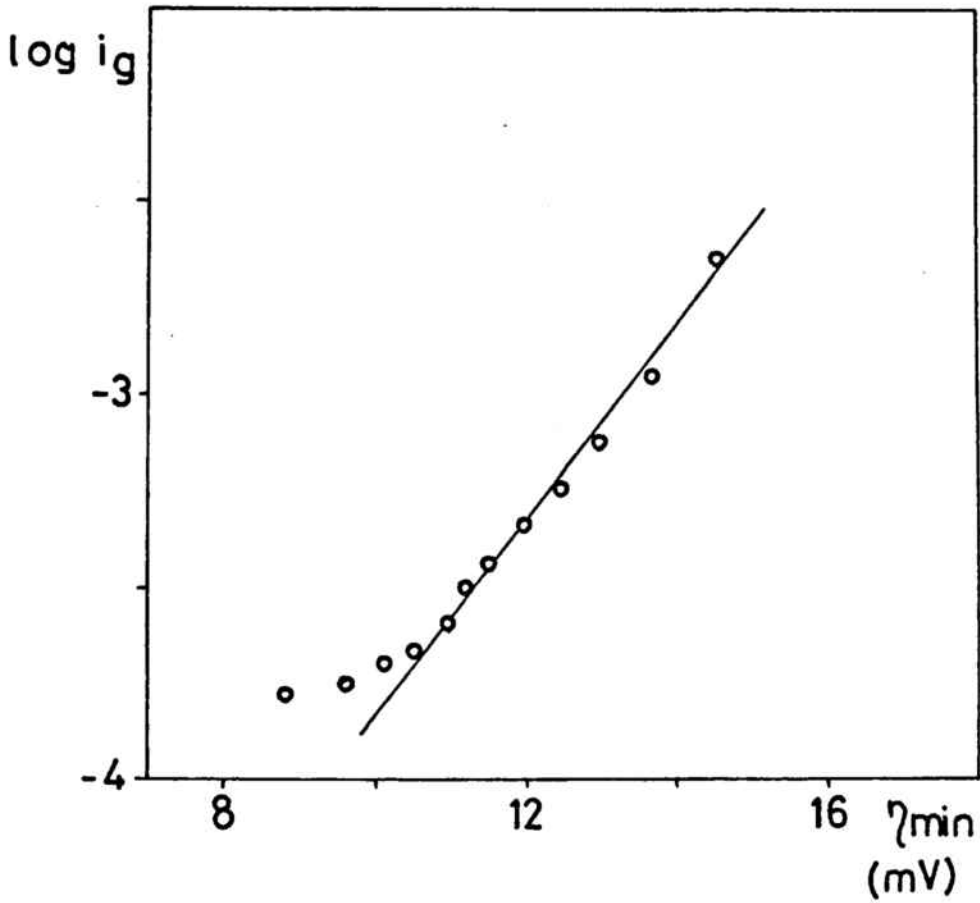
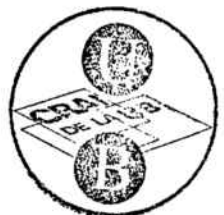


Figura II.21. Representació del logaritme de la densitat de corrent aplicada front el sobrepotencial del mínim de les corbes sobrepotencial-temps obtinguda per a la dissolució (C).



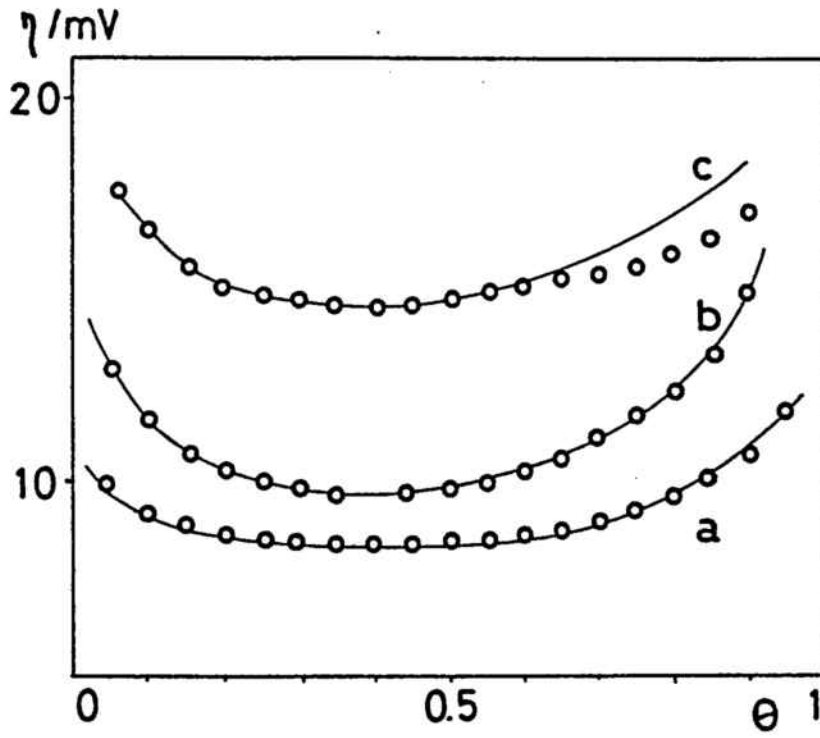


Figura II.22. Comparació entre les corbes experimentals i els punts previstos pel model de Hills i col. (a) 91, (b) 187 i (c)  $1576 \mu A cm^{-2}$ .

gran i per tant, l'àrea lliure pel creixement esdevé més petita, la densitat de corrent en els centres en creixement és corresponentment més gran. En aquestes condicions la velocitat de creixement global podria estar limitada per altres processos, com la transferència de càrrega o la difusió superficial, fet que provocaria que el sobrepotencial obtingut fos més gran que el previst al model.

Segons aquest model de Hills i col., la deposició d'una monocapa d'oxalat mercuriós en medi  $\text{HClO}_4$  té lloc, en qualsevol condició, mitjançant un mecanisme de nucleació i creixement instantani, fet que contrasta amb els resultats obtinguts en l'estudi potencioestàtic segons els quals el procés comença essent progressiu i després evoluciona a instantani.

#### Aplicació del model de Barradas i Porter.

Els criteris que emprava aquest model per tal de caracteritzar un procés de nucleació i creixement bidimensional i distingir entre els dos tipus de nucleació són el valor del recobriment al mínim de les corbes sobrepotencial-temps i la representació del paràmetre adimensional  $\eta_r$  en front del recobriment.

Pel que fa a  $\theta_{\min}$ , els seu valor ja s'ha esmentat que és proper a 0,39 per a totes les corbes, valor que coincideix també amb el previst per aquest model per a una nucleació instantània.

Per a obtenir les representacions  $\eta_r$  vs.  $\theta$ , els valors d'aquest paràmetre s'han calculat a partir de l'equació (43) emprant per a b el mateix valor de  $(3,4 \text{ mV})^{-1}$  obtingut a partir de la Figura II.15. A la Figura II.23. es mostra la comparació entre les corbes  $\eta_r$  vs.  $\theta$  teòriques i els punts obtinguts experimentalment. Tal com es pot veure en aquesta Figura per qualsevol densitat de corrent els punts experimentals coincideixen també amb la línia prevista per a una nucleació instantània.

Donat que aquests dos models condueixen als mateixos resultats, s'haurà d'acceptar que la formació d'una monocapa d'oxalat mercuriós

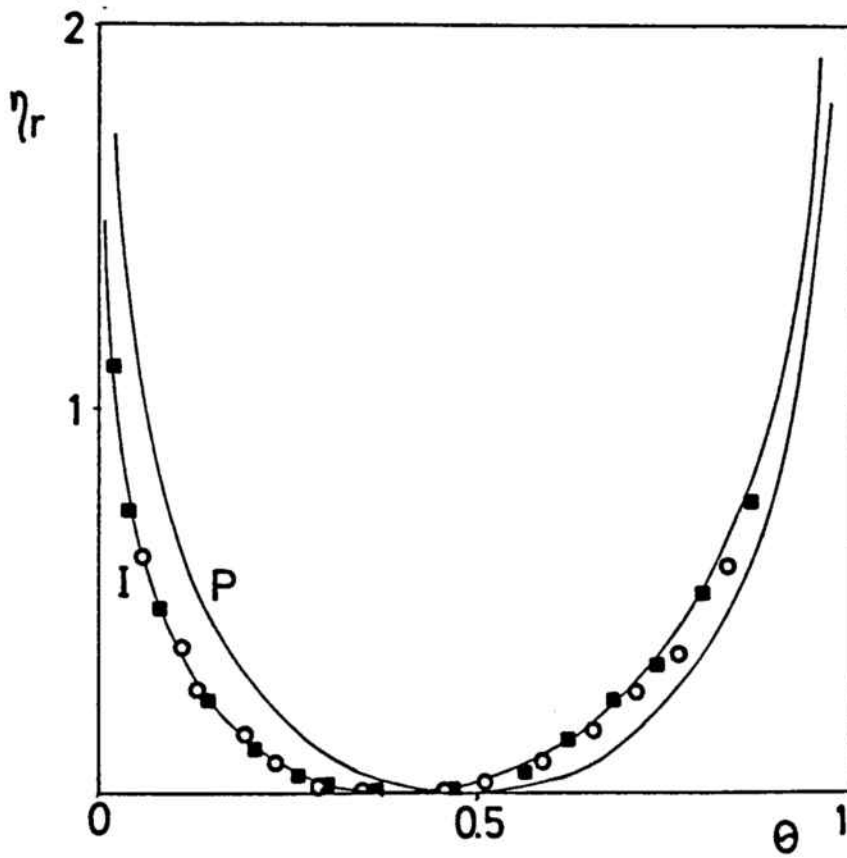


Figura II.23. Comparació entre les dades experimentals i les corbes previstes pel model de Barra-das i Porter. (a) 187, (b)  $1576 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  de l'àcid oxàlic segueix un mecanisme de nucleació i creixement bidimensional, progressiu o instantani sota condicions potencioestàtiques, i sempre instantani sota condicions galvanostàtiques. Aquesta diferència de comportament segons la tècnica aplicada ja s'ha observat en algun altre sistema electroquímic [101] i s'ha explicat en base a dos tipus diferents de nucleació.

Un procés de nucleació depèn de la supersaturació que, en termes electroquímics, ve únicament determinada pel sobrepotencial. En l'equilibri, o sigui a supersaturació constant, el procés té lloc quan un nucli de dimensions subcrítiques accepta un àtom o molècula que s'hi incorpora; aquest tipus de nucleació, que és un procés estocàstic, ha estat anomenada nucleació "tèrmica". En canvi, en les tècniques galvanostàtica i potenciodinàmica la supersaturació varia fent variar el radi crític, ja que  $r_c \propto 1/\eta$ . Si la variació del sobrepotencial és ràpida, la relaxació dels nuclis pot ser massa lenta per a seguir aquest canvi i es poden formar nuclis de dimensions supercrítiques; aquest procés, que és essencialment determinista, ha estat anomenat nucleació "atèrmica". Les corbes sobrepotencial-temps presenten un màxim després del qual el sobrepotencial va disminuint mentre els centres en creixement s'espandeixen i la densitat de corrent en aquests centres disminueix. Si el nombre de nuclis format tèrmicament durant aquesta relaxació és molt menor al nombre dels formats atèrmicament abans del màxim, la nucleació apareix llavors com a instantània. Un fenomen similar té lloc sota condicions potencioestàtiques a sobrepotencials elevats.

Amb aquests dos tipus de nucleació queda explicada tant l'evolució en el tipus de nucleació que experimenta el sistema sota condicions potencioestàtiques, com la diferent resposta obtinguda per a aquesta deposició segons la tècnica emprada en el seu estudi.

II.3. Monocapa formada mitjançant un mecanisme d'adsorció/nucleació amb les escales de temps ben separades: deposició de l'oxalat mercuriós a  $\text{pH} \geq \text{pK}_{a1}$  de l'àcid oxàlic.

Com a exemple d'un sistema on es forma damunt l'elèctrode una monocapa mitjançant un mecanisme mixt d'adsorció/nucleació, els dos processos amb les escales de temps ben separades, s'ha escollit la deposició de l'oxalat mercuriós a  $\text{pH} \geq \text{pK}_{a1}$  de l'àcid oxàlic.

Encara que el comportament electroquímic d'aquest sistema depèn de l'espècie majoritària present a la dissolució, s'ha observat que les diferències essencials en la formació de la monocapa apareixen quan s'introdueix una espècie iònica, ja sigui el  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  o el  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , en una quantitat apreciable i per tant, s'estudia en general la deposició del  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  a  $\text{pH} \geq \text{pK}_{a1}$ .

II.3.1. Comportament general.

Les Figures II.24., 25 i 26 mostren els voltamogrames i corbes de capacitat diferencial obtinguts a  $\text{pH} = \text{pK}_{a1}$ ,  $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$  i  $\text{pH} > \text{pK}_{a2}$ , respectivament, on el pic  $A_1$  és en totes elles el corresponent a la formació de la monocapa d'oxalat mercuriós. Com s'ha esmentat a la secció anterior, la variació del potencial de pic d' $A_1$  amb el pH en aquestes dues zones presenta uns pendents de -30 i 0 mV/u. de pH, com correspon a la formació del dipòsit segons les espècies majoritàries en cada cas (Figura II. 2.). En aquestes zones la sèrie de pH s'ha fet amb diferents relacions entre les concentracions d'oxàlic/oxalat i ajustant la força iònica a 0,5 amb  $\text{NaClO}_4$  o  $\text{NaNO}_3$ .

A la zona de pH intermèdia s'ha fet una sèrie de concentracions amb diferents quantitats d'oxàlic/oxalat en proporció 1:1 en medi HAc-NaAc,  $\text{pH} = 2,7$ . En el mateix medi però a un pH de 5,2 s'ha fet l'altra sèrie de concentracions des de  $5 \cdot 10^{-4}$  fins a  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Finalment, s'ha escollit el  $\text{NaClO}_4$  com a electròlit suport perquè els pics voltamètrics surten més ben definits en aquest medi que en  $\text{NaNO}_3$  i s'in-

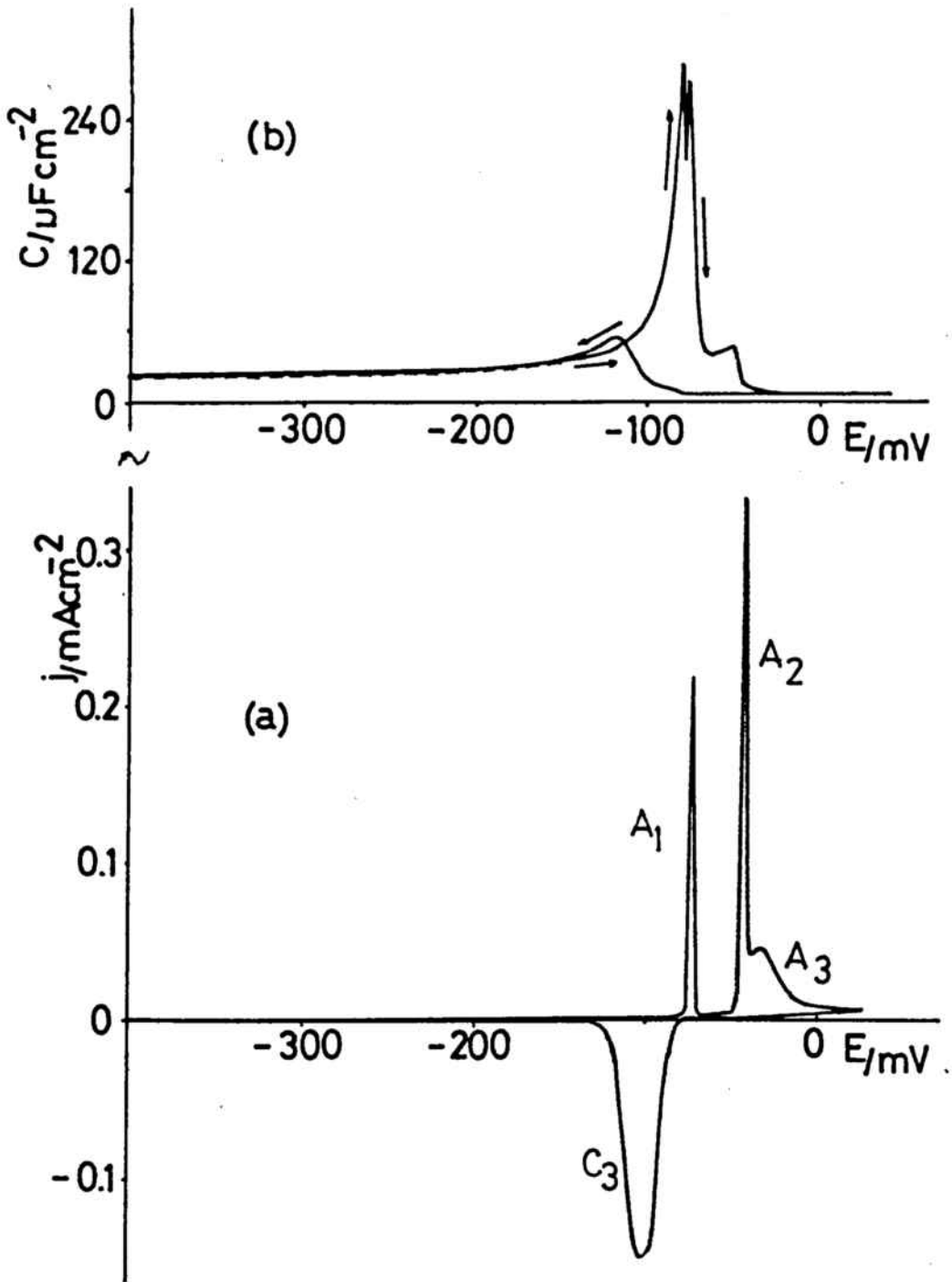


Figura II.24. Correlació entre la voltametria (a) i la capacitat diferencial (b), (línia puntejada electròlit suport) per a la dissolució (F). Velocitat  $10\text{ mV s}^{-1}$ .



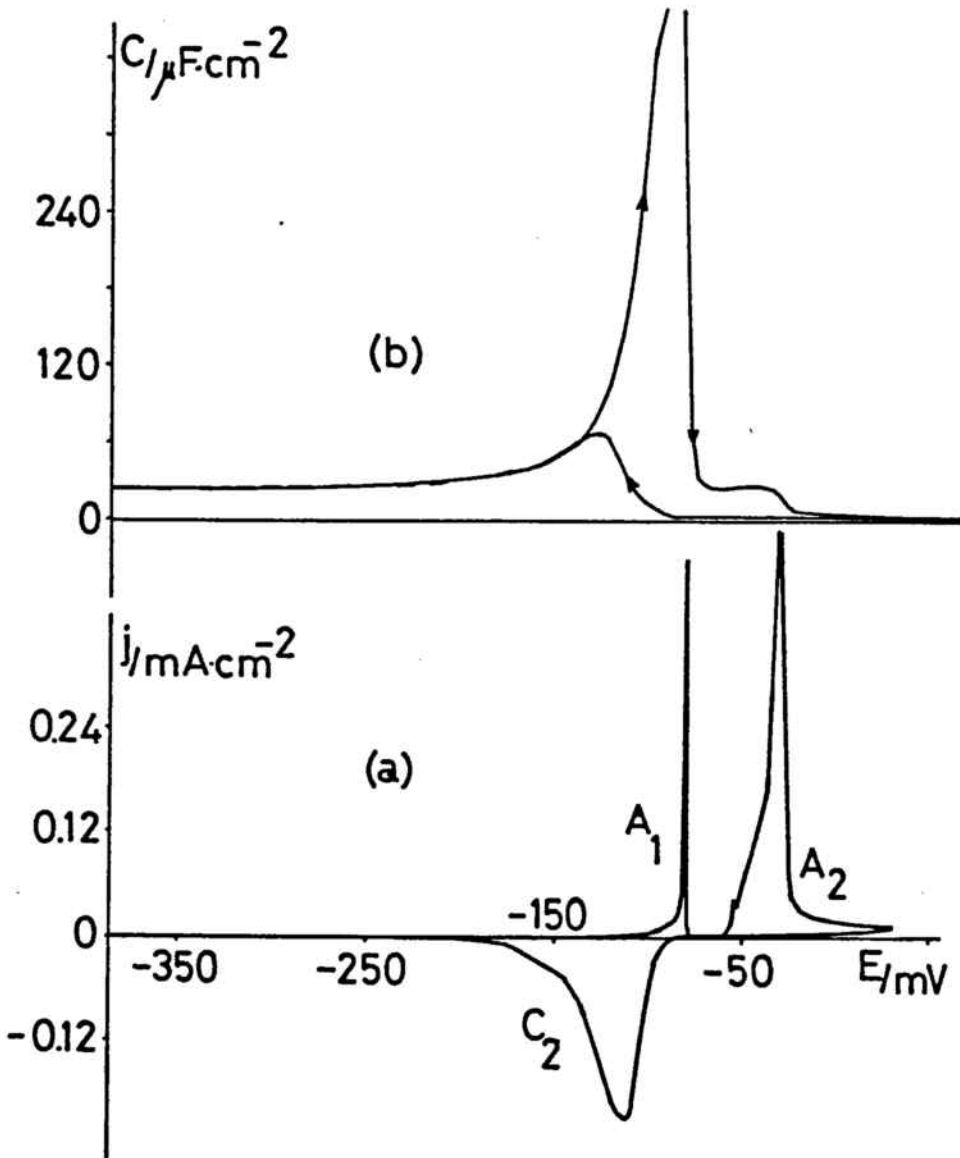


Figura II.25. Correlació entre la voltametria (a) i la capacitat diferencial (b), (línia puntejada electròlit suport) per a la dissolució (D). Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

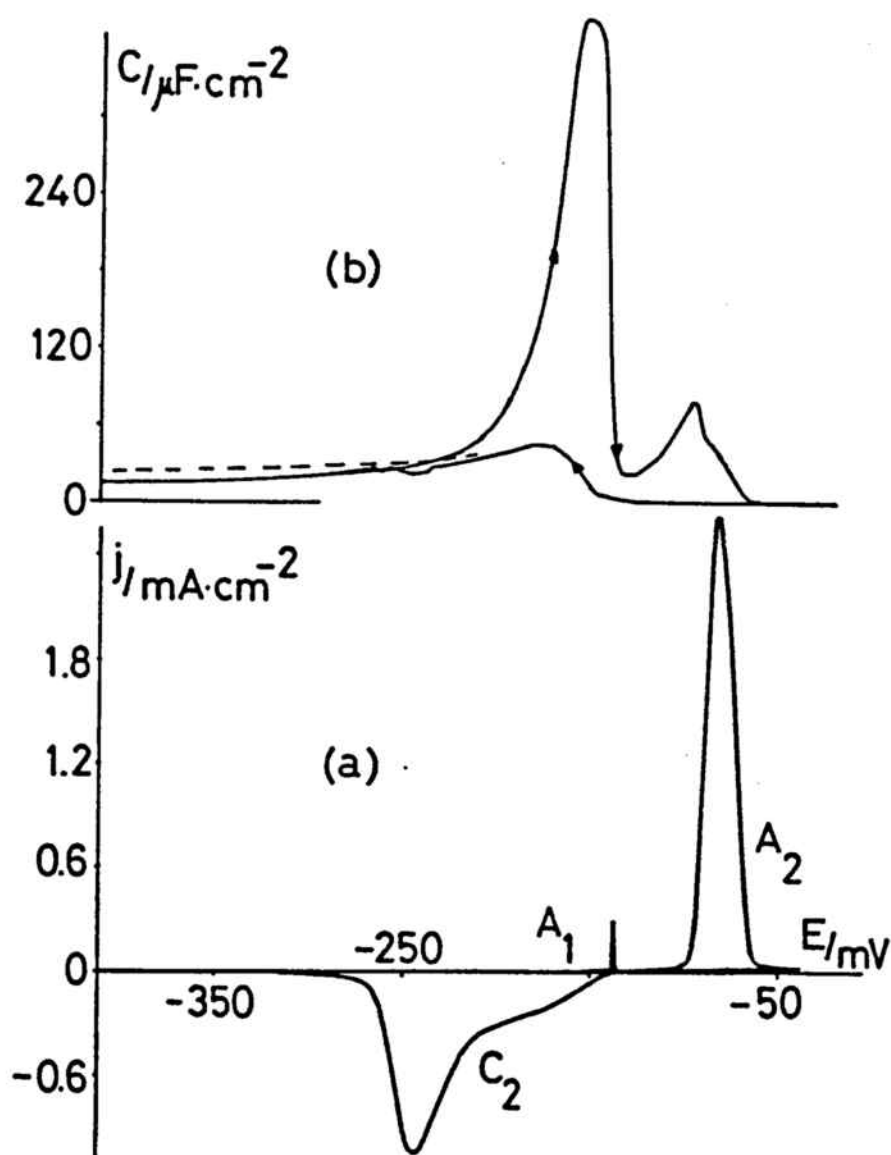


Figura II.26. Correlació entre la voltametria (a) i la capacitat de ferencial (b), (línia puntejada electrolít suport) per a la dissolució (A). Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

trodueixen menys espècies alienes al procés que amb el tampó HAC-NaAc. Les Figures II.27 i 28 mostren els voltamogrames que s'obtenen a pH=2,7 amb  $\text{NaNO}_3$  i HAC-NaAc com a electròlits suport. A la Taula II.2. es troben les dissolucions que s'han emprat per a fer l'estudi sistemàtic del procés, així com el potencial reversible de cada sistema calculat a partir de l'equació (107).

Taula II.2. Dissolucions electrolítiques i potencial reversible calculat del  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Dissolució	$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ mol $\text{dm}^{-3}$	$[\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ mol $\text{dm}^{-3}$	$[\text{NaClO}_4]$ mol $\text{dm}^{-3}$	pH	E reversible mV vs. MSE
(A)	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	5,2	-124
(B)	$10^{-4}$	$10^{-2}$	0,5	5,2	-109
(C)	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,5	5,1	-100
(D)	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,5	2,7	-83
(E)	$10^{-2}$	$10^{-2}$	0,5	2,7	-73
(F)	$5 \cdot 10^{-2}$	-	0,5	1,2	-66

Les corbes capacitat diferencial-potencial en aquesta zona (Figures II.24.b, 25.b i 26.b) mostren una forta variació de la capacitat a potencials anteriors a la formació de la monocapa, variació que correspon a l'adsorció de l'ió oxalat. En la zona de potencials més negatius també es produeix coincidència entre les corbes de l'electròlit suport i de la dissolució, excepte per a la dissolució (A) on sembla haver-hi adsorció d'àcid oxàlic.

Pel que fa a la zona faradaica, cal destacar també en aquest interval de pH la gran variació de capacitat que comporta la formació de la monocapa, així com la capacitat constant i pràcticament nul·la que s'observa en totes les dissolucions un cop ha finalitzat el procés de deposició de l'oxalat mercuriós.

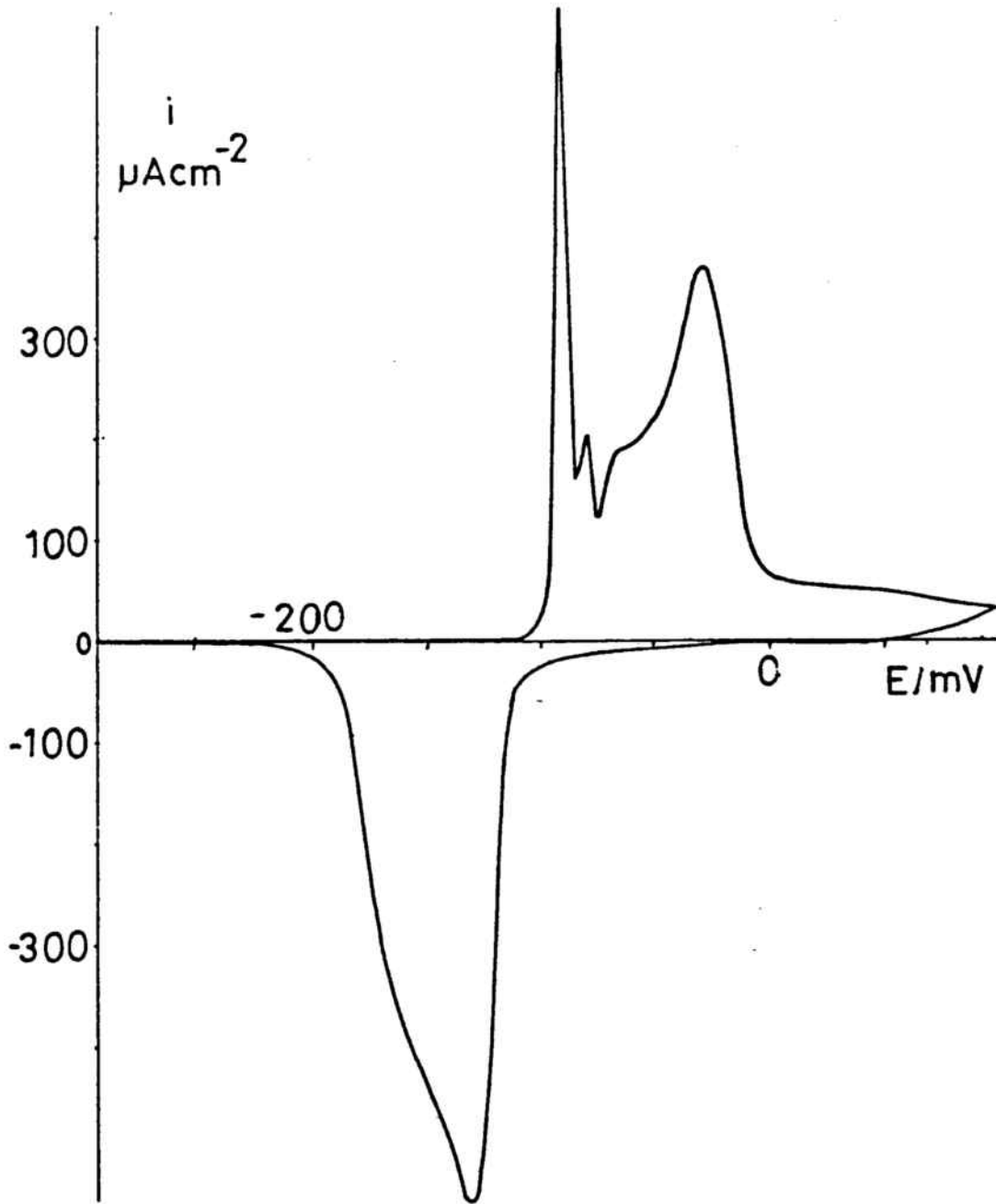


Figura II.27. Voltamograma obtingut amb un elèctrode de mercuri en una dissolució  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ ,  $\text{pH} = 2,7$ . Velocitat  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

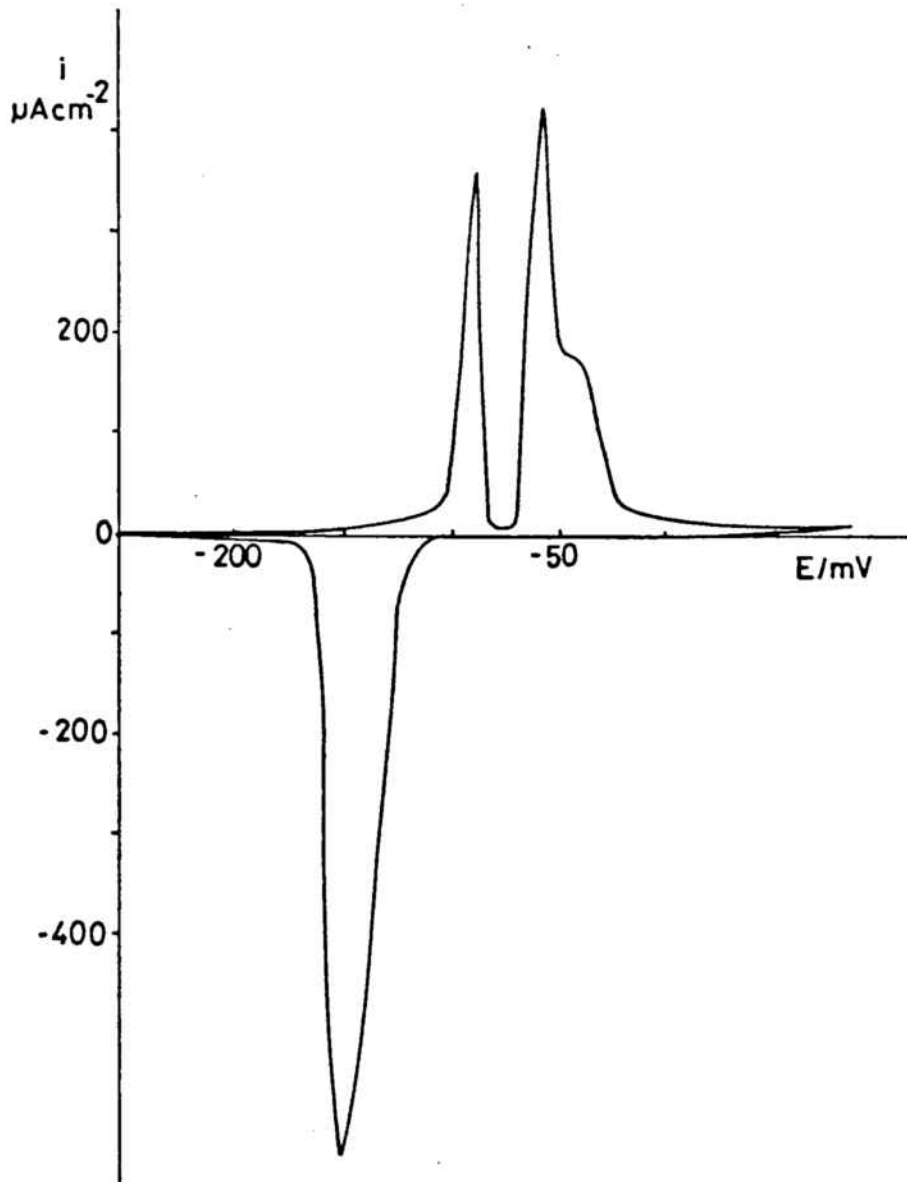


Figura II.28. Voltamograma cíclic obtingut amb un elèctrode de mercuri en una dissolució  $10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , HAc-NaAc pH =2,7. Velocitat  $50$   $\text{mV s}^{-1}$ .

### II.3.2. Estudi voltamètric.

En l'estudi voltamètric del pic  $A_1$  s'obté, per qualsevol condició experimental, un únic pic anòdic amb una càrrega constant de  $73 \pm 5 \mu\text{C cm}^{-2}$ , càrrega corresponent a la formació d'una monocapa d'oxalat mercuriós. Amb una anàlisi detallada d'aquest pic es pot observar que per tots aquests valors de pH,  $A_1$  consta realment de dues parts, la primera amb les característiques d'un procés d'adsorció i la segona amb les pròpies d'un procés de nucleació. Així, a les Figures II.29 - II.31 es pot veure com parades de l'escombrada a potencials bastant anteriors a l' $E_p$  no modifiquen el voltamograma posterior, mentre que les Figures II.32 - II.34 mostren el comportament típic d'aquests processos d'equilibri quan es varia el potencial d'inversió en aquesta zona inicial del pic  $A_1$ . Aquest procés d'adsorció és més evident quan s'empren  $\text{NaNO}_3$  com a electròlit suport (Figura II.35.), obtenint-se en aquest cas els pics d'adsorció i nucleació ben diferenciats.

Pel que fa al segon procés, les Figures II.29. - II.31. mostren que correspon a un procés de tipus cinètic ja que el pic desapareix en pocs segons quan es para l'escombrada a potencials anteriors al pic, essent el temps necessari per a fer desaparèixer el pic més petit quant més baix és el pH. En aquestes mateixes Figures es pot veure la gran influència que té el pH en el procés de reducció; a  $\text{pH} = \text{pK}_{a1}$  s'obté el mateix comportament observat a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  (Figures II.3., II.6.) és a dir, en qualsevol condició experimental apareix un doblet de reducció amb la mateixa càrrega que el pic anòdic, mentre que a  $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$  s'observa sempre un únic pic i amb una càrrega més gran que la d'oxidació si el procés té lloc lentament. A  $\text{pH} > \text{pK}_{a2}$  el procés de reducció és més complex ja que en condicions normals s'obté un únic pic catòdic, però si la reducció es fa lentament s'arriben a observar fins a tres pics de reducció, mantenint sempre una càrrega constant de  $73 \mu\text{C cm}^{-2}$ .

Les Figures II.32. - II.34. confirmen el procés de nucleació que sembla tenir lloc a la segona part del pic  $A_1$  ja que, en totes les dissolucions estudiades, s'obtenen màxims d'intensitat anòdics a l'escombrada catòdica quan s'inverteix el potencial en aquesta zona del pic vol-

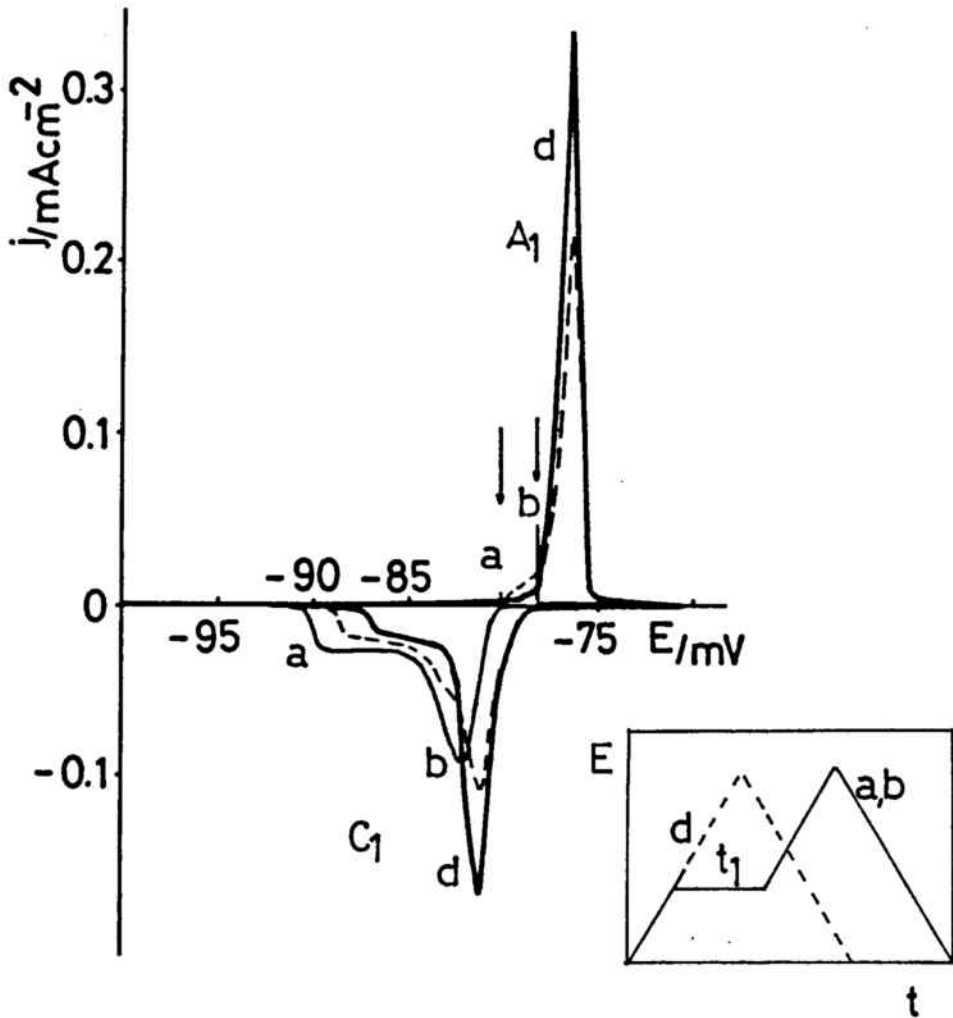


Figura II.29. (a) Voltamograma cíclic que mostra l'efecte de diferents parades de potencial per a la dissolució (F). Velocitat  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . (b) Perfil de potencial,  $t_1 = 15\text{s}$ .

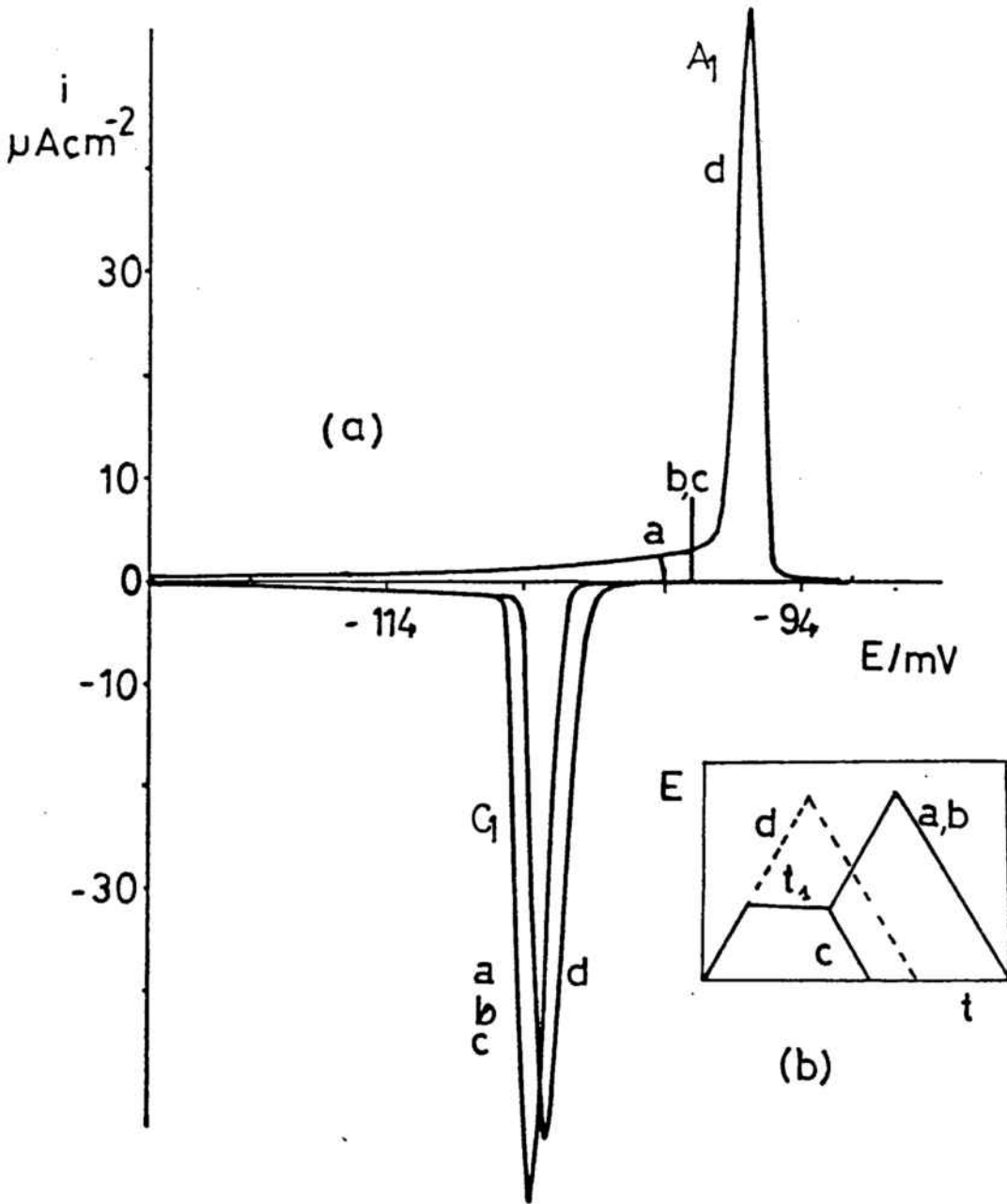


Figura II.30. (a) Voltamograma cíclic que mostra l'efecte de diferents parades de potencial en el pic  $A_1$  per a la dissolució (D). Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , (b) perfil de potencial,  $t_1 = 30 \text{ s}$ .



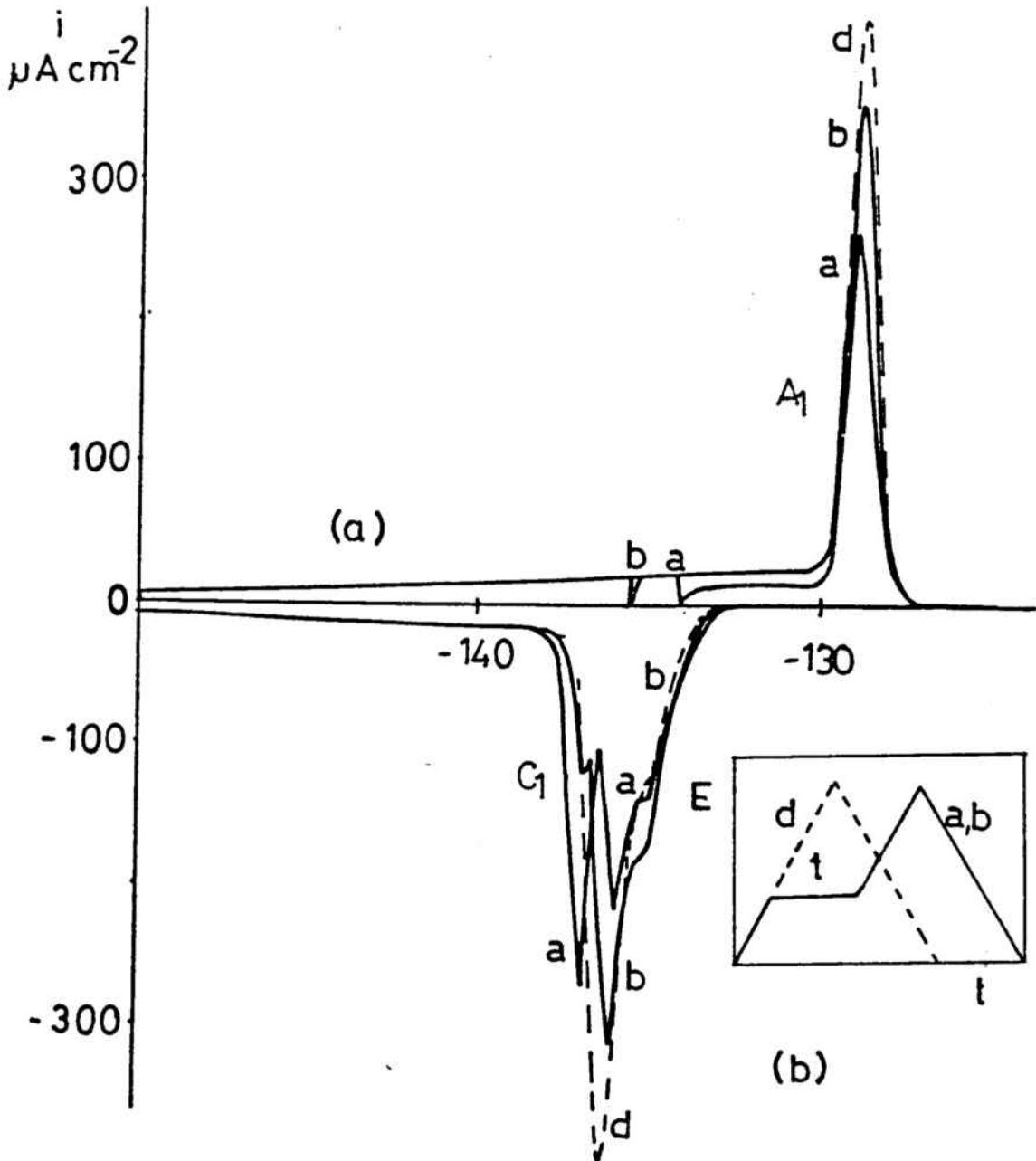


Figura II.31. (a) Voltamograma cíclic que mostra l'efecte de diferents parades de potencial al pic  $A_1$  per a la dissolució (A). Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) perfil de potencial,  $t_1 = 30 \text{ s}$ .

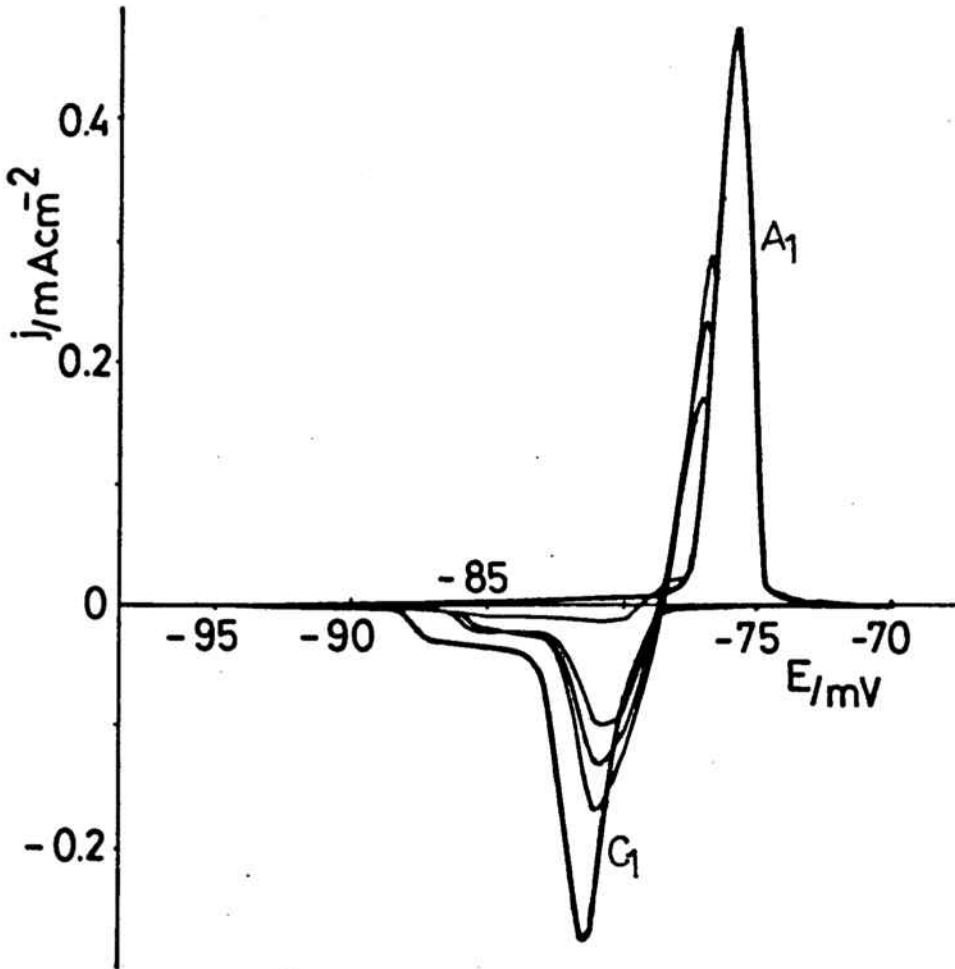


Figura II.32. Voltamograma cíclic que mostra l'efecte del potencial d'inversió en el pic voltamètric  $A_1$  per a la dissolució (F). Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

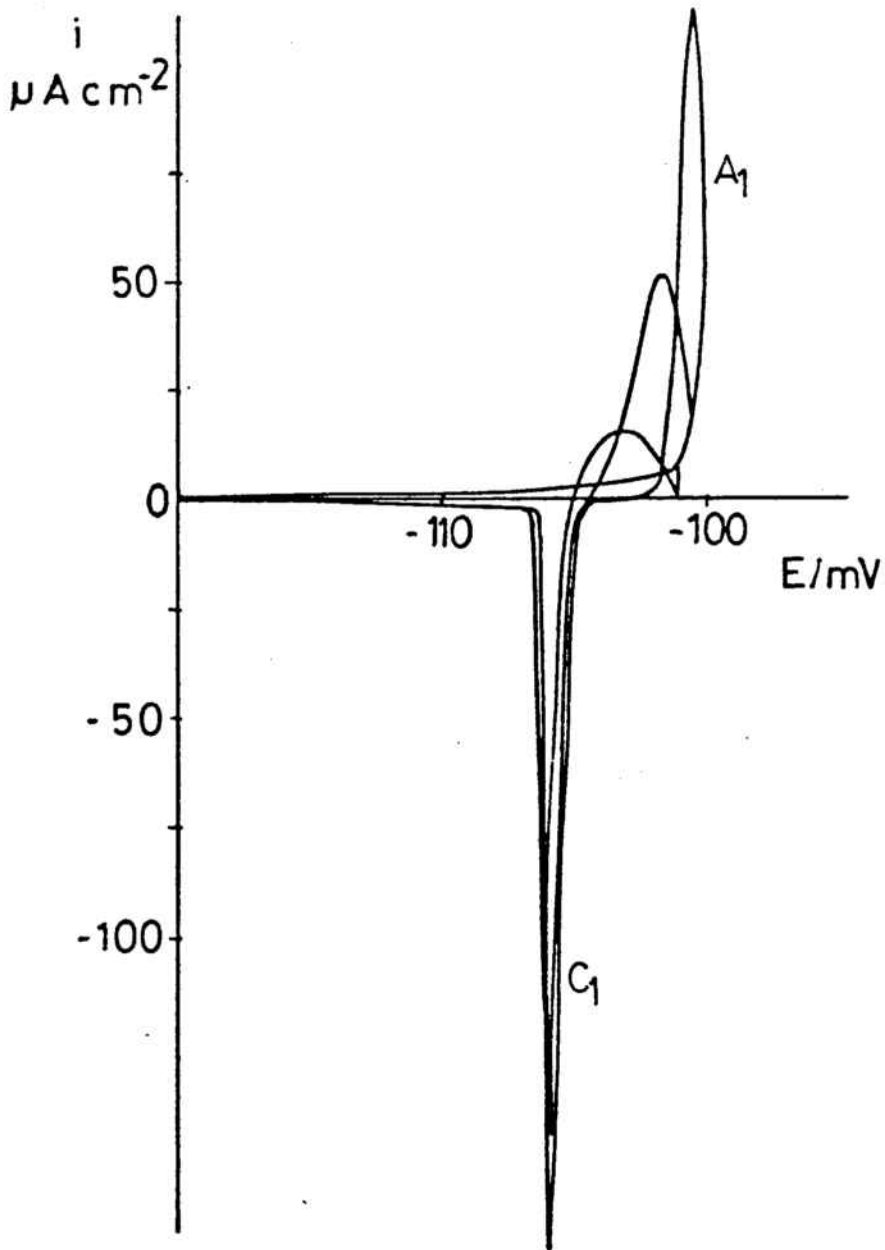


Figura II.33. Voltamograma cíclic que mostra l'efecte del potencial d'inversió en el pic voltamètric  $A_1$  per a la dissolució (D). Velocitat  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .

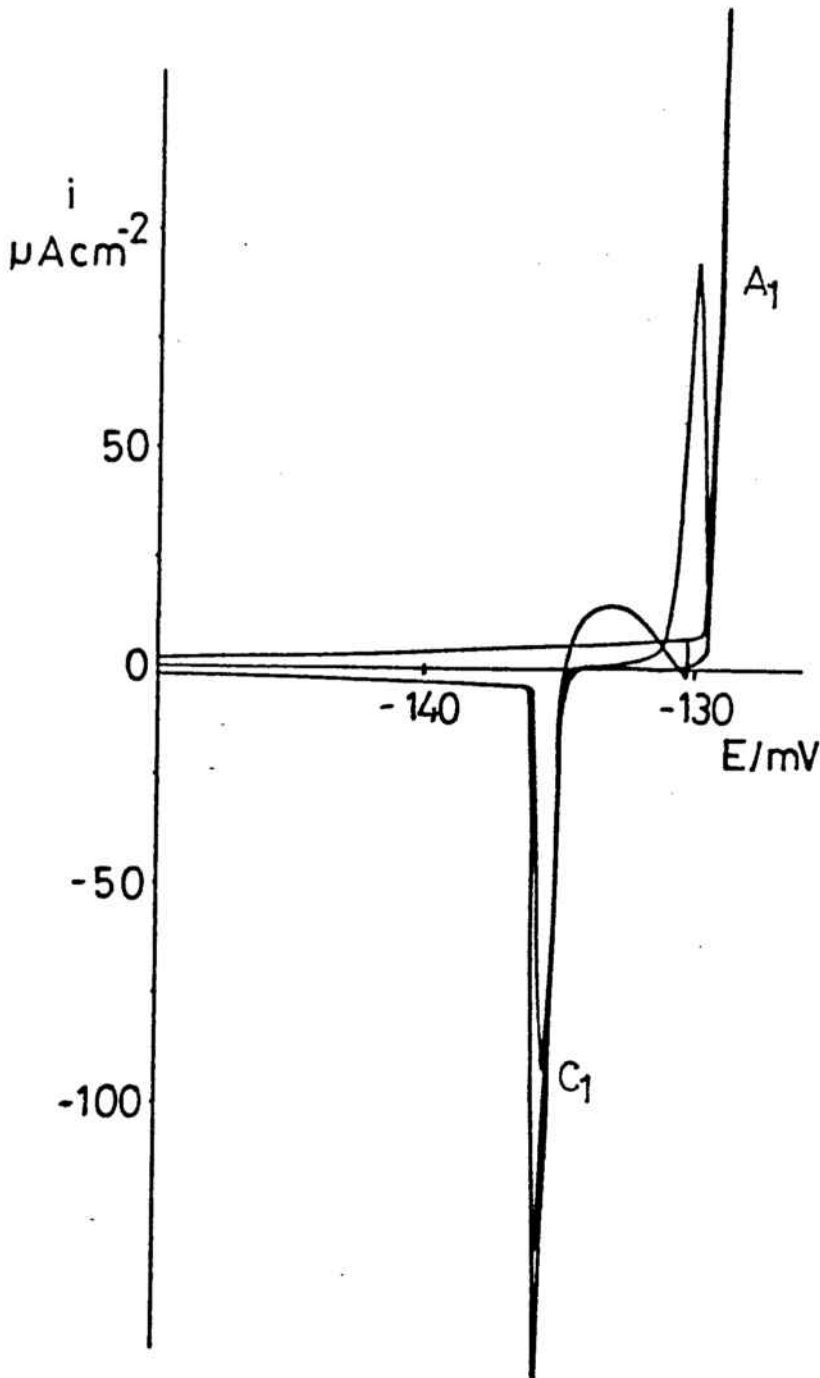


Figura II.34. Voltamograma cíclic que mostra l'efecte del potencial d'inversió en el pic  $A_1$  per a la dissolució (A). Velocitat  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .

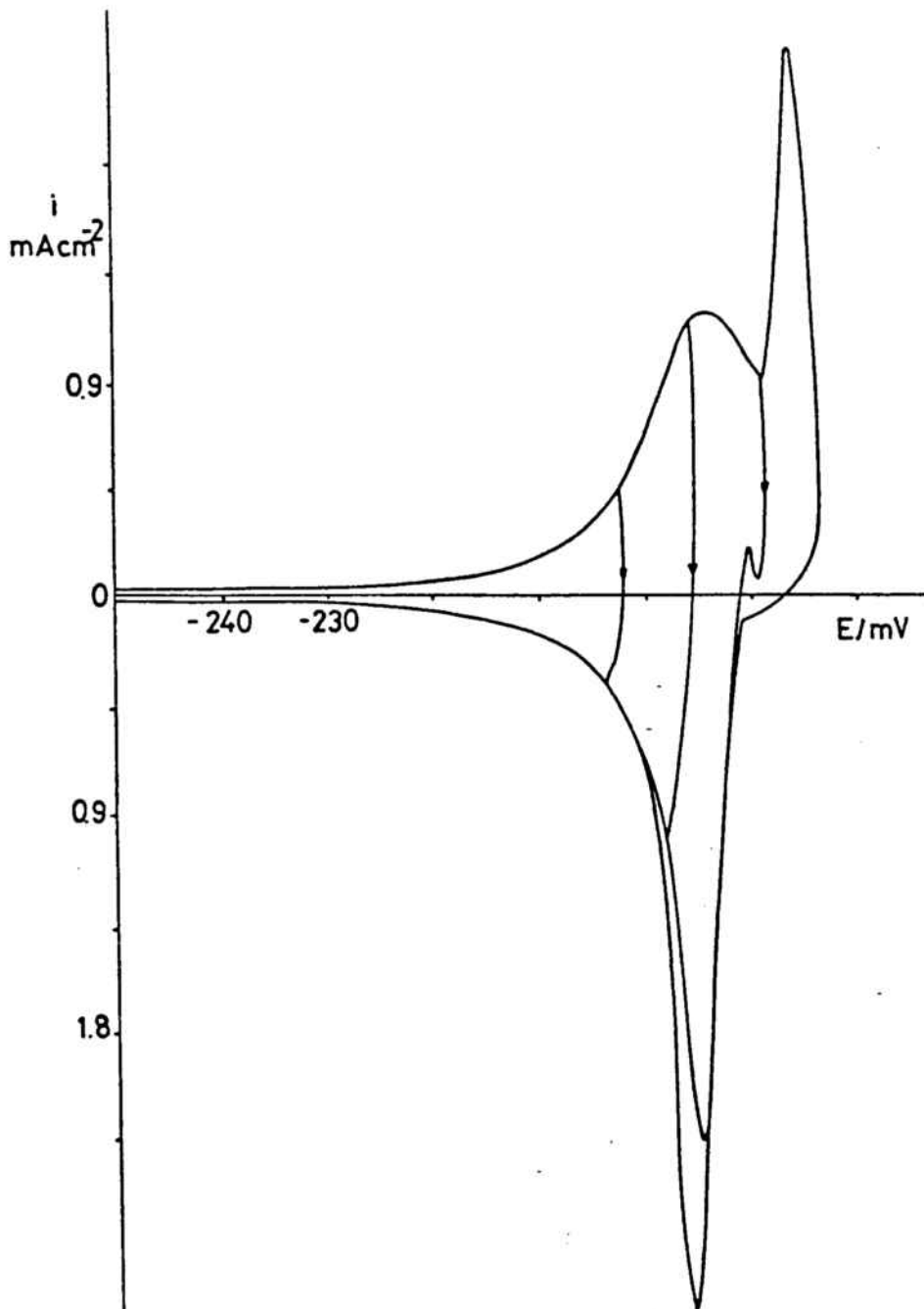


Figura II.35. Voltamograma cíclic amb variació del potencial d'inversió obtingut amb una dissolució  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ . Velocitat  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

tamètric. Aquestes mateixes Figures confirmen també el caràcter complex d'aquest procés de deposició ja que, a més d'observar-se un doblet de reducció a  $\text{pH} = \text{pK}_{a1}$ , en cap de les dissolucions estudiades s'obté un potencial de creuament a  $i = 0$  ben definit, com correspondria a un procés simple i reversible. A les Figures II.33. i II.34. és interessant d'observar el voltamograma que s'obté quan s'inverteix el potencial a la part inicial del pic de nucleació: la intensitat primerament disminueix i després s'obté el màxim característic de la nucleació. Donat que aquest comportament només s'ha observat en zones on adsorció i nucleació es donen simultàniament, aquesta forma es podria considerar indicativa d'aquest tipus de mecanisme mixt.

La presència d'aquest procés d'adsorció provoca una distorsió en la forma del pic voltamètric, sobretot a velocitats elevades, que fa que els criteris de Bosco i Rangarajan o Barradas i Porter no siguin aplicables a l'estudi del pic  $A_1$ . Amb tot, aquesta anàlisi voltamètrica sembla indicar que la deposició d'una monocapa de  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  a  $\text{pH} \geq \text{pK}_{a1}$  de l'àcid oxàlic és un procés complex d'adsorció/nucleació, el mecanisme del qual s'haurà de confirmar i detallar amb els altres mètodes electroquímics.

### II.3.3. Estudi potenciostàtic.

La Figura II.36. mostra les corbes intensitat-temps obtingudes per a la dissolució (B) amb un pols de potencial des de  $-450$  mV, on no hi ha procés, fins a diferents potencials del pic voltamètric  $A_1$ . Com es pot veure en aquesta Figura, les corbes presenten un doble comportament, comú a totes les dissolucions: a potencials més negatius s'obté la corba  $i-t$  monotònicament decreixent característica dels processos d'adsorció, mentre que així que augmenta el potencial final del pols, les corbes presenten els màxims d'intensitat propis d'un procés de nucleació i creixement. La forma d'aquestes corbes és la prevista per Bosco i Rangarajan en el seu model per a processos on adsorció i nucleació tenen les escales de temps ben separades. Les càrregues integrades sota aquests màxims són independents de la concentració de reactius però, en canvi, varien amb el pH. A  $\text{pH} = 1,2$  la càrrega corresponent al procés de nucleació i creixement és de  $62 \pm 6 \mu\text{C cm}^{-2}$ , mentre que a  $\text{pH} = 2,7$  i  $5,2$  és de  $55 \pm 4$  i  $33 \pm 3$

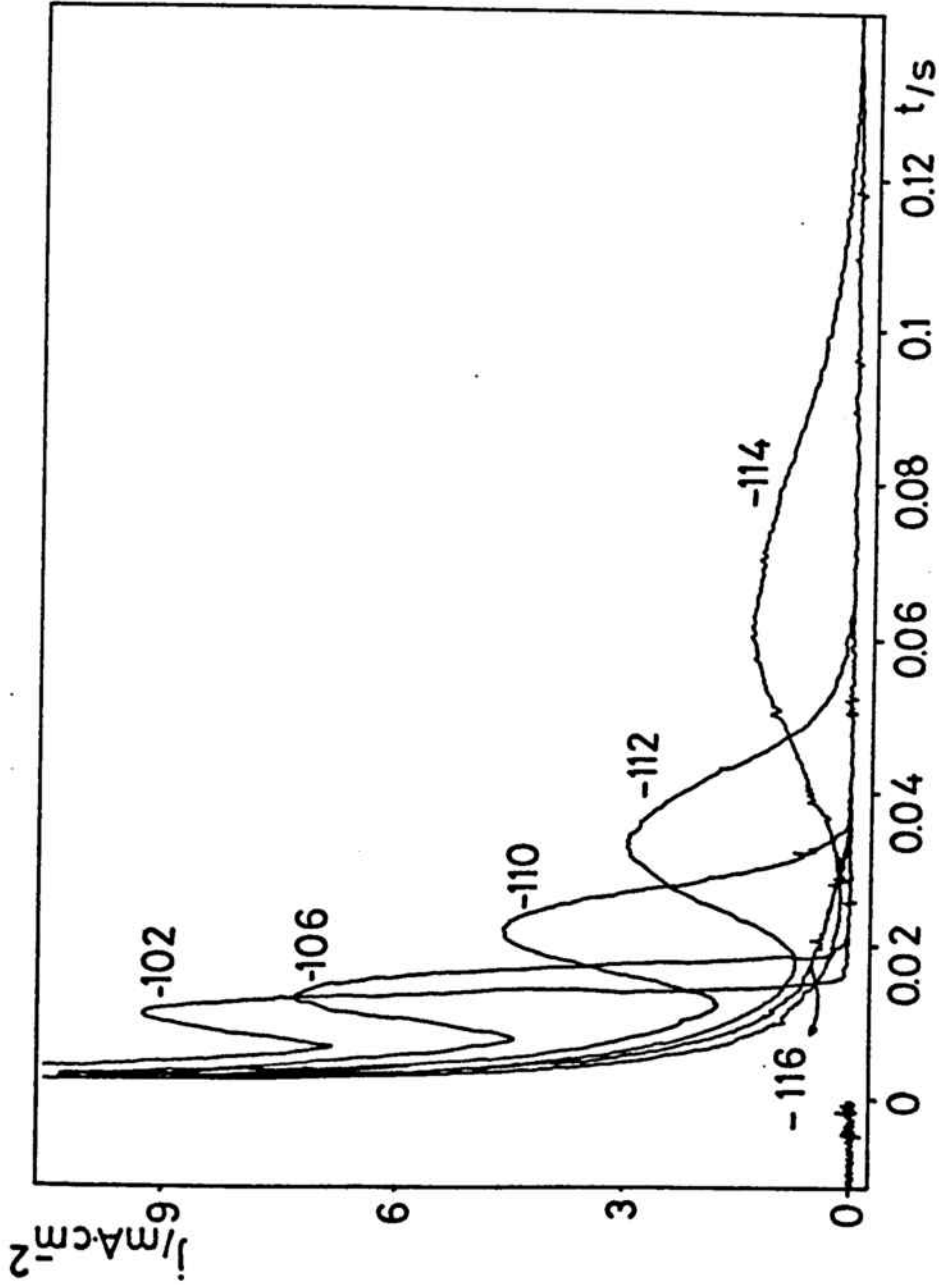


Figura II.36. Corbes  $i-t$  obtingudes per a la deposició de la monocapa de  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  a partir de la dissolució (B), al potencials indicats en mV.

$\mu\text{C cm}^{-2}$ , respectivament. Com era d'esperar, aquests valors de càrrega per a un procés mixt adsorció/nucleació són inferiors al corresponent a una monocapa ( $73 \pm 5 \mu\text{C cm}^{-2}$ ), essent el procés d'adsorció més important quant més alt és el pH del medi. Aquests valors de càrrega de nucleació suposen uns recobriments de l'elèctrode previs a la transició de fase de  $\theta_{ad} = 0,15, 0,25$  i  $0,55$ , en ordre creixent de pH.

Donat que en l'estudi de la formació d'una monocapa de  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  l'aplicació dels models BFT i de Barradas i Porter ha conduït als mateixos resultats, en aquest cas les corbes intensitat-temps ja només s'analitzaran amb el model BFT ja que, dels dos, és el que permet d'extreure un major nombre de dades sobre el procés de deposició.

### Aplicació del model BFT.

L'aplicació del model BFT a aquest procés de deposició s'ha iniciat amb el càlcul del producte  $i_m t_m$ , obtenint-se per cada una de les dissolucions un valor constant que es troba explicitat a la Taula II.3.. La Figura II.37. mostra la comparació entre les corbes  $i/i_m$  vs.  $t/t_m$  teòriques i experimentals obtingudes per a les diferents dissolucions analitzades; en aquest cas, per totes les dissolucions i qualsevol que sigui el potencial, les corbes obtingudes corresponen a un procés de nucleació i creixement bidimensional progressiu.

A la dissolució (F), quan el sobrepotencial és superior a uns 8 mV, les corbes intensitat temps presenten la mateixa deformació que s'ha observat a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  i que ha estat atribuïda a un control òhmico del procés. En les altres dissolucions a pH superior aquesta deformació no s'observa, fet que permet la mesura dels paràmetres del màxim en un interval de potencials més ampli. La Figura II.38. mostra les representacions  $\log i_m$  i  $\log t_m$  en front del potencial per a els tres valors de pH estudiats; com s'observa en aquesta Figura, a  $\text{pH} > \text{pK}_{a1}$  es produeix una desviació de la linealitat en ambdues representacions pels valors més elevats de densitat de corrent, desviació que podria ésser deguda a un efecte de caiguda òhmica no compensada. Donat que aquesta caiguda òhmica ha estat impossible de corregir externament, les desviacions poden ser degudes a



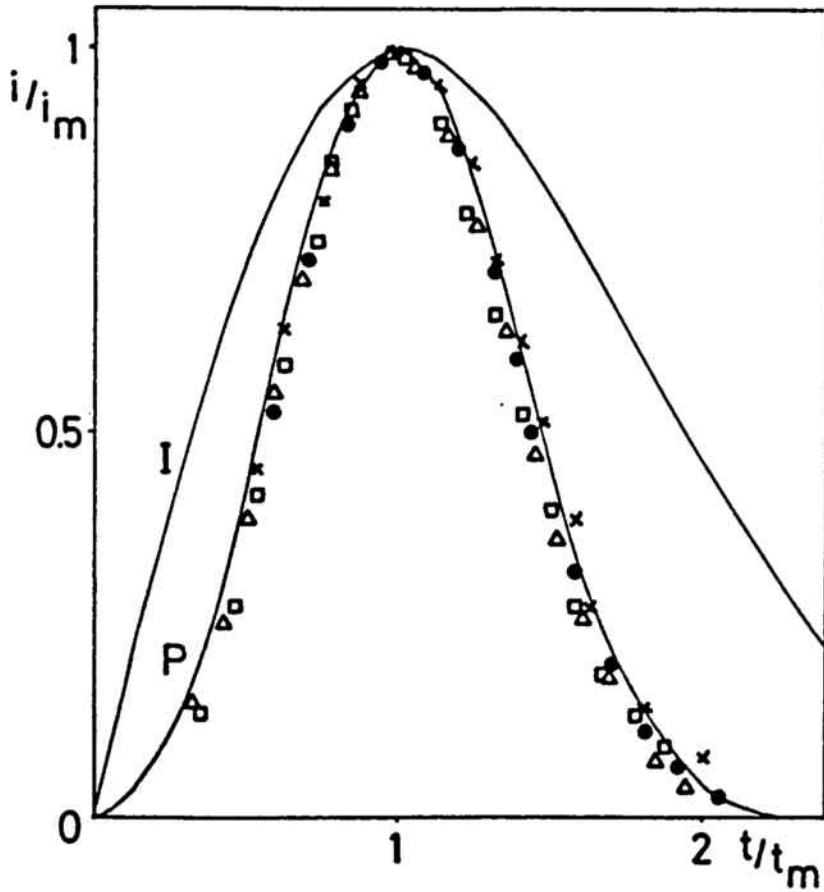


Figura II.37. Comparació entre les representacions reduïdes experimentals i les previstes pel model BFT a partir de: ( $\Delta$ ) dissolució (A) a  $-128$  mV, ( $\square$ ) (B) a  $-120$  mV, ( $\bullet$ ) (C) a  $-103$  mV i ( $\times$ ) (D) a  $-106$  mV.

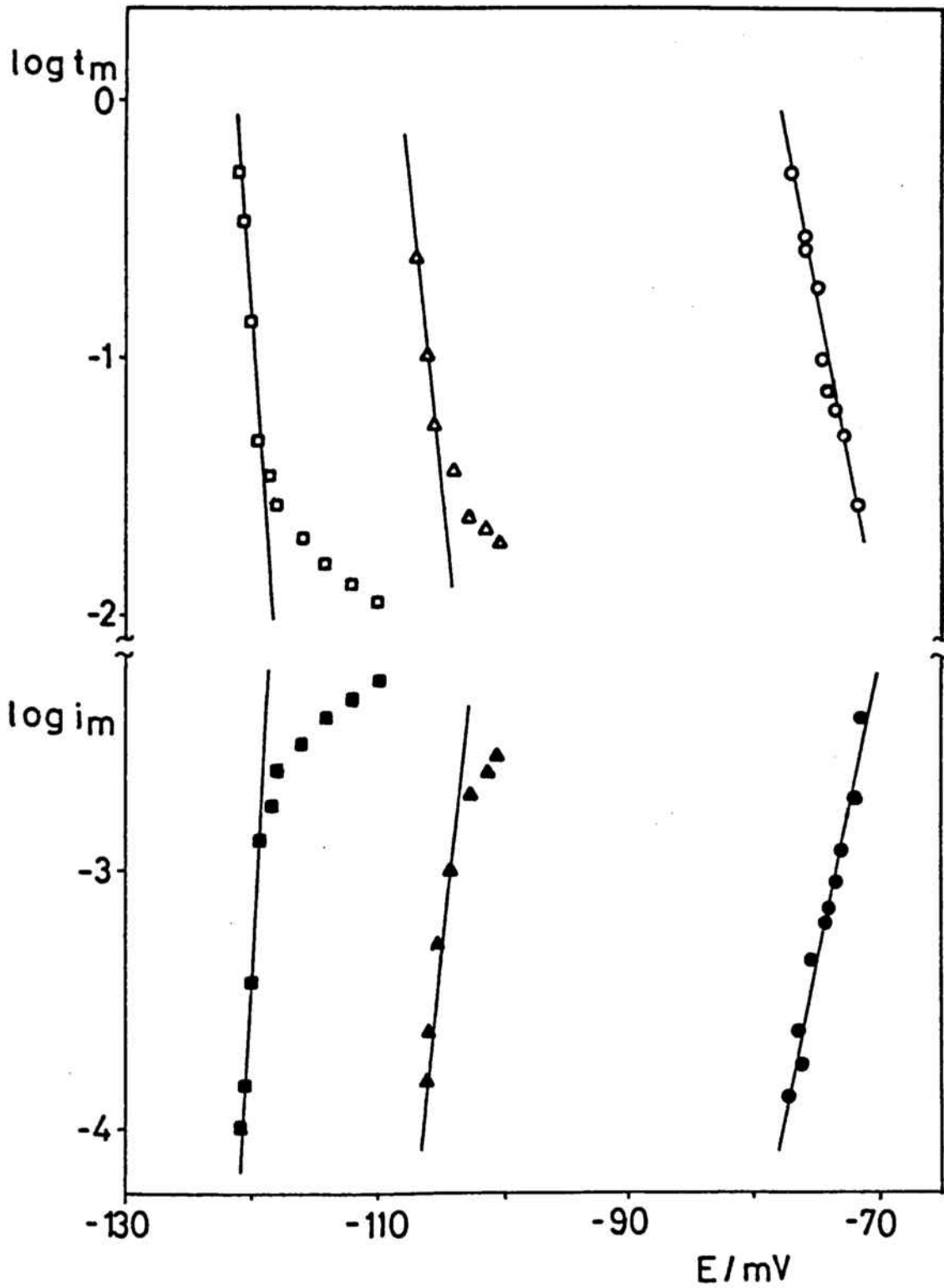


Figura II.38. Representacions de  $\log i_m$  i  $\log t_m$  front el potencial per a les dissolucions: ( $\square$ ) (B), ( $\Delta$ ) (D) i (o) (F).

una caiguda òhmica local que es produeix possiblement per canvis en la resistència de la pel·lícula mentre té lloc el procés. A  $\text{pH} \leq \text{pK}_{a1}$  aquest factor òhmic arriba a ser prou important per a modificar profundament la forma de les corbes  $i-t$ , mentre que a pH superiors provoca l'efecte previst per Barradas i Porter en el seu model de disminuir els valors d' $i_m$  i augmentar els de  $t_m$ . Cal dir que en casos en què la caiguda òhmica s'ha pogut corregir externament [137], s'ha observat que aquest desplaçament només afecta les representacions  $\log i_m$  i  $\log t_m$  front el potencial però no afecta la forma de les representacions reduïdes  $i/i_m$  vs.  $t/t_m$ , amb la qual cosa sembla que es pot assegurar que la deposició d'una monocapa de  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  a  $\text{pH} \gg \text{pK}_{a1}$  de l'àcid oxàlic té lloc mitjançant un mecanisme mixt d'adsorció/nucleació, essent en qualsevol cas una nucleació progressiva.

Considerant les parts lineals de les representacions  $\log i_m$  i  $\log t_m$  vs.  $E$ , s'han calculat els pendents per a totes les dissolucions que es troben resumits a la Taula II.3..

Taula II.3. Valors del producte  $i_m t_m$  i dels pendents de les representacions  $\log i_m$  i  $\log t_m$  vs.  $E$  per a tots els sistemes analitzats.

Dissolució	$i_m t_m$ $\mu\text{C cm}^{-2}$	$\partial \log i_m / \partial E$ $\text{mV}^{-1}$	$\partial \log t_m / \partial E$ $\text{mV}^{-1}$
(A)	$48,3 \pm 4$	$2,1 \pm 0,3$	$-(2,0 \pm 0,3)$
(B)	$60,0 \pm 6$	$2,0 \pm 0,4$	$-(2,0 \pm 0,4)$
(C)	$40,2 \pm 4$	$2,1 \pm 0,3$	$-(2,1 \pm 0,4)$
(D)	$57,2 \pm 5$	$3,0 \pm 0,3$	$-(3,1 \pm 0,3)$
(E)	$45,5 \pm 7$	$2,9 \pm 0,4$	$-(3,1 \pm 0,4)$
(F)	$61,8 \pm 5$	$3,6 \pm 0,5$	$-(3,5 \pm 0,5)$

A partir d'aquests valors es pot observar que en tots els casos es compleix que  $\partial \log i_m / \partial E = - \partial \log t_m / \partial E$ , com preveu el model BFT per a un procés de nucleació i creixement bidimensional, i a més els pendents de les dues representacions depenen exclusivament del valor del pH.

Donat que per a una nucleació progressiva es compleix, eq. (21):

$$\frac{\partial \log i_m}{\partial E} = - \frac{\partial \log t_m}{\partial E} = \frac{1}{3} \frac{\partial \log Ak^2}{\partial E}$$

la variació de la constant producte  $Ak^2$  amb el potencial és més gran quant més alt és el pH, essent a pH = 1,2 molt similar a l'obtinguda a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  ( $3,4 \pm 0,5 \text{ mV}^{-1}$ ).

#### II.3.4. Estudi galvanostàtic.

Les Figures II.39. i II.40. mostren les corbes potencial-temps obtingudes per a la deposició completa de l'oxalat mercuriós a pH = 1,2 i 2,7, respectivament, essent aquesta darrera essencialment igual a l'obtinguda per a les dissolucions de pH superior.

El primer esglaó, a potencials corresponents a la formació de la monocapa, presenta en tots els casos les característiques d'un procés mixt d'adsorció/nucleació: una zona de càrrega de la doble capa no lineal, pròpia del procés d'adsorció i el màxim de potencial característic del procés de nucleació. Aquest màxim es desplaça cap a recobriments més grans així que augmenta el pH del medi, fet que està d'acord amb els resultats obtinguts potenciostàticament quant a l'adsorció creixent a pH elevats.

Com es pot veure en aquestes Figures, la presència d'aquest procés d'adsorció modifica considerablement la forma de les corbes potencial-temps, de tal manera que els models desenvolupats per Hills i col. i Barradas i Porter ja no són aplicables i només es poden extreure resultats qualitatiu sobre el procés electròdic.

Amb les dades obtingudes a partir de l'aplicació de diferents tècniques electroquímiques es pot concloure que la deposició d'una monocapa d'oxalat mercuriós a  $\text{pH} \geq \text{pK}_{a1}$  de l'àcid oxàlic té lloc mitjançant un mecanisme mixt d'adsorció/nucleació, essent la nucleació progressiva per qualsevol de les dissolucions i potencials estudiats.

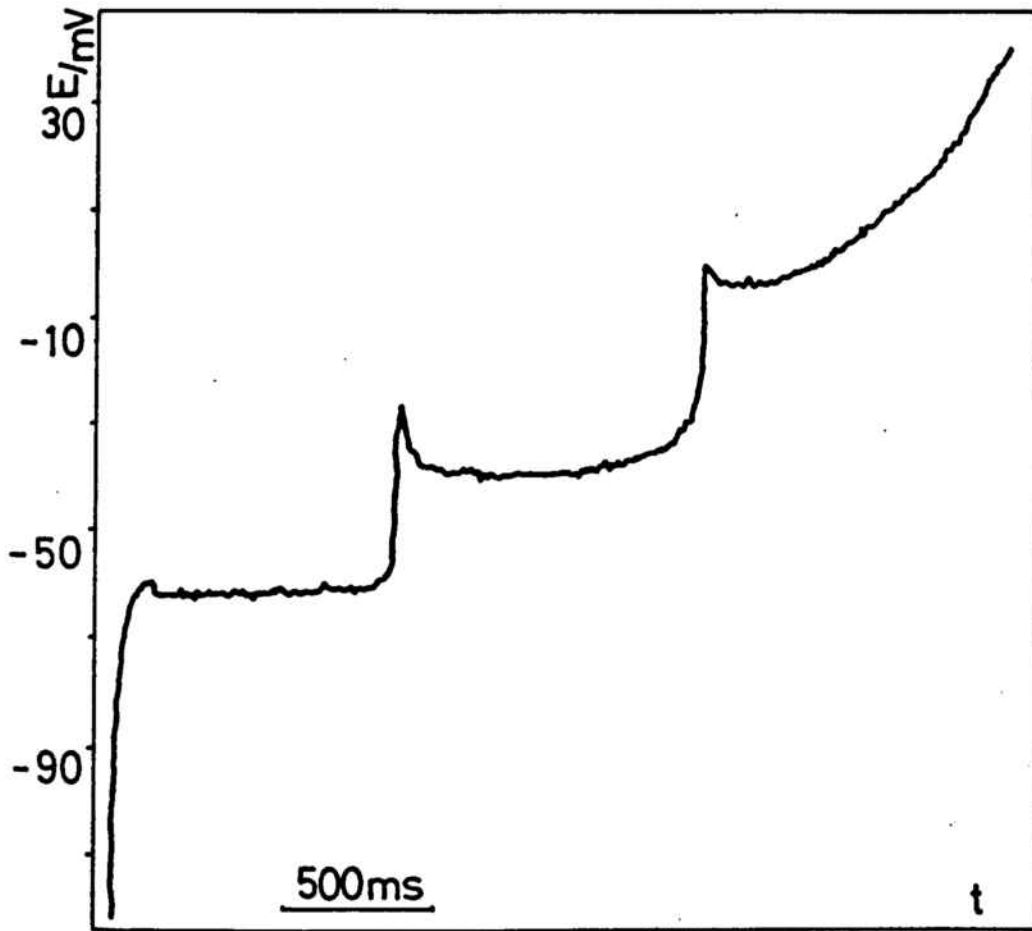


Figura II.39. Corba potencial-temps obtinguda per a la deposició completa de l'oxalat mercuriós a partir de la dissolució (F). Densitat de corrent  $90 \mu A \text{ cm}^{-2}$ .

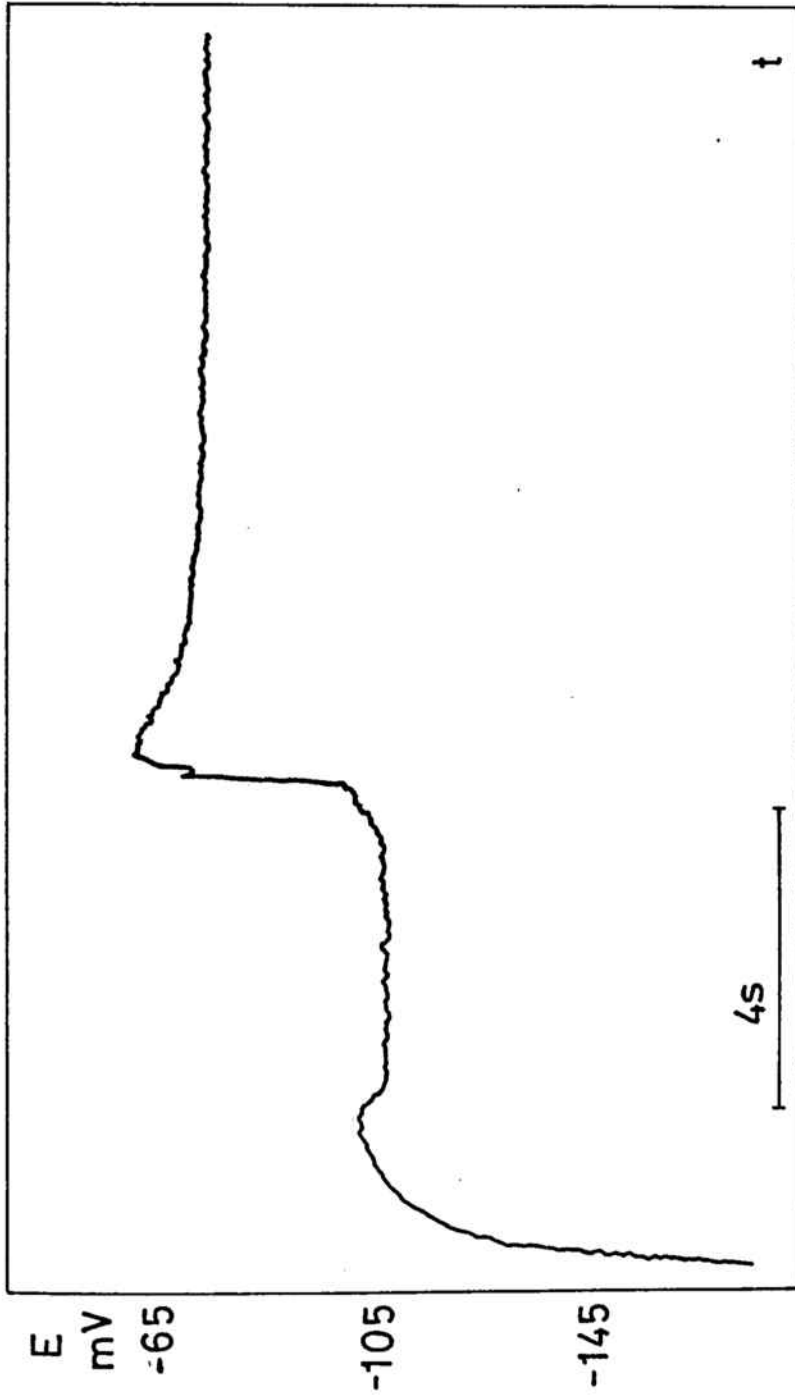
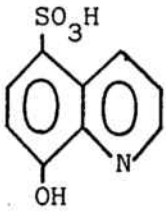


Figura II.40. Corba potencial-temps obtinguda per a la deposició completa de l'oxalat mercuriós a partir de la dissolució (E). Densitat de corrent  $12 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

II.4. Monocapa formada mitjançant un mecanisme d'adsorció/nucleació amb les escales de temps no separades: deposició del complex Hg(I)-8-hidroxi-5-quinolinsulfònic.

En l'anàlisi del comportament de l'elèctrode de mercuri en dissolucions aquoses de l'àcid 8-hidroxi-5-quinolinsulfònic (HQ-SO<sub>3</sub>) s'ha observat un procés de deposició del complex de Hg(I) mitjançant un mecanisme mixt d'adsorció/nucleació, ambdós processos amb les escales temporals no separades.



En altres derivats de la 8-hidroxiquinoleïna s'han observat processos d'adsorció forta, tant del reactiu com del derivat organomercuriós format [152-155], essent també freqüents els processos de deposició quan la concentració de reactiu és elevada. Aquest procés d'adsorció forta ha fet que el comportament de la interfície derivat de la quinoleïna/aigua hagi estat abastament estudiada; en aquest camp són interessants, per exemple, els treballs de Gierst i col. que fan un estudi electrocapil·lar i una anàlisi de la cinètica de les transformacions de fase bidimensionals per a derivats neutres de la quinoleïna [125-131].

II.4.1. Comportament general.

En un estudi polarogràfic previ realitzat per un ample marge de concentracions de HQ-SO<sub>3</sub>, s'ha obtingut una ona polarogràfica que presenta totes les característiques d'una ona d'adsorció [155]. Amb electròlisis efectuades a un potencial on s'ha assolit la intensitat límit i amb la posterior anàlisi elemental del precipitat obtingut, s'ha caracteritzat el producte electròdic com el complex de mercuri (I), Hg<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>NOSO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>, (Hg<sub>2</sub>(QSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Donat que en l'interval 4 < pH < 6 s'obté una intensitat límit constant i unes dependències d'E<sub>p</sub> i ΔE<sub>1/2</sub> de -60 mV/u. de pH, s'ha escollit un pH = 5,2 per a realitzar l'estudi electroquímic del procés. La c<sub>M</sub> calculada polarogràficament (c<sub>M</sub>, concentració de reactiu per la que el reco-

briment de producte és la unitat) és de  $5 \cdot 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> i per tant, per tal d'observar clarament el procés de deposició es treballa a concentracions de reactiu elevades ( $10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>).

La Figura II.41.a. mostra un voltamograma cíclic obtingut a altes concentracions de HQ-SO<sub>3</sub>, on s'observen tres pics anòdics (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> i el doblet A<sub>3</sub>) amb els corresponents de reducció (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> i C<sub>3</sub>). A concentracions de reactiu inferiors a la c<sub>M</sub> només s'obté la parella A<sub>1</sub>/C<sub>1</sub> amb les característiques d'un pic d'adsorció (i<sub>p</sub> proporcional a v, i<sub>p</sub> constant per a c c<sub>M</sub>, relacions complexes d'E<sub>p</sub> amb c i v).

A partir de l'estudi polarogràfic s'obté un valor de la concentració superficial màxima,  $\Gamma_m^1$ , de  $8 \cdot 10^{-11}$  mol cm<sup>-2</sup>, valor que suposa una càrrega per a la monocapa de  $16 \pm 0,2$  μC cm<sup>-2</sup> i una àrea per molècula de producte de 200 Å<sup>2</sup>.

Pel que fa a les mesures de capacitat diferencial, el fet més destacat és la diferència considerable que s'observa en la zona no faradaica entre les corbes de l'electròlit suport i la dissolució, diferència deguda a l'adsorció de l'espècie HQ-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Figura II.41.b.). L'adsorció del producte de procés, Hg<sub>2</sub>(Q-SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, s'ha de derivar a partir de les dades polarogràfiques i voltamètriques.

#### II.4.2. Estudi voltamètric.

En calcular les càrregues dels pics voltamètrics s'observa que en qualsevol condició, la càrrega dels pics (A<sub>1</sub> + A<sub>2</sub>) o (C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub>) és constant i igual a  $16 \pm 1$  μC cm<sup>-2</sup>, valor que està d'acord amb el calculat polarogràficament per a una monocapa de Hg<sub>2</sub>(Q-SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Per a fer l'estudi sistemàtic del procés s'ha començat analitzant l'efecte de les parades de l'escombrada a diferents potencials d'ambdós pics voltamètrics. Com es pot veure a la Figura II.42., les parades efectuades a potencials del pic A<sub>1</sub> no modifiquen en absolut el voltamograma posterior, tal com correspon a un procés d'equilibri, en aquest cas d'adsorció. En canvi, les parades efectuades a potencials lleugerament an-



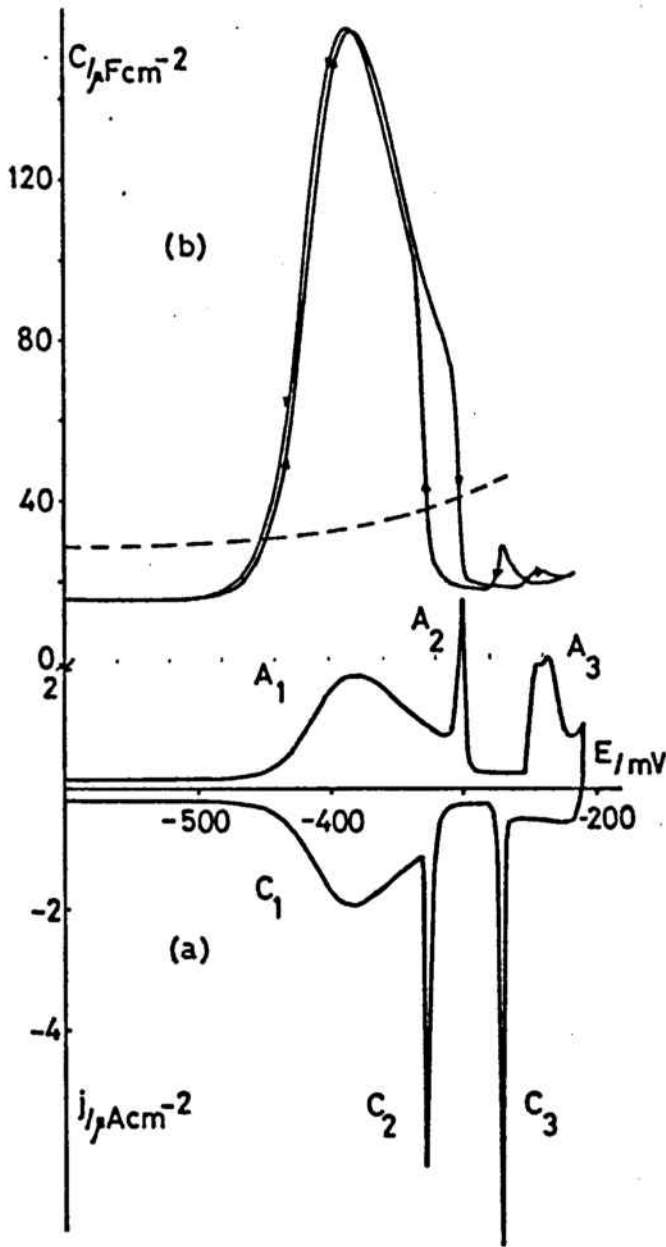


Figura II.41. Correlació entre la volta-  
metria (a) i la capacitat diferencial  
(b), (línia puntejada electròlit suport)  
pel mercuri en  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HQ-SO}_3$  en  
tampó HAc-NaAc pH = 5,2. Velocitat  $10$   
 $\text{mV s}^{-1}$ .

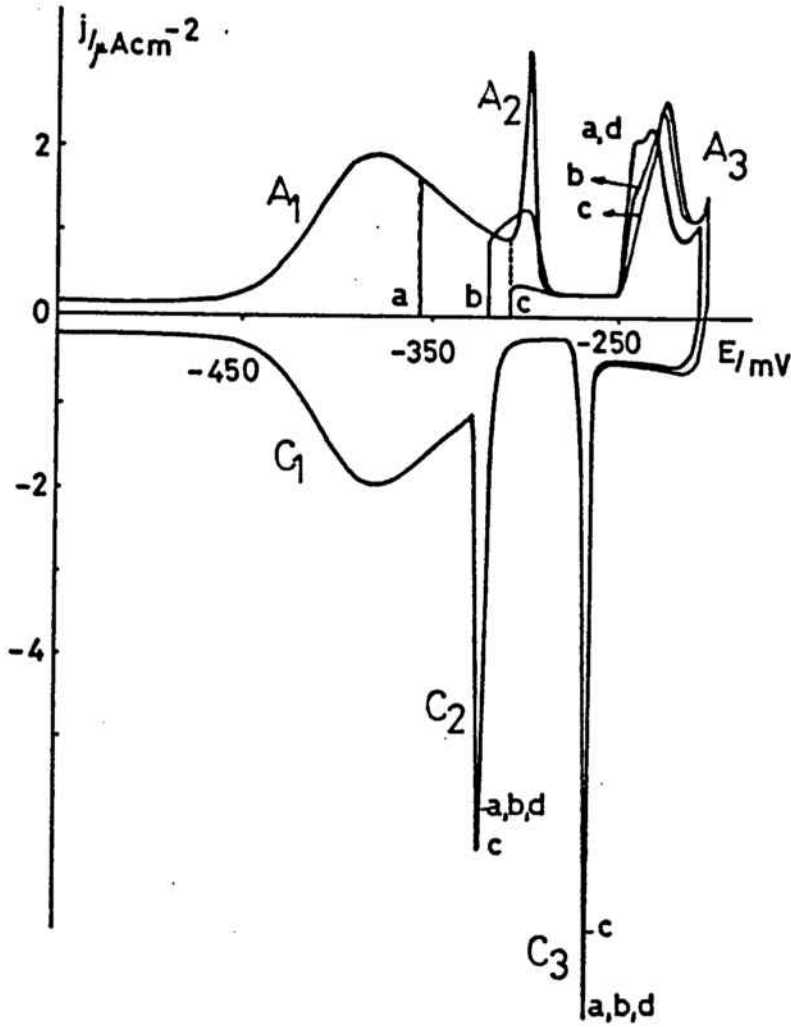


Figura II.42. Voltamograma que mostra diferents parades de potencial de 15 s en els pics  $A_1$  i  $A_2$  en una dissolució  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  HQ-SO<sub>3</sub> en HAC-NaAc pH = 5,2. Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

teriors o corresponents al pic  $A_2$  el fan desaparèixer en pocs segons. Com abans, el fet que el pic desaparegui en un temps curt descarta la possibilitat que  $A_2$  correspongui a una transformació lenta i per tant, s'assigna a un procés de tipus cinètic.

Quan es varia el potencial d'inversió en aquesta zona (Figura II.43.), el pic  $A_1$  presenta el comportament típic d'un procés d'adsorció ja que el pic de reducció no es veu modificat en cap punt, mentre que quan la inversió té lloc a la zona inicial d' $A_2$  s'observen els màxims de corrent característics dels processos de nucleació.

Amb aquest estudi potenciodinàmic sembla doncs que la deposició d'una monocapa del complex  $Hg_2(Q-SO_3)_2$  comença amb un procés d'adsorció i a recobriments de l'elèctrode elevats la monocapa es completa mitjançant un procés de nucleació.

Donat que a l'estudi polarogràfic l'ona d'adsorció s'ha aconseguit de simular aplicant una isoterma tipus Frumkin, s'ha calculat el paràmetre d'interacció  $g$  per a una isoterma simplificada d'aquest tipus a partir de l'amplada del pic voltamètric a mitja altura. Primerament, el paràmetre d'interacció s'ha calculat amb l'expressió (81) derivada per Bosco i Rangarajan, on s'ha de tenir en compte que el  $\Delta E_{1/2}$  no és el mesurat directament, sinó

$$\Delta E_{1/2} = (\Delta E_{1/2})_{\text{exp}} \frac{zF}{4RT}$$

Amb el valor de  $(\Delta E_{1/2})_{\text{exp}} = 52 \text{ mV}$  aquesta expressió implica un valor de  $g$  de  $-2,5$ , valor que suposa unes interaccions bastant fortes entre les molècules adsorbides. Aquests valor de  $g$  no estaria d'acord amb els paràmetres d'interacció obtinguts polarogràficament que indiquen unes interaccions febles, motiu pel qual el valor de  $g$  s'ha calculat també a partir d'altres relacions que apareixen a la bibliografia. Així, Peter i col. [136] han derivat una relació entre  $\Delta E_{1/2}$  i  $g$  molt similar a l'anterior:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{zF} \left\{ 2 \ln \left[ \frac{(g+8)^{1/2} + (g+4)^{1/2}}{(g+8)^{1/2} - (g+4)^{1/2}} \right] + g \left( \frac{g+4}{g+8} \right)^{1/2} \right\}$$

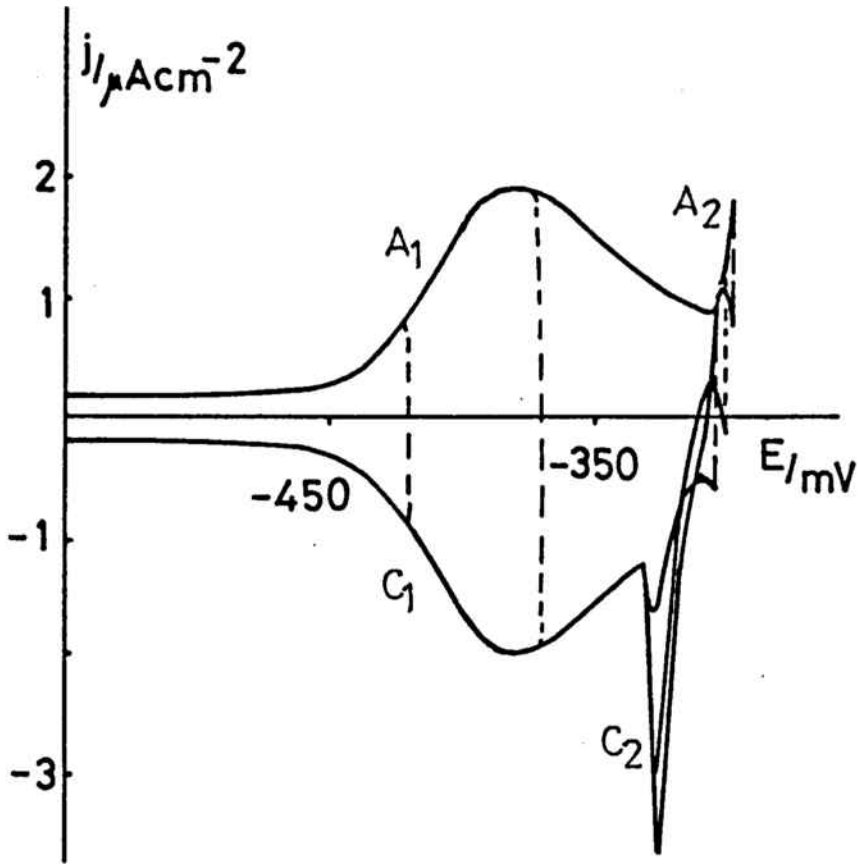


Figura II.43. Voltamograma amb variació del potencial d'inversió en els pics  $A_1$  i  $A_2$  a partir d'una dissolució  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  HQ-SO<sub>3</sub> en HAc-NaAc pH = 5,2. Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

però on  $\Delta E_{1/2}$  és el calculat experimentalment. Amb aquesta expressió s'obté un valor de  $g$  de 0,6, valor positiu que indicaria que les interaccions entre les molècules dificulten el procés d'adsorció. Finalment, en un estudi potenciodinàmic dels processos d'adsorció Sadkowski va derivar una altra expressió [156]:

$$\Delta E_{1/2} = \frac{RT}{zF} \left[ 2 \ln \frac{1}{2}(6 + g + (g+8)(g+4)) + g \left[ \frac{(g+4)}{(g+8)^{1/2}} \right]^{1/2} \right]$$

(109)

amb la qual s'obté un valor de  $g$  de -0,8. Donat el caràcter no neutre de la molècula, aquest paràmetre d'interacció promig sembla que hauria de tenir signe negatiu, amb la qual cosa es descarta el valor de 0,6 obtingut amb l'expressió de Peter i col.. D'alta banda, l'amplada considerable del pic voltamètric fa descartar també el valor de -2,5 que implicaria unes interaccions massa fortes essent per tant, el valor de -0,8 obtingut amb la relació de Sadkowski el que millor s'ajusta a aquest procés de deposició. La disparitat que existeix entre els valors obtinguts amb les diferents relacions és una altra prova de la dificultat que comporta el establiment de criteris voltamètrics per a processos que presenten fenòmens superficials.

#### II.4.3. Estudi potencioestàtic.

Com en els casos anteriors, s'ha fet un estudi potencioestàtic del procés per a confirmar les dades obtingudes voltamètricament. Tal com era d'esperar, les corbes intensitat-temps obtingudes en el marge de potencials del pic  $A_1$  (Figura II.44.) són monotònicament decreixents, com correspon al procés d'adsorció que té lloc en aquest interval de potencials. A la Figura II.45. es poden veure les corbes obtingudes quan el pols potencioestàtic arriba fins al pic  $A_2$ ; en aquest cas les corbes ja no són monotòniques sinó que presenten l'espalla prevista pel tractament de Bosco i Rangarajan per a processos d'adsorció/nucleació amb les escales de temps no separades (Figura I.13.c.).

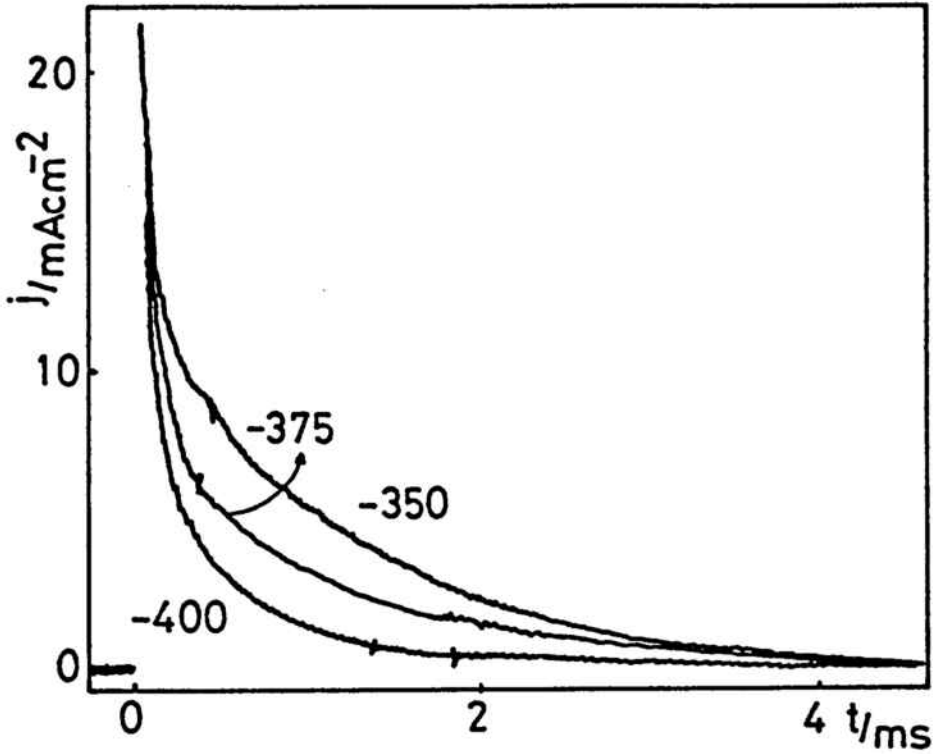


Figura II.44. Corbes  $i-t$  obtingudes per a la deposició del complex  $\text{Hg}_2(\text{Q-SO}_3)_2$  en la zona del pic  $A_1$  a partir d'una dissolució  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HQ-SO}_3$  en  $\text{HAc-NaAc}$  pH 5,2. Potencials indicats en mV.

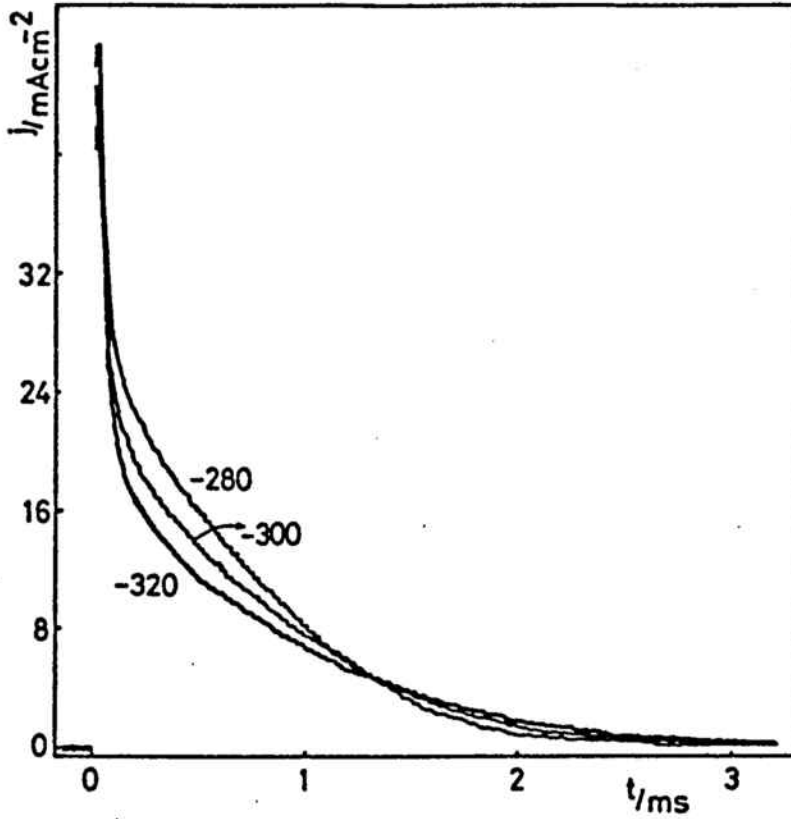


Figura II.45. Corbes  $i-t$  obtingudes per a la deposició del complex  $\text{Hg}_2(\text{Q-SO}_3)_2$  en la zona del pic  $A_2$  a partir d'una dissolució  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HQ-SO}_3$  en  $\text{HAc-NaAc}$   $\text{pH} = 5,2$ . Potencials indicats en mV.

Així doncs, en la formació d'aquesta monocapa el mètode potenciostàtic confirma el mecanisme mixt d'adsorció/nucleació però no permet d'obtenir el tipus de nucleació que hi té lloc ni cap altra dada sobre el procés de deposició.

#### II.4.4. Estudi galvanostàtic.

La Figura II.46. mostra la corba potencial-temps obtinguda per a el procés global de deposició del complex  $\text{Hg}_2(\text{Q-SO}_3)_2$ . En aquesta Figura es pot observar com només a potencials corresponents al pic voltamètric  $A_2$  s'obté un màxim de potencial, encara que poc definit, propi dels processos de nucleació. La part inicial de la corba, que correspon a l'etapa d'adsorció, presenta la pujada lenta característica d'aquest tipus de processos, observant-se després un lent increment del potencial amb el temps no observat en la deposició del  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Aquesta variació de potencial que presenten algunes capes adsorbides ha estat atribuïda a una variació de l'activitat del dipòsit amb el recobriment, variació deguda a una distorsió de la monocapa provocada per la mateixa estructura del substrat 119 .

Amb aquest estudi electroquímic es pot concloure que la deposició del complex  $\text{Hg}_2(\text{Q-SO}_3)_2$  té lloc mitjançant la formació d'una primera monocapa iniciada amb l'adsorció de producte i que a elevats recobriments té lloc una transformació de fase, que inclou un procés de nucleació i creixement bidimensional, fins a completar aquesta primera estructura. Aquest tipus de comportament ha estat freqüentment observat en la deposició de metalls sobre elèctrodes metàl·lics en la zona d' "underpotential" [57, 60, 75, 117-121, 136].



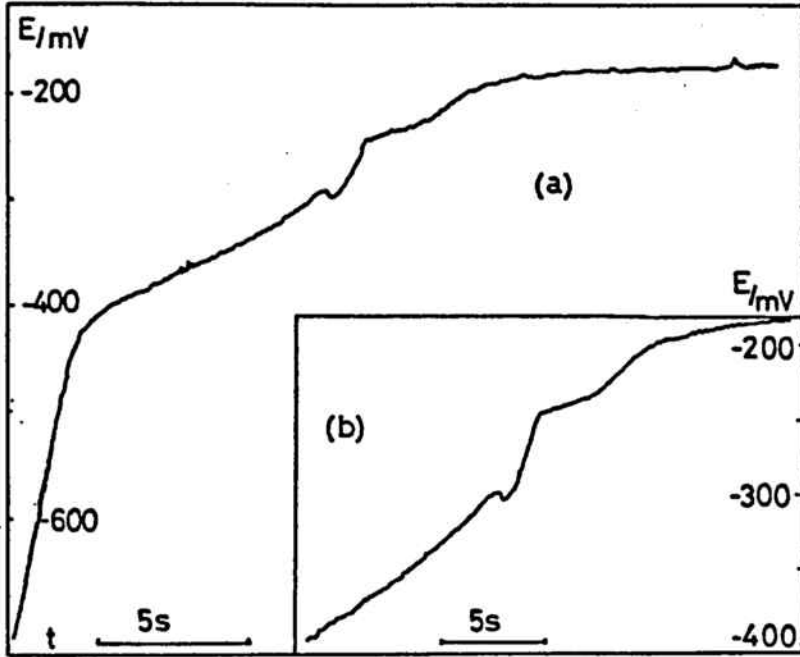
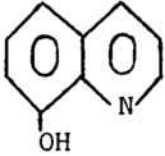


Figura II.46. Corba potencial-temps obtinguda per a la deposició completa del  $Hg_2(Q-SO_3)_2$  a partir d'una dissolució  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   $HQ-SO_3$  en  $HAc-NaAc$   $pH = 5,2$ . Densitat de corrent  $2 \mu A \text{ cm}^{-2}$ .

II.5. Monocapa formada mitjançant un mecanisme d'adsorció: deposició del complex Hg(I)-8-hidroxiquinoleïna.

En aquest estudi dels diferents mecanismes d'electrodeposició sobre l'elèctrode de mercuri s'ha analitzat el comportament de dissolucions aquoses de 8-hidroxiquinoleïna (HQ), observant-se la formació d'una monocapa de producte mitjançant un mecanisme d'adsorció pura.



En uns treballs previs [153,154] s'ha estudiat el comportament polarogràfic d'aquest sistema i s'ha observat una ona que presenta totes les característiques d'un procés d'adsorció. El producte electròdic del procés s'ha identificat com el complex de mercuri (I),  $Hg_2Q_2$ .

Donat que la formació de l'estructura posterior a la monocapa inclou un procés de nucleació, s'ha analitzat també el primer procés amb les tècniques habituals per tal d'obtenir la resposta d'un sistema amb un procés d'adsorció pura.

II.5.1. Comportament general.

La Figura II.47.a. mostra un voltamograma cíclic obtingut a elevades concentracions de reactiu, on s'observen dos pics anòdics ( $A_1, A_2$ ) i els corresponents catòdics ( $C_1, C_2$ ), essent  $A_1$  i  $C_1$  pràcticament simètrics.

En l'estudi polarogràfic d'aquest sistema [154] s'ha obtingut una intensitat límit constant en l'interval de pH  $4,5 < \text{pH} < 7$  i un valor de  $c_M$  de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , per la qual cosa, per a estudiar el procés complet de deposició es treballa a una concentració d'HQ de  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  i a un pH de 5,2 en medi HAc-NaAc.

El valor de  $\Gamma_m$  de producte obtingut polarogràficament és de  $7,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ , valor que correspon a una càrrega per a la monocapa de  $14 \pm 1 \mu\text{C cm}^{-2}$  i a una àrea per molècula de producte adsorbit de  $230 \text{ \AA}^2$ .

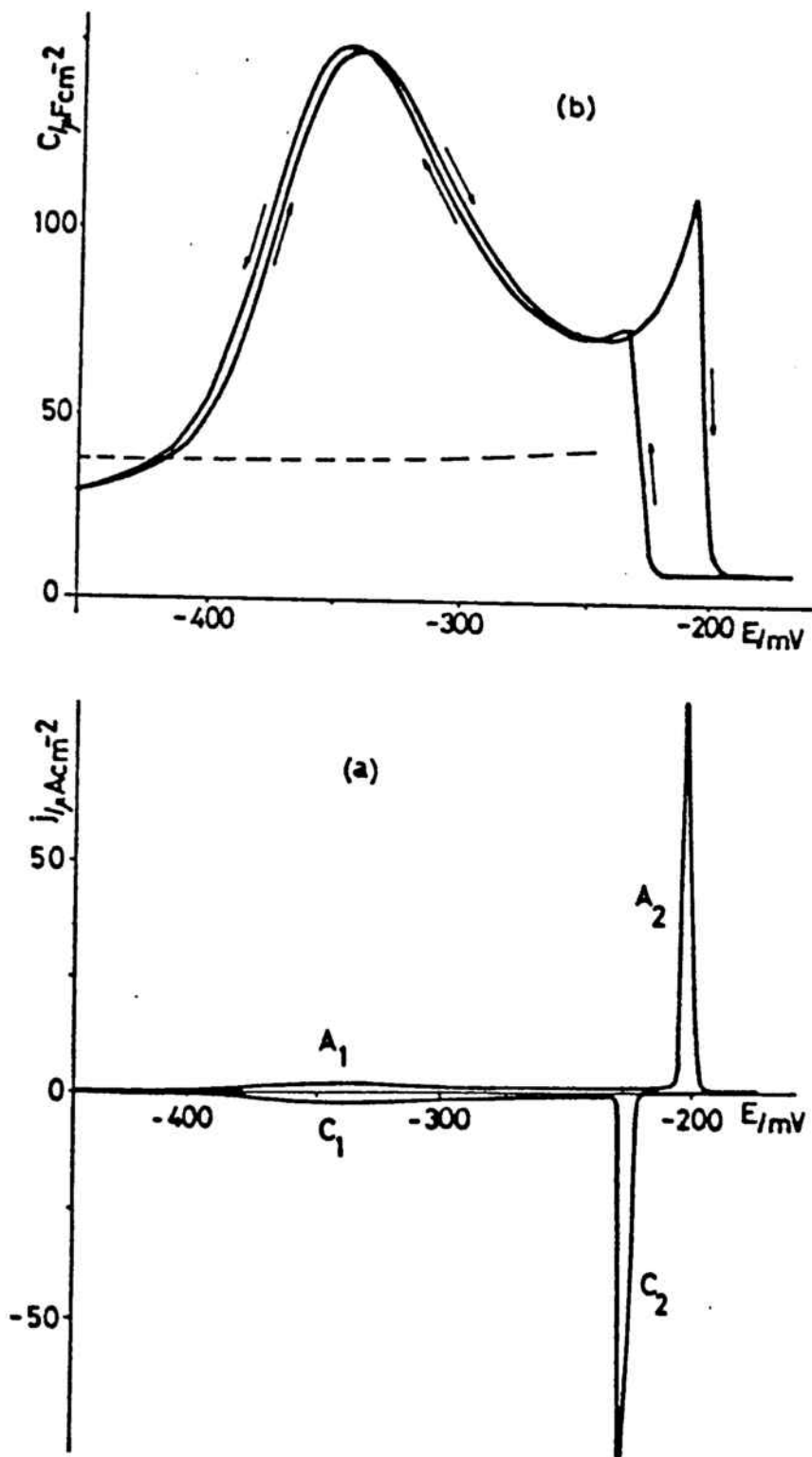


Figura II.47. Correlació entre la voltametria (a) i capacitat diferencial (b), (línia puntejada electrolit suport) pel mercuri en  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  HQ en HAc-NaAc pH = 5,2. Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Aquesta àrea per molècula s'ha calculat que és la que correspondria als anells aromàtics del producte paral·lels a la superfície de l'elèctrode. Si es té en compte que per al complex d'HQ-SO<sub>3</sub> s'ha obtingut una àrea per molècula menor (200 Å<sup>2</sup>) tot i ser una molècula més gran, es pot deduir que els anells de Hg<sub>2</sub>(Q-SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> han d'estar una mica inclinats respecte a la superfície electròdica.

La Figura II.47.b. mostra la corba capacitat diferencial-potencial per a tot el procés de deposició. Pel que fa a l'interval corresponent a la formació de la monocapa, també en aquest cas s'observa diferència entre les corbes obtingudes amb el blanc i la dissolució en zona no faradaica, fet que suposa l'adsorció de reactiu, HQ, encara que amb menor grau que l'obtinguda amb el HQ-SO<sub>3</sub>. L'adsorció del producte de la reacció es deriva també a partir de les altres dades electroquímiques.

### II.5.2. Estudi voltamètric.

La càrrega mesurada per al pic voltamètric A<sub>1</sub> és de 14 ± 2 μC cm<sup>-2</sup>, coincident amb la calculada polarogràficament per a la monocapa de Hg<sub>2</sub>Q<sub>2</sub>.

Aquest pic A<sub>1</sub> presenta totes les característiques voltamètriques d'un procés d'adsorció: i<sub>p</sub> és proporcional a v, i<sub>p</sub> és constant per a c > c<sub>M</sub>, comportament d'equilibri, ... Així, La Figura II.48. mostra els voltamogrames obtinguts quan es para o interveix l'escombrada en l'interval de potencials del pic A<sub>1</sub>, voltamogrames que no es veuen modificats per cap d'aquestes condicions experimentals.

Com en el cas del HQ-SO<sub>3</sub>, l'ona polarogràfica ha estat simulada introduint una isoterma de Frumkin amb adsorció de reactiu i producte, obtenint-se també uns paràmetres que indiquen interaccions febles entre les molècules adsorbides. Per a aquesta deposició s'han calculat també els valors del paràmetre d'interacció g per a una isoterma simplificada, amb les mateixes expressions emprades amb el HQ-SO<sub>3</sub>. Els valors calculats a partir del pic voltamètric A<sub>1</sub> són igualment dispars; amb l'expressió de Bosco i Rangarajan s'obté un valor de g de -2,1, també massa negatiu per

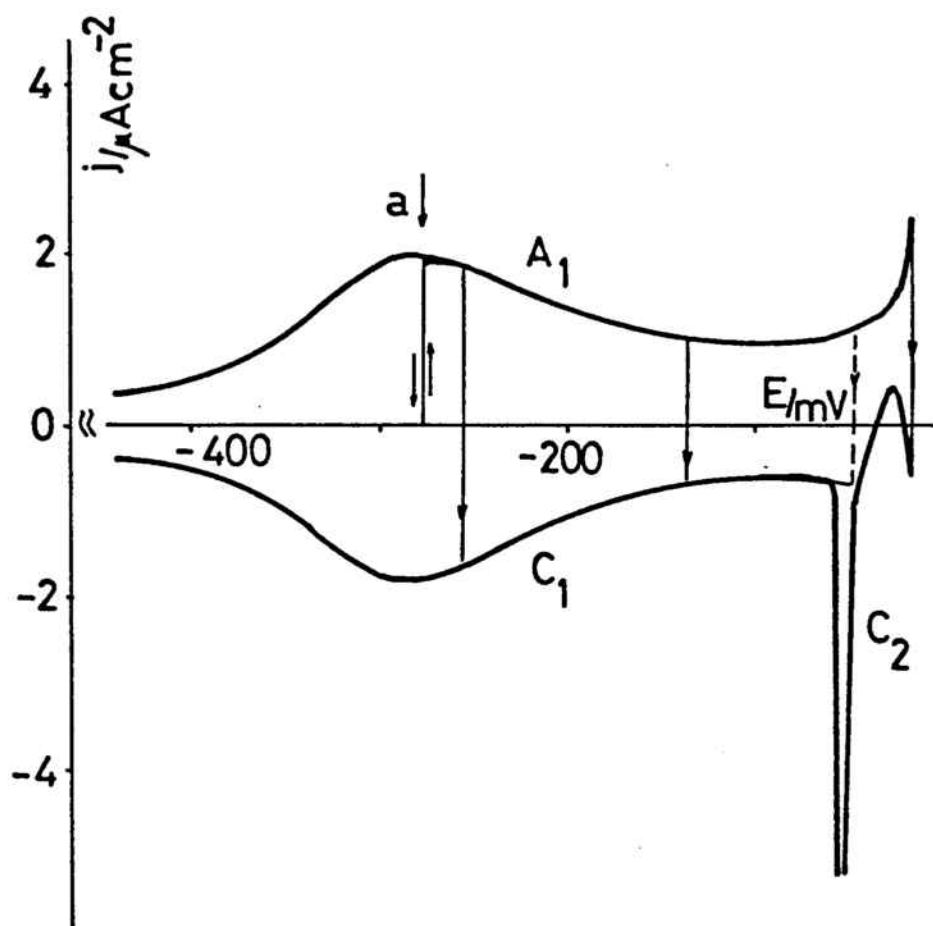


Figura II.48. Voltamograma amb variació del potencial d'inversió i parada de 30 s en el punt (a) obtingut a partir de  $10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  HQ en HAC-NaAc pH = 5,2. Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

a correspondre a aquest procés, mentre que amb les relacions de Peter i Sadkowski els valors obtinguts són de 1,6 i -0,3, respectivament. També en aquest cas l'expressió que dóna un valor de  $g$  més adient és l'equació (109) derivada per Sadkowski [156].

### II.5.3. Estudi potencioestàtic i galvanostàtic.

Les corbes intensitat-temps obtingudes a potencials corresponents al pic voltamètric  $A_1$  presenten el comportament previst per a aquest tipus de procés ja que, com mostra la Figura II.49., totes les corbes són monotònicament decreixents.

Pel que fa a les corbes potencial-temps (Figura II.50.), el primer esglaó, que és el corresponent a la formació de la monocapa, no presenta cap màxim de potencial mentre que sí que té la part ascendent no lineal característica dels processos d'adsorció. És interessant d'observar que, com en la deposició del complex  $Hg_2(Q-SO_3)_2$  Figura II.46., el potencial no es manté constant mentre es forma la monocapa, fet que, com s'ha esmentat, s'atribueix a la variació de l'activitat del dipòsit amb el recobriments de l'elèctrode [119].

En l'estudi de la deposició del complex  $Hg(I)$ -8-hidroxiquinoleïna els resultats obtinguts a partir de les diferents tècniques electroquímiques aplicades són coincidents a l'hora d'assenyalar que la primera monocapa es forma mitjançant un procés d'adsorció pura.

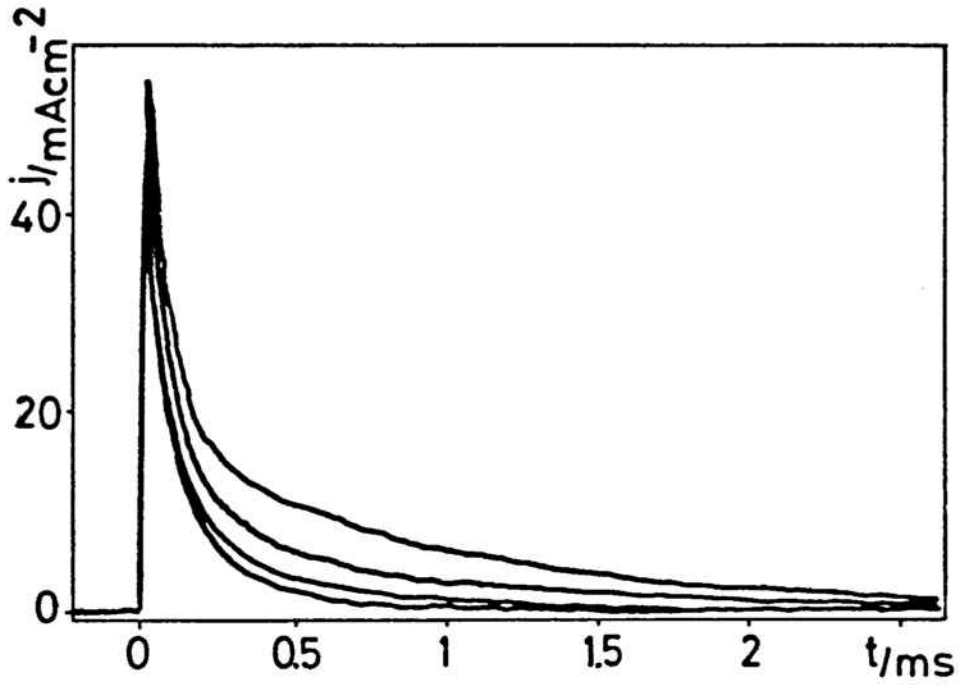


Figura II.49. Corbes  $i-t$  obtingudes per a la deposició de la primera monocapa del complex  $Hg_2Q_2$  a partir de  $10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$  HQ en HAc-NaAc pH = 5,2. Potencials, en mV: -400 (corba inferior), -370, -340 i -300.

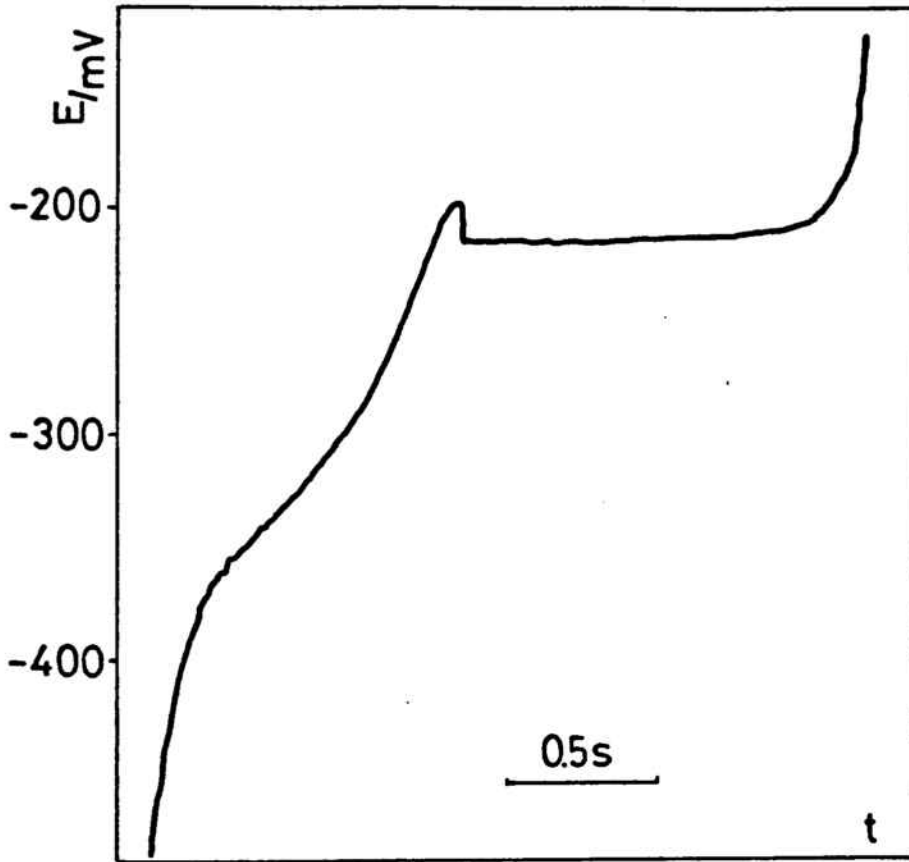


Figura II.50. Corba potencial-temps obtinguda per a la deposició completa del complex  $Hg_2Q_2$  a partir de  $10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$  HQ en HAC-NaAc pH = 5,2. Densitat de corrent  $23 \mu A cm^{-2}$ .



CAPÍTOL III

### CAPÍTOL III.

#### PROCESSOS AMB FORMACIÓ D'ESTRUCTURES TRIDIMENSIONALS.

##### MODELS MATEMÀTICS.

##### III.1.PROCESSOS DE NUCLEACIÓ I CREIXEMENT.

Els models establerts per a la formació d'estructures bidimensionals han portat a la comprensió dels processos fonamentals responsables del creixement d'una nova fase, però en molts casos, la formació d'aquesta nova fase no s'acaba en una monocapa sinó que pot continuar, sota condicions experimentals adequades, en un creixement tridimensional

L'estudi d'aquest creixement 3D ve essencialment motivat pel desig de comprendre fenòmens tals com la passivació, formació de dendrites modificació d'elèctrodes i, en general, l'estabilitat d'estructures interfacials.

Els estudis teòrics de tals fenòmens han progressat en dues direccions preferents. A nivell fonamental, s'han emprat aproximacions basades en models d'Ising [157] o mètodes analítics similars [158], però les solucions exactes són molt poques i a més, les aproximacions que introdueixen fan que no siguin aplicables a problemes experimentals. A nivell fenomenològic, existeixen dues aproximacions: (1) el model en cascada, que suposa un creixement tridimensional a partir de monocapes consecutives [8,107] i (2) els models que consideren una nucleació tridimensional i un creixement posterior, suposant una geometria específica dels centres com fan els models bidimensionals. En aquest darrer cas les geometries considerades han estat la semiesfèrica, amb un control per difusió, i el creixement en cons rectes que comporta la passivació de l'elèctrode.

III.1.1. Creixement en cascada.

Un model per a aquest tipus de creixement només ha estat desenvolupat per les condicions potencioestàtiques per Armstrong i Harrison per una banda [8] i Rangarajan per l'altra [107], fent una simple extensió del model BFT desenvolupat per al creixement bidimensional.

Per a la formació d'una monocapa, la relació intensitat-temps obtinguda segons la teoria BFT ve donada per les equacions (16) o (17),

$$i = \alpha_n t^{(n+1)} \exp(-\beta_n t^{(n+2)}) \quad (17)$$

Una fracció de la capa p-èsima ( $dS_p$ ) formada a un temps  $u$ , generarà a un temps  $t$  un corrent degut a la formació de la capa següent que vindrà donat per:

$$i_{p+1} = \alpha_{n(p+1)} (t-u)^{(n+1)} \exp(-\beta_{n(p+1)} (t-u)^{(n+2)}) dS_p$$

de manera que el corrent total degut a la formació de la capa (p+1) serà:

$$i_{p+1} = \int_0^t \alpha_{n(p+1)} (t-u)^{(n+1)} \exp(-\beta_{n(p+1)} (t-u)^{(n+2)}) \frac{dS_p}{du} du$$

De l'equació (22) es pot extreure que:

$$\alpha_n = q_{\text{mon}}^{(n+2)} \beta_n$$

de manera que l'expressió anterior es pot transformar en:

$$i_{p+1} = q_{\text{mon}} \int_0^t {}^{(n+2)} \beta_{n(p+1)} (t-u)^{(n+1)} \exp(-\beta_{n(p+1)} (t-u)^{(n+2)}) \cdot \frac{dS_p}{du} du$$

$$i_{p+1} = \int_0^t {}^{(n+2)} \beta_{n(p+1)} (t-u)^{(n+1)} \exp(-\beta_{n(p+1)} (t-u)^{(n+2)}) i_p du$$

Donat que  $i$  es coneix per l'equació (17), les contribucions de les monocapes successives es podran avaluar a partir de la integració numèrica de l'equació (110).

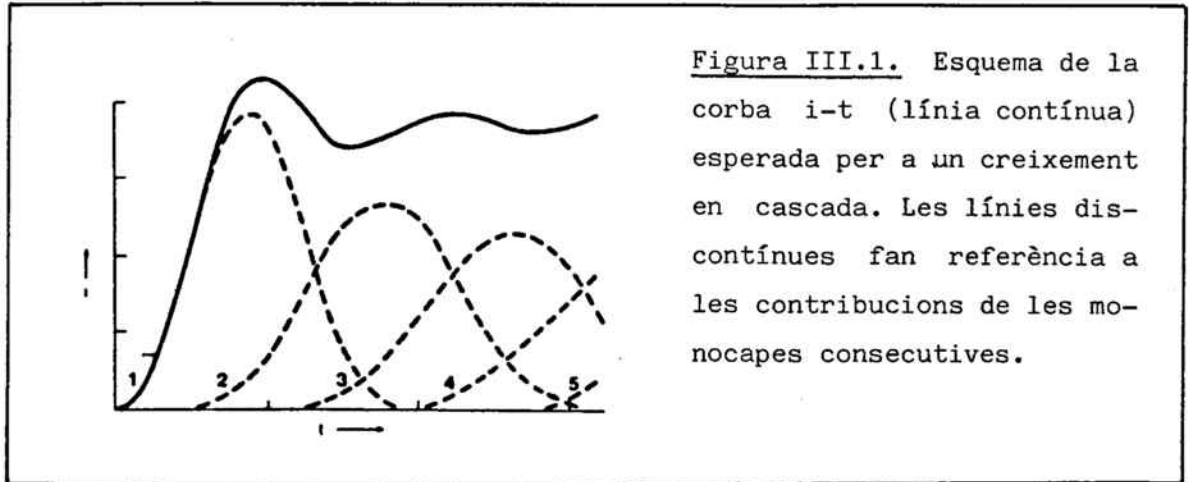


Figura III.1. Esquema de la corba  $i-t$  (línia contínua) esperada per a un creixement en cascada. Les línies discontinúes fan referència a les contribucions de les monocapes consecutives.

La Figura III.1. mostra la corba intensitat-temps que preveu aquest model pel cas en què  $\beta_{n1} = \beta_{n2} = \dots = \beta_{np}$ , com es pot suposar en la deposició de metalls.

### III.1.2. Processos de nucleació i creixement 3D amb passivació.

#### i) Estudi potencioestàtic.

El primer model desenvolupat per tal d'explicar les corbes  $i-t$  experimentals corresponents a un procés 3D amb intensitat final nul·la, fou el plantejat per Fleischmann i col. [5]. Aquest model suposava que la multicapa es formava amb el mateix mecanisme considerat pel model BFT en la formació d'una monocapa, però amb els cilíndres d'altura variable. Encara que amb aquest model es va aconseguir ajustar amb bastanta exactitud les corbes  $i-t$  experimentals, la variació de la càrrega del dipòsit amb el potencial en cap cas va ser la prevista teòricament.

Un model posterior fou desenvolupat per Armstrong i col. per a la deposició del HgO en mercuri, considerant que el dipòsit es forma a partir de piràmides que nucleen a una velocitat constant i després creixen en tres dimensions [18,94,96]. Aquest model ha estat aplicat amb bastant èxit a un bon nombre de casos experimentals [19,133,134,142,159-163,178-181].

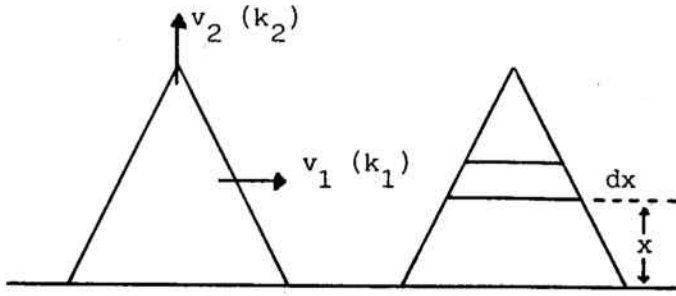


Figura III.2. Esquema de la nucleació i creixement tridimensional amb passivació de l'elèctrode.

Per tal de fer el tractament matemàtic més senzill el model planteja el cas particular en què les piràmides són cons rectes. Si es considera un esquema com el de la Figura III.2. amb els cons tallats en petits cilindres d'altura  $dx$  i situats a una alçada  $x$  del substrat, i amb unes velocitats de creixement  $v_1$  i  $v_2$ , paral·lela i perpendicular a la superfície, respectivament, el problema queda reduït al considerat en el creixement bidimensional. Un cilindre determinat es formarà en un temps  $x/v_2$  i per tant, la intensitat vindrà donada per l'equació (16) canviant la  $h$  per  $dx$  i  $t$  per  $(t-x/v_2)$ :

$$\begin{aligned}
 di &= \frac{2 \pi z F M}{(n+1) \rho} k_1^2 z_n (t-x/v_2)^{(n+1)} \\
 &\cdot \exp \left[ - \frac{2 \pi M^2 k_1^2 z_n}{(n+1)(n+2) \rho^2} (t-x/v_2)^{(n+2)} \right] dx
 \end{aligned}
 \tag{111}$$

Amb la integració per canvi de variable de l'equació anterior entre 0 i  $v_2 t$ , s'obté fàcilment:

$$i = \frac{z F \rho v_2}{M} \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{2 \pi M^2 k_1^2 z_n}{(n+1)(n+2) \rho^2} t^{(n+2)} \right] \right\}$$

i considerant que:

$$v_2 = \frac{Mk_2}{\rho}$$

l'equació (111) es pot expressar finalment com:

$$i = zFk_2 \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{2 \pi M^2 k_1^2 z_n}{(n+1)(n+2) \rho^2} t^{(n+2)} \right] \right\} \quad (112)$$

o simplificadament,

$$i = zFk_2 \left[ 1 - \exp(-\beta_n t^{(n+2)}) \right] \quad (113)$$

Segons les equacions (112) o (113) la intensitat varia inicialment amb  $t^2$  o  $t^3$  per a una nucleació instantània o progressiva, respectivament, i després tendeix asimptòticament a  $zFk_2$  en ambdós casos.

La modificació de l'equació anterior per a adaptar-la a un procés amb passivació comporta una gran dificultat matemàtica; la simplificació que Armstrong i col. introdueixen per tal d'obtenir una solució alebraica és suposar que la velocitat d'avanç ortogonal a l'elèctrode,  $v_2$ , és proporcional a l'àrea no coberta,  $1-\theta$ . Tenint en compte l'expressió de  $\theta$  donada per l'equació (14),

$$1-\theta = \exp(-\beta_n t^{(n+2)})$$

$v_2$  prendrà la forma:

$$v_2 = v_{20} \exp(-\beta_n t^{(n+2)}) \quad (114)$$

Substituint aquesta expressió de  $v_2$  a l'equació (111) i integrant, s'obté la relació final intensitat-temps:

$$i = zFk_2 \left[ 1 - \exp(-\beta_n t^{(n+2)}) \right] \exp(-\beta_n t^{(n+2)}) \quad (115)$$

Segons aquesta expressió, a temps baixos la intensitat és proporcional a  $t^2$  o  $t^3$  segons el tipus de nucleació, tal com s'ha observat experimentalment, passa per un màxim i finalment assoleix un valor nul a temps grans.

Per tal de millorar la simplificació introduïda en aquest model Barradas i col. han inclòs una constant  $x$  independent del temps i del potencial, en aquest terme que descriu la disminució de la velocitat de creixement per recobriment de l'elèctrode [103]. Amb aquesta nova constant l'equació (115) s'expressa com:

$$i = zFk_2 \left[ 1 - \exp(-\beta_n t^{(n+2)}) \right] (\exp(-\beta_n t^{(n+2)})^x \quad (116)$$

Donat que les equacions (115) o (116) presenten un màxim d'intensitat, es pot calcular els valors d' $i_m$  i  $t_m$  com s'ha fet en el cas bi-dimensional:

$$t_m = \left[ \frac{\ln(1+x/x)}{\beta_n} \right]^{1/(n+2)} \quad (117)$$

$$i_m = zFk_2 \left[ \frac{x^x}{(1+x)^{(1+x)}} \right] \quad (118)$$

i obtenir la relació entre els paràmetres adimensionals  $i/i_m$  i  $t/t_m$  :

$$\frac{i}{i_m} = \frac{(1+x)^{(1+x)}}{x^x} \left[ 1 - \left( \frac{x}{1+x} \right)^{(t/t_m)^{(n+2)}} \right] \cdot \left[ \left( \frac{x}{1+x} \right)^x (t/t_m)^{(n+2)} \right] \quad (119)$$

A la Taula III.1 es troben explicitades totes aquestes relacions per a els dos tipus de nucleació.

Taula III.1. Resum dels paràmetres potenciostàtics per a un procés de nucleació i creixement amb passivació segons els models d'Armstrong i col. i Barradas i col.

	Nucleació instantània (n = 1)	Nucleació progressiva (n = 1)
$\beta_n$	$\frac{\pi M^2 N_o k_1^2}{\rho^2} \quad (13a)$	$\frac{\pi M^2 A k_1^2}{3 \rho^2} \quad (13b)$
$i(t)$	$z F k_2 \left[ 1 - \exp(-\beta_n t^2) \right] \exp(-\beta_n t^2) \quad (116a)$	$z F k_2 \left[ 1 - \exp(-\beta_n t^3) \right] \exp(-\beta_n t^3) \quad (116b)$
$t_m$	$\left[ \frac{\rho^2 \ln(1+x/x)}{M^2 N_o k_1^2} \right]^{1/2} \quad (117a)$	$\left[ \frac{3 \rho^2 \ln(1+x/x)}{M^2 A k_1^2} \right]^{1/3} \quad (117b)$
$i_m$	$z F k_2 \left[ \frac{x^x}{(1+x)^{(1+x)}} \right] \quad (118a)$	$z F k_2 \left[ \frac{x^x}{(1+x)^{(1+x)}} \right] \quad (118b)$
$\frac{i}{i_m}$	$\frac{(1+x)^{(1+x)}}{x^x} \left[ 1 - \left( \frac{x}{1+x} \right)^{(t/t_m)^2} \right] \cdot \left[ \left( \frac{x}{1+x} \right)^{x(t/t_m)^2} \right] \quad (119a)$	$\frac{(1+x)^{(1+x)}}{x^x} \left[ 1 - \left( \frac{x}{1+x} \right)^{(t/t_m)^3} \right] \cdot \left[ \left( \frac{x}{1+x} \right)^{x(t/t_m)^3} \right] \quad (119b)$
$\theta_m$	$\frac{1}{1+x} \quad (120a)$	$\frac{1}{1+x} \quad (120b)$
$t_m$ (x=1)	$\left[ \frac{\rho^2 \ln 2}{\pi M^2 N_o k_1^2} \right]^{1/2} \quad (117a')$	$\left[ \frac{3 \rho^2 \ln 2}{\pi M^2 A k_1^2} \right]^{1/3} \quad (117b')$



Taula III.1. Continuació

	<u>Nucleació instantània</u> (n = 0)	<u>Nucleació progressiva</u> (n = 1)
$i_m$ (x=1)	$zFk_2 / 4$ (118a')	$zFk_2 / 4$ (118b')
$\frac{i}{i_m}$ (x=1)	$4 \left[ 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{(t/t_m)^2} \right] \left(\frac{1}{2}\right)^{(t/t_m)^2}$ (119a')	$4 \left[ 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{(t/t_m)^3} \right] \left(\frac{1}{2}\right)^{(t/t_m)^3}$ (119b')
$\theta_m$ (x=1)	1/2 (120a')	1/2 (120b')

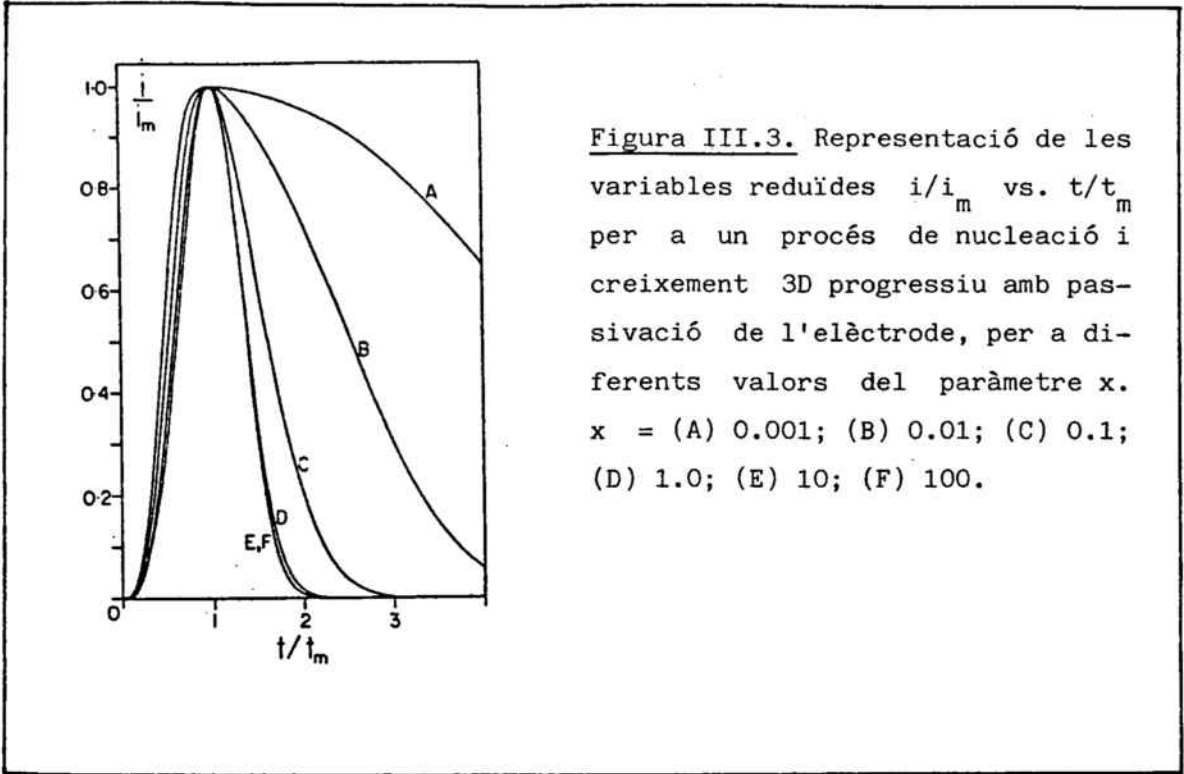


Figura III.3. Representació de les variables reduïdes  $i/i_m$  vs.  $t/t_m$  per a un procés de nucleació i creixement 3D progressiu amb passivació de l'elèctrode, per a diferents valors del paràmetre  $x$ .  $x =$  (A) 0.001; (B) 0.01; (C) 0.1; (D) 1.0; (E) 10; (F) 100.

La Figura III.3. mostra les corbes obtingudes segons l'equació (119) per a una nucleació progressiva ( $n=1$ ) i per a diferents valors del paràmetre  $x$ . Com es pot veure en aquesta Figura, així que augmenta el valor de  $x$  les corbes tendeixen a un límit, que calculat amb la regla de l'Hopital, resulta ser

$$\frac{i}{i_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right)^{(n+2)} \exp\left[1 - \left(\frac{t}{t_m}\right)^{(n+2)}\right]$$

D'aquest resultat es desprèn que l'aproximació feta per Armstrong i col. amb  $x=1$  pot ser correcta si  $x > 0.5$ , ja que a partir d'aquest valor totes les corbes són pràcticament coincidents. Pel que fa a la introducció d'aquest paràmetre, també és interessant de remarcar que les expressions de les magnituds del màxim  $i_m$  i  $t_m$  donades per (117) i (118) només difereixen de les corresponents amb  $x=1$  en un factor numèric i per tant, les variacions de  $\log i_m$  i  $\log t_m$  amb el potencial seran independents de  $x$ .

Una altra dada calculable en aquest tipus de procés és el valor del recobriment en el punt màxim de les corbes  $i-t$ ; considerant les

expressions (14) i (117),

$$1 - \theta_m = \exp(- \ln (1+x/x) ) = x/1+x$$

i per tant,

$$\theta_m = 1/1+x \quad (120)$$

d'on es dedueix que aquest recobriment és independent de l'ordre de nucleació.

Encara que la introducció d'aquest paràmetre x pot millorar la descripció de les corbes intensitat-temps, en la majoria dels casos experimentals s'ha observat que el valor x=1 representa una bona aproximació. Amb el model inicial d'Armstrong i col. es pot avaluar la càrrega total per a passivar l'elèctrode:

$$q = \int_0^{\infty} i(t) dt$$

Per a una nucleació instantània,

$$\begin{aligned} q &= zFk_2 \int_0^{\infty} [1 - \exp(-\beta_n t^2)] \exp(-\beta_n t^2) dt = \\ &= zFk_2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[ \beta_n^{-1/2} - (2\beta_n)^{-1/2} \right] = \\ &= 0.26 zFk_2 \left[ \frac{\rho^2}{\pi M^2 k_1^2 N_0} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (121)$$

i per a una nucleació progressiva,

$$\begin{aligned} q &= zFk_2 \int_0^{\infty} [1 - \exp(-\beta_n t^3)] \exp(-\beta_n t^3) dt = \\ &= zFk_2 \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \left[ \beta_n^{-1/3} - (2\beta_n)^{-1/3} \right] = \\ &= 0.54 zFk_2 \left[ \frac{3\rho^2}{\pi M^2 k_1^2 A} \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (122)$$

Un altre fet interessant en aquest tipus de procés és que la intensitat en el punt màxim,  $i_m$ , és independent de l'ordre de nucleació i a més només conté la constant de creixement  $k_2$  que serà calculable per cada valor del potencial (eq. (118)). Les altres constants, en canvi, no es poden obtenir separatament ja que sempre apareix el producte  $k_1^2 N_0$  o  $k_1^2 A$ , segons la nucleació sigui instantània o progressiva, respectivament. Com en el cas bidimensional, encara que no es puguin calcular les constants separatament sempre es pot obtenir la seva variació amb el potencial a partir de les magnituds màximes. Així, segons l'equació (117),

$$\frac{\partial \log t_m}{\partial \eta} = - \frac{1}{n+2} \frac{\partial \log k_1^2 Z_n}{\partial \eta} \quad (123)$$

i segons la (118),

$$\frac{\partial \log i_m}{\partial \eta} = \frac{\partial \log k_2}{\partial \eta} \quad (124)$$

A la Taula III.1. es troben també explicitats els paràmetres per a aquest tipus de procés quan es considera per a  $x$  un valor unitat.

Considerant vàlid el model d'Armstrong i col., Barradas i col. han simulat les corbes potenciostàtiques per a els dos tipus de nucleació per tal d'estudiar la influència que una caiguda òhmica no compensada pot tenir en les corbes  $i-t$  experimentals [79,80]. Com en el cas bidimensional, aquesta caiguda  $iR$  provoca una disminució de la intensitat i un augment del temps del màxim, que es tradueix en una pèrdua de linealitat en les representacions  $\log i_m$  i  $\log t_m$  en front del potencial.

#### ii) Estudi potenciodinàmic.

L'estudi potenciodinàmic d'un procés de nucleació i creixement tridimensional només ha estat plantejat en aquest cas en què el creixement comporta la passivació de l'elèctrode. El model ha estat desenvolupat per Barradas i col. [103] seguint el mateix criteri emprat en l'estudi bidimensional: fer una aproximació empírica del problema i simular els voltamo-

grames per a els dos tipus de nucleació. Els obserbables escollits en aquest cas són els mateixos que en l'estudi 2D, les magnituds potencioestàtiques del màxim, i també les consideracions necessàries per a formular l'algoritme són les esmentades en aquell cas. Donat que en l'anàlisi potencioestàtica d'aquest tipus de procés s'ha vist que les variacions de  $\log i_m$  i  $\log t_m$  amb el potencial no depenen del valor de  $x$ , el model potenciodinàmic considera un valor unitat per a aquest paràmetre a l'hora de dur a terme la simulació dels voltamogrames.

Les equacions de partida en aquest cas seran:

$$\theta = 1 - \exp(-\beta_n t^{(n+2)}) \quad (14)$$

$$t_m = (\ln 2 / \beta_n)^{1/(n+2)} \quad (117)$$

$$\frac{i}{i_m} = 4 \left[ 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{(t/t_m)^{(n+2)}} \right] \left(\frac{1}{2}\right)^{(t/t_m)^{(n+2)}} \quad (119)$$

amb les relacions potencioestàtiques empíriques:

$$\log i_m = a_i + b\eta \quad (36a)$$

$$\log t_m = a_t - b\eta \quad (36b)$$

La combinació d'aquestes equacions tal com s'ha fet en l'estudi bidimensional permet d'obtenir les relacions:

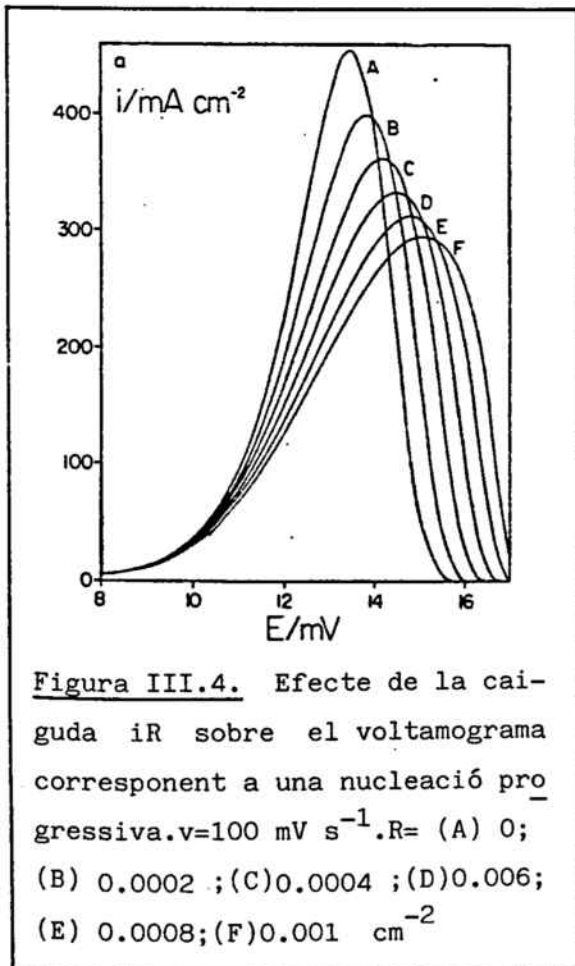
$$i(\eta, t) = 4 \operatorname{antilog}(a_i + b\eta) \left[ 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{(t/\operatorname{antilog}(a_t - b\eta))^{(n+2)}} \right] \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{(t/\operatorname{antilog}(a_t - b\eta))^{(n+2)}} \quad (125)$$

$$\theta(\eta, t) = 1 - \exp \left[ \frac{-t^{(n+2)} \ln 2}{(\operatorname{antilog}(a_t - b\eta))^{(n+2)}} \right] \quad (126)$$

$$t_s(\theta, \eta) = \left[ \frac{-(\text{antilog}(a_t - b\eta))^{(n+2)} \ln(1-\theta)}{\ln 2} \right]^{1/(n+2)} \quad (127)$$

Tenint com a paràmetres variables l'ordre de nucleació, la velocitat d'escombrada de potencial i les constants empíriques  $a_i$ ,  $a_t$  i  $b$ , les equacions (125)-(127) permeten de fer una simulació completa dels voltamogrames per a cada tipus de nucleació.

Un cop simulats els voltamogrames, s'ha estudiat primerament la influència de la velocitat d'escombrada sobre les magnituds de pic: un augment de la velocitat provoca un increment de la intensitat i un desplaçament del potencial de pic cap a valors més positius, de manera que la representació  $i_p$  vs.  $\sqrt{v}$  ha de ser lineal a velocitats elevades mentre que  $E_p$  vs.  $\sqrt{v}$  no ha de ser lineal.

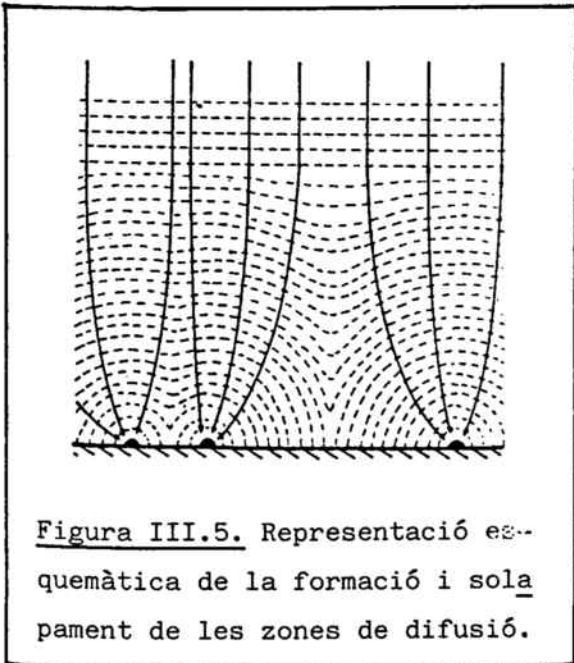


Pel que fa a l'efecte de la caiguda òhmica no compensada, la simulació preveu per a ambdues nucleacions la influència que mostra la Figura III.4., una disminució de la intensitat i un augment del potencial de pic. En aquest tipus de procés és interessant d'assenyalar que la presència d'aquesta caiguda  $iR$  augmenta la linealitat de les representacions  $i_p$  i  $E_p$  vs.  $\sqrt{v}$ , fet que pot conduir a considerar una relació purament fortuïta entre les magnituds de pic i la velocitat d'escombrada.

III.1.3. Processos de nucleació i creixement 3D controlats per difusió.

En moltes de les reaccions d'electrodeposició estudiades, sobretot en la deposició de metalls a partir de sals foses [164,165] o de dissolucions aquoses [166,167], s'ha comprovat que l'etapa de transferència de càrrega és ràpida i que la velocitat de creixement dels centres es pot descriure considerant un control per transferència de massa dels ions en dissolució als nuclis en creixement.

D'entrada, el creixement dels nuclis sota control per difusió fou descrit considerant una difusió lineal [21], però les petites dimensions dels centres evidenciaren la necessitat d'introduir una difusió esfèrica. Els primers models que tingueren en compte aquest tipus de difusió només foren capaços d'explicar la part inicial de les corbes  $i-t$ , ja que tots ells partien de la base que el nucli creixien independentment els uns dels altres [167-172]. Finalment, Hills i Scharifker [23,24] desenvoluparen un model on es considera el solapament entre les diferents zones de difusió generades en créixer els nuclis, model que ha explicat amb èxit un bon nombre de casos experimentals [173-177].



Aquest model descriu el creixement dels nuclis considerant una difusió semiesfèrica que a temps llargs es transformarà en lineal, tal com s'esquematitza a la Figura III.5.

La Figura III.6. mostra un conjunt de corbes d'intensitat-temps obtingudes experimentalment per a un procés d'aquest tipus. Després del corrent de càrrega inevitable, la intensitat comença a créixer així que ho fa l'àrea electroactiva, ja sigui per creixement dels nuclis

i/o per l'augment del seu nombre. Durant aquesta etapa de creixement els

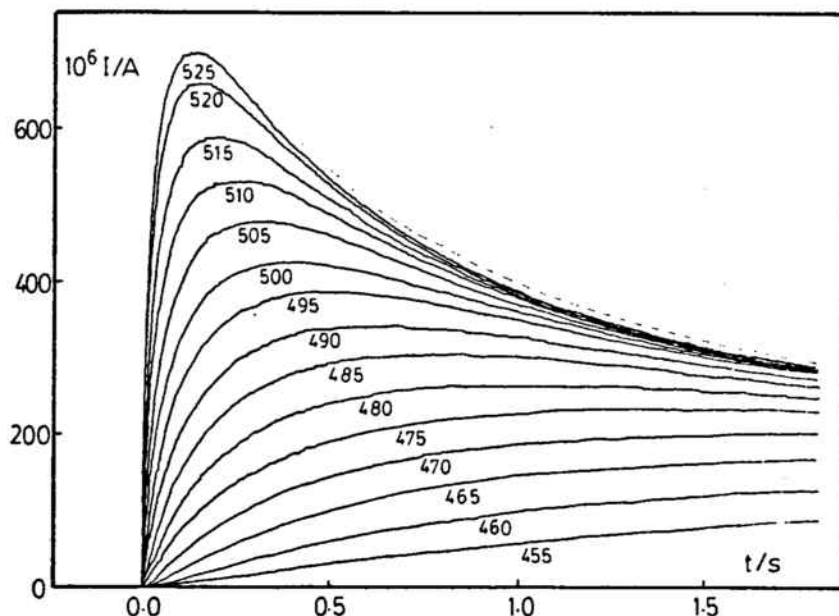


Figura III.6. Corbes intensitat-temps obtingudes per a la deposició de Pb en ZnO a partir de  $Pb(NO_3)_2$  0.05 M i  $KNO_3$  1.0 M, al potencials indicats, en mV vs. SCE. Àrea de l'elèctrode  $0.033 \text{ cm}^2$ .

nuclis desenvolupen àrees de difusió al seu entorn i, així que aquestes zones es van solapant, la difusió semiesfèrica esdevé lineal. El corrent llavors comença a caure i les corbes s'aproximen a la corresponent a una difusió lineal (línia puntejada a la Figura III.6.).

El problema principal en el plantejament matemàtic d'aquest model es troba en el càlcul del solapament ja que, encara que la nucleació té lloc en el pla de l'elèctrode, el creixement dels nuclis i de les zones de difusió es fa cap al sinus de la dissolució, generant un problema de dimensió "2 1/2" que no es pot resoldre exactament amb el teorema d'Avrami. La primera aproximació a aquest problema ha estat plantejada per Rangarajan [90] que considera el solapament entre petites capes d'amplada  $dh$  situades a una altura  $n$  de la superfície del substrat. L'àrea verdadera de la projecció bidimensional d'aquestes capes s'obté llavors aplicant el teorema d'Avrami, el volum real dels centres semiesfèrics integrant respecte a  $h$  i la relació intensitat-temps aplicant la llei de Faraday. L'a-



proximació que plantegen Hills i Scharifker en el seu model consisteix a considerar l'àrea equivalent de superfície plana cap a la qual difon, per difusió lineal, la mateixa quantitat de matèria que es transferiria a un nucli semiesfèric per difusió esfèrica. El solapament de les zones de difusió dels nuclis individuals es redueix llavors a un problema bidimensional pel que l'aplicació del teorema d'Avrami és correcta. La relació intensitat-temps es calcula considerant la difusió lineal de les espècies cap a la superfície real d'aquestes zones de difusió projectades.

La quantitat total de matèria que difon cap a un elèctrode semiesfèric de radi  $r_0$  ve donada per:

$$2\pi r_0^2 J_r(t) = -2\pi r_0^2 D \left( \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (128)$$

on  $J_r(t)$  és el flux a la superfície de la semiesfera. Sota condicions de difusió semi-infinita i amb una contrentació superficial d'espècie electroactiva nulla, el terme de transport de massa de l'equació anterior pren la forma:

$$\left( \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{c}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{c}{r_0} \quad (129)$$

però les petites dimensions dels nuclis en les primeres etapes de creixement faran que el segon terme de l'equació anterior predomini sempre sobre el primer de manera que, amb una bona aproximació, es pot considerar que el transport de massa procedeix en un estat estacionari,

$$\left( \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_0} = c/r_0 \quad (130)$$

i per tant, l'equació (128) s'expressa com:

$$2\pi r_0^2 J_r(t) = -2\pi r_0 Dc \quad (131)$$

L'àrea equivalent se superfície plana,  $\pi r_d^2$ , cap a la qual difon la mateixa quantitat de matèria que la donada per l'equació (128), es pot definir a partir de la relació:

$$\pi r_d^2 J_p(t) = -\pi r_d^2 D \left( \frac{\partial c(z,t)}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (132)$$

on  $J_p(t)$  és el flux a la superfície plana de l'elèctrode i  $z$  la direcció normal al pla. Per a una difusió lineal semi-infinita i control per difusió,

$$\pi r_d^2 J_p(t) = -\frac{\pi r_d^2 D^{1/2} c}{\pi^{1/2}} t^{-1/2} \quad (133)$$

Ja que s'ha definit  $r_d$  de tal manera que la quantitat de matèria (flux. àrea) que difon cap a la superfície semiesfèrica o plana sigui la mateixa, llavors,

$$2\pi r_o Dc = \pi^{1/2} r_d^2 D^{1/2} c t^{-1/2} \quad (134)$$

A partir d'aquesta equació el radi d'una zona de difusió ve donat per:

$$r_d = (2r_o)^{1/2} (\pi Dt)^{1/4} \quad (135)$$

resultat que és aplicable a una semiesfera estacionària situada en un pla. El radi d'un nucli semiesfèric en creixement es pot expressar com [164]:

$$r_o(t) = (2DcMt/\rho)^{1/2} \quad (136)$$

de manera que l'equació (135) esdevé:

$$r_d(t) = (kDt)^{1/2} \quad (137)$$

on s'ha definit la constant de creixement  $k$  com:

$$k = (8\pi cM/\rho)^{1/2} \quad (138)$$

Per tal de calcular el recobriment de l'elèctrode amb el teorema d'Avrami s'ha de calcular la  $\theta_{lex}$  com s'ha fet per a un procés bidimensional. Considerant una zona de difusió d'edat  $u$  i amb la llei de nucleació general ( eq. (5) ),

$$\theta_{lex} = \int_0^t 2 \pi (kDu)^{\frac{1}{2}} A' N_o \exp(-A'(t-u)) du =$$

$$N_o \pi kD \left[ t - \frac{(1-e^{-A't})}{A'} \right] \quad (139)$$

i per tant, l'àrea coberta per les zones de difusió,  $\theta$ , serà:

$$\theta = 1 - \exp \left[ -N_o \pi kD \left[ t - \frac{(1-e^{-A't})}{A'} \right] \right] \quad (140)$$

La densitat de flux radial d'espècie electroactiva cap a les zones de difusió vindrà donada pel flux pla equivalent cap a un elèctrode d'àrea  $\theta$ , de manera que el corrent per tota la superfície electròdica serà

$$i = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c}{\frac{1}{2}} t^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \exp \left[ -N_o \pi kD \left[ t - \frac{(1-e^{-A't})}{A'} \right] \right] \right\}$$

(141)

relació que s'ajusta a totes les característiques esmentades de les corbes intensitat-temps experimentals.

Si es defineixen els paràmetres:

$$p = N_o \pi kD \quad (142a)$$

$$\alpha = p/A' \quad (142b)$$

$$s = zFD^{\frac{1}{2}}c / \pi^{\frac{1}{2}} \quad (142c)$$

L'equació (141) es pot reescriure com:

$$i = s t^{-\frac{1}{2}} \left[ 1 - \exp(-pt + \alpha(1 - e^{-A't})) \right] \quad (143)$$

Igalant la primera derivada de l'equació anterior a zero,  $t_m$  ve donat per

$$\ln(1 + 2pt_m - 2pt_m e^{-A't_m}) - pt_m + (p/A')(1 - e^{-A't_m}) = 0$$

i si es defineix:

$$w = pt_m \quad (144)$$

s'obté finalment:

$$\ln(1 + 2w - 2we^{-w/\alpha}) - w + \alpha(1 - e^{-w/\alpha}) = 0$$

Segons l'equació (141), l'expressió d' $i_m$  en funció de  $w$  i  $\alpha$  serà:

$$i_m = s t_m^{-\frac{1}{2}} (1 - \exp(-w + \alpha(1 - e^{-w/\alpha}))) \quad (145)$$

o bé:

$$\frac{i_m t_m^{\frac{1}{2}}}{s} = 1 - \exp(-w + \alpha(1 - e^{-w/\alpha}))$$

Així, a partir dels valors experimentals d' $i_m$  i  $t_m$  es podran determinar simultàniament  $w$  i  $\alpha$  resolent el sistema:

$$\ln\left(1 - \frac{i_m t_m^{\frac{1}{2}}}{s}\right) = -w + \alpha(1 - e^{-w/\alpha}) \quad (146a)$$

$$\ln(1 + 2w - 2we^{-w/\alpha}) - w + \alpha(1 - e^{-w/\alpha}) = 0 \quad (146b)$$

L'equació (146b) es pot resoldre numèricament emprant el mètode de Newton i obtenir una representació de  $w$  en funció d' $\alpha$ . Aquestes parelles de va-

lors substituïdes a (146a) permeten de representat  $i_m t_m^{1/2}/s$  en funció d' $\alpha$ . A partir d'aquestes representacions i de les definicions de  $p$ ,  $\alpha$ ,  $s$  i  $w$  donades per les equacions (142) i (144), es poden calcular separatament el valor de la constant de nucleació  $A'$  i el nombre inicial de centres actius  $N_0$ , constants que no es poden separar amb cap altre model per a processos de nucleació i creixement bi o tridimensionals.

Encara que aquest tractament és interessant perquè permet de calcular  $N_0$  i  $A'$  separatament, en general se solen aplicar les simplificacions que s'han vist en els altres models per als dos casos límit: quan  $\alpha \rightarrow 0$  ( $A'$  gran) i la nucleació esdevé instantània i quan  $\alpha \rightarrow \infty$  ( $A'$  petita) i la nucleació és progressiva.

Per a una nucleació instantània l'equació (143) pren la forma:

$$i = s t^{-1/2} (1 - e^{-pt}) \quad (147)$$

mentre que per a calcular el  $t_m$  s'ha de resoldre l'equació:

$$1 - e^{-pt_m} (1 + 2pt_m) = 0$$

equació no lineal que es pot resoldre amb el mètode de Newton: si  $x_1$  és una primera aproximació a la solució, la segona s'obté fent:

$$x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)}$$

Així, l'equació

$$f(y) = 1 - e^{-y} (1 + 2y)$$

té per solució  $y=1.2564$  i per tant,

$$t_m = \frac{1.2564}{p}$$

$$t_m = \frac{1.2564}{N_0 \pi k D} \quad (148)$$

Substituint aquest valor de  $t_m$  a l'equació (147),  $i_m$  s'expressa com:

$$i_m = \frac{zFD_c^{1/2}}{\pi^{1/2}} \left( \frac{N_o \pi kD}{1.2564} \right)^{1/2} (1 - e^{-1.2564})$$

$$i_m = 0.6382 zFD_c (kN_o)^{1/2} \quad (149)$$

Observant les expressions obtingudes per a  $i_m$  i  $t_m$  es pot concloure que el producte  $i_m^2 t_m$  no depèn de  $k$  i  $N_o$ , de manera que la seva constància es pot emprar com a criteri per tal de distingir un procés de nucleació i creixement 3D controlat per difusió:

$$i_m^2 t_m = 0.1629 (zFc)^2 D \quad (150)$$

o bé:

$$\frac{i_m t_m^{1/2}}{s} = 1 - e^{-1.2564} = 0.7153 \quad (151)$$

Com el model BFT en els processos bidimensionals o el de Baradas i Porter per als processos 3D amb passivació, aquest model de Hills i Scharifker també empra les representacions reduïdes  $i/i_m$  vs.  $t/t_m$  o en aquest cas també és freqüent  $i^2/i_m^2$  vs.  $t/t_m$ , com a criteri principal per a identificar aquest tipus de procés i al mateix temps distingir entre els dos tipus de nucleació. Amb les expressions d' $i_m$  i  $t_m$  donades per les equacions (148) i (149) s'obtenen les relacions:

$$\frac{i}{i_m} = \frac{1.3980}{(t/t_m)^{1/2}} (1 - e^{-1.2564 t/t_m}) \quad (152)$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.9543}{(t/t_m)} (1 - e^{-1.2564 t/t_m})^2 \quad (153)$$

La Figura III.7. mostra aquestes representacions obtingudes amb l'equació

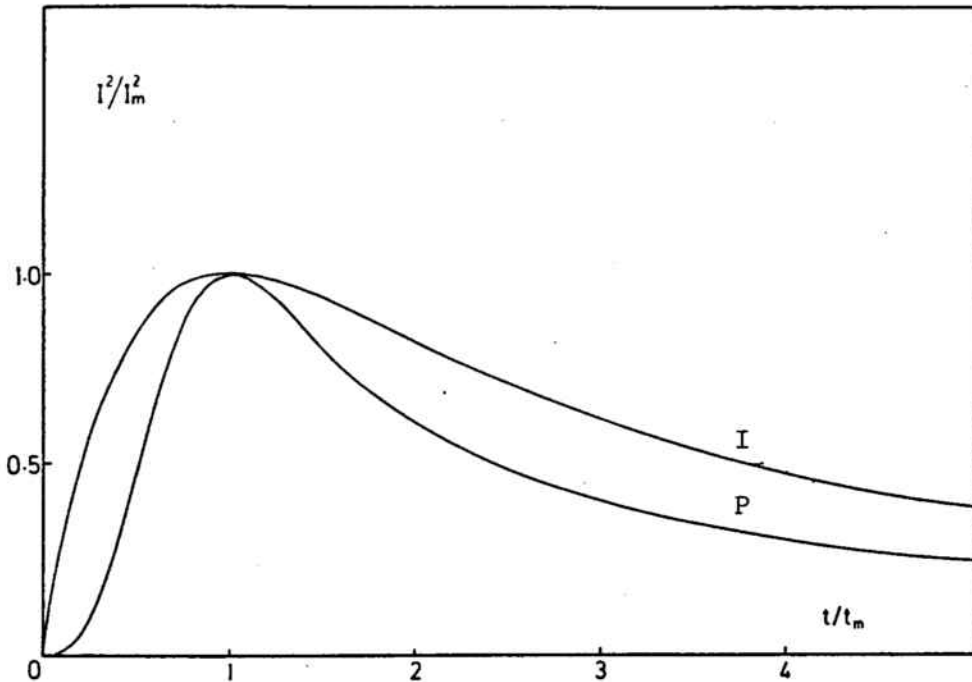


Figura III.7. Representació dels paràmetres adimensionals  $i^2/i_m^2$  vs.  $t/t_m$  per a un procés de nucleació i creixement tridimensional controlat per difusió

(153) per a una nucleació instantània, línia superior, i progressiva, línia inferior.

Per a una nucleació progressiva l'equació (143) pren la forma:

$$i = s t^{-1/2} ( 1 - e^{-A' p t^2 / 2} ) \quad (154)$$

a partir de la qual s'obtenen unes expressions per a  $t_m$  i  $i_m$ :

$$t_m = \left( \frac{4.6733}{A' N_o \pi k D} \right)^{1/2} \quad (155)$$

$$i_m = 0.4615 z F c D^{3/4} (k A' N_o)^{1/4} \quad (156)$$

Les altres magnituds característiques del procés calculades amb el mateix procediment seguit per a una nucleació instantània es troben explicitades a la Taula III.2.

Finalment, cal dir que per a un procés d'aquest tipus es pot calcular el valor de coeficient de difusió a partir de la constant i  $t_m$  (eq.(150) i (158)). Si es coneixen les característiques del dipòsit,  $\rho$  i  $M$ , es pot calcular la constant de creixement  $k$  amb l'equació (138) i, per a una nucleació instantània, la substitució de  $k$  i  $D$  a les expressions de  $t_m$  o  $i_m$  permet de calcular  $N_0$  a cada potencial. Per a una nucleació progressiva amb aquest mateix procediment es pot calcular  $A=A'N_0$ , però els seus valors per separat només es poden obtenir com s'ha indicat inicialment. Com en els altres casos, encara que no es pugui calcular el valor de les diferents constants sempre es pot obtenir la seva variació amb el potencial a partir de les representacions  $\log i_m$  i  $\log t_m$  en front del potencial. Així, segons les equacions (148), (149) i (155), (156) per a els dos tipus de nucleació es compleix:

$$\frac{\partial \log t_m}{\partial \eta} = -2 \frac{\partial \log i_m}{\partial \eta} = \frac{\partial \log kN_0}{\partial \eta} \quad (157a)$$

$$= -1/2 \frac{\partial \log A'N_0 k}{\partial \eta} \quad (157b)$$

per a una nucleació instantània i progressiva, respectivament.

Donat que els dos tipus de nucleació desenvolupats corresponen als casos límit  $\alpha \rightarrow 0$  i  $\alpha \rightarrow \infty$ , per a valors d' $\alpha$  intermedis el procés també es podrà identificar ja que les representacions reduïdes experimentals es trobaran compreses entre les corresponents a la nucleació instantània i progressiva de la Figura III.7.



Taula III.2. Resum dels paràmetres potenciostàtics obtinguts per a un procés de nucleació i creixement tridimensional controlat per difusió, segons el model de Hills i Scharifker.

	Nucleació instantània ( $\alpha \rightarrow 0$ )	Nucleació progressiva ( $\alpha \rightarrow \infty$ )
$i$	$\frac{zFD_c^{1/2}}{\pi^{1/2}} t^{-1/2} (1 - \exp(-N_o \pi kDt))$ (141a)	$\frac{zFD_c^{1/2}}{\pi^{1/2}} t^{-1/2} (1 - \exp(-A' N_o \pi kDt^2/2))$ (141b)
$t_m$	$\frac{1.2564}{N_o \pi kD}$ (1485)	$\left( \frac{4.6733}{A' N_o \pi kD} \right)^{1/2}$ (155)
$i_m$	$0.6382 zFD_c (kN_o)^{1/2}$ (149)	$0.4615 zFD_c^{3/4} (kN_o A')^{1/4}$ (156)
$i_m^2 t_m$	$0.1629 (zFc)^2 D$ (150)	$0.2598 (zFc)^2 D$ (158)
$\frac{i_m t_m^{1/2}}{s}$	$0.7153$ (151)	$0.9034$ (159)
$\frac{i}{i_m}$	$\frac{1.3980}{(t/t_m)^{1/2}} (1 - e^{-1.2564 t/t_m})$ (152)	$\frac{1.1070}{(t/t_m)^{1/2}} (1 - e^{-2.3367 t^2/t_m^2})$ (160)
$\frac{i^2}{i_m^2}$	$\frac{1.9543}{t/t_m} (1 - e^{-1.2564 t/t_m})^2$ (153)	$\frac{1.2254}{t/t_m} (1 - e^{-2.3367 t^2/t_m^2})^2$ (161)

CAPÍTOL IV

CAPÍTOL IV.PROCESSOS AMB FORMACIÓ D'ESTRUCTURES BI I TRIDIMENSIONALS.ANÀLISI EXPERIMENTAL.

Un cop vistos uns quants models per a les diferents estructures que es poden formar en els processos d'electrodeposició, es farà una anàlisi de les formacions posteriors a la monocapa que s'han obtingut en els diferents sistemes experimentals estudiats. Aquestes segones estructures van des de la formació d'una segona monocapa, com és el cas de la deposició del complex  $\text{Hg}_2(\text{Q-SO}_3)_2$ , un creixement en múltiples capes en les deposicions del  $\text{Hg}_2\text{Q}_2$  i  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  a  $\text{pH} = \text{pK}_{a1}$  i finalment, la formació d'una estructura pròpiament tridimensional en la deposició de l'oxalat mercuriós a pH's inferiors o superiors al  $\text{pK}_{a1}$  de l'àcid oxàlic.

IV.1. Formació d'una segona monocapa: deposició del complex Hg(I)-8-hidroxiquinoleïnsulfònic.IV.1.1. Estudi voltamètric.

La deposició del quelat  $\text{Hg}_2(\text{Q-SO}_3)_2$  s'ha vist que s'inicia amb la formació d'una monocapa mitjançant un procés d'adsorció, que a elevats recobriments experimenta una transformació de fase que inclou un procés de nucleació i creixement bidimensional; en un voltamograma general, la formació d'aquesta monocapa correspon a la parella  $(A_1+A_2)/(C_1+C_2)$ , mentre que els pics  $A_3/C_3$  seran els corresponents a aquesta segona estructura.

L'estudi detallat del pic  $A_3$  mostra que, en qualsevol condició experimental, aquest pic té una càrrega constant de  $4 \pm 0,1 \mu\text{C cm}^{-2}$ , valor que suposa la formació d'una segona monocapa molt menys compacta que la primera ( $q_{\text{mon1}} = 16 \pm 0,2 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) en la que els anells aromàtics s'han suposat inclinats respecte a la superfície de l'elèctrode.

La Figura IV.1. mostra els voltamogrames obtinguts quan es pa-

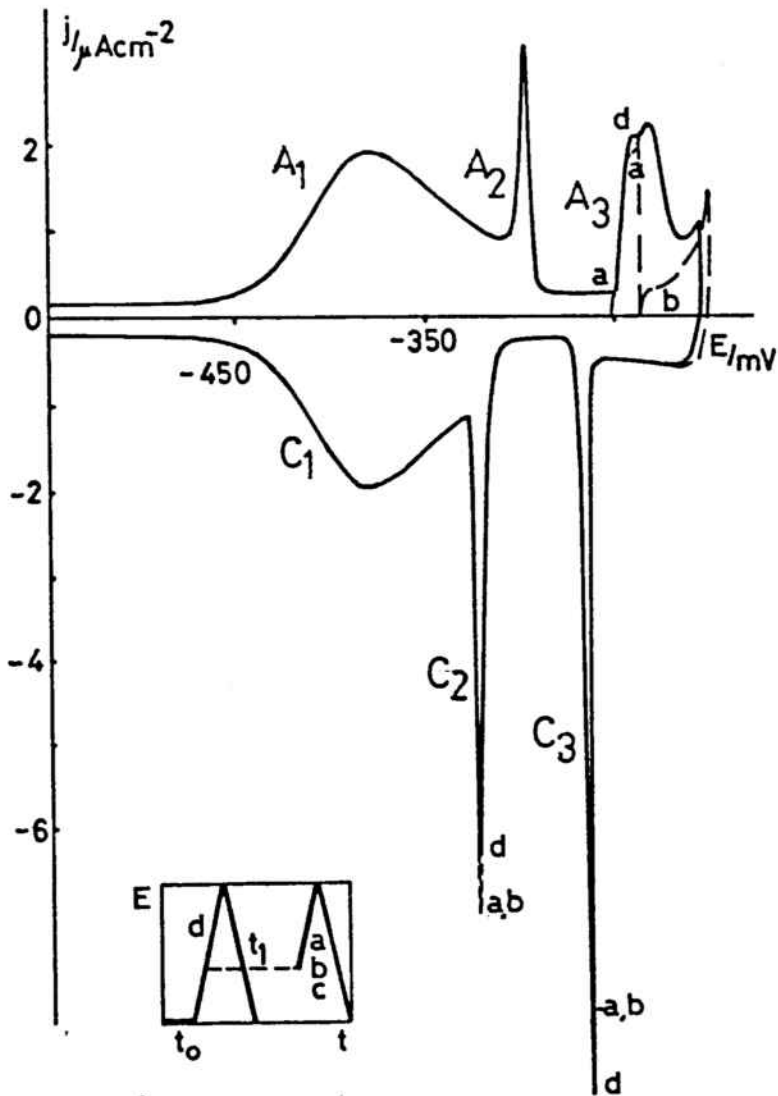


Figura IV.1. Voltamograma cíclic en una dissolució  $10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  HQ en HAC-NaAc pH = 5,2 amb diferents parades de potencial en el pic  $A_3$ , (a)  $t_1 = 60$  s, (b)  $t_1 = 15$  s. Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

ra l'escombrada de potencial en la zona del pic voltamètric  $A_3$ . En aquesta Figura cal destacar primerament que entre els pics  $A_2$  i  $A_3$  hi ha una altra zona d'equilibri ja que les parades en aquesta zona de potencials, per llargues que siguin, no modifiquen el voltamograma posterior. Quan la parada s'efectua a potencials corresponents a l'inici d' $A_3$  només els pics de reducció es veuen lleugerament modificats, mentre que a potencials bastant endinsats en el pic, aquest ja desapareix en pocs segons. Aquest comportament sembla indicar que el pic voltamètric  $A_3$  correspon a un procés de tipus cinètic, passada la part inicial que presenta un comportament més proper a l'equilibri. Aquest fet es veu corroborat amb els voltamogrames obtinguts invertint l'escombrada a la zona inicial del pic  $A_3$  ja que, com mostra la Figura IV.2., en cap moment s'obtenen els màxims d'intensitat propis d'un procés cinètic.

Amb aquest estudi voltamètric no es pot assegurar el mecanisme que segueix la formació d'aquesta segona estructura, però les dades experimentals seblen apuntar cap a l'existència d'un mecanisme mixt, possiblement d'adsorció/nucleació, mecanisme que s'haurà de confirmar amb les altres tècniques electroquímiques.

#### IV.1.2. Estudi potencioestàtic i galvanostàtic.

La tècnica potencioestàtica és, en aquest cas, la que proporciona les dades més concloents per a acabar de perfilar el mecanisme d'aquest procés. La Figura IV.3. mostra una família de corbes intensitat-temps obtingudes en el marge de potencials del pic voltamètric  $A_3$ . Com es pot veure en aquesta Figura, per qualsevol potencial les corbes presenten la forma típica d'un procés de nucleació i creixement, en aquest cas bidimensional. La càrrega calculada sota els màxims d'aquestes corbes és de  $2,3 \pm 0,2 \mu\text{C cm}^{-2}$ , menor que la calculada voltamètricament com correspondria a un procés d'adsorció/nucleació. Aquesta càrrega suposa un recobriments de l'elèctrode del 42% abans no té lloc el procés de nucleació. En aquest cas s'obtenen les corbes potencioestàtiques previstes per Bosco i Rangarajan [88] per a processos on adsorció i nucleació presenten les escales de temps ben separades, contràriament al que s'ha observat en la primera monocapa en què els dos processos són simultanis i no s'obté un màxim

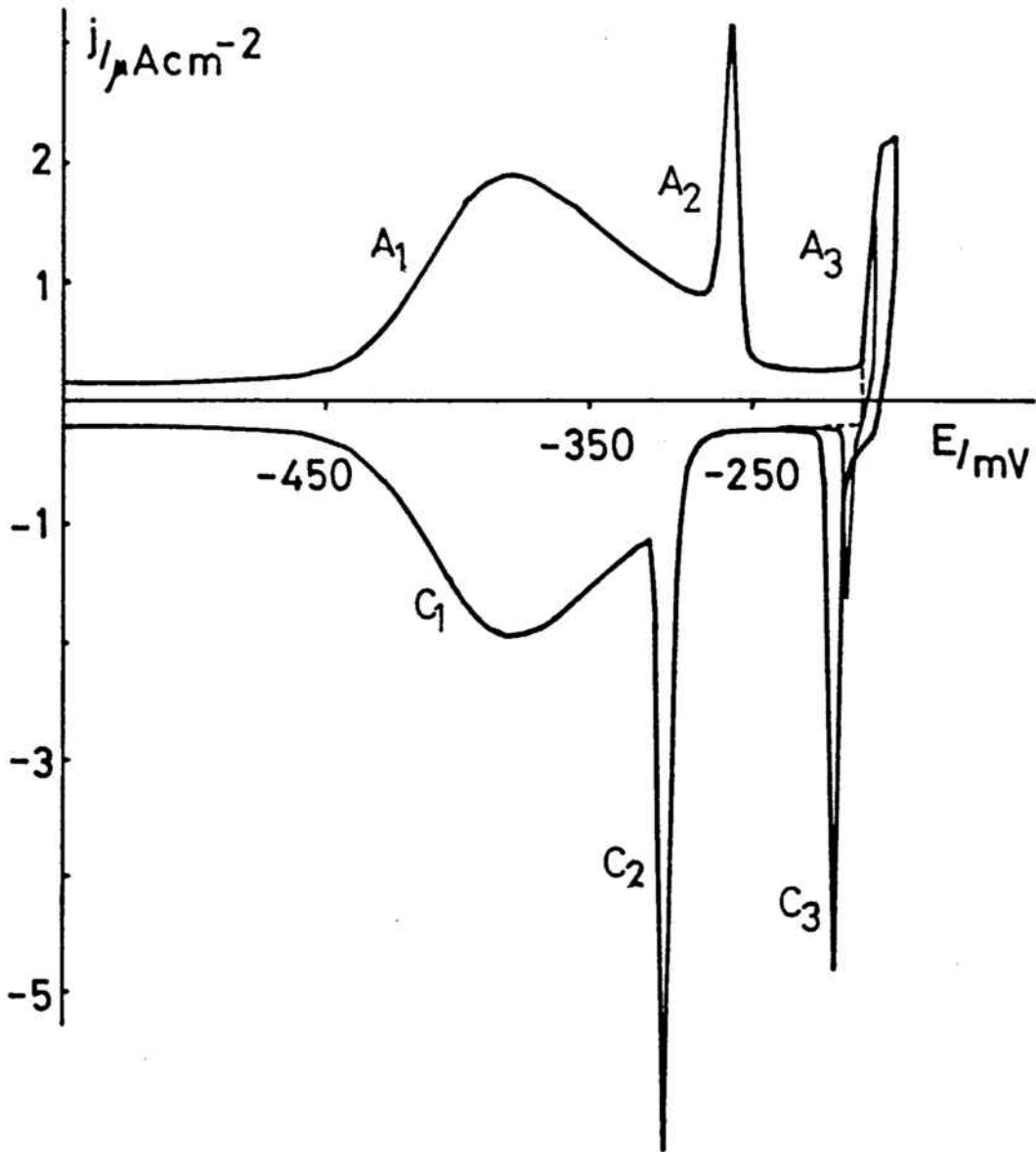


Figura IV.2. Voltamograma cíclic en una dissolució  $10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  HQ en HAc-NaAc pH = 5,2 mostrant l'efecte del potencial d'inversió en el pic  $A_3$ . Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

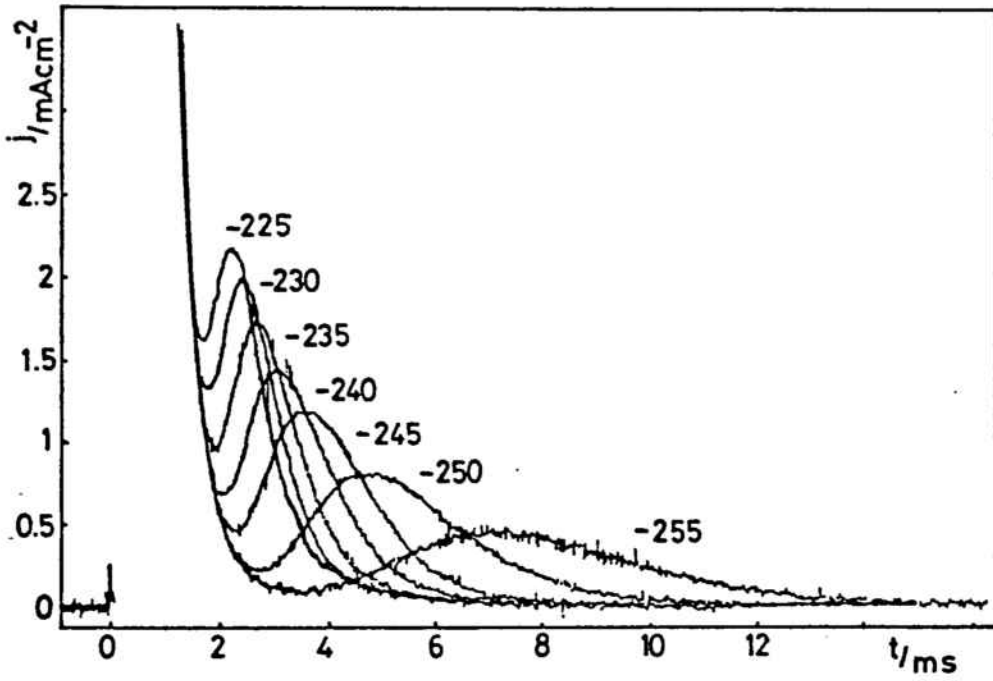


Figura IV.3. Corbes  $i-t$  per a la deposició del complex  $Hg_2Q_2$  a partir d'una dissolució  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  HQ en HAc-NaAc pH de 5,2, en la zona del pic voltamètric  $A_3$ .

d'intensitat ben definit (Figura II.45).

L'anàlisi d'aquestes corbes  $i-t$  segons el model BFT proporciona unes representacions reduïdes  $i/i_m$  vs.  $t/t_m$  que s'ajusten a les previsions per a una nucleació de tipus progressiu (Figura IV.4), amb millors resultats així que el potencial és més positiu, com correspondria al mecanisme proposat.

Pel que fa a les corbes potencial-temps, en la corba corresponent a la deposició completa del complex  $Hg_2(Q-SO_3)_2$  (Figura II.46), es pot observar que l'esglaó que apareix a potencials del pic voltamètric  $A_3$  no presenta el màxim de potencial característic d'un procés de nucleació.

Amb totes aquestes dades experimentals es pot afirmar que la formació d'aquesta segona estructura té lloc amb un mecanisme força complex. Per una banda, el comportament cinètic del pic  $A_3$ , la presència de màxims d'intensitat en les corbes  $i-t$  i la histèresi entre els pics voltamètrics  $A_3/C_3$  semblen correspondre a un procés de nucleació i creixement, però no s'obtenen ni màxims d'intensitat quan s'inverteix el potencial a l'inici d' $A_3$  ni màxims de potencial a les corbes galvanostàtiques. Aquests fets semblen indicar que la nucleació i creixement dels centres no és l'etapa limitant del procés de deposició, al menys en la seva etapa inicial, i es proposa un mecanisme mixt d'adsorció/nucleació que estaria d'acord amb totes les dades experimentals.

A aquest mecanisme prou complex cal afegir-hi a més que les característiques d'aquesta segona monocapa depenen de com s'ha format la primera. A la Figura II.42., que mostra les corbes voltamètriques obtingudes quan es para l'escombrada a diferents potencials de la primera monocapa, es pot veure com les parades a potencials propers al pic  $A_2$  modifiquen la forma d' $A_3$  desplaçant-lo cap a potencials més positius. Si aquest mateix procés es fa potencioestàticament amb un doble pols, primer fins a potencials corresponents al pic  $A_2$  i finalment fins a  $A_3$ , les corbes que s'obtenen (Figura IV.5) ja no presenten màxims d'intensitat, observant-se només en totes elles la presència d'una espatlla. Per tant, si la primera monocapa es deixa créixer més lentament sembla que es forma en una estruc-



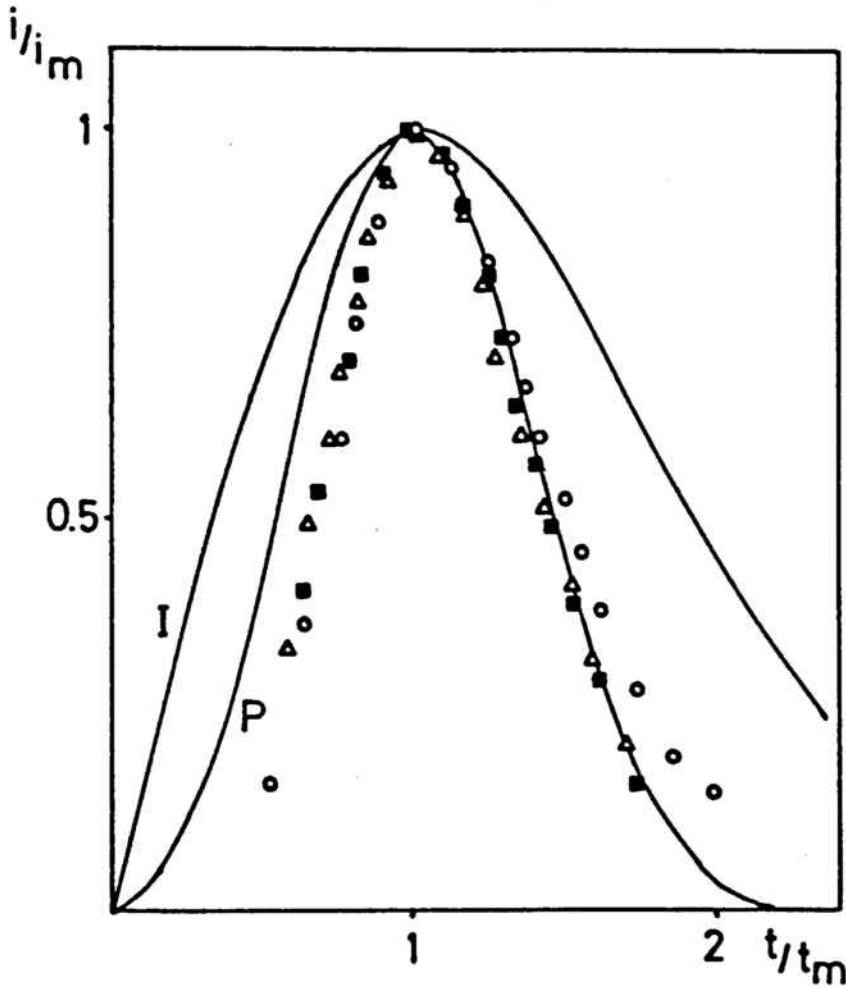


Figura IV.4. Comparació entre les corbes reduïdes experimentals i les previstes pel model BFT. Els potencials són: (o) -252, ( $\Delta$ ) -246 i (■) -239 mV.

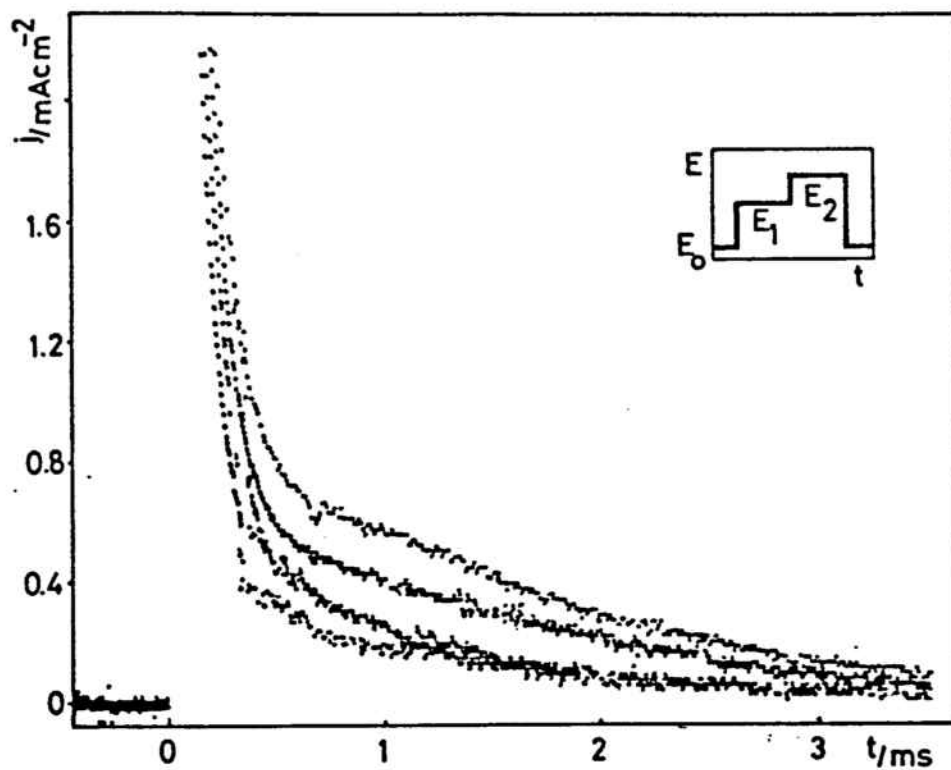
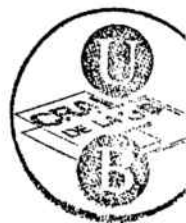


Figura IV.5. Corbes  $i$ - $t$  per a una dissoluci3  $10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  HQ en HAc-NaAc pH =5,2.  $E_0 = -600$  mV,  $t_0 = 5$  s,  $E_1 = -300$  mV,  $t_1 = 15$  s.  $E_2$  de superior a inferior: -220, -230, -240 i -250 mV.



tura encara més compacta que dificulta la formació del quelat  $\text{Hg}_2(\text{Q-SO}_3)_2$  en la segona capa. Encara que sota aquestes condicions les característiques generals del procés són les mateixes que en el cas "normal", probablement el mecanisme no és simplement d'adsorció/nucleació i caldria tenir en compte corrents cinètics de "penetració" [182].

## IV.2. Creixement en múltiples capes: deposició del complex Hg(I)-8-hidroxiquinoleïna.

Al Capítol II s'ha fet l'estudi de la primera estructura que es forma en la deposició del complex Hg(I)-8-hidroxiquinoleïna. Com en els altres compostos analitzats aquest procés de deposició s'inicia amb la formació d'una monocapa mitjançant un mecanisme que, en aquest cas, presenta totes les característiques corresponents a un procés d'adsorció pura. Un cop formada aquesta monocapa, en el voltamograma general de la Figura II.47. apareix un segon pic  $A_2$  que és el corresponent a la nova estructura que ara s'estudiarà detalladament.

### IV.2.1. Estudi voltamètric.

En l'estudi voltamètric del pic  $A_2$  cal esmentar primerament que, per qualsevol condició experimental, aquest pic presenta una càrrega constant de  $33 \pm 2 \mu\text{C cm}^{-2}$ .

Per tal d'establir les característiques generals d'aquest procés s'han efectuat parades de l'escombrada a potencials lleugerament anteriors al pic, observant-se sempre la seva desaparició en temps inferiors als 15 s. Un cop establert el caràcter cinètic d'aquest pic, s'ha analitzat l'efecte de la variació del potencial d'inversió a la zona inicial del pic i, com mostra la Figura IV.6., en tots els casos s'han observat els màxims d'intensitat característics dels processos de nucleació i creixement.

Si es té en compte la càrrega calculada per a la primera monocapa ( $q_{\text{mon}} = 14 \mu\text{C cm}^{-2}$ ), el valor de  $33 \mu\text{C cm}^{-2}$  obtingut per a aquest segon pic suggereix dues estructures possibles per al dipòsit: una segona monocapa amb les molècules del complex  $\text{Hg}_2\text{Q}_2$  amb una altra orientació que permeti una major compacitat, o bé la formació de dues monocapes consecutives amb la mateixa orientació que la primera (els anells aromàtics paral·lels a la superfície electròdica). Per tal d'esbrinar voltamètricament la possibilitat d'aquesta segona estructura, s'ha fet una anàlisi del procés a baixes velocitats d'escombrada, però en cap cas s'ha aconseguit d'ob

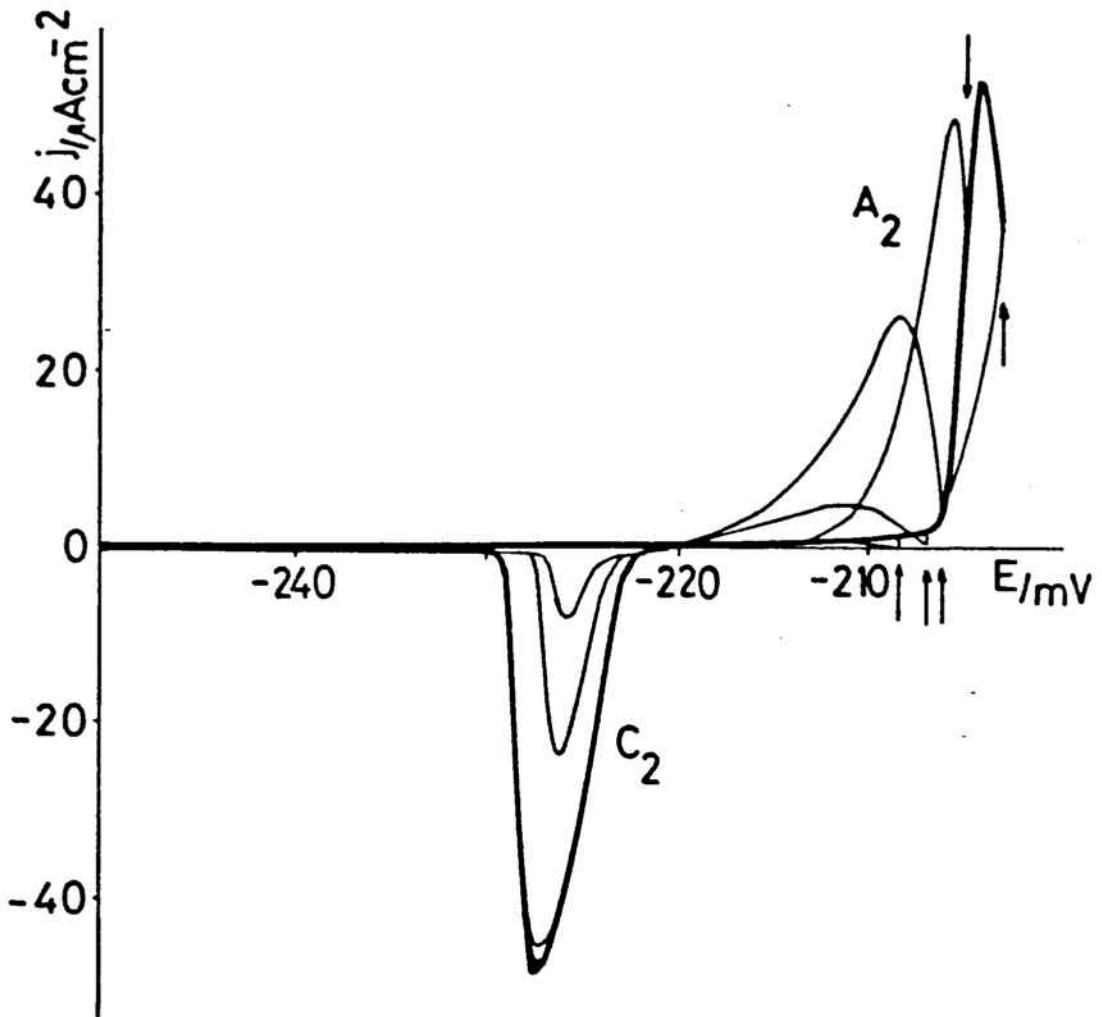


Figura IV.6. Voltamograma cíclic mostrant l'efecte de la variació del potencial d'inversió en el pic voltamètric  $A_2$  a partir d'una dissolució  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  HQ en HAc-NaAc pH = 5,2. Velocitat  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

servar la separació del pic  $A_2$  en un doblet; només per velocitats d'escombrada molt baixes ( $v < 5 \text{ mV s}^{-1}$ ) es pot observar una espatlla al pic anòdic mentre que  $C_2$  apareix també lleugerament modificat. Quan, inversament, la velocitat d'escombrada és molt ràpida tampoc s'observa desdoblament en els pics voltamètrics, però és interessant d'observar la gran modificació que presenten els pics  $A_2$  i  $C_2$  en la seva forma (Figura IV.7.), de manera que l'amplada d' $A_2$  augmenta substancialment així que ho fa la velocitat d'escombrada.

Donat que aquesta anàlisi a diferents velocitats no permet d'establir l'estructura del dipòsit, i considerant a més que aquest pic  $A_2$  correspon a un procés de nucleació i creixement, el pic voltamètric s'ha analitzat amb els criteris que proporciona el model de Bosco i Rangarajan. La Figura IV.8. mostra les corbes obtingudes en l'aplicació d'aquest model; si s'examinen les representacions experimentals obtingudes per a els paràmetres  $I_p$  i  $E_p$  es pot veure que la seva forma està d'acord amb la prevista pel model (Figures I.8. i I.9.), però no passa el mateix amb la representació del paràmetre  $\Delta E_{1/2}$  vs.  $\log v$  ja que, segons preveu el model, quan  $v \rightarrow \infty$   $\Delta E_{1/2}$  hauria de tendir a 0.6 mentre que en el cas experimental  $\Delta E_{1/2}$  augmenta indefinidament amb la velocitat.

Amb les dades obtingudes en aquest estudi voltamètric no es pot assegurar quina de les estructures proposades és la corresponent al dipòsit de  $\text{Hg}_2\text{Q}_2$ . En la deposició de l'oxalat mercuriós a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  en què es forma una monocapa per un mecanisme de nucleació i creixement, l'aplicació del model de Bosco i Rangarajan ha conduït a un bon resultat; en el present cas, els criteris no permeten de fer cap afirmació concloent respecte a l'estructura del dipòsit però, en qualsevol cas, sí que semblen indicar que no es forma una única monocapa.

#### IV.2.2. Estudi potenciostàtic i galvanostàtic.

La Figura IV.9. mostra una família de corbes  $i-t$  obtingudes a la zona del pic voltamètric  $A_2$ , totes elles amb la forma característica dels processos de nucleació i creixement. La càrrega calculada sota aquestes corbes té un valor constant de  $34 \pm 4 \mu\text{C cm}^{-2}$ , congruent amb la calcu-

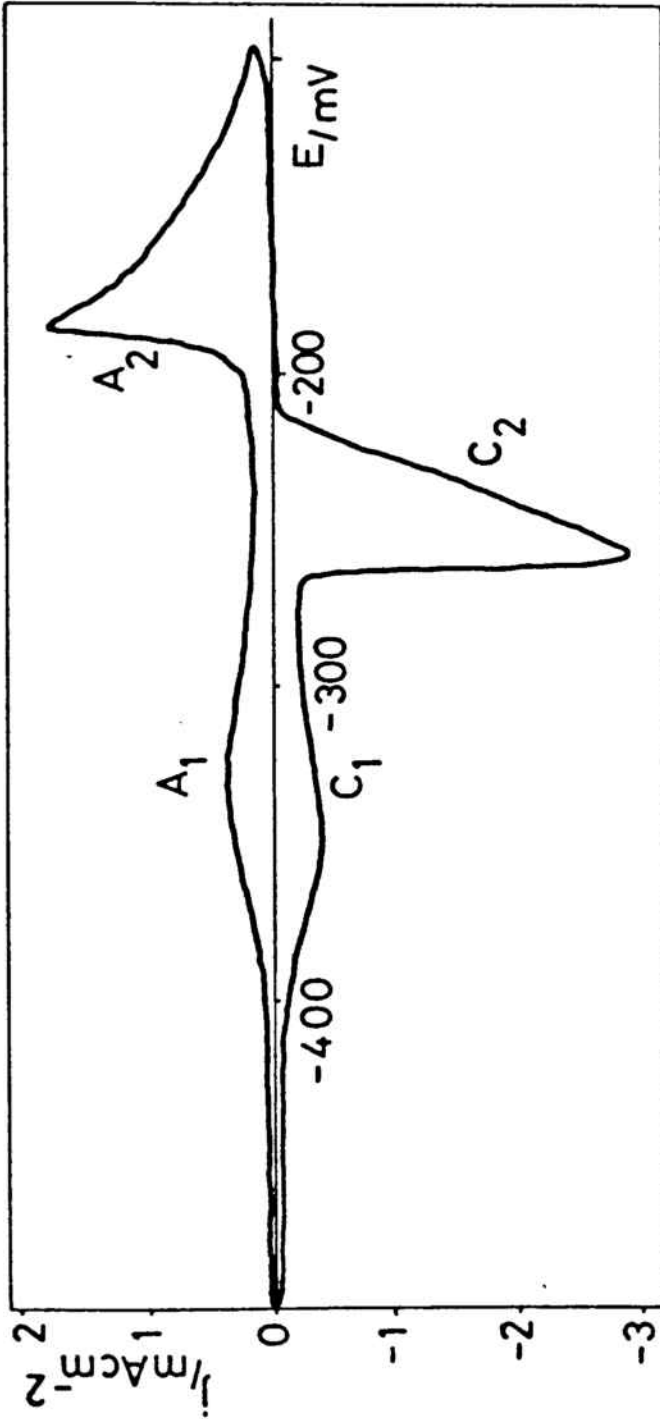
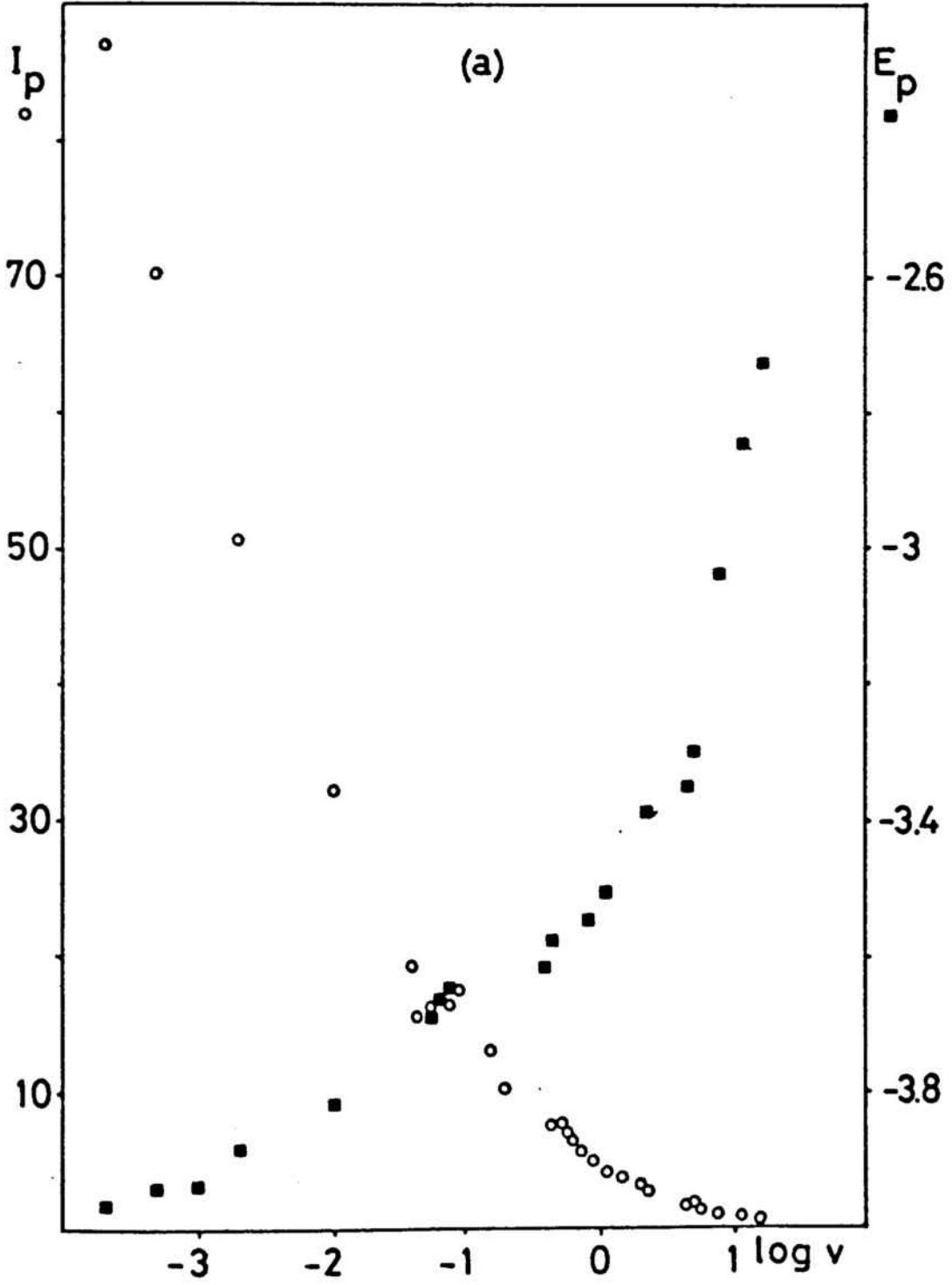


Figura IV.7. Voltamograma cíclic del mercuri en una dissolució  $10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  HQ en HAC-NaAc pH = 5,2. Velocitat  $1 \text{ V s}^{-1}$ .





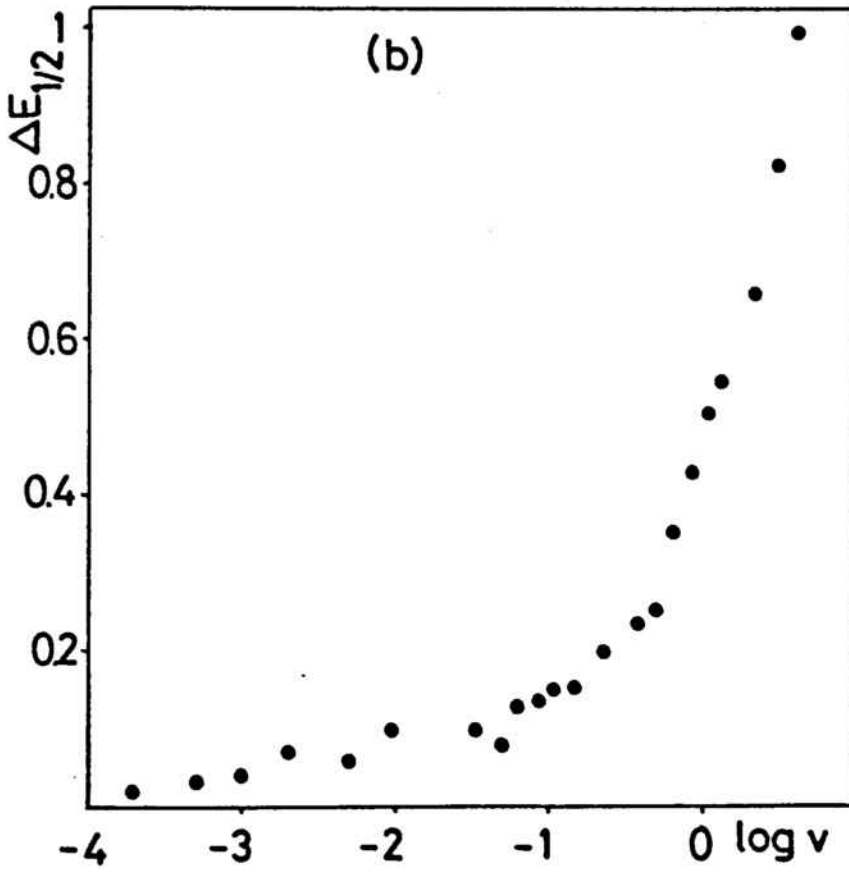


Figura IV.8. Representació dels paràmetres adimensionals  $I_p$ ,  $E_p$  i  $\Delta E_{1/2}$  vs.  $\log v$ .

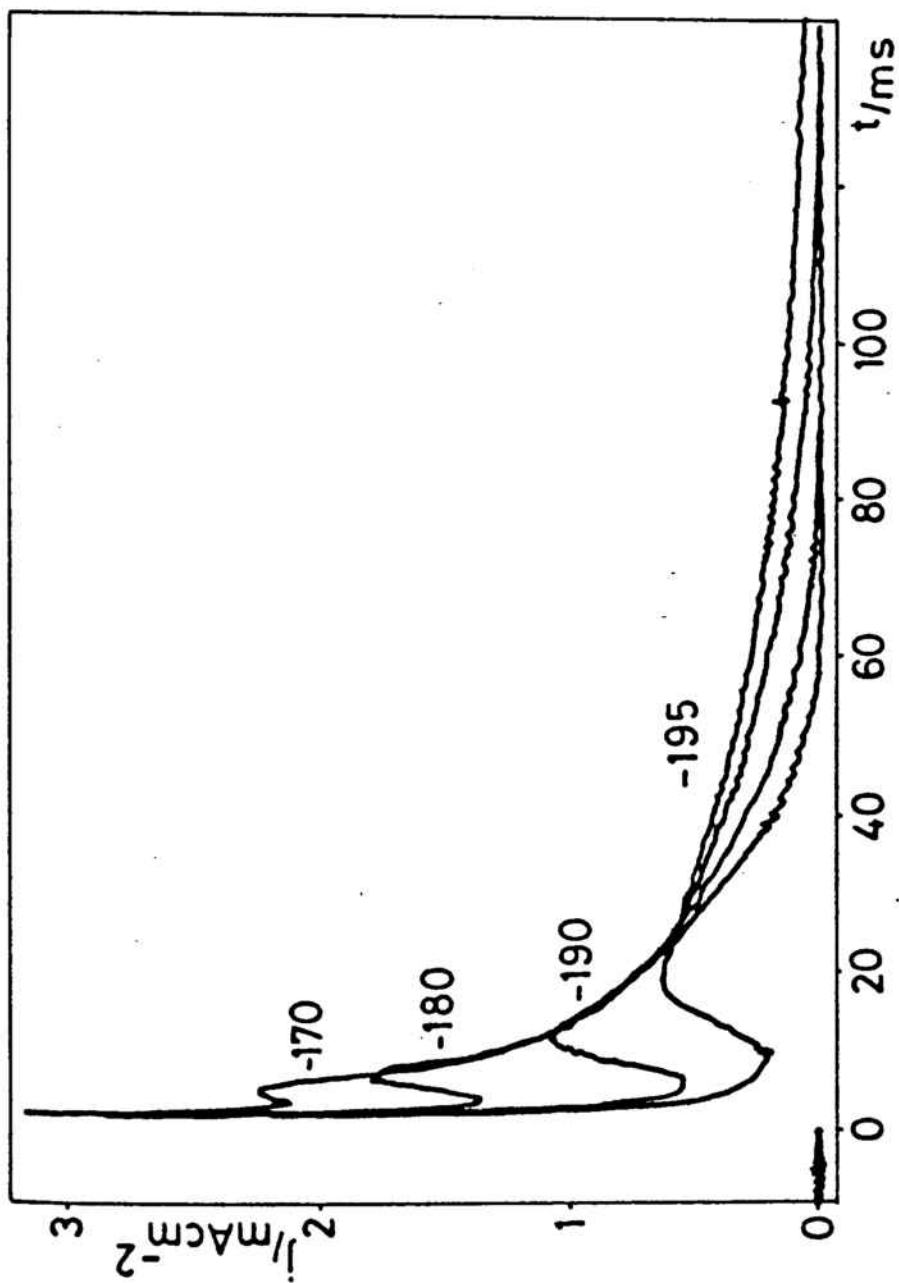


Figura IV.9. Família de corbes  $i-t$  obtingudes en la zona del segon pic vol-tamètric, als potencials indicats en mV. Potencial inicial  $-600$  mV.

lada a partir del mètode potenciodinàmic.

L'anàlisi d'aquestes corbes s'ha iniciat aplicant el model BFT per a la formació d'una simple monocapa de producte. La Figura IV.10. mostra les representacions de  $\log i_m$  i  $\log t_m$  vs. E obtingudes per a tot l'interval de potencials analitzat. Com es pot veure a la Figura, s'obtenen dues representacions lineals de manera que en cada una d'elles es compleix la relació  $\partial \log i_m / \partial E = - \partial \log t_m / \partial E$  prevista per aquest model per a un procés de nucleació i creixement bidimensional. Pel que fa al producte  $i_m t_m$ , el valor obtingut és constant, com preveu el model, però diferent en les dues regions lineals; així, en la zona de potencials més positius aquest producte és de  $10,2 \pm 0,6 \mu\text{C cm}^{-2}$ , mentre que en l'altre tram el seu valor és de  $12,6 \pm 0,7 \mu\text{C cm}^{-2}$ . Com s'ha vist al Capítol I, per a un procés de nucleació i creixement bidimensional el model BFT preveu per a la relació  $i_m t_m / q_{\text{mon}}$  uns valors de 0,61 i 1,03 per a una nucleació instantània i progressiva, respectivament. Si aquesta relació es calcula pel present cas amb els dos productes  $i_m t_m$  i considerant una càrrega de  $33 \mu\text{C cm}^{-2}$ , els valors obtinguts són de 0,31 i 0,38, essent curiosament el primer la meitat de l'esperat per a una nucleació de tipus instantani.

La Figura IV.11. mostra la comparació entre les corbes reduïdes  $i/i_m$  vs.  $t/t_m$  obtingudes experimentalment i les previstes pel model BFT. Pel que fa a les parts ascendents de les corbes, el comportament d'aquest procés és el mateix observat en la deposició de l'oxalat mercuriós a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ , ja que la nucleació evoluciona de progressiva a instantània així que el potencial es fa més positiu. En canvi, un cop passat el màxim, els punts experimentals no coincideixen amb cap dels dos tipus de nucleació, ja que les parts descendents de les corbes experimentals són més lentes que les previstes per aquest model.

Un altre comportament particular d'aquest procés es pot observar quan s'efectua una reducció sota condicions potencioestàtiques: quan la pel·lícula es redueix parcialment (Figura IV.12.a.), la càrrega de reducció disminueix així que augmenta el temps del pols potencioestàtic anòdic, mentre que sota condicions de reducció total la càrrega és constant i a més es poden observar els màxims d'intensitat (Figura IV.12.b.).

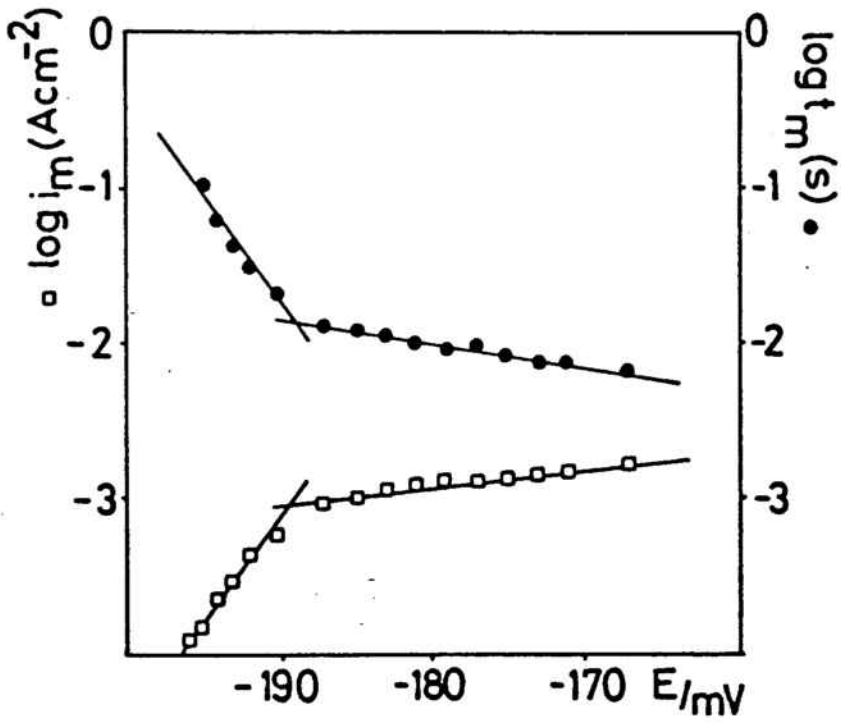


Figura IV.10. Representació de  $\log i_m$  i  $\log t_m$  vs. el potencial.

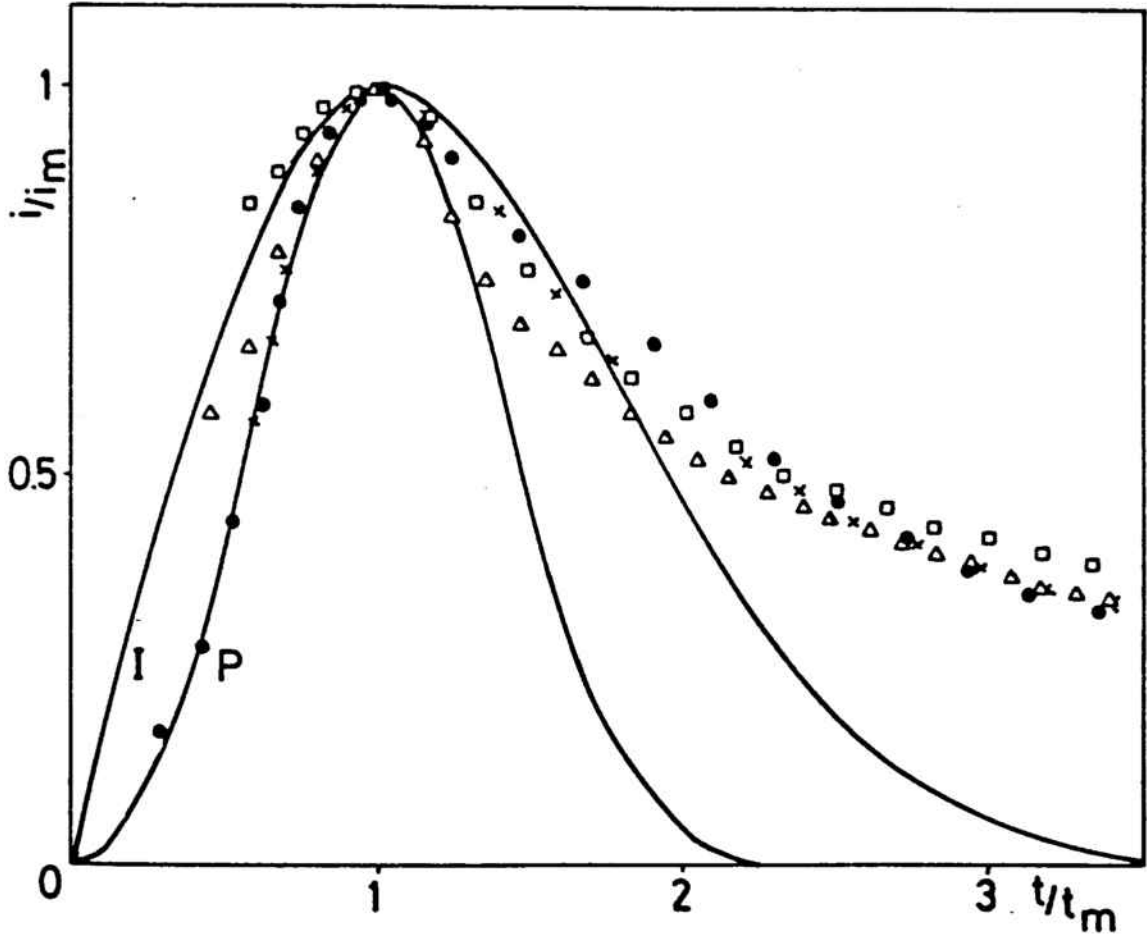
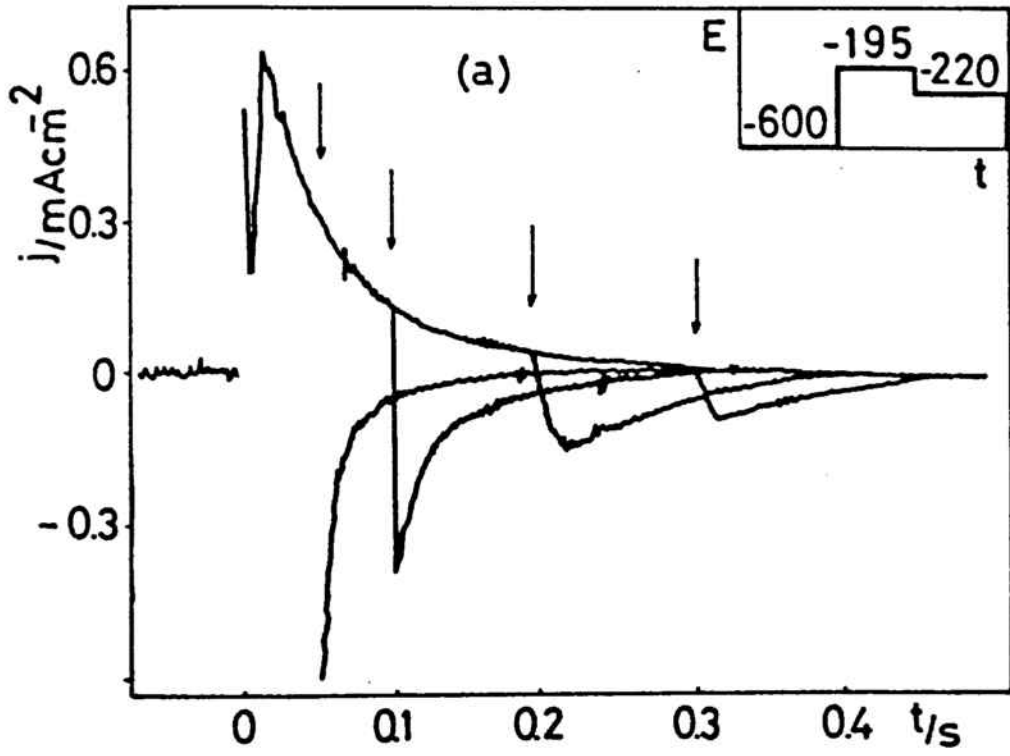


Figura IV.11. Comparació entre les corbes reduïdes experimentals i les previstes pel model BFT per a un procés de nucleació i creixement 2D. Potencials: (□) -173, (Δ) -183, (x) -187 i (●) - 194 mV.



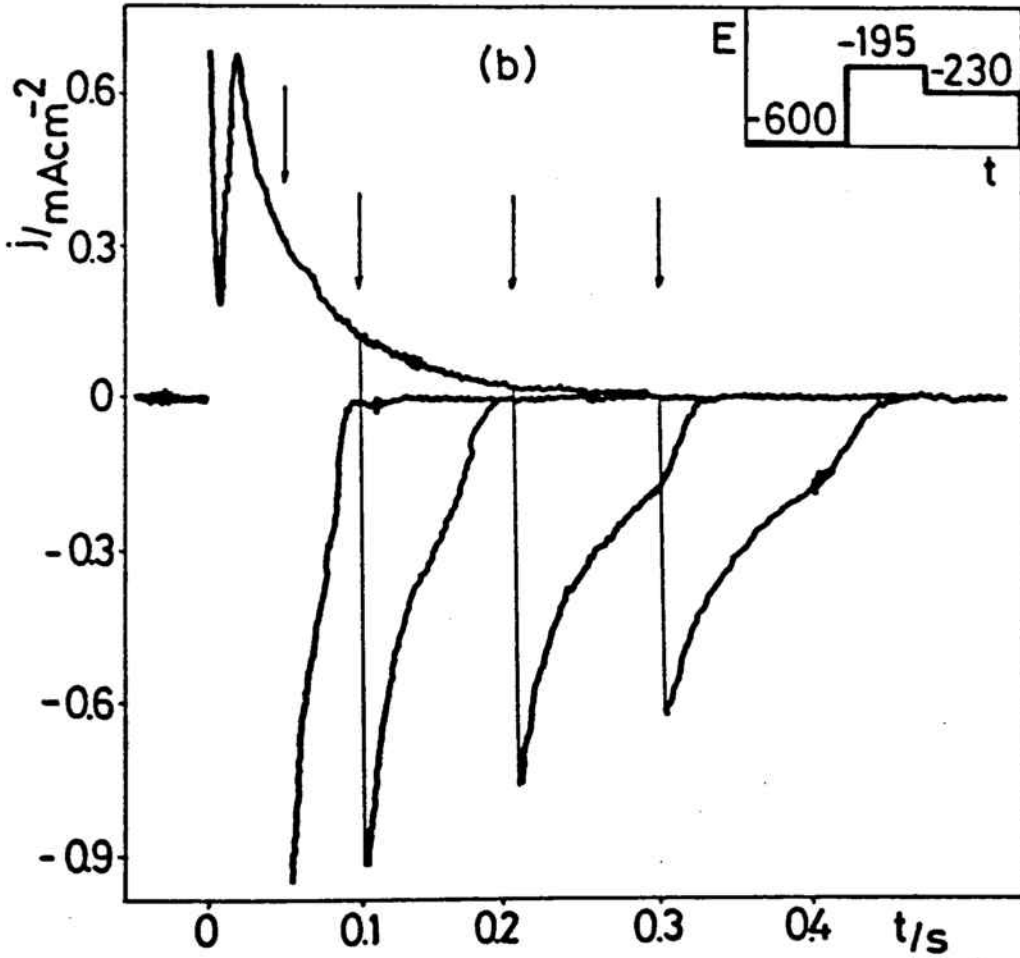


Figura IV.12. Reducció potenciostàtica de la pel·lícula de  $\text{Hg}_2\text{Q}_2$  a partir d'una dissolució  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  HQ en HAc-NaAc pH = 5,2. Perfil de potencial indicat a la Figura.

Com s'ha pogut veure en aquest treball i en molts exemples de la bibliografia [11,19,132-143], l'aplicació del model BFT en aquells casos en què es forma una monocapa de producte sol conduir a uns resultats concloents. En la deposició del complex  $Hg_2Q_2$  no sembla raonable pensar que els resultats voltamètrics i la dependència temporal de la resposta electroquímica puguin correspondre a la formació d'una única monocapa de complex. Per tot això, sembla que el comportament d'aquest sistema es podria explicar millor considerant un creixement en cascada o múltiples capes.

Donat que en aquest cas només es formarien dues monocapes consecutives, a partir de l'equació (110) es poden simular les corbes  $i-t$  que s'obtidrien segons els valors relatius de les constants  $\beta_1$  i  $\beta_2$  d'ambdues monocapes. La Figura IV.13. mostra les corbes individuals i la total que s'obtidrien per a una nucleació progressiva amb  $\beta_1 = \beta_2$ . Segons aquesta Figura, quan les constants de creixement de les dues monocapes són molt similars s'observa una corba amb un únic màxim potencioestàtic, una part ascendent coincident pràcticament amb la de la primera monocapa i una part descendent molt més lenta. Una corba d'aquest tipus explicaria el fet esmentat que, a temps curts, la relació  $i_m t_m / q_{mon}$  sigui la meitat de la prevista per a una nucleació instantània, i també el fet que les representacions reduïdes s'ajusten al model en la part ascendent però no en la descendent.

Pel que fa a les corbes potencial-temps, a la Figura II.50. s'ha vist que l'esglaó corresponent a aquesta segona estructura presenta el màxim de potencial típic dels processos de nucleació, però les corbes no permeten d'extreure cap més informació referent al mecanisme del procés.

Per tant, en la deposició del complex  $Hg_2Q_2$  les dades electroquímiques no permeten d'establir tant clarament com en els altres casos estudiats l'estructura del dipòsit, però de totes maneres sembla que els resultats experimentals estan més d'acord amb la formació d'una estructura formada per dues monocapes consecutives. A més, la càrrega de  $33 \mu C cm^{-2}$  sembla ésser massa elevada per a correspondre a una única monocapa, encara



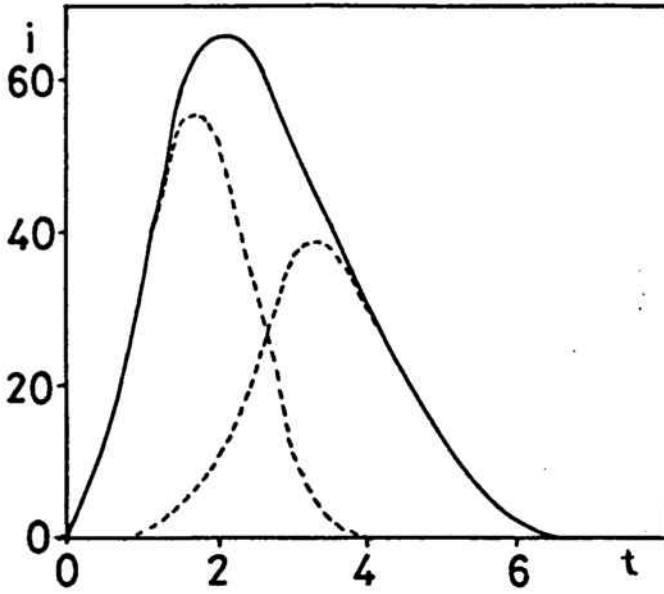


Figura IV.13. Corbes i-t individuals i total obtingudes a partir de l'equació (110) considerant  $\beta_1 = \beta_2$ .

que la capa sigui molt més compacta.

#### IV.2.3. Estudi de la transformació de fase.

En altres casos on una capa formada per un procés de nucleació creix damunt una monocapa adsorbida hi sol haver una transformació de fase preliminar a la formació de la segona estructura. En l'estudi de la deposició del HgS sobre mercuri [136,140] les dades voltamètriques i de capacitats revelen l'existència d'un canvi de fase que depèn de la temperatura, de manera que la transformació només és visible entre 271 i 298 K.

En aquesta deposició del  $\text{Hg}_2\text{Q}_2$  a 298 K la possibilitat d'un canvi de fase ha estat investigada, però no s'han trobat proves de la seva existència. De totes maneres, quan l'escombrada s'inverteix a potencials molt inicials del pic  $A_2$  els voltamogrames presenten la forma que s'ha observat en processos mixts d'adsorció/nucleació (Figures II.33-35). Aquest fet es veu confirmat per la forma de les corbes  $i-t$  obtingudes en aquest interval de potencials (Figura IV.14.), corbes que presenten l'espalla pròpia d'aquest tipus de processos, i també per l'arrodoniment que s'observa en el màxim de potencial de les corbes galvanostàtiques.

Per tant, en aquest cas sembla que la transformació de fase no té lloc a fi de completar la primera estructura, sinó a recobriments molt baixos de la segona. En tot cas l'existència d'aquest canvi de fase s'haurà de confirmar fent una anàlisi del procés a diferents temperatures o també possiblement canviant l'electròlit suport.

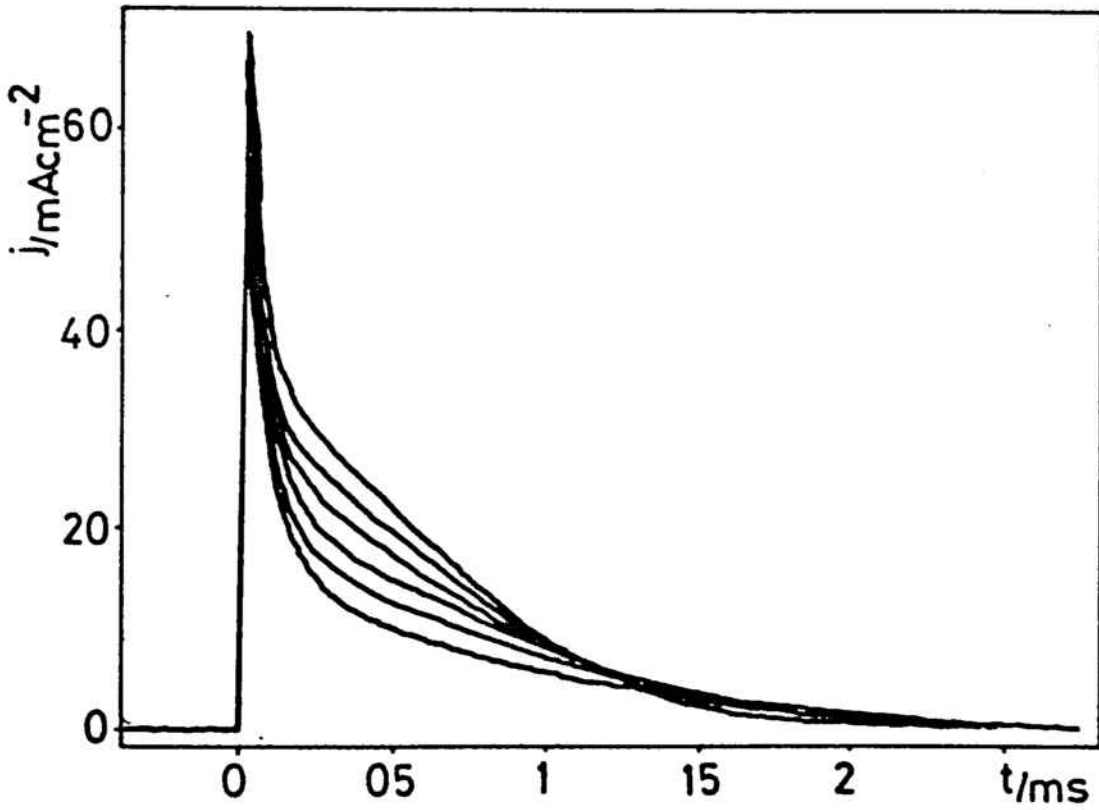


Figura IV.14. Família de corbes  $i-t$  obtingudes a la zona inicial del pic voltamètric  $A_2$  a partir d'una dissolució  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  HQ en HAc-NaAc pH = 5,2. Potencials, en mV: -300 (corba inferior), -280, -260, -240, -220 i -200. Potencial inicial -600 mV.

IV.3. Creixement en múltiples capes: deposició de l'oxalat mercuriós a  
pH = pK<sub>a1</sub> de l'àcid oxàlic.

Quan s'ha fet l'estudi de la formació de la monocapa d'oxalat mercuriós, el voltamograma obtingut a pH = pK<sub>a1</sub> de l'àcid oxàlic (Figura II.24.) ja ha permès d'observar que les estructures que es formen després de la monocapa en aquest cas són diferents de les obtingudes a pH's inferiors o superiors. Per aquest motiu, la resposta obtinguda per a la dissolució (F) de la Taula II.2. s'estudiarà ara independentment de les altres, que s'analitzaran posteriorment.

IV.3.1. Estudi voltamètric.

La Figura IV.15 mostra un voltamograma general obtingut per a aquest valor de pH, on els pics anòdics A<sub>2</sub> i A<sub>3</sub> són els corresponents a aquesta segona estructura. La càrrega que s'ha calculat voltamètricament per a aquests dos pics és constant i amb uns valors de 84 ± 5 i 116 ± 7 μC cm<sup>-2</sup>, per a A<sub>2</sub> i A<sub>3</sub> respectivament. Tenint en compte la càrrega de la primera monocapa, 73 μC cm<sup>-2</sup>, aquests valors suggereixen la formació d'altres dues monocapes consecutives d'oxalat mercuriós.

En aquesta mateixa Figura IV.15. es pot veure la influència que el potencial d'inversió té en la forma i posició dels pics de reducció. Observant aquests pics catòdics cal esmentar que mentre l'escombrada s'inverteix en el marge de potencials del pic A<sub>2</sub> apareixen sempre tres pics de reducció, no desapareixent C<sub>1</sub> fins que s'inverteix el potencial ben entrats en A<sub>3</sub>. Quan el límit de l'escombrada es varia a la part inicial del pic A<sub>2</sub> (Figura IV.16.) també s'observa l'aparició simultània dels pics C<sub>2</sub> i C<sub>3</sub>, per molt negatiu que sigui el potencial d'inversió. Per a completar aquest estudi dels pics de reducció s'ha variat la velocitat de l'escombrada negativa fent-la més elevada per a evitar la reorganització del dipòsit o més lenta per a aconseguir una major separació, però en cap condició els tres pics catòdics apareixen ben separats. Així que s'augmenta la velocitat de l'escombrada negativa els pics catòdics apareixen més propers, fins que a velocitats superiors als 50 mV s<sup>-1</sup> s'observa ja un únic pic qualsevol que sigui el potencial d'inversió; si la velocitat de

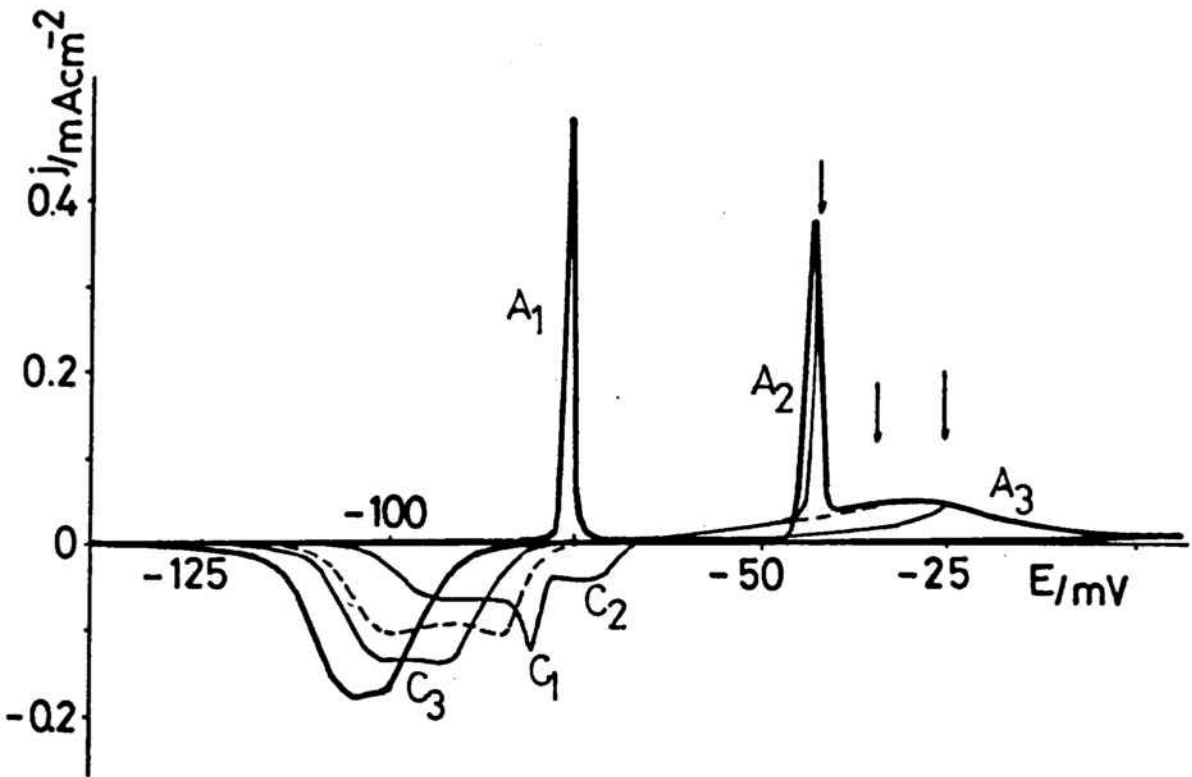


Figura IV.15. Voltamograma que mostra els pics de reducció obtinguts invertint el potencial en diferents punts dels pics  $A_2$  i  $A_3$  per a la dissolució (F). Velocitat  $10\text{ mV s}^{-1}$ .

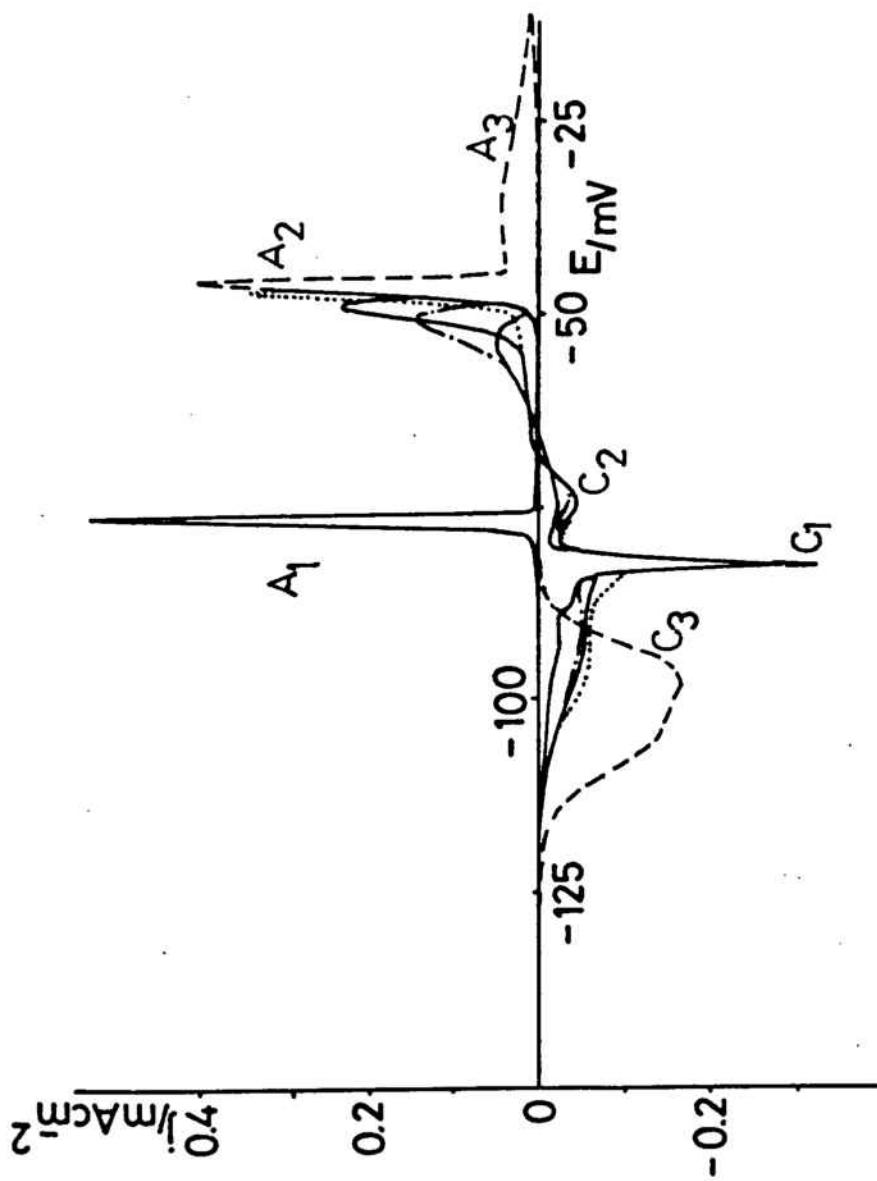


Figura IV.16. Voltamograma que mostra l'efecte del potencial d'inversió a l'inici del pic  $A_2$  per a la dissolució (F). Velocitat  $10\ mV\ s^{-1}$ .

reducció és baixa els tres pics es poden observar més separats, però sempre simultanis.

Aquesta tècnica potenciodinàmica permet doncs diferenciar la formació de dues estructures diferents però, tal com s'observa als voltamogrames, les dues capes es comencen a formar simultàniament, creixent una més ràpidament que l'altra i reduint-se també d'una forma simultània de manera que amb aquesta tècnica no és possible d'observar els dos processos separats.

Pel que fa a les característiques dels pics anòdics  $A_2$  i  $A_3$ , a la Figura IV.16. ja s'ha vist que el pic  $A_2$  presenta les característiques d'un procés de nucleació i creixement, ja que sempre s'obtenen màxims d'intensitat anòdica a l'escombrada negativa. El caràcter cinètic dels dos pics queda reflectit a la Figura IV.17.. En aquesta Figura és interessant d'observar que primerament només comença a disminuir  $A_2$  i mentre això passa s'obté un únic pic de reducció, mentre que quan desapareix  $A_3$  el pic de reducció és sempre un doblet, més ben definit que el que s'obté amb una escombrada normal.

Amb aquesta tècnica voltamètrica es pot observar clarament la formació de tres monocapes diferents d'oxalat mercuriós, però la tècnica és incapaç de separar la seva reducció ja que aquesta sembla tenir lloc d'una forma més o menys simultània a les tres estructures.

#### IV.3.2. Estudi potenciodinàmic.

La Figura IV.18. mostra dues famílies de corbes intensitat-temps obtingudes a l'interval de potencials dels pics voltamètrics  $A_2$  i  $A_3$ , presentant totes elles un únic màxim d'intensitat. Les corbes obtingudes a la zona de potencials més negatius (Figura IV.18.a.) presenten la forma usual d'un procés de nucleació i creixement, excepte que la part final descendent no arriba a intensitat zero fins a temps molt elevats. En canvi, en les corbes obtingudes a potencials més positius (Figura IV.18.b) s'observa un clar canvi de pendent a la part final descendent, essent a partir d'ací la caiguda molt més lenta.

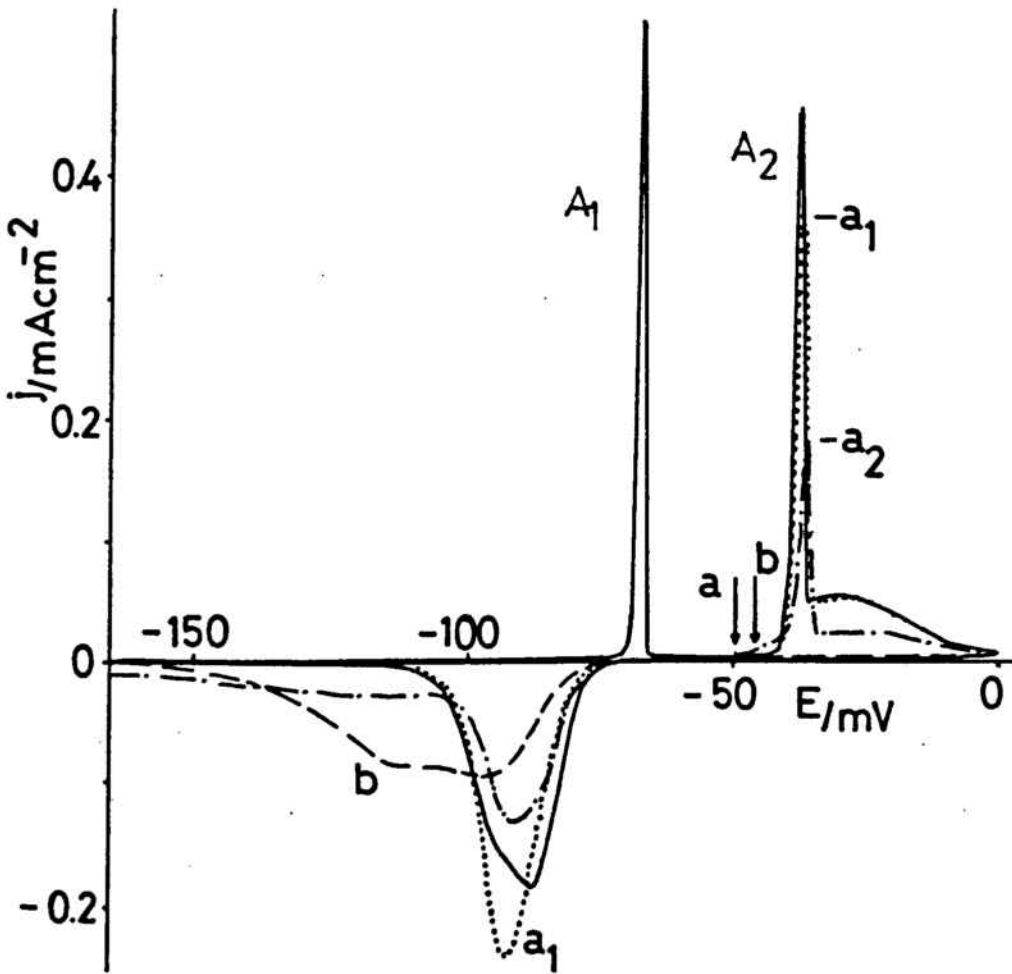


Figura IV.17. Voltamograma mostrant l'efecte de diferents parades de potencial per a la dissolució (F). (.....) (a)  $t = 30$  s; (-.-.-) (a)  $t = 60$  s; (---) (b)  $t = 30$  s.



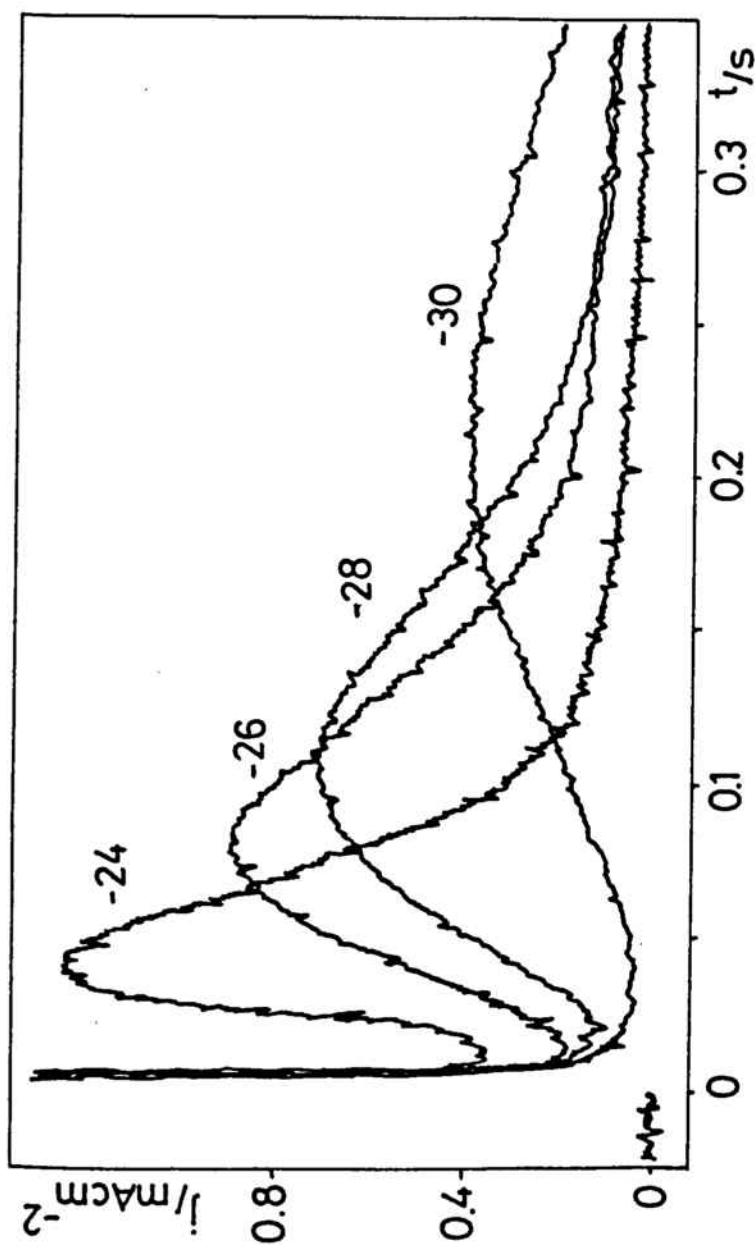


Figura IV.18.a.a. Família de corbes  $i-t$  obtingudes a la zona de potencials dels pics voltamètrics  $A_2$  i  $A_3$  per a la dissolució (F), als potencials indicats en mV.

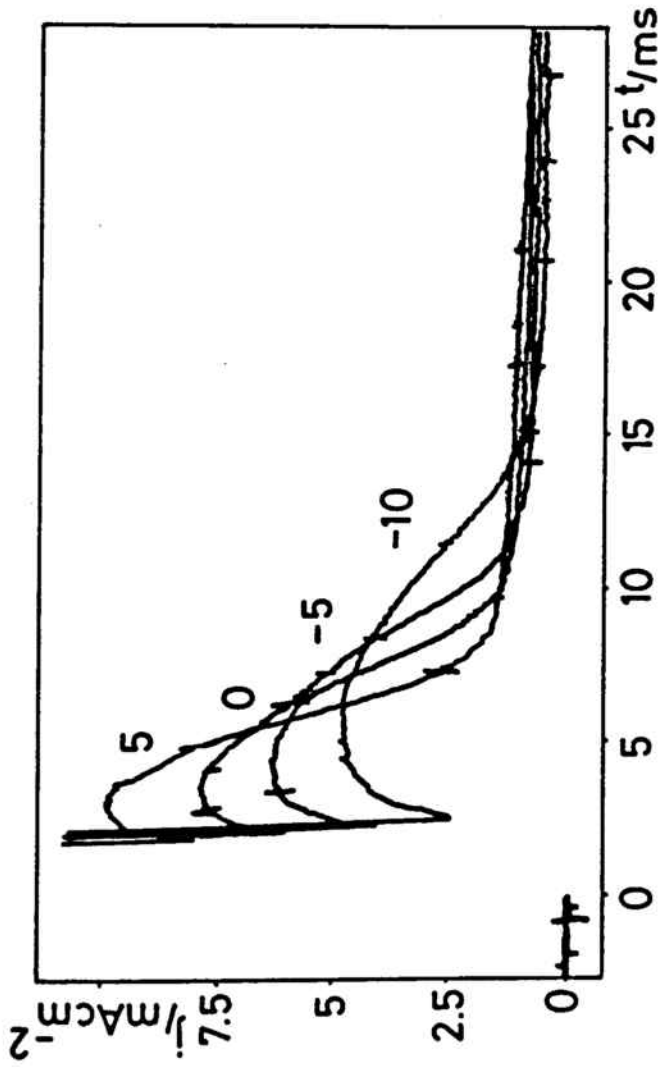


Figura IV.18.b. Família de corbes  $i-t$  obtingudes per a la dissolució (F) en la zona de potencials més positius del pic voltamètric  $A_3$ .

Les representacions  $\log i_m$  i  $\log t_m$  front el potencial (Figura IV.19.) mostren en aquest cas dues regions lineals clarament diferenciades amb pendents de  $(10 \pm 2)^{-1}$  i  $(21 \pm 3 \text{ mV})^{-1}$  respectivament, complint-se en cada una d'elles la relació prevista pel model BFT  $\partial \log i_m / \partial E = - \partial \log t_m / \partial E$ .

Donat que aquests màxims potencioestàtics inclouen realment la formació de dues estructures, les representacions reduïdes obtingudes per a aquest procés (Figura IV.20.) aporten poques dades sobre el seu mecanisme, ja que les parts ascendents de les corbes semblen correspondre a una nucleació progressiva, mentre que les descendents són més properes a una instantània. Com en la deposició del complex  $\text{Hg}_2\text{O}_2$ , es poden simular les corbes  $i-t$  que s'obtidrien per a un creixement en múltiples capes del dipòsit de  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  per a diferents relacions entre les constants de creixement  $\beta_1$  i  $\beta_2$ . Si es defineix  $\gamma = \beta_1 / \beta_2$ , a partir de l'equació (110) es pot examinar l'efecte de  $\gamma$  en la forma de les corbes intensitat-temps. La Figura IV.21. mostra les corbes calculades per a diferents valors de  $\gamma$ . Com es pot observar en aquestes Figures, així que  $\gamma$  esdevé més petita les corbes perden el segon màxim i tendeixen a la forma límit corresponent al creixement instantani de les dues monocapes. Contràriament, quan els valors de  $\gamma$  són elevats els dos màxims apareixen tan separats que és impossible observar-los els dos alhora amb la mateixa escala de temps.

Comparant aquestes corbes  $i-t$  simulades amb les experimentals de la Figura IV.18. es pot concloure que les dues monocapes comencen a créixer al mateix temps, fet que estaria d'acord amb els resultats voltamètrics, però la dependència de les seves constants de creixement amb el potencial és molt diferent. Així, en la zona de potencials més negatius (Figura IV.18.a.) les dues monocapes semblen tenir unes constants de creixement molt similars i la corba obtinguda correspon a la seva formació simultània. Quan el potencial esdevé més positiu (Figura IV.18.b.), la constant de creixement de la segona monocapa es veu molt més afectada per aquest canvi que la constant de la primera, de manera que el seu creixement és molt més lent i els dos màxims d'intensitat apareixen molt separats en el temps.

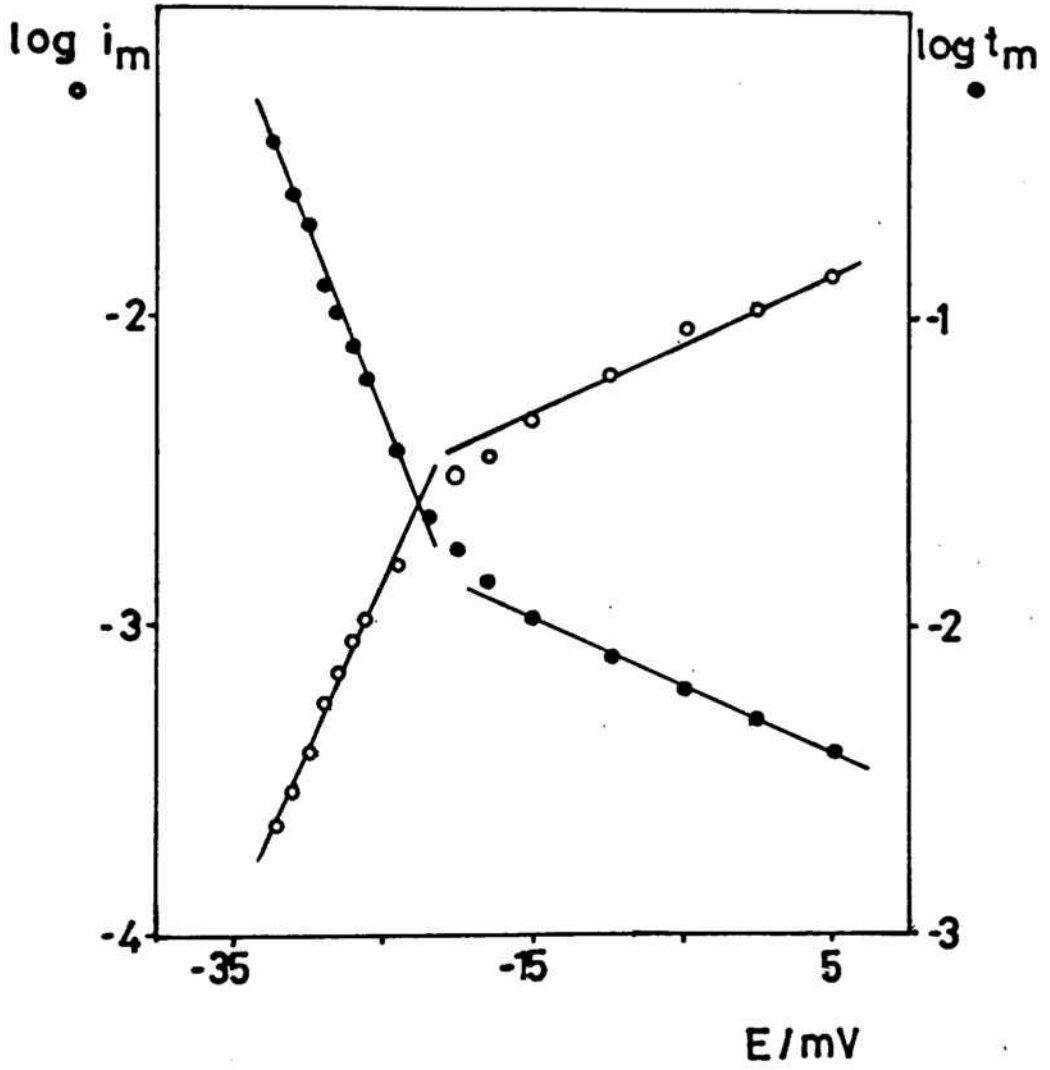


Figura IV.19. Representació del  $\log i_m$  i  $\log t_m$  front el potencial per a la dissolució (F).

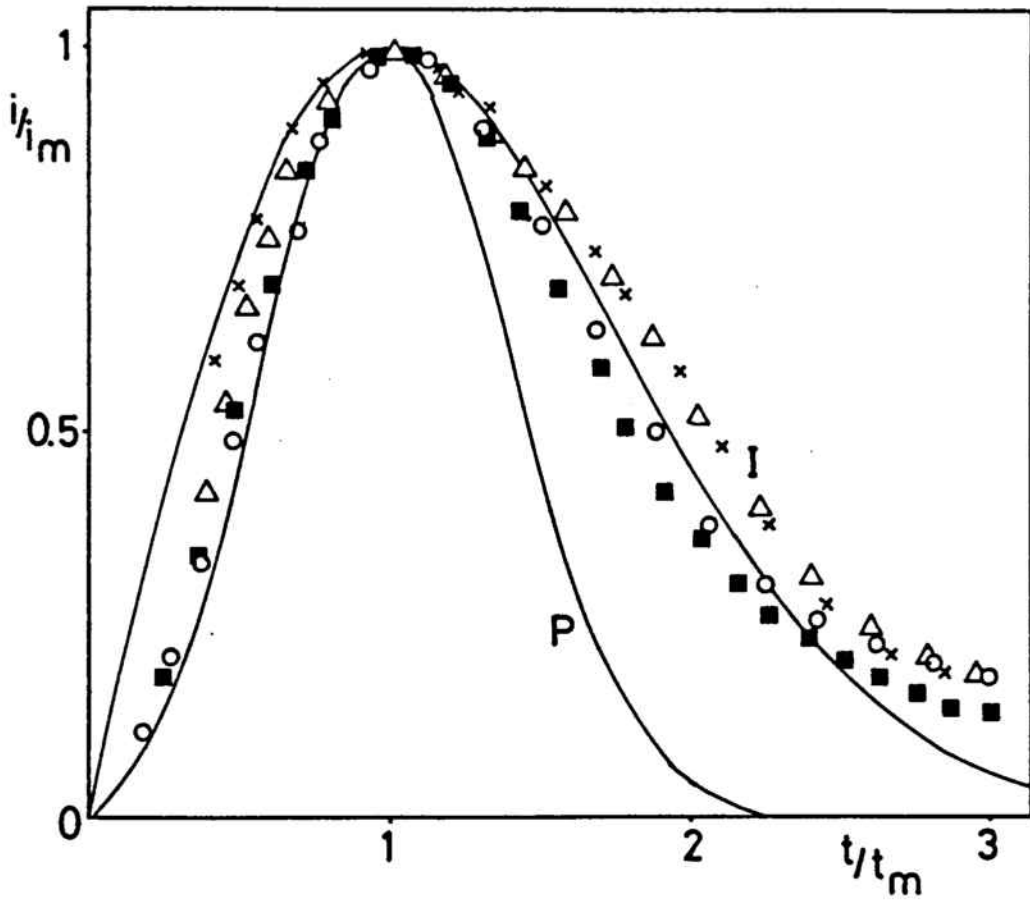


Figura IV.20. Comparació entre les corbes reduïdes experimentals i les previstes pel model BFT. Potencials, en mV: (x) -15, ( $\Delta$ ) -20, ( $\blacksquare$ ) -28 i ( $\circ$ ) -31.

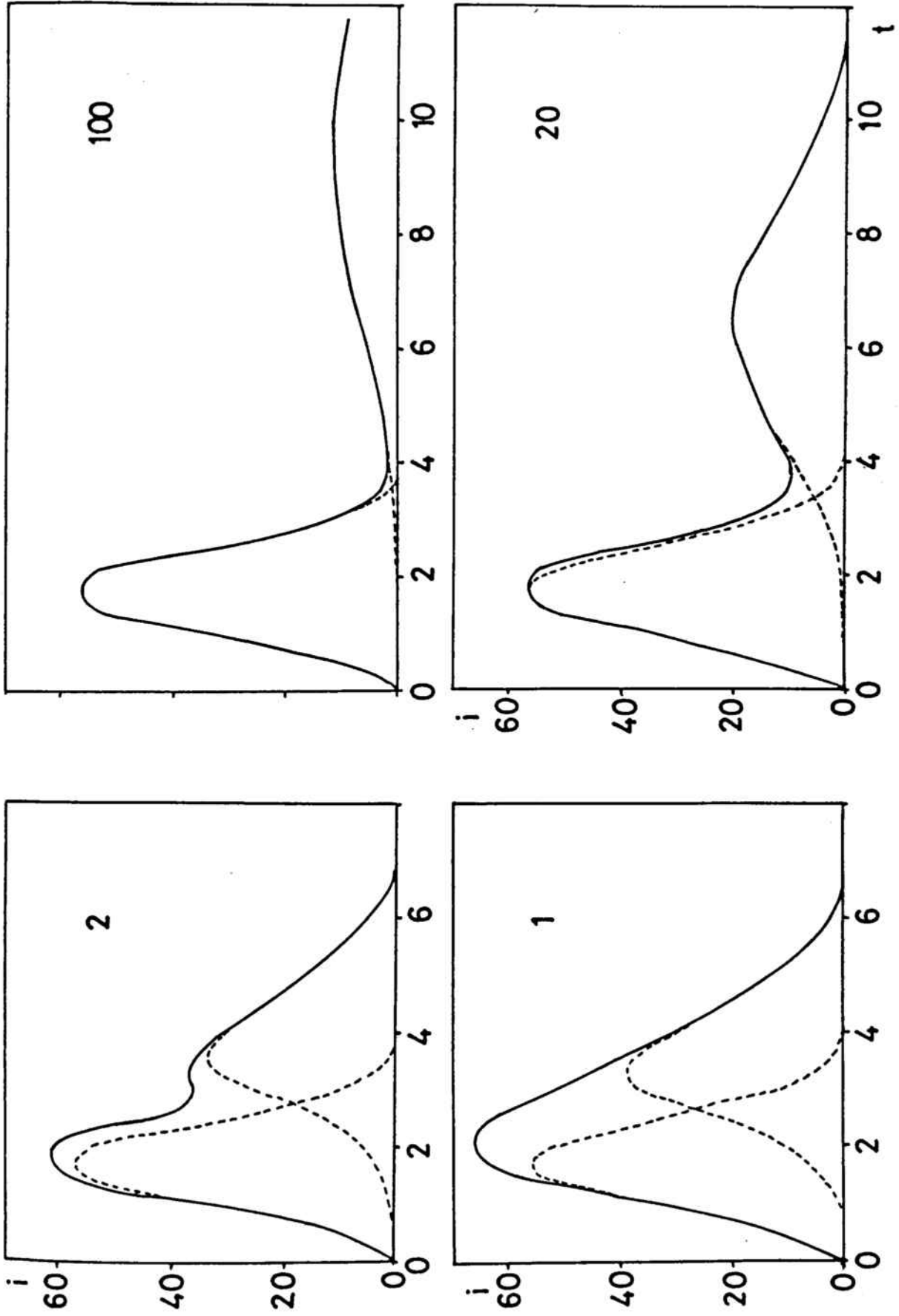


figura IV.21. Corbes  $i-t$  simulades a partir de l'equació (110) pels valors de  $\chi$  indicats a les figures.

### IV.3.3. Estudi galvanostàtic.

La tècnica galvanostàtica sí que permet una clara diferenciació de les tres estructures que es formen en la deposició de l'oxalat mercuriós en aquest medi. A la Figura II.39. que correspon a la deposició completa, es poden observar clarament els màxims de potencials característics dels processos de nucleació que presenten el segon i tercer esglaó. La càrrega calculada per al segon salt és de  $87 \pm 7 \mu\text{C cm}^{-2}$ , valor que concorda amb el calculat voltamètricament per a la segona monocapa.

El fet que aquest segon salt galvanostàtic es presenti sempre ben definit permet d'analitzar-lo amb el model desenvolupat per Hills i col. [101] per a l'estudi galvanostàtic dels processos de nucleació i creixement bidimensionals. En primer lloc s'ha calculat el valor del recobriment al punt mínim de les corbes i en tots els casos s'ha obtingut un valor proper al 0,39 que preveu el model per a una nucleació instantània (equació (34)). Considerant aquest tipus de nucleació s'han calculat els valors del paràmetre  $\beta_0$  per a diferents densitats de corrent segons l'equació (33), i s'ha analitzat la relació entre  $\beta_0$  i el potencial a partir de la representació  $\log \beta_0$  vs. E (Figura IV.22.). Tal com preveu el model si el creixement dels nuclis és l'etapa determinant del procés, els punts ascendents (●) i descendents (○) de les corbes han de seguir una línia comuna per qualsevol densitat de corrent. En aquesta Figura es pot veure que això es compleix fins a les densitats de corrent més elevades en què la part ascendent és massa ràpida per a considerar que el creixement és l'únic factor controlant del procés. La línia comuna que s'ha traçat per a les tres densitats de corrent, i que és una mica més inclinada que la que correspondria a cada corrent individualment, presenta un pendent de  $(6 \pm 1 \text{ mV})^{-1}$ , (els pendents per a cada densitat de corrent individualment són de  $(7 \pm 1 \text{ mV})^{-1}$ ).

La Figura IV.23. mostra la representació semilogarítmica de la densitat de corrent aplicada front el potencial del mínim de les corbes potencial-temps; el pendent d'aquesta representació és de  $(11 \pm 2 \text{ mV})^{-1}$  que, segons l'equació (32), implica un valor de  $\partial \log \beta_0 / \partial E = (5,5 \pm 1 \text{ mV})^{-1}$ , mentre que si aquest valor es deriva de les dades potenciostàti-

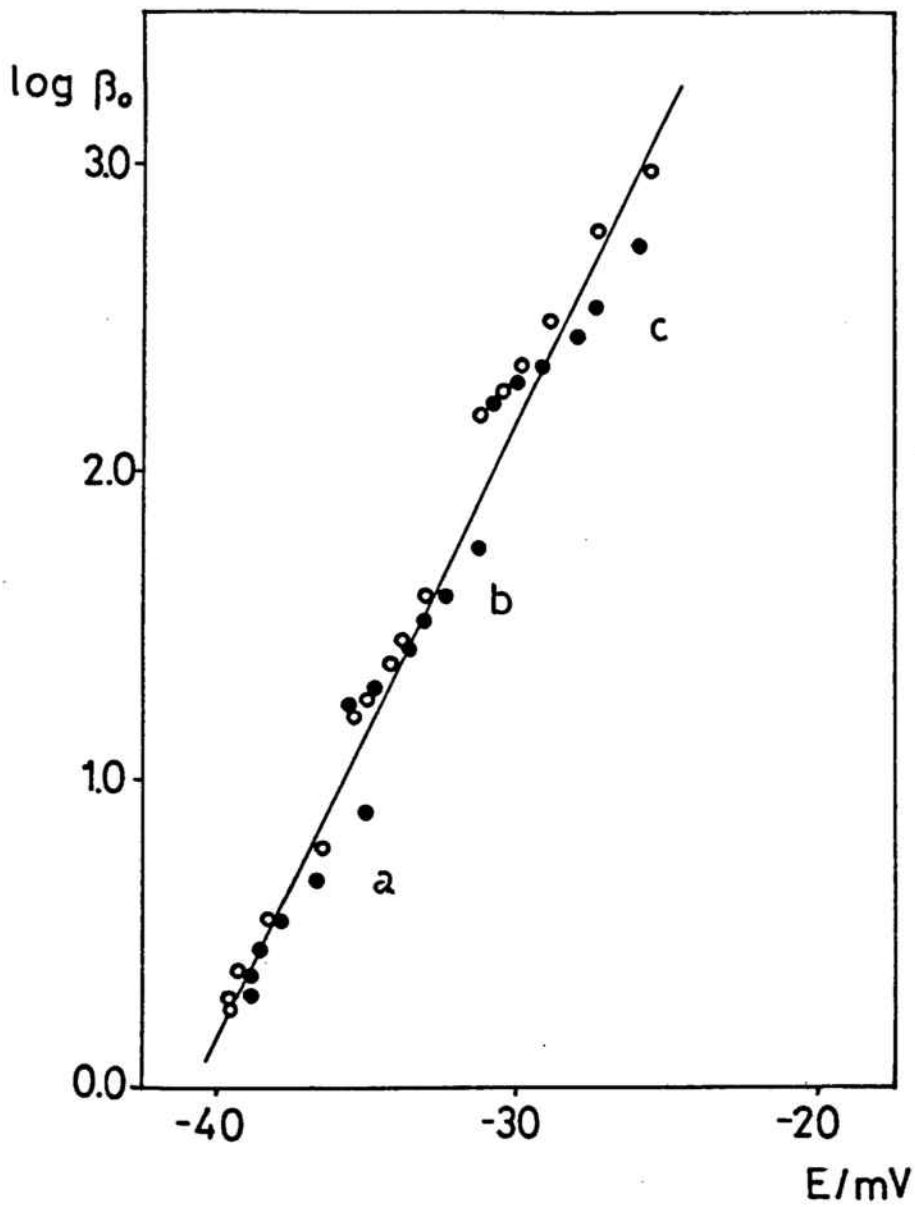


Figura IV.22. Representació de  $\log \beta_0$  front el potencial per a la deposició de la segona monocapa de  $Hg_2C_2O_4$ . (a) 100; (b) 300 i (c)  $900 \mu A cm^{-2}$ .



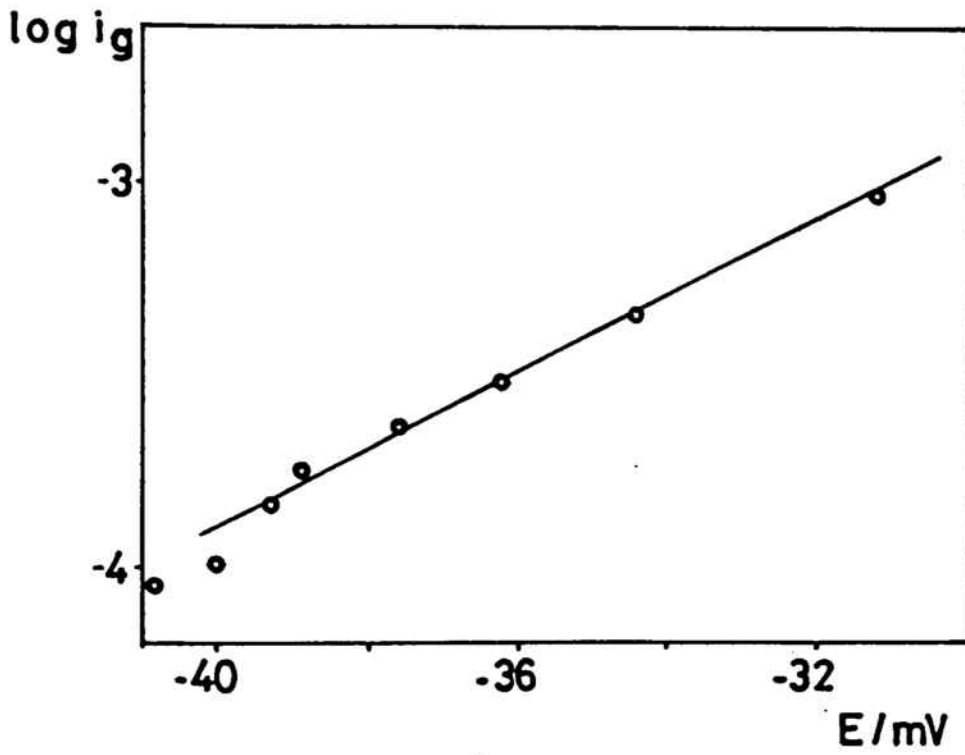


Figura IV.23. Representació del logaritme de la densitat de corrent aplicada front el potencial del mínim de les corbes galvanostàtiques per a la dissolució (F).

ques (equació (37)), s'obté  $\partial \log \beta_o / \partial E = (5 \pm 1 \text{ mV})^{-1}$ . En aquest cas s'ha obtingut una bona concordança entre les diferents maneres de calcular aquest valor de  $\partial \log \beta_o / \partial E$ , millor que l'observada per a la formació de la primera monocapa d'oxalat mercuriós a  $\text{pH} < \text{pK}_{\text{al}}$  de l'àcid oxàlic.

El valor de  $\partial \log i_m / \partial E = (10 \text{ mV})^{-1}$  s'ha introduït a l'equació (39) per tal de comparar les corbes experimentals amb la relació potencial-recobriment prevista per aquest model i, tal com mostra la Figura IV.24., la concordança és bona fins als valors de densitat de corrent més elevats.

Finalment, aquest segon esglaó galvanostàtic ha estat també estudiat amb el model de Barradas i Porter [78]. La Figura IV.25. mostra la representació de la variable reduïda  $E_r$  experimental front el recobriment, representació que en qualsevol cas coincideix també amb la prevista per a una nucleació de tipus instantani.

A més de confirmar el mecanisme del procés, la tècnica galvanostàtica també permet d'obtenir el potencial de repòs característic de cada estructura fent circuit obert en diferents punts de la corba potencial-temps. Ja que electroquímicament la nucleació i creixement d'una nova fase requereix un sobrepotencial, quan s'interromp el corrent en un punt de la corba galvanostàtica el potencial associat a la nucleació i creixement de la nova fase cau ràpidament així que el potencial de l'elèctrode s'aproxima al potencial de repòs característic de la superfície recoberta durant el pols.

La Figura IV.26. mostra les corbes potencial-temps obtingudes obrint el circuit en els punts assenyalats. Pel que fa a la primera monocapa d'oxalat mercuriós només s'observa una caiguda de 2 mV fins al seu potencial de repòs, mentre que per a la segona el potencial cau primer fins a ser uns 16 mV més positiu que el de la primera i finalment assoleix un potencial de repòs constant només 3 mV més positiu. Quan el corrent s'interromp durant la formació de la tercera monocapa el potencial també baixa fins al mateix valor de la segona, de manera que es pot dir que les tres monocapes de  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  tenen pràcticament el mateix potencial de repòs.

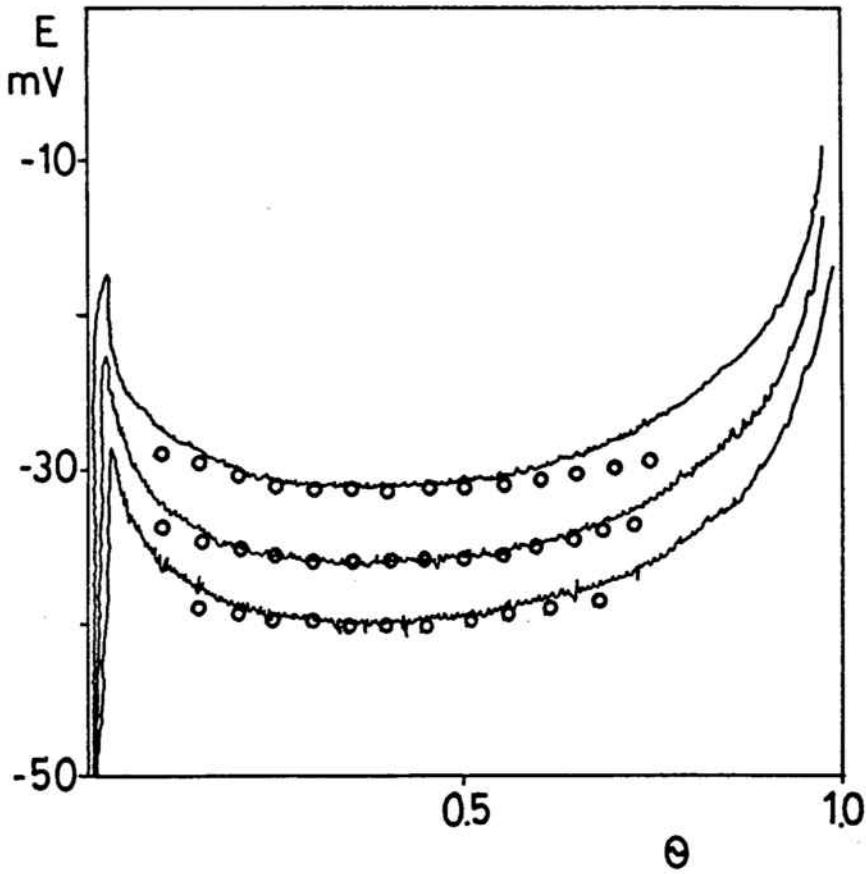


Figura IV.24. Comparació entre les corbes potencial-temps experimentals i les previstes pel model de Hills. Densitats de corrent, d'inferior a superior,  $100, 300$  i  $900 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

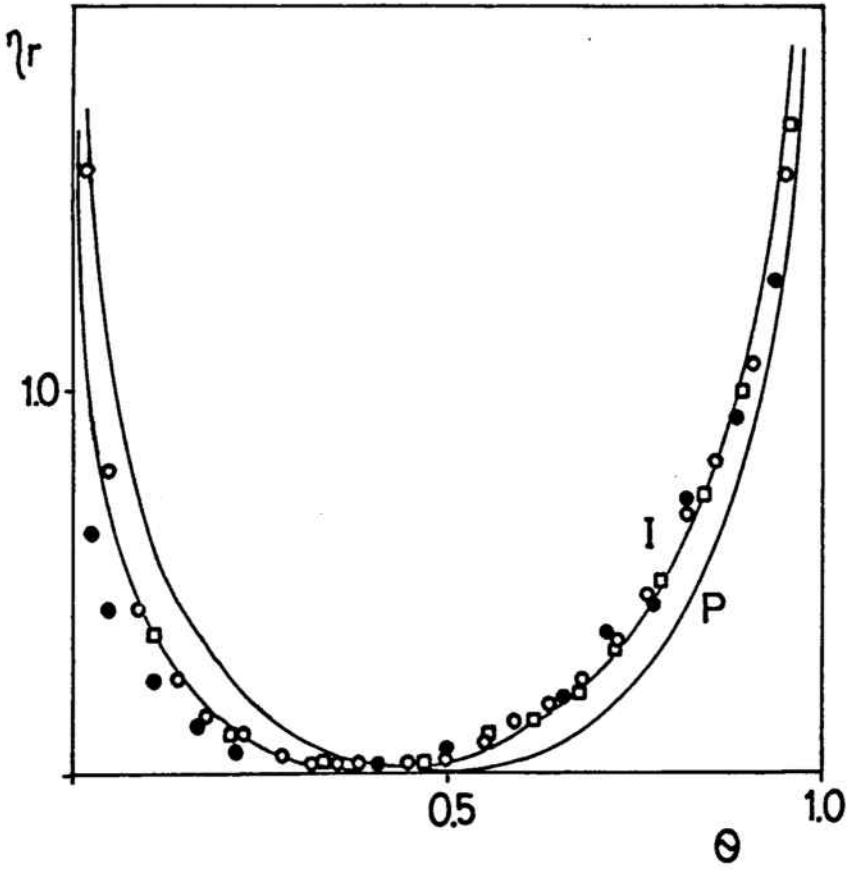


Figura IV.25. Comparació entre les representacions reduïdes experimentals i les previstes pel model de Barradas i Porter. (●) 100, (○) 300 i (□) 900  $\mu\text{A cm}^{-2}$ .

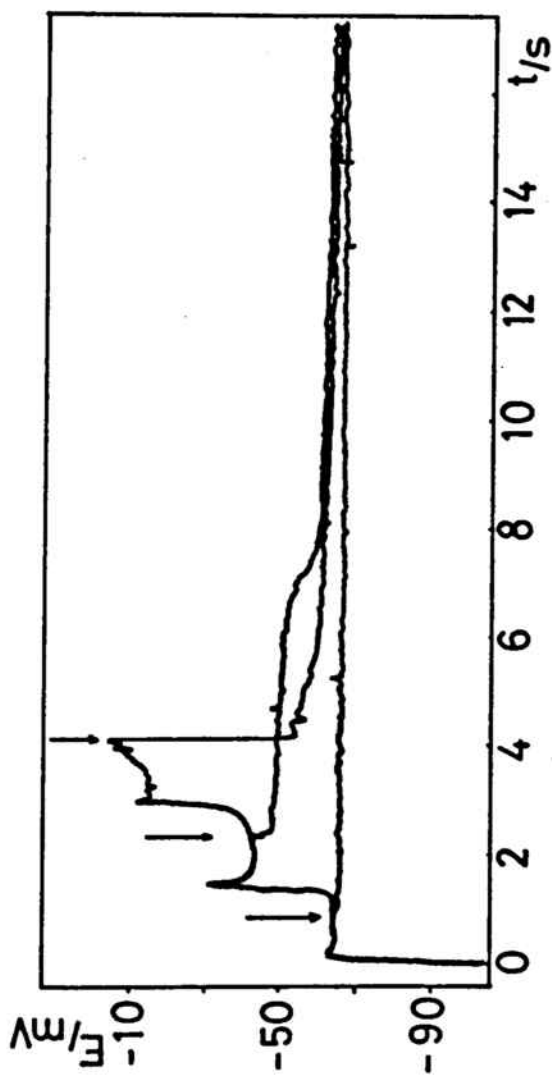


Figura IV.26. Corba potencial-temps amb apertura del circuit als punts indicats per a la dissolució (F). Densitat de corrent  $90 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

Aquest estudi dut a terme per a la deposició de l'oxalat mercuriós a  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a1}}$  de l'àcid oxàlic mostra que en aquest procés es formen tres monocapes de producte, la primera clarament diferenciada mentre que les altres dues creixen d'una forma més o menys simultània, depenent de les condicions experimentals d'estudi.

#### IV.4. Formació d'estructures tridimensionals: deposició de l'oxalat mercuriós a pH inferior o superior al $pK_{a1}$ de l'àcid oxàlic.

Entre tots els sistemes estudiats la formació d'una estructura pròpiament tridimensional, no formada per superposició de monocapes, només ha estat observada en la deposició de l'oxalat mercuriós a pH inferior o superior al  $pK_{a1}$  de l'àcid oxàlic. Com en l'anàlisi de la formació de la monocapa, s'ha cregut convenient separar l'estudi d'aquesta estructura 3D en dues parts segons si és  $pH < pK_{a1}$  o bé  $pH > pK_{a1}$ , ja que també en aquest cas s'han observat diferències en el procés segons l'interval de pH considerat.

#### IV.A. Anàlisi de l'estructura tridimensional a $pH < pK_{a1}$ .

##### IV.4.1. Estudi voltamètric.

L'estudi detallat d'aquesta estructura 3D s'ha fet per a les mateixes dissolucions esmentades a l'anàlisi de la monocapa (Taula II.1.). La Figura IV.27. mostra el voltamograma típic obtingut en aquestes condicions de pH, on el pic anòdic  $A_2$  és el corresponent al creixement tridimensional del dipòsit de  $Hg_2C_2O_4$ . La càrrega d'aquest pic  $A_2$  és en qualsevol condició molt superior a la del pic  $A_1$  i a més, depèn extremadament tant de la velocitat d'escombrada com de la concentració de reactiu. La Taula IV.1. mostra diferents valors de càrrega del pic  $A_2$  per a les tres dissolucions estudiades, a dues velocitats diferents.

Aquesta variació de la càrrega amb les condicions experimentals és el fet que ha permès d'assignar el pic  $A_2$  al creixement tridimensional del dipòsit.

La mateixa Figura IV.27. mostra els voltamogrames obtinguts efectuant parades de l'escombrada a diferents potencials anteriors o corresponents al pic  $A_2$ . La primera conclusió que es pot extreure d'aquesta Figura és el caràcter cinètic del pic, ja que desapareix sempre en temps inferiors als 60 s, però a més permet d'observar que l'estructura del di-

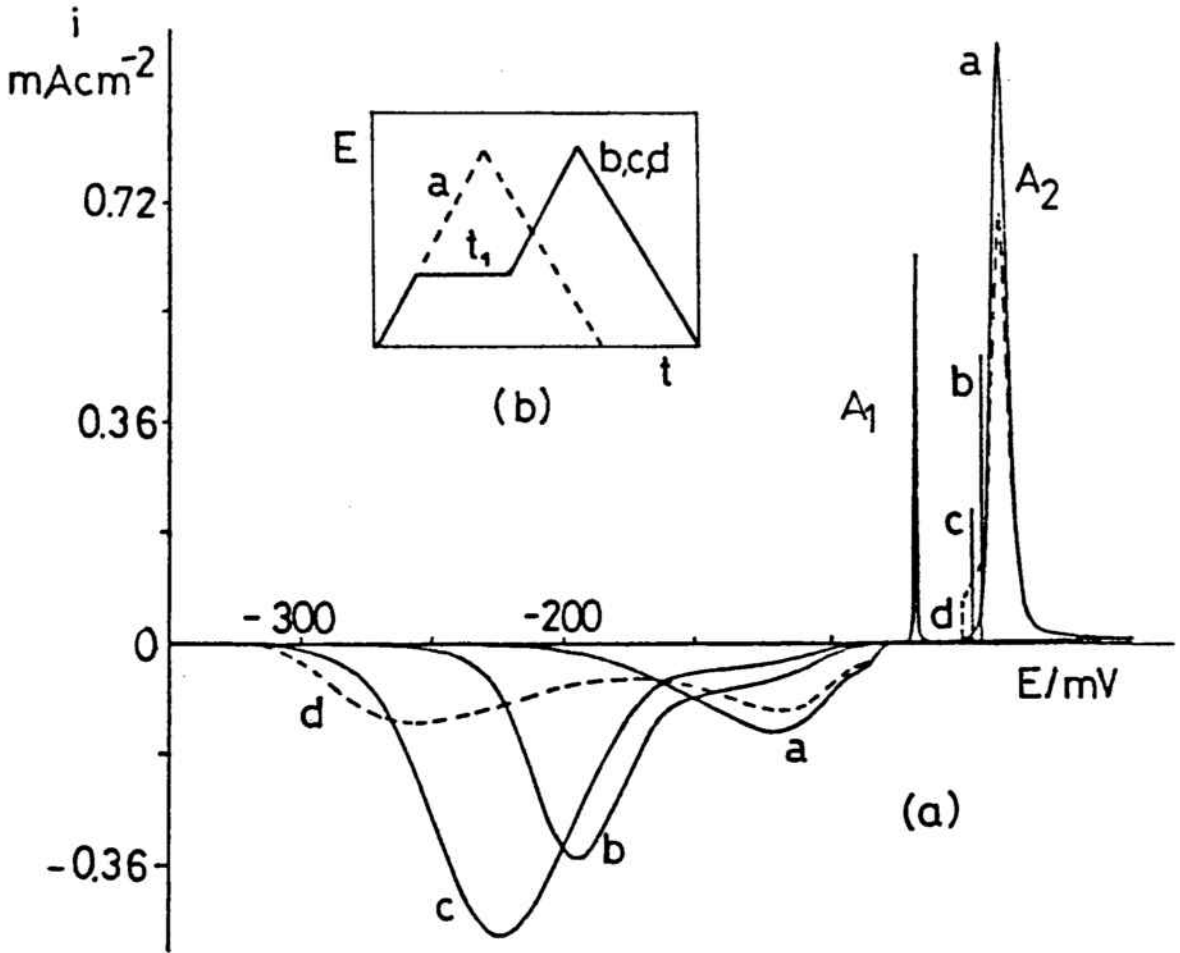


Figura IV.27. Voltamograma cíclic que mostra diferents parades de potencial al pic voltamètric  $A_2$  per a la dissolució (A). Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .



Taula IV.1. Càrregues del pic voltamètric  $A_2$  per a diferents velocitats d'escombrada i per a les tres dissolucions.

	Dissolució	$q / \mu\text{A cm}^{-2}$
$v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	(A)	$636 \pm 40$
	(B)	$1627 \pm 80$
	(C)	$1752 \pm 75$
$v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	(A)	$946 \pm 45$
	(B)	$990 \pm 50$
	(C)	$1473 \pm 70$

pòsit depèn molt de les condicions experimentals ja que el nombre de pics de reducció, la seva forma i la seva posició varien segons el potencial i duració de la parada.

A la Figura IV.28. es poden veure els diferents voltamogrames obtinguts quan s'inverteix l'escombrada de potencial en diferents punts de l'inici d' $A_2$ , corbes que totes elles presenten els màxims d'intensitat característics dels processos de nucleació i creixement. Com s'ha esmentat al Capítol I, la inversió del potencial en aquesta zona d'un pic voltamètric corresponent a una estructura 3D, a més de confirmar el procés de nucleació, permet de calcular el potencial reversible d'aquesta segona fase i segons la seva posició, classificar el procés en OPD o UPD. Aquest potencial reversible que apareix en el punt on es creuen totes les corbes a  $i = 0$ , a la Figura IV.28. està situat a potencials més negatius que els corresponents a la formació de la monocapa i per tant, segons aquest resultat voltamèric la deposició de l'oxalat mercuriós a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  de l'àcid oxàlic té lloc en la zona de sobrepotencials i es catalogarà com a un procés OPD.

Finalment, donada la forma del pic voltamètric  $A_2$ , s'ha analitzat la relació entre les magnituds de pic,  $i_p$  i  $E_p$ , i la velocitat d'escombrada per tal d'examinar si segueixen el comportament previst per Barradas i Porter per a un procés de nucleació i creixement 3D amb passivació

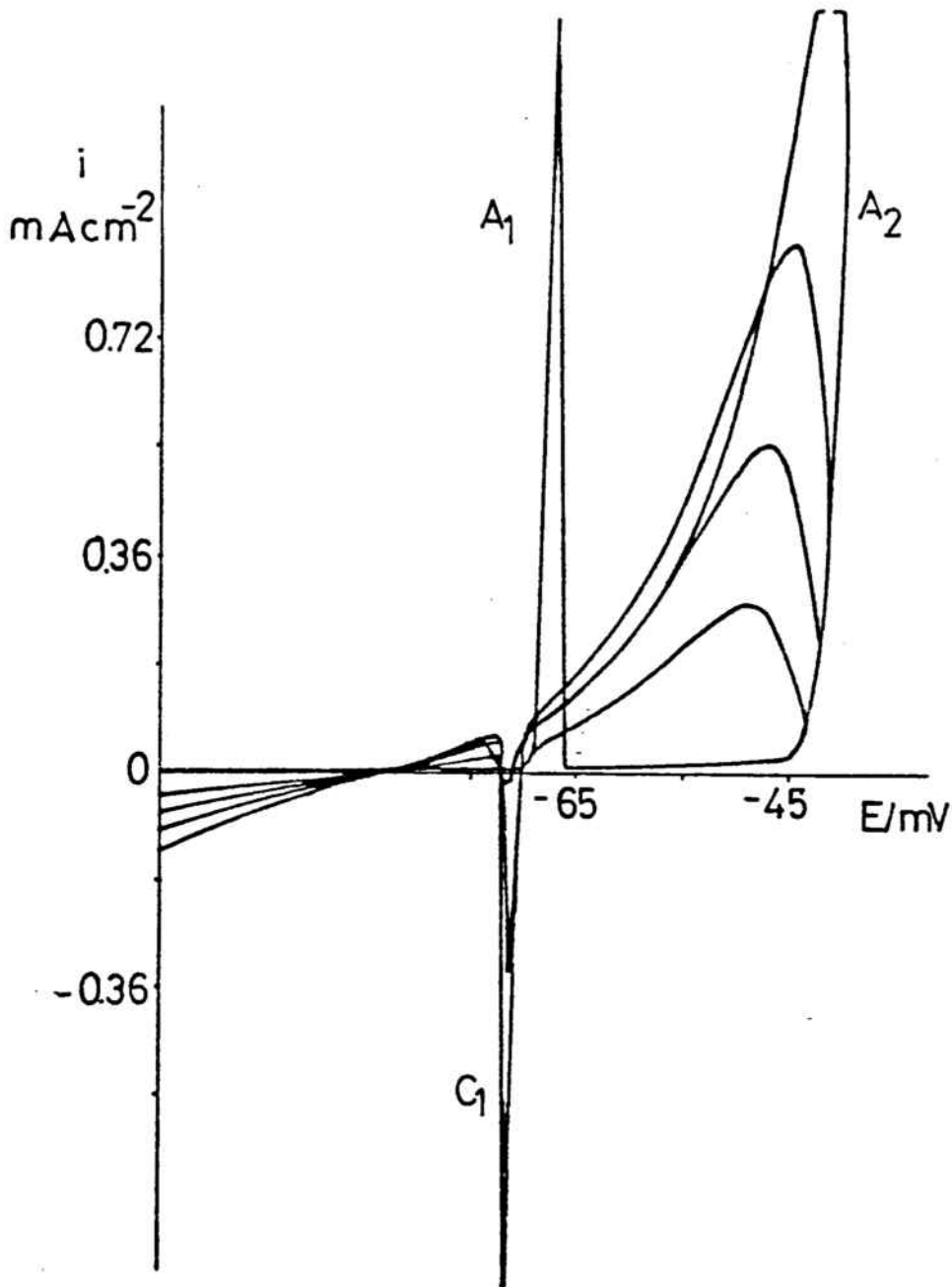


Figura IV.28. Voltamograma cíclic que mostra l'efecte del potencial d'inversió al pic  $A_2$  per a la dissolució (A). Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

de l'elèctrode. Com mostra la Figura IV.29., aquestes relacions no permeten d'assegurar que és aquest el mecanisme del procés ja que les representacions  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$  sí que són lineals a velocitats elevades, però les de  $E_p$  vs  $v^{1/2}$  són més lineals del que preveu el model.

L'estudi voltamètric d'aquest procés permet doncs assegurar que es tracta de la formació d'una estructura tridimensional mitjançant un mecanisme de nucleació i creixement dels centres, però no permet perfilar més aquest mecanisme quant al tipus de control i de nucleació que hi té lloc.

#### IV.4.2. Estudi potencioestàtic.

Les corbes intensitat-temps obtingudes a potencials corresponents al segon pic voltamètric presenten, en tots els casos, la forma característica dels processos de nucleació i creixement (Figura IV.30.). En aquestes corbes és interessant d'observar la caiguda tan lenta que presenten a sobrepotencials baixos, de manera que la intensitat nul·la no s'assoleix sinó a temps molt elevats. En les dissolucions (B) i (C) s'observa a més un interval de sobrepotencials elevats en què les corbes presenten una caiguda comuna, amb la forma típica dels processos controlats per difusió.

L'anàlisi d'aquestes corbes s'ha iniciat amb les representacions  $\log i_m$  i  $\log t_m$  front el sobrepotencial, observant-se un comportament diferent entre les dissolucions (B) i (C) per una banda i la (A) per l'altra. Com es pot veure a la Figura IV.31., per a la dissolució (A) les representacions són lineals en tot el marge de sobrepotencials estudiat, mentre que per (B) i (C) les línies es desvien a sobrepotencials elevats. Com s'ha esmentat al Capítol anterior, aquestes desviacions podrien ser degudes a una caiguda òhmica no compensada, però donat que les densitats de corrent involucrades en els tres processos són del mateix ordre, no sembla que puguin ser degudes a aquest efecte. Els pendents obtinguts en aquestes representacions (Taula IV.2.) tampoc no permeten en aquest cas extreure més informació sobre el mecanisme, ja que no hi ha cap relació prevista per a un procés amb passivació i no compleixen l'esperada per a

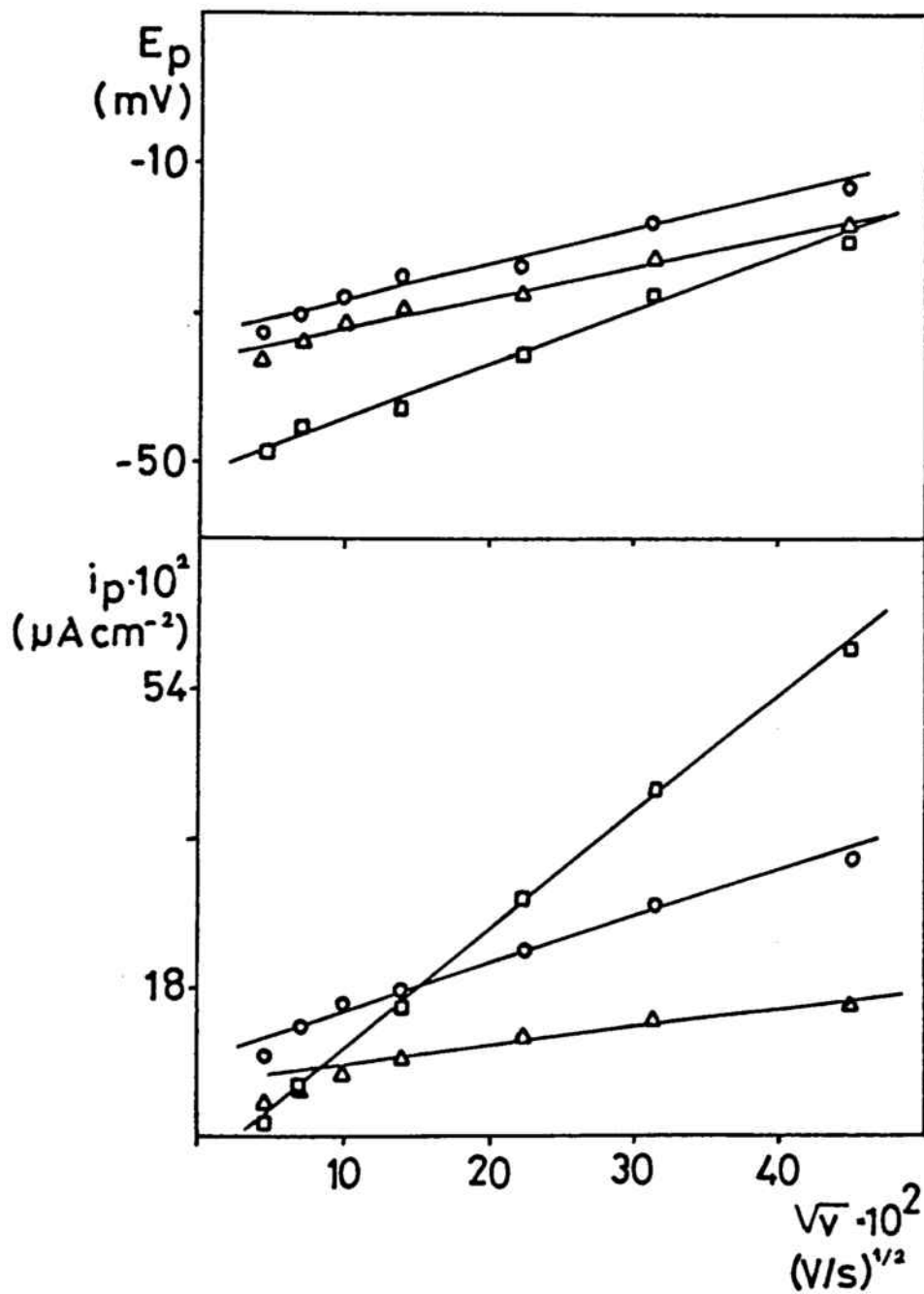


Figura IV.29. Representació de les magnituds de pic  $I_p$  i  $E_p$  front  $v^{1/2}$  del pic  $A_2$ , ( $\Delta$ ) dissolució (A) ( $\circ$ ) dissolució (B) i ( $\square$ ) dissolució (C).

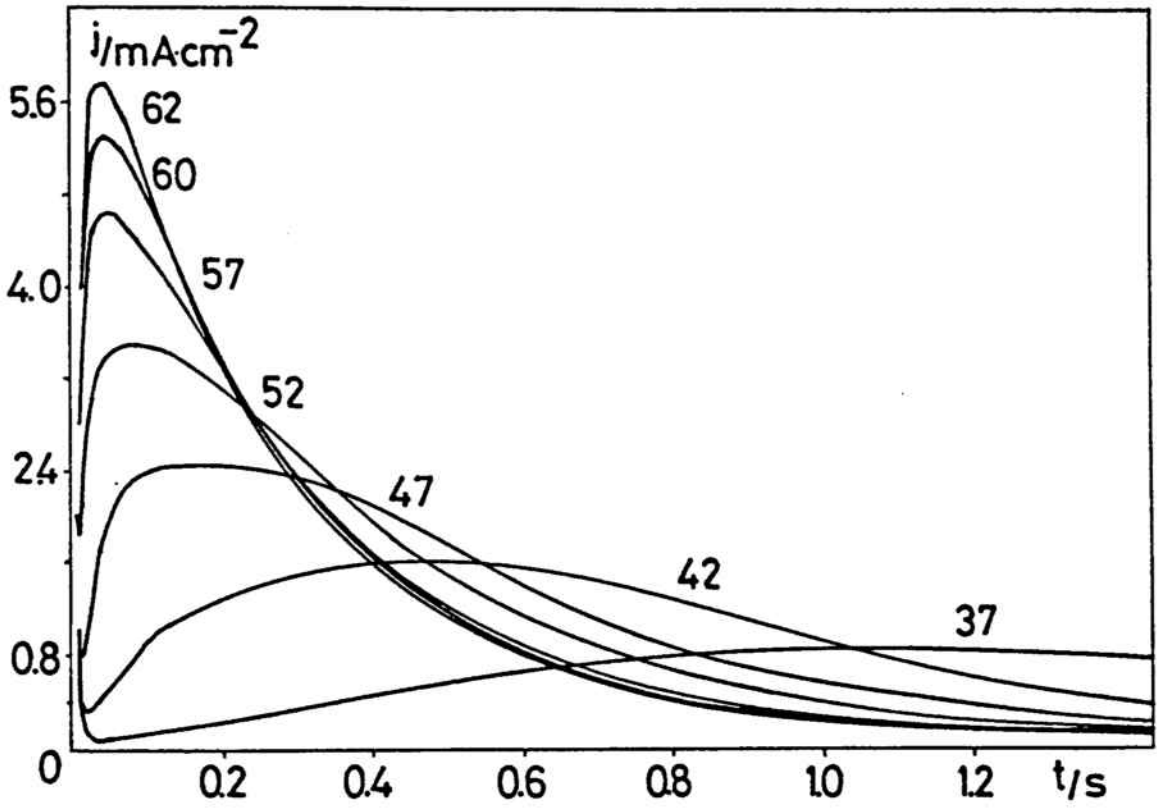


Figura IV.30. Família de corbes  $i-t$  obtingudes a la zona del pic voltamètric  $A_2$  per a la dissolució (C). Potencials indicats en mV.

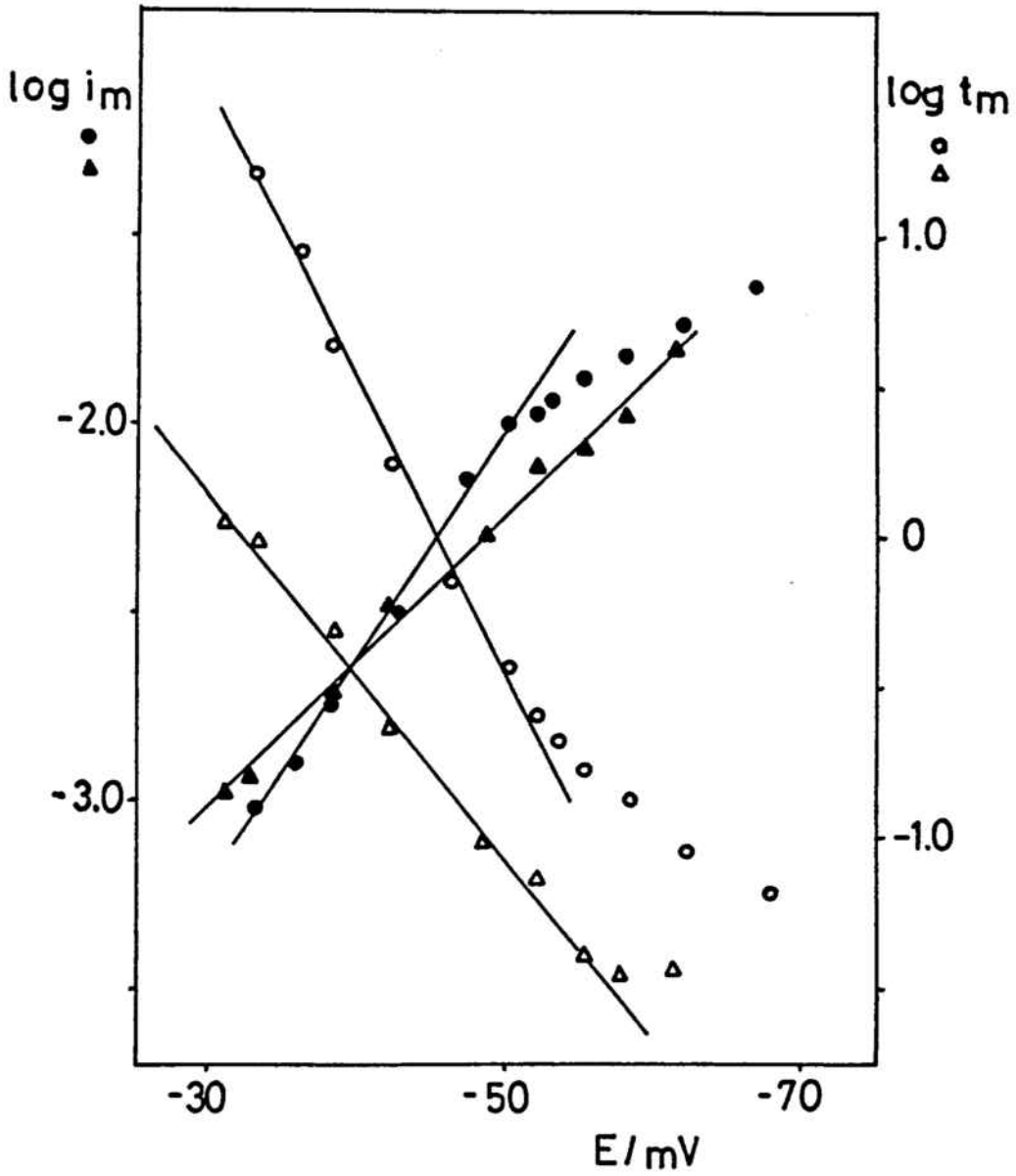


Figura IV.31. Representació de  $\log i_m$  i  $\log t_m$  front el potencial. ( $\Delta, \blacktriangle$ ) dissolució (A) i ( $\circ, \bullet$ ) dissolució (C).

un procés amb difusió,  $\partial \log t_m / \partial \eta = 2 \partial \log i_m / \partial \eta$ .

Taula IV.2. Recull dels pendents obtinguts en les representacions  $\log i_m$ ,  $\log t_m$  vs.  $\eta$  per a les tres dissolucions.

Dissolució	$\frac{\partial \log i_m}{\partial \eta}$ (mV) <sup>-1</sup>	$\frac{\partial \log t_m}{\partial \eta}$ (mV) <sup>-1</sup>
(A)	( 27 ± 3 ) <sup>-1</sup>	- ( 17 ± 3 ) <sup>-1</sup>
(B)	( 22 ± 3 ) <sup>-1</sup>	- ( 14 ± 2 ) <sup>-1</sup>
(C)	( 19 ± 2 ) <sup>-1</sup>	- ( 11 ± 2 ) <sup>-1</sup>

Les representacions  $i/i_m$  vs.  $t/t_m$  corroboren també aquest diferent comportament per a les tres dissolucions. La Figura IV.32. mostra la comparació entre les corbes reduïdes experimentals i les previstes per a un control amb difusió o amb passivació de l'elèctrode. A sobrepotencials elevats les dissolucions (B) i (C) presenten el comportament previst per a un procés controlat per difusió, la dissolució (C) amb una nucleació instantània i la (B) amb un comportament intermedi entre els dos tipus de nucleació. En aquest marge de sobrepotencials les representacions  $i$  vs.  $t^{-1/2}$  per a les parts descendents de les corbes són lineals i a més s'obté un producte  $i_m^2 t_m$  constant per a les dues dissolucions, amb uns valors de  $(66,2 \pm 5) 10^{-8}$  i  $(93,4 \pm 7) 10^{-8} \text{ A}^2 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-4}$  per a les dissolucions (B) i (C) respectivament. A sobrepotencials més baixos el comportament de les tres dissolucions és similar: les corbes baixen més depressa del que correspon a un control per difusió, les representacions  $i$  vs.  $t^{-1/2}$  ja no són lineals i el producte  $i_m^2 t_m$  no es manté constant. En aquestes condicions sembla que hi ha un procés de passivació barrejat amb el de difusió, procés que és més important quant més baix és el sobrepotencial, però que en cap moment, ni pels potencials més negatius, és l'únic factor determinant d'aquest procés.

Segons aquest estudi potencioestàtic, sembla ser que la formació d'aquesta estructura tridimensional d'oxalat mercuriós en aquestes

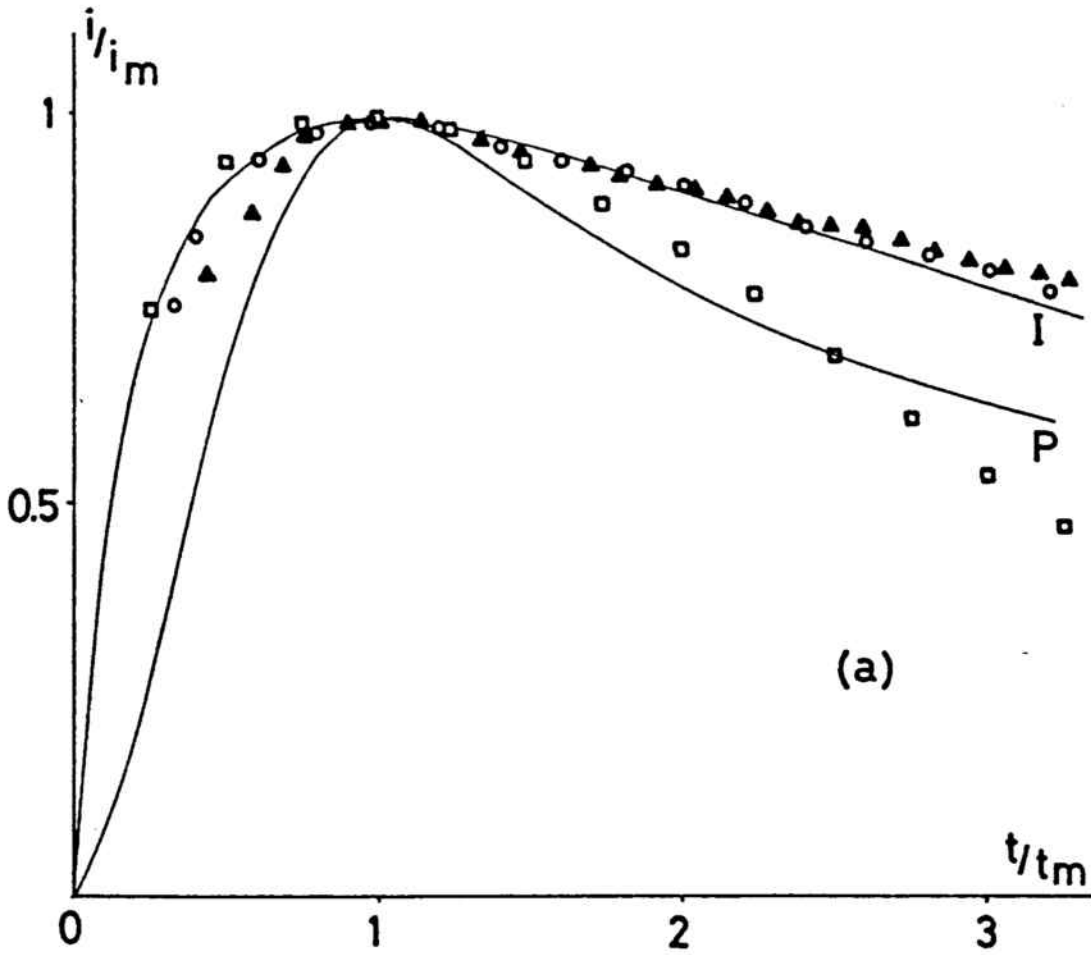


Figura IV.32. Comparació entre les corbes reduïdes experimentals i les previstes per a un control per difusió per a la dissolució (C). Sobrepotencials: ( $\square$ ) 48, ( $\circ$ ) 58 i ( $\blacktriangle$ ) 63 mV.



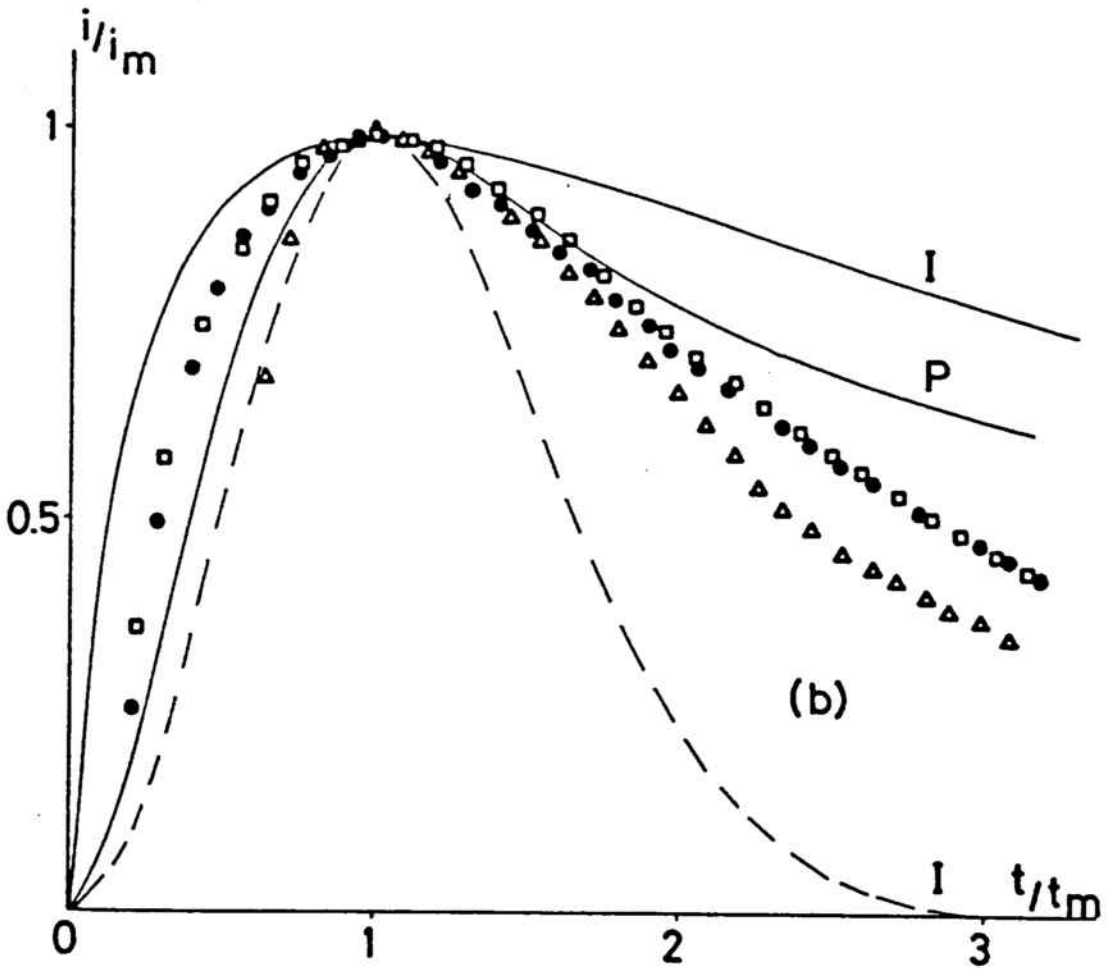


Figura IV.32. Comparació entre les corbes reduïdes experimentals i les previstes per a un control per difusió i passivació instantani (línia puntejada) per a la dissolució (A). Sobrepotencials: (□) 33, (●) 43 i (Δ) 48 mV.

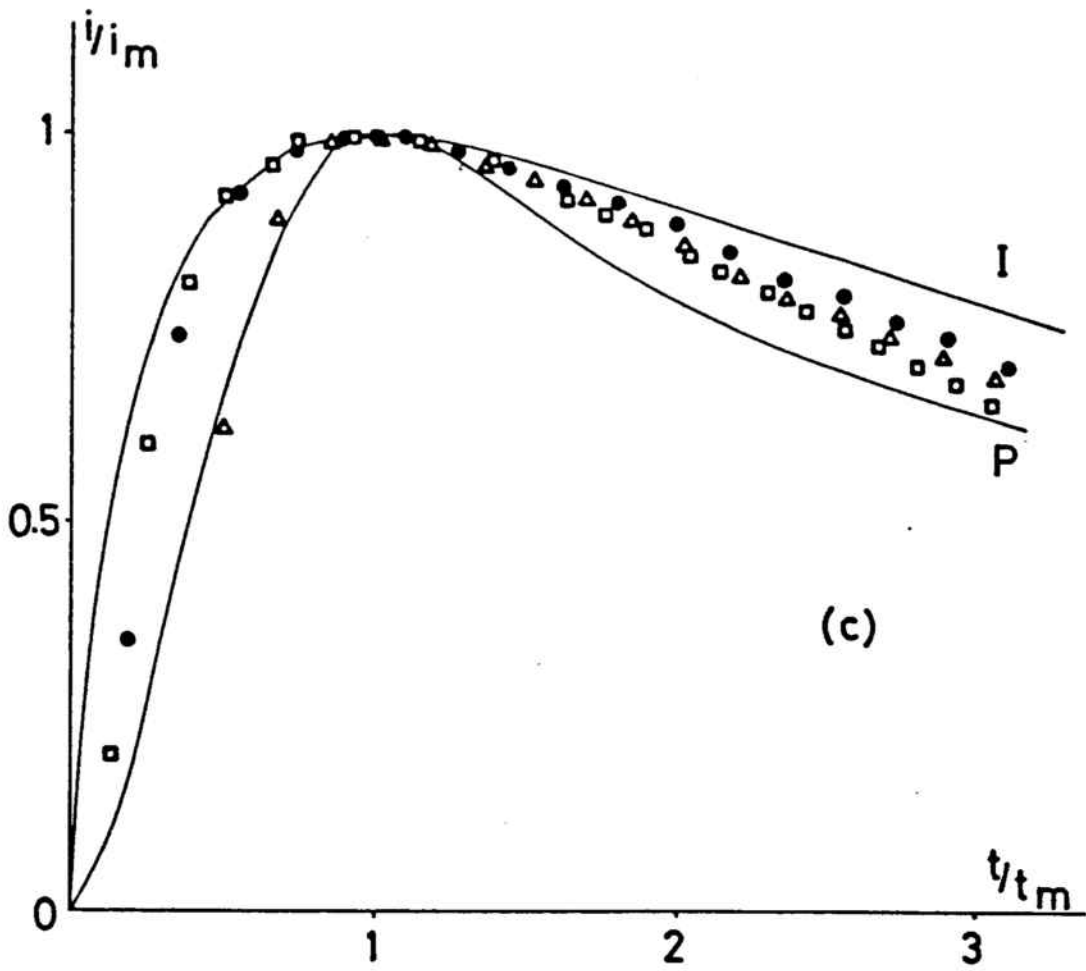


Figura IV.32. Comparació entre les corbes reduïdes experimentals i les previstes per a un control per difusió per a la dissolució (B). Sobrepotencials: ( $\square$ ) 28, ( $\bullet$ ) 33 i ( $\triangle$ ) 43 mV.

condicions de  $\text{pH} < \text{pK}_{\text{a}1}$  no es pot explicar plenament amb cap dels dos models desenvolupats per a aquest tipus d'estructures, sinó que sembla que el dipòsit creix sota un control mixt de difusió/passivació, essent l'un o l'altre predominants segons el sobrepotencial, concentració de reactiu i força iònica del medi.

#### IV.4.3. Estudi galvanostàtic.

A la Figura II.19. que mostra la corba sobrepotencial-temps per a la deposició completa del  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , ja s'ha vist que el segon esglaió corresponent al creixement tridimensional del dipòsit també presenta el màxim de potencial característic dels processos de nucleació i creixement.

Encara que per a aquest tipus de creixement 3D aquestes corbes només permeten d'obtenir informació qualitativa del procés, es poden calcular els potencials de repòs de cada estructura interrompent el corrent en determinats punts de la corba. La Figura IV.33. mostra les corbes potencial-temps obtingudes obrint el circuit en els punts assenyalats. Quan el corrent s'interromp al primer esglaió corresponent a la formació de la monocapa s'observa una caiguda de 3 mV cap al potencial de repòs d'aquesta estructura, caiguda que es manté fins al canvi de pendent assenyalat a la Figura II.19.. A Partir d'aquest punt el potencial cau primerament fins al de repòs de la monocapa però seguidament continua baixant fins a un potencial constant, molt proper a reversible del sistema. Aquest comportament es manté a partir del segon màxim de potencial, assolint el valor del repòs més ràpidament quant més gran és el recobriment de l'elèctrode. Segons aquests resultats sembla ser que la formació de la monocapa acaba en aquest punt on s'observa un canvi de pendent en la corba, motiu pel qual la càrrega de la monocapa esmentada al Capítol II ha estat calculada fins a aquest punt.

Pel que fa als potencials de repòs obtinguts, és interessant d'observar que el potencial de l'estructura 3D és sempre més negatiu que el corresponent a la monocapa. Encara que aquest potencial de repòs com el calculat voltamètricament a  $i = 0$  (Figura IV.28.) no han de coincidir forçosament amb el potencial reversible termodinàmic, els seus valors tam-

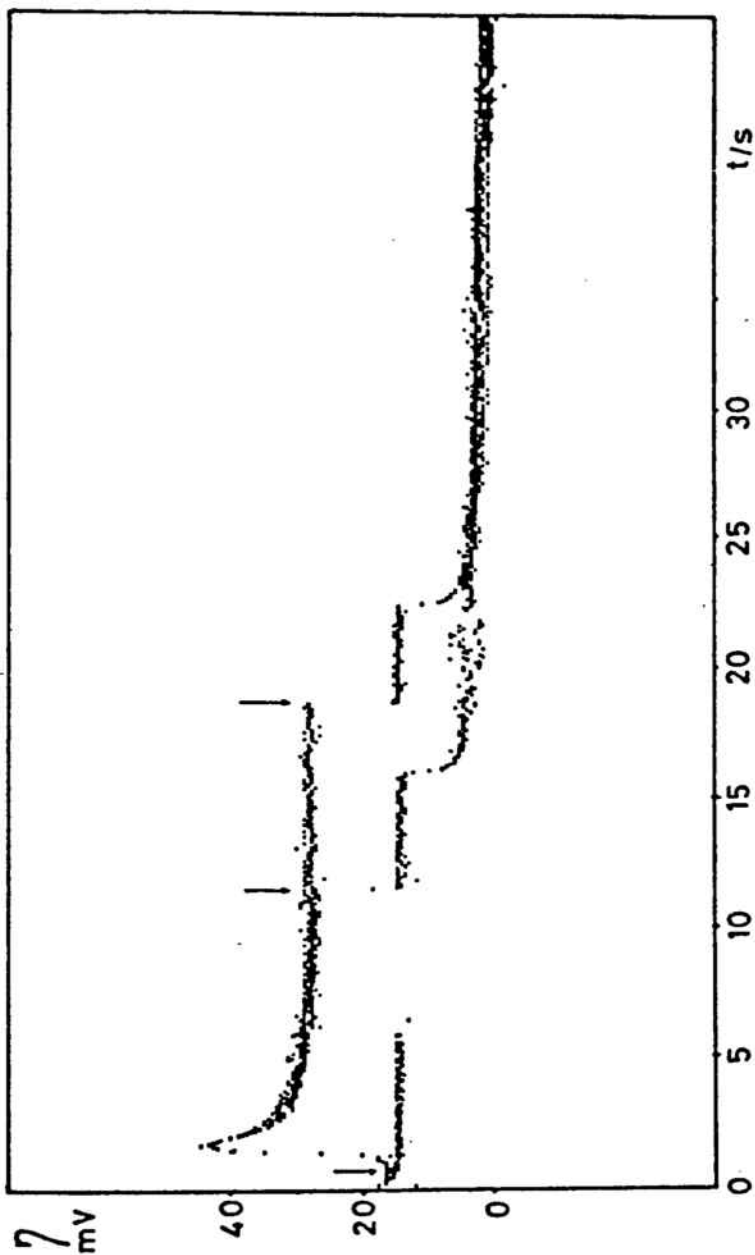


Figura IV.33. Corba potencial-temps per a la dissolució (C) amb interrupció del corrent als punts indicats. Densitat de corrent  $1576 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

poc no seran molt diferents. En aquest cas, aquests potencials calculats amb les tècniques voltamètrica i galvanostàtica són molt propers al potencial reversible aproximat calculat per cada dissolució (Taula II.1.), amb la qual cosa es pot concloure que la deposició de l'oxalat mercuriós a  $\text{pH} < \text{pK}_{\text{a}1}$  de l'àcid oxàlic és un procés d'OPD.

#### IV.B. Anàlisi de l'estructura tridimensional a $\text{pH} > \text{pK}_{\text{a}1}$ .

L'estudi de l'estructura 3D en aquest interval de pH s'ha efectuat per a les mateixes dissolucions recollides a la Taula II.2., excepte per a dissolució (F) que és la corresponent a  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}1}$  que ja ha estat analitzada.

#### IV.4.4. Estudi voltamètric.

Les Figures IV.34 i 35 mostren els voltamogrames obtinguts per a la deposició completa de l'oxalat mercuriós a  $\text{pH} = 2,7$  i  $5,2$  respectivament, on el pic  $A_2$  és en ambdós casos el corresponent a l'estructura 3D. En segons quines condicions, les dissolucions (D) i (E) presenten a més un petit pic voltamètric a potencials anteriors a  $A_2$ . En aquestes mateixes Figures es poden observar les corbes obtingudes quan es para l'escombrada a potencials anteriors al segon pic, corbes que demostren el comportament cinètic del pic i que a més permeten d'observar que en aquest cas la reducció del dipòsit no és tan dependent de les condicions experimentals com a  $\text{pH} < \text{pK}_{\text{a}1}$  (Figura IV.27.).

En aquest interval de pH les càrregues calculades per al segon pic voltamètric són també molt superiors a les del primer, sobretot a pH de  $5,2$ , i molt dependents també de la velocitat d'escombrada (Taula IV.3.)

Les Figures IV.36. i 37 mostren l'efecte de la variació del potencial d'inversió a la zona inicial del pic  $A_2$ . Com en els casos anteriors, per totes les dissolucions s'obtenen els màxims d'intensitat característics dels processos de nucleació, però el que és realment interessant

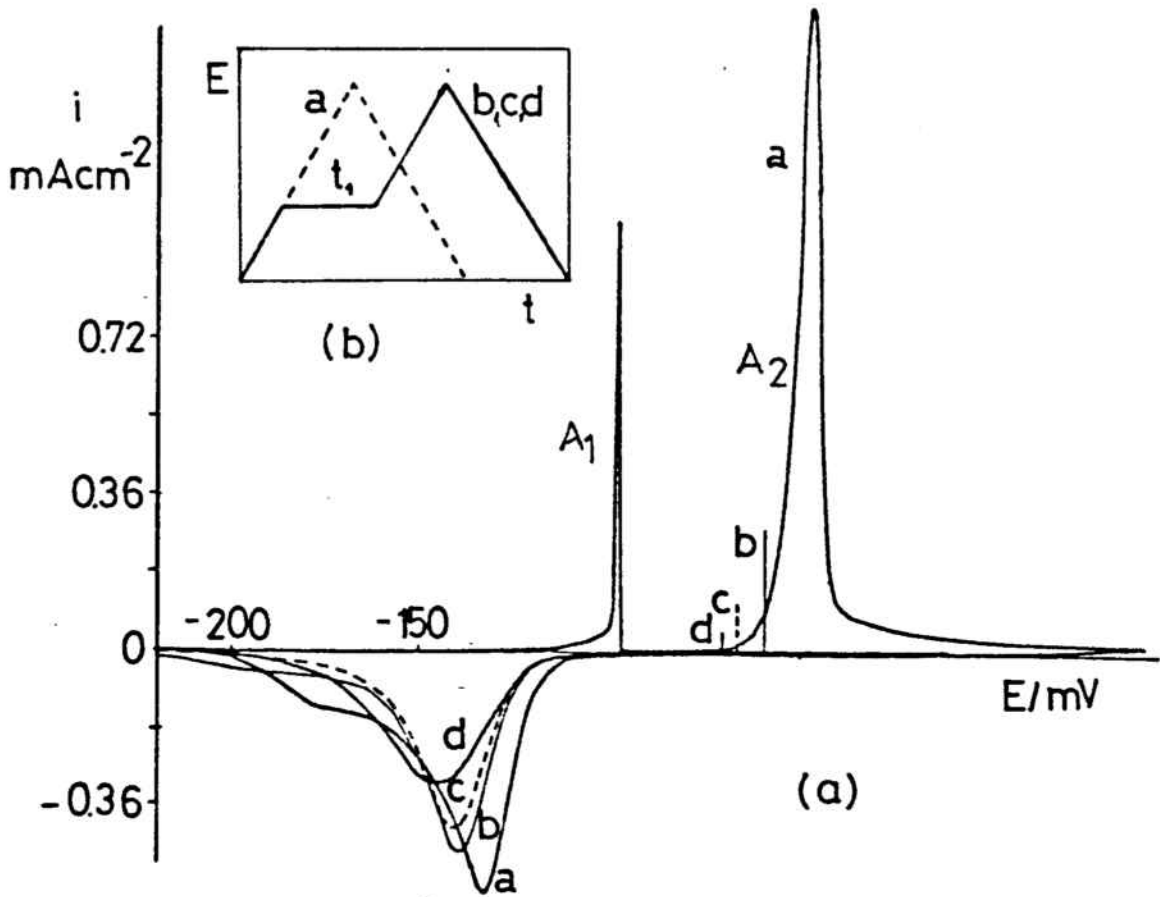


Figura IV.34. Voltamograma cíclic amb parades de potencial al pic  $A_2$  per a la dissolució (D). Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

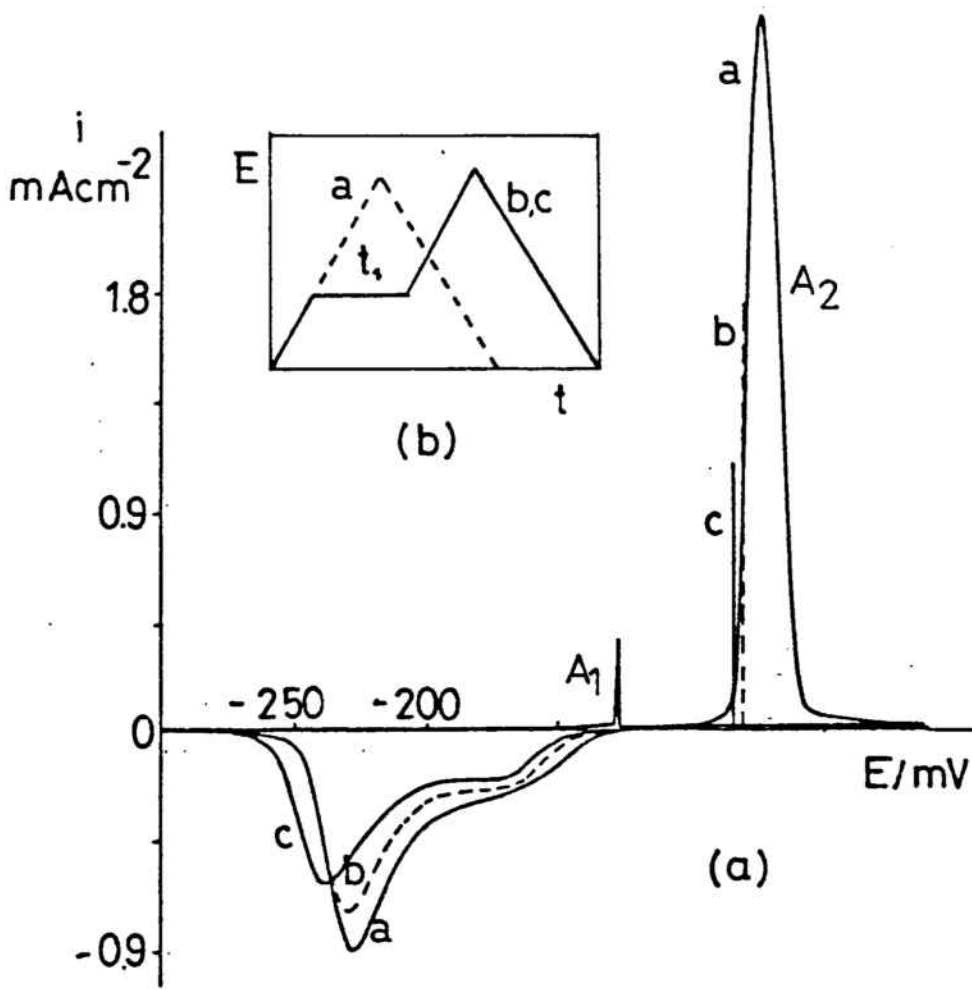


Figura IV.35. Voltamograma cíclic que mostra l'efecte de diferents parades de potencial al pic  $A_2$  per a la dissolució (A). Velocitat  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

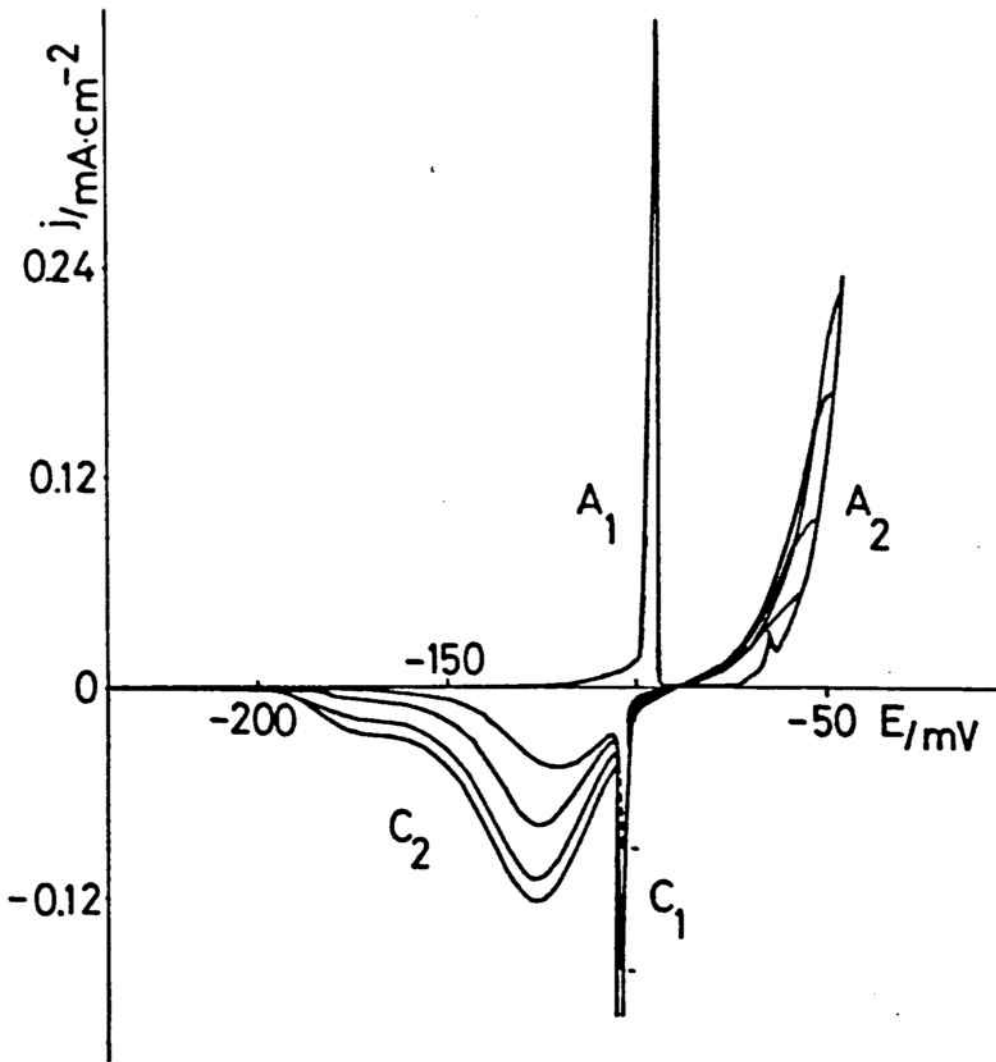


Figura IV.36. Voltamograma cíclic amb diferents potencials d'inversió a la zona inicial del pic A<sub>2</sub> per a la dissolució (E). Velocitat 10 mV s<sup>-1</sup>.



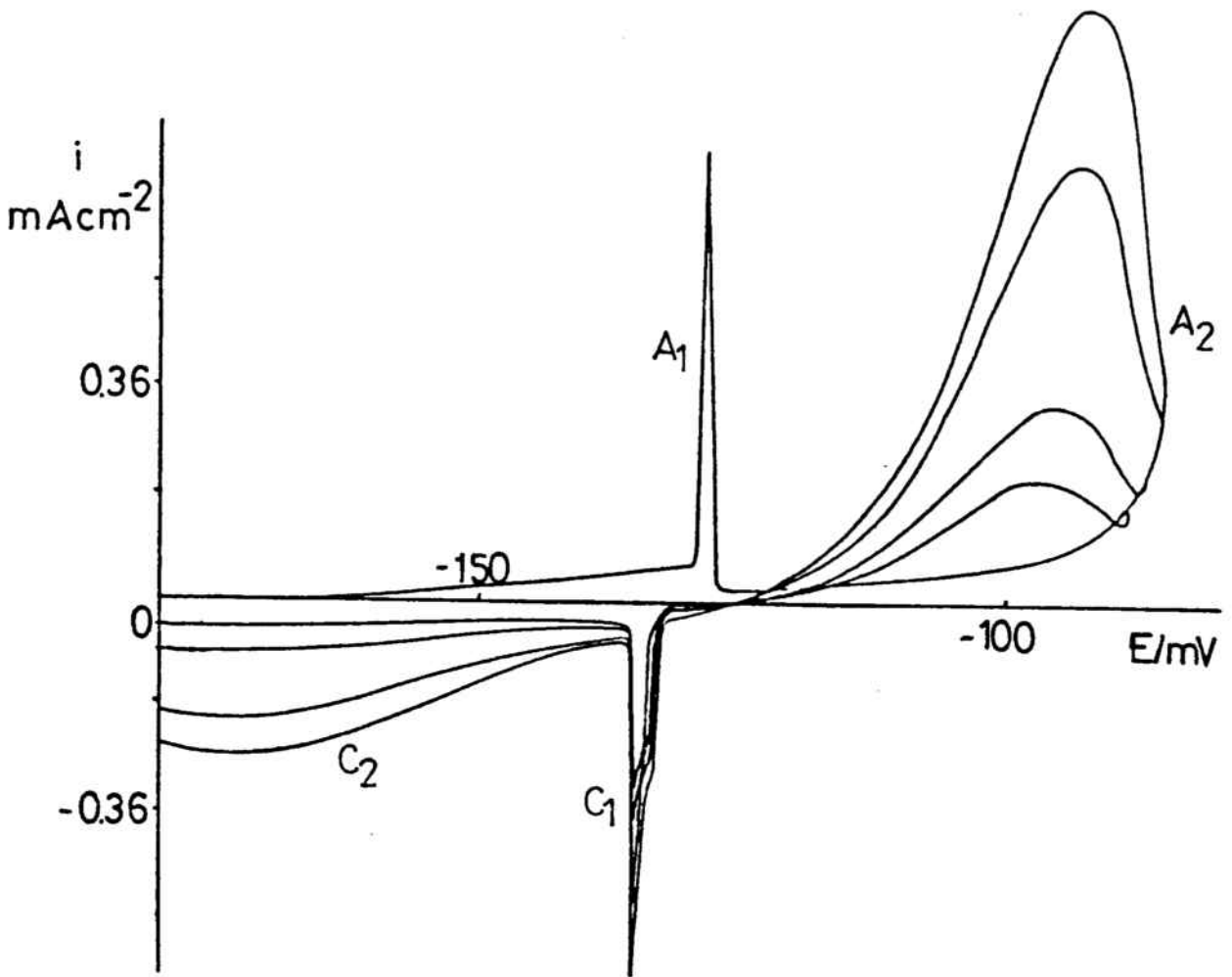


Figura IV.37. Voltamograma cíclic amb diferents potencials d'inversió a l'inici del pic  $A_2$  per a la dissolució (A). Velocitat  $10 \text{ mv s}^{-1}$ .

Taula IV.3. Càrregues del pic voltamètric  $A_2$  per a totes les dissolucions a dues velocitats d'escombrada.

	Dissolució	$q / \mu\text{A cm}^{-2}$
$v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	(A)	$3475 \pm 112$
	(B)	$1327 \pm 50$
	(C)	$985 \pm 35$
	(D)	$621 \pm 35$
	(D)	$517 \pm 23$
$v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	(A)	$2945 \pm 95$
	(B)	$1160 \pm 43$
	(C)	$820 \pm 35$
	(D)	$482 \pm 20$
	(E)	$360 \pm 21$

és observar que per aquests valors de pH, el potencial on es creuen totes les corbes a  $i = 0$  és posterior al de formació de la monocapa, contràriament al que s'ha observat a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  (Figura IV.28.). Segons aquests resultats a  $\text{pH} > \text{pK}_{a1}$  la monocapa d'oxalat mercuriós es forma a potencials més negatius que el reversible del sistema, fet que està d'acord amb els potencials reversibles calculats per a cada dissolució (Taula II.2.).

Per a concloure aquest estudi voltamètric s'han analitzat les relacions entre la intensitat i el potencial de pic i la velocitat d'escombrada per a totes les dissolucions estudiades, per a veure si en aquest cas segueixen les relacions previstes per a un procés 3D amb passivació (Figura IV.38.). Com en l'estudi fet a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ , aquestes representacions han resultat ser poc útils per a identificar el procés, ja que en general són més lineals del que preveu el model de Barradas i Porter.

Novament, aquesta anàlisi voltamètrica ha permès de fer un bon estudi qualitatiu del procés de formació d'aquesta nova estructura però

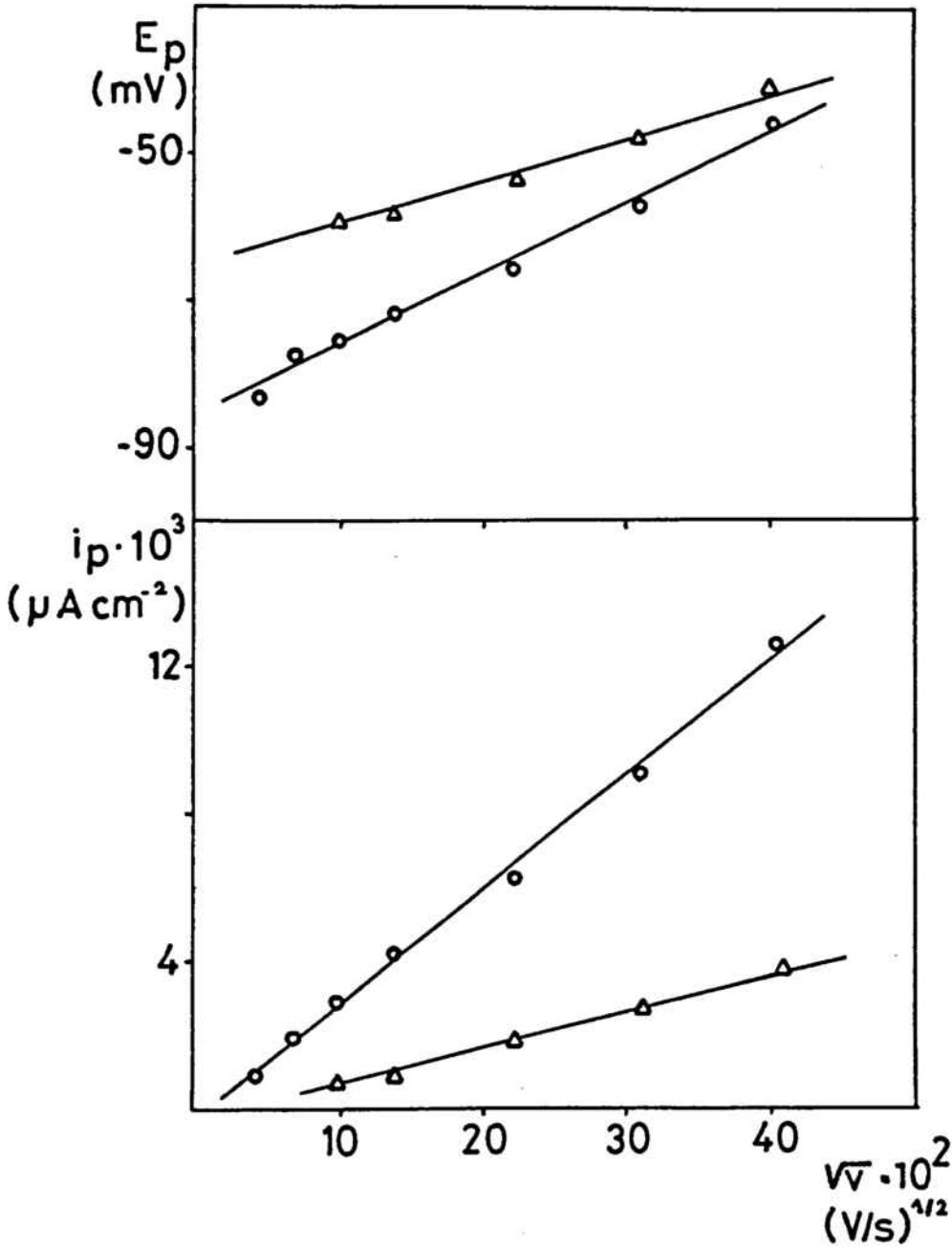


Figura IV.38. Representació d' $I_p$  i  $E_p$  front  $v^{1/2}$  pel pic A, (o) dissolució (A), ( $\Delta$ ) dissolució (D).

ha resultat ser insuficient a l'hora de determinar les seves característiques més particulars. Com en els casos anteriors, els polsos potencioestàtics i galvanostàtics completaran la informació sobre aquest procés de nucleació i creixement tridimensional.

#### IV.4.5. Estudi potencioestàtic.

La Figura IV.39. mostra les corbes intensitat-temps obtingudes a la zona de potencials del segon pic voltamètric.

Encara que les corbes són similars per totes les dissolucions, l'anàlisi detallada demostra que el mecanisme d'aquest procés depèn tant del pH com de la concentració de reactiu. Així, a les representacions  $\log i_m$  i  $\log t_m$  front el potencial (Figura IV.40.) es pot veure que totes les dissolucions mostren clarament dues zones lineals en els dos extrems de l'interval de potencials estudiat. Les densitats de corrent involucrades en els processos no són molt elevades, però per a comprovar que aquest comportament no és degut a un efecte de la caiguda òhmica no compensada s'han fet les representacions de  $\log i_m t_m$  front el potencial a la Figura IV.41.. Si les desviacions observades a les representacions de la Figura IV.40. són degudes a la caiguda òhmica, la representació  $\log i_m t_m$  vs. E ha de ser lineal, ja que els efectes de la caiguda  $iR$  són contraris en les representacions  $\log i_m$  i  $\log t_m$ . Donat que a la Figura IV.41. s'observa clarament que aquestes representacions no són lineals per a cap dissolució estudiada, es pot concloure que el mecanisme de formació d'aquesta estructura 3D és diferent segons el potencial.

La Taula IV.4. recull els pendents de les representacions de la Figura IV.40. en els dos intervals de potencial. En aquesta Taula es pot observar primerament que els pendents en la zona de potencials més negatius són molt similars per totes les dissolucions, excepte per la (C) en què són menors. En la zona de potencials més positius els pendents per a les dissolucions (A), (B) i (C) són també similars i a més, els de les representacions del  $\log t_m$  són aproximadament el doble dels del  $\log i_m$ . Aquest fet no s'observa en les dissolucions (D) i (E), que presenten els mateixos pendents però diferents als de les dissolucions anteriors.

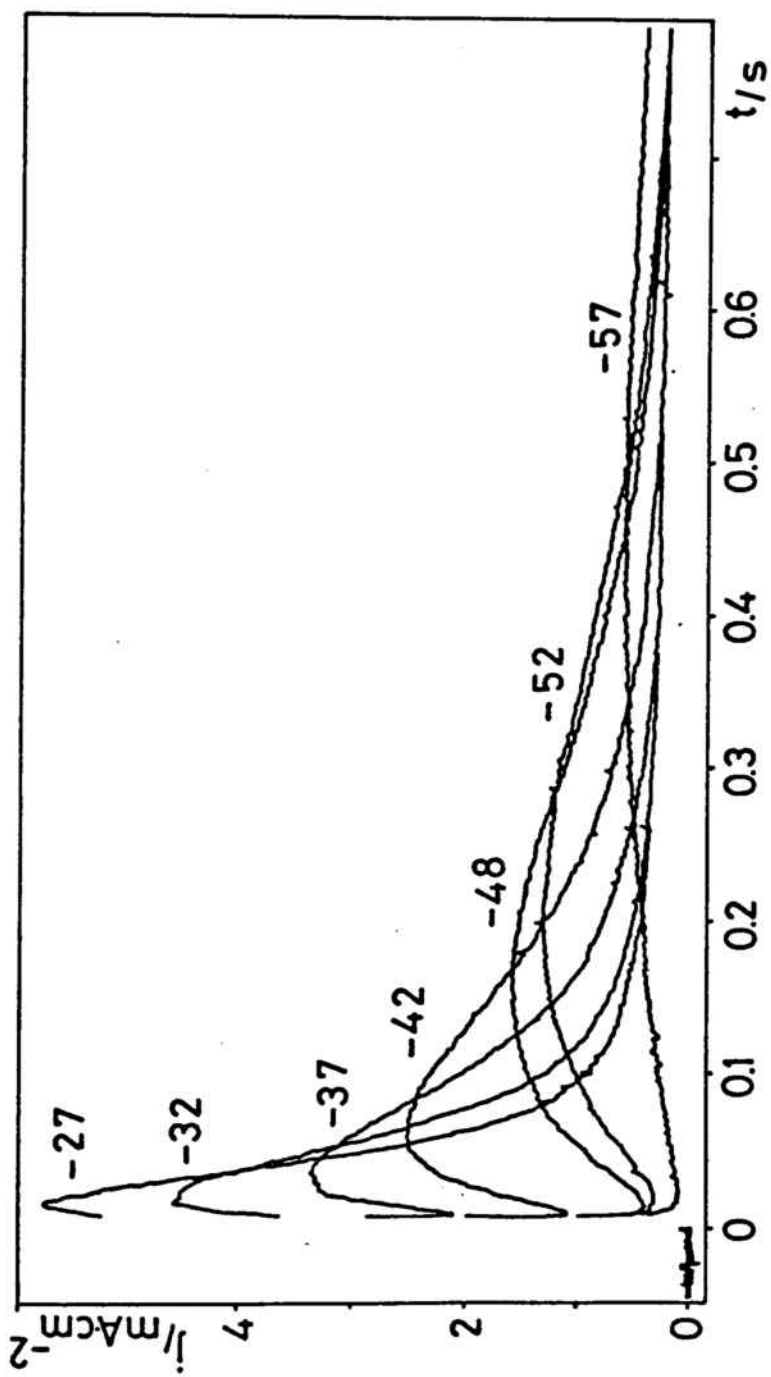


Figura IV.39. Corbes  $i$ - $t$  obtingudes per a la deposició de la multicapa d'oxalat mercuriós a partir de la dissolució (C), als potencials indicats en mV.

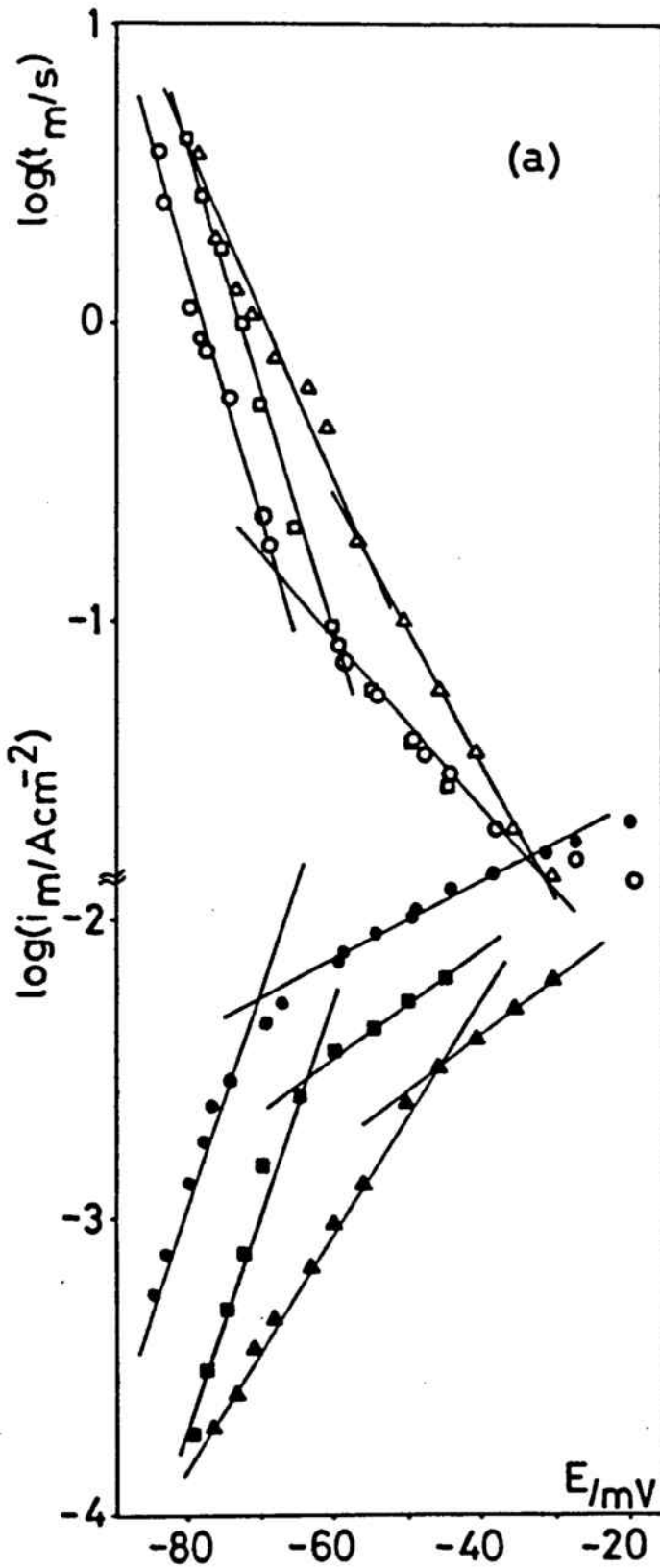


Figura IV.40. Representació de  $\log i_m$  i  $\log t_m$  front el potencial. (●,○) dissolució (A), (■,□) (B) i (▲,△) (C).



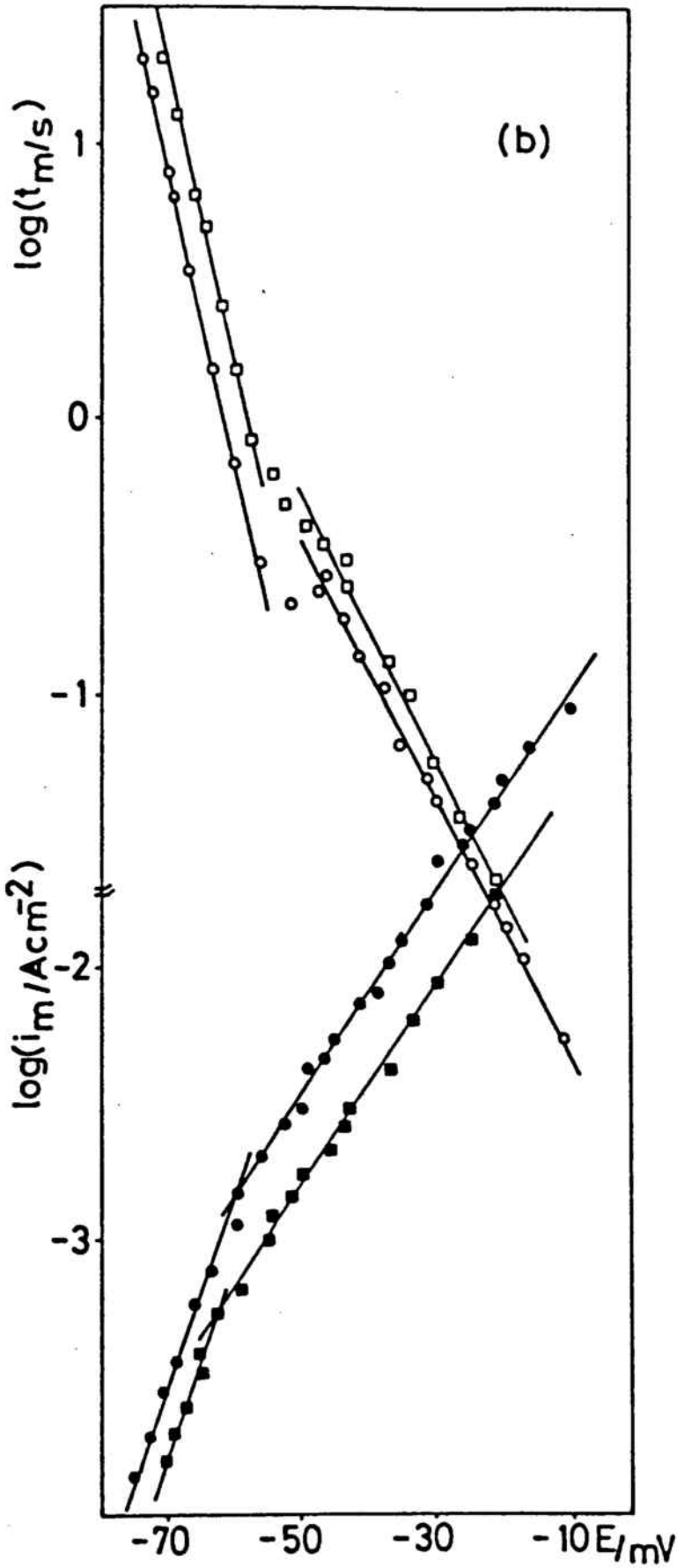


Figura IV.40. Representació del  $\log i_m$  i  $\log t_m$  front el potencial. ( $\bullet, o$ ) dissolució (D) i ( $\blacksquare, \square$ ) (E).

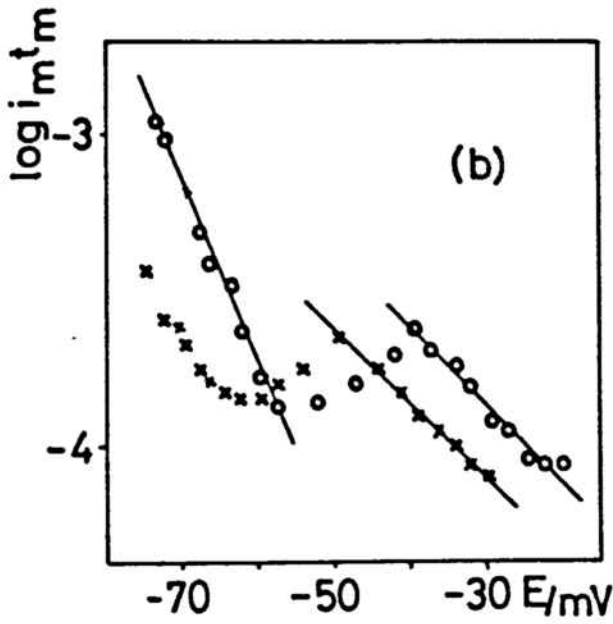
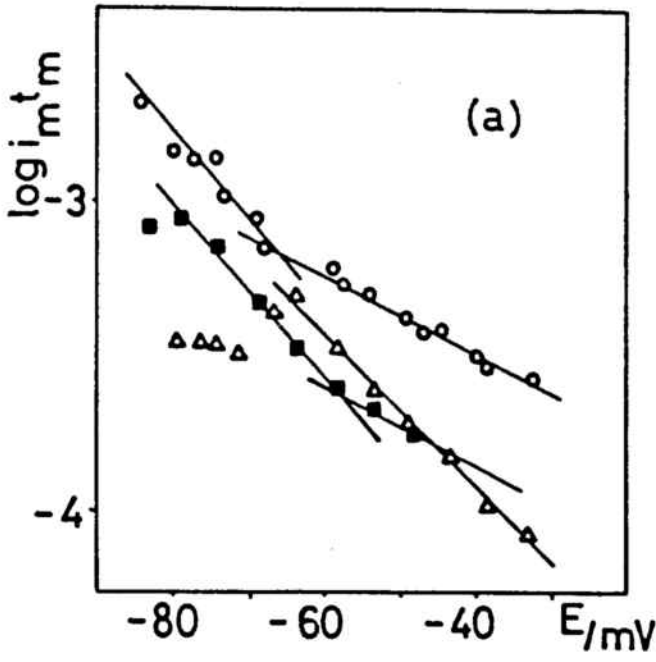


Figura IV.41. Representació del  $\log i_m t_m$  front el potencial. (a) (o) dissolució (A), (■) (B) i (Δ) (C); (b) (o) dissolució (D) i (x) (E).



Taula IV.4. Recull dels pendents obtinguts en les representacions de la Figura IV.40..

Dissolució	$\partial \log i_m / \partial E$ (mV) <sup>-1</sup>	$\partial \log t_m / \partial E$ (mV) <sup>-1</sup>
Potencials més negatius		
(A), (B), (D), (E)	$(14 \pm 2)^{-1}$	$-(12 \pm 3)^{-1}$
(C)	$(26 \pm 3)^{-1}$	$-(18 \pm 4)^{-1}$
Potencials més positius		
(A)	$(74 \pm 3)^{-1}$	$-(36 \pm 2)^{-1}$
(B)	$(60 \pm 3)^{-1}$	$-(35 \pm 2)^{-1}$
(C)	$(55 \pm 3)^{-1}$	$-(25 \pm 2)^{-1}$
(D), (E)	$(27 \pm 3)^{-1}$	$-(22 \pm 2)^{-1}$

Aquest comportament diferent segons el potencial i la concentració es veu clarament reflectit en les representacions de les variables reduïdes  $i/i_m$  vs.  $t/t_m$  (Figura IV.42.). En la zona de potencials més negatius (Figura IV.42.a,c) les representacions obtingudes presenten una bona concordança amb les previstes per a un creixement tridimensional amb passivació de l'elèctrode, encara que una intensitat nul·la només s'arriba a obtenir per a la dissolució (A) (Figura IV.43.). Per a la dissolució (C) aquesta passivació total no s'arriba a assolir ni pels potencials més negatius.

Els valors del recobriment en el màxim de les corbes intensitat-temps també estan d'acord amb el 0,5 previst per aquest model (equació (120)), ja que per les dissolucions (A), (B), (D) i (E) s'obtenen sempre valors entre 0,45 i 0,51. Per a la dissolució (C) el recobriment obtingut és al voltant de 0,8. Encara que en alguns casos les representacions reduïdes estan situades entre les corresponents a una nucleació instantània i una progressiva, la major part de les representacions semblen estar més

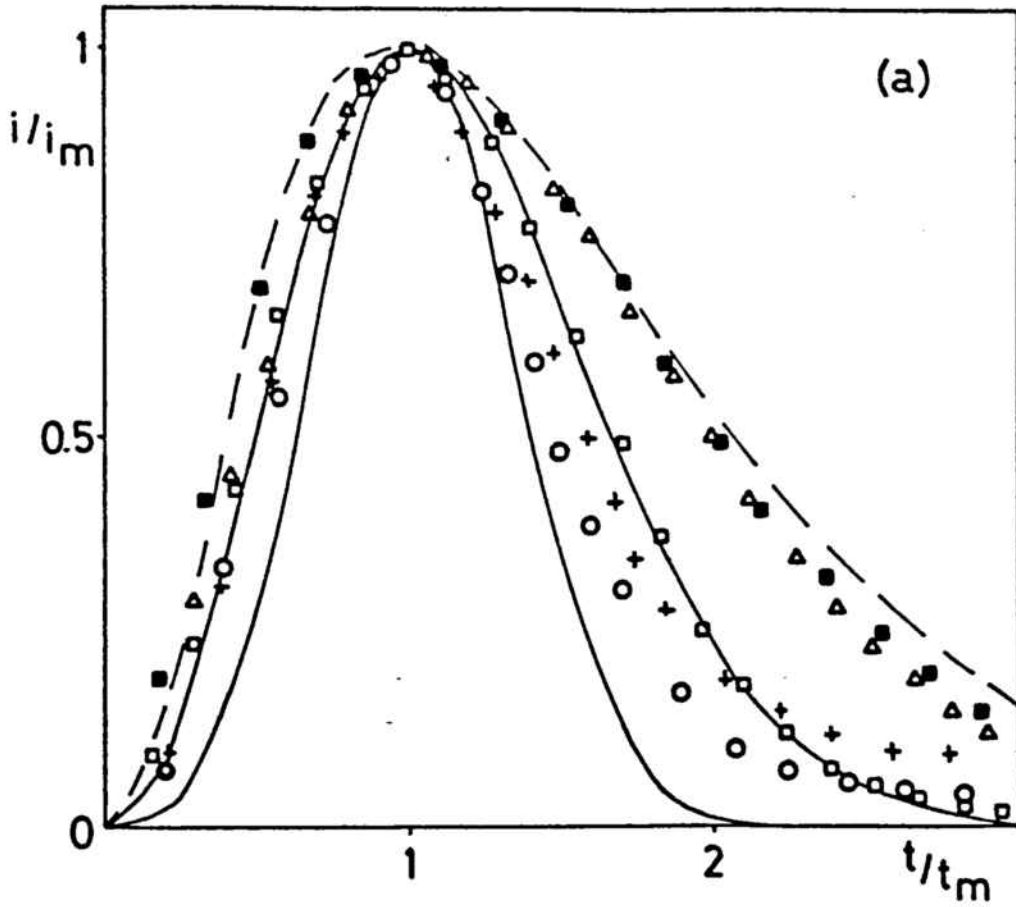


Figura IV.42. Comparació entre les corbes reduïdes experimentals i les previstes per a una control amb passivació; la línia puntejada correspon a una nucleació instantània amb  $x=0,1$ . ( $\square$ ) dissolució (B) a  $-80$  mV; ( $\blacksquare$ ) (C) a  $-66$  mV; ( $\triangle$ ) (C) a  $-74$  mV; ( $\circ$ ) (D) a  $-74$  mV i ( $+$ ) (E) a  $-70$  mV.

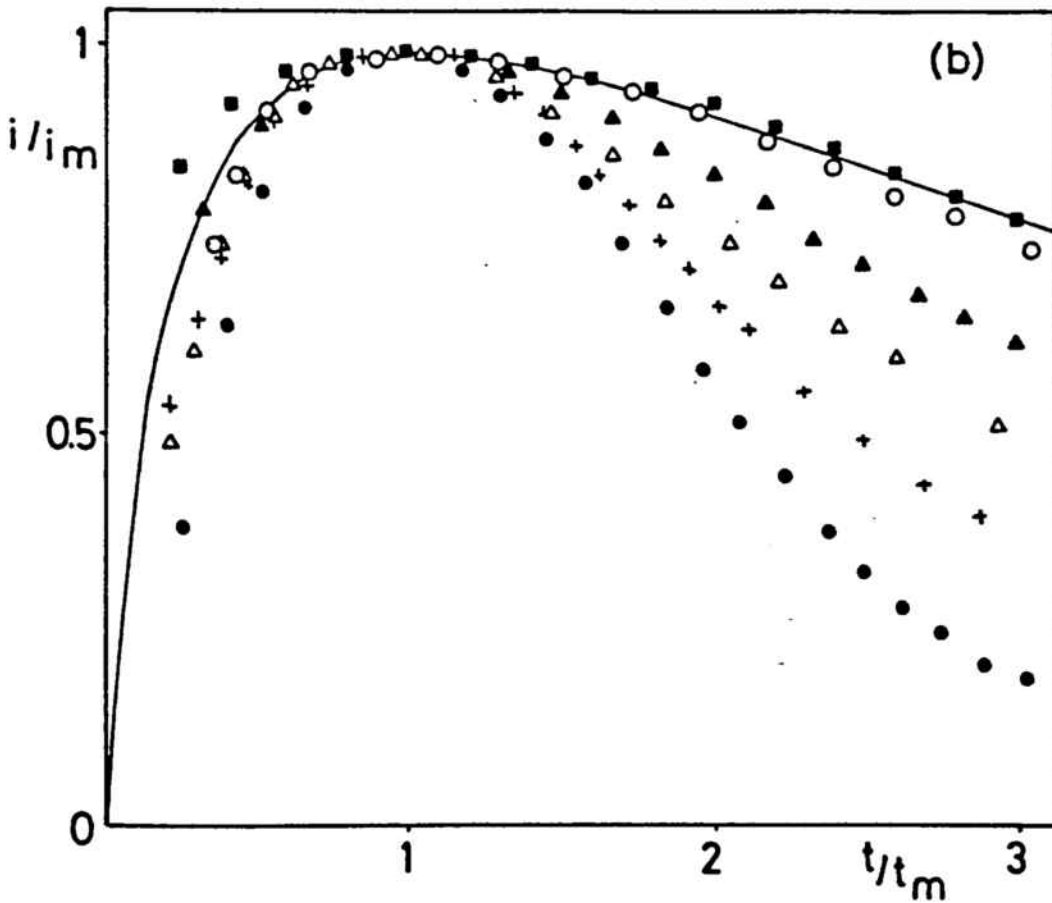


Figura IV.42. Comparació entre les corbes reduïdes experimentals i la corresponent a una nucleació instantània amb control per difusió. (■) dissolució (B) a -44 mV; (●) (B) a -62 mV; (o) (C) a -30 mV; (▲) (C) a -40 mV; (Δ) (D) a -20 mV i (+) (E) a -34 mV.

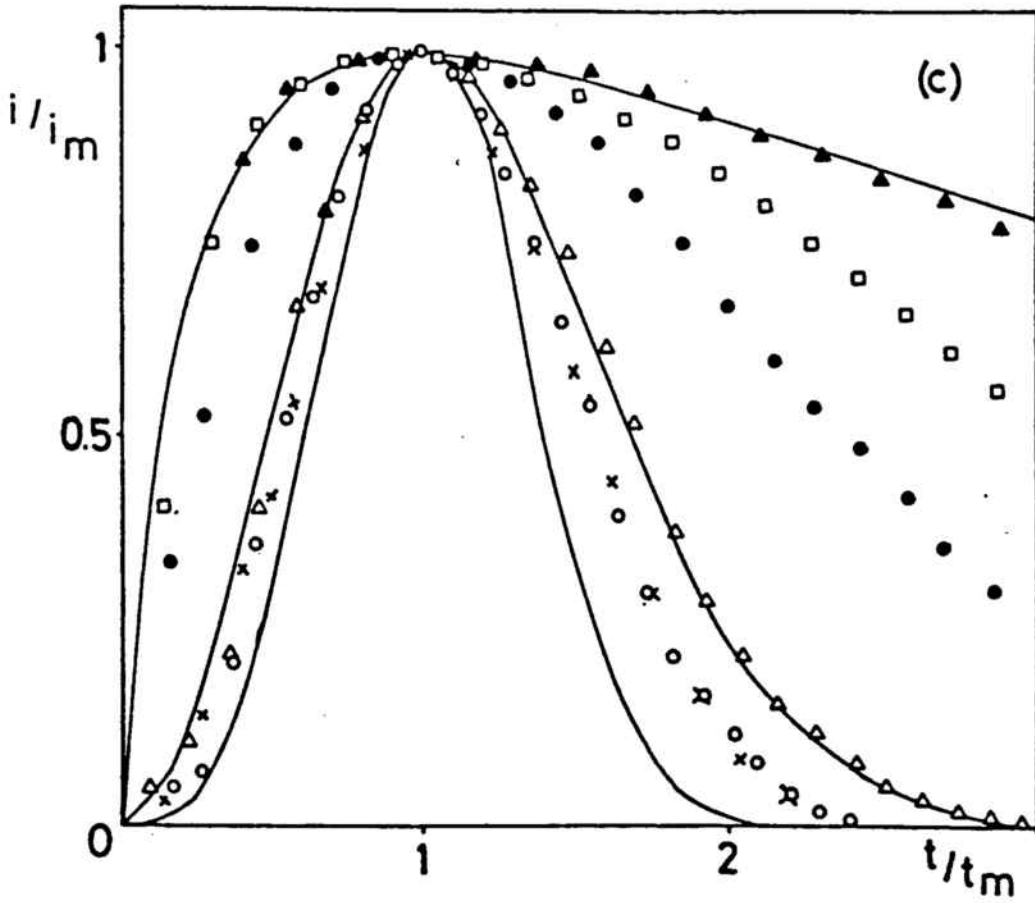


Figura IV.42. Comparació entre les corbes reduïdes experimentals i les previstes per a un control per passivació i una instantània amb control per difusió, per a la dissolució (A). Potencials: ( $\blacktriangle$ ) -38; ( $\square$ ) -49; ( $\bullet$ ) -58; ( $\triangle$ ) -68; ( $\times$ ) -74 i ( $\circ$ ) -82 mV.

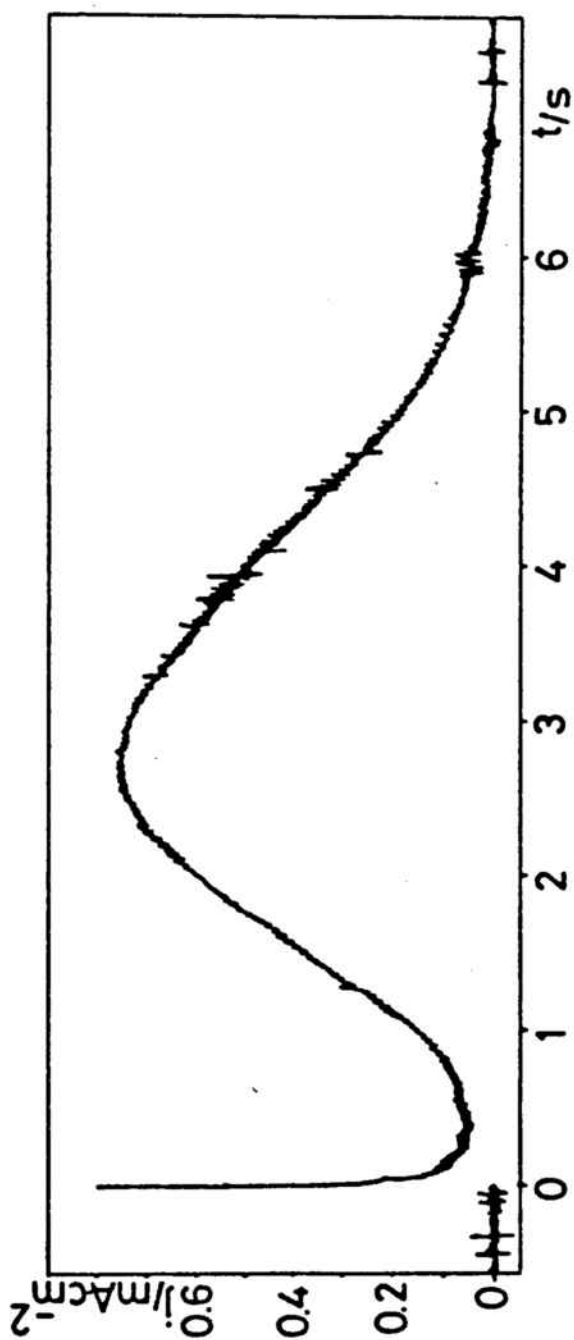


Figura IV.43. Corba intensitat-temps per a la deposició de la multicapa a par-tir de la dissolució (A) a -82 mV.

d'acord amb el primer tipus de nucleació; si es considera una nucleació instantània, es pot obtenir la variació de les constants de creixement i nucleació a partir de les equacions (123) i (124) i els pendents de la Taula IV.4.:

$$\frac{\partial \log i_m}{\partial E} = \frac{\partial \log k_2}{\partial E} = (14 \pm 2 \text{ mV})^{-1}$$

$$\frac{\partial \log t_m}{\partial E} = -\frac{1}{3} \frac{\partial \log k_1^2 A}{\partial E} = - (12 \pm 3 \text{ mV})^{-1}$$

Quan el dipòsit es forma en aquest interval de potencials més negatius sembla ser que la pel·lícula creix molt lentament, assolint un gruix prou gran per a impedir el pas del mercuri al seu través i així passivar l'elèctrode. Per a la dissolució (C), la que conté menor concentració d'oxalat, aquesta passivació total no s'arriba a assolir mai; en aquestes condicions sembla que el gruix del dipòsit no és prou gran per a impedir totalment el pas del mercuri, de manera que s'obté una passivació "parcial". Donat que en un marge d'uns 15 mV les corbes reduïdes que s'obtenen per a aquesta dissolució són independents del potencial (Figura IV.42.a), s'ha pensat en la possibilitat de considerar un coeficient  $x$  del introduït per Barradas i Porter en el terme de passivació (equació (116)). Com mostra la Figura IV.42.a. la concordança de les corbes és força bona per a un valor de  $x = 0,1$ , valor que també justificaria el recobriment obtingut en el punt màxim de les corbes  $i-t$  per a aquesta dissolució (equació (120)).

Així com en l'interval de potencials més negatiu les corbes estudiades es comporten d'una forma similar, en l'altre extrem de potencials més positius el comportament de les dissolucions és diferent segons el pH del medi. Sota aquestes condicions en què el dipòsit creix més ràpidament, a  $\text{pH} > \text{pK}_{a2}$  la difusió esdevé el factor determinant del procés. Com es pot veure a les representacions reduïdes (Figura IV.42.a,b), les corbes

obtingudes per a les dissolucions (A), (B) i (C) als potencials més positius concorden plenament amb la prevista per a una nucleació instantània, fins a un temps tres cops superior al  $t_m$ . En aquestes condicions, que corresponen al segon tram lineal de la Figura IV.40., els pendents segueixen la relació prevista pel model de Hills i col. i s'obté un producte  $i_m^2 t_m$  constant amb valors de  $(45,2 \pm 3) 10^{-7}$ ,  $(12,0 \pm 2) 10^{-7}$  i  $(6,1 \pm 3) 10^{-8}$   $A^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}$  per a les dissolucions (A), (B) i (C), respectivament. Per a la dissolució més diluïda a partir d'aquest valor d' $i_m^2 t_m$  s'obté un coeficient de difusió de l'ió oxalat de  $(3 \pm 0,5) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , valor que està d'acord amb el de  $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  calculat polarogràficament [134].

Per temps superiors a 3 vegades el  $t_m$  les representacions reduïdes que s'obtenen per a aquestes dissolucions ja no concorden amb les previstes pel model, ja que la intensitat cau més ràpidament del que correspondria a un control per difusió. En aquest interval de potencials en què el dipòsit creix més ràpidament, el seu creixement es deu efectuar d'una forma irregular controlada per la difusió de l'ió oxalat, fins al moment en què la pel·lícula té prou gruix per a començar a impedir el pas del mercuri, fet que provoca la caiguda més ràpida de la intensitat del procés. Per aquest motiu en aquests sistemes no s'arriba a assolir el límit de la difusió plana que preveu el model de Hills; de totes maneres, a temps molt elevats i per qualsevol condició, la resposta potenciostàtica que s'obté és independent del potencial (Figura IV.44.), fet que probablement pot ser degut a un control per transport del mercuri.

Per aquestes dissolucions de  $\text{pH} > \text{pK}_{a2}$  quan els potencials són intermedis o bé en les dissolucions de  $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$  aquest control per difusió no s'arriba a assolir mai (Figura IV.42.b.), presentant aquestes corbes un comportament similar a l'observat a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ , un control mixt difusió/passivació. La Figura IV.42.c., obtinguda per a la concentració més elevada d'oxalat, permet de veure clarament aquest canvi en l'etapa determinant del procés així que augmenta el potencial.

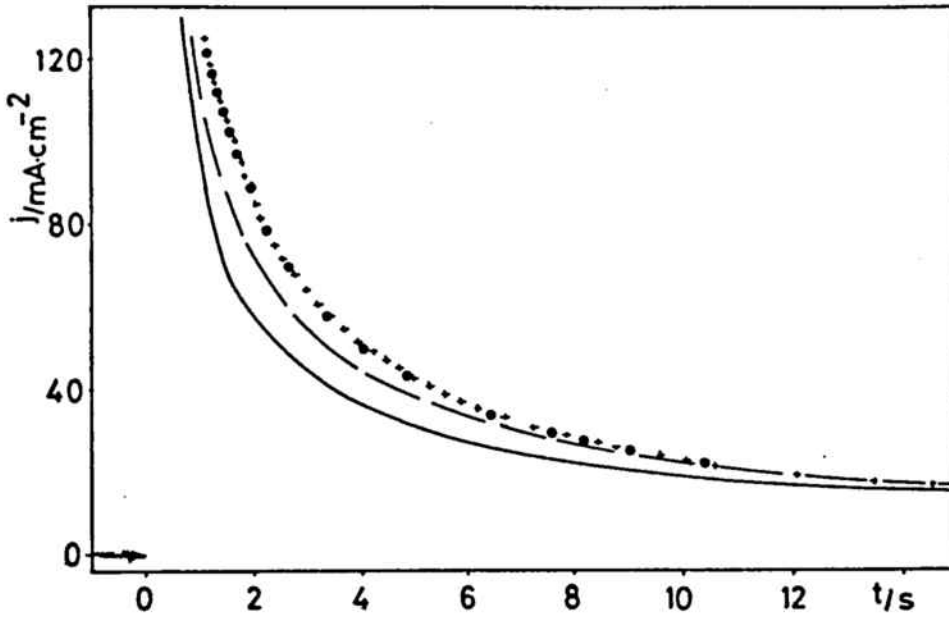


Figura IV.44. Corbes  $i$ - $t$  per a la deposició de la multicapa a partir de la dissolució (E), mostrant el comportament a temps elevats. (—) -35 mV; (---) -30 mV; (●) -20 mV i (×) -15 mV.



#### IV.4.6. Estudi galvanostàtic.

En totes les dissolucions estudiades, el segon esglaó que apareix en les corbes potencial-temps presenta el màxim característic dels processos de nucleació i creixement (Figures II.39,40.). En les dissolucions (D) i (E) a més s'observa una discontinuïtat entre els dos esglaons (Figura II.40.) que correspon al petit pic voltamètric que apareix anterior a  $A_2$  en aquestes dissolucions.

Per tal d'obtenir els potencials de repòs de cada estructura s'ha obert el circuit en diferents punts de les corbes potencial-temps. A la Figura IV.45. es pot veure que quan s'interromp el corrent al primer esglaó i fins a la discontinuïtat només s'observa una caiguda de 2 mV pel potencial de repòs de la monocapa. A partir d'aquest punt el potencial cau fins a ser uns 30 mV més positiu que el de la monocapa, assolint-se el potencial de repòs de l'estructura tridimensional quan el recobriment de l'elèctrode és elevat.

També en aquest cas aquest comportament sota condicions galvanostàtiques és congruent amb l'observat voltamètricament (Figures IV.36, 37.) i amb els potencials reversibles aproximats calculats per a cada dissolució (Taula II.2.). Amb tots aquests resultats es pot concloure que la formació de la monocapa d'oxalat mercuriós a  $\text{pH} > \text{pK}_{a1}$  de l'àcid oxàlic és un procés UPD.

En la deposició del HgS sobre mercuri [136] el potencial de repòs de la primera monocapa és també més negatiu que el reversible del sistema, però en aquest cas la monocapa es forma mitjançant un procés d'adsorció amb un canvi de fase a recobriments superiors al 95 %; les altres estructures que es formen en aquesta deposició ja ho fan en la zona de sobrepotencials. En altres casos on es formen monocapes per processos de nucleació o adsorció/nucleació, com per exemple la deposició de l'hidròxid de cadmi sobre amalgama Cd/Hg [137] o del calomelans sobre mercuri [101], el potencial reversible del sistema és més negatiu que el potencial de formació de les diferents estructures. Aquest comportament anòmal observat en la deposició de l'oxalat mercuriós en aquest medi és més similar

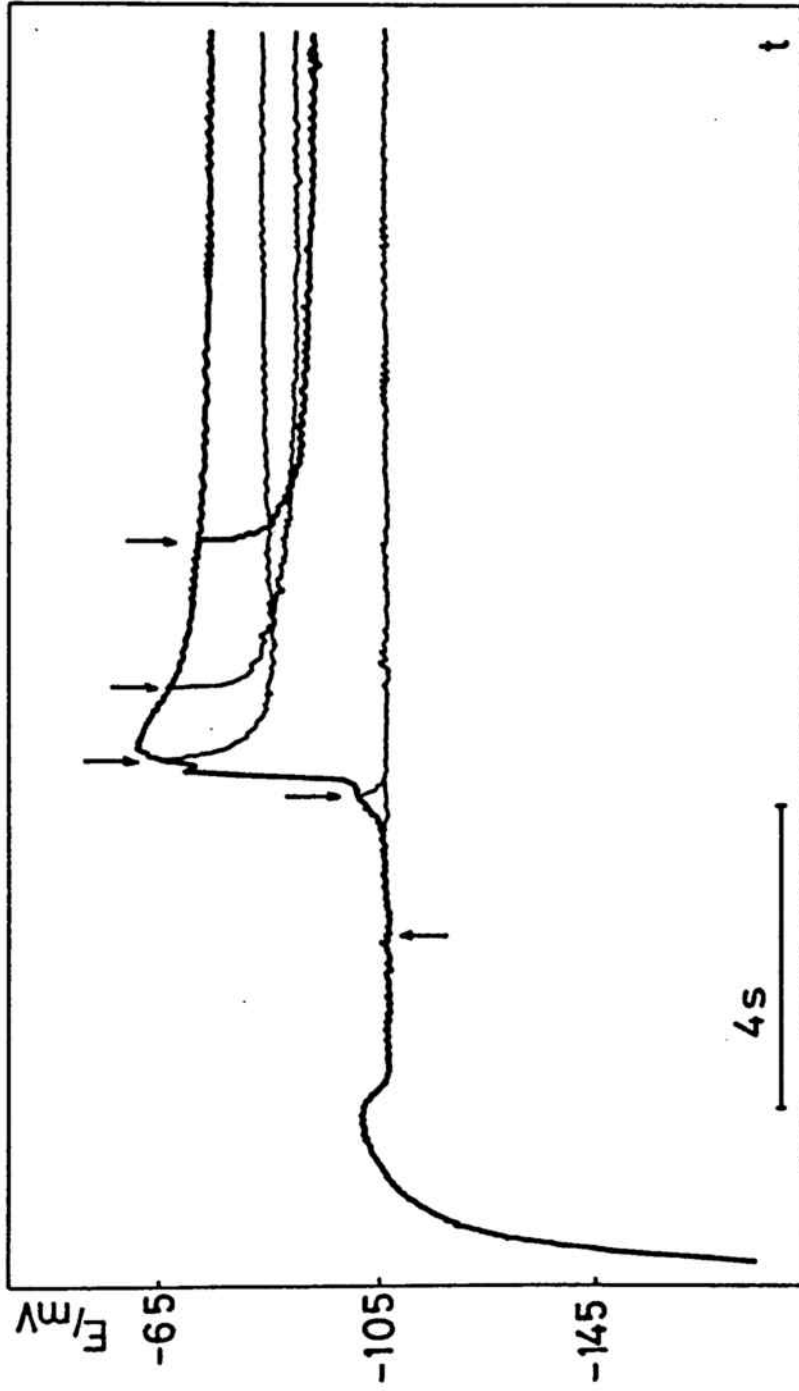


Figura IV.45. Corba potencial-temps obtinguda per a la dissolució (E) amb interrupció del corrent als punts indicats. Densitat de corrent  $12 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

al que es dóna en la deposició de metalls sobre superfícies metàl·liques [46,49,52-61,117-124], on s'han observat transformacions de fase en la zona de "underpotential".

Finalment, cal fer esment tant del petit pic voltamètric que apareix a potencials anteriors a l' $A_2$  com de la discontinuïtat que s'observa entre els dos esglaons de les corbes potencial-temps per a les dissolucions menys concentrades. Considerant que a  $\text{pH} = \text{pK}_{a1}$  de l'àcid oxàlic s'ha pogut observar la formació de tres monocapes diferents, aquest petit pic es podria assignar a la formació d'una estructura bidimensional que a baixos recobriments ja evoluciona cap a la formació d'una tridimensional.

Aquest estudi mitjançant diferents tècniques electroquímiques mostra que en la deposició de l'oxalat mercuriós el mecanisme de formació de l'estructura tridimensional depèn tant del pH del medi com de la concentració de reactiu. Només a pH superior al  $\text{pK}_{a2}$  de l'àcid oxàlic i per concentracions d'ió oxalat elevades, aquesta formació segueix algun dels models plantejats per a aquest tipus de creixement, amb control per difusió o amb passivació de l'elèctrode segons el potencial. En altres condicions, l'estructura 3D es forma mitjançant un mecanisme mixt difusió/passivació. Un altre fet important que es desprèn d'aquest estudi és que la formació de la monocapa a  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  de l'àcid oxàlic té lloc en la zona de sobrepotencials, mentre que quan el pH és superior al  $\text{pK}_{a1}$  aquesta formació té lloc a partir d'un procés UPD.

CONCLUSIONS

## CONCLUSIONS.

Les conclusions que es desprenen d'aquest treball es poden separar en dos grups, segons si fan referència a les diferents tècniques emprades i als models que s'han pogut aplicar en cada cas, o be corresponen als diferents productes analitzats en aquest estudi.

Pel que fa a les tècniques i models:

1. La tècnica potenciodinàmica és la que presenta un major poder de separació dels diferents processos i permet a més una bona identificació qualitativa d'un procés de nucleació i creixement.
2. Entre els models i criteris desenvolupats per a aquesta tècnica els de Barradas i Porter no proporcionen resultats concloents, ni en el cas bi ni el tridimensional. El model de Bosco i Rangarajan identifica correctament els processos de nucleació pura però no serveix per a distingir els diferents tipus de nucleació. Els criteris més simples i concloents per a una identificació voltamètrica qualitativa d'un procés de nucleació i creixement són els proporcionats per Fletcher i col.
3. En tots els casos estudiats la tècnica electroquímica que proporciona més criteris per a identificar i classificar un procés de nucleació i creixement, tant bi com tridimensional, és la tècnica potencioestàtica.
4. Dins d'aquesta tècnica i en la formació de pel·lícules bidimensionals, el model BFT és més complet que el desenvolupat per Barradas i Porter, ja que ambdós condueixen als mateixos resultats però el primer permet d'obtenir més dades sobre el procés electròdic. L'ampliació del marge de potencials en estudi que permet el model de Barradas i Porter, en aquest treball, ha resultat ser molt minça.
5. La tècnica galvanostàtica també presenta un bon poder separador i bons resultats qualitatius ,però presenta el desavantatge que els models només són aplicables per a un procés de nucleació pura.
6. Entre els dos models plantejats per a l'estudi d'aquest tipus de processos sota condicions galvanostàtiques, ambdós condueixen a les mateixes

conclusions però el de Hills i col. permet d'obtenir un major nombre de dades sobre el procés i una major comparació amb els resultats obtinguts potencioestàticament.

7. Pel que fa a l'estudi de capacitats diferencials, per a aquest tipus de processos, aquesta tècnica només proporciona resultats qualitius que serveixen per a corroborar els obtinguts amb altres tècniques electroquímiques.

Quant a les diferents substàncies analitzades:

8. L'oxidació anòdica de l'elèctrode de mercuri en dissolucions aquoses d'àcid oxàlic i oxalat condueix a la formació d'un precipitat d'oxalat mercuriós. En qualsevol condició de pH es forma una primera monocapa de producte mitjançant un mecanisme de nucleació i creixement pur a pH inferior al  $pK_{a1}$  de l'àcid oxàlic, i amb un mecanisme mixt d'adsorció/nucleació a pH's superiors. L'estructura que es forma després de la monocapa depèn del pH del medi; a  $pH = pK_{a1}$  es dipositen altres dues monocapes de  $Hg_2C_2O_4$  consecutives, mentre que a pH's inferiors o superiors es forma una estructura pròpiament tridimensional, generalment amb un mecanisme mixt difusió/passivació.
9. En dissolucions aquoses de l'àcid 8-hidroxi-5-quinolinsulfònic l'oxidació de l'elèctrode de mercuri condueix a la formació del complex de Hg(I). Aquest procés de deposició s'inicia amb la formació d'una monocapa de producte adsorbit que a elevats recobriments experimenta un canvi de fase que inclou un procés de nucleació i creixement 2D. La segona estructura consisteix també en una monocapa menys compacta que l'anterior i formada també a partir d'un mecanisme mixt d'adsorció/nucleació.
10. Per oxidació de l'elèctrode de mercuri en dissolucions aquoses de 8-hidroxiquinoleïna s'obté també el complex de mercuri (I). En aquest cas es forma una primera monocapa de producte adsorbit i una segona estructura amb dues monocapes consecutives formades mitjançant un mecanisme de nucleació i creixement.



LLISTA DE SÍMBOLS

LLISTA DE SÍMBOLS

- $a_i, a_t$  : constants empíriques  
 $a'$  : paràmetre adimensional, eq.(59)  
 $A, A_0$  : constants denucleació normalitzades,  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$   
 $A'$  : constant de nucleació,  $\text{s}^{-1}$   
 $b$  : constant empírica,  $\text{mV}^{-1}$   
 $B_1, B_2$  : paràmetres adimensionals, eq. (54),(58)  
 $c$  : concentració,  $\text{mol cm}^{-3}$   
 $C_{dl}$  : capacitat de la doble capa, F  
 $D$  : coeficient de difusió,  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$   
 $D_n$  : paràmetre adimensional, eq. (104)  
 $e$  : base dels logaritmes naturals  
 $E$  : paràmetre adimensional, eq. (53)  
 $E_p$  : potencial de pic voltamètric, mV  
 $\Delta E_{1/2}$  : amplada de pic a mitja alçada, mV  
 $F$  : constant de Faraday,  $96.487 \text{ C mol}^{-1}$   
 $g$  : paràmetre interactiu d'una isoterma de Frumkin simplificada  
 $G$  : paràmetre adimensional, eq. (105)  
 $h$  : altura d'un nucli, cm  
 $i$  : densitat de corrent,  $\text{A cm}^{-2}$   
 $i_g$  : densitat de corrent galvanostàtica aplicada,  $\text{A cm}^{-2}$   
 $i_m$  : densitat de corrent del màxim/mínim,  $\text{A cm}^{-2}$   
 $I$  : paràmetre adimensional, eq. (60), (102)  
 $J$  : densitat de flux,  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$   
 $k$  : constant de creixement radial,  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$   
 $k_1$  : constant de creixement paral·lela a l'elèctrode,  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$   
 $k_2$  : constant de creixement perpendicular a l'elèctrode,  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$   
 $K(\eta)$  : velocitat de transferència electrònica,  $\text{C cm}^{-2} \text{s}^{-1}$   
 $\bar{k}, \bar{k}$  : constants d'adsorció i desorció,  $\text{s}^{-1}$   
 $l$  : factor geomètric  
 $M$  : massa molecular,  $\text{g mol}^{-1}$   
 $n$  : ordre de nucleació,  $n \in \{0,1\}$   
 $N$  : nombre de nuclis per  $\text{cm}^2$   
 $N_0$  : nombre de centres actius per  $\text{cm}^2$   
 $p$  : paràmetre potencioestàtic, eq. (142a)



$q$	: densitat de càrrega, $C\text{ cm}^{-2}$
$q_m$	: densitat de càrrega del màxim/mínim, $C\text{ cm}^{-2}$
$q_{\text{mon}}$	: densitat de càrrega de la monocapa, $C\text{ cm}^{-2}$
$q_{\text{mA}}$	: densitat de càrrega transferida per adsorció, $C\text{ cm}^{-2}$
$q_{\text{mL}}$	: densitat de càrrega transferida per nucleació, $C\text{ cm}^{-2}$
$r$	: radi d'un nucli, $\text{cm}$
$r_o$	: radi d'un elèctrode semiesfèric, $\text{cm}$
$r_d$	: radi d'una zona de difusió, $\text{cm}$
$s$	: paràmetre potenciostàtic, eq. (142c)
$S$	: superfície d'un nucli, $\text{cm}^2$
$t$	: temps, $\text{s}$
$t_{\text{ex}}$	: temps necessari per a completar una monocapa, $\text{s}$
$T$	: paràmetre adimensional, eq. (103)
$u$	: edat d'un nucli, $\text{s}$
$v$	: velocitat d'escombrada de potencial, $\text{mV s}^{-1}$
$v_1$	: velocitat de creixement paral·lela a l'elèctrode, $\text{cm s}^{-1}$
$v_2$	: velocitat de creixement perpendicular a l'elèctrode, $\text{cm s}^{-1}$
$V$	: volum d'un nucli, $\text{cm}^3$
$w$	: paràmetre potenciostàtic, eq. (144)
$W$	: paràmetre adimensional, eq. (51)
$x$	: constant potenciostàtica independent del temps
$z$	: nombre d'electrons
$Z_n$	: paràmetre de nucleació, eq. (7)
$\alpha$	: paràmetre potenciostàtic, eq. (142b)
$\alpha_a, \alpha_c$	: coeficient de transferència electrònica
$\alpha_n$	: agrupació de constants, eq. (18)
$\beta_n$	: agrupació de constants, eq. (13)
$\mathcal{E}$	: $1/zF$
$\Gamma$	: concentració superficial d'excés, $\text{mol cm}^{-2}$
$\gamma$	: constant de proporcionalitat, eq. (45)
$\theta$	: recobriment
$\theta_{\text{ex}}$	: recobriment extès
$\theta_s$	: recobriment parcial per nucleació
$\theta_x$	: recobriment parcial per adsorció
$\mu$	: $\vec{K} + \hat{K}$ , $\text{s}^{-1}$

$\eta$  : sobrepotencial, mV

$\eta_r$  : paràmetre adimensional, eq. (43)

$\eta_m$  : sobrepotencial del mínim, mV

$\rho$  : densitat de dipòsit, g cm<sup>-3</sup>

$\tau$  : temps de nucleació, s

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

1. A. BEWICK, M. FLEISCHMANN, H.R. THIRSK  
Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 2200
2. M. FLEICHMANN, H.R. THIRSK  
Electrochim. Acta 1 (1959) 146
3. M. FLEISCHMANN, H.R. THIRSK  
Electrochim. Acta 2 (1960) 22
4. M. FLEISCHMANN, H.R. THIRSK  
Electrochim. Acta 9 (1964) 757
5. M. FLEISCHMANN, J. PATTISON, H.R. THIRSK  
Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 1256
6. M. FLEISCHMANN, J.A. HARRISON  
Electrochim. Acta 11 (1966) 749
7. M. FLEISCHMANN, J. KORYTA, H.R. THIRSK  
Trans. Faraday Soc. 113 (1966) 1120
8. R.D. ARMSTRONG, J.A. HARRISON  
J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 328
9. R.D. ARMSTRONG, A.A. METCALFE  
J. Electroanal. Chem. 63 (1975) 19
10. M.M. CLARK, J.A. HARRISON, H.R. THIRSK  
Z. Phys. Chem. (NF) 98 (1975) 153
11. M. FLEISCHMANN, J.A. HARRISON, H.R. THIRSK  
Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 2742
12. J.A. HARRISON, S.K. RANGARAJAN, H.R. THIRSK  
J. Chem. Soc. 113 (1966) 1120
13. M. FLEISCHMANN, S.K. RANGARAJAN, H.R. THIRSK  
Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 1251

14. M. FLEISCHMANN, S.K. RANGARAJAN, H.R. THIRSK  
Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 1240
15. M. FLEISCHMANN, S.K. RANGARAJAN, H.R. THIRSK  
Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 1256
16. M. FLEISCHMANN, J.A. HARRISON  
J. Electroanal. Chem. 12 (1966) 183
17. J.A. HARRISON  
J. Electroanal. Chem. 18 (1968) 377
18. R.D. ARMSTRONG, M. FLEISCHMANN, H.R. THIRSK  
J. Electroanal. Chem. 11 (1966) 208
19. M. FLEISCHMANN, D.J. LAX, H.R. THIRSK  
Trans. Faraday Soc. 64 (1968) 3137
20. M.Y. ABYANEH, M. FLEISCHMANN  
Electrochim. Acta 27 (1982) 1513
21. D.J. ASTLEY, J.A. HARRISON, H.R. THIRSK  
Trans. Faraday Soc. 64 (1968) 172
22. M.F. BELL, J.A. HARRISON  
J. Electroanal. Chem. 43 (1973) 305
23. B.R. SCHARIFKER, G. HILLS  
Electrochim. Acta 28 (1983) 879
24. B.R. SCHARIFKER, J. MOSTANY  
J. Electroanal. Chem. 177 (1984) 13
25. B.E. CONWAY, J.O'M. BOCKRIS  
Electrochim. Acta 3 (1961) 340
26. A.R. DESPIC, J.O'M. BOCKRIS  
J. Chem. Phys. 32 (1960) 389
27. J.O'M. BOCKRIS, R. DRASIC, A.R. DESPIC  
Electrochim. Acta 4 (1961) 325

28. J.O'M. BOCKRIS, H. KITA  
J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 676
29. J.O'M. Bockris, H. KITA  
J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 928
30. J.O'M. BOCKRIS, M. ENYO  
Trans. Faraday Soc. 58 (1962)1187
31. J.O'M. BOCKRIS, M. ENYO  
J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 48
32. A. DAMJANOVIC, J.O'M. BOCKRIS  
J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 1035
33. A. DAMJANOVIC, M. PANNOVIC, J.O'M. BOCKRIS  
J. Electroanal. Chem. 9 (1965) 83
34. A. DAMJANOVIC, M. PANNOVIC, J.O'M. BOCKRIS  
Electrochim. Acta 10 (1965) 111
35. A. DAMJANOVIC, T.H.V. SETTY, J.O'M. BOCKRIS  
J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 429
36. R.R. ADZIC, A.R. DESPIC  
J. Chem. Phys. 61 (1974) 3482
37. R.R. ADZIC, A.R. DESPIC  
Z. Phys. Chem. (NF) 98 (1975) 95
38. R.R. ADZIC, D.N. SIMIC, D.M. DRAZIC, A.R. DESPIC  
J. Electroanal. Chem. 61 (1975) 117
39. R.R. ADZIC, D.N. SIMIC, D.M. DRAZIC, A.R. DESPIC  
J. Electroanal. Chem. 65 (1975) 587
40. R.R. ADZIC, D.N. SIMIC, D.M. DRAZIC, A.R. DESPIC  
J. Electroanal. Chem. 80 (1977) 81
41. H. ANGRESTEIN-KOZLOWSKA, B.E. CONWAY, J. KLINGER  
J. Electroanal. Chem. 87 (1978) 301

42. H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, B.E. CONWAY, J. KLINGER  
J. electroanal. Chem. 87 (1978) 321
43. W.J. LORENZ  
Naturf. 9a (1954) 716
44. W.J. LORENZ  
Z. Physik Chem. 19 (1959) 377
45. E. BUDEVSKI, W. BOSTANOV, T. WITTANOV, Z. STOINOV, A. KOTZEWA,  
R. KAISCHEV  
Electrochim. Acta 11 (1967) 1697
46. W.J. LORENZ, H.D. HERMANN, N. WÜTHRICH, F. HILBERT  
J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 1167
47. J.W. SCHULTZE, K.J. VETTER  
Electrochim. Acta 19 (1974) 913
48. K. JÜTTNER, G. STAIKOV, W.J. LORENZ, E. SCHMIDT  
J. Electroanal. Chem. 80 (1977) 67
49. G. STAIKOV, K. JÜTTNER, W.J. LORENZ, E. SCHMIDT  
Electrochim. Acta 23 (1978) 305
50. G. STAIKOV, K. JÜTTNER, W.J. LORENZ, E. BUDEVSKI  
Electrochim. Acta 23 (1978) 319
51. H. SIEGENTHALER, K. JÜTTNER, E. SCHMIDT, W.J. LORENZ  
Electrochim. Acta 23 (1978) 1009
52. K. JÜTTNER, H. SIEGENTHALER  
Electrochim. Acta 23 (1978) 971
53. C. MAYER, K. JÜTTNER, J.W. LORENZ  
J. App. Electrochem. 9 (1979) 161
54. H. BORT, K. JÜTTNER, W.J. LORENZ  
J. Electroanal. Chem. 90 (1978) 413
55. W.J. LORENZ, E. SCHMIDT, G. STAIKOV, H. BORT  
Faraday Symp. No. 12 (1978) 14

56. H. SIEGENTHALER, K. JÜTTNER  
Electrochim. Acta 24 (1979) 109
57. K. JÜTTNER, W.J. LORENZ  
Z. Phys. Chem. (NF) 122 (1980) 163
58. H. BORT, K. JÜTTNER, W.J. LORENZ  
Electrochim. Acta 28 (1983) 985
59. M. KLIMMECK, K. JÜTTNER  
Electrochim. Acta 27 (1982) 83
60. E. SCHMIDT, H. SIEGENTHALER  
J. Electroanal. Chem. 150 (1983) 59
61. T. CHIERCHIE, C. MAYER, K. JÜTTNER, W.J. LORENZ  
J. Electroanal. Chem. 191 (1985) 401
62. K. ENGELSMANN, W.J. LORENZ, E. SCHMIDT  
J. Electroanal. Chem. 114 (1980) 1
63. K. ENGELSMANN, W.J. LORENZ, E. SCHMIDT  
J. Electroanal. Chem. 114 (1980) 11
64. N.A. PANGAROV, S.D. VITKOVA  
Electrochim. Acta 11 (1966) 1719
65. N.A. PANGAROV, S.D. VITKOVA  
Electrochim. Acta 11 (1966) 1733
66. N.A. PANGAROV, V. VELINOV  
Electrochim. Acta 11 (1966) 1753
67. N.A. PANGAROV, V. VELINOV  
Electrochim. Acta 13 (1968) 1641
68. T. VITANOV, A. POPOV, E. BUDEVSKI  
J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 207
69. V. BOSTANOV, G. STAIKOV, D.K. ROE  
J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1301



70. A. MILCHEV, S. STOYANOV  
J. Electroanal. Chem. 72 (1976) 33
71. A. MILCHEV, E. VASSILEVA, V. KERTOV  
J. Electroanal. Chem. 107 (1980) 323
72. V. SVETLICIC, V. ZUTIC, J. BOSAK, J. CHEVALET  
J. Electroanal. Chem. 125 (1981) 491
73. A. MILCHEV  
Electrochim. Acta 28 (1983) 941
74. A. MILCHEV  
Electrochim. Acta 28 (1983) 947
75. N.A. PANGAROV  
Electrochim. Acta 28 (1983) 763
76. W. OBRETOV, V. BOSTANOV, E. BUDEVSKI  
J. Electroanal. Chem. 170 (1984) 51
77. A. MILCHEV  
Electrochim. Acta 30 (1985) 125
78. R.G. BARRADAS, J.D. PORTER  
J. Electroanal. Chem. 110 (1980) 159
79. R.G. BARRADAS, F.C. BENSON, S. FLETCHER, J.D. PORTER  
J. Electroanal. Chem. 85 (1977) 57
80. R.G. BARRADAS, F.C. BENSON, S. FLETCHER, J.D. PORTER  
J. Electroanal. Chem. 85 (1977) 67
81. R.G. BARRADAS, S. FLETCHER  
J. Electroanal. Chem. 92 (1978) 1
82. S. FLETCHER  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 79 (1983) 467
83. R.L. DEUTSCHER, S. FLETCHER  
J. Electroanal. Chem. 153 (1983) 67

84. S. FLETCHER  
J. Electroanal. Chem. 195 (1985) 417
85. S.K. RANGARAJAN  
J. Electroanal. Chem. 16 (1968) 485
86. S.K. RANGARAJAN  
J. Electroanal. Chem. 17 (1968) 61
87. E. BOSCO, S.K. RANGARAJAN  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 77 (1981) 483
88. E. BOSCO, S.K. RANGARAJAN  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 77 (1981) 1673
89. E. BOSCO, S.K. RANGARAJAN  
J. Electroanal. Chem. 129 (1981) 25
90. E. BOSCO, S.K. RANGARAJAN  
J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 213
91. E. BOSCO, S.K. RANGARAJAN  
J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 225
92. J.O'M. BOCKRIS  
Modern Aspects of Electrochemistry. J.O'M. Bockris (Ed), Butterworths, Londres 1954. Vol. 1.
93. D.A. VERMILYEA  
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. P. Delahay (Ed), Wiley 1963. Vol. 3.
94. M. FLEISCHMANN, H.R. THIRSK  
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. P. Delahay (Ed), Wiley, New York 1963. Vol. 3.
95. J.O'M. BOCRIS, A. DAMJANOVIC  
Modern Aspects of Electrochemistry. J.O'M. Bockris (Ed), Butterworths, Londres 1964. Vol. 3.

96. J.A. HARRISON, H.R. THIRSK  
Electroanalytical Chemistry. A.J. Bard (Ed), Academic Press, New York  
1971. Vol. 5.
97. E.B. BUDEVSKI  
Progress in Surface and Membrane Science. D.A. Cadenhead and J.F. Daniell (Eds), Academic Press 11 (1976) 71.
98. A. BEWICK, M. FLEISCHMANN  
Topics in Surface Chemistry. E. Kay and P.S. Bagus (Eds), Plenum Press, New York 1977.
99. SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP  
Instrumental Methods in Electrochemistry. Wiley, New York 1985. Chap.9
100. J.A. HARRISON, H.R. THIRSK  
A Guide to the Study of Electrode Kinetics. Academic Press, New York  
1972.
101. G.J. HILLS, L.M. PETER, B.R. SCHARIFKER, M.I. DA SILVA PEREIRA  
J. Electroanal. Chem. 124 (1981) 247
102. R.G. BARRADAS, F.C. BENSON, S. FLETCHER  
Electrochim. Acta 22 (1977) 1197
103. R.G. BARRADAS, F.C. BENSON, S. FLETCHER  
J. Electroanal. Chem. 80 (1977) 305
104. S. FLETCHER  
J. Electroanal. Chem. 118 (1981) 419
105. S. FLETCHER, C.S. HALLIDAY, D. GATES, M. WESCOTT, T. LWIN, G. NELSON  
J. Electroanal. Chem. 159 (1983) 267
106. P. BRINDA, M. FLEISCHMANN, J.W. OLDFIELD, D. SINGLETON  
J. Chem. Soc. Faraday Discuss. 56 (1973) 180
107. S.K. RANGARAJAN  
J. Electroanal. Chem. 46 (1973) 119

108. R.G. BARRADAS, R. BOWIE-REED, S. FLETCHER, J.D. PORTER  
J. Electroanal. Chem. 103 (1979) 165
109. A. SMITH, S. FLETCHER  
Electrochim. Acta 25 (1980) 889
110. G. GUNAWARDENA, G. HILLS, B.R. SCHARIFKER  
J. Electroanal. Chem. 130 (1981) 99
111. W. OBRETOV, V. BOSTANOV, V. POPOV  
J. Electroanal. Chem. 132 (1982) 273
112. S. FLETCHER, T. LWIN  
Electrochim. Acta 28 (1983) 237
113. A. MILCHEV, V. TSAKOVA  
Electrochim. Acta 30 (1985) 133
114. R.G. BARRADAS, T.J. VANDERNOOT  
J. Electroanal. Chem. 142 (1982) 107
115. R.G. BARRADAS, T.J. VANDERNOOT  
J. Electroanal. Chem. 176 (1984) 151
116. R.G. BARRADAS, T.J. VANDERNOOT  
J. Electroanal. Chem. 187 (1985) 53
117. D.M. KOLB  
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. H. Ger-  
risher and C.W. Tobias (Eds), Wiley, New York 1978. Vol. 11.
118. A. BEWICK, B. THOMAS  
J. Electroanal. Chem. 65 (1975) 911
119. A. BEWICK, B. THOMAS  
J. Electroanal. Chem. 70 (1976) 239
120. A. BEWICK, B. THOMAS  
J. Electroanal. Chem. 84 (1977) 127
121. A. BEWICK, B. THOMAS  
J. Electroanal. Chem. 85 (1977) 329

122. S. SWATHIRAJAN, S. BRUCKENSTEIN  
Electrochim. Acta 28 (1983) 865
123. J. COLLIN FARMER  
J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2640
124. G. KOKKINIDIS  
J. Electroanal. Chem. 201 (1986) 217
125. C.L. BUSS-HERMAN, L. GIERST, N. VANLAETHEM-MEUREE  
J. Electroanal. Chem. 123 (1981) 1
126. C.L. BUSS-HERMAN, N. VANLAETHEM-MEUREE, G. QUARIN, L. Gierst  
J. Electroanal. Chem. 123 (1981) 21
127. G. QUARIN, C.L. BUSS-HERMAN, L. GIERST  
J. Electroanal. Chem. 123 (1981) 35
128. C.L. BUSS-HERMAN, G. QUARIN, L. GIERST, J. LIPKOWSKI  
J. Electroanal. Chem. 148 (1983) 97
129. C.L. BUSS-HERMAN, G. QUARIN, L. GIERST  
J. Electroanal. Chem. 148 (1983) 97
130. C.L. BUSS-HERMAN  
J. Electroanal. Chem. 186 (1985) 27, 41
131. R.SRIDHARAN, R. DE LEVIE  
J. Electroanal. Chem. 201 (1986) 133
132. M. FLEISCHMANN, H:R: THIRSK, I.M. TORDESILLAS  
Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 1865
133. M.Y. ABYANEH, M. FLEISCHMANN  
J. Electroanal. Chem. 119 (1981) 197
134. R.D. ARMSTRONG, M. FLEISCHMANN  
Z. Phys. Chem. (NF) 52 (1967) 131
135. J.A. COX, M. MAJDA  
Electrochim. Acta 25 (1980) 1443

136. L.M. PETER, J.D. REID, B.R. SCHARIFKER  
J. Electroanal. Chem. 119 (1981) 73
137. M.I. DA SILVA PEREIRA, L.M. PETER  
J. Electroanal. Chem. 125 (1981) 401
138. M.I. DA SILVA PEREIRA, L.M. PETER  
J. Electroanal. Chem. 140 (1982) 103
139. M.I.S. PEREIRA, M.F.G. SILVA, F.M.A. DA COSTA  
J. Electroanal. Chem. 172 (1984) 367
140. C. BENNUCCI, B.R. SCHARIFKER  
J. Electroanal. Chem. 190 (1985) 199
141. G. GUNAWARDENA, G. HILLS, I. MONTENEGRO  
J. Electroanal. Chem. 184 (1985) 371
142. B.R. SCHARIFKER, C. WEHRMANN  
J. Electroanal. Chem. 185 (1985) 93
143. B.R. SCHARIFKER, Z. FERREIRA, J. MOZOTA  
Electrochim. Acta 30 (1985) 677
144. M. AVRAMI  
J. Chem. Phys. 7 (1939) 1130, 8 (1940) 212, 9 (1941) 177
145. U.R. EVANS  
Trans. Faraday Soc. 41 (1945) 365
146. R.D. ARMSTRONG, A. BEWICK, M. FLEISCHMANN  
J. Electroanal. Chem. (1979) 375
147. I. DA SILVA PEREIRA, L.M. PETER  
J. Electroanal. Chem. 99 (1979) 377
148. H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, B.E. CONWAY, J. KLINGER  
J. Electroanal. Chem. 99 (1979) 381
149. D.D. MacDONAL  
Transient Techniques in Electrochemistry. Plenum Press, New York 1977  
Chap. 6.

150. W.D. LARSON, W.J. TOMCISEK  
J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 3329
151. W.P. RACE  
J. Electroanal. Chem. 24 (1970) 315
152. T. FUJINAGA, K. IZUTSEN, S. OKAZAKI, H. SAWAMOTO  
J. Electroanal. Chem. 21 (1969) 187
153. C. MÜLLER, J. CLARET, J.M. FELIU, J. VIRGILI  
Electrochim. Acta 27 (1982) 1003
154. C. MÜLLER, J. CLARET, J.M. FELIU, J. VIRGILI  
Collect. Czech. Chem. Commun. 49 (1984) 481
155. C. MÜLLER, J. CLARET, F. MARTÍNEZ, M. SARRET  
J. Electroanal. Chem. 202 (1986) 203
156. A. SADKOWSKI  
J. Electroanal. Chem. 105 (1979) 1
157. H. MÜLLER-KUMBHAAR  
Phys. Rev. B10 (1974) 1308
158. J.D. WEEKS, G.H. GILMER, K.A. JAKSON  
J. Chem. Phys. 65 (1976) 712
159. R.G. BARRADAS, S. FLETCHER  
Electrochim. Acta 23 (1978) 389
160. R.G. BARRADAS, S. FLETCHER  
J. Electroanal. Chem. 80 (1979) 295
161. R.G. BARRADAS, A.Q. CONTRACTOR  
J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 425
162. G. GUNAWARDENA, G. HILLS, I. MONTENEGRO, B.R. SCHARIFKER  
J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 255
163. G. GUNAWARDENA, G. HILLS, I. MONTENEGRO  
J. Electroanal. Chem. 184 (1985) 357

164. G.J. HILLS, D.J. SCHIFFRIN, J. THOMPSON  
Electrochim. Acta 19 (1974) 657
165. F. LANTELME, J. CHEVALET  
J. Electroanal. Chem. 121 (1981) 311
166. F. PALMISANO, E. DESIMONI, L. SABBATINI, G. TORSI  
J. App. Electrochem. 9 (1979) 517
167. B.R. SCHARIFKER, G.J. HILLS  
j. Electroanal. Chem. 130 (1981) 81
168. G.A. GUNAWARDENA, G.J. HILLS, I. MONTENEGRO  
Electrochim. Acta 23 (1978) 693
169. G.J. HILLS, I. MONTENEGRO, B.R. SCHARIFKER  
J. App. Electrochem. 10 (1980) 807
170. G.J. HILLS, A. KAVEH POUR, B.R. SCHARIFKER  
Electrochim. Acta 28 (1982) 891
171. G.A. GUNAWARDENA, G.J. HILLS, I. MONTENEGRO  
Faraday Symp. Chem. Soc 12 (1978) 90
172. A. MILCHEV, B.R. SCHARIFKER, G.J. HILLS  
J. Electroanal. Chem. 132 (1982) 277
173. G. GUNAWARDENA, G.J. HILLS, I. MONTENEGRO, B.R. SCHARIFKER  
J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 225
174. G. GUNAWARDENA, G.J. HILLS, I. MONTENEGRO  
J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 241
175. B.R. SCHARIFKER, R. RUGELES, J. MOZOTA  
Electrochim. Acta 29 (1984) 261
176. J. MOSTANY, J. MOZOTA, B.R. SCHARIFKER  
J. Electroanal. Chem. 177 (1984) 25
177. G. GUNAWARDENA, G.J. HILLS, I. MONTENEGRO  
J. Electroanal. Chem. 184 (1985) 371



178. C. MÜLLER, J. CLARET, M. SARRET  
Electrochim. Acta 31 (1986) 307
179. C. MÜLLER, J. CLARET, M. SARRET  
J. Electroanal. Chem. 200 (1986) 179
180. C. MÜLLER, J. CLARET, M. SARRET  
J. Electroanal. Chem. 207 (1986) 263
181. C. MÜLLER, J. CLARET, M. SARRET  
Electrochim. Acta, en premsa
182. T. BIEGLER  
J. Electroanal. Chem 6 (1964) 357