

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA DISCRIMINAR LAS  
DIFERENTES ETAPAS DEL PROCESO DE  
ELECTROCRISTALIZACIÓN DE PLATA EN DISOLUCIONES  
ACUOSAS DE ETILAMINA Y AMONIACO**

TESIS QUE PRESENTA

**MARGARITA MIRANDA HERNÁNDEZ**

PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

Noviembre 1999

**ASESOR**

**Dr. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, ÁREA DE ELECTROQUÍMICA

**UNIDAD IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**SECRETARÍA ACADÉMICA**

**Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, Iztapalapa, México. D. F. C.P. 09340**

ESTE TRABAJO SE REALIZÓ CON EL APOYO ECONÓMICO DE **CONACyT**

**A LOS INTEGRANTES DEL JURADO:**

**Dr. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ**  
(Presidente del Jurado, UAM-I)

**Dr. ALEJANDRO J. ARVIA**  
(Jurado externo, INIFTA, La Plata, Argentina)

**Dr. NORBERTO CASILLAS**  
(Jurado externo, U.G. Guadalajara, México)

**Dr. ARTURO FERNÁNDEZ**  
(Jurado externo, CIE, Morelos, México)

**Dr. NIKOLA BATINA**  
(Secretario, UAM-I)

**Dr. IGNACIO GONZÁLEZ**  
(Asesor, UAM-I)

Por aceptar ser integrantes del jurado, por su apreciable tiempo invertido, por sus valiosos comentarios, opiniones y sugerencias, que ayudaron a mejorar la calidad del trabajo.

**G R A C I A S**

**A TODOS Y CADA UNO DE MIS COMPAÑEROS QUE COLABORARON DE ALGUNA MANERA EN EL DESARROLLO DE MI PROYECTO DOCTORAL**

**GRACIAS:** por compartir el entusiasmo de aprender, permitirme saber lo que es trabajar en equipo, hecho que me brindó la oportunidad de apreciar sus conocimientos y la experiencia de reconocer que ante todo somos seres humanos, aunque me hubiera gustado que alguno de ustedes me permitiera enamorarme (sin ninguna frivolidad) de su trabajo, porque para trabajar en equipo es necesario saber compartir.

**A MIS ANGELES DE LA GUARDA QUE NUNCA ME ABANDONAN:**

Sra. ANGELA HERNÁNDEZ FUENTES (mi madre)  
Sra. ANGELA GERTRUDIS VENTURA

## **y aún sigo mi viaje a ITACA...**

El camino sin duda ha sido largo y  
rico en aventuras y descubrimientos  
¡ claro que he encontrado Lestrigones, Cíclopes y  
al fiero Poseidón!

Sin embargo, manteniendo en alto mi ideal, con  
la esperanza de tener muchas mañanas de verano  
y anclar en puestos que por primera vez descubro  
estas fieras se desvanecen....

Fragmento de Itaca de Constantino Cavafis  
(modificado sin su permiso, que ruego me disculpe donde quiera que se encuentre)

¿Puede haber algo más,  
algo más que los vuelos y revuelos,  
que la alegría de tu risa, de tus juegos?  
Dime ¿hay algo más que la ternura de tus besos? (AYLA)

¿Puede haber algo más,  
algo más que tú intensidad de vivir,  
que tú nobleza?  
Dime ¿hay algo más que la felicidad de tenerte? (GUILLERMO)

¿Puede haber algo más,  
algo más que compartir un sueño,  
que la miel y la hiel que compartimos  
juntos en estos caminos,  
que me enseñaste a recorrer?  
Dime ¿hay algo mejor, que tú presencia? (NACHO)

¿Puede haber algo mejor, puede haber  
algo más que tus manos tibias sobre mí piel,  
algo más tú que yo, que este amor, que los buenos  
momentos que hemos compartido?  
Dime ¿Puede haber algo más? (JOSÉ ANTONIO)

### **A USTEDES DEDICO ESTE TRABAJO**

les agradezco su apoyo, comprensión, paciencia y  
el tiempo que me dedicaron y que creo no merezco.

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
ÍNDICE.....	i
LISTA DE SÍMBOLOS Y DEFINICIÓN DE TÉRMINOS.....	vii
ABSTRACT.....	xii
RESUMEN.....	xiii
INTRODUCCIÓN.....	xviii
<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>1</b>
<b>1. ASPECTOS GENERALES DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN.....</b>	<b>2</b>
1.1 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS.....	5
1.1.1. FORMACIÓN DE UNA FASE SOBRE UN SUSTRATO DE LA MISMA NATURALEZA.....	5
1.1.2. FORMACIÓN DE UNA FASE Me SOBRE UN SUSTRATO DE NATURALEZA DIFERENTE AL METAL A DEPOSITAR.....	10
1.2. CONSIDERACIONES CINÉTICAS.....	12
1.2.1 DESCRIPCIÓN DE LOS MODELOS DE ELECTROCRISTALIZACIÓN.....	15
1.2.2 REFERENCIAS.....	18
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>20</b>
<b>2. ETAPAS DE ADSORCIÓN ACOPLADAS AL PROCESO DE ELECTROCRISTALIZACIÓN.....</b>	<b>21</b>
2.1 INTRODUCCIÓN.....	21
2.2 CONDICIONES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	22
2.3 IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES ELECTROACTIVAS EN EL SISTEMA Ag(I)/ETILAMINA/H <sub>2</sub> O.....	24
2.4. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA Ag(I)/ETILAMINA/H <sub>2</sub> O SOBRE CARBÓN VÍTREO.....	27
2.4.1. ESTUDIO DE VOLTAMPEROMETRÍA.....	27
2.4.1.1. ZONA DE DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD DEL ELECTROLITO SOPORTE.....	27
2.4.1.2. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO.....	29
2.4.1.3. ESTUDIO DE POTENCIAL DE INVERSIÓN PARA IDENTIFICAR EL PROCESO ASOCIADO AL PICO CI.....	40
2.4.2. ESTUDIO DE CRONOAMPEROMETRÍA.....	41
2.4.3. ESTUDIO DE CRONOPOTENCIOMETRÍA.....	52
2.4.3.1. ESTUDIO DE CRONOPOTENCIOMETRÍA DE PULSO DIRECTO.....	55

2.4.3.2.	ESTUDIO DE CRONOPOTENCIOMETRÍA DE PULSO INVERSO.....	58
2.4.4.	ESTUDIO DE CRONOCOULOMBIMETRÍA.....	66
2.4.4.1.	CONDICIONES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	68
2.4.4.2	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	68
2.5.	CONCLUSIONES.....	74
2.6.	REFERENCIAS.....	76

**CAPÍTULO 3.....79**

**3. IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE DIFERENTES TIPOS DE CRECIMIENTO (2D Ó 3D) QUE PRESENTAN LOS NÚCLEOS METÁLICOS EN LAS ETAPAS INICIALES DE NUCLEACIÓN.....80**

3.1.	INTRODUCCIÓN.....	80
3.2.	CONDICIONES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	83
3.3.	IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES ELECTROACTIVAS EN EL SISTEMA $\text{Ag(I)/NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ .....	84
3.4.	ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA $\text{Ag(I)/NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ .....	88
3.4.1	ESTUDIO DE VOLTAMPEROMETRÍA A DIFERENTES POTENCIALES DE INVERSIÓN.....	88
4.2.	ESTUDIO DE CRONOAMPEROMETRIA.....	108
3.4.2.1.	MODELOS GENERALES DE ELECTROCRISTALIZACIÓN PARA DIAGNOSTICAR TIPOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO .....	108
3.4.2.1.1.	Nucleación 2D limitada por la incorporación a la red del sustrato.....	109
3.4.2.1.2.	Nucleación 3D limitada por difusión de la especie electroactiva.....	111
3.4.2.1.3.	Nucleación 3D limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato.....	114
3.4.2.2.	CONDICIONES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	117
3.4.2.3.	ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS OBTENIDOS EN EL INTERVALO DE POTENCIAL DE (-0.05 V A -0.2 V vs. ESC) .....	118
3.4.2.3.1.	ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA $10^{-4}$ M $\text{Ag(NH}_3)_2^+$ / 1.6 M $\text{NH}_3$ , 1M $\text{KNO}_3$ a pH=11 (crecimiento 2D limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato).....	120
3.4.2.3.2.	ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA $10^{-2}$ M $\text{Ag(NH}_3)_2^+$ / 1.6 M $\text{NH}_3$ , 1M $\text{KNO}_3$ a pH=11 (crecimiento 3D limitado por difusión de la especie electroactiva).....	124
3.4.2.3.3.	ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS OBTENIDOS PARA EL SISTEMA $10^{-1}$ M $\text{Ag(NH}_3)_2^+$ / 1.6 M $\text{NH}_3$ , 1M $\text{KNO}_3$ a pH=11 (crecimiento 3D limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato).....	127
3.4.2.4.	CARACTERIZACIÓN DE TRANSICIONES 2D-2D Y 2D-3D .....	132

3.4.2.4.1.	ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS OBTENIDOS EN EL SISTEMA $10^{-3}$ M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M $\text{NH}_3$ , 1M $\text{KNO}_3$ a pH=11.....	132
3.4.2.4.1.1.	Análisis de los transitorios potenciostáticos obtenidos a pulsos de potencial de $-0.1$ V a $-0.2$ V vs. ESC. (Transición 2D-2D).....	135
3.4.2.4.1.2.	Análisis de los transitorios potenciostáticos obtenidos a pulsos de potencial de $-0.25$ V a $-0.45$ V vs. ESC. (Transición 2D-3D).....	144
3.4.2.5.	EFFECTO DEL POTENCIAL APLICADO AL ELECTRODO SOBRE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE LAS ETAPAS INICIALES DE ELECTROCRISTALIZACIÓN.....	153
3.4.2.5.1.	ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE CORRIENTE OBTENIDOS EN $10^{-4}$ M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M $\text{NH}_3$ , 1M $\text{KNO}_3$ a pH=11 (-0.5 V A-0.7 V vs. ESC).....	153
3.4.2.5.2.	ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE CORRIENTE OBTENIDOS EN $10^{-3}$ M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M $\text{NH}_3$ , 1M $\text{KNO}_3$ a pH=11 (-0.5 V A-0.7 V vs. ESC).....	158
3.4.2.5.3.	ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE CORRIENTE OBTENIDOS EN $10^{-2}$ M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M $\text{NH}_3$ , 1M $\text{KNO}_3$ a pH=11 (-0.25 V A-0.7 V vs. ESC).....	162
3.4.2.5.4.	ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE CORRIENTE OBTENIDOS EN $10^{-1}$ M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M $\text{NH}_3$ , 1M $\text{KNO}_3$ a pH=11 (-0.19 V A-0.7 V vs. ESC).....	164
3.5	INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LA ESPECIE ELECTROACTIVA SOBRE LA APARIENCIA SUPERFICIAL DE LOS DEPÓSITOS .....	176
3.5.1.	IMÁGENES DE AFM DE LA SUPERFICIE DE CARBÓN VÍTREO PREVIAS AL DEPÓSITO DE PLATA.....	176
3.5.2.	IMÁGENES DE AFM DE LOS DEPÓSITOS DE PLATA .....	177
3.6.	CONCLUSIONES.....	184
3.7.	REFERENCIAS.....	186

**CAPÍTULO 4.....189**

**4. EFECTO DEL ESTADO SUPERFICIAL QUE PRESENTA EL SUSTRATO EN EL PROCESO DE ELECTROCRISTALIZACIÓN.....190**

4.1.	INTRODUCCIÓN.....	190
4.2.	CONDICIONES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	193
4.3.	VISUALIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LOS ELECTRODOS DE CARBÓN MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS...194	
4.4.	ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL EFECTO DE LA RUGOSIDAD DE LOS SUSTRATOS DE CARBÓN EN EL PROCESO DE ELECTROCRISTALIZACIÓN.....	199
4.4.1.	VOLTAMPEROMETRÍA.....	200
4.4.2.	ESTUDIO DE CRONOAMPEROMETRÍA.....	203

4.5.	ELECTRODEPÓSITO DE PLATA SOBRE SUPERFICIES DE CARBÓN MODIFICADAS POR LA PRESENCIA DE ÓXIDOS ELECTROQUÍMICAMENTE FORMADOS.....	213
4.6.	EFFECTO DEL PULIDO ELECTROQUÍMICO DE LOS SUSTRATOS SOBRE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN DE PLATA.....	220
4.6.1.	TRATAMIENTO DE LA SUPERFICIE DE CARBÓN VÍTREO.....	222
4.6.2.	ESTUDIOS DE ELECTROCRISTALIZACIÓN.....	226
4.6.2.1.	Voltamperometría.....	226
4.6.2.2.	Transitorios potencioestáticos: Influencia de los diferentes electropulidos de CV sobre los parámetros de electrocinéticos de electrocristalización de plata.....	229
4.6.2.2.1.	Análisis a tiempos cortos de los transitorios de la Fig. 12b. (crecimiento 2D).....	231
4.6.2.2.2.	Análisis de los transitorios para un crecimiento 3D.....	233
4.7.	CONCLUSIÓN.....	243
4.8.	REFERENCIAS.....	245
<b>CAPÍTULO 5.....</b>		<b>248</b>
<b>5. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN EL PROCESO DE ELECTROCRISTALIZACIÓN DE PLATA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....</b>		<b>249</b>
5.1.	INTRODUCCIÓN.....	249
5.2.	CONDICIONES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	251
5.3.	ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO.....	253
5.3.1.	CURVA $j-\eta$ EN ESTADO ESTACIONARIO.....	258
5.4.	ESTUDIO DE IMPEDANCIA.....	260
5.4.1.	EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN DEL ELECTRODO... ..	260
5.4.2.	IDENTIFICACIÓN Y DISCRIMINACIÓN DE ETAPAS ACOPLADAS A LA CINÉTICA DE TRANSFERENCIA DE CARGA.....	266
5.4.3.	DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE $Ag(I)/Ag^0$ EN MEDIO AMONICAL.....	274
5.4.3.1.	Consideraciones teóricas.....	274
5.4.3.2.	Evaluación, a partir de los datos experimentales, de los parámetros cinéticos.....	279
5.4.4.	ESTUDIO DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN DE PLATA EN MEDIO AMONICAL POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (IES) .....	285
5.4.4.1.	Análisis de los transitorios de corriente del sistema 0.1 M $Ag(I)$ .....	286
5.4.4.2.	Descripción del modelo de nucleación y crecimiento.....	287
5.5.	CONCLUSIÓN.....	294
5.6.	REFERENCIAS.....	297



<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>300</b>
<b>6. CONCLUSIONES GENERALES</b> .....	<b>301</b>
<b>6.1. REFERENCIAS</b> .....	<b>310</b>
<b>ANEXO 1</b> .....	<b>312</b>
<b>ANEXO 2</b> .....	<b>317</b>
<b>ANEXO 3</b> .....	<b>320</b>



## LISTA DE SÍMBOLOS Y DEFINICIÓN DE TÉRMINOS

Metal nativo	Sustrato de la misma naturaleza al metal a depositar.
Clusters	Grupo de átomos depositados en el sustrato.
Núcleo	Agrupamiento de clusters.
Núcleo crítico	Se refiere al tamaño mínimo necesario de un núcleo para que comience su crecimiento.
Espesor crítico	Se refiere al espesor mínimo de la película para formar una monocapa.
Núcleos estables	Núcleos que se forman sobre el sustrato, los cuales son capaces de crecer ó desarrollarse energéticamente de manera 2D ó 3D.
Tamaño subcrítico	Se refiere, principalmente a la cantidad de átomos que se asocian para formar un cluster. Dentro del texto se utiliza este término, para designar que en la formación de clusters participan un cierto número de átomos.
3D	Crecimiento tridimensional
2D	Crecimiento bidimensional
$Me_{ads}$	Adátomos del metal (átomos adsorbidos del metal)
Me	Metal
$Me^{n+}_{solv}$	Ion metálico solvatado o en solución
$E_{Me^{n+}/Me}$	Potencial de equilibrio de Nernst del par $Me^{n+}/Me$
$E^{\circ}_{Me^{n+}/Me}$	Potencial estándar del par $Me^{n+}/Me$
$a_{Me^{n+}}$	Actividad de $Me^{n+}$ en la solución
$\eta$	Sobrepotencial ( $E_{aplicado} - E_{equilibrio}$ )
$\mu$	Potencial Químico
E	Potencial de equilibrio del electrodo
S	Sustrato de naturaleza diferente al metal a depositar
UPD	Depósito a subpotencial
OPD	Depósito a sobrepotencial
$N_0$	Densidad numérica de sitios activos

A	Velocidad de nucleación
cd	Corriente directa
ac	Corriente alterna
Ag(I)	Se designa a la especie electroactiva de plata
CV	Carbón vítreo
AgY <sup>+</sup> <sub>2</sub>	Complejo de plata con etilamina
Y	Etilamina
E <sub>i=0</sub>	Potencial a corriente nula
C <sub>n</sub>	Se designa a los picos catódicos en voltamperometría, n=1,2,...
A <sub>n</sub>	Se designa a los picos anódicos en voltamperometría, n=1,2,..
v	Velocidades de barrido de potencial (mV/s ó V/s)
ESC	Electrodo saturado de calomel
E <sub>pc</sub>	Potencial de pico catódico (V o mV vs. ESC)
E <sub>pa</sub>	Potencial de pico anódico (V o mV vs. ESC)
I <sub>pc</sub>	Corriente de pico catódico (μA o mA)
I <sub>pa</sub>	Corriente de pico anódico (μA o mA)
E <sub>λ</sub>	Se refiere al potencial catódico límite, donde se invierte la dirección del barrido de potencial, cuando se utiliza una voltamperometría.
m <sub>n</sub>	Se designa a las respuestas de corriente que forman una meseta (corriente constante); en la respuesta del barrido de potencial, n=1,2 ...
E <sub>c</sub>	Potencial de cruce (V vs. ESC)
E'	Potencial condicional (V vs. ESC)
i	Corriente (mA ó μA)
j	Densidad de corriente (A/cm <sup>2</sup> ó mA/ cm <sup>2</sup> )
n	Número de electrones intercambiados (eq/mol)
F	Constante de Faraday (96500 C/mol)
A	Área (cm <sup>2</sup> )

D	Coeficiente de difusión de la especie electroactiva ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
C	Concentración en el seno de la solución ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
t	Tiempo (s)
$M_n$	Se designa a la respuesta de corriente obtenida en una cronoamperometría. $n=1,2 \dots$
$E_{ms}$	Potencial de meseta, para respuesta en cronopotenciometría
$E_{max}$	Potencial máximo para la respuesta cronopotenciométrica.
$N_{max}$	Número de átomos en el potencial máximo de cronopotenciometría
$Q_{max}$	Carga en el potencial máximo de cronopotenciometría
$Q_{total}$	Carga total
$N_{total}$	Número de átomos totales
$\tau_{ox}$	Tiempo de transición en el pulso de oxidación
$t_{red}$	Tiempo del pulso de reducción.
$\Delta E$	Caída óhmica (cronopotenciometría) $\Delta E = E + iR_u$
$R_u$	Resistencia de la solución (ohms)
$iR_u$	Potencial de caída óhmica
$Q_{dl}$	Carga de la doble capa
$\Gamma$	Cantidad de especie adsorbida ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ )
$t_m$	Tiempo en que se forma el máximo de corriente (s)
$I_m$	Corriente máxima en un transitorio potencioestático.
$N_s$	Densidad numérica de núcleos formados.
M	Peso molecular g/mol
$k_g$	Constante de crecimiento paralelo a la superficie del sustrato
h	Espesor de las capas de positadas (cm)
$\rho$	Densidad del metal depositado ( $10.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ para $\text{Ag}^0$ )
$k'_g$	Constante de crecimiento perpendicular a la superficie del electrodo

2Dp	Nucleación progresiva con crecimiento bidimensional
$I_{dl}$	Corriente asociada a una corriente debida a la carga de la doble capa
$I_{2DP}$	Corriente asociada a un crecimiento 2D con nucleación progresiva
$I_{3DP}$	Corriente asociada a un crecimiento 3D con nucleación progresiva
AFM	Microscopía de Fuerzas Atómicas
Electrodo Fra	Electrodo de carbón vítreo (barra) al cual se le realiza un corte rudo.
Electrodo FMP	Electrodo de carbón vítreo en barra pulido mecánicamente
HOPG	Película de grafito pirolítico altamente orientado
$R_q$	Factor de rugosidad, estimado por tratamiento estadístico de las figuras de AFM.
HOPGOX	Película de HOPG a la cual se le formó electroquímicamente un óxido (-1.5 V vs. ESC).
HOPGOX2	Película de HOPG a la cual se le formó electroquímicamente un óxido (-0.7 V. vs. ESC).
FraOx	Electrodo de carbón vítreo, al cual después de realizarle un corte rudo, se le formó electroquímicamente un óxido (-1.5 V. vs ESC).
HOPE	Película de HOPG a la cual se le formó electroquímicamente un óxido (-1.5 V. vs. ESC) y después se pulió electroquímicamente en $10^{-2}$ M $K_4[Fe(CN)_6]$ / 1M KCl
FPMPE	Electrodo de carbón vítreo, al cual después de realizarle un corte rudo, se le formó electroquímicamente un óxido (-1.5 V. vs ESC) y posteriormente se pulió electroquímicamente con $10^{-2}$ M $K_4[Fe(CN)_6]$ / 1M KCl
PM	Electrodo de CV pulido mecánicamente.
PE/KCl	Electrodo de CV pulido mecánicamente y electroquímicamente en $10^{-2}$ M $K_4[Fe(CN)_6]$ / 1M KCl
PE/ $NO_3$	Electrodo de CV pulido mecánicamente y electroquímicamente en $10^{-2}$ M $K_4[Fe(CN)_6]$ / 1M $KNO_3$
P/KCl	Electrodo de CV pulido mecánicamente y electroquímicamente en 1M KCl
Zre	Componente real de la impedancia
Zim	Componente imaginario de la impedancia
$R_{lc}$	Resistencia de transferencia de carga (ohms)

$i_0$	Corriente de intercambio ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
$k^\circ$	Constante de velocidad estándar de la reacción
CPE	Elemento de fase constante (de sus siglas en inglés)
$L_n$	Representa un inductor en el circuito eléctrico (Henry)
$R_s$	Representa la resistencia de la solución en el circuito eléctrico (ohms)
C	Representa un capacitor en el circuito eléctrico (Farad)
$R_p$	Resistencia de polarización (ohms)
$K_{\text{cat}}$ y $K_{\text{anod}}$	Constantes de velocidad de la reacción
$C_o^\sigma$ y $C_R^\sigma$	Concentraciones de la especie oxidada y reducida en la superficie del electrodo
$i_{\text{cat}}$ y $i_{\text{anod}}$	Corriente catódica y anódica.
$\alpha_c$ y $\alpha_a$	Coefficientes de transferencia catódico y anódico.
$E_e$	Potencial de equilibrio del electrodo, utilizado en las ecuaciones del estudio cinético
$E_e^\circ$	Potencial del electrodo estándar del sistema correspondiente, utilizado en las ecuaciones del estudio cinético.
$C_x^\infty$	concentración en el seno de la solución de la especie correspondiente.
$\tau$	Tiempo de inducción ( $\tau=1/\omega_{\text{max}}$ ) que representa la propagación de las dislocaciones
$\omega_{\text{max}}$	Frecuencia angular en el máximo del bucle capacitivo ó inductivo
$\tau_n$	Tiempo de inducción que incluye todos los posibles eventos de retardo en un proceso de electrocristalización estudiado por impedancia
$\lambda$	Fracción de núcleos que requiere un tiempo de inducción $\tau$





## ABSTRACT

The physical or structural properties of metals in both macroscopic (electroplating) and microscopic (nanoparticle formation) electrodeposition, require adequate control of the electrochemical phase formation processes. During an electrochemical phase formation, several steps are involved in the deposition process; these are: diffusion of the electroactive species, partial or complete loss of the solvation sheath, adsorption, charge transfer, nucleation and growth. Each one of these steps is influenced by the electrolyte composition, current density, temperature and electrode potential. Such influences would also induce changes in the kinetic parameters that describe this process. It is important to determine quantitatively the influence of the experimental parameters on the different steps in the electrocrystallization process as well as their relationship with the final state and the properties of a metal deposit.

In this work we present an electrochemical study of silver electrocrystallization from two electrolytic baths, ethylamine and ammonia in an aqueous medium respectively. These two baths are proposed as an environmentally friendly alternative to the highly toxic cyanide baths. Considering the specific experimental conditions, such as the different coordination spheres of the metal ions (ethylamine and ammonia), the changes in the concentration of the electroactive species, the substrate preparation and the overpotential deposition, it was possible to define and characterise quantitatively each step in the electrocrystallization processes, using different electrochemical techniques.



# RESUMEN



## RESUMEN

Las propiedades fisicoquímicas (macroscópicas) de las películas metálicas electrodepositadas están generalmente determinadas por la cinética de formación de los primeros núcleos del metal (electrocristalización) [1-3]. Existen estudios que tratan de relacionar las variables experimentales del baño electrolítico con las propiedades macroscópicas del electrodepósito, obteniendo un conocimiento empírico del proceso. Por otra parte el desarrollo de nuevos materiales con características específicas requiere de metodologías eficientes y precisas para su fabricación. Por lo que es necesario realizar estudios fundamentales que den información, acerca de cómo modificar las etapas iniciales de la formación de los núcleos y de esta manera poder diseñar estrategias experimentales que lleven a la obtención de depósitos con las características adecuadas.

Considerando lo anterior este trabajo está enfocado al estudio de electrocristalización de plata en medios de aminas, como alternativa menos contaminante con respecto a las que actualmente se utilizan (medios cianurados).

Más específicamente el estudio se relaciona con la cinética de crecimiento y nucleación del proceso de electrocristalización de plata, seleccionando condiciones experimentales específicas, sea diferentes entornos químicos que rodean al ion metálico (etilamina ó amoniaco), variación de la concentración de la especie electroactiva, así como diferentes condiciones morfológicas de la superficie del sustrato. Todo esto con la finalidad de identificar cada una de la etapas del proceso de electrocristalización mediante técnicas electroquímicas. A continuación se detalla el esquema general de este trabajo, en el cual se

estudia cada una de las etapas involucradas en el proceso de electrocristalización, en cada capítulo se hace referencia a una etapa en particular.

En el capítulo 1, se presenta una descripción del proceso de electrocristalización desde el punto de vista termodinámico y cinético, en los que se apoyan los fundamentos centrales de las teorías y modelos propuestos para el estudio cualitativo y cuantitativo del proceso de electrocristalización.

En el capítulo 2, se presenta una metodología para identificar etapas de adsorción acopladas al proceso de electrocristalización, así como cuantificar la cantidad de especie adsorbida, utilizando técnicas no-estacionarias (voltamperometría de potenciales de inversión, cronopotenciometría, cronoamperometría y cronocoulombimetría). El sistema seleccionado para este estudio fue  $10^{-2}$  M de Etilamina, 1 M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , como electrolito soporte, la concentración de plata fue  $10^{-3}$  M como  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ , para estas condiciones el ion metálico se encuentra formando un complejo con la etilamina, dicho complejo es la especie electroactiva en este sistema.

En el capítulo 3, se presenta el estudio de la influencia de la difusión de la especie electroactiva a la interface, cambiando la concentración del ion metálico en solución y modificando las condiciones energéticas de la interface (potencial aplicado), en este capítulo se describen de manera sencilla los modelos y las funciones matemáticas relacionadas, para estimar los parámetros cinéticos asociados a la nucleación y crecimiento. Para este caso el electrolito soporte es 1.6  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH} =11$ , en este medio el ion

metálico se encuentra formando el complejo diaminplata ( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ). Dicho complejo es la especie electroactiva para este sistema. Los resultados obtenidos muestran que el tipo de crecimiento y nucleación depende de la cantidad de la especie electroactiva. Se observaron transiciones de crecimiento 2D-3D, que poco se reportan en la literatura. Asimismo se pudo identificar que la formación de las primeras monocapas (crecimiento 2D) se realiza sobre el electrodo de carbón vítreo, cuando la concentración de plata en solución es más diluida y el potencial aplicado es menos negativo, mientras que el depósito para condiciones donde la cantidad de plata en solución es mayor y potenciales aplicados más negativos, se realiza sobre la plata recién depositada.

En el capítulo 4 se presenta un estudio del efecto del estado superficial del sustrato sobre el proceso de electrocristalización. Esto se realiza en un sistema de concentración constante de  $\text{Ag}(\text{I}) 10^{-2} \text{ M} / 1.6 \text{ NH}_3, 1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH} = 11$  utilizando electrodos de Carbón Vítreo (CV) modificados mediante pulido mecánico o pulidos electroquímicamente. Las técnicas utilizadas para estos propósitos son la voltamperometría y cronoamperometría. Asimismo con el fin de observar cualitativamente el estado superficial de los diferentes sustratos antes y después del depósito se utilizó microscopía de fuerzas atómicas (AFM). De este estudio se demostró que la rugosidad del sustrato influye de modo directo en los parámetros cinéticos de nucleación, así como en el tipo de crecimiento. La presencia de óxidos en la superficie del sustrato modifica las condiciones energéticas del electrodeposición. Los electropulidos remueven los óxidos presentes en el sustrato, favorecen energéticamente la reducción del ion metálico, también influyen en los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento.

En el capítulo 5 se reporta el estudio cinético de la reacción del electrodo para el sistema  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1\text{M KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$  sobre un electrodo de plata metálica, con diferentes concentraciones de la especie electroactiva. Asimismo se reporta el mecanismo de nucleación. Dado que el estudio cinético de las reacciones del electrodo están acopladas a los procesos de incorporación y difusión sobre el sustrato, mediante la técnica de Impedancia Electroquímica y utilizando un electrodo de la misma naturaleza del metal a depositar, fue posible separar las diferentes contribuciones y además se estimaron las constantes de tiempo asociadas a los eventos de adsorción y desorción de especies adsorbidas, así como el tiempo de propagación de las dislocaciones, resistencia y capacitancia del depósito formado. Finalmente en el capítulo 6 se reportan las conclusiones generales del trabajo.

## REFERENCIAS

1. Winand R. Hydrometallurgy, **29** (1992) 567
2. Paunovic M., en Proc. Symp. in Electrodeposition Technology, Theory and Practice, Ed. L. T. Romankiw and D. R. Turner, **87-17**, The Electrochemical Society, New York, 1987
3. Salvarezza R.C. and Arvia A.J. en Cap.5 Modern Aspects of Electrochemistry, No. 28, Edited By: B.E. Conway, J. O'M. Bockris, Ralph E. White, Plenum Press New York 1996.



# INTRODUCCIÓN



## INTRODUCCIÓN

El uso de los electrodepositos en la preparación de nuevos materiales con características específicas (películas delgadas, materiales dispersos, nanoestructuras) requiere de una comprensión adecuada de las diferentes etapas del proceso de electrodeposito. La cinética de nucleación y crecimiento de los primeros núcleos metálicos formados sobre el sustrato son etapas críticas determinantes de las propiedades fisicoquímicas de los materiales electrodepositados, y son por lo tanto puntos cruciales de entendimiento y control [1-3]. Por lo que es necesario realizar estudios fundamentales que den información, acerca de cómo modificar las etapas iniciales de la formación de los núcleos y de esta manera poder diseñar estrategias experimentales que lleven a la obtención de depósitos con las características adecuadas.

Existen trabajos en los cuales se reporta la caracterización electroquímica de los procesos de nucleación y crecimiento. Para estudiar cuantitativamente el proceso de electrocristalización la técnica electroquímica transitoria que mejor permite analizar la cinética y el mecanismo de formación de núcleos es la cronoamperometría. Mediante el uso de diferentes formalismos teóricos ha sido posible determinar cuantitativamente la magnitud y dirección de algunos de sus parámetros ( velocidad de nucleación, número de sitios activos, coeficientes de difusión) y predecir la dimensionalidad del crecimiento (bidimensional ó tridimensional ) [4-9]. Sin embargo el proceso de electrodeposito es muy complejo debido a la influencia de diferentes etapas ( especies adsorbidas, orientación cristalográfica del sustrato, composición del electrolito, transporte de masa, temperatura,

densidad de corriente). Por lo tanto predecir el estado final y propiedades del metal depositado es muy difícil y particularmente en el caso de electrodos con superficie policristalina.

Si bien las teorías reportadas y los trabajos basados en ellas han ayudado al entendimiento de algunas de las etapas mencionadas anteriormente, también es cierto que se han creado discrepancias, por lo que no se ha podido tener una idea clara acerca de su influencia en el proceso de electrocristalización. Un ejemplo de esto es el caso de especies adsorbidas al electrodo. Se reporta que las especies adsorbidas son las responsables de la buena adherencia del depósito sobre el sustrato, caso concreto son electrodeposición de oro, plata y cobre, en medios cianurados [10-13]. Sin embargo no ha sido posible establecer el mecanismo, ni se ha podido asociar esta etapa con algún parámetro cinético de electrocristalización de manera directa.

Por otra parte numerosos estudios [14-20] han enfocado su atención en la determinación de parámetros cinéticos de electrocristalización en condiciones experimentales restringidas sea de composición del electrolito o zonas de potencial aplicado, con lo que se limita consecuentemente la profundidad del estudio sin dar oportunidad, por ejemplo de asociar los cambios de concentración de la especie electroactiva con los estados iniciales de nucleación y crecimiento del depósito. Asimismo para describir el proceso de electrocristalización se utiliza un solo modelo, por ejemplo para un crecimiento 3D y poco se sabe de la formación de monocapas (2D), en electrodos policristalinos y su transición a depósitos masivos (3D).

En relación a la orientación cristalográfica que presenta el sustrato y su influencia en el proceso de electrodeposición, la cantidad de trabajos que se han reportado es menor. En estos estudios se consideran principalmente monocristales. Para el caso particular de sustratos policristalinos, generalmente estos trabajos están orientados a estudiar el efecto de los tratamientos previos, limpieza y preparación del metal (activación), reportando que éstos afectan la cinética del proceso de electrocristalización [21,22]. También se ha reportado que la presencia de impurezas (óxidos), resultado de la “activación” previa del sustrato, son las responsables directas de la adherencia sobre el sustrato de la nueva fase metálica formada [23-28].

Otros estudios, revelan que la formación y crecimiento de una nueva fase se ven afectadas por la existencia de fuerzas atractivas asociadas a la adherencia del nuevo metal, formado sobre la superficie, que proporcionan una estructura ordenada que soporta a los nuevos cristales formados. En relación a la estructura que presenta el sustrato (matriz), se reporta que los átomos depositados tienden a replicar la red cristalina del sustrato. Estas situaciones se dan debido a la presencia de dislocaciones sobre el sustrato, las cuales minimizan o maximizan las fuerzas de atracción generando crecimientos bidimensionales o tridimensionales [29]. De acuerdo a lo escrito anteriormente, se observa que existen diversos efectos del tipo de sustrato en la formación de una fase, pero en ninguno se reporta la influencia directa del tipo de sustrato (matriz) sobre los parámetros cinéticos (velocidad de nucleación, número de sitios activos) ni tampoco qué relación tiene el tipo de crecimiento con la morfología del electrodo.

Con la finalidad de predecir los estados finales del electrodepósito, a partir de los estudios fundamentales de electrocristalización, se realiza un estudio sistemático de las diferentes etapas del proceso de electrocristalización de plata en medios de aminas, como alternativa menos contaminante con respecto a las que actualmente se utilizan (medios cianurados).

Para estudiar dichas etapas es necesario considerar que cada una de ellas se manifiesta en distintos tiempos y bajo ciertas condiciones energéticas, por lo que se requiere plantear una estrategia de trabajo que permita detectarlas y luego cuantificarlas. Para esto se han seleccionado las técnicas electroquímicas, las cuales ofrecen una variedad importante de perturbaciones ( sea potencial ó corriente), en las que es posible modificar la ventana de tiempo para poder interactuar con los tiempos de relajación en los que se manifiestan las etapas del proceso. Así la estrategia de trabajo se describe a continuación

Con la finalidad de establecer una metodología para identificar, cuantificar y analizar, una etapa de adsorción acoplada a las etapas de nucleación y crecimiento, se lleva a cabo un estudio del depósito de plata en el sistema  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$ /  $1 \times 10^{-2}$  M Etilamina, 1M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$  utilizando un electrodo de Carbón Vítreo. Dado que la etapa de adsorción de la especie electroactiva (ión metálico complejado) es lenta, permite utilizar técnicas no-estacionarias como voltamperometría, cronoamperometría, cronopotenciometría y cronocoulombimetría para lograr el objetivo planteado.

Con la finalidad de describir la influencia de la composición del electrolito, específicamente la concentración de la especie electroactiva, sobre las etapas de nucleación y crecimiento, se realiza un estudio de electrocristalización en el sistema  $x\text{Ag(I)}/ 1.6\text{M NH}_3, 1\text{M KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , donde  $x$  representa diferentes concentraciones en el intervalo de  $10^{-4}$  M a 0.3 M, utilizando un electrodo de Carbón Vítreo. Esto se realiza utilizando las técnicas electroquímicas de voltamperometría de potencial de inversión, para describir las condiciones energéticas del proceso. Mediante la técnica de cronoamperometría y utilizando los modelos teóricos de nucleación y crecimiento, reportados en la literatura, se describe el proceso de electrocristalización de plata en medio amoniacal.

Por otra parte, en la literatura se reportan estudios de electrocristalización, en los cuales se utiliza un intervalo restringido de potencial aplicado. En nuestro caso se realiza un estudio de la influencia del potencial en el proceso de electrocristalización aplicando pulsos de potencial en un amplio intervalo ( $0.7$  v a  $-0.7\text{V}$  vs. ESC), manteniendo la composición del sistema constante, utilizando las técnicas electroquímicas de voltamperometría de potencial de inversión, y cronoamperometría.

Se realizó un estudio para establecer una relación más clara entre “el estado superficial del sustrato-proceso de electrocristalización”, a partir del sistema de  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6$  M  $\text{NH}_3, 1$  M  $\text{KNO}_3$   $\text{pH}=11$ , sobre diferentes tipos de electrodos de carbón. También se estudió la influencia de óxidos formados térmica y electroquímicamente, así como diferentes tipos de tratamientos (pulido mecánico y electropulidos) de la superficie del sustrato.

Una de las etapas del proceso de electrocristalización, que generalmente se supone como la más rápida, es la de transferencia de carga. En los estudios de electrocristalización es difícil estudiar la cinética de la reacción del electrodo, debido a que etapas como la incorporación de adátomos y la propagación de las dislocaciones formadas al iniciarse la nucleación enmascaran la transferencia de carga.

Sin embargo es necesario conocer la cinética de la reacción electroquímica, principalmente porque los parámetros tales como resistencia de transferencia de carga y corriente de intercambio son los que directamente están involucrados en las etapas limitantes del proceso. Para poder estudiar la cinética de la reacción de transferencia de carga, es necesario contar con una técnica electroquímica con el tiempo de respuesta adecuado para poder evidenciar dicha etapa y además separar las diferentes contribuciones a ella. En el estudio de la cinética de la etapa de transferencia de carga en el sistema de  $\text{Ag(I)}/\text{amoniaco}$ , se utilizó un electrodo de plata, para minimizar las contribuciones del depósito de la especie electroactiva y mediante la técnica de impedancia electroquímica fue posible estimar la resistencia de transferencia, la corriente de intercambio y los coeficientes de transferencia.



## REFERENCIAS

1. Winand R. Hydrometallurgy, **29** (1992) 567
2. Paunovic M., en Proc. Symp. in Electrodeposition Technology, Theory and Practice, Ed. L. T. Romankiw and D. R. Turner, **87-17**, The Electrochemical Society, New York, 1987
3. Salvarezza R.C. and Arvia A.J. en Cap.5 Modern Aspects of Electrochemistry, No. 28, Edited By: B.E. Conway, J. O'M. Bockris, Ralph E. White, Plenum Press New York 1996.
4. M. Fleischmann and H.R. Thirsk, Electrochim. Acta. **1** (1959)146
5. A. Bewick, M. Fleischmann and H. R. Thirsk. Faraday Soc. **58** (1962) 2200
6. R. D. Armstrong, M. Fleischmann and H. R. Thirsk. J. Electroanal. Chem. **11** (1966) 208
7. M. Y. Abyaneh and M. Fleischmann J. Electroanal. Chem. **119** (1981) 187
8. B. R. Scharifker and J. Mostany. J. Electroanal. Chem. **177** (1984) 13
9. M. Y. Abyaneh. Electrochim. Acta. **36** (1991) 727
10. S. Vashchenko and B. U. Adzhiev, Sov. Electrochem. **23** (1985) 492
11. A. Survila. V. Mockevicius and R. Visomirskis, Sov. Electrochem. **38** (1987) 769
12. D. M. MacArthur. J. Electrochem. Soc. **119** (1972) 672.
13. H. Y. Chen and R. Sard. J. Electrochem. Soc. **118** (1971)1737.
14. P. M Rigano, C. Mayer, T. Chierchie, J. Electroanal. Chem., **248** (1988) 219
15. L. Legrand, A. Tranchant and R. Messina, J. Electrochem. Soc. **141** (1994) 378
16. A. Serruya, B. R. Scharifker, I. González, M. T. Oropeza and M. Palomar-Pardavé, J. Appl. Electrochem. **26** (1996) 451.

17. G. Gunawardena, G.Hills and I. Montenegro, and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 225.
18. M. Palomar-Pardavé, M. T. Ramírez, I. González, A.Serruya, and B. R. Scharifker, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1539.
19. B. Scharifker and G. Hills., *Electrochimica Acta.* **28** (1983) 879
20. Philipp and U. Retter., *Electrochim. Acta* **40** (1995) 1581
21. J. O'M. Bockris and H. Kita. *J. Electrochem. Soc.* **109**, 928 (1962)
22. E. B. Budesvski, A.R. Despic, cap. 7A-B en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol 7 Kinetics and Mechanims of Electrode Processes. Plenum Press
23. J.L. Anderson, E.F. Bowden and P.G. Pickup. *Anal. Chem* **68** 379R (1996)
24. J. Li and E. Wang, *Electroanalysis* **8** 107 (1996)
25. J. Wang, T. Martinez, D.R. Yaniv and Larry D. McCormick, *J. Electroanal. Chem* **278** 379(1990)
26. M. T. McDermott, C. A. McDermott and R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **65** 937 (1993)
27. M. S. Freund, A. Brajter-Toth, T.M. Cotton and Eric. R. Henderson, *Anal. Chem.* **63** 1047 (1991)
28. B. Kazee, D: E. Weisshaar and T. Kuwana. *Anal. Chem.* **57** 2739 (1985)
29. G. Gunawardena, G. Hills, I. and Montenegro, *J. Electroanal. Chem.* **138** 241 (1982)

# CAPÍTULO 1



# 1. ASPECTOS GENERALES DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN

Muchas reacciones del electrodo involucran la formación de una fase sólida, como es el caso del depósito de un metal ó la formación de una película anódica. Al estudio de los estados iniciales de formación de una nueva fase, sobre un sustrato bajo la influencia de un campo eléctrico, se les define como procesos de electrocristalización. La electrocristalización de metales toma lugar en la interface de un conductor electrónico (sustrato)/ conductor iónico (electrolito) y se puede representar de modo general como se muestra en la figura 1.

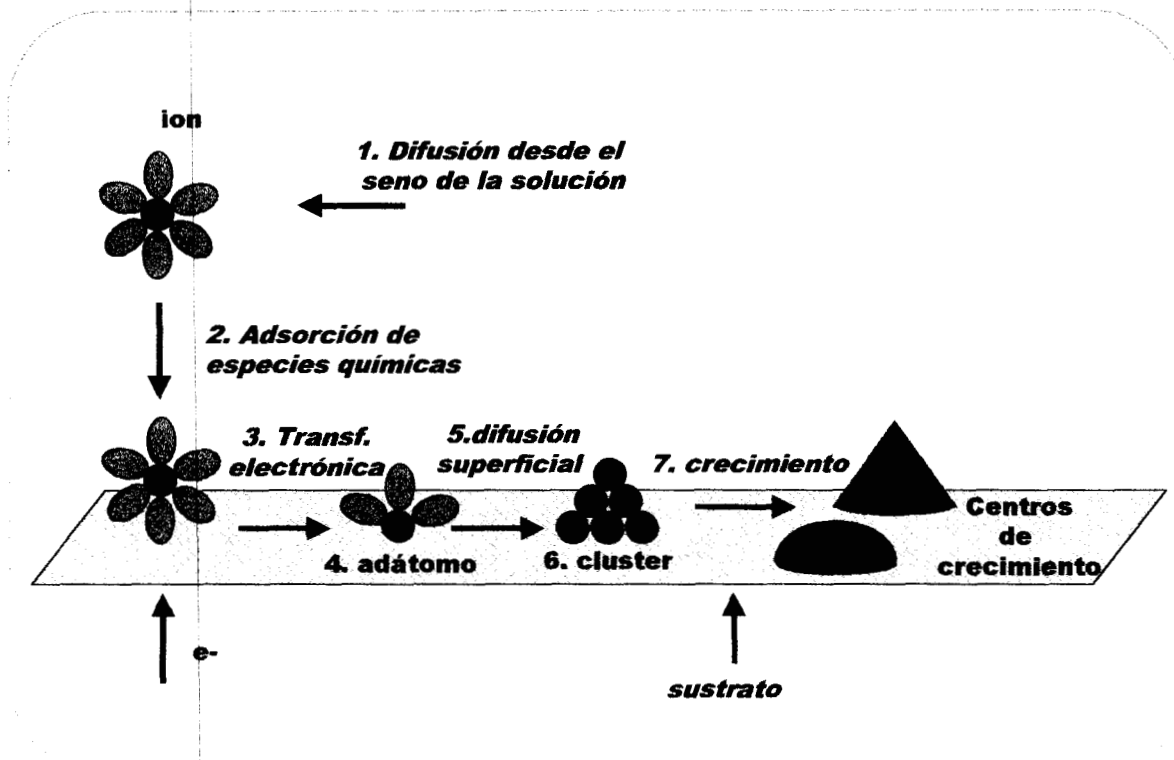


Fig. 1 Etapas involucradas en el mecanismo de electrocristalización

Una descripción sencilla de la figura 1 se da a continuación:

1. Los iones metálicos en solución difunden desde el seno de la solución hacia la superficie del sustrato.
2. Dependiendo de la esfera de coordinación que rodea al ion metálico, se puede presentar adsorción específica sobre la superficie del sustrato.
3. Transferencia de carga.
4. Diferentes estados de solvatación del adátomo metálico ( $Me_{ads}$ ).
5. Los adátomos del metal ( $Me_{ads}$ ) formados sobre la matriz del sustrato del metal Me ó sobre un sustrato de naturaleza diferente, difunden superficialmente para formar grupos de átomos.
6. Grupos de átomos de tamaño crítico llamados cluster, inician la formación de núcleos ó cristales (nucleación) mediante la unión de clusters.
7. Los núcleos ó cristales, son centros de crecimiento de la nueva fase formada, la cual puede crecer en dirección paralela a la superficie del sustrato, crecimiento bidimensional (2D), o bien en dirección paralela y perpendicular a la superficie del sustrato, crecimiento tridimensional (3D).

De la figura 1 y de las etapas descritas anteriormente se puede decir que: las etapas 4-7 participan directamente en la formación de la nueva fase. Las etapas 1-3 no se consideran propias del proceso de electrocristalización sin embargo tiene gran influencia en el proceso de manera indirecta [2].

Considerando la figura 1, se observa que las etapas del proceso de electrocristalización pueden ser alteradas por las propiedades que presenta la interface, sea por la composición química del electrolito ó bien por la naturaleza del sustrato, bien sea de la misma composición química del metal a depositar (metal nativo) ó de diferente naturaleza. Cabe mencionar que un sustrato de diferente naturaleza es un sólido de composición diferente a Me y se considera no-electroactivo, es decir no es susceptible de oxidarse ó reducirse en el sistema de trabajo para un cierto intervalo de potencial.

El interés principal en los estudios de electrocristalización están enfocados en explicar la formación de una nueva fase, en sus estados iniciales, en función de las condiciones intefaciales. Las teorías para el estudio de la electrocristalización se han realizado en dos sentidos, considerando el aspecto termodinámico y el aspecto cinético del crecimiento y nucleación incluyendo en general tres estados [2]:

1. Formación de adátomos del metal,  $Me_{ads}$ , sobre un sustrato de la misma naturaleza o sobre un sustrato de naturaleza diferente, vía adsorción.
2. Formación de la fase del metal bidimensional (2D) y tridimensional (3D) vía transiciones de fase ( nucleación) y crecimiento de núcleos.
3. Crecimiento de cristales 3D de la fase metálica.

Hay dos factores principales los cuales deben ser considerados en el proceso de deposición electroquímica de un metal. Primero, las propiedades termodinámicas y de crecimiento 2D y 3D de la fase, pueden ser tratadas de manera similar que para el depósito del metal por vapor. Segundo, las propiedades de la fase electrolito afectan fuertemente la

estructura de la interface sustrato/electrolito, de tal modo que las cinética de la transferencia de masa y carga a través de ella se ven afectadas [2]. A continuación se presenta una descripción de las consideraciones termodinámicas y cinéticas del proceso de electrocristalización.

## 1.1 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS [1,2]

### 1.1.1 FORMACIÓN DE UNA FASE DE SOBRE UN SUSTRATO DE LA MISMA NATURALEZA.

En la formación electroquímica de una fase 3D sobre un electrodo de la misma naturaleza al metal a depositar, el equilibrio se establece por la transferencia de carga. Dado que el crecimiento de la fase se lleva a cabo en la interface metal(sólido)/electrolito(medio acuoso) el proceso de nucleación se considera heterogéneo. Si la reacción del electrodo es de la forma general:



donde  $\text{Me}_{\text{solv}}^{n+}$  es el ion metálico solvatado en la fase electrolítica. El potencial de equilibrio  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  para la reacción 1 (del par  $\text{Me}_{\text{solv}}^{n+}/\text{Me}$ ) está dado por la ecuación de Nernst descrita por:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}}} \quad 2$$



donde  $E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  es el potencial estándar de  $\text{Me}^{n+}_{\text{solv}} / \text{Me}$  y  $a_{\text{Me}^{n+}}$  es la actividad de  $\text{Me}^{n+}_{\text{solv}}$  en solución, la actividad de Me es igual a uno.

Bajo estas condiciones de equilibrio y considerando que la etapa previa a la formación de un núcleo es la formación de adátomos del metal Me (etapa 4 fig. 1), la actividad superficial de los adátomos de Me, tiene su valor de equilibrio en  $a_{\text{Me}_{\text{ads}}}^*$ . Si el potencial de electrodo (Ecuación 2) se cambia a un nuevo valor donde se induce la formación de núcleos ( $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \eta$ ), donde  $\eta$  es un sobrepotencial, la actividad superficial de los adátomos se determina por la relación:

$$\frac{a_{\text{Me}_{\text{ads}}}^*}{a_{\text{Me}_{\text{ads}}}} = \exp(-nF\eta / RT) \quad 3$$

donde los parámetros en la ecuación 3 tienen su significado convencional y la energía libre de formación de la fase condensada es:

$$\Delta G_v = nF\eta / \bar{V} \quad 4$$

si el volumen molar ( $\bar{V}$ ) se sustituye por  $M/\rho$ , donde M es el peso molecular y  $\rho$  la densidad de depósito, la energía libre de formación de la fase se expresa como:

$$\Delta G_v = nF\eta\rho/M \quad 5$$

Es importante mencionar que la formación de un núcleo a partir de un adátomo involucra dos eventos, uno de ellos se asocia a la energía por unidad de área necesaria para

vencer la energía superficial del sustrato y pueda dar inicio la nucleación, para este evento se define un cambio de energía de superficie  $\Delta G_{\text{sup}}$ . El otro evento tiene que ver con el volumen propio del núcleo, para lo cual se requiere un cambio de energía de formación por unidad de volumen  $\Delta G_{\text{bulk}}$ . De esta manera, la energía libre total  $\Delta G_{\text{total}}$  para un núcleo esférico sobre la superficie del electrodo está dado por:

$$\Delta G_{\text{total}} = \Delta G_{\text{bulk}} + \Delta G_{\text{sup}} = 4\pi r^3 nF\eta\rho / 3M + 4\pi r^2 \gamma \quad 6$$

donde  $r$  es el radio del núcleo,  $\gamma$  es la energía libre molar de superficie (tensión superficial),  $\Delta G_{\text{bulk}}$  y  $\Delta G_{\text{sup}}$  se definen respectivamente como:

$$\Delta G_{\text{sup}} = 4\pi r^2 \gamma \quad 7$$

$$\Delta G_{\text{bulk}} = 4\pi r^3 nF\eta\rho / 3M \quad 8$$

A partir de la ecuación 6, se pueden obtener gráficos de  $\Delta G_{\text{total}}$  vs.  $r$  para determinados sobrepotenciales ( $\eta$ ) [1], las curvas correspondientes presentan un máximo, asociado a la energía libre crítica y radio crítico. Diferenciando la ecuación 6 con respecto a  $r$  se tiene la expresión para cada uno de estos términos.

$$\Delta G_{\text{crítico}} = 16\pi M^2 \gamma^3 / 3\rho^2 n^2 \eta^2 \quad 9$$

$$r_{\text{critico}} = -2M\gamma/nF\eta\rho$$

10

En los párrafos anteriores se ha descrito la etapa de nucleación tomando en cuenta una aproximación de la termodinámica “clásica”, donde la nucleación es esencialmente homogénea en el sentido que no involucra la participación del sustrato, excepto en la etapa de transferencia de carga. En la práctica, el crecimiento de una fase frecuentemente considera una superficie preexistente del mismo material y las propiedades termodinámicas de pequeños clusters se suponen idénticas a aquellas en el volumen de la fase en equilibrio[1-3].

De manera más práctica y general, la ecuación 2, que describe el potencial  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  de equilibrio de la reacción 1 (depósito de un metal sobre un electrodo de la misma naturaleza), sirve como criterio para determinar la dirección de la reacción 1. De este modo el metal puede depositarse catódicamente cuando se aplican potenciales menores al potencial de equilibrio de tal manera que:  $E_{\text{apl}} < E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ , ó bien puede disolverse anódicamente el electrodo sí  $E_{\text{apl}} > E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ . Por lo que el potencial del equilibrio de Nernst,  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ , representa el límite superior de estabilidad para la formación de la nueva fase.

Por otra parte se define el sobrepotencial de electrocristalización  $\eta_c$  para  $\text{Me}_{\text{solv}}^{n+} / \text{Me}$  (Vetter) [3]

$$\eta_c = E - E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = -\frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{a_{\text{Me}_{\text{ads}}}}{a_{\text{oMe}_{\text{ads}}}} \right] \quad 11$$

donde  $a_{\text{Me}_{\text{ads}}}$  y  $a_{\text{oMe}_{\text{ads}}}$  representan las actividades de  $\text{Me}_{\text{ads}}$  cuando  $E_{\text{apl}} \neq E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  y  $E = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ , respectivamente. Esta definición supone que todas las etapas de la figura 1, tales como la transferencia de carga, difusión y reacciones químicas son rápidas, se pueden considerar que están en equilibrio termodinámico y entonces su contribución al sobrepotencial es despreciable  $\eta_{\text{total}} \approx \eta_c$ . La deposición del metal ocurre a sobrepotenciales catódicos,  $\eta_c < 0$ , a supersaturación. Mientras la disolución toma lugar a sobrepotenciales anódicos,  $\eta_c > 0$  a bajosaturación. Los términos de supersaturación y bajosaturación se definen mediante el potencial químico ( $\mu$ ).

$$\Delta\mu = \mu_{\text{Me}_{\text{ads}}} - \mu_{\text{oMe}_{\text{ads}}} = -nF(E - E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}) \quad 12$$

La deposición del metal se lleva a cabo por la incorporación de átomos en los sitios más accesibles del sustrato. En contraste, la disolución puede tomar lugar en todos los sitios donde los átomos de la red están menos enlazados al cristal. Usualmente se inicia en las dislocaciones y esquinas del cristal ó superficies defectuosas y no homogéneas. Por lo tanto, el proceso deposición / disolución no necesariamente son simétricos [2].

### 1.1.2 FORMACIÓN DE UNA FASE DE Me SOBRE UN SUSTRATO DE NATURALEZA DIFERENTE AL METAL A DEPOSITAR.

En el caso de la formación de una fase 3D sobre un electrodo de diferente naturaleza (S), la reacción general al electrodo de  $Me^{n+}/S$  es:



para el crecimiento 3D de la fase formada sobre S, el equilibrio termodinámico se da por la ecuación de Nernst (Ecu. 2). El potencial de electrodo aplicado  $E_{apl}$ , determina la dirección de la reacción 13, estas consideraciones son sólo válidas para un crecimiento 3D. Mientras que fases con pocos núcleos, tienen un potencial de estabilidad más negativo,  $E_{apl} < E_{Me/Me^{n+}}$ . Bajo ciertas condiciones, las fases 2D son estables en  $E > E_{Me/Me^{n+}}$  y en condiciones de no saturación sobre el sustrato S. Por lo tanto en este caso la diferencia de potencial  $E - E_{Me/Me^{n+}}$  se define por convención como:

$$E - E_{Me/Me^{n+}} = \begin{cases} \Delta E \text{ (subpotencial)} > 0 & \text{para } E > E_{Me/Me^{n+}} \\ \eta \text{ (sobrepotencial)} < 0 & \text{para } E < E_{Me/Me^{n+}} \end{cases} \quad 14$$

en este caso el potencial del equilibrio de Nernst,  $E_{Me/Me^{n+}}$ , representa el intervalo de estabilidad entre las fase 2D y 3D. Para  $E_{apl} = E_{Me/Me^{n+}}$  las fases 2D y 3D coexisten.

Consecuentemente, el depósito a subpotencial (UPD) y a sobrepotencial (OPD) del metal sobre el sustrato S se relacionan con la formación de fases 2D y 3D, respectivamente [1-3].

El proceso de depósito a sobrepotencial en un sustrato diferente S, se vuelve idéntico al depósito a sobrepotencial sobre un sustrato de la misma naturaleza (matriz nativa), sí la película depositada sobre S excede un cierto espesor crítico, tal que se comporta como un crecimiento 3D. El intervalo de espesor crítico se encuentra entre una y veinte monocapas sobre S.

Si los procesos a subpotencial y sobrepotencial de la formación de las fases 2D y 3D se realizan en condiciones de no-equilibrio, entonces  $\Delta\mu$ ,  $\eta$  y  $\Delta E$  están influenciadas por la cinética de la reacción, por ejemplo, la transferencia de carga, transporte de masa y las reacciones químicas anteriores ó posteriores a la transferencia de carga. Sus contribuciones tienen que considerarse en la ecuación 11.

Los aspectos termodinámicos, descritos anteriormente, muestran los límites de estabilidad energética que determinan las condiciones de depósito ( UPD ó OPD), así como el tipo de crecimiento ( 2D ó 3D). Lo más relevante de estos aspectos es que ayudan a entender él por qué se presenta cierto tipo de crecimiento cuando el tipo de depósito es UPD ó OPD, y como se observa en las ecuaciones presentadas, esto se da dependiendo de las condiciones energéticas a las cuales se someta la interface. Las condiciones termodinámicas, no dan información a cerca de la velocidad con que se desarrollan los

núcleos ó número de núcleos formados, para esto es necesario considerar la cinética del proceso de electrocristalización.

## **1.2 CONSIDERACIONES CINÉTICAS.**

La primera etapa en la producción de una nueva fase es la formación de núcleos estables a partir de grupos de átomos (clusters) de tamaño subcrítico, así los núcleos, una vez formados, crecen espontáneamente. Es claro que los “clusters” son intermediarios en la formación de núcleos y que requieren un tiempo para su distribución sobre el sustrato. Por otra parte, los núcleos son intermediarios en la formación de una nueva fase, que necesitan de un tiempo para su crecimiento[ 1].

A nivel microscópico, el proceso de formación y crecimiento de clusters y núcleos involucra la incorporación de átomos a la red de una superficie sólida (sustrato). Si la superficie sólida es un cristal, éste presenta sitios bien definidos y ordenados en los cuales se pueden incorporar los átomos e iniciar la formación de clusters. La incorporación a estos sitios depende de su localización. Así se habla de incorporación directa de los átomos cuando esto se realiza sobre la superficie del cristal, una incorporación en los bordes ocurre cuando el sitio se encuentra en los bordes de una dislocación, incorporación sobre las caras se realiza cuando el sitio se encuentra dispuesto en una esquina, la incorporación en huecos cuando en un borde se presenta un hueco e incorporación sobre huecos superficiales para cuando en la superficie se presenta algún sitio hueco. La incorporación de átomos neutros sobre la superficie de un cristal, que involucra diferentes sitios, descrita anteriormente, fue

propuesta por Kossel y Stranski para el estudio del crecimiento de cristales a partir de la fase vapor[1 ].

En el caso de nucleación electroquímica, la incorporación de átomos neutros a la superficie de un cristal, la situación es diferente y más complicada, dado que en la reacción de transferencia de carga es posible que no se genere un átomo neutro, se pueden generar especies con carga parcial ó residual las cuales retienen parte de su esfera de hidratación o solvatación formando ad-iones, ó bien puede ser que después de la transferencia de carga el átomo quede rodeado de una esfera de solvatación y en este caso se habla de adátomos [1]. La incorporación a la red del cristal en diferentes sitios involucra la pérdida de la esfera de solvatación. Asimismo dependiendo del grado de solvatación surge la tendencia por sitios preferenciales, este hecho provoca la difusión sobre la superficie del cristal de los adátomos, previa a su incorporación[1,4]

De lo anterior destaca que la presencia de dislocaciones o defectos sobre el cristal favorece la incorporación de adátomos a la red. Cuando se trata de un sustrato policristalino, aumentan los defectos estructurales, la disposición de estas dislocaciones carecen de orden espacial en la colocación atómica de sus planos, provocando elevaciones o depresiones que se prolongan en todo el volumen, así la incorporación de adátomos sigue la discordancia existente en los planos del sustrato. Este hecho implica que la nueva fase formada tienda a replicar la matriz inicial del sustrato. Por esta razón se asocia al crecimiento de núcleos una geometría específica, sean semicírculos, conos circulares ó cilindros.



El crecimiento de núcleos, requiere de un tamaño crítico (radio crítico  $c_r$ ) y de una velocidad de formación (velocidad de nucleación  $A$ ) esto depende de la distribución de los cluster en sitios preferenciales ( sitios activos  $N_o$ ) sobre el sustrato. Así en la cinética heterogénea de nucleación se define el número de sitios activos, como  $N_o$ . La velocidad de formación de centros de crecimiento estables se expresa por la cinética de primer orden, donde la densidad numérica de centros de crecimiento (núcleos) está dada por:

$$N(t) = N_o \{ 1 - \exp(- At) \} \quad 15$$

en el límite  $At \gg 1$  la ecuación 15 se transforma en :

$$N(t) = N_o \quad 16$$

mientras que para valores pequeños de  $At$  la densidad numérica de centros de crecimiento está dada por:

$$N(t) = N_o At \quad 17$$

en las expresiones anteriores  $A$ , es la velocidad de nucleación de primer orden y los casos límite de las ecuaciones 16 y 17 representan la nucleación instantánea y progresiva, respectivamente. La nucleación instantánea indica que se forman un número de núcleos igual al número de sitios activos existentes y que no depende de la velocidad de nucleación.

La nucleación progresiva se refiere a que los centros de crecimiento se incrementan en función del tiempo y la velocidad. La nucleación y el crecimiento ocurre simultáneamente.

Para cualquier tipo de nucleación (instantánea ó progresiva), los centros de crecimiento se expanden y se colapsan y forman una monocapa, a esto se le da el nombre de crecimiento bidimensional (2D). Asimismo cuando los núcleos crecen de forma paralela y perpendicular al plano del sustrato y se colapsan formando más de una monocapa, se habla de un crecimiento tridimensional (3D).

### **1.3 DESCRIPCIÓN DE LOS MODELOS DE ELECTROCRISTALIZACIÓN**

De manera general la descripción anterior muestra que las etapas de incorporación, diferente localización de sitios activos y velocidad de nucleación, juegan un papel muy importante, en los estados iniciales de nucleación y crecimiento del proceso de electrocristalización; y que estas etapas ocurren en función del tiempo. Por otra parte, en los aspectos termodinámicos se destacó la importancia de las condiciones energéticas de la interfase en la estabilidad de formación de una fase. Conjuntando los aspectos termodinámicos y cinéticos, se han propuesto teorías y modelos para describir de manera cuantitativa este tipo de procesos. Para simplificar el proceso de electrocristalización, estas teorías hacen uso del concepto de *etapa determinante de la velocidad*. Dependiendo del modelo se fija dicha etapa, así como las condiciones energéticas, las cuales se asocian directamente con el potencial (campo eléctrico) aplicado a la interface. De esta manera los modelos de nucleación y crecimiento fueron introducidos por primera vez por Bewick et al.

en 1962 [5], para el caso de electrocristalización con crecimiento 2D. Se han realizado muchos avances en los modelos, donde el fundamento central se basa en el fenómeno de traslape. Mediante la ecuación de Avrami se describe este fenómeno:

$$S = 1 - \exp(-S_x) \quad 18$$

donde  $S$  representa el área normalizada recubierta y  $S_x$  el área normalizada expandida. En los estados iniciales de crecimiento los núcleos están ampliamente espaciados, pero al crecer radialmente los centros adyacentes entran en contacto, reduciendo el área de la dislocación para la incorporación del núcleo a la red, así los núcleos se colapsan formando un área expandida ( $S_x$ ), a esto se le llama efecto de traslape.

Otras consideraciones que se hacen en los modelos aunado al fenómeno de traslape, es la geometría que adoptan los núcleos al crecer [6], la difusión de los adátomos sobre la superficie para su incorporación [7,8] el crecimiento radial y perpendicular al plano del electrodo (hemiesférico, conos rectos) [9-12]. Algunos modelos consideran los tiempos de adsorción y desorción de adátomos, tiempos de inducción e incorporación [13-17] además se consideran otras etapas no propias de la nucleación, como la difusión de la especie electroactiva hacia la interfase [18-22] y adsorción de especies con carga ó neutras [23-27]. Todos estos modelos se han desarrollado para los diferentes casos límites de nucleación (progresiva ó instantánea) y crecimiento (2D ó 3D) donde se asocian las condiciones energéticas (potencial) de la interface con una respuesta transitoria de la corriente mediante

la cual es posible estimar los parámetros cinéticos tales como: del número de sitios activos (**No**), la velocidad de nucleación (*A*), radio crítico (*r<sub>c</sub>*) constantes de relajación, tiempos de incorporación, espesor de las capas formadas, número de átomos depositados.

La respuesta transitoria de corriente ó potencial puede ser obtenida, experimentalmente, aplicando diferentes tipos de perturbaciones al electrodo sea de corriente directa (cd) ó corriente alterna (ac). Las técnicas electroquímicas son las más viables para el estudio del proceso de electrocristalización. En este trabajo se utilizan diferentes técnicas electroquímicas, de corriente directa y alterna, en estado estacionario y no-estacionario para estudiar, las diferentes etapas del proceso de electrocristalización en los sistemas:  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1\text{M KNO}_3$  a pH=11 en un sustrato de Carbón Vítreo y Plata ( $\text{Ag}^0$ ),  $\text{AgY}_2^+ / 10^{-2} \text{ M Etilamina}, 1\text{M KNO}_3$  a pH=11 donde  $\text{AgY}_2^+$  representa el complejo de plata con etilamina, utilizando como sustrato Carbón Vítreo.

#### 1.4 REFERENCIAS.

1. Greef R., R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson, Cap. 9. Instrumental Methods in Electrochemistry, Southampton Electrichemistry Group, University of Southampton, Ellis Horwood, Chichester (1985)
2. E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz. Cap. 1 en Electrochemical Phase Formation and growth. VCH Federal Republic of Germany 1996.
3. K. J. Vetter. Electrochemical Kinetic. Cap. 4. Academic Press, New York, 1967
4. M. Sluyters-Rehbach, J. H.O. J. Wijenberg, E. Bosco and J.H. Sluyters. J. Electroanal. Chem. **236** (1987) 1
5. A. Bewick, M. Fleischmann and H. R. Thirsk. Trans. Faraday Soc. **58** (1962) 2200
6. H. R. Thirsk and J. A. Harrison, A Guide to the Study of Electrode Kinetics. Academic Press. London (1972)
7. E. Budevski, M. Fleischmann, C. Gabrielli and M. Labram. Electrochim. Acta **28** (1983) 925
8. R. D. Armstrong and J. A. Harrison. J. Electrochem. Soc. **116** (1969) 328.
9. M. Fleischmann and H. R. Thirsk. en Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol 3. Ed. P. Delahay, John Wiley, New York (1963).
10. D. J. Astley, J. A. Harrison and H. R. Thirsk. J. Electroanal. Chem **19** (1968) 325
11. M. Fleischmann, J. A. Harrison and H. R. Thirsk. Trans. Far. Soc. **61** (1965) 2742
12. R. D. Armstrong, M. Fleischmann and H. R. Thirsk. J. Electroanal. Chem. **11** (1966) 208.
13. R. Wiart Electrochi. Acta. **35** 81990) 1589

14. C. Cachet, I. Epelboin, M. Keddam and R. Wiart. *J. Electroanal. Chem.* **100** (1979) 745
15. J. Hitzig, J. Titz, K. Jüttner, W. J. Lorenz and E. Schmidt. *Electrochim. Acta* **29** (1984) 287
16. E. Schmidt, J. Hitzig, J. Titz, K. Jüttner and W. J. Lorenz. *Electrochim. Acta.* **31** (1986) 1041.
17. P. Bindra, M. Fleischmann, J. W. Oldfield and D. Singleton. *Faraday. Disc. Chem. Soc.* **56** (1973) 180.
18. G. A. Gunawardena, G. Hills and I. Montenegro. *Faraday Symp. Chem. Soc.* **12** (1977) 90
19. B. Scharifker and G. Hills. *Electrochim. Acta* **28** (1983) 879
20. G. A. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker. *J. Electroanal. Chem.* **138** (1982) 225.
21. A. Milchev and I. Montenegro. *J. Electroanal. Chem* **333** (1992) 93
22. J. Mostany, J. Mozota and B. Scharifker. *J. Electroanal. Chem.* **177** (1984) 25.
23. W. J. Lorenz, E. Schmidt, G. Staikov and H. Bort. *Faraday Symposia. Chem. Soc.* **12** (1977) 14
24. E. Bosco and S. K. Rangarajan. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* **77** (1981) 1673.
25. E. Bosco and S. K. Rangarajan. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* **77** (1981) 483.
26. E. Bosco and S. K. Rangarajan. *J. Electroanal. Chem.* **129** (1981) 25
27. C. Saravanan, P. Sunthar and E. Bosco. *J. Electroanal. Chem.* **375** (1994) 375.

## **CAPÍTULO 2**





## **2. ETAPAS DE ADSORCIÓN ACOPLADAS AL PROCESO DE ELECTROCRISTALIZACIÓN**

### **2.1 INTRODUCCIÓN**

Una de las etapas del mecanismo de electrocristalización es la adsorción de las especies electroactivas sobre la superficie del sustrato antes de la transferencia de carga. Se reporta que las especies adsorbidas son las responsables de la buena adherencia del depósito sobre el sustrato, caso concreto son el electrodeposición de oro, plata y cobre, en medios cianurados [1-7]. A pesar de esta ventaja que presentan la etapa de adsorción, los estudios de electrocristalización en presencia de ella se vuelven complicados y los parámetros cinéticos de electrocristalización no son sencillos de evaluar [8,9]. Asimismo, estudios de nucleación y crecimiento, mediante pulsos de potencial, se vuelven complejos cuando se aplican las teorías fundamentales de electrocristalización y se encuentra presente la etapa de adsorción, debido a que por una parte, la etapa de adsorción enmascara la dimensionalidad del crecimiento y por otra, es difícil cuantificar la cantidad de especie adsorbida [10-12].

La complejidad que representa la manera de estimar la cantidad de especies adsorbidas, induce a que se exploren otra clase de técnicas que permitan, por un lado identificar la presencia de una etapa de adsorción y por otra la posibilidad de cuantificar la cantidad de especie adsorbida sobre el electrodo, acoplada al proceso de

electrocristalización. En este sentido, para sistemas electroquímicos se reporta que sustancias electroactivas adsorbidas en la superficie del electrodo se han podido cuantificar utilizando medidas de cantidad de carga que fluye a través de la interface electrodo/electrolito, cuando el potencial del electrodo se cambia de un valor donde no hay paso de corriente a otro valor donde fluye corriente faradaica (cronocoulombimetría). También, para cuantificar las especies adsorbidas en la interface, se han utilizado pulsos de corriente a tiempos determinados (cronopotenciometría), donde se representa la respuesta de potencial-tiempo. De estos cronopotenciogramas, se miden los tiempos de transición, los cuales están asociados a las distintas reacciones de transferencia de carga presentes. De lo anterior se observa que las técnicas electroquímicas no estacionarias son una alternativa para poder identificar procesos al electrodo asociados a la adsorción [13].

Con la finalidad de mostrar cómo se puede identificar y cuantificar la especie adsorbida en la superficie del electrodo acoplado a un proceso de electrocristalización, se realiza un estudio sistemático en el sistema  $10^{-3}$  M Ag(I) /  $10^{-2}$  M Etilamina 1M  $\text{KNO}_3$  pH=11 en medio acuoso sobre un electrodo de carbón vítreo.

## **2.2. CONDICIONES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL**

El estudio electroquímico está basado en el uso de técnicas electroquímicas no estacionarias tales como la voltamperometría cíclica, cronopotenciometría, cronoamperometría y cronocoulombimetría. Los experimentos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue un electrodo saturado

de calomel (ESC), todas las medidas de potencial reportadas están referidas a este electrodo. El contra electrodo fue una barra de grafito ( $14.7 \text{ cm}^2$ ) con área mucho mayor que el área del electrodo de trabajo. Los electrodos anteriormente descritos, estaban cada uno dispuestos en compartimentos de vidrio separados dentro de la celda de trabajo, el contacto de estos compartimentos se realizó a través de una membrana de Vycor. El electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo con área de  $0.1413 \text{ cm}^2$ .

Antes de cada ensayo experimental el electrodo de trabajo se sometió a un tratamiento de limpieza, el cual se describe a continuación: pulido mecánico con lija de carburo de silicio # 600, posteriormente con un paño y alúmina ( $0.3 \mu\text{m}$ ) se pulió a espejo, se sometió a ultrasonido por 5 min, con agua desionizada. Finalmente se pulió electroquímicamente, en un baño con la siguiente composición:  $10^{-3} \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en  $1 \text{ M KCl}$ , mediante barridos de potencial (voltamperometría) en el intervalo de  $-0.7$  a  $0.7 \text{ V vs. ESC}$  (15 ciclos ) a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV/s}$ , después de este tratamiento el electrodo se enjuagó con agua desionizada y puede ser utilizado. Es importante mencionar que debido a la etapa de adsorción, el electrodo de trabajo fue sometido a esta limpieza siempre, antes de aplicar la perturbación correspondiente a cada técnica utilizada. A pesar que el procedimiento de limpieza es complicado, logramos obtener reproducibilidad en las respuestas electroquímicas.

Todas las disoluciones se prepararon con agua desionizada, los reactivos fueron de grado analítico. El electrolito soporte fue una disolución de  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  Etilamina,  $1 \text{ M}$

$\text{KNO}_3$  pH=11. El baño electrolítico fue de  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  en el electrolito soporte. Los experimentos se realizaron en un potenciostato PAR 173 acoplado a un generador de señales PAR 175 y a un osciloscopio Nicolet 310. Los experimentos se realizaron a  $25^\circ\text{C}$  de temperatura, bajo atmósfera de nitrógeno.

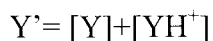
Los programas de perturbación de potencial ó corriente impuestos al electrodo de trabajo así como las condiciones experimentales para llevar a cabo este estudio, se describen en el apartado correspondiente.

### **2.3. IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES ELECTROACTIVAS EN EL SISTEMA $\text{Ag(I)}/\text{ETILAMINA}/\text{H}_2\text{O}$**

El estudio del sistema  $\text{Ag(I)}/\text{Etilamina}/\text{H}_2\text{O}$  se inicia con la construcción del diagrama de zonas de predominio de especies. El conocimiento de estos diagramas es de gran importancia, como estudio preliminar de un sistema en solución, dado que permite identificar las especies químicas que predominan en condiciones químicas dadas. Para la elaboración del diagrama se han utilizado los datos termodinámicos reportados en la literatura correspondientes a las especies químicas generalizadas en equilibrio [14-16], siguiendo el método de construcción gráfica reportado por Rojas [17, 18]. Para analizar las condiciones de equilibrio de esta solución, se requiere trazar un diagrama en 3D,  $\text{pAg}^{\text{I}}/\text{pY}^{\text{I}}/\text{pH}$  en donde  $\text{Ag}^{\text{I}}$  es la especie química de plata soluble total:



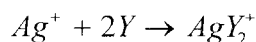
Y' representa la concentración de etilamina no complejada:



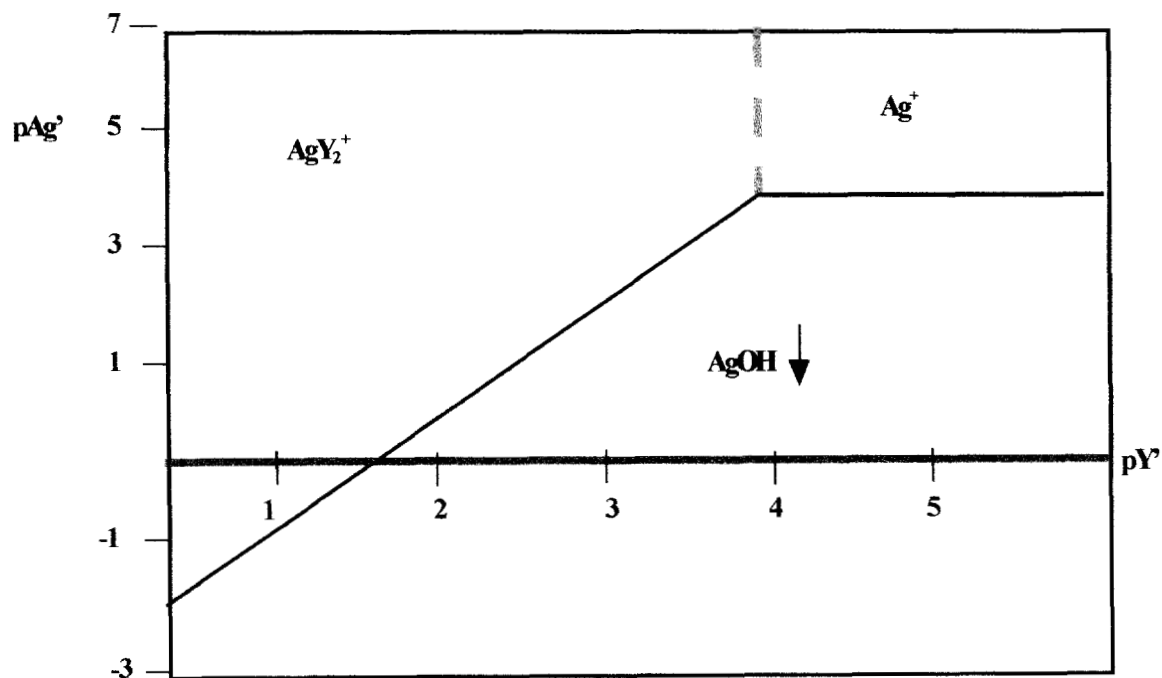
La construcción y análisis de un diagrama 3D es complejo, por esta razón se fija una de las variables, generalmente el valor de pH y se obtiene un diagrama 2D. Los estudios de electrodeposición de plata, se realizan en medio básico (pH=11), por lo tanto para construir el diagrama de predominio de especies del sistema de trabajo se fija el valor de pH= 11. En la figura 1, se presenta el diagrama para el sistema  $Ag'(I)-Y'-H_2O$ , donde la línea sólida en el diagrama (fig. 1), corresponde al equilibrio de solubilidad generalizado del equilibrio  $Ag'(I)/Ag(OH)'$   $[AgY_2^+/Ag(OH)_s, Ag^+/Ag(OH)_s]$ . La línea gris, corresponde a la zona límite de predominio de las especies en solución de



En este trabajo se ha seleccionado un sistema químico que contiene  $Ag'(I)_{total} = 10^{-3}$  M y  $Y_{total}' = 10^{-2}$  M a un pH fijo de 11. En estas condiciones de trabajo, se forma la especie  $[AgY_2^+]$  mediante la reacción ( ver anexo 1):



Tomando en cuenta la estequiometría de la reacción, se forma  $2 \times 10^{-3}$  M de  $[\text{AgY}_2^+]$  quedando  $8 \times 10^{-3}$  M libre de  $[\text{Y}'] = (\text{Y} + \text{YH}^+)$  y un  $\text{pY}' = 2.1$ . Considerando los datos anteriores y tomando en cuenta el diagrama (fig. 1) se observa que la solución no está saturada. Dado que al valor de  $\text{pH} = 11$ , la especie  $\text{AgY}^+$  no predomina bajo las condiciones químicas aquí consideradas, la especie  $\text{AgY}_2^+$  es la especie química que predomina en las condiciones antes establecidas y por lo tanto es la especie electroactiva del sistema.



**Fig. 1. Diagrama de predominio de especies para el sistema Ag(I)/ Etilamina a  $\text{pH} = 11$**

## **2.4. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA Ag(I)/ETILAMINA/H<sub>2</sub>O SOBRE CARBÓN VÍTREO**

### **2.4.1. ESTUDIO DE VOLTAMPEROMETRÍA**

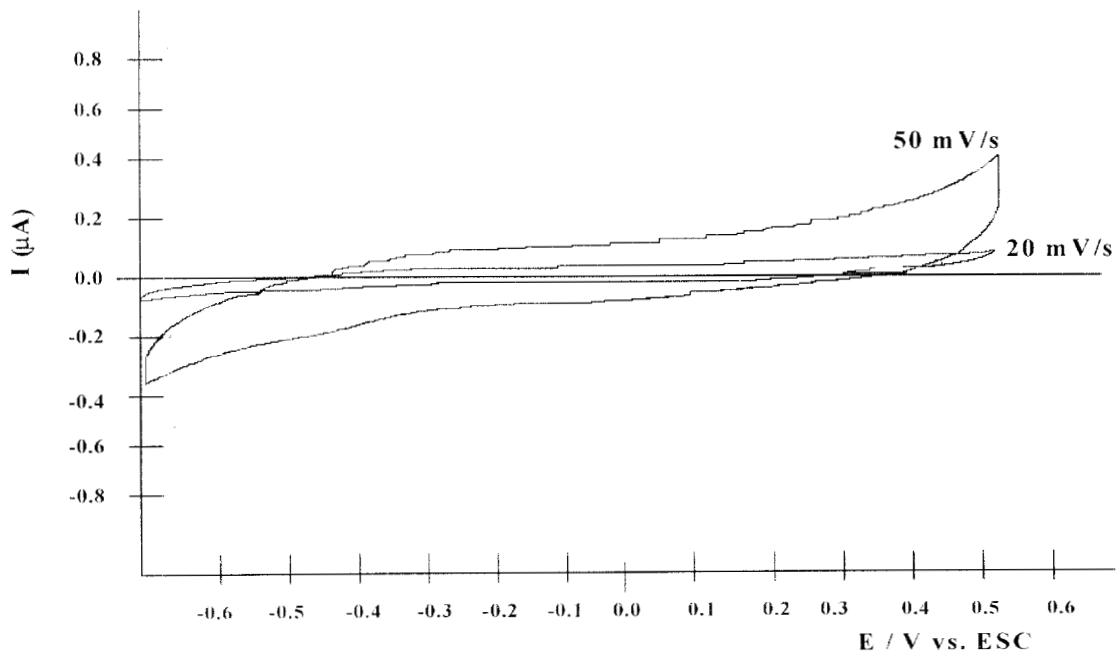
Generalmente, cuando se realiza un estudio electroquímico a un sistema por primera vez se recomienda caracterizarlo utilizando la técnica de voltamperometría, es decir perturbar el sistema variando el potencial linealmente con el tiempo y como respuesta se registra la corriente en función del potencial aplicado (ver anexo3).

#### **2.4.1.1. ZONA DE DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD DEL ELECTROLITO SOPORTE**

Con el fin de identificar el comportamiento del electrolito soporte, en la figura 2 se muestran las voltamperometrías cíclicas correspondientes al sistema  $10^{-2}$  M Etilamina, 1 M  $\text{KNO}_3$  pH=11, obtenidas a diferentes velocidades de barrido ( 50 y 20 mV/s) en el intervalo de potencial de -0.7 a 0.7 V/ ESC, iniciando el barrido a un potencial de 0.7 V vs. ESC en dirección catódica. Los voltamperogramas fueron obtenidos en la celda de trabajo y con los electrodos descritos anteriormente, el electrodo de trabajo recibió el tratamiento de limpieza descrito, antes de iniciar cada barrido de potencial de diferente velocidad de barrido.

De la figura 2 se observa que, para el intervalo de potencial impuesto, el agente complejante Y' no es electroactivo, es decir no presenta respuesta de corriente catódica ó

anódica que indique que la Etilamina sea susceptible de reducirse u oxidarse, sin embargo se observa una respuesta de corriente residual (respuesta capacitiva), la cual se hace más importante al aumentar la velocidad de barrido. Esta corriente residual se asocia a la carga de la doble capa. Debido a la respuesta capacitiva que muestra el electrolito soporte (fig. 2), para los estudios de voltamperometría de potenciales de inversión ( $E_\lambda$ ), en presencia de plata, la velocidad de barrido que se selecciona para estos experimentos es 20mV/s.



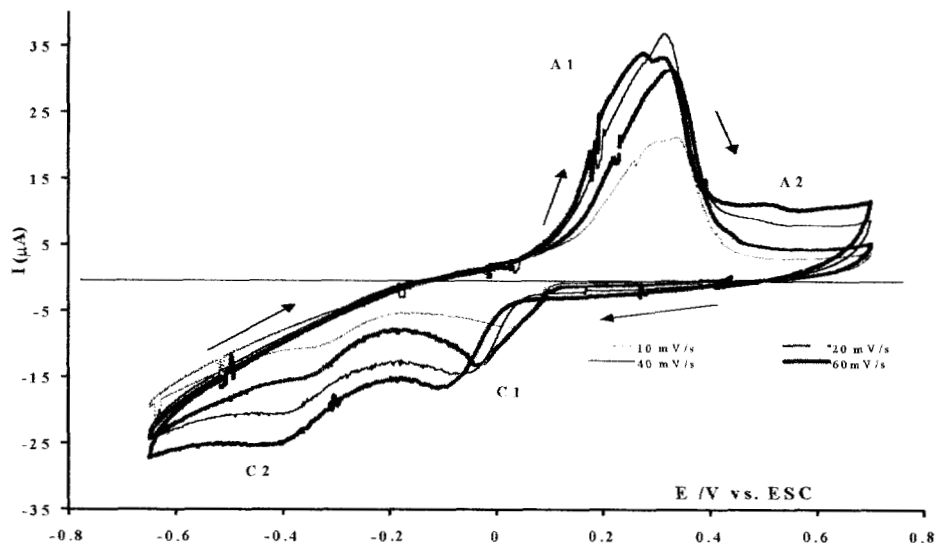
**Fig. 2. Voltamperometría del sistema  $10^{-2}$  M Etilamina, 1M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH}= 11$ , sobre electrodo de carbón vítreo, dominio de electroactividad, a diferente velocidad de barrido de potencial**



### 2.4.1.2. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO

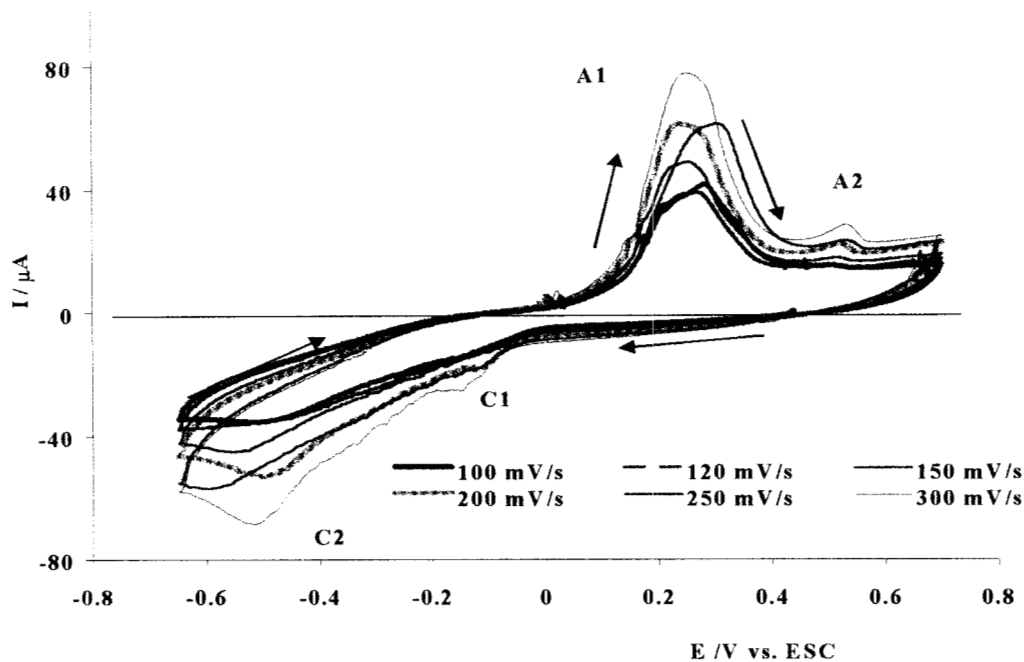
Con la finalidad de caracterizar la respuesta electroquímica del sistema  $10^{-3}$  M  $\text{AgY}_2^+$  /  $10^{-2}$  M Etilamina a pH=11 se realiza un estudio a diferentes velocidades de barrido  $\nu$  ( 10 a 400 mV/s) sobre un electrodo de carbón vítreo (área de  $0.1413 \text{ cm}^2$ ). El barrido de potencial se inicia siempre en dirección catódica, a partir de un potencial más anódico que el potencial de corriente nula ( $E_{i=0} = 0.20 \text{ V}$ ) iniciando en  $0.7 \text{ V vs. ESC}$ , en el intervalo de  $0.7$  a  $-0.7$ . Es importante mencionar que antes de cada ciclo, con diferente velocidad de barrido, el electrodo de trabajo se sometió a un tratamiento de limpieza, descrito anteriormente.

En la figura 3, se muestran las voltamperometrías correspondientes a velocidades de barrido más lentas (10 a 60 mV/s ). Se observa, al inicio del voltamograma, una zona de sobrepotencial, en la cual la corriente es muy pequeña, posteriormente la corriente aumenta a un valor máximo, formando un pico de reducción de plata (C1). Cuando el potencial es más catódico se presenta la formación de una meseta (C2). La corriente máxima de esta meseta depende de la velocidad de barrido. Al invertir la dirección del barrido, se observa un pico de oxidación ancho (A1), correspondiente a la oxidación de la plata depositada en el barrido directo, la corriente de pico asociada a este proceso aumenta conforme la velocidad de barrido se incrementa. Asimismo se observa que a velocidades de barrido altas de potencial aparece un pequeño pico de oxidación (A2).



**Fig. 3** Voltamperometrías obtenidas a diferentes velocidades de barrido ( 10 a 60 mV/s), para el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{AgY}_2^+$  /  $10^{-2}$  M Etilamina, 1M  $\text{KNO}_3$  a pH = 11, sobre un electrodo de carbón vítreo,

En la figura 4, se muestran los resultados de voltamperometría cíclica al imponer velocidades altas de barrido (  $\nu$  80 a 400 mV/s). El comportamiento inicial de estas voltamperometrías, es muy semejante al comportamiento inicial, mostrado a bajas velocidades de barrido (Fig. 3), es decir un intervalo de potencial en el cual la corriente es muy pequeña. Por otra parte el pico  $C_1$ , prácticamente no se aprecia, sin embargo la meseta  $C_2$ , se vuelve más definida. Al invertir el potencial, el pico de oxidación ( $A_1$ ) sigue creciendo conforme aumenta la velocidad de barrido, Asimismo aparece un segundo pico de oxidación ( $A_2$ ).

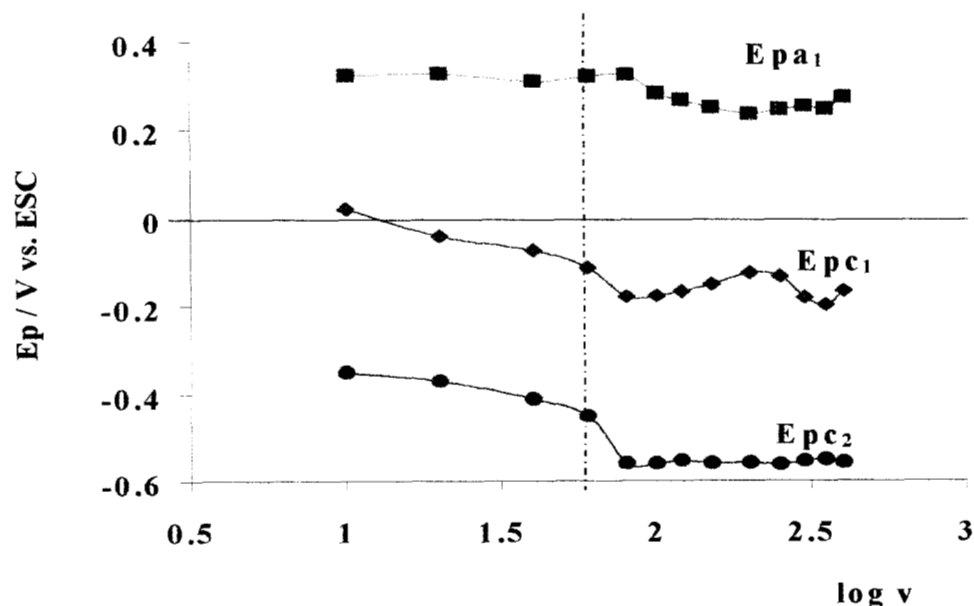


**Fig. 4** Voltamperometrías obtenidas a diferentes velocidades de barrido ( 100 a 400 mV/s), para el sistema  $10^{-3} \text{ M AgY}_2^+ / 10^{-2} \text{ M}$  Etilamina,  $1\text{M KNO}_3$  a  $\text{pH} = 11$ , sobre un electrodo de carbón vítreo,

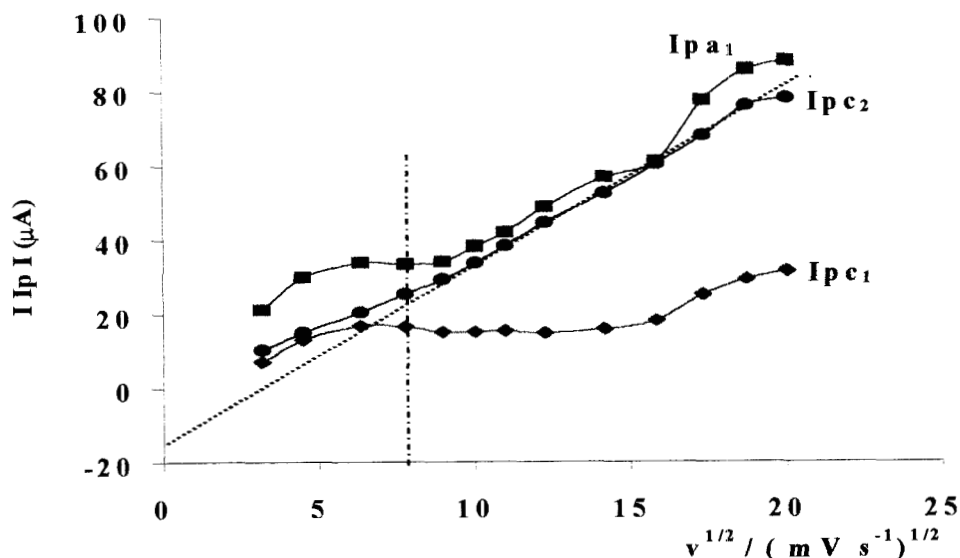
En las Figuras 3 y 4, se observa que para un intervalo apreciable de potencial (0.5 a 0.1 V vs. ESC) la corriente es pequeña y prácticamente independiente de la velocidad de barrido, este comportamiento es típico del depósito de un metal sobre un sustrato de naturaleza diferente; ya que se requiere una gran polarización para iniciar el crecimiento de los primeros núcleos del metal depositado [19,20].

Las figuras 5 y 6 muestran la variación de las corrientes de pico ( $I_p$ ) vs.  $v^{1/2}$  y de los potenciales de pico ( $E_p$ ) vs. logaritmo de  $v$ , para los procesos catódicos y anódicos. En ambas figuras se observa una modificación importante de la relación funcional de las  $I_p$  y

los  $E_p$ , tanto catódicos como anódicos, con la velocidad de barrido. Para velocidades de barrido mayores de 60 mV/s es posible decir que el pico catódico C2 y el pico anódico A1 están controlados por la difusión (la relación  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$  es lineal y  $E_p$  es independiente de  $v$ ), mientras que el pico catódico C1 muestra un comportamiento independiente de la velocidad de barrido, esto indica que el pico C1 está asociado con una etapa diferente a la difusión. Esta etapa parece influir en la respuesta voltamperométrica del barrido de potencial a bajas velocidades de barrido ( menores que 60 mV/s). Las relaciones funcionales obtenidas en las figuras 5 y 6 no permiten proponer de manera cualitativa el tipo de etapa involucrada en cada pico, sólo es posible indicar que el pico catódico C2 y el pico A1 de oxidación está controlado por difusión.



**Fig. 5** Influencia de la velocidad de barrido sobre los potenciales de pico ( $E_{pc1}$ ,  $E_{pc2}$  y  $E_{pa1}$ ), obtenidos para el sistema  $10^{-3}$  M  $AgY_2^+$  /  $10^{-2}$  M Etilamina, 1M  $KNO_3$  a pH = 11, sobre un electrodo de carbón vítreo. La línea vertical marca el límite de bajas velocidades de barrido.



**Fig. 6 Variación de la corriente de pico  $I_{p c_1}$ ,  $I_{p c_2}$  y  $I_{p a_1}$  con  $v^{1/2}$ , para el sistema  $10^{-3} M AgY_2^+ / 10^{-2} M$  Etilamina,  $1M KNO_3$  a  $pH = 11$ , sobre un electrodo de carbón vítreo. La línea vertical marca el límite de bajas velocidades de barrido**

En la figura 4, para velocidades de barrido altas, se observa la presencia del pico de oxidación A2, el cual está asociado a la oxidación de plata adsorbida sobre el carbón vítreo (plata depositada a subpotencial).

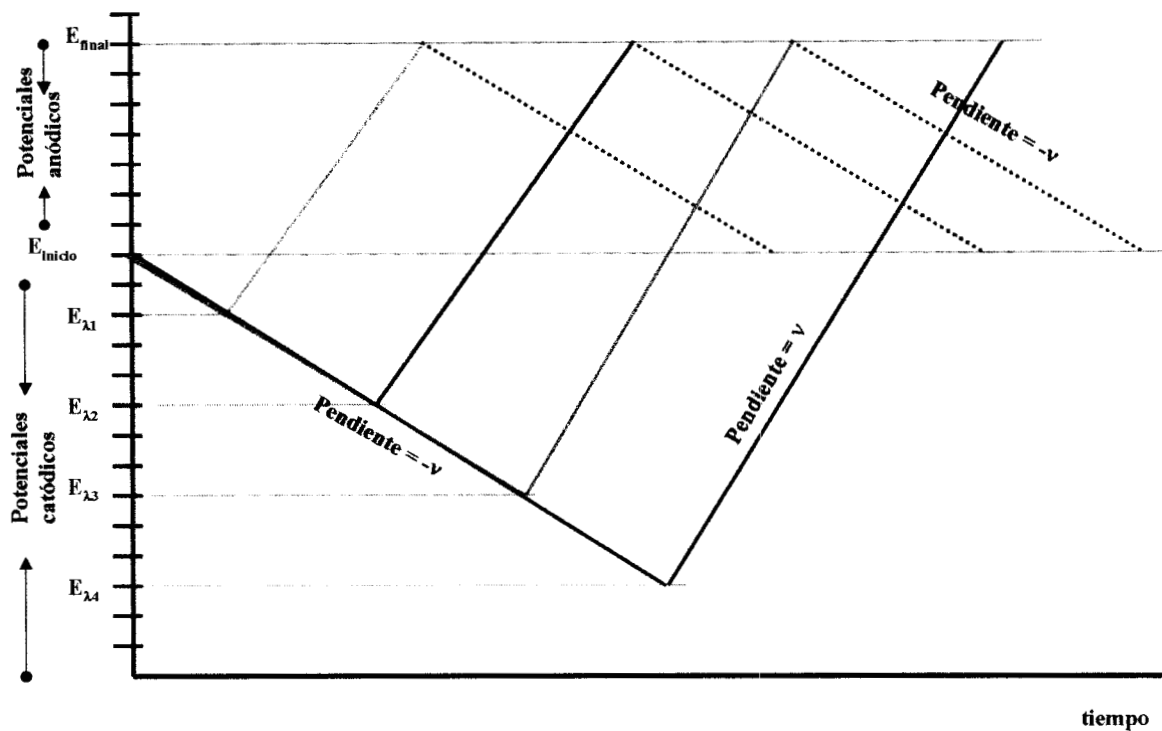
De forma cualitativa, se puede decir el electrodeposición de plata en medio de Etilamina, se lleva a cabo mediante dos posibles etapas: Adsorción, debido a los resultados obtenidos para el pico catódico C1, a bajas velocidades de barrido. La otra etapa es un proceso difusivo que está asociado el pico de reducción C2.

Con la finalidad se precisar adecuadamente el proceso relacionado con el pico de reducción C1 y la posibilidad estudiar la electrocristalización de plata en este sistema, se

realiza un estudio sistemático de potenciales de inversión, considerando un intervalo de potencial en el cual es más apreciable C1 (0.4 a -0.25 V), a una velocidad constante de barrido de 20 mV/s.

#### **2.4.1.3 ESTUDIO DE POTENCIAL DE INVERSIÓN PARA IDENTIFICAR EL PROCESO ASOCIADO A EL PICO C1**

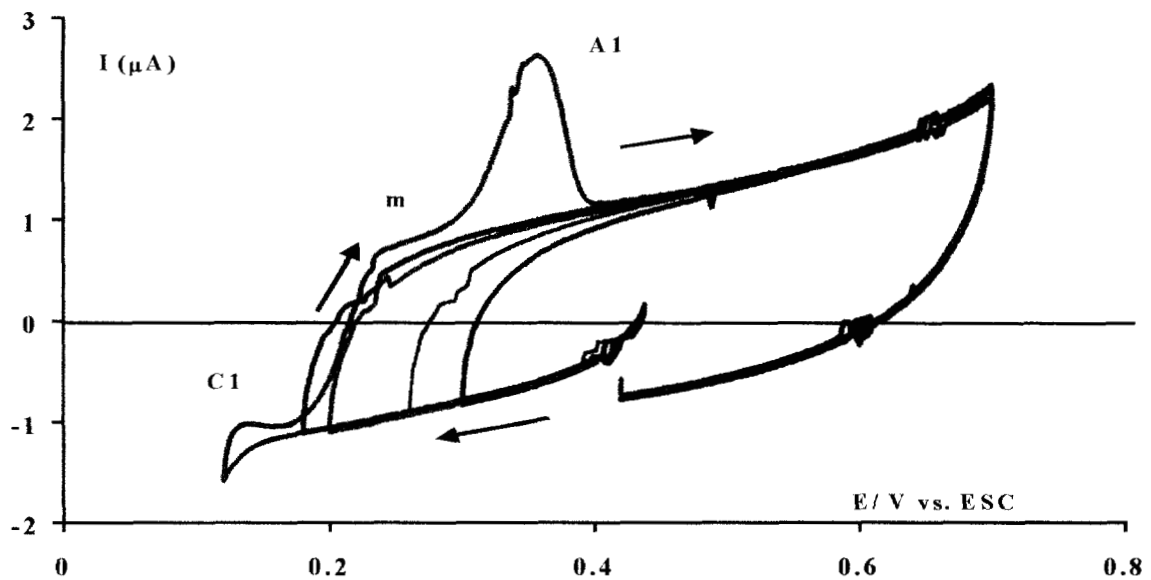
Con la finalidad de establecer el intervalo de potencial en donde ocurre la electrocristalización de plata, así como de identificar el proceso asociado al pico C1, se realiza un estudio de voltamperometría, a velocidad de barrido constante de 20 mV/s, donde se invierte la dirección del barrido de potencial en diferentes valores del límite de potencial catódico (voltamperometría de potenciales de inversión). Para estos ensayos se aplica el programa de perturbación siguiente ( ver Fig. 7): se inicia el barrido de potencial siempre en dirección catódica, partiendo de un potencial  $E_{inicio}$  hasta un valor de potencial de  $E_{\lambda 1}$ , en este potencial se invierte la dirección del barrido hasta un potencial  $E_{final}$  y se completa el ciclo del barrido regresando a  $E_{inicio}$ , en este momento el electrodo de trabajo se retira de la celda de trabajo y se somete a un tratamiento de limpieza (ver 2.2). Así se inicia un nuevo ciclo de perturbación, donde  $E_{\lambda}$  toma valores diferentes, desde 0.4 hasta -0.25 V vs. ESC en intervalos de 50 mV. Experimentalmente el potencial de inicio es  $E_{inicio} = 0.420$  V vs. ESC, más anódico que el potencial de corriente nula del sistema (0.200 V vs. ESC) y el  $E_{final} = 0.70$  V vs. ESC.



**Fig. 7 Programa de perturbación de potencial para el estudio de voltamperometría de potenciales de inversión ( $E_{\lambda}$ ). Donde  $E_{\lambda}$  es el límite de potencial catódico donde se invierte la dirección del barrido de potencial**

En la figura 8 se muestran los voltamperogramas obtenidos cuando se invierte la dirección del barrido de potencial en diferentes límites de potencial catódico ( $E_{\lambda}$ ) dentro del intervalo de 0.440 a 0.120 V vs. ESC. En estas voltamperometrías no aparecen corrientes asociadas a procesos de reducción u oxidación, parece que la corriente registrada se debe a corrientes residuales del sistema, en este caso podría deberse a la corriente capacitiva. Es importante mencionar que las respuestas voltamperométricas son iguales, sin importar el  $E_{\lambda}$ . Esto indica que tratamiento de limpieza no afecta la superficie del electrodo después de cada pulido. Cuando el potencial de inversión es  $E_{\lambda} = 0.120$  V vs. ESC se observa una modificación de la corriente voltamperométrica durante el barrido directo e inverso. Esta modificación provoca la aparición de una meseta (**m**) y un pico de oxidación

A1 durante el barrido de inverso, esto indica que a pesar que en el barrido directo no se aprecia un pico de reducción, el depósito de plata se lleva a cabo, por eso al invertir la dirección del barrido aparece el pico de disolución (A1), correspondiente a la plata recién depositada en el barrido directo.

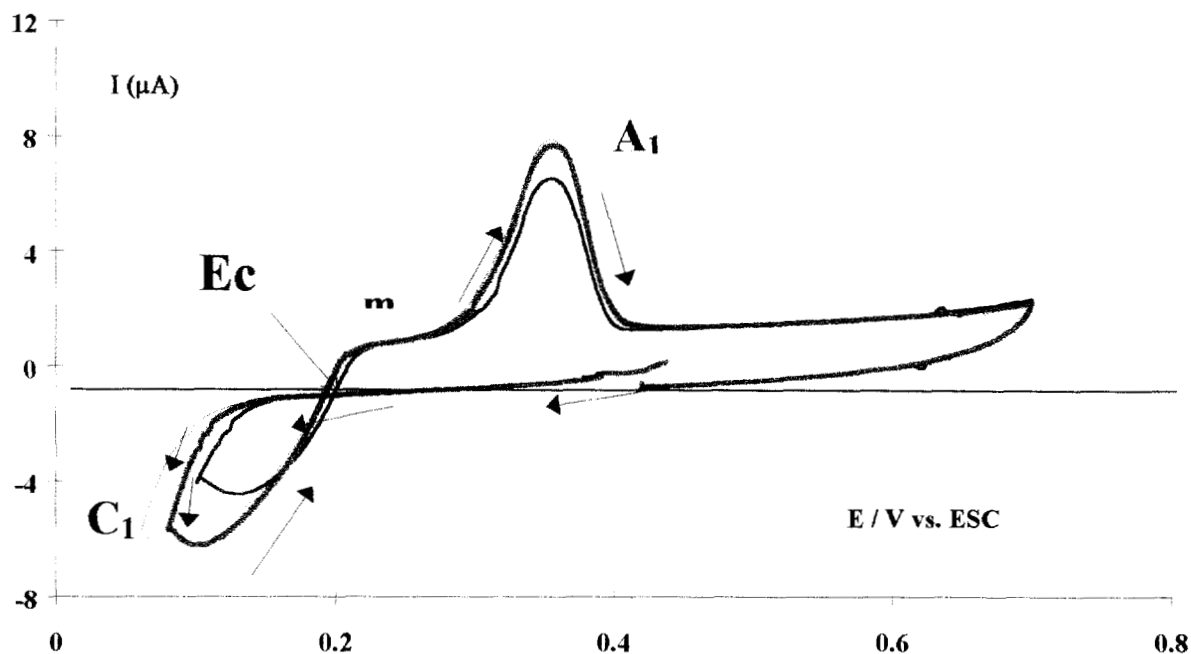


**Fig.8. Voltamperometrías típicas obtenidas para el sistema  $10^{-3}$  M Ag(I) /  $10^{-2}$  Etilamina, 1M  $KNO_3$  pH=11. En un electrodo de carbón vítreo, a 20 mV/s para diferentes potenciales de inversión  $E_{\lambda}$  (0.44 a 0.120 )**



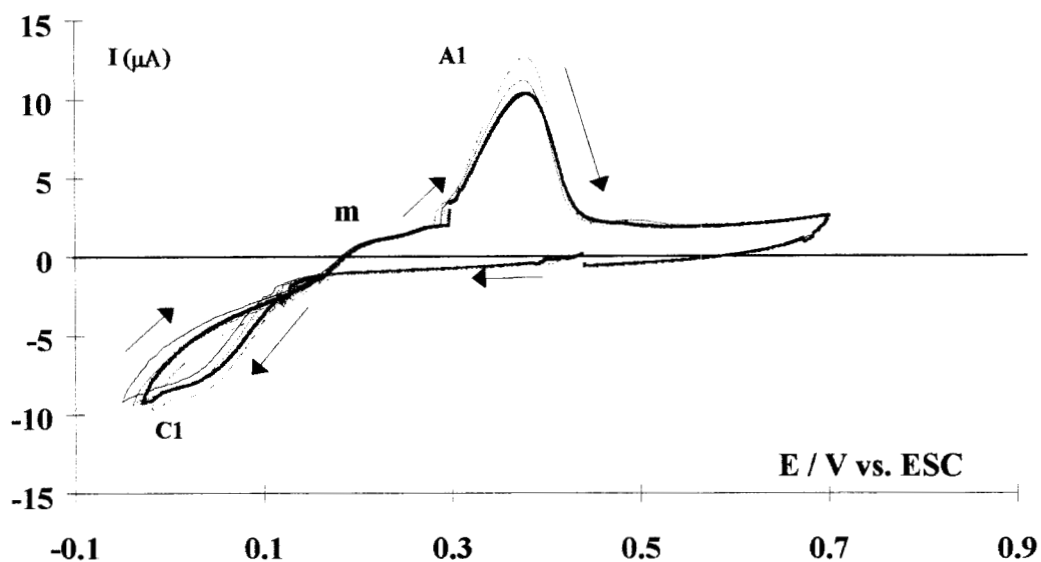
Para el programa de perturbación donde  $E_\lambda$  se encuentra entre 0.100 y 0.060 V vs. ESC (fig. 9), se observa que la corriente asociada al barrido inverso es mayor que la corriente registrada en el barrido directo, también se presenta un potencial de cruce ( $E_c = 0.190$  V vs. ESC). Este tipo de respuestas en la corriente se han reportado por Hills y Montenegro [19,20] como una respuesta típica de un proceso de electrocristalización sobre un sustrato de naturaleza diferente (fig. 9 ver el sentido que marcan las flechas). Este comportamiento se debe a la formación inicial de núcleos de plata sobre el electrodo de carbón vítreo, cuando se aplica el barrido de potencial en sentido directo. Al invertir la dirección del barrido, el depósito se lleva a cabo sobre los núcleos de plata ya formados, por lo que la corriente es mayor. Con respecto al cruce de potencial ( $E_c$ ) en 0.190 V/ESC, este potencial de cruce ocurre cuando la corriente es diferente de cero, esto se debe a la magnitud de la corriente residual mostrada en la figura 8. El valor de  $E_c$  es independiente del potencial de inversión, indicando que la formación de núcleos de plata está limitada por transferencia de carga [21,24].

Para estos casos, el  $E_c$  se ha asociado al potencial condicional del sistema [23-26]. Haciendo una estimación teórica mediante las constantes de formación condicionales de la Figura 1 y el potencial  $E^\circ = 0.558$  V vs. ESC del sistema  $Ag^+/Ag^\circ$ , el potencial formal ( $E'$ ) del sistema  $AgY_2^+/Ag^\circ$ , en las condiciones experimentales de trabajo es de 0.177 V / ESC. La pequeña diferencia obtenida entre los valores de  $E_c$  ( 0.190 V ) y  $E'$  permite confirmar la importancia del método para la obtención de potenciales formales del depósito de un metal sobre un sustrato de diferente naturaleza.



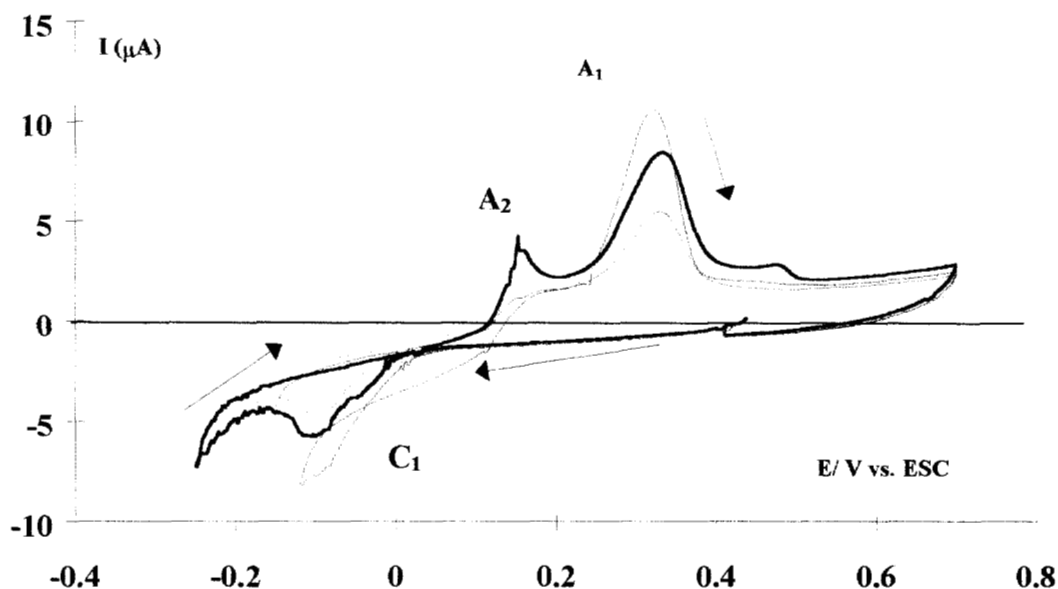
**Fig.9 Voltamperetrías típicas obtenidas para el sistema  $10^{-3}$  M Ag(I) /  $10^{-2}$  M Etilamina, 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11 en un electrodo de carbón vítreo a 20 mV/s. Para potenciales de inversión ( $E_\lambda$ ) en el intervalo de 0.100 a 0.060.**

Para potenciales de inversión entre -0.020 a -0.050 V vs. (fig. 10), la respuesta en sentido catódico es como la esperada para un depósito del  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0$ , sin embargo el pico es demasiado ancho. Así mismo, en la respuesta anódica, la pequeña meseta m antes del pico de oxidación ( $A_1$ ) tiende a ser cada vez más ancha. Es importante recordar que el pico  $C_1$  no es lineal con  $v^{1/2}$  (fig. 6), lo que indica que en esta zona de potencial la reducción de  $\text{Ag(I)}$  está controlada por otra etapa diferente a la difusión.



**Fig.10** Voltamperometrías típicas obtenidas para el sistema  $10^{-3}$  M Ag(I) /  $10^{-2}$  M Etilamina, 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11 en un electrodo de carbón vítreo a 20 mV/s. Para potenciales  $E_\lambda$  diferentes en el intervalo de : -0.020 a -0.050 V

En el intervalo de -0.120 a -0.250 V (Fig. 11), se observa el pico de reducción bien definido ( $C_1$ ), mientras que el pico de oxidación es demasiado ancho conforme  $E_\lambda$  aumenta. A  $E_\lambda = -0.25$  V vs. ESC, empieza a parecer el pico de reducción  $C_2$  el cual ya se ha caracterizado. Cuando  $E_\lambda$  es mayor de -0.190 V, la meseta m en la parte anódica, da lugar a otro pico de oxidación más fino ( $A_2$ ); el cual se hace más importante mientras  $E_\lambda$  es más catódico. Por otra parte, a medida de que  $E_\lambda$  es más catódico el pico  $A_1$  disminuye y  $A_2$  aumenta.



**Fig 11 Voltamperometrías típicas obtenidas para el sistema  $10^{-3}$  M Ag(I) /  $10^{-2}$  Etilamina, 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, sobre un electrodo de carbón vítreo a diferentes potenciales  $E_\lambda$  en el intervalo de: -0.120 a -0.250 V.**

La técnica de voltamperometría permitió establecer de forma cualitativa los procesos asociados a la reducción y oxidación de plata en medio acuoso de Etilamina. El análisis indica que la reducción de plata se lleva a cabo a través de dos procesos: uno caracterizado por el pico de reducción C1, dentro del intervalo de potencial de 0.4 a -0.25 V vs. ESC. que no está limitado por difusión. En este intervalo de potencial, se muestra que dicho proceso está acoplado al proceso de electrocristalización de plata, debido a que se presenta el cruce de potencial característico mediante el estudio de  $E_\lambda$ . A potenciales más catódicos aparece otro pico de reducción controlado por difusión, que también forma plata metálica. Después que la especie Ag(I) se ha reducido en C1, continua el proceso de

reducción de la especie electroactiva, la cual llega ahora al electrodo por difusión (fig. 5), proceso caracterizado por el pico de reducción C2, en el intervalo de potencial de  $-0.3$  a  $-0.7$  V vs. ESC.

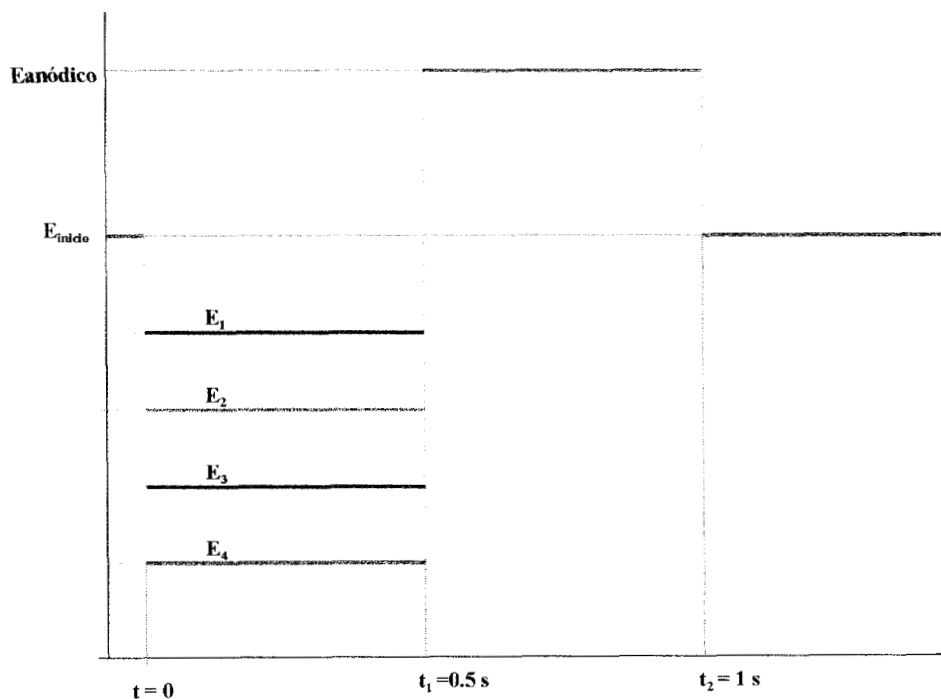
Para el proceso de oxidación de plata, los estudios de voltamperometría muestran que este proceso se realiza por mecanismos diferentes, puestos en evidencia por la presencia de los picos anódicos A1 y A2.

Con la finalidad de poder caracterizar debidamente el proceso de electrocristalización se continúa el estudio del sistema Ag(I)/ Etilamina en medio acuoso con la técnica de cronoamperometría, la cual se ha empleado tradicionalmente para estudios de electrocristalización.

#### **2.4.2 ESTUDIO DE CRONOAMPEROMETRÍA**

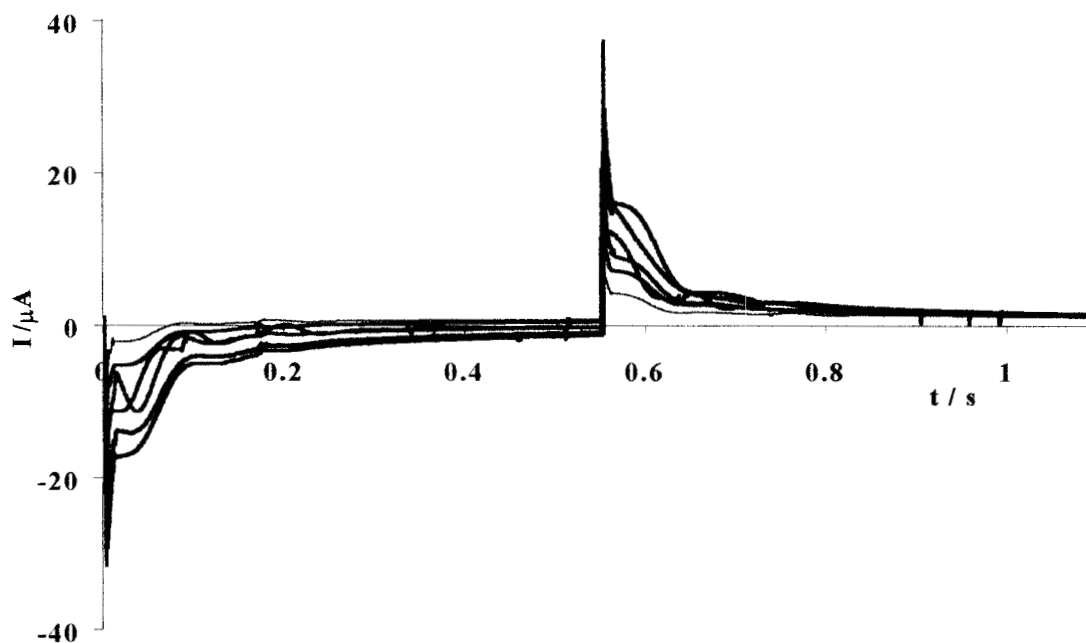
En los estudios de electrodeposición de metales, desde el punto de vista fundamental, se tiene interés en caracterizar las etapas iniciales de formación de la nueva fase, mediante ciertos parámetros asociados al crecimiento. La cronoamperometría ha sido ampliamente utilizada para este fin, lo que ha permitido establecer la interpretación teórica de los transitorios potencioestáticos de corriente para el proceso de electrocristalización.

El programa de perturbación utilizado en este estudio se ilustra en la figura 12 y consiste en aplicar un pulso de potencial en dirección catódica ( $E_1$ ), a partir de un potencial inicial, el cual es más anódico que el potencial de corriente nula ( $E_{\text{inicio}} = 0.50 \text{ V vs. ESC}$  y  $t=0$ ) con duración del pulso de  $t = 0.55 \text{ s}$ , después del cual se invierte el potencial a un valor  $E_{\text{anódico}}$  con tiempo de duración de  $t_2 = 0.55 \text{ s}$ , finalmente se regresa al potencial  $E_{\text{inicio}}$ . Bajo este esquema de perturbación se aplicaron diferentes pulsos de potencial de diferente magnitud ( $E_2, E_3, E_4$ ) dentro del intervalo de  $0.5$  a  $-0.5 \text{ V vs. ESC}$ . El potencial de pulso inverso fue siempre constante,  $E_{\text{anódico}} = 0.6 \text{ V vs. ESC}$  (ver Fig. 12). Por otra parte, antes de cada esquema de perturbación, el electrodo de trabajo se sometió al tratamiento de limpieza (descrito en 2.2.), con esto se asegura que siempre se inicia con una superficie limpia.



**Fig. 12 Programa de perturbación mediante pulsos de potencial a un tiempo determinado de pulso , para el estudio de cronoamperometría**

En la figura 13 se muestra, a manera de ejemplo, una familia de la respuesta transitoria de corriente obtenidas al aplicar el programa de potencial descrito en la figura 12, en donde  $E_n$  está comprendido en el intervalo de 0.46 a 0.3, con tiempo de pulso de 0.5 s. Tanto el pulso de reducción como el de oxidación muestran un comportamiento de forma compleja. Con la finalidad de apreciar mejor la respuesta obtenida para la reducción de plata, dado que es interés de este estudio, en las figuras 14-17 se presentan solo las cronoamperometrías correspondientes al pulso directo.



**Fig.13. Familia de transitorios de corriente, obtenidos al aplicar el programa de perturbación mostrado en la figura 12 en el sistema  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{AgY}_2^+$  /  $1 \times 10^{-2}$  M Etilamina, 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11. Intervalo de pulsos de potencial aplicados 0.44 a 0.36 V vs. ESC**

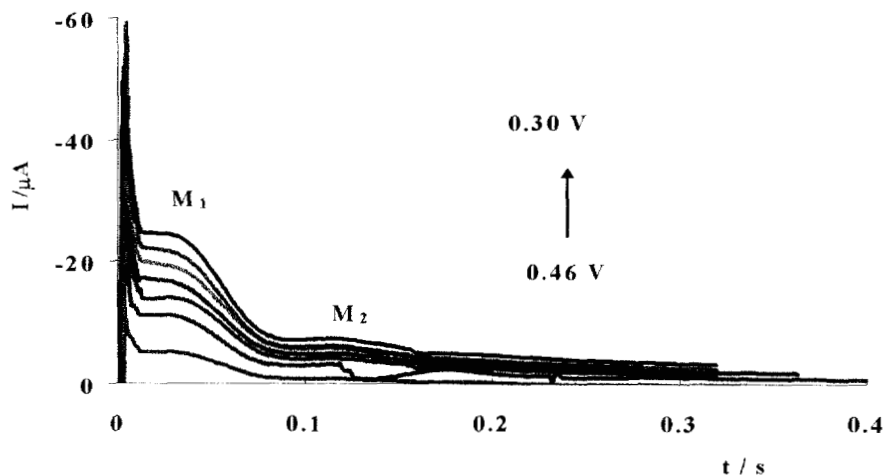


Fig. 14 Familia típica de transitorios potencioestáticos de corriente, obtenidos durante el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de  $10^{-3} \text{ M AgY}_2^+ / 10^{-2} \text{ M Etilamina}$ ,  $1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , los diferentes potenciales impuestos se muestran en la figura.

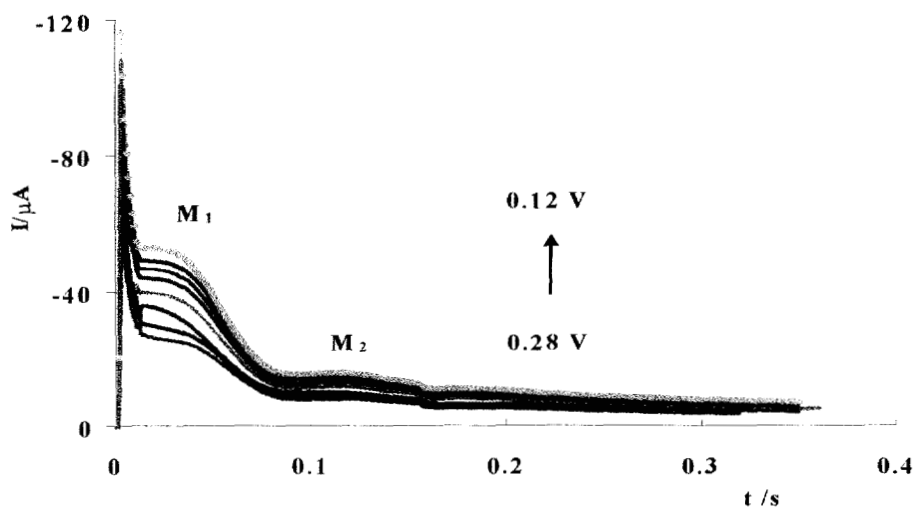


Fig. 15 Familia típica de transitorios potencioestáticos de corriente, obtenidos durante el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de  $10^{-3} \text{ M AgY}_2^+ / 10^{-2} \text{ M Etilamina}$ ,  $1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , los diferentes potenciales impuestos se muestran en la figura.



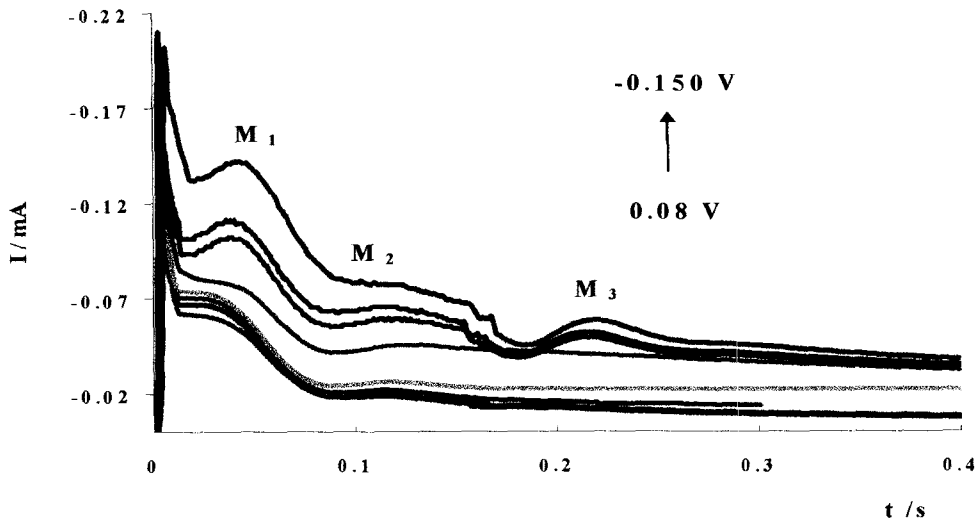


Fig. 16 Familia típica de transitorios potenciostáticos de corriente, obtenidos durante el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de  $10^{-3}$  M  $\text{AgY}_2^+$  /  $10^{-2}$  M Etilamina, 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, los diferentes potenciales impuestos se muestran en la figura.

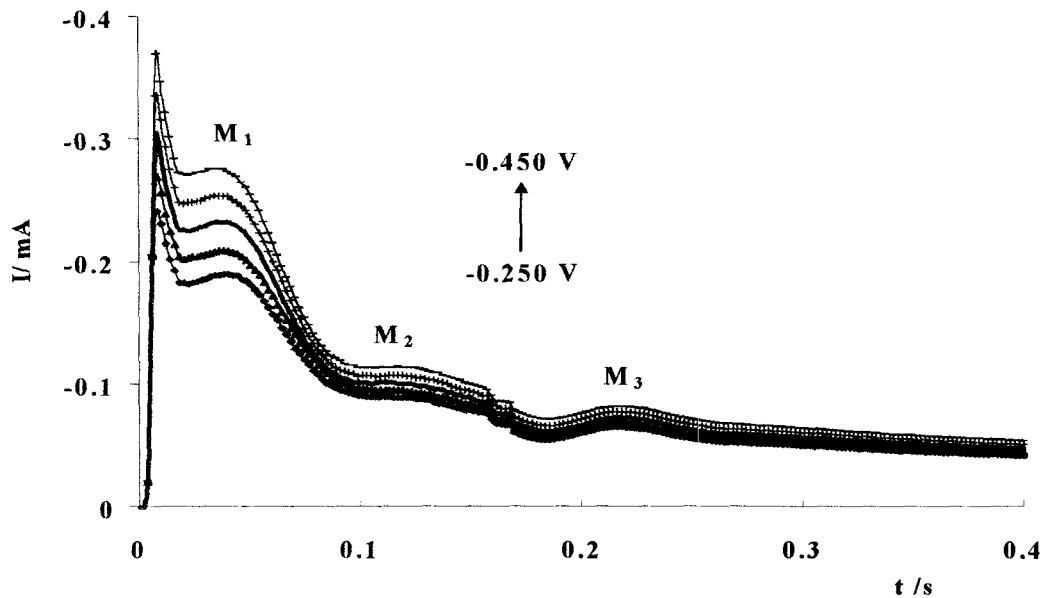


Fig. 17 Familia típica de transitorios potenciostáticos de corriente, obtenidos durante el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de  $10^{-3}$  M  $\text{AgY}_2^+$  /  $10^{-2}$  M Etilamina, 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, los diferentes potenciales impuestos se muestran en la figura.

Generalmente en las respuestas transitorias de corriente para un proceso de electrocristalización, se obtiene un máximo de corriente, asociado a la formación de núcleos con crecimiento 2D ó 3D. Los transitorios de corriente mostrados en las figuras 14-17, muestran que estos máximos no se observan. Aparecen de manera sucesiva mesetas de corriente (M1, M2, M3). Sluyters y Bosco [12,27] han reportado transitorios de corriente como los mostrados en las figuras anteriores, en estudios de electrocristalización. Este tipo de respuestas las han asociado a la reducción de la especie electroactiva adsorbida específicamente sobre la superficie del electrodo. El análisis de este tipo de transitorios de corriente es difícil ya que requiere del conocimiento de la isoterma de adsorción correspondiente. Para este caso sólo se limita el estudio a identificar la especie adsorbida y cuantificarla.

Es importante hacer notar que las respuestas de los transitorios de corriente mostrados en las figuras 14-15, corresponden a valores de potencial impuesto más positivo que el potencial condicional del sistema  $\text{AgY}_2^+/\text{Ag}^0$ . Esto indica que la corriente asociada a estas respuesta corresponde a un deposito a subpotencial de plata. Este hecho es poco común de observarse en sustrato policristalinos. Con el fin de justificar esta hipótesis , en la tabla 1 se reportan las cargas asociadas al pulso directo de potencial ( $Q_c$ ); las cargas asociadas a la disolución del depósito durante el pulso inverso ( $Q_a$ ). en la misma tabla se presenta el porcentaje de plata depositada con respecto a la disolución ( $Q_a/Q_c$ ), así como la plata necesaria para formar una monocapa de átomos de plata sobre la superficie del electrodo de Carbón Vítreo ( se considera el área geométrica = $0.14132 \text{ cm}^2$ )

**Tabla 1. Valores de carga obtenidas de los transitorios de corriente, para algunos pulsos de potencial aplicados al electrodo de carbón vítreo, durante del depósito y la disolución de plata en el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{AgY}_2^+$  /  $10^{-2}$  M Etilamina, 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11**

E/ V vs. ESC	$Q_c \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$Q_a \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$Q_a/Q_c$ (%)	# monocapas
0.46	1.08	6.72	624.75	0.06
0.44	2.12	9.80	463.21	0.12
0.42	5.87	10.45	177.96	0.34
0.4	9.58	14.78	154.40	0.55
<b>0.38</b>	<b>12.57</b>	<b>12.46</b>	<b>99.10</b>	<b>0.72</b>
<b>0.36</b>	<b>14.98</b>	<b>14.61</b>	<b>97.54</b>	<b>0.86</b>
<b>0.34</b>	<b>17.91</b>	<b>16.69</b>	<b>93.20</b>	<b>1.03</b>
<b>0.32</b>	<b>19.69</b>	<b>19.76</b>	<b>100.36</b>	<b>1.13</b>
<b>0.3</b>	<b>23.14</b>	<b>20.93</b>	<b>90.43</b>	<b>1.33</b>
<b>0.28</b>	<b>26.04</b>	<b>22.37</b>	<b>85.92</b>	<b>1.50</b>
<b>0.26</b>	<b>29.00</b>	<b>24.18</b>	<b>83.40</b>	<b>1.67</b>
<b>0.24</b>	<b>32.13</b>	<b>25.81</b>	<b>80.33</b>	<b>1.85</b>
<b>0.22</b>	<b>35.10</b>	<b>27.71</b>	<b>78.95</b>	<b>2.02</b>
<b>0.2</b>	<b>38.03</b>	<b>29.72</b>	<b>78.14</b>	<b>2.19</b>
<b>0.18</b>	<b>41.68</b>	<b>33.23</b>	<b>79.74</b>	<b>2.40</b>
0.16	44.83	34.72	77.46	2.58
0.14	47.70	36.85	77.26	2.74
0.12	50.85	38.95	76.59	2.93
0.1	54.01	40.93	75.78	3.11
0.08	59.30	46.40	78.24	3.41
0.06	64.01	49.08	76.68	3.68
0.04	76.86	51.73	67.30	4.42
0.02	101.06	78.70	77.87	5.81
0	125.48	108.85	86.75	7.22

De la tabla 1 se observa que para pulsos de potencial entre 0.46 a 0.40 V vs. ESC la relación  $Q_a/Q_c$ , es mayor que uno, indicando que la carga asociada al pulso inverso es mayor que la correspondiente a la reducción de plata. Esto posiblemente se debe a que el pulso inverso se lleva acabo otra contribución a la respuesta de corriente.

La relación de  $Q_a/Q_c$  tiende a hacer igual o menor a uno conforme los pulsos de potencial aplicados son menos positivos, también la carga correspondiente al depósito de plata ( $Q_c$ ) aumenta en este sentido. La relación obtenida de plata depositada y su disolución es prácticamente de 80 %, este valor es típico y ha sido reportado en depósitos de metales en estudios de cronoamperometría [28]. El número de monocapas también aumenta al aplicar potenciales más negativos.

Es importante hacer notar que para el intervalo de 0.38 a 0.18 V vs. ESC (en negritas ver tabla 1) se confirma el depósito a subpotencial de plata en este sistema. Es difícil de explicar en este punto el porcentaje de recubrimiento, que llega a ser hasta de dos monocapas de plata formada sobre la superficie del electrodo. En estudios reportados de depósitos a subpotencial el grado de recubrimiento es del orden de la monocapa [29]. La explicación de los resultados aquí obtenidos están fuera del alcance de este trabajo y no serán explicados, ya que se requiere otro tipo de estudios más específicos.

Dado que los transitorios de corriente mostrados en las figuras 14-17, son difíciles de analizar a través de los modelos teóricos de la electrocristalización, es difícil de comprobar la hipótesis que el depósito a subpotencial de plata se deba a la reducción de las especies electroactivas adsorbidas sobre la superficie del electrodo, como lo sugieren los datos reportados en la tabla 1. Con la finalidad de presentar más argumentos que ayuden a reafirmar los resultados anteriores se lleva a cabo un estudio de cronoamperometría donde el electrodo de carbón vítreo se roto a diferentes velocidades. Este tipo de transitorios son diferentes a los que comúnmente se obtienen para el estudio de electrocristalización, en el

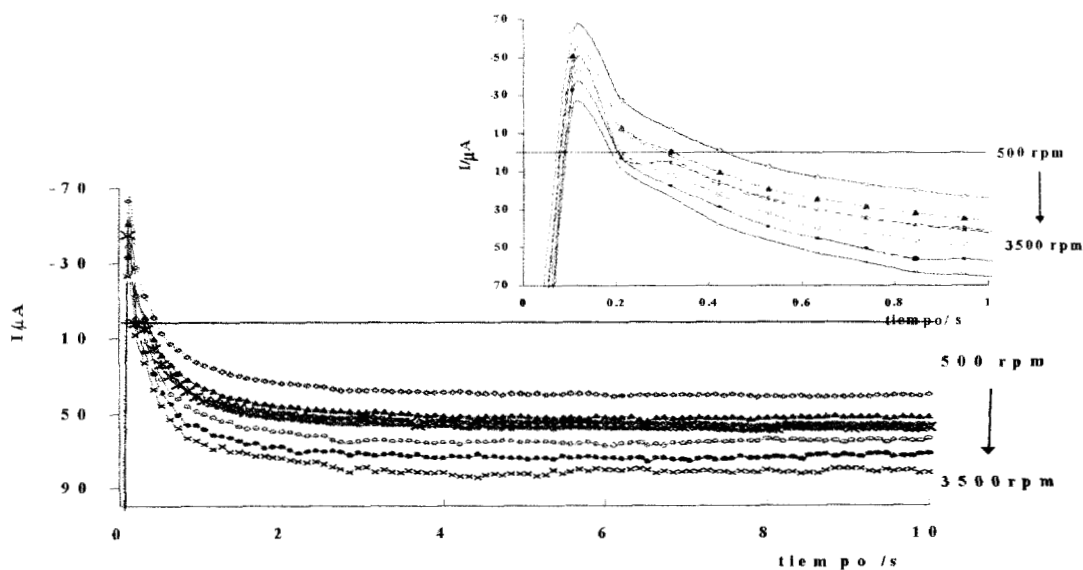
régimen de difusión no estacionario. La corriente asociada al transitorio tiene una contribución de capacitiva y una contribución faradaica de las especies electroactivas que llegan por difusión. Al rotar el electrodo se aumenta el flujo de la especie electroactiva que favorece la corriente por difusión, de esta manera la influencia sobre la corriente total es mayor, ya que la corriente capacitiva no se modifica por la agitación.

En las figuras 18 y 19 se muestran las respuestas obtenidas al rotar el electrodo de trabajo a diferentes velocidades desde 500 a 3500 rpm, al aplicar pulsos de potencial de 0.3 V vs. ESC y -0.1 V vs. ESC, respectivamente. Al comparar estas figuras con las 14 y 15, se observa que las mesetas sucesivas obtenidas cuando el electrodo estaba en régimen de difusión no estacionario, desaparecen cuando el electrodo se rota y la corriente llega a un valor constante y es función de la velocidad de rotación del electrodo.

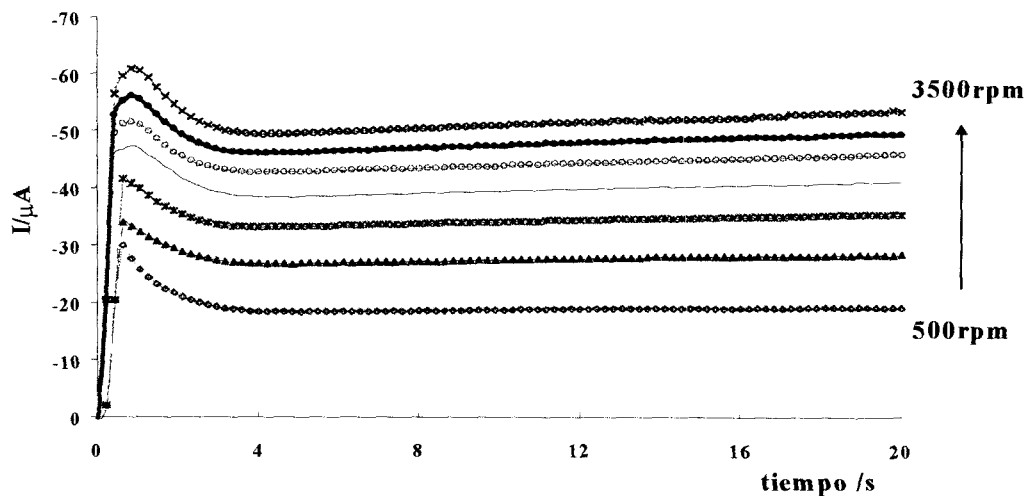
Es importante señalar que la familia de transitorios de corriente correspondientes a la figura 18, el potencial aplicado (0.3 V vs. ESC) está en la zona de depósito a subpotencial, mientras que para la figura 19, el potencial aplicado corresponde a la zona de depósito a sobrepotencial. Cuando el depósito se lleva a cabo a subpotencial las transitorios de corriente muestran un comportamiento interesante, para tiempos cortos ( $t < 0.25$  s) se observa una corriente de reducción, sin embargo cuando el tiempo es mayor, la corriente asociada al transitorio decae a una corriente de oxidación. El proceso inicial de reducción corresponde al depósito de plata a subpotencial, una vez que ocurre esta etapa ya no se deposita más plata y en la interface ocurre otro proceso, de oxidación el cual no es posible

asociarlo fácilmente, sin embargo parece que la corriente asociada a esa etapa aumenta con la velocidad de rotación del electrodo.

Para el pulso de potencial aplicado en la zona de sobrepotencial, la respuesta transitoria corresponde a una reducción durante todo el tiempo del pulso. Esta corriente aumenta conforme la velocidad de rotación del electrodo también aumenta. Respuestas como las de la figura 19, se obtuvieron para pulsos de potencial correspondientes a la zona de sobrepotencial. Las corrientes de estos transitorios, para tiempos mayores de 4 s presentan un comportamiento lineal con  $w^{1/2}$  ( $w$ = velocidad de rotación del electrodo). Lo cual indica que el depósito de plata a sobre potencial está controlado por difusión.



**Fig. 18** Transitorios potenciostáticos de corriente, obtenidos para el sistema  $10^{-3}$  M  $AgY_2^+/10^{-2}$  M Etilamina, 1M  $KNO_3$  a pH=11, durante el depósito de plata sobre carbón vítreo, el potencial impuesto es de 0.3 V. La velocidad de rotación del electrodo se varía de acuerdo a lo indicado en la figura. En el recuadro se muestra una ampliación de la escala de tiempo, para observar en detalle la respuesta de corriente asociada al proceso de reducción.



**Fig. 19** Transitorios potenciostáticos de corriente, obtenidos para el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{AgY}_2^+$  /  $10^{-2}$  M Etilamina, 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, durante el depósito de plata sobre carbón vítreo, el potencial impuesto es de 0.3 V. La velocidad de rotación del electrodo se varía de acuerdo a lo indicado en la figura.

De los resultados obtenidos en el estudio por cronoamperometría es posible decir que la reducción de  $\text{AgY}_2^+$  sobre el carbón vítreo se lleva a cabo en condiciones de subpotencial y sobre potencial. En ambas condiciones de depósito, parece que la reducción de la especie electroactiva adsorbida específicamente sobre la superficie del electrodo tiene un papel importante durante el electrodeposición de plata. Esta adsorción específica hace que los transitorios de corriente obtenidos en régimen de difusión no estacionario, presenten formas que no son posibles de analizar mediante los modelos teóricos que describen el tipo de nucleación y crecimiento (p.e 2D limitada por la incorporación de adátomos ó 3D limitada por la difusión de la especie electroactiva).

Por otra parte estos resultados soportan mejor los resultados obtenidos por voltamperometría, esto es que el proceso de reducción correspondiente al pico C1 de los voltamperogramas (fig. 4) el cual se estableció que no estaba controlado por difusión, tiene una contribución importante del depósito a subpotencial, mientras que el pico C2, se estableció que estaba controlado por difusión y se asocia al depósito a sobrepotencial de plata.

Se hace notar, la importancia que tiene la ventana de tiempo de la técnica electroquímica utilizada para estudiar el sistema. Mientras que por voltamperometría no fue posible observar el depósito a subpotencial, la cronoamperometría permitió describirlo.

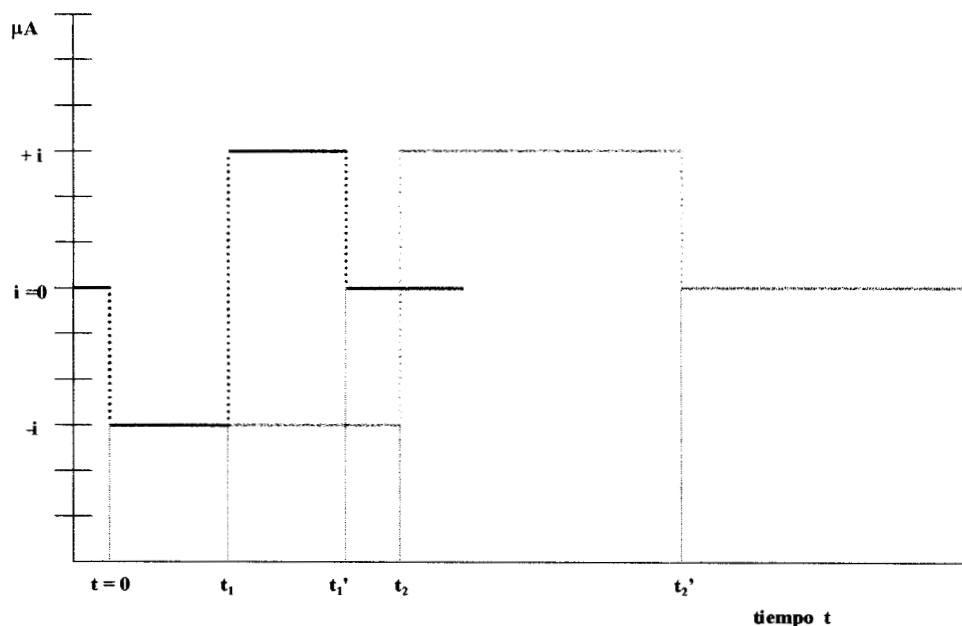
Con la finalidad de identificar, las especies responsables del proceso de adsorción así como establecer el mecanismo del proceso de oxidación, se realiza un estudio mediante la técnica de cronopotenciometría.

### **2.4.3 ESTUDIO DE CRNOPOTENCIOMETRÍA**

El programa de perturbación utilizado el estudio de cronopotenciometría, se ilustra en la figura 20 y se describe como sigue: a partir de corriente nula ( $i=0$  y  $t=0$ ) se aplica un pulso de corriente en dirección catódica ( $-i$ , pulso directo) durante un tiempo  $t_1$  de perturbación. Después del pulso directo se invierte la polaridad del pulso de corriente (pulso inverso) a  $+i$ , la cual es de la misma magnitud que  $-i$ , durante un tiempo  $t_1' = t - t_1$ , de tal modo que  $t_1 = t_1'$  en magnitud, finalmente se deja que el sistema regrese a corriente nula.



Este programa de perturbación se repite para pulsos de corriente de la misma magnitud ( $-i$  y  $+i$ ) pero se varía la duración del pulso ( $t_2 = t_2'$ ,  $t_2' = t - t_2$  ver Fig. 20) iniciando siempre en corriente nula ( $i=0$  y  $t=0$ ). Los pulsos de corriente aplicada, en este trabajo, tanto en el sentido directo como inverso están en el intervalo de  $\pm 1\mu\text{A}$  a  $\pm 6\mu\text{A}$ , el tiempo de perturbación se varió desde 0.5 a 1s, para cada pulso de corriente aplicada, siguiendo siempre el esquema de la figura 21. Por otra parte, antes de cada secuencia de perturbación, el electrodo de trabajo se sometió al tratamiento de limpieza (descrito en 2.2.), para iniciar siempre con una superficie limpia.



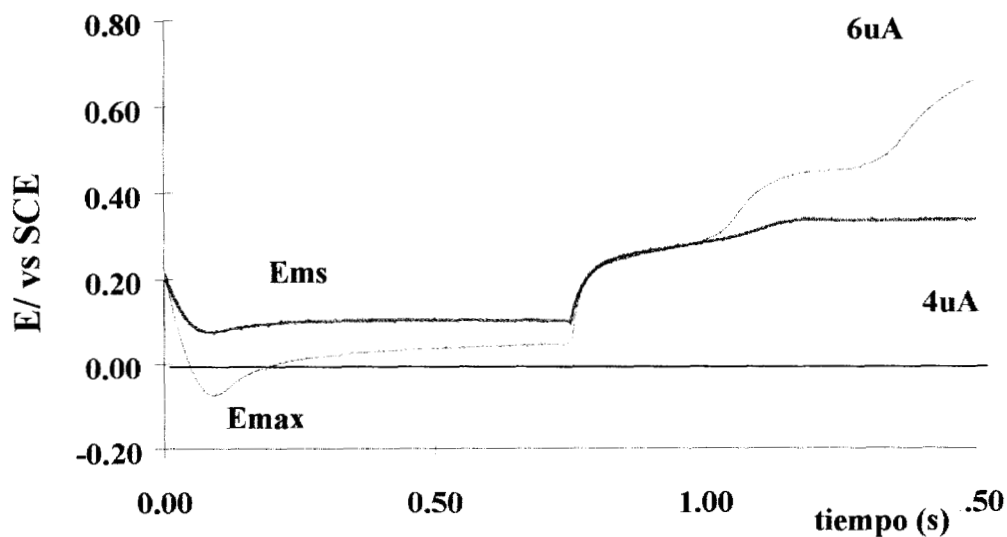
**Fig. 20** Esquema de perturbación empleado en la técnica de cronopotenciometría de doble pulso de corriente.

En la figura 21 se muestran dos cronopotenciogramas típicos para pulsos de corriente de  $\pm 4$  y  $\pm 6 \mu\text{A}$  respectivamente. De ellos se observan dos cosas importantes:

1º-. En el pulso directo, dirección catódica, de ambas gráficas se presenta, a tiempos cortos un máximo de potencial ( $E_{max}$ ) y conforme transcurre el tiempo de pulso, el potencial baja a un valor constante ( $E_{ms}$ ).

2º-. En el pulso inverso se observa, para  $4 \mu A$ , una respuesta de oxidación de plata característica, pero además se dibuja un pequeño hombro adicional al proceso. Para  $6 \mu A$  se definen claramente, dos mesetas para el proceso de oxidación.

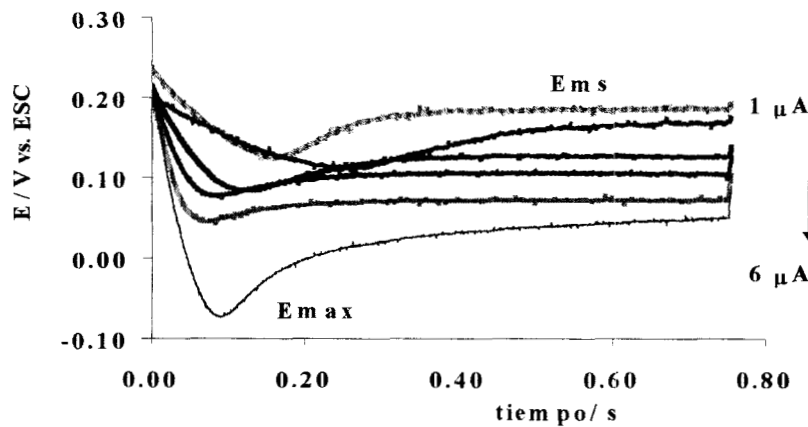
Tomando en cuenta las observaciones anteriores y con la finalidad de poner en claro los procesos vinculados en este estudio, el análisis de los resultados se divide en dos partes: inicialmente se analiza el pulso directo y después el pulso inverso.



**Fig.21.** Curvas típicas potencial tiempo, obtenidas a  $\pm 4$  y  $\pm 6 \mu A$  para el sistema  $10^{-3} M AgY_2^+ / 10^{-2} M Y$ ,  $1M KNO_3$  a  $pH=11$ , donde Y representa a la Etilamina, en un electrodo de carbón vítreo.

### 2.4.3.1. ESTUDIO DE CRONOPOTENCIOMETRÍA DE PULSO DIRECTO

En la figura 22 se muestran las respuestas típicas de potencial-tiempo al imponer al electrodo diferentes pulsos de corriente. Se observa un máximo de potencial ( $E_{max}$ ), cuya magnitud depende del pulso de corriente impuesto. La presencia de este máximo es típico de un proceso de nucleación [30-36] y se debe a condiciones energéticas necesarias para poder crecer los primeros núcleos sobre la superficie del carbón vítreo, una vez que los núcleos han crecido, las condiciones energéticas para la reducción son diferentes, debido a que se sigue reduciendo plata, pero ahora sobre una superficie de plata, por esta razón el potencial decae a un valor constante ( $E_{ms}$ ). Esta descripción ha sido propuesta por varios autores en el estudio de cronopotenciometría de la electrocristalización de metales [34-36].



**Fig.22.** Curvas típicas, potencial tiempo, obtenidas para el sistema  $10^{-3} \text{ M AgY}_2^+ / 10^{-2} \text{ M Y}$ ,  $1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , en un electrodo de carbón vítreo. Pulsos de corriente, en sentido catódico, de 1 a  $6 \mu\text{A}$

En la tabla 2, se reportan los valores de potencial máximo ( $E_{max}$ ), Asimismo se presenta la cantidad de carga ( $Q_{max}$ ) asociada al tiempo donde aparece el  $E_{max}$ . Con los valores obtenidos se calcula el número de átomos ( $N_{max}$ ) de  $Ag^0$  asociados a esa cantidad de carga, suponiendo que toda la corriente impuesta durante  $t = 0$  a  $t_{max}$  se ocupa para reducir  $Ag(I)$  a  $Ag(0)$ . Los valores de  $E_{max}$  son más negativos que el valor del potencial condicional del sistema ( $E^* = 0.177$  V vs. ESC) esto indica que el depósito de los primeros núcleos de plata se llevan acabo a sobrepotencial para este estudio. Asimismo se observa que  $E_{max}$  se hace más negativo conforme la magnitud de la corriente impuesta crece. Este comportamiento es lógico puesto que al imponer mayor velocidad de descarga de núcleos de plata, las condiciones energéticas tienen que ser mayores para suplir la demanda de especies adsorbidas [30,35]. Por otra parte  $N_{max}$ , el número de átomos, aumenta conforme la corriente aumenta. Sin embargo la cantidad de átomos depositados son menores que los requeridos para formar una monocapa de átomos de  $Ag^0$  sobre la superficie geométrica del electrodo (una monocapa requiere de  $1.085 \times 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup>).

**Tabla 2. Influencia de la corriente impuesta, en el máximo de potencial ( $E_{max}$ ) para el pulso directo, en cronopotenciometría.  $Q_{max}$  es la carga asociada a este máximo y  $N_{max}$ , corresponde al número de átomos depositados durante el proceso.**

CORRIENTE (- $\mu$ A)	$E_{max}$ (V)	$Q_{max}$ (C) $\times 10^7$	$N_{max} \times 10^{-13}$ / cm <sup>2</sup>
1	0.124	2.71	1.19
2	0.112	3.19	1.41
3	0.084	3.74	1.65
4	0.078	3.07	1.63
5	0.044	4.06	1.80
6	-0.073	4.80	2.10

Por otra parte en la tabla 3 se presenta para cada corriente el valor del potencial de meseta (Ems), al cual se llega una vez que se han depositado los primeros núcleos de plata. Se observa que este potencial se hace más catódico conforme la corriente aumenta, esto se debe probablemente a los efectos de caída óhmica, la cual será evaluada en la sección siguiente. En esta caso todos Ems corresponden al depósito de plata a sobrepotencial. Asimismo se reportan los valores de carga total asociada al pulso directo de corriente, así como el número de átomos de plata depositados a ese tiempo de pulso. Es importante hacer notar que en todos los casos el tiempo de pulso directo es el mismo (0.75 s). La cantidad de átomos depositados a ese tiempo de pulso, para  $I < 5 \mu\text{A}$ , es menor que los requeridos para formar una monocapa, para  $6 \mu\text{A}$  la cantidad de átomos es mayor a una monocapa. Esta cantidad de átomos de plata debe estar asociada a las etapas de oxidación que se detectan en el pulso inverso. Por esta razón es importante estudiar la cronopotenciometría de pulso inverso.

**Tabla 3. Influencia de la corriente impuesta en la meseta de potencial (Ems) para el pulso directo, en cronopotenciometría.  $Q_{ms}$  es la carga asociada a esta meseta y  $N_{ms}$ , corresponde al número de átomos depositados durante el proceso.**

CORRIENTE ( $-\mu\text{A}$ )	Ems (V)	$Q_{total}$ $\times 10^6$ (C)	$N_{total} \times 10^{-13} / \text{cm}^2$
1	0.185	0.71	3.12
2	0.17	0.92	4.05
3	0.13	1.46	6.55
4	0.10	1.66	7.6
5	0.07	2.04	9.0
6	0.05	2.82	12.4

### 2.4.3.2 ESTUDIO DE CRONOPOTENCIOMETRÍA DE PULSO INVERSO

En la figura 23 se muestran las curvas típicas potencial-tiempo para las corrientes de pulso inverso. Con el fin de ilustrar solamente el comportamiento del proceso de oxidación, sólo se presentan las respuestas cronoamperometricas durante el pulso inverso. Se observa, para todas las corrientes aplicadas la presencia de una meseta de potencial correspondiente a la oxidación de la plata. Conforme la magnitud del pulso de corriente aumenta se define una segunda meseta de tal modo que para las corrientes 4, 5 y 6  $\mu\text{A}$  se aprecian claramente dos mesetas. En la tabla 4, se reportan los valores del potencial de meseta de oxidación ( $E_{\text{mox}}$ ), asociados a los pulsos inversos de corriente.

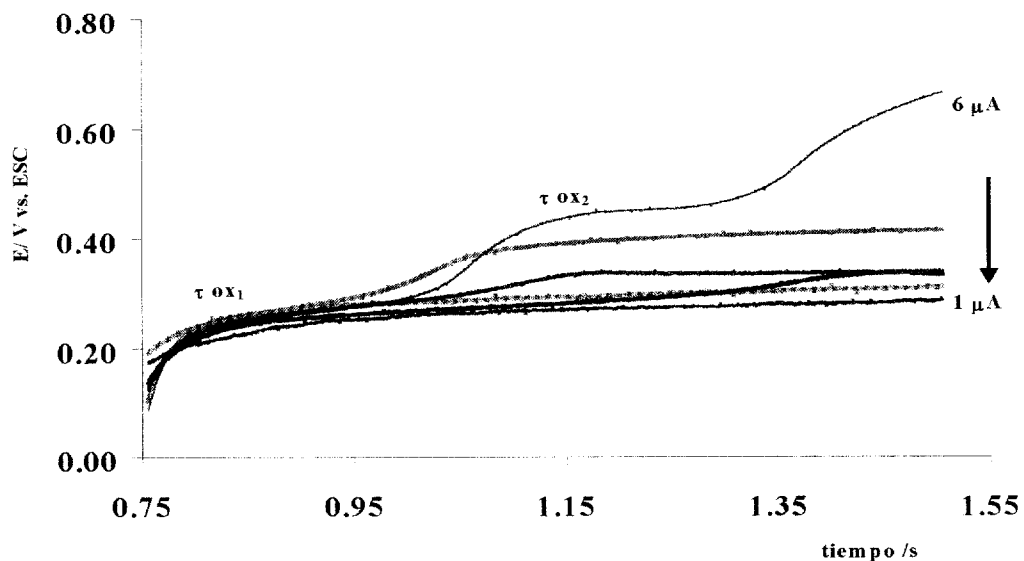
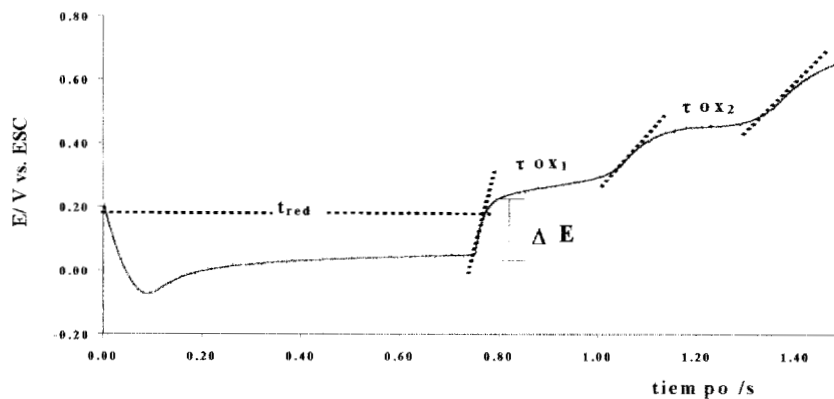


Fig.23. Curvas de potencial tiempo, obtenidas para diferentes pulsos de corriente inversa, en un electrodo de carbón vítreo para el sistema  $\text{Ag(I)} 10^{-3} \text{ M}$ / Etilamina  $10^{-2} \text{ M}$  en  $\text{KNO}_3 1 \text{ M}$ .

**Tabla 4.** Valores del potencial de meseta de oxidación ( $E_{mox_1}$  y  $E_{mox_2}$  ), obtenidos para diferentes pulsos de corriente inversa.

<b>CORRIENTE (<math>\mu A</math>)</b>	<b><math>E_{mox_1}</math> ( V )</b>	<b><math>E_{mox_2}</math> (V)</b>
1	0.27	-
2	0.29	-
3	0.29	0.34
4	0.27	0.34
5	0.28	0.41
6	0.27	0.45

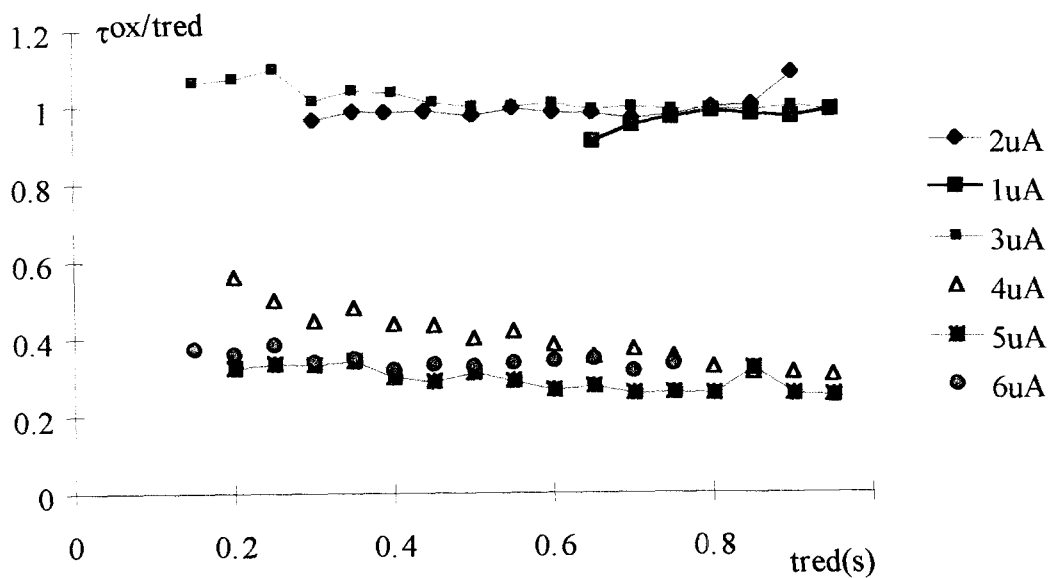
Como se mencionó anteriormente, los tiempos de transición, en cronopotenciometría, indican el cambio de una etapa a otra de un proceso electroquímico, las cuales se definen por un cambio rápido de potencial en función del tiempo. La relación entre los tiempos de transición del pulso inverso ( $\tau_{ox}$ ) y el pulso directo ( $t_{red}$ ), dan información acerca de las condiciones químicas de la especie electroactiva. Una relación de 0.33 ( $\tau_{ox}/t_{red}$ ) de estos tiempos indica que la especie formada en el pulso directo y regenerada en el pulso inverso, es soluble [21,22]. Por otra parte, si la relación es 1, indica que la especie formada se precipitó o depositó sobre la superficie del electrodo, durante el pulso directo. A manera de ejemplo en la figura 24 se muestra, la manera de estimar gráficamente los tiempos de transición.



**Fig.24.** Curva de potencial-tiempo, obtenida para  $\pm 6 \mu\text{A}$  de corriente, en un electrodo de carbón vítreo para el sistema  $\text{Ag(I)} 10^{-3} \text{ M}$ / Etilamina  $10^{-2} \text{ M}$  en  $\text{KNO}_3 1 \text{ M}$ . Se muestran, gráficamente, la medida de los tiempos de transición.  $\Delta E$  asociada a la caída óhmica del sistema.

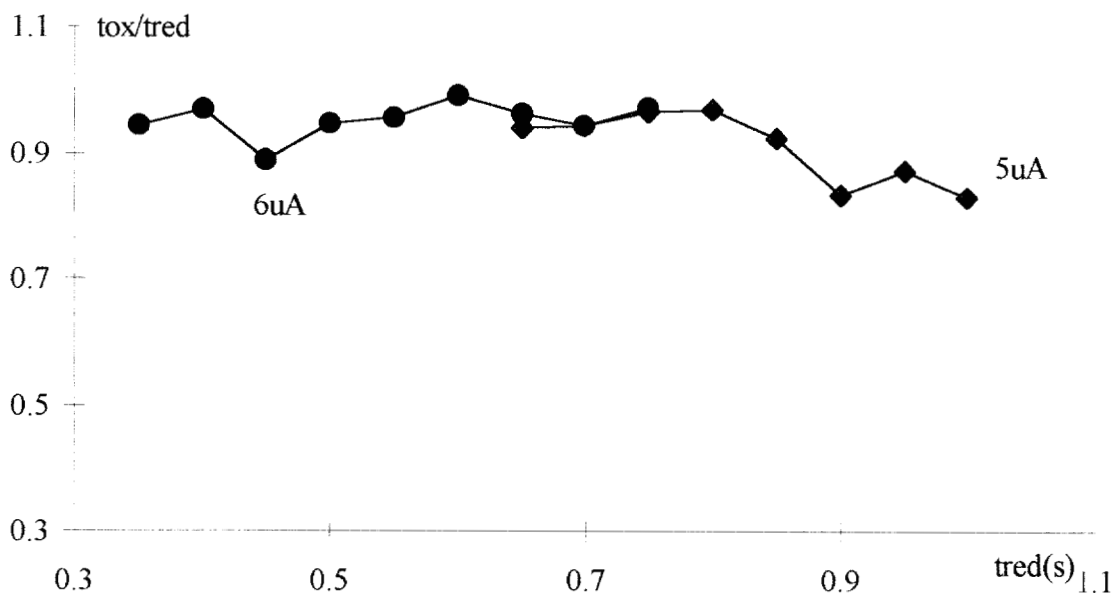
El estudio de la relación de  $\tau_{\text{ox}}/t_{\text{red}}$  vs  $t_{\text{red}}$ , para el primer tiempo de transición ( $\tau_{\text{ox1}}$ ) se muestra en la figura 25. De ella se observa que a corrientes de 1 a 3  $\mu\text{A}$  esta relación es igual a 1, toda la plata reducida en el pulso directo se recupera totalmente en el pulso inverso. Para los casos de 4 a 6  $\mu\text{A}$  esta relación es menor que 1, indicando que no se recupera toda la plata depositada en el pulso directo, esto podría deberse a un desprendimiento del depósito o bien a otro proceso en el que participa la plata metálica presente en la interface.





**Fig.25. Gráfica de la relación de los tiempos de transición ( $\tau_{ox}/t_{red}$ ) vs  $t_{red}$  obtenidos para los diferentes pulsos de corriente( pulso directo e inverso) en un electrodo de carbón vítreo para el sistema  $Ag(I) 10^{-3} M/ Etilamina 10^{-2} M$  en  $KNO_3 1 M$  a  $pH =11$ .**

Para los casos donde es posible medir un segundo tiempo de transición( $\tau_{ox2}$ ) y al realizar la suma de de estos dos tiempos ( $\tau_{ox1} + \tau_{ox2} = \tau_{ox}$ ) y graficarlos contra  $t_{red}$  (fig. 26) la relación es aproximadamente uno.



**Fig.26 Gráfica de relación de los tiempos de transición ( $tox_1 + tox_2/tred$  vs  $tred$ ) para la segunda meseta observada en la gráfica potencial-tiempo de 5 y 6  $\mu A$ , en un electrodo de carbón vítreo para el sistema  $10^{-3} M Ag(I) / 10^{-2} M$  Etilamina en  $1 M KNO_3$**

Para el pulso inverso se muestra claramente que el proceso de oxidación de plata se lleva a cabo de dos maneras diferentes. El hecho de que la suma de los tiempos de transición de oxidación en el pulso inverso sea de 1 indica que la plata metálica, se está oxidando a especies químicas diferentes y la relación de esto es función de la concentración de plata superficial.

Los potenciales de meseta tanto en el pulso directo como inverso indican las condiciones energéticas en las que se lleva a cabo cada proceso. El valor de potencial permite identificar los procesos electroquímicos involucrados, al compararlos con los potenciales condicionales de los procesos electroquímicos.

Los potenciales de meseta llevan una contribución de caída óhmica la cual es evidente al observar el comportamiento de los Ems del pulso directo e inverso (Figs. 21 y 24). Si se considera que el tiempo de pulso directo es muy inferior al tiempo de transición de reducción; y que el proceso electroquímico es reversible; entonces cuando la corriente se invierte el proceso de oxidación es el mismo. Esto considera la reacción de reducción de  $\text{Ag(I)}$  a  $\text{Ag}^\circ$  y de oxidación de  $\text{Ag}^\circ$  a  $\text{Ag(I)}$ , por lo que  $E_{ms}$  y  $E_{mox_1}$  deben ser prácticamente iguales; sin embargo, se observa una diferencia de potencial entre las mesetas ( $\Delta E$ , fig. 22 y 24 ). Este delta ha sido asociado a la caída óhmica del sistema ( $iRu$ ).

De acuerdo a esto para la cronopotenciometría de pulso inverso  $\Delta E = E_{mox} - E_{ms}$ , donde  $E_m = E' + iRu$ , realizando el álgebra correspondiente se tiene que  $Ru = \Delta E / 2i$ , donde  $E_m$  corresponde al valor del potencial de meseta sea de  $E_{mox_1}$  o bien  $E_{ms}$  ( tablas 3 y 4),  $E'$  corresponde al potencial condicional del sistema  $\text{AgY}_2^+ / \text{Ag}^\circ$ ,  $i$  es la magnitud de corriente impuesta durante el pulso directo.

En la tabla 5 se presentan los valores de cada potencial de meseta corregidos por caída óhmica ( $E'_{ms}$ ,  $E'_{mox_1}$ ,  $E'_{mox_2}$ ), el número de átomos totales de plata depositados en el pulso directo ( $N_{total}$ ) así como la caída óhmica ( $iRu$ ), que se obtienen considerando los potenciales de meseta reportados en las tablas 3 y 4, para la reacción catódica y anódica, respectivamente.

**Tabla 5. Valores de potenciales de meseta corregidos por caída óhmica, considerando que la reacción de reducción y oxidación involucran a la misma especie.**

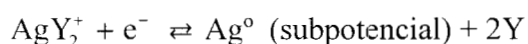
<b>I x 10<sup>6</sup>/ A</b>	<b>N<sub>total</sub>x10<sup>-13</sup>/ cm<sup>2</sup></b>	<b>i Ru / V vs. ESC</b>	<b>E' ms / V vs. ESC</b>	<b>E' mox<sub>1</sub> / V vs. ESC</b>	<b>E' mox<sub>2</sub> / V vs. ESC</b>
1	3.12	0.02	0.227	0.23	-
2	4.05	0.04	0.230	0.23	-
3	6.55	0.07	0.200	0.22	0.27
4	7.6	0.08	0.187	0.187	0.257
5	9.0	0.10	0.175	0.17	0.305
6	12.4	0.09	0.165	0.16	0.34

Con el fin de identificar los procesos electroquímicos que se llevan a cabo en la reducción y oxidación de plata, se analiza el diagrama de zonas de predominio de especies de este sistema (fig.1). De acuerdo a este diagrama las posibles reacciones involucradas en el sistema, son las siguientes reacciones ( ver anexo 1):



El estudio teórico para identificar la especie electroactiva del sistema de trabajo bajo las condiciones establecidas de pH, mostró que de acuerdo a la composición química del sistema, la especie electroactiva que predomina en solución es  $\text{AgY}_2^+$ , por lo que la reacción de reducción (pulso directo con E' ms) corresponde a la formación de plata metálica a partir de esta especie. Asimismo, el hecho de que el E' ms y E' ox<sub>1</sub> sean similares

entre ellos (tabla 5), indica que tanto la reacción de reducción como la de oxidación involucran a la misma especie. También, es importante hacer notar que el valor de potencial de meseta  $E'_{ms}$  es más positivo que el potencial condicional termodinámico ( $E'=0.177$  V vs. ESC). Tomando en cuenta lo anterior, la meseta con  $E'_{mox_1}$  se asocia a la oxidación de plata que fue depositada a subpotencial en el pulso directo. Lo cual, está de acuerdo con los resultados obtenidos por cronoamperometría. Por lo tanto la reacción electroquímica asociada a las mesetas con potenciales  $E'_{ms}$  y  $E'_{mox_1}$  corresponde al depósito a subpotencial de plata y puede representarse como:



Por otra parte los valores de potencial de meseta reportados en la tabla 5, correspondientes a corrientes entre 3 y 6  $\mu A$  ( $E'_{mox_1}$  y  $E'_{mox_2}$ ), presentan un comportamiento interesante. Los valores de potencial para  $E'_{mox_1}$ , para estas corrientes son diferentes al caso discutido anteriormente. Los potenciales de  $E'_{mox_1}$  son similares al correspondiente valor de potencial de la reacción 3. Los valores de potencial de  $E'_{mox_2}$  son similares al valor de potencial de la reacción 4. Conforme la magnitud de la corriente es mayor, la cantidad de especie electrolizada, es mayor y  $N_{total}$  tiende cada vez al valor de una monocapa (tabla 5), interfacialmente hay mayor cantidad de plata, por lo que es posible que la oxidación de plata se lleve a cabo de acuerdo a las dos reacciones (3 y 4), para estas corrientes aplicadas. Estos resultados están de acuerdo a lo reportado por el estudio de voltamperometría para los picos de oxidación A1 y A2.

El estudio de cronopotenciometría permitió, para el caso del pulso directo de corriente impuesta, estimar de manera aproximada, la cantidad de átomos formados cuando se presenta nucleación ( $E_{max}$ ), así como la cantidad de átomos totales que se depositan durante el tiempo en que se presenta el potencial de meseta  $E_{ms}$  correspondiente el depósito a subpotencial.

Por otra parte fue posible establecer las reacciones electroquímicas asociadas al proceso de oxidación, las cuales son dependientes de la concentración interfacial de plata.

Con el fin de cuantificar la especie adsorbida en la superficie del electrodo así como la cantidad de especie electroactiva que se electroliza durante el proceso de reducción se realiza un estudio de cronocoulombimetría.

#### **2.4.4 ESTUDIO DE CRONOCOULOMBIMETRÍA**

La cronocoulombimetría es una técnica electroquímica no estacionaria, en la cual se mide la cantidad de carga, que fluye a través de la interface electrodo/electrolito, cuando el potencial del electrodo se cambia de un valor, donde no hay paso de corriente, a otro valor de potencial donde fluye corriente faradaica. Esta técnica se ha utilizado, para cuantificar especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo. El comportamiento carga-tiempo se evalúa mediante la ecuación de Cottrell integrada [37,38]:

$$Q = \frac{2nFAC\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} + Q_{dl} \quad 5$$

donde Q es la cantidad de carga en coulombs que pasan a un tiempo t de pulso de potencial, C y D son la concentración y el coeficiente de difusión de las especies electroactivas en la solución, A es el área del electrodo, n es el número de carga intercambiada, F es la constante de Faraday y  $Q_{dl}$  es la carga de la doble capa. En ausencia de adsorción específica de un reactivo o producto,  $Q_{dl}$  se obtiene a partir del electrolito soporte, libre de especie electroactiva. De acuerdo a la ecuación anterior, un gráfico de Q vs  $t^{1/2}$  es una línea recta con ordenada al origen  $Q_{dl}$ . En la presencia de adsorción de una especie, la ecuación anterior, presenta un término adicional:

$$Q = \frac{2nFAC\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} + Q_{dl} + nFA\Gamma \quad 6$$

donde  $\Gamma$  es la cantidad de especie adsorbida en mol/cm<sup>2</sup>. Un gráfico de Q vs  $t^{1/2}$  da como ordenada al origen:  $Q' = Q_{dl} + nFA\Gamma$  de la cual se estima  $\Gamma$  [37,38].

#### 2.4.4.1 CONDICIONES Y DESARROLLO EXPERIMENTALES

Con la finalidad de estimar la cantidad de especie adsorbida en la superficie del electrodo, así como estimar la cantidad de especie electroactiva que se electrolyza durante el proceso de reducción se realiza un estudio de cronocoulombimetría. El estudio se realiza, primero sobre electrolito soporte ( $1 \times 10^{-2}$  M Etilamina, 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11) libre de especie Ag(I), para determinar la carga de la doble capa  $Q_{dl}$ . Se aplicaron diferentes pulsos de potencial en el intervalo de 0.5 a  $-0.5$  V, con diferentes tiempos de pulso (0.1 a 0.6 s).

Para estimar la cantidad de especie electroactiva electrolyzada, se realiza el estudio de cronocoulombimetría en una disolución de  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{AgY}_2^+$  /  $1 \times 10^{-2}$  M Etilamina, 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, se aplican diferentes pulsos de potencial al electrodo de trabajo, partiendo del potencial de corriente nula, los potenciales aplicados se encuentran en el intervalo de 0.5 a  $-0.5$  V vs. ESC. El electrodo de trabajo fue de carbón vítreo con área de  $0.143 \text{ cm}^2$ , el cual antes de aplicar la perturbación de potencial recibió un tratamiento de limpieza (descrito en la sección 2.2.) de tal modo que en cada ensayo experimental, se inicia siempre con una superficie limpia.

#### 2.4.4.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura 27a, se muestra una familia de curvas Q vs. t, para electrolito soporte libre de Ag(I). En la figura 27b, se representa Q vs.  $t^{1/2}$ . En todos los casos, la carga Q varía linealmente con  $t^{1/2}$ . Para cada potencial aplicado se obtiene la ordenada al origen de Q vs.



$t^{1/2}$  de acuerdo a la Ecuación de Cottrel integrada (5), la ordenada al origen corresponde a  $Q_{dl}$ . En la tablas 6 y 7, se muestran los valores, para dos tiempos de pulso diferentes (0.2 y 0.1 respectivamente), se observa que  $Q_{dl}$  es del mismo orden de magnitud, lo cual indica la reproducibilidad de los resultados.

**Tabla 6. Resultados de cronocoulometría obtenidos a 0.1 s de tiempo de pulso, aplicando diferentes potenciales,  $Q_{dl}$  = carga de la doble capa, obtenida de la ordenada al origen de Q vs.  $t^{1/2}$  en  $10^{-2}$  M Etilamina y pH = 11, libre de Ag(I). El significado de los demás términos se describen en el texto.**

E / V (0.1 s) vs. ESC	$Q_{dl} \times 10^8$ /C	$Q' \times 10^8$ /C	$Q_{ads} \times 10^8$ / C	$\Gamma \times 10^{13}$ / mol cm <sup>-2</sup>	$N_{ads} \times 10^{-11}$ / cm <sup>2</sup>
0.400	1.24	2.06	0.82	6.0	3.62
0.300	2.7	3.31	0.61	4.47	2.69
0.200	3.9	4.74	0.84	5.79	3.48
0.100	5.5	6.10	0.60	4.39	2.65
0.0	10.7	12	1.3	9.53	5.74
-0.200	15.5	350	334.5	2453	1477
-0.300	0.27	370	370	2713	1634

**Tabla 7. Resultados de cronocoulometría obtenidos a 0.2 s de tiempo de pulso, aplicando diferentes potenciales,  $Q_{dl}$  = carga de la doble capa, obtenida de la ordenada al origen de Q vs.  $t^{1/2}$  en  $10^{-2}$  M Etilamina y pH = 11, libre de Ag(I). El significado de los demás términos se describen en el texto.**

E / V (0.2 s) Vs. ESC	$Q_{dl} \times 10^8$ / C	$Q' \times 10^8$ /C	$Q_{ads} \times 10^8$ / C	$\Gamma \times 10^{13}$ / mol cm <sup>-2</sup>	$N_{ads} \times 10^{-11}$ / cm <sup>2</sup>
0.400	1.29	2.06	0.77	5.66	3.4
0.300	2.64	3.3	0.67	4.9	2.9
0.200	3.77	4.73	0.97	7.1	4.3
0.100	5.23	6.1	0.87	6.4	3.8
0.0	10.4	12	1.6	11.7	7.0
-0.200	15.4	430	415	3039	1830
-0.300	0.27	499	499	3656	2202

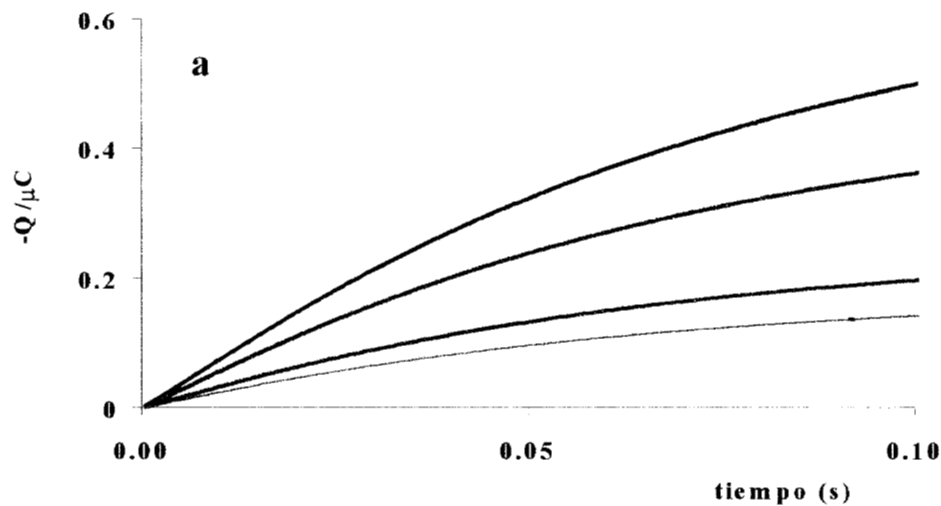


Fig. 27a: Respuesta típica,  $Q$  vs. tiempo obtenida para el electrolito soporte,  $10^{-2}$  M Y, 1 M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$  en un electrodo de carbón vítreo, 0.2 s de tiempo de pulso, a diferentes pulsos de potencial (0.2 a -0.2 V vs. ESC).

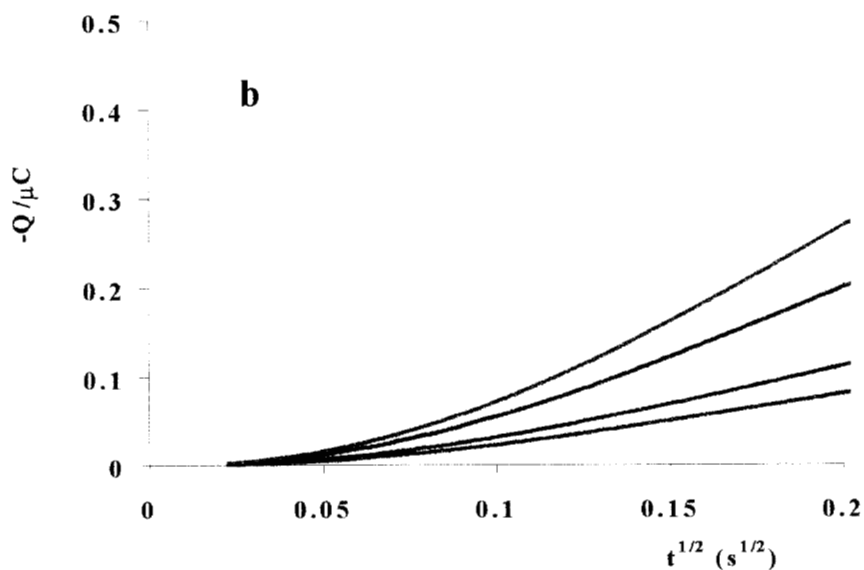


Fig. 27b: Respuesta típica de  $Q$  vs.  $t^{1/2}$ , obtenida para el electrolito soporte,  $10^{-2}$  M Y, 1 M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$  en un electrodo de carbón vítreo, 0.2 s de tiempo de pulso, a diferentes pulsos de potencial (0.2 a -0.2 V vs. ESC).

Para el caso en que la plata está presente en la solución, se aplicaron diferentes pulsos de potencial al electrodo, partiendo de potencial a corriente nula, favoreciendo el proceso catódico, en el intervalo de 0.5 a -0.5 V, para dos tiempos de pulso (0.1 y 0.2 ).

En las figuras 28a y 28b, se muestra a manera de ejemplo, una familia de curvas Q vs. t y Q vs. t<sup>1/2</sup>, respectivamente, obtenida a un pulso de 0.2 s. Para Q vs. t<sup>1/2</sup>, se observa un comportamiento lineal. En las tablas 6 y 7, se presentan los resultados para los diferentes potenciales de pulso, donde se ha variado el tiempo de pulso 0.1 y 0.2 s respectivamente. En este caso la ordenada al origen del gráfico Q vs. t<sup>1/2</sup> corresponde al término Q' = Q<sub>dl</sub> + nFAΓ a partir de Q' es posible estimar la cantidad de especie adsorbida ( Γ )

$$nFA\Gamma = Q' - Q_{dl} = Q_{ads} \quad 7$$

donde Q<sub>ads</sub> es la carga asociada a las especies adsorbidas, de tal modo que

$$\Gamma = Q_{ads} / nFA \quad 8$$

asimismo N<sub>atom</sub> = cantidad de átomos adsorbidos en la superficie del electrodo.

Al comparar los valores obtenidos, para los dos tiempos de pulso, se observa que son prácticamente iguales (tabla 6 y 7) esto muestra la reproducibilidad de los resultados.

Por otra parte, los valores de  $Q_{dl}$  ( obtenido en el electrolito soporte libre de  $Ag(I)$  ) y  $Q'$  (obtenido en presencia de  $Ag(I)$  ) difieren ( $Q_{ads}$ ), para un mismo valor de potencial, indicando la existencia de una cantidad de especie electroactiva ( $AgY_2^+$ ) adsorbida en la superficie del electrodo ( $\Gamma$ ). A partir del valor de  $\Gamma$ , obtenido como indica la ecuación 8, se calcula la cantidad de átomos de plata adsorbidos  $N_{ads}$ . Siendo estos los que se electrolizan primero para formar los primeros núcleos de plata metálica sobre el electrodo de carbón vítreo.

Es importante mencionar que cuando el potencial impuesto al electrodo corresponde al intervalo de 0.4 a 0.2 V ( potenciales más positivos que el potencial condicional del sistema de  $AgY_2^+/Ag^0$  ) la cantidad de átomos adsorbidos es menor que una monocapa. Indicando con esto que precisamente estos átomos son los que se reducen a estos potenciales, siendo la cantidad menor que una monocapa, el potencial de depósito corresponde al llamado depósito a subpotencial. Para potenciales correspondientes al depósito de plata limitado por difusión (-0.2 y -0.3 V) el número de átomos depositados en la superficie es mayor que los de la monocapa. Esto confirma el depósito a sobrepotencial.

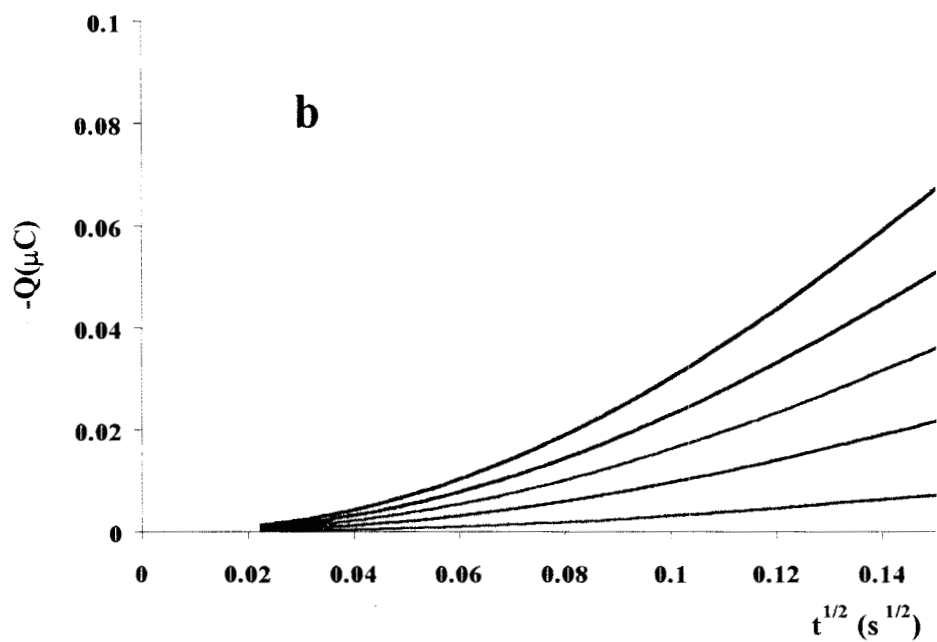
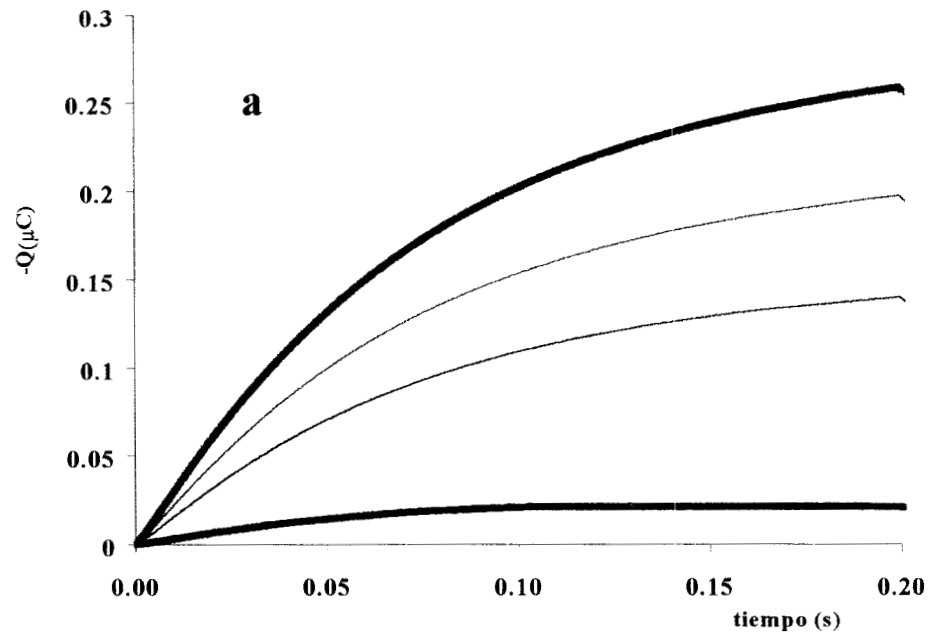


Fig. 28a: Respuesta típica,  $Q$  vs. tiempo, b:  $Q$  vs.  $t^{1/2}$ , obtenida para el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{AgY}_2^+$ / $10^{-2}$  M  $Y$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , en un electrodo de carbón vítreo, para diferentes pulsos de potencial (0.4 a  $-0.2$  V vs. ESC) 0.2 s de pulso de potencial.

La cronocoulombimetría ha permitido calcular la carga de la doble capa y cuantificar la especie adsorbida sobre el electrodo de carbón vítreo,  $(AgY_2^+)_{ads}$ . Estas especies adsorbidas son las que se reducen en condiciones de depósito a subpotencial de plata.

## 2.5 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por voltamperometría permitieron establecer de forma cualitativa los procesos asociados a la reducción y oxidación de plata en medio de Etilamina acuoso. El análisis indica que la reducción de plata se lleva a cabo a través de dos procesos: uno designado como pico C1, que se presenta dentro del intervalo de potencial de 0.4 a -0.2 V vs. ESC, que está asociado al depósito de plata y no está limitado por difusión. El otro proceso de reducción (pico C2) corresponde al depósito de plata pero está controlado por difusión de la especie electroactiva.

Por otra parte el estudio mediante la técnica de cronoamperometría, mostró que el proceso de electrocristalización de plata en este sistema es complicado, debido a la fuerte influencia del proceso de adsorción, caracterizado por la presencia de mesetas, en los transitorios potencioestáticos de corriente, lo que hace imposible aplicar los modelos clásicos de electrocristalización. Es necesario ampliar los modelos descritos anteriormente para considerar el efecto de adsorción, esto queda como una perspectiva de este trabajo de investigación.

El tiempo ventana de la cronoamperometría permitió mostrar que existe depósito de plata en condiciones de subpotencial y sobrepotencial. Este tipo de depósitos se pueden asociar a los picos C1 y C2 de la voltamperometría.

El estudio de cronopotenciometría permitió, para el caso del pulso directo de corriente impuesta, estimar de manera aproximada, la cantidad de átomos formados cuando se presenta nucleación ( $E_{max}$ ), así como la cantidad de átomos total que se depositan durante el tiempo en que se presenta el potencial de meseta  $E_{ms}$  correspondiente el depósito a subpotencial. Mediante la cronopotenciometría de pulso inverso, fue posible establecer dos reacciones de oxidación, una donde se regenera el complejo de plata con Etilamina y otra en la cual se forma una especie insoluble, hidróxido de plata. Estas reacciones son dependientes de la concentración interfacial de plata.

Finalmente la cronocoulombimetría permitió calcular la carga de la doble capa y cuantificar la especie adsorbida sobre el electrodo de carbón vítreo,  $(AgY_2^+)_{ads}$ , siendo ésta la primera en reducirse y formar los primeros núcleos de plata para el depósito a subpotencial.

## 2.6. REFERENCIAS

1. S. Vashchenko and B. U. Adzhiev, *Sov. Electrochem.* **23** (1985) 492
2. A. Survila, V. Mockevicius and R. Visomirskis, *Sov. Electrochem.* **38** (1987) 769
3. D. M. MacArthur, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 672.
4. H. Y. Chen and R. Sard, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1737.
5. St. Rashkov, D. S. Stoichev and I. Tomov, *Electrochim. Acta.* **17**, 1995 (1972)
6. T.N. Andersen, C. H. Pitt and L.S. Livingston, *J. Appl. Electrochem.* **13**, 429 (1983)
7. D.R. Turner and G. R. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 798 (1962)
8. Nicol Michel J. *Gold Bull* **13** (1980) 105-111
9. Vilchis-Carbajal S., González I. and Lapidus G. T. *J. Appl. Electrochem.* en prensa
10. Y. G. Li, and A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.* **26**, 853 (1996)
11. Y. G. Li, W. Chrzanowski and A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.* **26**, 843 (1996)
12. E. Bosco and S. K. Rangarajan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 1673 (1981)
13. P. K. Lai and M. Skylas-Kazacos, *J. Electroanal. Chem.* **248**, 431 (1988)
14. R. M. Smith and A. E. Martell, *Critical Stability Constants*, Vol. 3. Plenum Press, New York (1995)
15. A. Rojas and I. González, *Anal. Chim. Acta* **187**, 297 (1986)
16. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 365 (1991)
17. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **246**, 435 (1991)



18. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **278**, 321 (1993)
19. A. Milchev and I. Montenegro, **333**, 93 (1992)
20. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*
21. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley, New York (1980)
22. D. D. McDonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1977), Capítulos 4 y 6
23. R. G. Barradas, F. C. Benson and S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.* **80**, 305 (1977)
24. S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Levin and G. Nelson, *J. Electroanal. Chem.* **159**, 267 (1983)
25. G. Trejo, A. F. Gil and I. González, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3404 (1995)
26. C. Nila and I. González, *J. Electroanal. Chem.* **401**, 171 (1996)
27. M. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wijenberg, E. Bosco and J.h. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* **236**, 1 (1987)
28. M. E. Palomar Pardavé, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D.F. 1995
29. E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH Weinheim (Federal republic of Germany) Capítulo 1
30. E. D. Moorhead and N. H. Furman, *Anal. Chem.* **32**, 1507 (1960)
31. J. A. Schmidt, M. R. Prat and J. C. Bazán, *Electrochim. Acta*, **38**, 577 (1993)
32. R. D. Armstrong and J. A. Harrison, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 328 (1969)
33. C. W. Yeow and D. B. Hibbert, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 786 (1983)

34. G: Gunawardena, G. Hills and I. Montenegro, Faraday Symp. Chem. Soc. **12**, 90 (1977)
35. S. V. Vashchenko, B. U. Adzhiev, and Z. A. Solov'eva, Soviet Electrochem. **23**, 492 (1987)
36. A. Milchev, E. Michailova, R. Lacmann and B. Müller-Zülow, Electrochim. Acta, **38**, 535 (1993)
37. A. J. Bard, Electroanalytical Chemistry A Series of Advances, Vol. 1, Marcel Dekker. New York
38. F. C. Anson, Anal. Chem. **38**, 54 (1966)

# CAPÍTULO 3



### **3. IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE DIFERENTES TIPOS DE CRECIMIENTO (2D Ó 3D) QUE PRESENTAN LOS NÚCLEOS METÁLICOS EN LAS ETAPAS INICIALES DE NUCLEACIÓN**

#### **3.1 INTRODUCCIÓN**

Se ha reportado que, tanto el tipo de crecimiento del metal depositado, como el desarrollo de la superficie metálica ( morfología) con características específicas son fuertemente dependientes de la cinética de la reacción electroquímica (corriente de intercambio, pH, composición química del baño, temperatura, coeficientes de transferencia de carga), así como la influencia que presentan estos parámetros en la cinética de nucleación y crecimiento de los primeros núcleos metálicos formados sobre el sustrato [ 2 ].

Con respecto a esto último, las etapas iniciales del proceso de electrodeposición de un metal, generalmente involucran la formación de centros de crecimiento (núcleos) de una nueva fase, sobre sitios específicos (sitios activos) de la superficie del sustrato. Este proceso puede estar limitado por alguna de las etapas siguientes: adsorción, difusión, transferencia de carga, así como la difusión superficial y la incorporación de los adátomos a los centros de crecimiento. Este último proceso da lugar, ya sea al crecimiento bidimensional (2D) usualmente involucrado en la formación de la monocapa en el llamado depósito a subpotencial (UPD) ó al crecimiento tridimensional (3D) limitado por la incorporación de

átomos al centro de crecimiento. En este tipo de crecimiento se pueden distinguir diferentes geometrías para los núcleos formados: conos rectos, circulares y hemisféricos [14].

Por otra parte, la formación de centros de crecimiento de la nueva fase se suele relacionar con dos casos extremos: la nucleación instantánea, en la que se asume que todos los núcleos son formados desde el inicio de la perturbación y la nucleación progresiva en la cual nuevos núcleos se van formando durante todo el tiempo que dura la perturbación.

La cinética de estos procesos ha sido objeto de muchos estudios y se han podido describir con gran detalle. Estos trabajos han sido realizados por Fleischmann y Thirsk, así como Budevski [3-6]. Los estudios experimentales de nucleación electroquímica se basan en la respuesta observada, al imponer a un sustrato conductor, un tipo de perturbación, de tal modo que es posible tener una variedad de relaciones entre la corriente-potencial-tiempo. Estas relaciones han permitido que se empleen diferentes técnicas electroquímicas a estudios sistemáticos de electrodeposiciones.

La técnica electroquímica utilizada comúnmente para la evaluación cuantitativa de un proceso de electrocristalización es la cronoamperometría, en la cual después de imponer un pulso de potencial durante un cierto tiempo, a la interface electrodo/electrolito, se obtiene una respuesta de transitoria de corriente ( $I$  vs.  $t$ ). Al inicio del transitorio, se presenta un incremento súbito de la corriente de caída rápida la cual corresponde a la carga de la doble capa, posteriormente se presenta un aumento de corriente hasta llegar a un máximo. El incremento de corriente se debe a un aumento del área del electrodo, debido al

crecimiento independiente de cada núcleo en tamaño y al incremento del número de núcleos. Durante este estado de crecimiento del depósito, los núcleos desarrollan zonas de difusión alrededor de ellos que se traslapan entre ellas y generan zonas de difusión lineales, entonces la corriente decae y el transitorio se aproxima a la correspondiente difusión lineal del área total del electrodo. Esto es una manera sencilla de asociar la nucleación y crecimiento con la respuesta transitoria de la corriente y corresponde a un crecimiento 3D-limitado por difusión de la especie electroactiva y son los que comúnmente se reportan en la literatura [7-15]. Generalmente los estudios cronoamperométricos reportados para la electrocristalización, se llevan a cabo en sistemas de composición química constante de la especie electroactiva, en un intervalo de potencial aplicado pequeño y tiempos de pulso grandes. Para estos experimentos se reporta un solo tipo de nucleación y crecimiento y generalmente el análisis de la respuesta transitoria se limita al modelo correspondiente a un crecimiento 3D limitado por difusión. Cuando los cronoamperogramas son más complejos podrían ser asociados a otro tipo de crecimiento o de etapas límite del proceso, diferente a la difusión. En este caso no se analizan cualitativamente.

En este capítulo se estudia la influencia de la concentración de la especie electroactiva y del potencial aplicado, sobre las etapas de nucleación y crecimiento del proceso de electrocristalización de plata sobre carbón vítreo.

### 3.2 CONDICIONES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tomando en cuenta los párrafos anteriores y con la finalidad de mostrar cómo identificar y analizar procesos de electrocristalización, en este trabajo se presentan los resultados relacionados a los cambios en la nucleación y crecimiento de un mismo sistema químico modificando la concentración de la especie electroactiva ( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ). El sistema de trabajo es  $x \text{ M Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH} = 11$ , donde  $x$  representa las diferentes concentraciones de la especie electroactiva ( $10^{-4} \text{ M} \leq x \leq 0.3 \text{ M}$ ). Asimismo se muestra que los estados iniciales de nucleación se modifican dependiendo del potencial impuesto a la interface. Los ensayos se realizan en una celda de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue carbón vítreo (CV, de área  $0.0701 \text{ cm}^2$ ), antes de cada ensayo experimental se pulió con lija de carburo de silicio # 600, con un paño y alúmina de  $0.3 \mu\text{m}$ , se sometió a una limpieza en agua desionizada y ultrasonido por 5 min. Después la superficie del electrodo fue tratada electroquímicamente mediante 15 ciclos de voltamperometría a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV/s}$ , en un intervalo de potencial de  $-0.7$  a  $0.7 \text{ V vs. ESC}$ , en un baño electrolítico de  $1 \times 10^{-2} \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en  $1 \text{ M KCl}$ . Este procedimiento de limpieza se efectúa antes de obtener un voltamperograma o cronoamperograma. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (ESC), todos los potenciales reportados están referidos a este electrodo. Una barra de grafito, de área mucho mayor que la del electrodo de trabajo, se utilizó como electrodo auxiliar. Se utilizó un potencióstato PAR 270 acoplado a una computadora para la adquisición y análisis de datos mediante el software M-270.



Con la finalidad de observar cualitativamente el estado superficial del electrodo de carbón vítreo antes y después del depósito de plata obtenida en diferentes concentraciones de la especie electroactiva, se utilizó la técnica de Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM). Los depósitos se obtuvieron en las mismas condiciones de tiempo de depósito (1 s de pulso) y de potencial aplicado (-0.35 V vs. ESC). El equipo de AFM utilizado fue un Nanoscope III, Digital Instruments, USA. El análisis de AFM se realizó ex-situ, en modo de contacto bajo atmósfera de aire.

Bajo las condiciones señaladas anteriormente se realizó el estudio utilizando las técnicas electroquímicas no-estacionarias como voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Los detalles experimentales para aplicar cada técnica se detallarán más adelante, en la sección correspondiente.

### **3.3 IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES ELECTROACTIVAS EN EL SISTEMA**

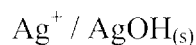
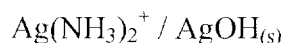
#### **Ag(I)/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O**

En trabajos previos [16,17], se ha reportado un estudio de especiación química detallado del sistema Ag(I)/ NH<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O, mediante diagramas de zonas de predominio. La figura 1 (pAg(I)' vs. pNH<sub>3</sub>') muestra en particular, el diagrama obtenido de los estudios previos considerando que el pH se ha amortiguado en 11 y donde:

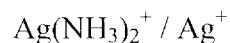
$$pAg' (I) = -\log [Ag (I)]$$

$$p\text{NH}_3' = -\log [\text{NH}_3]$$

En la figura 1, la línea sólida corresponde al equilibrio de solubilidad generalizado de  $\text{Ag}'(\text{I}) / \text{AgOH}'$  para las especies :

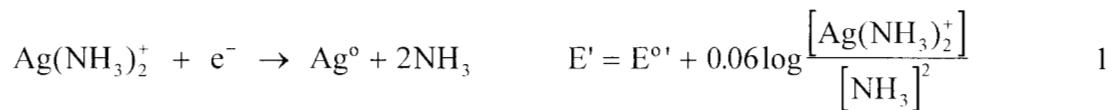


la línea gris corresponde a la zona límite de predominio de las especies químicas en solución de  $\text{Ag}'(\text{I})$  (ver anexo 2):



En este trabajo se ha seleccionado un sistema químico, en el cual la concentración total de  $\text{Ag}'(\text{I})$  se encuentra en el intervalo de  $10^{-4}$  M a 0.3 M ( $1 \leq p\text{Ag}' \leq 4$ ) y  $p\text{NH}_3 = 0$ . Para estas condiciones, se observa que en ninguna concentración, la solución se satura ( $\text{AgOH}$ ) y que la especie que predomina es  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  (Fig. 1).

Considerando lo anterior, el equilibrio electroquímico del sistema  $\text{Ag}'(\text{I}) / \text{Ag}^\circ$  queda representado por la siguiente reacción:



Se observa que el potencial condicional  $E'$  depende de la concentración tanto de la especie electroactiva como de la concentración de amoníaco. Para las condiciones químicas aquí consideradas, la concentración de la especie complejante ( $\text{NH}_3$ ) es constante 1.6 M y el potencial estándar condicional  $E^{o'} = 0.136 \text{ V vs. ESC.}$  ( ver anexo 2), con este valor y la ecuación de Nernst (1) se calculan los potenciales condicionales para cada concentración de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , los cuales se reportan en la tabla 1. Se observa que el potencial condicional  $E'$  se desplaza a potenciales más positivos conforme la concentración de la especie electroactiva es mayor. Estos potenciales condicionales serán considerados en los estudios electroquímicos posteriores.

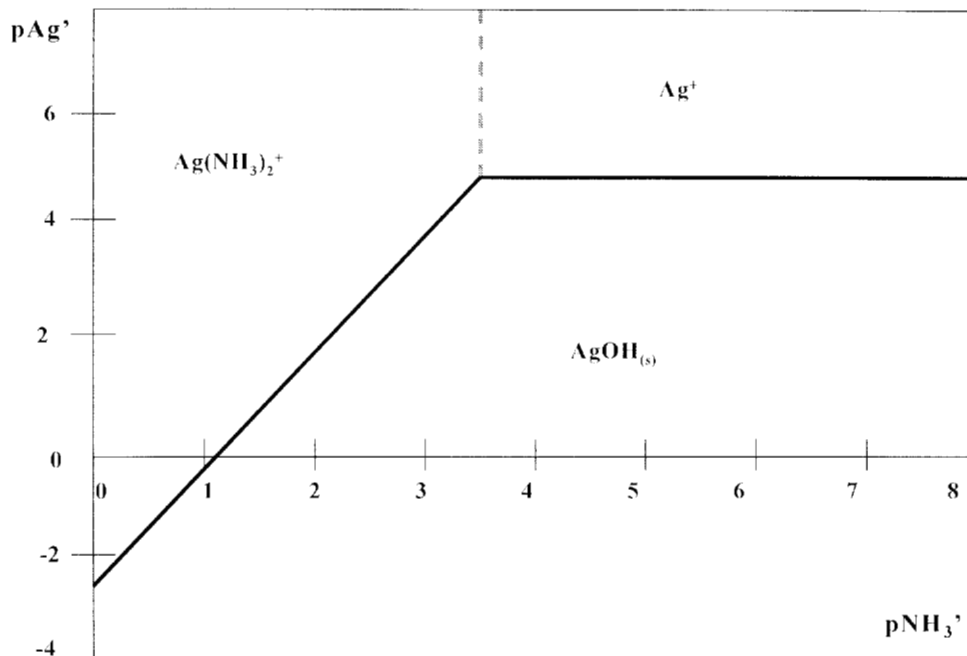


Fig. 1 Diagrama de predominio de especies para el sistema Ag(I)/NH<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O a pH=11

Tabla 1. Valores del potencial condicional (E') en función de la concentración de Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>

[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] / M	E'' / V ESC
10 <sup>-4</sup>	-0.128
10 <sup>-3</sup>	-0.068
10 <sup>-2</sup>	-0.008
10 <sup>-1</sup>	0.052
3x10 <sup>-1</sup>	0.08

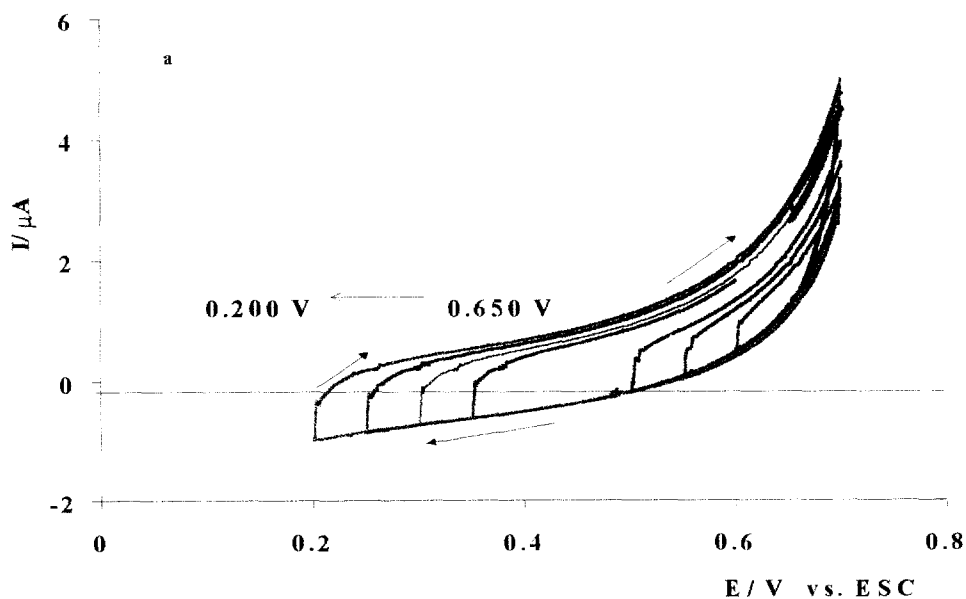
### 3.4 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA Ag(I)/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O

El estudio electroquímico del sistema Ag(I)/ medio amoniacal, se inicia con la caracterización cualitativa del sistema, esto es mediante voltamperometría de inversión del barrido de potencial ( $E_{\lambda}$ ), posteriormente se presentarán los resultados del estudio sistemático de cronoamperometría.

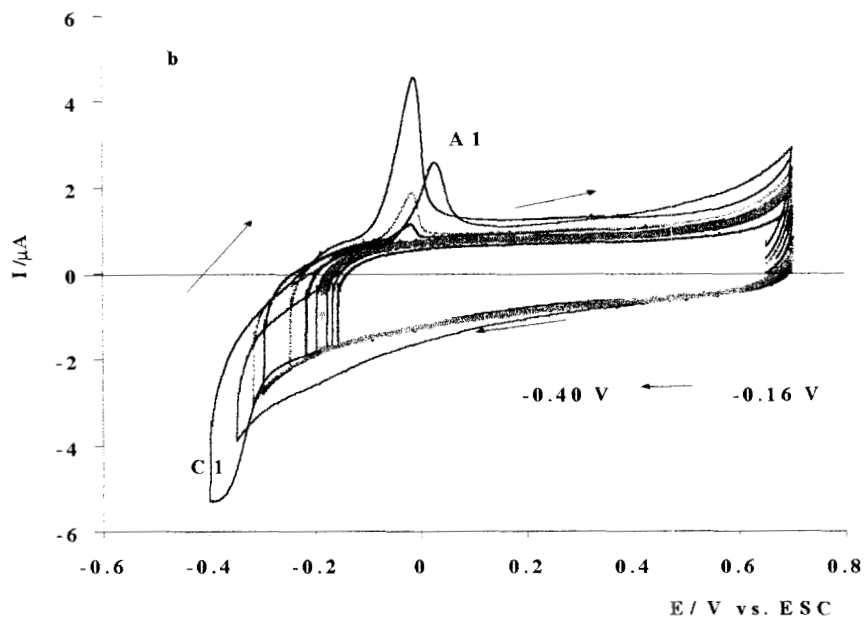
#### 3.4.1 ESTUDIO DE VOLTAMPEROMETRÍA A DIFERENTES POTENCIALES DE INVERSIÓN

Con la finalidad de caracterizar de manera cualitativa los procesos involucrados en el electrodeposición de plata a partir del sistema  $x$  M Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> / 1.6 M NH<sub>3</sub>, 1M KNO<sub>3</sub> a pH= 11. Se realizan voltamperometrías donde se invierte la dirección del barrido de potencial en diferentes valores límite de potencial catódico. Se inicia el barrido de potencial siempre en dirección catódica, partiendo de un potencial  $E_{inicio}$  hasta un valor de potencial de  $E_{\lambda 1}$ , en este potencial se invierte la dirección del barrido hasta un potencial  $E_{final}$  y se completa el ciclo del barrido regresando a  $E_{inicio}$ , en este momento el electrodo de trabajo se retira de la celda de trabajo y se somete a un tratamiento de limpieza (descrito en la sección 3.2). Este esquema de perturbación se repite de tal modo  $E_{\lambda}$  toma valores diferentes, desde 0.65 hasta -0.70 V vs. ESC en intervalos de 50 mV. Experimentalmente el potencial de inicio es  $E_{inicio} = 0.70$  V vs. ESC y  $E_{final} = -0.70$  V vs. ESC.

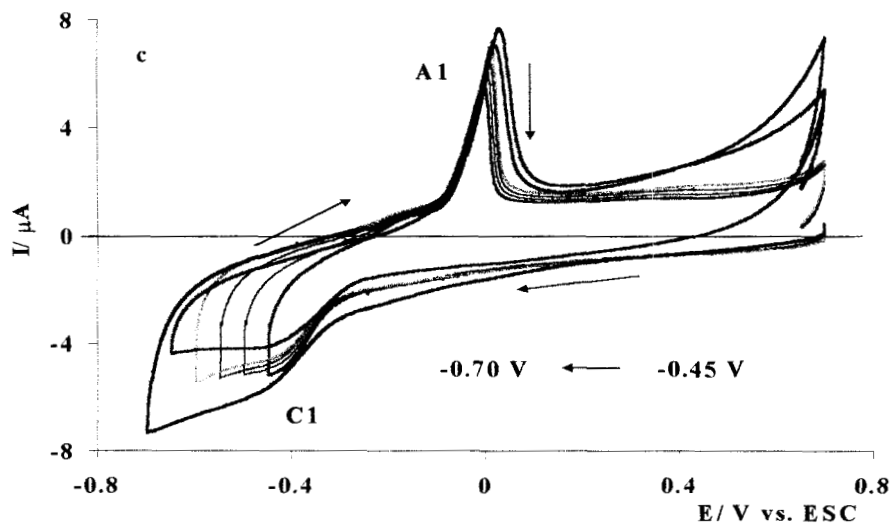
En la figuras 2a-2c, se presenta una familia típica de voltamperometrías de inversión de barrido de potencial, correspondientes al sistema  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11. Cuando el intervalo del potencial de inversión se encuentra entre  $0.25 \leq E_\lambda \leq 0.65$  V ( fig. 2a), se observa la presencia de una corriente residual durante el barrido directo de potencial, en el barrido inverso se presenta una corriente importante debido probablemente a una oxidación del sustrato ó del electrolito. Para  $E_\lambda = -0.3$  V (fig2b), se observa el inicio de un pico de oxidación (A1), no se observa el pico de reducción. Conforme  $E_\lambda$  se invierte a potenciales más negativos ( $E_\lambda \leq -0.5$  V fig 2c) se observa una ligera meseta de reducción ( C1), mientras que el pico A1, de oxidación, se hace más importante. En este caso no se detecta un potencial de cruce ( $E_c$ ).



**Fig. 2a. Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión, mostrados en la figura.**



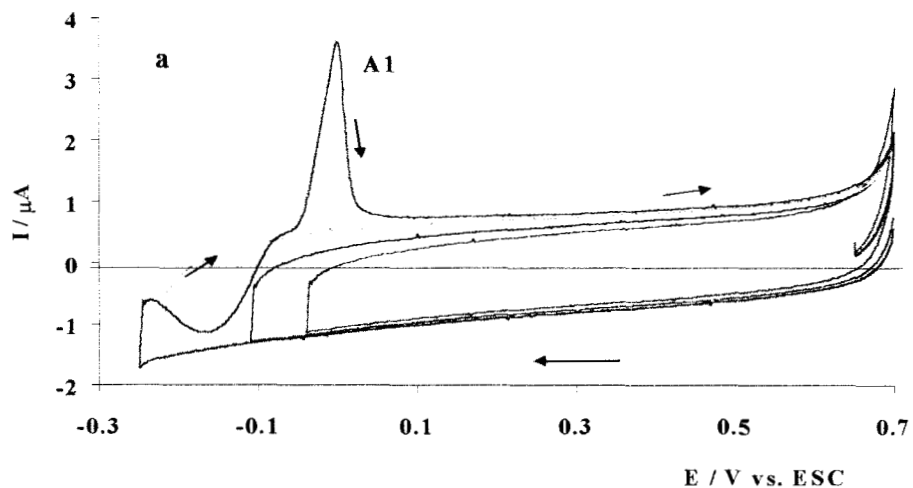
**Fig. 2b.** Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión, mostrados en la figura.



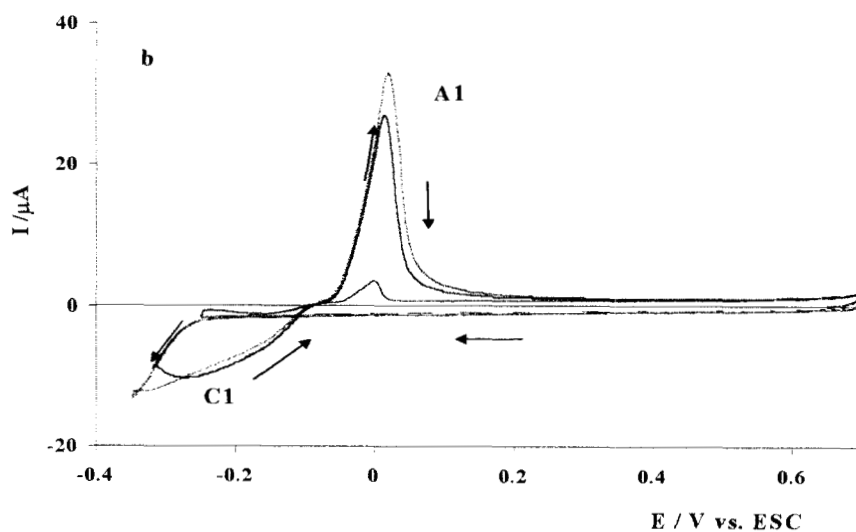
**Fig. 2c.** Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión, mostrados en la figura.

En las figuras 3a-c, se presenta una familia típica de voltamperometrías de inversión del barrido de potencial ( $E_\lambda$ ), correspondientes al sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11. Se observa, que para  $-0.250 \leq E_\lambda \leq 0.65$  V ( fig. 3a ), las voltamperometrías presentan una corriente de reducción y oxidación que se puede asociar con la corriente residual, no se presenta algún otro proceso diferente a la oxidación del sustrato ó del electrolito en el límite de potencial aplicado ( $E= 0.7$  V vs. ESC). Para  $E_\lambda=-0.25$  , se observa el inicio de un pico de oxidación (A1), a así como una modificación de la corriente de reducción en el barrido inverso de potencial. Entre  $-0.4 \leq E_\lambda \leq -0.3$  V (fig. 3b) se hace evidente la presencia tanto de una corriente importante de reducción (C1) como en el pico de oxidación (A1). La corriente de reducción en el barrido inverso de potencial es mayor que en el barrido directo. Este comportamiento está asociado al sobrepotencial de electrocristalización. Para este intervalo de potencial se muestra un potencial de cruce, para corriente nula (  $E_c= -0.084$  V vs. ESC, es independiente de  $E_\lambda$ ). Para  $E_\lambda \leq -0.45$  V vs. ESC (fig. 3c), las voltamperometrías muestran un comportamiento típico del depósito de plata sobre plata, es decir aparece un pico de reducción C1 indicando la presencia de una contribución por difusión de la especie electroactiva.

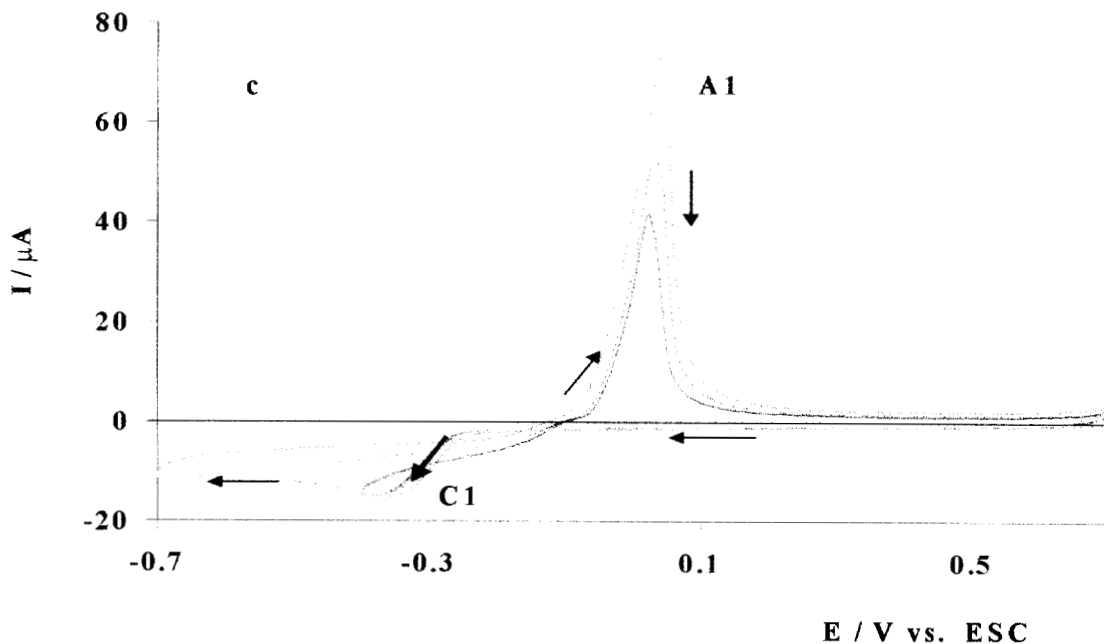




**Fig. 3a.** Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-3} \text{ M Ag(NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3$ ,  $1\text{M KNO}_3$  a  $\text{pH}= 11$ , sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión.



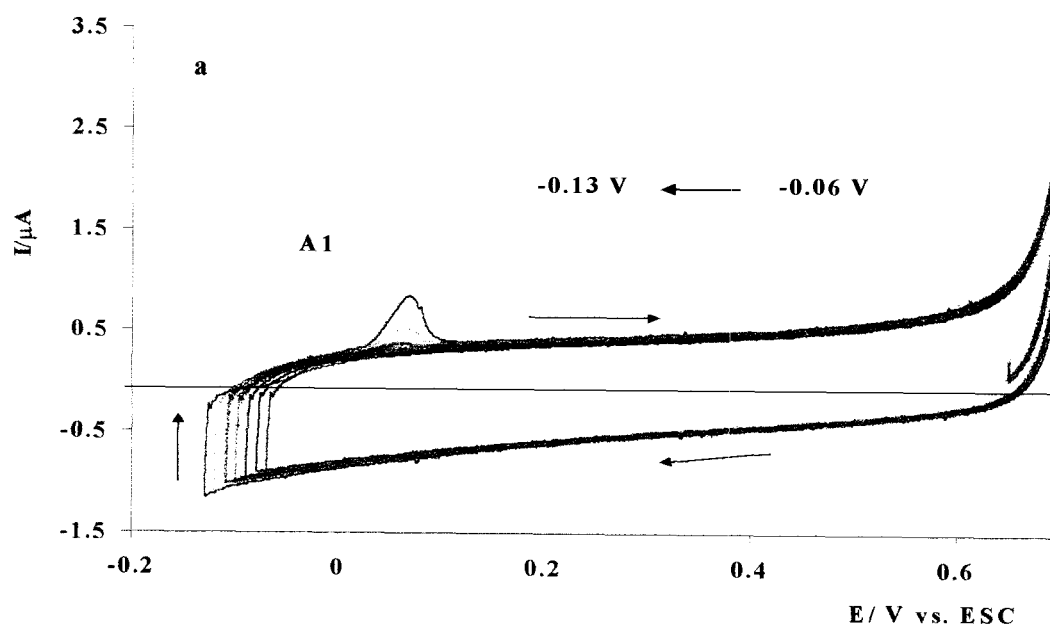
**Fig. 3b.** Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-3} \text{ M Ag(NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3$ ,  $1\text{M KNO}_3$  a  $\text{pH}= 11$ , sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión.



**Fig. 3c. Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión.**

Para el sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, una familia típica de voltamperometrías de inversión de potencial se muestran en las figuras 4a-d. Las voltamperometrías correspondientes a  $-0.13 \leq E_\lambda \leq 0.65$  V vs. ESC (fig 4a), presentan una corriente residual para potenciales de inversión hasta de  $E_\lambda = -0.1$  V vs. ESC. Cuando el intervalo del potencial de inversión es  $-0.130 \leq E_\lambda \leq -0.110$  V vs. ESC (fig 4a) , se presenta un pico de oxidación, pero no se observa el pico de reducción. Para  $-0.20 \leq E_\lambda \leq -0.14$  V vs. ESC ( figs 4b-c), la corriente de reducción es más importante en el barrido inverso de potencial que la corriente de reducción durante el barrido directo de potencial. Esta corriente tiende a formar un pico C1, el cual se vuelve más importante conforme  $E_\lambda$  es más

negativo. Por otra parte, para este intervalo de potenciales de inversión, se observa un potencial de cruce ( $E_c$ ), en corriente nula, ( $E_c = 0$  V independiente de  $E_\lambda$ ), típico de un proceso de electrocristalización [18,19]. Cuando  $E_\lambda \leq -0.32$  V vs. ESC ( fig. 4d), se presenta una respuesta característica de un electrodepósito de plata sobre plata limitado por difusión.



**Fig. 4a.** Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión, mostrados en la figura.

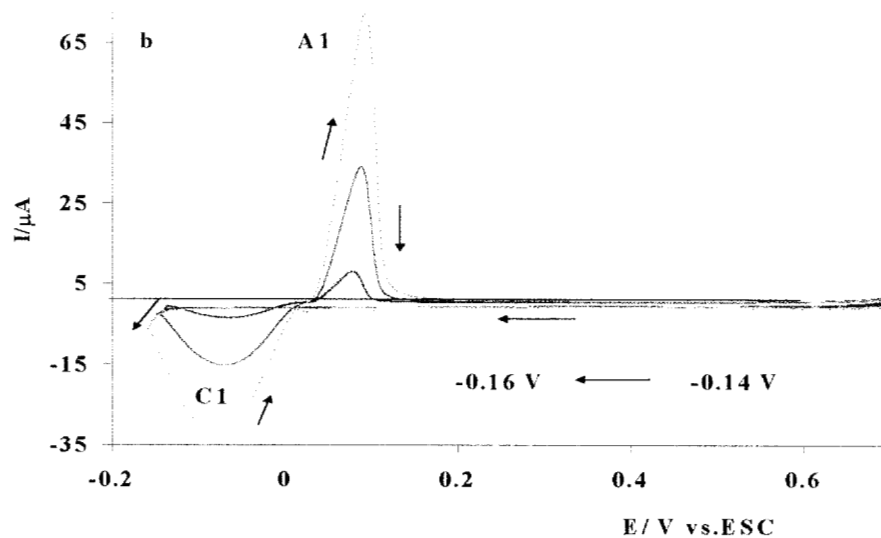


Fig. 4b. Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión, mostrados en la figura.

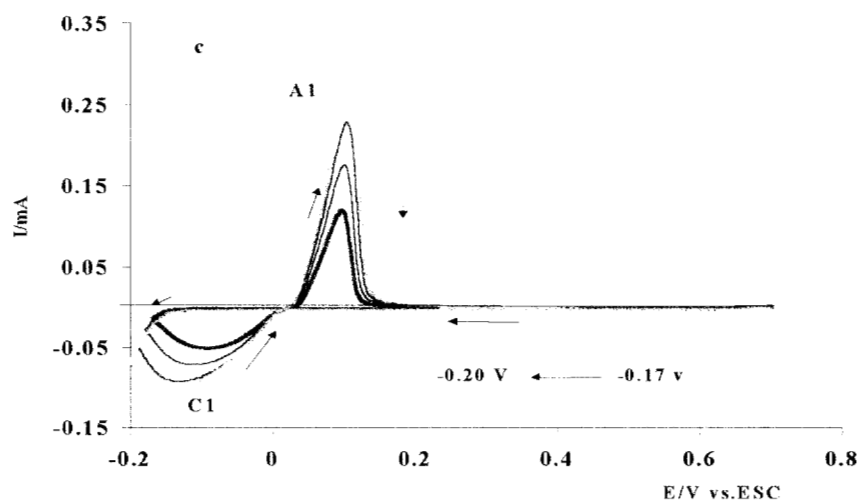
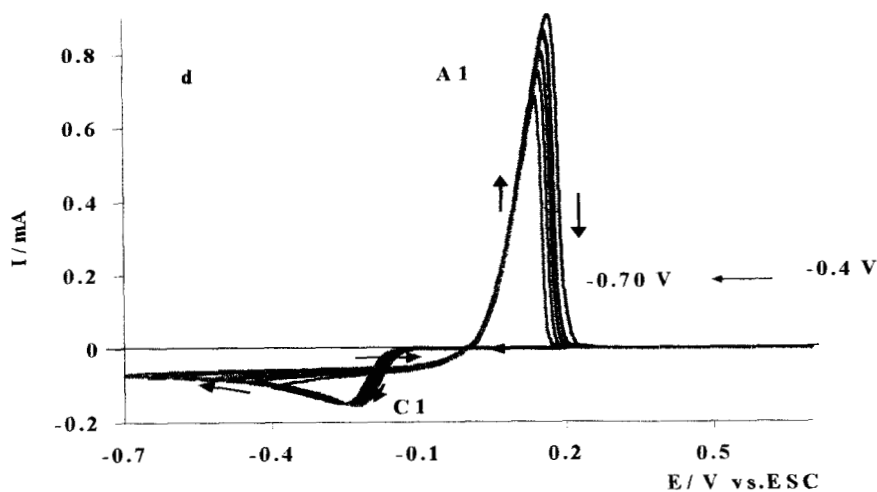


Fig. 4c. Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión, mostrados en la figura.

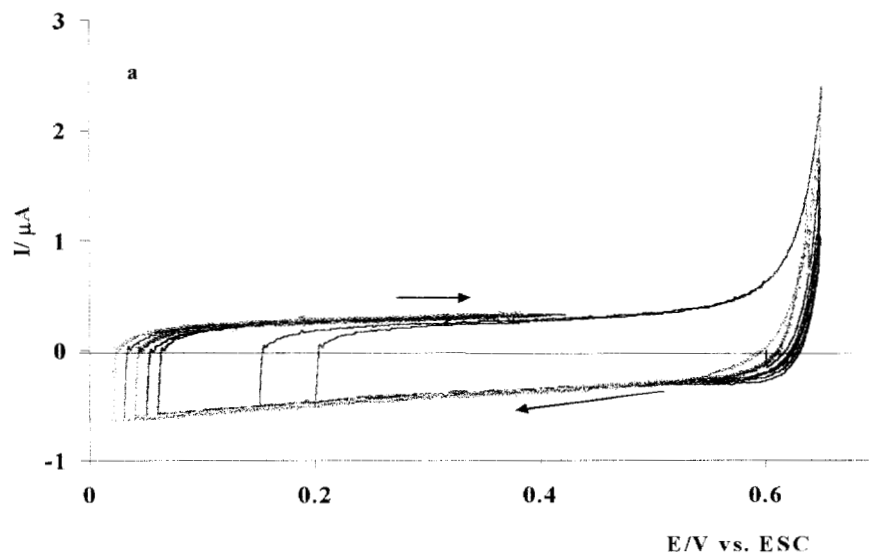


**Fig. 4d.** Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión, mostrados en la figura.

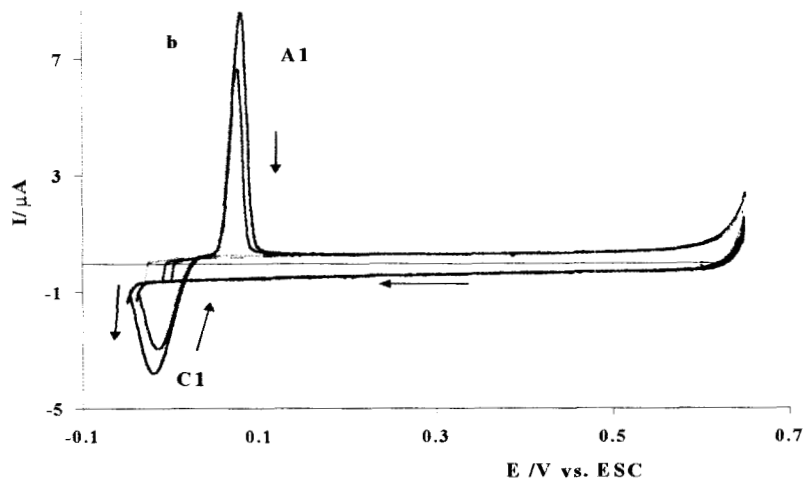
Es importante mencionar que en los resultados aquí discutidos, la corriente residual observada en las respuestas voltamperométricas, para los sistemas de  $10^{-4}$  M a  $10^{-2}$  M, presenta contribuciones capacitivas y faradaicas, asociadas a un depósito de plata. Sin embargo esta corriente residual es independiente de la concentración de la especie electroactiva en solución. Este hecho podría indicar que la corriente capacitiva es más importante y está directamente asociada al electrolito soporte y no a la especie electroactiva. La corriente de oxidación que aparece a potenciales menos negativos corresponde a la disolución de plata y depende de la concentración de  $\text{Ag}(\text{I})$  en solución.

Cuando la concentración del sistema es  $10^{-1}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11 las respuestas voltamperométricas se muestran en las figuras 5a -d. Para  $-0.03 \leq E_{\text{inv}}$

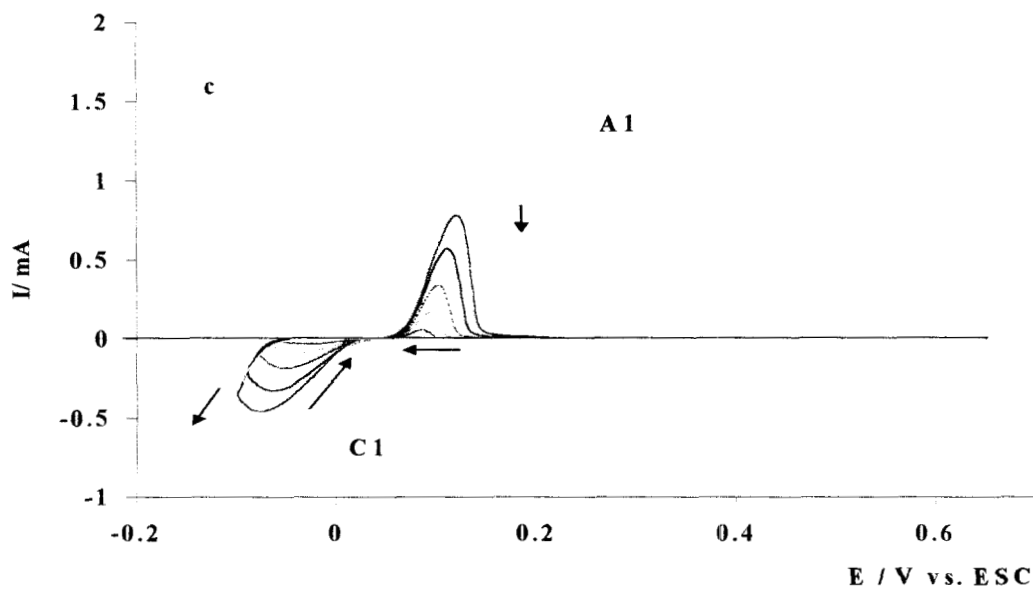
$\leq 0.65$  V vs. ESC (figs. 5a-b), se observa solo un comportamiento de corriente residual. Cuando  $E_\lambda$  se encuentra entre  $-0.28 \leq E_\lambda \leq -0.04$  V vs. ESC (fig. 5b-c), una corriente de reducción importante se presenta con la tendencia a formar un pico de reducción C1, además de un pico de oxidación A1. Para un amplio intervalo de potencial se observa un potencial de cruce, en corriente nula,  $E_c = 0.032$  V vs. ESC independiente de  $E_\lambda$ . Este comportamiento es característico del proceso de electrocristalización [18,19]. Para  $E_\lambda \leq -0.30$  V vs. ESC ( fig. 5d) se presenta la respuesta típica del depósito de plata sobre plata limitado por difusión.



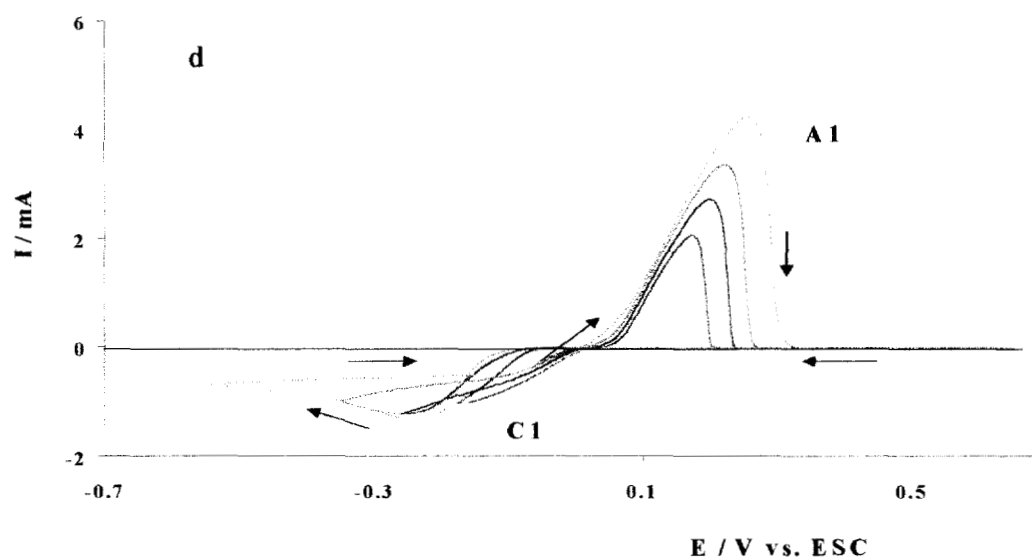
**Fig.5a.** Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-1}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión.



**Fig. 5b** Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-1}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión.



**Fig. 5c** Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-1}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión.



**Fig. 5d Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $10^{-1}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión.**

Para el sistema  $3 \times 10^{-1}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11, la corriente residual se presenta en  $0.04 \leq E_\lambda \leq 0.65$  V vs. ESC (fig. 6a). El proceso de electrocristalización, inicia cuando  $E_\lambda = 0.03$  V vs. ESC hasta  $E_\lambda = -0.35$  V vs. ESC (fig. 6b), caracterizado por el potencial de cruce, en corriente nula, ( $E_c = 0.09$  independiente de  $E_\lambda$ ), se observa el pico de reducción C1 y al invertir la dirección del barrido se presenta el pico de oxidación A1. Para potenciales de inversión  $E_\lambda \leq -0.4$  V ( fig. 6c), se muestra una respuesta del depósito de plata sobre plata .



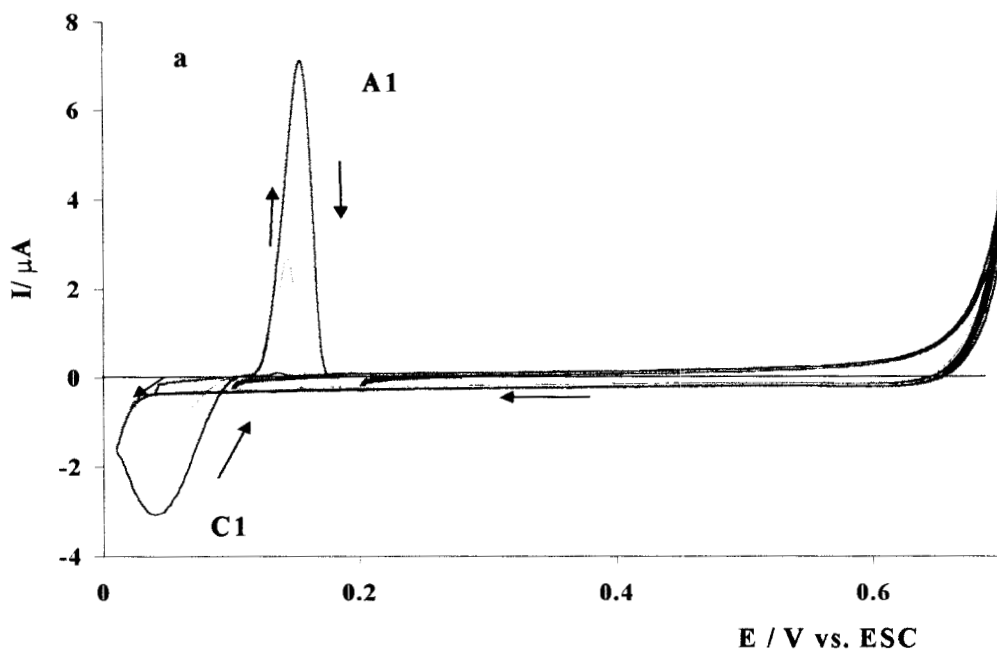


Fig. 6a Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $3 \times 10^{-1} \text{ M Ag(NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3$ ,  $1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH} = 11$ , sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión.

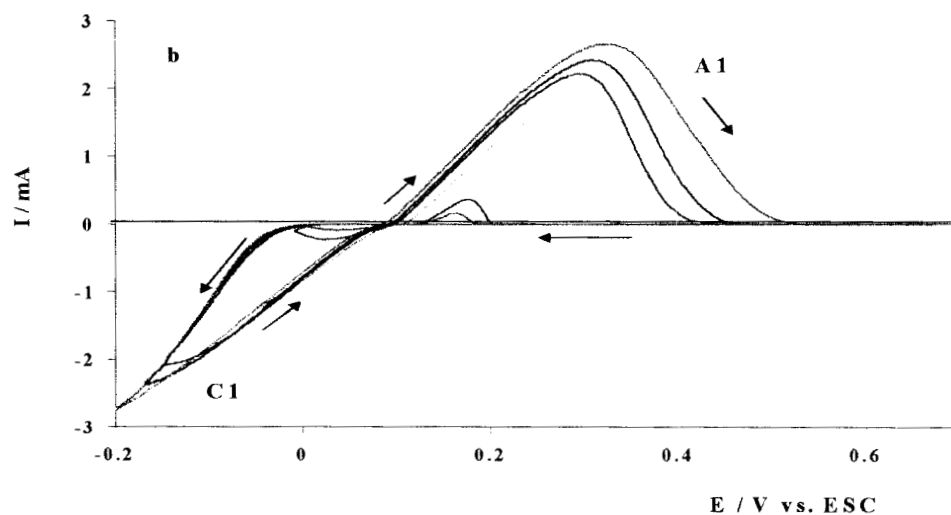
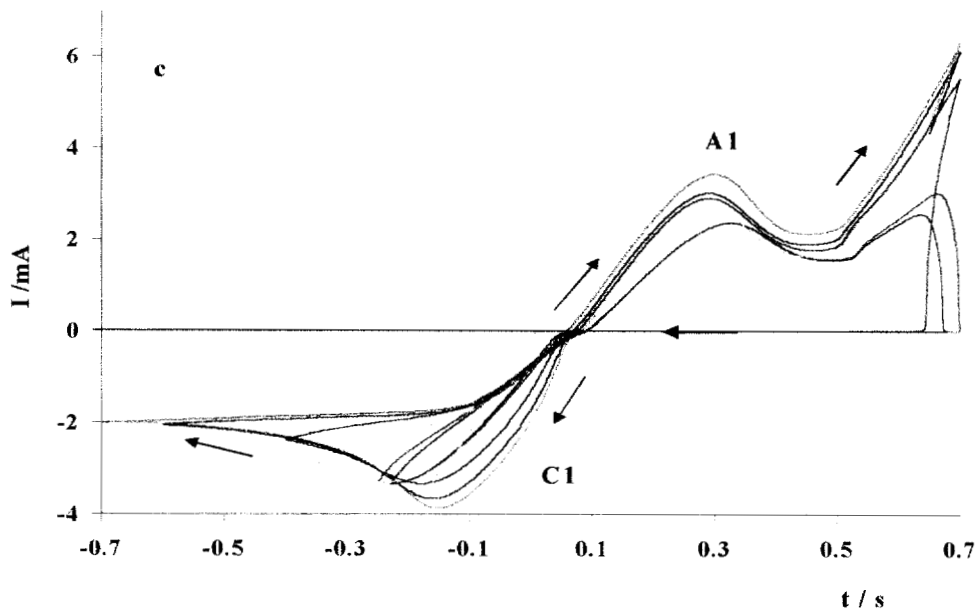


Fig. 6b Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $3 \times 10^{-1} \text{ M Ag(NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3$ ,  $1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH} = 11$ , sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión.



**Fig. 6c Voltamperometrías típicas, obtenidas para el sistema  $3 \times 10^{-1} \text{ M Ag(NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3$ ,  $1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH}= 11$ , sobre un electrodo de carbón vítreo. Para diferentes potenciales de inversión.**

Es importante hacer notar que el pico de oxidación A1, en este caso es mucho más ancho que los observados cuando el depósito de plata se hace a concentraciones más diluidas de la especie electroactiva. Asimismo el potencial de este pico anódico se desplaza de manera importante conforme el potencial de inversión es más negativo y la cantidad de plata depositada es mayor. Por otra parte, la corriente de reducción en el barrido directo de potencial presenta un pico también ancho y se desplaza a potenciales más negativos. Este comportamiento puede estar asociado a la presencia de una caída óhmica importante ( $\Delta E=iR_u$  donde  $i$  es la corriente que pasa por el electrodo y  $R_u$  es la resistencia de la solución) ya que las corrientes asociadas a los sistemas de  $10^{-1}$  y  $0.3 \text{ M}$  son muy

importantes. Asimismo la anchura del pico de oxidación de plata podría indicar que en el proceso de disolución se están formando más de una especie oxidada de plata, es probable que además de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  puede formarse  $\text{Ag}(\text{OH})_2$ . Esta es sólo una hipótesis que debe ser probada, sin embargo no es el objetivo del trabajo estudiar el proceso anódico.

Los resultados obtenidos reflejan el efecto de la concentración de la especie electroactiva, se hace evidente principalmente, en la respuesta de corriente, la magnitud varía del orden de los  $\mu\text{A}$ , para las dos concentraciones más bajas hasta  $\text{mA}$ , para las concentraciones intermedias y altas.

Es importante mencionar que para todas las concentraciones de  $\text{Ag}(\text{I})$  estudiadas,  $E_\lambda$  necesario para obtener corrientes de reducción y oxidación, correspondientes al depósito y disolución de plata son siempre más negativos que los potenciales condicionales correspondientes a cada concentración (tabla 2). Este hecho indica que el depósito de plata se lleva a cabo en condiciones de sobrepotencial para todos los casos, tomando en cuenta los resultados aportados por la voltamperometría.

Por otra parte, para las concentraciones de  $10^{-3}$  a  $0.3 \text{ M}$  de  $\text{Ag}(\text{I})$ , el hecho de presentarse un sobrecruce de potencial ( fig. 3-6), se debe a la respuesta típica de un electrodepósito en un sustrato de naturaleza diferente. Para cada potencial de inversión, la corriente asociada al barrido inverso es mayor que la corriente registrada en el barrido directo, esto es siempre que  $E_\lambda \gg E_{pc}$  correspondiente. Este comportamiento se debe a la

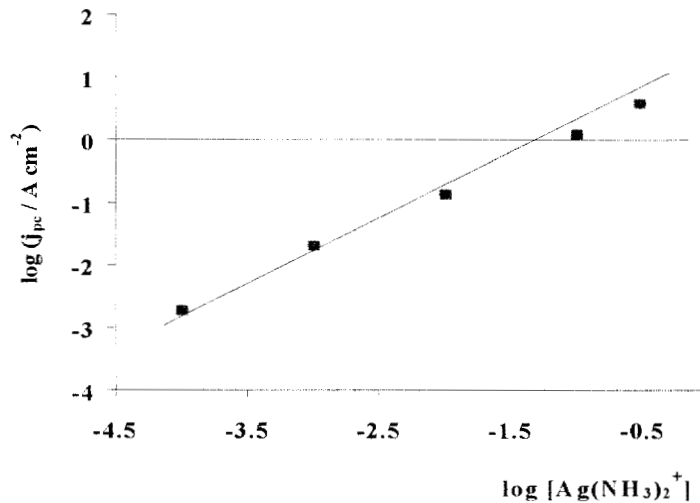
formación inicial de núcleos de plata sobre el electrodo de carbón vítreo, cuando se aplica el potencial en sentido directo. Al invertir la dirección del barrido, el depósito se lleva a cabo sobre los núcleos de plata ya formados, por esta razón la corriente es mayor [20,21]. Asimismo, para estos casos, la corriente del barrido directo y del inverso se cruzan y son cero, al potencial donde esto ocurre se le conoce como potencial de cruce ( $E_c$ ). Para las concentraciones mayores de  $10^{-3}$  M  $E_c$ , es independiente del potencial de inversión. Esto indica que el proceso de electrodeposición está limitado por la transferencia de carga para potenciales menos negativos que el  $E_{pc}$  correspondiente. En estos casos Fletcher *et al* [20,21] han reportado que si  $E_c$  es independiente de  $E_\lambda$ , entonces el  $E_c$  puede ser considerado como el potencial condicional  $E'$  del sistema. Al comparar  $E_c$ , con los respectivos valores del potencial condicional termodinámico, reportados en la tabla 2 (ver fig 8 más adelante), se observa que son prácticamente similares en todos los casos ( la diferencia entre  $E_c$  y  $E'$  es cuando mucho de 20 mV), hecho que destaca la importancia que tiene este método para estimar los potenciales condicionales del sistema para cuando se realiza el electrodeposición de un metal en un sustrato de diferente naturaleza.

**Tabla 2. Valores del potencial condicional ( $E'$ ) y de cruce ( $E_c$ ) en función de la concentración de  $Ag(NH_3)_2^+$**

$[Ag(NH_3)_2^+] / M$	$E' / V$ vs. ESC	$E_c / V$ vs. ESC
$10^{-4}$	-0.128	-
$10^{-3}$	-0.068	-0.084
$10^{-2}$	-0.008	0.0
$10^{-1}$	0.052	0.032
$3 \times 10^{-1}$	0.08	0.09

Es importante mencionar que cuando la concentración de Ag(I) es de  $10^{-4}$  M, no se presenta potencial de cruce, esto posiblemente se deba ya sea, a que no se ha formado la suficiente cantidad de núcleos de plata sobre la superficie de carbón vítreo, para que se dé el depósito de plata sobre plata, debido a la concentración tan baja de la especie electroactiva.

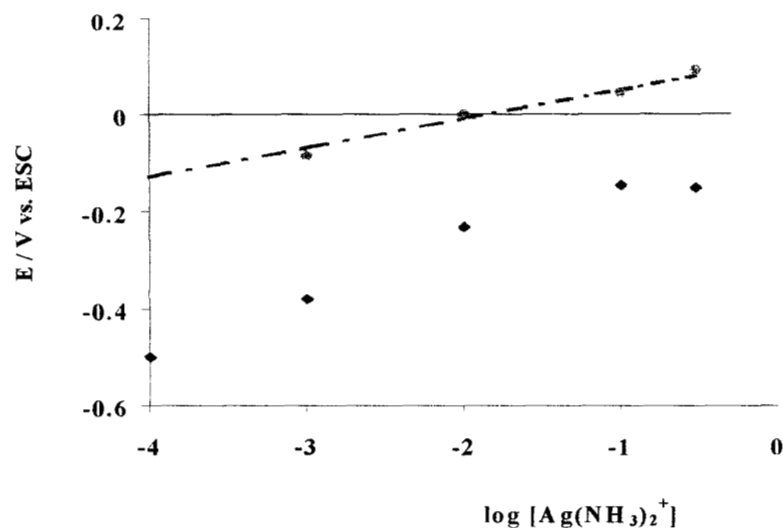
Para los sistemas estudiados, después de presentarse el proceso de electrocristalización y que el proceso de depósito esté limitado por la difusión ( $E\lambda < E_{pc}$ ), la respuesta de voltamperometría es la de un depósito de plata sobre plata ( ver figs. 3-6), en donde se observa el pico de reducción (C1). Con el fin de establecer la etapa que limita al proceso de reducción en el potencial de pico se lleva a cabo un estudio de la influencia de la velocidad de barrido sobre el pico de reducción. Se encontró una relación lineal de la corriente de pico catódica ( $j_{pc}$ ) con la velocidad de barrido ( $v$ )<sup>1/2</sup>, para todas concentraciones de Ag(I)  $\geq 10^{-3}$  M. Esto indica que durante el barrido de potencial el depósito de plata está controlado por un proceso de difusión, hecho que confirma los resultados de la figuras 2-6. Asimismo en la figura 7 se presenta la relación lineal obtenida entre  $\log j_{pc}$  vs. logaritmo de la concentración de ( $[Ag(NH_3)_2^+]$ ), para una velocidad fija de barrido ( 50 mV/s), esta relación soporta la conclusión anterior.



**Fig. 7 Dependencia lineal de la densidad de corriente de pico catódico vs.  $\log [Ag(I)]$ . Los valores fueron obtenidos de las voltamperometrías en el intervalo de potencial de 0.7 a  $-0.7$  V a  $50\ mV/s$ .**

Por otra parte en la figura 8, se muestra la relación entre el potencial de pico catódico ( $E_{pc} = \blacklozenge$ ), el potencial condicional de la tabla 1 ( $E' = - - -$ ) y el potencial de cruce ( $E_c = \bullet$ ) vs  $\log [Ag(NH_3)_2^+]$ . Los potenciales  $E'$  y  $E_c$  siguen un comportamiento lineal y prácticamente igual con el  $\log [Ag(NH_3)_2^+]$ .

Por otra parte se observa que el potencial de pico,  $E_{pc}$ , ( $\blacklozenge$ ) se hace más positivo conforme la concentración de  $Ag(I)$  es mayor, sin embargo  $E_{pc}$  es siempre más negativo que el potencial condicional. La diferencia se hace más importante en el límite de menor y mayor concentración. Esta diferencia se debe a las etapas involucradas en cada potencial, el  $E_{pc}$  tiene asociado el potencial de electrocristalización y el sobrepotencial para llegar a la condición del límite de difusión de la especie electroactiva.



**Fig. 8** Dependencia del potencial de pico de reducción,  $E_{pc}$ , ( $\blacklozenge$ ), el potencial de cruce,  $E_c$ , ( $\bullet$ ) y el potencial condicional teórico,  $E^\circ$ , (- - -) vs. Logaritmo de la concentración total de  $[Ag(I)]$  en solución.

En la tabla 3 se muestra la diferencia que existe entre el potencial debido al proceso de reducción limitado por difusión ( $E_{pc}$ ) y el potencial formal experimental del sistema ( $E_c$ ). Se observa que  $\Delta E$  tiende a disminuir conforme la concentración aumenta, sin embargo llama la atención que para 0.3 M,  $\Delta E$  aumenta. Esta diferencia confirma que existen distintas etapas involucradas en el proceso de electrocristalización, las cuales requieren condiciones energéticas diferentes y dependen de la concentración de  $Ag(I)$  para llevarse a cabo.

**Tabla 3. Valores de las condiciones energéticas ( $\Delta E$ ), asociadas a los cambios del mecanismo del proceso de electrocristalización en función de la concentración.**

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ / M	$E_c /$ V vs ESC	$E_{pc} /$ V vs. ESC	$\Delta E = (E_{pc} - E_c)$	$E_{\lambda}^*$ / V vs. ESC	$\eta_c$ / V vs. ESC
$10^{-4}$	-	-0.5	0.50	-0.3	-0.17
$10^{-3}$	-0.086	-0.360	0.27	0.25	-0.18
$10^{-2}$	0.0	-0.231	0.23	-0.11	-0.11
$10^{-1}$	0.032	-0.145	0.18	-0.04	-0.07
$3 \times 10^{-1}$	0.090	-0.150	0.24	0.03	-0.06

A pesar de las limitaciones experimentales de la técnica de voltamperometría, para diferenciar en la corriente residual las contribuciones capacitivas y faradaicas, se podría hacer una estimación cualitativa del sobrepotencial de electrocristalización ( $\eta_c$ ). Para esto es necesario conocer el potencial  $E_{\lambda}$  donde se inicia la formación de los primeros núcleos de plata sobre el electrodo de carbón vítreo. En este caso se identifica con el  $E_{\lambda}^*$  correspondiente, en el cual aparece una corriente de oxidación diferenciable de la corriente residual y que se asocia a la disolución de plata depositada en el barrido directo. Entonces se propone que el sobrepotencial de electrocristalización puede ser estimado como:

$$\eta_c = E_{\lambda}^* - E_c \quad 2$$

o

En la tabla 3 se reportan los valores obtenidos para  $\eta_c$  para las diferentes concentraciones de Ag(I) en solución. El sobrepotencial de electrocristalización es menor conforme la concentración de la especie electroactiva es mayor. Poco se ha discutido a



propósito del  $\eta_c$  en la literatura, por lo que se propone como hipótesis en este trabajo lo siguiente: que sí el mecanismo de electrocristalización fuera independiente a la concentración entonces esperaríamos que  $\eta_c$  fuera el mismo para todas las concentraciones de Ag(I). Mientras que la dependencia del  $\eta_c$  con la concentración está asociada con una modificación del mecanismo de electrocristalización de plata sobre el electrodo de carbón vítreo. Esto queda como una hipótesis siendo necesario demostrarlo con más argumentos.

Los resultados de voltamperometría muestran que la electrocristalización de plata, en las condiciones experimentales seleccionadas, son fuertemente afectadas por contribuciones energéticas, debido a la diferencia entre  $E_c$  y  $E_{pc}$ . Asimismo se pone de manifiesto que el mecanismo de depósito depende de la concentración de Ag(I). Pero el análisis mediante voltamperometría es limitado, debido a que no se pueden identificar las diferentes etapas presentes en cada mecanismo. Por esta razón se realiza un estudio detallado de la electrocristalización mediante cronoamperometría.

### **3.4.2 ESTUDIO DE CRONOAMPEROMETRÍA**

#### **3.4.2.1. MODELOS GENERALES DE ELECTROCRISTALIZACIÓN PARA DIAGNOSTICAR TIPOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO**

Es usual en los estudios de cinética de nucleación, comparar los transitorios de corriente experimentales con las representaciones teóricas de I-t ( p e.  $I/I_m$  vs  $t/t_m$  ver

abajo), ya reportadas en la literatura, por esta razón, generalmente se realiza una colección de transitorios de corriente, para diferentes pulsos de potencial impuesto. El análisis de estos transitorios por diferentes modelos teóricos permite identificar los diferentes tipos de crecimiento (2D ó 3D) así como otras etapas, las cuales controlan o determinan los procesos de nucleación (incorporación de átomos al núcleo o difusión). Mediante este análisis, es posible identificar y caracterizar un proceso de nucleación en particular. Asimismo, pueden ser obtenidos valores cinéticos del proceso de electrocristalización, tales como número de sitios activos ( $N_0$ ), velocidad de nucleación ( $A$ ), densidad numérica de núcleos formados ( $N_s$ ) [7-9,22].

#### **3.4.2.1.1 Nucleación 2D limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato.**

Para el crecimiento 2D, el modelo teórico propuesto por Bewick [ 8,24,25], describe la cinética de formación de las etapas iniciales de un crecimiento bidimensional (2D), donde la etapa determinante del proceso de electrocristalización es la incorporación de adátomos a los núcleos en formación, tomando en cuenta el traslape de los núcleos. Este modelo considera dos límites de nucleación, instantánea y progresiva, las cuales se describen por las ecuaciones 2 y 3, donde  $N_0$  es la densidad numérica de sitios activos,  $k_g$  es la constante de velocidad de crecimiento de un núcleo,  $A$  está asociada a la constante de velocidad de nucleación,  $M$  es la masa molar,  $\rho$  es la densidad del material depositado,  $nF$  es la carga molar transferida durante el electrodeposito,  $h$  es la altura de la monocapa.

Una manera de diagnosticar el tipo de crecimiento y nucleación de los transitorios potencioestáticos experimentales, como ya se mencionó anteriormente, es compararlos con los teóricos, obtenidos de la forma simplificada de las ecuaciones 2 y 3, en coordenadas adimensionales  $I/I_m$  y  $t/t_m$ , (Ec. 4 y 5) donde  $I_m$  es la corriente máxima y  $t_m$  el tiempo correspondiente a este máximo.

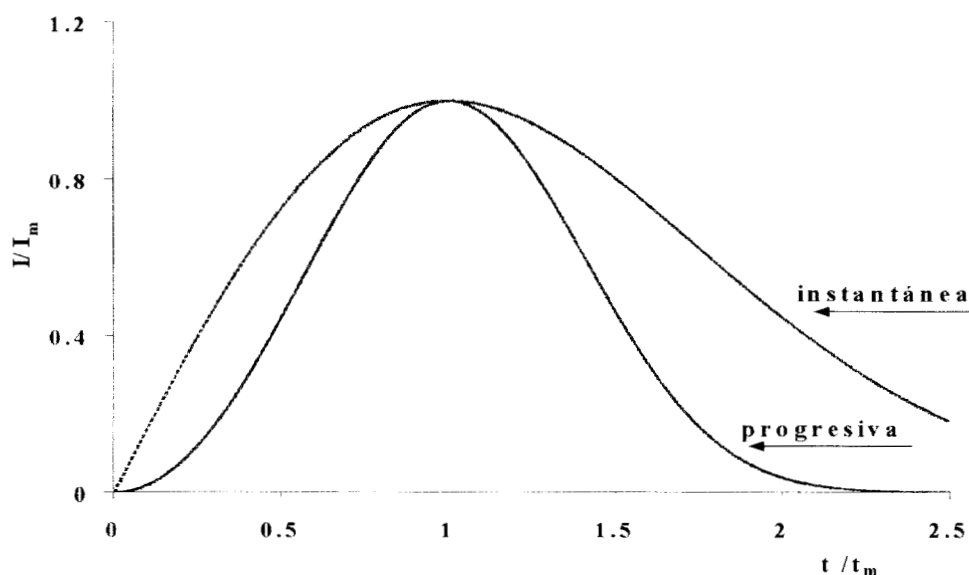
$$I_{\text{instantanea}} = \frac{2\pi n F M h N_o k_g^2 t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi N_o M^2 k_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \quad 2$$

$$I_{\text{progresiva}} = \frac{\pi n F M h A N_o k_g^2 t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi A N_o M^2 k_g^2 t^3}{3\rho^2}\right) \quad 3$$

En la figura 9 se representa  $I/I_m$  vs.  $t/t_m$  descritas por las ecuaciones 4 y 5.

$$\frac{I}{I_m} = \frac{t}{t_m} \exp\left(-\frac{t^2 - t_m^2}{2t_m^2}\right) \quad \text{instantánea} \quad 4$$

$$\frac{I}{I_m} = \frac{t}{t_m^2} \exp\left(-2\frac{t^3 - t_m^3}{3t_m^3}\right) \quad \text{progresiva} \quad 5$$



**Fig. 9** Curvas teóricas, en coordenadas adimensionales, para la nucleación instantánea y progresiva, ecuaciones 4 y 5, respectivamente. Para un crecimiento de tipo 2D, limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato.

### 3.4.2.1.2 Nucleación 3D limitada por difusión de la especie electroactiva

Para el caso del crecimiento tridimensional (3D), los transitorios de corriente teóricos se describen por el modelo propuesto por Hills, Scharifker y Mostany [10-15, 23,24]. Este modelo describe la cinética de formación, en los estados iniciales de los núcleos, cuando la difusión de la especie electroactiva del seno de la solución hacia la

interface es la etapa más lenta del proceso. El crecimiento de los núcleos, es 3D y toma en cuenta el traslape de zonas de difusión. Para este modelo la nucleación instantánea y progresiva están descritas por las ecuaciones 6 y 7.

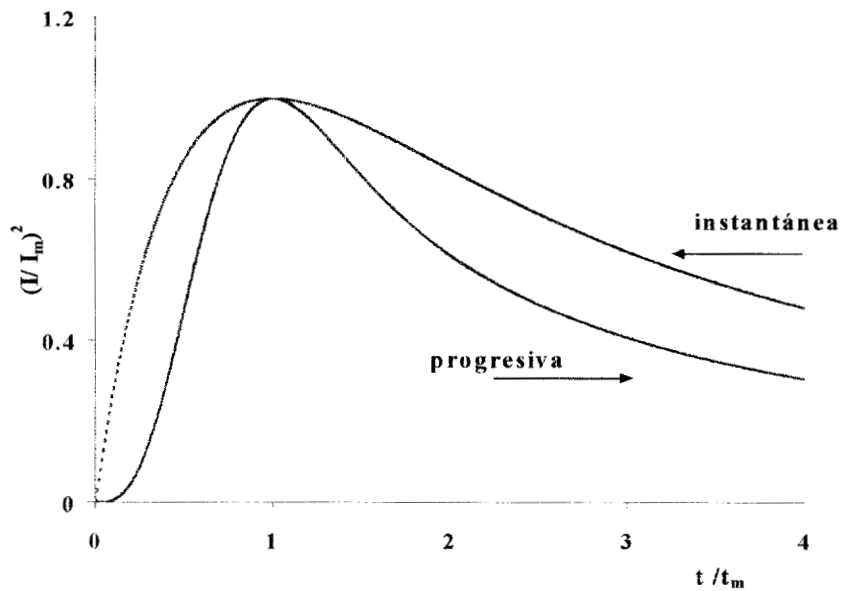
De la misma manera que en el caso del crecimiento 2D, las ecuaciones 6 y 7 se representan, en forma más sencilla, mediante coordenadas adimensionales ( Ec. 8 y 9). En la figura 9 se representa en coordenadas adimensionales,  $(I/I_m)^2$  vs  $t/t_m$ , los transitorios teóricos para 3D. Donde  $I_m$  es la corriente máxima y  $t_m$  el tiempo correspondiente a este máximo,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $c$  es la concentración de la especie electroactiva, los demás términos han sido descritos anteriormente.

$$I_{\text{instantanea}} = \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp(-N\sigma\pi k_g Dt) \right] \tag{6}$$

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

$$I_{\text{progresiva}} = \frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left( -\frac{AN\sigma\pi k_{g2} Dt^2}{2} \right) \right] \tag{7}$$

$$k_{g2} = \frac{4}{3} \left( \frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2}$$



**Fig. 10** Curvas teóricas, en coordenadas adimensionales, para la nucleación instantánea y progresiva, ecuaciones 8 y 9, respectivamente. Para un crecimiento de tipo 3D

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)_{\text{instantánea}}^2 = 1.92542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \times \left\{ 1 - \exp \left[ -1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right) \right] \right\}^2 \quad 8$$

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)_{\text{progresiva}}^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \times \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad 9$$

Las ecuaciones descritas anteriormente, así como las figuras 8 y 9, son una manera de ejemplificar, la metodología que se sigue para el análisis y diagnóstico de los procesos de electrocristalización. Es importante señalar que en estos casos particulares, es necesario obtener los máximos de corriente y de tiempo de los transitorios experimentales, sí no se

presentan estos máximos, el mecanismo estará representado por algún otro modelo ( ver 3.3.2.13). En caso de que exista un máximo de corriente y tiempo, para aplicar los modelos teóricos, es necesario que las curvas adimensionales experimentales se encuentren entre las curvas adimensionales teóricas de los casos límite de nucleación instantánea y progresiva. En caso de que esto no ocurra, el mecanismo de nucleación estará descrito por otro modelo. Por otra parte, cabe señalar que para el crecimiento 2D y 3D ( figs 9 y 10 ), se presenta un incremento de corriente, se llega a un máximo, con valor de 1, la corriente decae en ambos casos, pero existe una diferencia típica entre ellos; para el crecimiento 2D, figura 9, los transitorios caen hasta cero a tiempos grandes, mientras que para el crecimiento 3D, la relación  $(I/Im)^2$  se hace asintótica, no decae a cero. Estas son algunos criterios interesantes para poder elegir entre un tipo de crecimiento y otro [25,26].

#### **3.4.2.1.3 Crecimiento 3D limitado por la incorporación de adátomos a**

##### **la red del sustrato**

Respuestas de corriente como la mostrada en la figura 11, donde la corriente aumenta inicialmente hasta un cierto tiempo, para después llegar a un valor estacionario, se ha reportado en la literatura y se ha descrito por el modelo propuesto por Armstrong [25-27]. Este modelo está basado en un crecimiento 3D de los núcleos, la geometría que presentan estos núcleos se definen como conos circulares, los cuales crecen sobre el sustrato en dirección paralela con una constante de velocidad  $k_g$ , el crecimiento perpendicular de los núcleos queda descrito por la constante de velocidad  $k'_g$ . También se

considera el traslape físico de los núcleos. Este modelo está descrito mediante las ecuaciones 10 y 11 para la nucleación instantánea y progresiva respectivamente.

$$I_{\text{instantaneo}} = nFk'_g \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\pi M^2 k_g^2 N_o t^2}{\rho^2}\right) \right] \quad 10$$

$$I_{\text{progresiva}} = nFk'_g \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\pi M^2 k_g^2 A N_o t^3}{3\rho^2}\right) \right] \quad 11$$

todos los parámetros de estas ecuaciones fueron descritos previamente. A diferencia de los casos anteriores, que requieren de los valores de  $I_m$  y  $t_m$  para evaluar el tipo de nucleación, en este caso no se definen máximos de corriente y las ecuaciones 10 y 11 no pueden simplificarse en términos adimensionales, por lo que para el análisis de estos transitorios se sigue una metodología diferente. Se asume que al inicio del transitorio de corriente, a tiempos muy cortos, no existe traslape de los núcleos, así el proceso es menos complejo que el descrito por las ecuaciones 10 y 11. En este caso se comparan los transitorios de corriente experimentales, a tiempos cortos, con los obtenidos teóricamente, mediante la relación de  $I$  vs  $t^2$  y  $t^3$  para la nucleación instantánea y progresiva, respectivamente (Ecs 12 y 13).

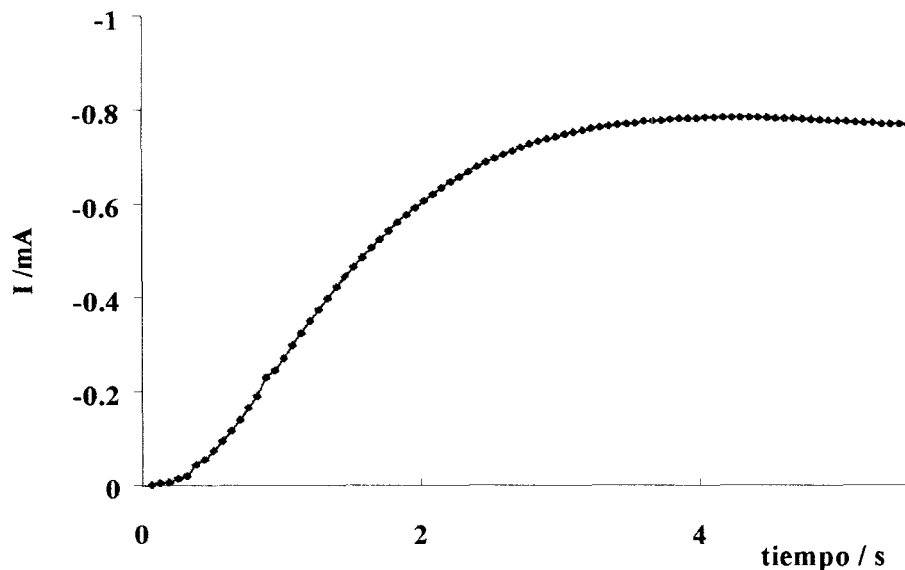
$$I_{\text{instantaneo}} = \frac{nFk'_g \pi M^2 k_g^2 N_o}{\rho^2} t^2 \quad 12$$



$$I_{\text{progresivo}} = \frac{nFk'_g \pi M^2 k_g^2 A N_0}{3\rho^2} t^3$$

13

Los modelos aquí descritos son los que serán utilizados para el diagnóstico y análisis de los resultados de cronoamperometría, obtenidos en este trabajo.



**Fig. 11** Transitorio de corriente típico de crecimiento 3D limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato.

Por otra parte, en la literatura se reporta que cada mecanismo de electrocristalización muestra un transitorio de corriente con forma característica. Este proceso depende tanto del tipo de sustrato, como del sistema químico y se describe generalmente por la presencia de un sólo tipo de nucleación y crecimiento. Sin embargo, la

presencia de transiciones de crecimiento (2D-3D) así como cambios en la nucleación, para un mismo sistema interfacial electrodo/electrolito se han reportado, sólo sobre superficies monocristalinas [29-33].

En las siguientes secciones, se reportan los resultados obtenidos por cronoamperometría, se muestra cómo se identifican y analizan los transitorios potencioestáticos para definir el mecanismo de electrocristalización, aplicando los modelos descritos en los párrafos anteriores.

#### **3.4.2.2. CONDICIONES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Los estudios de cronoamperometría se realizan en una celda típica de tres electrodos, donde el electrodo de referencia es un electrodo saturado de calomel, el electrodo auxiliar una barra de grafito, el electrodo de trabajo es un disco de carbón vítreo con área de  $0.071 \text{ cm}^2$ . El sistema de  $x\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1\text{M KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , donde  $x$  representa las diferentes concentraciones del ion metálico complejado ( $10^{-4} \text{ M}$  a  $0.3 \text{ M}$ ) El programa de perturbación consiste en aplicar un pulso de potencial en dirección catódica ( $E_1$ ), a partir de un potencial inicial, el cual es más anódico que el potencial de corriente nula ( $E_{\text{inicio}} = 0.70 \text{ V vs. ESC}$  y  $t=0$ ) con duración del pulso de  $t_1 = 2 \text{ s}$  (para concentraciones mayores de  $10^{-3} \text{ M}$  fue de  $t_1=t_2=5 \text{ s}$ ), después se invierte el potencial a un valor  $E_{\text{anódico}} = 0.7 \text{ V vs. ESC}$  con tiempo de duración de  $t_2= 2 \text{ s}$ , finalmente se regresa al potencial  $E_{\text{inicio}}$ . Bajo este esquema de perturbación se aplicaron diferentes pulsos de potencial de diferente magnitud ( $E_2, E_3, E_4$ ), dentro del intervalo de  $0.7$  a  $-0.7 \text{ V vs. ESC}$

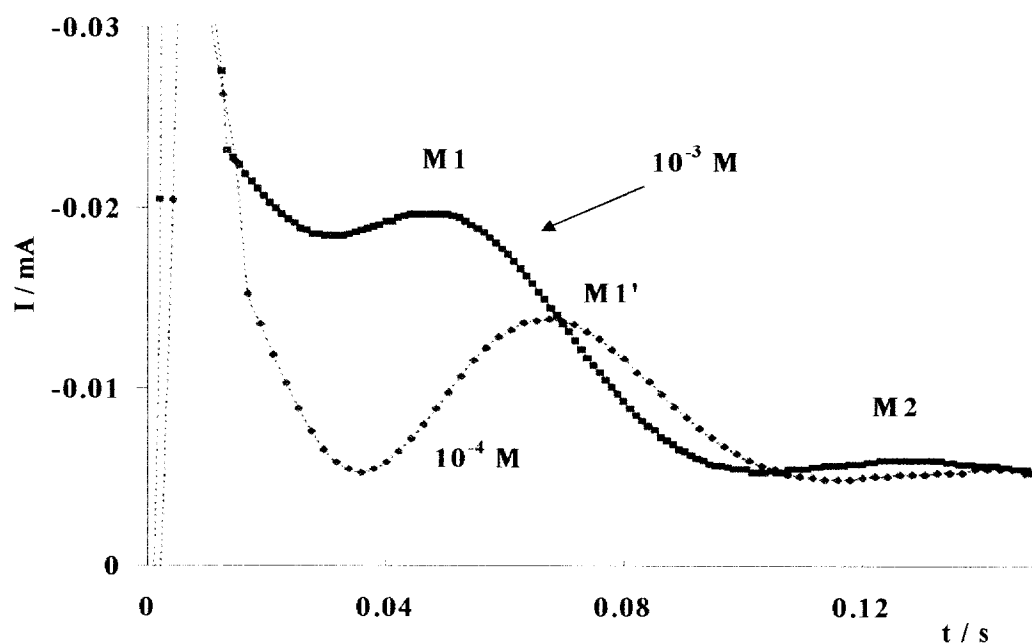
con incrementos de 20 mV. Por otra parte, antes de cada secuencia de perturbación, el electrodo de trabajo se sometió al tratamiento de limpieza (descrito en 2.2.), con esto se asegura que siempre se inicia con una superficie limpia.

Dado que el intervalo de potenciales, en los que se llevan a cabo los estudios de cronoamperometría, es muy amplio el análisis de los resultados obtenidos por cronoamperometría se dividen en tres partes: análisis a bajos potenciales (-0.05 a -0.20 V), Caracterización de transiciones 2D-2D, 2D-3D en condiciones de potenciales bajos (-0.1 a -0.45) y concentración de plata constante ( $10^{-3}$  M) y análisis a potenciales altos (-0.25 a -0.7 V).

### **3.4.2.3 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS OBTENIDOS EN EL INTERVALO DE POTENCIALES DE -0.05V A -0.20 V vs. ESC**

En las figuras 11 y 12, se presentan, a manera de ejemplo los transitorios potencioestáticos, correspondientes a las diferentes concentraciones de Ag(I) estudiadas, obtenidas a un pulso constante de potencial (-0.1 V). Se observa que los transitorios muestran importantes diferencias entre ellos. Para concentraciones bajas, los transitorios presentan diferentes máximos, para  $10^{-4}$  M se caracteriza por la presencia de un máximo (M1'), el cual surge después del salto de corriente típico de la carga de la doble capa. Para  $10^{-3}$  M presenta dos máximos, después de la carga de la doble capa ( M1 y M2). Para las concentraciones de  $10^{-2}$  y 0.1 M (fig. 12), se observa que cada transitorio, inicia a partir de

corriente cero, a diferencia de los transitorios obtenidos a concentraciones bajas, esto posiblemente se debe a una diferencia capacitiva de la interface, parecería que esta diferencia es mayor a bajas concentraciones. Por otra parte entre estos transitorios se observa un máximo (M3) que caracteriza al sistema con concentración  $10^{-2}$  M de Ag(I) y una respuesta estacionaria de la corriente para 0.1 M de Ag(I). Tomando en cuenta que para cada concentración se define un tipo de transitorio de corriente y con la finalidad de describir, mediante los modelos teóricos, el mecanismo determinante así como el tipo de nucleación y crecimiento que se presenta para cada sistema, el análisis de los transitorios se realiza para cada concentración por separado en el intervalo de potencial aplicado de  $-0.03$  a  $-0.25$  V vs. ESC.



**Figura 11.** Transitorios potencioestáticos, correspondientes a un potencial impuesto de  $-100$  mV, para el sistema  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6$  M  $\text{NH}_3, 1$  M  $\text{KNO}_3$ , a  $\text{pH}=11$ , a diferentes concentraciones, las cuales se muestran en la figura.

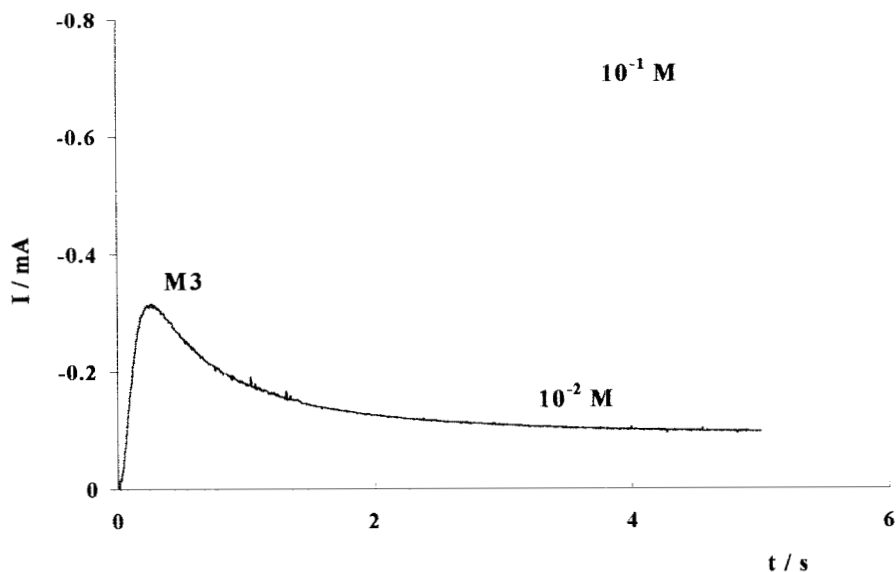
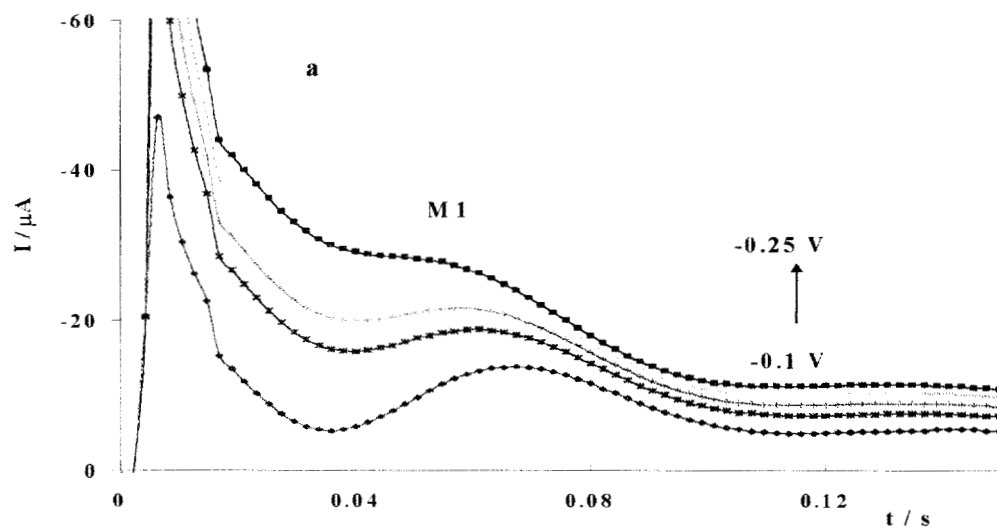


Figura 12. Transitorios potenciostáticos, correspondientes a un potencial impuesto de  $-100\text{mV}$ , en el sistema  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , a diferentes concentraciones, las cuales se muestran en la figura.

### 3.4.2.3.1 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS DE CORRIENTE OBTENIDOS PARA EL SISTEMA $10^{-4} \text{ M Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1 \text{ M KNO}_3$ a $\text{pH}=11$

(Crecimiento 2D limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato)

En la figura 13, se muestra una familia de transitorios potenciostáticos de corriente, obtenidos para el sistema de  $10^{-4} \text{ M Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , a diferentes pulsos de potencial, dentro del intervalo de  $-0.1$  a  $-0.25 \text{ V}$ .



**Fig. 13** Familia típica de transitorios de corriente, obtenidos para el sistema  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, sobre un electrodo de carbón vítreo, aplicando diferentes pulsos de potencial

Se observa que todos los transitorios de la figura 13, presentan forma similar. Después del salto de corriente, correspondiente a la carga de la doble capa, se presenta un máximo de corriente, en el intervalo de tiempo de 0.04 a 0.1 s. La caída de corriente de este máximo, tiende a hacerse estacionaria y de magnitud pequeña. Comparando estos transitorios con los reportados en la literatura, se sugiere que estos transitorios experimentales, pueden ser analizados, mediante el modelo teórico correspondiente a un crecimiento 2D limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato. Este modelo fue descrito en la sección 3.3.2.1.1 así como las ecuaciones fundamentales relacionadas ( 2-5) [5,25,26].

La figura 14, muestra la comparación de los transitorios potenciostáticos de corriente experimentales, en coordenadas adimensionales, con los respectivos transitorios

teóricos calculados con las ecuaciones 4 y 5. Se observa que la nucleación de plata sobre un electrodo de carbón vítreo sigue la respuesta predicha para una nucleación 2D progresiva limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato, para valores de potencial menos negativos. Cuando el potencial aplicado es más negativo, la nucleación se mueve a una región intermedia entre la nucleación instantánea y progresiva. Para efectuar los cálculos, se considera que la nucleación que se presenta en el electrodeposición de plata, para la concentración de  $10^{-4}$  M de Ag(I) en el intervalo (-0.1 a -0.25 V), es progresiva, limitada por la incorporación de adátomos a la red, entonces mediante la ecuación 5 y la metodología descrita en [34], se estiman algunos parámetros relacionados con la electrocristalización de plata (tabla 4), como el producto de  $ANok_g$ . Los valores del producto  $ANok_g$  dependen del potencial aplicado, aumentan conforme el potencial es más catódico. Los resultados reportados en la tabla 4, están de acuerdo con lo reportado en la literatura para procesos similares.

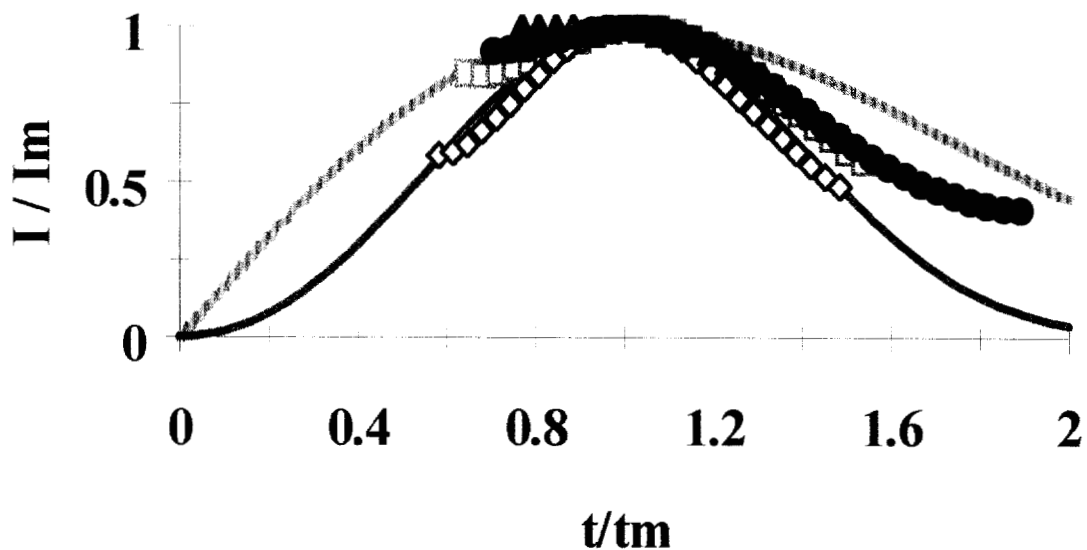


Fig. 14 Curvas adimensionales teóricas correspondientes a la nucleación 2D instantánea (—) y progresiva (---), obtenidas por las ecuaciones 4 y 5. Se comparan los datos experimentales para el depósito de plata sobre carbón vítreo, correspondientes del sistema  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11. Los potenciales aplicados son: ( $\diamond$ ) -0.1 V, ( $\square$ ) -0.15 V, ( $\bullet$ ) -0.2 V, ( $\blacktriangle$ ) -0.25 V

Tabla 4. Parámetros cinéticos obtenidos de los transitorios experimentales de la figura 13a, correspondientes al sistema  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, utilizando el modelo teórico de una nucleación 2D progresiva, controlada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato

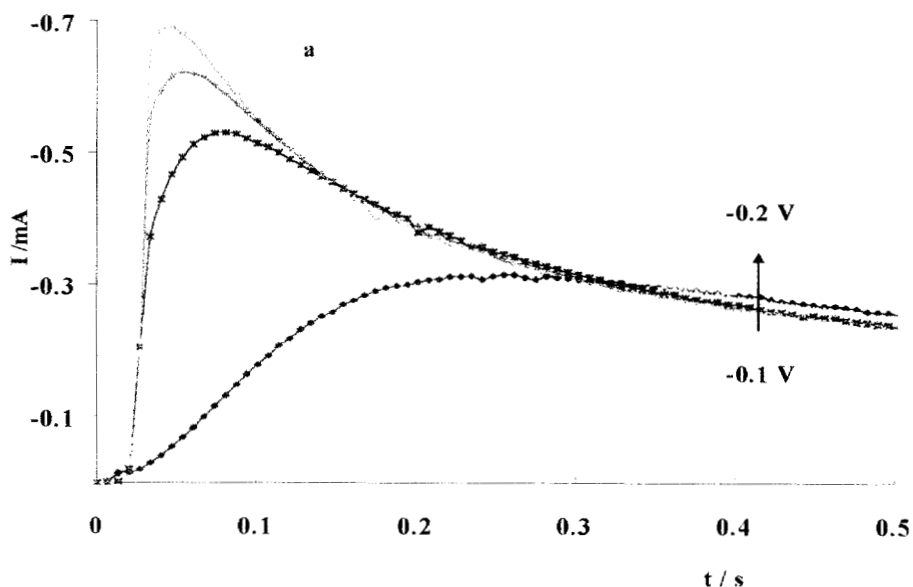
E / V vs. ESC	$t_m \times 10^2 / \text{s}$	$I_m \times 10^4 / \text{A cm}^2$	$\text{NoA}k_g^2 / \text{mol}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-3}$
-0.1	6.53	2.229	21.69
-0.15	5.89	2.66	29.55
-0.2	5.68	3.07	32.95
-0.25	5.47	3.54	36.90



### **3.4.2.3.2. ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS DE CORRIENTE OBTENIDOS PARA EL SISTEMA $10^{-2}$ M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M $\text{NH}_3$ , 1 M $\text{KNO}_3$ a pH=11**

**(Crecimiento 3D limitado por difusión de la especie electroactiva)**

En la figuras 15 y se muestran los transitorios potencioestáticos de corriente, correspondientes al sistema de  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, obtenidos a diferentes potenciales aplicados. Los transitorios de la figura 15 (-0.1 a -0.20 V vs. ESC), presentan un comportamiento similar entre ellos. Se observa un incremento de la corriente, en tiempos iniciales, se forma un máximo y posteriormente la corriente decrece, de manera suave y todos los transitorios llegan hasta un cierto valor de corriente el cual parece ser independiente del potencial aplicado. Comparando esta respuesta con la obtenida para el sistema  $10^{-4}$  M, analizada anteriormente, a pesar que en ambos casos se presenta un máximo de corriente, la forma de éstos es diferente como ya se había señalado antes (Figs. 11 y 12), para la concentración más baja la forma es más simétrica, que para los de la concentración  $10^{-2}$  M.

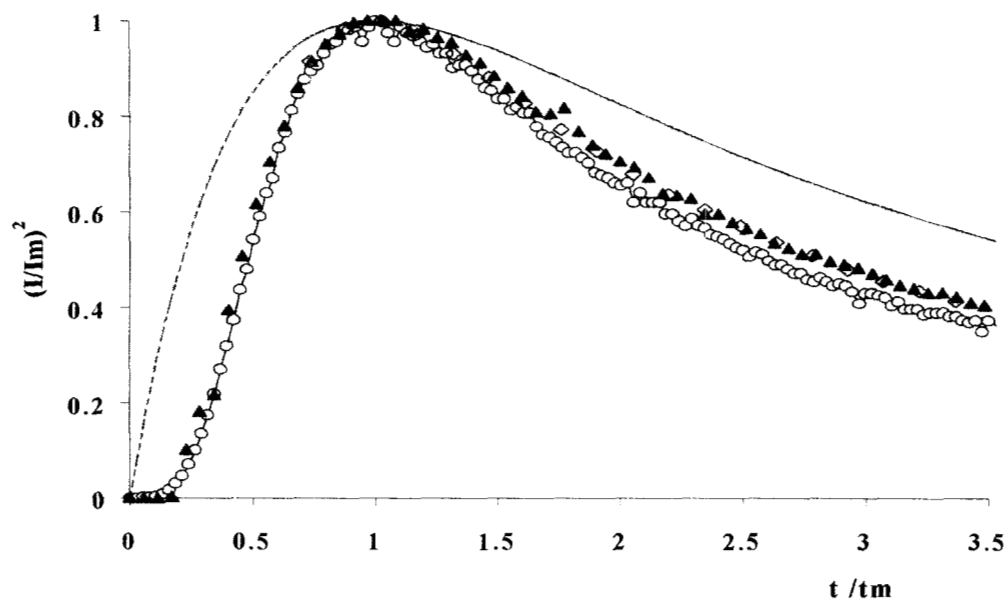


**Fig. 15** Familia típica de transitorios de corriente, obtenidos para el sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  /  $1.6$  M  $\text{NH}_3$ ,  $1$  M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , sobre un electrodo de carbón vítreo, aplicando diferentes pulsos de potencial

La respuesta que muestran los transitorios de corriente experimentales de la figura 15, son muy similares a los descritos por el modelo propuesto por Hills, Scharifker y Mostany [7,13,14]. Este modelo describe la cinética de formación, en los estados iniciales de los núcleos, para un crecimiento 3D, cuando la difusión de la especie electroactiva del seno de la solución hacia la interface es la etapa más lenta del proceso. Las ecuaciones detalladas y la descripción del modelo se presentaron en la sección 3.3.2.1.2.

En la figura 16, se muestra la comparación de los adimensionales, considerando los máximos de corriente ( $I_m$ ) y el tiempo correspondiente a este máximo ( $t_m$ ) de los transitorios de corriente experimentales para el sistema  $10^{-2}$  M de  $\text{Ag}(\text{I})$  y diferentes potenciales impuestos, con los teóricos obtenidos mediante las ecuaciones 8 y 9, en sus

casos límite de nucleación. La nucleación de plata sigue la respuesta predicha para una nucleación de tipo 3D progresiva controlada por la difusión de la especie electroactiva. Una vez identificado el proceso de nucleación, se calculan los parámetros A,  $N_0$  y D, utilizados para una descripción cuantitativa del electrodeposición. Todos los parámetros se calcularon empleando la metodología, descrita en [15,16]. En la tabla 5 se reportan estos valores. Se observa que la velocidad de nucleación y el número de sitios activos ( $N_0$ ) aumentan conforme el potencial es más catódico, los valores para el coeficiente de difusión son prácticamente constantes, para todos los potenciales aplicados y el orden de magnitud es el típico reportado para este parámetro. Estos valores están de acuerdo con los reportados previamente para procesos similares [15-17,24].



**Fig. 16** Curvas adimensionales teóricas correspondientes a la nucleación 3D instantánea (- - -) y progresiva (—), obtenidas por las ecuaciones 8 y 9. Se comparan los datos experimentales para el depósito de plata sobre carbón vítreo, correspondientes del sistema  $10^{-2}$  M  $Ag(NH_3)_2^+$ / 1.6 M  $NH_3$ , 1 M  $KNO_3$  a pH=11. Los potenciales aplicados son: ( $\diamond$ ) -0.1 V, ( $\circ$ ) -0.15 V, ( $\blacktriangle$ ) -0.2 V,

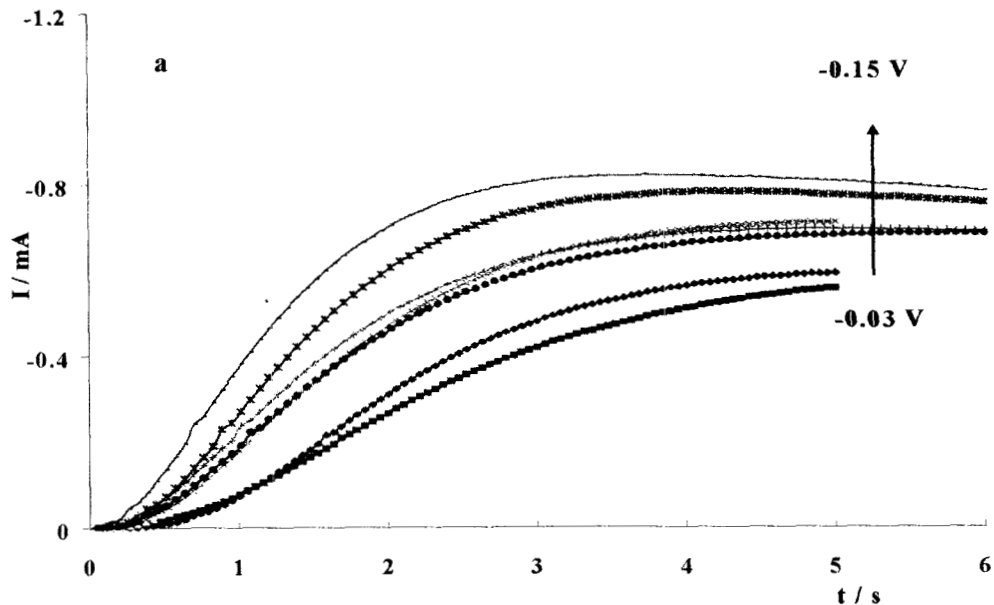
**Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos, de los transitorios experimentales de la fig. 15, considerando una nucleación progresiva 3D controlada por la difusión de la especie electroactiva, para el sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11**

<b>E / V vs. ESC</b>	<b>tm / s</b>	<b>Im x 10<sup>3</sup> / A cm<sup>-2</sup></b>	<b>A / s</b>	<b>No x 10<sup>-7</sup> / cm<sup>-2</sup></b>	<b>D x 10<sup>5</sup> / cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup></b>
-0.15	0.12	6.2	0.59	16.15	1.92
-0.170	0.08	7.5	0.76	25.75	1.90
-0.190	0.055	8.79	1.5	25.63	1.71
-0.20	0.562	9.76	2.87	21.07	1.85

**3.4.2.3.3. ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS DE CORRIENTE OBTENIDOS PARA EL SISTEMA  $10^{-1}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1  $\text{KNO}_3$  a pH=11**

**(Crecimiento 3D limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato)**

Los transitorios correspondientes al sistema de  $10^{-1}$  M y 0.3 M de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1  $\text{KNO}_3$  a pH=11, son totalmente diferentes a los obtenidos en las bajas concentraciones,( figura 17). Estos transitorios muestran un incremento de corriente hasta un cierto tiempo, para después llegar a un valor estacionario.

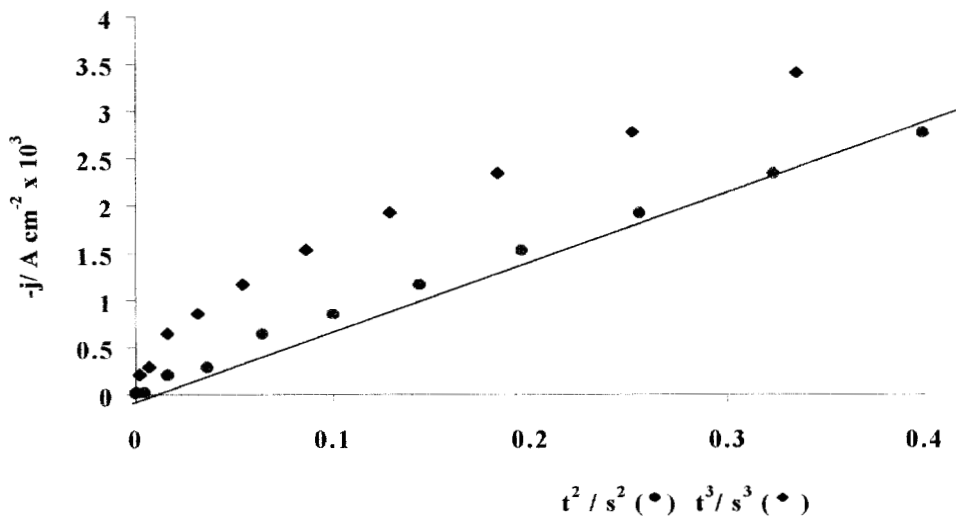


**Fig. 17** Familia típica de transitorios de corriente, obtenidos para el sistema  $10^{-1} \text{ M Ag(NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , sobre un electrodo de carbón vítreo, aplicando diferentes pulsos de potencial

Transitorios como los que se muestran en la figura 17, han sido reportados y descritos por el modelo propuesto por Armstrong [25,27] para un crecimiento de tipo 3D limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato (modelo descrito en la sección 3.3.2.1.3). Es importante mencionar que, el análisis de los transitorios para las bajas concentraciones, se realizaron mediante las ecuaciones normalizadas, adimensionales haciendo uso de la corriente máxima y del tiempo asociado a esa corriente. Los transitorios obtenidos para las altas concentraciones, no presentan máximo (fig. 17).

Para el análisis de estos transitorios se sigue una metodología diferente. Se asume que al inicio del transitorio de corriente, a tiempos muy cortos, menos de 1 s, no existe

traslape de los núcleos, así el proceso es menos complejo que el descrito por las ecuaciones correspondientes para este modelo [25,27] (10 y 11 sección 3.3.2.1.3). En este caso se comparan los transitorios de corriente experimentales, a tiempos cortos, con los obtenidos teóricamente, mediante la relación de  $j$  vs  $t^2$  y  $t^3$  para la nucleación instantánea y progresiva, respectivamente ( fig. 18). De la figura 18, se observa que los puntos experimentales siguen la tendencia descrita para la nucleación instantánea. Por lo tanto el tipo de nucleación asociada a los transitorios, obtenidos a altas concentraciones de Ag(I), es 3D instantánea, limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato.



**Fig. 18** Representación de la densidad de corriente ( $j$ ) vs  $t^2$  y  $t^3$ , los datos corresponden a la parte inicial del transitorio experimental obtenido a  $-0.150 \text{ V}$  ( fig. 17) para el sistema  $10^{-1} \text{ M Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ .

Después de establecer el tipo de nucleación y crecimiento para el sistema de  $10^{-1}$  M Ag(I), los parámetros  $k_1^2 N_0 k_g'$  se calcularon para los diferentes potenciales aplicados y se reportan en la tabla 6. La constante  $k_g'$ , está asociada al crecimiento perpendicular de los núcleos sobre el sustrato y se estimó tomando en cuenta la ecuación 14, donde  $I_m$  corresponde a la corriente, en condiciones de estado estacionario (meseta de corriente en los transitorios de la fig. 17) y se puede estimar independientemente del tipo de nucleación que se presente. Los valores de  $k_g'$  son similares a los reportados en la literatura [25]

$$I_m = zFk_g' \quad 14$$

**Tabla 6. Parámetros cinéticos obtenidos de los transitorios experimentales correspondientes a la figura 17, para el sistema  $10^{-1}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, siguiendo el modelo para una nucleación instantánea 3D controlada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato.**

E/ V vs. ESC	$I_m \times 10^2 /$ $\text{Acm}^{-2}$	$k_1^2 N_0 k_g' \times 10^{10} /$ $\text{mol}^3 \text{cm}^{-8} \text{s}^{-3}$	$k_g' \times 10^7 /$ $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
-0.03	0.77	0.39	0.80
-0.05	0.84	0.36	0.87
-0.07	0.96	0.71	1.00
-0.09	1.01	0.81	1.05
-0.10	1.10	1.18	1.14
-0.11	0.95	0.84	0.99
-0.12	0.98	0.94	1.01
-0.15	1.15	1.24	1.19

Los casos hasta aquí analizados, muestran la gran influencia que tiene la concentración de la especie electroactiva, sobre el tipo de nucleación y crecimiento en las etapas iniciales de la electrocristalización. Para la concentración más baja ( $10^{-4}$  M) se presenta un crecimiento 2D progresivo, limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato (monocapa). Para la concentración  $10^{-2}$  M (intermedia), el crecimiento es 3D, limitada por difusión y para concentraciones mayores, el crecimiento es 3D, instantánea limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato. De estos resultados se observa como la cantidad de especie electroactiva rige el tipo de crecimiento, desde la formación de monocapas hasta un crecimiento tridimensional (más de una monocapa). Se observa de manera clara la transición, de un tipo de crecimiento a otro, por el cambio de concentración. ¿Será posible evidenciar en un mismo transitorio de corriente la transición del crecimiento 2D a un crecimiento 3D ?. En la literatura, no se reportan transiciones sobre electrodos policristalinos, para una misma interface electrodo/electrolito. A continuación se presenta el análisis correspondiente a una concentración de Ag(I) entre  $10^{-4}$  M y  $10^{-2}$  M, las cuales presentan una nucleación 2D a una 3D.

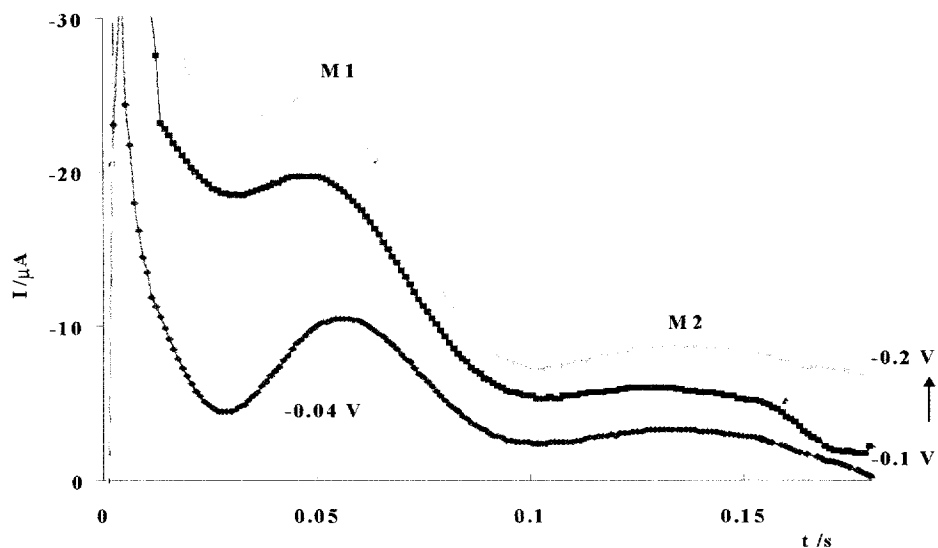


### 3.4.2.4 CARACTERIZACIÓN DE TRANSICIONES 2D-2D Y 2D –3D

#### 3.4.2.4.1 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS OBTENIDOS EN EL SISTEMA $10^{-3}$ M $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M $\text{NH}_3$ , 1KNO<sub>3</sub> a pH = 11

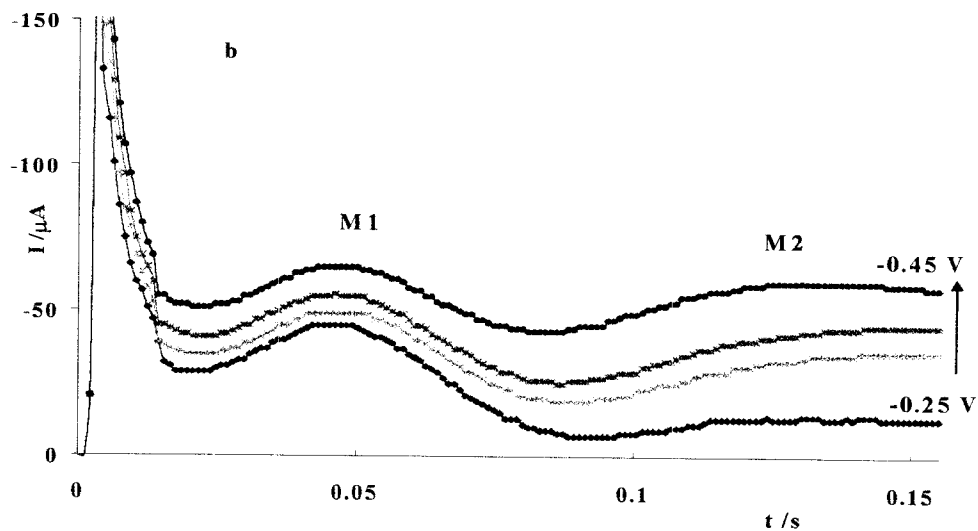
Los transitorios de corriente mostrados en la figura 19a, corresponden a potenciales aplicados de  $-0.1$  a  $-0.2$  V para el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1KNO<sub>3</sub> a pH = 11. A través de la misma respuesta transitoria de corriente, se presentan máximos y mínimos, para tiempos específicos. A tiempos muy cortos (0.02 s) se presenta un máximo de corriente, el cual corresponde a la carga de la doble capa. Cuando el tiempo está entre 0.04 y 0.08 s, se forma el máximo M1. El máximo de corriente (M2) se muestra para tiempos arriba de 0.1 s.

Transitorios obtenidos, que presentan formas complejas, como los mostrados en la figura 19a (un transitorio de corriente presenta más de un máximo), no han sido reportados para el electrodeposición de metales sobre sustratos policristalinos. Con la finalidad de comprobar que las respuestas obtenidas se debían exclusivamente al sistema estudiado, se amplió catódicamente el intervalo de pulsos de potencial aplicado, las respuestas para potenciales de  $-0.25$  a  $-0.45$  V, se muestran en las figuras 19b.



**Fig. 19a** Familia típica de transitorios de corriente, obtenidos para el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  /  $1.6$  M  $\text{NH}_3$ ,  $1$  M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , sobre un electrodo de carbón vítreo, aplicando diferentes pulsos de potencial

Los transitorios correspondientes a potenciales aplicados en el intervalo de  $-0.25$  a  $-0.45$  V vs.ESC (figura 19b), muestran un comportamiento muy distinto a los obtenidos en potenciales aplicados menos negativos. Se observa, para tiempos cortos, el incremento de corriente, correspondiente a la carga de la doble capa. A tiempos entre  $0.04$  a  $0.08$  s se muestra un máximo ( M1). Cuando el tiempo es mayor que  $0.1$  s se presenta una meseta M2.



**Fig. 19b** Familia típica de transitorios de corriente, obtenidos para el sistema  $10^{-3} \text{ M Ag(NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , sobre un electrodo de carbón vítreo, aplicando diferentes pulsos de potencial

Debido a que la forma de los transitorios, obtenidos para este sistema ( $10^{-3} \text{ M Ag(I)}$ ) depende fuertemente del potencial impuesto al electrodo, el análisis correspondiente, para describir el tipo de nucleación y crecimiento, se realiza tomando en cuenta lo anterior (potenciales bajos y potenciales intermedios).

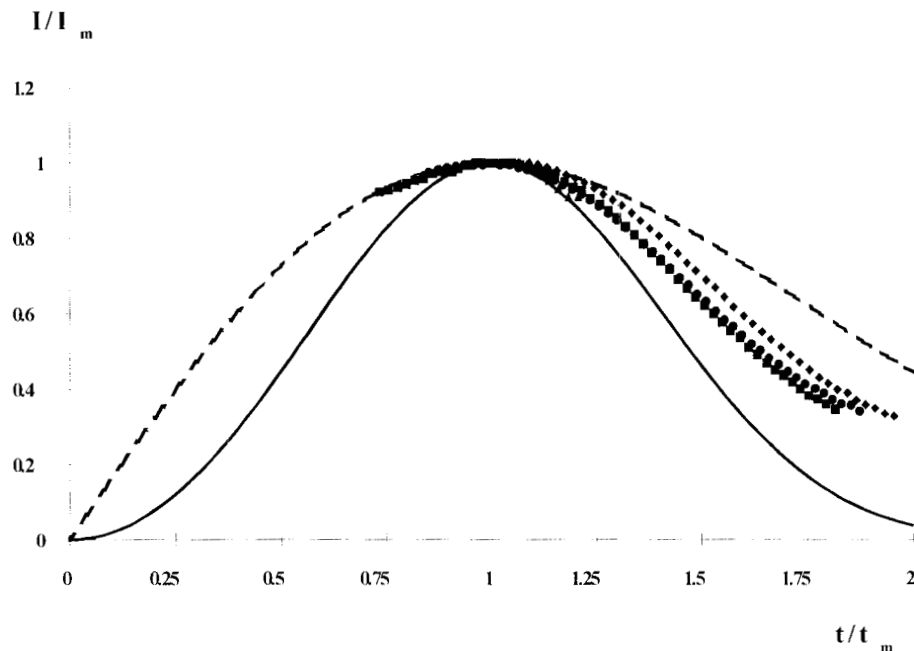
### **3.4.2.4.1.1 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS, OBTENIDOS A PULSOS DE POTENCIAL DE $-0.1$ A $-0.2$ V vs. ESC**

#### **(Transición 2D-2D)**

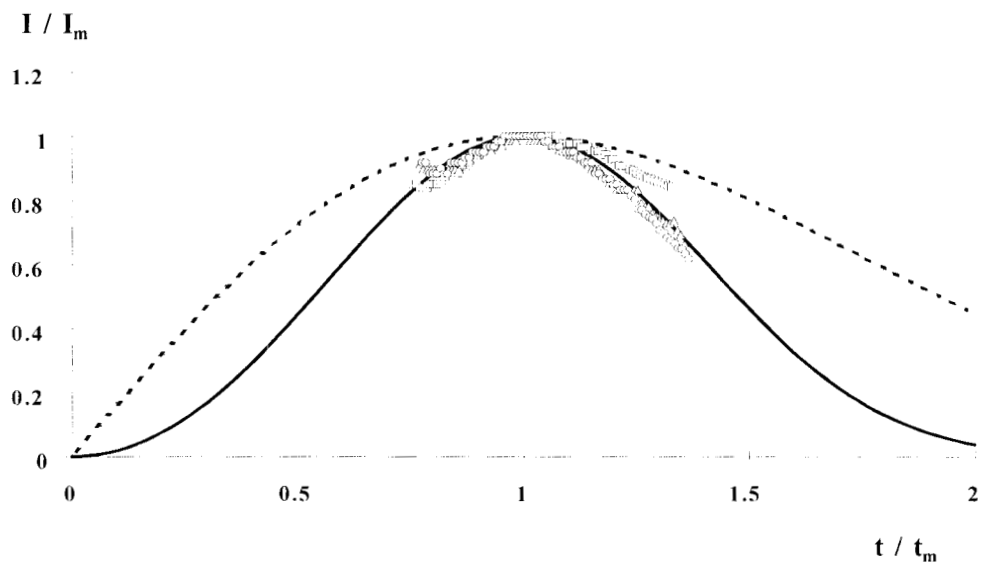
La forma de los máximos M1 y M2, presentes en los transitorios de la figura 19a, sugieren que éstos pueden ser descritos por el modelo de Bewick [8], para un crecimiento 2D, donde la etapa limitante del proceso es la incorporación de los adátomos al centro del crecimiento, se analiza cada uno de los máximos (M1 y M2), mediante este modelo.

El análisis de los transitorios, para los casos de nucleación instantánea y progresiva mediante este modelo ya se describió en la sección 3.3.2.2, ( sistema de  $10^{-4}$  M de Ag(I)). Las ecuaciones se presentan en esa sección, tanto para los casos límite de nucleación como para las ecuaciones normalizadas de los adimensionales.

Para iniciar el diagnóstico se utilizan los máximos de corriente y tiempo respectivos de este sistema. En la figura 20a (M1) y 20b (M2), se comparan los adimensionales teóricos con los respectivos adimensionales experimentales. Se observa para M1 (fig. 20a) que los transitorios experimentales caen entre los dos casos límite de nucleación. Para M2 (fig. 20b) los datos experimentales se describen muy bien por una nucleación 2D progresiva.



**Fig. 20a** Curvas adimensionales teóricas correspondientes a la nucleación instantánea (---) y progresiva (—). Se comparan los datos experimentales, para M1 (Fig. 19a) obtenidos en el intervalo de potencial de  $-0.1$  a  $-0.2$  V, para el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ /  $1.6$  M  $\text{NH}_3$ ,  $1$  M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH}= 11$ . ( $\blacklozenge$ )  $-0.1$  ( $\bullet$ )  $-0.15$  ( $\blacksquare$ )  $-0.2$  V



**Fig. 20b** Curvas adimensionales teóricas correspondientes a la nucleación instantánea (---) y progresiva (—). Se comparan los datos experimentales, para M2 (Fig. 19a) obtenidos en el intervalo de potencial de  $-0.1$  a  $-0.2$  V, para el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ /  $1.6$  M  $\text{NH}_3$ ,  $1$  M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH}= 11$ . ( $\circ$ )  $-0.1$  ( $\triangle$ )  $-0.15$  ( $\square$ )  $-0.2$  V

De los resultados anteriores se puede decir que para potenciales bajos aplicados al electrodo ( -0.1 a -0.2 V vs.ESC), la nucleación de plata sobre carbón vítreo se lleva a cabo mediante una transición 2D progresiva (M1) a 2D progresiva (M2). Este tipo de transitorios han sido reportados por Frank-Van der Merwe [35], para el depósito capa por capa. En este modelo se propone una ecuación general que describe el comportamiento completo los transitorios mostrados en la figura 19a, que continuación se describe de manera simplificada.

Se propone que la zona inicial de la corriente, correspondiente a la carga de la doble capa se describe por el modelo de adsorción-desorción tipo Langmuir ( $I_{dl}$ ), propuesto por Hölzle [35-37].

$$I_{dl} = k_1 \exp(-k_2 t) \quad 15$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  son constantes y  $k_1 = k_2 q_{ads}$  ( $q_{ads}$  = carga de la adsorción)

Así la corriente total de cada transitorio (fig.19a) se puede describir como la suma de tres contribuciones ( ecuación 16).

$$I_{total} = I_{dl} + I_{2DP} (M1) + I_{2DP}(M2) \quad 16$$

donde  $I_{dl}$  es la densidad de corriente asociada a la carga de la doble capa,  $I_{2DP} (M1)$  es la densidad de corriente debida a la nucleación progresiva 2D en el máximo M1 y  $I_{2DP} (M2)$

es la densidad de corriente asociada al crecimiento 2D progresivo en el máximo M2. La nucleación 2D progresiva se describe por la ecuación siguiente:

$$j_{\text{progresiva}} = \frac{\pi n F M h A N_o k_g^2 t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi A N_o M^2 k_g^2 t^3}{3\rho^2}\right) \quad 17$$

el tiempo al cual se presenta la corriente máxima se define en la ecuación 18:

$$t_m = \left(\frac{2\rho^2}{\pi M^2 A N_o k_g^2}\right)^{1/3} \quad 18$$

la corriente máxima está dada por :

$$I_m = zF \left(\frac{4\pi A N_o k_g^2 \rho}{M}\right)^{1/3} h \exp\left(-\frac{2}{3}\right) \quad 19$$

el producto  $I_m t_m$  queda dado por :

$$I_m t_m = \frac{2zF\rho h \exp\left(-\frac{2}{3}\right)}{M} \quad 20$$

los parámetros involucrados en las ecuaciones 17-20, se han descrito en las secciones previas. Con las ecuaciones 18 y 19 se estiman los parámetros cinéticos  $A N_o k_g$  y se reportan en las tablas 7 y 8 para M1 y M2 respectivamente ( fig. 19a).

**Tabla 7. Parámetros cinéticos, para la nucleación 2D progresiva de plata, correspondientes al máximo M1, del sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH}= 11$ .**

E/ V vs. ESC	$t_m$ / s	$I_m$ / mA $\text{cm}^{-2}$	$\text{ANok}_g^{2a}$ / $\text{mol}^2\text{cm}^{-6} \text{s}^{-3}$	$\text{ANok}_g^{2b}$ / $\text{mol}^2\text{cm}^{-6} \text{s}^{-3}$
-0.1	0.065	0.22	21.69	21.26
-0.150	0.058	0.26	29.55	28.97
-0.2	0.056	0.3	32.95	32.31

**Tabla 8. Parámetros cinéticos, para la nucleación 2D progresiva de plata, correspondientes al máximo M2, del sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH}= 11$ .**

E/ V vs. ESC	$t_m$ / s	$I_m$ / mA $\text{cm}^{-2}$	$\text{ANok}_g^{2a}$ / $\text{mol}^2\text{cm}^{-6} \text{s}^{-3}$	$\text{ANok}_g^{2b}$ / $\text{mol}^2\text{cm}^{-6} \text{s}^{-3}$
-0.1	0.128	0.085	2.85	2.80
-0.150	0.1298	0.092	2.79	2.73
-0.2	0.132	0.120	2.62	2.57

Los valores reportados en las tablas 7 y 8, se estimaron con las ecuaciones 18 (a) y 19 (b), para M1 y M2

Para la tabla 7, el valor de los parámetros ( $\text{ANok}_g^2$ ) depende del potencial aplicado, es mayor a potenciales más negativos. Los valores para un mismo potencial son muy similares entre ellos, cuando son estimados a partir de  $I_m$  y  $t_m$  experimentales (Ec. 18 y 19). Esto reafirma la validez del modelo.

La tabla 8 muestra que el valor del producto de  $\text{ANok}_g^2$ , es prácticamente del mismo orden de magnitud, cuando se estiman tanto por  $I_m$  y  $t_m$ . Sin embargo el valor del



producto de estos parámetros, al compararlos con los de la tabla 7, correspondientes al máximo M1, son considerablemente menores, para los potenciales analizados. Esto podría indicar que una vez crecidos los núcleos en M1, la velocidad de crecimiento de los núcleos de plata es menor en M2.

Por otra parte sustituyendo en la ecuación 16 ( que corresponde al modelo propuesto por Frank-Van der Merwe) los términos correspondientes (Ec. 15 y 17) se obtiene la ecuación 21 la cual es la versión extensa de la 16. Para obtener la respuesta total de los transitorios de corriente teóricos se realiza un ajuste no-lineal de la ecuación 21.

$$I = k_1 \exp(-k_2 t) + \frac{n\pi F M h_1 A_1 N_{O_1} k_{g1}^2 t^2}{\rho} \times \exp\left(-\frac{\pi F M^2 A_1 N_{O_1} k_{g1}^2 t^3}{3\rho^2}\right) \quad 21$$

$$+ \frac{n\pi F M h_2 A_2 N_{O_2} k_{g2}^2 t^2}{\rho} \times \exp\left(-\frac{\pi F M^2 A_2 N_{O_2} k_{g2}^2 t^3}{3\rho^2}\right)$$

En la figura 21, se muestra, a manera de ejemplo, el resultado del ajuste, por la ecuación 21, de un transitorio obtenido a un potencial aplicado de  $-0.150$  V. Se observa que el transitorio experimental y el teórico se ajustan adecuadamente. Es importante mencionar que las contribuciones individuales a la corriente total, se traslapan, principalmente para el máximo M1. Este acoplamiento de procesos podría ser la causa por la cual los adimensionales experimentales correspondientes a M1 se presenten en la zona intermedia de nucleación instantánea y progresiva. Por otra parte el máximo M2 no se ve afectado por

el acoplamiento de procesos de la carga de la doble capa, pero sí muestra la influencia del proceso M1, en sus estados iniciales de crecimiento. En las tablas 9, 10 y 11 se reportan los parámetros cinéticos, obtenidos en los ajustes no-lineales para M1, M2 y dl, respectivamente.

Los valores reportados para  $ANok_g$ , en la tabla 7 y 9 son distintos, la discrepancia entre estos valores se debe posiblemente a la influencia de los procesos vecinos sobre M1. Por otra parte, los valores para  $ANok_g$ , correspondientes a M2, (tablas 8 y 10) son similares, mostrando con esto que a pesar que el estado inicial se ve afectado por el traslape con M1, esto no influye de manera considerable sobre el proceso en M2.

La ventaja del ajuste no-lineal es que permite estimar los valores de  $N_0$ ,  $A$  y  $k_g$  por separado. El acceso a estos valores no es posible mediante las ecuaciones 18 y 19, con los cuales sólo se puede estimar en producto de ellos.

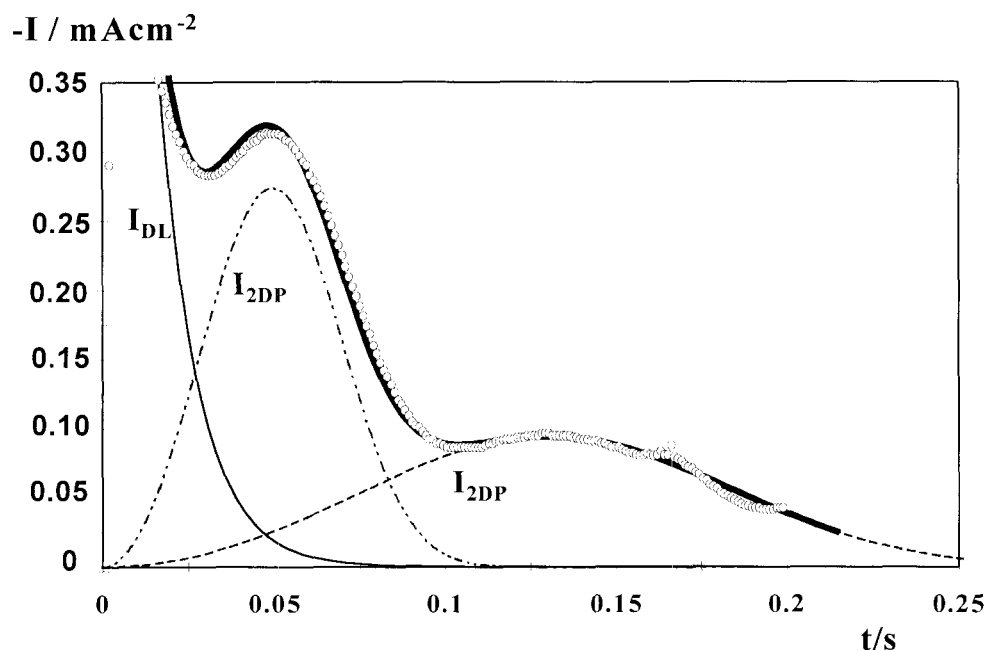


Fig. 21 Comparación entre la corriente total, del un transitorio experimental (-0.150 V) y el transitorio teórico, para la transición 2D-2D. Las contribuciones a la corriente total del transitorio, de la carga de la doble capa ( $I_{DL}$ ) y de los dos procesos consecutivos de nucleación progresiva 2D, se muestran en la figura.

Tabla 9. Parámetros cinéticos de un ajuste no-lineal de la ecuación 21, a los transitorios de la figura 19a, para el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11.

E / V vs. ESC	2DP (M1)			
	$A_1 \times 10^3 / \text{s}^{-1}$	$N_{o1} \times 10^{-10} / \text{cm}^{-2}$	$k_{g1} \times 10^4 / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	$A_1 N_{o1} k_{g1}^2 / \text{mol}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-3}$
-0.10	9.0	2.0	5.1	46.8
0.15	10.0	2.0	5.0	50.0
-0.20	9.0	2.0	5.1	46.0

**Tabla 10. Parámetros cinéticos de un ajuste no-lineal de la ecuación 21, a los transitorios de la figura 19a, para el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11.**

E / V vs. ESC	2DP (M2)			
	$A_1 \times 10^3 / \text{s}^{-1}$	$N_{O_1} \times 10^{-7} / \text{cm}^{-2}$	$k_{g2} \times 10^3 / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	$A_2 N_{O_2} k_{g2}^2 / \text{mol}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-3}$
-0.10	1.5	2.5	9.0	3.03
-0.15	1.85	2.20	8.2	2.73
-0.20	1.45	2.5	8.	2.32

**Tabla 11. Parámetros cinéticos de un ajuste no-lineal de la ecuación 21, a los transitorios de la figura 19a, del sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH= 11.**

E / V vs. ESC	dl	
	$k_1 \times 10^4 / \text{Acm}^{-2}$	$k_2 \text{ s}^{-1}$
-0.10	8.0	65.0
-0.15	15.0	88.0
-0.20	13.0	74.0

### 3.4.2.4.1.2 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS

#### OBTENIDOS A PULSOS DE $-0.25$ a $-0.45$ V vs. ESC

#### (Transición 2D-3D)

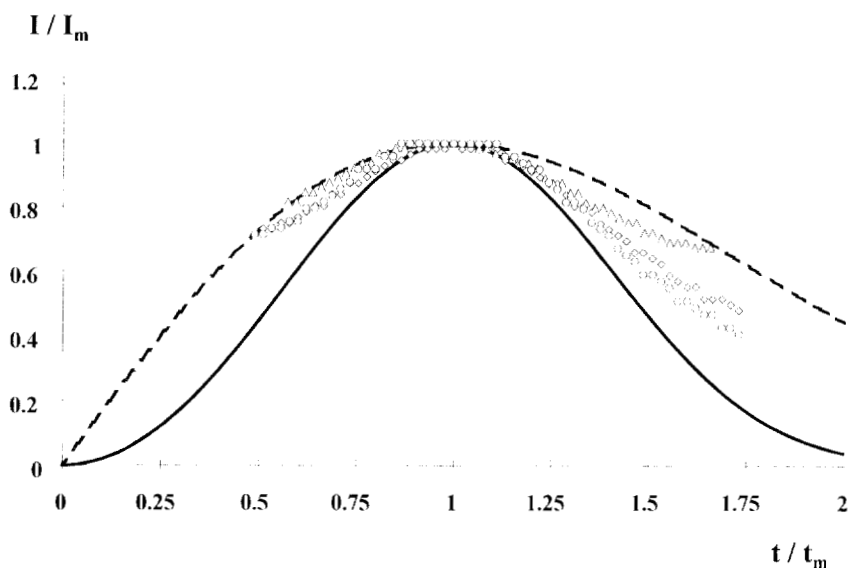
En la figura 19b, la forma de M1, sugiere que puede ser analizado, mediante la teoría de Bewick [5], para un crecimiento 2D, de manera similar al máximo M1, de la figura 19a anteriormente presentado. Las ecuaciones que describen este modelo fueron ya presentadas. De este modo en la figura 22, se muestran los adimensionales teóricos de los casos límites de nucleación y los experimentales correspondientes al intervalo de potencial de  $-0.25$  a  $-0.45$  V. Se observa que los transitorios experimentales caen entre la nucleación instantánea y la progresiva. Los parámetros cinéticos  $ANok_g$  se evalúan a partir de las ecuaciones 18 y 19, considerando que la nucleación es progresiva, ya que los datos experimentales tienden más a este tipo de nucleación.(ver tabla 12).

**Tabla 12. Parámetros cinéticos, para la nucleación 2D progresiva de plata, correspondientes al máximo M1, del sistema  $10^{-3}$  M  $Ag(NH_3)_2^+$  / 1.6 M  $NH_3$ , 1M  $KNO_3$  a pH= 11. Potenciales intermedios.**

E/ V vs. ESC	tm / s	I <sub>m</sub> / mA cm <sup>-2</sup>	ANok <sub>g</sub> <sup>2a</sup> / mol <sup>2</sup> cm <sup>-6</sup> s <sup>-3</sup>	ANok <sub>g</sub> <sup>2b</sup> / mol <sup>2</sup> cm <sup>-6</sup> s <sup>-3</sup>
-0.25	0.045	0.63	65.84	64.54
-0.350	0.046	0.69	61.24	60.04
-0.400	0.051	0.77	44.73	43.86
-0.450	0.048	0.91	53.93	52.87

Los valores reportados en las tablas 12, se estimaron con las ecuaciones 18 (a) y 19 (b).

Es importante hacer notar que las constantes relacionadas a los procesos de nucleación estimadas, parecen disminuir a potenciales más catódicos. Este comportamiento anómalo podría deberse a que se considera una nucleación progresiva y los adimensionales experimentales se encuentran entre los casos límite.



**Fig. 22 Comparación de los transitorios de corriente experimentales, en coordenadas adimensionales, para M1 (Fig. 19b) con los adimensionales teóricos correspondientes al los casos límite de nucleación instantánea (----) y progresiva (—). (O) -0.35, (◊) -0.40 (Δ) -0.45 V**

En la figura 19b, se observa una zona de corriente estacionaria, identificada en la figura como la meseta M2, este transitorio se analizó mediante el modelo propuesto por Armstrong, Fleischmann y Thirsk [4]. El modelo describe una nucleación tridimensional progresiva ó instantánea, limitada por la incorporación de adátomos a la red y toma en cuenta el traslape en el crecimiento de núcleos con una geometría específica ( conos rectos-circulares). Las ecuaciones para esta teoría se describieron en la sección 3.3.2.1.3, por lo

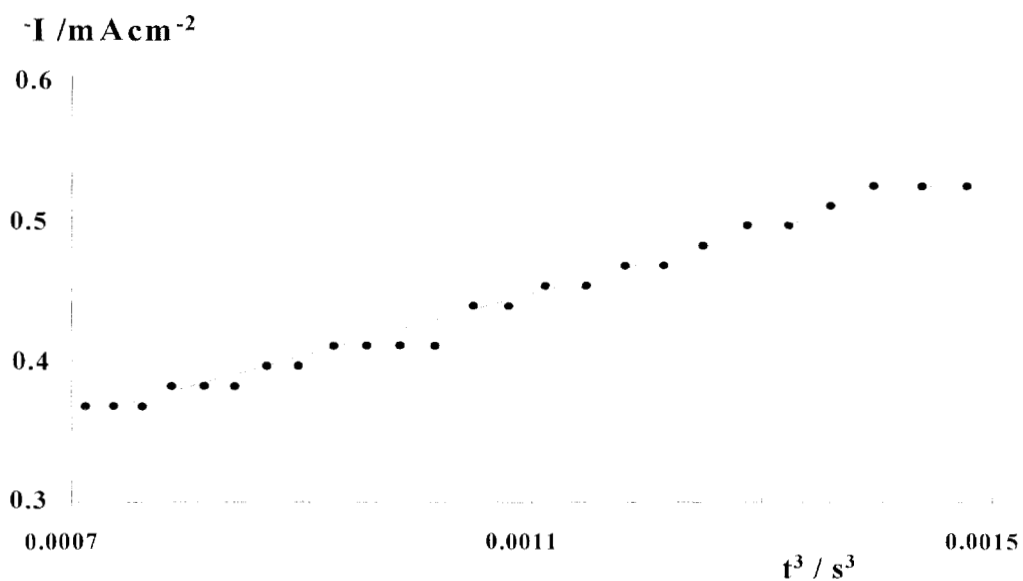
tanto aquí se aplica la misma metodología y criterios, para el diagnóstico de los transitorios experimentales correspondientes a la meseta M2. En la figura 23, se presenta I vs.  $t^3$ , a un transitorio obtenido a un potencial de  $-0.4$  V, a manera de ejemplo. Se observa que los datos experimentales son lineales con  $t^3$ , lo que indica que el depósito de plata sobre carbón vítreo, bajo estas condiciones experimentales, se lleva a cabo por una nucleación 3D progresiva. En la tabla 13 se reportan los valores de las constantes de crecimiento para la nucleación 3D, utilizando el método propuesto por Armstrong, definido por la ecuación 22, correspondiente a la nucleación progresiva.

$$j_{\text{progresiva}} = nFk'_g \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\pi M^2 k_1^2 A N o t^3}{3\rho^2}\right) \right] \quad 22$$

los parámetros de esta ecuación fueron descritos en secciones anteriores. En el estado inicial del transitorio la corriente aumenta rápidamente, posteriormente se llega a un estado estacionario de corriente. El valor del transitorio de corriente en condiciones estacionarias ( la corriente en la meseta) está dada por la ecuación 14. donde  $k'_g$  es la constante de velocidad de crecimiento vertical, con esta ecuación se estima el valor de  $k'_g$ .

**Tabla 13. Constantes de velocidad de crecimiento en dirección perpendicular a la superficie de carbón vítreo, estimada para diferentes potenciales de la meseta M2 (fig. 19b)**

E/ V vs. ESC	Im / mA cm <sup>-2</sup>	k <sub>g</sub> ' x 10 <sup>9</sup> / mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
-0.25	0.18	1.87
-0.350	0.51	5.3
-0.40	0.64	6.6
-0.45	0.84	8.7



**Fig. 23 Dependencia lineal de I vs.  $t^3$ , obtenida para el transitorio de corriente de  $-0.40$  V de la figura 19b. I corresponde a la parte inicial de la corriente, antes de la corriente estacionaria.**

Para los transitorios obtenidos a potenciales de  $-0.25$  a  $-0.45$ , se ha mostrado que en cada uno de ellos se definen dos crecimientos y nucleaciones consecutivas (2D-3D



progresivas). Para describir cuantitativamente los transitorios de corriente totales que presentan una transición 2D-3D, es necesario desarrollar la ecuación siguiente:

$$I = I_{dl} + I_{2DP} (MI) + I_{3DP} (M2) \tag{23}$$

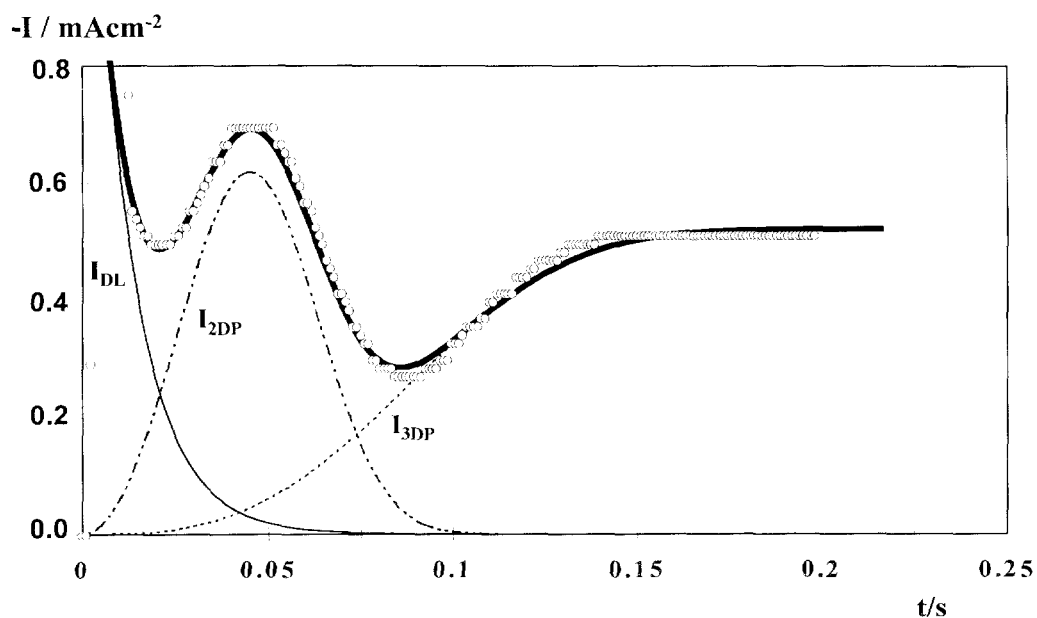
donde los términos de I se refieren a las contribuciones de la carga de la doble capa (dl), al crecimiento bidimensional progresivo (2DP) y al crecimiento tridimensional progresivo (3DP), respectivamente, tomando en consideración los modelos que describen cada una de estas nucleaciones se tiene (ecuación 24):

$$I = k \exp(-k_2 t) + \frac{\pi n F M h_1 A_1 N_{o1} k_1^2 t^2}{\rho} \times \exp\left(-\frac{\pi M^2 A_1 N_{o1} k_1^2 t^3}{3\rho^2}\right) \tag{24}$$

$$+ n F k_g \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\pi M^2 A_3 N_{o3} k_3^2 t^3}{3\rho^2}\right) \right]$$

siguiendo la metodología detallada en la sección 3.3.2.2.1.2, para la transición 2D-2D, los transitorios de corriente experimentales de la figura 19b se describen cuantitativamente y en la figura 24 se muestra, a manera de ejemplo, el ajuste de un transitorio de corriente experimental obtenido a un potencial aplicado de -0.35 V y un transitorio teórico calculado por la ecuación 24. Se confirma que el proceso de electrocristalización de plata consta de dos etapas de nucleación con traslape durante el curso de nucleación y crecimiento. El

proceso 2DP (M1) se traslapa con los procesos vecinos de  $I_{dl}$  y  $I_{3DP}$ . El proceso 3DP tiene la influencia, desde tiempos muy cortos, de  $I_{dl}$ , y de 2DP, pero la contribución de  $I_{dl}$  es pequeña que no afecta de manera considerable a este proceso, pero el proceso 2DP se traslapa de manera considerable al inicio del proceso 3DP. En las tablas 14 y 15 se reportan los valores de los parámetros cinéticos estimados empleando el ajuste no-lineal ( un método diferente al empleado para estimar los valores de las tablas 12 y 13). Comparando los valores de A y No de las tablas 14 y 15 se observa una gran diferencia entre ellos, lo cual es lógico dado que cambia el tipo de crecimiento de 2D a 3D y estos parámetros son los más afectados.



**Fig. 24 Comparación de un transitorio teórico de corriente, obtenido por ajuste no-lineal de la ecuación 24, con un transitorio de corriente experimental, correspondiente a  $-0.350$  V de potencial aplicado. Se muestran las contribuciones, por separado de  $I_{dl}$ ,  $I_{2DP}$  y  $I_{3DP}$ .**

Comparando las tablas 12 y 14, correspondientes al proceso 2DP, se observa que el valor del producto  $ANok_g^2$  es prácticamente del mismo orden de magnitud en ambos casos, esto indica que a pesar que este proceso recibe la influencia de dos procesos vecinos, su cinética no se ve afectada.

Por otra parte comparando la tablas 13 y 15, correspondientes al proceso 3DP, se observa que el valor de la constante de velocidad,  $k_g$ , es prácticamente del mismo orden de magnitud, para un mismo potencial. Esto confirma que aunque el proceso 3DP, tiene la influencia, en su estado inicial del proceso 2DP, este hecho no afecta su crecimiento, lo que indica la validez del modelo, dado que el valor de  $k_g$ , en la tabla 13 fue estimado considerando el valor de la corriente de meseta; y como se muestra en la figura 24, cuando se presenta la meseta del transitorio, no existe traslape con otro proceso.

**Tabla 14. Parámetros cinéticos de un ajuste no-lineal de la ecuación 24, a los transitorios de la figura 19b.**

E / V vs. ESC	2DP (M1)			
	$A_1/s^{-1}$	$No_1 \times 10^{-10}/cm^{-2}$	$k_g^2 \times 10^5/mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$	$A_1Nok_g^2/mol^2\ cm^{-6}\ s^{-3}$
-0.25	3.9	2.38	8.5	67.06
0.35	3.6	2.20	8.4	55.88
-0.40	4.5	2.38	8.2	72.01
-0.45	4.0	2.38	8.4	67.17

**Tabla 15. Parámetros cinéticos de un ajuste no-lineal de la ecuación 24, a los transitorios de la figura 19b.**

E/ V vs ESC	3DP (M2)				dl	
	$A_3 \times 10^4 /$ $s^{-1}$	$NO_3 \times 10^{-8} /$ $cm^{-2}$	$k_{g3}^2 \times 10^5 /$ $mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$	$k_g \times 10^9 /$ $mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$	$k_1 \times 10^4 /$ $A\ cm^{-2}$	$k_2 /$ $s^{-1}$
-0.25	6.0	1.4	10.0	2.0	18.0	106
-0.35	6.0	1.4	9.3	6.9	19.0	85
-0.40	8.0	1.4	8.1	7.4	15.0	88
-0.45	10.0	1.4	9.3	9.0	18.0	68

En esta sección se ha mostrado la manera de analizar transitorios de corriente que presentan una forma compleja. La presencia de dos máximos ó mesetas, se han asociado a la presencia de nucleaciones sucesivas (2DP-2DP) con el mismo tipo de crecimiento ó crecimientos sucesivos con el mismo tipo de nucleación (2DP-3DP). Estas transiciones se observan cuando se cambian los potenciales impuestos al electrodo, mientras la composición química del sistema es constante. El hecho que a está composición del sistema ( $10^{-3}$  M Ag(I)), sea posible observar transiciones en el mecanismo de depósito de plata, sugiere que durante el proceso de electrocristalización, existe una evolución en la nucleación y crecimiento de los núcleos en su etapa inicial de formación, conforme las condiciones energéticas interfaciales se modifican.

Las tablas 17 y 18 resumen los resultados obtenidos para el estudio de la electrocristalización de plata sobre el carbón vítreo en función de la concentración de la especie electroactiva. Para las concentraciones de  $10^{-4}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  M, se presenta sólo un

mecanismo de nucleación y crecimiento. Esto es un comportamiento típico y comúnmente reportado en la literatura para estudios de electrocristalización. Para el caso donde la concentración de la especie electroactiva es  $10^{-3}$  M, se observa que para un mismo pulso de potencial los transitorios de corriente muestran la presencia de dos tipos de crecimiento que ocurren a través del tiempo de perturbación. ¿Será posible observar cambios de nucleación y crecimiento, en los sistemas de  $10^{-4}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  M, aplicando potenciales más catódicos? ¿De qué depende la presencia de transiciones, es exclusiva de la composición del sistema  $10^{-3}$  M? ¿La evidencia de nucleaciones y crecimientos sucesivos están siempre ligados a la forma compleja del transitorio de corriente?

**Tabla 17. Diferentes tipos de nucleación y crecimiento, obtenidos del análisis de los transitorios de corriente, correspondientes al depósito de plata, a partir de los sistemas con diferente concentración de Ag(I)/ 1.6 M NH<sub>3</sub>, 1M KNO<sub>3</sub> a pH=11**

[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] / M	Tipo de nucleación	Crecimiento	Condiciones Energéticas
$10^{-4}$	Progresiva	2D limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato	-0.1 a -0.25 V
$10^{-2}$	Progresiva	3D limitada por la difusión de la especie electroactiva a la superficie del electrodo	-0.1 a -0.20 V
$10^{-1}$	Instantánea	3D limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato	-0.03 a -0.25 V

**Tabla 18. Diferentes tipos de nucleación y crecimiento, obtenidos del análisis de los transitorios de corriente, que presentan transiciones 2D-2D y 2D-3D correspondientes al depósito de plata, a partir del sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11**

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ / M	Tipo de nucleación	Crecimiento	Condiciones Energéticas
$10^{-3}$	M1 y M2 Progresiva	2D-2D limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato	-0.1 a -0.20 V
$10^{-3}$	M1 y M2 Progresiva	2D-3D limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato	-0.25 a -0.45 V

Con la finalidad dar una respuesta a las preguntas anteriores, en la próxima sección se muestran los resultados obtenidos cuando se aplican potenciales más catódicos, en cada uno de los sistemas.

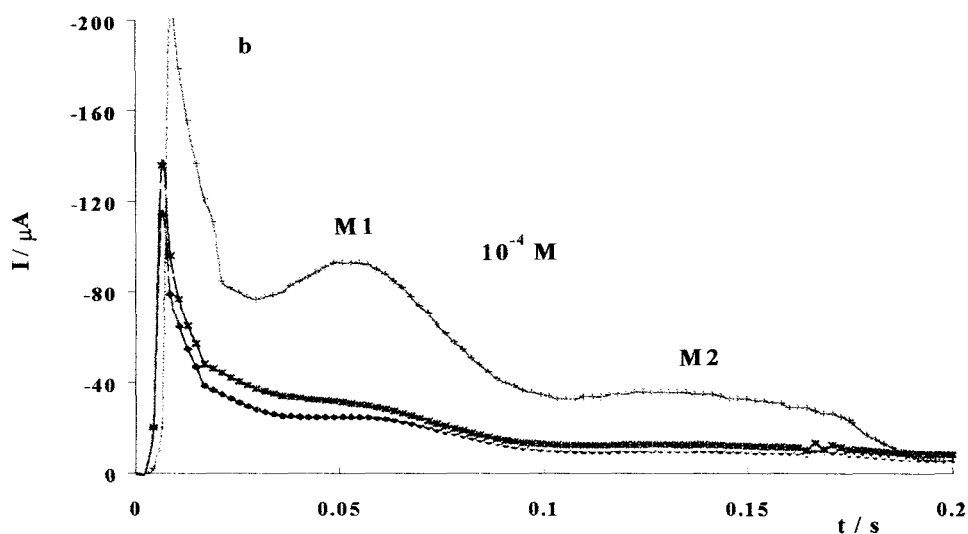
### **3.4.2.5 EFECTO DEL POTENCIAL APLICADO AL ELECTRODO SOBRE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE LAS ETAPAS INICIALES DE ELECTROCRISTALIZACIÓN.**

#### **3.4.2.5.1. ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE CORRIENTE OBTENIDOS EN**

$10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11 ( -0.5 a -0.7 V vs. ESC)

Los transitorios de corriente mostrados en la figura 26, obtenidos a potenciales aplicados de -0.5 a -0.7 V vs. ESC, sobre un electrodo de carbón vítreo, a partir del sistema  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{I})$ , la forma que presentan es más complicada que los correspondientes para el mismo sistema a potenciales menos negativos ( fig. 13). Se observan dos máximos M1 y M2, estos transitorios se asemejan mucho a los obtenidos para el sistema  $10^{-3}$  M cuando se

aplican potenciales en el intervalo de  $-0.1$  a  $-0.2$  V vs. ESC ( fig. 19a). Aplicando los criterios, utilizados para el diagnóstico de los transitorios de la figura 19a, se muestra en la figura 27a-b, a manera de ejemplo, el análisis de un transitorio ( $-0.7$  V) correspondiente a la figura 26, para M1 y M2 respectivamente, mediante el modelo que describe un crecimiento 2D (descrito en 3.3.2.1.1 Ec. 2-5), en sus casos límite de nucleación instantánea y progresiva.



**Fig. 26** Familia típica de transitorios de corriente, obtenidos para el sistema  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  /  $1.6$  M  $\text{NH}_3$ ,  $1$  M  $\text{KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , sobre un electrodo de carbón vítreo, aplicando diferentes pulsos de potencial ( $-0.5$  a  $-0.7$  V vs. ESC)

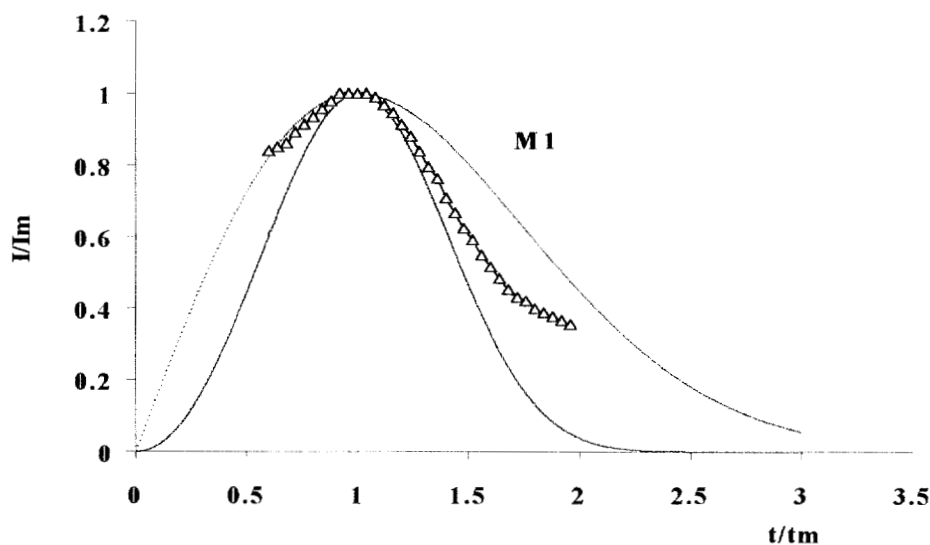


Fig. 27a. Comparación en coordenadas adimensionales de los datos teóricos, en sus casos límite de nucleación y los datos experimentales, correspondientes al sistema de  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, obtenido a  $-0.7$  V vs. ESC para el máximo M1 (---) instantánea (—) progresiva

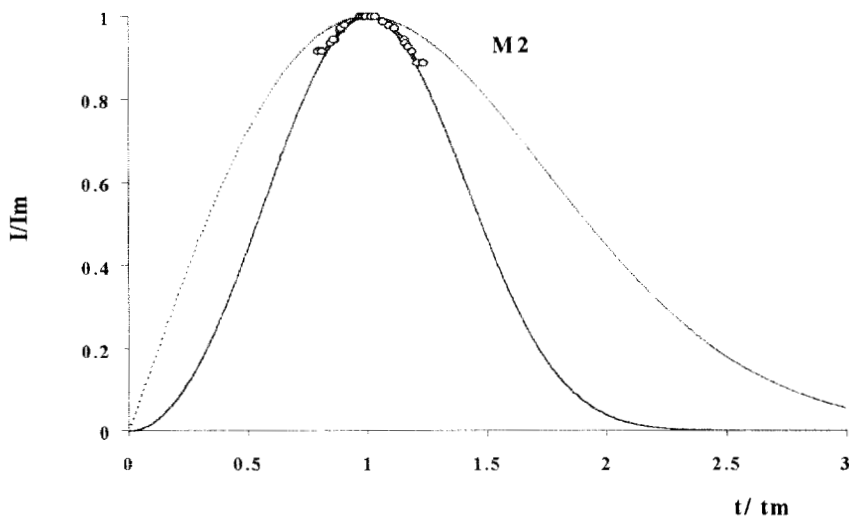


Fig. 27b. Comparación en coordenadas adimensionales de los datos teóricos, en sus casos límite de nucleación y los datos experimentales, correspondientes al sistema de  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11 obtenido a  $-0.7$  V vs. ESC para el máximo M2. (---) instantánea (—) progresiva



De esto es posible proponer que el transitorio analizado corresponde a una transición 2D-2D progresiva. Este comportamiento fue observado para todos los transitorios de corriente de la figura 26. El análisis se llevó a cabo de la misma manera en que fue descrita en la sección 3.4.2.3.1.1.

Los parámetros analizados asociados a cada una de las mesetas M1 y M2, se reportan en las tablas 19a y 19b. Los valores del producto  $AN_{ok}^2$  obtenido para el máximo M1 (tabla 19a) son del mismo orden de magnitud que los obtenidos para el máximo M1 de la concentración  $10^{-3}$  M (tabla 7). Sin embargo los valores del producto correspondientes para el máximo M2 (tabla 19b) es cien veces menor que para el M1 en el sistema de  $10^{-4}$  M y diez veces menor que el M2 obtenido para el sistema de  $10^{-3}$  M (tabla 8) Este comportamiento se debe posiblemente a que el M2 tiene una fuerte dependencia con la concentración, ya que corresponde a la meseta que se forma a tiempos más grandes donde la contribución por difusión es mayor.

**Tabla 19a. Parámetros cinéticos correspondiente al s máximo M1 de los transitorios obtenidos en el sistema  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, altos potenciales. Nucleación progresiva 2D-2D**

M1				
E/ V vs. ESC	$t_m \times 10^2 /$ s	$I_m \times 10^3 /$ A $\text{cm}^{-2}$	$\text{ANok}^2(t_m) /$ $\text{mol}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-3}$	$\text{ANok}^2(I_m) /$ $\text{mol}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-3}$
-0.3	5.16	0.36	44.04	44.13
-0.32	4.42	0.36	69.94	70.08
-0.35	4.21	0.41	80.94	81.10
-0.4	4.00	0.47	94.44	94.63
-0.45	4.00	0.47	94.44	94.63
-0.5	4.84	0.81	53.14	53.24
-0.55	4.42	0.68	69.80	69.94
-0.6	4.00	0.89	94.30	94.49
-0.65	4.19	1.32	82.14	82.30
-0.7	4.95	1.32	49.83	49.93

**Tabla 19b. Parámetros cinéticos correspondiente al máximo M2 de los transitorios obtenidos en el sistema  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, altos potenciales. Nucleación progresiva 2D-2D**

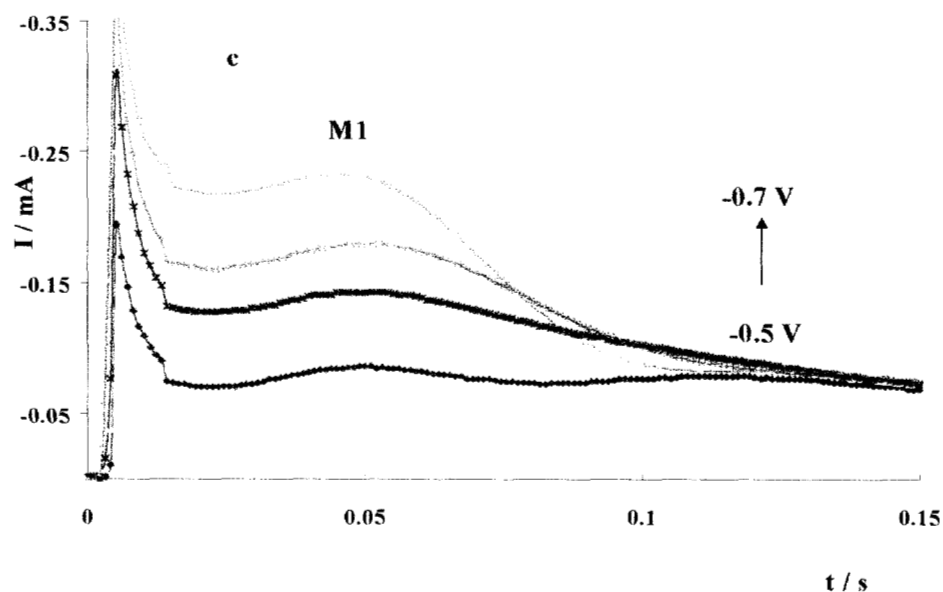
M2				
E/ V vs. ESC	$t_m \times 10^2 /$ s	$I_m \times 10^3 /$ A $\text{cm}^{-2}$	$\text{ANok}^2(t_m) /$ $\text{mol}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-3}$	$\text{ANok}^2(I_m) /$ $\text{mol}^2 \text{cm}^{-6} \text{s}^{-3}$
-0.3	29.5	0.15	0.24	0.24
-0.32	12.74	0.15	2.92	2.93
-0.35	12.52	0.16	3.08	3.08
-0.4	12.74	0.19	2.92	2.93
-0.45	12.7	0.18	2.95	2.95
-0.5	12.1	0.32	3.41	3.42
-0.55	11.16	0.31	4.35	4.35
-0.6	12.32	0.37	3.23	3.24
-0.65	11.69	0.42	3.78	3.79
-0.7	12.32	0.51	3.23	3.24

Al imponer potenciales más negativos al sistema de Ag(I)  $10^{-4}$  M, fue posible observar la modificación del proceso de electrocristalización, de un crecimiento inicial 2D progresivo a una transición 2D-2D en el crecimiento de los núcleos.

#### 3.4.2.5.2. ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE CORRIENTE OBTENIDOS EN

$10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11 (-0.5 a -0.7 V vs. ESC)

Los transitorios potencioestáticos, correspondientes a potenciales aplicados entre -0.5 a -0.7 V vs. ESC, para el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11 se muestran en la figura 28. Se observa que después de la carga de la doble capa, en tiempos cortos, a diferencia de los otros transitorios, que presentan más de un máximo, en éstos sólo se observa la presencia de un máximo M1 (0.04 s). Lo que indica que no hay transiciones múltiples y el mecanismo de nucleación cambia abruptamente, ya que a potenciales menos negativos se obtuvieron transiciones ( Figs 19a y 19b)



**Fig. 28** Familia típica de transitorios de corriente, obtenidos para el sistema  $10^{-3} \text{ M Ag(NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , sobre un electrodo de carbón vítreo, aplicando diferentes pulsos de potencial

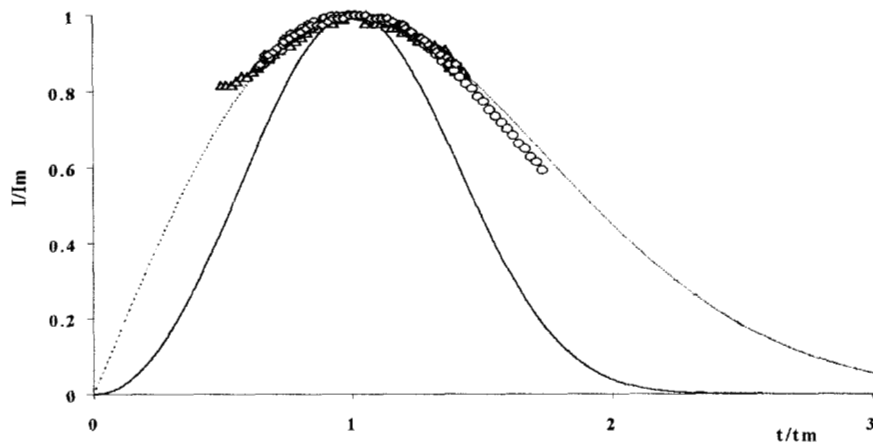
Así estas respuestas, se analizan mediante el modelo de Bewick [ 8 ], para un crecimiento 2D limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato. A manera de ejemplo, se muestra en la figura 29 la comparación de los adimensionales teóricos en sus casos límite (descritos en secciones anteriores) con los datos experimentales correspondientes. Se observa que los transitorios obtenidos para el sistema analizado, siguen un comportamiento de nucleación instantánea. Por los resultados obtenidos, el proceso de electrocristalización de plata sobre carbón vítreo en el sistema de  $10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{Ag(I)}$ , cuando se aplican potenciales muy catódicos, se describen por una nucleación instantánea 2D limitada por la incorporación de adátomos a la red del sustrato. En la tabla 20, se reporta el producto de los parámetros cinéticos, obtenidos considerando una

nucleación instantánea, mediante las ecuaciones 25, 26 y 27, donde  $h$  representa el espesor de la monocapa, los demás parámetros fueron descritos en secciones anteriores

$$t_m = \frac{\rho}{(2\pi N_0)^{1/2} M k_g} \quad 25$$

$$I_m = (2\pi N_0)^{1/2} z F k_g h e^{-1/2} \quad 26$$

$$I_m t_m = \frac{z F \rho h e^{-1/2}}{M} \quad 27$$



**Fig. 29** Comparación de los transitorios de corriente experimentales en coordenadas adimensionales, para el máximo M1 de la fig. 28, con los adimensionales teóricos correspondientes a los casos límite instantánea ( - - - ) y progresiva ( ——— ). Los transitorios experimentales mostrados corresponden a diferentes potenciales aplicados: (  $\Delta$  ) -0.5, (  $\diamond$  ) -0.6 y (  $\circ$  ) -0.7 V

**Tabla 20. Parámetros cinéticos, para una nucleación instantánea 2D de plata, correspondientes al máximo M1 de la figura 28, para el sistema  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11.**

E/ V vs. ESC	$t_{mx} \times 10^2/s$	$-I_m \times 10^3/A \text{ cm}^{-2}$	$N_{ok}^2(t_m) \times 10^2/mol^2 \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-2}$	$N_{ok}^2(I_m) \times 10^2/mol^2 \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-2}$	$h (t_m * I_m)/x10/ \text{ cm}^8$
0.5	4.94	1.23	61.8	61.82	1.07
0.55	4.84	1.64	64.4	64.50	1.39
0.6	4.54	2.03	73.3	73.43	1.61
0.65	4.74	2.55	67.2	67.32	2.12
0.7	4.54	3.30	73.3	73.40	2.62

Los valores reportados en la tabla 20, para el producto de  $N_{ok}g$ , son de magnitud baja con respecto a los valores obtenidos para el producto  $AN_{ok}g$  para la nucleación 2D progresiva ( tabla 7). Es importante mencionar que la velocidad de nucleación (A), no está considerada en este producto, esto se debe a que el proceso de electrocristalización, corresponde a una nucleación instantánea, donde se asume que todos los núcleos se forman desde el inicio de la perturbación. Debido a esto no es posible comparar los productos obtenidos de la nucleación 2D progresiva con la 2D instantánea.

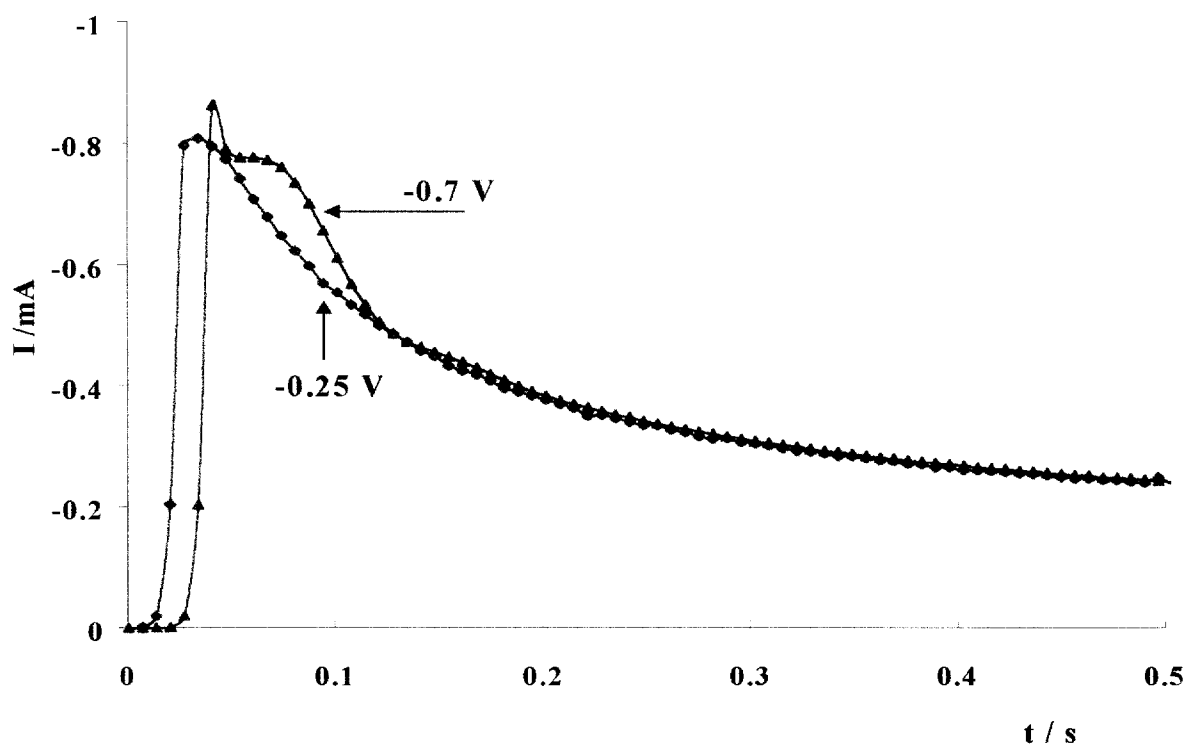
### 3.4.2.5.3. ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE CORRIENTE OBTENIDOS EN

$10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11 (-0.25 a -0.7 V)

En la figura 30 se muestran las respuestas transitorias de corriente, a manera de ejemplo, cuando se aplican potenciales comprendidos en el intervalo  $-0.25$  y  $-0.7$  V vs. ESC. Para  $-0.25$  V vs. ESC (línea oscura en la figura 30) se presenta un máximo de corriente, pero comparado con los de la figura 15, este máximo está muy desplazado a tiempos muy cortos y no puede analizarse por el mismo modelo (3D limitado por difusión).

Para la respuesta transitoria de  $-0.7$  V vs. ESC, se observa, inicialmente un máximo de corriente, la cual decrece rápidamente y dibuja un hombro pequeño, seguido de una caída de corriente asintótica, que no llega a cero. Este tipo de transitorios han sido reportados escasamente en la literatura. Budevski *et al* [26,36] consideran que este tipo de respuestas se deben a un crecimiento 2D de cristales en la periferia del electrodo. Los casos límites que se describen en este modelo son dos; uno donde se considera baja velocidad de nucleación debida al entorno energético que rodea al sustrato, y se refleja por el crecimiento de núcleos aislados que tienden a formar una monocapa. El otro caso límite se refiere a una alta velocidad de nucleación, varios núcleos participan en la formación de capas, el crecimiento está limitado por el traslape de estas capas, en la frontera del sustrato. Desafortunadamente no existe una manera fácil de poder analizar cuantitativamente este tipo de transitorios. Así comparando los transitorios experimentales con los reportados por Budevski, es posible asociar, de forma cualitativa, este modelo de crecimiento 2D en la

periferia del sustrato, a los transitorios experimentales obtenidos a potenciales más catódicos en el sistema  $10^{-2}$  M Ag(I).



**Fig. 30** Transitorios de corriente, obtenidos para el sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, sobre un electrodo de carbón vítreo, aplicando diferentes pulsos de potencial

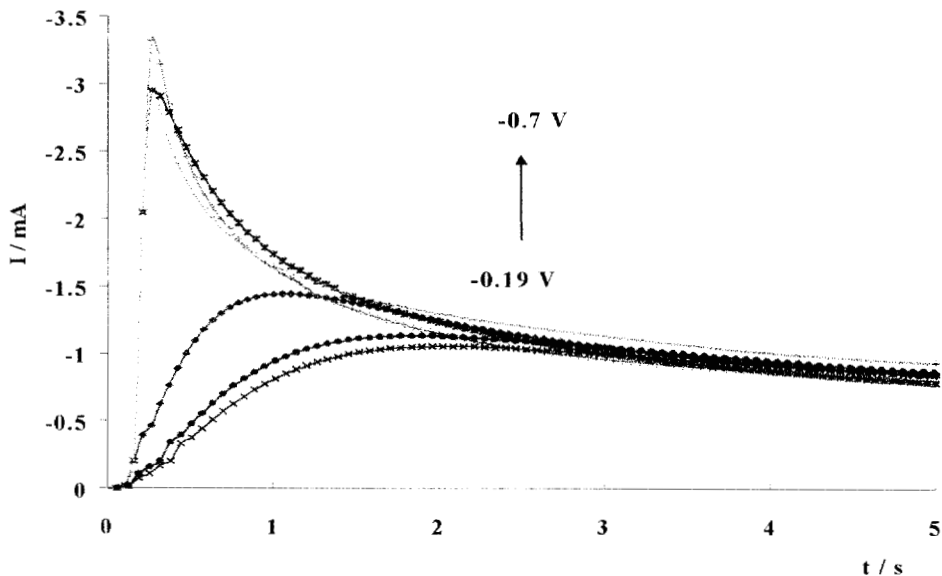


Es importante mencionar, que para el caso donde se aplican bajos potenciales (-0.1 a -0.2) el tipo de nucleación que se presenta es 3D limitada por la difusión de la especie electroactiva y para estos casos (potenciales más negativos) al comparar con los transitorios reportados en la literatura, se observa que corresponden a un tipo de nucleación 2D limitada por la velocidad del crecimiento de los núcleos. Esta transición 3D-2D sugiere que el crecimiento 2D corresponde a una nucleación de plata sobre plata, mientras que la 3D corresponde a una nucleación de plata sobre el electrodo de carbón vítreo (para potenciales menos negativos). Esta hipótesis se demostrará al final de la sección.

#### 3.4.2.5.4. ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE CORRIENTE OBTENIDOS A

$10^{-1}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11 (-0.19 V a -0.70 V).

La figura 31, corresponde a las respuestas transitorias de corriente, obtenidas al aplicar potenciales, a un electrodo de carbón vítreo, dentro del intervalo -0.19 a -0.7 V vs. ESC en el sistema de  $10^{-1}$  M de  $\text{Ag}(\text{I})$ . Se observa que la forma del transitorio se modifica, conforme el potencial aplicado es más catódico. Para el intervalo de potenciales de -0.19 a -0.3 V vs. ESC, se define cada vez mejor un máximo de corriente. A potenciales mayores (-0.4 a -0.7), se observa un incremento de corriente que posteriormente decae de forma asintótica a un valor determinado, diferente de cero.



**Fig. 31** Familia típica de transitorios de corriente, obtenidos para el sistema  $10^{-1}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, sobre un electrodo de carbón vítreo, aplicando diferentes pulsos de potencial.

Para el intervalo de potenciales de  $-0.19$  a  $-0.3$  V vs. ESC, los transitorios se asemejan a los reportados para un crecimiento 3D limitado por difusión de la especie electroactiva. Aplicando los mismos criterios y consideraciones, en la figura 32, se muestran en coordenadas adimensionales, los datos correspondientes a los experimentales y los teóricos, para este tipo de crecimiento. Se observa que los adimensionales experimentales se describen al inicio por una nucleación progresiva y después del máximo, caen entre los dos casos límite. Pero la tendencia que muestran, es que a mayor potencial catódico se acercan más a una nucleación progresiva. Considerando estas tendencias, el proceso de electrocristalización que se define, para estas condiciones experimentales, es una nucleación progresiva 3D limitada por la difusión de la especie electroactiva. La

estimación de los parámetros cinéticos asociados a este proceso de nucleación, se reportan en la tabla 21.

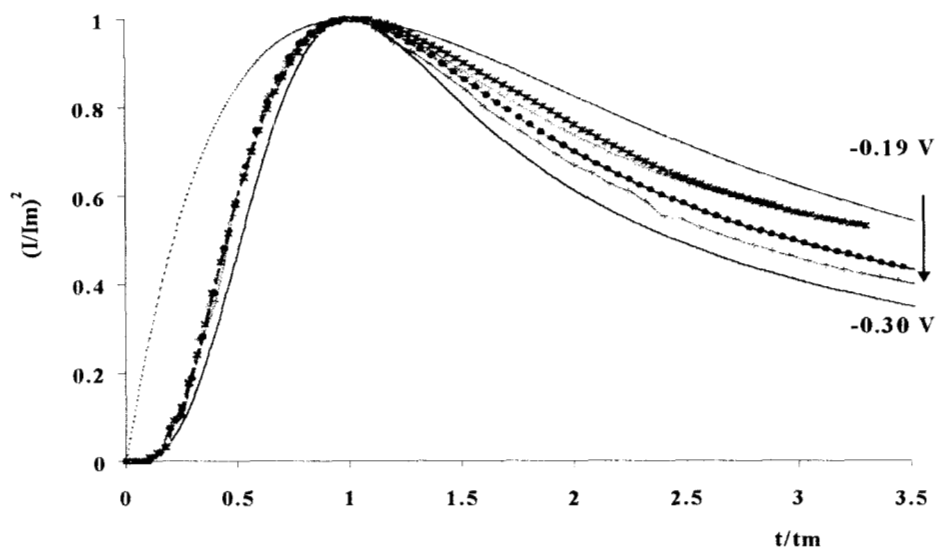


fig. 32 Comparación en coordenadas adimensionales de los datos teóricos, en sus casos límite de nucleación y los datos experimentales, correspondientes al sistema de  $10^{-1}$  M de Ag(I), obtenidos al aplicar pulsos de potencial, que se muestran en la figura. (---) instantánea, (—) progresiva.

Tabla 21 Parámetros cinéticos, correspondientes al proceso de nucleación 3D progresivo limitado por la difusión de la especie electroactiva de plata, para el sistema  $10^{-1}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11. Potenciales intermedios.

E/ V vs. ESC	$t_m$ / s	$I_m \times 10^2 /$ A $\text{cm}^{-2}$	$A_{\text{No}}(t_m) \times 10^{-5} /$ $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	$A_{\text{No}}(I_m) \times 10^{-5} /$ $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	$D \times 10^5 /$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
-0.17	2.75	1.33	0.46	0.46	2.01
-0.19	2.05	1.50	0.87	0.87	1.90
-0.2	1.80	1.60	1.12	1.12	1.91
-0.25	1.08	2.04	3.20	3.20	1.86
-0.3	0.66	2.73	7.91	7.89	2.03

El valor de los parámetros cinéticos, reportados en la tabla 21, tienden a aumentar conforme el potencial aplicado es más catódico, este comportamiento está de acuerdo a lo establecido por la teoría; sin embargo, la magnitud es considerablemente menor que lo reportado en la literatura por Palomar-Pardavé *et al.* para nucleaciones similares [16]. Esta diferencia podría deberse a que en el caso aquí analizado, parte de la energía impuesta al electrodo se utiliza para llevar a cabo la nucleación 3D limitada por la transferencia de carga (menor energía) y la otra parte se emplea para el crecimiento 3D limitada por difusión, mientras que para el caso reportado en la literatura [16], la energía aplicada se utiliza solamente para el crecimiento 3D limitada por difusión. El valor del coeficiente de difusión es del orden de magnitud a los reportados.

Con respecto a los transitorios obtenidos a potenciales entre  $-0.4$  y  $-0.7$  V vs.ESC, en la literatura se reportan respuestas semejantes para el caso de una nucleación 2D limitada por difusión [44]. Pero esto parece ser totalmente ilógico, dado que un crecimiento de tipo 2D se ha asociado a la formación de monocapas sobre la superficie del sustrato. Para este sistema ( $10^{-1}$  M Ag(I)), los transitorios correspondientes a potenciales menos negativos ( $-0.03$  a  $-0.2$  V vs. ESC) e intermedios ( $-0.25$  a  $-0.35$  V vs. ESC) muestran una evolución en el tipo de nucleación y crecimiento asociados entre ellos, 3D con nucleación instantánea limitado por la incorporación de adátomos y 3D progresiva limitada por la difusión de la especie electroactiva, respectivamente. Asimismo a potenciales más negativos ( $-0.4$  a  $-0.7$  V vs. ESC), la etapa de nucleación parece ser 2D. Esta respuesta puede ser asociada a la nucleación de plata sobre plata, como se ha propuesto para el caso de la concentración de Ag(I)  $10^{-2}$  M para potenciales más negativos.

Con el fin de llevar a cabo un análisis de la influencia del potencial aplicado en el proceso de electrocristalización en las siguientes tablas se resumen, para cada concentración, el tipo de crecimiento, nucleación, número de monocapas formadas y espesor del depósito en función del potencial aplicado, para cada caso.

En las tablas 22 – 25 el número de monocapas formadas se estimaron, considerando la cantidad de carga asociada al depósito de plata durante el tiempo de duración del pulso de potencial aplicado (el área bajo la curva de cada transitorio de corriente), con esta carga y la constante de Faraday (F) se calculó la cantidad de plata depositada. Con el área geométrica del electrodo de trabajo ( carbón vítreo  $0.0707 \text{ cm}^2$ ) y área de un átomo de plata ( $9.621 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) se calculó la cantidad de átomos para formar una monocapa ( $7.35 \times 10^{13}$  átomos). Relacionando la cantidad de plata depositada y la cantidad de átomos para formar una monocapa se evaluó el número de monocapas formadas durante el tiempo de perturbación de potencial. El volumen molar de plata ( $9.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) y el área del electrodo de trabajo, se utilizaron para estimar el espesor (h ) de una monocapa ( $1.59 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ) o monocapas formadas.

**Tabla 22. Tipos de crecimiento y nucleación, correspondientes al mecanismo de electrocristalización de plata sobre CV a partir del sistema de  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, en función del potencial aplicado al electrodo.**

<b><math>10^{-4}</math> M Ag(I)</b>				
<b>E/ V</b>	<b>nucleación</b>	<b>Crecimiento</b>	<b>#monocapas</b>	<b>h x <math>10^8</math>/cm</b>
-0.1	Progresiva	2D	0.0001	0.0002
-0.15		limitada por	0.0001	0.0002
-0.2		incorporación	0.1758	0.2792
-0.25		de adátomos	0.2688	0.4269

<b><math>10^{-4}</math> M Ag(I)</b>				
<b>E/ V</b>	<b>nucleación</b>	<b>Crecimiento</b>	<b>#monocapas</b>	<b>h x <math>10^8</math>/cm</b>
-0.3	M1 y M2  Progresiva	2D-2D  limitada por incorporación de adátomos a la red del sustrato	0.31	0.49
-0.32			0.32	0.51
-0.35			0.35	0.55
-0.4			0.39	0.62
-0.45			0.38	0.61
-0.5			0.62	0.98
-0.55			0.56	0.89
-0.6			0.67	1.06
-0.65			0.77	1.22
-0.7			0.88	1.40

**Tabla 23. Tipos de crecimiento y nucleación correspondientes al mecanismo de electrocristalización de plata a partir del sistema de  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, en función del potencial aplicado al electrodo.**

<b><math>10^{-3}</math> M Ag(I)</b>				
<b>E/ V</b>	<b>nucleación</b>	<b>crecimiento</b>	<b>#monocapas</b>	<b>h x <math>10^8</math>/cm</b>
-0.1	M1 y M2	2D-2D	0.20	0.32
-0.15	Progresiva	limitada por incorporación	0.24	0.38
-0.2			0.29	0.46

<b><math>10^{-3}</math> M Ag(I)</b>				
<b>E/ V</b>	<b>nucleación</b>	<b>crecimiento</b>	<b>#monocapas</b>	<b>h x <math>10^8</math>/cm</b>
-0.25	M1	2D-3D	0.32	0.50
-0.3	Progresiva	limitada por incorporación	0.63	1.00
-0.32			0.46	0.73
-0.35	M2	de adátomos	0.56	0.88
-0.4	Progresiva	a la red del sustrato	0.68	1.08
-0.45			0.90	1.42

<b><math>10^{-3}</math> M Ag(I)</b>				
<b>E/ V</b>	<b>nucleación</b>	<b>crecimiento</b>	<b>#monocapas</b>	<b>h x <math>10^8</math>/cm</b>
-0.5	Instantánea	2D	1.20	1.90
-0.55		limitada por	1.48	2.35
-0.6		incorporación	1.70	2.70
-0.65		de adátomos	1.93	3.06
-0.7		a la red	2.14	3.39

**Tabla 24** Tipos de crecimiento y nucleación correspondientes al mecanismo de electrocristalización de plata, obtenido para el sistema de  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11 sobre CV, en función del potencial aplicado al electrodo.

<b><math>10^{-2}</math> M Ag(I)</b>				
<b>E/ V</b>	<b>nucleación</b>	<b>crecimiento</b>	<b>#monocapas</b>	<b>h x <math>10^6</math>/cm</b>
-0.1	Progresiva	3D	59	0.94
-0.15		limitada por	65	1.03
-0.17		difusión	62	0.98
-0.19		de la especie	70	1.11
-0.2		electroactiva	71	1.13

<b><math>10^{-2}</math> M Ag(I)</b>				
<b>E/ V</b>	<b>nucleación</b>	<b>crecimiento</b>	<b>#monocapas</b>	<b>h x <math>10^6</math>/cm</b>
-0.25	Indeterminada	Indeterminada	72	1.15
-0.3			69	1.10
-0.32			66	1.05
-0.35			69	1.10
-0.4			67	1.07
-0.45			61	0.98
-0.5			60	0.96
-0.55			70	1.12
-0.6			62	0.98
-0.65			64	1.02
-0.7			73	1.16



**Tabla 25. Tipos de crecimiento y nucleación correspondientes al mecanismo de electrocristalización de plata, obtenidas para el sistema de  $10^{-1}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11 sobre CV, en función del potencial aplicado al electrodo.**

<b><math>10^{-1}</math> M Ag(I)</b>				
<b>E/ V</b>	<b>nucleación</b>	<b>crecimiento</b>	<b>#monocapas</b>	<b>espesor x <math>10^6/\text{cm}</math></b>
-0.03	Instantánea	3D	147	2.33
-0.05		limitada por	132	2.09
-0.07		incorporación	191	3.04
-0.09		de adátomos	198	3.14
-0.10		a la red del	301	4.79
-0.11		sustrato	250	3.96
-0.12			262	4.16
-0.15			332	5.28

<b><math>10^{-1}</math> M Ag(I)</b>				
<b>E/ V</b>	<b>nucleación</b>	<b>crecimiento</b>	<b>#monocapas</b>	<b>espesor x <math>10^6/\text{cm}</math></b>
-0.17	Progresiva	3D	381	6.06
-0.19		limitada por	429	6.81
-0.20		la difusión	458	7.27
-0.25		de la especie	448	7.11
-0.30		electroactiva	518	8.22

<b><math>10^{-1}</math> M Ag(I)</b>				
<b>E/ V</b>	<b>nucleación</b>	<b>crecimiento</b>	<b>#monocapas</b>	<b>h x <math>10^6/\text{cm}</math></b>
-0.35	Indeterminada	Indeterminada	526	8.35
-0.4			508	8.07
-0.45			512	8.13
-0.5			513	8.15
-0.55			506	8.03
-0.7			547	8.68

En las tablas 22 y 23 correspondientes a  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M de Ag(I) respectivamente, se muestra que para el intervalo de potencial  $-0.1$  a  $-0.45$  V vs. ESC, se describe un crecimiento 2D y una transición 2D-2D. Por otra parte en las tablas se reporta, para estos casos, que se ha formado menos de una monocapa, no solamente para el intervalo de potencial menos negativos, sino intermedios y potenciales más negativos. La cantidad de especie electroactiva provoca que el tipo de crecimiento sea 2D sobre la superficie heterogénea del carbón vítreo. Conforme el potencial aplicado en más negativo, crece la tendencia a formar la monocapa, esto indica, que al cambiar la condiciones de potencial se inducen nuevos tipos de crecimientos.

Por otra parte, el hecho que se puedan modificar las zonas de crecimiento mediante el cambio de potencial, indica que cada vez nuevos núcleos de plata se desarrollan en sitios energéticamente preferenciales, mostrando cierto tipo de nucleación y crecimiento establecidos por estas condiciones. Esto posiblemente sea una de las causas de las transiciones observadas en el crecimiento (2D-2D y 2D-3D), al modificar el potencial aplicado (magnitud intermedia). Asimismo las transiciones de crecimiento, también se pueden atribuir a efectos de traslape entre los núcleos de plata depositados.

Para condiciones energéticas más drásticas (potenciales más negativos, tabla 23) es posible observar el crecimiento de núcleos de plata sobre plata, debido a que se ha formado más de una monocapa, por esta razón cambia probablemente, el tipo de nucleación de progresiva ( $Ag^0/CV$ ) a instantánea ( $Ag^0/Ag^0$ ).

Por otra parte, al cambiar la concentración de la especie electroactiva ( $10^{-2}$  M tabla 24), se observa un crecimiento 3D, para potenciales menos negativos, mientras que para intermedios y más negativos, la nucleación y el crecimiento no están “definidos”. Es importante mencionar que el número de monocapas y el espesor del depósito formado es mucho mayor a la monocapa, justificando el crecimiento tridimensional. Asimismo se hace notar que el número de monocapas y el espesor del depósito formado, son prácticamente similares en todos los potenciales aplicados, indicando que una vez crecidos los núcleos, que se han traslapado las capas de difusión, no se forman más centros de nucleación, aún a potenciales más catódicos. Estos resultados confirman la hipótesis propuesta a esta teoría por Hills, Sharifker y Mostany para el crecimiento 3D limitado por difusión.

A potenciales mayores, se observan transitorios de diferente forma, los cuales son similares a los descritos por el modelo de Budevski [36], para un crecimiento 2D limitado por el entorno del sustrato, esto parece ilógico porque para potenciales menos negativos se describe un crecimiento 3D, que está de acuerdo con la cantidad de monocapas formadas. Es importante hacer notar, que en el caso anterior cuando la concentración de  $\text{Ag(I)}$  es  $10^{-3}$  M se describe un crecimiento 2D instantáneo a potenciales más negativos que han sido asociados al crecimiento de los núcleos de plata sobre plata. Curiosamente para el caso aquí analizado, a condiciones energéticas drásticas (potenciales más negativos), la forma de los transitorios, describen un crecimiento 2D. Esto indica que posiblemente, bajo estas condiciones de potencial la nucleación y el crecimiento de plata sobre plata, se lleva a cabo en zonas energéticamente preferenciales, debido a que la plata recién depositada presenta

una superficie heterogénea. La descripción detallada de este tipo de resultados queda como perspectiva de este trabajo.

Con respecto a los resultados reportados en las tablas 25 ( $10^{-1}$  M de Ag(I)), el número de monocapas formadas es considerablemente grande, el tipo de crecimiento reportado (3D) de alguna manera refleja la formación de más de una monocapa, para potenciales aplicados menos negativos. Al describir los transitorios mediante el modelo reportado por Armstrong [37] se consideró que en tiempos muy cortos (menos de 1s), no había posibilidad de traslape de los núcleos, por lo que es válida la descripción del crecimiento inicial de los núcleos sobre CV, mediante este modelo. También se valida el hecho de considerar que a tiempos mayores se presentan efectos de traslape (gran cantidad de monocapas formadas), provocando el depósito de plata sobre plata. Al aplicar potenciales mayores, de manera similar a los casos anteriores, posiblemente la formación de los primeros núcleos de plata sobre plata se realiza en zonas preferenciales dependientes al potencial aplicado, por lo que a pesar de formarse una gran cantidad de monocapas, el crecimiento que se describe, para estas condiciones es 2D.

Los resultados analizados en estas secciones, demuestran dos hechos muy importantes: Primero el efecto de la concentración de la especie electroactiva sobre el tipo de nucleación y crecimiento, cuando el potencial de la interface y naturaleza del sustrato son constantes. Por otra parte se muestra el efecto del potencial aplicado sobre el tipo de crecimiento y nucleación cuando la composición química del sistema es constante. Para este caso, el análisis de los transitorios mostraron, que el cambio de nucleación y

crecimiento está asociado al depósito de plata sobre plata y no sobre carbón vítreo, dado que para este último sustrato sólo es posible estudiar los estados iniciales de electrocristalización a potenciales menos negativos.

### **3.5. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LA ESPECIE ELECTROACTIVA SOBRE LA APARIENCIA SUPERFICIAL DE LOS DEPÓSITOS.**

Con la finalidad de asociar las características superficiales de los depósitos de plata y los diferentes tipos de crecimiento del depósito, descritos en la sección anterior para diferentes concentraciones de Ag(I), se obtuvieron imágenes por microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

#### **3.5.1. IMÁGENES DE AFM DE LA SUPERFICIE DE CARBÓN VÍTREO PREVIAS AL DEPÓSITO DE PLATA**

En las figuras 33a-c se muestran las condiciones superficiales iniciales del sustrato de CV. Las figuras 33a-b, corresponden a una superficie pulida mecánicamente. La superficie del electrodo muestra rugosidad con líneas de pulido características corriendo sobre toda la superficie del electrodo ( 0.03-0.05 $\mu$ m de amplitud y 60 a 80 nm de profundidad) [38-41]. Rasgos característicos tales como nódulos de carbón ( 50-70 nm) se

observan entre las líneas de pulido (fig. 33b). Después del pulido mecánico, el electrodo de trabajo (CV), fue sometido a un electropulido, mediante barridos de potencial ( 15 ciclos), para cada ensayo realizado. La rugosidad de la superficie aumenta cuando el electrodo es electropulido (fig. 33c) en una solución de  $10^{-2}$  M  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ / 1M KCl, mostrando siempre líneas de pulido como característica predominante [41-43], también se aprecian algunas protuberancias sobre la superficie del electrodo; en la literatura se reporta que el origen de estas protuberancias, posiblemente, se deben a la formación de una película de un complejo de ferricianuro (azul de Prusia). En capítulos posteriores se mostrará que en nuestro caso este tipo de recubrimiento no existe. [44-46].

### 3.5.2. IMÁGENES DE AFM DE LOS DEPÓSITOS DE PLATA

En la figura 34, se muestran tres imágenes de AFM del depósito de plata formado a partir de un baño amoniacal con diferente concentración de Ag(I): (a)  $10^{-3}$  M, (b)  $10^{-2}$  M y (c)  $3 \times 10^{-1}$  M. Las muestras se prepararon utilizando cronoamperometría, aplicando pulsos de potencial de  $-0.1$  V vs. ESC ( para b y c) y  $-0.15$  V vs. ESC ( para a) durante 1s.

Al comparar las imágenes mostradas en la figura 34 con las mostradas en la figura 33 es posible afirmar que existe el depósito de plata sobre el carbón vítreo

Las imágenes obtenidas para el carbón vítreo después del pulso de potencial para bajas concentraciones de Ag(I) en el sistema, muestran que la plata se deposita entre las protuberancias de la superficie electropulida. Asimismo se observa una superficie plana con

clusters alineados a lo largo de las líneas de pulido (fig. 34a). Los clusters de plata poseen un diámetro similar a los nódulos, presentes en el sustrato de CV, por lo que es difícil distinguir el tipo de nucleación (la rugosidad del CV enmascara el crecimiento 2D determinado para este sistema, mediante el análisis de los transitorios de corriente). Por esta razón se decidió obtener las imágenes de AFM a nivel microscópico, a nivel atómico la diferencia entre el depósito y sustrato es más difícil. Es importante recordar que en este sistema se presentan transiciones en el tipo de crecimiento (2D-3D), al aplicar potenciales intermedios (p.ej. -0.350 V vs. ESC). Para este caso particular, las imágenes mostradas en la figura 35a –b, fueron tomadas después de 0.5 s de depósito de plata, después de la transición 2D-3D. Todos los clusters, depositados sobre defectos superficiales y superficie regular, muestran características 3D. Se observa el crecimiento 3D sobre clusters formados con crecimiento 2D. Los clusters de plata formados sobre defectos de la superficie tienen apariencia más brillante y más grande que los clusters del resto de la superficie. En este sentido se puede decir, que los defectos superficiales sirven como precursores para los procesos de depósito y que su presencia puede ser una de las razones para que se presenten traslapes entre diferentes tipos de crecimiento, como se reporta en la literatura [35,47].

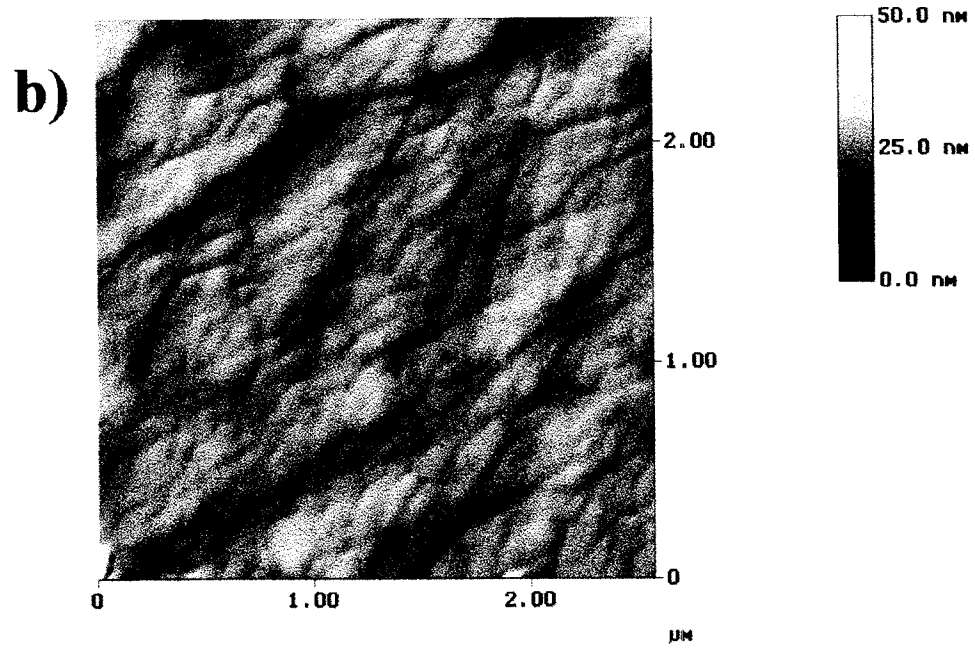
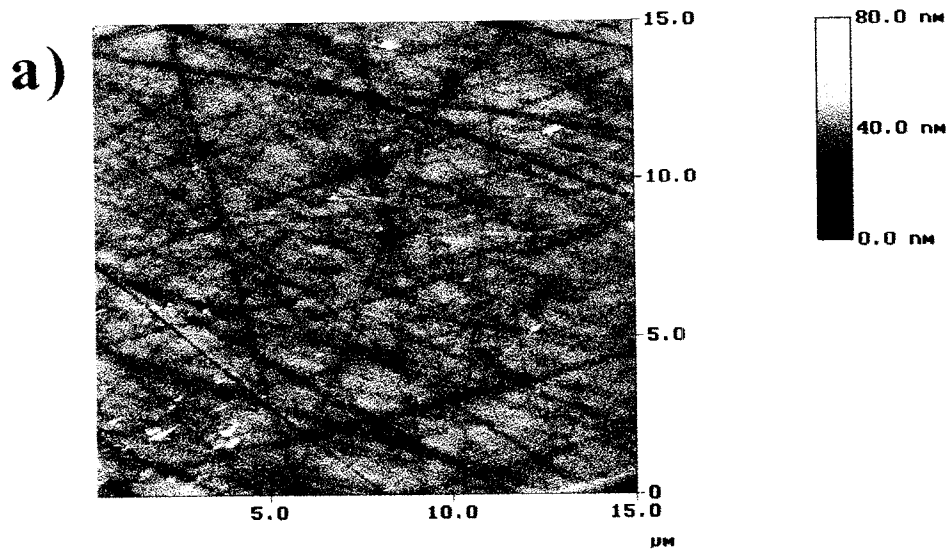
Por otra parte el depósito obtenido a partir de la solución de  $10^{-2}$  M de Ag(I), poseen su propia morfología ( fig. 34 b). Numerosos clusters de plata con crecimiento 3D cubren uniformemente la superficie del sustrato, muchos de ellos crecen a lo largo de las líneas de pulido, nuevamente se hace énfasis en la influencia de las imperfecciones de la superficie en el proceso de electrocristalización. Los clusters de plata son de tamaño similar entre

ellos y en promedio tres o cuatro veces más grandes que los nódulos que presenta el sustrato.

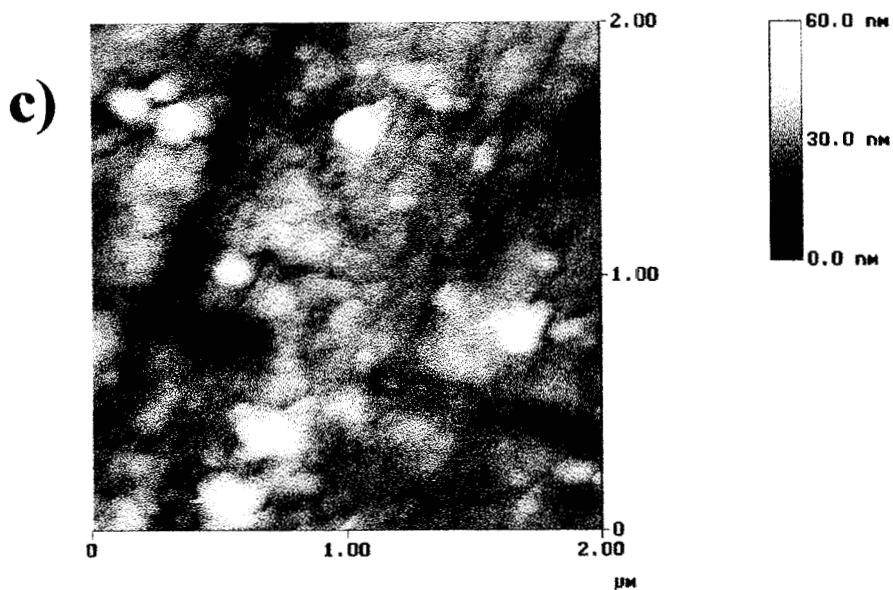
Para los depósitos obtenidos en 0.3 M de Ag(I) ( fig. 34c), se observan clusters de plata sobre clusters ya formados (mecanismo de vida y crecimiento). Los depósitos muestran más rugosidad, el tamaño y orientación es más aleatorio con un claro crecimiento 3D.

De los resultados obtenidos es posible establecer que existe una relación entre el tipo de nucleación y crecimiento de núcleos metálicos y el tipo de apariencia superficial del depósito formado. Es importante hacer notar que las imágenes de AFM presentan resolución a nivel microscópico, dado que el objetivo de este estudio es mostrar cualitativamente el aspecto de los depósitos y no el análisis a nivel atómico. Dado que las imágenes se obtuvieron ex -situ no es posible llevar acabo el análisis detallado de los depósitos a nivel atómico, ni de los estados iniciales de la nucleación.

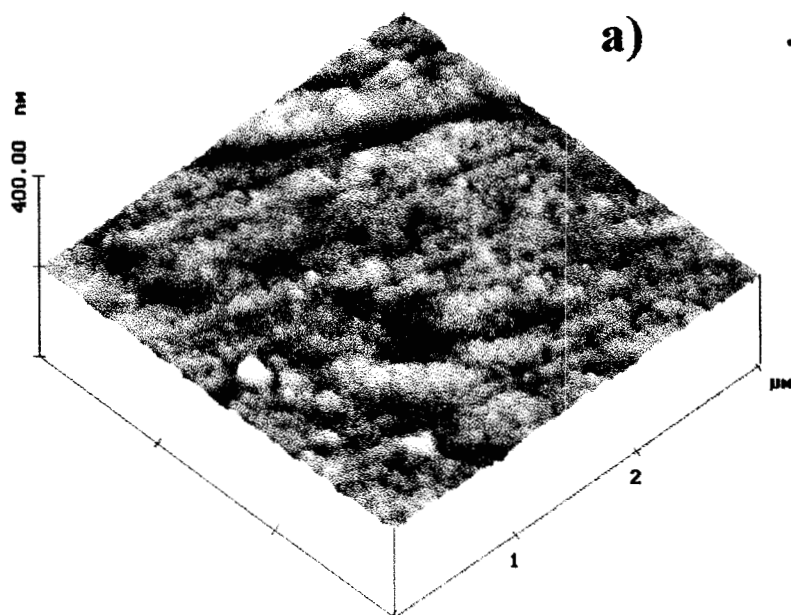






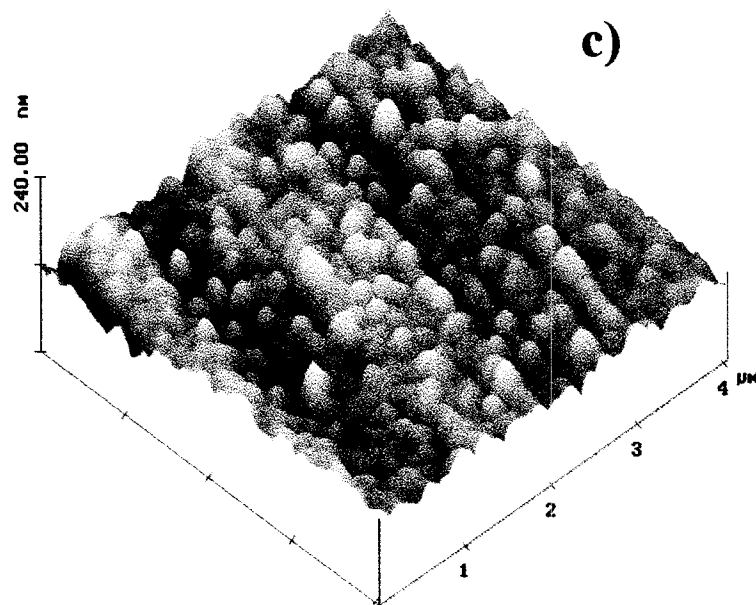
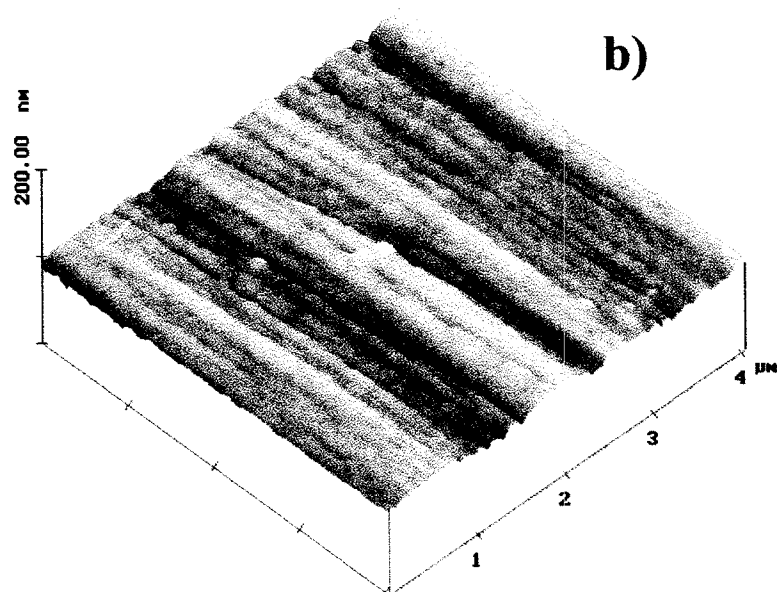


**Fig. 33** Imágenes de la superficie de CV, mecánicamente pulida ( a y b) y electropulida (c) reveladas por AFM, con típicas irregularidades superficiales de pulido ( surcos). Tamaño de la imagen 15  $\mu\text{m}$  x 15  $\mu\text{m}$  (a) y 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  (b y c).



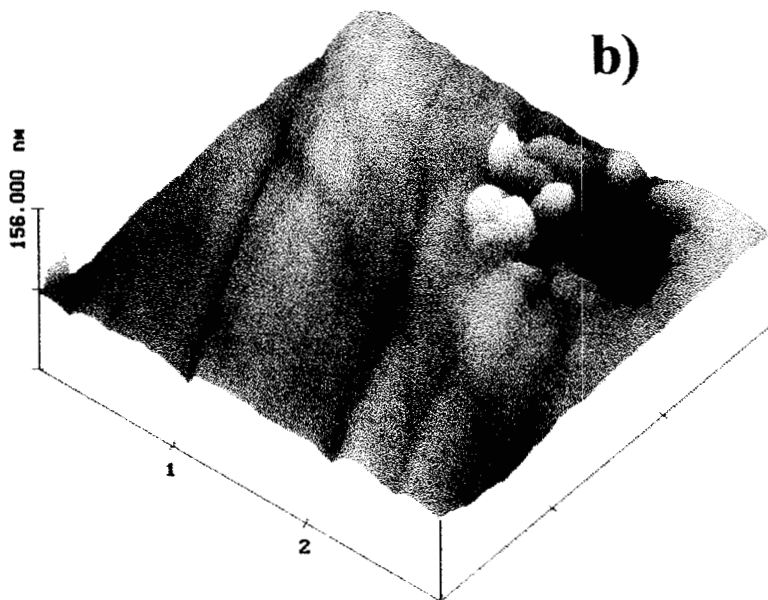
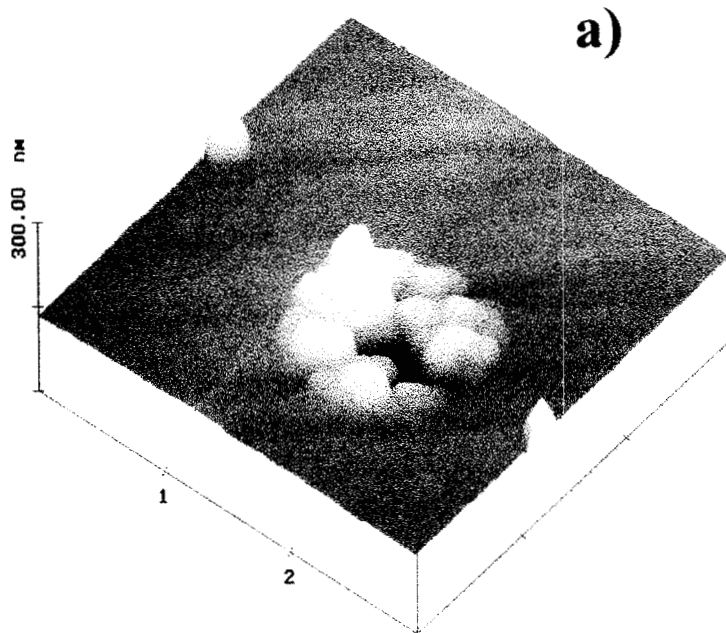
**Fig. 34** Imagen de AFM correspondientes al depósito de plata, obtenidos a partir de soluciones amoniacales con diferente concentración de Ag(I) (a)  $10^{-3}$  M





**Fig. 34** Imágenes de AFM correspondientes al depósito de plata, obtenidos a partir de soluciones amoniacaes con diferente concentración de Ag(I) (b)  $10^{-2}$  M y (c) 0.3 M.





**Fig. 35** Imágenes del depósito de plata, sobre el sustrato de CV, revelada por AFM. (a) clusters de plata 3D, todos sobre la superficie de CV y particularmente alrededor de defectos superficiales, (b) crecimiento 3D de clusters de plata sobre plata, alrededor de imperfecciones del sustrato. El depósito corresponde al obtenido en el sistema de  $10^{-3}$  M de Ag(I) al aplicar  $-0.35$  V al electrodo durante  $0.5$  s





### 3.6 CONCLUSIONES

En este capítulo se llevó a cabo un estudio sistemático del proceso de electrocristalización sobre un electrodo de carbón vítreo, en un intervalo amplio de concentraciones de la especie electroactiva y de potencial donde se lleva a cabo el proceso.

Con el fin de evaluar los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento fue necesario establecer una metodología para identificar y analizar los transitorios de corriente, a través de diferentes modelos de nucleación y crecimiento. En esta metodología fue posible considerar casos donde se presenta un solo tipo de nucleación y crecimiento ó bien crecimientos sucesivos ( 2D-2D, 2D-3D). Este tipo de análisis no ha sido descrito anteriormente en la literatura para electrodepositos de metales en superficie heterogéneas.

En este capítulo se muestra que la modificación gradual de las condiciones energéticas de la interface, sea cambiando la concentración de la especie electroactiva o bien el potencial impuesto al electrodo, permite observar la evolución sistemática del proceso de electrocristalización. Para concentraciones bajas de la especie electroactiva y potenciales no tan negativos es posible observar el crecimiento 2D de plata formando depósitos menores que una monocapa. En condiciones de potencial más negativos, se obtuvieron crecimientos 2D-2D y 2D-3D, en este tipo de transiciones es posible identificar dos tipos de sitios en donde crece la plata. Concentraciones mayores o iguales a  $10^{-2}$  M y potenciales más negativos, permiten ver un crecimiento de núcleos 3D que forman depósitos que van más allá de una monocapa y cuyo crecimiento depende de la difusión de

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  ó la incorporación de adátomos a la red del sustrato, dependiendo de las condiciones de potencial impuestas.

Para concentraciones mayores o iguales a  $10^{-1}$  M y potenciales muy negativos, en donde la cantidad de plata depositada es mucho más que una monocapa, es posible encontrar crecimientos 2D, los cuales pueden ser asociados al crecimiento de  $\text{Ag}^0$  sobre plata depositada previamente. Es importante hacer notar que es la primera vez que en un mismo sistema químico, se puede identificar las etapas bidimensional y tridimensional del crecimiento de núcleos en superficies heterogéneas.

Por otra parte hemos tratado de asociar los diferentes tipos de crecimiento de núcleos con la apariencia superficial del depósito formado. Las imágenes de AFM obtenidas a nivel microscópico permitieron mostrar que la apariencia superficial del depósito cambia cuando se modifica el tipo de crecimiento de los núcleos. Desafortunadamente no fue posible realizar una caracterización sistemática de los núcleos formados debido a que las imágenes no tienen la resolución adecuada para hacerlo y además éstas fueron tomadas en ex –situ.

### 3.7. REFERENCIAS

1. R. Winand, *Hydrometallurgy*, **29** (1992) 567
2. A. Milchev, E. Vassileva and V. Kertov., *J. Electroanal. Chem.* **107**, (1980) 323
3. E. Budevski, G. T. Staikov, W. J. Lorenz, "Electrochemical phase formation and growth", Weinheim, V.C.H., 1996
4. R. D. Armstrong, M. Fleischmann and J. W. Oldfield, *Trans. Faraday Soc.*, **64** (1968) 3053.
5. A. Bewick, M. Fleischmann and H. R. Thirsk, *Faraday Soc.*, **58** (1962) 2200.
6. H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway and J. Klinger. *J. Electroanal. Chem.*, **87** (1978) 321
7. B. Scharifker and G. Hills., *Electrochimica Acta.* **28** (1983) 879
8. M. Elboudjaini, E. Ghali, R. G. Barradas and M. Girgis, *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 412.
9. R. T. Carlin, W. Crawford, and M. Bersh, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 2720.
10. G. Gunawardena, G. Hills and I. Montenegro., *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 241
11. P. M Rigano, C. Mayer, T. Chierchie, *J. Electroanal. Chem.*, **248** (1988) 219
12. L .Legrand, A. Tranchant and R. Messina, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 378
13. B. R. Scharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 13.
14. J. Mostany, J. Mozota and B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 25.
15. G. Trejo, A. F. Gil and I. González, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3404.
16. M. Palomar-Pardavé, M. T. Ramírez, I. González, A. Serruya, and B. R. Scharifker, *Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1539.
17. A. Serruya, B. R. Scharifker, I. González, M. T. Oropeza and M. Palomar-Pardavé *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 45
18. G. Gunawardena, G. Hills and I. Montenegro, and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* **138** (1982) 225
19. A. Milchev and I. Montenegro. *J. Electroanal. Chem.* **333** (1992) 93
20. R.G. Barradas, C.S. Benson and S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **85** (1977) 57.

21. S. Fletcher, C.S. Halliday, D.Gates, M. Westcott, T. Lwin and G. Nelson, J. Electroanal. Chem., **159** (1983) 267.
22. M. V. Mirkin and A. P. Nilov., J. Electroanal. Chem. **283**, (1990) 35
23. L. Bonou, M. Eyraud, and J. Crousier, J. Appl. Electrochem., **24** (1994) 906.
24. G. Trejo, A.F. Gil and I.González, J. Appl. Electrochem, **26** (1996) 1287.
25. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson "Instrumental Methods in Electrochemistry", chapter 9, Ellis Horwood, Chichester (1985).
26. H. R. Thirsk and J. A. Harrison, A Guide to the study of Electrode Kinetics, Academic Press, London (1972) Chapter 3.
27. R.D. Armstrong, M. Fleischmann and H. R. Thirsk, J. Electroanal. Chem., **11** (1966) 208.
28. M. H. Hölzle, U. Retter, and D. M. Kolb, J. Electroanal. Chem., **371** (1994) 101.
29. M. H. Hölzle, C. W. Apsel, T. Will, and D. M. Kolb, J. Electrochem. Soc., **142** (1995) 3741.
30. M. H. Hölzle, V. Zwing, and D. M. Kolb, Electrochim. Acta, **40** (1995) 1237.
31. R. Philipp and U. Retter., Electrochim. Acta **40** (1995) 1581
32. H. Bort, K. Jüttner, W. J. Lorenz and G. Staikov. Electrochim. Acta **28** (1983) 923
33. G. Staikov, K. Juttner, W.J. Lorenz and E. Budevski, Electrochim. Acta, **39** (1994) 1019.
34. M. Miranda-Hernández, M. Palomar-Pardavé, N. Batina and I. González. J. Electroanal. Chem. **443** (1998) 81
35. W. J. Lorenz and G. Staikov. Surf. Sci. **335** (1995) 32
36. E. Budevski, M. Fleischmann, C. Gabrielli and M. Labram Electrochim. Acta **28** (1983) 925
37. R. D. Armstrong and J. A. Harrison. J. Electrochem. Soc. **116** (1969) 328
38. V.Elings and F.Wudl, J.Vac.Sci.Technol., **A6** (1988) 412.
39. J. Wang, T. Martinez, D. R. Yaniv and L. D. McCormick, J. Electroanal. Chem., **313** (1991) 129.
40. M. T. McDermott, C. A. McDermott and R. L. McCreery, Anal. Chem. **65** (1993) 937.

41. J. Li and E. Wang, *Electroanalysis* **8** (1996) 107.
42. J. Wang, T. Martinez, D. R. Yaniv and L. D. McCormick, *J. Electroanal. Chem.*, **278** (1990) 379.
43. M. S. Freund, A. Brajter-Toth, T. M. Cotton and E. R. Henderson, *Anal. Chem.* **63** (1991) 1047.
44. B. Kazee, D. E. Weisshaar and T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **57** (1995) 2736.
45. H. Sugimura, N. Shimo, N. Kitamura and H. Masuhara, *J. Electroanal. Chem.*, **346** (1993) 147.
46. C. Kuhnhardt, *J. Electroanal. Chem.*, **369** (1994) 71.
47. R. J. Nichols, E. Bunge, H. Baumgärtel and H. Meyer. *Surf. Sci.* **335** (1995) 110



# CAPÍTULO 4





## **4. EFECTO DEL ESTADO SUPERFICIAL QUE PRESENTA EL SUSTRATO EN EL PROCESO DE ELECTROCRISTALIZACIÓN**

### **4.1 INTRODUCCIÓN**

Los sistemas electroquímicos se caracterizan por la heterogeneidad de la interface, es decir un conductor eléctrico (superficies sólidas de metales) / conductor iónico (conductor iónico). El mecanismo de los procesos electroquímicos que en ella ocurren, están sujetos a las condiciones establecidas tanto por la composición química del electrolito como por la naturaleza del metal (morfología), si alguno de ellos cambia, el mecanismo ó alguna etapa de él se ven alteradas. Generalmente para describir el mecanismo de algún proceso electroquímico, el sistema se somete a una serie de condiciones de temperatura, presión, cambios de concentración y mediante perturbaciones de potencial ó corriente se estudia su respuesta en estas condiciones. Para el caso particular de un electrodeposición, los estudios sobre la formación y crecimiento de una nueva fase (electrocrystalización), se han realizado considerando el efecto de la composición química del sistema [1-9], reportando una serie de etapas asociadas a las distintas rutas que se presentan al variar la composición química del electrolito (difusión de la especie electroactiva, adsorción y desorción, cambios de pH), de esta manera la cinética de cada etapa involucrada depende energéticamente de la condiciones de la interface [10-18].

En la literatura existen estudios acerca del proceso de electrodeposición y el estado superficial del metal, en los cuales se reporta que los tratamientos previos de limpieza y

preparación del metal afectan la cinética del proceso de electrocristalización de una misma reacción [19,20].

Por otra parte, desde un punto de vista atómico, se ha reportado que el estado superficial del sustrato puede afectar la formación y crecimiento del metal depositado de dos maneras a) exhibiendo fuerzas atractivas asociadas a la adherencia del nuevo metal formado sobre la superficie y b) proporcionando una estructura ordenada que soporten a los nuevos cristales formados.

En relación a las fuerzas atractivas, se reporta que cuando el sustrato es de naturaleza diferente al metal depositado, estas fuerzas son más fuertes entre los átomos del sustrato y los átomos del metal, que las propias fuerzas de atracción existentes entre un sustrato de la misma naturaleza al metal a depositar (átomos iguales), este hecho justifica la existencia de los depósitos a subpotencial. Es importante mencionar que resulta extremadamente difícil obtener información directa a nivel atómico a propósito de las interacciones energéticas entre el sustrato-nueva fase. Por esta razón este tipo de información se obtiene de manera indirecta estudiando la cinética de nucleación considerando tres puntos importantes de interacción: a) estado energético del complejo “sitios activos-núcleos críticos”, b) número y localización de los sitios activos sobre el sustrato y c) naturaleza física de los sitios activos [21].

Asimismo en estudios más sencillos se ha reportado que la presencia de impurezas (óxidos), resultado de la “activación” previa del sustrato, son las responsables directas de las fuerzas atractivas que se presentan en la formación de una nueva fase metálica [23-28].

En relación a la estructura que presenta el sustrato (matriz), se reporta que los átomos depositados tienden a replicar la red cristalina del sustrato. Estas situaciones se dan debido a la presencia de dislocaciones (defectos) en el sustrato, sobre las cuales se lleva a cabo el depósito, dependiendo de su disponibilidad física pueden tener crecimientos bidimensionales o tridimensionales [12]. Con respecto a lo anterior se han utilizado diversos tipos de sustratos con orientación cristalográfica definida (monocristales) y sustratos policristalinos, que avalan la tendencia que sigue el metal depositado a replicar la matriz que el sustrato presenta [20].

De los párrafos anteriores se observa que existe una gran diversidad de causas que pueden estar asociadas con la influencia del estado superficial del sustrato en el proceso de electrocristalización. Con la finalidad de establecer una relación más clara entre “el estado superficial del sustrato-proceso de electrocristalización”, en este capítulo se presentan los resultados obtenidos del proceso de electrocristalización de Ag(I) a partir del sistema de  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  pH=11, sobre diferentes tipos de electrodos de carbón. Se ha seleccionado este tipo de electrodos debido a su amplio uso en estudios de procesos electroquímicos ya que ofrecen un amplio intervalo de potencial de trabajo. Además, dada su naturaleza de elaboración, presentan diversa microestructura, rugosidad y

presencia de especies quimioadsorbidas (óxidos) que los hacen propicios para este tipo de estudios.

## **4.2. CONDICIONES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL**

El estudio se realiza utilizando las técnicas electroquímicas de voltamperometría y cronoamperometría, el análisis de la superficie del sustrato se realiza mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) ex-situ.

Para los estudios electroquímicos se utilizó una celda convencional de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de calomel saturado (ESC), todos los potenciales son reportados con respecto al ESC. El contraelectrodo fue una barra de grafito y el electrodo de trabajo es una superficie de carbón de diferente tipo. Los estudios por voltamperometría fueron realizados a una velocidad de barrido de 50 mV/s, en el intervalo de potencial de 700 a -700 mV vs ESC. Los estudios por cronoamperometría se realizaron imponiendo diferentes pulsos de potencial en el intervalo de -0.05 a -0.35 V vs. ESC, con incrementos de 20 mV, los tiempos de pulso impuestos dependieron del tipo de sustrato (electrodo de trabajo) utilizado, variando entre 40 a 5 segundos. El sistema de trabajo fue de composición constante:  $10^{-2}$  M de Ag(I) como  $\text{AgNO}_3$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11. En estas condiciones, la especie electroactiva de Ag(I) predominante es el complejo de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  [17,18,35]. Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada. Se utilizó un equipo potencióstato/galvanostato PAR modelo 273 acoplado a una computadora y mediante el software M-270 se adquirieron y analizaron los resultados.

Para analizar la superficies de los electrodos de carbón se utilizó un equipo de AFM (Nanoscope III, Digital Instruments, USA). Estos análisis se realizaron en modo de contacto bajo una atmósfera de aire, utilizando standard geometry silicon nitride probes (Digital Instruments). Es importante señalar que la finalidad de este análisis es estudiar la rugosidad, desde un punto de vista microscópico, de las superficies de carbón antes de cada prueba. Este análisis está basado en comparar el parámetro de rugosidad ( $R_q$ ), obtenido mediante el análisis estadístico de las superficies de carbón vítreo, que se han modificado mediante los diferentes tratamientos de pulido mecánico ó electroquímico y sobre las cuales se realiza el electrodeposición de plata.

Debido que las superficies de carbón vítreo se someten a diferentes tratamientos previos, es cada sección se describe la manera en que se lleva a cabo dichos tratamientos.

#### **4.3. VISUALIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LOS ELECTRODOS DE CARBÓN MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS.**

Dado que la finalidad de este capítulo es mostrar el efecto del estado de la superficie del sustrato sobre el proceso de electrocristalización de plata en medio amoniacal, el estudio se inicia considerando dos superficies de carbón vítreo ( $0.5 \text{ cm}^2$  de área) como electrodos de trabajo, preparadas de diferente manera. Una de ellas, barra de carbón vítreo, se somete a un corte rudo antes del depósito de plata, dentro del texto este electrodo se denomina como Fra. El objetivo de tener este tipo de superficie es tener una superficie limpia, libre de cualquier tipo de pulido. El otro electrodo de carbón vítreo recibió un

194.

pulido mecánico antes de cada ensayo (este electrodo se designa como FPM dentro del texto). El pulido se realizó con lija de carburo de silicio # 600, posteriormente con un paño y alúmina ( $0.3 \mu\text{m}$ ) se pulió a espejo, se sometió a ultrasonido por 5 min, con agua desionizada. En el último párrafo de la sección anterior se mencionó que el carbón vítreo es un material amorfo constituido principalmente por óxidos de carbono [McCreery]. Con el fin de comparar, los resultados obtenidos del depósito de plata, sobre las dos superficies de CV con una superficie libre de óxidos y estructura definida, se utiliza una película de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, de sus siglas en inglés).

Dado que el carbón vítreo es un material con superficie amorfa, la caracterización a nivel atómico por AFM es complicado y difícil de asociar con los estados iniciales del depósito formado sobre ellos, cuales serían también a nivel atómico, lo que dificulta diferenciar las propiedades del sustrato y del depósito.

El sistema utilizado para este estudio es de  $10^{-2}$  M Ag(I), considerando los resultados mostrados en el capítulo 3 ( tabla 24) la cantidad de plata depositada en los transitorios de corriente, utilizados para estudiar las etapas de nucleación y crecimiento, indican que los depósitos son del orden de 10 a 20 micrones. Por las razones anteriores en este trabajo la visualización y caracterización por AFM se hace a nivel microscópico.

En las figuras 1a-c se muestran las imágenes correspondientes a la película de HOPG, electrodo FPM y electrodo Fra respectivamente.

Para la película de HOPG (Fig. 1a), se observa una superficie lisa, un sólo plano con un agrado de rugosidad  $R_q = 0.20$  nm. Llama la atención la presencia de algunas líneas sobre la superficie, estas líneas corresponden a la sobre posición de películas de HOPG, debido a que este material es muy delicado, puede romperse fácilmente, por lo que fue necesario utilizar más de una película para asegurar una buena área de exposición para el electrodepósito posterior.

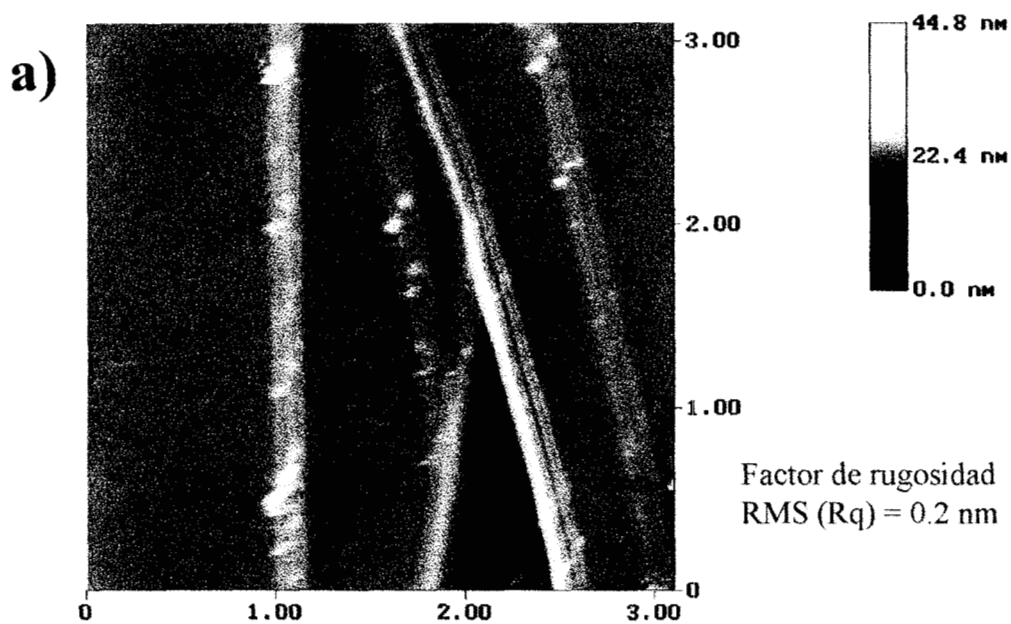
Para el caso del electrodo FPM, pulido mecánicamente, (fig. 1b) se observan líneas de pulido características corriendo sobre toda la superficie del electrodo (0.03-0.05  $\mu\text{m}$  de amplitud y 15 nm de profundidad), también se observa la presencia de nódulos de carbón (50-70 nm) entre las líneas de pulido, el grado de rugosidad para esta superficie es  $R_q = 4.51$  nm.

Por otra parte en la figura 1c, correspondiente al electrodo fracturado (Fra), se observa la presencia de corrugaciones características con un tamaño de grano de 0.1-0.05  $\mu\text{m}$  y el agrado de rugosidad que presenta esta superficie es mucho mayor que para las otras superficies, ( $R_q = 11.48$ ).



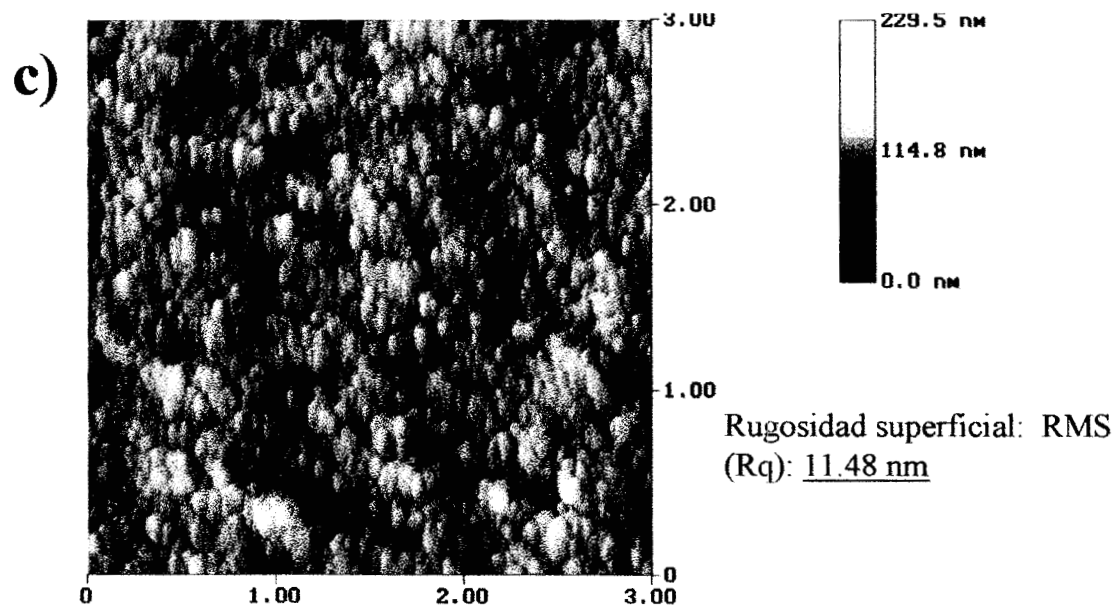
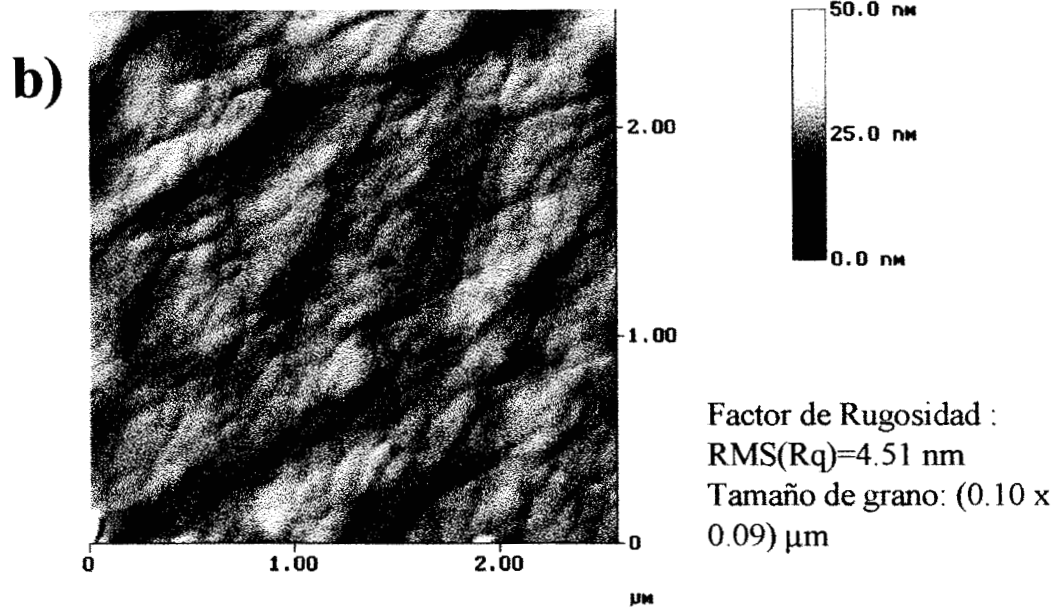


De esta manera se puede decir que, para este trabajo, se cuenta con una superficie de menor rugosidad (HOPG), una superficie con grado de rugosidad intermedio (FPM) y una superficie muy rugosa (Fra).



**Figura 1. Condiciones superficiales (morfología) de tres tipos de electrodos de carbón, caracterizados por AFM. (a) Película de HOPG**





**Figura 1.** Condiciones superficiales (morfología) de tres tipos de electrodos de carbón, caracterizados por AFM. (b) Electrodo de carbón vítreo pulido mecánicamente (FPM) y (c) Electrodo de carbón vítreo con un corte rudo (Fra).



#### **4.4. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL EFECTO DE LA RUGOSIDAD DE LOS SUSTRATOS DE CARBÓN EN EL PROCESO DE ELECTROCRISTALIZACIÓN**

Se presenta la caracterización electroquímica de cada sustrato mediante una reacción de prueba, con la finalidad de mostrar, de manera indirecta, el efecto de la rugosidad del sustrato en un proceso electroquímico en general y particularmente en el proceso de electrocristalización. El sistema de prueba fue  $10^{-2}$  M de Ag (I) como  $\text{AgNO}_3$  en 1.6 M de  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  y  $\text{pH} = 11$ . En estas condiciones, la especie electroactiva de Ag(I) predominante es el complejo de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , como ya se mencionó en los capítulos anteriores [8,9, 32].

El estudio está basado en el uso de la voltamperometría, cronoamperometría y microscopía de fuerzas atómicas (AFM) ex-situ. Los estudios de voltamperometría fueron realizados a una velocidad de barrido de 50 mV/s en el intervalo de potencial de 0.70 a  $-0.70$  V vs ESC. Para las cronoamperometrías se aplicaron pulsos de potencial catódico en el intervalo de 0.10 a  $-0.35$  V vs ESC. Para cada voltamperometría obtenido y pulso de potencial aplicado se utiliza una superficie sea recién fracturada o bien una nueva superficie de HOPG o bien una superficie recién pulida.

#### 4.4.1 VOLTAMPEROMETRÍA

Con la finalidad de mostrar el efecto del estado superficial del electrodo sobre el proceso de electrodeposición, se llevó a cabo la reducción de plata en un baño amoniacal, de composición fija (  $10^{-2}$  M de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M de  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  pH =11). Se ha mencionado en los capítulos anteriores, que en este medio la especie predominante ( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ), se reduce según la reacción 1 con un potencial condicional dado por 2 [8,9,32].



$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} + 0.06 \log \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2} \quad \mathbf{2}$$

para las condiciones ya descritas, de este sistema  $E = -0.008$  V/ vs. ESC

En la Fig. 2 se muestran las voltamperometrías, obtenidas sobre los diferentes sustratos. Se observa para todos los casos, la presencia de un pico de reducción C1 en el barrido directo del potencial, correspondiente a reducción de la especie  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ . En el barrido inverso de potencial se observan dos sobrecruces, uno se presenta a potenciales más negativos y el otro donde la corriente es cero, esto es característico del depósito de metales

sobre sustratos de diferente naturaleza. También se presenta un pico fino A1, característico de la disolución exhaustiva del metal en la superficie del sustrato.

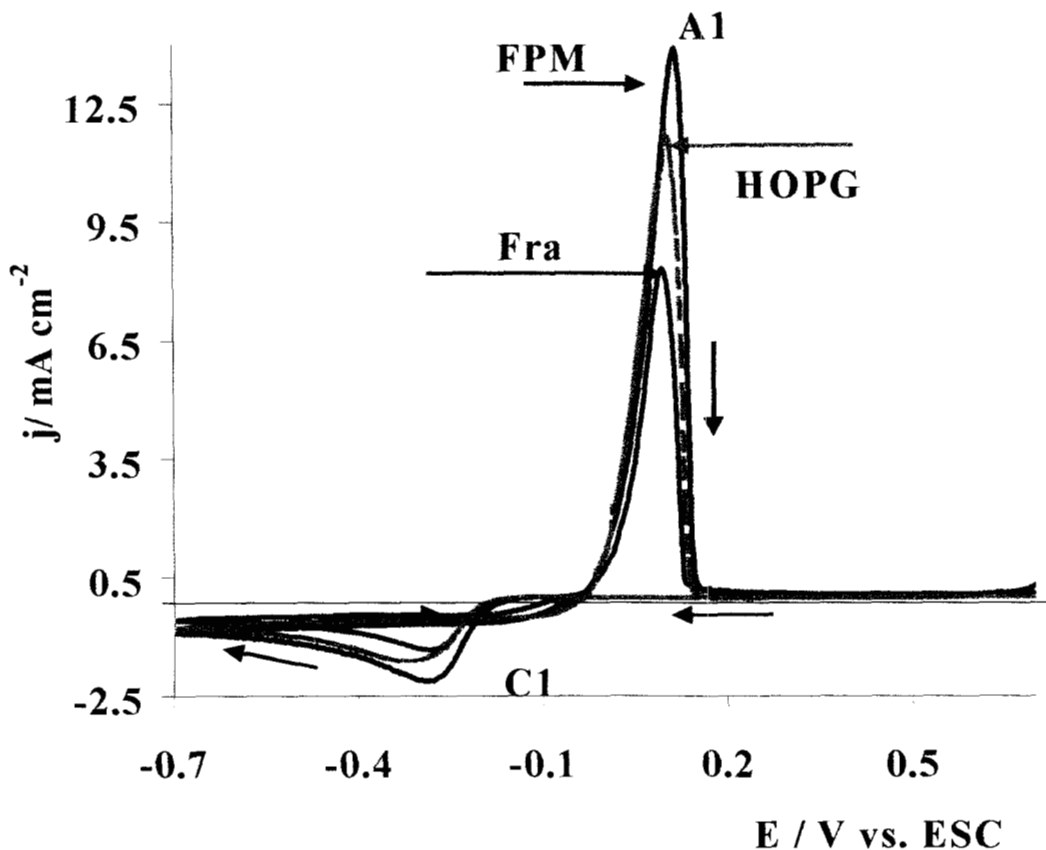


Figure 2. Voltamperometrías típicas para la reducción de la especie  $10^{-2} \text{ M Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  /  $1.6 \text{ M NH}_3$ ,  $1 \text{ M KNO}_3$ , sobre diferentes superficies de carbón, mostradas en la figura. El intervalo de potencial es de  $-0.7$  a  $0.7 \text{ V vs. ESC}$ ,  $50 \text{ mV/s}$  de velocidad de barrido.

Por otra parte en la tabla 1, se reportan los valores del potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), la densidad de corriente pico correspondiente ( $j_{pc}$ ) y la carga ( $Q$ ) calculada considerando el área geométrica del electrodo ( $0.20 \text{ cm}^2$ ).

**Tabla 1. Valores de Epc, Ipc, Q y Rq, correspondientes al depósito de plata, a partir del sistema  $10^{-2}$  M de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$  a pH=11, sobre diferentes sustrato de carbón**

Tipo de Electrodo	Epc/ Vvs. ESC	Ipc/ $\text{mA cm}^{-2}$	Q/mC	*Factor Rq/ nm
HOPG	-0.315	1.62	18.75	0.2
FPM	-0.288	2.13	21.89	4.51
Fra	-0.286	1.32	35.06	11.48

\*El factor de rugosidad fue estimado por el tratamiento estadístico de las figuras de AFM, para cada sustrato antes del depósito de plata.

Para el caso de la densidad de corriente no se observa ninguna dependencia con el factor de rugosidad. Esto se debe probablemente a que la densidad de corriente depende de la forma del pico de corriente de reducción, el cual es diferente para cada uno de los sustratos.

Para la carga, se observa que el electrodo Fra presenta la mayor Q, lo cual indica que se deposita mayor cantidad de plata sobre esta superficie. En la literatura se reporta que la cantidad de especie electrolizada aumenta con la rugosidad del sustrato debido a que se tiene mayor área de exposición [23,25,33]. Para este caso en la tabla 1, se observa que efectivamente existe una correspondencia entre el factor de rugosidad (Rq) y la cantidad depositada de plata (Q).



Para el  $E_{pc}$ , parece que no existe una relación con el factor de rugosidad ya que para Fra y FPM los  $E_{pc}$  son similares, mientras que para HOPG, con menor  $R_q$ ,  $E_{pc}$  es 20 mV más negativo. Esta pequeña diferencia podría deberse a la diferente naturaleza química del sustrato entre HOPG y los otros electrodos.

#### 4.4.2. ESTUDIO DE CRONOAMPEROMETRÍA

Con la finalidad de conocer la influencia de la rugosidad que presenta el sustrato, en los parámetros electrocinéticos de electrocristalización, se realizaron estudios de cronoamperometría sobre cada electrodo. Para este propósito, se llevó a cabo la reducción de plata en un baño amoniacal, de composición fija ( $10^{-2}$  M de  $Ag(NH_3)_2^+$  / 1.6 M de  $NH_3$ , 1 M  $KNO_3$  a pH = 11). Para cada transitorio de corriente obtenido se utiliza una superficie sea recién fracturada o bien una nueva superficie de HOPG o una superficie recién pulida.

En la figura 3, se muestran los transitorios de corriente obtenidos sobre la película de HOPG en el intervalo de potencial de  $-0.05$  a  $-0.15$  V vs. ESC a un tiempo de pulso de 20 s. Asimismo los transitorios mostrados en la figura 4, corresponden a la respuesta obtenida sobre el sustrato FPM, al imponer pulsos de potencial en el intervalo de  $0.07$  a  $-0.38$  V vs. ESC. Por otra parte en la figura 5, se muestran los transitorios potencioestáticos correspondientes al electrodo Fra, estos transitorios se obtuvieron al aplicar pulsos de potencial en el intervalo de  $-0.15$  a  $-0.30$  V vs. ESC.

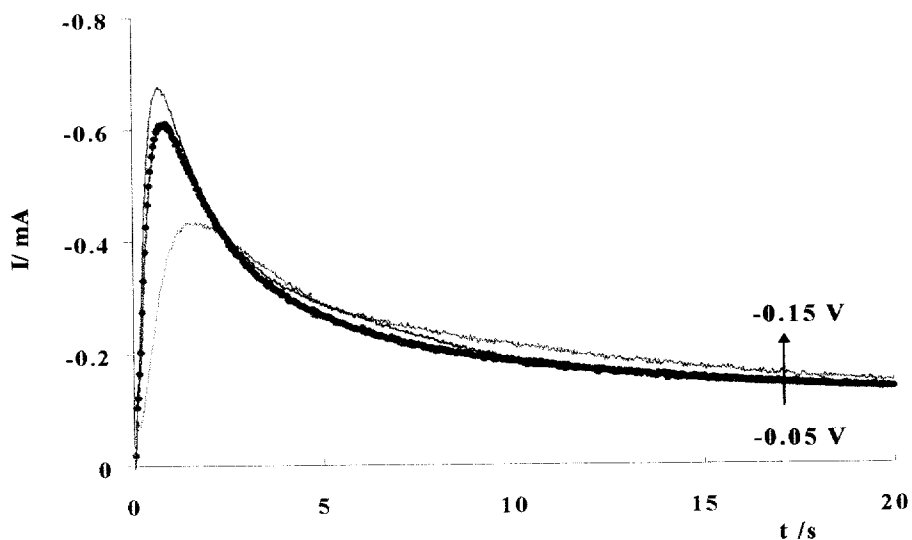


Figura 3. Transitorios potenciostáticos correspondientes a la reducción de plata, a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $Ag(NH_3)_2^+$  / 1.6 M de  $NH_3$ , 1 M  $KNO_3$  a pH =11, utilizando como sustrato una película de HOPG .Intervalo de potencial impuesto de -0.05 a-0.15 / V vs. SCE

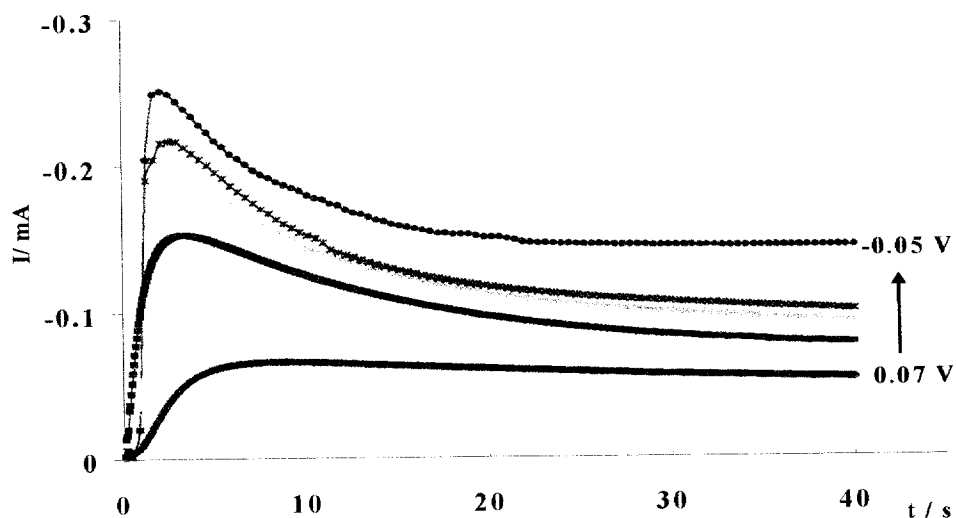
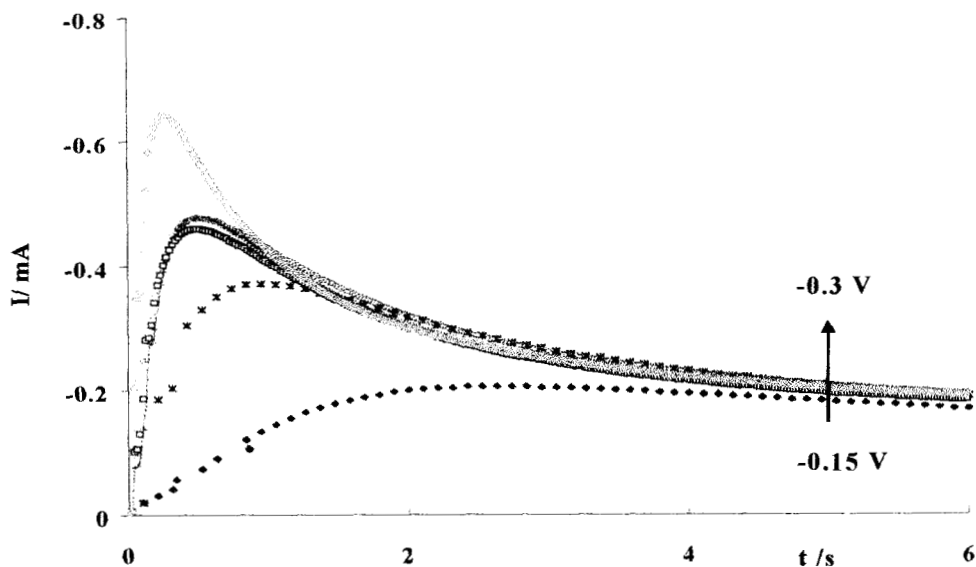


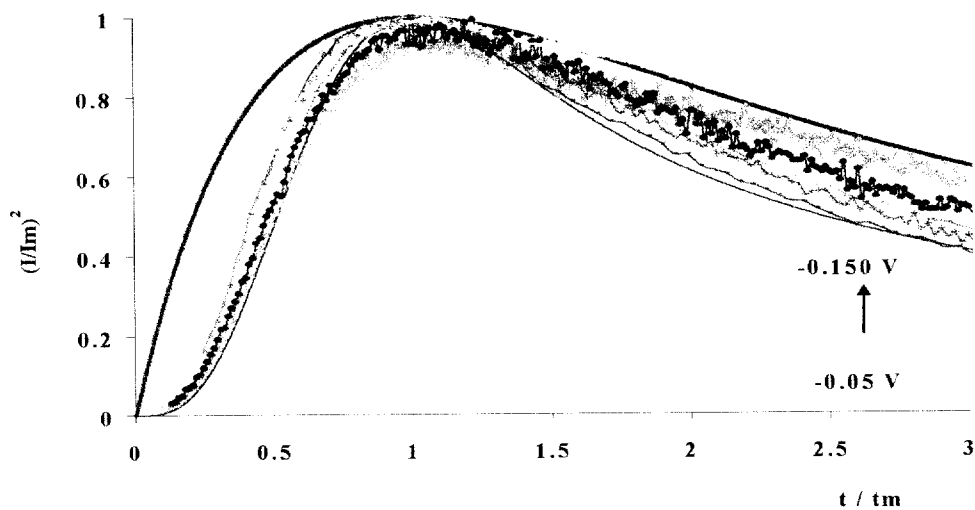
Figura 4. Transitorios potenciostáticos obtenidos en la reducción de plata, para el sistema  $10^{-2}$  M  $Ag(NH_3)_2^+$  / 1.6 M de  $NH_3$ , 1 M  $KNO_3$  a pH =11, utilizando como sustrato un el electrodo FPM. Respuestas obtenidas en el intervalo de 0.07 a-0.38 / V vs. SCE



**Figura 5. Transitorios potenciostáticos correspondientes a la reducción de plata, a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1,6 M de  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH =11, utilizando como sustrato un el electrodo Fra. Respuestas obtenidas en el intervalo de -0.15 a-0.30 / V vs. SCE**

Los transitorios de las figuras anteriores muestran una forma muy similar a los transitorios que cumplen con el modelo propuesto por Scharifker *et al.* [34,35] para una nucleación 3D (instantánea ó progresiva) limitada por la difusión de la especie electroactiva ( ver capítulo 4). A manera de ejemplo y con la finalidad de mostrar que los transitorios experimentales cumplen con el modelo de Scharifker, en las figuras 6a-d se muestran, en coordenadas adimensionales  $((I/I_m)^2$  vs  $t/t_m$ ) la comparación entre los datos experimentales y los datos teóricos para la nucleación instantánea y progresiva. Se observa que los transitorios experimentales para la película de HOPG (Fig. 6a), caen entre los casos limite de nucleación instantánea y progresiva de un crecimiento 3D. Para el electrodo Fra

(Fig. 6b), los datos experimentales tiende a seguir el comportamiento descrito para una nucleación de tipo instantánea. Por otra parte los transitorios experimentales obtenidos sobre el sustrato FPM (Fig. 6c), muestran un comportamiento poco común, desde el inicio del transitorio hasta el máximo, se describe por este modelo, pero después del máximo los transitorios se alejan de los datos teóricos. Esto indica que se presenta otro mecanismo acoplado y no pueden analizarse por este modelo. Cabe señalar que los transitorios que muestran este comportamiento corresponden al intervalo de potencial de 0.070 a  $-0.05$  V. Al aplicar pulsos de potencial más catódicos ( $-0.3$  a  $-0.38$  V), los transitorios se describen adecuadamente por el modelo de nucleación 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva, como se muestra en la figura 6d.



**Fig. 6a. Comparación en coordenadas adimensionales de los datos teóricos, en sus casos límite de nucleación instantánea (---) y progresiva (—) 3D y los datos experimentales, obtenidos sobre HOPG, en  $10^{-2}$  M  $Ag(NH_3)_2^+$  / 1.6 M de  $NH_3$ , 1 M  $KNO_3$  a pH =11.**

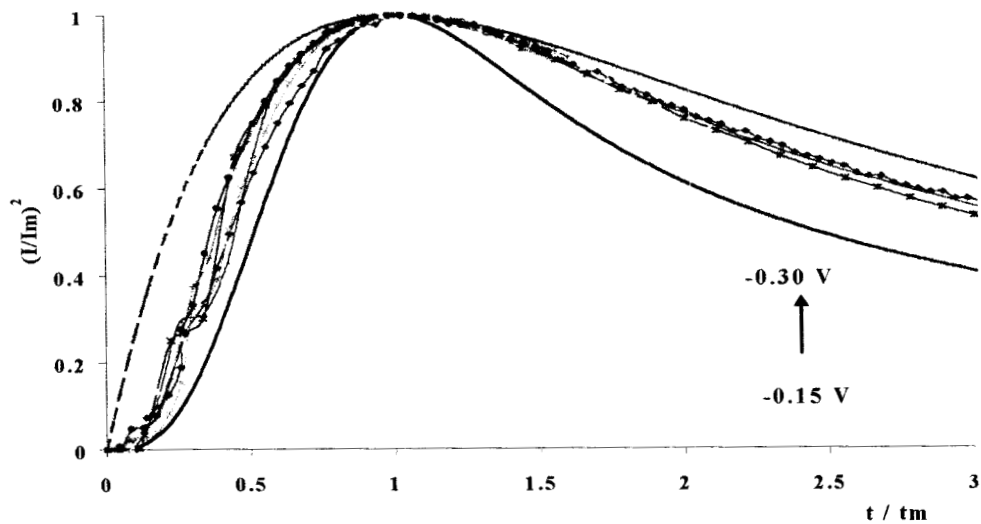


Fig. 6b. Comparación en coordenadas adimensionales de los datos teóricos, en sus casos límite de nucleación instantánea (- - -) y progresiva (—) 3D y los datos experimentales, obtenidos sobre Fra en  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M de  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH =11, al aplicar pulsos de potencial, que se muestran en la figura.

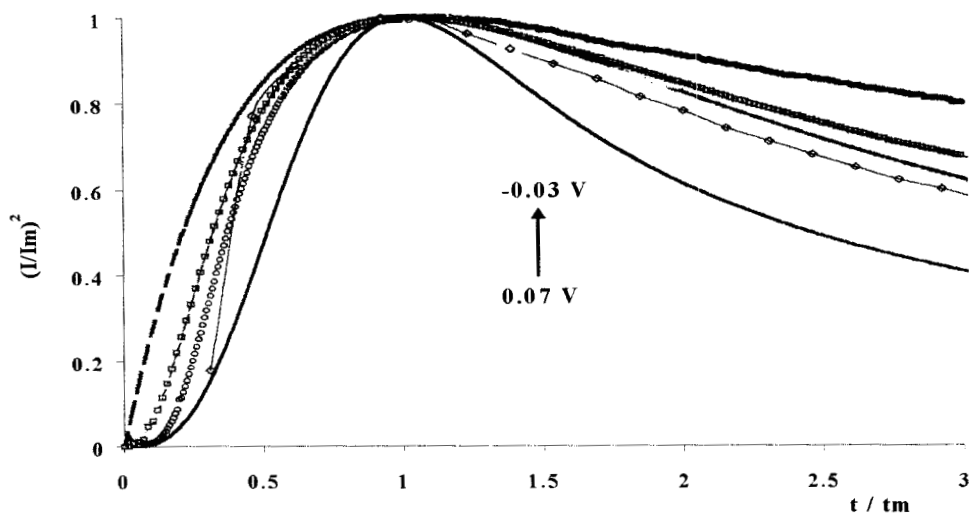
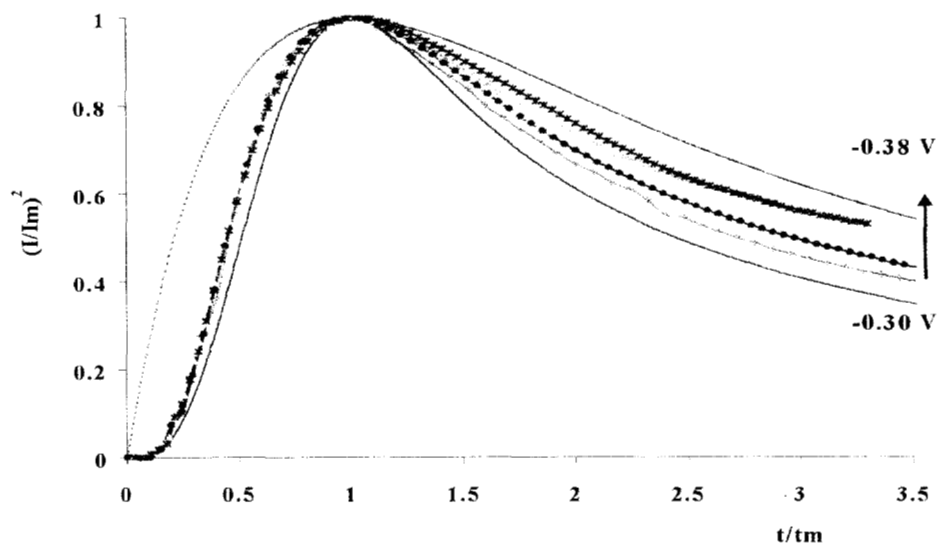


Fig. 6c. Comparación en coordenadas adimensionales de los datos teóricos, en sus casos límite de nucleación instantánea (- - -) y progresiva (—) 3D y los datos experimentales, obtenidos sobre FPM, en  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M de  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH =11.



**Fig. 6d. Comparación en coordenadas adimensionales de los datos teóricos, en sus casos límite de nucleación instantánea (- - -) y progresiva (—) 3D y los datos experimentales, correspondientes al sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M de  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH =11 obtenidos sobre FPM, al aplicar pulsos de potencial, que se muestran en la figura.**

En las siguientes tablas ( 2, 3 y 4 ) se reportan los valores correspondientes a los parámetros cinéticos de velocidad de nucleación (A), número de sitios activos ( $N_0$ ) y número de núcleos formados ( $N_s$ ). Estos parámetros fueron evaluados mediante la ecuación general (Ec. 1 sección 4.6.3.2 ver más adelante ) para un crecimiento 3D limitado por difusión a través de un ajuste no lineal utilizando el programa EQ001 [34, 35].

**Tabla 2. Valor de los parámetros cinéticos obtenidos en el electrodeposición de plata a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , 1.6 M de  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH =11, utilizando como sustrato HOPG.**

E / V vs.ESC	A / s	No x $10^{-6}$ / $\text{cm}^{-1}$	Ns x $10^{-5}$ /	Ns/No
-0.05	1.06	5.7	2.4	0.45
-0.10	0.29	6.1	9.4	0.15
-0.12	0.08	25.45	10.25	0.04
-0.15	0.17	21.69	13.46	0.06

**Tabla 3. Valor de los parámetros cinéticos obtenidos en el electrodeposición de plata a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , 1.6 M de  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH =11, utilizando como sustrato una barra de carbón vítreo fracturado (Fra).**

E / V vs.ESC	A / s	No x $10^{-6}$ / $\text{cm}^{-1}$	Ns x $10^{-5}$ /	Ns/No
-0.15	0.35	1.4	6.2	0.46
-0.2	0.14	14.07	12.8	0.09
-0.22	0.31	13.23	18.23	0.14
-0.24	1.07	9.7	29.03	0.29
-0.26	0.92	11.4	28.81	0.25
-0.28	2.52	5	32.36	0.64
-0.3	6.73	8.2	67.45	0.82

**Tabla 4. Valor de los parámetros cinéticos obtenidos en el electrodeposición de plata a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M de  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH =11, utilizando como sustrato una barra de carbón vítreo fracturado (FPM).**

E / V vs.ESC	A / s	No x $10^{-6}$ / $\text{cm}^{-1}$	Ns x $10^{-5}$ /	Ns/No
-0.3	0.95	0.506	3.45	0.68
-0.32	1.33	0.685	3.47	0.5
-0.34	2.22	0.746	4.68	0.63
0.35	2.48	0.924	5.53	0.6
-0.36	2.57	1.07	6.02	0.56
-0.38	3.01	1.53	7.75	0.5

De manera general, se puede decir que para cada sustrato la magnitud de los parámetros cinéticos varía con el potencial aplicado. De manera particular, para la película de HOPG (tabla 2), se observa que la velocidad de nucleación ( $A$ ) muestra un comportamiento irregular cuando el potencial impuesto es más negativo, la teoría establece que el logaritmo de  $A$  con el potencial debe ser lineal, pero en este caso no se cumple. Por otra parte se observa que la relación entre  $N_s/N_0$  tiende a disminuir cuando el potencial aumenta, esto indica que los sitios activos ( $N_0$ ) no se ocupan por núcleos de plata conforme el potencial aplicado es más negativo. Este comportamiento es muy diferente al reportado para otro tipo de sustrato, en donde la relación  $N_s/N_0$  es mayor. Es importante hacer notar que los potenciales aplicados al electrodo son tales que se asegura un crecimiento 3D sobre el HOPG con una cantidad de núcleos que forman más de una monocapa microscópica. Esto se hace para tener una comparación con el depósito sobre los otros sustratos. Por lo tanto el comportamiento observado es diferente a otros trabajos reportados para estudios de electrocristalización sobre películas de HOPG donde se estudian los estados iniciales de la nucleación y por lo tanto se llevan a cabo a nivel atómico [41]

Los parámetros cinéticos correspondientes a la superficie Fra (tabla 3), muestran un comportamiento como lo establece la teoría para  $A$  en función del potencial. Los valores de  $N_0$  y  $N_s$ , no presentan una tendencia específica con el potencial aplicado, sin embargo el orden de magnitud que presentan es similar a los reportados en la literatura. La relación entre  $N_s/N_0$  tiende a aumentar con el potencial y siempre es menor que 1.



La tabla 4 ( sustrato FPM), muestra un comportamiento como el predicho por la teoría de los parámetros cinéticos con el potencial [15,34,35].

Haciendo una comparación entre las tablas anteriores y considerando que cada sustrato presenta rugosidad diferente, es curioso observar que para la película de HOPG (menor rugosidad) muestre el comportamiento más irregular de  $A$  (y valores más pequeños) ya que siendo la menos rugosa, se esperaría que la velocidad de nucleación fuera mayor en este sustrato. Por otra parte comparando la tendencia, en orden de magnitud de  $A$ , obtenida en los otros sustratos se tiene que  $A_{FPM} < A_{Fra}$ . El hecho que la superficie más rugosa (Fra) presente valores más altos de  $A$ , indica que las interacciones “atracción núcleo-sustrato” son más fuertes en este tipo de superficies. Esto demuestra que  $A$ , es el parámetro que refleja y puede ser asociado, de manera indirecta, a los efectos de atracción “sustrato-núcleo”, Milchev ha mencionado indirectamente este hecho[21].

Por otra parte, para el parámetro  $N_0$ , número de sitios activos ó número de sitios con alta disponibilidad para la nucleación, se observa que los valores con mayor magnitud y con mayor irregularidad en función del potencial aplicado, son los correspondientes a HOPG y Fra. Es importante hacer notar que los valores para  $N_0$  en el sustrato de HOPG son mayores, para condiciones energéticas menores, que para los correspondientes valores de Fra. Esto indica que el  $N_0$  depende de la disponibilidad de los sitios activos, así como de otros factores que se verán más adelante. Por otra parte para el electrodo FPM se presentan valores de  $N_0$  de magnitud menor que para los otros sustratos. Rice y McCreery [36] han propuesto que debido a la fricción mecánica a la que se somete el material se forman óxidos

sobre la superficie, esos óxidos posiblemente bloquean algunos sitios activos y por esta razón **No** se vea disminuido para FPM.

Para Ns, número de núcleos formados, los valores reportados en la tablas son del mismo orden de magnitud, pero los valores de Fra son ligeramente mayores que los de HOPG y FPM. Esto indica que Ns y **No** están relacionados entre ellos, y el hecho que en la superficie que la superficie de Fra se den valores un tanto mayores se debe posiblemente a que la disposición física de los sitios activos es más alta en este sustrato, y por esta razón provoque la formación de más núcleos.

De los resultados reportados en este apartado se demuestra que la interacción núcleo-sustrato depende de la rugosidad que muestra el sustrato. Una vez que se logra la interacción adecuada, los núcleos se forman en los sitios disponibles. Para el caso del electrodo pulido mecánicamente (FPM) se argumentó que el depósito de plata se lleva a cabo sobre óxidos térmicamente formados [36], por la fricción del pulido; y que la presencia de éstos bloquea algunos sitios activos provocando una menor formación de núcleos de plata sobre el sustrato original. A continuación se presentan los resultados correspondientes para demostrar este hecho.

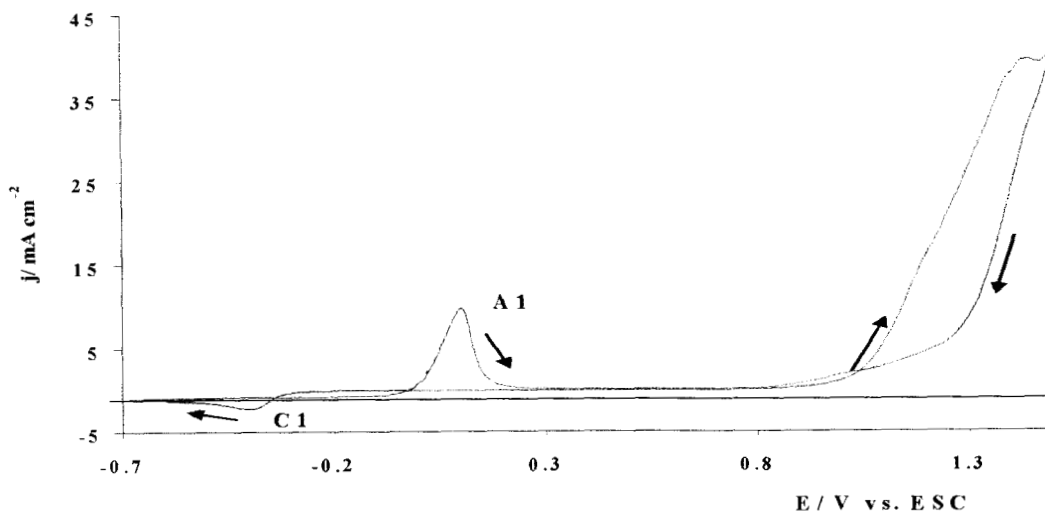
#### **4.5. ELECTRODEPÓSITO DE PLATA SOBRE SUPERFICIES DE CARBÓN MODIFICADAS POR LA PRESENCIA DE ÓXIDOS ELECTROQUÍMICAMENTE FORMADOS**

McCreery et al [36-39] han reportado la modificación de superficies de carbón en función del potencial aplicado al que son sometidas estas superficies. Se han reportado zonas de potencial características asociadas a la formación de especies oxidadas de carbón en medios de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96 %. Cuando el potencial aplicado esta en el intervalo -0.19 a 0.7 V vs. ESC se forman anillos saturados de ciclohexil con grupos hidroxil o grupos carboníl localizados entre las capas. En potenciales mayores de 1.5 V vs. ESC la superficie se modifica considerablemente. Lo anterior es sólo un ejemplo, que muestra la influencia del potencial sobre la modificación de las superficies de carbón.

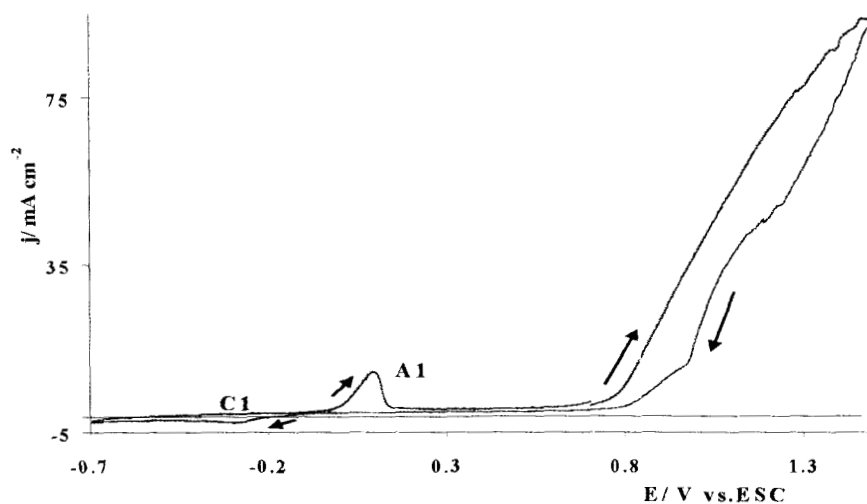
De acuerdo a lo anterior, en este trabajo hemos seleccionado la superficie de HOPG y la superficie Fra con la finalidad de estudiar el efecto de la oxidación superficial del carbón sobre la electrocristalización. La hipótesis de trabajo es considerar que el producto de oxidación de HOPG es similar al del carbón vítreo, en este caso es necesario hacer un mejor análisis de la superficie, el cual no se realiza en este trabajo.

Los electrodos Fra y HOPG fueron sometidos a una oxidación electroquímica drástica de la siguiente manera: en el sistema  $10^{-2}$  M Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> /1.6 M NH<sub>3</sub>, 1M KNO<sub>3</sub> a pH=11, el barrido de potencial se inicia a partir del potencial de corriente nula ( E≈0.0 V

vs. ESC) en dirección anódica hasta un potencial de 1.5 V vs. ESC, en el cual se fija por 30 minutos; después se continua el barrido, pero se invierte la dirección a potenciales negativos hasta  $-0.7$  V vs. ESC, donde se vuelve a invertir la dirección del barrido, finalizando el ciclo en  $0.7$  V vs. ESC. Para este caso las superficies se identifican como Fraox y HOPGOX1 respectivamente. También se preparó otra superficie de HOPG, sometida a una oxidación menos drástica. Como en el caso anterior el barrido se inicia en el potencial de corriente nula en dirección anódica hasta un límite de  $0.7$  V vs. ESC en cual se fija por 30 min, se continua con el ciclo de la misma manera que para el caso anterior, esta superficie se identifica como HOPGOX2. En la figuras 7a-b se muestran a manera de ejemplo, las voltamperometrías correspondientes al electrodepósito de plata sobre estas superficies. Se observa en el límite de potencial anódico ( $1.5$  V vs. ESC.) una corriente anódica alta debida a la oxidación de carbón, al invertir la dirección del barrido se presenta el pico de reducción de plata C1 y al volver a invertir el barrido de potencial, en la zona anódica se distingue el pico A1 de disolución de plata depositada. En la tabla 5 se reporta el valor de  $E_{pc}$  y  $j_{pc}$ , para cada sustrato modificado por la presencia de óxido, así como los valores correspondientes obtenidos en las superficies Fra, HOPG y FPM de la sección anterior.



**Fig. 7a.** Voltamperometría típica correspondiente al electrodeposición de plata, a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH =11, sobre una superficie de HOPGOX1, modificada por la presencia de óxido electroquímicamente formado durante 30 min. a 1.5 V, posteriormente se realizó un barrido de potencial a 50 mV/s en el intervalo de 1.5 a  $-0.7$  V, para la reducción de plata.



**Fig. 7b.** Voltamperometría típica correspondiente al electrodeposición de plata, a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH =11, sobre una superficie de Fraox, modificada por la presencia de óxido electroquímicamente formado durante 30 min. a 1.5 V, posteriormente se realizó un barrido de potencial a 50 mV/s en el intervalo de 1.5 a  $-0.7$  V, para la reducción de plata.

**Tabla 5. Valores de  $E_{pc}$  y  $j_{pc}$ , correspondientes al depósito de plata, a partir del sistema  $10^{-2} \text{ M Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH} = 11$ , sobre superficies de carbón modificadas con óxido y sin modificar.**

Tipo de Electrodo	$E_{pc}/ \text{Vvs. ESC}$	$j_{pc}/ \text{mA cm}^{-2}$	$Q/ \text{mC cm}^{-2}$
Fra	-0.286	1.32	35.06
Fraox	-0.298	2.63	37.90
HOPG	-0.315	1.62	18.76
HOPGOX1	-0.402	2.21	21.93
HOPGOX2	-0.401	2.20	25.13
FPM	-0.288	2.13	22.30

En este trabajo hemos considerado a la película de HOPG de menor rugosidad y libre de óxidos (C 0001), se observa que cuando se somete a una oxidación electroquímica el potencial  $E_{pc}$  de reducción se desplaza a valores más negativos, lo cual indica que se requiere mayor energía para que el proceso esté limitado por difusión, también  $j_{pc}$  y  $Q$  crecen cuando se ha oxidado la superficie.

Por otra parte la superficie Fra cuenta inicialmente con óxidos, de acuerdo a lo reportado en la literatura [39], al someterlo a oxidación electroquímica  $E_{pc}$  no sufre una modificación importante, indicando que ya existen óxidos en la superficie, la densidad de corriente es del mismo orden de magnitud que para la obtenida en HOPGOX1, la carga correspondiente es mayor en las superficie Fra y Fraox, esto se debe a que el factor de rugosidad es mayor en estos sustratos. Al comparar los valores de  $E_{pc}$ ,  $j_{pc}$  con los de FPM, se observa que son similares a los de Fraox, esta similitud podría indicar que durante el pulido mecánico se provoca en la superficie de carbón vítreo una modificación superficial

similar a la que se induce en la oxidación electroquímica. Por esta razón en la práctica es necesario eliminarlos ó se habla de una “activación” de la superficie del sustrato previa al depósito.

Una forma común de “activar” la superficie es someter al electrodo a una limpieza electroquímica, sea mediante pulsos de potencial, polarización a un potencial fijo durante un tiempo o barridos de potencial (ciclos). En este sentido existe mucha controversia, dado que algunos autores reportan [28,33,38] que mediante este método se eliminan los óxidos y algunos otros reportan [23,26,27] que esta limpieza electroquímica induce la formación de especies químicas sobre la superficie, principalmente en los electrodos de carbón, siendo estas las responsables de dicha “activación”.

En este trabajo se lleva a cabo el pulido electroquímico para estudiar la posibilidad de eliminar los óxidos formados en la superficie del electrodo sea cuando se pulen mecánicamente o bien cuando se inducen electroquímicamente. Para esto se selecciona la película de HOPG y se somete a oxidación electroquímica, de la manera como se describió previamente y también se prepara un electrodo como pulido mecánico (FPM). Esta superficie se someten a el pulido electroquímico.

El pulido electroquímico consiste en limpieza electroquímica mediante 15 ciclos de barrido de potencial en el intervalo de 0.7 a  $-0.7$  V vs. ESC y 50 mV/s de velocidad de barrido. El baño de electropulido fue una solución de  $10^{-2}$  M  $K_4[Fe(CN)_6]$  / 1M KCl, el

más comúnmente utilizado para estos fines [39]. Las superficies que han sido sometidas a limpieza electroquímica se les denomina como HOPE (HOPGOX1 con tratamiento electroquímico) y FPMPE (electrodo mecánicamente y electroquímicamente pulido). En la figura 8a-b se muestran, a manera de ejemplo, las voltamperotrias correspondientes al electrodeposición de plata en el sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH =11, sobre la película de HOPE y el electrodo FPMPE.

En las figuras 8a y 8b se observa, al comparar los respectivos sustratos con tratamiento electroquímico previo y sin tratamiento, un desplazamiento significativo del potencial de pico así como una densidad de corriente de pico mayor para las superficies tratadas. En la tabla 6, se reportan los valores de  $E_{pc}$  y  $j_{pc}$ .

**Tabla 6. Valores de  $E_{pc}$  y  $J_{pc}$ , correspondientes al depósito de plata, a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH =11, sobre superficies de carbón electropulidas con una solución  $10^{-2}$  M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  / 1M  $\text{KCl}$ .**

Tipo de Electrodo	$E_{pc}/ \text{Vvs. ESC}$	$j_{pc}/ \text{mA cm}^{-2}$	$Q/ \text{mC cm}^{-2}$
HOPGOX1	-0.402	2.21	21.93
HOPE	-0.178	2.60	25.63
FPM	-0.288	2.13	22.30
FPMPE	-0.199	2.44	22.2



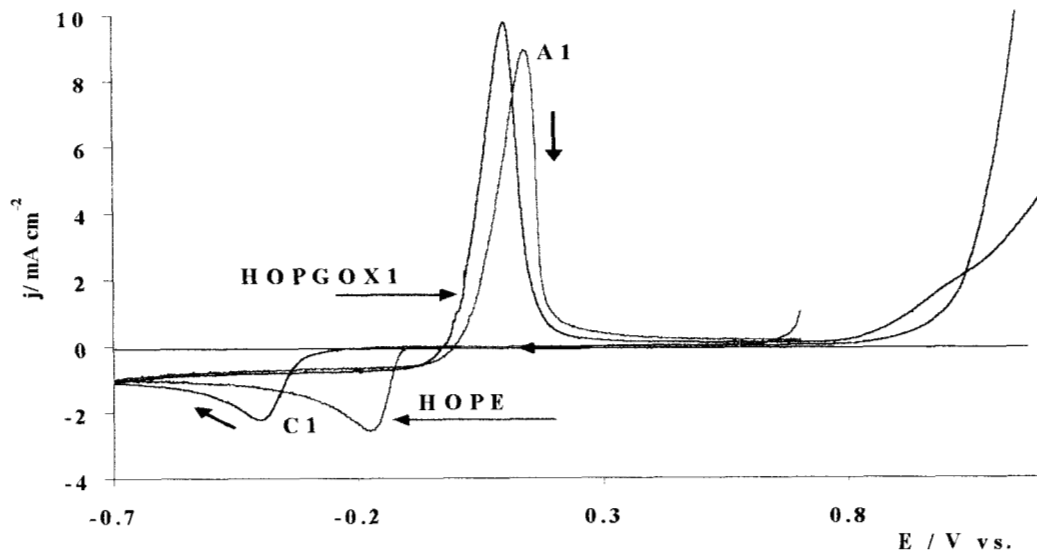


Fig. 8a . Voltamperometría correspondiente al electrodeposito de plata, a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH =11, sobre una superficie de HOPE, electropulida previamente mediante 15 ciclos de barrido de potencial en el intervalo de 0.7 a -0.7 V vs. ESC a 50 mV/s en una solución  $10^{-2}$  M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / 1 M  $\text{KCl}$ . Se compara con una superficie oxidada.

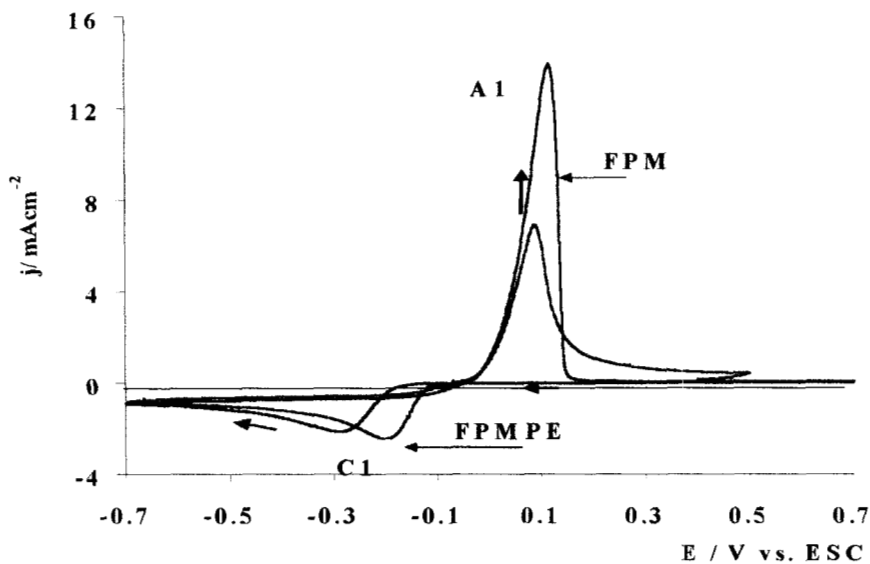


Fig. 8b . Voltamperometría correspondiente al electrodeposito de plata, a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH =11, sobre una superficie de FPMPE, electropulida previamente mediante 15 ciclos de barrido de potencial en el intervalo de 0.7 a -0.7 V vs. ESC a 50 mV/s en una solución  $10^{-2}$  M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / 1 M  $\text{KCl}$ . Se compara con una superficie FPM.

Se observa en la tabla 6 que la magnitud de  $E_{pc}$ , para HOPE y FPMPE, son más anódicos con respecto a HOPGOX1 y FPM, esto indica que el óxido superficial ha sido removido y por lo tanto se facilita la descarga del ión metálico (condiciones menos energéticas). La cantidad de carga es del mismo orden de magnitud para todos los casos, así como la densidad de corriente.

Con los resultados anteriores se demuestra que el electropulido efectivamente remueve los óxidos presentes en la superficie del sustrato. Este hecho indica que posiblemente se esté induciendo un nuevo efecto debido a la limpieza electroquímica de los electrodos ó bien que esto se deba a la presencia de especies químicas que modifican la superficie, como ya se ha reportado en la literatura[ ]. En el siguiente apartado se presenta un estudio detallado a cerca de la influencia del electropulido sobre el proceso de electrocristalización con la finalidad de poner en claro las controversias encontradas en la literatura.

#### **4.6. EFECTO DEL PULIDO ELECTROQUÍMICO DE LOS SUSTRATOS SOBRE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN DE PLATA**

Se mencionó en los párrafos anteriores que uno de los baños electrolíticos más comúnmente utilizados en la “limpieza” ó “activación” de los electrodos de carbón es el de  $K_4[Fe(CN)_6]$ , que contiene KCl ó  $KNO_3$  en diferentes concentraciones. El uso de estos baños se ha popularizado debido, según lo reportado en la literatura, a que favorece energéticamente el electrodeposición, por la formación, ya sea de especies químicas

originadas por el Azul de Prusia ó por la acción conjugada de los iones cloruro o nitrato, según sea el caso, con el ferrocianuro.

Con la finalidad de estudiar la influencia de los tratamientos de activación ó pulido electroquímico con estos baños, sobre la electrocristalización de plata, se realiza un estudio detallado, utilizando baños electrolíticos de ferrocianuro en la presencia de cloruros y nitratos, y un baño que contiene sólo KCl, manteniendo constante la naturaleza del electrodo de trabajo, para este caso sólo se empleará carbón vítreo (CV). La estrategia de trabajo es la siguiente: la activación de cada sustrato se realiza (después que cada electrodo se ha sometido a pulido mecánico) mediante 15 ciclos de barridos de potencial, en el intervalo de 0.7 a  $-0.7$  V vs. ESC a 50 mV/s, en la solución de electropulido, de naturaleza química diferente. Esta metodología de pulido electroquímico se efectúa cada vez que se lleva a cabo sea una voltamperometría ó un pulso de potencial diferente.

Para caracterizar las superficies obtenidas con el pulido, se realiza un estudio de voltamperometría, para cada sustrato, en el baño electrolítico de Ag(I) amoniacal. También se realizan estudios de cronoamperometría, para establecer la influencia de la activación sobre los parámetros electrocinéticos de nucleación y crecimiento. De esta manera se estudiarán cuatro superficies diferentes, identificadas en el texto como sigue: PM= pulido mecánico y tres superficies en las que después del pulido mecánico fueron sometidos a electropulido en tres soluciones electrolíticas: PE/KCl= electropulido con  $10^{-2}$  M  $K_4[Fe(CN)_6]$ / 1M KCl, PE/NO<sub>3</sub> = electropulido con  $10^{-2}$  M  $K_4[Fe(CN)_6]$ / 1 M KNO<sub>3</sub> y P/KCl = electropulido con 1M KCl.

#### 4.6.1 TRATAMIENTO DE LA SUPERFICIE DE CARBÓN VÍTREO.

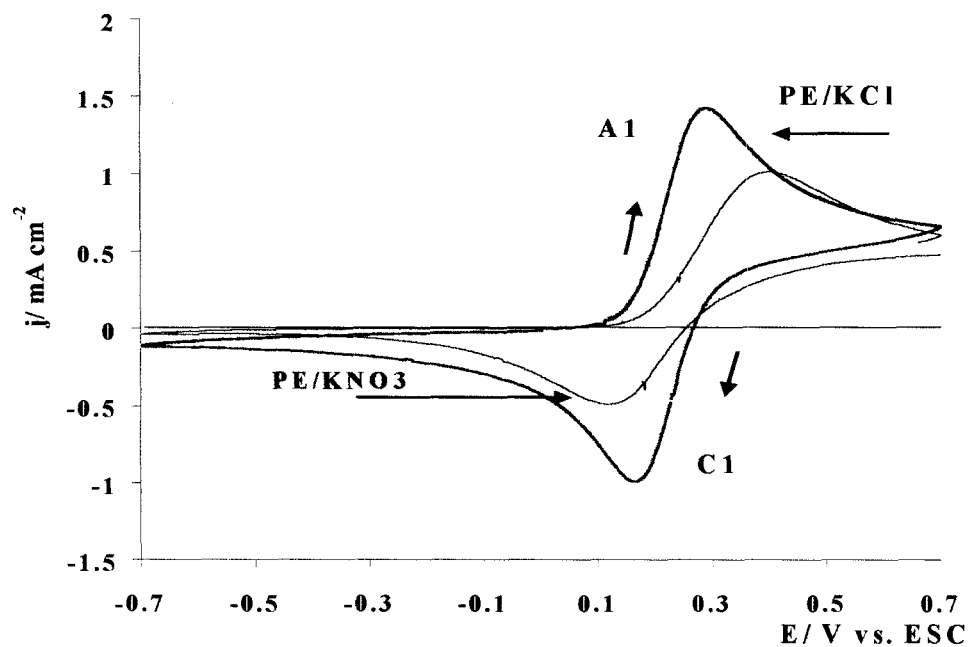
A continuación se muestran las voltamperometrías correspondientes al electropulido de cada superficie con los diferentes baños propuestos. La Figura 9a corresponde al último ciclo de voltamperometría, para el tratamiento con PE/KCl y PE/KNO<sub>3</sub>. Se observa un pico de oxidación AI, debido a la especie  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ , al invertir la dirección del barrido aparece un pico reducción CI correspondiente a la especie  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ , de

En la Figura 9b, se muestra la voltamperometría correspondiente al tratamiento del CV con 1M KCl, no se observan procesos de transferencia de carga en la zona de oxidación, sin embargo es posible observar la reacción de reducción del medio en la parte catódica; posiblemente este hecho modifique el estado superficial del CV.

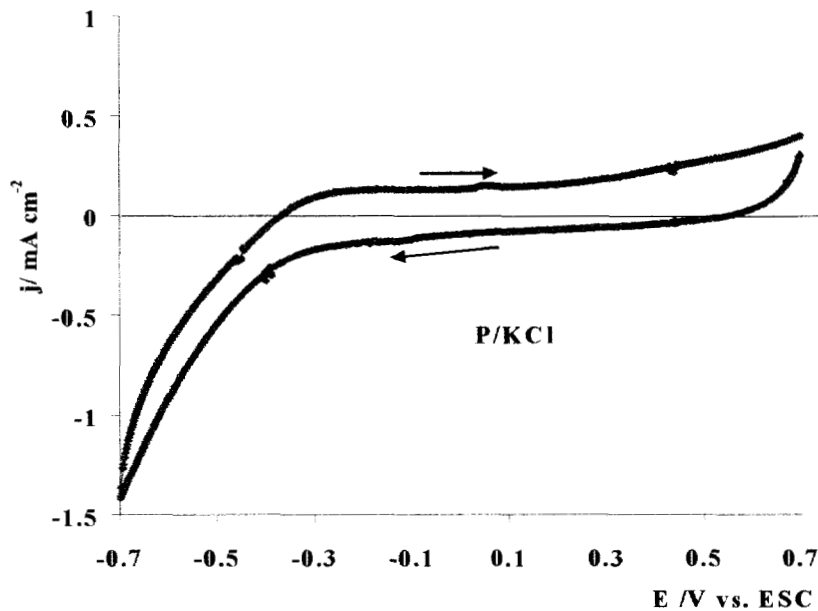
En la literatura se reportan, tratamientos de pulido electroquímicos del CV [23-27], que muestran la formación de diferentes especies químicas carboxiladas sobre la superficie, estos estudios se llevan a cabo por voltamperometría en intervalos de potencial muy amplios (-2.5 V a 1.3 V/ vs. SCE) que provoca la formación de esas especies. Se ha demostrado que dichas especies son las responsables de la acción activadora del electrodo.

En relación al párrafo anterior, en nuestro caso el intervalo de potencial empleado para el tratamiento de los electrodos es pequeño (-0.7 a 0.7 V / SCE) por lo tanto, sobre nuestras superficies sólo se presenta el proceso redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ , demostrando

con esto, que no existe evidencia de la formación de nuevas especies (pe. óxidos superficiales o especies carboxiladas) sobre el electrodo.



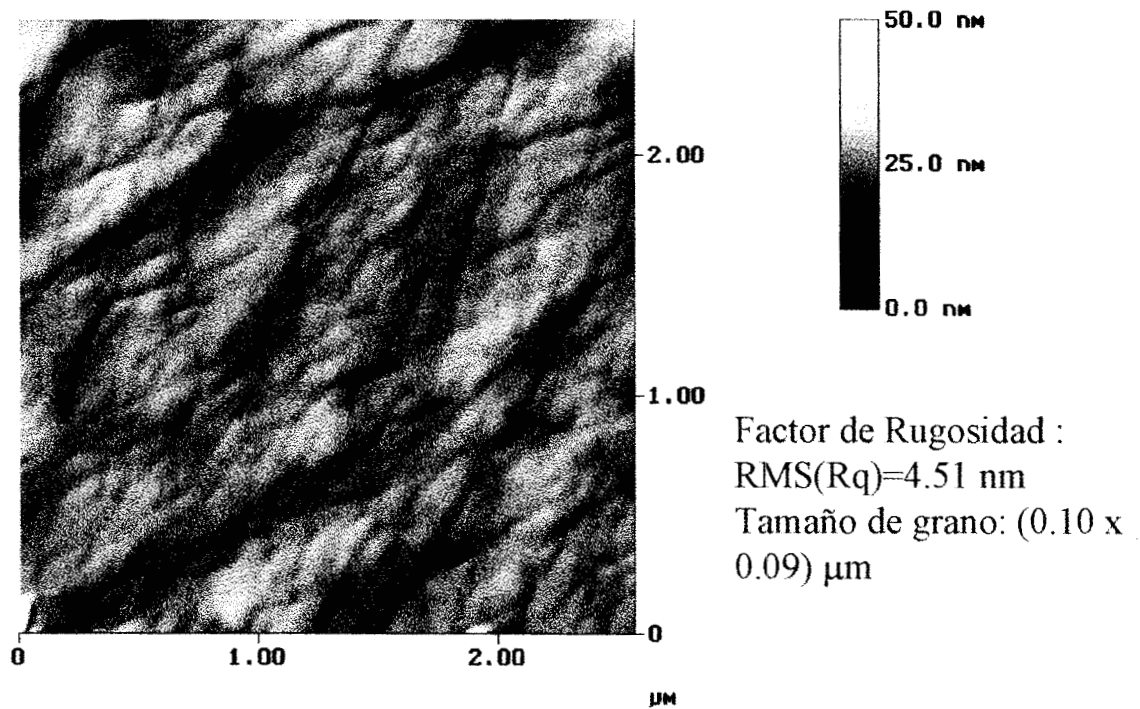
**Figura 9a.** Voltamperometrías obtenidas durante el pulido electroquímico del CV con baños de composición diferente,  $10^{-2}$  M  $K_4[Fe(CN)_6]$  en 1M KCl (PE/KCl)  $10^{-2}$  M  $K_4[Fe(CN)_6]$  en 1M  $KNO_3$  (PE/ $KNO_3$ ), indicados en la Figura, correspondientes al último ciclo del tratamiento. El intervalo de potencial es de -0.7 a 0.7 / V vs. ESC, a 50 mV/ s.



**Figura 9b.** Voltamperograma obtenidos durante el pulido electroquímico del CV con baños de 1M KCl (P/KCl), correspondientes al último ciclo del tratamiento. El intervalo de potencial es de -0.7 a 0.7 / V vs. ESC, a 50 mV/ s.

Con el fin de mostrar cual es el estado superficial, desde el punto de vista microscópico, de los electrodos de CV después de los pulidos electroquímicos, se presentan las imágenes de AFM ex-situ de la superficie de CV después del tratamiento por PE/KCl y pulido PM (Fig. 10 ). Se observa para el caso de pulido PM (Fig. 10a) rugosidad con líneas de pulido características corriendo sobre toda la superficie del electrodo ( 0.03-0.05 $\mu$ m de amplitud y 15 nm de profundidad) [45-48]. Rasgos característicos tales como nódulos de carbón ( 50-70 nm) se observan entre las líneas de pulido. Para el caso PE/KCl (Fig. 10b) muestra siempre líneas de pulido como característica predominante [48-50], también se aprecian algunas protuberancias sobre la superficie del electrodo que contrastan con los

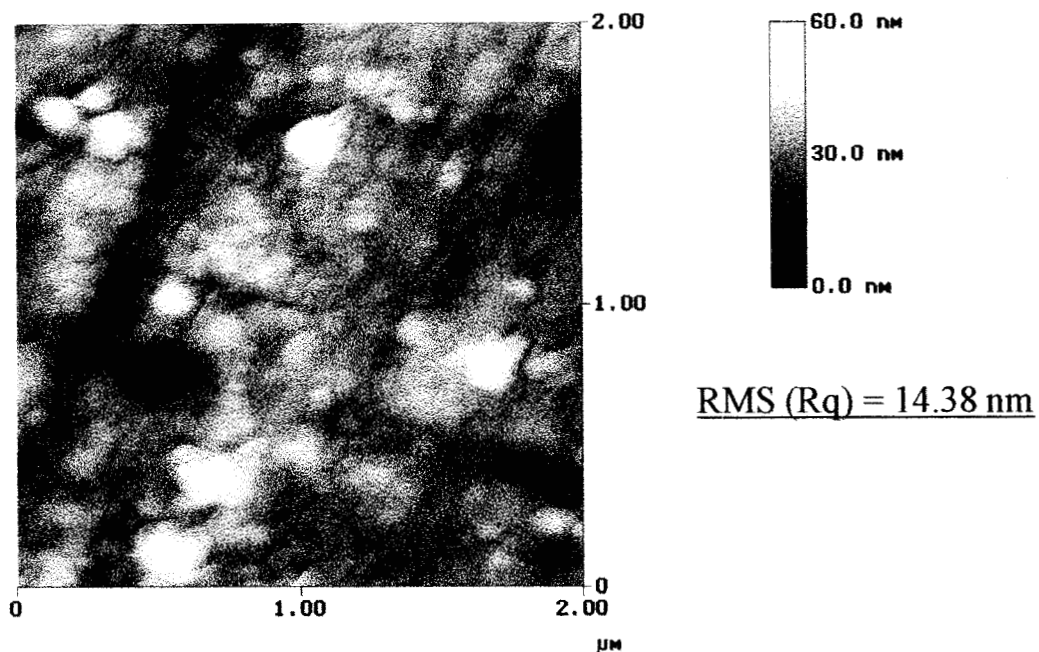
nódulos formados en PM. Estas protuberancias se presenta también en los otros casos de pulido electroquímico aquí empleados.



**Figura 10a. Imagen de AFM. Superficie de CV previamente tratada mediante pulido mecánico (PM ver texto). Medida de la imagen  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$**







**Figura 10b. Imagen de AFM. Superficie de CV, previamente tratada mediante pulido electroquímico PE/KCl ( ver texto). Medida de la imagen 2 $\mu$ m x 2 $\mu$ m**

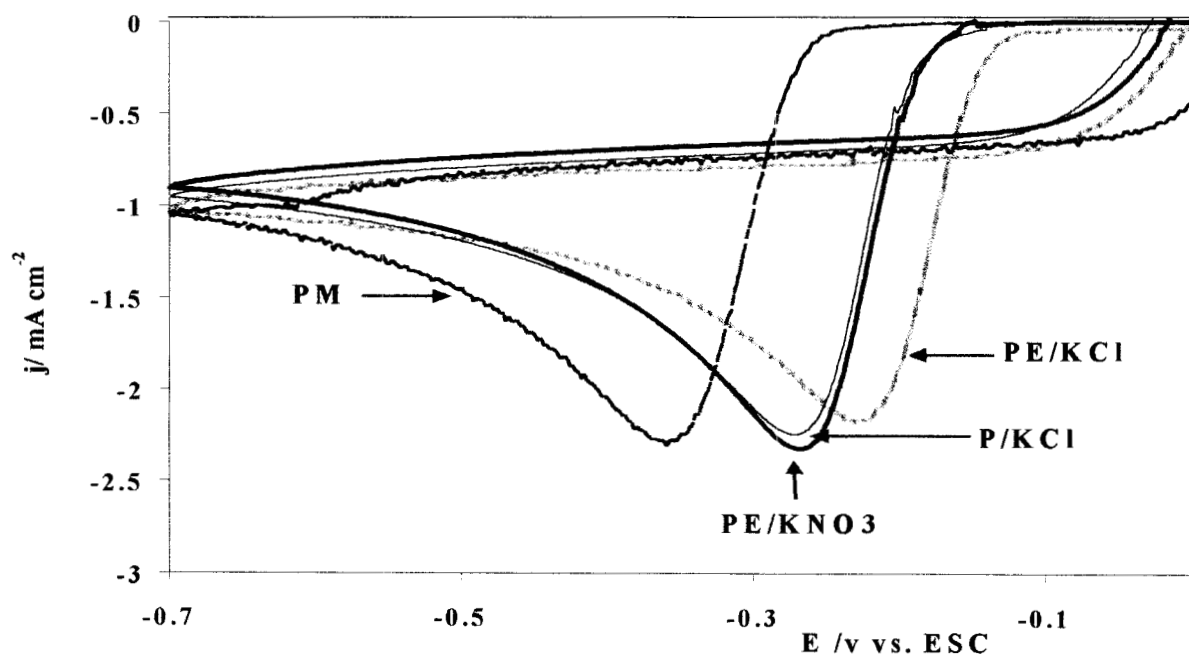
## 4.6.2 ESTUDIOS DE ELECTROCRISTALIZACIÓN

### 4.62.1 Voltamperometría

Con la finalidad de mostrar el efecto del tratamiento electroquímico del electrodo sobre el proceso de electrodeposición se llevó a cabo la reducción de plata en un baño amoniacal, de composición fija (  $10^{-2}$  M de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , 1.6 M de  $\text{NH}_3$  en 1 M  $\text{KNO}_3$  pH =11), sobre cada una de las diferentes superficies.



En la Figura 11 se muestran las voltamperometrías, de reducción de la especie  $\text{Ag(I)}$  sobre el electrodo de CV (para cada uno de los tratamientos superficiales), a una velocidad de barrido de 50 mV/s, el barrido inicia en sentido catódico. Con el fin de ilustrar el efecto de los electropulidos, sobre el electrodeposición de plata, en la figura 11, sólo se presenta la parte catódica. Se observa el pico de reducción de plata C1, el cual muestra desplazamientos importantes dependiendo del tipo de electropulido al que fue sometido el electrodo.



**Figura 11.** Voltamperometrías correspondientes a la reducción de plata, a partir del sistema  $10^{-2} \text{ M Ag(NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1 \text{ M KNO}_3$ , sobre diferentes superficies de CV, pulidas previamente de manera diferente. El intervalo de potencial es de -0.7 a 0.7 / V vs. ESC y 50 mV/ s de velocidad de barrido

En la tabla 7 se muestran los valores del potencial de pico ( $E_{pc}$ ) y densidad de corriente pico ( $j_{pc}$ ) correspondientes a la figura 11. Se observa que la magnitud de  $j_{pc}$  es prácticamente similar en todos los casos, esto indica que sobre cada sustrato la densidad corriente de la especie electroactiva es similar. Asimismo para  $E_{pc}$  se observan valores diferentes, lo cual indica que el mismo proceso de reducción, requiere diferente energía. Cuando el electrodo es tratado inicialmente con pulido electroquímico, el proceso se lleva a cabo a potenciales menos negativos (energéticamente favorecido) que cuando es tratado de manera mecánica. Es importante recordar que en el apartado anterior se demostró que el pulido electroquímico, remueve los óxidos formados sobre la superficie de CV, asimismo el comportamiento que muestra  $E_{pc}$ , probablemente también está relacionado directamente con el sobrepotencial de electrocristalización, por un lado el depósito de plata se lleva a cabo sobre una superficie con óxidos (PM) que requiere mayor energía, mientras que las superficies de CV con pulido electroquímico previo, requieren un sobrepotencial de electrocristalización menor. Es decir que existe una modificación considerable de este sobrepotencial con los tratamientos electroquímicos de la superficie de CV aquí realizados. Para poder establecer una correspondencia entre el tratamiento previo de la superficie del electrodo con parámetros electrocinéticos de electrocristalización, se realizaron estudios de cronoamperometría.

**Tabla 7. Valores de potencial de pico ( $E_p$ ) y densidad de corriente ( $J_p$ ), correspondientes a la reducción de plata, a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $Ag(NH_3)_2^+$  / 1.6 M  $NH_3$ , 1M  $KNO_3$ , sobre CV, pulido electroquímicamente de diferente manera**

Tipo de superficie	$E_p$ / V vs. SCE	$-j_p$ /mA cm <sup>-2</sup>
PM	-0.360	2.25
PE/KCl	-0.230	2.20
PE/KNO3	-0.270	2.30
P/KCl	-0.270	2.20

#### 4.6.2.2 Transitorios potencioestáticos: Influencia de los diferentes electropulidos de CV sobre los parámetros electrocinéticos de electrocristalización de plata

A manera de ejemplo, la figura 12a-b muestra una familia de transitorios potencioestáticos correspondientes a la reducción de la especie  $Ag(I)$  sobre CV, con diferente tratamiento superficial ( PE/KCl, P/KCl respectivamente), obtenidos al aplicar diferentes pulsos de potencial. Se observa en la Fig. 12b, la presencia de un pequeño hombro (I) al inicio de los transitorios potencioestáticos ( tiempos cortos), después el transitorio crece de manera similar al de la figura 12a. Es importante mencionar que el comportamiento mostrado en la figura 12b, se presenta también cuando el electrodeposición de plata se realiza sobre el electrodo PE/ $KNO_3$ . Por otra parte, para el electrodo PM muestra un comportamiento similar al de la Fig. 12a. Debido a los resultados obtenidos; el análisis de los transitorios potencioestáticos se divide en dos partes:

Análisis de los transitorios de la Fig. 12b, a tiempos cortos y análisis de los transitorios a tiempos grandes, para la fig. 12b, y los transitorios de la figura 12a.

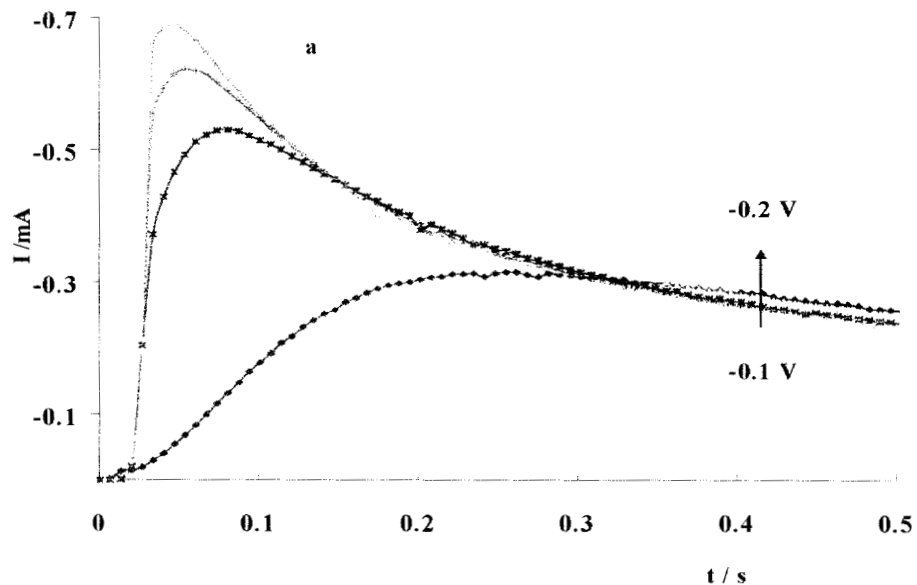


Figura 12a. Transitorios potenciostáticos obtenidos para la reducción de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  sobre CV previamente tratado con pulido electroquímico PE/KCl en el intervalo de  $-0.15\text{a}-0.35$  / V vs. ESC.

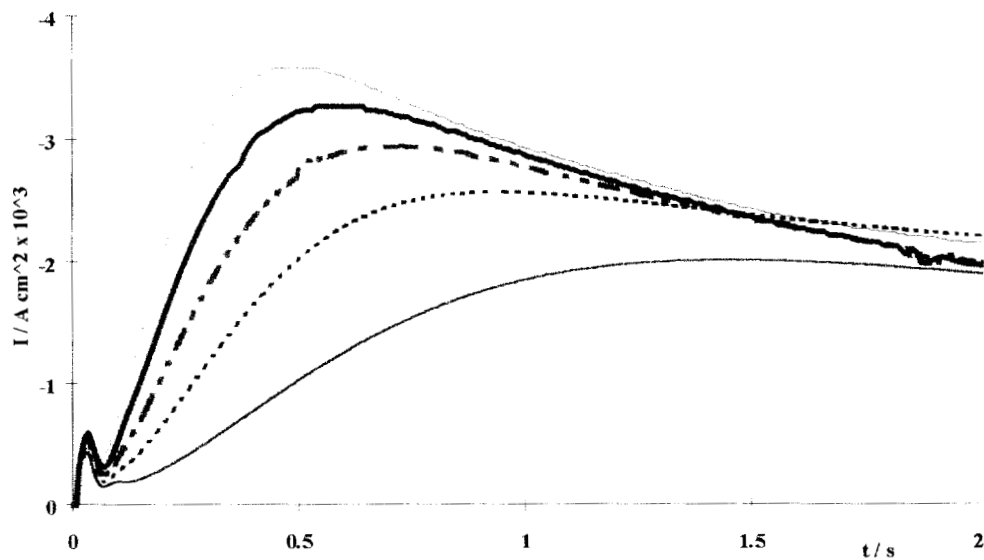


Figura 12b. Transitorios potenciostáticos obtenidos para la reducción de  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  sobre CV previamente tratado con pulido electroquímico P/KCl en el intervalo de  $-0.3$  a  $-0.35$  / V vs. ESC.

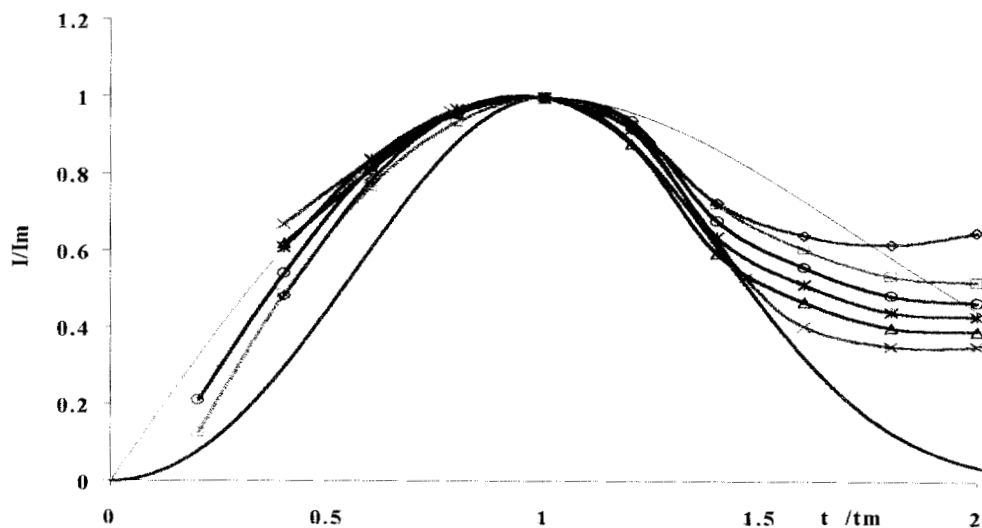
#### 4.6.2.2.1. Análisis a tiempos cortos de los transitorios de la Fig. 12b.

##### (Crecimiento 2D)

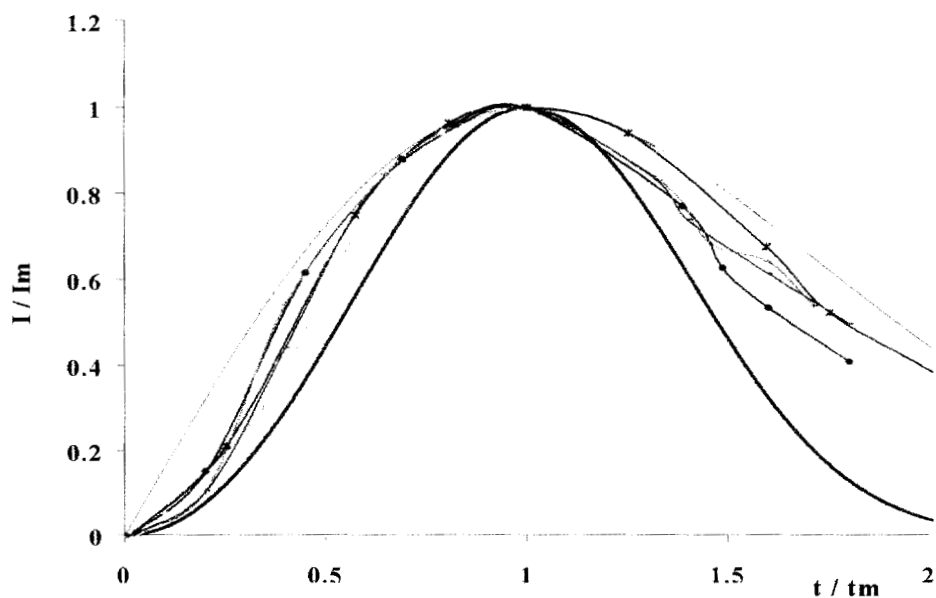
El comportamiento observado en la figura 12b a tiempos cortos, se ha reportado anteriormente [9], y la presencia de estos hombros son atribuidos a una transición en el crecimiento de los núcleos de 2D a 3D. El crecimiento 2D se presenta en los primeros tiempos y posteriormente el crecimiento cambia a 3D a tiempos relativamente más grandes.

Con la finalidad de mostrar si en nuestro caso se presenta una transición como la reportada en capítulo anterior (sección 3.4.2.3), en las figuraa 13a-b, se presenta una comparación de estos transitorios (tiempos cortos ), en coordenadas adimensionales de  $I/Im$  vs  $t/t_m$ , con los datos teóricos adimensionales para una nucleación instantánea y progresiva con crecimiento tipo 2D [40] (ver capítulo anterior) para los electrodos P/KCl y PE/KNO<sub>3</sub>.

Con la figura 13a-b se demuestra que efectivamente estos hombros corresponden a una nucleación de tipo 2D. Cabe señalar que este comportamiento sólo se presenta cuando el electrodo de CV se ha tratado previamente con pulido electroquímico con baños de 1 M KCl y  $10^{-2}$  M Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/ 1M de KNO<sub>3</sub>. Esto indica que posiblemente los iones cloruro y nitrato juegan un papel importante en este proceso. Desafortunadamente, para este tipo de nucleación no es posible obtener los parámetros electrocinéticos de velocidad de nucleación  $A$ , sitios activos  $N_0$  y núcleos formados  $N_s$ , de manera independiente, de tal modo que no es posible asociar algún efecto de estos iones sobre dichos parámetros.



**Fig. 13a** Comparación de los datos teóricos, en coordenadas adimensionales, para una nucleación instantánea (- - -) y progresiva (—) y crecimiento 2D, con los datos experimentales, correspondientes a tiempos cortos de la figura 12b. Para el electrodo P/KCl



**Fig. 13b** Comparación de los datos teóricos, en coordenadas adimensionales, para una nucleación instantánea (- - -) y progresiva (—) y crecimiento 2D, con los datos experimentales, correspondientes a tiempos cortos de la figura 12b. Para el electrodo PE/KNO<sub>3</sub>.



#### 4.6.2.2.2. Análisis de los transitorios para un crecimiento 3D.

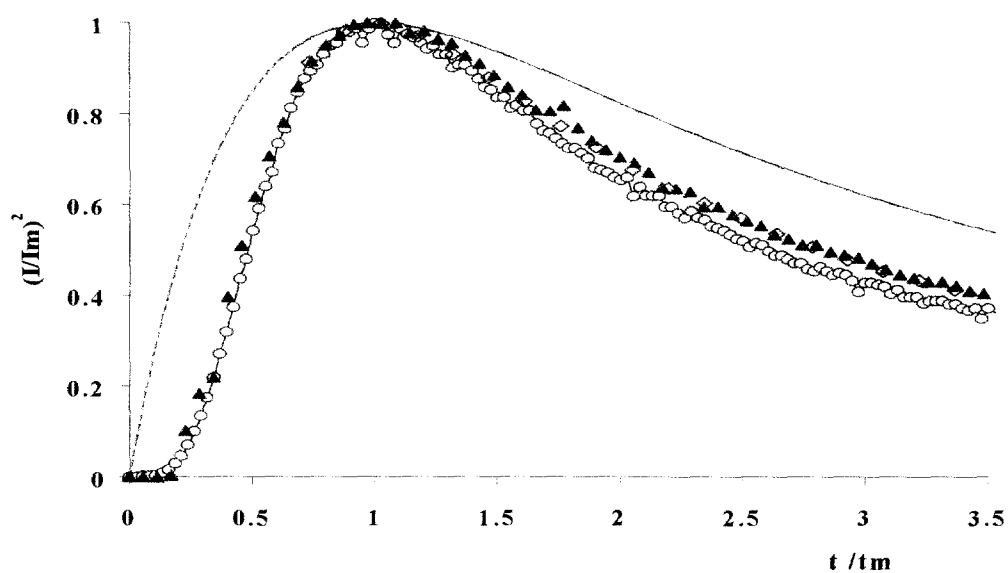
Se observa, en todos los casos presentados (Fig. 12a y 12b,  $t > 0.1$  s ), un comportamiento como el descrito por la teoría de crecimiento tridimensional de nucleación múltiple limitada por difusión [1, 34, 35] y representada por la ecuación general 1.

$$I = \left( \frac{nFD^{1/2}c}{p^{1/2}t^{1/2}} \right) (1 - \exp\{-NopkD[t - (1 - e^{-At}) / A]\}) \quad \mathbf{1}$$

la cual describe los transitorios potencioestáticos sin ser necesario clasificar el tipo de crecimiento. Donde  $n$  es el número de electrones intercambiados,  $F$  la constante de Faraday,  $c$  la concentración de la especie electroactiva,  $D$  el coeficiente de difusión, además la solución analítica de esta ecuación permite evaluar los parámetros electrocinéticos de manera independiente, de acuerdo al análisis reportado en [34, 35].

Los estudios de voltamperometría demuestran, que el proceso de reducción de  $\text{Ag(I)}$  se lleva a cabo a diferentes potenciales dependiendo del pretratamiento inicial del electrodo de CV, este hecho provoca que en algunos casos los potenciales aplicados necesarios para inducir la nucleación no coincidan en los estudios de cronoamperometría; sin embargo, esto no limita el tratamiento analítico de los transitorios. En las figuras 14a-c, se muestra la comparación en coordenadas adimensionales los datos teóricos y experimentales, correspondientes a un crecimiento 3D, para los electrodos electropulidos de manera

diferente. Se observa para todos los casos, que los datos experimentales se describen por una nucleación progresiva limitada por la difusión de la especie electroactiva.



**Fig. 14a** Curvas adimensionales teóricas correspondientes a la nucleación 3D instantánea (- -) y progresiva (—). Se comparan los datos experimentales para el depósito de plata sobre un electrodo PE/KCl, correspondientes del sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11. Los potenciales aplicados son: ( $\diamond$ ) -0.1 V, ( $\circ$ ) -0.15 V, ( $\blacktriangle$ ) -0.2 V. vs. ESC

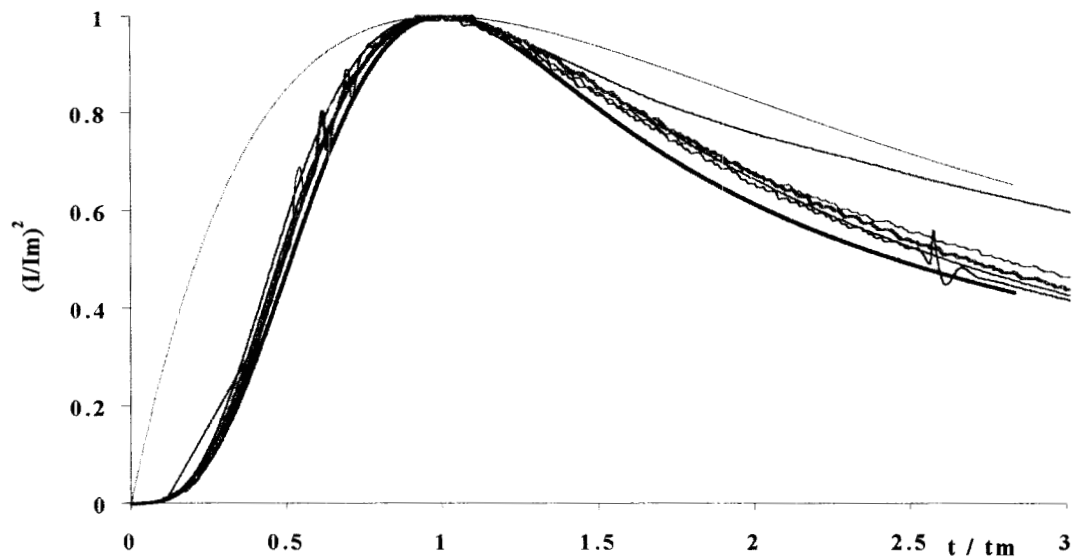


Figura 14b . Curvas adimensionales teóricas correspondientes a la nucleación 3D instantánea (- - -) y progresiva (—). Se comparan los datos experimentales para el depósito de plata sobre un electrodo P/KCl, correspondientes al sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11. Los potenciales aplicados están en el intervalo de -0.3 a -0.35 V vs. ESC.

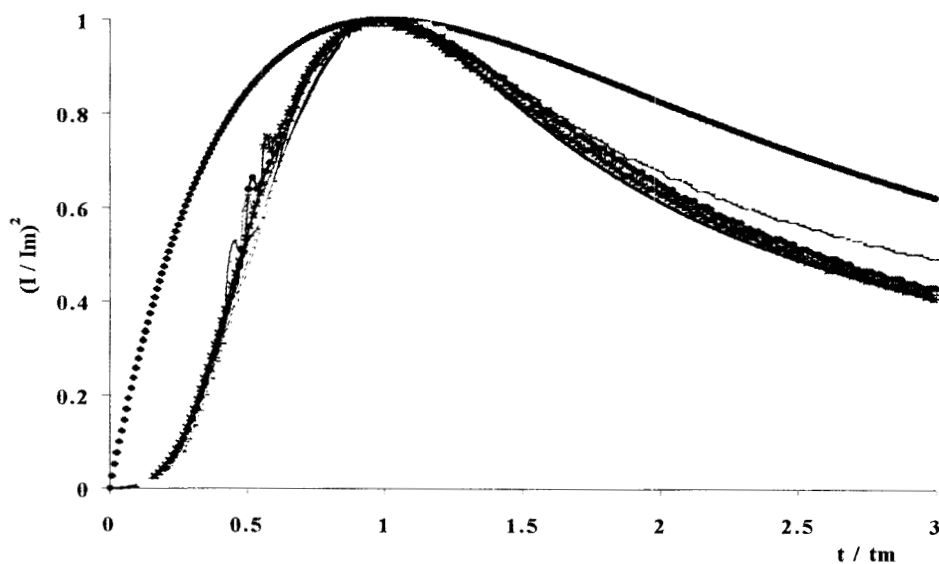


Figura 14c . Curvas adimensionales teóricas correspondientes a la nucleación 3D instantánea (- - -) y progresiva (—). Se comparan los datos experimentales para el depósito de plata sobre un electrodo PE/ $\text{NO}_3$ , correspondientes al sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  a pH=11. Los potenciales aplicados están en el intervalo de -0.3 a -0.35 V vs. ESC

Por otra parte en las tablas 8, 9, 10 y 11, se reportan los valores de  $A$ ,  $N_o$  y  $N_s$  en función del potencial, correspondientes a cada electrodo de CV, con diferente tratamiento de la superficie.

**Tabla 8. Valor de los parámetros cinéticos obtenidos en el electrodeposición de plata sobre un electrodo PE/KCl de CV, a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $Ag(NH_3)_2^+$ / 1.6 M  $NH_3$ , 1 M  $KNO_3$  a pH=11.**

TIPO DE ELECTRODO: PE/KCl						
E/ V vs. ESC	tm/ s	Im x10 <sup>3</sup> /Acm <sup>-2</sup>	A / s	No x 10 <sup>-5</sup> / cm <sup>-1</sup>	Ns x 10 <sup>-5</sup> / cm <sup>-1</sup>	Ns/No
0.15	0.12	6.2	0.59	1615	68.6	0.04
0.17	0.08	7.5	0.76	2573	97.8	0.04
0.19	0.05	8.8	1.5	2563	137.3	0.05
0.2	0.04	9.7	2.87	2107	172.6	0.08
0.25	0.03	11.4	2.35	4531	228.7	0.05
0.3	0.03	12.6	4.18	2355	210.4	0.09
0.32	0.03	13.2	4.18	2152	192	0.09
0.35	0.03	13.5	4.63	1850	182.5	0.1

**Tabla 9. Valor de los parámetros cinéticos obtenidos en el electrodeposición de plata sobre un electrodo P/KCl de CV, a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $Ag(NH_3)_2^+$ / 1.6 M  $NH_3$ , 1 M  $KNO_3$  a pH=11.**

TIPO DE ELECTRODO: P/KCl						
E/ V vs. ESC	tm/ s	Im x10 <sup>3</sup> /Acm <sup>-2</sup>	A / s	No x 10 <sup>-5</sup> / cm <sup>-1</sup>	Ns x 10 <sup>-5</sup> / cm <sup>-1</sup>	Ns/No
0.3	1.483	2.02	0.58	12.04	5.23	0.44
0.31	0.968	2.57	0.78	20.26	7.712	0.38
0.32	0.833	2.66	0.58	36.1	9.3	0.26
0.33	0.727	2.96	0.14	157.6	9.1	0.06
0.34	0.586	3.27	0.07	494.7	11.95	0.02
0.35	0.494	3.6	0.47	106	13.75	0.13

**Tabla 10. Valor de los parámetros cinéticos obtenidos en el electrodeposición de plata sobre un electrodo PE/KNO<sub>3</sub> de CV, a partir del sistema 10<sup>-2</sup> M Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>/ 1.6 M NH<sub>3</sub>, 1 M KNO<sub>3</sub> a pH=11.**

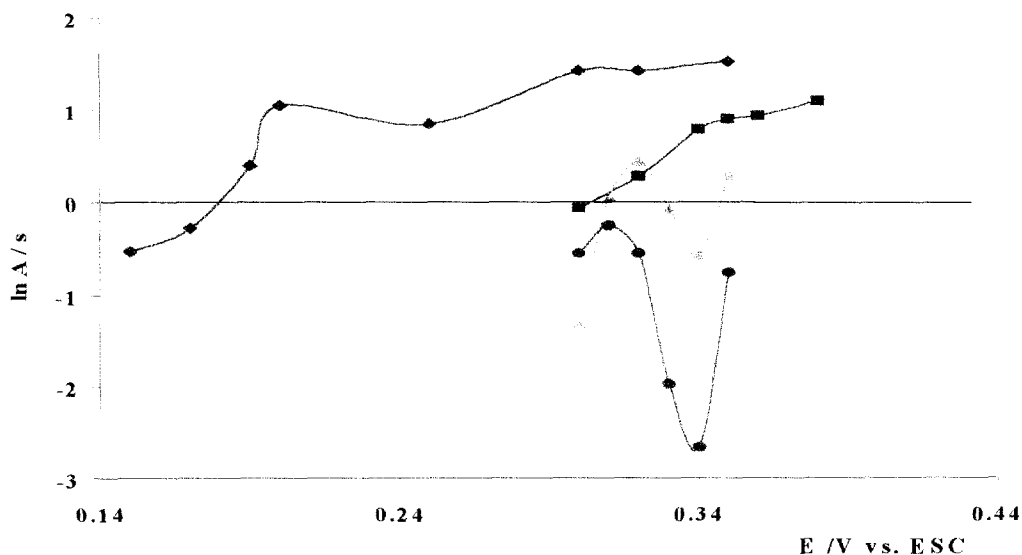
TIPO DE ELECTRODO: PE/KNO <sub>3</sub>						
E/ V vs. ESC	tm/ s	Im x10 <sup>3</sup> /Acm <sup>-2</sup>	A / s	No x 10 <sup>-5</sup> / cm <sup>-1</sup>	Ns x 10 <sup>-5</sup> / 	Ns/No
0.3	0.83	2.8	0.27	63.18	7.84	0.12
0.31	0.83	2.87	1.05	19.06	8.4	0.44
0.32	0.56	3.41	1.57	28.84	12.92	0.45
0.33	0.45	3.73	0.94	69.17	15.73	0.23
0.34	0.42	3.88	0.57	121.8	16.06	0.13
0.35	0.35	4.33	1.34	79.1	19.71	0.25

**Tabla 11. Valor de los parámetros cinéticos obtenidos en el electrodeposición de plata sobre un electrodo PM de CV, a partir del sistema 10<sup>-2</sup> M Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>/ 1.6 M NH<sub>3</sub>, 1 M KNO<sub>3</sub> a pH=11.**

TIPO DE ELECTRODO: PM						
E/ V vs. ESC	tm/ s	Im x10 <sup>3</sup> /Acm <sup>-2</sup>	A / s	No x 10 <sup>-5</sup> / cm <sup>-1</sup>	Ns x 10 <sup>-5</sup> / 	Ns/No
0.3	0.74	2.35	0.95	5.06	3.45	0.68
0.32	0.69	2.59	1.33	6.85	3.47	0.51
0.34	0.55	2.92	2.22	7.46	4.68	0.63
0.35	0.47	3.15	2.48	9.24	5.53	0.60
0.36	0.42	3.38	2.57	10.7	6.02	0.56
0.38	0.32	3.96	3.01	15.3	7.75	0.51

De cada una de las tablas, se observa que la velocidad de nucleación, varía con el potencial aplicado, aunque no de forma lineal para ln A vs. E, sólo el electrodo PM y el electrodo PE/KCl, presentan el comportamiento lineal, llama la atención que para las superficies PE/KNO<sub>3</sub> y P/KCl presenten un comportamiento casi paralelo. (ver fig. 15). Por otra parte es importante recordar que en el apartado correspondiente al efecto de la rugosidad del sustrato sobre los parámetros cinéticos de electrocristalización, se reportó que el parámetro A se puede asociar de

manera indirecta a la interacción núcleo-sustrato. En este apartado se determinó que cuando la superficie del electrodo es más rugosa, los valores de  $A$  aumentan conforme el pulso de potencial aplicado es más catódico ( ver tabla 3). En la figura 10b, se reporta un factor de rugosidad para la superficie PE/KCL de  $R_q= 14.38$  y se observa al comparar las tablas 8, 9, 10 y 11, que efectivamente los valores de mayor magnitud de  $A$  corresponden a esta superficie. Con estos resultados es posible establecer una relación entre la velocidad de nucleación-rugosidad del sustrato, a mayor rugosidad mayor velocidad de nucleación e indirectamente la afinidad de núcleo-sustrato.



**Fig. 15 Relación del  $\ln A$  en función del potencial aplicado  $E$ . ( $A$ ) se estimó a partir del análisis los transitorios potencioestáticos para un crecimiento 3D, obtenidos para la reducción de plata  $Ag(I)$  en medio amoniacal, sobre superficies de carbón vítreo, con tratamiento superficial diferente: (◆) PE/KCl, (●) P/KCl, (■) PM y (▲) PE/KNO<sub>3</sub>**

Con la finalidad de facilitar el análisis comparativo de los resultados reportados en las tablas anteriores correspondientes a los parámetros de  $N_0$  y  $N_s$ , en las figuras 16 y 17 se muestran los resultados de la densidad numérica de sitios activos ( $N_0$ ) y núcleos formados ( $N_s$ ) en función del potencial.

Se observa, para el caso de  $N_0$ , de manera general que las superficies con pulido electroquímico, presentan valores de magnitud mayor que cuando la superficie de carbón vítreo se pule mecánicamente (PM). Este hecho ya ha sido reportado en las secciones anteriores y aquí se confirma que el electropulido, remueve óxidos térmicamente formados durante el pulido mecánico. Al ser removidos los óxidos superficiales, aumentan los sitios con alta disponibilidad para ser nucleados.

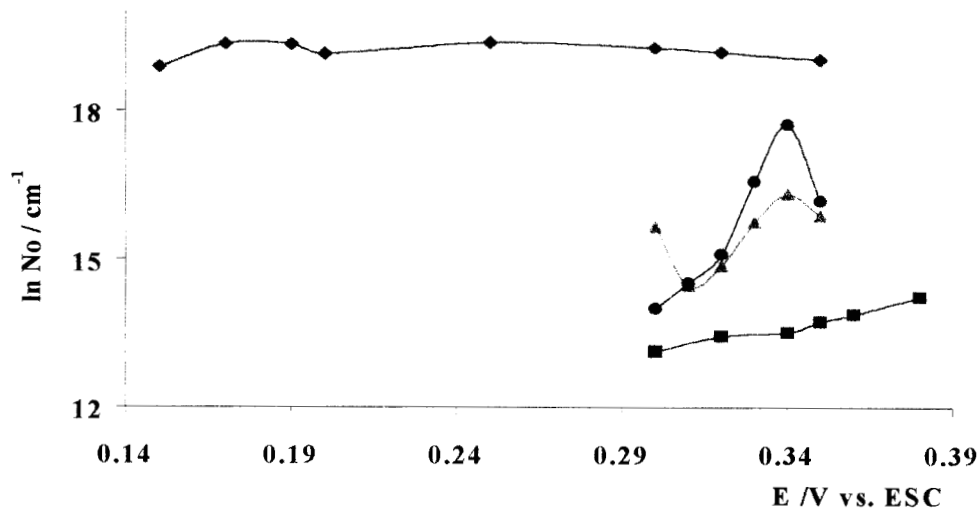
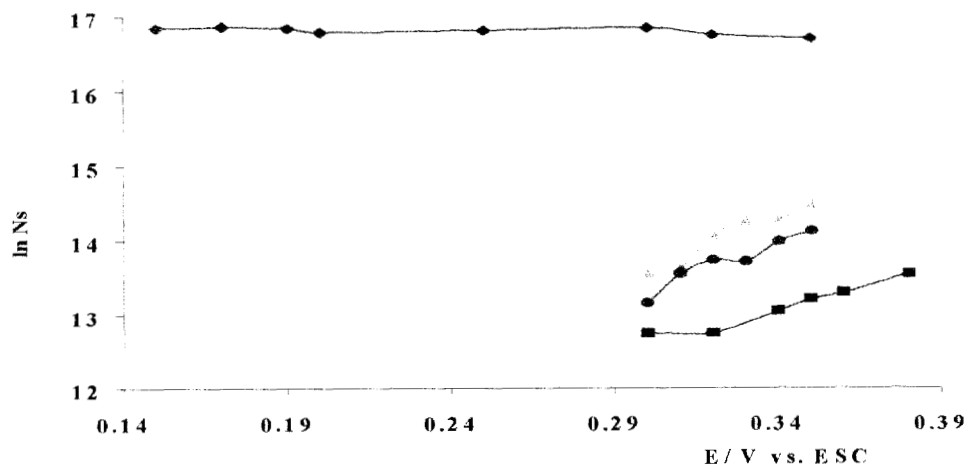


Figura 16. Densidad numérica de sitios activos en función del potencial aplicado. ( $N_0$ ) se estimó a partir de los transitorios potencioestáticos para un crecimiento 3D, obtenidos para la reducción de plata  $Ag(I)$  en medio amoniacal, sobre superficies de carbón vítreo, con tratamiento superficial diferente: (◆) PE/KCl, (●) P/KCl, (■) PM y (▲) PE/ $KNO_3$ .

Particularmente, se observa que las superficies P/KCl y PE/KNO<sub>3</sub> muestran un comportamiento paralelo de  $N_0$  y son menores que para PE/KCl. Cabe recordar que para estas superficies se presentó una transición 2D-3D. Considerando estos comportamientos, se puede decir que los valores estimados para  $N_0$ , de acuerdo al modelo de crecimiento 3D, son de menor magnitud debido a dos posibles causas, ya sea que posiblemente la remoción de óxidos superficiales en estas superficies es menos eficiente que cuando se utiliza el baño de ferrocianuro con cloruros ( ver  $E_{pc}$  correspondientes y figura 16), o bien que debido a que primero se presenta el crecimiento 2D esto provoca la disminución de sitios activos.

Para los núcleos formados ( $N_s$ ) se observa que también aumentan (ver Fig. 17) de manera similar que  $N_0$ . Este hecho confirma que  $N_s$  depende directamente de la disponibilidad física de los sitios activos.



**Figura 17. Densidad numérica de núcleos formados ( $N_s$ ) en función del potencial aplicado. ( $N_s$ ) se estimó a partir de los transitorios potencioestáticos para un crecimiento 3D, obtenidos para la reducción de plata Ag(I) en medio amoniacal, sobre superficies de carbón vítreo, con tratamiento superficial diferente: (◆) PE/KCL, (●) P/KCl, (■) PM y (▲) PE/KNO<sub>3</sub>**

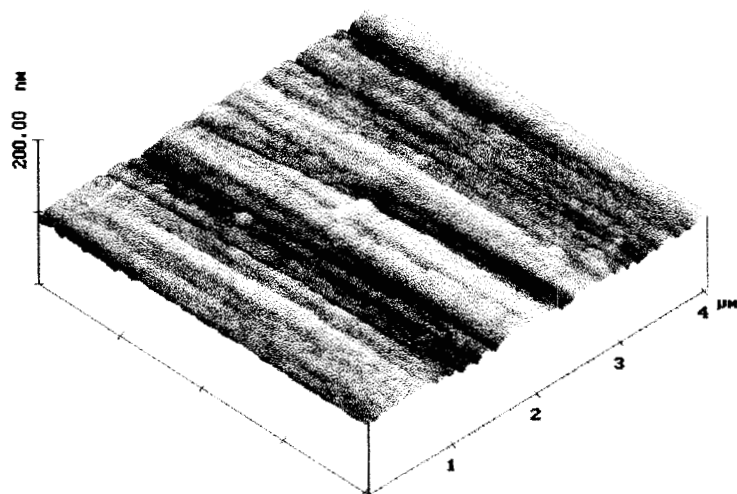


Es importante hacer notar que tanto  $N_0$  y  $N_s$  (Figs. 16 y17), para el electrodo PE/KCl, son independientes del pulso de potencial aplicado para la nucleación, esto indica que el tratamiento de electropulido que se realiza con  $K_4[Fe(CN)_6]/KCl$ , provoca que los posibles sitios de nucleación estén más accesibles y dispuestos a la nucleación independientemente del potencial aplicado.

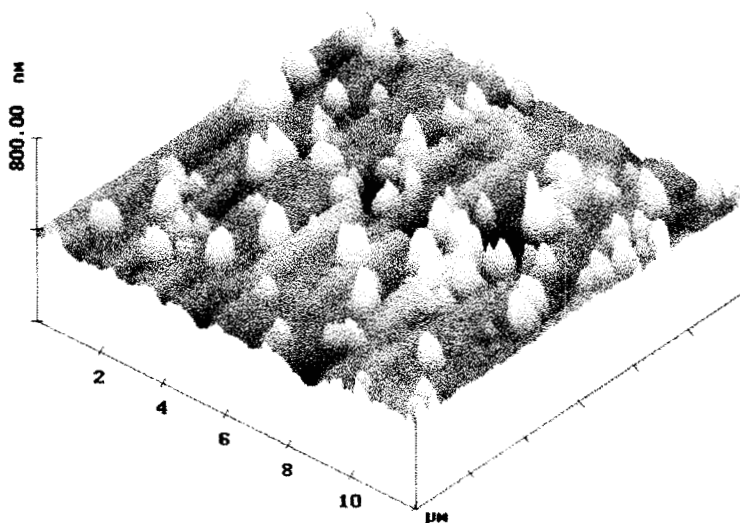
Con la finalidad de asociar el efecto del tratamiento superficial del sustrato con la visualización a nivel microscópico del depósito se realizaron estudios de AFM para los electrodepositos de plata en medio amoniacal sobre los electrodos PE/KCl y PM. Las muestras se prepararon utilizando cronoamperometría, aplicando pulsos de potencial de  $-0.1\text{ V vs. ESC}$  durante 1s.

A manera de ejemplo en las Fig. 18a-b se muestran los depósitos de plata sobre las superficies previamente tratadas, PE/KCl y PM. Se observa que el depósito formado, sobre la superficie tratada previamente con PE/KCl (Fig.18a ), presenta un mayor ordenamiento así como un crecimiento más homogéneo que para el caso del depósito sobre el sustrato tratado con PM (18b).





**Fig. 18a.** Imagen de AFM, del electrodepósito de plata, a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  /  $1.6$  M  $\text{NH}_3$ ,  $1\text{M}$   $\text{KNO}_3$ , a  $\text{pH}=11$ , sobre un electrodo PE/KCl (electropulido con  $10^{-2}$  M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ /  $1\text{M}$  KCl).



**Fig. 18b.** Imagen de AFM, del electrodepósito de plata, a partir del sistema  $10^{-2}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  /  $1.6$  M  $\text{NH}_3$ ,  $1\text{M}$   $\text{KNO}_3$ , a  $\text{pH}=11$ , sobre un electrodo PM.



## 4.7. CONCLUSIÓN

En la literatura se reportan tres efectos posibles del sustrato sobre el proceso de electrocristalización. Se dice que el estado superficial del sustrato puede afectar la formación y crecimiento del metal depositado, por las fuerzas de interacción atractivas que se presentan entre sustrato-núcleo[20,21]. Otros autores argumentan que la presencia de óxidos sobre la superficie del sustrato modifica de manera significativa el crecimiento del electrodeposición [23-27]. Por otra parte se reporta que los electropulidos, principalmente en los electrodos de carbón mejoran la calidad del depósito debido a que eliminan los óxidos superficiales o bien forman especies químicas sobre la superficie del sustrato que facilitan la descarga del ión metálico.

Considerando los resultados obtenidos con los electrodos de carbón de naturaleza diferente (HOPG, Fra, PE/KCl y PM), el estudio de electrocristalización demostró que la interacción “núcleo-sustrato” depende de la rugosidad y la velocidad de nucleación ( $A$ ) refleja este hecho, una vez que se logra la interacción adecuada, los núcleos se forman en los sitios más disponibles físicamente. Con esto se demuestra la existencia de interacciones entre los núcleos y el sustrato, como lo reporta Milchev [21]. Es importante mencionar que la superficie de CV electropulida (PE/KCl) muestra un factor de rugosidad importante, esto indica que el tratamiento electroquímico favorece la rugosidad del electrodo.

Por otra parte se demostró que efectivamente el pulido electroquímico tiene un efecto “activador” sobre la superficie del electrodo. Este efecto “activador” consiste en remover óxidos, térmicamente ó electroquímicamente formados sobre la superficie del electrodo. Los estudios

reportan que la presencia de óxidos en la superficie del sustrato requiere condiciones de potenciales más negativos para la descarga del ión metálico. Cuando estos óxidos se han removido, se facilita, energéticamente el depósito del metal ( ver valores de  $E_{pc}$ ). Asimismo este efecto se refleja en los parámetros de electrocristalización, principalmente  $N_0$  y  $N_s$ .

Asimismo se ha mostrado cómo la rugosidad puede cambiarse de manera significativa mediante cambios simples en la composición química de los baños de pulido electroquímico, sin ser sometida a tratamientos drásticos de electropulido como los reportados previamente[23-36] (pe. barridos de potencial en zonas de potencial anódico y catódico muy extremos.). Es importante mencionar que el tratamiento electroquímico aquí empleado, no forma especies químicas electroactivas en estas condiciones de trabajo, sobre la superficie del sustrato, dado que sólo se presenta repuesta voltamperométrica del proceso redox  $Fe(CN)_6^{-3} / Fe(CN)_6^{-4}$  (sección 4.6.1)

Los resultados aquí reportados son sin duda interesantes, sin embargo es necesario realizar estudios que contribuyan a poner en claro, el papel que juegan, específicamente los iones cloruros, nitratos y ferrocianuros, sobre la activación del electrodo. Para mostrar de qué manera el pulido electroquímico (con disoluciones donde estén presentes estos iones) modifica la rugosidad del sustrato ó solamente se provoca la adsorción de estas especies sobre la superficie del electrodo y sea este hecho el responsable de cambiar las condiciones energéticas de los procesos de transferencia de carga y de electrocristalización (transiciones 2D-3D).

#### 4.8. REFERENCIAS

1. B. R Scharifker and G. Hills., *Electrochim Acta.*, **28** 879 (1983)
2. P. Brinda, M. Fleschmann, J.W. Oldfield and D. Singleton, *Faraday Disc. Chem. Soc.* **56** 180 (1973)
3. A. Milchev. *Electrochim. Acta.* **30** 125 (1985)
4. A. Milchev. *Electrochim. Acta.* **31** 977 (1986)
5. M. H. Hölzle, U. Retter and D. M. Kolb *J. Electroanal. Chem.* **371** 101 (1994)
6. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* **138** 225 (1982)
7. M. V. Mirkin and A.P. Nilov. *J Electroanal. Chem.* **283** 35 (1990)
8. M. Miranda-Hernández., M. Palomar-Pardavé., N. Batina., I. González., *J Electroanal. Chem.* **443** 81 (1998)
9. M. Palomar-Pardavé., M. Miranda-Hernández., N. Batina., I. González., *Surf Sci.* **399** 80 (1998)
10. R. Ichino, C. Cachet and R. Wiart, *J. Appl. Electrochem.* **25** 556 (1995)
11. G. Gunawardena, G. Hills, and I. Montenegro, *J. Electroanal. Chem.* **184** 357 (1985)
12. G. Gunawardena, G. Hills, I. and Montenegro, *J. Electroanal. Chem.* **138** 241 (1982)
13. A. Czerwiski, M. Hellszowska, *J. Electroanal. Chem.* **410** 55 (1996)
14. R. Duo, M.J. Peña and R. Celdrán, *J. Electroanal. Chem.* **404** 99 (1996)
15. G. Hills, A. K. Pour and B. Scharifker, *Electrochim. Acta* **28** 891 (1983)
16. J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, N. Spyrellis and E. Trevisan-Souteyrand, *Electrochim. Acta* **28** 909 (1983)

17. J. Crousier and J. Bimaghra, *Electrochim. Acta* **34** 1205 (1990)
18. E. Budevski, M. Fleischmann, C. Gabrielli and M. Labram., *Electrochim. Acta.* **28** 925 (1983).
19. J. O'M. Bockris and H. Kita. *J. Electrochem. Soc.* **109**, 928 (1962)
20. E. B. Budesvski, A.R. Despic, cap. 7A-B en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol 7 Kinetics and Mechanims of Electrode Processes.* Plenum Press
21. A. Milchev. *Electrochim. Acta.* **28** 947 (1983)
22. E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz. Cap. 1 en *Electrochemical Phase Formation and growth.* VCH Federal Republic of Germany 1996.
23. J. L. Anderson, E.F. Bowden and P.G. Pkicup. *Anal. Chem* **68** 379R (1996)
24. J. Li and E. Wang, *Electroanalysis* **8** 107 (1996)
25. J. Wang, T. Martinez, D.R. Yaniv and Larry D. McCormick, *J. Electroanal. Chem* **278** 379(1990)
26. M. T. McDermott, C. A. McDermott and R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **65** 937 (1993)
27. M. S. Freund, A. Brajter-Toth, T.M. Cotton and Eric. R. Henderson, *Anal. Chem.* **63** 1047 (1991)
28. B. Kazee, D: E. Weisshaar and T. Kuwana. *Anal. Chem.* **57** 2739 (1985)
29. H. B. Kim, M.A. Winnik, *Macromolecules* **28**, 2033 (1995)
30. H. B. Kim, M.A. Winnik, *Macromolecules* **27**, 1007 (1994)
31. J. P. Young, Y. L. Doug, *Langmuir* **14**, 5419 (1998).
32. M. Palomar-Pardavé., M.T. Ramírez., I. González, A. Serruya and B. R. Scharifker., *J. Electrochem. Soc.* **143** 1551(1996)
33. Hong-Ping Dai and Kwok-Keung Shiu, *J. Electroanal. Chem.* **419** 14 (1996)



34. B. R. Scharifker and J. Mostany, *J Electroanal. Chem.* **177** 13 (1984)
35. J. Mostany, J. Mozota and B.R. Scharifker, *J Electroanal. Chem.* **177** 25 (1984)
36. R. J. Rice. and R. L. McCreery. *Anal. Chem.* **61**, 1637 (1989)
37. F. Regisser, Marc-André Lavoie, G. Y. Champagne and Daniel Bélanger, *J. Electroanal. Chem.* **415** 47 (1996)
38. P. Chen, M. A. Fryling and R. L. McCreery., *Anal. Chem.* **67**, 3115 (1995)
39. R. L. McCreery. Cap. **3** en *Electroanalytical Chemistry*, Ed A. Bard vol. 17, Marcel Dekker, New York 1997
40. Greef R., R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson, Cap. 9. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton Electrichemistry Group, University of Southampton, Ellis Horwood, Chichester (1985)
41. R.T. Pötzschke, C.A. Gervasi, S. Vinzelberg, G. Staikov and W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta.* **40** 1469 (1995)



# CAPÍTULO 5



## **5. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN EL PROCESO DE ELECTROCRISTALIZACIÓN DE PLATA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA**

### **5.1 INTRODUCCIÓN**

En los capítulos anteriores se han mostrado los estudios relacionados con la cinética de crecimiento y nucleación del proceso de electrocristalización de plata. Se ha reportado la manera de analizar algunas etapas involucradas en el proceso (especies adsorbidas, difusión de la especie electroactiva desde el seno de la solución a la interface, tipo de nucleación y tipos de crecimientos), mediante la utilización de técnicas electroquímicas no-estacionarias. Esto ha sido posible debido a que se han seleccionando condiciones experimentales específicas, sea diferentes entornos químicos que rodean al ión metálico (etilamina ó amoniaco), variación de la concentración de la especie electroactiva, así como diferentes condiciones de rugosidad de la superficie del sustrato. Todos estos resultados muestran que es posible estudiar cada una de las etapas involucradas en el proceso de electrocristalización. Sin embargo, es importante mencionar que una de las etapas involucradas en el proceso de electrocristalización y que no se menciona en los resultados anteriores, es la de transferencia de carga. Aún en los resultados reportados en la literatura relacionados con el proceso de electrocristalización esta etapa recibe poca atención, debido a que generalmente se supone que el sistema en estudio presenta cinética de transferencia de carga rápida. Sin embargo en algunos trabajos [4-6] se reporta que dada la

complejidad del procesos de electrocristalización esta etapa no siempre puede ser rápida, debido a que las etapas nucleación y crecimiento pueden competir o estar acopladas y resulta difícil establecer la etapa limitante del proceso global. De esta manera para poder estudiar de manera sistemática la etapa de transferencia de carga durante el electrodeposito es necesario discriminar las contribuciones energéticas (potencial de electrocristalización) de las etapas de nucleación y crecimiento, para lograrlo es necesario llevar a cabo el estudio del electrodeposito sobre un sustrato de la misma naturaleza que el metal a depositar, con esto se asegura que los sobrepotenciales aplicados a la interface se ocupan para la transferencia de carga principalmente.

En este capítulo se presenta el estudio de la cinética de transferencia de carga, del sistema  $x \text{ Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1\text{M KNO}_3$  a  $\text{pH}=11$ , donde  $x$  se encuentra entre  $10^{-4} \text{ M}$  y  $0.3 \text{ M}$  para la concentración del ion metálico, utilizando un electrodo de disco rotatorio de plata. Es particularmente interesante establecer en este sistema la cinética de transferencia de carga debido, a que el ion metálico se encuentra complejado ( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ).

Para realizar el estudio es necesario considerar que la cinética de reacción del electrodo se realiza en condiciones de estado estacionario. Para sistemas homogéneos el estado estacionario se alcanza cuando la capa de difusión es constante con el tiempo. Sin embargo para el caso del proceso de electrocristalización, el estado estacionario no sólo depende de la difusión de la especie electroactiva sino que además las etapas de nucleación y crecimiento debe de alcanzar un estado estacionario, para lograrlo es difícil con técnicas electroquímicas no-estacionarias Se reportan trabajos [7-11] relacionados con estudios

cinéticos en electrodepositos, en los que se muestra que la técnica electroquímica más adecuada para este fin es la espectroscopía de impedancia. Esto es debido a que el tipo de perturbación empleada permite separar las contribuciones de las etapas que intervienen en el mecanismo del proceso redox  $M^{m+}/M^{\circ}$ .

## 5.2 CONDICIONES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se presenta el estudio cinético de transferencia de carga del electrodeposito de plata en medio amoniacal para el sistema  $Ag(NH_3)_2^+/Ag^{\circ}$ . El estudio se realiza en una celda de tres electrodos, como electrodo de referencia un electrodo saturado de calomel (ESC), todos los potenciales reportados están referidos a este electrodo. Una barra de grafito, de área mucho mayor que el área del electrodo de trabajo se utilizó como contraelectrodo. Los electrodos anteriormente descritos estaban dispuestos en compartimentos separados dentro de la celda de trabajo. El electrodo de trabajo fue un electrodo de disco de plata de área de  $0.3 \text{ cm}^2$ , el cual antes de cada ensayo experimental se pulió mecánicamente con una lija de carburo de silicio de grado # 600, después se pulió hasta una superficie espejo con un paño y polvo de alúmina de  $0.3 \text{ }\mu\text{m}$ , se sometió a un ultrasonido en agua desionizada por 5 min. Los reactivos fueron de grado analítico y las soluciones se prepararon con agua desionizada. La composición química del baño fue diferente para la concentración de Ag(I),  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  M y 0.1 M como  $Ag(NO_3)$  en 1.6 M  $NH_3$ , 1M  $KNO_3$  a pH=11, es estas condiciones la especie electroactiva es  $Ag(NH_3)_2^+$  (ver anexo 2). Las técnicas electroquímicas utilizadas son cronoamperometría en estado

estacionario y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Se utilizó un Potenciostato/Galvanostato PAR 283 acoplado a una computadora, mediante la cual se adquirieron los datos experimentales y se analizaron con el software ECHER 270, para la técnica de cronoamperometría. Un Analizador de frecuencias (FRA) Solartron 1260 acoplado a un Potenciostato/Galvanostato PAR 283 y a una computadora, se utilizaron para técnica de impedancia electroquímica, la perturbación y la respuesta fueron controladas mediante el software Z-Plot.

El estudio electroquímico se lleva a cabo agitando el electrodo a 2000 rpm, en estas condiciones se obtuvieron curvas corriente-tiempo, al aplicar un pulso de potencial al electrodo por 10 s, los potenciales impuestos están comprendidos en el intervalo 0.050 a 0.010 V/ vs. SCE, a partir del potencial de corriente nula ( $E = 0.06$  V/vs SCE). Es importante mencionar que antes de cada pulso de potencial aplicado el electrodo de plata se se pulió de la manera en se mencionó anteriormente. Los diagramas de impedancia se obtuvieron aplicando una señal sinusoidal de 5 mV de amplitud en el intervalo de frecuencias  $10^{-2}$  a  $5 \times 10^4$  Hz, imponiendo potenciales de 0.048, 0.046, 0.045 y 0.040 V, estos potenciales corresponden a sobrepotenciales de reducción de 12, 14, 15 y 20 mV, respectivamente. Para estos ensayos la perturbación sinusoidal se aplicó cuando la corriente se estabilizó.

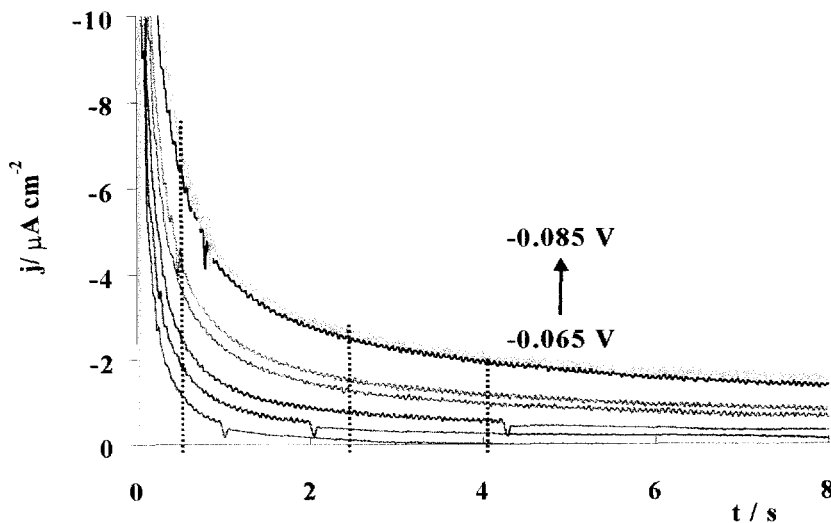


### 5.3 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO

Para aplicar la técnica de espectroscopía de impedancia es necesario establecer las condiciones en las cuales el sistema de trabajo cumpla con el estado estacionario (régimen de difusión constante) e identificar la zona de potenciales, en las cuales el proceso está controlado por la transferencia de carga. Esto se logra imponiendo al sistema un control convectivo (agitación ó por rotación del electrodo) y de esta manera se traza una curva corriente-potencial (I-E) donde se identifica la zona de transferencia de carga (cinética) y la zona de transferencia de masa (difusión). Una manera de obtenerla es imponer al electrodo pulsos de potencial ó corriente durante un tiempo determinado, en régimen convectivo y construir una curva I-E, a partir de una colección de datos, de corriente o potencial, obtenidos a un tiempo constante de muestreo, para cada pulso de perturbación impuesto. Para el caso de una cronoamperometría, esto es a partir de la curva I-t, para un tiempo fijo, se obtiene la corriente correspondiente, para cada pulso de potencial impuesto al electrodo.

En las figuras 1a-e se muestran los transitorios de corriente, obtenidos para las diferentes concentraciones de Ag(I) sobre un electrodo de disco rotatorio (a 2000 rpm) de plata al cual se le aplicaron diferentes pulsos de potencial. Se observa a tiempos cortos un aumento de la corriente. Es importante recordar que estos transitorios de corriente son diferentes a los que se obtienen cuando se estudia la nucleación y crecimiento en condiciones de régimen de difusión no estacionario. En los transitorios de corriente de las Figuras 1a-e la contribución de la carga de la doble capa a la corriente total, es mucho menor. De esta manera el aumento inicial de corriente se puede asociar a la formación de

núcleos, posteriormente la corriente decrece hacia un valor estacionario de corriente, esto es para los casos donde la concentración de Ag(I) está en el intervalo de  $10^{-4}$  M a  $10^{-1}$  M. Para la figura 1e, correspondiente a potenciales más catódicos, para 0.1 M de Ag(I), se observa a tiempos cortos un comportamiento semejante a las figuras anteriores, pero a tiempos mayores, la corriente decae ligeramente y vuelve a incrementarse a un valor estacionario. Esto indica que en tiempos mayores y para estas condiciones de potencial, se presenta otro tipo de mecanismo de nucleación y crecimiento de los núcleos de plata [14]. Transitorios de corriente como los mostrados en las figuras 1a-e, han sido reportados en la literatura [15-17] y son asociados a un crecimiento de tipo 2D y se considera que estas respuestas se deben a un crecimiento de cristales en la periferia del electrodo ó bien a la incorporación de adátomos a la red del sustrato.



**Fig. 1a.** Transitorios de corriente típicos, correspondientes al sistema  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  /1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1M  $\text{KNO}_3$ , obtenidos a 2000 rpm sobre un electrodo de disco de plata ( $0.3 \text{ cm}^2$ ) al aplicar diferentes pulsos de potencial.

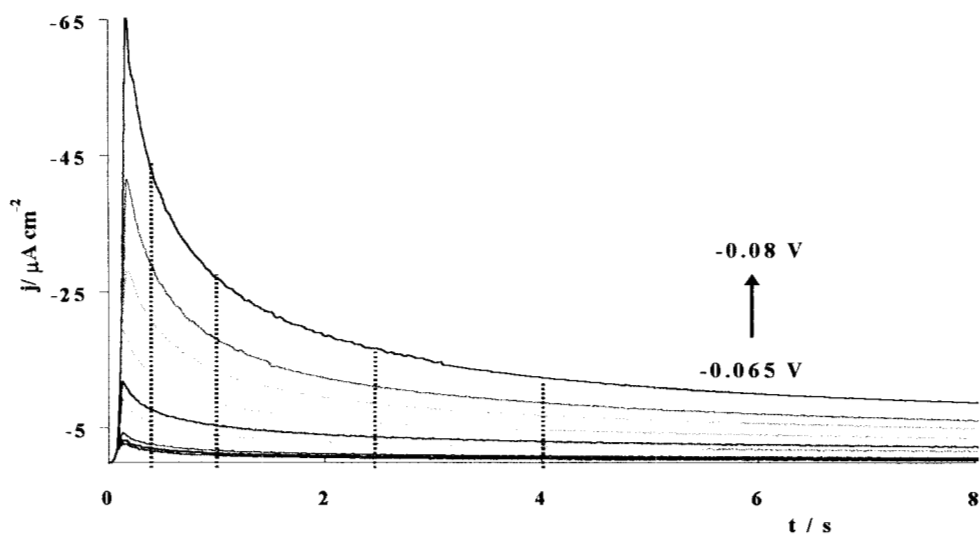


Fig. 1b. Transitorios de corriente típicos, correspondientes al sistema  $10^{-3} \text{ M Ag(NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1\text{M KNO}_3$ , obtenidos a 2000 rpm sobre un electrodo de disco de plata ( $0.3 \text{ cm}^2$ ) al aplicar diferentes pulsos de potencial.

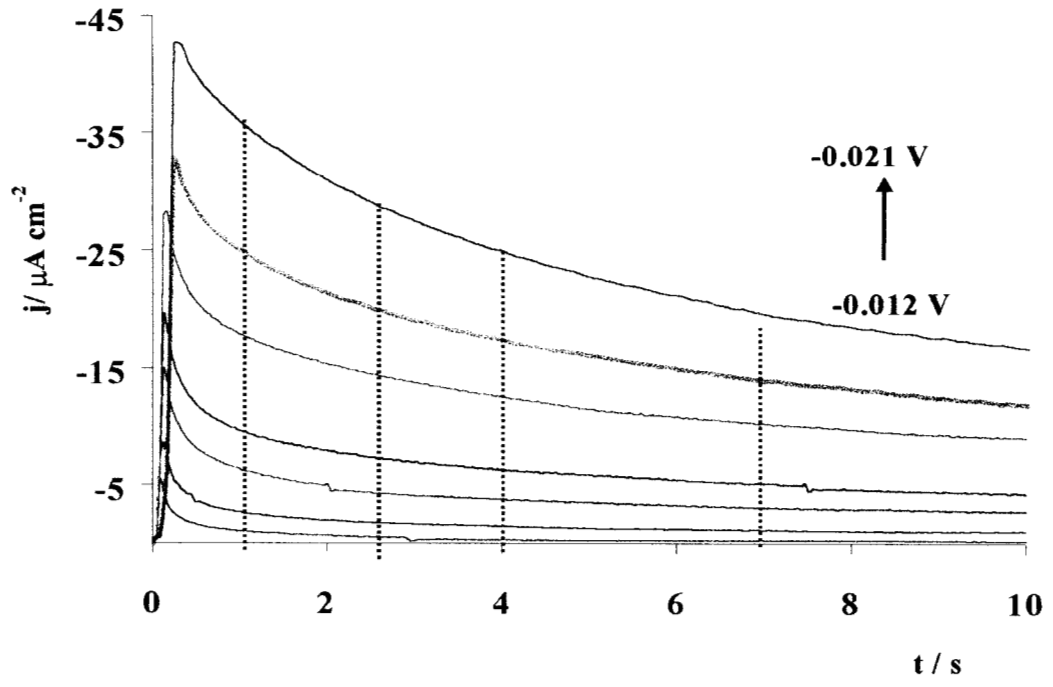


Fig. 1c. Transitorios de corriente típicos, correspondientes al sistema  $10^{-2} \text{ M Ag(NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1\text{M KNO}_3$ , obtenidos a 2000 rpm sobre un electrodo de disco de plata ( $0.3 \text{ cm}^2$ ) al aplicar diferentes pulsos de potencial.

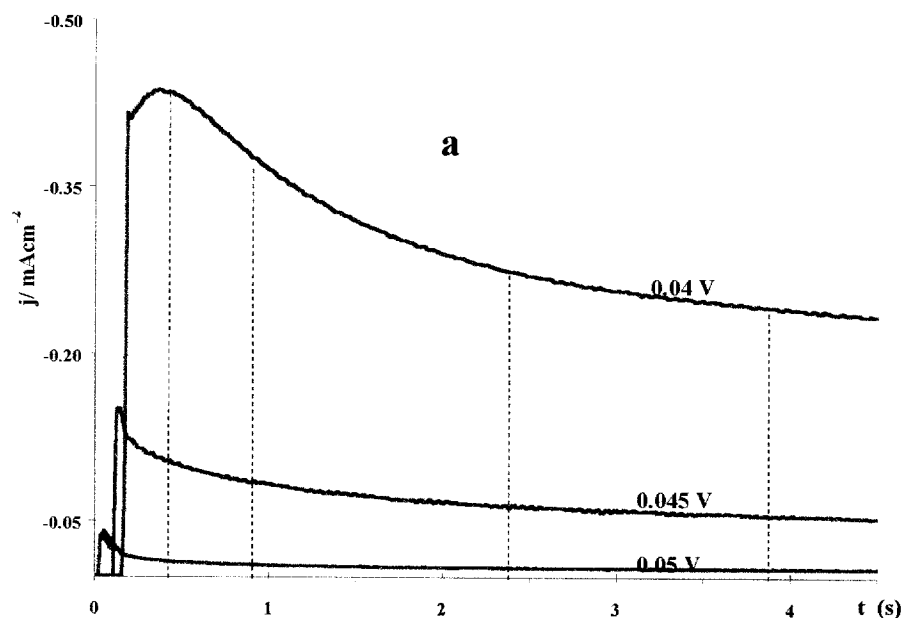


Fig. 1d. Transitorios de corriente típicos, correspondientes al sistema  $10^{-1} \text{ M Ag(NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1 \text{ M KNO}_3$ , obtenidos a 2000 rpm sobre un electrodo de disco de plata ( $0.3 \text{ cm}^2$ ) al aplicar diferentes pulsos de potencial.

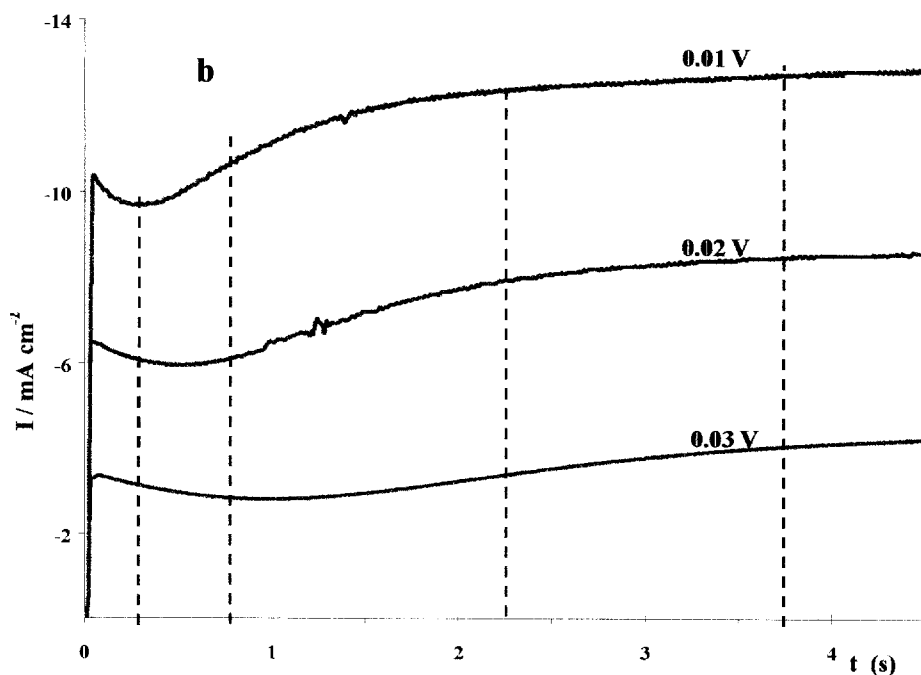


Fig. 1e. Transitorios de corriente típicos, correspondientes al sistema  $10^{-1} \text{ M Ag(NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3, 1 \text{ M KNO}_3$ , obtenidos a 2000 rpm sobre un electrodo de disco de plata ( $0.3 \text{ cm}^2$ ) al aplicar diferentes pulsos de potencial.

Es importante mencionar, que en el capítulo correspondiente al estudio de la electrocristalización de plata (Cap. 3 sección 3.3.3.4 ), se utilizó un sustrato de carbón vítreo para los estudios de nucleación y crecimiento, en el mismo intervalo de concentraciones de Ag(I) aquí seleccionado y los transitorios potencioestáticos se obtuvieron en condiciones no-estacionarias. Los transitorios de corriente obtenidos cuando las condiciones de potencial impuestas al electrodo de carbón vítreo son menos negativos (pulsos de potencial  $> -0.25$  V vs. ESC), son de forma diferente a los de las figuras 1a-e y dependen de la concentración Ag(I), indicando con esto que los primeros núcleos de plata se desarrollan sobre la superficie de carbón vítreo. Pero al imponer pulsos de potencial  $\leq -0.25$  V vs. ESC, los transitorios obtenidos, presentan una forma similar a los aquí obtenidos sobre el electrodo de plata ( ver Fig. 30 de la sección 3.3.2.4.3). Para aquellos casos se argumentó que a potenciales muy negativos, se presenta el crecimiento de núcleos de plata sobre plata recién depositada y por esta razón se observan cambios en el mecanismo de electrocristalización, en estos casos son mecanismos 2D e independientes de la concentración de Ag(I). Considerando los resultados obtenidos en esta sección (fig. 1a-e) y comparando la forma de los transitorios con los de la sección 3.3.2.4.3 Cap 3, es posible asociar la forma de los transitorios a un mecanismo similar de nucleación y crecimiento (2D) para la electrocristalización de plata/ plata. Con los resultados aquí obtenidos, se validan los argumentos establecidos en capítulo 3, para cuando se aplican potenciales muy negativos al electrodo de carbón vítreo.

### 5.3.1. CURVA $j-\eta$ EN ESTADO ESTACIONARIO

A partir de los transitorios de corriente, obtenidos en régimen convectivo ( fig. 1a-e) se seleccionaron diferentes tiempos (0.5, 1.0, 2.5 y 4.0 s) para muestrear la corriente en cada potencial impuesto al electrodo de disco de plata. Con esta información se construye la curva  $j-\eta$ , con la finalidad de identificar la zona de transferencia de carga, así como el intervalo de potencial en el que esto ocurre y se cumple con las condiciones de estado estacionario. Las líneas punteadas verticales, sobre las figuras, representan los diferentes tiempos de muestreo de la corriente, para construir la curva  $j-\eta$  ( $\eta = E_{ap} - E_{i=0}$ ).

A manera de ejemplo en la figura 2 se muestra la curva  $j-\eta$ , correspondiente al sistema  $0.1 \text{ M Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6 \text{ M NH}_3$ ,  $1 \text{ M KNO}_3$  pH=11, obtenida de la manera descrita anteriormente. Es importante hacer notar que el intervalo de sobrepotencial para realizar el estudio de electrodepósito de plata es pequeña ( 50 mV) por esta razón no se observan las corrientes límite de difusión típicos del régimen de difusión estacionario. Se observa una pequeña zona de potencial, al inicio de la curva, en la cual la corriente es pequeña e independiente del tiempo de muestreo, a 0.020 V de sobrepotencial, la corriente se incrementa y es dependiente del tiempo de muestreo. Este comportamiento indica que a sobrepotenciales menos negativos se lleva a cabo el mismo proceso ( control cinético). Para condiciones de sobrepotencial más negativo, es claro que existen etapas del mecanismo de reducción dependientes del tiempo. Comportamientos similares al descrito anteriormente,

muestran las curvas  $j-\eta$  obtenidas de la misma manera para los otros sistemas, de concentración diferente de  $\text{Ag(I)}$  aquí estudiados.

A partir de las curvas  $j-\eta$  como la de la figura 2, se seleccionan los potenciales de polarización, a los cuales se llevarán a cabo los estudios de impedancia, los potenciales seleccionados se encuentran en el intervalo correspondiente al control cinético del proceso. En estas condiciones el control cinético ocurre en sobrepotenciales ( $\eta$ ) dentro de un intervalo de  $-0.01$  a  $-0.02$ . A partir de este momento, en las secciones que continúan se referirá a sobrepotenciales ( $\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}}$ ), con la finalidad de dejar claro que el estudio de impedancia se realiza siempre en las mismas condiciones de potencial, para todas las diferentes concentraciones de  $\text{Ag(I)}$ .

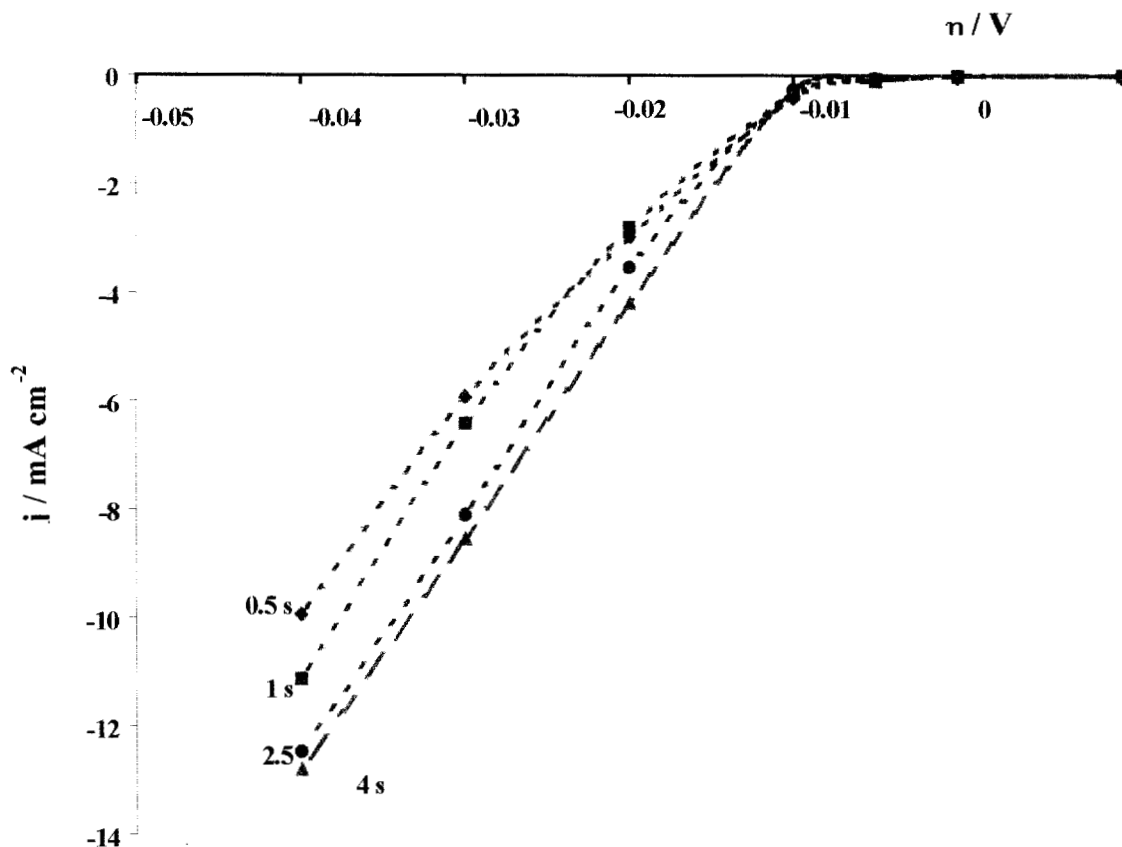


Fig. 2 Curva I-E, obtenida muestreando la corriente a tiempos fijos, para diferentes pulsos de potencial impuestos al electrodo de  $\text{Ag}^0$  a 2000 rpm (ver fig. 1d) ( $\diamond$ ) 0.5 s, ( $\blacksquare$ ) 1.0 s, ( $\bullet$ ) 2.5 s ( $\blacktriangle$ ) 4.0 s, para el sistema  $\text{Ag}^0/0.1 \text{ M Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  en  $1.6 \text{ M NH}_3$ ,  $1 \text{ M KNO}_3$  pH=11.

## 5.4. ESTUDIO DE IMPEDANCIA

### 5.4.1. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN DEL ELECTRODO

En los estudios de impedancia es de práctica común estudiar la influencia de la velocidad de rotación del sistema estudiado con la finalidad de identificar, de manera preliminar, las diferentes contribuciones a la impedancia total del electrodo.



En este estudio los diagramas de impedancia se obtuvieron aplicando un sobre potencial de  $-0.015$  V y una señal sinusoidal de  $5$  mV de amplitud en el intervalo de frecuencias de  $5 \times 10^4$  a  $10^{-2}$  Hz, tomando siete puntos por década, agitando el electrodo a diferentes velocidades de rotación. En las figuras 3, 4 y 5 se presentan los diagramas de impedancia en plano complejo para diferentes velocidades de rotación del electrodo en los sistemas de  $0.1$  M,  $10^{-3}$  M y  $10^{-4}$  M de Ag(I)/ amoniacal, respectivamente.

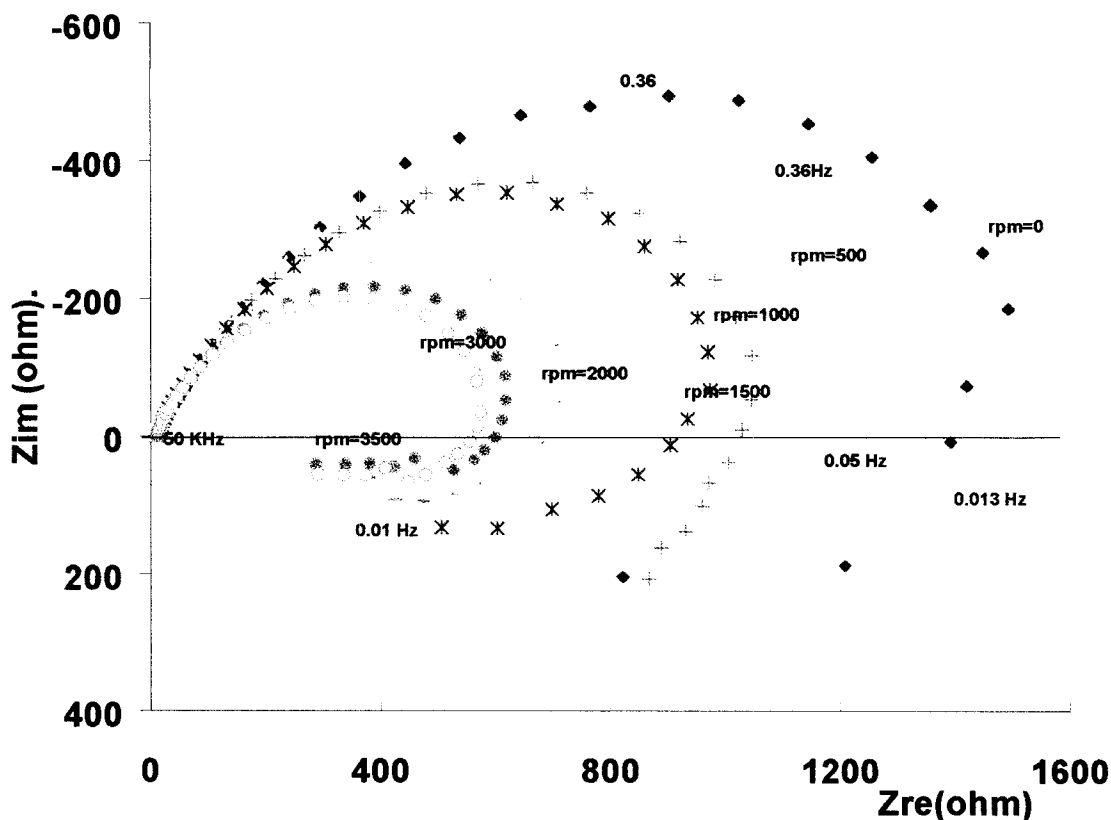


Fig. 3. Gráfico correspondiente a una familia de diagramas de impedancia, plano complejo, en función de la velocidad de rotación del electrodo, para el sistema de  $0.1$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ /  $1.6$  M  $\text{NH}_3$ ,  $1$  M  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{pH}=11$ , en un electrodo de  $\text{Ag}^0$ . El diagrama se obtuvo de manera potencioestática,  $\eta = -0.015$  V/vs SCE, y una amplitud de  $5$  mV

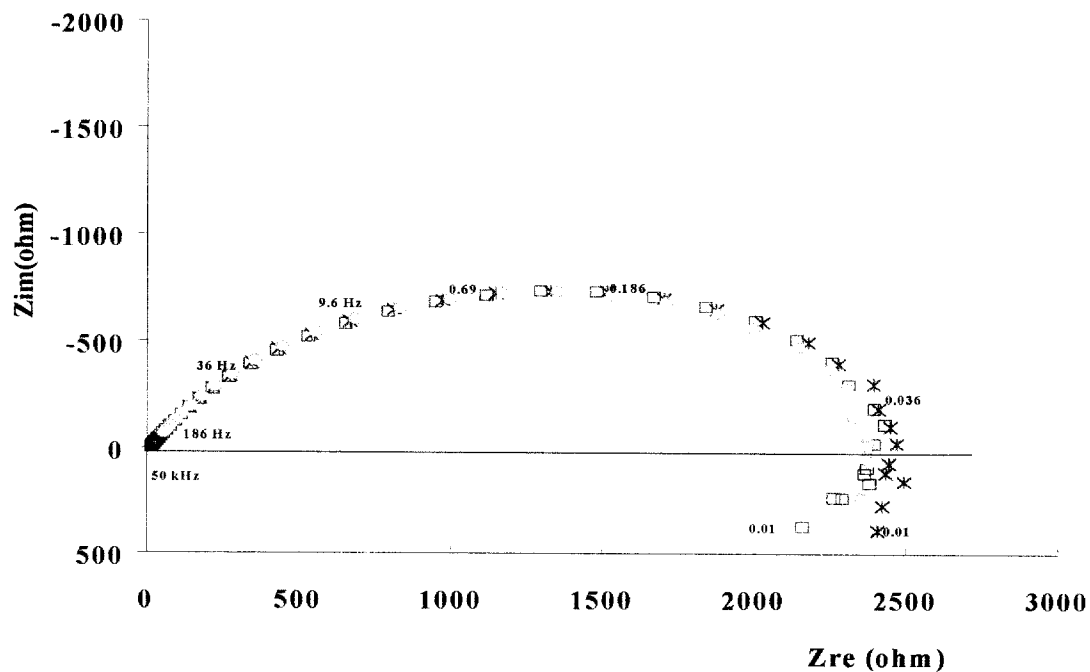
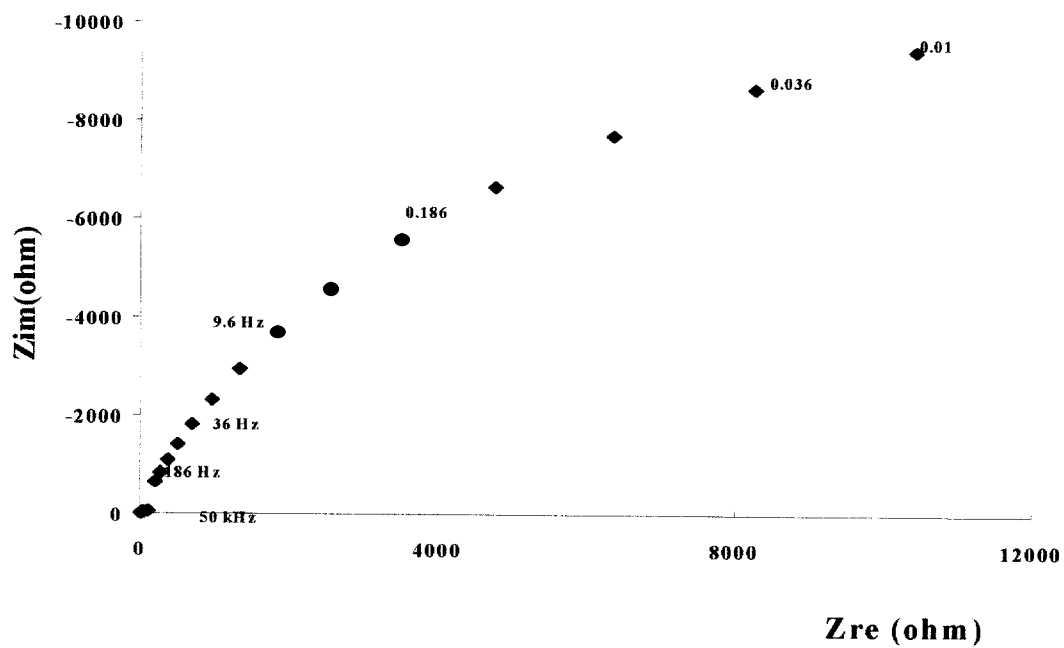


Fig. 4. Familia diagramas de impedancia, en el plano complejo, , para el sistema de  $10^{-3}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / 1.6$  M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  pH=11, en un electrodo de  $\text{Ag}^0$ . El diagrama se obtuvo a  $\eta = -0.015$  V/vs. SCE y una amplitud de 5 mV en función de la velocidad de rotación del electrodo: 0 ( $\blacklozenge$ ), 1500 ( $\square$ ), 2000 ( $*$ ) y 2500 ( $\circ$ ) rpm.

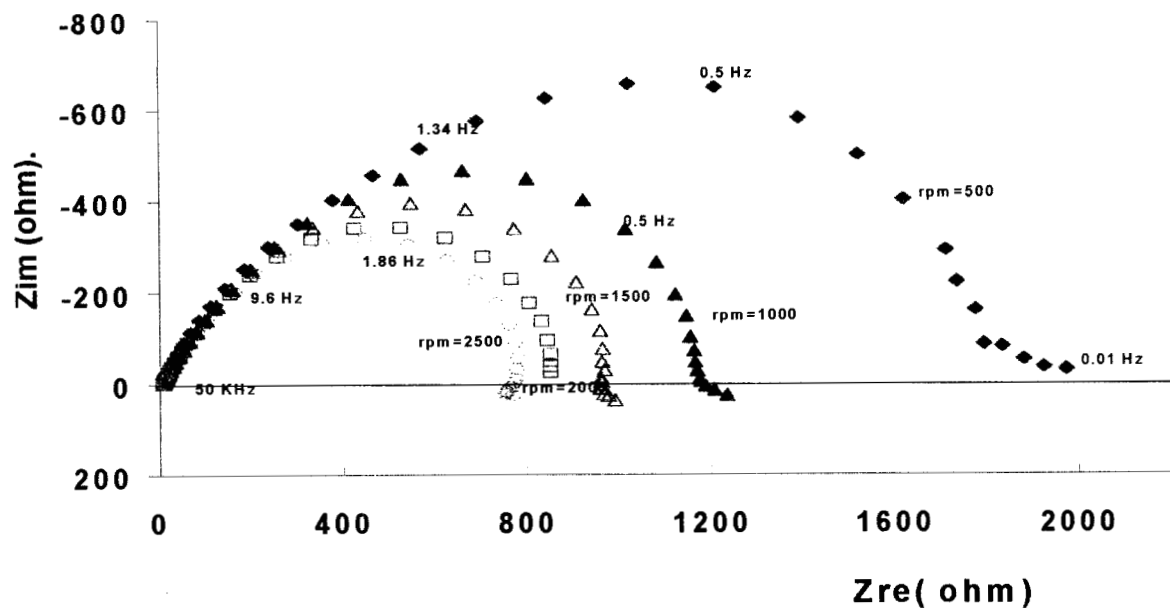


Fig. 5. Gráfico correspondiente a una familia diagramas de impedancia, en el plano complejo, en función de la velocidad de rotación del electrodo, para el sistema de  $10^{-4}$  M  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ / 1.6 M  $\text{NH}_3$ , 1 M  $\text{KNO}_3$  pH=11, en un electrodo de  $\text{Ag}^0$ . El diagrama se obtuvo de manera potencioestática  $\eta=-0.015$  V/ vs. SCE y una amplitud de 5 mV

Se observa, de manera general la presencia de un bucle capacitivo distorsionado en todos los casos; sólo para la concentración más alta se observa un bucle inductivo en las bajas frecuencias. Por otra parte, en las figuras correspondientes a 0.1 M y  $10^{-4}$  M de  $\text{Ag}(\text{I})$  es evidente la marcada influencia de la velocidad de rotación del electrodo, el diámetro del bucle capacitivo disminuye conforme la velocidad de rotación del electrodo es mayor. Para el caso de  $10^{-3}$  M se observa esta influencia sólo cuando la velocidad de rotación del electrodo es de rpm=0. Esta influencia de la velocidad de rotación sobre los diagramas de impedancia indica que existe un control difusivo importante en el proceso de reducción de la plata y podría poner de manifiesto el hecho de no estar en condiciones de estado

estacionario. Este hecho contradice lo reportado en la sección anterior, que para estas condiciones de potencial se cumple con el estado estacionario. Aparentemente el estado estacionario se cumple sólo para el caso de  $10^{-3}$  M de Ag(I), donde a velocidades altas de rotación del electrodo el diámetro del bucle capacitivo es independiente de la velocidad de rotación (fig. 4).

Para explicar los resultados anteriores es importante mencionar que en la literatura se reporta que cuando existe una difusión importante de la especie electroactiva del seno de la solución hacia la superficie del electrodo, el diagrama de impedancia en el plano complejo, presenta una forma característica. Esta forma se manifiesta a bajas frecuencias, se presenta una línea recta con pendiente de  $45^\circ$  sobre el eje Zreal, a este tipo de difusión se identifica como difusión de Warburg [18]. Asociando esta información, con los diagramas de las figuras 3-5, se observa que esto se cumple sólo para el caso de  $10^{-3}$  M a rpm =0 (fig. 4); pero para los otros casos no es así, las bajas frecuencias no muestran tendencia lineal, decaen de bajo el eje Zreal tomando valores de Zimaginaria positivos. Esto indica entonces que existen otros tipos de contribuciones relacionadas con difusión, posiblemente debido al proceso de electrocristalización, hecho que justifica el comportamiento mostrado en los diagramas aquí presentados, con esto se descarta la posibilidad de no cumplir con el estado estacionario, requerido para utilizar la técnica de impedancia. El análisis de los diagramas de impedancia, para comprobar los argumentos anteriores se verán más adelante.

Es importante mencionar que las figuras 3, 4 y 5, muestran que para cada concentración de Ag(I) en la solución, los diagramas de impedancia son diferentes lo que

indica que las etapas involucradas en el proceso de reducción de  $\text{Ag(I)/Ag}^0$  se modifican con la composición química del baño electrolítico. Sin embargo llama la atención que la presencia de los bucles capacitivos e inductivos se manifiestan en el mismo intervalo de bajas frecuencias. Este hecho refleja de manera cualitativa, que para las bajas frecuencias, el proceso que predomina es el mismo en todos los sistemas. Este proceso posiblemente sea el de electrocristalización de plata, como ya se mencionó anteriormente.

Por otra parte, la presencia de un semicírculo (bucle capacitivo), se puede interpretar como la respuesta de la carga de la doble capa dispuesta en paralelo con la resistencia de transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) del sistema estudiado, pero no siempre se puede hacer una interpretación tan simple de los resultados de impedancia, dado que los procesos al electrodo, como ya se mostró, en las figuras anteriores, son más complejos. En la literatura se reportan varias estrategias de análisis de los espectros de impedancia para poder tanto, identificar las diferentes etapas que ocurren de manera simultánea durante el proceso redox, como evaluar parámetros fisicoquímicos asociados a estas etapas.

Entre las estrategias de análisis se puede mencionar los métodos gráficos que utiliza Kurzweil-Wabner y Sluyters-Rehbach [19-21], ó mediante el empleo de circuitos equivalentes (equivalent circuit) [9,22]. Con la finalidad de permitir un cálculo confiable de los parámetros asociados con la cinética de transferencia de carga del par  $\text{Ag(I)/Ag}^0$ , como son la resistencia de transferencia de carga ( $R_{tc}$ ), corriente de intercambio ( $i_0$ ) y la constante de velocidad de la reacción ( $k^0$ ), se presenta a continuación el tratamiento de los datos de

impedancia, para identificar y separar las etapas acopladas (electrocristalización) a la cinética de transferencia.

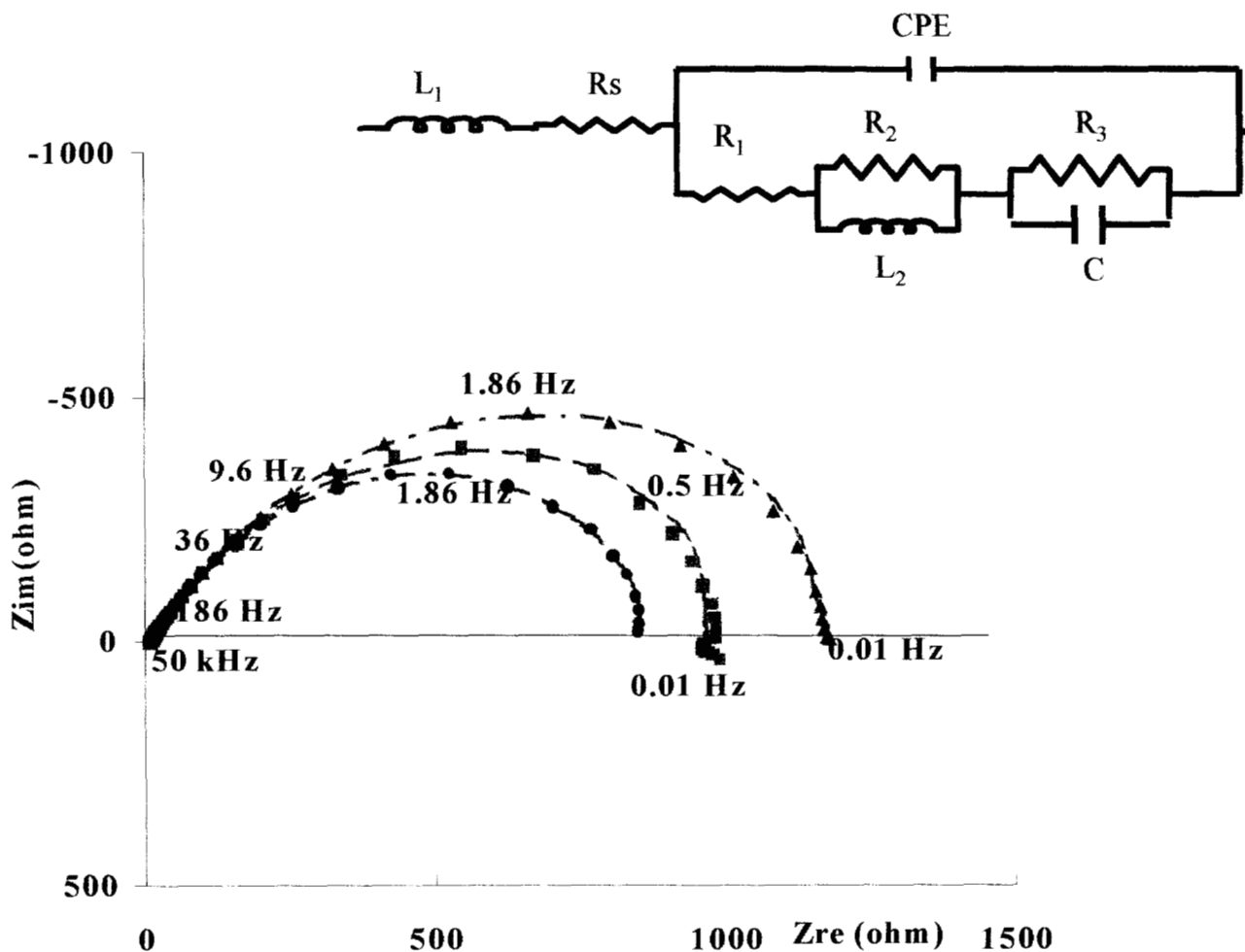
#### **5.4.2. IDENTIFICACIÓN Y DISCRIMINACIÓN DE ETAPAS ACOPLADAS A LA CINÉTICA DE TRANSFERENCIA DE CARGA.**

En general, el interés de los estudios de impedancia, está concentrado en la obtención sólo de la impedancia faradaica, dado que en ella se encuentran involucrados los parámetros cinéticos del proceso. Kurzweil [19] y Boukamp [22] proponen una metodología para estimar las diferentes contribuciones al diagrama de impedancia total. En este estudio se utiliza el método propuesto por Boukamp, mediante el programa Equivcrt, el cual a través de circuitos equivalentes permite identificar los elementos eléctricos asociados a la impedancia electroquímica del sistema, esto permite estimar el valor numérico de la  $R_{tc}$ , así como mostrar otras etapas del proceso, como la nucleación, en los estados iniciales de la electrocristalización de plata, en nuestro caso.

En las figuras 6, 7 y 8 se muestran los diagramas de impedancia experimentales, correspondientes a los sistemas de  $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M y 0.1 M de Ag(I) obtenidos a diferentes sobrepotenciales, ajustados mediante un circuito equivalente, mostrado en las mismas figuras. Es importante mencionar que circuitos equivalentes similares a los de aquí utilizados se han reportado para describir el proceso de electrodeposición [33]

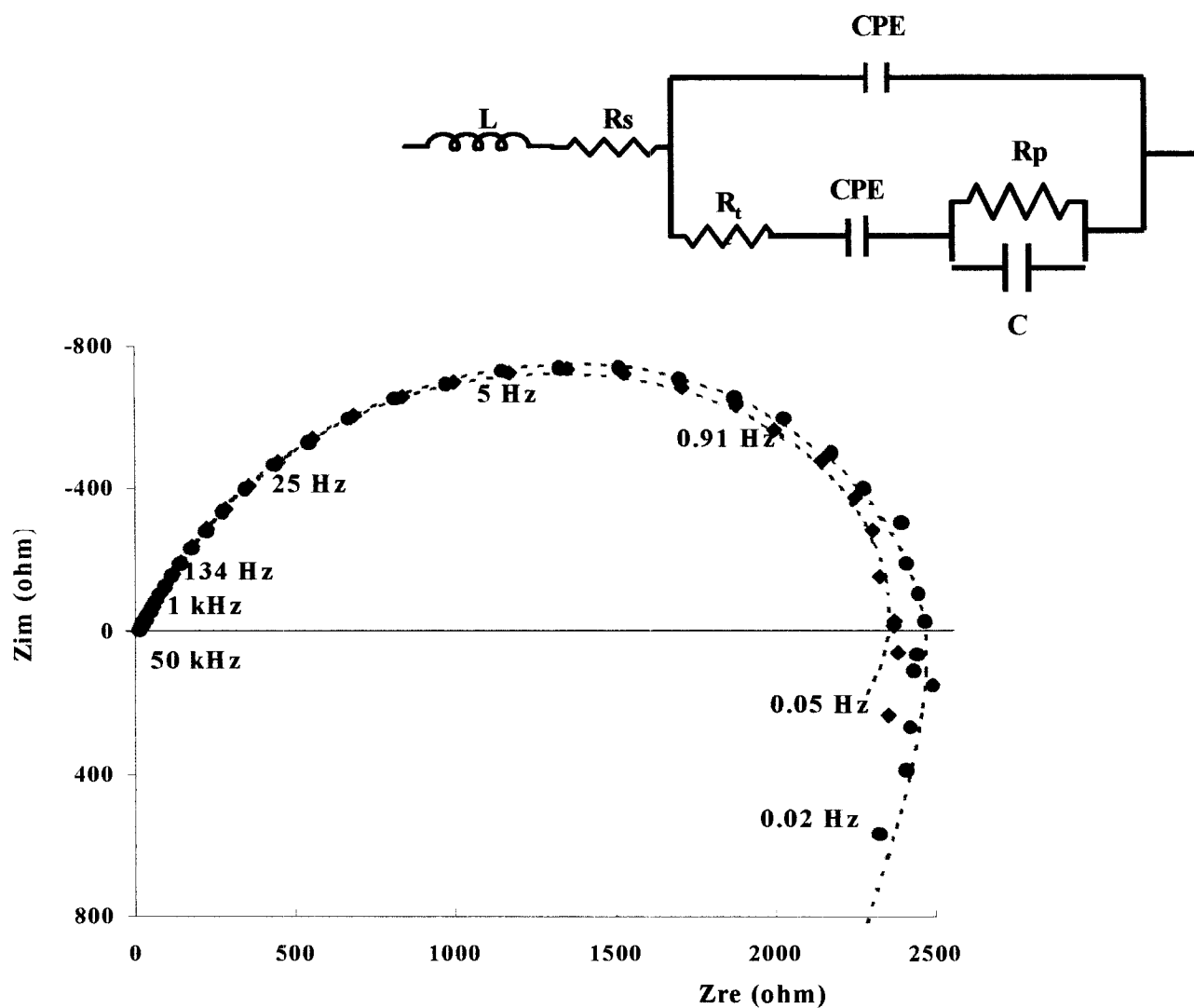
Es importante mencionar que cuando se identifican los elementos asociados al circuito equivalente, que ajustan los diagramas de impedancia experimentales, el elemento de fase constante (CPE), se determina en las altas frecuencias (20 a 1 kHz), por otra parte el valor de  $n$  (que acompaña al CPE) está entre  $0.5 < n < 1$ . El hecho de que el elemento CPE se identifique en las altas frecuencias y  $n \approx 1$ , sugiere un comportamiento capacitivo de dicho elemento ( como la capacitancia de la doble capa), pero el hecho que  $n \approx 0.5$  indica que existen contribuciones adicionales a este parámetro [22]. Dichas contribuciones podrían ser los procesos de electrocristalización acoplados de manera importante a la capacitancia de la doble capa, de tal modo que se enmascaran entre ellos y esto provoca que no sea posible distinguir las constantes de tiempo de cada etapa.

Por otra parte en las tablas 1, 2 y 3 se reportan los valores de los elementos eléctricos del circuito equivalente, que ajusta a los diagramas de impedancia experimentales, para cada sobrepotencial del electrodo en cada uno de los sistemas de diferente concentración de  $\text{Ag(I)}$   $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M y 0.1 M, respectivamente.



**Fig. 6** Diagramas de impedancia, en el plano complejo, correspondientes al sistema  $10^{-4}\text{M}$   $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}^0$ , el intervalo de frecuencias es de 50 kHz a 0.01Hz, amplitud de 5 mV y 2000 rpm. Los puntos representan los datos experimentales con diferente sobrepotencial ( $\blacktriangle$ ) -0.002 V, ( $\blacksquare$ ) -0.005 V, ( $\bullet$ ) -0.008 V, y la línea (---) corresponde al ajuste con el circuito equivalente.





**Fig. 7** Diagramas de impedancia, en el plano complejo, correspondientes al sistema  $10^{-3}M$   $Ag(NH_3)_2^+ / Ag^0$ , el intervalo de frecuencias es de 50 kHz a 0.01Hz, amplitud de 5 mV y 2000 rpm. Los puntos representan los datos experimentales con diferente sobrepotencial (●)  $-0.002V$ , (◆)  $-0.015 V$ , y la línea (---) corresponde al ajuste con el circuito equivalente.

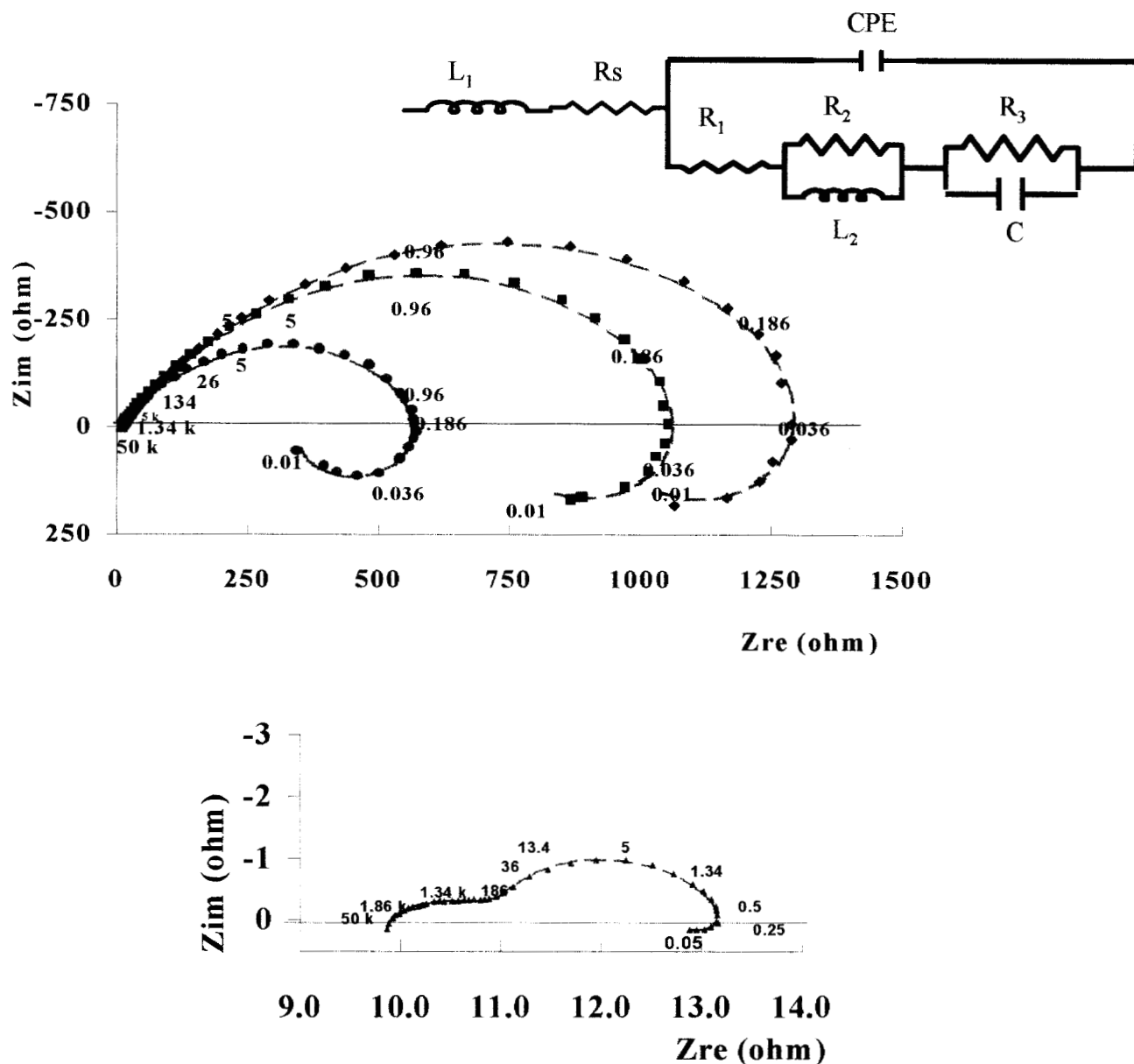


Fig. 8 Diagramas de impedancia, en el plano complejo, correspondientes al sistema  $10^{-1}M$   $Ag(NH_3)_2^+ / Ag^0$ , el intervalo de frecuencias es de 50 kHz a 0.01Hz, amplitud de 5 mV y 2000 rpm. Los puntos representan los datos experimentales con diferente sobrepotencial ( $\blacktriangle$ ) -0.02 V, ( $\bullet$ ) -0.015 V, ( $\blacksquare$ ) -0.014 V, ( $\blacklozenge$ ) -0.012 V y la línea (---) corresponde al ajuste con el circuito equivalente.

**Tabla 1. Valor de los elementos eléctricos del circuito equivalente LRs(CPE(R<sub>1</sub>(R<sub>2</sub>L)(R<sub>3</sub>C))) que ajustan los diagramas de impedancia experimentales, para el sistema 10<sup>-4</sup> M Ag(I) obtenidos mediante el programa equivrt de Boukamp (ver fig.6 )**

$\eta / V$ vs. SCE	<b>-0.002</b>	<b>-0.005</b>	<b>-0.015</b>
L <sub>1</sub> ( H x 10 <sup>6</sup> )	1.14	1.08	1.39
R <sub>s</sub> ( $\Omega$ )	6.9	6.9	6.61
CPE(F x 10 <sup>4</sup> )	1.71	1.63	1.65
n	0.718	0.719	0.72
R <sub>1</sub> ( $\Omega$ )	561	325	375
R <sub>2</sub> ( $\Omega$ )	298	284	215
L <sub>2</sub> (H x 10 <sup>-2</sup> )	1.36	1.07	0.582
R <sub>3</sub> ( $\Omega$ )	640	650	500
C(F x 10 <sup>2</sup> )	3.16	2.23	2.06

**Tabla 2. Valor de los elementos eléctricos del circuito equivalente LRs(CPE(R<sub>1</sub>CPE (R<sub>3</sub>C))) que ajustan los diagramas de impedancia experimentales obtenidos mediante el programa equivrt de Boukamp (ver fig.7 ) para el sistema 10<sup>-3</sup> M Ag(I)**

$\eta / V$ vs. SCE	<b>-0.010</b>	<b>-0.014</b>	<b>-0.015</b>
L <sub>1</sub> ( H x 10 <sup>6</sup> )	1.63	1.86	1.92
R <sub>s</sub> ( $\Omega$ )	10.9	10.9	10.9
CPE(F x 10 <sup>5</sup> )	5.58	5.37	5.27
n	0.67	0.67	0.67
R <sub>tc</sub> ( $\Omega$ )	399	207	423
CPE(F x 10 <sup>3</sup> )	3.15	8.5	1.99
n	0.38	0.75	0.3
R <sub>p</sub> ( $\Omega$ )	2418	2412	2527
C(F x 10 <sup>4</sup> )	2.89	3.03	3.6

**Tabla 3. Valor de los elementos eléctricos del circuito equivalente LRs(CPE(R<sub>1</sub>(R<sub>2</sub>L)(R<sub>3</sub>C))) que ajustan los diagramas de impedancia experimentales obtenidos mediante el programa equivrt de Boukamp (ver fig.8 ) correspondientes al sistema 0.1 M Ag(I)**

$\eta / V$ vs. SCE	<b>-0.012</b>	<b>-0.014</b>	<b>-0.015</b>	<b>-0.020</b>
L <sub>1</sub> ( H x 10 <sup>6</sup> )	1.14	2.06	0.80	0.69
R <sub>s</sub> ( $\Omega$ )	10	13	10	10
CPE(F x 10 <sup>4</sup> )	1.5	2.1	1.2	121.8
n	0.72	0.70	0.74	0.50
R <sub>1</sub> ( $\Omega$ )	323	491	162	1.0
R <sub>2</sub> ( $\Omega$ )	382	457	251	0.6
L <sub>2</sub> (H x 10 <sup>-2</sup> )	37.34	37.59	8.87	0.08
R <sub>3</sub> ( $\Omega$ )	398	445	165	2
C(F x 10 <sup>2</sup> )	0.013	0.018	0.013	1.41

Con los resultados obtenidos del ajuste con el circuito equivalente, se realiza la sustracción, en los datos experimentales, de las contribuciones de la resistencia de la solución ( $R_s$ ), los efectos de inductancia debida a los contactos externos ( $L_1$ ), quedando sólo la impedancia del electrodo, en la que participan: la carga de la doble capa ( $C_d$ ), representada por el elemento de fase constante (CPE) en paralelo con la impedancia del proceso de nucleación:  $[R_1(R_2 L_2)(R_3 C)]$ , en la cual participa la resistencia de transferencia de carga ( $R_{tc}$ ). Asimismo con los valores reportados en cada tabla se evalúan los valores de  $R_{tc}$ , la resistencia de polarización ( $R_p$ ) y la resistencia ( $R_o$ ) asociada a la formación de la película.

Como primera aproximación a los parámetros asociados del proceso de nucleación, a partir de los valores reportados en las tablas 1-3, se evalúan los valores correspondientes de resistencia de transferencia de carga ( $R_{tc}$ ), resistencia de polarización ( $R_p$ ) y resistencia máxima ( $R_o$ ) donde:

$$R_o = R_1 + R_2 + R_3$$

$$R_{tc} = R_o - R_3$$

$$R_p = R_o - R_2$$

estas ecuaciones son válidas para cuando la concentración de  $Ag(I)$  es de  $10^{-4}$  M y 0.1 M, debido a que presentan el mismo circuito equivalente, en el cual aparece un elemento inductivo. Para la concentración  $10^{-3}$  M de  $Ag(I)$ , el circuito equivalente asociado a la impedancia total es diferente al de las otras concentraciones, por lo tanto para este caso la  $R_{tc} = R_1$  y  $R_p = R_3$  de la tabla 2.

En las tabla 4-6 se muestran los valores obtenidos para cada concentración de Ag(I),  $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M y 0.1 M respectivamente.

**Tabla 4. Parámetros obtenidos a partir de los valores del circuito equivalente de la tabla 1. Valores correspondientes al sistema  $10^{-4}$  M deAg(I)**

$\eta$ V/vs. SCE	-0.002	-0.005	-0.015
$R_o$ ( $\Omega$ )	1500	1260	1090
$R_p$ ( $\Omega$ )	1201	975	875
$R_{tc}$ ( $\Omega$ )	860	609	590

**Tabla 5. Parámetros obtenidos a partir de los valores del circuito equivalente de la tabla 2. Valores correspondientes al sistema  $10^{-3}$  M deAg(I)**

$\eta$ V/vs. SCE	-0.010	-0.014	-0.015
$R_p$ ( $\Omega$ )	2418	2412	2527
$R_{tc}$ ( $\Omega$ )	399	207	424

**Tabla 6. Parámetros obtenidos a partir de los valores del circuito equivalente de la tabla 3. Valores correspondientes al sistema 0.1 M deAg(I)**

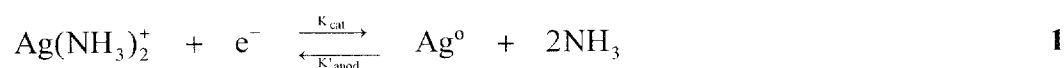
$\eta$ V/vs. SCE	-0.012	-0.014	-0.015	-0.020
$R_o$ ( $\Omega$ )	1104	1393	577	3.60
$R_p$ ( $\Omega$ )	721	936	327	3.1
$R_{tc}$ ( $\Omega$ )	705	948	414	1.6

Con estos resultados, en los siguientes apartados, se reportarán los análisis detallados para el estudio de la cinética de la reacción de reducción de plata, utilizando los parámetros de  $R_{tc}$  estimados de la manera que se describió anteriormente. Asimismo se hará uso de la información obtenida por esta técnica para analizar el proceso de electrocristalización.

### 5.4.3. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE Ag(I)/ Ag<sup>0</sup> EN MEDIO AMONICAL.

#### 5.4.3.1 Consideraciones teóricas

Para el electrodeposito de plata a partir de baños amoniacales con diferente concentración de Ag(I), en el intervalo de  $10^{-4}$  M a  $10^{-1}$  M, el estudio termodinámico demostró que la especie electroactiva en todos los sistemas de concentración diferente, es siempre la especie  $Ag(NH_3)_2^+$  ( ver Cap. 3). Por lo tanto se puede establecer que la reacción electroquímica en baño amoniacal del depósito de plata es:



la reacción anterior simboliza la ecuación cinética general para el proceso al electrodo y la corriente total involucrada en el proceso puede escribirse de la forma:

$$i = i_{\text{cat}} + i_{\text{anod}} \quad 2$$

con la finalidad de definir los parámetros cinéticos asociados a la reacción electroquímica 1, se presenta a continuación un breve resumen de las consideraciones y fundamentos relacionados con la cinética del electrodo. Así las corrientes catódica ( $i_{\text{cat}}$ ) y anódica ( $i_{\text{anod}}$ ) de la ecuación 2 tienen la siguientes expresión:

$$i_{\text{cat}} = -nFK_{\text{cat}}C_o^\sigma \quad 3$$

$$i_{\text{anod}} = nFK_{\text{anod}}[\text{NH}_3]^m C_R^\sigma \quad 4$$

donde  $K_{\text{cat}}$  y  $K_{\text{anod}}$ , son las constantes de velocidad de la reacción,  $n$  el número de electrones involucrados en la reacción,  $F$  la constante de Faraday,  $m$  es el orden de reacción del proceso anódico y  $C_o^\sigma$ ,  $C_R^\sigma$  son las concentraciones de la especie oxidada y reducida en la superficie del electrodo respectivamente. Es importante mencionar que para el caso del proceso anódico, (ver reacción 1) el reductor está en estado elemental, entonces  $C_R^\sigma = 1$ , además la corriente parcial anódica depende también de la concentración de  $\text{NH}_3$ , Asimismo se recuerda, que en los sistemas aquí estudiados, con diferente concentración de  $\text{Ag(I)}$ , la concentración de  $\text{NH}_3$  es constante (1.6 M). Considerando lo reportado en la literatura, en sistemas similares, en los cuales el ion metálico está complejado, al evaluar experimentalmente el orden de la reacción ( $m$ ), el valor de este parámetro coincide con el número de coordinación del complejo correspondiente [4]. Para nuestro caso en el complejo  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  tiene número de coordinación igual a 2, por lo tanto se considera que

el orden de reacción con respecto a  $\text{NH}_3$  es  $m=2$ . Por otra parte la dependencia de las constantes de velocidad  $K_{\text{cat}}$  y  $K_{\text{anod}}$ , con el potencial se describe:

$$K_{\text{cat}} = k^{\circ} \exp\left(-\frac{\alpha_c n F (E_c - E_c^{\circ})}{RT}\right) \quad 5$$

$$K_{\text{anod}} = k^{\circ} \exp\left(\frac{\alpha_a n F (E_c - E_c^{\circ})}{RT}\right) \quad 6$$

$k^{\circ}$  es la constante de velocidad estándar,  $\alpha_c$  y  $\alpha_a$  son los coeficientes de transferencia catódico y anódico, respectivamente. En la mayoría de los casos se asume que  $\alpha_c$  y  $\alpha_a$  toman valores entre 0 y 1 donde

$$\alpha_c + \alpha_a = 1 \quad \text{y} \quad \therefore \quad \alpha_a = 1 - \alpha_c. \quad 7$$

En el potencial de equilibrio, la corriente parcial catódica es igual a la corriente parcial anódica, por lo tanto expresión 2 ( $i = i_{\text{cat}} + i_{\text{anod}}$ ) es igual a 0 y la magnitud de estas corrientes parciales son iguales a la densidad de corriente de intercambio  $i_0$  en el potencial de equilibrio

$$i_0 = i_{\text{cat}} = -i_{\text{anod}} \quad 8$$

de esta manera las expresiones para las corrientes parciales  $i_{\text{cat}}$  y  $i_{\text{anod}}$  se obtienen sustituyendo las ecuaciones 5-7 en las ecuaciones 3 y 4, para luego sustituir en la ecuación 8, la cual se transforma en :



$$nFC_0^\sigma k^\circ \exp\left(-\frac{\alpha_c nF(E_e - E_e^\circ)}{RT}\right) = nF[\text{NH}_3]^m k^\circ \exp\left(\frac{(1 - \alpha_c)nF(E_e - E_e^\circ)}{RT}\right) \quad 9$$

el hecho que la corriente total sea cero, en el equilibrio, significa que no existen gradientes de concentración cerca del electrodo, tal que las concentraciones en la superficie son iguales a las del seno de la solución,  $C_0^\sigma = C_0^\infty$ ,  $C_R^\sigma = C_R^\infty$  reescribiendo la ecuación 9 se tiene:

$$\exp\left(\frac{nF(E_e - E_e^\circ)}{RT}\right) = \frac{C_0^\infty}{[\text{NH}_3]^m} \quad 10$$

igualando uno de los términos de expresión 9 con  $i_0$

$$i_0 = nFk^\circ C_0^\infty \exp\left(-\frac{\alpha_c nF(E_e - E_e^\circ)}{RT}\right) \quad 11$$

elevando la ecuación 10 a la  $(-\alpha_c)$  y sustituyendo en la ecuación 11

$$i_0 = nFk^\circ C_0^{1-\alpha_c} [\text{NH}_3]^{\alpha_c m} \quad 12$$

esta última ecuación muestra la relación de  $i_0$  y  $k^\circ$ , donde ambos parámetros se asocian a la velocidad de una reacción al electrodo. De esta ecuación se puede obtener la variación de  $i_0$  con la concentración de  $C_0$  y  $C_R$ , dicha variación se expresa por la derivadas parciales:

$$\left(\frac{\partial \log i_0}{\partial \log C_R^\infty}\right)_{C_0^\infty} = \alpha_c \quad 13$$

$$\left( \frac{\partial \log i_o}{\partial \log C_o^\infty} \right)_{C_R^\infty} = 1 - \alpha_c \quad 14$$

La densidad de corriente neta se puede expresar en términos de la corriente de intercambio de la forma:

$$i = i_{cat} + i_{anod} = i_o \left[ \exp\left(\frac{(1 - \alpha_c)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c nF\eta}{RT}\right) \right] \quad 15$$

donde  $\eta = E - E_e$ , la ecuación 15, de Butler-Volmer, es la ecuación básica para procesos al electrodo. Para propósitos prácticos se consideran comportamientos límite de la ecuación 15. Para el caso aquí estudiado, se toma en cuenta la aproximación donde los argumentos del término exponencial son pequeños ( $\alpha_c nF\eta/RT \ll 1$ ). Experimentalmente esta aproximación es válida para valores de  $|\eta| \leq 10/n$  mV, donde se presenta un comportamiento lineal de la ecuación de Butler-Volmer para  $i=f(\eta)$  [23] y para este caso se define la resistencia de transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) de la siguiente manera:

$$i = i_o nF\eta/RT \quad \text{para } \alpha_c nF\eta/RT \ll 1 \quad 16$$

donde  $R_{tc} = \eta / i \therefore R_{tc} = RT/nFi_o \quad 17$

### 5.4.3.2 Evaluación, a partir de los datos experimentales, de los parámetros cinéticos

De las consideraciones teóricas anteriores se ha mostrado la manera en que están relacionados los parámetros cinéticos de  $i_0$ , las constantes de velocidad  $k^0$  y los coeficientes de transferencia de carga ( $\alpha_c$  y  $\alpha_a$ ). A partir de los valores de  $R_{tc}$  obtenidos, mediante las medidas de impedancia (reportados en las tablas 5-7) y utilizando la ecuación 17, se estiman los valores correspondientes a la densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ). Siguiendo con la secuencia marcada en las consideraciones teóricas, se evalúan los coeficiente de transferencia de carga mediante las ecuaciones 13 y 14, posteriormente, con el valor de estos parámetros se estiman las constantes de velocidad estándar, de la reacción al electrodo, utilizando la ecuación 12. En las tablas 8-10 se reportan los valores obtenidos para  $i_0$  y  $k^0$  y en la figura 9 se muestra la manera de cómo se evaluaron los coeficientes de transferencia de carga (ver discusión más adelante).

**Tabla 8. Valores de los parámetros cinéticos correspondientes al sistema  $10^{-4}$  M Ag(I), obtenidos a partir de medidas de impedancia de la  $R_{tc}$ , después de eliminar las contribuciones a la impedancia total del electrodo**

$\eta$ / V vs. ESC	$R_t / \Omega$	$i_0 / \text{mA cm}^{-2}$	$k^0 \times 10^3 / \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$
-0.002	860	0.42	3.22
-0.005	609	0.59	4.57
-0.0015	590	0.61	4.72

**Tabla 9. Valores de los parámetros cinéticos correspondientes al sistema  $10^{-3}$  M Ag(I), obtenidos a partir de medidas de impedancia de la  $R_{tc}$ , después de eliminar las contribuciones a la impedancia total del electrodo**

$\eta$ / V vs. ESC	$R_t$ / $\Omega$	$i_0$ / mA cm <sup>-2</sup>	$k^0$ x 10 <sup>3</sup> / s <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup>
-0.010	399	0.91	4.39
-0.014	207	1.75	8.45
-0.0015	424	0.66	3.38

**Tabla 10. Valores de los parámetros cinéticos correspondientes al sistema  $10^{-1}$  M Ag(I), obtenidos a partir de medidas de impedancia de la  $R_{tc}$ , después de eliminar las contribuciones a la impedancia total del electrodo**

$\eta$ / V vs. ESC	$R_t$ / $\Omega$	$i_0$ / mA cm <sup>-2</sup>	$k^0$ x 10 <sup>3</sup> / s <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup>
-0.012	705	0.42	1.0
-0.014	948	0.59	0.72
-0.0015	414	0.91	1.72
-0.020	1.6	227	434

De los datos reportados en las tablas anteriores, se observa que los valores de la densidad de corriente de intercambio son prácticamente del mismo orden de magnitud, en todos los sistemas aquí estudiados. El orden de magnitud de  $i_0$ , es muy similar a las reportadas en la literatura, para estudios cinéticos de electrodeposición de plata en medios de cianuros [2,4]. Sólo para el caso de 0.1 M se observa una inconsistencia ( $\eta = -0.02$  V). Es importante mencionar que estimar el valor de  $i_0$ , para sistemas heterogéneos no es sencillo

y más aun cuando se trata de la formación y crecimiento de un metal. Sin embargo, los resultados aquí reportados (tablas 8-10), muestran una congruencia aceptable en la magnitud de la densidad de corriente de intercambio, esto se debe a la metodología utilizada, a través de las medidas de impedancia. En la literatura se menciona que la mejor manera de evaluar los parámetros asociados a la cinética de la reacción es mediante la técnica de impedancia electroquímica, debido a que se pueden discriminar las contribuciones no faradaicas a la reacción del electrodo. Por lo tanto se puede decir que los resultados obtenidos indican que se han minimizado, de alguna manera dichas interferencias.

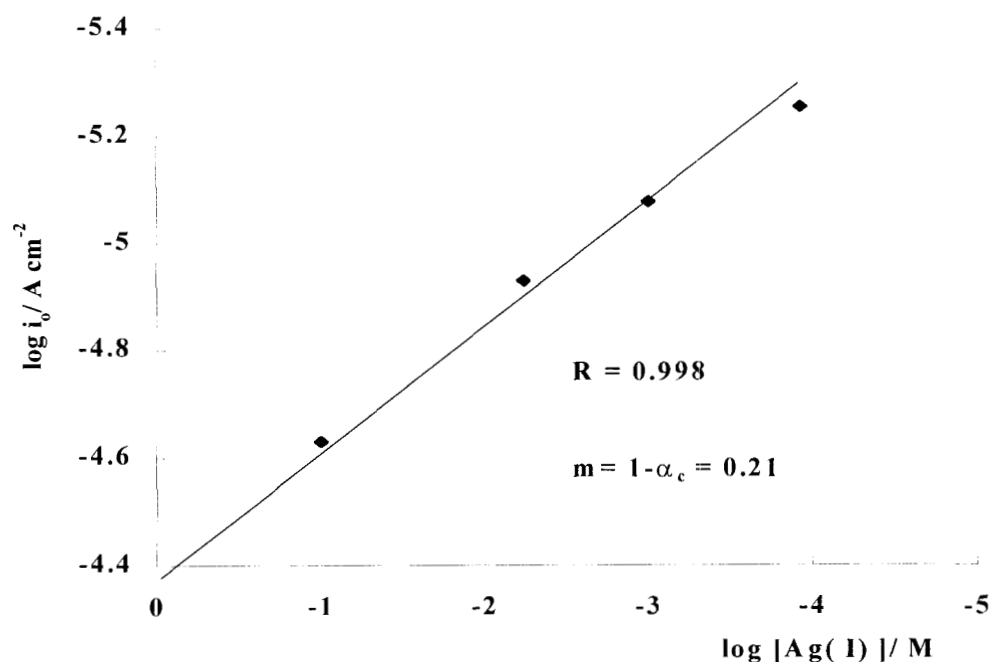
Generalmente, en la literatura los coeficientes de transferencia de carga, se evalúan a través de la ecuación 11, en su forma logarítmica. Se construye una gráfica de  $\ln i_o$  vs.  $E_e$ , la cual es lineal ( para cuando  $C_o^\infty$  es constante) con pendiente de  $-\alpha_c nF/ RT$  ( ver ecuación 18).

$$\ln i_o = \ln nFk^\circ + \ln C_o^\infty + \frac{\alpha_c nFE_e^\circ}{RT} - \frac{\alpha_c nFE_e}{RT} \quad 18$$

de este tipo de gráficos se evalúa el producto  $n\alpha_c$ . Los inconvenientes que se presentan para esta estimación es que, se requiere conocer el valor de  $n$  ( número de electrones involucrados en la etapa determinante). Algunos procesos al electrodo complejos, involucran más de una etapa de transferencia de carga, por lo cual no es fácil conocer el valor de  $n$ . Una manera de conocer los coeficientes de transferencia de carga de forma

independiente es a partir de las ecuaciones 13 y 14. Para esto es necesario conocer la  $i_0$  a diferentes concentraciones de  $C_{O^\infty}$  ó  $C_{R^\infty}$  a un valor de sobrepotencial constante, que se encuentre dentro del intervalo de linealidad, que marca la aproximación a bajo campo energético, de la ecuación de Butler-Volmer ( ver ecuación 16). Una manera de obtener los valores de  $i_0$ , de forma precisa y que cumplan con las condiciones antes mencionadas, es mediante la técnica de impedancia [31].

De este modo en nuestro caso, se consideran los datos reportados en las tablas 8-10, para  $i_0$ , así el valor de los coeficientes de transferencia fueron estimados mediante un gráfico de  $\log i_0$  vs.  $\log |Ag(NH_3)_2^+|$  (fig. 9), para  $\eta = -0.015$  V constante. De la pendiente de esta curva y de acuerdo a la ecuación 14 se obtiene para el sistema  $Ag(NH_3)_2^+ / Ag^0$  que  $\alpha_c = 0.79$  y  $\alpha_a = 1 - \alpha_c = 0.21$ .



**Fig. 9** Relación de  $\log i_0$  vs.  $\log [Ag(I)]$  para estimar el coeficiente de transferencia, en la figura se muestra la pendiente  $m = 1 - \alpha_c = 0.21 = \alpha_a$  y  $\alpha_c = 0.79$ ,  $\eta = -0.015$  V

De los resultados obtenidos, se observa que el valor de los coeficientes de transferencia  $\alpha_c$  y  $\alpha_a$ , no son simétricos ( $\alpha_c \neq \alpha_a \neq 0.5$ ). Bard y Vetter [ 31,32 ] reportan que los valores de los coeficientes de transferencia  $\alpha_c$  y  $\alpha_a$ , para sistemas heterogéneos son asimétricos. Por lo tanto los valores aquí reportados son congruentes dado que el sistema estudiado es heterogéneo.

Asimismo para  $k^0$ , se observa que el sistema  $10^{-4}$  M de Ag(I) (tabla 8), muestra una tendencia en los valores obtenidos, es decir, conforme el sobrepotencial aumenta el valor de  $k^0$  también, aunque ligeramente. Para el sistema  $10^{-3}$  M, no se observa una tendencia, aunque los valores son del mismo orden de magnitud y similares a los de  $10^{-4}$  M. El caso de 0.1 M de Ag(I) los valores de  $k^0$  tienden a aumentar demasiado con conforme aumenta el

sobrepotencial, hay que recordar que los sobrepotenciales no son muy grandes, comparados entre ellos. El hecho que para los sistemas de  $10^{-4}$  M y  $10^{-3}$  M se tengan valores similares y del mismo orden de magnitud de la constante de velocidad  $k^0$ , podría indicar, que para estos caso el proceso de transferencia de carga es el mismo. Para 0.1 M el comportamiento de  $k^0$  podría indicar que el proceso de transferencia de carga está afectado por otros factores que influyen y se ven reflejados en este parámetro.

En la literatura se reporta que existen algunas etapas, del proceso de electrocristalización, tales como descarga del ion metálico, efectos de relajación de la superficie del sustrato debido a la adsorción y desorción de adátomos, difusión de adátomos sobre la superficie hacia sitios energéticamente preferenciales así como formación y crecimiento de monocapas [9,24-29], las cuales compiten con el proceso de transferencia de carga. Considerando lo anterior y los resultados de  $k^0$  para los sistemas de más baja concentración de Ag(I), se puede decir que para estos casos tal competencia no es apreciable debido, posiblemente a la baja concentración del ion metálico; sin embargo para el caso de 0.1 M de Ag(I) esta competencia parece existir, podría ser ésta la causa de los resultados obtenidos para el parámetro  $k^0$ . Como ya se mostró en el capítulo 3, el proceso de electrocristalización cambia con la concentración de la especie electroactiva y las etapas de electrocristalización mencionadas anteriormente manifiestan competencia, con la cinética de transferencia de carga. Con la finalidad de comprobar la posible competencia entre las etapas de electrocristalización y la cinética de transferencia de carga se realiza un estudio, a partir de los datos de impedancia, del proceso de electrocristalización de plata para el sistema 0.1 M Ag(I)/ Ag<sup>0</sup> en medio amoniacal.



#### **5.4.4 ESTUDIO DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN DE PLATA EN MEDIO AMONIACAL POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (IES)**

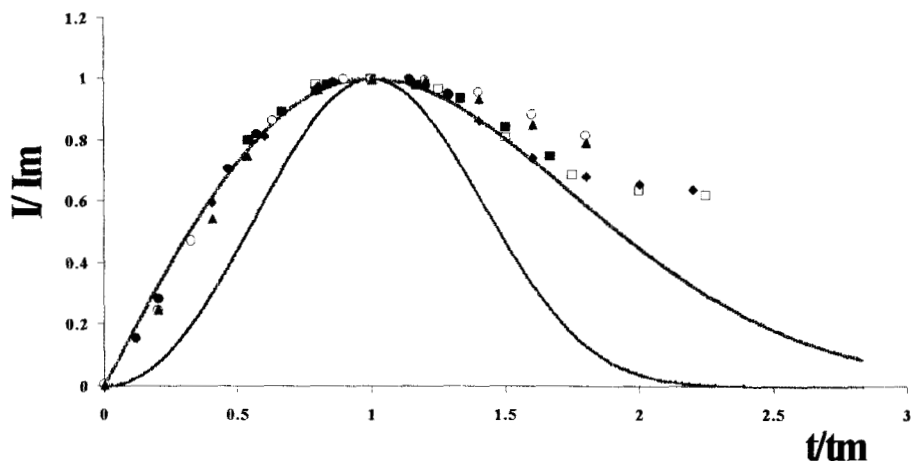
En la literatura se reportan dos modelos para describir los diagramas de IES, en estado estacionario, para los procesos de electrocristalización. Uno de ellos (Jüttner and Lorenz) [24,25] se basa en suponer que la superficie del electrodo está parcialmente bloqueada y toma en cuenta una capa de difusión de espesor finito. Este modelo se ha aplicado al sistema de  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$  en ácido perclórico, donde los parámetros obtenidos, se relacionan con una función de actividad de la superficie y con la influencia del espesor de la capa de difusión. Asimismo, efectos de relajación de la superficie por cambios de activación debidos a la desorción de especies, se asocian a la presencia de bucles inductivos, a bajas frecuencias, de la señal sinusoidal.

El otro modelo, propuesto por Wiart et al. es una aproximación analítica de la impedancia del electrodo, basada en la suposición de formación y crecimiento de monocapas sucesivas generadas aleatoriamente, asociadas a una ley de crecimiento 2D (instantánea o progresiva). Se ha aplicado este modelo a estudios de electrocristalización de diferentes metales y algunas aleaciones [26-28]. Para todos los casos, el modelo ha descrito el mecanismo de electrocristalización en las etapas iniciales, identificando los parámetros tales como: el tiempo de vida de los núcleos activos y multietapas de transferencia de carga.

En el presente trabajo se aplica el modelo de Wiert, para analizar los espectros de impedancia obtenidos para el sistema  $\text{Ag}^0/0.1 \text{ M Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  en  $1.6 \text{ M NH}_3$ ,  $1 \text{ M KNO}_3$  a  $\text{pH}= 11$ , con la finalidad de identificar las etapas iniciales asociadas a la nucleación y crecimiento de plata. Debido a que el modelo de Wiert, requiere que el proceso de electrocristalización sea 2D, en este trabajo, primero se analiza el tipo de nucleación y crecimiento asociado al electrodeposito de plata sobre  $\text{Ag}^0$  en medio amoniacal.

#### **5.4.4.1 Análisis de los transitorio de corriente del sistema 0.1 M de Ag(I).**

Para identificar el tipo de nucleación que se presenta en este sistema, se realizó el análisis de los transitorios potenciostáticos obtenidos a  $2000 \text{ rpm}$  para el sistema  $0.1 \text{ M Ag(I)}$  (fig. 1d-e) en el intervalo de sobrepotencial de  $0.012$  a  $0.015 \text{ V vs. ESC}$ . La forma de estos transitorios son similares a los reportados para un crecimiento 2D. Los transitorios experimentales se comparan en coordenadas adimensionales con los correspondientes teóricos, siguiendo el modelo para un crecimiento 2D, en sus casos límites, instantáneo y progresivo, limitado por la incorporación de adátomos a la red del sustrato, reportado por Budevski [16,23]. Los resultados del análisis se muestran en la figura 10. Se observa que los transitorios experimentales siguen una nucleación instantánea 2D. Entonces la formación de núcleos de plata en la zona de sobrepotencial de  $0.012$  a  $0.020 \text{ V}$  es una nucleación instantánea 2D limitada por la incorporación de núcleos. Esta información será considerada en el estudio de impedancia.



**Fig. 10** Transitorios potencioestáticos teóricos , en coordenadas adimensionales, de los casos límite de nucleación instantánea ( - - -) y progresiva (—), para un crecimiento 2D limitados por la incorporación de adátomos a la red del sustrato. Se comparan los datos experimentales potencioestáticos correspondientes al sistema 0.1 M (Ag) obtenidos a diferentes sobrepotenciales ( fig. 1d-e).

#### 5.4.4.2 Descripción del modelo de nucleación y crecimiento

Antes de realizar el análisis de los diagramas de impedancia es importante recordar la forma y tendencia que presentan dichos diagramas, obtenidos para este sistema. Así en la fig. 8, se mostró una familia de diagramas de impedancia en el plano complejo, para los diferentes potenciales de polarización, a una velocidad de rotación del electrodo de 2000 rpm en las condiciones de frecuencia y amplitud descritas anteriormente. Se observa que conforme aumenta el sobrepotencial, los diagramas se vuelven menos resistivos. Asimismo

se presenta un bucle capacitivo distorsionado y la tendencia a formarse un bucle inductivo a las bajas frecuencias.

Diagramas de impedancia, semejantes a los mostrados en la Fig. 8, han sido reportados en estudios de nucleación y crecimiento de cobre [28]. Para este caso el bucle capacitivo y el bucle inductivo, se presentan en intervalos de frecuencia característicos: altas frecuencias, para el bucle capacitivo y el bucle inductivo se presenta a las bajas frecuencias. Estos comportamientos están asociados al mecanismo de descarga del ion metálico así como a la activación de la superficie del electrodo. En nuestro caso, se observa una distribución de frecuencias diferente, el comportamiento capacitivo e inductivo están definidos en las bajas frecuencias. Se utiliza el modelo propuesto por Wiart para el análisis detallado de los espectros de impedancia para la electrocristalización de plata y tratar de definir los comportamientos asociados con la distribución de frecuencia, que muestran los bucles capacitivos e inductivos de nuestros resultados. De esta manera será posible comparar los resultados obtenidos con los reportados en la literatura para casos de electrocristalización de metales.

La siguiente ecuación es propuesta por Wiart, para el análisis de impedancia del electrodo cuando se encuentra presente un proceso de nucleación [27,29].

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_c} + \left[ \frac{1}{R_p} \left( \frac{\lambda}{1 + j\omega\tau_n} + 1 + \lambda \right) - \frac{1}{R_c} \right] \int_0^{\infty} \frac{f(t)e^{-j\omega t} dt}{\tau} \quad 19$$

donde  $\lambda$  denota la fracción de núcleos que requieren un tiempo de inducción  $\tau$  ( $\lambda = (1 - R_p/R_o)$ ), y la ley de envejecimiento  $f(t)$ . Como se muestra en la ecuación 19, es esencial establecer la ley de envejecimiento  $f(t)$  para el crecimiento de las monocapas, Wiart presenta tres funciones de envejecimiento 2D, [27]:

$$f(t) = \frac{et}{\tau} e^{-t/\tau} \quad \text{nucleación instantánea 2D} \quad 20$$

$$f(t) = \text{sen}^2\left(\frac{\pi t}{2\tau}\right) \quad \text{nucleación progresiva 2D} \quad 21$$

$$f(t) = e^{-t/\tau} \quad \text{activación instantánea de una dislocación seguida por muerte progresiva de sitios de crecimiento.} \quad 22$$

De los resultados del análisis de los transitorios de corriente (figs. 1d-e) se determinó que el crecimiento aquí analizado corresponde a una nucleación instantánea 2D (ver fig. 10). Así la función  $f(t)$  considerada para sustituirla en la ecuación 19 es la correspondiente ecuación 20, para una nucleación instantánea 2D. Así sustituyendo 20 en la ecuación 19 se tiene:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_i} + \frac{1}{(1 + j\omega\tau)^2} \left[ \frac{1}{R_p} \left( \frac{\lambda}{1 + j\omega\tau_n} + 1 - \lambda \right) - \frac{1}{R_i} \right] \quad 23$$

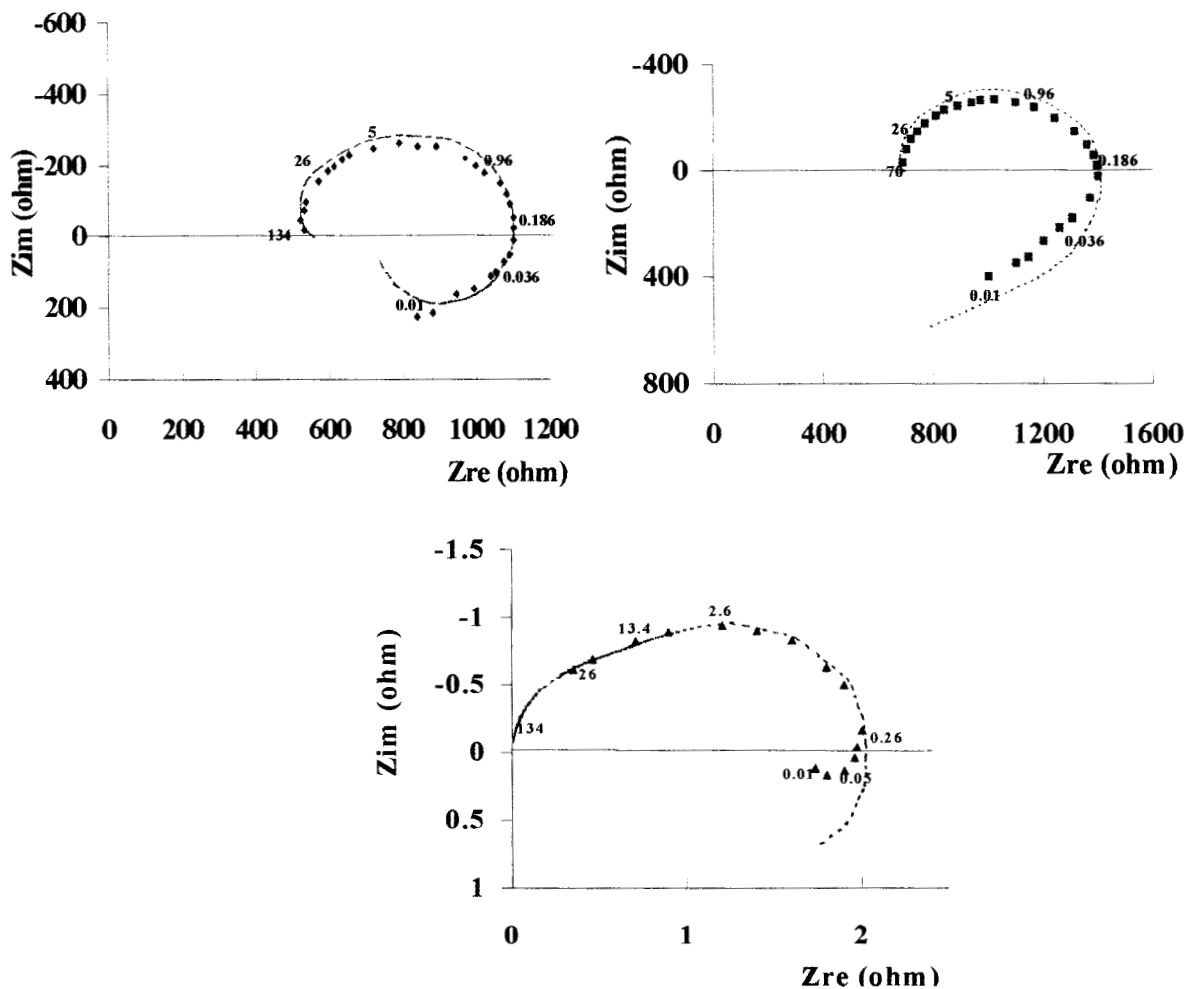
Esta ecuación describe una respuesta en el diagrama complejo de impedancia de un bucle inductivo y un bucle capacitivo. En el modelo de Wiart la característica capacitiva ha

sido asignada a la propagación de dislocaciones sobre una distancia finita, mientras que la característica inductiva refleja esencialmente la baja velocidad de desorción de especies adsorbidas, lo cual permite la propagación de las dislocaciones sobre una distancia considerable al incrementarse el sobrepotencial.

En las figuras 11 se presentan los diagramas de impedancia, simulados por la Ec. 23, así como los diagramas de impedancia experimentales, a los cuales se les ha sustraído la contribución de la resistencia de la solución ( $R_s$ ), la inductancia de conectores externos ( $L_1$ ) y la carga de la doble capa representada por CPE.

Es importante mencionar que el ajuste de los datos experimentales a través de la ecuación 23, se realiza mediante el programa Mathematica. Los valores iniciales alimentados para el ajuste son los estimados a través del circuito equivalente (tabla 6) para  $R_o$ ,  $R_{tc}$  y  $R_p$ . La constante de tiempo  $\tau$ , se calcula mediante la ecuación:  $\tau = 1/\omega_{max}$ , donde  $\omega_{max}$  es la frecuencia angular en el máximo del bucle capacitivo,  $\tau$  está relacionada con la propagación de las dislocaciones. Por otra parte  $\tau_n$ , es calculada a partir de la misma ecuación utilizada para  $\tau$ , pero para el máximo de frecuencia del bucle inductivo, este tiempo de inducción incluye el tiempo de relajación de nucleación y todos los posibles eventos de retraso tales como la desorción de especies adsorbidas. El valor de estas constantes de tiempo, obtenidas como se describe arriba, son alimentadas como primera aproximación en la ecuación 23.

De la simulación se obtienen los valores de las constantes de tiempo y el valor de  $\lambda$ , que mejor ajustan los datos experimentales, en la tabla 11 se presentan estos valores así obtenidos.



**Fig. 11** Diagramas de impedancia en plano complejo, correspondientes a la nucleación. Los resultados experimentales (marcadores) se ajustaron por la ecuación 22. (---) simulación. El potencial impuesto al electrodo fue diferente: 0.014 V ( $\blacklozenge$ ), 0.015 V ( $\blacksquare$ ), 0.020 V. ( $\blacktriangle$ ); (---), el valor de los parámetros de simulación se reportan en la tabla 11.

**Tabla 11. Valores obtenidos mediante la ecuación 22 de Wiart, que mejor simulan los espectros de impedancia experimentales, correspondientes al proceso de electrocristalización de plata.**

$\eta$ /vs.SCE	<b>-0.012</b>	<b>-0.014</b>	<b>-0.015</b>	<b>-0.020</b>
Rp ( $\Omega$ )	910	710	370	0.63
Rt ( $\Omega$ )	599	700	296	1.5
$\lambda$	0.21	0.49	0.52	0.70
$\tau_n$	9.7	8.1	3.3	0.80
$\tau$	0.07	0.13	0.04	0.03

De los resultados obtenidos, es importante mencionar que en nuestro caso se encontró la presencia del bucle capacitivo e inductivo en el mismo intervalo de bajas frecuencias (200 a 0.01 Hz, Fig.11). Por otra parte en la tabla 11, se observa que la constante de tiempo asociada a todos los posibles eventos de retardo ( $\tau_n$ ), decrece considerablemente cuando el sobrepotencial aplicado es más negativo. Esto significa que la desorción de especies depende del potencial del electrodo, para sobrepotenciales más negativos es más rápida la desorción. La adsorción-desorción podría deberse al electrolito soporte (amoníaco) ó a la especie electroactiva. Asimismo  $\tau$ , presenta la tendencia a decrecer con el sobrepotencial aplicado, el comportamiento de esta constante de tiempo indica que la propagación de las dislocaciones es más rápida a potenciales más negativos. Asimismo se observa que  $\tau \ll \tau_n$  para todos los casos. Esta relación ha sido reportada, donde  $\tau_n$  es hasta tres órdenes de magnitud mayor que  $\tau$  [28,29], este hecho se ha interpretado como una baja desorción de especies adsorbidas. Para nuestro caso, los



resultados anteriores demuestran que el proceso de desorción, crecimiento y propagación de las dislocaciones están asociados de manera importante.

Respecto a los valores de  $\lambda$ , fracción de núcleos que requiere un tiempo de inducción  $\tau$ , obtenidos a partir de la simulación, están de acuerdo con  $\tau_n$ , conforme  $\tau_n$  decrece, a potenciales más negativos,  $\lambda$  se incrementa (tabla 11). El hecho que se presente una relajación del electrodo, debido a la desorción de una especie química, significa que éste se encuentra más dispuesto para la nucleación, por lo que la fracción de núcleos dispuestos a propagarse en los sitios disponibles aumenta.

Asimismo en la tabla 11 se observa que  $R_p$  y  $R_{tc}$  para el proceso de nucleación y crecimiento en medio amoniacal son muy grandes, en el intervalo de sobrepotencial de -0.012 a -0.015 V. Pero para el sobrepotencial es de -0.02 V, tanto de  $R_p$  como  $R_{tc}$  son muy similares a los reportados para estudios de electrocristalización de plata en medio de nitratos [27-29].

Considerando la magnitud de los valores correspondientes a  $R_p$ , parámetro relacionado directamente con la resistencia de la película formada, llama la atención que el parámetro  $\tau_n$  (constante de tiempo asociada a todos los posibles eventos de retardo), presente un comportamiento similar al de  $R_p$  con el sobrepotencial. Ambos parámetros presentan mayor magnitud de sus valores para sobrepotenciales < -0.02 V y justo a -0.02 V muestran un cambio drástico de magnitud. Este comportamiento, indica que la  $R_p$ , está

afectada por la presencia de especies adsorbidas. Conforme la desorción de especies se hace más rápida ( $\tau_n$  disminuye)  $R_p$  toma valores más típicos de resistencia, similares a los reportados para el crecimiento de películas metálicas [4, 27-29]. Asimismo, para el caso de  $R_{tc}$ , es evidente que también es afectado por la presencia de especies adsorbidas dado que muestra comportamientos similares a  $R_p$ , con el sobrepotencial y también para un determinado sobrepotencial presenta un valor típico.

El análisis de los resultados de impedancia mediante el modelo de Wiert, permitió identificar diferentes etapas que se llevan a cabo de manera simultánea en la descarga del ión metálico al sustrato para formar los núcleos metálicos. Estas etapas son  $R_{tc}$ ,  $R_p$  (resistencia al paso de corriente de la película formada), fracción de núcleos que crecen ( $\lambda$ ), así como la propagación de núcleos y desorción de especies presentes en la superficie del electrodo. Todos estos eventos tienen una relación directa con el potencial del electrodo, modificaciones del sobrepotencial permitieron diferenciar la contribución de cada uno.

## 5.5. CONCLUSIÓN

Los estudios realizados al imponer pulsos de potencial al disco de plata a 2000 rpm, en una solución de  $0.1 \text{ M Ag(NH}_3)_2^+$   $1.6 \text{ M NH}_3$ ,  $1 \text{ M KNO}_3$   $\text{pH} = 11$ , permiten describir el comportamiento del sistema  $\text{Ag}^0/\text{Ag(NH}_3)_2^+$  con el tiempo. La curva  $j$ - $\eta$  muestra claramente dos zonas importantes: una independiente del tiempo, donde se define el control cinético del proceso y la otra que es fuertemente dependiente del tiempo. Así la curva  $j$ - $\eta$

permite identificar las condiciones de estado estacionario estrictamente. Por otra parte el análisis de los transitorios potenciostáticos, establece que el depósito de plata del sistema  $\text{Ag}^0/\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , sigue la ley de crecimiento instantáneo 2D. Con esta información es posible definir la función  $f(t)$  necesaria para aplicar el modelo de crecimiento de núcleos propuesto por Wiart.

Las contribuciones de procesos acoplados a la nucleación y crecimiento, tales como resistencia de la solución, inductancia por contactos externos y contribución de la carga de la doble capa fueron identificados mediante el uso de un circuito equivalente. Dicho circuito ajusta los diagramas experimentales de impedancia. Mediante el valor de los elementos de que lo componen, fue posible sustraer las contribuciones antes mencionadas, a los datos de impedancia experimentales y se obtuvo la impedancia del electrodo correspondiente al proceso de nucleación y crecimiento. Se evaluaron la  $R_{tc}$  y  $R_p$  necesarias para simular los diagramas teóricos de impedancia correspondientes al sistema  $\text{Ag}^0/\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ , bajo las condiciones de trabajo antes mencionadas.

Con los valores de  $R_{tc}$  obtenidos, a partir del circuito equivalente, de cada sistema se estimaron los parámetros  $i_0$ ,  $k^0$  y los coeficientes de transferencia de carga. En la literatura se reporta que para valores de  $i_0$  del orden de 1 a 10  $\text{A}/\text{cm}^2$ , se considera que la reacción electroquímica del electrodo es rápida, mientras que para valores del orden de  $\text{pA}/\text{cm}^2$ , se considera que la reacción es lenta, todo esto es válido para un sistema en donde están presentes el par oxidante/reductor, correspondientes a especies solubles [31,32]. Para la reducción de plata se tiene un sistema en donde la especie oxidada está en solución y la

especie reducida se encuentra como fase pura en la interface. A pesar de esta diferencia, los criterios para identificar la rapidez de la reacción podrían ser los mismos, así para la reducción de plata se ha evaluado  $i_0$  del orden de mA/ cm<sup>2</sup>, indicando con esto que la reacción del electrodo es semirápida.

Para el estudio de electrocristalización el modelo utilizado permite definir que el mecanismo de propagación de dislocaciones de plata está en competencia con la desorción de especies presentes en la superficie del electrodo (pej. NH<sub>3</sub> or Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>), además este mecanismo es dependiente del potencial aplicado. Por otra parte, al comparar las constantes de tiempo de los resultados obtenidos con los reportados en la literatura (depósitos de plata en soluciones acuosas de nitratos) [27-29], se observa que los obtenidos en este trabajo, son menores, lo cual significa que la relajación de la superficie de plata en el medio amoniacal es más rápida, es decir que la etapa de desorción ya sea de NH<sub>3</sub> ó Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> es más rápida que la desorción de otras especies como iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ó moléculas de agua.

El estudio de impedancia aquí presentado permitió evaluar los tiempos de la relajación de la superficie y crecimiento de núcleos en la electrocristalización de plata en medio amoniacal. Estos parámetros no habían sido accesibles mediante las otras técnicas electroquímicas utilizadas para el estudio de electrocristalización. [13,14,30].

## 5.6. REFERENCIAS

1. B. D. Cahan. and Chen C. T., J. Electrochem. Soc. **129** (1982) 700-705
2. Jun Li and Milton E. J. Wadsworth. Electrochem. Soc. **140** (1993) 1921-1927
3. S. Swathirajan and S. Bruckenstein. Electrochim. Acta. **28** (1983) 865-877
4. O. A. Ashiru and J. P. G. Farr. J. Electrochem. Soc. **142** (1995) 3729-3734
5. J.A. Harrison. Electrochim. Acta **27** (1982) 453.
6. D. K. Y. Wong, B. A. W. Coller and D. R. MacFarlane. Electrochim. Acta **38** (1993) 2121
7. W.G. Proud and C, Müller. J. Appl. Electrochem. **22** [1992] 405-413
8. J. D. Reid and A.P. David. J. Electrochem. Soc. **134** (1987) 1389-1394
9. K.Jüttner, W. J. Lorenz, M. W. Kendig and F. Mansfeld. J. Electrochem. Soc. **135** (1988) 32-339
10. C. Cachet, I. Epelboin, M. Keddam and R. Wiart. J. Electroanal. Chem., **100** (1979) 745-757
11. J. R. Macdonald and D. R. Franceschetti. J. Electroanal. Chem. **307** (1991) 1-11
12. M. Palomar-Pardavé, M. T. Ramírez, I. González, A. Serruya and B. R. Scharifker. J. Electrochem. Soc. **143** (1996) 1551
13. M. Miranda-Hernández, M. Palomar-Pardavé, N. Batina and I. González. J. Electroanal. Chem. **443** (1998) 81-93
14. M. Palomar-Pardavé, M. Miranda-Hernández, N. Batina and I. González. Surf. Sci. **399** (1998) 80
15. Armstrong, R. D., Harrison J.A.. J. Electrochem. Soc. **116** (1969)328

16. E. Budevski, M. Fleischmann, C. Gabrielli and M. Labram. *Electrochim. Acta* **28** (1983) 925
17. H. R. Thirsk and J.A. Harrison. *A Guide to the Study of Electrode Kinetics*. Academic Press, London 1972
18. R. McDonald, *Impedance Spectroscopy emphasizing solid materials and systems*. John Wiley & Sons. United States of America. 1987
19. R. Kurzweil, J. Ober and D.W. Wabner, *Electrochim. Acta* **34** (1989) 1179
20. Sluyters-Rehbach. *Pure & Appl. Chem.* **66** (1994) 1831
21. C. Gabrielli. *Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques*, technical report 1990, Schlumberger.
22. Boukamp B. A. *Equivalent Circuit*, University of Twente (1989)
23. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Chap. 9. Ellis Horwood, Chichester, 1985.
24. J. Hitzig, J. Titz, K. Jüttner, W. J. Lorenz and E. Schmidt, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 287
25. E. Schmidt, J. Hitzig, J. Titz, K. Jüttner and W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **31** (1986) 1041
26. C. Cachet, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam and R. Wiart. *Electrochim. Acta.*, **28** (1983) 899-908
27. C. Cachet, I. Epelboin, M. Keddam and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* **100** (1979) 745
28. E. Chassaing and R. Wiart, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 649
29. R. Wiart, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 1587

30. M. Miranda-Hernández and I. González, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 2295.
31. A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods, fundamentals and applications*. John Wiley & Sons. New York 1980. Cap. 3.
32. K.J. Vetter. *Electrochemical Kinetic*. Academic Press, New York, 1967
33. W.G. Proud and C. Müller, *Electrochim. Acta* **38** (1993) 405.





# CAPÍTULO 6



## 6. CONCLUSIONES GENERALES

El proceso de electrocristalización puede resumirse de manera siguiente:

1. Difusión del ion metálico desde le seno de la solución al sustrato
2. Adsorción de especies químicas sobre la superficie del electrodo
3. Transferencia de carga.
4. Difusión sobre la superficie del electrodo de adátomos
5. Formación de grupos de átomos (cluster)
6. Crecimiento de núcleos.

Cada una de la etapas anteriores, tienen la particularidad de manifestarse en diferentes tiempos, por lo que alguna de ellas, puede ser más lenta que otra y ser la etapa determinante de la velocidad del proceso. La dependencia con el tiempo de cada etapa es la base para poder estudiarlas y analizarlas con alguna técnica electroquímica. Por esta razón es importante seleccionar la ventana tiempo adecuada para poder identificarla mediante algún tipo de perturbación.

En este trabajo se ha mostrado la versatilidad de las técnicas electroquímicas, estacionarias y no-estacionarias, para identificar y caracterizar las diferentes etapas del proceso de electrocristalización en los sistemas químicos seleccionados. Esto ha sido posible también, debido a que se modifican de manera amplia las condiciones

experimentales en las que se llevan a cabo este tipo de estudios. Se ha considerado un intervalo amplio de potencial, intervalos de concentración de la especie electroactiva, desde las muy diluidas a hasta concentradas, superficies del sustrato modificadas y tiempos de perturbación cortos.

1. Así para el electrodepósito de plata, sobre un electrodo de carbón vítreo a partir del sistema de  $\text{AgY}_2^+$ /Etilamina y mediante técnicas electroquímicas no-estacionarias como voltamperometría de potencial de inversión, cronopotenciometría, cronoamperometría y cronocoulombimetría, se mostró como cambiando el tipo de perturbación es posible describir las etapas involucradas en el proceso. Se estableció, primeramente de forma cualitativa mediante voltamperometría, que el electrodepósito de plata se lleva a cabo en dos etapas, una de ellas está controlada por difusión de la especie electroactiva.

La cronoamperometría, permitió observar que el depósito de plata se realiza en condiciones de subpotencial y en condiciones de sobrepotencial, se cuantifico la cantidad de plata depositada, para las diferentes condiciones de depósito. Con los estudios de cronopotenciometría y cronocoulombimetría se pudo demostrar que la especie adsorbida ( $(\text{AgY}_2^+)_{\text{ads}}$ ) es la primera en reducirse y formar los primeros núcleos de plata sobre el carbón vítreo. Se cuantificó la cantidad de especie adsorbida y con estos resultados se demostró la hipótesis de que en este sistema, el proceso de electrocristalización de plata está acoplado a una etapa de adsorción de la especie electroactiva. Asimismo se estableció que la disolución de plata se lleva a cabo mediante dos reacciones, las cuales dependen de la concentración superficial de la especie electroactiva.

El estudio de la cinética de nucleación y crecimiento, en este sistema, resulta imposible mediante la aplicación de los modelos clásicos, debido a la presencia de la etapa de adsorción. Pero una vez cuantificada la especie adsorbida es posible considerar algún modelo para analizar y describir la nucleación y crecimiento de plata en medio de etilamina. Una posible metodología es la propuesta por Bosco ó Lorenz [1,2] donde se considera la etapa de adsorción (cantidad de especie adsorbida) y además se toma en cuenta la identidad de esta especie (especie cargada negativa o positivamente, ó neutra). Dado que el objetivo, en este capítulo fue identificar, mediante técnicas electroquímicas, de manera cuali y cuantitativa, la etapa de adsorción acoplada a la electrocristalización, no se realizó el estudio cinético de nucleación y crecimiento de plata. Queda como una perspectiva de trabajos futuros.

2. Los estudio de electrocristalización, generalmente reportan un sólo tipo de crecimiento, 3D el cual presenta una etapa limitante típica (difusión de la especie electroactiva), del sistema en estudio. En este trabajo, a partir del sistema de Ag(I)/ amoniacal, electrodo de carbón vítreo y mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría y cronoamperometría, se mostró que el mecanismo de electrocristalización depende de las condiciones de potencial impuestas al electrodo, para cuando la concentración de la especie electroactiva es constante. Para potenciales menos negativos los primeros núcleos de plata, se forman sobre el electrodo de carbón vítreo, a potenciales más negativos los núcleos se forman sobre la plata recién depositada. Por otra parte, también se observó que el tipo nucleación y crecimiento depende de la concentración de la especie electroactiva, para

cuando las condiciones de potencial impuestas al electrodo se mantienen en un cierto intervalo de potencial.

Cabe señalar que los tiempos del pulso de potencial en los que se realizaron estos experimentos, son cortos (de 2 a 5 s), en la literatura se reportan tiempos de pulso mucho mayores. Estas condiciones posiblemente, son las que permiten observar de manera sistemática el crecimiento desde los estados iniciales de nucleación, hasta detectar los cambios de crecimiento y nucleación (transiciones). Resultados similares a los nuestros, no han sido reportados en otros trabajos. Asimismo imágenes de AFM, a nivel microscópico mostraron que el aspecto del depósito depende de la concentración de la especie electroactiva.

El hecho de estudiar el mecanismo de electrocristalización variando sea la concentración de  $\text{Ag(I)}$ , ó el potencial aplicado permite obtener resultados más cercanos a los sistemas reales y de esta manera poder plantear estrategias y/o metodologías para realizar depósitos masivos, en los cuales se controle la morfología del depósito por ejemplo, como lo sugiere Winand [3], en sus estudios de depósitos masivos basados en estudios previos de electrocristalización de zinc, níquel y cobre. O bien utilizar los estudios de electrocristalización para el desarrollo de nuevos materiales como las nanopartículas.

3. A pesar de que en la literatura se reportan muchos estudios de electrocristalización, en muy pocos de ellos, se considera la influencia del estado de la superficie del sustrato policristalino ó amorfo. En este trabajo considerando electrodos de carbón, los cuales se modifican de manera diferente mediante tratamientos de pulido sea mecánico o electroquímico, se demostró que el proceso de electrocristalización muestra una marcada dependencia de los parámetros cinéticos de nucleación, tales como la velocidad de nucleación y sitios activos, con la rugosidad que presenta el sustrato. Esta dependencia refleja que existe una interacción importante “núcleo-sustrato” para que se efectúe el proceso de electrocristalización. La velocidad de nucleación y sitios activos se incrementan conforme la rugosidad del sustrato aumenta. Esto permite asociar de manera indirecta, que a mayor rugosidad mayor afinidad presenta el núcleo para desarrollarse sobre el sustrato [4].

Por otra parte, es de uso común que los sustratos reciban un tratamiento previo de limpieza, tales como el pulido mecánico ó bien pulido electroquímico. Con respecto al pulido mecánico, se ha argumentado que este tipo de limpieza altera la superficie del sustrato por la presencia de óxidos térmicamente formados, debido a la fricción provocada por el pulido mismo. Por los resultados aquí reportados, se propone que la generación de óxidos debido a la fricción del pulido, modifican la superficie del sustrato por lo que se altera la interacción “núcleo-sustrato”, lo cual se ve reflejado en que la reducción de plata se lleve a cabo en condiciones de potencial más negativos.

Por otra parte, se reporta que los pulidos electroquímicos, tienen un efecto “activador” sobre el sustrato. Respecto a esto, se mostró que este efecto “activador” consiste en remover posiblemente los óxidos, ya sea térmicamente ó electroquímicamente formados. Además en nuestro caso, no se forman especies químicas sobre la superficie del electrodo (azul de Prusia), como productos del tratamiento electroquímico, las cuales sean las responsables de este efecto activador, como se reporta en algunos trabajos [5-7]. Asimismo, un estudio de AFM, reveló que la rugosidad del sustrato se modifica de manera significativa mediante el pulido electroquímico. Este hecho se refleja en el desplazamiento de potencial de la reacción catódica (se requiere un potencial menor para que ocurra la reacción de reducción de plata sobre carbón vítreo).

Es importante mencionar que a partir del estudio de la influencia del estado superficial del sustrato, en la electrocristalización, se puso de manifiesto la existencia de interacciones núcleo-sustrato, de manera cualitativa y asociada indirectamente al grado de rugosidad del electrodo. Estas interacciones se han relacionado con la disponibilidad que presenta la superficie del sustrato por el núcleo, para que éste se desarrolle. Lo anterior es sólo una hipótesis. Para poder demostrar de manera clara estos argumentos, hace falta obtener más información con otro tipo de sustratos y otros sistemas químicos, así como de técnicas espectroscópicas acopladas a los estudios electroquímicos, que proporcionen información más cuantitativa y que muestren la posibilidad de asociar y dar una interpretación más física de los parámetros cinéticos de crecimiento, obtenidos mediante el análisis de los transitorios de corriente, con la interacción núcleo-sustrato. Asimismo es necesario plantear metodologías alternas, las cuales permitan, de manera directa, ver la



influencia del estado físico del sustrato sobre el mecanismo de crecimiento y nucleación, tal como lo proponen Milchev y Lorenz [4,8] en sus trabajos de formación de películas delgadas en diferentes tipos de sustratos, en los cuales tratan de asociar el tipo de crecimiento con la matriz inicial que presenta el sustrato.

4. En este trabajo fue posible estudiar la cinética de reacción del electrodo para sistema  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}^\circ/\text{amoniacal}$ , utilizando técnicas estacionarias de corriente directa (voltamperometría y cronoamperometría) y corriente alterna (impedancia electroquímica) separando las diferentes contribuciones a la impedancia total del electrodo, mediante el programa de Boukamp "Equivert", utilizando el método de sustracción de elementos asociados al circuito equivalente, que representa la impedancia de los datos experimentales. Esto permitió evaluar la resistencia de transferencia de carga ( $R_{tc}$ ), así como identificar los elementos eléctricos asociados al proceso de electrocristalización como son la resistencia ( $R_p$ ) y capacitancia del depósito formado. Con los valores de  $R_{tc}$  se estimó la corriente de intercambio y los demás parámetros cinéticos con lo que se determinó que la reacción del electrodo para el par  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}^\circ$  en medio amoniacal es semirápida, hecho que está de acuerdo con algunos resultados reportados en la literatura para sistemas similares [9-11].

Por otra parte, mediante el modelo propuesto por Wiart, para el análisis del proceso de electrocristalización, se determinaron la constante de tiempo asociada a la etapa de relajamiento de la superficie del electrodo debida a la desorción de especies adsorbidas (posiblemente  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  ó  $\text{NH}_3$ ) y la constante de tiempo relacionada con la propagación

de las dislocaciones, así como la fracción de núcleos que requieren un tiempo de inducción o relajamiento.

El hecho de poder tener acceso a parámetros como los obtenidos a través del modelo para la electrocristalización así como determinar la cinética de la reacción, en un proceso de electrodeposición, no había sido posible para este tipo de sistemas, donde el ion metálico se encuentra complejado. Esto demuestra la importancia de la ventana de tiempo de la impedancia electroquímica, para poder separar etapas acopladas y permitir evaluarlas mediante diferentes metodologías, como lo son los circuitos equivalentes o bien a través del análisis algebraico (función de transferencia).

Es importante mencionar que, en el capítulo 3, se reportaron parámetros cinéticos de electrocristalización asociados al crecimiento y nucleación, obtenidos a través del análisis de los transitorios de corriente en estado no-estacionario. Estos resultados se obtuvieron en el sistema  $x\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Carbón Vítreo, amoniacal}$ , donde  $x$  representa diferentes concentraciones del ion complejado de plata. Por otra parte el proceso de electrocristalización analizado por el modelo de Wiart, se realizó en el sistema  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}^0, \text{ amoniacal}$ . De todo esto surge la pregunta: ¿Qué relación existe entre la velocidad de nucleación, número de sitios activos y número de sitios nucleados con las constantes de tiempo, resistencia, inductancia, capacitancia de la película formada y la fracción de núcleos que requieren un tiempo de inducción, obtenidas mediante el análisis de los diagramas de impedancia?

En realidad no se pueden asociar directamente, debido a que el sistema es diferente, a pesar de que la especie electroactiva y el medio electrolítico es el mismo, el sustrato es diferente. Para el caso de un electrodo de  $\text{Ag}^0$ , el sistema está representado por el equilibrio entre  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}^0$ , lo que permitió la posibilidad de estudiar la cinética de reacción al electrodo y la cinética del proceso de electrocristalización (etapas 3-5 ver fig. 1 Cap. 1) y, sobre una matriz ya establecida por el sustrato de la misma naturaleza que el metal a depositar. Así mismo la técnica utilizada para estudiar este sistema fue la impedancia electroquímica. El tipo de perturbación (barrido de frecuencias) permite separar, las etapas que se manifiestan a diferentes tiempos.

Para el sistema  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Carbón Vítreo}$ , se presenta una situación diferente, para formar los primeros núcleos de plata sobre el carbón vítreo es necesario imponer condiciones de potencial diferentes (sobrepotencial de electrocristalización). Debido al tipo de perturbación impuesta (pulsos de potencial), la respuesta obtenida en corriente se asocia a la difusión del ion hacia el seno de la interface y al crecimiento de los núcleos (etapas 1,2 y 7 fig. 1 cap 1).

Así para poder estudiar las etapas 3-6 mostradas en la figura 1 del capítulo 1 en el sistema  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Carbón Vítreo}$ , es necesario establecer condiciones experimentales más específicas y sobre todo asegurar que el sistema se encuentra en estado estacionario.

En muy pocos estudios de electrocristalización se ha logrado mostrar de manera sistemática el efecto de las condiciones experimentales en las diferentes etapas del proceso. Este estudio abre dos caminos muy importantes dentro de los estudios de electrocristalización, desde el punto de vista fundamental y aplicado. En la primera se presenta la necesidad de comprobar el límite de validez de las teorías de nucleación y crecimiento, relacionadas a las diferentes características del sustrato en el cual se lleva a cabo el depósito, abriendo la discusión a propósito del tipo de sitios activos que se presentan en los diferentes sustratos.

Desde el punto de vista aplicado, es necesario establecer una relación entre las etapas limitantes de electrocristalización (adsorción, difusión de la especie electroactiva hacia el electrodo, tipos de crecimiento) con las propiedades macroscópicas del depósito. De esta manera será posible tener elementos de control de las propiedades fisicoquímicas de los electrodepósitos.

## REFERENCIAS

1. E. Bosco and S. K. Rangarajan. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* **77** (1981) 1673
2. W. J. Lorenz, E. Schmidt, G. Staikov and H. Bort. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **12** (1978) 14
3. R. Winand, *Hydrometallurgy*, **29** (1992) 567
4. A. Milchev, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 974
5. J. L. Anderson, E. F. Bowden and P. G. Pickup. *Anal. Chem.* **68** (1993) 379R.
6. M. T. McDermott, C. A. McDermott and R. L. McCormick. *Anal. Chem.* **65** (1993) 937
7. F. Regisser, Marc-André Lavoie, G. Y. Champagne and D. Bélanger. *J. Electroanal. Chem.* **415** (1996) 47
8. H. Bort, K. Jüttner, W. J. Lorenz, G. Staikov and E. Budevski. *Electrochim. Acta.* **28** (1983) 985
9. A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methodos, fundamentals and applications.* John Wiley & Sons. New York 1980. Cap. 3.
10. K.J. Vetter. *Electrochemical Kinetic.* Academic Press, New York, 1967
11. O. A. Ashiru and J. P. G. Farr. *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 3729-3734



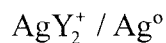
# **ANEXO 1**



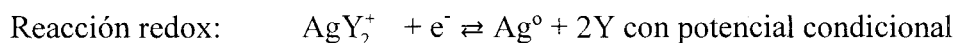


En este anexo se presentan los cálculos correspondientes a los equilibrios redox presentes en el sistema Ag(I) / Etilamina.

### CÁLCULO DEL POTENCIAL CONDICIONAL PARA EL EQUILIBRIO



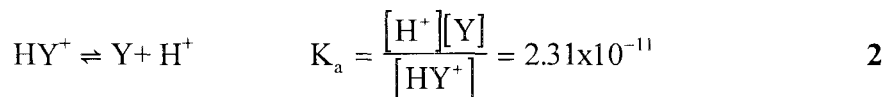
Se consideran las reacciones siguientes:



$$E' = E^{\circ'} + 0.06 \log \frac{[AgY_2^+]}{[Y]^2} \tag{1}$$

donde Y = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> (Etilamina) E<sup>0'</sup> es el potencial estándar condicional

Equilibrio ácido/base:



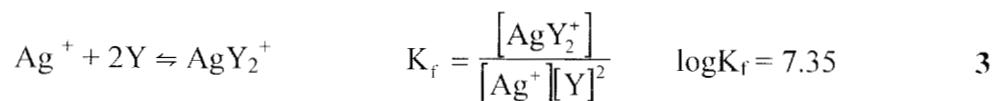
donde HY<sup>+</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

una representación lineal del equilibrio ácido/base demuestra que :

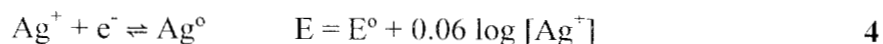


para pH < 10.63 predomina HY<sup>+</sup>, para pH > 10.63 predomina Y

Reacción de complejación:



la reacción Redox:



donde  $E^\circ = 0.799 / \text{V}$  vs. ENH

Un potencial condicional se define cuando en una reacción redox, el potencial relacionado con el sistema está afectado por la concentración de todas las especies químicas que toman parte en la expresión que define al potencial. Para calcular el potencial condicional, de la reacción **1** es necesario calcular el potencial estándar condicional ( $E^\circ$ ) se considera: de la expresión de la constante de la reacción de complejación :

$$\frac{[\text{AgY}_2^+]}{[\text{Y}]^2} = K_f [\text{Ag}^+] \quad 5$$

sustituyendo, la igualdad obtenida, en **1** y desarrollando el logaritmo :

$$E = \underline{E^\circ} + 0.06 \log K_f + 0.06 \log [\text{Ag}^0] \quad 6$$

comparando el término subrayado con la expresión del potencial de la reacción **4**, se tiene:

$$E^\circ = E' + 0.06 \log K_f \quad 7$$

resolviendo la ecuación **7** para  $E'$  y sustituyendo los valores correspondientes se tiene que

$$E' = 0.358 / \text{V vs. ENH} \quad \mathbf{8}$$

tomando en cuenta la reacción de complejación **3** y para las condiciones químicas experimentales:

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-3} \text{ M},$$

$$[\text{Y}] = 10^{-2} \text{ M},$$

considerando la estequiometría de la reacción:

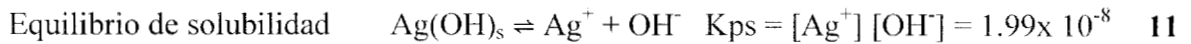
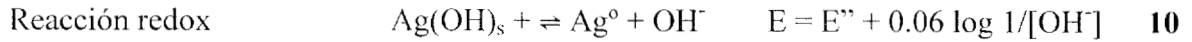
$$[\text{Y}]_{\text{libre}} = 8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{AgY}_2^+] = 10^{-3} \text{ M},$$

sustituyendo estos valores y el valor de  $E'$  (**8**) en la expresión del potencial de la reacción **1** se obtiene el valor de potencial condicional del sistema  $\text{AgY}_2^+ / \text{Ag}^0$

$$E = 0.358 + 0.06 \log \frac{[10^{-3}]}{[8 \times 10^{-3}]^2} = 0.43 / \text{V vs. ENH} \quad \text{ó} \quad E = 0.177 / \text{V vs. ESC} \quad \mathbf{9}$$

### Calculo del potencial condicional para el equilibrio $\text{Ag}(\text{OH})_s / \text{Ag}^0$



del cual se obtiene:

$$[\text{OH}^-] = K_{ps} / [\text{Ag}^+] \quad 12$$

sustituyendo **12** en la expresión del potencial de la ecuación **10** y desarrollando el logaritmo se obtiene :

$$E = E'' - 0.06 \log K_{ps} + 0.06 \log [\text{Ag}^+] \quad 13$$

comparando la ecuación **13** con la ecuación **4** se observa que:

$$E^0 = E'' - 0.06 \log K_{ps} \quad 14$$

tal que

$$E' = 0.337 / V \text{ vs. ENH} \quad 15$$

para el valor de  $\text{pH} = 11$ , que es el valor impuestas en el sistema químico,  $\text{pOH} = 3$ , sustituyendo estos valores y el valor de  $E''$  en la expresión del potencial de la ecuación **10**, se obtiene:

$$E = 0.337 + 0.06 \log (1/[10^{-3}]) \quad 16$$

$$E = 0.517 / V \text{ vs. ENH} \quad \text{ó} \quad E = 0.275 / V \text{ vs. ESC} \quad 17$$

## **ANEXO 2**



Para el electrodeposito de plata a partir de baños amoniacales con diferente concentración de Ag(I) en el intervalo de  $10^{-4}$  M a 0.3 M, el estudio termodinámico demostró que la especie electroactiva en todos los sistemas es siempre  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

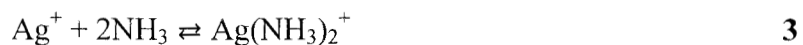
En general el depósito de plata, a partir del sistema  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  se describe por la siguiente reacción:



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^{\circ} + 0.06 \log[\text{Ag}^+] \quad \mathbf{2}$$

donde  $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^{\circ} = 0.56$  V vs. ESC

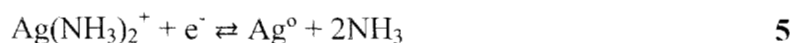
la reacción de complejación de plata en el baño amoniacal es :



$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 10^{7.5} \quad \mathbf{4}$$

donde  $K_f$  es la constante de complejación.

Por lo tanto la reacción electroquímica en baño amoniacal del depósito de plata es:



$$E = E_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}^0}^\circ - 0.12 \log[\text{NH}_3] + 0.06 \log [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad 6$$

$E$  es el potencial de equilibrio del sistema  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}^0$  y  $E_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}^0}^\circ$  es el potencial normal condicional, el cual se calcula, en nuestras condiciones experimentales, mediante las ecuaciones 2 y 4, sustituyendo en la ecuación 6, lo que da por resultado:

$$E_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}^0}^\circ = 0.56 - 0.06 \log K_f = 0.135 \text{ V vs. ESC} \quad 7$$

de las ecuaciones 6 y 7, la expresión del potencial de equilibrio para el electrodeposición de plata en el baño amoniacal, donde la  $[\text{NH}_3] = 1.6 \text{ M}$ , está expresado en función de la concentración de  $\text{Ag}(\text{I})$ :

$$E = 0.11 + 0.06 \log [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad 8$$



# **ANEXO 3**



# 1. VOLTAMPEROMETRÍA

## 1.1 CONSIDERACIONES GENERALES

Cuando se emplea la voltamperometría cíclica para estudiar un sistema por primera vez, típicamente se inicia con un estudio cualitativo, graficando voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido ( $v$  V/s o mV/s), sobre un intervalo dado de potencial. La finalidad de estas pruebas es el de identificar los diferentes procesos catódicos y anódicos controlados ó limitados por la difusión de la especie electroactiva, adsorción de especies químicas y reacciones químicas acopladas, posteriores o anteriores a la transferencia de carga. Mediante el análisis gráfico de potenciales y corrientes de pico, anódico y catódico ( $E_p$ ,  $I_p$ ), en función de la velocidad de barrido se caracteriza, de manera cualitativa, el comportamiento del sistema a través de criterios de diagnóstico [1,2]. Con la finalidad de mostrar como cambian los perfiles de concentración, las corrientes y las respuestas asociadas a ellos, cuando se utiliza esta técnica a continuación se presenta una breve explicación, para un proceso sencillo de transferencia de carga, donde las especies son solubles.

Considerando un sistema donde se encuentra presente sólo la especie oxidada soluble Ox el proceso electroquímico se describe como



Perturbando el sistema variando el potencial linealmente con el tiempo, se tiene para velocidades bajas de barrido  $v$ , que los voltamperogramas presentan, en la respuesta de corriente una meseta de corriente constante. Conforme la velocidad de barrido se incrementa se va dibujando un pico de corriente. Estos cambios se deben, para las bajas velocidades de barrido, a que la concentración de Ox a una cierta distancia del electrodo se mantiene uniforme por convección natural (condiciones de estado estacionario). Por otro lado, dentro de la región más próxima al electrodo, llamada capa de difusión de Nernst, los gradientes de concentración son esencialmente lineales, la relación  $C_o^s / C_R^s$ , si la reacción es reversible, se da por la ecuación de Nernst y conforme el potencial se hace más negativo la concentración superficial del reactivo decrece progresivamente, el gradiente de concentración aumenta y la corriente incrementa. Eventualmente la concentración superficial del reactivo tiende a cero y el perfil de concentración de estado estacionario no puede cambiar tanto, entonces la corriente llega a un valor de meseta.

Por otra parte cuando la velocidad de barrido se incrementa la capa de difusión no tiene suficiente tiempo para relajarse a su estado de equilibrio y los perfiles de concentración ya no son lineales. Conforme el potencial alcanza el valor donde se reduce Ox, la concentración superficial decrece de su valor en el seno de la solución para satisfacer la ecuación de Nernst y se establece un gradiente de concentración. Como resultado se tiene una corriente proporcional a este gradiente que fluye en el circuito externo. El gradiente no permanece constante, se inicia una relajación debido a la difusión. Sin embargo al mismo tiempo el potencial del electrodo está todavía cambiando y por lo tanto la concentración

superficial de Ox disminuye hasta que llega a cero. Para cualquier potencial el gradiente de potencial en la superficie es más grande que para el caso de estado estacionario y por lo tanto la corriente es mayor. Una vez que la concentración superficial llega a cero, el gradiente de concentración decrece debido a efectos de relajación, de aquí que el flujo de corriente disminuya. Considerando el comportamiento total, la repuesta que se obtiene corriente-potencial, para velocidades altas de barrido, es un pico. Así los gradiente de concentración y las corriente se incrementan conforme la velocidad de barrido, como un resultado de la corta escala de tiempo del experimento (menor relajación).

## **1.2 VOLTAMPEROMETRÍA Y ELECTROCRISTALIZACIÓN**

Para procesos electroquímicos más complicados, como son los procesos de electrocristalización, Fletcher et. al [3,4] utilizan la voltamperometría de potenciales de inversión ( $E_{\lambda}$ ) a velocidad de barrido constante, para identificarlos de manera cualitativa. Este método consiste en invertir la dirección del barrido de potencial en el límite catódico. Los potenciales de inversión, son previos al potencial de pico de reducción y la respuesta característica es que se presenta un sobrecruce de potencial ( $E_c$ ) así como una corriente mayor en el barrido inverso que la registrada en el barrido directo. Dicha respuesta está asociada al estado inicial de formación de los primeros núcleos en el proceso de electrocristalización.

El análisis de la formulación matemática [3-5] que describe la aparición de un máximo de corriente en la respuesta voltamperometrica cuando está presente un proceso de

electrocristalización, depende de si las velocidades de crecimiento de los cristales son función del tiempo de nucleación o no [3,4]. Esto lleva a considerar los siguientes casos:

a) Crecimiento de cristales bajo control interfacial.- Las velocidades de crecimiento de los cristales son independientes del tiempo de nucleación, de aquí que el potencial de cruce ( $E_c$ ) es constante al variar el potencial de inversión. En este caso  $E_c$  se asocia al potencial reversible del sistema metal/ ion metálico (potencial condicional experimental)

Para este caso se considera que la velocidad de aparición  $A(t)$  de los cristales y su velocidad de crecimiento  $K(t)$ , son función monótonamente positivas al incrementar el potencial. El radio del cristal está dado por :

$$R(a, b) = \int_a^b K(t) dt \quad 2$$

El volumen de los cristales hemisféricos, antes de que se traslapen, se obtiene por la ecuación de Volterra:

$$V(t) = \frac{2\pi}{3} \int_0^t A(\tau) [R(\tau, t)]^3 dt \quad 3$$

por otro lado, el potencial triangular que perturba a  $A(t)$  y  $K(t)$  es de la forma:

$$E(t) \begin{cases} vt & 0 < t \leq T \\ v[2T - t] & T \leq t \leq 2T \\ 0 & \text{otro caso} \end{cases} \quad 4$$

y la corriente eléctrica resultante es

$$i(t) = nF\rho_m V'(t) \quad 5$$

donde  $\rho_m$  es la densidad del cristal depositado y  $V'(t)$  la velocidad de cambio del volumen total de los cristales. El objetivo es buscar la condición del máximo de corriente en el intervalo de  $T \leq t \leq 2T$ . Mediante la primera y segunda derivada de la ecuación 3 y las condiciones límite descritas con más detalle en [3,4] se obtiene la ecuación 6:

$$[K(T)]^2 \geq \frac{1}{2} |K'(T)| \int_0^T K(t) dt \quad 6$$

esta condición garantiza un máximo sobre el barrido inverso para diversas formas funcionales de  $K(t)$ . El sobrecruce que se presenta entre la corriente y el potencial ( $E_c$ ), corresponde al potencial reversible metal/ion metálico.

b) Crecimiento de cristales bajo control difusional.- El crecimiento de los cristales es dependiente del tiempo de nucleación  $\tau$ ,  $E_c$  varía al cambiar  $E_\lambda$ . De acuerdo al modelo matemático se predice un desplazamiento de  $E_c$  catódico al aumentar el potencial de inversión ( $E_\lambda$ ).

La ecuación diferencial que describe a la difusión hemiesférica de la concentración del reactivo hacia los núcleos en la interface es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad 7$$

la cual se puede resolver en términos de las condiciones de frontera generalizadas iniciales:

$$C = f(r) \quad t = 0 \quad r > R \quad 8$$

$$C = C_s(t) \quad t > \quad r = R \quad 9$$

donde  $f(r)$  es la distribución de la concentración radial inicial y  $C_s(t)$  la variación de la concentración del reactivo en el tiempo. La solución obtenida vía transformada de Lapace es :

$$C(r,t) = \frac{1}{2r[\pi Dt]^{1/2}} \int_R^\infty r' f(r') \left\{ \exp\left[-\frac{(r-r')^2}{4Dt}\right] - \exp\left[-\frac{(r-r'-2R)^2}{4Dt}\right] \right\} dr' \\ + \frac{2R}{r\pi^{1/2}} \int_{r-R}^\infty \frac{Cs(t - \frac{(r-R)^2}{4D\mu^2}) \exp[-\mu^2]}{2[Dt]^{1/2}} d\mu^2 \quad 10$$

donde  $R$  se considera constante, habiendo supuesto que  $C_0 \gg \rho_m$  es la densidad molar del cristal y  $C_0$  es la concentración inicial. La corriente eléctrica atribuida al crecimiento del cristal hemiesférico es :

$$i(t)/2\pi R^2 nF = k_f C_s(t) - k_b \quad 11$$



donde :

$$k_f = \left( \frac{I_0}{nFC_0} \right) \exp \left[ \frac{\alpha nF}{RT} E \right] \quad 12$$

$$k_b = \left( \frac{I_0}{nF} \right) \exp \left[ - (1 - \alpha) \frac{nFE}{RT} \right] \quad 13$$

E está descrito por la ecuación 4. Tomando en cuenta las condiciones límite de difusión y de balance de masa, las cuales están descritas en detalle en [3-5] se obtiene la ecuación 14.

$$N(t) = \left[ t^{1/2} * \Gamma'(t) \right] \frac{2}{\pi\gamma} \quad 14$$

donde  $N(t)$  es el número de cristales en el tiempo  $t$  y el símbolo (\*) representa convolución. Dado que  $N(t) > 0$  para todo  $E > 0$ , a partir de la ecuación 14, en condiciones hemiesféricas de difusión  $\Gamma'(t) > 0$ , es la condición necesaria para que  $I(t)$  presente un máximo sobre los barridos inversos de potencial en voltamperometría. Cuando las reacciones de depósito están controladas por difusión, el potencial de sobrecruce se desplaza catódicamente conforme  $E_\lambda$  ( potencial en el cual se invierte la dirección del barrido) es más negativo, debido a que  $C_s(t)$  toma valores menores a  $C_b$ .

## 2. CRONOAMPEROMETRÍA:

La cronoamperometría es una técnica electroquímica no-estacionaria en la cual se aplica un pulso de potencial durante un tiempo determinado, la respuesta obtenida es un transitorio de corriente. El comportamiento corriente-tiempo se evalúa mediante la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad 15$$

donde A es el área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ), D es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ), C la concentración de la especie en ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), n es el número de cargas intercambiadas, F la constante de Faraday ( $\text{C}/\text{mol}$ ), t el tiempo (s).

En los estudios de electrodeósitos de metales la cronoamperometría ha sido ampliamente utilizada para describir las respuestas transitorias de corriente asociadas al proceso de electrocristalización.

A partir del desarrollo de la ecuación de Cottrell y otras aproximaciones se llega a identificar el crecimiento de la nueva fase (bidimensional o tridimensional) así como el tipo de nucleación (instantánea o progresiva) [6-9] y también la etapa limitante que controla el proceso, que puede ser: incorporación de adátomos a la red del sustrato, difusión de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo (ver cap 3). A partir de los modelos

correspondientes y el ajuste a los datos experimentales, es posible estimar los parámetros cinéticos, relacionados a la electrocristalización, como son la velocidad de nucleación, número de sitios activos y densidad de núcleos depositados (ver cap 3).

### 3. CRONOPOTENCIOMETRÍA

#### 3.1 CONSIDERACIONES GENERALES

Es una técnica electroquímica no estacionaria, donde se perturba al sistema mediante un pulso de corriente y se mide como respuesta el potencial en función del tiempo. Esta técnica ha sido empleada ampliamente para el estudio y análisis de reacciones del electrodo basándose en la medida de los tiempos de transición de las curvas de potencial-tiempo. [10-13].

La variación del potencial en función del tiempo se debe a un a cambio en la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo, a la reacción de transferencia de carga, reacciones químicas acopladas o bien a fenómenos de electrocristalización. La solución de las ecuaciones de difusión lineal permiten calcular la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo en función del tiempo:

$$C(0,t) = C(0,0) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} * \frac{i}{nF\sqrt{D}} * \sqrt{t} \quad 16$$

donde  $C(0,0)$  corresponde a la concentración inicial de la especie electroactiva y  $C(0,t)$  representa la concentración de la especie al electrodo al tiempo  $t$ . Para tiempos  $t=\tau$  (tiempo de transición)  $C(0,\tau) = 0$ . tal que el potencial del electrodo cambia rápidamente hasta un valor donde ocurra otro posible proceso electroquímico. De la ecuación anterior se deduce la ecuación de Sand, la cual asocia la corriente impuesta  $i$  con la concentración de la especie electroactiva al electrodo:

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_0} = \frac{nFD^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \quad 17$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  $C_0$  la concentración ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $A$  la superficie del electrodo ( $\text{cm}^2$ )

### 3.2 ELECTROCRISTALIZACIÓN

Para estudios de nucleación y crecimiento mediante pulsos de corriente, Milchev y Montenegro han propuesto un método [14] El cual se describe a continuación.

Cuando una corriente constante  $i$  se aplica a un sistema electroquímico el sobrepotencial  $\eta(t)$  cambia con el tiempo y por lo tanto es necesario expresar la velocidad de nucleación  $I(t)$  tomando en cuenta la dependencia con el tiempo del tamaño de los núcleos críticos. Si el número de clusters supercrítico  $N(t)$  se define por la expresión general:

$$N(t) = \int_{n_k(t)}^{\infty} Z(n,t)dn \quad 18$$

la velocidad de nucleación  $I(t) = dN/dt$  se obtiene:

$$I(t) = J[n_k(t),t] - Z[n_k(t),t] \frac{dn_k(t)}{dt} \quad 19$$

donde  $Z(n,t)$  es la magnitud de la función de distribución,  $n_k$  es el número de átomos en el núcleo crítico,  $J[n_k(t), t]$  es el número de núcleos críticos formados sobre el sustrato por unidad de tiempo y  $dn_k/dt$  es la velocidad de cambio del tamaño crítico de los núcleos, este último término se puede obtener directamente de la ecuación de Gibbs-Thomson:

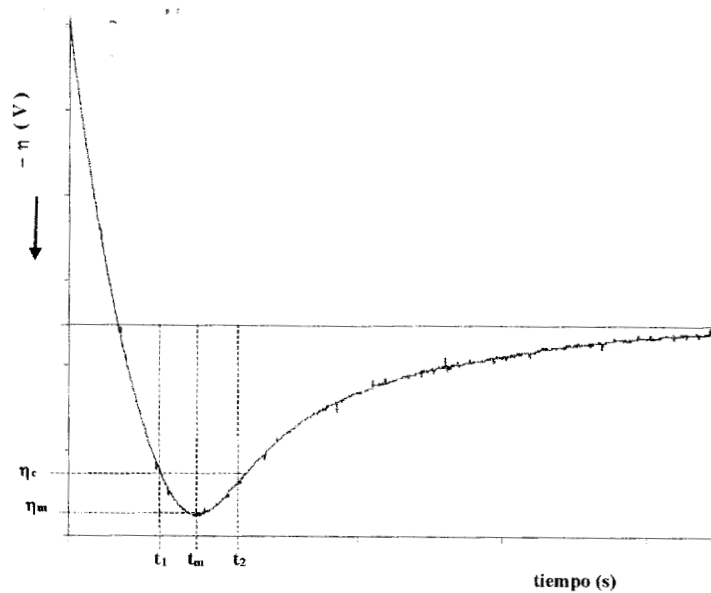
$$n_k(t) = \left( \frac{2a\sigma v_m}{3ze\eta(t)} \right)^3 \quad 20$$

y está dada por:

$$\frac{dn_k(t)}{dt} = -3 \left( \frac{3a\sigma v_m}{3ze} \right)^3 \frac{1}{\eta^4(t)} \frac{d\eta(t)}{dt} \quad 21$$

donde  $z$  es la carga de los iones depositados,  $e$  es la carga eléctrica elemental  $v_m$  es el volumen de un átomo,  $\sigma$  es la energía de superficie específica de Gibbs de la vecindad del núcleo-fase matriz y  $a$  es una constante que depende de la forma geométrica de los núcleos críticos. De las ecuaciones de 19-21 se puede observar que la cantidad  $I(t)$  no coincide con  $J[n_k,t]$ , que puede ser mayor o menor dependiendo del signo de la derivada  $d\eta/dt$ . Para el

caso de sobre saturación los términos anteriores coinciden. Con el fin de obtener información sobre  $I(t)$  es necesario conocer la relación  $\eta(t)$ . Así cualitativamente un transitorio experimental de  $\eta(t)$  se analiza de la siguiente manera (fig.1):



**Figura 1. Representación de la relación  $\eta(t)$**

El incremento inicial de  $\eta$  en el intervalo  $[0, t_1]$  se debe tanto a la carga de la doble capa eléctrica como a la capacitancia de los adátomos y se establece un incremento de la población de cluster subcríticos. En el tiempo  $t = t_1$  el sobrepotencial alcanza un valor de  $\eta_c$  y la corriente se consume para la formación de clusters. Debido a la competencia entre la carga y las etapas de crecimiento,  $\eta$  llega a un máximo a  $t = t_m$ , el cual decrece posteriormente a un valor crítico  $\eta_c$  nuevamente para  $t = t_2$ . A partir  $t_2$  la corriente se ocupa totalmente para el crecimiento de núcleos estables. Regresando a las ecuaciones 19-21 se pueden dibujar las siguientes conclusiones:

i) Para  $t_1 < t < t_m$   $I(t) > J[n_k(t), t]$

ii) para  $t_m < t < t_2$   $I(t) < J[n_k(t), t]$

iii) para  $t=t_m$   $I(t) = J[n_k(t), t]$

tal que la condición de  $d\eta/dt = 0$  se satisface. El número total  $N_T$  de cluster supercríticos obtenidos a corriente constante  $i$  esta dado por

$$N_T = \int_{t_1}^{t_2} I(t)dt \quad 22$$

y puede ser conocida si las funciones  $J[n_k(t), t]$  y  $Z[n_k(t), t]$  son conocidas.

Para el caso de supersaturación constante (condiciones potencioestáticas,  $\eta = \text{cte}$ ,  $n_k = \text{cte}$ ), las cantidades  $J[n_k(t), t]$  y  $Z[n_k(t), t]$  se han determinado considerando que es necesario un tiempo de inducción para establecer el estado estacionario de la distribución de cluster supercríticos [14] y/o la formación de centros de nucleación en la superficie del electrodo [17-19]. así la velocidad de nucleación  $I$  es una cantidad dependiente del tiempo a supersaturación constante. Bajo condiciones galvanostáticas la situación es complicada porque  $\eta(t)$ ,  $\tau[\eta(t), t]$  son en si funciones de tiempo y la nucleación puede ocurrir en condiciones totalmente no-estacionarias.

Estas consideraciones muestran, en la práctica, que la obtención de una fórmula exactamente analítica para  $N_T$  es imposible. Por lo tanto, algunas aproximaciones se han realizado con el fin de encontrar una expresión sencilla para  $N_T$  vs.  $i$ :

1) El segundo término de la ecuación 19 es despreciable, se supone que  $I(t)$  coincide con

$$J[n_k(t), t]$$

2) Los efectos de estado no-estacionario no se toman en cuenta y una ecuación tipo Volmer se utiliza para  $J[n_k(t), t]$ :

$$J[n_k, t] = k_1 \exp[-k_2/\eta^2(t)]$$

3) Para resolver la integral de la ecuación 22 la función  $\eta^2(t)$  se expande en serie en la vecindad de  $\eta_m$ , suponiendo que el sobrepotencial crítico  $\eta_c$  está suficientemente cerca a  $\eta_m$  (fig.1) y muchos núcleos se forman en  $\eta_m$ .

4) La presencia de zonas de concentración y sobrepotencial alrededor de los núcleos de crecimiento no se toman en consideración.

En base a tales aproximaciones Schottky y colaboradores [15] obtuvieron:

$$N_T \propto i^{3/2}$$

mientras que Kashchiev [16] sugiere:

$$N_T \propto i^{3/2} (\ln i)^{-1/2}$$

De todo lo anterior, se tiene que los estudios experimentales en condiciones galvanostáticas de nucleación se limitan a estudiar el número total de cluster supercríticos  $N_T$  y la dependencia del sobre potencial  $\eta(t)$  con el tiempo.

El modelo propuesto por Milchev y Montenegro [14], describe de manera semicuantitativa la aparición de un potencial máximo ( $E_{max}$ ) en los transitorios de potencial correspondientes a electrocristalización. Esto avala las propuestas presentadas en



el capítulo 2, para el estudio de electrocristalización de plata en medio acuoso de Etilamina, sin embargo; no es posible aplicar las ecuaciones descritas en este modelo debido a la etapa de adsorción que se presenta acoplada a las etapas de nucleación y crecimiento.

#### **4. IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA**

La espectroscopía de impedancia es una técnica electroquímica en la cual se aplica al sistema estudiado una perturbación eléctrica de forma sinusoidal (potencial o corriente) de pequeña amplitud, a distintas frecuencias. La respuesta obtenida, también es sinusoidal y se compara con la perturbación para conocer la impedancia a cada frecuencia aplicada [20,21].

La relación perturbación-respuesta expresada como cantidad vectorial, está determinada por dos parámetros, la razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta, la cual define la magnitud de la impedancia  $|Z|$ , y la diferencia de fase entre las mismas, que fija la dirección o ángulo de fase ( $\theta$ ) del vector impedancia

Si se aplica al sistema un potencial sinusoidal  $E = E_0 \sin \omega t$ , donde  $E_0$  es la amplitud,  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  es la frecuencia) y  $t =$  tiempo, la respuesta en corriente, también sinusoidal es  $I = I_0 \sin (\omega t + \theta)$ ,  $I_0$  representa su amplitud y  $\theta$  la diferencia de fase con respecto a  $E$ . La magnitud de la impedancia  $|Z| = E_0/I_0$  y el ángulo de fase es  $\theta$ .

Una forma de obtener información rápida de las medidas de impedancia, así como presentar una idea general del comportamiento del sistema, es mediante representaciones gráficas de estas medidas (espectros de impedancia). Las representaciones gráficas más ampliamente utilizadas son los diagramas de Nyquist (Diagramas en el plano complejo) y los diagramas de Bode. Ambas representaciones aprovechan la característica de considerar a la impedancia como un vector, por lo que puede manejarse como un número complejo con componente real ( $Z'$ ) e imaginario ( $Z''$ ) ó ser descrito como un módulo y un ángulo de fase.

$$\bar{Z} = Z' + jZ'' = |Z|(\cos\theta + j \operatorname{sen}\theta) \quad 23$$

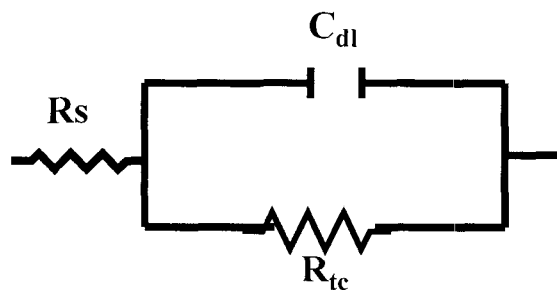
Los diagramas de Nyquist representan los datos de impedancia en un plano complejo, con su componente real a lo largo del eje X y su componente imaginario en el eje Y. Estos diagramas muestran un panorama global del comportamiento del sistema, se puede visualizar de manera rápida el tipo de arreglo que presentan los elementos eléctricos asociados a dicho comportamiento, así como qué elemento predomina en una región dada del espectro. También se puede estimar la magnitud de los elementos resistivos.

Los diagramas de Bode hacen uso del módulo y el ángulo de fase para representar los datos de impedancia en función de la frecuencia (f). La representación de  $\log|Z|$  vs.  $\log f$  y  $\theta$  vs.  $\log f$  ofrecen la ventaja de que la frecuencia es la variable independiente por lo que

es posible identificar los fenómenos a bajas frecuencias y a altas frecuencias, para en intervalo de frecuencias generalmente amplio.

Existan dos maneras de obtener información de las respuestas de impedancia, una es a través de un análisis algebraico basado en las ecuaciones cinéticas y termodinámicas que describen al proceso estudiado y la otra es mediante circuitos eléctricos equivalentes como modelos de ajuste a las medidas de impedancia.

Una forma de representar un fenómeno de transferencia de carga, en sistemas electroquímicos, mediante circuitos equivalentes es utilizando un resistor asociado a la transferencia de carga, en paralelo con un capacitor relacionado con la carga de la doble capa, ambos elementos están dispuestos en serie con un segundo capacitor el cual corresponde a la resistencia de la solución. Este circuito se representa como  $R_s(R_{ct}C_{dl})$  y se muestra en la figura 2. Una representación en diagramas de Nyquist, de este circuito, muestra un semicírculo, en el eje real corta, a altas frecuencias, el valor de  $R_s$  y en bajas frecuencias la intersección corresponde a  $R_{ct}$



**Figura 2.** Esquema de un circuito equivalente que representa un fenómeno de transferencia de carga.

Sin embargo no todos los procesos electroquímicos son tan simples, ejemplo de esto son los electrodepósitos, una representación mediante circuitos equivalentes es más compleja, así como de las representaciones gráficas de plano complejo y Bode, no es fácil visualizar tanto el circuito equivalente asociado al proceso como la magnitud de sus elementos eléctricos.

La obtención precisa de los parámetros electroquímicos a partir de los datos de impedancia, para cualquier tipo de sistema electroquímico ha sido ampliamente discutida en la literatura [20-27], uno de los métodos más empleados es un ajuste no lineal complejo de los datos experimentales por mínimos cuadrados (CNLS de sus siglas en inglés). Aquí la palabra complejo se refiere a que se ajustan simultáneamente la parte real e imaginaria de la impedancia. Existen diversos programas computacionales comerciales que realizan este tipo de ajuste, por ejemplo “Equivalent Circuit” de Boukamp [20,22,24].

Para llevar a cabo el análisis mediante este programa es necesario que se proponga un circuito equivalente modelo para el sistema estudiado y de conocer de manera aproximada los valores de los elementos del circuito equivalente, los cuales son tomados como valores iniciales para el ajuste. El algoritmo de dicho programa se basa en encontrar el conjunto de parámetros  $P$  del circuito equivalente (propuesto) que realice una minimización de la siguiente suma ponderada:

$$S = \sum_{i=1}^n \left\{ W_i^x [x_i - f_x(\omega_i, P)]^2 + W_i^y [y_i - f_y(\omega_i, P)]^2 \right\} \quad 24$$

donde  $W_i$  son los factores de ponderación,  $x_i$  y  $y_i$  son las componentes real e imaginario de los valores experimentales y las  $f(\omega_i, P)$  son las componentes predichas por el circuito equivalente elegido, las cuales son función de la frecuencia  $\omega_i$  y el conjunto de elementos  $P$  del circuito.

Para comprobar que el ajuste realizado por CNLS es adecuado, se realiza un análisis de los errores residuales, definidos por Boukamp [22,24] mediante las siguientes expresiones:

$$\Delta re_i = \frac{Zre_i - Zre(\omega_i)}{|Z_i|} \quad 25$$

$$\Delta im_i = \frac{Zim_i - Zim(\omega_i)}{|Z_i|} \quad 26$$

donde  $Zre_i$  y  $Zim_i$  son las componentes experimentales de la impedancia para cada frecuencia angular  $\omega_i$  ( $\omega_i = 2\pi f_i$ ),  $Zre(\omega_i)$  y  $Zim(\omega_i)$  son las componentes calculadas a partir de los valores refinados del circuito equivalente de ajuste y  $|Z_i|$  es el módulo de la impedancia. Si los residuales son grandes, es probable que sea por un mal ajuste del circuito equivalente elegido, aunque también puede deberse a la presencia de errores experimentales o a la inestabilidad del sistema estudiado.

Otra manera de poder obtener el circuito equivalente, el cual representa las características eléctricas del electrodo del sistema estudiado, es mediante la sustracción de elementos. Este método se basa en suponer que un intervalo de frecuencias dado, generalmente grande, los diferentes elementos del circuito (que representa la impedancia del sistema) se manifiestan en determinadas zonas de frecuencia. Así para las altas frecuencias se manifiesta la resistencia de la solución, un posible inductor debido a las conexiones eléctricas y la capacitancia de la doble capa. Para frecuencias intermedias y bajas generalmente se manifiestan los elementos eléctricos correspondientes a los procesos faradaicos y algunas etapas no-faradaicas [22,28]. La metodología se describe detalladamente en las referencias anteriores. Cabe mencionar que la ventaja que ofrece este método es que se obtiene el circuito equivalente único que representa a la impedancia experimental, a diferencia del ajuste por mínimos cuadrados, en el cual más de un circuito puede representar la impedancias del sistema. La desventaja que se presenta es que, el procedimiento es tedioso y se tiene que tener cierta habilidad y conocimiento en arreglo de circuitos, para identificar y luego sustraer el elemento eléctrico correspondiente. Así como tener una idea de la magnitud del valor de cada elemento.

Por otra parte, algunos autores han propuesto aproximaciones analíticas para obtener los parámetros electroquímicos asociados a la impedancia del electrodo [26,29-31], para procesos de corrosión y estudios de electrocristalización, como el propuesto por Wiart y colaboradores, utilizado en este trabajo, dicho modelo se explica en detalle en el capítulo 5.

## REFERENCIAS

1. D. Macdonald, Transient techniques in electrochemistry, Plenum Press, New York (1977).
2. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood, Chichester (1985).
3. R. G. Barradas, F. C. Benson and S. Fletcher, J. Electroanal. Chem. **80**, 305 (1977)
4. S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Levin and G. Nelson, J. Electroanal. Chem. **159**, 267 (1983)
5. M. D. Pritzker, J. Electroanal. Chem. 243 (1988) 57
6. M. V. Mirkin and A. P. Nilov, J. Electroanal. Chem. **283**, 35 (1990)
7. B. R. Scharifker and J. Mostany, J. Electroanal. Chem. **177**, 13 (1984)
8. G. Guanawardwna, G. Hills and I. Montenegro, J. Electroanal. Chem. **138**, 241 (1982)
9. G. Guanawardwna, G. Hills and I. Montenegro, J. Electroanal. Chem. **184**, 357, (1985)
10. W. H. Reinmuth, Anal Chem **33**, 322 (1961)
11. T. O. Rouse, Anal. Chem. **36**, 2039 (1964)
12. A. J. Bard, Anal. Chem. **35**, 340 (1963)
13. A. J. Bard, Anal. Chem. **33**, 11 (1961)
14. A. Milchev and I. Montenegro, J. Electroanal. Chem. **333** (1992) 93
15. W. F. Schottky, Z. Phys. Chem. NF, **31** (1962) 40
16. D. Kashchiev, Thin Solid Films, **29** (1975) 193
17. A. Milchev, Electrochim. Acta **30** (1985) 125
18. A. Milchev and V. Tsakova, Electrochim. Acta **30** (1985) 133
19. A. Milchev, Electrochim. Acta **31** (1986) 977
20. J. R. MacDonald, Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems, John Wiley & Sons. New York. (1987).
21. C. Gabrielli. Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response analysis, Technical Report Number 004/83, Solartron Instruments England.

22. B. A. Boukamp. Equivalent Circuit (Equivert), Versión 4.5 Faculty of Chemical Technology, University of Twente, Netherlands (1989).
23. J. R. MacDonald, *Solid State Ionics* **58** (1992) 97
24. B. A. Boukamp. *Solid State Ionics* 62 (1993) 131
25. R. Antaño López, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. (1997)
26. C. Gabrielli. Use and applications of Electrochemical Impedance Techniques. Technical Report. Universite P. et M. Curie. Paris (1990)
27. M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters, Sine Wave Methods in the Study of Electrode Processes. en *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 4 Ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, New York (1970).
28. P. Kurzweil, J. Ober and W. Wabner, *Electrochim. Acta* **34** (1989) 1179
29. I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, in E. Yeager (Ed) *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 9, Plenum. Press, New York (1984) 61
30. R. Wiart, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 1587
31. C. Cachet, I. Epelboin, M. Keddam and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* **100** (1979) 745