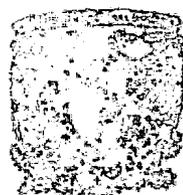


# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



## "COMPORTAMIENTO ELECTROCATALITICO DE ELECTRODOS DE PALADIO Y ORO"



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

MA. EUGENIA GAMBOA ALDECO



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

CAPITULO I	INTRODUCCION	7
	A) Objetivos	8
	B) Importancia de la Electrocatálisis	11
	C) Oxidación de Aleaciones	17
	a) Clasificación de las Aleaciones	19
	D) Difusión en Estado Sólido	29
	a) Mecanismo de Difusión en Metales	29
	b) Fuentes y Sumideros de Vacancias	34
	E) Parámetros Cinéticos	36
	a) Número de electrones transferidos, $n$ .	37
	b) Pendiente de Tafel, $b$ .	38
	c) Densidad de Corriente de Intercambio, $j_0$ .	40
	d) Número Estequiométrico, $\nu$ .	41
	e) Orden de Reacción Cinético	42
CAPITULO II	FUNDAMENTOS DE LAS TECNICAS EMPLEADAS	43
	A) Introducción	44
	B) Modelo de Reacciones Electroquímicas	47
	a) Modelo de Transferencia de Masa	49
	b) Modelo de Transferencia de Carga	52
	C) Voltametría Cíclica	54
	a) Fundamentos Experimentales de la Técnica	54
	b) Diagramas de Capa Superficial	60
	c) Equipo Experimental	61
	- Equipo Electroquímico	61
	- Celda y Electrodos	61

D) Diagramas de Tafel	67
a) Teoría de Transferencia de Carga para Reacciones Simples	67
b) Significado de $j_0$	73
c) Significado de b en Reacciones Simples	74
d) Teoría de Transferencia de Carga para Reacciones Complejas	74
E) Curvas Catódicas de Carga	76
a) Interpretación General de las Curvas	77
b) Montaje Experimental	79
F) Microsonda Electrónica (SEM)	82
G) Espectroscopía de Electrones Auger (AES)	85
H) Sputtering: Técnica de Deposición al Vacío	92

CAPITULO III	DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO Y DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS	94
A)	Celda de Trabajo y Electrodo	95
B)	Técnica Operacional del Equipo de Sputtering	99
C)	Técnica Operacional del Equipo de Voltametría Cíclica	102
D)	Técnica Operacional del Equipo de Diagramas de Tafel	107
E)	Técnica Operacional del Equipo de Curvas Catódicas de Carga	108

CAPITULO IV	DESARROLLO EXPERIMENTAL	110
a)	Diagramas de Capa Superficial	111
b)	Diagramas de Tafel	111
c)	Curvas Catódicas de Carga	112
d)	Difracción de Rayos X	112

	e) SEM	112
	f) AES	112
CAPITULO V	RESULTADOS EXPERIMENTALES	113
	a) Diagramas de Capa Superficial (Vol- tametría Cíclica)	114
	b) Diagramas de Tafel	118
	c) Curvas Catódicas de Carga	118
	d) Difracción de Rayos X	126
	e) SEM	126
	f) AES	126
CAPITULO VI	DISCUSION DE RESULTADOS	144
CAPITULO VII	CONCLUSIONES	159
	- Recomendaciones	163
CAPITULO VIII	BIBLIOGRAFIA	164

## *CAPITULO I*

### *INTRODUCCION*

## *1.A) Objetivos*

La electroquímica como área interdisciplinaria ha empezado a abrir nuevas oportunidades en el desarrollo de procesos aplicables a nivel industrial, así como en un mejor aprovechamiento de los sistemas electroquímicos. Particularmente la Cinética Química y la Electrocatalisis han venido afreciendo técnicas modernas que permiten una mejor comprensión de los fenómenos electroquímicos.

El presente trabajo se englosa dentro de la investigación básica en cuento a lograr una contribución experimental del conocimiento mecanístico y cinético de la reacción electrónica de evolución del oxígeno sobre electrodos Pd-Au.

En los primeros capítulos se exponen algunas de las razones por las cuales se escogió el estudio del sistema Pd-Au en la realización de esta tesis, así como las bases teóricas y fundamentos de las técnicas necesarias para su desarrollo.

Los Capítulos III y IV engloban una descripción detallada de los equipos y técnicas empleados y el planteamiento del trabajo experimental. En los Capítulos V y VI se muestran los resultados experimentales obtenidos y se discuten los puntos más relevantes de los mismos. Por último, el Capítulo VII compila las conclusiones obtenidas y se dan algunas recomendaciones para la realización de trabajos futuros sobre el mismo tema.

Un resumen del trabajo realizado se muestra a continuación: Los electrodos Pd-Au estaban constituidos por la deposición de capas delgadas de oro (500 a 900 Å) sobre sustratos de paladio por medio de la técnica conocida como "Sputtering", tratando de "simular" así, una aleación. Se realizaron estudios comparativos de las propiedades electrocatalíticas de este sistema con las propiedades presentadas por el Pd y el Au en forma individual, tomando como parámetro la evolución de oxígeno en  $H_2SO_4$  1M. Para ello se hicieron uso de 3 técnicas: Voltametría Cíclica, Diagramas de Tafel y Curvas Catódicas de Carga, con las cuales se llegó a demostrar que el sistema Pd-Au presenta una mayor velocidad de desprendimiento de oxígeno del orden de 10 y 100 veces mayor con respecto al Pd y al Au, presentando en general propiedades electrocatalíticas superiores a las de los metales individuales. Además fue posible predecir el mecanismo de evolución del oxígeno para estos elementos.

Con el fin de dar una explicación a los resultados obtenidos, se pretendió caracterizar la morfología y la composición del sistema Pd-Au. Para ello se hizo uso de diferentes técnicas de análisis, como fueron: Difracción de Rayos X, Mi-

microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de -  
Electrones Auger (AES). En las conclusiones más relevantes se  
encuentra que a pesar de las propiedades características de-  
tectadas para el sistema constituido por la deposición de Au  
sobre Pd por "Sputtering", este sistema no forma una aleación;  
sin embargo fue posible demostrar una penetración efectiva del  
oro en el paladio, siendo posible entonces hablar de una so-  
lución sólida y suponer que los procesos de electroSORCIÓN se  
llevan a cabo en este sistema en una interfase difusa.

## **1.B). Importancia de la Electrocatalisis<sup>(1,2)</sup>**

La electroquímica está experimentando un renacimiento. Las últimas décadas se han caracterizado por el rápido desarrollo de esta ciencia, el cual se ha visto estimulado principalmente por los problemas energéticos por los que atraviesa el mundo.

Desde los principios de este siglo la termodinámica de la electroquímica ha ocupado el interés de los científicos; sin embargo la cinética electroquímica así como la electrocatalisis han permanecido más como arte que como ciencia. Parte de esta actitud se debe a la falta de reproducibilidad característica de los estudios cinéticos. Pese a esto, en los últimos años los electroquímicos han ganado suficiente control sobre varios de los factores experimenta

les -incluyendo efectos de impurezas-, lo que ha permitido la obtención de resultados más confiables.

También han ocurrido desarrollos teóricos substanciales en las últimas décadas. Ejemplo de ello es el avance en los estudios de los fenómenos de transferencia de carga tanto de protones como de electrones en las interfases electroquímicas. Además el impacto de varias técnicas químicas y físicas superficiales tanto in-situ como ex-situ, está dejándose sentir en estas ramas.

Otro fenómeno de particular importancia en electrocátalisis es la adsorción de las especies activas en la superficie de los electrodos. Sin embargo los avances científicos relacionados con este fenómeno han sido minoritarios. La poca información concerniente a la naturaleza química de estas interacciones y de los sitios donde éstas ocurren, se debe principalmente a una escasez general de técnicas adecuadas que permitan examinar la estructura de las interfases electroquímicas. En la mayoría de los casos, las técnicas electroquímicas conocidas proveen de una herramienta sensible para la detección de electrocátalisis, pero no proveen de la especificidad necesaria a nivel molecular.

En la electrocátalisis las aleaciones juegan un papel importante. Las investigaciones realizadas señalan que la actividad catalítica de una aleación puede variar de manera compleja con la composición y puede llegar a ser mayor que la de los componentes individuales. Los análisis en

profundidad de aleaciones bimetálicas señalan una diferencia de composición entre la superficie y el seno del material, lo que significa que una aleación homogénea llega a experimentar un enriquecimiento de uno de sus componentes - en su superficie (Ref. 2, 3, 4). Además la actividad de este tipo de catalizadores puede estudiarse como una propiedad de los átomos superficiales individuales y no como una propiedad colectiva del metal, ya que las reacciones catalíticas proceden vía compuestos intermedios adsorbidos. La importancia de la composición de la capa superficial en la determinación de la actividad ha sido confirmada por Frumkin et al. (Ref. 5) a partir de medidas realizadas del sobrepotencial para el desprendimiento de  $H_2$  en los sistemas Ga-Hg y Ga-In.

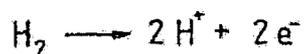
Estas características de las aleaciones ha abierto un nuevo campo en el estudio de la electrocatálisis. La deposición de capas delgadas de metales nobles sobre sustratos metálicos asimismos nobles puede dar información sobre la influencia del sustrato metálico en las propiedades de electrosorción de la película metálica delgada y "simular" el comportamiento de una aleación bimetálica sobretodo en cuanto a las características superficiales.

Algunos de los procesos electrocatalíticos típicos se encuentran listados en la Tabla I. De estas reacciones electródicas, las que han sido mayormente estudiadas son las referentes al  $H_2$  y  $O_2$ . En particular este trabajo enfo-

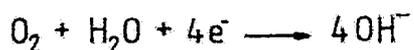
Tabla I:

## REACCIONES ELECTROCATALITICAS TIPICAS

- 1 Reacción electroódica de Hidrógeno.



- 2 Reacción electroódica de Oxígeno.



- 3 Generación de Cloro.

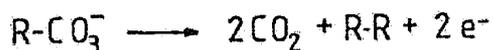


- 4 Oxidaciones Orgánicas.



- 5 Reacciones de Síntesis Orgánica.

Reaccion de Kolbe:



ca su atención a la reacción de evolución de  $O_2$  sobre electrodos metálicos.

Sin embargo los desarrollos más excitantes en electrocatálisis aplicada en los últimos años, han sido los referentes al diseño de ánodos dimensionalmente estables - que sustituyan los electrodos de carbón en la generación de cloro en la industria de cloro-álcali. El catalizador para esta reacción es óxido de rutenio -probablemente con aditivos-, depositado sobre sustratos de titanio. En contraste - con los ánodos de carbón, el electrodo de  $RuO_2/Ti$  no se ataca tan rápidamente y es, además, dimensionalmente estable - por años. Casi todo el  $Cl_2$  producido electroquímicamente en los Estados Unidos se genera utilizando este electrodo y gracias al poco sobrepotencial requerido, el proceso puede llevarse a cabo con gran ahorro de energía.

Las reacciones electródicas que involucran formación de oxígeno han sido poco estudiadas. La pronunciada irreversibilidad de este tipo de reacciones a temperaturas - moderadas ha complicado su estudio mecanístico. Las densidades de corriente de canje para el electrodo de oxígeno son muy pequeñas, típicamente  $10^{-10}$  y  $10^{-11}$  Amp/cm<sup>2</sup> de superficie de catalizador efectiva, como es el caso del platino a temperatura ambiente. Consecuentemente, la densidad de corriente cerca del potencial reversible es generalmente muy baja para permitir su medición bajo condiciones donde la cinética sea lo suficientemente sensible a la reacción en uno

y otro sentido. Además las regiones potenciométricas anódica y catódica de las curvas de polarización accesibles a la experimentación están lo suficientemente separadas, de tal suerte que las condiciones superficiales difieren substancialmente.

Otro problema resulta ser que los procesos catódico y anódico bajo estas condiciones no son el inverso uno del otro. Para complicar aún más la situación, las reacciones del electrodo de oxígeno pueden proceder a través de un gran número de pasos.

Pese a todas estas objeciones, las reacciones electródicas de oxígeno han sido el foco de numerosas investigaciones como son testimonio las Ref. 6, 7, 8, y continúa siendo el tema de numerosos artículos escritos al respecto (Ref. 9, 10, 11).

## ***1.C) Oxidación de Aleaciones*** (Ref. 12)

En vistas de una mejor adaptación a las condiciones de empleo de las aleaciones, el estudio de la oxidación de las mismas ha tomado importancia en los últimos años, sobretodo en lo que se refiere a las aplicaciones industriales. Este interés se ve motivado principalmente por un mejoramiento de las propiedades mecánicas así como en la resistencia a la corrosión de las mismas aleaciones.

Si la oxidación de metales puros involucra mecanismos complejos, la oxidación de aleaciones involucrará - además otros factores que serán necesarios tomarlos en consideración. Cada constituyente de una aleación presenta diferente afinidad por el oxígeno, el cual a su vez, no se difunde a la misma velocidad dentro del óxido que dentro de

la aleación misma. Esto trae como resultado que conforme transcurre el tiempo se observen cambios complejos en las composiciones de la capa de óxido y de la aleación. La parte externa del óxido se verá enriquecida particularmente en el constituyente cuya velocidad de difusión sea la mayor y en forma paralela, el sustrato metálico se enriquecerá en el constituyente cuya velocidad de difusión sea la menor. En algunos casos puede notarse también que la presencia de un segundo constituyente afecta la naturaleza y el número de los defectos presentes en el óxido. Los óxidos formados son igualmente susceptibles de interactuar dando soluciones sólidas o compuestos definidos. Otro caso resulta cuando el oxígeno se difunde dentro de la aleación y provoca la oxidación interna del elemento menos noble. Debido a todo lo anterior no puede esperarse, pues, que este fenómeno sea descrito por una simple ley de oxidación.

La interpretación de los datos cinéticos no puede hacerse sin un estudio profundo de la morfología, de la estructura y de la composición del óxido y de la aleación, lo que a su vez exige el empleo de diversos medios de investigación. Entre las técnicas mejor adaptadas a estas necesidades se encuentran la difracción de rayos X y de electrones, el microanálisis químico y por fluorescencia, la microscopía electrónica y de barrido, y las técnicas basadas en el uso de isótopos radioactivos.

Los datos termodinámicos concernientes a las entalpías de formación de los óxidos son bien conocidas y permiten predecir los constituyentes de la aleación que son

más susceptibles de ser oxidados. La situación es menos favorable en lo concerniente a los diagramas ternarios que implican dos constituyentes metálicos y el oxígeno; esto acarrea que la interpretación completa de los resultados en el caso donde dos óxidos sean susceptibles de entrar en reacción, se vuelva más complicada.

#### a) CLASIFICACION DE LAS ALEACIONES.

A partir de los hechos experimentales concernientes a la oxidación de un gran número de aleaciones binarias, se han propuesto diferentes clasificaciones de las mismas. La siguiente clasificación es la establecida por Moreau y Bénard (Ref. 12 ), para aleaciones binarias del tipo AB, donde B es el elemento que se encuentra en menor concentración; se basa en la observación de diferentes tipos de oxidación en función del contenido de oxígeno en la atmósfera y en la aleación misma.

Considera dos grandes categorías, dependiendo de que sea uno solo o sean los dos constituyentes de la aleación los que se transformen en óxidos:

##### Categoría I

Se oxida un solo elemento

IA.- Sólo se oxida el elemento de adición.- Esto se produce cuando la presión del oxígeno de la atmósfera es mayor que la presión de disociación del óxido BO e inferior a la presión de disociación del óxido AO:

$$P_{O_2}(\text{óxido BO}) < P_{O_2} < P_{O_2}(\text{óxido AO})$$

Pueden presentarse dos eventualidades:

IA.1 .- La oxidación de B se lleva a cabo en el interior de la aleación (Fig. I.C.1). El oxígeno se difunde al interior de la red de la aleación y reacciona in situ con el elemento aleado. Este es el caso donde el metal base es un metal noble Ag o Au, y el elemento de adición, un elemento con gran afinidad por el oxígeno, por ejemplo Si o Cu.

IA.2 .- La oxidación de B se lleva a cabo exclusivamente en la superficie de la aleación ( Fig. I.C.2). El elemento de adición en este caso se difunde hacia la superficie donde se oxida selectivamente. Este tipo de oxidación se presenta cuando la aleación Fe-Cr es oxidada en una mezcla de hidrógeno y vapor de agua, en la cual el cromo se oxida y el hierro se reduce. Después de la aparición de los primeros núcleos del óxido  $Cr_2O_3$ , se observa la

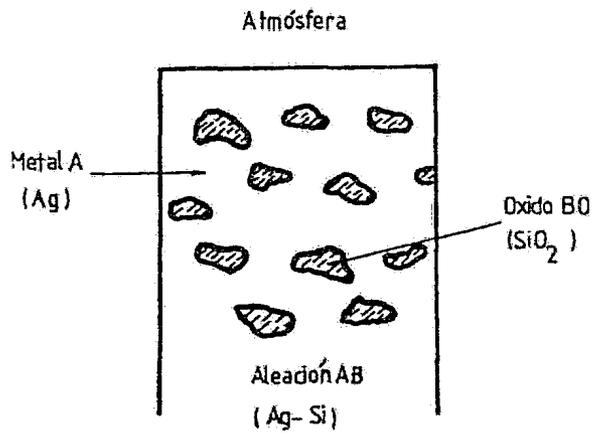


Fig. I.C.1 Diagrama de una aleación binaria AB con oxidación interna.

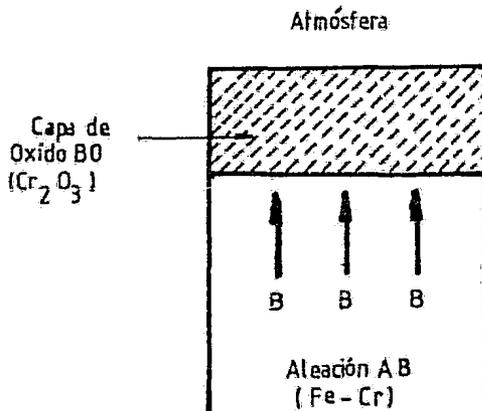


Fig. I.C.2 Diagrama de una aleación binaria con dispersión del elemento B no oxidable en el óxido AO.

formación de una capa continua de óxido. Es evidente que el comportamiento de la aleación dependerá estrechamente de las velocidades respectivas de difusión del oxígeno y de los constituyentes de la aleación del metal: una velocidad de difusión del oxígeno elevada favorecerá la oxidación interna, y una velocidad de difusión lenta, la oxidación superficial. Ciertas aleaciones pueden presentar al mismo tiempo los dos tipos de comportamiento. La cinética de la reacción dentro del caso IA.1 es regida por la velocidad de difusión del oxígeno dentro del metal, y en el caso IA.2, por la velocidad de difusión del elemento B en la aleación y en el óxido. De una manera general la oxidación superficial constituye el proceso más apto en lo que se refiere a la protección del metal.

IB.- El elemento que se oxida es el elemento base.- Esto implica que la condición predominante sea:

$$P_{O_2}(\text{óxido AO}) < P_{O_2} < P_{O_2}(\text{óxido BO})$$

Dos casos son posibles:

IB.1 .- El elemento B no oxidable se encuentra en el estado disperso dentro del óxido AO (Fig. I.

C.3). Un ejemplo de este tipo de óxido es el caso de las aleaciones Au-Cu ricas en cobre. Puede observarse el paso progresivo del caso IA.1 al caso IB.1 al aumentar la concentración de uno de los elementos en un mismo sistema de aleación.

IB.2 .- El elemento B no oxidable se enriquece dentro de la aleación base (Fig. I.C.4). La capa de óxido externa AO, puede ser compacta y a medida que la oxidación proceda, la aleación se enriquece en el elemento B. Un ejemplo de ello es el sistema Ni-Pt; según sea la oxidación del elemento base más o menos rápida se observará la tendencia del metal de adición a coalescerse o a difundirse al interior de la aleación, y el sistema podrá acomodarse dentro de los esquemas de reacción IB.1 o IB.2 .

## Categoría II

Se oxidan simultáneamente los dos elementos A y B

Si AO y BO son los dos óxidos formados, puede ocurrir que:

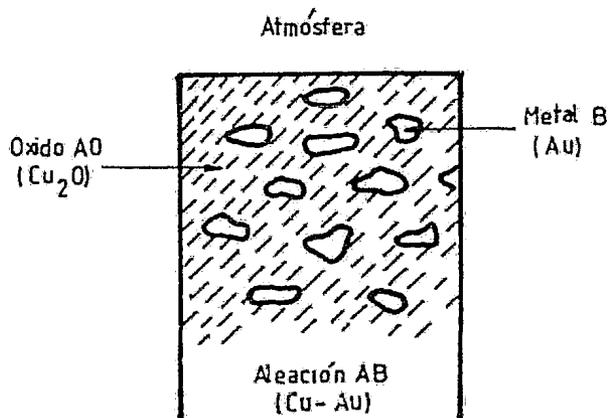


Fig.I.C.3 Diagrama de una aleación binaria con dispersión del elemento B no oxidable en el óxido A0.

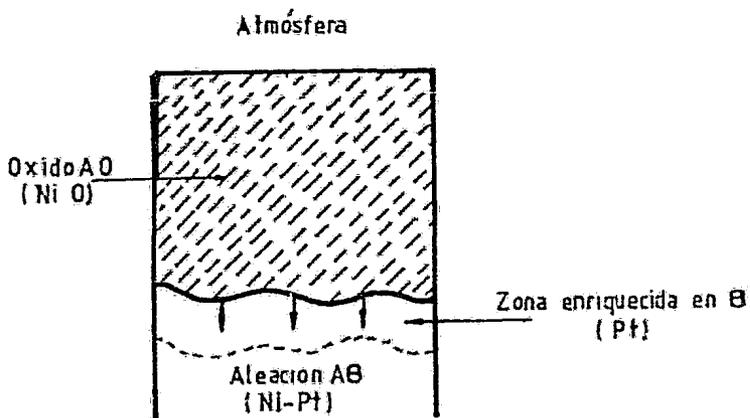


Fig.I.C.4 Diagrama de una aleación binaria con enriquecimiento del elemento B en la aleación de base.

$$P_{O_2} > P_{O_2}(\text{óxido AO})$$

$$o \quad P_{O_2} > P_{O_2}(\text{óxido BO})$$

Pueden presentarse los siguientes casos:

IIA.- Las dos fases AO y BO son insolubles una en la otra. Cualesquiera que sea la composición de la aleación, la capa de óxido será bifásica. Esto origina dos posibilidades:

IIA.1.- El metal de adición B es más oxidable que el metal base. El elemento B presentará una tendencia a reaccionar primero para dar lugar a la formación de glóbulos de óxido BO cubiertos por el metal y, posteriormente, por el óxido.

IIA.2.- El metal de adición B es menos oxidable que el metal de base, A. El metal de base A se oxidará en primer lugar cubriendo los glóbulos del metal B, los cuales se oxidarán posteriormente. Contrariamente al caso precedente no se observa ninguna oxidación interna.

IIB.- Los dos cationes se unen al anión oxígeno para formar un compuesto.

IIB.1.- Los dos óxidos AO y BO constituyen una solu-

ción sólida (AB)O (Fig. I.C.5). Esto sucede sobre todo cuando los dos cationes A y B tienen radios iónicos y valencias idénticas, lo que favorece la posibilidad de formación de soluciones sólidas. Este es el caso de las aleaciones Ni-Co que se recubren de una capa constituida por una sola fase de estructura NiO dentro de la cual el cobalto está en posición de substitución. Bajo tales condiciones no se observa oxidación interna.

IIB.2.- Formación de un óxido doble o espinela. (Fig. I.C.6). La composición del óxido no puede sufrir variaciones apreciables como en el caso precedente. Lo que se observa entonces es un sistema de óxidos bifásicos. La fase espinela se encuentra dispersa dentro de una matriz constituida por un óxido simple del constituyente dominante. Existe siempre dentro de este tipo de aleación de baja proporción del elemento de adición, una oxidación interna muy marcada. Un ejemplo de este tipo de aleación es el sistema Ni-Cr, donde la fase  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  se encuentra dispersa dentro de una matriz de NiO. De hecho la reacción tiene lugar en varias etapas: el cromo se oxida

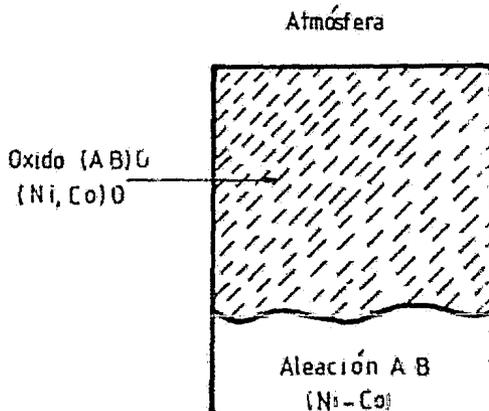


Fig. I.C.5 Diagrama de una aleación binaria oxidada donde los dos óxidos se mezclan completamente uno en el otro.

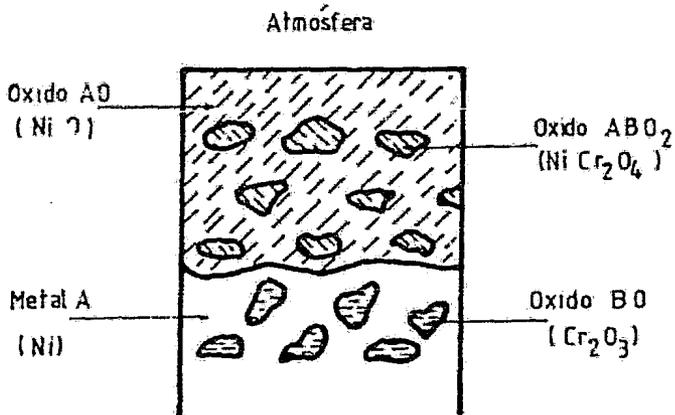


Fig. I.C.6 Diagrama de una aleación binaria con formación de un óxido doble.

primero en razón de su mayor afinidad por el oxígeno y posteriormente el níquel; el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se encuentra así envuelto por el óxido  $\text{NiO}$  bajo el cual reacciona para dar lugar al compuesto  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  .

## ***1.D) Difusión en Estado Sólido*** (Ref.13)

### **a) MECANISMO DE DIFUSION EN METALES.**

El mecanismo de difusión, es decir, el modo de trasladarse los átomos en las redes cristalinas con retículo completo no es un fenómeno sencillo. El primer científico interesado en la comprensión de este fenómeno fue Ya. I. Frénkel, cuyas ideas sobre el papel que desempeñan los defectos de una red -particularmente los huecos- en el proceso de difusión de los átomos, constituyen la base de las teorías existentes al respecto.

En la Fig. I.D.1 se muestran diferentes tipos de traslado de los átomos señalando el papel importante que -

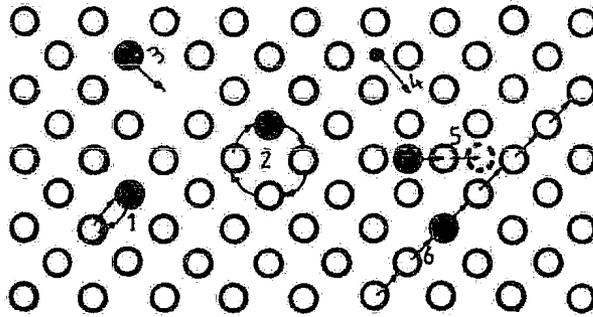


Fig. I.D.1 Mecanismos de Difusión: (1) Intercambio Simple; (2) Cambio Cíclico; (3) por Vacancia; (4) por Desplazamiento; (5) Intersticial; (6) Frank-Turnbull.

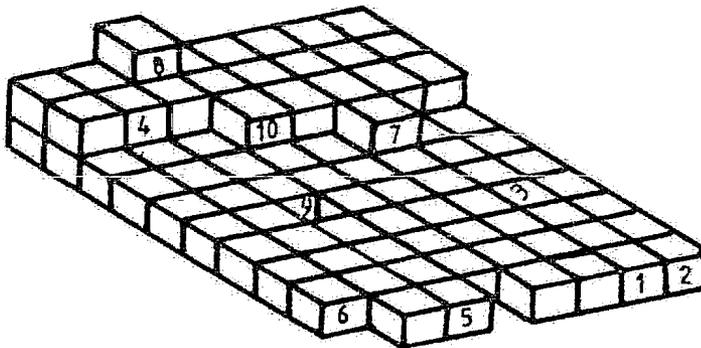


Fig. I.D.2 Posiciones del átomo en la superficie del metal: (1) en el borde relleno; (2) en el ángulo relleno; (3) en la superficie rellena; (4) en el borde no relleno; (5) en el ángulo y (7) en el borde no relleno; (6) en el borde no relleno; (8) adsorbido; (9) en el borde no relleno; y (10) semicristalina.

juegan las vacancias y los intersticios de la red.

Un análisis detallado demuestra que tanto la auto difusión como la difusión intersticial de los átomos de impurezas de tamaño relativamente grande y que forman soluciones sólidas de sustitución son poco probables que se lleven a cabo. Esto puede entenderse al imaginar las deformaciones que causarían en la red los átomos al trasladarse vía intersticios.

Dos conceptos importantes en la teoría de difusión en metales son el del átomo intersticial y el de vacancia. Se dice que existe un átomo intersticial cuando en un cierto volumen del cristal existe un átomo más que sitios. Por su parte el número de sitios puede hallarse al dividir el volumen escogido por el volumen atómico. Por analogía, la vacancia no implica que algún nudo de la red esté libre, sino que el volumen contiene un átomo menos que sitios.

Una vez comprendidos estos conceptos es posible entender los diferentes mecanismos de difusión ilustrados en la Fig. 1.D.1. El mecanismo de Intercambio Simple se basa en que dos átomos vecinos intercambian sus lugares; es evidente a priori, que la probabilidad de semejante cambio en el retículo compacto es muy pequeña comparada con la probabilidad de la traslación en la cual actúa un solo átomo, como es el caso del Mecanismo por Vacancias. También resulta factible que ocurra el traslado de un grupo de átomos en el cual cada átomo va ocupando el lugar del anterior, y el

último el del primero. Las deformaciones causadas por este tipo de mecanismo de Cambio Cíclico demuestran que este tipo de difusión se ve favorecido en los cristales con red "abierta" así como en aleaciones ordenadas.

Durante el movimiento debido al mecanismo por Desplazamiento, el primer paso se da cuando un átomo cae en un intersticio; en seguida éste empuja y saca al átomo más cercano de su nudo colocándose en su sitio; el nuevo átomo expulsado al intersticio saca al vecino siguiente y así sucesivamente. Una característica de este mecanismo es que durante el movimiento participan dos átomos en vez de uno en el acto elemental (a diferencia del intersticial común), y que después de cada acto se encuentra en el intersticio un átomo nuevo. Las deformaciones de la red durante semejante traslado, y por consiguiente la energía de activación de difusión son considerablemente menores que durante el movimiento de un mismo átomo directamente por los intersticios. El Desplazamiento es el principal mecanismo de difusión de la plata en el cristal AgBr (el ión  $\text{Ag}^+$  es menor que el ión  $\text{Br}^-$ ).

En la Fig. 1.D.1 también se presenta el mecanismo "Craudiónico" (del inglés Crowd, muchedumbre, agolpamiento). El craudión es un grupo de átomos los cuales se hallan comprimidos como consecuencia de que en la fila hay un átomo de más. La difusión ocurre debido a los pequeños desplazamientos de cada átomo de la fila en esa dirección, pudiendo

se comparar este tipo de difusión con la propagación de ondas: cada átomo sufre pequeños desplazamientos mientras que el movimiento global es grande. Esto trae como consecuencia que la energía de activación del proceso sea relativamente pequeña. El mecanismo craidiónico juega un papel importante durante el recocido de los defectos de radiación, así como durante la transferencia de la sustancia bajo el efecto de las tensiones que crean deformaciones locales de la red.

Es importante subrayar que independientemente del mecanismo, los átomos durante la difusión realizan saltos a distancias muy próximas, correspondientes a la esfera de coordinación vecina. Los saltos a grandes distancias, como por ejemplo a la segunda esfera de coordinación en los retículos compactos son poco probables. Una excepción son las estructuras estratiformes.

De los mecanismos antes mencionados puede verse el papel decisivo que juegan los defectos en la difusión, entendiéndose por defecto todas las desviaciones a la estructura ideal de la red. El cristal contiene una multitud de defectos diferentes, siendo los más interesantes desde el punto de vista difusional, los defectos de la red. Se acostumbra clasificar a los defectos por el número de dimensiones: defectos Adimensionales o Puntuales son los constituidos por las vacancias, los átomos intersticiales, los átomos de impurezas y sus complejos; defectos Unidimensionales o Lineales agrupan a las dislocaciones y a las cadenas

de vacancias; defectos Bidimensionales o Superficiales incluyen límites granulares, interfaciales, defectos de empaquetamiento y de la superficie del cristal, etc; defectos Tridimensionales o Volumétricos constituidos por los poros y las rajaduras.

De los diferentes defectos que pueden presentar la estructura cristalina, el papel más importante en la difusión sin duda alguna le pertenece a las vacancias y a sus asociaciones de toda clase (bivacancias, impurezas de complejos vacancia-átomo, etc.), así como a los defectos que son sus fuentes y sus sumideros. En la actualidad el mecanismo de vacancias resulta ser el mecanismo considerado el causante de la autodifusión y difusión en las soluciones sólidas de sustitución.

#### b) FUENTES Y SUMIDROS DE VACANCIAS.

En los cristales existen muchas fuentes y sumideros de vacancias; la primera que debe ser señalada por haber sido descrita inicialmente por Frénkel es la superficie libre exterior. Igualmente importantes son los límites intergranulares, las dislocaciones, los poros, etc.

A diferencia de todas las demás, la superficie resulta ser una fuente y sumidero de potencial infinito. Debido a que la superficie del cristal real es heterogénea pueden señalarse varios sitios diferentes que caracterizan la

posición del átomo en la superficie del metal (Fig. 1.D.2) ; en el borde rellenado (1); en el ángulo rellenado (2); en la superficie rellenada (3); en el escalón rellenado (4); en el borde no rellenado (5); en el ángulo (6) y en el escalón (7) no rellenados; adsorbido (8); vacante (9); y semicristalino (10). Todas estas posiciones se diferencian entre sí por el número de vecinos y por consiguiente por la energía de enlace.

En el proceso de formación o desaparición de vacancias el sitio más importante resulta ser el de la posición semicristalina ya que puede autorreproducirse, es decir, se renueva cada vez que el átomo se acerca o se aleja de ella - emigrando al seno del cristal. De esta manera este es el único sitio que no causa deformaciones en el cristal. En cambio los escalones son el sitio más importante de fuente y sumidero de vacancias cuando ocurren dislocaciones de aristas, ya que emiten o absorben a éstas reduciendo o aumentando su longitud.

## ***1.E) Parámetros Cinéticos*** (Ref.14)

El objetivo principal de un estudio cinético es dilucidar el mecanismo según el cual transcurre la reacción correspondiente, es decir, establecer las distintas reacciones elementales que pueden tener lugar sucesiva o simultáneamente y que conducen a la reacción estequiométrica global.

Para establecer el esquema de un proceso de electrodo es necesario conocer los parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga y las características cinéticas de las otras reacciones acopladas a la primera. Esta información junto con la obtenida acerca de la naturaleza y concentración de las especies reaccionantes e intermedias y de los productos de la reacción, especialmente en la doble capa electroquímica, permite formular la posible secuencia -

de reacciones que constituyen las etapas del mecanismo del proceso.

Los parámetros cinéticos comúnmente utilizados en la caracterización de una reacción electroódica son:

a) NUMERO DE ELECTRONES TRANSFERIDOS,  $n$ .

El primer paso consiste en entender el mecanismo de reacción en la determinación de la reacción global. Una respuesta puede darla el análisis de los productos formados ayudado por la determinación por métodos electroquímicos de  $n$ , el número de electrones transferidos en cada paso de la reacción global.

El método más simple para la determinación de  $n$  - es la medición de la corriente de difusión polarográfica,  $j$ , dada por la ecuación de Ilkovic:

$$j = 708 \text{ nm}^{2/3} t^{1/6} D^{1/2} C_0 \quad \dots(\text{I.E.a})$$

donde  $m$  es la velocidad de flujo del Hg en mg/seg.

$t$  es el tiempo de caída de gota

$D$  es el coeficiente de difusión

y  $C_0$  es la concentración en milimoles por litro.

La constante numérica está calculada a 25°C de tal forma que  $j$  resulta en microamperios.

Esta ecuación puede utilizarse en la evaluación de  $n$  en una solución de concentración conocida siempre que se conozca el coeficiente de difusión  $D$ .

Otro método utilizado en la determinación de  $n$  es

la electrólisis a potencial constante. El potencial se sostiene a un valor lo suficientemente alto registrándose en seguida la caída de corriente en función del tiempo mientras se agita la solución. La corriente decrece exponencialmente con el tiempo de acuerdo a la ecuación:

$$j(t) = j_0 \left( \exp\left(-\frac{j_0 A}{nFC_0 V}\right)t \right) \quad \dots \text{(I.E.b)}$$

donde V es el volumen de la solución

A es el área del electrodo

y  $j_0$  es la densidad de corriente inicial.

El parámetro n puede obtenerse de la pendiente de  $\ln(j)$  vs t. El producto  $j_0 A$  es simplemente la corriente inicial de tal manera que no es necesaria la medición de A. El método es aplicable tanto a reacciones lentas como a reacciones rápidas. El experimento debe continuarse hasta que la corriente haya decrecido 90% o menos de su valor inicial.

Otros métodos para la determinación de n pueden encontrarse en la Ref. 14.

#### b) PENDIENTE DE TAFEL, b.

En los casos donde la reacción electrodoica se lleva a cabo en pasos consecutivos, se asume que las cargas cruzan la interfase una a la vez, esto es, que sólo un electrón puede ser transferido en cada paso elemental. Sin embargo transferencia de carga puede ocurrir en cualquiera de los pasos consecutivos de la reacción global. De esta forma es necesario definir una nueva cantidad, el número estequiomé-

trico,  $\nu$  : es el número de veces que una etapa dada tiene lugar en la reacción global. De esta forma, cuando se trabaja a elevados sobrepotenciales (en la llamada "región de Tafel"), la ecuación que relaciona  $j$  con el sobrepotencial  $\eta$ , puede escribirse como:

$$j = j_0 \exp \left\{ [\beta(n - \bar{n} - \tilde{n}) + \tilde{n}] \left( \frac{\eta F}{\nu RT} \right) \right\} \quad \dots(\text{I.E.c})$$

que es la forma más general de la Ecuación de Tafel (ver - página 71).

En esta ecuación  $n$  representa el número total de electrones transferidos;  $\bar{n}$  y  $\tilde{n}$  son los números de electrones transferidos antes y después del paso controlante de la velocidad de reacción, respectivamente.

La pendiente de Tafel obtenida de la porción lineal de una gráfica de  $\eta$  vs.  $j$  resulta ser:

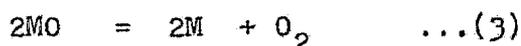
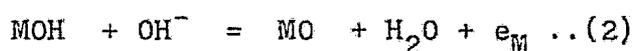
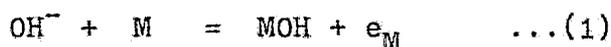
$$b = \frac{2.303(\nu RT/F)}{\beta(n - \bar{n} - \tilde{n}) + \tilde{n}} \quad \dots(\text{I.E.d})$$

Puede notarse que la pendiente de Tafel depende de parámetros que son característicos de cada mecanismo de reacción, y por consiguiente sirve como un criterio útil en la determinación de dicho mecanismo, como veremos más adelante.

Cada combinación de la trayectoria de la reacción y de los pasos controlantes de velocidades de reacción dan un valor diferente de  $b$ . Sin embargo algunos mecanismos diferentes pueden producir el mismo valor numérico de  $b$ . Es decir, la pendiente de Tafel por sí sola, tal como sucede con cualquiera de los otros parámetros cinéticos, no puede

ser usada en la determinación concluyente del mecanismo de reacción.

El uso de la ecuación L.E.d puede entenderse mejor al aplicarlo a un caso específico. Considérese por ejemplo la reacción de evolución del oxígeno descrita por la secuencia de reacciones que se muestran a continuación:



En la tabla a continuación se enlistan los valores de los parámetros relevantes y la pendiente de Tafel calculada en base a la ecuación L.E.d para cada etapa considerada como la etapa determinante de la velocidad de reacción. En la reacción global 4 electrones son transferidos,  $n=4$ , y se considera un valor de  $\beta = 0.5$

Paso controlante de la velocidad de reacción :	$\hat{n}$	$\hat{n}$	$\nu$	b
1	0	2	2	$2.3(2RT/F)$
2	2	0	2	$2.3(2RT/3F)$
3	4	0	1	$2.3(RT/4F)$

c) DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO,  $j_0$ .

La densidad de corriente de intercambio es el producto de la constante de velocidad específica electroquímica y un término de concentración (ver Ref. 14 pág. 47). Como

tal, este parámetro no ayuda directamente en la determinación del mecanismo aunque puede ser útil para comparar las actividades catalíticas de diferentes materiales de los electrodos (electrocatalisis) para una reacción dada. La densidad de corriente de intercambio se obtiene experimentalmente por extrapolación de la porción lineal de la gráfica  $\eta$  vs.  $\log j$  al potencial reversible, es decir, cuando  $\eta$  es igual a cero.

d) NUMERO ESTEQUIOMETRICO,  $\nu$ .

El número estequiométrico de la etapa predominante de la velocidad de reacción es el número de veces que este paso ocurre en la reacción global. Puede calcularse con la ayuda de la ecuación I.E.e a partir de los datos de densidad de corriente en función de  $\eta$  en la región lineal de - bajo sobrepotencial:

$$j = \left( \frac{j_0 n F}{\nu RT} \right) \eta \quad \dots (I.E.e)$$

(ver página 71 ). Tal medición requiere una determinación muy precisa de  $j_0$  lo cual no puede lograrse siempre. Además dicha ecuación puede utilizarse sólo para reacciones con - una alta densidad de corriente de intercambio en las cuales el potencial reversible se alcanza fácilmente; la medición debe efectuarse además, a bajos sobrepotenciales, del orden de unos cuantos milivoltios.

e) ORDEN DE REACCION CINETICO.

La mayoría de las mediciones en la cinética electroquímica se realizan bajo condiciones de "orden-cuasi-cero". Esto se logra en los casos en los que la concentración de reactivos se mantiene constante ya sea que el solvente mismo sea el reactivo (e.g. evolución de  $H_2$  y  $O_2$  en soluciones acuosas) o bien mediante un flujo continuo por burbujeo del reactivo gaseoso a través de la celda a presión parcial constante. También puede lograrse al trabajar a una corriente y/o tiempo total bajos, de tal forma que la cantidad de reactivos consumidos sea despreciable. Mediciones realizadas bajo condiciones de "orden-cuasi-cero" son convenientes debido a que la densidad de corriente resulta proporcional a la velocidad de reacción, la cual puede entonces ser medida sin afectar la concentración de la solución.

## ***CAPITULO II***

### ***FUNDAMENTOS DE LAS TECNICAS EMPLEADAS***

## ***II. A) Introducción*** (Ref. 14,15,16,17)

Los métodos experimentales para el estudio de la cinética electródica, como la mayoría de los métodos físico-químicos, consisten en medir la respuesta del sistema a una señal impuesta. La señal perturba el estado de equilibrio del sistema y el comportamiento resultante constituye la respuesta, cuya detección y análisis permite obtener información acerca de las propiedades del mismo. La perturbación del equilibrio de un sistema electroquímico se consigue mediante la variación del potencial de electrodo, el paso de corriente, la variación de concentración de la especie electroactiva, los cambios de presión o temperatura, o por medio de otros procedimientos de excitación. En general se utiliza una variación del potencial o la aplica--

ción de una corriente. El sistema responde a estas perturbaciones con cambios en su comportamiento, que se pueden seguir por las variaciones del potencial de electrodo, de la corriente o de la carga. La magnitud de la respuesta depende de las condiciones experimentales, de la naturaleza de la perturbación y naturalmente, de la naturaleza del sistema.

En general, los métodos electroquímicos experimentales suministran información sobre las relaciones entre densidad de corriente, potencial, tiempo transcurrido desde el comienzo del proceso y a veces, acerca de la carga transferida.

La selección del método a emplear para un estudio determinado requiere la elección previa de la variable eléctrica a controlar y considerar las posibilidades de obtención de la variable a medir. En relación con el método seleccionado, hay que pensar en la facilidad de minimizar la caída óhmica de potencial y para la preparación del electrodo previa al experimento.

En cuanto a las técnicas de análisis superficial, en los últimos años han aparecido una gran variedad de ellas; pueden citarse entre otras, Espectroscopía de Electrones Auger (AES), Microscopía de Barrido Auger (SAM), Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Espectroscopía Fotoelectrónica Ultravioleta (UPS), Espectrometría de

Masa de Ión Secundario (SIMS), etc.

Aunque cada técnica presenta ventajas y desventajas al ser aplicada a casos específicos, en general proveen de información a nivel de la monocapa superficial de la muestra sobre la composición elemental, los tipos de enlace químico y/o las especies moleculares presentes.

En cada una de las técnicas la muestra es excitada ya sea por una fuente de fotones, de electrones o de iones, obteniéndose como respuesta emisiones de las especies presentes las cuales son analizadas para obtener la información deseada. "Electrones entran/electrones salen" sirve por ejemplo para identificar SAM; "iones entran/iones salen" "fotones de rayos X entran/fotoelectrones salen" y "fotones UV entran/fotoelectrones salen" se refieren a SIMS, ESCA y UPS respectivamente.

Aunque la superficie representa tan sólo una pequeña fracción del volumen total de la muestra, es posible enfocar el estudio del comportamiento de los materiales en aplicaciones reales a la concentración superficial de los componentes. Además dado que las interacciones físicas y químicas en sólidos tienen lugar a través de las interfases, la mayoría de las propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, etc. de los sólidos resultan ser función de las regiones superficiales interfaciales.

## ***11.B) Modelo de Reacciones Electroquímicas*** (Ref.15)

El poder comprender un proceso tan complejo como una serie de reacciones en la superficie del electrodo requiere de varios enfoques al problema. Existen dos alternativas que pueden seguirse para poder racionalizar los datos experimentales obtenidos. La primera de éstas es usando un modelo matemático y comparar su autenticidad en lo posible con los datos experimentales. Sin embargo esto requiere de una gran preparación en el manejo de operaciones matemáticas. Un segundo modelo de origen intuitivo que permita incorporar los nuevos conceptos podría ser de más utilidad a la electroquímica.

Es precisamente en base a este segundo modelo que se presentan los fundamentos de las técnicas utilizadas en

este trabajo.

El modelo de la naturaleza de las reacciones de transferencia de carga presentado por primera vez por Vlecek (16), consiste básicamente de siete etapas secuenciales;

1.- La especie reactiva es llevada a las vecindades del electrodo por transferencia de masa.

2.- A partir de la especie reactiva ocurre una reacción química que dará lugar a la especie que entrará en contacto con la doble capa.

3.- Se lleva a cabo un rearrreglo estructural de las especies que tomarán parte en la reacción de transferencia de carga.

4.- La reacción de transferencia de carga per se, tiene lugar.

5.- Se lleva a cabo una reorganización estructural del producto inmediato a la reacción de transferencia de carga.

6.- A partir del producto del paso anterior ocurre una reacción química que origina las especies estables en solución.

7.- El producto final de la reacción de transferencia de carga se remueve al seno de la solución por transferencia de masa.

a) MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA. (Ref. 14,15,16,18)

En las técnicas donde el transporte de masa en electrodos estacionarios sea controlado únicamente por difusión, las especies electroactivas se difunden desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo por un gradiante de concentración establecido entre estos dos puntos al irse consumiendo las especies en la superficie del electrodo. De la misma manera las especies producidas en el electrodo son transportadas al seno de la solución.

Otros dos tipos comunes de transferencia de masa en una celda electroquímica suelen ser los debidos a convección y migración. La transferencia por migración, es decir, el movimiento de las especies cargadas debido a la presencia de un campo eléctrico es eliminado introduciendo a la solución algunas especies iónicas electroinactivas llamadas electrolito soporte, el cual presente en gran cantidad será el responsable de transportar las cargas en la celda cuando fluya la corriente.

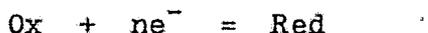
En los estudios donde sólo se considera la difusión como la única fuente de transferencia de carga, los efectos convectivos tienen que ser minimizados. Generalmente estos son debidos a vibraciones mecánicas de la celda y a movimientos de la solución causados por gradientes de temperatura o densidad, los cuales pueden ser reducidos montando

la celda firmemente sobre una base y recubriéndola para mantener su temperatura constante.

Las ecuaciones de difusión utilizadas para describir los gradientes de concentración de las especies reactivas como una función del tiempo y distancia de la superficie del electrodo son las bien conocidas Leyes de Fick de la Difusión.

Cuando el potencial del electrodo es tal que reacciona electroquímicamente toda la especie electroactiva situada junto al mismo, la concentración toma el valor de cero en esta zona. El gradiente de concentración entre el seno de la disolución y la región cercana al electrodo da lugar a la difusión de dicha especie. Este modelo de difusión representa el caso de Difusión Semiinfinita Lineal.

Sea la reacción de transferencia de carga



realizada en una celda con electrodo plano de tal forma que el transporte de masa se efectúe únicamente por difusión. - El número de moles de una especie que difunde a través de una sección  $A \text{ cm}^2$  en un tiempo  $dt$ , es proporcional al gradiente de concentración existente:

$$\frac{dN}{A dt} = D_{\text{Ox}} \frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x} \quad \text{1a. Ley de Fick}$$

Si la electrólisis se lleva a cabo durante un período de tiempo definido, es evidente que  $C_{\text{Ox}}$  y por tanto  $\frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x}$  debe variar y de hecho decrecer con el tiempo,

ya que  $C_{Ox}$  va siendo reducida en el electrodo. Es necesario pues, conocer como varía  $C_{Ox}$  en función de la distancia al electrodo,  $x$ , y del tiempo,  $t$ . A este respecto debe escribirse más apropiadamente  $C_{Ox}(x,t)$  :

$$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 C_{Ox}}{\partial x^2} \quad \text{2a. Ley de Fick}$$

El coeficiente de difusión  $D$  es constante con respecto a  $t$  y a  $x$ , y es función de otros parámetros que pueden mantenerse controlados en la celda como son la viscosidad de la solución y la temperatura.

El estudio matemático del proceso de transferencia de masa cuando se lleva a cabo una reacción electroquímica parte precisamente de la resolución de las ecuaciones aquí expuestas aplicando las condiciones límites necesarias.

Finalmente otro fenómeno que puede contribuir al control de las concentraciones en la superficie del electrodo, es la adsorción. Cuando ésta se presenta, la cantidad de especies en la superficie del electrodo se verá influenciada por alguna isoterma de adsorción, y las ecuaciones anteriores se verán afectadas por un miembro más que involucrará a  $\Gamma$  o sea, a la cantidad de materia adsorbida en moles/cm<sup>2</sup>. Normalmente el flujo del reactivo a la superficie del electrodo está controlado por la difusión, pero si el fenómeno de adsorción de alguna de las especies electroactivas se presenta, el flujo se verá influenciado también

por la rapidez de adsorción de esta especie, con su correspondiente efecto en la intensidad de corriente.

b) MODELO DE TRANSFERENCIA DE CARGA. (Ref. 14,15,16,18)

Al irse acercando la especie reactiva a la superficie del electrodo entrará en una zona conocida como la Doble Capa Eléctrica, cuyas propiedades serán impuestas por las especies reactivas. El comportamiento de las reacciones que ocurran en esta Doble Capa pueden predecirse de manera puramente cualitativa. Un proceso que se lleva a cabo en esta zona es la transferencia de electrones entre la especie reactiva y el electrodo, lo que significa que las reacciones que se llevan a cabo no serán exactamente del tipo homogéneo ya que deberán entrar en contacto las dos fases. Este contacto puede ser visualizado como una sobreposición de un orbital molecular de la especie reactiva con un orbital del electrodo. Para que tal sobreposición ocurra alguna reorganización estructural de la especie reactiva tendrá que ocurrir. El producto inmediato a la reacción de transferencia de electrones no tendrá precisamente la misma estructura de las especies que se alejarán del electrodo. El proceso de reorganización estructural llevado a cabo para satisfacer los requerimientos de las especies existentes en solución puede ser visto como la formación de un estado transitorio.

Poco se sabe del fenómeno de transferencia de carga. Se supone que es un proceso adiabático extremadamente rápido que ocurre en un intervalo de tiempo significativamente menor que el atribuido al de transición.

Desde este punto de vista, el modelo empleado para el proceso de transferencia de carga consiste de por lo menos 3 etapas: una organización estructural, una transferencia de electrones, y una segunda reorganización estructural.

## **11.C) Voltametría Cíclica** (Ref. 16,18,19,20)

### a) FUNDAMENTOS EXPERIMENTALES DE LA TECNICA. (Ref. 16,18,20)

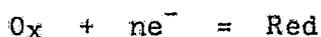
De la misma forma en que se requiere de la presentación de un modelo de las reacciones electroquímicas, es necesario un entendimiento cualitativo de las técnicas experimentales electroquímicas.

Todos los experimentos de este tipo involucran la aplicación de alguna perturbación al sistema, el registro - de la respuesta resultante y la interpretación de los datos así obtenidos.

Existen 4 parámetros fundamentales en la experi-mentación electroquímica: corriente, potencial, tiempo y concentración de reactivos. Todas las técnicas, sean direc-

tas o indirectas están gobernadas por estos 4 parámetros. - En lo que se refiere a la Voltametría Cíclica, ésta está relacionada principalmente con 3 de ellos: intensidad, potencial y tiempo.

Considérese un sistema reversible de una especie oxidada en solución a una especie reducida de la forma



que se lleva a cabo en un exceso de electrolito soporte, - con un electrodo de trabajo plano estacionario, el potencial del cual es medido contra algún electrodo de referencia, y con una instrumentación adecuada de tal forma que no exista caída IR en la solución.

Si al electrodo se le impone un potencial menos catódico que el necesario para reducir la forma oxidada del par redox, se observa que sólo una pequeña fracción de corriente fluye por el sistema debida principalmente a procesos no faradáicos en la doble capa. Si el potencial impuesto al electrodo se hace más catódico (más negativo) a una velocidad infinitamente lenta se obtiene una curva intensidad-potencial en forma de S (Fig. II.C.1). De esta curva - los parámetros característicos que pueden determinarse son el flujo de corriente máxima, que se encuentra relacionado con la concentración, y el potencial estándar de la reacción. Repitiendo el experimento pero ahora variando el potencial como una función lineal del tiempo a una velocidad

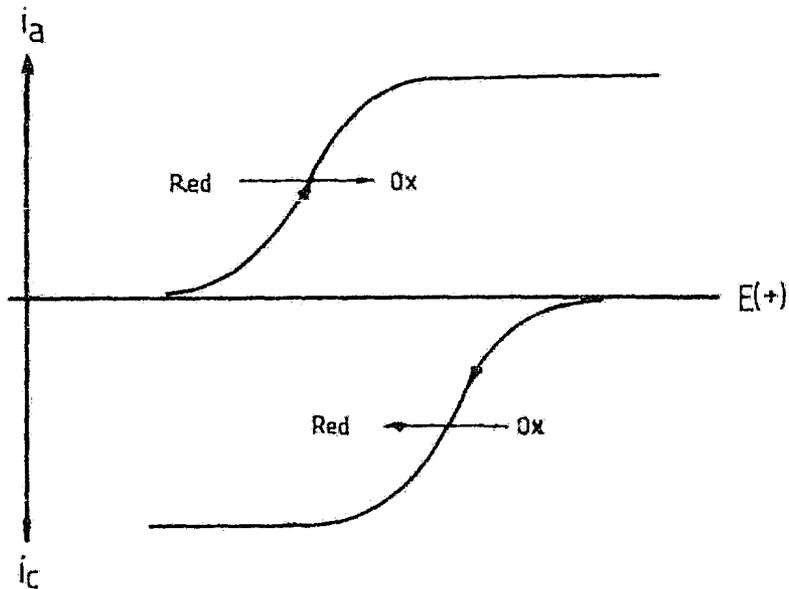


Fig.II.C.1 Curvas "intensidad-potencial" para una reacción controlada por difusión.

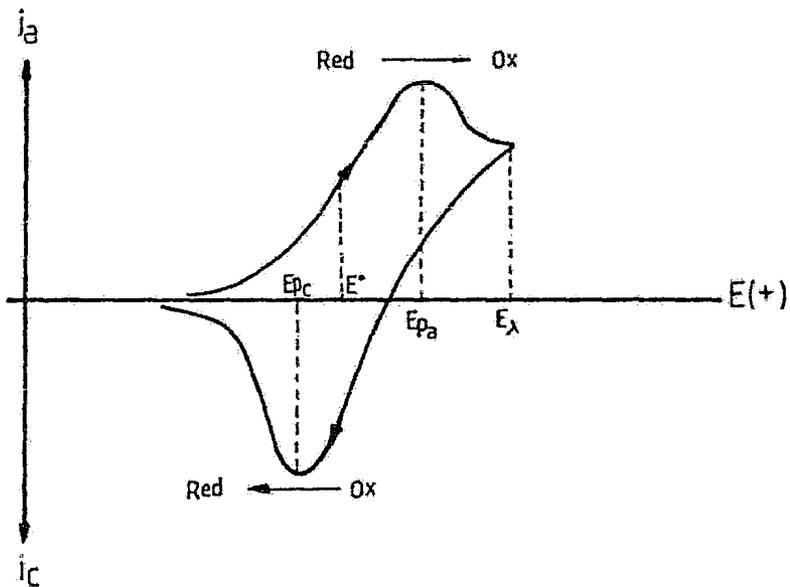


Fig.II.C.2 Curva resultante del método de Voltametría Cíclica.

finita, la respuesta obtenida es la mostrada en la Figura II.C.2. Este tipo de técnica es la conocida como Voltametría Cíclica.

La Cronoamperometría de Barrido de Potencial Lineal o mejor conocida como Voltametría Cíclica se basa en una variación lineal del potencial del electrodo de trabajo entre dos puntos (Fig. II.C.3). En la mayoría de los casos estos límites suelen escogerse como los potenciales a los cuales sucede la evolución del oxígeno en la región anódica, y la evolución del hidrógeno en la zona catódica. De esta forma las impurezas en los electrodos son removidas constantemente por oxidación o reducción activándose el electrodo en forma continua y reproducible.

Cuando sólo se realiza un barrido simple (1 en Fig. II.C.3) el diagrama intensidad-potencial que se obtiene es el mostrado en la Fig. II.C.4. Si el barrido comienza a un potencial más negativo del potencial estándar ( $E^0$ ), es decir antes de que comience la oxidación de la especie reducida, sólo se detectará corriente no-faradámica. Conforme el potencial del electrodo se acerca a las vecindades de  $E^0$  la oxidación comienza, y por lo tanto un flujo de corriente - (corriente anódica). Al ir decreciendo el valor del potencial del electrodo, la concentración del reductor en la superficie disminuye hasta un punto en el que la transferencia de masa del reductor en la superficie alcanza un máximo ( $E_{pico}$ ). En este punto todos iones de la especie reducida -

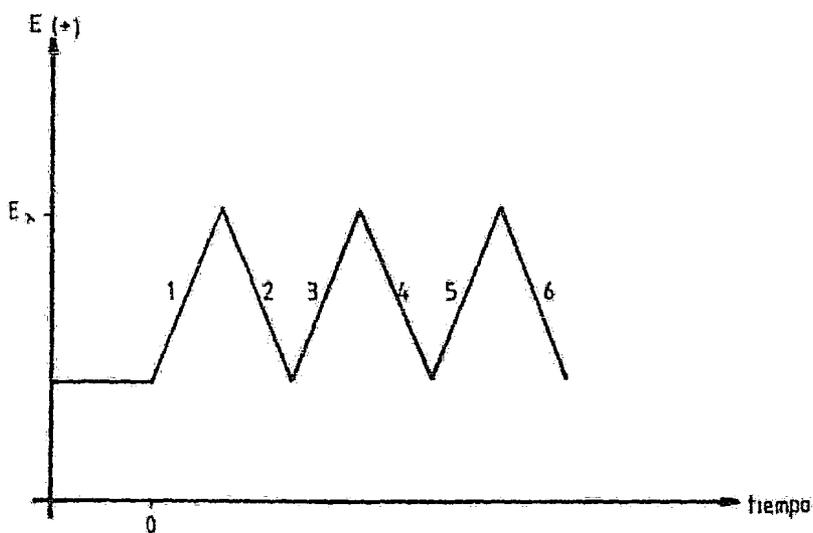


Fig.II.C.3 Potencial del electrodo de trabajo en función del tiempo en Voltametría Cíclica.

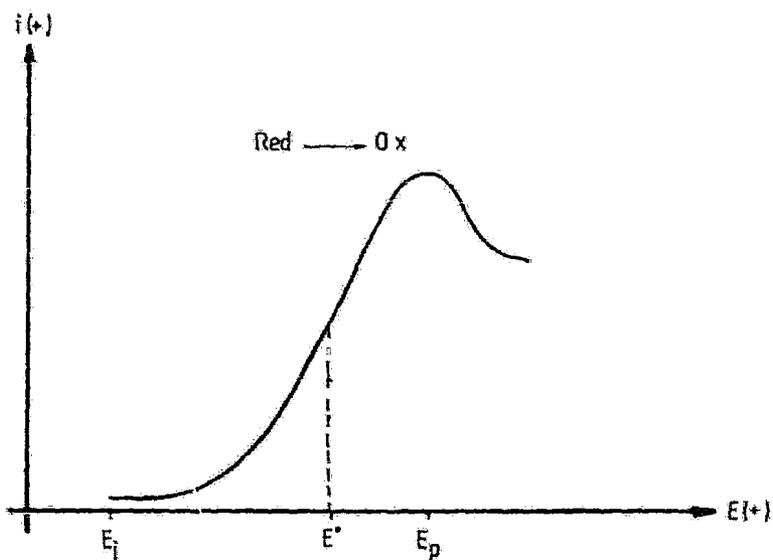


Fig.II.C.4 Curva anódica resultante de efectuar 1 de la Fig.II.C.3.

que llegan a la superficie del electrodo son inmediatamente oxidados. Pasando este potencial la capa difusional es lo suficientemente grande para evitar que la suplenia de la especie reducida en la superficie del electrodo se lleve a cabo totalmente y por consiguiente la concentración de esta especie comienza a disminuir en esta zona, y con ello el flujo de corriente.

El regresar el barrido potencioestático (2 en Fig. II.C.3) implica un cambio repentino en la dirección de la velocidad de tal forma que ahora el potencial aumentará negativamente. En este punto la superficie del electrodo aún está rodeada de especie oxidada en gran concentración. Al acercarse el potencial del electrodo al potencial estándar, el balance electroquímico en la superficie aumenta por la formación de la especie reducida a partir de la oxidada y vuelve a fluir corriente (corriente catódica). La curva de la corriente catódica en función del potencial tendrá una forma parecida a la curva anódica por razones similares (Fig. II.C.2).

La curva intensidad-potencial en la Fig. II.C.2 - provee de 4 parámetros fundamentales: la corriente neta y el potencial en el pico de la respuesta catódica, y la corriente neta y el potencial en el pico de la respuesta anódica. Estos cuatro parámetros pueden relacionarse entre sí y es a partir de ellos que se obtiene información mecanística de los procesos que se llevan a cabo en la celda electro

química.

b) DIAGRAMAS DE CAPA SUPERFICIAL. (Ref. 19)

Una de las aplicaciones que se le da al Método de Barrido de Potencial Lineal es utilizando electrodos de metales nobles sumergidos por ejemplo en ácido sulfúrico y realizando barridos potenciométricos dentro de sus dominios de estabilidad. Debido a que no existen sustancias activas electroquímicamente en el electrolito, se pueden obtener diagramas intensidad-potencial donde se observe la construcción y destrucción de capas de oxígeno e hidrógeno quimisorbido, es decir, Diagramas de Capa Superficial. La naturaleza de estos diagramas dependerá fuertemente del material del electrodo utilizado y en un menor grado, del electrolito que se emplee.

Debido a que los Diagramas de Capa Superficial sobre diferentes electrodos metálicos son muy diferentes unos de otros, éste método puede ser usado para la identificación de electrodos metálicos. En particular, la composición de la superficie del electrodo puede determinarse en caso de aleaciones. Esto es particularmente útil cuando los potenciales de pico de reducción del oxígeno de los componentes de la aleación están muy separados entre sí.

c) EQUIPO EXPERIMENTAL. (Ref. 18,19,20)

-Equipo Electroquímico.

Es conveniente dividir el instrumental electroquímico en 3 unidades. La primera unidad es el Generador de Señales, que crea las señales del potencial de entrada. La segunda unidad, el Potenciostato, aplica estas señales a la celda y actúa como monitor de las respuestas de la misma. - Estas respuestas son amplificadas, filtradas o procesadas - de alguna forma por la tercera unidad, el Circuito de Condicionamiento de Señales, para después salir a algún equipo que registre dichas señales. Estas secciones de la instrumentación y su relación con la celda electroquímica se muestran en la Fig. II.C.5.

- Celda y Electroodos.

En un equipo de voltametría de dos electrodos el potencial del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia es ligeramente menor del potencial aplicado cuando la corriente que atraviesa la celda es diferente de cero. Esto se debe principalmente a la existencia de una pequeña caída de IR. En soluciones acuosas la resistencia de la celda suele ser menor de 500  $\Omega$  y puede considerarse despreciable. Hablando más estrictamente debe hacerse otra corrección al potencial, ya que existe una caída IR a tra-

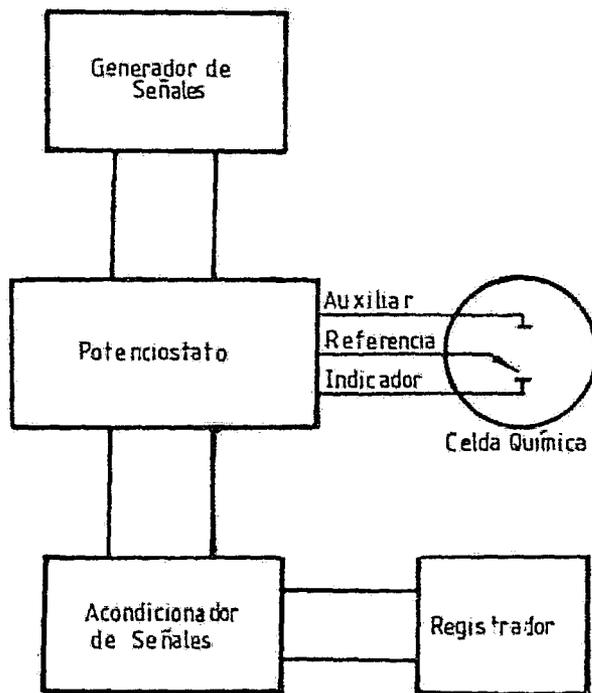


Fig. II.C.5 Instrumental Electroquímica Generalizado.

vés de la resistencia de medición, aunque esta corrección - rara vez excede 2 mV con un registrador potenciométrico de escala completa.

La necesidad de corregir las caídas IR puede evitarse si se utiliza un equipo de voltimetría d.c. con potencial controlado. Para esto se requieren 3 electrodos llamados electrodo de referencia, electrodo de trabajo y electrodo auxiliar o contraelectrodo. La corriente de celda medida es aquella que pasa por los electrodos de trabajo y auxiliar, de tal forma que el potencial aplicado entre los electrodos de trabajo y de referencia a cualquier tiempo durante el barrido se podrá mantener bajo control. Las condiciones son tales que el potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia cambian constantemente lo que asegura que no fluya corriente apreciable entre los electrodos de referencia y de trabajo. Bajo estas condiciones existe una caída de potencial despreciable en la solución entre los electrodos de trabajo y de referencia (excepto en soluciones de muy alta resistencia), y el potencial del electrodo de trabajo contra el de referencia es a cualquier momento el que se lee directamente en el equipo.

Con el propósito de obtener una respuesta rápida al cambio de potencial aplicado a la celda electroquímica, la impedancia total de la celda deberá ser pequeña. Un factor consistiría en minimizar la capacitancia de la doble capa la cual es proporcional al área del electrodo, por lo

que éste deberá ser tan pequeño como sea posible, pero de un tamaño lo suficientemente grande para poder medir fácilmente las señales de corriente.

La resistencia de la celda deberá ser también pequeña para incrementar así la estabilidad del sistema y poder controlar de una manera sencilla el potencial. Para ello se coloca el extremo del electrodo de referencia tan cerca como sea posible del electrodo de trabajo sin bloquear a éste, lo cual suele lograrse mediante el uso del capilar de Luggin.

Cuando la resistencia de la solución es muy alta (medio no acuoso) o cuando se trabaja a intensidades de corriente muy elevadas (coulombimetría), llegan a establecerse grandes gradientes de potencial a través del electrodo de trabajo. Este efecto puede minimizarse si se hace el arreglo de los electrodos tan simétrico como sea posible. El electrodo auxiliar tendrá que ser de gran área y de ser posible, rodear al electrodo de trabajo para mantener las líneas de corriente y el gradiente de potencial en la solución tan simétricos como sea posible; en caso de no lograrse, el electrodo de referencia deberá colocarse cerca de la superficie del electrodo de trabajo donde la densidad de corriente es grande.

La Fig. II.C.6 muestra un diagrama de bloques para la aplicación del método de Voltametría Cíclica. Para obtener una variación estrictamente lineal del potencial del

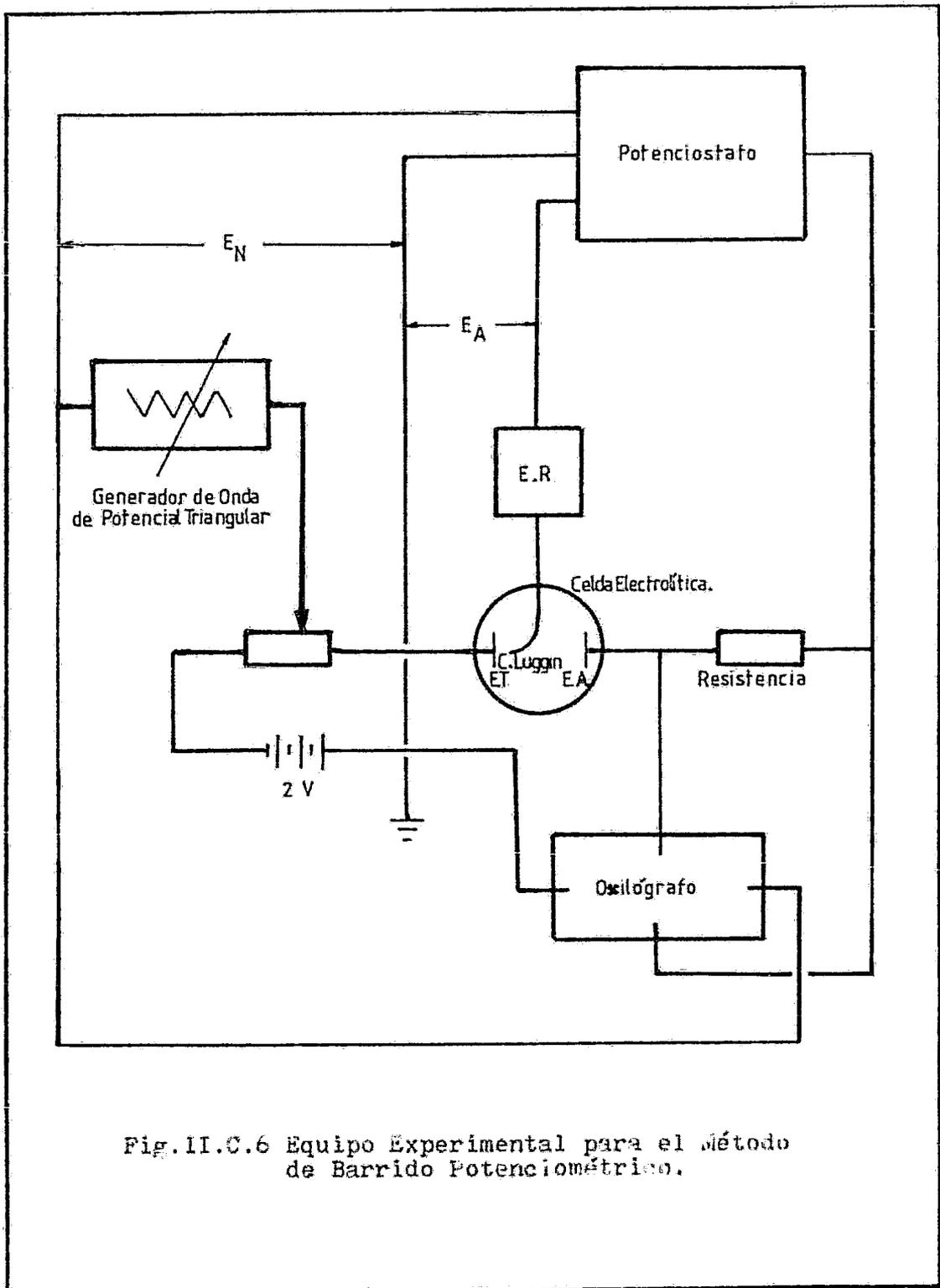


Fig.II.C.6 Equipo Experimental para el Método de Barrido Potenciométrico.

electrodo de trabajo, la diferencia de potencial entre éste y el electrodo de referencia ( $E_{\text{actual}}$ ) debe ser comparada - constantemente con el potencial producido por un generador de onda de potencial triangular ( $E_{\text{nominal}}$ ) por medio de un potencióstato electrónico. Con un tiempo constante  $t < 10^{-5}$  segundos, el potencióstato equilibra el  $E_{\text{actual}}$  y el  $E_{\text{nom}}$ , pasando una corriente a través de los electrodos de trabajo y de referencia. Esta corriente es medida como una función del potencial del electrodo. La velocidad de barrido del generador de voltaje triangular puede variar entre unos pocos  $\text{mV}\cdot\text{seg}^{-1}$  y  $1 \text{ V}\cdot\text{seg}^{-1}$ .

## **II.D) Diagramas de Tafel** (Ref. 15,16,21)

La relación corriente-potencial o corriente-sobre potencial de un electrodo particular representada gráficamente se llama curva de Polarización. Esta relación, en general biunívoca, es de fundamental importancia en cinética electroquímica ya que su forma permite, por lo regular, establecer el mecanismo del proceso electroquímico en el electrodo en estudio.

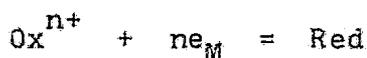
### a) TEORIA DE TRANSFERENCIA DE CARGA PARA REACCIONES SIMPLES.

Al tratar de encontrar la relación entre la velocidad de un proceso electroquímico ( $i = nF(k'_{ox}C_{ox} - k'_{red}C_{red})$ ) y el sobrepotencial aplicado cuando dicho proce-

so se ve controlado por transferencia de carga, es necesario partir de la teoría del complejo activado. De acuerdo con ella, el paso de productos a reactivos se produce a través de un estado intermedio llamado "complejo activado" y la velocidad de descomposición de éste es la que determina la velocidad de la reacción. Esta teoría vincula la constante de velocidad  $\bar{k}$  o  $k_{red}$  para la reacción en un sentido, con la energía libre de activación normal  $\overline{\Delta G}_0^*$  mediante la reacción:

$$\bar{k} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\overline{\Delta G}_0^*}{RT}\right) \quad \dots (II.D.a)$$

En el caso de reacciones electroquímicas, la energía libre de activación contiene un término eléctrico, es decir, una energía libre electroquímica normal de activación  $\overline{\Delta G}_0^*$ . Para calcular esta magnitud respecto a un proceso simple se considera la reacción



donde ambas especies son solubles y se hallan en el plano externo de Helmholtz. Con tal fin se descompone, arbitrariamente,  $\overline{\Delta G}_0^*$  en sus contribuciones química y eléctrica:

$$\overline{\Delta G}_0^* = \overline{\Delta G}_0^* + \beta(\eta)F \quad \dots (II.D.b)$$

quim.                      eléctrica

y de modo análogo:

$$\overline{\Delta G}_0^* = \overline{\Delta G}_0^* + (1 - \beta)(\eta)F \quad \dots (II.D.c)$$

donde se supone que sólo una fracción  $\beta$  del potencial total se emplea para disminuir la energía libre de activación de

la reacción en sentido directo. El resto,  $(1 - \beta)$  actúa sobre la energía de activación de la reacción en sentido inverso,  $\overline{\Delta G}_0^*$ . Las relaciones anteriores pueden comprobarse en forma gráfica en la Fig. II.D.1 donde se han representado esquemáticamente las energías libres química y electroquímica en función de la coordenada de reacción.

Se supone que el potencial aplicado,  $F\eta$ , se utiliza todo en aumentar la energía libre del estado inicial favoreciendo así la velocidad de reducción.

Partiendo de las ecuaciones anteriores (ver Ref. 15) pueden llegarse a establecer las siguientes relaciones:

$$j_{\text{red}} = \tilde{j} = j_0 \exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right) \quad \dots(\text{II.D.d})$$

$$j_{\text{ox}} = \tilde{j} = j_0 \exp\left(\frac{(1 - \beta)F\eta}{RT}\right) \quad \dots(\text{II.D.e})$$

donde  $j_0$  representa la densidad de corriente en uno u otro sentido en el potencial de equilibrio.

$$\text{Dado que } j = j_{\text{red}} - j_{\text{ox}} \quad \dots(\text{II.D.f})$$

puede establecerse que:

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \beta)F\eta}{RT}\right) \right\} \quad \dots(\text{II.D.g})$$

Esta relación es la conocida como ecuación de Butler-Volmer que constituye la ecuación fundamental de la cinética electroquímica y representa la relación entre la velocidad de un proceso y el sobrepotencial aplicado en una reacción simple controlada únicamente por transferencia de carga. En la Fig. II.D.2 está representada la variación de la densidad -

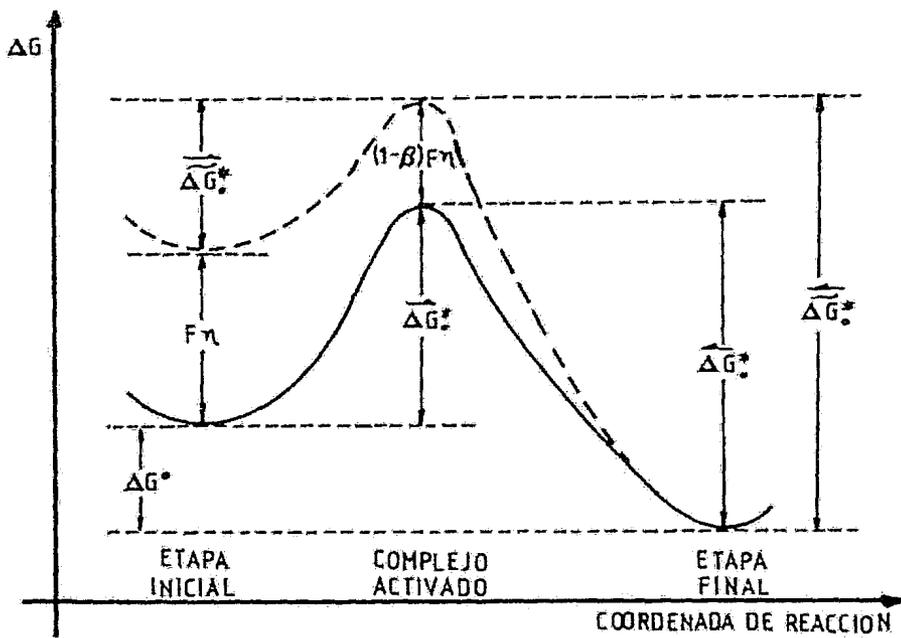


Fig. 11.8.1 Energías libres química y física química en función de la coordenada de la reacción.

de corriente con el sobrepotencial expresado en forma adimensional. La ecuación anterior encierra la contribución de cada corriente parcial (anódica y catódica) a la corriente total.

En el caso de valores  $|\eta| < RT/F$  se pueden desarrollar los exponenciales y tomar sólo los primeros términos, con lo que,

$$j = j_0 \frac{F}{RT} \eta \quad \dots(\text{II.D.h})$$

Para sobrepotenciales muy grandes (que es el caso que a nosotros nos interesa), superiores a 100 mV,

$|\eta| \gg \frac{RT}{\beta F}$  o  $|\eta| \gg \frac{RT}{(1-\beta)F}$ , es posible despreciar una de las corrientes parciales frente a la otra. Esto equivale a suponer que a sobrepotenciales catódicos altos, muy negativos, la reacción anódica afecta poco a la corriente ( $j_{\text{red}} \gg j_{\text{ox}}$ ), mientras que a sobretensiones anódicas altas, muy positivas, es la reacción catódica la que tiene poco efecto ( $j_{\text{ox}} \gg j_{\text{red}}$ ).

En base a lo expuesto es posible, pues, obtener las siguientes ecuaciones:

$$\eta = \frac{2.303 RT}{\beta F} \log j_0 - \frac{2.303}{\beta F} \log j \quad \dots(\text{II.D.i})$$

$$y \quad \eta = \frac{2.303 RT}{(1-\beta)F} \log j_0 + \frac{2.303}{(1-\beta)F} \log j \quad \dots(\text{II.D.j})$$

para las reacciones catódica y anódica respectivamente. En general se puede escribir:

$$\eta = a \pm b \log j \quad \dots(\text{II.D.k})$$

cuya expresión constituye la Ecuación de Tafel, originalmente

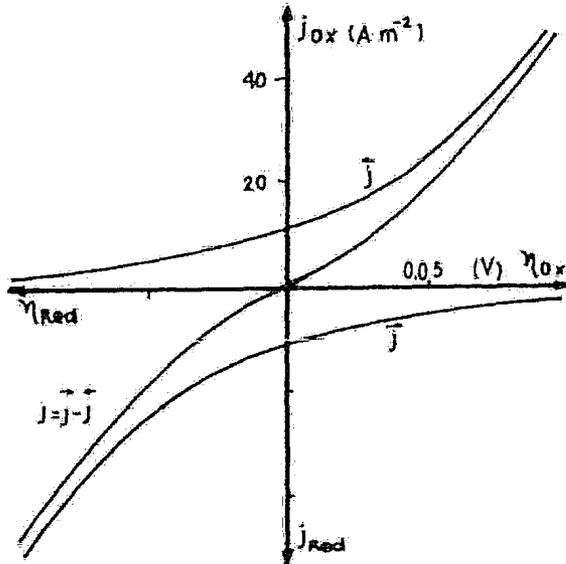


Fig. II.D.2 Relación de las densidades de corrientes catódica, anódica y total con el sobrepotencial para un proceso controlado por transferencia de carga.

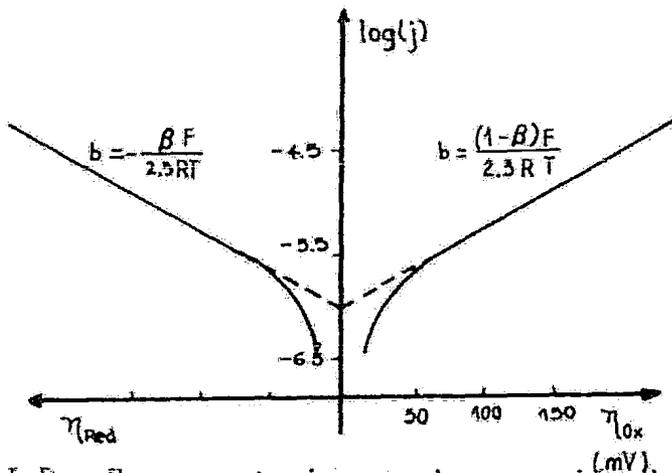


Fig. II.D.3 Representación de la ecuación de Tafel (para las catódica y anódica) para un proceso controlado por transferencia de carga;  $\beta = 0.5$ ;  $T = 298^{\circ}\text{K}$ ;  $j_0 = 10^{-6}\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ .

establecida en forma empírica, donde el signo positivo corresponde a la reacción de oxidación y el negativo a la reacción de reducción. La ecuación de Tafel pone de manifiesto que a sobrepotenciales altos existe una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente, tal como indica la Fig. II.D.3.

Las rectas de Tafel son utilizadas para evaluar parámetros cinéticos como densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ , y la pendiente de Tafel,  $b$ , los que a su vez permiten predecir en algunos casos, el mecanismo probable de las reacciones efectuadas en el electrodo, como veremos a continuación.

#### b) SIGNIFICADO DE $j_0$ .

En las ecuaciones anteriores  $j_0$  es la velocidad de la reacción tanto directa como inversa en el equilibrio ( $j = 0$ ). Este es un concepto importante en electroquímica, ya que  $j_0$  determina el grado de polarización de un electrodo. Si una reacción tiene un valor elevado de  $j_0$ , para un determinado material de electrodo será necesario pasar una corriente relativamente alta para polarizarlo, es decir, para lograr que la velocidad de la reacción en un sentido sea mucho mayor que la velocidad en el sentido opuesto.

Las reacciones que tienen valores bajos de  $j_0$  estarán controladas en general por el proceso de transferencia

de carga, y las que poseen valores de  $j_0$  altos, estarán controladas por otros procesos. Las primeras suelen denominarse reacciones o procesos irreversibles, y las últimas, reversibles.

#### c) SIGNIFICADO DE $\beta$ EN REACCIONES SIMPLES.

De las pendientes de Tafel se obtiene  $\beta$ , el factor de simetría, que da una idea de la fracción del potencial aplicado que se utiliza a fin de favorecer la reacción en un sentido determinado. Este factor está asociado al cambio de las pendientes relativas en el punto máximo de la barrera de energía (Fig. II.D.1) al aplicarse una diferencia de potencial entre el metal y la disolución.

La experiencia demuestra que  $\beta$  se encuentra comprendido entre 0.4 y 0.5 y, en general, se le considera igual a 0.5.

#### d) TEORIA DE TRANSFERENCIA DE CARGA PARA REACCIONES COMPLEJAS.

Hay reacciones electroquímicas que implican la transferencia de varios electrones. Argumentos teóricos indican que difícilmente se transfiere más de un electrón por etapa. Por lo tanto, estos procesos constarán de varias etapas consecutivas incluyendo o no, transformaciones químicas intermedias. Se representará una de tales secuencias por



En este caso se puede utilizar un esquema como el de la Fig. II.D.1 que tendrá ahora tantos máximos como etapas tenga el proceso.

La etapa determinante de la velocidad de la reacción total será la que presente la mayor energía libre de activación tipo en relación con el estado inicial.

Las especies Y y Z son llamadas "intermediarios" de la reacción y no deben confundirse con los complejos activados formados en cada paso.

El análisis de los parámetros cinéticos experimentales de una reacción electroquímica, de los cuales la pendiente de Tafel y los órdenes de reacción son los más importantes, permite postular un mecanismo de reacción más probable. Este mecanismo debe ser compatible con todos los parámetros.

En el caso de reacciones complejas, la pendiente de Tafel suele expresarse

$$b = 2.3 \frac{RT}{\alpha F} \quad \dots(\text{II.D.1})$$

donde  $\alpha$  es el llamado coeficiente de transferencia, el cual está relacionado con  $\beta$ .

El orden de reacción en el caso electroquímico, está representado por la ecuación:

$$0 = \left( \frac{\partial \ln j}{\partial \ln C_0} \right)_E \quad \dots(\text{II.D.m})$$

## ***II. E) Curvas Catódicas de Carga*** (Ref. 22, 23)

Es una técnica electroquímica en la que se controla la intensidad de la corriente y se registra la variación del potencial del electrodo de trabajo respecto a un electrodo de referencia en función del tiempo. Si la intensidad aplicada convierte en ánodo al electrodo de trabajo, las curvas correspondientes reciben el nombre de "curvas anódicas de carga"; en caso contrario reciben el nombre de "curvas catódicas de carga". El presente trabajo se referirá únicamente a estas últimas.

La técnica consiste en representar la variación con el tiempo de la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia, al someter a un proceso galvanostático catódico el electrodo de trabajo que previa-

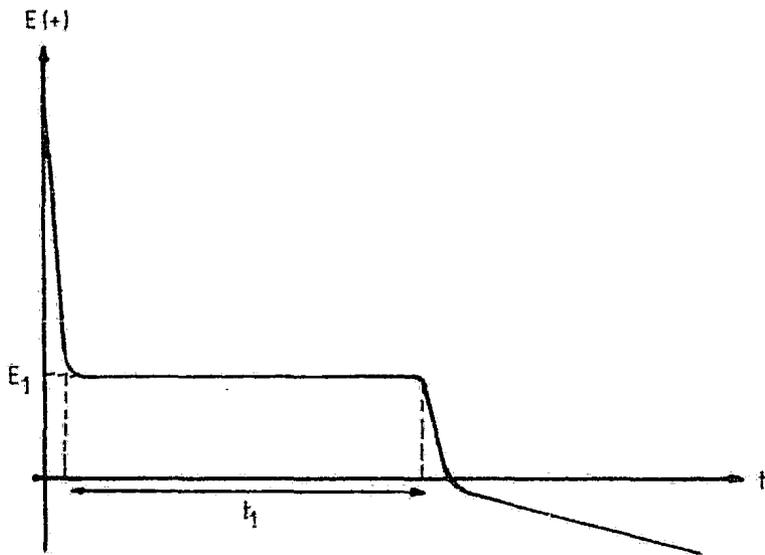
mente ha sido sometido a un proceso potencioestático anódico en condiciones determinadas de potencial y tiempo.

Las curvas catódicas de carga suministran información sobre la naturaleza química y el espesor de las películas pasivantes formadas sobre la superficie del metal en el proceso anódico y que se reducen en el proceso catódico. La ventaja fundamental de esta técnica estriba en la simplicidad de su instalación, que permite llegar a menudo a conclusiones altamente satisfactorias. Sin embargo, aunque muy valiosa, no es, ni mucho menos, definitiva.

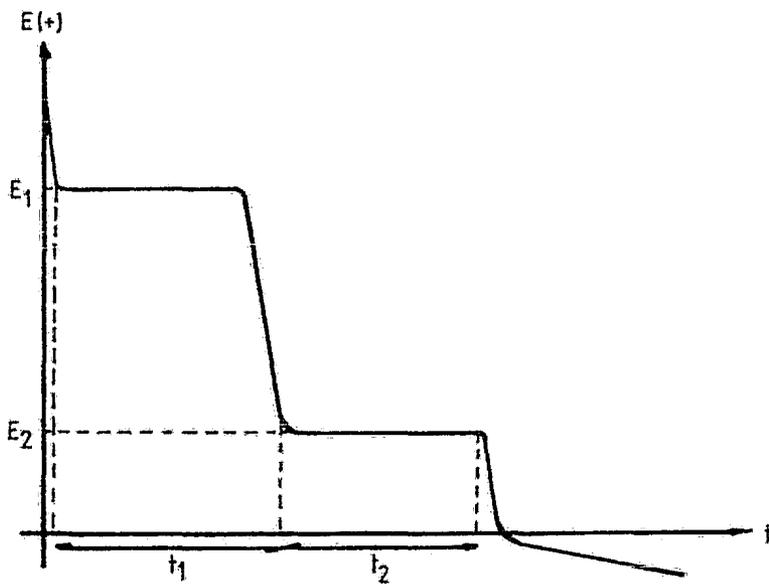
Esta técnica está limitada a procesos de pasivación en los que interviene de manera fundamental el oxígeno, formando óxidos definidos y/o compuestos de adsorción. En principio esta técnica presenta problemas de interpretación cuando se quiere aplicar al estudio de pasivados anódicos - complejos. En muchos casos hay que complementarla con otros datos obtenidos por procedimientos físicos y químicos hasta llegar a conclusiones realmente satisfactorias y de aplicación tecnológica.

#### a) INTERPRETACION GENERAL DE LAS CURVAS.

En la Fig. II.E.1 se presentan formas características de las curvas catódicas de carga. La Fig. II.E.1.b, indica que durante el proceso anódico se ha formado una pe-



( a )



( b )

Fig. II.3.1 Curvas catódicas de carga.

lícula de composición definida que se reduce al potencial  $E_1$ . El valor de dicho potencial suministra información sobre la composición química de la película.

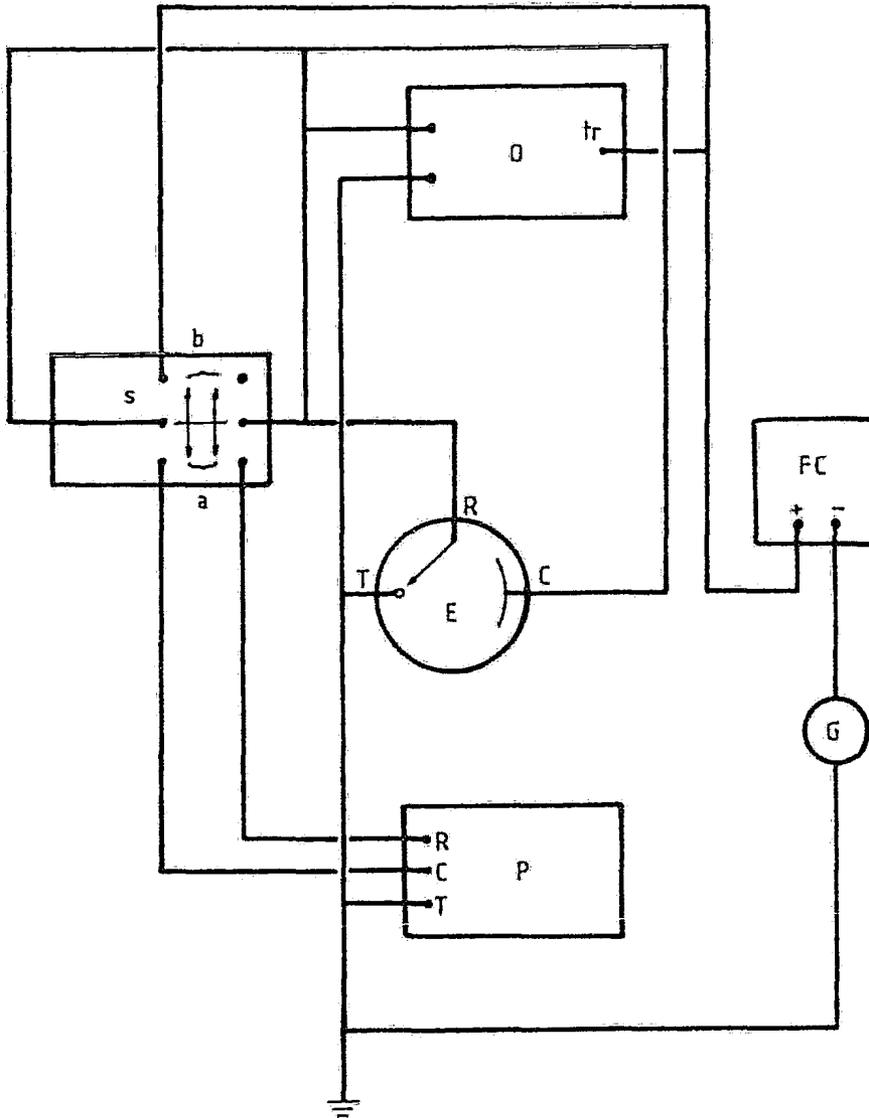
Como la corriente catódica es constante, y se conoce la duración del proceso ( $t$ ), la carga invertida en éste es simplemente

$$Q = i \cdot t$$

A partir de este dato es posible calcular la cantidad de átomos metálicos que entran a formar parte de dicha película. Si además se conoce la superficie de la pieza metálica (incluyendo un valor aproximado del factor de rugosidad) y se conoce el tipo de red cristalina del metal en cuestión, se puede tener una idea aproximada del espesor de la película de óxido.

#### b) MONTAJE EXPERIMENTAL.

La Fig. II.E.2 presenta un esquema de acoplamiento de un circuito potencioestático y un circuito galvanostático pensado para el trazo de las curvas catódicas de carga. El acoplamiento se efectúa a través de un relé ultrarrápido (s). En la posición "a" el relé conecta la celda electroclítica (E) a un circuito potencioestático ordinario en el que P representa un potencioestato con sus 3 salidas para los electrodos de referencia, de trabajo y auxiliar, respectivamente.



F.g.II.E.2 Esquema del circuito empleado en el trazado de Curvas de Carga.

El electrodo de trabajo "T", se somete a un determinado potencial anódico por un tiempo dado. Transcurrido - este intervalo, se invierte la posición del relé; en la posición "b", el electrodo "T" se halla conectado a un circuito galvanostático regulado por la fuente de corriente estabilizadora "FC", de salida regulable a voluntad y observable a través del galvanómetro "G". El electrodo "T" queda - conectado al polo negativo de la fuente. En el registrador "O", se observa la variación con el tiempo del potencial - del electrodo "T" frente al electrodo de referencia, "R".

En la mayoría de los trabajos sobre curvas de cargas, el circuito galvanostático está constituido por una - fuente de corriente continua de voltaje elevado (200 a 300 V) conectada en serie con la celda y a una resistencia cuyo valor es uno o dos órdenes de magnitud mayor que la resistencia de la celda cuyo valor es del orden de centenares de ohms. La celda apropiada para esta técnica es la descrita en la sección II.C.c , (pag. 61 a 66).

## ***II.F) Microsonda Electrónica (SEM)*** (Ref.24)

Esta técnica tiene una gran importancia en el estudio de inclusiones. La Microsonda Electrónica o Microanalizador de Emisión de Rayos X es un sistema de análisis químico (cualitativo y cuantitativo) por medio de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Aunque el examen microscópico de una inclusión puede proporcionar buena información, muchos detalles referentes a la composición química no pueden determinarse por este medio. Esta deficiencia ha sido vencida con la ayuda de SEM, que permite el análisis químico de un punto microscópico en la estructura de una aleación y por tanto, en una inclusión.

La idea esencial del microanalizador es que una

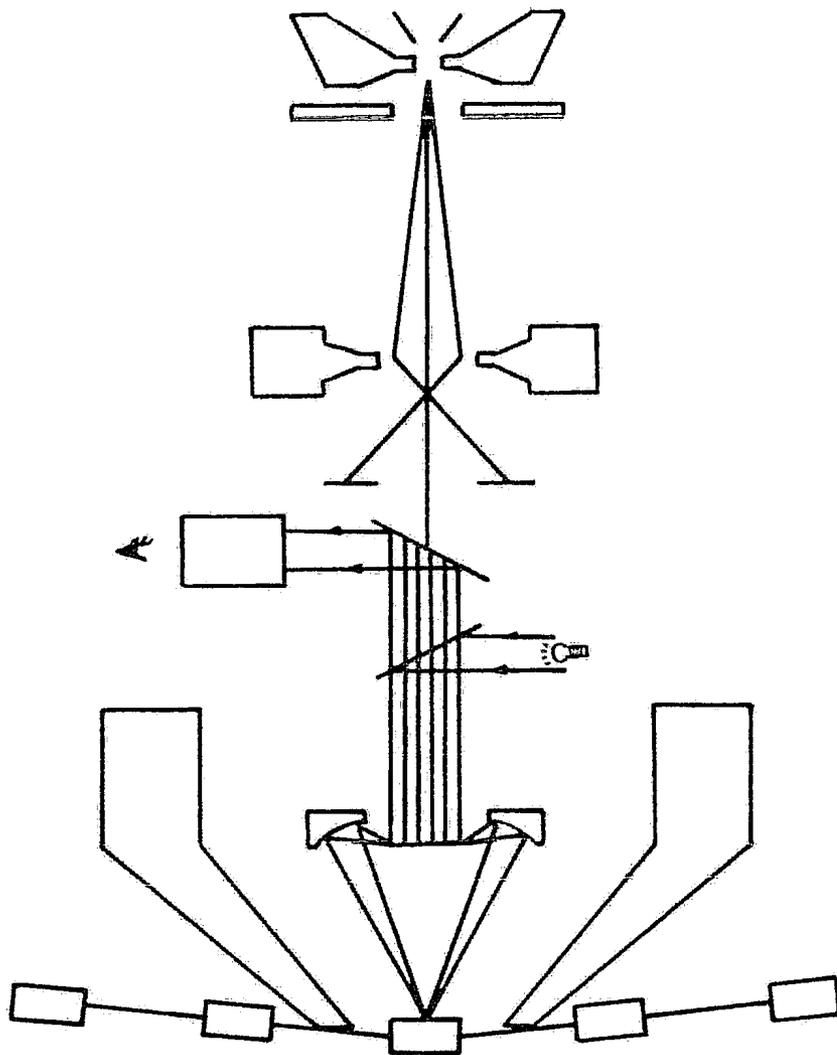


Fig. 11.3.1 Principio operativo del  
microscopio elettronico.

muestra metalográfica normal puede observarse al microscopio, y un punto seleccionado de la misma puede ser sometido a la acción de un haz de electrones extremadamente fino. Los electrones que inciden sobre una clase de átomos determinada obligan a éstos a emitir rayos X característicos de una longitud de onda bien definida. Además cuanto más elevado sea el número de átomos presentes de una clase dada, mayor será la intensidad de los rayos X correspondientes. De esta manera, situado el cristal analizador en el ángulo de Bragg correspondiente a un elemento dado, y después midiendo en el contador Geiger la intensidad de los rayos X emitidos, se determina la cantidad de ese elemento en un punto seleccionado de la inclusión. Manteniendo la "cruz filiar" en ese mismo punto e incidiendo nuevamente el haz electrónico, se determinan diversos elementos simplemente situando el cristal analizador en la longitud de onda de los rayos X correspondientes al elemento en cuestión.

SEM ofrece la posibilidad de examinar fases individuales de inclusiones seleccionadas; no obstante la exactitud del análisis cuantitativo presenta dificultades teóricas y experimentales (Ref.24 )(Ver Fig. II.F.1).

## **II.G) Espectroscopía de Electrones Auger (AES)** (Ref. 25, 26)

AES es una técnica analítica muy versátil utilizada en la caracterización de la composición elemental y química de las superficies e interfases. Mediante esta técnica superficial extremadamente sensible, todos los elementos -excepto hidrógeno y helio- presentes en las capas atómicas superficiales pueden identificarse. Permite además un análisis cuantitativo de áreas menores a los  $0.2 \mu\text{m}$  de diámetro. Cuando se combina con el bombardeo por "sputtering" de iones, puede utilizarse en la determinación de la composición como una función de la profundidad del material.

Cuando un cuerpo sólido es bombardeado por electrones de energía  $E_p$ , los electrones re-emitidos presentarán una curva de distribución semejante a la mostrada en

la Fig. II.G.1. Tres regiones pueden distinguirse. La Región I o Región Elástica se caracteriza por un pico agudo, asociado con los electrones primarios o incidentes que han realizado el recorrido sin una pérdida apreciable de energía. La Región II, que es más o menos plana, se relaciona con los electrones primarios que han sufrido una gran pérdida de energía en su trayecto por el sólido. Por último, la Región III o Región Inelástica, se encuentra asociada con los electrones conocidos como secundarios, y cuyas energías son características de los átomos que las producen. En esta Región, donde se distingue el fenómeno Auger, se observan máximos no muy pronunciados. Una explicación de estos picos puede darse con la ayuda del modelo de Bandas de Energía.

El proceso Auger consiste en la desexcitación no radioactiva de un hueco en un nivel profundo de un átomo. En este proceso la energía liberada en la transición de un electrón de una capa superior al hueco profundo, se transfiere a otro electrón de la misma capa que sale despedido con una energía cinética igual a la diferencia entre la energía liberada por el primer electrón y la energía de enlace del electrón arrancado. Este electrón se llama "electrón Auger" en honor a Pierre Auger quien descubrió el fenómeno en 1925.

En la Fig. II.G.2 se muestra esquemáticamente dicho proceso. Haciendo referencia a la figura, el proceso Auger ilustrado se indica con las siglas  $KL_1L_3$ , que desig-

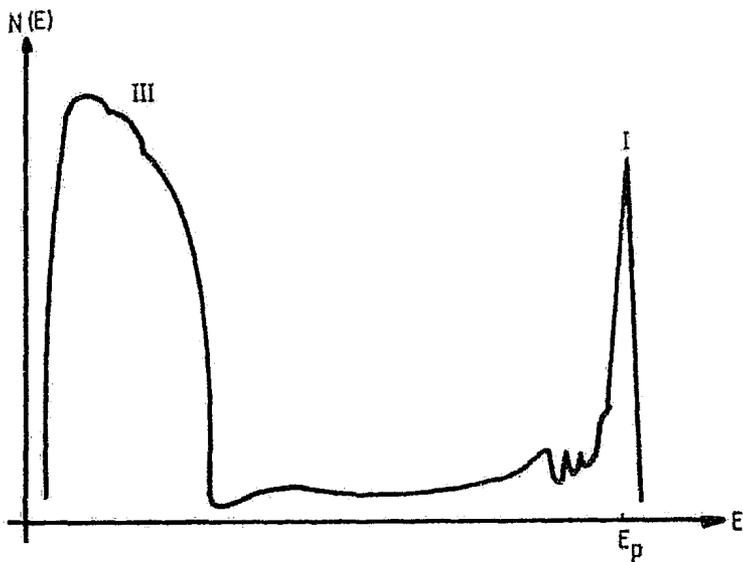


Fig. II.3.1 Curva de distribución de los electrones recoñitidos al ser bombardeado un cuerpo sólido con electrones de energía  $E_p$ .  $N(E)$  representa número de  $e^-$  de energía  $E$ .

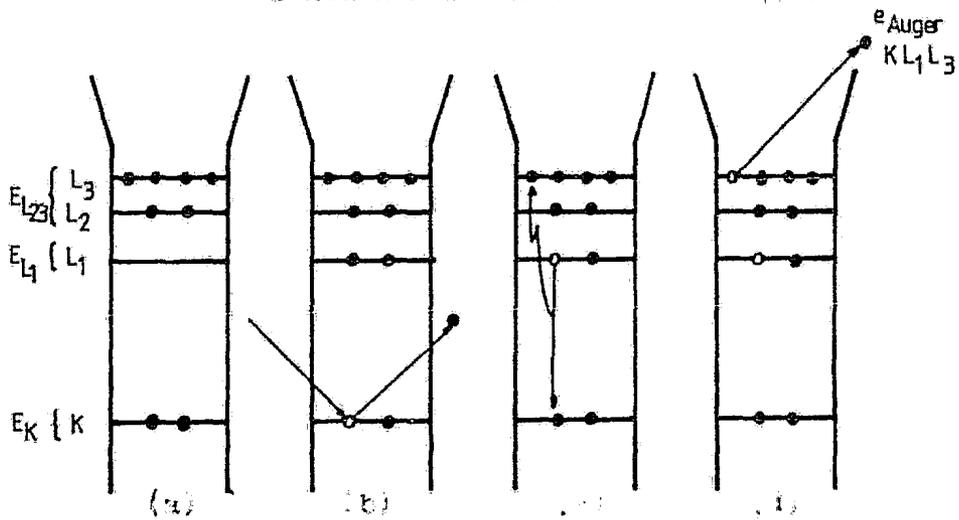


Fig. II.3.2 Esquematización del proceso Auger.

nan el nivel interno que alberga al hueco inicial y los dos niveles superiores que proporcionan el electrón desexcitador y arrancado. Inicialmente, por medio de radiación de algún tipo como electrones o rayos X, se ioniza algún nivel interno de un átomo (b en Fig. II.G.2). El ión formado tiene que desexcitarse por medio de la transición de un electrón de una capa superior al hueco inicial (c). La energía liberada en dicha transición,  $E_K - E_L$ , es utilizada en arrancar otro electrón que es emitido con una energía  $E_K - E_{L_1} - E_{L_3}$  (d). Puesto que las energías  $E_K$ ,  $E_{L_1}$  y  $E_{L_3}$  son características de cada elemento, debido a la naturaleza discreta de los niveles atómicos, la detección y medida de los electrones emitidos por dicho proceso permite deducir que elemento las originó. Conociendo las energías de enlace de los electrones de un átomo dado, es posible calcular la energía de los electrones Auger emitidos. De una manera semiempírica, la energía de un electrón Auger puede calcularse usando un diagrama de energía tal como el mostrado en la misma Fig. II. G.2, representando una transición  $KL_1L_3$ ; asimismo la energía de un electrón Auger,  $E_A$ , en la transición  $KL_1L_3$  puede aproximarse a

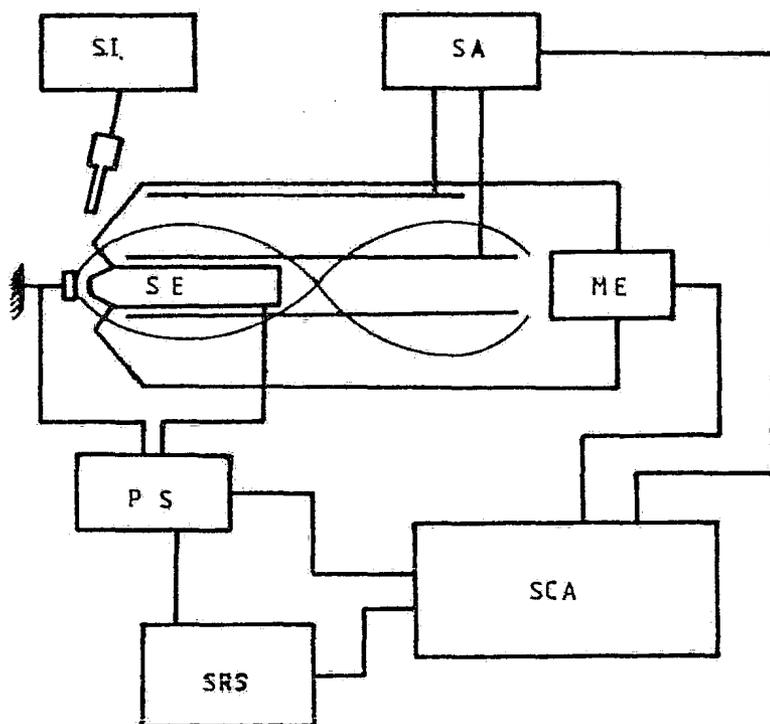
$$E_A \approx E_K - E_{L_1} - E_{L_3}$$

El hecho de que la energía del electrón Auger sea una cantidad fija, que depende exclusivamente del átomo que la produce, unido a que el recorrido libre medio de los electrones Auger en el sólido es de unos pocos  $\text{\AA}$  (10 a 20  $\text{\AA}$ )

para las energías típicas de 100 a 3000 eV, es el que convierte a la espectroscopía Auger en una técnica ideal para el estudio de las superficies sólidas.

La espectroscopía de electrones Auger encuentra actualmente un gran campo de trabajo en las investigaciones relacionadas con la ciencia de los materiales. Su aplicación a problemas metalúrgicos, investigación de materiales y sus aplicaciones analíticas en los estudios superficiales, han sido objeto de numerosas publicaciones. Otras incluyen investigaciones sobre la pureza de superficies metálicas, la difusión y segregación superficiales, adsorción de gases, catálisis y envenenamiento de catalizadores, estudios de oxidación y corrosión, etc.

En muchas investigaciones resulta útil obtener información precisa de la distribución elemental en función de la profundidad del sólido. El espesor de una capa superficial o bien, la presencia de partículas contaminantes en una interfase suelen ser factores críticos que determinan el comportamiento de los materiales. En tales casos, el análisis de la delgada capa Auger puede ser la clave para lograr la caracterización de tales materiales. Para llevar a cabo el análisis de dicha capa se combina el "sputtering" de iones con AES. El resultado es un perfil de concentración en profundidad para cada especie presente, el cual suele ser de fácil comprensión y permite añadir la tercera dimensión a la técnica superficial. El perfil puede ser gráf



II...3) Equipo experimental utilizado en el análisis de espectros Auger. (Ver texto).

cado como amplitudes de los picos contra profundidad, o pueden aplicarse factores sensitivos para producir un gráfico de concentraciones atómicas contra profundidad.

En la Fig. II.G.3 se presenta un esquema del montaje del equipo utilizado en el análisis de espectros Auger. El significado de las siglas utilizadas en esa figura se dan a continuación:

- SI : Sistema de Cañón de Iones
- SE : Sistema de Cañón de Electrones
- ME : Multiplicador Electrónico
- SA : Sistema Analizador
- PS : Procesador de Señales
- SCA: Sistema de Cómputo de Análisis
- SRS: Sistema de Registro de las Señales.

## ***11.H) Sputtering: Técnica de Deposición al Vacío*** (Ref.27)

La formación de capas conductoras por el método de "Sputtering" resulta ser superior a la técnica de evaporación al vacío sobre todo en lo que se refiere a muestras que presentan una marcada topografía.

En la técnica de "Sputtering" se crea una diferencia de potencial entre un ánodo (13 en Fig. III.B.2 ) y un cátodo (a en Fig. III.B.1 ), este último constituido por una placa de metal (1 en Fig. III.B.1 ). La cámara en la cual se lleva a cabo el proceso contiene una atmósfera de aire, o idealmente, de argón, a una presión que va desde 0.05 a 0.2 mbar., de tal forma que los iones de gas entre los dos electrodos se aceleran en la dirección del cátodo, chocan contra éste y "arrancan" átomos del metal (e.g. placa de oro).

Debido a las repetidas colisiones con las moléculas del gas, los átomos del metal arrancado son deflectados muchas veces; como resultado se observa un plasma difuso de átomos de metal, el cual se deposita en la superficie anódica donde se coloca la muestra a recubrir. De esta forma los átomos de metal alcanzan la placa en todas direcciones, depositándose sobre la misma una capa delgada de metal de una buena conductancia, aún en el caso de superficies muy rugosas.

El espesor de la capa es función de la corriente de emisión aplicada, del tiempo de "sputtering" y de la distancia entre el ánodo y el cátodo, los cuales son parámetros que pueden controlarse fácilmente.

## ***CAPITULO III***

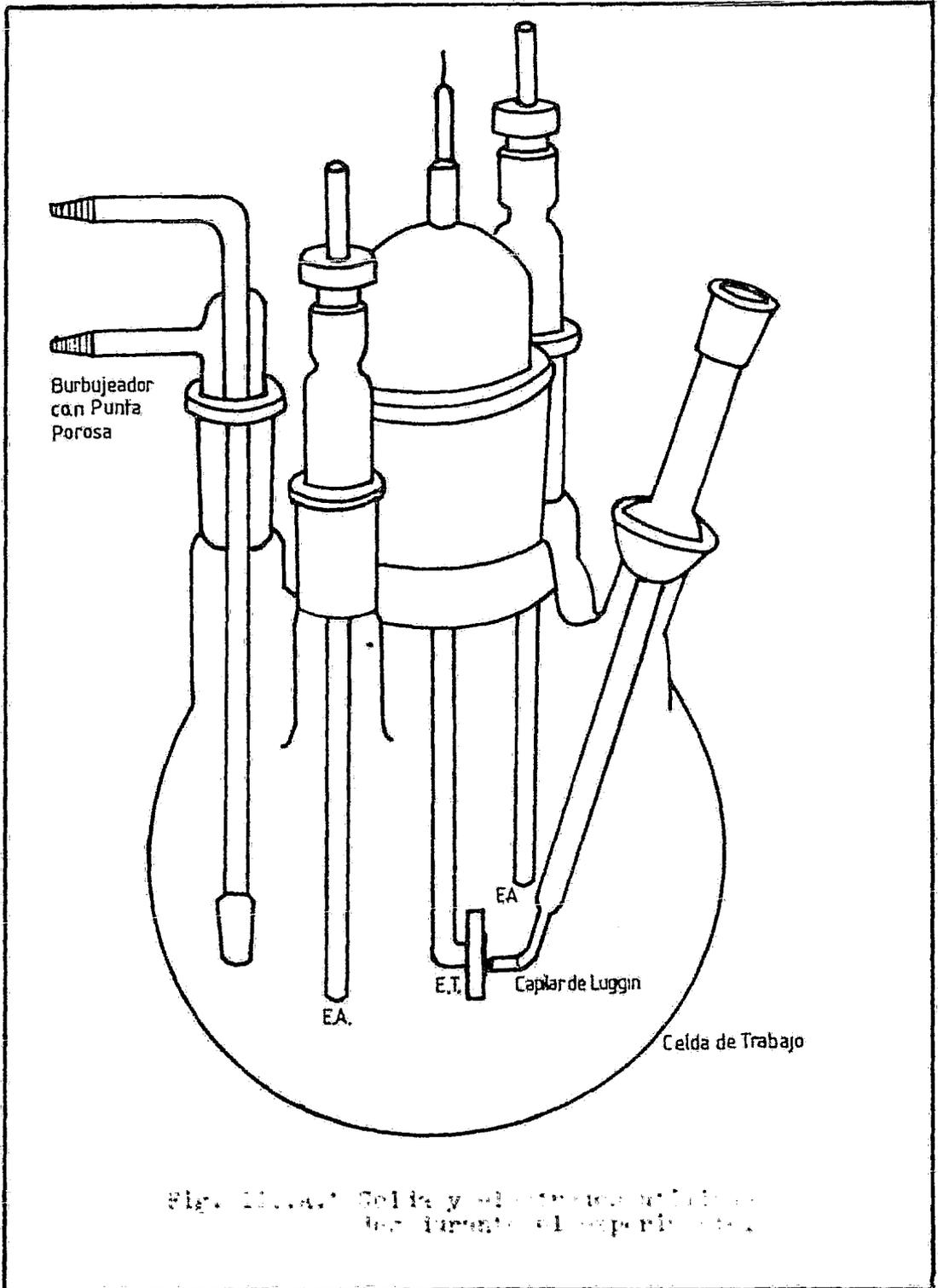
### ***DESCRIPCION DEL EQUIPO UTILIZADO Y DE LAS TECNICAS EMPLEADAS***

### ***III.A) Celda de Trabajo y Electrodo***

El diseño de la celda con la cual se trabajó es - el mostrado en la Fig.III.A.1 . El recipiente consistía de un matraz de un litro de capacidad con 5 bocas, 4 de las - cuales se utilizaban para introducir los 3 electrodos mencionados en las páginas 61 a 66 , los cuales se describen a continuación:

a) electrodos de trabajo: se trabajó con 5 tipos distintos de electrodos: de paladio (Pd), de oro (Au), y 3 de paladio recubiertos de oro, siendo los materiales utilizados de alta pureza (Johnson-Matthey).

Los electrodos de Pd y Au consistían de láminas - de estos metales montadas sobre un armazón de resina de tal forma que sólo se observaba una cara de 1 y 0.0314 cm<sup>2</sup> de á



rea respectivamente. Los electrodos así montados se pulían con alúmina de 5.0 y 1.0  $\mu$  y posteriormente se lavaban con agua destilada.

Los electrodos de paladio recubiertos con oro se hicieron depositando una capa de oro que variaba desde 500 hasta 900 Å según se requiriera, sobre un electrodo de Pd - previamente pulido, lavado y secado. Para tal efecto se utilizó la técnica conocida como Sputtering (ver página 92 ). Los electrodos así tratados se dividían en 3 clases: electrodos con los que se trabajaba inmediatamente después de haberlos recubierto (electrodos Pd-Au I); electrodos con los que se trabajaba después de varios días de haber depositado la capa de oro (electrodos Pd-Au II); y electrodos Pd-Au III que eran aquellos con que se trabajaba en voltametría cíclica por más de 600 ciclos lo que causaba que la capa de oro se desprendiera (ver página 118 ).

b) electrodo de referencia: era el de calomel saturado; en este trabajo todos los potenciales están referidos a este electrodo mientras no se indique lo contrario. Para minimizar la caída  $iR$  de la solución, se utilizó un capilar de Luggin colocado en la punta de este electrodo, como puede observarse en la Fig. III.A.1 .

c) electrodo auxiliar: consistía de 2 barras de grafito de aproximadamente 22  $\text{cm}^2$  de área superficial, una enfrente de la otra a ambos lados del electrodo de trabajo con el fin -

de mantener simétricas las líneas de corriente y el gradiente de potencial en la solución.

El electrolito utilizado en todas las experiencias fue una solución de  $H_2SO_4$  1M, utilizándose en su elaboración ácido sulfúrico p.a. 95-97% (MERK, S.A.) y agua destilada libre de cloruros. La temperatura a la cual se efectuaron las experiencias fue la ambiental (  $25^{\circ}C$  ).

En el lado opuesto al electrodo de referencia, se hallaba un burbujeador con punta porosa, por medio del cual se introducía  $N_2$  a la solución para desplazar el  $O_2$  existente en ella.

### ***III.B) Técnica Operacional del Equipo de Sputtering***

Fotografías del equipo se muestran en la Fig. III. B.1 y III.B.2. En todas las experiencias el cátodo (a en Fig. III.B.1) estaba constituido por una lámina de oro. En la cámara (2 en Fig. III.B.1) se introducía el electrodo de Pd - el que se colocaba sobre el portamuestras (13 en Fig. III.B. 2); se cerraba la cámara y se escogían los parámetros necesarios para recubrir el electrodo con una capa de oro de - 500 o 900 Å de espesor de acuerdo con gráficas propias del equipo: distancia entre la muestra y el cátodo (3 en Fig. - III.B.1): 40 o 50 mm. ; tiempo de "sputtering" (2 en Fig. III.B.2): 2.75 o 2.0 min. ; e intensidad de corriente requerida (4 en Fig. III.B.2): ~35 mA, lo cual equivalía a una diferencia de potencial entre los electrodos de 220 V (10

en Fig. III.B.2).

Se hacía circular agua por el equipo para evitar un aumento considerable de temperatura (c en Fig. III.B.1). Una vez cerrada la cámara se hacía vacío en la misma haciendo uso de una bomba Pfeiffer hasta que el medidor de presión (3 en Fig. III.B.2) marcaba 0.1 mbar. Después se llenaba la cámara con argón abriendo al máximo la válvula 11 (Fig. III.B.2), y al cabo de 5 segundos se cerraba ésta y se ajustaba la presión a 0.05 mbar. De esta forma la cámara quedaba lista. Al presionar START (6 en Fig. III.B.2) daba comienzo el proceso de "sputtering". Una vez concluido, se venteaba la cámara desconectando la bomba (8 en Fig. III.B.2) y presionando MAINS (9 en Fig. III.B.2) para permitir la entrada de aire. Al sacar la muestra, la cara superior de la misma se observaba totalmente recubierta por una capa de oro.

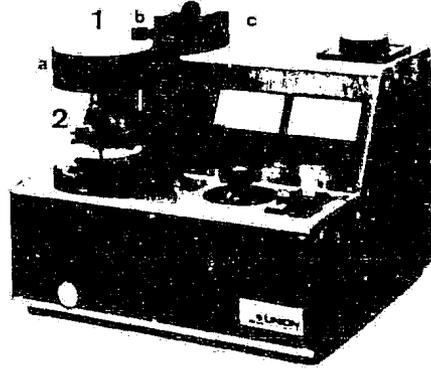


Fig. III.B.1 Equipo de Sputtering

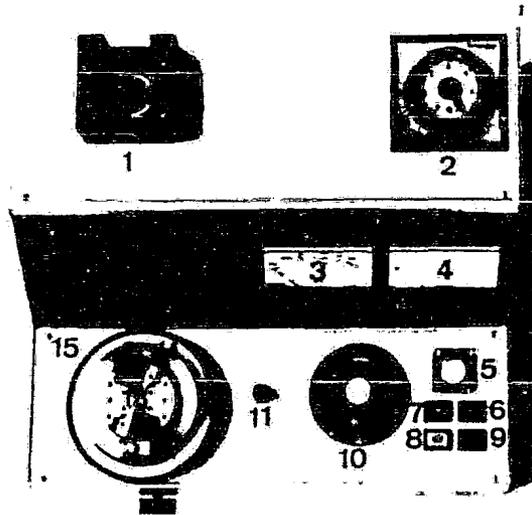


Fig. III.B.2 Equipo de Sputtering

### ***III.C) Técnica Operacional del Equipo de Voltametría Cíclica***

El equipo utilizado consistía de un Potenciostato-Galvanostato PARC-173 al cual se le acopló un Programador Universal PARC-175 y un Registrador PARC-RE0073. Fotografías de los equipos se muestran en las Figs. III.C.1 y III.C.2 .

Las salidas de los electrodos se señalan con los números 1 y 2 en la Fig. III.C.1 . Mediante 3, 4 y 5 (III.C.1) se podía llevar control de la variación de la intensidad de corriente y del potencial. La programación del potencial se hacía con 1, 2, 3 y 4 (III.C.2) y 5, 6, 7 y 8 (III.C.2) permitían escoger el tipo de operación y la velocidad de barrido.

Una vez conectados los electrodos, se controlaba

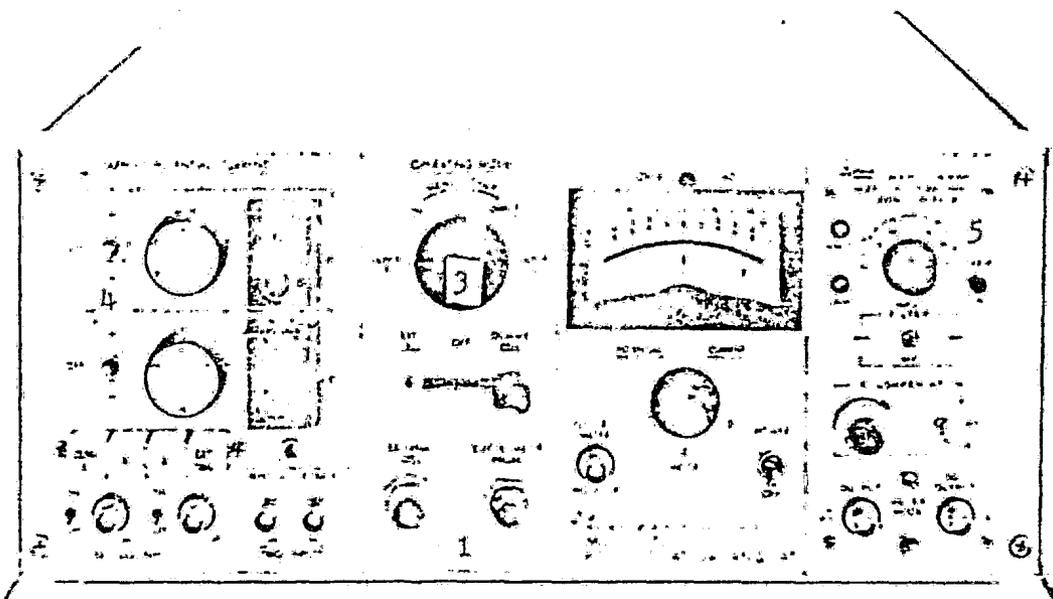


Fig. III.C.1

Potentiostato-Galvanostato

OSTAT

III-2

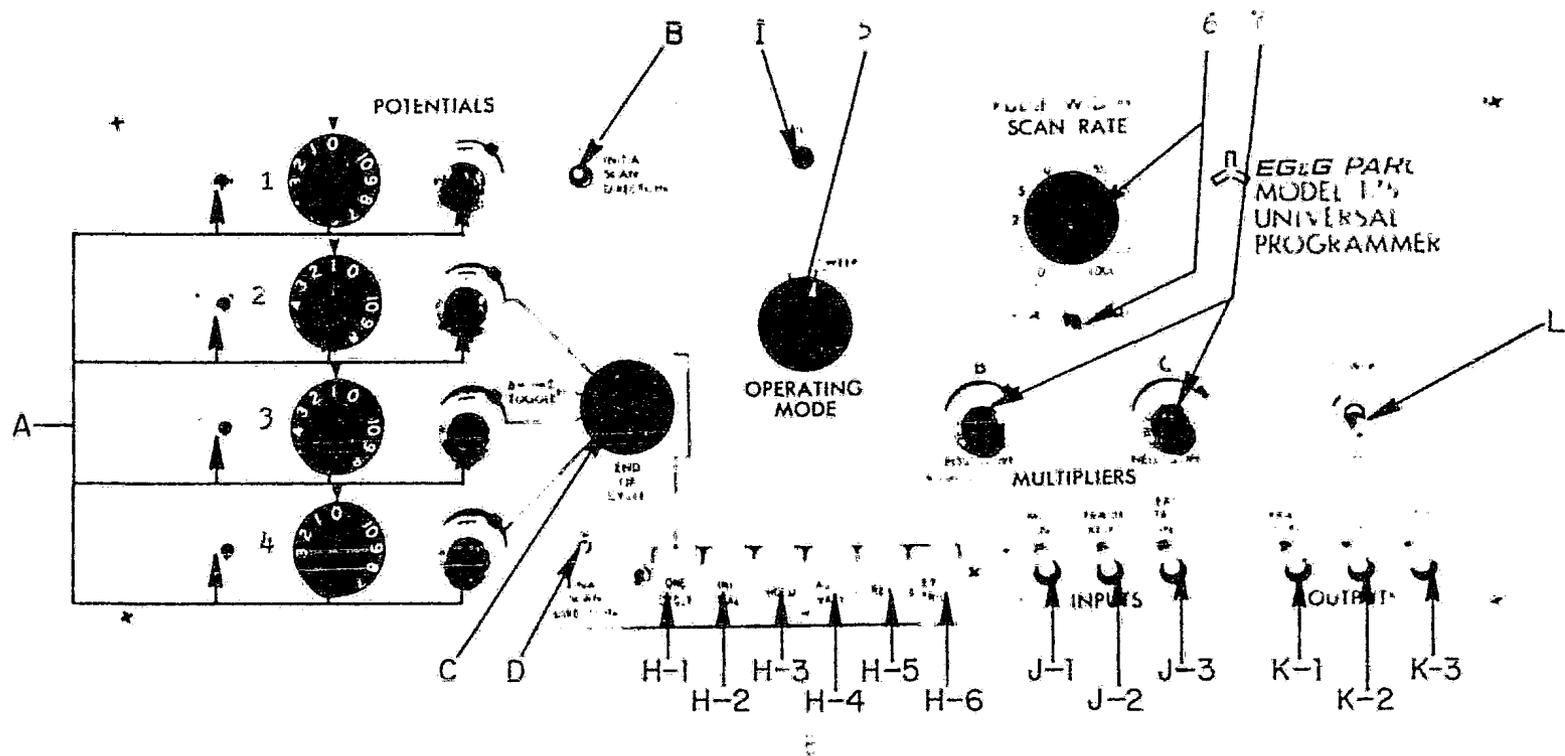


FIG. III.3.2 MODEL 175 UNIVERSAL PROGRAMMER

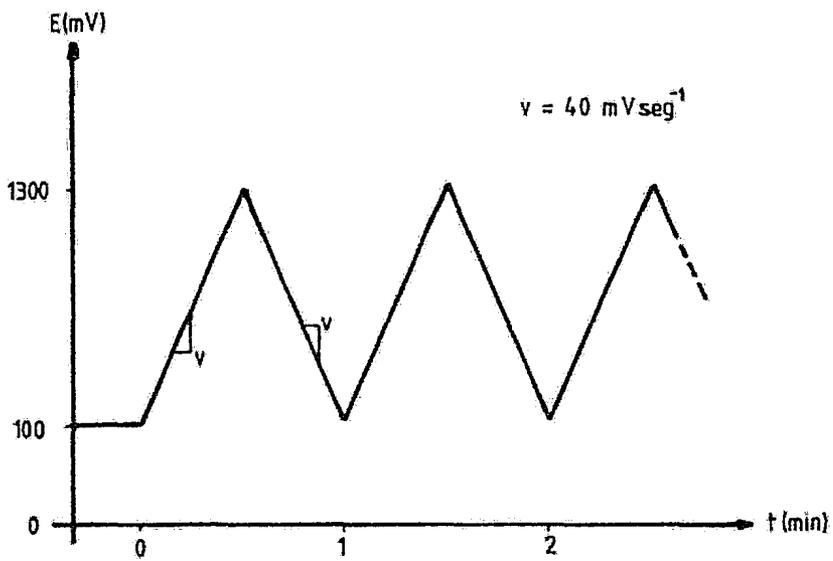


Fig.III.C.3 Perturbación aplicada al electrodo de trabajo.

la entrada de su señal al equipo con 6 (III.C.1). El barrido potenciométrico en todas las experiencias correspondía a la perturbación mostrada en la Fig. III.C.3 . El límite inferior se escogió en 100 mV para evitar la adsorción de hidrógeno en los electrodos. La velocidad de barrido se fijó en  $40 \text{ mV seg}^{-1}$  únicamente con fines comparativos (ver Ref. 28 ).

Las curvas  $i$  vs.  $E$  se obtenían mediante un Registrador X-Y y corresponden a las mostradas en las Figs. V.A.1 , V.A:2 y V.A.3 (pags. 115, 116 y 117).

### ***III.D) Técnica Operacional del Equipo de Diagramas de Tafel***

Los datos para el trazo de los diagramas de Tafel se obtuvieron con el Potenciostato-Galvanostato descrito en la página 102. Para ello se fijaba el potencial con 7 (Fig. III.C.1) estando el botón A presionado y se esperaba 1 minuto al cabo del cual se leía en 4 la intensidad de corriente correspondiente al potencial fijado. Una vez obtenido el valor de intensidad, se aumentaba el potencial en 30 mV repitiéndose la operación hasta obtener datos suficientes para el trazo de las curvas. Los rangos de potenciales en los que se trabajó pueden verificarse para cada caso en las tablas V.B.1 , V.B.2, V.B.3 y V.B.4 (Págs. 119 y 120).

### ***III.E) Técnica Operacional del Equipo de Curvas Catódicas de Carga***

Los equipos empleados fueron un Potenciostato-Galvanostato (ver página 102) y un Registrador LIN SEIS. El primer paso consistía en aplicar un potencial al electrodo de trabajo por espacio de 1 minuto. Para ello se utilizaba 7 y 9 (Fig. III.C.1) en CONT E manteniendo A presionado. - Una vez concluido el tiempo fijado, se aplicaba una intensidad de corriente constante al sistema con 5, 8 y 9 en CONT I, manteniendo B presionado; al mismo tiempo se conectaba el Registrador habiendo fijado previamente la velocidad del pa pel en el cual se registraba la variación del potencial con el tiempo. Para mayores detalles de las condiciones de trabajo, ver las Figs. V.C.1, V.C.2 y V.C.3 (Págs. 123 y 124).

Los análisis de las muestras por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía Auger (AES) fueron realizados en diferentes laboratorios:

Rayos X : Departamento de Rayos X, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

SEM : Laboratorio Experimental de la Comisión de Fomento Minero, Tecamachalco, Edo. de México.

AES : Instituto de Física de la UNAM. Laboratorio de Ensenada, Ensenada B.C.

## *CAPITULO IV*

### *DESARROLLO EXPERIMENTAL*

El desarrollo experimental consistió de 6 partes:

a) Diagramas de Capa Superficial (Voltametría Cíclica) de los electrodos Pd, Au, Pd-Au I, Pd-Au II y Pd-Au III (ver página 97 ). Estos diagramas permiten analizar las características de electroсорción de cada elemento y compararlas - unas con otras.

b) Curvas de Tafel de los electrodos Pd, Au, Pd-Au I y Pd-Au II. Mediante los datos así obtenidos y junto con otros parámetros cinéticos es posible predecir el mecanismo de evolución del oxígeno y establecer la etapa controlante de dicho fenómeno, así como comparar sus comportamientos electrocatalíticos.

c) Curvas Catódicas de Carga de los electrodos Pd, Au y Pd-Au I. Permiten identificar los diferentes tipos de óxidos - formados, así como sus espesores.

Técnicas de Análisis:

d) Difracción de Rayos X de los electrodos Pd-Au I y Pd-Au II. Mediante este análisis es posible determinar la composición de las muestras y en forma comparativa, permite determinar las cantidades presentes de cada elemento.

e) SEM de los electrodos Pd, Au, Pd-Au II y Pd-Au III. Esta técnica permite un análisis cualitativo y una vista ampliada de su superficie.

f) AES de los electrodos Pd-Au II y Pd-Au III. Permite el análisis cualitativo y semicuantitativo superficial de las muestras así como la obtención de los diagramas de concentración en profundidad.

## *CAPITULO V*

### *RESULTADOS EXPERIMENTALES*

a) Diagramas de Capa Superficial (Voltametría Cíclica).

Las Figs. V.A.1 y V.A.2 muestran los voltamogramas o diagramas de capa superficial para el Pd y el Au, respectivamente. En estos diagramas pueden delimitarse 4 zonas que corresponden a diferentes fenómenos ocurridos en el sistema (ver Ref. 28 ):

Zonas  $I_{Pd}$  y  $I_{Au}$ : regidas por la transferencia de electrones; la intensidad detectada en estas zonas corresponde a los procesos no faradáticos de la doble capa.

Zonas  $II_{Pd}$  y  $II_{Au}$ : éstos y los picos subsecuentes son controlados por la difusión de las especies reaccionantes. Uno de los fenómenos relacionados con  $II_{Pd}$  y  $II_{Au}$  es la adsorción de oxígeno en la superficie del metal.

Fig.V.A.1 Diagrama de Capa Superficial del Pd, en  $H_2SO_4$  1 M.

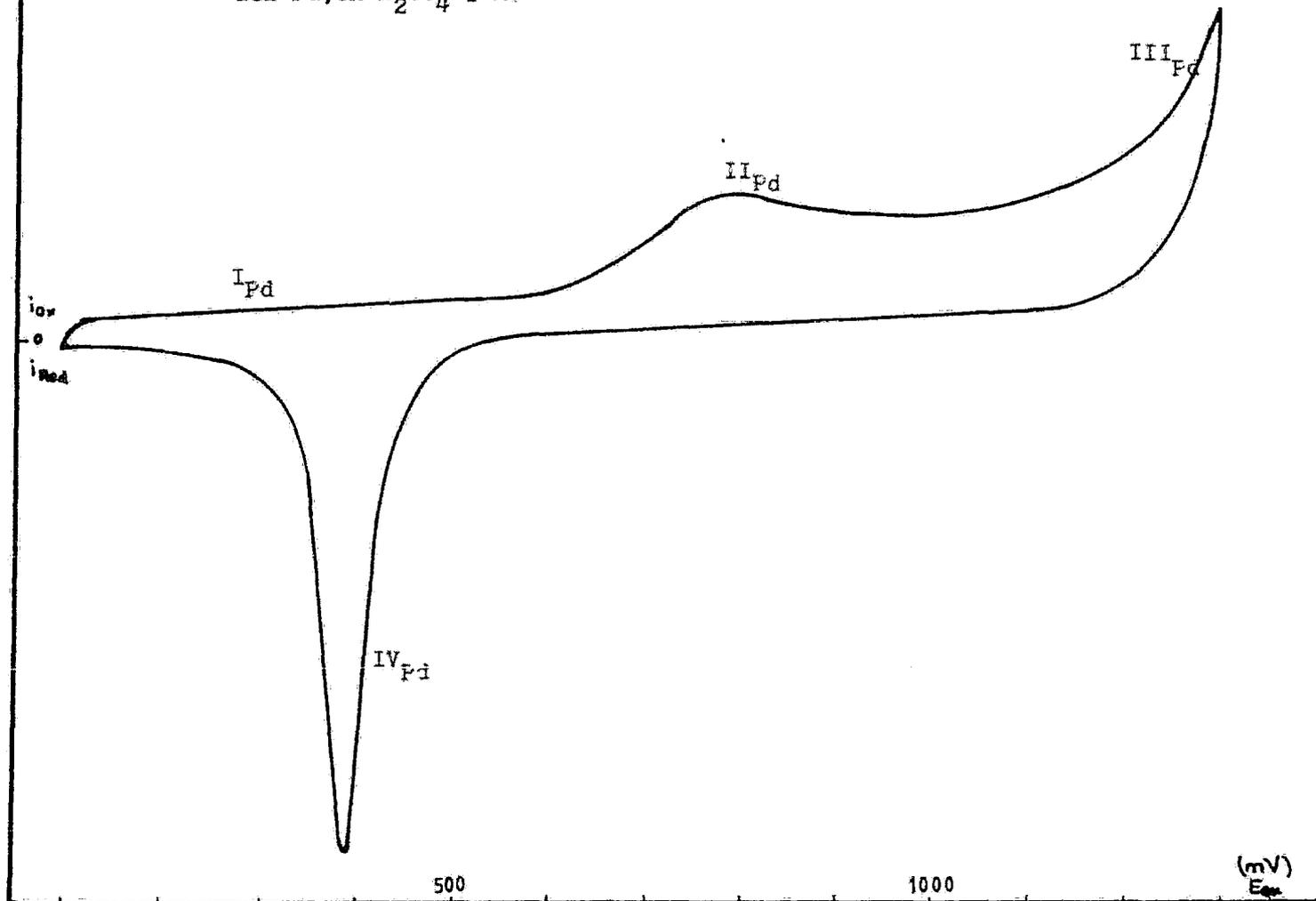


Fig. V.A.2 Diagrama de Capa Superficial  
del Au, en  $H_2SO_4$  1 M.

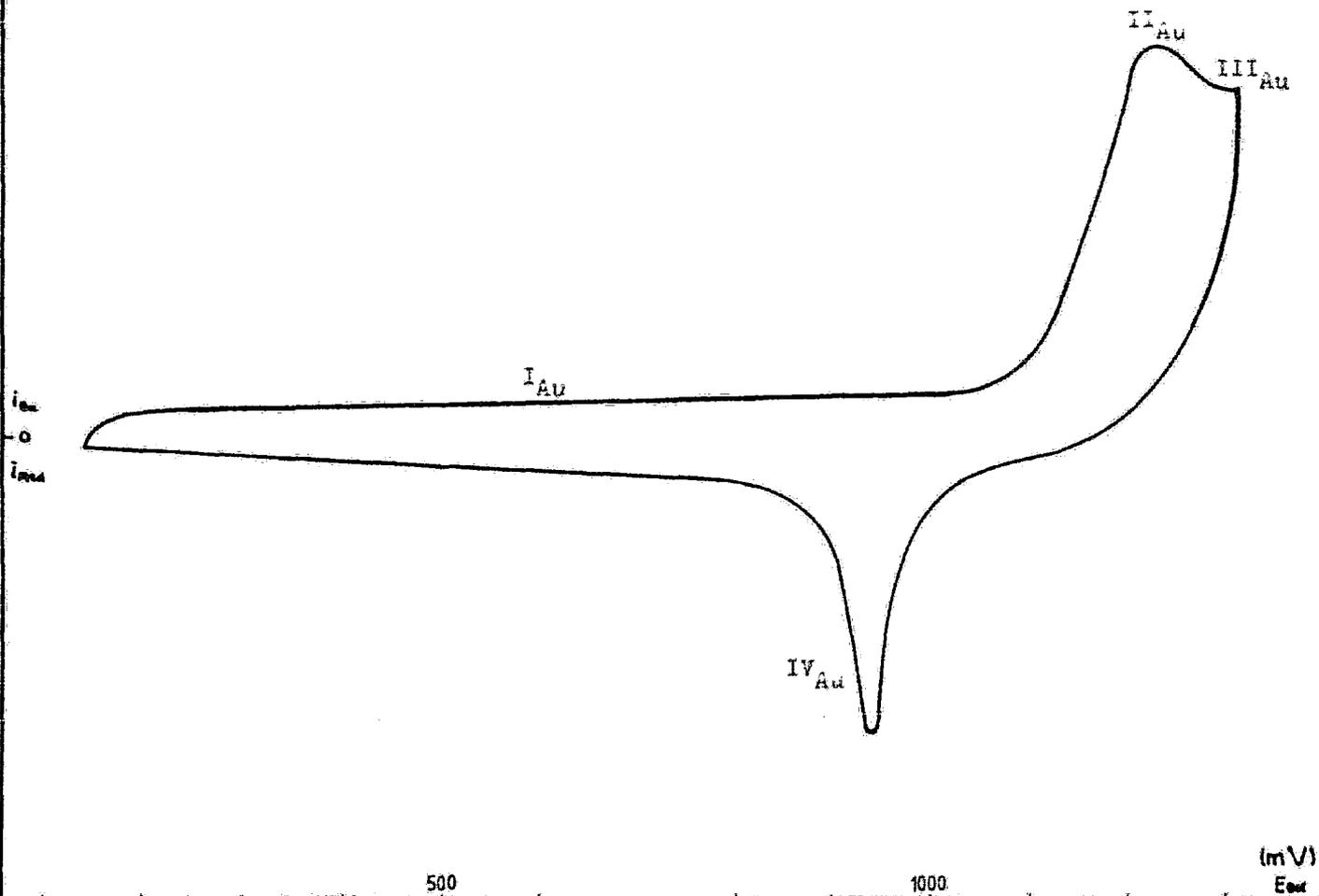
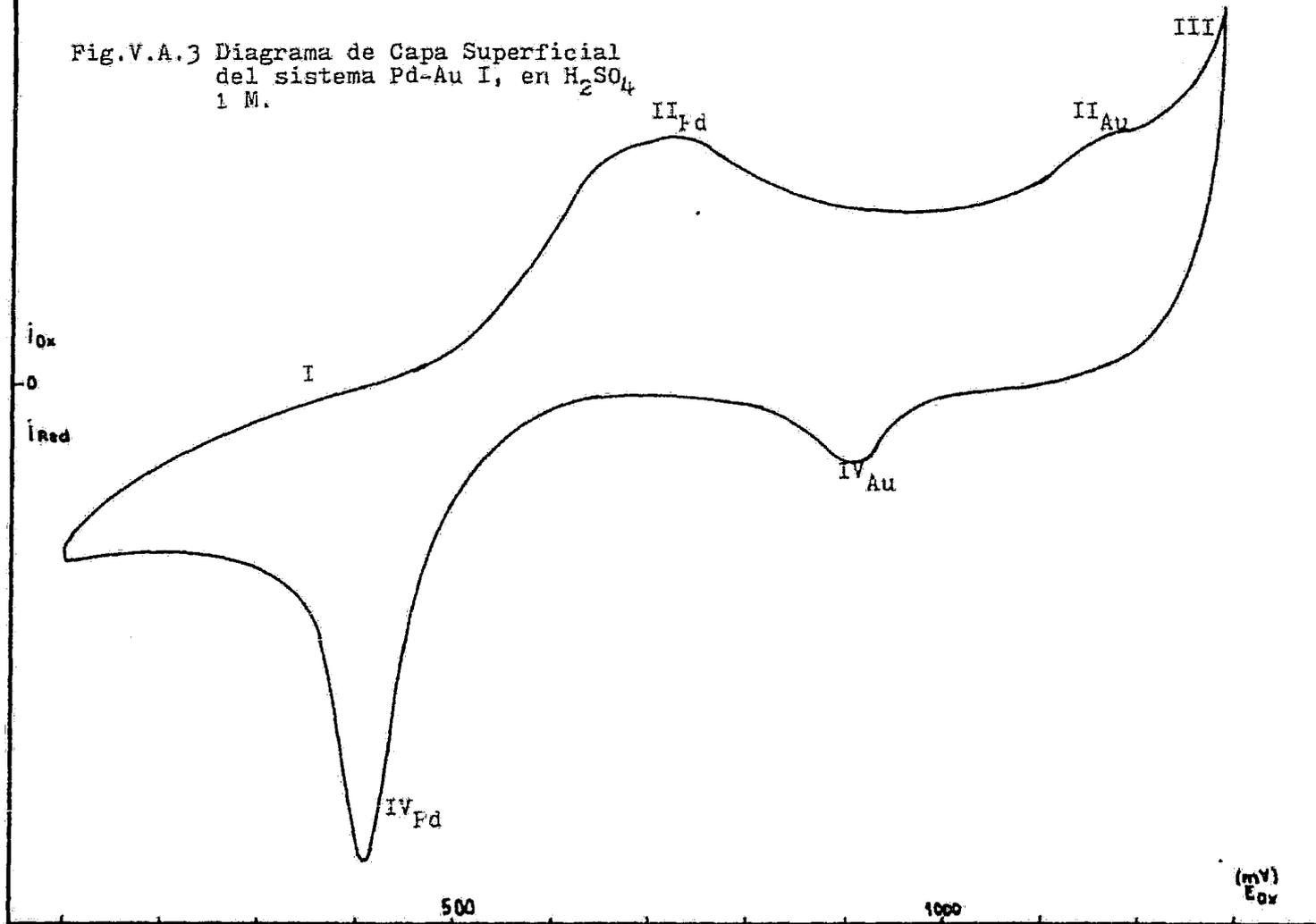


Fig.V.A.3 Diagrama de Capa Superficial  
del sistema Pd-Au I, en  $H_2SO_4$   
1 M.



Zonas  $III_{Pd}$  y  $III_{Au}$ : éstas zonas suelen asociarse con el fenómeno de evolución del oxígeno.

Zonas  $IV_{Pd}$  y  $IV_{Au}$ : El fenómeno relacionado con estos picos catódicos es la reducción y la consecuente desorción de la capa de oxígeno previamente adsorbida en las zonas  $II_{Pd}$  y  $II_{Au}$ .

El diagrama del electrodo Pd-Au I es el mostrado en la Fig. V.A.3 . En él pueden observarse las zonas características de los electrodos de Pd y Au individuales descritos en el párrafo anterior. Este mismo diagrama se obtenía aún después de someter al electrodo a más de 600 ciclos potenciométricos al cabo de los cuales se llegaba a observar que la capa de oro se había desprendido dejando a la vista una superficie libre de este elemento (electrodo Pd-Au III).

El mismo diagrama también se obtenía para el caso del electrodo Pd-Au II (ver página 97 ).

#### b) Diagramas de Tafel.

Los datos obtenidos para el trazo de los diagramas de Tafel de los cuatro electrodos se hallan recopilados en las Tablas V.B.1, V.B.2, V.B.3 y V.B.4. A partir de ellos fueron trazadas las rectas mostradas en la Fig. V.B.1 .

#### c) Curvas Catódicas de Carga.

En base a la técnica ya descrita (ver página 108) se obtuvieron las gráficas mostradas en las Figs. V.C.1, V.C.2 y V.C.3 . En las curvas del electrodo de Pd pueden dis-

Tabla V.B.1 Datos experimentales obtenidos para el trazo de la pendiente de Tafel del Pd.

E (V)	i (mA)	-log j	E (V)	i (mA)	-log j
1.12	0.0030	2.5229	1.35	0.070	1.1549
1.15	0.0030	2.5229	1.38	0.135	0.8697
1.17	0.0030	2.5229	1.41	0.25	0.6021
1.20	0.0032	2.4949	1.44	0.40	0.3979
1.22	0.0035	2.4559	1.47	0.54	0.2676
1.23	0.0036	2.4437	1.50	0.64	0.1938
1.26	0.0062	2.2076	1.53	0.90	0.0458
1.29	0.013	1.8861	1.56	1.10	-0.0414
1.32	0.031	1.5086	1.59	1.5	-0.1761

Tabla V.B.2 Datos experimentales obtenidos para el trazo de la pendiente de Tafel del Au.

E (V)	i (mA)	-log j	E (V)	i (mA)	-log j
1.41	0.000240	2.117	1.65	0.00165	1.280
1.44	0.000240	2.117	1.68	0.00298	1.023
1.47	0.000260	2.082	1.71	0.00515	0.785
1.50	0.000265	2.074	1.74	0.0087	0.558
1.53	0.000300	2.020	1.77	0.0153	0.312
1.56	0.000380	1.917	1.80	0.0300	0.020
1.59	0.000550	1.757	1.83	0.0775	-0.392
1.62	0.000935	1.526	1.86	0.305	-0.987

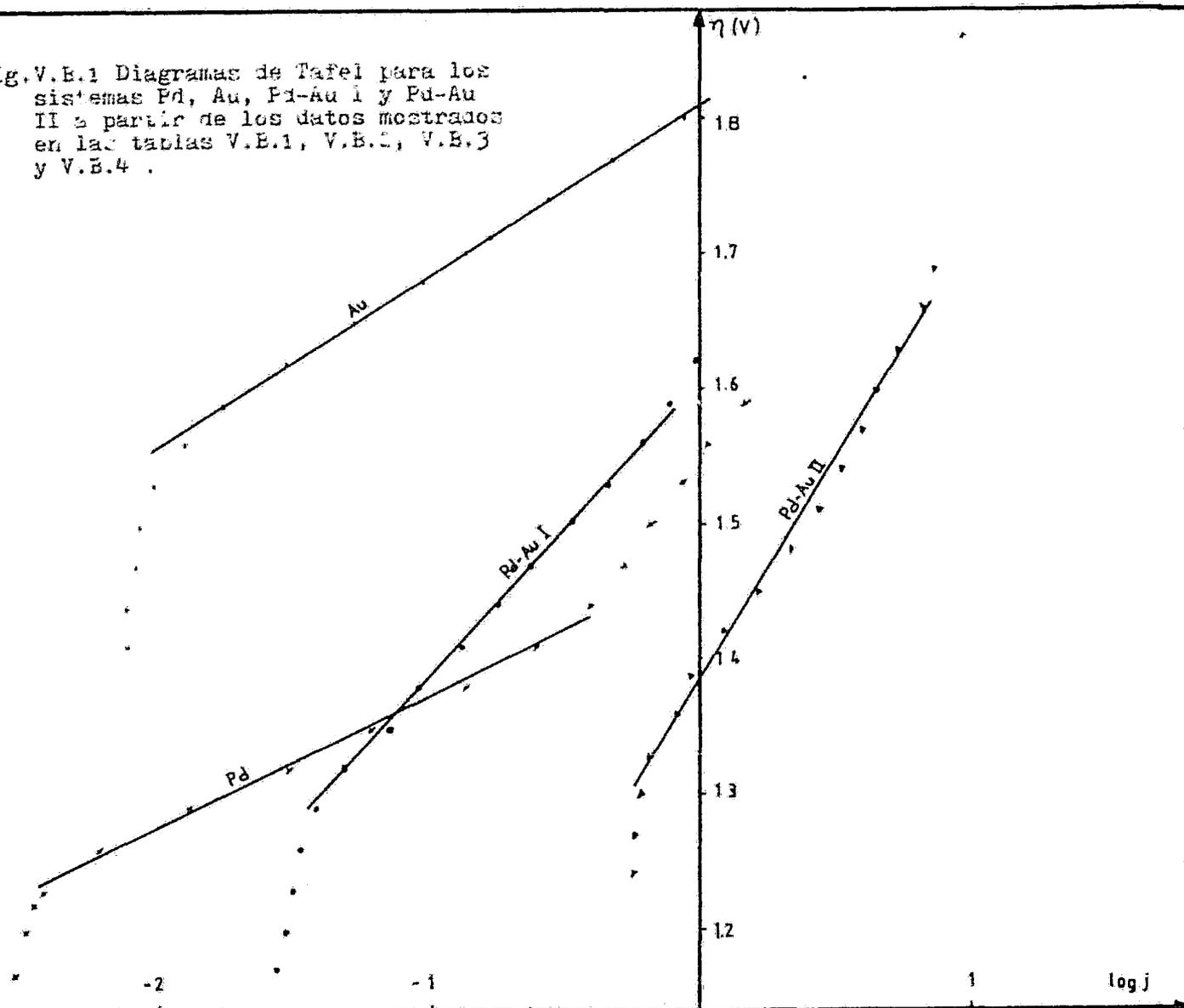
Tabla V.B.3 Datos experimentales obtenidos para el trazo de la pendiente - de Tafel del sistema Pd-Au I.

E (V)	i (mA)	-log j	E (V)	i (mA)	-log j
1.17	0.0270	1.569	1.41	0.130	0.886
1.20	0.0290	1.538	1.44	0.180	0.745
1.23	0.0300	1.523	1.47	0.250	0.602
1.26	0.0340	1.468	1.50	0.340	0.468
1.29	0.0390	1.409	1.53	0.460	0.337
1.32	0.0475	1.323	1.56	0.610	0.215
1.35	0.0620	1.207	1.59	0.780	0.108
1.38	0.0900	1.046	1.62	0.950	0.022

Tabla V.B.4 Datos experimentales obtenidos para el trazo de la pendiente - de Tafel del sistema Pd-Au II.

E (V)	i (mA)	-log j	E (V)	i (mA)	-log j
1.23	0.45	0.3464	1.53	2.5	-0.3979
1.26	0.46	0.3468	1.56	3.2	-0.5051
1.29	0.46	0.3468	1.59	3.9	-0.5911
1.32	0.54	0.2676	1.62	4.6	-0.6628
1.35	0.62	0.2076	1.65	5.0	-0.6990
1.38	0.74	0.1308	1.68	7.5	-0.8751
1.41	0.93	0.0315	1.71	11	-1.0414
1.44	1.15	-0.0607	1.73	23	-1.3617
1.47	1.50	-0.1761	1.76	39	-1.5911
1.50	2.00	-0.3010	1.79	58	-1.7634

Fig.V.B.1 Diagramas de Tafel para los sistemas Pd, Au, Pt-Au I y Pd-Au II a partir de los datos mostrados en las tablas V.B.1, V.B.2, V.B.3 y V.B.4 .



tinguirse 2 ondas; en base al potencial en el cual aparecen, es posible asociar dichas ondas a la reducción del  $\text{PdO}_2$  (800 a 1000 mV) y a la reducción del PdO (400 mV) tal como se indica en la misma figura.

La Fig. V.C.2 presenta la Curva Catódica de Carga para el electrodo de Au en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $25^\circ\text{C}$  polarizada anódicamente a 1700 mV durante un minuto. En esta curva puede observarse la formación de 1 onda, la cual se supone debida a la reducción del  $\text{Au}_2\text{O}_3$  formado durante el tratamiento potencioestático. (Ver Capítulo VI).

Para el caso de la curva obtenida para el electrodo Pd-Au I se observan 3 ondas. En vista de que los potenciales de reducción del  $\text{PdO}_2$  y  $\text{Au}_2\text{O}_3$  son muy similares, el primero de los saltos se supuso correspondía a la reducción conjunta de estas dos especies, el segundo escalón a la del PdO, y el tercero, a la del  $\text{PdO}_3$  (ver Capítulo VI).

Estas mismas gráficas permitieron también comparar el espesor de las películas de óxido formadas. Para ello y de acuerdo a la teoría expuesta en las páginas 76 a la 81 es necesario conocer el tiempo invertido en el proceso de reducción de la película pasivante. Esto se hizo tal como se muestra en la Fig. V.C.4. Conociendo la intensidad aplicada durante el proceso galvanostático en cada caso (ver diagramas correspondientes), fue posible obtener el valor de la carga asociada al proceso de reducción. Dado que las estructuras cristalinas del Pd y del Au son las mismas (C.

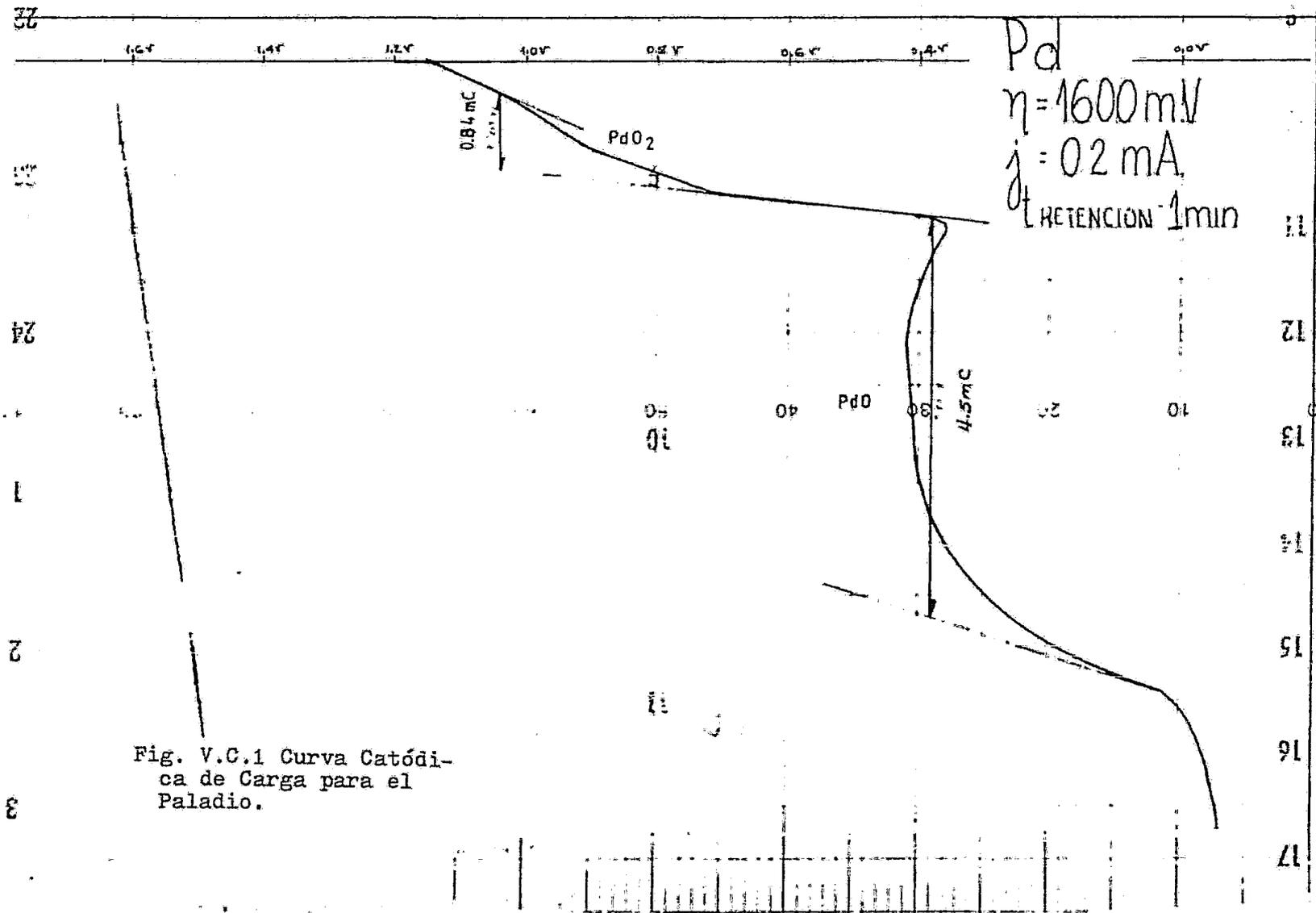


Fig. V.C.1 Curva Catódica de Carga para el Paladio.

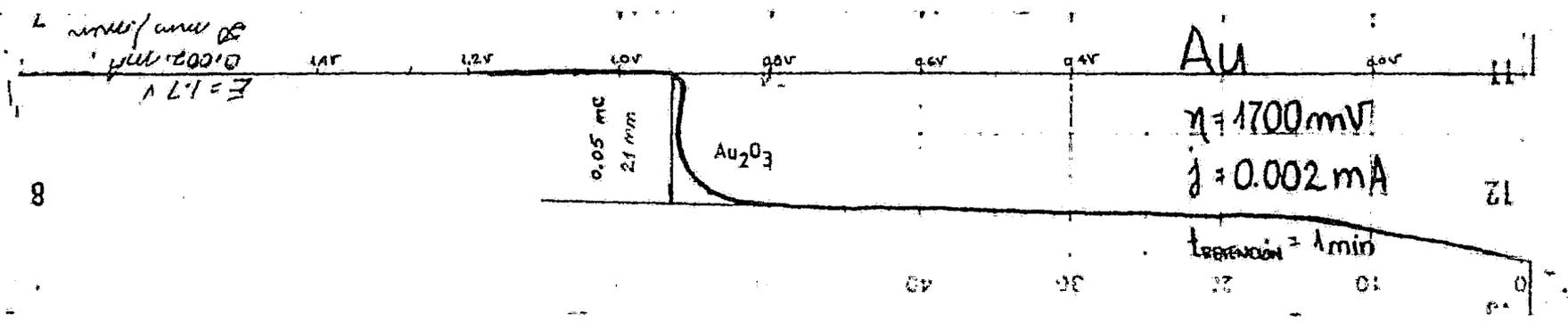
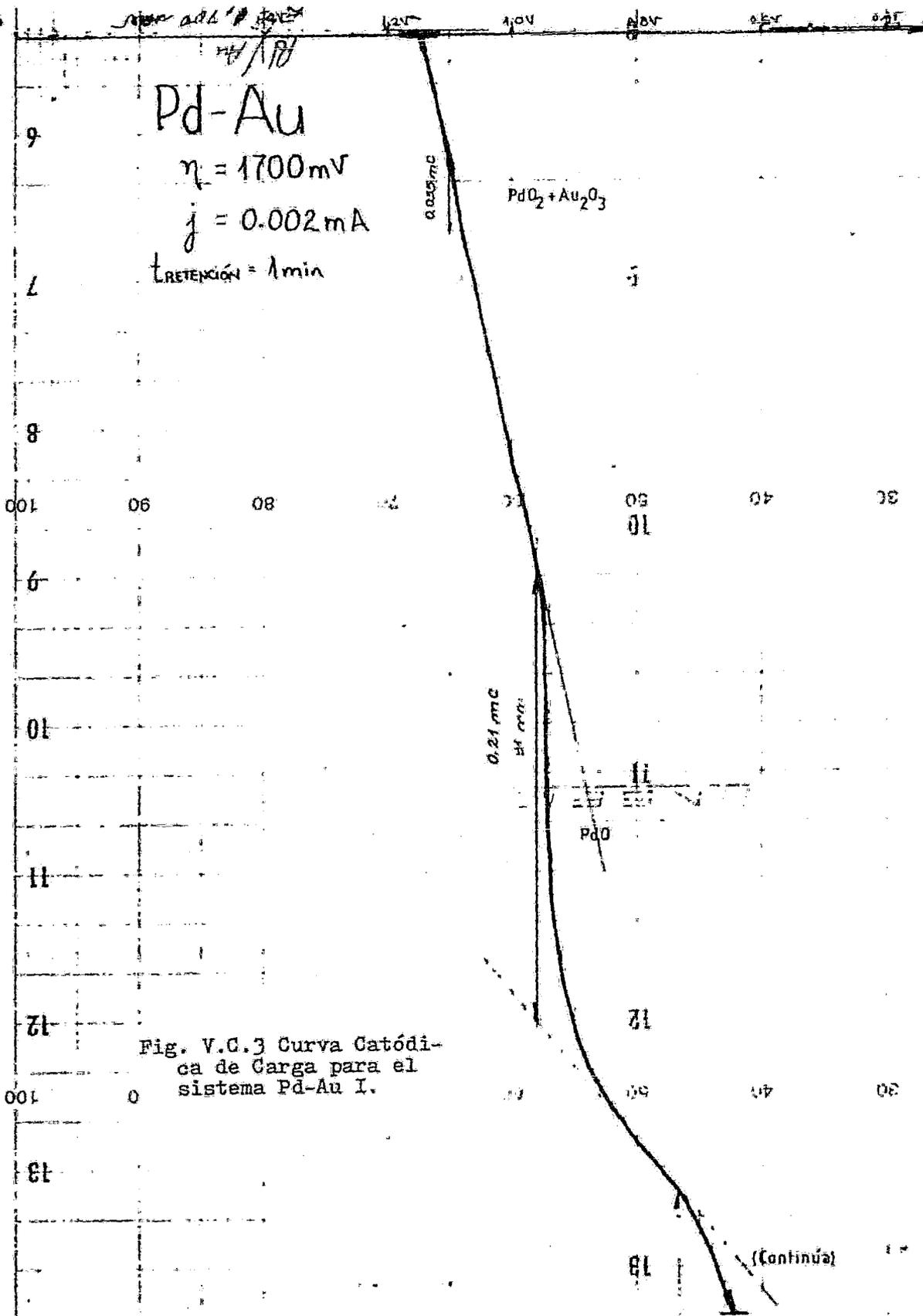


Fig. V.C.2 Curva Catódica de Carga para el Oro.



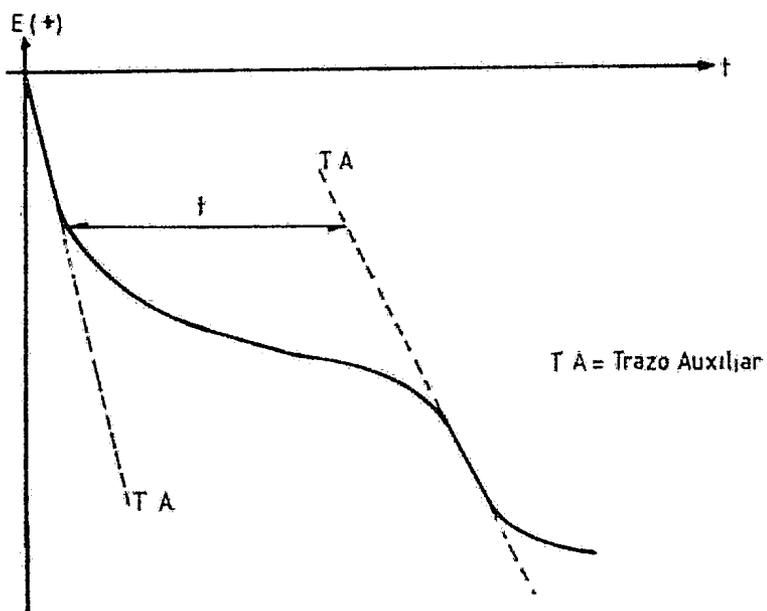


Fig.V.3.4 Método para determinar el tiempo invertido en el proceso de reducción de la película pasivante en el método de Curvas Catódicas de Carga. (Ref. 29).

Centrada en las C aras, Ref. 44 ), y dado que las cargas asociadas a cada proceso son directamente proporcionales al espesor de las películas formadas, se tomó la carga asociada a cada proceso como una medida del espesor de las capas de óxidos formadas.

Técnicas de Análisis:

d) Difracción de Rayos X.

Las señales de los picos obtenidos de los electrodos de Pd-Au I y Pd-Au II se encuentran en la Tabla V.D.1 al lado de la cual se anotó su interpretación. Para mayor información sobre esta técnica de análisis consultese libros especializados.

e) SEM.

Los resultados obtenidos de este análisis son las fotografías mostradas en las Figs. V.E.1 y V.E.2 .

La Fig. V.E.2 correspondiente al sistema Pd-Au III muestra dos regiones bien definidas; la más brillante o región "a", corresponde a las zonas donde aún existía oro detectable a simple vista; las regiones más oscuras o región "b", eran las zonas de las cuales el oro se había desprendido (ver página 97 ).

f) AES.

Todas las experiencias se realizaron a una presión de  $3 \times 10^{-10}$  torr.

La Fig. V.F.1 muestra el análisis Auger de la su-

Tabla V.D.1 Señales de los picos obtenidos en la Difracción de Rayos X para los - electrodos Pd-Au I y Pd-Au II.

Electrodo Pd-Au I	Electrodo Pd-Au II	Interpretación
2.29	2.29	Au
2.20	2.19	Pd
1.91	1.90	sobreposición de Pd y Au
1.49		Au
1.36	1.36	Pd

Scanning  
in mode

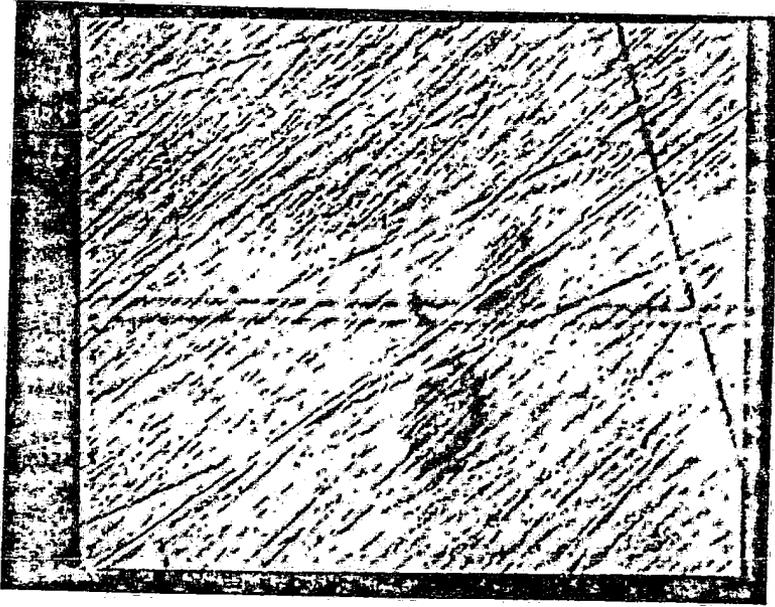


Fig 1

Fig. 4

Fig.V.E.1 sistema Pd-Au II (SEM)



F02

Fig. 11

Fig. V.E.2 Sistema Pd-Au III (SEM).  
Región (a) o brillante: con  
capa de oro visible; Región  
(b) u oscura, sin oro.

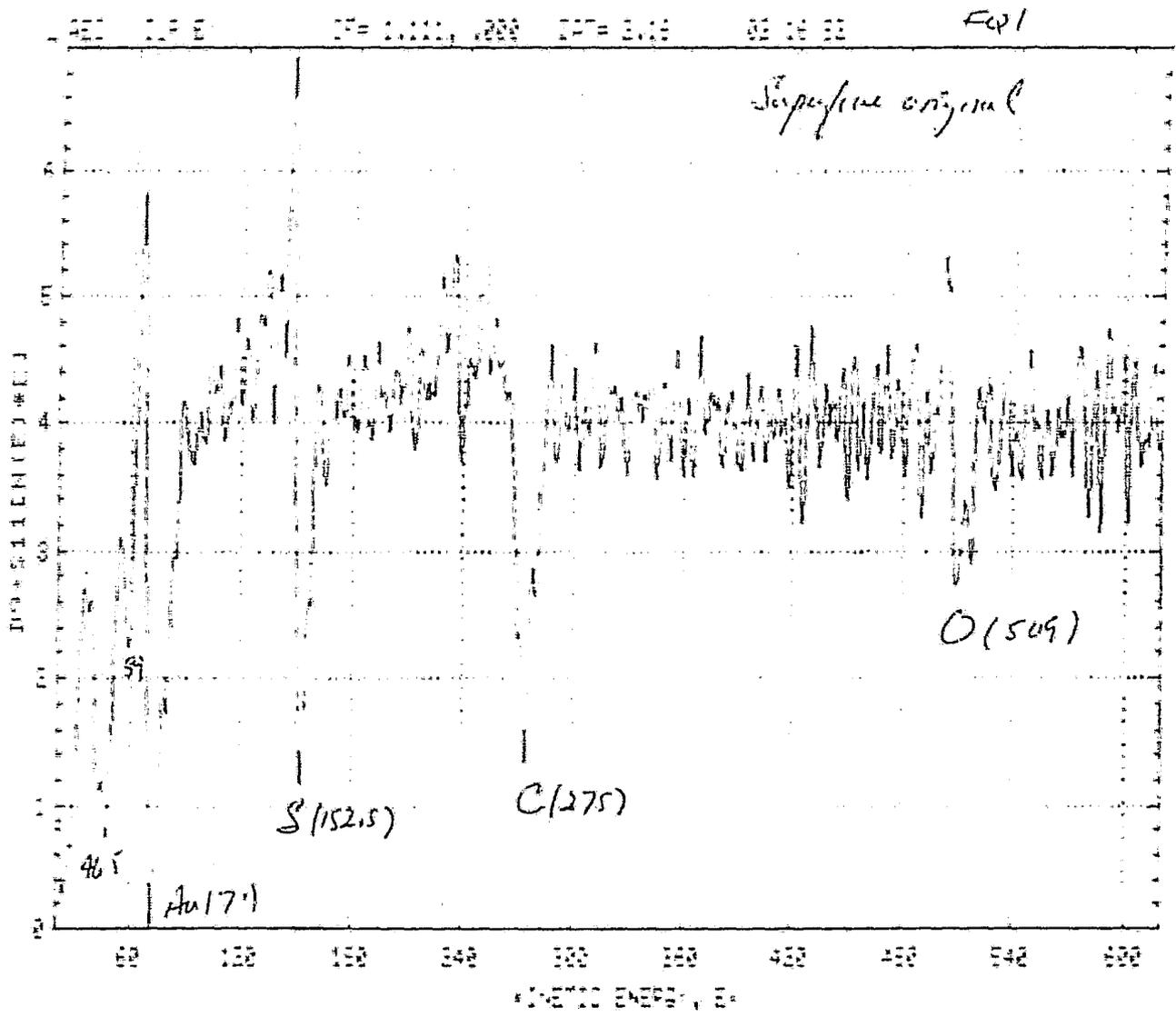
perficie original de la muestra Pd-Au II utilizando un haz de electrones de 3KV, 15 mA, resolución 0.7%. Presenta picos correspondientes a Au, S, C y O.

Sobre esta misma muestra (Pd-Au II) se hizo un "cráter" con iones argón de 4 KV a una presión parcial de argón de  $1.10 \times 10^{-8}$  torr. La imagen del cráter ampliada (124X) se observa en la Fig. V.F.2 . La región oscura en el centro (región a) es la parte más profunda y corresponde al sustrato (Pd) como se muestra en el correspondiente espectro Auger (Fig. V.F.3). La pared del cráter (región b) muestra sólo los picos correspondientes a Au como se ve en la Fig. V.F.4 .

La Fig. V.F.5 muestra las intensidades relativas (pico-pico) de las señales Auger de Au y Pd como función del tiempo de erosión iónica (sputtering), en la cual se puede observar una interfase bien definida (cruce de las líneas).

Respecto a la muestra Pd-Au III, los resultados obtenidos fueron los siguientes. De la región b (Fig. V.E.2) se obtuvo el espectro mostrado en la Fig. V.F.6 en donde pueden observarse los picos correspondientes a Pd, S, C y algo de O. Al analizarse la parte brillante (región a, Fig. V.E.2) se encontró un incremento apreciable de las señales de Pd y S así como una disminución del pico de C y la desaparición del O; además hay indicios de un pico correspondiente a la señal de Au; (Fig.V.F.7).

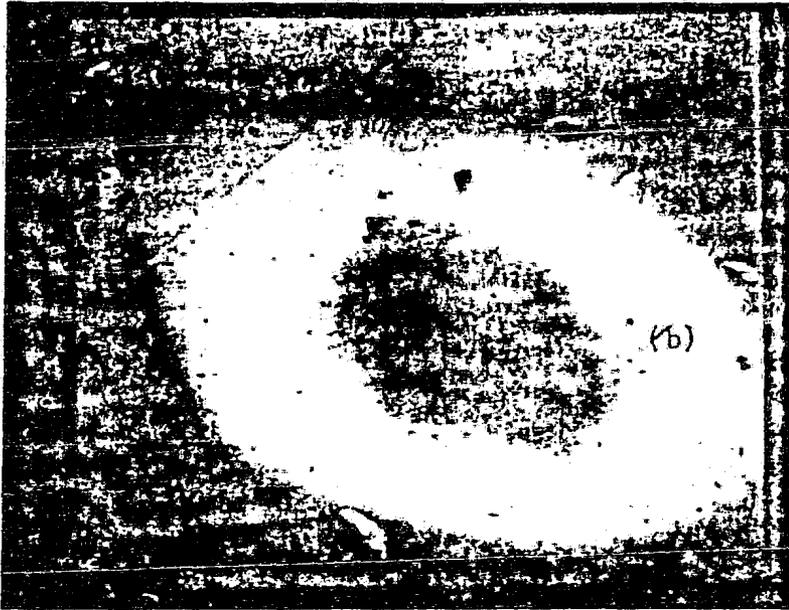
Fig. V.F.1 Sistema Pd-Au II (AES).  
Superficie original.



$E = 3 \text{ keV}$   
 $I = 15 \text{ nA}$   
Resolution

Fig 2.

124x



Au/Pd FOL

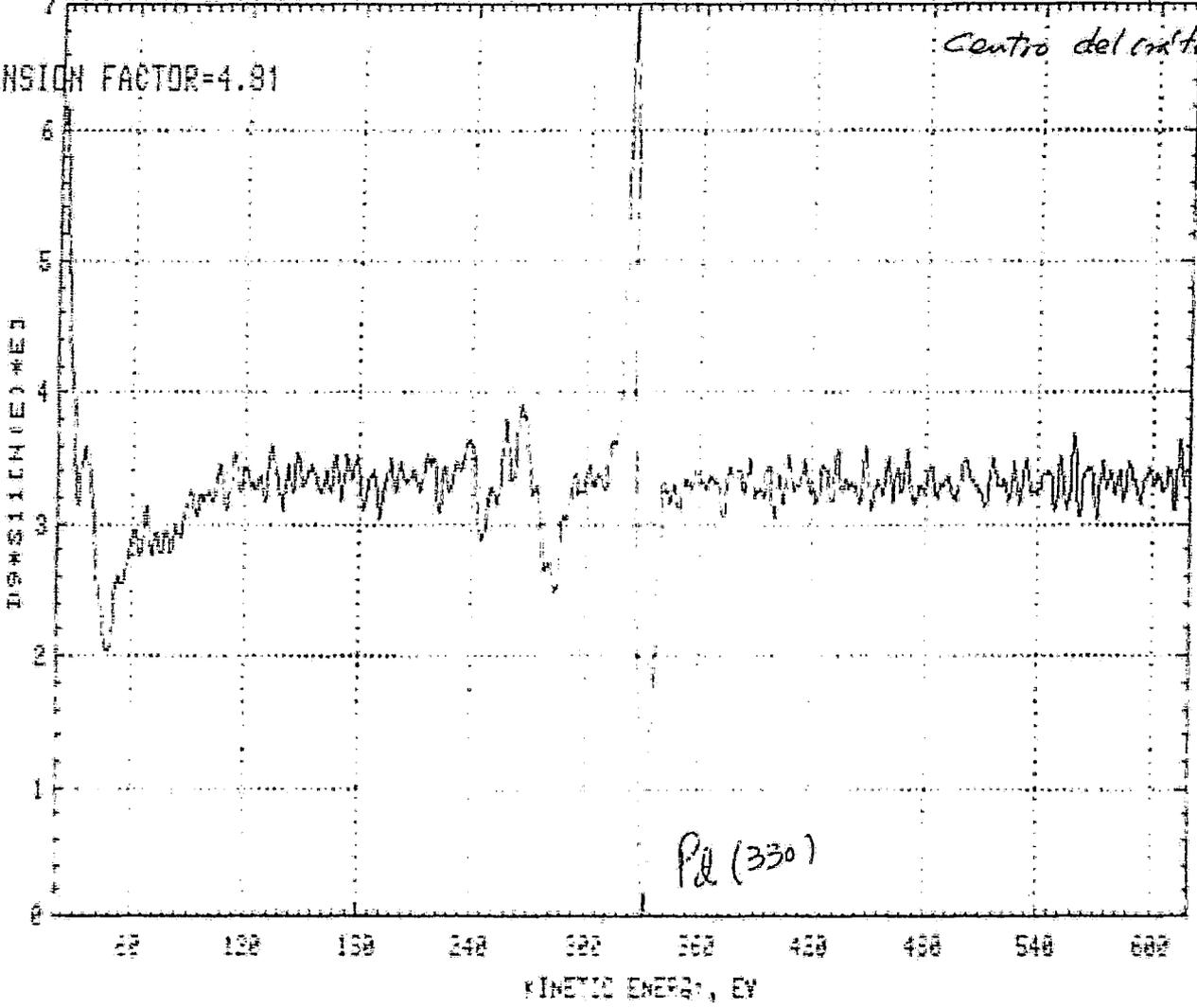
Fig. 3.

Fig. V.F.2 Sistema Pd-Au III (SEM).  
Cráter: (a) centro del  
cráter; (b) pared del  
cráter; (c) superficie  
original.

REC SURVEY SF= 1.211, .868 DAT= 1.99 FT# = 5 01/25/83 LE178 FQ1

EXPANSION FACTOR=4.91

Centro del crater. 2.



V.F. 3 Sistema Pd-Au II (AES)  
Región (a) del cráter.

Fig. 4

21 27 55 2017 FQ1  
DP= 1.215, .000 207= 1.00 27# = 0

EXPANSION FACTOR=5.70

*Punto cercano a la interfase  
cráter 2*

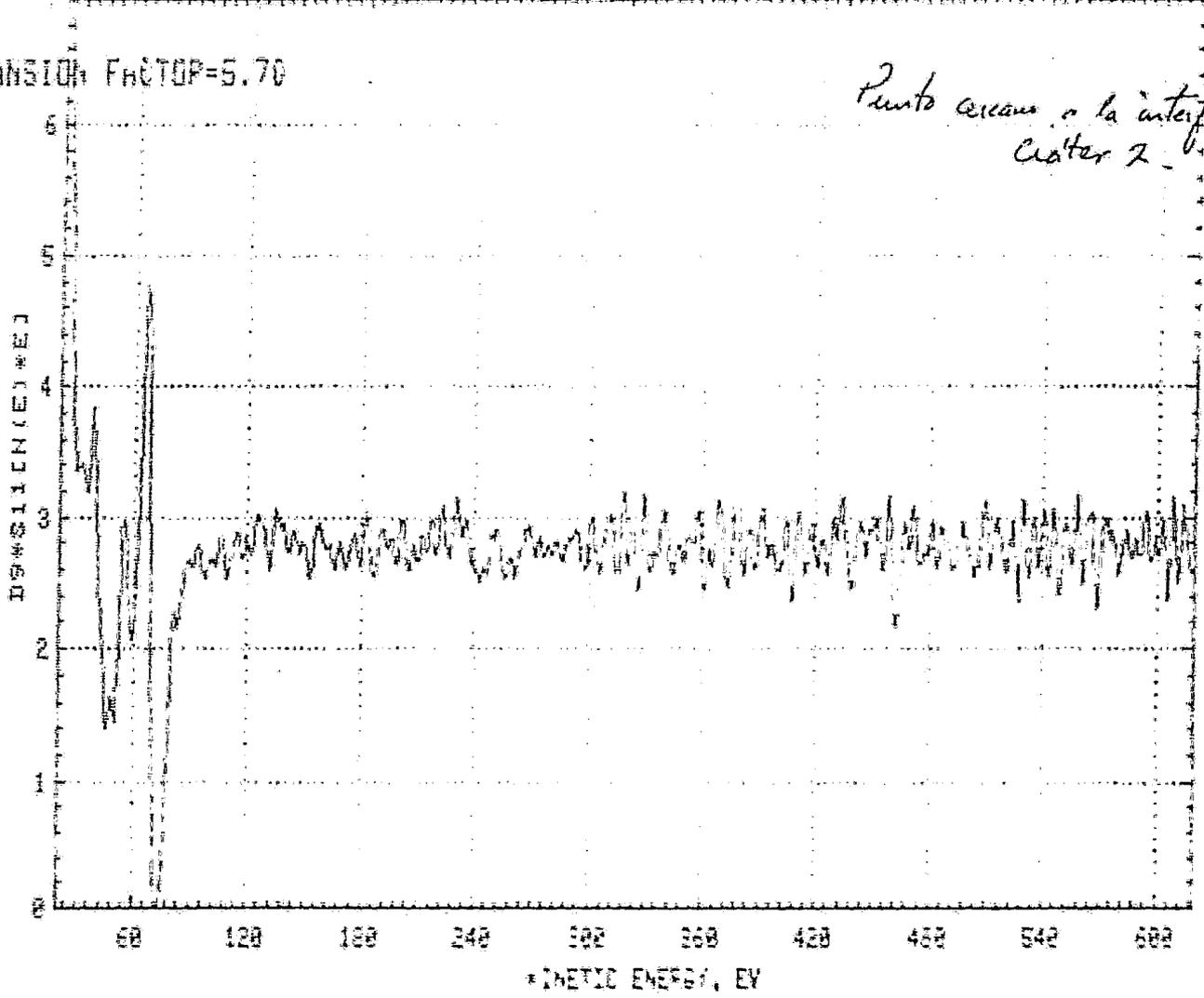


FIG. V.F.4 Sistema Pd-Au II (AES).  
Región (b) del cráter.

Fig. 5.

Fig. V.F. 5 Sistema Pd-Au IT (AES).  
Perfil de composición.

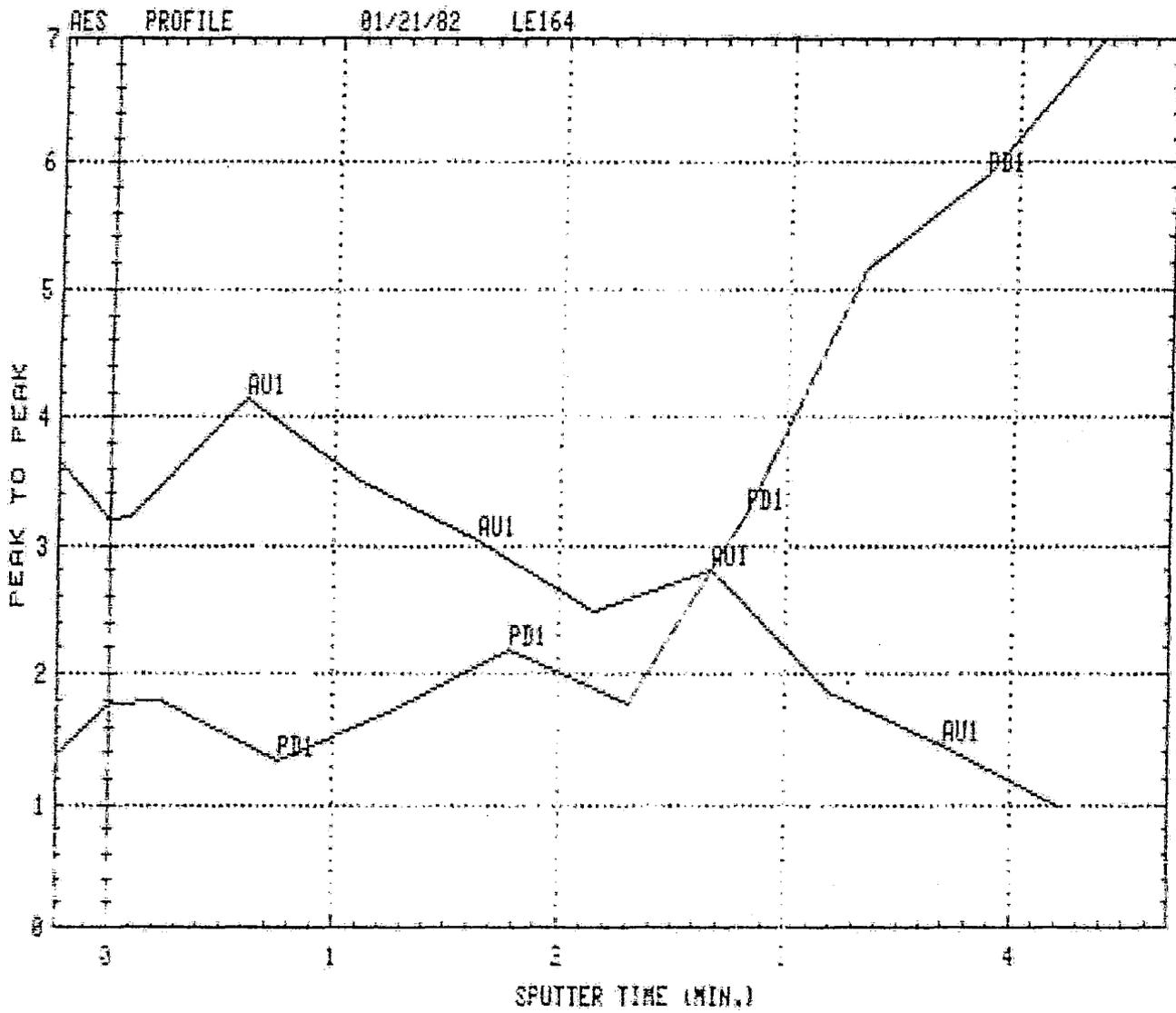


Fig. 6

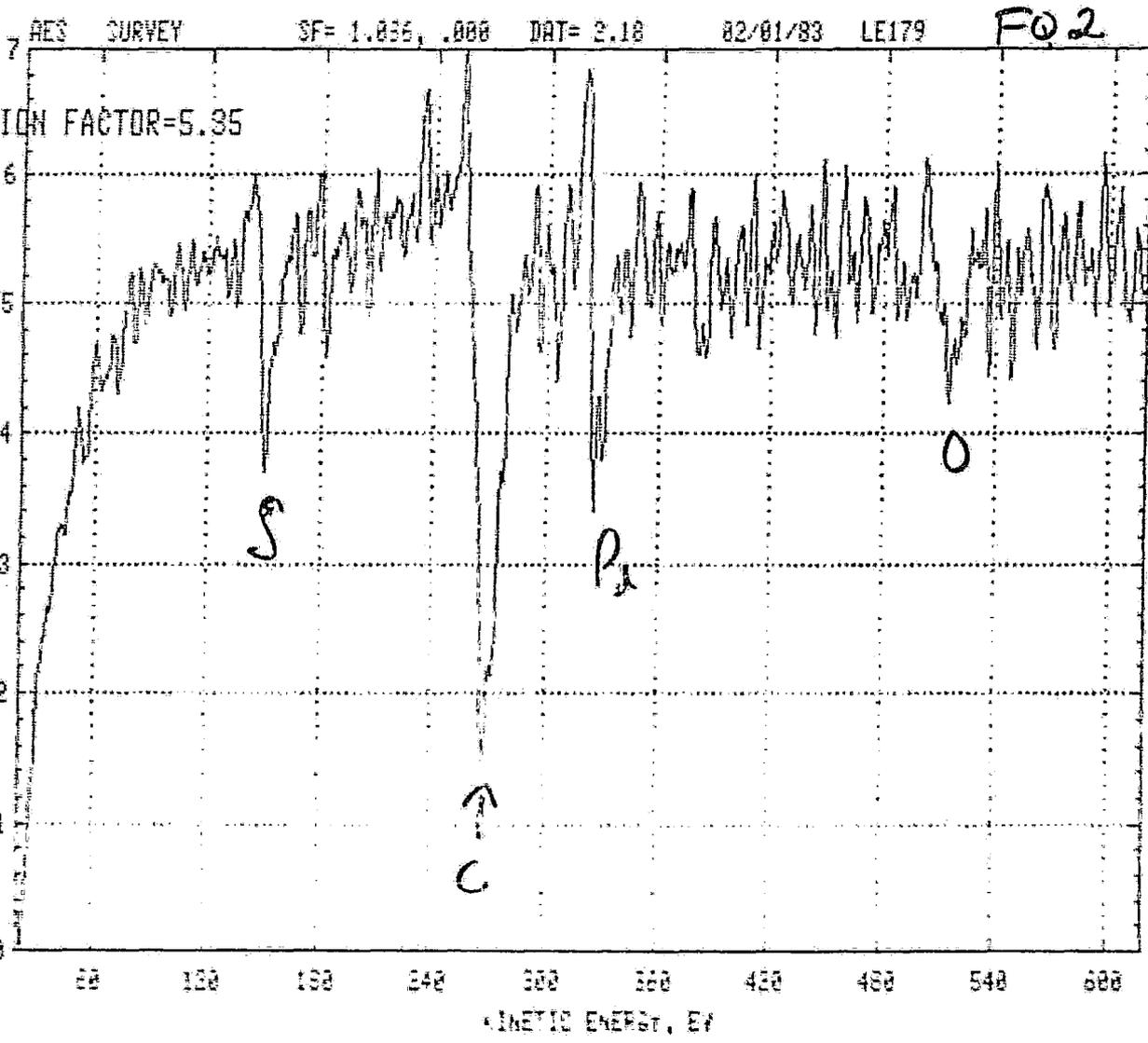
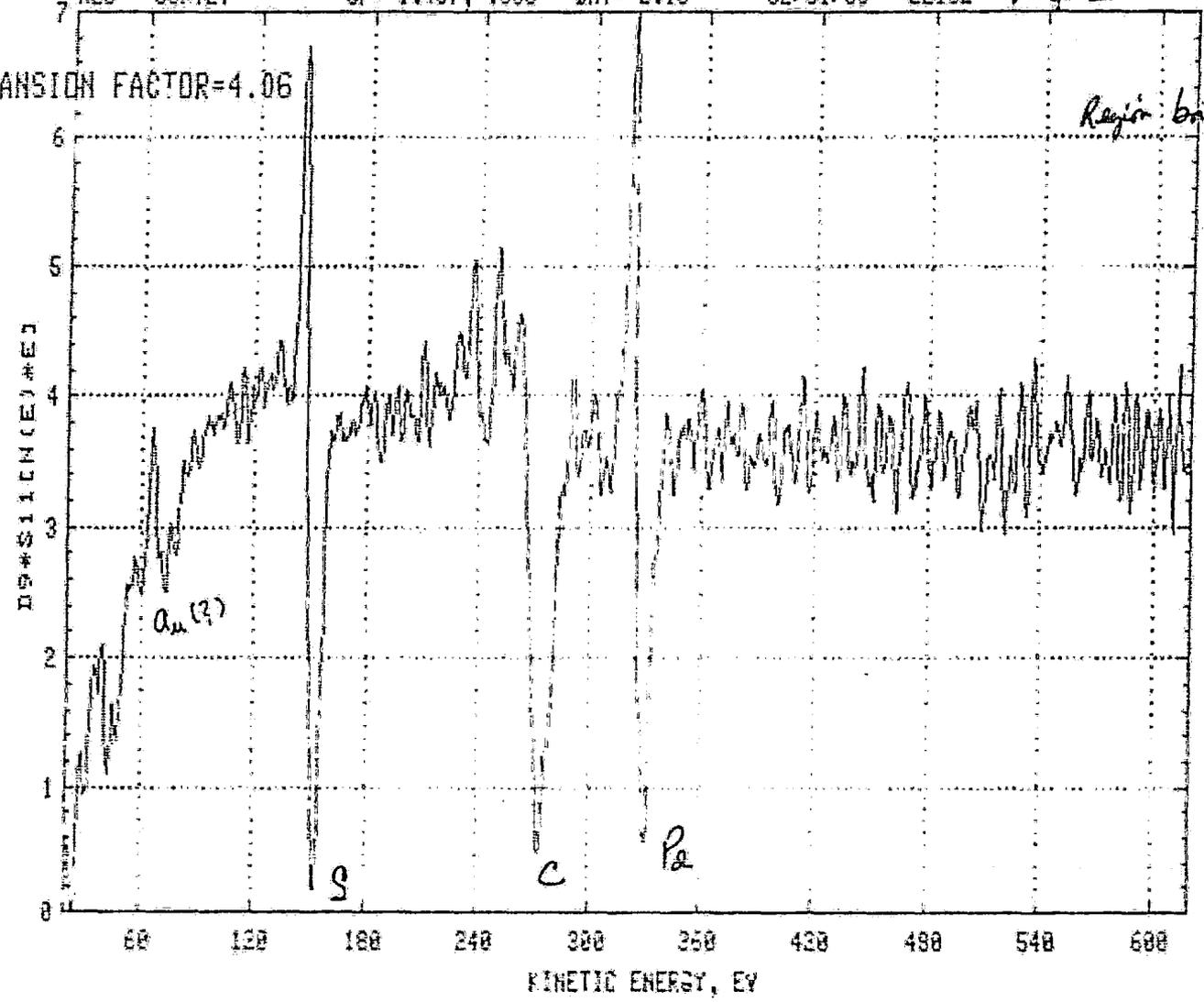


Fig. V.F.6 Sistema Pd-Au III (AES)  
Región b del cráter.

F75. 12.

EXPANSION FACTOR=4.06

Región brillante en SEM.



Notese el origen -

Fig. V.F. 7 Sistema Pd-Au III (AES).  
Región brillante.

Fig. 13

Al observarse esta región por microscopía electrónica (Fig. V.F.8) se observó la formación de "burbujas" sobre la superficie cuando la corriente de haz era de 10 nA ; no se observó aumento alguno de la presión en la cámara de vacío que indicara fusión de la muestra o la emisión importante de gases ya que la presión de la cámara siempre se mantuvo a  $3.0 \times 10^{-10}$  torr.

De esta misma zona brillante se obtuvo un perfil de composiciones (Fig. V.F.9). En él puede observarse un cambio importante respecto a la muestra Pd-Au II ya que presenta una segunda interfase muy cercana a la superficie. Además, a pesar de estar en la zona brillante, la concentración de Pd resulta ser mayor que la del Au para disminuir inmediatamente al penetrar al seno de la muestra y continuar con un comportamiento similar al de la muestra Pd-Au II. Cabe hacer notar de esta misma figura la variación del elemento S.

Al igual que en el sistema Pd-Au II se hizo un cráter por bombardeo de iones argón. La Fig. V.F.10 muestra el espectro en el centro del cráter (zona a), el cual corresponde a la señal de Pd. La Fig. V.F.11 muestra un punto en la pared del cráter en donde pueden observarse las señales de Au y Pd mezcladas así como una pequeña cantidad de S. Por último, la Fig. V.F.12 representa el espectro en el borde o periferia del cráter (región c).

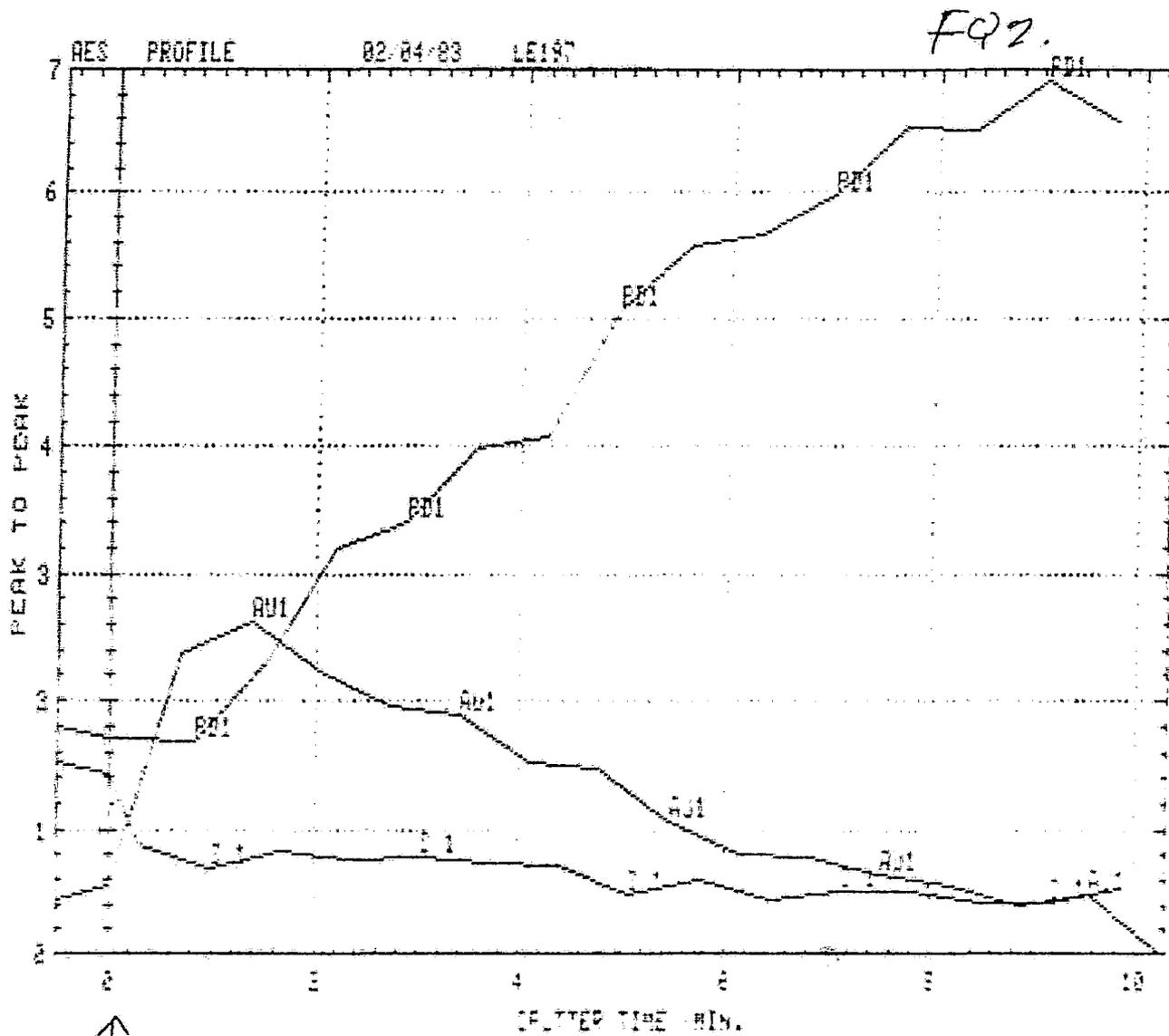


11/

2000 X

Fig. V.F.8 Sistema Pd-Au III (SEM).  
Formación de burbujas.

Fig. V.F. 9 Sistema Pd-Au III (AES)  
 Perfil de composición.



↑  
Superficie

Fig 16

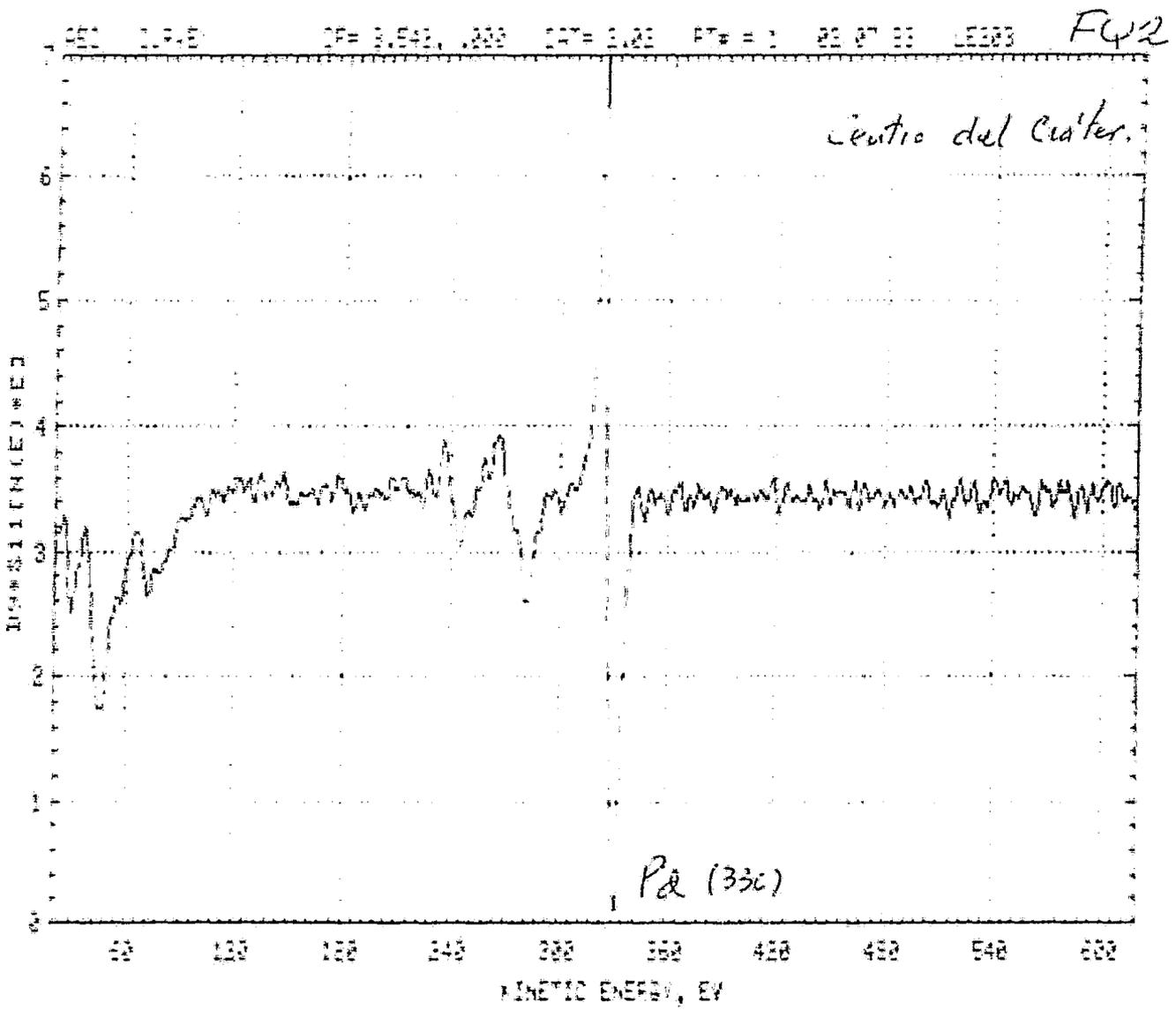


Fig. V.F.10 Sistema Pd-Au III (AES).  
Espectro del centro del cráter.

Fig. 18

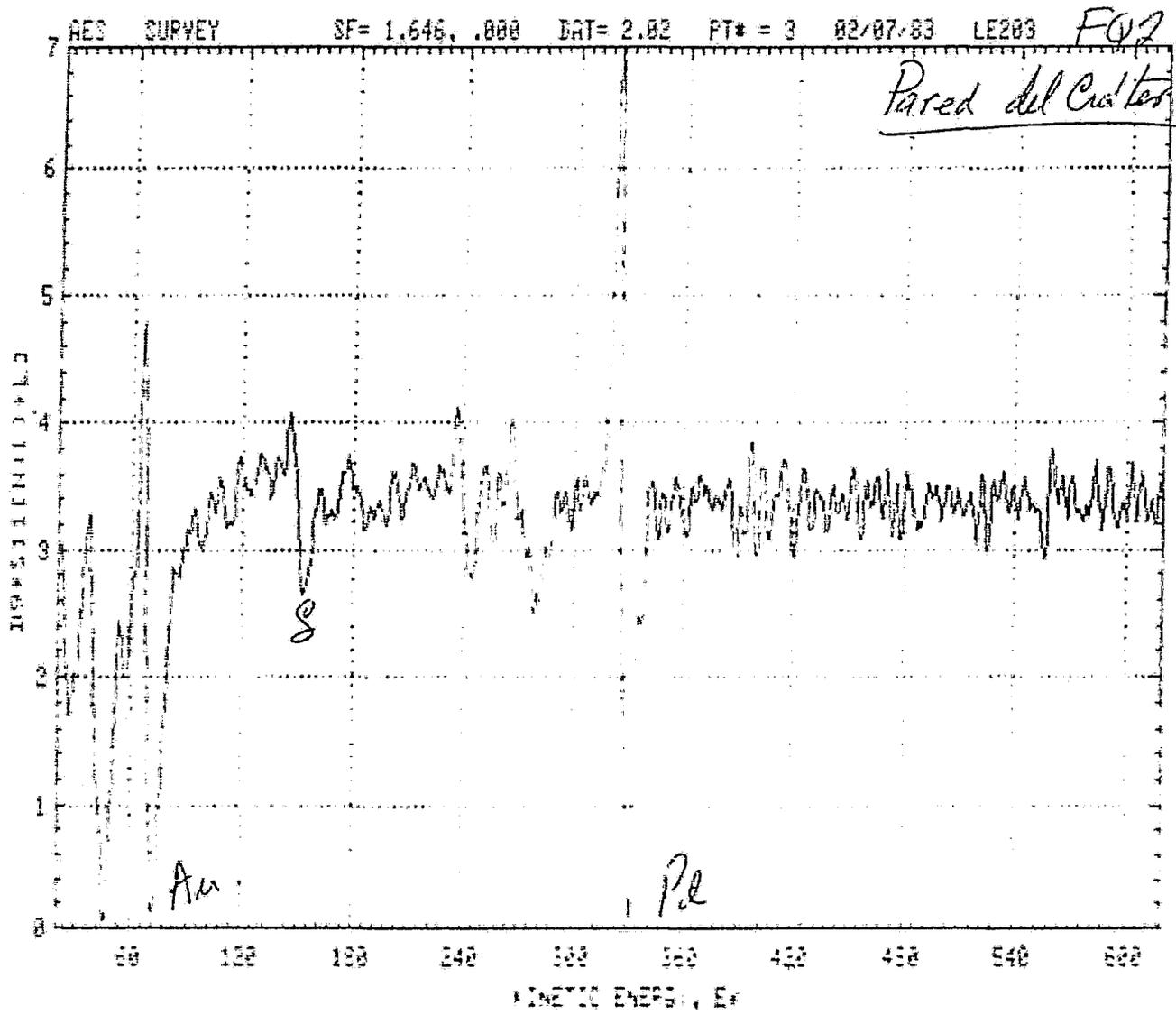


Fig. V.F.11 Sistema Pd-Au III (AES).  
Espectro de la pared del cráter.

Fig. 19

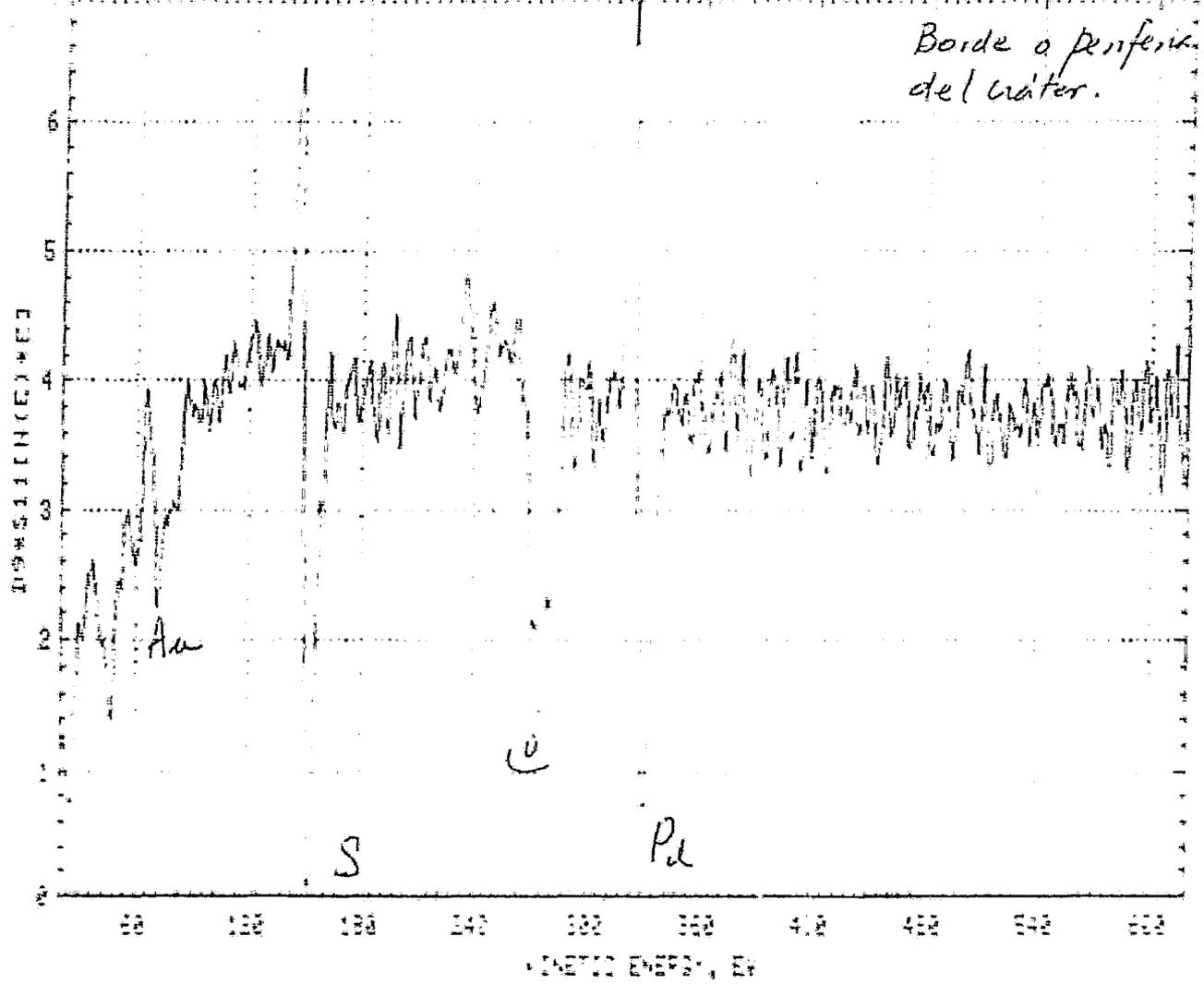


Fig. V.F.12 Sistema Pd-Au III (AES).  
Espectro del borde del crater.

***CAPITULO VI***

***DISCUSION DE RESULTADOS***

Como ya se mencionó en capítulos anteriores, los picos catódicos asociados con la reducción de oxígeno adsorbido son parámetros útiles en la discusión de voltamogramas de metales nobles y de sus aleaciones al ser el potencial del pico característico de cada metal o aleación en particular. Los diagramas de Capa Superficial obtenidos para el sistema Pd-Au (ver Capítulo V) muestran dos picos de desorción de oxígeno a potenciales equivalentes a los de los componentes puros, lo que parece indicar que para este sistema en particular los dos metales, paladio y oro, retienen sus propiedades individuales de electrosorción.

En 1969 R. Woods (Ref. 30 ) demostró que las aleaciones de Pd-Au son homogéneas a temperatura ambiente. Más

tarde, D. A. J. Rand y R. Woods (Ref. 31 ) reportaron que las aleaciones homogéneas de metales nobles presentan propiedades de electrosorción bien definidas, esto es, aparecen corrimientos de los picos catódicos en los diagramas de Capa Superficial. Sin embargo en los sistemas Pd-Au estudiados no se presentaron picos que pudieran indicar la formación de una aleación, ya que los dos picos catódicos continuaron apareciendo a los mismos potenciales de los metales puros, es decir, a 1.20 y 0.69 V (ENH) para el oro y el paladio respectivamente. Después de un ciclado continuo del electrodo Pd-Au, la disolución preferencial del Pd causó un desprendimiento de la capa de oro que lo cubría dejando una superficie prácticamente libre de este elemento. Pese a esto, el nuevo electrodo no presentó cambios de las propiedades de electrosorción, y los voltamogramas continuaron siendo los mismos.

Otros autores (Ref. 32, 33 ) han señalado que al depositar paladio sobre oro puede llegar a formarse una aleación superficial. Esto lo explican en base a que en este sistema los elementos pueden combinarse para dar soluciones sólidas en todo el rango de composición apoyado en el hecho de que el sistema Pd-Au presenta cambios de energía libre negativos para todo tipo de composición. Consecuentemente y desde el punto de vista termodinámico la aleación tiene mayor estabilidad que la mezcla mecánica de los metales individuales. Sin embargo en este trabajo no pudo detectarse vía

voltamogramas obtenidos, la formación de dicha aleación para el sistema estudiado. En vez de esto, puede suponerse - que tiene lugar una penetración efectiva de oro en el paladio (como lo demuestran los análisis Auger), y que los procesos de electrosorción se llevan a cabo en una "interfase difusa".

El hecho de que átomos de oro puedan penetrar en el retículo cristalino del paladio viene favorecido por las siguientes causas: a) la estructura de ambos metales es cúbica centrada en las caras del prototipo del cobre (Ref. 44); b) forman una serie continua de soluciones sólidas en todo intervalo de composición (Ref. 44) como puede verse en la Fig. VI.1 ; c) siendo el factor de empaquetamiento de la celda unitaria del oro de un 75%, es posible la entrada de cuanto menos un átomo de Pd por cada celda unitaria de Au.

En base a lo anterior y de acuerdo con los resultados del estudio de electrosorción del sistema Pd-Au, puede suponerse la formación de una solución sólida de átomos de oro en paladio que penetra hasta aproximadamente 150 Å de profundidad (como lo demuestra un análisis de los espectros Auger). Este modelo permite explicar el comportamiento del sistema Pd-Au en cuanto a sus propiedades de electrosorción, especialmente en lo que se refiere a la adsorción-desorción de oxígeno. Tanto la hipótesis expuesta en este trabajo como la formación de aleaciones superficiales coinci-

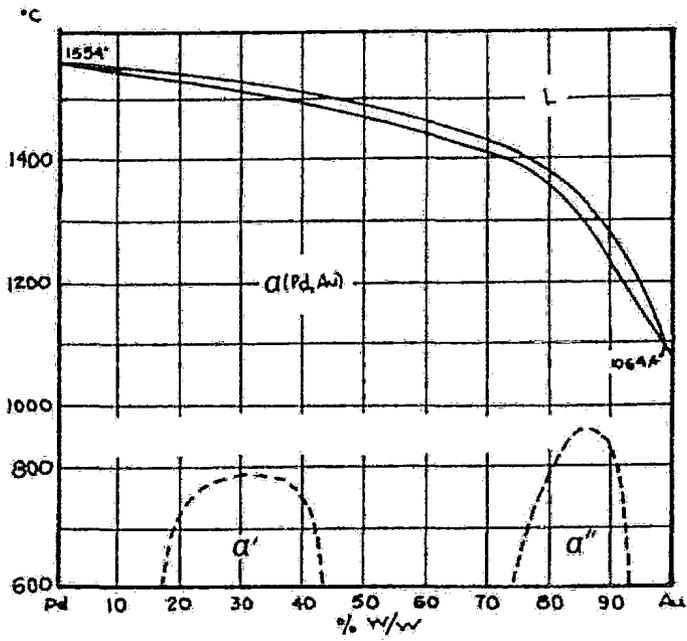
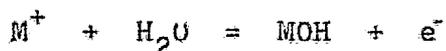


Fig. 10. Phase diagram for the Pd-Al system (Ref. 44).

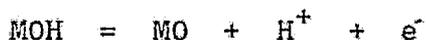
den en ver el comportamiento del sistema Pd-Au como una interfase difusa.

Para poder analizar el efecto catalítico de la reacción de oxígeno sobre los sistemas estudiados, fue necesario realizar primero un análisis de los mecanismos de la reacción efectuada sobre los diferentes sustratos. Sobre este punto se han realizado publicaciones del crecimiento de óxidos en metales nobles (Ref.34,35) así como estudios de las reacciones de evolución de oxígeno en diferentes electrodos. (Refs. 36, 37).

La evolución de oxígeno en ánodos de oro se ha encontrado que ocurre sólo a grandes sobrepotenciales (Ref.37) mostrando una única región de Tafel. Mac Donald y Conway (Ref. 37) propusieron una teoría de la evolución de oxígeno en este metal tanto en medio ácido como en medio básico en términos de una descarga primaria de moléculas de agua de acuerdo a la reacción:

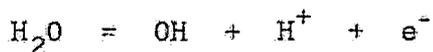


donde el paso controlante sería la reacción subsecuente:

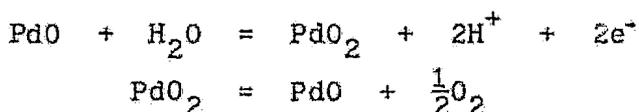


Para el caso del Pd, los mismos autores (Ref. 37) encontraron una única pendiente en la región de 0.7 a 0.85 V del orden de  $118 \text{ mV dec}^{-1}$ . Respecto a este fenómeno Hoare (Ref. 38) sugirió un mecanismo donde la etapa primera y controlante de la velocidad de reacción sería la descarga

de moléculas de agua sobre la superficie cubierta de óxido para producir radicales hidroxil adsorbidos de acuerdo a la reacción:



y la ruta de descomposición de los óxidos para dar oxígeno pudiera ser:



Los diagramas de Tafel para la reacción de evolución de oxígeno en los diferentes electrodos se muestran en la Fig. V.B.1. Por lo que se refiere al Pd y al Au, las pendientes calculadas de 97.3 y 125.1 mV  $\text{déc}^{-1}$  respectivamente, sugieren un mecanismo global del tipo mostrado en la Fig. VI.2, donde M puede ser un metal o un metal recubierto de óxido.

Tomando en cuenta que la reacción global involucra 4 electrones y asumiendo un coeficiente de simetría de  $\beta = 0.5$ , de acuerdo al tratamiento del mecanismo como un proceso de multietapas monoelectrónicas, los valores de 97.3 y 125.1 mV  $\text{déc}^{-1}$  para Pd y Au indican que la etapa determinante de la velocidad de reacción pudiera ser (i) o (i').

La evolución de oxígeno en ánodos de oro tuvo lugar a sobrepotenciales más elevados. En medio ácido, y como sucedió con el paladio, se observó únicamente una sola región de Tafel, correspondiente a la pendiente calculada de 125.1 mV  $\text{déc}^{-1}$ . El alto sobrepotencial del  $\text{O}_2$  en oro podría

atribuirse a la gran estabilidad del estado de oxidación (III) del Au ( $Au_2O_3$ ) supuestamente formado sobre el electrodo unido a la dificultad de generar anódicamente el siguiente grado de oxidación (IV).

Los electrodos de Pd recubiertos con películas delgadas de Au presentaron asimismo una única región de Tafel pero en un mayor intervalo de sobrepotencial que para los casos del Pd y Au puros. Las pendientes de Tafel determinadas para ambos casos (Pd-Au I y Pd-Au II) pueden compararse en la Tabla VI.1, las cuales resultan demasiado elevadas para permitir un estudio cinético. Los valores de pendientes de Tafel mayores de  $2.3(EkT/F)$  a temperatura ambiente son considerados anómalos ya que no pueden ser predichos por ninguno de los mecanismos propuestos por los dos procedimientos teóricos establecidos -métodos Estacionario y de Aproximación de Cuasiequilibrio-. Esta situación es válida tanto para las condiciones de adsorción de Langmuir como de Temkin.

Respecto a pendientes anómalas de Tafel, Mac Donald y Conway (Ref. 37) las relacionan con la presencia de óxidos en los electrodos de tal manera que puede suponerse que una fracción del sobrepotencial aplicado a la interfase metal-solución opera a través de la capa de óxidos y no es, por tanto, utilizable en el proceso de transferencia de carga en la interfase película-solución (Modelo de la Doble Barrera).

**Fig VI.2: MECANISMOS PROPUESTOS PARA LA EVOLUCION DE O<sub>2</sub> SOBRE Pd Y Au**

Pendientes de Tafel Teóricas, T=25°C

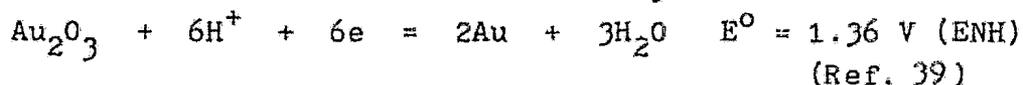
$M + H_2O = M\cdot OH + H^+ - e^- \dots (i)$	$2.3 (2RT / F) = 120 \text{ mV}$
$M + OH^- = M\cdot OH + e^- \dots (i')$	$2.3 (2RT / F) = 120 \text{ mV}$
$M\cdot OH + OH^- = M\cdot O + H_2O + e^- \dots (ii)$	$2.3 (2RT / 3F) = 40 \text{ mV}$
$2 M\cdot O = 2M + O_2 \dots (iii)$	$2.3 (RT / 4F) = 15 \text{ mV}$

**Tabla VI.1: PENDIENTES DE TAFEL EXPERIMENTALES**

Pd	=	97.3 mV década
Au	=	125.1 mV década
Pd-Au I	=	216.0 mV década
Pd-Au II	=	327.9 mV década

De la misma Fig . V.B.1 puede compararse las actividades catalíticas para la reacción de desprendimiento de oxígeno en los diferentes electrodos, considerándose más electrocatalítico aquel en el cual a un mismo sobrepotencial  $\eta$  la reacción proceda más rápidamente. Así resulta que la velocidad de la reacción estudiada en el sistema Pd-Au II es  $\sim 100$  veces mayor que para el Au,  $\sim 10$  veces mayor que para el Pd y  $\sim 10$  veces mayor que para el sistema Pd-Au I.

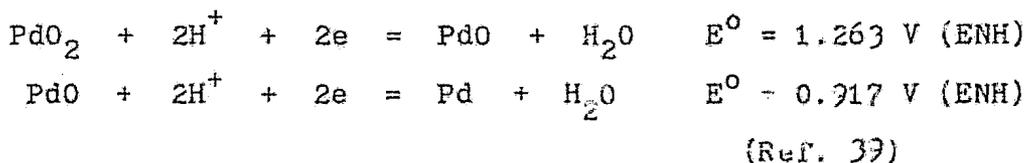
Un experimento que ayudó en la determinación de las características superficiales de los electrodos objeto de estudio, fue las Curvas Catódicas de Carga. En la Fig.V C.2 se muestra la curva para el electrodo Au. La curva obtenida mediante el proceso de reducción galvanostático catódico presenta una única onda para después evolucionar hacia el desprendimiento de hidrógeno. El potencial correspondiente a la onda, 0.92 V(ECS) o 1.16 V (ENH) podría corresponder a la reducción de un óxido tipo  $Au_2O_3$  de acuerdo a



Admitiendo que la reducción de este óxido es la que tiene lugar, ésta se lleva a cabo con una sobretensión de 200 mV.

En lo correspondiente al electrodo Pd, la Fig. V C.1 muestra la curva catódica de carga polarizada anódicamente a 1600 mV (ECS) durante un minuto. La curva obtenida presenta dos ondas (a y b) a aproximadamente 1.0 V (ECS) o

1.24 V (ENH) y 0.4 V (ECS) o 0.64 V (ENH). Dichas ondas representan la reducción de los óxidos PdO<sub>2</sub> y PdO respectivamente (Ref. 40) de acuerdo a las ecuaciones:



donde la reducción del PdO se lleva a cabo con una sobretensión del orden de 300 mV.

La Fig. V.C.3 presenta la curva catódica de carga para un electrodo de Pd-Au I polarizado anódicamente a 1700 mV durante un minuto. La curva obtenida presenta 3 escalones antes de la adsorción y evolución de hidrógeno (a, b, c). Aún cuando la interpretación resulta difícil en este caso - por la presencia de una tercera onda, a efectos de comparación con los resultados obtenidos para el Pd y Au se presenta especial atención a los dos primeros escalones.

El primer escalón que aparece a un potencial aproximado de 1.06 V (ECS) o 1.20 V (ENH) puede corresponder a la reducción conjunta de los óxidos Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PdO<sub>2</sub>. No se disponen de suficientes evidencias experimentales como para suponer que esta reducción sea debida a un óxido mixto u otro óxido proveniente de algún compuesto intermetálico que pudiera haberse formado. Hay que señalar que la reducción de estos óxidos tienen lugar en este electrodo sin sobretensión aparente. Esto sería un dato a tomar en cuenta al apoyar el hecho sustentado de que el sistema Pd-Au tiene mejo-

res propiedades electrocatalíticas que los metales individuales.

El segundo escalón que aparece a 0.94 V (ECS) o 1.18 V (ENH) pudiera corresponder a la reducción del óxido de paladio PdO según la ecuación vista anteriormente, aunque deberá admitirse una pequeña sobretensión del orden de 100 mV.

Experiencias realizadas suponen como responsable de la tercera onda al óxido PdO<sub>2</sub> (Ref.40 ).

Por último, del análisis de la cantidad de electricidad involucrada en la reducción de los diferentes óxidos se desprende la existencia de un mayor espesor de éstos con respecto a los metales puros. Esta mayor oxidación pudiera explicar el porqué de las pendientes de Tafel anómalas encontradas para este tipo de electrodos.

Con el fin de dar una posible explicación a los resultados hasta aquí presentados, se realizaron una serie de análisis sobre las muestras.

Los datos obtenidos por difracción de rayos X son una manifestación de las propiedades cristalográficas del volumen (seno) del material y puede dar información sobre la formación de una aleación. En la Tabla V.D.1 se presentan los datos obtenidos de este análisis correspondientes a las muestras Pd-Au I y Pd-Au II. No se observa ninguna línea que pudiera interpretarse como correspondiente a la aleación Pd-Au y las líneas obtenidas corresponden a las de los meta

les individuales puros. Este resultado confirma las experiencias obtenidas mediante voltametría en el sentido de no existir suficientes evidencias experimentales que permitan proponer la formación de una aleación. De todas maneras hay que señalar que en caso de que sí hubiera dicha aleación superficial, ésta tendría un espesor pequeño -de algunas decenas de Å- y la difracción de rayos X se llevaría a cabo mayormente sobre el sustrato metálico sin poder detectarse la aleación supuestamente formada, ya que ésta se comportaría como una zona transparente a los rayos X.

Los dos últimos análisis realizados, SEM y AES, - permiten en forma general, caracterizar la morfología y la composición de las capas metálicas lo que origina una mayor comprensión de la estructura y por ende, del comportamiento de la muestra. Los resultados obtenidos para el sistema Pd-Au II señalan un comportamiento similar a los reportados en la literatura para diferentes sistemas, como la deposición de Au y Ag sobre monocristales de Pt (Ref. 41) y pudieran ser representados por alguno de los modelos existentes (modelo de Frank-Van der Merwe, Stranski-Krastanov, etc.) (Ref. 42). El espectro obtenido muestra una mayor concentración de oro en la superficie, el cual va disminuyendo hasta desaparecer. Asimismo, se halla una interfase que separa 2 regiones de predominancia: hacia el seno del material predomina el paladio, y hacia la superficie, el oro. Además es e

vidente la difusión de los elementos hacia las regiones en las cuales no predominan.

En contraste con los resultados anteriores el sistema Pd-AuIII muestra un comportamiento muy particular. De la Fig. V.F.9 resulta obvia la existencia de 2 interfases - en vez de una, lo que parece indicar una segregación del paladio desde el seno hasta la superficie en la cual resulta estar en una proporción mayor que el oro. En comparación con el sistema Pd-Au II es de suponerse que este comportamiento se deba al proceso electroquímico (voltametría cíclica) al cual fue sometido.

Cabe hacer notar un desplazamiento de la interfase del sistema Pd-Au III con respecto a la correspondiente del sistema Pd-Au II. Dada la mayor afinidad del Pd por el oxígeno es de suponerse una mayor difusión de este metal hacia la superficie en comparación con la difusión del oro hacia el seno del sustrato. Ahora bien, si se tratase de explicar este desplazamiento desde el punto de vista del efecto Kirkendall (Ref. 43) entonces el desplazamiento debería haber ocurrido hacia la región del elemento que se difunde con mayor rapidez, es decir, hacia la región del paladio (seno del sistema). Esto podría ser un indicio de que el mecanismo de difusión no se lleva a cabo por lugares vacantes. Sin embargo este resultado no sería concluyente ya que habría que tomar en cuenta el proceso electroquímico al cual fue sometido el electrodo.

Por último es necesario hacer notar la presencia de C, O y S en ambas muestras. Por un lado, al analizar las gráficas se notan que los aumentos o disminuciones de C van acompañados de aumentos o disminuciones de O, lo que podría sugerir que se trata de CO adsorbido del medio ambiente. - Por otro lado, la presencia de S parece jugar un papel importante. Este elemento se encontró en la superficie de ambas muestras, lo que parecería indicar una afinidad del sistema por este elemento. Además al obtener los resultados - tan peculiares en cuanto a las características de electro-sorción del sistema Pd-Au III, debe tenerse en cuenta que se trabajó en  $H_2SO_4$  1 M. Aunado esto al hecho de que la forma del pico del S aumentó al iniciarse la formación de burbujas, es factible pensar que el S juegue un papel importante en las reacciones químicas que se llevan a cabo en la superficie. Con respecto a la formación de burbujas, es casi inevitable dejar de pensar que el haz de electrones incidentes en la superficie esté simulando el proceso de oxidación efectuado en la celda electroquímica durante el barrido anódico, y que de hecho se esté efectuando la reacción química en la que se genera oxígeno.

***CAPITULO VII***

***CONCLUSIONES***

1) Los sistemas formados por la deposición de oro sobre sus tratos de paladio por medio de la técnica conocida como Spu tering retienen las propiedades de electrosorción de sus com ponentes individuales aún después de haberlos sometido a - tratamiento electroquímico (voltametría cíclica).

2) En base a los estudios realizados en esta tesis, especí- ficamente Voltametría Cíclica, diagramas de Tafel y difrac- ción de Rayos X, no fue posible demostrar la formación de - una aleación aún cuando desde el punto de vista termodinámi co la aleación supestamente formada presentaría una mayor estabilidad que la mezcla mecánica, y de que existen eviden cial experimentales de la formación de dicha aleación al de positar electroquímicamente paladio sobre sustratos de oro (Ref. 32, 33).

- 3) Sin embargo, dado que los espectros Auger demuestran una penetración efectiva del oro en el paladio, y dadas las características estructurales y termodinámicas del sistema estudiado, puede hablarse de la formación de una solución sólida y suponerse que los procesos de electroSORCIÓN se llevan a cabo en una "interfase difusa".
- 4) Los sistemas PdAu presentaron una única región de Tafel y de acuerdo a los valores obtenidos de las pendientes, se propone como mecanismo de evolución de oxígeno para estos dos electrodos el mostrado en la Fig. VI.2 .
- 5) Los sistemas Pd-Au II y Pd-Au III también presentaron una única región de Tafel. Sin embargo debido a que las pendientes calculadas son muy grandes (anómalas), no fue posible proponer algún tipo de mecanismo para el desprendimiento de oxígeno en estos electrodos.
- 6) La velocidad de la reacción estudiada en el electrodo Pd-Au II resultó ser mayor que la de los elementos individuales ( $\sim 100$  veces mayor que para el Au y  $\sim 10$  veces mayor que para el Pd).
- 7) El análisis de las Curvas Catódicas de Carga obtenidas para los diferentes sistemas estudiados, sirvió de apoyo al hecho sustentado de que efectivamente las propiedades electrocatalíticas del sistema Pd-Au II son mejores que las de los componentes individuales.
- 8) Del mismo análisis se desprendió la existencia de un ma-

yor espesor de la capa de óxidos formados en la superficie durante el tratamiento anódico del sistema Pd-Au II respecto a los formados en los electrodos de los metales individuales, lo que a su vez apoya al modelo de la Doble Barrera en cuanto a explicar las pendientes de Tafel anómalas.

9) Los espectros Auger obtenidos para el sistema Pd-Au II señalan un comportamiento similar a otros sistemas reportados en la literatura (Ref. 41 ) con la existencia de una única interfase.

10) El sistema Pd-Au III presentó en sus espectros Auger 2 interfases lo que indica una segregación de paladio a la superficie. Este comportamiento tan particular pudiera ser el causante de la gran actividad electrocatalítica detectada en el sistema Pd-Au.

11) En este mismo sistema, el corrimiento de una de las interfases hacia la superficie con respecto a la del sistema Pd-Au II pudiera indicar que el mecanismo de difusión no se realiza por lugares vacantes.

12) Por último, los resultados del AES parecen indicar una cierta afinidad del sistema Pd-Au por el azufre, elemento que parece jugar un papel importante en las propiedades de electrosorción de este sistema.

## RECOMENDACIONES

Los estudios realizados en el presente trabajo han contribuído en buen grado a lograr los objetivos mencionados al comienzo de la tesis, pero de ninguna manera puede decirse que engloben todas las características estructurales y electrocatalíticas del sistema Pd-Au; antes bien, ha abierto nuevas incógnitas en la comprensión de este sistema dando cabida a nuevos estudios.

En base a lo anterior, a continuación se mencionan algunos de los posibles caminos que podrían seguirse para lograr un mejor entendimiento de este sistema:

- Utilizar nuevas técnicas de análisis, como LEED (Difracción de Electrones de Baja Energía) para explicar el comportamiento mostrado.
- Comparar los resultados obtenidos con modelos teóricos.
- Estudiar la influencia del método de deposición de oro, realizándolo por otras técnicas como por ejemplo, electrodepósito en condiciones de subpotencial en vez de "Sputtering".
- Variar las condiciones a las cuales se trabajó, es decir, estudiar la influencia de la temperatura, del electrolito, del contenido de azufre tanto en el medio como en los sustratos mismos, del espesor de la capa de oro, de la acidez de la solución, etc.
- Trabajar con nuevos sistemas y comparar sus comportamientos electrocatalíticos con el del sistema Pd-Au estudiado en este trabajo.

***CAPITULO VIII***

***BIBLIOGRAFIA***

- 1 E. Yeager; J. Electrochem. Soc.: Reviews and News; 128  
No. 4; (1981); 160c.
- 2 C.R. Helens; J. Catal.; 36; (1975); 114.
- 3 R. Woods; Electrochem. Acta; 16; (1971); 655.
- 4 M. M. Bortner And. G. Parravano; Adv. Catal.; 2; (1975);424.
- 5 A. Frumkin et al. J. Electroanal. Chem.; 33; (1971); 319.
- 6 Electrochemical Processes in Fuel Cells; M.W. Breiter;  
Springer, Berlin, 1969, Chap. VIII.
- 7 Bowden, F.P.; Proc. Roy. Soc. London; A 125 (1926) 446.
- 8 Anson, F.C. y J.J. Lingane; J. Am. Chem. Soc.; 79; 4901  
(1957).
- 9 A. Reed y E. Yeager; Electrochim. Acta; 15, 1345, (1970).
- 10 T. Biegler.D.A.J.Rand and R. Woods; J. Electroanal. Chem.;  
29 (1971) 269.
- 11 D.A.J. Rand y R. Woods; J. Electroanal. Chem.; 31 (1971)  
29.
- 12 Physics and Chemistry of Surfaces; J. Oudar; Blackie &

- Sons Limited; (a) Cap. 16; (b) Cap. 2.4; Great Britain; 1975.
- 13 Difusión en Metales; B.S. Bokshstein; Ed. Mir, Moscú; 1980.
  - 14 Interfacial Electrochemistry; E.Gileadi, E. Kirowa-Eisner, J. Penciner; Addison-Wesley Pu. Co. Massachussets; 1975.
  - 15 Fundamentos de Electrónica. Cinética Electroquímica y sus aplicaciones. J.M. Costa; Ed. Alhambra; Madrid, 1981.
  - 16 Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications; A. J. Bard y L.R. Faulkner; John-Wiley; N. Y. 1980.
  - 17 Catalog: Responsive Technology for Surface Analysis. Editado por Perkin-Elmer, Physical Electronics División, U. S. A. 1980.
  - 18 Physical Methods of Chemistry; Weissberger and Rossiter; Vol. I Chap. VI.
  - 19 J. Heitbaum y W. Vielstich; Angew. Chem Internat. Ed.; 13; No. 11; (1974); 683.
  - 20 Electrochem. Techniques for Inorganic Chemists. J.B. Headridge; Chap. 3; Academic Press Inc. London L.T.D. 1969.
  - 21 Introduccion a la Electroquímica; Dionisio Posadas; editado por la OEA; Monografía No. 22, Serie de Quím.; Washington 1980.
  - 22 L. Victori Companys; Corrosión y protección; 8; Núm. 3; (1977).
  - 23 L. Victori Companys; Corrosión y protección; 5; Núm. 6; (1974).
  - 24 F.A. Juarez Buchan; Estudio de las Inclusiones de Sulfuro de Manganeso de Aceros; Tesis: Fac. de Química, UNAM (1982) 100.
  - 25 J. Genescá.Ll.; Estudio del Comportamiento Anódico del Pd en disolución acuosa; Memoria; Instituto Químico de Sarriá; Barcelona Esp; Cap. 2.2.1 (1980).
  - 26 Catálogo: The PHI Model 560 ESCA/SAM; Editado por Perkin Elmer, Physical Electronics Division; U.S.A.; 1981.
  - 27 Manual de Operación del equipo Balzers Union, Sputtering Device, Accessories for Electron Microscopy, P.O. Box 75.
  - 28 D.J. Rand y R. Woods; J. Electroanal. Chem.; 35 (1972) 209.

- 29 Manipulations d'electrochimie; Besson-Guillon; Ed. Masson; Paris; 1972.
- 30 R. Woods; Electrochim. Acta; 14; (1969); 632.
- 31 D.A.j. Rand y R. Woods; J. Electroanal. Chem.; 36 (1972) 57.
- 32 S. Szabo; J. Electroanal. Chem.; 77; (1977); 193.
- 33 K. Gossner y Mizera; J. Electroanal. Chem; 125 (1981) 193.
- 34 The Electrochemistry of Oxygen; J.P. Hoare; Wiley N.Y., 1968.
- 35 Electroanalytical Chemistry. R. Woods, in a J. Bard Ed.; Vol. 19; Merce! Dekker, N. Y. 1976. Chap. 1.
- 36 Advances in Electrochemistry and Electrochem Engineering M. Breiter in P. Delahoy and C. W. Tobias Ed. Vol 1, Interscience, N. Y., (1967) p. 615.
- 37 J. J. Mac Donald y B. E. Conway; Proc. Toyal Soc. A 269 (1962); 419.
- 38 J. Hoare; J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 1129.
- 39 Tables of Standard Electrode Potentials; G. Milasso y S. Caroli; Wiley-Interscience Publication; John Wiley Sons; U. S. A. (1978).
- 40 J. Genescá y L. Victori; Afinidad; May-Jun (1981) 205.
- 41 P. W. Davies, M. A. Quinlan y G. A. Somorjai; Surface Science; 121 (1982) 290.
- 42 G. E. Rhead; J. Vacuum Sci. Technol; 13 (1976) 603.
- 43 Principios de Metalurgia Física; R. E. Reed-Hill; 2<sup>o</sup> Ed; Compañía Editorial Continental, S.A: México; 1979.
- 44 Metals Handbook; Vol 8 : Metallography Structures and Phase Diagrams; 8a. Edición; Ed. American Society for Metals; Metals Park Ohio, USA; 1973.