

08579



Universidad Nacional Autónoma de México

1
1 ef.
6

FACULTAD DE QUIMICA

**"CINETICA DE ELECTRODEPOSITACION
DE PLATA EN ACERO INOXIDABLE"**

T E S I S

Que para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS
P r e s e n t a
el Ingeniero Químico

(Procesos)

FAUSTINO MIJANGOS SANTIAGO

México, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1984



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.

JURADO ASIGNADO

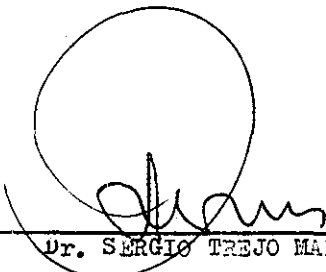
PRESIDENTE	Dr. SERGIO TREJO MARTINEZ
1er. VOCAL	Dr. MIGUEL SALOMA TERRAZAS
SECRETARIO	Dr. ENRIQUE BAZUA RUEDA
SUPLENTE	Dr. RAFAEL MORONES ESCOBAR
SUPLENTE	M. EN C. MAURICIO CASTRO

SUSTENTANTE

Faustino Mijangos Santiago

FAUSTINO MIJANGOS SANTIAGO

ASESOR


Dr. SERGIO TREJO MARTINEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA
LABORATORIO DE INGENIERIA QUIMICA Y
LABORATORIO DE ELECTROQUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE QUIMICA - UNAM

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS:

AGRADEZCO LA AYUDA PRESTADA QUE PERMITIO LA REALIZACION DEL PRESENTE TRABAJO ESPECIALMENTE AL DR. SERGIO TREJO MARTINEZ POR EL APOYO BRINDADO, ASI COMO AL DR. MIGUEL SALOMA TERRAZAS Y AL M. EN C. MAURICIO CASTRO ACUÑA POR HABERME FACILITADO EL EQUIPO NECESARIO.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

INDICE

	página
1.-Resumen	2
2.-Introducción	
2.1.-Motivación	6
2.2.-Objetivo	8
2.3.-Alcance	9
3.-Técnicas y Teorías	11
3.1.-Aspectos Empíricos de la Morfología de los Cristales	12
3.2.-Electrocristalización	20
3.2.1.-Técnicas Potenciostáticas	
3.2.1.1.-Mecanismo que Involucra Intermediarios Electroquímicamente Adsorbidos	23
3.2.1.2.-Proceso de Electrocristalización	26
3.2.1.3.-Dependencia de las Constantes de Velocidad con Respecto al Sobrepotencial	37
3.2.2.-Técnicas Galvanostáticas	39
3.2.2.1.-Electrodeposición	41
3.2.3.-Electrodo de Disco Rotatorio	44
4.-Técnica Experimental y Aparato Usado	47
5.-Resultados	55
6.-Análisis de los Resultados	
6.1.-Reproducibilidad de los Experimentos	73
6.2.-Mecanismo Controlante en el Proceso de Deposición de Plata	74
6.2.1.-Dependencia de la Intensidad de Corriente (I) con la Velocidad de Rotación del Electrodo (ω)	75
6.2.2.-Modelo de la Cinética de Electrodeposición	76
6.2.2.1.-Análisis para Tiempos Grandes	77
6.2.2.2.-Análisis para Tiempos Cortos	95
7.-Conclusiones	130

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

8.-Propuestas y Recomendaciones	134
9.-Anexos	
A.1.-Deducción de las Ecuaciones (34), (89) y (90)	137
A.2.-Deducción de las Ecuaciones (93) y (94)	140
A.3.-Deducción de la Ecuación (95)	144
A.4.-Teorías de Nucleación	148
A.4.1.-Teoría Clásica de Nucleación	148
A.4.2.-Teoría Atomística	156
10.-Bibliografía	162

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.-RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la electrodeposición potencioestática de plata a partir de soluciones acuosas de AgNO_3 sobre un cátodo de acero inoxidable tipo 304.

Para realizar los experimentos se utilizó un electrodo de disco rotatorio con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia del mismo material marca Beckman.

Los experimentos se realizaron a sobrepotenciales catódicos entre -9 y -100 mV ; a tres diferentes temperaturas : 27.0 , 36.5 y 45.5 grados centígrados ; las velocidades de rotación del electrodo fueron $0,430,690$, 1.125 y 1.980 RPM.

Se encontró que el proceso de deposición en los agregados policristalinos no está controlado por la difusión de los iones de plata en el seno del fluido así como tampoco por la transferencia de carga de los iones sino por el proceso de difusión sobre la superficie del electrodo. Se determinó una energía de activación del proceso de 6.4 Kcal/mol que es un valor característico en los procesos difusionales de superficie.

También se encontró que en este proceso la nucleación es de tipo instantáneo y que los núcleos crecen en forma semi-esférica. Debido a lo anterior los cristales macroscópicos obtenidos en este proceso no son más que agregados de tipo semi-esférico o casi esféricos.

Simultáneamente con el proceso de crecimiento de los agregados policristalinos se observó la formación de un depósito compacto de plata sobre la superficie del electrodo a todas las temperaturas y sobrepotenciales con que se trabajó. Este proceso tiene características similares a las de la deposición de una monocapa con nucleación instantánea de núcleos bidimensionales y tridimensionales simultáneamente, aunque en este proceso no se pudo determinar cual es la etapa controlante.

La relación encontrada entre la intensidad de la corriente, la temperatura y el tiempo fue

$$I(t, \eta, T) = A_0 (1 - \exp(-B_2 t^2)) + A_2 t \exp(-B_2 t^2) + 24 \cdot 129.7307 \exp\left(-\frac{6372.4}{RT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{1/2}$$

donde A_0 está dado por

$$A_0 = \exp(-0.0189\eta - \frac{147 \cdot 446.7338}{T} + 946.9382 - 1.8182 T)$$

B_2 y A_2 son parámetros que dependen del sobrepotencial y de la temperatura y que se obtuvieron de manera tabular; R es la constante de los gases en $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, T es la temperatura del sistema en grados Kelvin, F es la constante de Faraday, t es el tiempo en minutos y η es el sobrepotencial en mV.

En la expresión para la corriente los dos primeros términos corresponden a la corriente consumida en la formación de una capa uniforme de plata sobre el electrodo y el tercer término corresponde a la corriente consumida en la formación de los dendritos que se obtienen a tiempos de depositación grandes.

A nivel industrial el tiempo que se maneja es siempre mayor de cuatro horas y bajo esta condición la expresión para la corriente se simplifica convirtiéndose en:

$$I(t, \eta, T) = 24 \cdot 129.7307 \exp\left(-\frac{6372.4}{RT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{1/2} + \exp(-0.0189\eta - 147 \cdot 446.7338/T + 946.9382 - 1.8182 T)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2. INTRODUCCION

2.1.- Motivación

En la industria química secundaria el formaldehído es un producto intermedio de gran importancia debido a que se usa para obtener trioxano, polioximetileno, hexametilentetramina, etc., que son productos usados para obtener una gran variedad de plásticos y resinas, además de haberse usado como desinfectante. Debido a su importancia, los procesos para la obtención del formaldehído han sido muy estudiados y en particular las características de la reacción, incluyendo el tipo de catalizador que se debe usar.

Hoy en día el formaldehído es producido principalmente por dos métodos: uno de ellos hace uso de la oxidación directa de hidrocarburos ligeros y el otro usa la deshidrogenación del metanol. En el primer proceso los gases producidos en la reacción son una mezcla de aldehídos, alcoholes, cetonas, ácidos grasos y otros productos por lo que la corriente de producto debe ser refinada para su venta; esta es una de las causas que han hecho que este proceso esté cayendo en desuso. En el proceso que utiliza metanol se obtiene formaldehído casi puro conteniendo aún algo de metanol con trazas de ácido fórmico. Aunque éstos y otros métodos para producir formaldehído incluyendo la hidrogenación de óxidos de carbono, la descomposición pirolítica de formatos, etc., han sido descritos en la literatura química o en patentes y no parecen haber alcanzado importancia comercial.

En los procesos que utilizan metanol como materia prima, la reacción se realiza al hacer pasar una mezcla de metanol y aire sobre un lecho caliente de catalizador con una presión cercana a la presión atmosférica. Los gases producidos se lavan con agua dando una solución de formaldehído. Los procedimientos usados actualmente incluyen dos métodos generales, el primero es el método clásico que usa un catalizador de cobre o plata y que es más específico en la deshidrogenación y emplea una mezcla rica en

metanol con aire. Los gases producidos en este proceso contienen del 18 al 20 % de hidrógeno y menos del 1% de oxígeno así como pequeñas cantidades de óxidos de carbono, metano y el resto es formaldehído. El segundo método usa un óxido como catalizador, por ejemplo óxidos de hierro y molibdeno y emplea una mezcla pobre en metanol con aire y se produce una solución de formaldehído que está prácticamente libre de metanol sin reaccionar, los gases producidos en este proceso contienen oxígeno y cantidades insignificantes de hidrógeno.

En la obtención de formaldehído a partir de metanol y aire la plata que se utiliza como catalizador es plata electrolítica con una pureza del 99.9 % y una densidad de empaque de 3.0 g/cm^3 y la mayoría de cristales que la forman son dendritos de hasta 6 mm aproximadamente. Además se ha descubierto que un catalizador específico para la deshidrogenación de metanol contiene 97.8% de plata, 2% de cobre y 0.2% de silicón, además este tipo de catalizador puede ser reactivado por calentamiento con aire a una temperatura entre 600 y 700° C.

De acuerdo a lo descrito anteriormente, el catalizador más utilizado en la obtención del formaldehído es la plata, para que ésta se pueda usar como catalizador debe tener ciertas características tales como su forma, su densidad de empaque, su hábito cristalino así como su área superficial. Para la obtención de plata con estas características se tiene que usar un método de cristalización, para esto se dispone de dos métodos: por un lado se tiene la cristalización de la plata de una solución que contenga iones de este metal, de sales simples o en forma de complejos, por medio de una reducción que se puede realizar usando algún polisacárido o formaldehído; por otro lado se tiene el proceso de electrocristalización. La diferencia básica entre estos dos procesos es que el primero no es un proceso muy específico puesto que en éste no se puede controlar la cantidad de impure-

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

zas que quedan incrustadas en el depósito , en cambio el segundo proceso es más específico respecto a la composición lo cual se debe a que el sobrevoltaje de cristalización es diferente para cada componente y por lo cual se puede controlar la cantidad del material que se esté depositando. Además de lo anterior el proceso de electrocristalización tiene la ventaja de que de acuerdo a la temperatura, el potencial de trabajo, la composición de la solución o de acuerdo a la densidad de corriente se puede controlar el tipo de estructura del depósito que se desea obtener.

Por todo lo que se mencionó anteriormente es importante conocer las características del proceso de electrodeposición de depósitos policristalinos de plata en forma de dentritos y en particular de los que presentan características adecuadas para ser usados como catalizador, pero en la literatura casi exclusivamente existen estudios de tipo cualitativo (6,13) entre las características del depósito y las condiciones de operación. En uno de estos trabajos (13) se obtuvieron las condiciones de operación adecuadas para obtener depósitos cristalinos con las características necesarias para ser utilizados como catalizador , pero no se obtuvo la información necesaria para determinar la relación cuantitativa entre la velocidad de depositación de plata (intensidad de corriente) y las condiciones de operación.

2.2.-Objetivo

En general para el diseño de un reactor electrolítico se requiere de una gran cantidad de información como son las propiedades termodinámicas de los componentes de las corrientes de alimentación y de producto así como de la composición de las mismas, además se requiere de un esquema detallado de la distribución del potencial sobre todo el reactor. Pero sobre todo es de gran importancia conocer la densidad de corriente (o sea la velocidad de reacción) para el proceso, como función del potencial

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de trabajo (o sobrepotencial); pero para el caso de la electrodeposición de plata en acero inoxidable esta relación de tipo cuantitativo no existe aunque sí se conoce la relación entre estas variables de manera cualitativa (13).

Como consecuencia de lo anterior se ve la necesidad de disponer de una expresión para la velocidad de formación del depósito de plata como función del potencial de trabajo, entonces el objetivo del presente estudio es tratar de determinar la cinética de este proceso y a partir de esto obtener una relación cuantitativa entre la intensidad de corriente (I), el sobrepotencial (η), la temperatura (T) de operación y el tiempo (t). Esta última variable debe incluirse debido a que se está midiendo la intensidad de corriente la cual es proporcional al área total activa ($I=iA$) y ésta es función del tiempo debido a que los cristales están aumentando de tamaño continuamente y por lo tanto el área es función del tiempo, aunque la densidad de corriente (i , con unidades de $\text{mol cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$) sea constante.

2.3.-Alcance

El presente trabajo será restringido a un estudio del proceso de electrodeposición de plata sobre acero inoxidable tipo 304 a partir de soluciones acuosas de AgNO_3 (con una concentración constante de 0.65 N); a sobrepotenciales catódicos pequeños (entre -3 y -100 mV) en los cuales a simple vista no se observa desprendimiento de hidrógeno. El porqué de estos valores para las variables de operación se debe a que el tipo de depósitos que se pueden obtener (polvo, hojas, dentritos, etc.) depende de las condiciones de operación y de acuerdo a la sección 2.1 el tipo de cristales que nos interesan son del tipo de dentritos y en un estudio hecho anteriormente (13) se encontró que estas condiciones de operación favorecen la formación de éste tipo de depósito.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De acuerdo al parrafo anterior en el presente trabajo se tratará de determinar el mecanismo de formación de depósitos de plata a sobrepotenciales bajos en un rango pequeño de concentración, para un tipo de depósito bastante particular como es el formado por los dendritos que tienen las características adecuadas para poder ser usados como catalizador.

En este punto es necesario resaltar que para determinar la relación entre la intensidad de corriente (I) como función del sobrepotencial (η), de la temperatura (T) y del tiempo (t) se aplicarán modelos de tipo fenomenológico que hacen uso de la idea de cómo crecen cristales con una geometría particular, es decir que se supone un proceso desde un punto de vista macroscópico debido a lo cual se pueden realizar estimaciones de las magnitudes características de los cristales como son por ejemplo el diámetro y la longitud promedio de un cristal cilíndrico bajo cada conjunto de condiciones de operación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.-TECNICAS Y TEORIAS

La obtención electrolítica de metales es un proceso importante en electroquímica y a pesar de esto éste proceso en la obtención de depósitos policristalinos se ha estudiado poco (6,13), como consecuencia de esto se conoce poco sobre la cinética del mismo (8,9). El porqué de esto se debe principalmente a los problemas inherentes al mismo proceso pues en éste las características del electrodo de trabajo cambian de manera no uniforme conforme el proceso se efectúa -esto se debe al crecimiento aislado de cristales- y debido a esto la mayoría de los estudios de determinación de la cinética que se han realizado son para la obtención de metales en monocristales o en policristales que tienen superficies lisas homogéneas con pocas irregularidades en su superficie.

En el presente trabajo estamos interesados en desarrollar un modelo para el depósito de plata sobre acero inoxidable tipo 304 pues hasta el momento no se dispone de uno aunque sí se han realizado trabajos para determinar la influencia de las condiciones de operación en las características del depósito. Por esta razón a continuación se hará una breve revisión de algunas características de los cristales así como de algunos aspectos generales del proceso de obtención del depósito, además de presentar varios modelos para obtención de depósitos galvanostática y potenciostáticamente de especies insolubles.

3.1.- Aspectos Empíricos de la Morfología de los Cristales.

En general para los cristales simples (13) se tienen las siguientes estructuras básicas: (a) pirámides, que generalmente se obtienen a bajas densidades de corriente; (b) placas, se obtienen a densidades de corriente más alta que la necesaria para obtener pirámides. Muchas otras formas de los cristales se pueden relacionar con estas estructuras simples por ejemplo

bloques que pueden considerarse como pirámides truncadas; las superficies acanaladas son una clase especial de crecimiento en capas y las estructuras cúbicas se pueden considerar como una estructura intermedia entre bloques y capas ; también hay otras estructuras que se encuentran menos frecuentemente: (c) espirales ; (d) "whiskers" (bigotes de gato), que son cristales compactos de forma cilíndrica con un diámetro más o menos constante ; (e) dentritos , cristales que tienen forma de pino. Esta clasificación está basada en la topografía de la superficie visible más que en las características microscópicas. Entonces las pirámides pueden originarse de espirales elementales (invisibles), donde las espirales observadas probablemente sean complejos agregados de dislocaciones elementales en forma de tornillo o alguna otra forma básica. Sin embargo esta clasificación proviene de la correlación establecida experimentalmente entre las formas de crecimiento y el sobrepotencial (ver figura 0) que se han observado en la depositación de algunos metales.

Directamente conectado con los problemas morfológicos está la observación de que la actividad de la superficie respecto al crecimiento depende básicamente de las formas en que crece durante el proceso de depositación, en la depositación de plata se ha observado que el mecanismo de este proceso no cambia como consecuencia del cambio de actividad de la superficie. De acuerdo a esto en experimentos a densidad de corriente constante hay cambios marcados en el sobrepotencial conforme el cristal crece. Este cambio está relacionado con la formación de nuevas caras del cristal en la superficie que crece ; un cambio fuerte es el que ocurre entre la actividad de la superficie original y la superficie nueva lo que se ve reflejado en la variación de la densidad de corriente de intercambio del electrodo. Para analizar ésto considérese que la superficie original

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

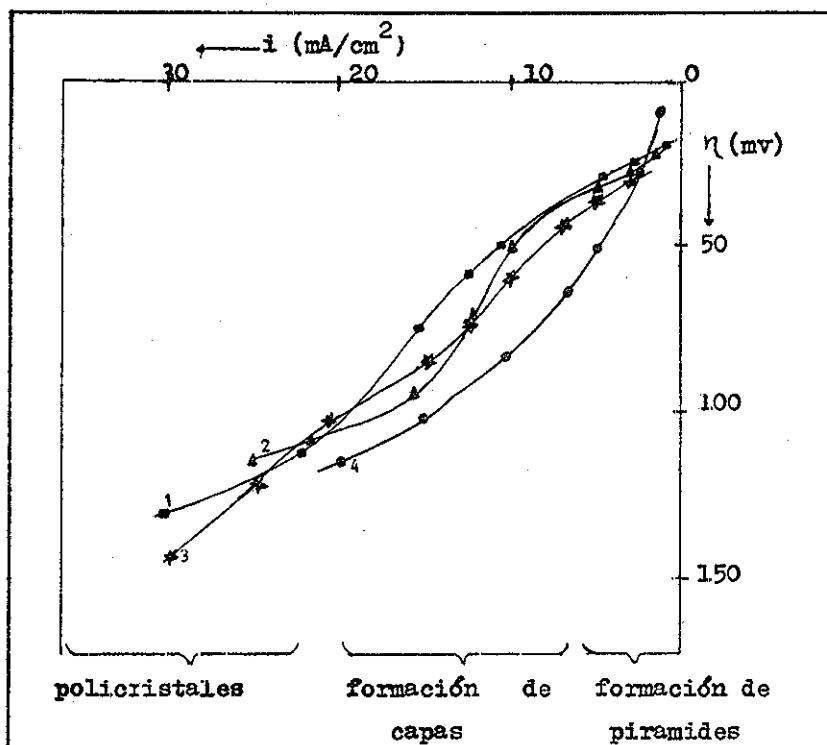


Figura 0. Correlación entre curvas de polarización y forma de crecimiento observada para electrocristalización de Cu. Curva 1: Seiter y Fischer; curva 2: Sroka y Fischer; curva 3 : Shrier y Smith ; curva 4 : Mattson (referencia 13).

es $\{h_0 k_0 l_0\}$ y que la nueva superficie desarrollada es $\{hkl\}$. En este caso el cambio promedio en la densidad de corriente de intercambio está dada por

$$i_{o,prom} = i_{o,h_0 k_0 l_0} (1 - \theta) + i_{o,hkl} \theta \quad (0)$$

donde θ es la fracción de la superficie ocupada por la nueva cara $\{hkl\}$ y si $i_{o,hkl} > i_{o,h_0 k_0 l_0}$ aún un pequeño va...

lor de área producirá una variación grande en $i_{o,prom}$ con respecto al valor inicial. Además la diferencia en el aumento de la actividad se debe a una distribución no uniforme de la densidad de corriente, lo que afectará el proceso de crecimiento y a su vez ésto provocará un cambio en la densidad de corriente.

También es necesario mencionar que la actividad de una superficie se verá afectada por la presencia de impurezas, lo que se debe a que éstas se adsorben y así disminuyen la cantidad de centros activos, que es el efecto usado para obtener depósitos lisos, además de que puede ocurrir la adsorción no uniforme sobre toda la superficie creando así lugares donde hay una mayor densidad de corriente y favoreciendo la formación de depósitos irregulares sobre la superficie (13).

Aparte de la clasificación anterior que es básicamente para depósitos metálicos se puede hacer otra más general que tome en cuenta características más amplias de los depósitos y que fue realizada por H. Fischer (6,13) quien dividió los tipos de depósitos en cinco categorías: (1) Depósitos orientados sobre la base como continuación de la red cristalina del cátodo (RB reproducción de base), este tipo de depósito tiene una estructura compacta y ocasionalmente consiste de cristales con una apariencia externa en forma de gránulos; (2) depósitos orientados en el campo eléctrico (TO textura orientada), generalmente tienen la forma de haces compactos de fibras finas y paralelas a las líneas de corriente; (3) depósitos no orientados (DNO) con respecto a la base ni a las líneas de corriente, éstos son compactos en forma de granos desordenados sin una separación visible entre los cristales individuales; (4) cristales en parejas (Z), éstos crecen como dos escalones sobre la superficie pero en direcciones contrarias para finalmente encontrarse y formar una única superficie; (5) cristales

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

aislados o cristales simples, éstos son agregados cristalinos que están aislados, bien desarrollados y completamente orientados a lo largo de las líneas de corriente (AO aislados orientados), estos depósitos incluyen varios tipos de cristales como dentritos, "whiskers", etc.

Los primeros cuatro tipos de depósitos están relacionados con depósitos compactos mientras que el del tipo AO comprende depósitos en los cuales los granos individuales no se presionan unos contra otros para formar una capa sólida, dejando espacios entre ellos, los cuales son ocupados por el electrólito y si la depositación continúa eventualmente se pueden obtener depósitos porosos. Sin embargo, hay depósitos no compactos donde se puede observar el crecimiento no orientado (depósito del tipo DNO) únicamente por la apariencia exterior. Una característica de la mayoría de ellos es la pobre adherencia (depósitos esponjosos y polvo), aunque ésta puede mejorarse con el uso de algún aditivo (13). Los cristales en este tipo de depósito son de dimensiones similares en todas direcciones y de aquí su apariencia granular, como estos depósitos presentan características particulares de interés se pueden clasificar en una categoría especial que se denomina granular aislado (GA).

En procesos anódicos o catódicos que se efectúan a altas densidades de corriente se favorece la formación de depósitos del tipo GA, lo cual probablemente se debe a una alta polarización la cual favorece la formación de núcleos aislados no orientados, a diferencia de lo que sucede en la obtención de depósitos compactos y lisos. En los depósitos de tipo GA no se conoce con certeza cual o cuales son las etapas determinantes para su formación a diferencia de lo que sucede con los depósitos compactos y lisos para los cuales se conoce la cinética de depositación bastante bien incluyendo el efecto de un gran número de sustancias orgánicas que se usan como aditivos las cuales se

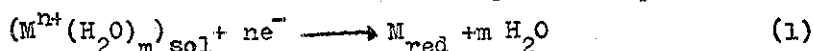
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

adsorben en la superficie y favorecen la formación de depósitos lisos.

Las razones para la formación de depósitos del tipo AO se conocen razonablemente bien, estos depósitos aparecen como consecuencia de una combinación entre las propiedades cristalográficas del electrodo y el efecto del transporte lento de los iones desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo y en general este comportamiento se puede describir por la teoría semicuantitativa de la amplificación de la rugosidad de la superficie (13).

A pesar de las diferentes características de todos los depósitos, las etapas involucradas en la electrodeposición de cada ion son las mismas en todos los casos y esto es lo que se tratará a continuación así como algunos modelos cuantitativos para describir el comportamiento galvanostático y potenciostático observado en la formación de depósitos policristalinos.

La reacción global de la depositación de un metal a partir de una solución acuosa se puede representar por



donde $M^{n+}(H_2O)_m$ representa un ion metálico hidratado en el seno de la solución y M_{red} es un átomo metálico en la red cristalina del metal. Esta reacción puede consistir de las siguientes etapas de forma sucesiva o simultánea para todo el proceso de formación del depósito policristalino:

- 1.-El transporte del ion hidratado del seno de la solución a una posición en el plano externo de Helmholtz (21) desde el cual pueda ser transferido a la superficie del electrodo.
- 2.-Transferencia de carga entre el electrodo y el ion (reducción parcial o total del ion) y su deshidratación parcial (10).
- 3.-Movimiento del ion o átomo sobre la superficie a una posición de incorporación en la red cristalina (5) o hasta encontrar un agregado de otros de ellos y formar un núcleo cristalino.
- 4.-Incorporación de la partícula en una posición fija de la red cristalina.

5.-Continuación de estos procesos hasta que el átomo considerado en las etapas 1-4 sea incorporado bajo la nueva superficie como un átomo de la red cristalina.

Los problemas elementales en el electrodo están conectados con la etapa 2 y en electrodos sólidos también con la etapa 3. La etapa 4 es decisiva para el crecimiento del cristal y las características estructurales del electrodepósito. Existen casos específicos de considerable interés en los cuales la etapa 1 tiene un efecto pronunciado en la forma de electrodepositación (15,21). Aunque existen sistemas en los cuales esta etapa no es importante pues el proceso de electrodepositación no depende de la hidrodinámica del sistema, por lo que en este caso la difusión en la solución juega un pequeño papel en determinar la cinética de la reacción global. La etapa 5 puede tener alguna importancia en influenciar la deposición de aleaciones líquidas (amalgamas), pero no es de consecuencia en la mayoría de los problemas de deposición de metales.

En los metales sólidos existen dos caminos para la reacción como combinación de las etapas 2 y 3, ver figura 1. El proceso de descarga puede ocurrir en puntos específicos de la superficie, por ejemplo, el punto de incorporación en el que el átomo metálico neutral se fija en la red cristalina (en el lugar de crecimiento, ya sea en los escalones o en las dislocaciones), o puede ocurrir en algún punto de la superficie lejos del punto de incorporación. En el primer caso la etapa 3 debe preceder a la 2, por ejemplo, los iones hidratados en el plano externo de Helmholtz debe moverse lateralmente hasta que alcanzen el punto en el cual ocurrirá la descarga. En el segundo caso una descarga completa o parcial acompañada por la correspondiente liberación de agua puede ocurrir en cualquier lugar. Después de la transferencia de carga, el átomo metálico neutro o

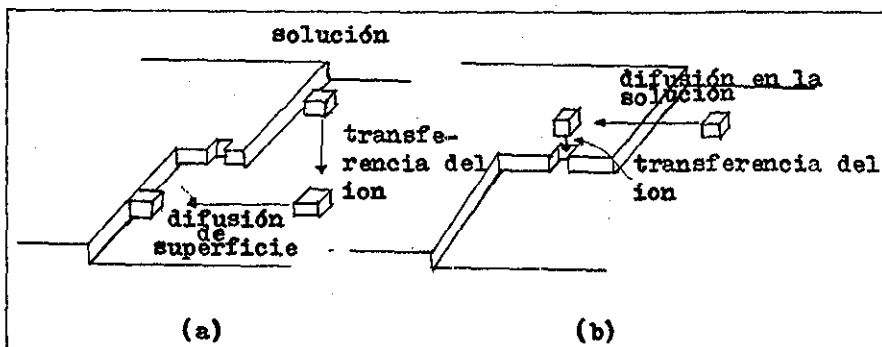


Figura 1. Ilustración de dos posibles formas de depositación de un ion metálico. (a) Descarga seguida por difusión en la superficie. (b) Camino seguido en el caso de que la transferencia de carga está limitada a los puntos de incorporación

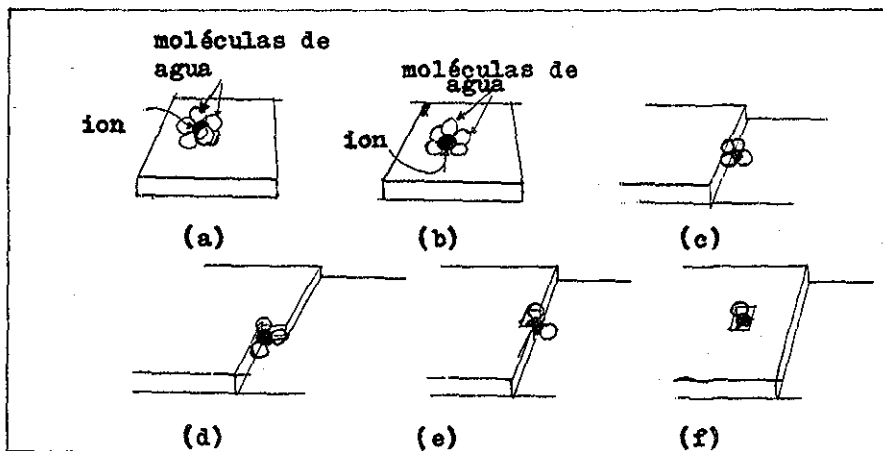


Figura 2. El proceso de deshidratación sucesiva de un ion transferido de la solución (a), a una superficie plana (b), y luego a un escalón (c), a una esquina (d), y finalmente incrustado en el escalón (e) y la superficie (f).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

aún parcialmente cargado e hidratado -adatom o adion - debe moverse sobre la superficie del metal hasta que se detiene en un lugar de crecimiento. Este proceso es conocido como difusión de superficie.

Simultáneamente ocurre una deshidratación posterior como se muestra en la figura 2. Para este tipo de procesos se han hecho evaluaciones de la energía de activación (22) encontrándose que: (1) la transferencia de carga más frecuente ocurre en los planos del cristal (desde la solución) pues este proceso tiene una energía de activación menor (para Ag^+ es de 10 Kcal/mol) en comparación con la transferencia hacia un lugar de crecimiento o hacia un defecto en la superficie (la energía de activación para un escalón es de 21, para una esquina es de 35 y para un hoyo en la superficie es de 35 Kcal/mol para iones Ag^+); (2) el producto de la transferencia de carga es un adion (no un adatom) ya que la energía de activación para la producción de una especie no cargada (adatom) es muy grande para permitir velocidades de transferencia apreciables. Un estimado teórico burdo indica que para adiones Ag^+ cerca del 50% es de carácter iónico.

3.2.- Electrocrystalización

En general se entiende por electrocrystalización a todo el proceso en el cual se deposita una especie insoluble sobre un electrodo al imponer al sistema electrolítico una corriente o un voltaje dados, sin importar si el depósito obtenido es uniforme (depósitos lisos) o si presenta irregularidades (dislocaciones, escalones, etc.) o si se obtienen policristales en forma de granos, hojas, dendritos, etc. Este proceso presenta algunas características importantes las cuales son: (a) tipo de núcleos iniciales, los cuales pueden ser bidimensionales o tridimensionales (2,7,8,12); (b) tipo de depósito formado, el cual puede ser liso o no, y en caso de que sea liso se puede estar formando una uni-

ca monocapa o capas múltiples y si el depósito no es liso se pueden obtener policristales de diferentes formas; (c) número de núcleos presentes en la superficie del electrodo, el cual puede ser constante o función del tiempo debido a lo cual el consumo de corriente del sistema se distribuye entre el proceso de nucleación y el de crecimiento de los cristales ya existentes, además de lo anterior se tiene que el número de núcleos y la velocidad de nucleación son función del potencial aplicado y de la temperatura del sistema.

En general puede haber complicaciones de tipo experimental debido a que las constantes de velocidad de los procesos electroquímicos que se están llevando a cabo, así como el número de núcleos (y por lo tanto también la velocidad de nucleación) son función del potencial y de la temperatura, en general la temperatura no es problema pues se puede mantener constante, y por lo tanto estos parámetros son efectivamente constantes cuando el potencial es constante en comparación con los experimentos donde se analiza el cambio del potencial con respecto al tiempo como respuesta del sistema al imponer una corriente constante y por lo tanto las constantes de velocidad dependen del tiempo y el análisis para el proceso de electrocristalización en este caso se complica enormemente.

A continuación se hará una exposición de cada una de las técnicas experimentales que son las más usadas (3,12). Primero se analizará la técnica de potencial constante (que en general se llamarán Técnicas Potenciostáticas) y como primer ejemplo se analizará el caso de cuando se presenta la adsorción en la superficie del electrodo (8) de alguna especie y después se hará el desarrollo para el proceso de electrocristalización en el que se usarán modelos de tipo fenomenológico (suponiendo que los núcleos que se forman inicialmente son de tipo bi y tridimensional)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

en el cual se puede presentar el caso de nucleación instantánea (cuando el número de núcleos es constante) o nucleación progresiva (el número de núcleos es función del tiempo) además se realizará el análisis de dos posibles complicaciones que se pueden presentar las cuales son por un lado el traslape de los núcleos que están creciendo y por el otro está el caso de la formación de más de una monocapa (depósito de capas múltiples). Como último punto de esta sección se hará una breve revisión de lo que se conoce hasta el momento en la relación existente entre el número de núcleos y la velocidad de nucleación con respecto al potencial aplicado.

En la subsiguiente sección se realizará una breve exposición de los experimentos con corriente constante (Técnicas Galvánostática), en la cual se presenta un análisis para algunos casos simples como por ejemplo cuando el problema de depositación es un problema de transferencia de carga con potenciales (anódicos o catódicos) grandes y la capacitancia del sistema es independiente del potencial, además se analizarán otros dos casos límite cuando no existe difusión de superficie.

Finalmente, es necesario recordar que el proceso de electrodepositación puede estar controlado por la difusión y/o convección en el seno de la solución y es necesario analizar este factor, para hacer esto se requiere de algún medio en el cual se pueda controlar el proceso de convección (convección forzada) y para realizar esto se puede utilizar un electrodo de disco rotatorio, por esto se realizará una breve revisión de lo que es este tipo de electrodo y como se puede utilizar en electroquímica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

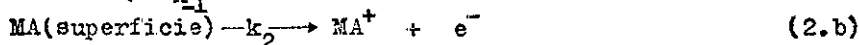
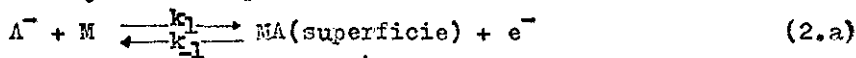
3.2.1.-Técnicas Potenciostáticas

3.2.1.1.-Mecanismo que Involucra Intermediarios

Electroquímicamente Adsorbidos

El análisis teórico de los procesos de superficie bajo condiciones potenciostáticas (potencial constante) es relativamente sencillo por el hecho de que las constantes electroquímicas realmente son constantes para $t > 0$. Por lo que la única cantidad dependiente del tiempo en las ecuaciones diferenciales (en este caso) es únicamente la superficie cubierta por intermediarios.

Para ilustrar el método general seguido con procesos transitorios bajo control potenciostático considérese el mecanismo



el cual consiste de la adsorción de la especie A^- sobre el electrodo, descarga de la especie formada, desorción de ésta y su posterior difusión hacia el seno de la solución. Las constantes de velocidad k_1 , k_{-1} y k_2 en general dependen del potencial y la fracción (θ) de lugares de adsorción que están ocupados (3). Si se supone que la energía de Gibbs de adsorción varía linealmente con θ las constantes de velocidad están dadas por

$$k_i = k_i^0 \exp(a_i \eta - g_i \theta) \quad (3.a)$$

$$k_i^0 = k_i^{\dagger} \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{RT}\right) \quad (3.b)$$

para $i=1, -1, 2$ donde a_i , g_i y k_i^{\dagger} son constantes; η es el sobrepotencial aplicado al sistema; ΔE_i es la energía de activación; R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. Además las constantes g_i reciben el nombre de factores de heterogeneidad (3,12). En el siguiente análisis se supone que la adsorción es de tipo Langmuir y por lo tanto $g_1 = g_{-1} = g_2 = 0$, entonces la velocidad de cambio de θ con respecto al tiempo está dada por

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 (A^-)(1 - \theta) - k_{-1}\theta - k_2\theta \quad (4)$$

donde las k_i son constantes en todo el intervalo de tiempo. De resolviendo esta ecuación se obtiene (suponiendo que la concentración de la especie A^- (A^-) es constante)

$$\theta_t = \frac{a}{b} - \left(\frac{a}{b} - \theta_0 \right) \exp(-bt) \quad (5)$$

donde $\theta = \theta_0$ para $t=0$ (6)

$$\left. \begin{aligned} a &= k_1 (A^-) \\ b &= k_1 (A^-) + k_{-1} + k_2 \end{aligned} \right\} \text{ para } t > 0 \quad (7)$$

La densidad de corriente de la carga pseudocapacitiva

(i_c) y la densidad de corriente total (i_T) están dadas por

$$i_c = i_1 - i_{-1} - i_2 \quad (8)$$

$$i_T = i_1 - i_{-1} + i_2 \quad (9)$$

sustituyendo las corrientes parciales en términos de las constantes de velocidad se obtiene

$$i_c = a - b \theta_t \quad (10)$$

$$i_T = a - c \theta_t \quad (11)$$

con $c = k_1 (A^-) + k_{-1} - k_2$ (12)

La diferencia entre la corriente total y la corriente pseudocapacitiva, es igual a la corriente farádica (i_F) causada por la reacción (2.b), de donde

$$i_F = (b - c)\theta_t = 2k_2 \theta_t \quad (13)$$

Los tres términos dados arriba se pueden calcular como función del tiempo para valores seleccionados de las constantes para producir las gráficas del tipo mostradas en la figura 3.

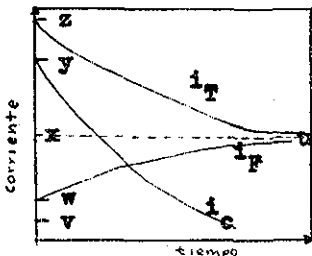


Figura 3. Variación de la corriente de carga pseudocapacitiva i_c , corriente farádica i_F y la corriente total, como función del tiempo para el mecanismo (2.a,b).

Si el electrodo se mantiene a régimen permanente a un sobrepotencial η_1 , antes de imponer un sobrepotencial constante diferente, entonces las corrientes iniciales están determinadas por las condiciones a tiempo infinito ($t_1 = \infty$) y por el primer sobrepotencial ($\eta = \eta_1$). Debido a que las constantes de velocidad son dependientes del sobrepotencial, entonces los parámetros a, b, c deben tener subíndices, por lo que $a = a_1$, $b = b_1$, $c = c_1$ y las corrientes iniciales se convierten en

$$\left. \begin{aligned} i_{c1}(t_1 = \infty) &= 0 \\ i_{T1}(t_1 = \infty) &= a_1 - c_1 \theta_1(t_1 = \infty) \\ i_{F1}(t_1 = \infty) &= i_{T1}(t_1 = \infty) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Estas condiciones corresponden al punto v en la figura 3. Cuando el potencial se incrementa repentinamente para tener un sobrepotencial η_2 , los componentes pseudocapacitivo de carga y el componente farádico cambian momentáneamente a y y w , respectivamente. Esto se debe a que la superficie cubierta no puede relajarse instantáneamente, entonces las corrientes de carga y farádica en y y w están dadas por

$$\left. \begin{aligned} i_{c2}(t=0) &= a_2 - b_2 \theta_1(t_1 = \infty) \\ i_{F2}(t=0) &= b_2 - c_2 \theta_1(t_1 = \infty) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

La corriente total en el punto z es

$$i_{T2}(t=0) = a_2 - c_2 \theta_1(t_1 = \infty) \quad (16)$$

donde a_2, b_2 y c_2 están dadas por las ecuaciones (7), (12) y (3) con $\eta = \eta_2$. Además, las corrientes a régimen permanente después de imponer el nuevo sobrepotencial son

$$\left. \begin{aligned} i_{c2}(t=\infty) &= 0 \\ i_{T2}(t=\infty) &= a_2 - c_2 \theta_2(t=\infty) \\ i_{F2}(t=\infty) &= i_{T2}(t=\infty) \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

donde $\theta_2(t=\infty) = a_2/b_2$. Las corrientes total y farádica para el régimen permanente en $\eta = \eta_2$ son igual al punto v en la figura 3.

La corriente total durante el transiente (ecuación 11)

disminuye exponencialmente con el tiempo y se caracteriza por un tiempo de relajación igual a

$$\tau = (k_1(A^-) + k_{-1} + k_2)^{-1} \quad (18)$$

por lo que se predice que una gráfica de τ^{-1} contra (A^-) será una línea recta con pendiente igual a k_1 y una ordenada al origen dada por $(k_{-1} + k_2)$. En principio estos datos pueden combinarse con la corriente inicial (ecuación (14)) para obtener los valores de k_{-1} y k_2 . Sin embargo, en la práctica es difícil obtener un valor exacto para $i_{T2}(t=0)$ por extrapolación.

3.2.1.2.-Proceso de Electrocrystalización.

La suposición de que la formación de núcleos bidimensionales era la etapa determinante en el proceso de electrocrystalización fue hecha primero por Erdey-Gruz y Volmer (20). Pero esta sugerencia no fue tomada mucho en cuenta debido principalmente a que: (i) en aquella época no se podía obtener evidencia experimental acerca de ella y (ii) se había pensado, por analogía con el crecimiento de cristales de la fase vapor, que la presencia de un gran número de dislocaciones en forma de tornillo en las superficies reales controlaría la cinética de formación del depósito. Pero se ha demostrado que la nucleación bidimensional se puede observar experimentalmente en situaciones donde se pueda reducir drásticamente el número de dislocaciones, por ejemplo en los depósitos de plata en monocristales de plata (2).

En el caso más simple se supone que después de imponer un potencial constante los núcleos se forman en centros discretos y crecen lateralmente a través de la superficie, lo que corresponde a una nucleación bidimensional (12,20,22). También se supone que la velocidad de crecimiento (intensidad de corriente I) es proporcional al área (A) sobre la cual ocurre la depositación y que el área de crecimiento se puede modificar por el traslape de los núcleos adyacentes. Las suposiciones anteriores permiten que la corriente se pueda escribir como

$$I = nFKA \quad (19)$$

donde K es la constante de velocidad (que depende del potencial y la temperatura) y los otros símbolos tienen el significado electroquímico usual. Para procesos en los cuales la eficiencia de la corriente es cercana al 100 % la corriente es casi igual a la velocidad de cambio de la carga acumulada (fase) en la superficie con respecto al tiempo y por lo tanto se puede aplicar la ley de Faraday obteniendo

$$I = \frac{nF\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (20)$$

donde ρ y V son la densidad y el volumen respectivamente de la fase depositada de peso molecular M . La derivada dV/dt puede expandirse usando la regla de la cadena con respecto al radio r e igualando las ecuaciones (19) y (20) se obtiene

$$\frac{dr}{dt} = \frac{MKA}{\rho} \left(\frac{dV}{dr} \right)^{-1} \quad (21)$$

en la cual se pueden sustituir A y V de acuerdo al modelo geométrico particular bajo consideración (5,12), ver figura 4, donde

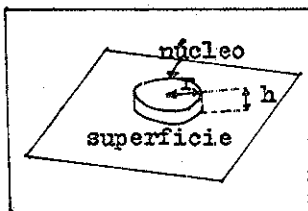


Figura 4. Modelo para el crecimiento de un núcleo bidimensional.

$$A=2\pi r h \quad (22)$$

$$V=\pi r^2 h \quad (23)$$

de donde se obtiene

$$\frac{dr}{dt} = \frac{MK}{\rho} \quad (24)$$

la cual al integrarse produce la dependencia del radio con el tiempo, para un núcleo simple

$$r = \frac{MK}{\rho} t \quad (25)$$

(suponiendo que $r=0$ en $t=0$) sustituyendo r en la ecuación 22 y sustituyendo en la ecuación 19, se obtiene la corriente para el crecimiento de un centro simple como función del tiempo

$$I=2\pi nFK^2 hMt/\rho \quad (26)$$

Sin embargo hasta el momento únicamente se ha considerado un solo núcleo. Pero existe un gran número de núcleos a un tiempo dado en la superficie macroscópica de una sustancia real. Consecuentemente, es necesario introducir en el modelo la dependencia de la población de núcleos con el tiempo. En el caso más simple (nucleación instantánea) se supone que para $t>0$ existen en total N_0 núcleos y que no aumentan después de imponer la perturbación (además N_0 depende del sobrepotencial aplicado como se verá más adelante). De acuerdo a lo anterior la corriente total está dada por

$$I=2\pi nN_0 FK^2 hMt/\rho \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (27)$$

la cual predice una dependencia lineal de I con respecto a t . Un modelo más realista supone que el aumento del número de núcleos ocurre simultáneamente (nucleación progresiva) y por lo tanto la población de núcleos es dependiente del tiempo (y del potencial como se mencionó anteriormente). Se puede suponer que el número de centros crece exponencialmente con el tiempo

$$N=N_0(1 - \exp(-k_n t)) \quad (28)$$

donde k_n es una constante y N_0 es el número de núcleos a régimen permanente ($t \rightarrow \infty$) y depende del potencial aplicado. La ve

locidad de cambio de N con el tiempo es

$$\frac{dN}{dt} = N_0 k_n \exp(-k_n t) \quad (29)$$

La nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente, entonces la corriente total al tiempo t , después de empezar la depositación, se puede escribir como

$$I = \int_0^t I(u) \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t-u} du \quad (30)$$

donde u es el tiempo de vida de un núcleo para el cual la corriente local es $I(u)$. Sustituyendo las ecuaciones (27) y (29) en la ecuación (30) se obtiene la corriente total, debida al crecimiento simultáneamente con la nucleación

$$I = \frac{2\pi nFK^2 hMN_0}{\rho k_n} (k_n t - 1 + \exp(-k_n t)) \quad (31)$$

para nucleación progresiva, pero esta ecuación tiene dos comportamientos límites

$$I = \pi nFK^2 hMN_0 k_n t^2 / \rho \quad (\text{nucleación progresiva y tiempos cortos}) \quad (32)$$

que es la misma ecuación que se obtiene cuando el número de centros crece linealmente con el tiempo. El otro caso es

$$I = 2\pi nFK^2 hMN_0 (k_n t - 1) / \rho \quad (\text{nucleación progresiva y tiempos largos}) \quad (33)$$

Ambas ecuaciones, la (27) y la (31) para nucleación instantánea y progresiva, respectivamente, predicen que la corriente se incrementa todo el tiempo. Esto es físicamente inaceptable, debido a que en algún punto, durante el proceso de depositación bidimensional, los centros de crecimiento vecinos se traslaparán. Consecuentemente, el área disponible para el crecimiento (A) no se incrementará más con el tiempo, pero sí disminuirá conforme el traslapamiento continúe. Pero si el traslapamiento entre los núcleos ocurre al azar, entonces la fracción de la superficie cubierta por centros que crecen (γ) está relacionada con la fracción que sería cubierta en ausencia de traslapamiento (γ_{ext}) por

$$\frac{dY}{dY_{ext}} = 1 - \gamma \quad (\text{ver anexo A.1}) \quad (34)$$

donde (el índice superior "a", indica por unidad de área)

$$\left. \begin{aligned} Y_{ext} &= N^a \pi r^2 \quad (\text{nucleación instantánea}) \\ Y_{ext} &= \int_0^t \pi r^2(u) (dN/dt)_{t-u} du \quad (\text{nucleación progresiva}) \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

sustituyendo r en términos de t , usando la ecuación (25) se obtiene

$$Y_{ext} = \pi N_0^a M^2 K^2 t^2 / \rho^2 \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (36)$$

$$Y_{ext} = \pi N_0^a M^2 K^2 (k_n^2 t^2 - 2k_n t + 2 - 2\exp(-k_n t)) / \rho^2 k_n^2 \quad (37)$$

(nucleación progresiva)

la ecuación (34) se puede integrar fácilmente para obtener γ en términos de Y_{ext} , y de aquí en términos del tiempo, por sustitución de las ecuaciones (36) y (37), obteniéndose

$$\gamma = 1 - \exp(-\pi N_0^a M^2 K^2 t^2 / \rho^2) \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (38)$$

$$\gamma = 1 - \exp(-\pi M^2 K^2 N_0^a (k_n^2 t^2 - 2k_n t + 2 - 2\exp(-k_n t)) / \rho^2 k_n^2) \quad (39)$$

(nucleación progresiva)

Finalmente, el volumen por unidad de área de la superficie total es $V = \delta h$, la que se puede sustituir en la ecuación

(23) y finalmente en la ecuación (20), para así obtener la expresión deseada para el transiente de corriente

$$I = (2\pi n F M N_0 K^2 h t / \rho) \exp(-\pi M^2 N_0^a K^2 t^2 / \rho^2) \quad (40)$$

(nucleación instantánea)

$$I = (2\pi n F M N_0 K^2 h (k_n t - 1 + \exp(-k_n t)) / \rho k_n) \exp(-\pi M^2 K^2 N_0^a (k_n^2 t^2 - 2k_n t + 2 - 2\exp(-k_n t)) / \rho^2 k_n^2) \quad (41)$$

(nucleación progresiva)

pero esta última ecuación tiene dos comportamientos límite

$$I = (\pi n F M N_0 K^2 h t^2 / \rho) \exp(-\pi M^2 N_0^a K^2 t^3 / 3 \rho^2) \quad (42)$$

(nucleación progresiva, tiempos cortos)

pero esta ecuación también corresponde al caso en que la nucleación es una función lineal del tiempo; el otro caso límite es

$$I = (2\pi n F M N_0 K^2 h (k_n t - 1) / \rho k_n) \exp(-\pi M^2 K^2 N_0^a (k_n^2 t^2 - 2k_n t + 2) / \rho^2 k_n^2) \quad (43)$$

(nucleación progresiva, tiempos largos)

Los transientes potenciostáticos de acuerdo a las ecuaciones (40) y (42) aparecen graficados en la figura 5. En ambos casos la corriente pasa por un máximo, el que se debe a los efectos opuestos del incremento del área periférica y del traslape. A tiempos muy cortos la corriente se incrementa linealmente con t (nucleación instantánea) o t^2 (nucleación progresiva) debido a que los términos exponenciales en ambos casos son aproximadamente igual a uno.

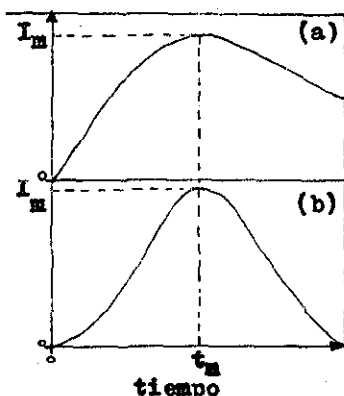


Figura 5. Transientes potenciostáticos para la nucleación y crecimiento de una fase bidimensional en una superficie del electrodo, incluyendo el efecto de traslape. Curva (a): nucleación instantánea, ecuación (40); curva (b): nucleación progresiva, ecuación (42).

El análisis anterior para la nucleación bidimensional instantánea y progresiva se puede extender a otras geometrías mediante el uso de las expresiones apropiadas para A y V en vez de las ecuaciones (22) y (23). Por ejemplo, si se consideran centros semiesféricos, entonces dichas ecuaciones se convierten en

$$A = 2\pi r^2 \quad (44)$$

$$V = 2\pi r^3/3 \quad (45)$$

La sustitución de estas ecuaciones en las ecuaciones apropiadas dan la corriente debida al crecimiento de un núcleo simple

$$I = 2\pi nFK(MK/\rho)^2 t^2 \quad (46)$$

Las corrientes totales para nucleación instantánea y progresiva sin traslape son

$$I = 2 \pi n F K^3 N_0 (M/\rho)^2 t^2 \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (47)$$

$$I = 2 \pi n F K^3 (M/\rho k_n)^2 N_0 (k_n^2 t^2 - 2k_n t + 2 - 2 \exp(-k_n t)) \quad (48)$$

(nucleación progresiva)

pero esta última ecuación tiene dos casos límite

$$I = 2 \pi n F K^3 k_n N_0 (M/\rho)^2 t^3 / 3 \quad (\text{nucleación progresiva, tiempos cortos}) \quad (49)$$

$$I = 2 \pi n F K^3 (M/\rho k_n)^2 N_0 (k_n^2 t^2 - 2k_n t + 2) \quad (50)$$

(nucleación progresiva, tiempos largos)

Sin embargo, a pesar de que la electrodeposición bidimensional ocurre en sustratos sólidos sólo en muy pocos casos (como en la depositación de amalgamas) se presenta la formación de una verdadera monocapa. En la gran mayoría de los casos lo que verdaderamente ocurre es la formación de capas sucesivas. Esto da como consecuencia la formación de transientes diferentes a los dados por las ecuaciones (40) y (42), especialmente a tiempos mayores que el tiempo en el cual se obtiene el máximo de la intensidad de corriente. Es por esta razón que a continuación se presenta el desarrollo para cuando ocurre la depositación de capas sucesivas con nucleación bidimensional (2).³

Una parte de n capas formadas (dS_n) en el tiempo u , generarán una corriente debida a las sucesivas capas dada por

$$dI_{n+1} = I_{n+1}(t-u) dS_n \quad (51)$$

donde $I_{n+1}(t-u)$ es alguna expresión adecuada, de acuerdo al modelo supuesto, por ejemplo si se usa la ecuación (42) se tiene

$$dI_{n+1} = 3qB_{n+1} (t-u)^2 \exp(-B_{n+1} (t-u)^3) dS_n \quad (52)$$

donde

$$B_{n+1} = (\pi n^2 N_0^2 k_n^2 / 3 \rho^2)_{n+1} \quad (53.a)$$

$$q = \frac{n F h \rho_{Ac}}{K} \quad (53.b)$$

de tal forma que la corriente debida a la formación de $(n+1)$ ca

pas es

$$I_{n+1} = 3q \int_0^t B_{n+1}(t-u)^2 \exp(-B_{n+1}(t-u)^3) (dS_n/du) du \quad (54)$$

pero como

$$\frac{dS_n}{du} = I_n$$

entonces, la ecuación (54) se transforma en

$$I_{n+1} = 3q \int_0^t B_{n+1}(t-u)^2 \exp(-B_{n+1}(t-u)^3) I_n du \quad (55)$$

y para la depositación de metales se espera que $B_1 = B_2 = \dots = B_{n+1}$ entonces se puede calcular la corriente total para $(n+1)$ capas depositadas. Además, se ha encontrado que a régimen permanente la corriente es constante y es de la misma magnitud que la máxima corriente debida a la primera capa (ver figura 6). Entonces la evidencia para la nucleación bidimensional se puede obtener sólo a tiempos cortos por observación de la sección que aumenta y las subsecuentes oscilaciones amortiguadas de la corriente.

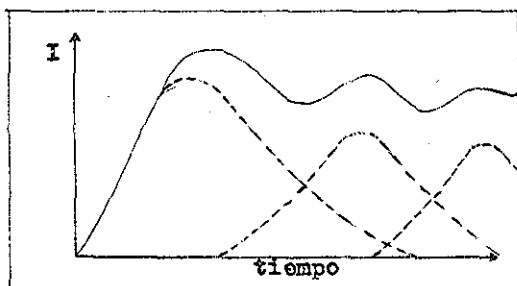


Figura 6. Transiente de corriente, para la depositación de capas múltiples.

Así como hay sistemas electroquímicos en los cuales la depositación puede ocurrir de manera bidimensional, experimentalmente se ha encontrado que en otros sistemas esto puede ocurrir de manera tridimensional. Por ejemplo, R. C. Barradas (4) encontró que en algunas soluciones acuosas del ion plata ésta se deposita sobre monocristales de plata de manera tridimensional. Esto también fué observado por G. J. Hill (8) al depositar plata sobre platino, además encontró que los cristales deposi-

tados eran semiesféricos (ver figura 7). Pero este tipo de geometría ya había sido observada en la electrodeposición de cobre por I. B. Murashova (16). Para este tipo de proceso G. J. Hill y colaboradores (9) encontraron una energía de activación para la depositación de plata en platino del orden de 3-4 kcal/mol, lo cual es un valor cercano al característico de los procesos difusionales.



Figura 7. Microfotografía de plata depositada en platino, referencia (8).

Astley et al (8) derivaron la expresión para el crecimiento tridimensional de un núcleo semiesférico controlado por difusión. En términos de difusión lineal, la relación corriente tiempo para el crecimiento de N_0 núcleos, está dada por

$$I = \frac{8N_0nF^2C^2D^{3/2}t^{1/2}}{\rho^2 \pi^{1/2}} \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (56)$$

$$I = \frac{16k_n N_0 n F^2 C^2 D^{3/2} t^{3/2}}{3 \rho^2 \pi^{1/2}} \quad (\text{nucleación progresiva, de tipo lineal}) \quad (57)$$

donde C es la concentración en el seno del fluido. Ambas ecuaciones son exactas para difusión lineal en una superficie plana. Sin embargo, en la formación y crecimiento del núcleo, es más

real que la difusión sea semiesférica y por lo tanto la corriente también será del mismo tipo y está dada por

$$I = 2\pi nFrDC = \frac{nF\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (58)$$

donde V es el volumen de la semiesfera. Entonces se tiene que

$$2\pi nFrDC = \frac{nF\rho}{M} 2\pi r^2 \frac{dr}{dt} \quad (59)$$

así que

$$rdr = \frac{DCM}{\rho} dt \quad (60)$$

pero como $r=r$ en $t=t$ y $r=0$ en $t=0$, integrando

$$r^2 = \frac{2DCM}{\rho} t \quad (61)$$

Entonces, las expresiones para el transiente potenciostático se convierten ahora en

$$I = \pi nFN_0 (2DC)^{3/2} M^{1/2} t^{1/2} / \rho^{1/2} \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (62)$$

$$I = 2\pi nFk_n N_0 (2DC)^{3/2} M^{1/2} t^{3/2} / 3 \rho^{1/2} \quad (\text{nucleación progresiva, lineal con el tiempo}) \quad (63)$$

Para calcular la dependencia de la corriente con el potencial, se puede suponer que la corriente debida a la difusión semiesférica en el núcleo de radio r está dada por

$$I = nFADC \frac{1}{r} \quad (64)$$

Pero esta ecuación es sólo estrictamente aplicable cuando r es constante, lo cual obviamente no es el caso, ya que la semiesfera está creciendo. Además a bajos sobrepotenciales sobre la esfera, la concentración sobre la superficie de ésta no es cero.

En este caso el perfil de concentración está dado (3) por

$$C(r, t) = C_b - (C_b - C^\sigma) \frac{r}{r_0} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_0 - r}{2D^{1/2} t^{1/2}}\right) \quad (65)$$

r_0 es algún punto lejos de la superficie de la esfera y r es el radio de la esfera; además C_b y C^σ son la concentración en el seno del fluido y en la superficie de la esfera respectivamente; esta ecuación da un valor para la corriente instantánea de

$$I = nFA(C_b - C^\sigma) \left(\frac{D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} + \frac{D}{r} \right) \quad (66)$$

A tiempos largos la contribución debida a la difusión lineal puede despreciarse, de tal forma que la ecuación anterior se transforma en

$$I = nFA(C_b - C^{\sigma}) \frac{D}{r} \quad (67)$$

Si se supone que la concentración en la superficie está relacionada con el sobrepotencial de acuerdo a la relación de Nernst, entonces

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^{\sigma}}{C_b} \quad (68)$$

de donde se puede expresar C^{σ} como

$$C^{\sigma} = C_b \exp \frac{nF \eta}{RT} \quad (69)$$

sustituyendo C^{σ} en la ecuación de la corriente se obtiene

$$I = nFAD \left(1 - \exp \frac{nF \eta}{RT}\right) \frac{C}{r} \quad (70)$$

y la relación completa corriente tiempo, está dada por

$$I = \frac{nFN_0 \pi r^{1/2} (2DC)^{3/2}}{\rho^{1/2}} \left(1 - \exp \frac{nF \eta}{RT}\right)^{3/2} t^{1/2} \quad (71)$$

$$I = \frac{2\pi nFN_0 \pi^{1/2} (2DC)^{3/2} k_n}{3 \rho^{1/2}} \left(1 - \exp \frac{nF \eta}{RT}\right)^{3/2} t^{3/2} \quad (72)$$

(nucleación instantánea)

(nucleación progresiva, lineal con el tiempo)

pero estas no son las relaciones finales entre la corriente y el sobrepotencial, puesto que N_0 y k_n dependen del potencial, en la mayoría de los casos, como se explicará más adelante.

El efecto de traslape en el transiente de un grano tridimensional de un cono recto circular ha sido considerado por Armstrong y otros (12). Ellos obtuvieron la expresión siguiente para el transiente de corriente

$$I = nFK_2 \left(1 - \exp \left(-\pi^{1/2} K_1^2 N_0^2 k_n^2 t^3 / 3\rho^2\right)\right) \quad (73)$$

donde K_1 y K_2 son las constantes para el crecimiento paralelo y perpendicular al plano, respectivamente. Esta expresión predice un transiente de la forma mostrada en la figura 8. Notese que a tiempos largos la corriente se hace constante, más que aproximarse a cero como se predice en el caso bidimensional.

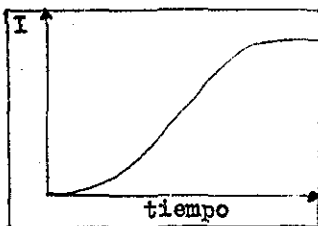


Figura 8.-Transiente potencioestático para la nucleación tridimensional y el crecimiento, incluyendo el efecto de traslape.

Como último punto en la nucleación tridimensional, cabe señalar que también se presenta el crecimiento de capas múltiples, pero en este caso los transientes I-t difieren de los obtenidos en la nucleación bidimensional en que no se observan las oscilaciones amortiguadas antes de alcanzar el régimen permanente.

3.2.1.3.-Dependencia de las constantes de velocidad con respecto al sobrepotencial.

Para tener una descripción completa del proceso de electrodeposición, es necesario tener una relación entre el número de núcleos (N_0), la velocidad de nucleación (k_n) y la velocidad de depositación (K) como función del sobrepotencial. A. Milchev, E. Vassileva y V. Kertov (15) en la depositación de plata sobre grafito a partir de soluciones acuosas de $AgNO_3$, encontraron que la velocidad de formación de núcleos aumenta desde cero hasta un valor estable y después de un tiempo muy largo disminuye hasta cero (11) de tal forma que el número de núcleos permanece constante. Estos autores tratan de explicar este comportamiento de dos maneras: (1) se considera que el número constante de núcleos está determinado por el agotamiento directo de sitios activos en el sustrato. En este caso la distribución y el número de cristallitos refleja la distribución y el número de sitios activos en el electrodo; (2) experimentalmente se ha encontrado que las zonas de bajo sobrepotencial (zonas de exclusión de nucleación) aumentan alrededor de cada cristalito que crece. Además se considera que el traslape de estas zonas interrumpe el proceso de nucleación y determina la saturación de la densidad de núcleos.

Posteriormente A. Milchev y E. Vassileva (15) en el mismo sistema electrolítico trataron de encontrar cuál es el mecanismo en el proceso de nucleación de plata para lo cual usaron las ecuaciones

$$k_n = k_3 \exp(-k_4/\eta^2) \quad (74)$$

que es el modelo para núcleos tridimensionales,

$$k_n = k_3' \exp(-k_4'/(\eta - \eta_x)) \quad (75)$$

que es el modelo para núcleos bidimensionales, donde k_3 y k_3' son constantes del tipo de la ecuación (3.b); k_4 , k_4' y η_x son constantes que dependen de la temperatura. La última ecuación que usaron fué

$$k_n = k_3'' \exp((n_x + \alpha)nF\eta/RT) \quad (76)$$

que es el modelo atomístico para la nucleación en el cual se supone que para que el núcleo crezca se requiere que el núcleo inicial tenga n_k átomos (estos autores encontraron $n_k=0$ y 1); α es el coeficiente de transferencia (3) (en la referencia (15) se mencionan valores entre 0.68 y 0.81 para α en la deposición de plata sobre grafito, a partir de soluciones acuosas de AgNO_3) y k_3'' es una constante que depende de la temperatura (para la deducción de todas estas ecuaciones ver Anexo 4). Estos autores encontraron que ninguna de estas ecuaciones aplica en todo el rango de sobrepotencial, lo cual indica que el mecanismo de nucleación depende del sobrepotencial aplicado.

Además de lo anterior es necesario mencionar que otros autores como K. J. Vetter (20) suponen que las constantes k_3 , k_3' y k_3'' dependen del potencial de acuerdo a

$$k_3^i = k_3^{i0} \exp(-nF\eta/RT) \quad (77)$$

lo cual es cierto si el proceso está controlado por la descarga de los iones de plata (ver Anexo 4) y la funcionalidad de la constante K con respecto al sobrepotencial es

$$K = K_0 (\exp(nF\eta/2RT) - \exp(-(1-\alpha/2)nF\eta/RT)) \quad (78)$$

que para sobrepotenciales catódicos grandes se transforma en

$$K = -K_0 \exp\left(-\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \frac{nF}{RT} \eta\right) \quad (79)$$

donde K_0 es una constante del tipo de la ecuación (3.b).

3.2.2.- Técnicas Galvanostáticas

Cuando se impone un paso de corriente en la interfase electrodo - solución, la corriente se reparte entre los dos procesos el de la carga de la capa doble y la reacción electroquímica. La corriente para cargar la capa doble (i_c) disminuye rápidamente con el tiempo, y como

$$i = i_c + i_p \quad (80)$$

entonces la componente farádica de la corriente (i_p) se incrementa para compensar la disminución de i_c . Sustituyendo i_c en términos de la capacitancia se obtiene

$$i = C_{cd} \frac{di}{dt} + i_p \quad (81)$$

El método galvanostático involucra el análisis de transientes de $\eta-t$ como una función de la corriente aplicada i . De acuerdo a esto es necesario resolver la ecuación (81) para el modelo bajo consideración. Sin embargo, la solución analítica de la ecuación (81), aún para sistemas simples, es normalmente difícil, debido a que las constantes de velocidad son de la forma de la ecuación (3), por lo que estas también son función del tiempo. El problema se vuelve más difícil cuando se acepta que la capacitancia de la capa doble (C_{cd}) depende del potencial, y por lo tanto también depende del tiempo. De acuerdo a esto, los métodos galvanostáticos no han sido ampliamente usados, para el análisis cuantitativo de la cinética de los procesos de superficie.

Se ha hecho un uso extensivo de los métodos de carga galvanostáticos para la determinación de la capacitancia de la capa doble. Esto es porque a tiempos muy cortos la corriente farádica es pequeña comparada con la componente de carga, y la capacitancia de la capa doble está dada por (ver figura 9)

$$C_{cd} = 1/(dn/dt)_{t=0} \quad (82)$$

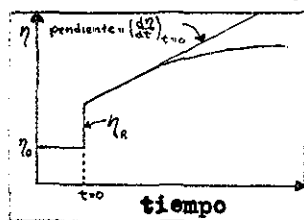


Figura 9. Transiente galvanostático mostrando el efecto de la resistencia no compensada.

Este método también tiene la ventaja de que si existe alguna resistencia de la solución que no fué compensada, ésta se obtendrá del análisis del transiente. Esto se debe a que el sobrepotencial causado por la resistencia aparece como un escalón, al principio del transiente η contra t . La resistencia no compensada, está dada por

$$R_{nc} = \eta_r / i \quad (83)$$

se debe notar que las ecuaciones (82) y (83) son independientes de la naturaleza del proceso farádico, y por lo tanto también son válidas aún para reacciones que involucran difusión.

A pesar de los problemas mencionados anteriormente, se ha resuelto la ecuación (81) para reacciones sencillas que ocurren en una superficie del electrodo. Por ejemplo, si la corriente farádica para la reacción de depositación



está controlada exclusivamente por la transferencia de carga en la superficie, entonces la ecuación (81) se convierte en

$$i = C_{cd} \frac{d\eta}{dt} + i_0 \left(\exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right) - \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right) \right) \quad (85)$$

esta ecuación se puede simplificar para el caso en que $nF\eta/RT \ll 1$, obteniéndose

$$i = C_{cd} \frac{d\eta}{dt} - \frac{nF i_0}{RT} \eta \quad (86)$$

al desarrollar en series de potencias los términos exponenciales y conservando los términos lineales únicamente. Esta ecuación se puede resolver fácilmente, si se supone que C_{cd} es independiente

del potencial

$$\eta = \eta_{\infty} (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (87)$$

donde η_{∞} es el sobrepotencial a régimen permanente y τ el tiempo de relajación, dado por

$$\tau = \frac{RT}{nF i_0} C_{cd} \quad (88)$$

La ecuación (87) predice una variación del sobrepotencial con el tiempo de la forma dada en la figura 10. En principio, la ecuación (88) se puede usar para obtener la densidad de corriente de intercambio, sin embargo, como se hizo la suposición de que la capacitancia de la capa doble es independiente del potencial, entonces se obtendrán valores reales para i_0 sólo para sistemas en los cuales el tiempo de relajación sea mucho mayor que el necesario para el de la carga de la capa doble, ésto es, para tiempos tales que $i_p \gg i_c$.

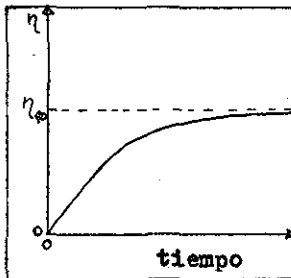


Figura 10. Variación del sobrepotencial como función del tiempo. Para una reacción de transferencia de carga en la superficie, bajo control galvanostático.

3.2.2.1.- Electrodeposición

R. P. Armstrong y J. A. Harrison (2) desarrollaron un modelo galvanostático para la nucleación bidimensional, y de ellos es el desarrollo que se muestra a continuación. Para la formación de una capa sencilla de N_0 centros nucleados instantáneamente, bajo condiciones galvanostáticas, la velocidad de avance de un borde de la película que crece $V(t)$ está dada por

$$S_{\text{ext}} = N_0 \pi \left(\int_0^t V(t) dt \right)^2 \quad (\text{ver anexo A.1}) \quad (89)$$

donde

$$S_{\text{ext}} = - \ln \left(1 - \frac{it}{q} \right) \quad (\text{ver anexo A.1}) \quad (90)$$

donde q está dada por la ecuación (53.b); resolviendo la ecuación (89) se obtiene

$$V(t) = \frac{i}{2(\pi N_0)^{1/2}} \frac{i}{(q-it)} \left(\ln \left(\frac{q}{q-it} \right) \right)^{-1/2} \quad (91)$$

La forma de V como función del tiempo aparece en la figura 11, en esta figura se puede apreciar que V tiene un mínimo a un tiempo dado por

$$t_{\min} = \frac{q}{i} (1 - e^{-1/2}) \quad (92)$$

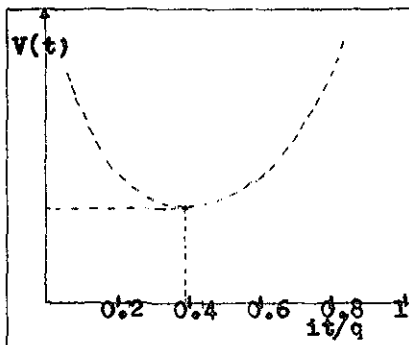


Figura 11. Dependencia de la velocidad de avance de un borde (V) con el tiempo, para nucleación instantánea bajo condiciones galvanostáticas.

Si se supone una dependencia de tipo exponencial de $V(t)$ con respecto a η , entonces la correspondiente relación $\eta-t$ se puede derivar. Para una burda aproximación al problema se puede suponer que conforme una capa es terminada, el potencial aumenta a un valor alto en un tiempo corto para producir N_0 núcleos instantáneamente. Entonces la relación $\eta-t$ es como la que se muestra en la figura 12, y tales transientes se han encontrado en la formación de calomel sobre mercurio.

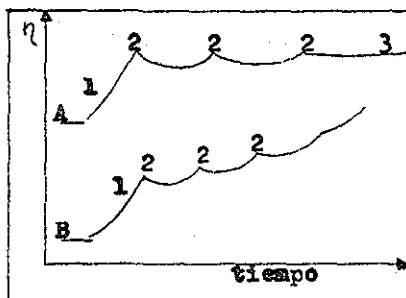


Figura 12. Transientes $\eta-t$: A, deposición de metales; B, caso de una película anódica. 1, carga de la capa doble; 2, período de alta velocidad de nucleación; 3, régimen permanente.

En la depositación de metales, el proceso de transporte ya sea en la superficie del electrodo o en la solución precede siempre a la incorporación en el núcleo. Una solución rigurosa del problema es muy difícil. Sin embargo, el problema puede simplificarse a dos casos límite: (i) las zonas de difusión están confinadas a los núcleos individuales y (ii) las zonas de difusión tienen traslapes, de tal forma que sólo existe el gradiente de concentración perpendicular a la superficie.

Caso (i): El cálculo de la relación corriente - tiempo, para la formación de una capa simple, se puede realizar al permitir que V sea una función del tiempo. La velocidad de avance del radio se supone que está controlada por la difusión semi-cilíndrica alrededor de un núcleo bidimensional. En este caso (2) se obtiene (ver anexo A.2)

$$I = \pi q s^2 D N_0^2 \exp(-\pi s^2 D N_0^2 t) \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (93)$$

$$I = \pi q s^2 D k_n t \exp(-\pi s^2 D k_n t^2 / 2) \quad (\text{nucleación progresiva lineal con respecto al tiempo}) \quad (94)$$

donde s^2 es una constante característica del sistema. Lo que se puede observar es que la ecuación (94) es igual a la ecuación (40) obtenida en condiciones potencioestáticas.

Caso (ii): Esta otra situación límite, se presenta cuando inicialmente se forma un gran número de núcleos y las zonas individuales de difusión desaparecen rápidamente. Cuando el proceso está controlado por difusión lineal, con zonas de crecimiento en el equilibrio, la curva corriente - tiempo se puede calcular, el resultado obtenido (2), suponiendo una expresión para la isoterma de adsorción de tipo lineal, es (ver anexo A.3)

$$i = \frac{nFAcD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} - \left\{ \frac{nFA^2 C^2 D}{m} \exp\left(-\frac{nF\eta}{RT}\right) \exp\left[\frac{C^2 DA^2 t}{m^2} \exp\left(-\frac{2nF\eta}{RT}\right)\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{CD^{1/2} At^{1/2}}{m} \exp\left(-\frac{nF\eta}{RT}\right)\right] \right\} \quad (95)$$

donde m es el número de moles necesarios para formar una monocapa de área A .

Como se vió al principio de esta sección ,la cinética de la reacción de electrodepositación puede estar controlada por la di fusión en la solución y este proceso se ve complicado por el efecto de la convección natural o forzada. Para evitar este problema es necesario tener un dispositivo que produzca convección forzada de manera reproducible de tal forma que se pueda controlar el flux de masa hacia el electrodo de trabajo y así de esta forma evitar el problema de la polarización por concentración. En esta forma se puede estudiar el proceso de electrodepositación sin el efecto de la convección natural (3,18). Uno de los dispositivos de los que se dispone para realizar lo anterior es el electrodo de disco rotatorio.

3.2.3.- Electrodo de Disco Rotatorio.

Este tipo de electrodo es bastante fácil de construir y con siste de un disco de material del electrodo ,empotrado en una barra redonda de material aislante . Por ejemplo una combinación usada comúnmente es un tubo de vidrio con un alambre de platino , el cual se sella en un extremo y la superficie se pule de tal manera que quede lisa y plana ,perpendicular al eje del tubo. Muy frecuentemente, el metal se empotra o se pega en teflón, resina epoxi u otro plástico (figura 13).

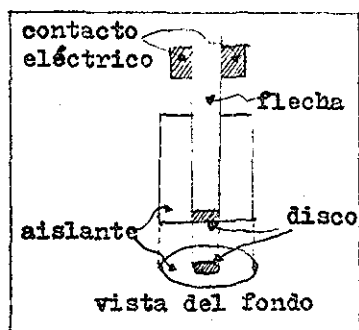


Figura 13. Electrodo de Disco Rotatorio

Aunque la literatura sugiere que la forma del material aislante y que el alineamiento exacto del disco es importante, en

la práctica estos factores generalmente no son problemáticos (3), quizás a altas velocidades de rotación, donde puede ocurrir turbulencia y la formación de vórtices. La flecha se une a un motor directamente o se puede usar algún otro dispositivo, pues el parámetro de interés es la velocidad angular (ω). La conexión eléctrica se puede realizar mediante una escobilla en la flecha o con un contacto de mercurio.

Cuando el electrodo rota en el seno de un fluido, se obtiene un perfil de velocidad como el mostrado en la figura 14, con una componente vertical V_y y una horizontal V_r , produciendo las líneas de corriente mostradas en la figura 14b

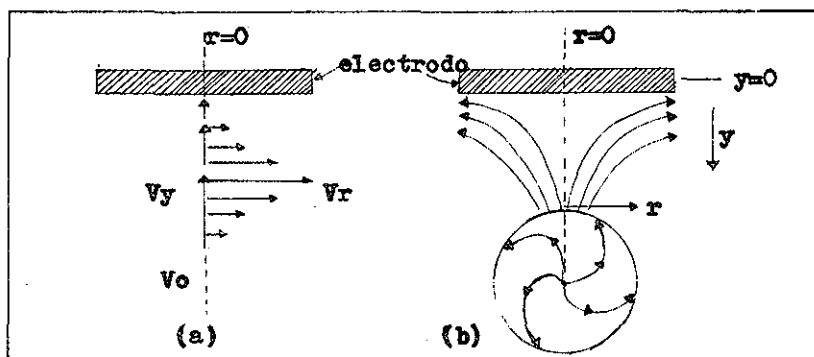


Figura 14. (a) Representación vectorial de las velocidades cerca del disco ; (b) es -
quema de las líneas de flujo resultantes.

El problema hidrodinámico para este dispositivo, ya fúé re-
suelto (3, 13) para régimen permanente y flujo laminar, para un
fluido newtoniano, habiéndose encontrado que el flux de masa
(J) que llega al electrodo está dado por

$$J = 0.620 D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (C - C_0(y=0)) \quad (96)$$

donde ν es la viscosidad cinemática ; $C_0(y=0)$ es la concentración
en la superficie del electrodo, y la temperatura es de 25°C. Si
se supone que todo el reactivo que llega a la superficie del
electrodo reacciona, entonces se tiene un flux máximo, el cual

produce una densidad de corriente máxima dada por

$$i_{\text{máx}} = nFAJ_{\text{máx}} = 0.620 nFAD^{2/3} w^{1/2} \nu^{-1/6} C \quad (97)$$

donde A es el área del electrodo. Esta última ecuación implica que la densidad de corriente debe ser diferente para cada velocidad de rotación. Por lo que si se hace una gráfica de $i_{\text{máx}}$ contra $w^{1/2}$ se debe obtener una línea recta. Este es el caso para cuando el proceso únicamente está controlado por la transferencia de masa hacia el electrodo.

Una desviación del comportamiento lineal entre $i_{\text{máx}}$ y $w^{1/2}$ sugiere que alguna etapa cinética está involucrada. Por ejemplo, para una reacción totalmente irreversible se tiene

$$i = nFA K_F(\eta) C \left(1 - \frac{i}{i_{\text{máx}}}\right) \quad (98)$$

donde

$$K_F(\eta) = K^0 \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (99)$$

rearrreglando la ecuación (98) se obtiene

$$\frac{i}{i_{\text{máx}}} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_{\text{máx}}} = \frac{1}{nFAK_F(\eta)C} + \frac{1}{0.620nFAD^{2/3} w^{1/2} \nu^{-1/6} C} \quad (100)$$

De esta ecuación se puede ver claramente que $i/w^{1/2}C$ es una constante sólo cuando i_K es muy grande. Cuando éste no es el caso, entonces una gráfica de i contra $w^{1/2}$ será curva y tenderá al límite $i \rightarrow i_K$ conforme $w^{1/2} \rightarrow \infty$. En este caso, una gráfica de $1/i$ contra $w^{-1/2}$ deberá ser una línea recta, cuya ordenada al origen es $1/i_K$. Además, la determinación de i_K a diferentes valores de η permitirá calcular los valores de K^0 y α .

4.--TECNICA EXPERIMENTAL Y APARATO USADO.

40

Como se mencionó en el capítulo 3 los métodos galvanostáticos son difíciles de manejar teóricamente debido a la dependencia de las constantes de velocidad con el sobrepotencial y por lo tanto su dependencia con respecto al tiempo, pues en este caso el sobrepotencial es función del tiempo. Por esto el tipo de experimentos más fáciles de tratar teóricamente son los de tipo potencioestático, lo que se debe a que en estos las constantes de velocidad son efectivamente constantes pues en este caso el potencial no es función del tiempo. Debido a todo esto el tipo de experimentos que se seleccionaron para el presente estudio son de tipo potencioestático donde al tiempo $t=0$ se impone un potencial constante entre el electrodo de referencia y el de trabajo y durante todo el experimento se registra la señal de la corriente producida como función del tiempo. Para realizar los experimentos se dispone de un potencióstato-galvanóstato PAR modelo 175 y de un graficador X-Y marca HP.

Para realizar los experimentos se deben seleccionar las siguientes variables de operación: (a) tipo de celda electrolítica; (b) concentración de la solución; (c) temperatura de trabajo; (d) sobrepotencial de trabajo. Con respecto al inciso (a) es necesario mencionar que la cinética de formación del depósito puede estar controlada por la difusión de los iones en la solución o por la convección, debido a esto es necesario un sistema donde se pueda controlar el flux de masa hacia el electrodo y por lo tanto se pueda controlar el proceso de convección y esto se puede realizar con un electrodo de disco rotatorio (ver sección 3.2.3). La celda electrolítica de que se dispone es de vidrio y tiene 6.6 cm de diámetro interno, 10.8 cm de profundidad, además de que es una celda enchaquetada en la cual se puede mantener constante la temperatura de la solución. Para hacer lo anterior se usó un baño de temperatura marca COLORA que controla la temperatura con una fluctuación de ± 0.5 °C. El electrodo de trabajo es un electrodo de

disco rotatorio de acero inoxidable tipo 304, con 0.635 cm de diámetro con un aislante externo de teflón con el que el electrodo tiene un diámetro externo total de 0.85 cm.

Para hacer girar el electrodo se dispone de un motor con un controlador de velocidad, con éste se puede trabajar a velocidades entre 430 y 3500 RPM con una precisión de $\pm 0.5\%$.

El contraelectrodo es una hoja de platino entre dos placas de acrílico, una de las placas tiene un espacio libre de 3 cm de diámetro dejando libre un lado de la hoja de platino con una superficie geométrica de 28.27 cm². El electrodo de referencia que se usó fué un electrodo de platino¹ marca Beckman, el que se in-

- 1) Con respecto a esto es necesario mencionar que se debe usar como referencia un electrodo que se comporte lo más cerca posible como un electrodo idealmente polarizable (3, pp 2-7) el que se define como un electrodo en el cual no hay transferencia de carga a través de la interfase metal-solución sin importar el potencial impuesto por una fuente externa de voltaje. Un electrodo que se aproxima bastante bien a uno idealmente polarizable es el electrodo de calomel y por esto es que es muy usado.

En los primeros experimentos que se realizaron en el presente trabajo se uso un esquema similar al mostrado en la figura 15, sólo que el electrodo de referencia que era uno de calomel estaba en otro recipiente en una solución saturada de KCl y para hacer el contacto entre éste y el electrodo de trabajo se usó un electrodo tipo Luggin con una unión líquida, usando-se vidrio poroso para hacer la separación entre las dos soluciones. Pero despues de varios experimentos se observó que las mediciones de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia no eran reproducibles (a una corriente igual a cero entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo se midió un valor para el potencial de equilibrio (E^0) igual a 556 mV)

trodujo en la solución de trabajo aproximadamente a medio centímetro de distancia del electrodo de trabajo². En la figura 15 se muestra un esquema del arreglo del equipo utilizado.

y esto se debía a que el vidrio poroso se estaba obstruyendo con un sólido de color blanco (probablemente se trataba de AgCl que es muy insoluble). Por esta razón se decidió trabajar con el electrodo de platino y para hacer esto se deberían hacer experimentos que validaran su uso como electrodo de referencia. Con esta idea se hicieron experimentos en todo el rango de potencial (sobrepotencial) que se había escogido usando el electrodo de calomel por un lado y con el electrodo de platino por el otro (a una corriente igual a cero entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo se midió un valor para el potencial de equilibrio (E^0) de 0 mV usando el electrodo de platino) y se compararon las respuestas de la intensidad de corriente cuando se aplicó el mismo sobrepotencial habiéndose encontrado una diferencia promedio de $\pm 3\%$ con una desviación estandar de 2% con respecto a la corriente medida cuando se usó el electrodo de calomel y esta desviación está dentro del rango del error experimental. Estos resultados indican que el electrodo de platino en este caso particular si se puede usar como electrodo de referencia, además es necesario mencionar que en la literatura hay trabajos en los cuales se ha usado como electrodo de referencia el platino (8,9).

- 2) La resistencia óhmica se midió experimentalmente a todas las temperaturas usadas y aún cuando el electrodo de platino estuviera lo más lejos posible del electrodo de trabajo la compensación que se debía hacer era a lo sumo del 6% en el potencióstato-galvanóstato usado. El porqué el electrodo de referencia se colocó aproximadamente a medio centímetro del electrodo de trabajo es que la tapa del reactor usado tenía el lugar pa-

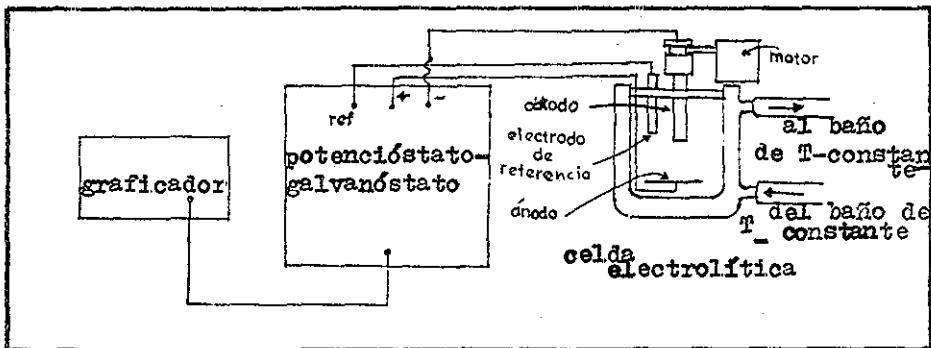


Figura 15.-Arreglo del equipo utilizado.

En lo referente al inciso (b) en la introducción se mencionó que sólo es de interés determinar la cinética de electrocristalización a una concentración del AgNO_3 de 0.65 N, por esto todos los experimentos se realizaron a esta concentración. Para hacer los experimentos a la misma concentración después de cada uno de estos se determinó la concentración del AgNO_3 por una técnica volumétrica (13) y después se agregó la cantidad faltante de AgNO_3 . Para preparar la solución se utilizó agua bidestilada y AgNO_3 reactivo analítico.

Para la selección de la temperatura a usar, inciso (c), es necesario mencionar que se necesita determinar la energía de activación del proceso de formación del depósito, por lo que se trabajará a tres temperaturas 27.0, 36.5 y 45.5 grados centígrados. El por qué de estos valores se debe a que en un trabajo anterior (13) se encontró que con una temperatura entre 25 y 45 °C se favorece la formación de depósitos policristalinos con las características adecuadas para poder ser usados como catalizador.

ra este electrodo a esta distancia.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la selección del sobrepotencial de trabajo, inciso (d), se tomó en cuenta que en las ecuaciones del estado transitorio potenciales estático aparece el término $\exp\left(\frac{nF\eta}{RT}\right)$ que es cercano a uno para valores de η cercanos a cero y es cercano a cero para valores muy negativos de η . Para obtener valores espaciados de la exponencial anterior se seleccionaron los siguientes valores de $-\eta$: 10, 15, 35, 70, 90, 100, 200 y 300 mV.

En la primera parte del presente trabajo se mencionó que se desea determinar cual de las etapas involucradas en el proceso de electrocristalización es la que controla la cinética, debido a esto los experimentos a realizar se dividieron en dos series:

- 1).-La primera serie fue para analizar el efecto de la velocidad de rotación del cátodo (difusión y convección de los iones en el seno de la solución) sobre la intensidad de corriente del proceso. Para esta serie de experimentos se escogió una temperatura de trabajo de 26.5 ± 0.5 °C, con velocidades de rotación del electrodo de 0, 430, 690, 1125 y 1980 RPM y con sobrepotenciales de -10, -100, -200 y -300 mV. Todos los experimentos realizados se hicieron con réplica.

En esta primera serie de experimentos se encontró que la velocidad de rotación del electrodo no modifica la señal de la corriente obtenida al imponer al sistema electrolítico un potencial constante durante todo el experimento (esto indica que la formación del depósito no depende de la difusión de los iones en el seno del fluido y tampoco de la etapa de convección, ver sección 6.2.1 para más detalles), debido a esto se decidió realizar la segunda serie de experimentos con el electrodo estacionario, esto es con la finalidad de evitar las pequeñas oscilaciones en la corriente que son observadas con el movimiento de éste.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2).-En la segunda serie de experimentos el electrodo de trabajo se mantuvo estacionario variando la temperatura y el sobrepotencial. En estos experimentos las temperaturas de trabajo fueron 27.0, 36.5 y 45.5 \pm 0.5 °C; los sobrepotenciales utilizados fueron -9, -15, -35, -70 y -90 mV para cada temperatura.

Procedimiento Experimental

- 1.-Determinar la concentración del AgNO_3 de la solución de trabajo, si ésta no es de 0.65 normal agregar la cantidad necesaria de AgNO_3 para que lo sea.
- 2.-Seleccionar la temperatura de trabajo y esperar a que ésta sea constante en la celda electrolítica.
- 3.-Pulir la superficie del electrodo de trabajo, primero con alúmina de 1 μm y finalmente con alúmina de 0.5 μm . El fin de esta operación es el de asegurar la reproducibilidad de las características de la superficie y el por qué esta operación no se realizó electrolíticamente fue para no contaminar la solución con fierro y cromo pues el electrodo de trabajo es de acero inoxidable.
- 4.-Lavar la superficie del electrodo con agua bidestilada y secar con un paño fino; a continuación limpiar la superficie con HNO_3 para eliminar parte de las impurezas que pudieran quedar en la superficie del electrodo; finalmente lavar la superficie del electrodo con agua bidestilada y secarla con un paño fino. Este mismo procedimiento se siguió con el contraelectrodo de platino.
- 5.-Armar la celda electrolítica y hacer las conexiones eléctricas adecuadas.
- 6.-Seleccionar la velocidad de rotación del electrodo y dejarlo a esa velocidad durante cinco minutos para garantizar que en la solución se obtenga el perfil de velocidad del régimen perma -

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

nente. Si el electrodo debe tener una velocidad de rotación de 0 RPM (electrodo estacionario) este se debe dejar reposar durante cinco minutos.

- 7.-Hacer la compensación por pérdida ohmica que en todos los casos fue menos del 6% (ver nota 2 de la página 50). El potencióstato-galvanóstato utilizado hace esta compensación por el método de retroalimentación positiva.
- 8.-Seleccionar las escalas adecuadas para el graficador, la escala de salida de la señal del potencióstato-galvanóstato y seleccionar el potencial de trabajo.
- 9.-Conectar la celda electrolítica al potencióstato-galvanóstato y realizar cada experimento durante cinco minutos. El por qué de éste tiempo es que hasta antes de que los cristales empiecen a desprenderse del electrodo de trabajo la tendencia de la intensidad de corriente con respecto al tiempo es la misma.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.3-RESULTADOS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como se mencionó en la sección anterior, todos los experimentos de la primera serie se hicieron con réplica. De estos experimentos se llegó a la conclusión de que la reproducibilidad es buena, pues se obtuvo una diferencia máxima del 17 % en sólo uno de los experimentos de réplica (figura 17), con una desviación promedio del experimento del 6 % y una desviación estandar de las desviaciones del 6 %. Como ejemplos se tienen las figuras 16 y 17 que corresponden a los experimentos con la mejor y la peor reproducibilidad, respectivamente. Es necesario hacer notar que en todos los experimentos realizados, la mayor desviación entre el experimento original y su réplica se presenta a tiempos menores de medio minuto y la menor desviación es a tiempos grandes.

Los resultados obtenidos en la primera serie de experimentos se muestran en las figuras 18 - 21 ; donde las diferentes curvas en cada figura corresponden a un mismo sobrepotencial para diferentes velocidades de rotación , a una temperatura de 26.5 ± 0.5 ° C. En estas figuras se puede ver claramente que la corriente como función del tiempo no depende de la velocidad de rotación del electrodo de trabajo -esto se discutirá más ampliamente en el siguiente capítulo. Debido a lo anterior la segunda serie de experimentos se realizó con el electrodo estacionario .

En la figura 22 aparecen los transientes de corriente encontrados en la primera serie de experimentos con $\omega=0$; en la tabla 1 aparecen los valores de tiempo y corriente que se usarán para el análisis numérico y que corresponden a los puntos marcados en la curva correspondiente de la figura 22. A partir de esta figura se llegó a la conclusión de que un sobrepotencial de -200 mV es demasiado alto , pues con este sobrepotencial se presenta el desprendimiento de cristales de plata del cátodo, y a esto se debe que en la figura 22 en la curva para -200 mV se presente una discontinuidad a un tiempo de aproximadamente 2.3 minutos. Lo anterior también es la razón de la forma de la curva para un sobrepotencial de -300 mV,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

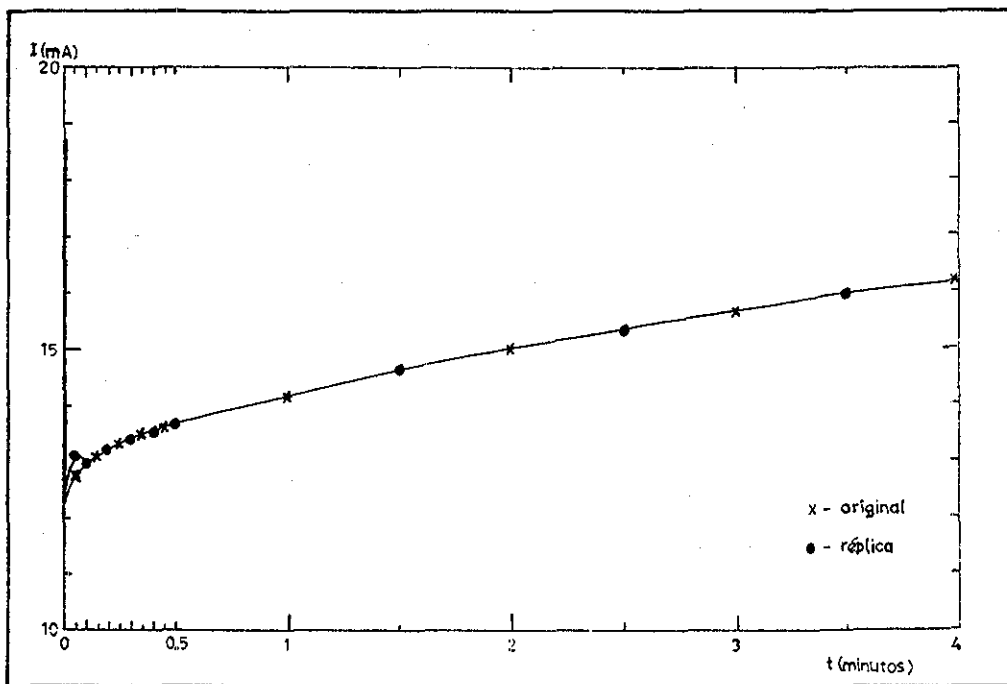


Figura 16.- experimento original y su réplica
para $\eta = 200$ mV, $\omega = 690$ RPM, $T = 25.5^\circ$ C.

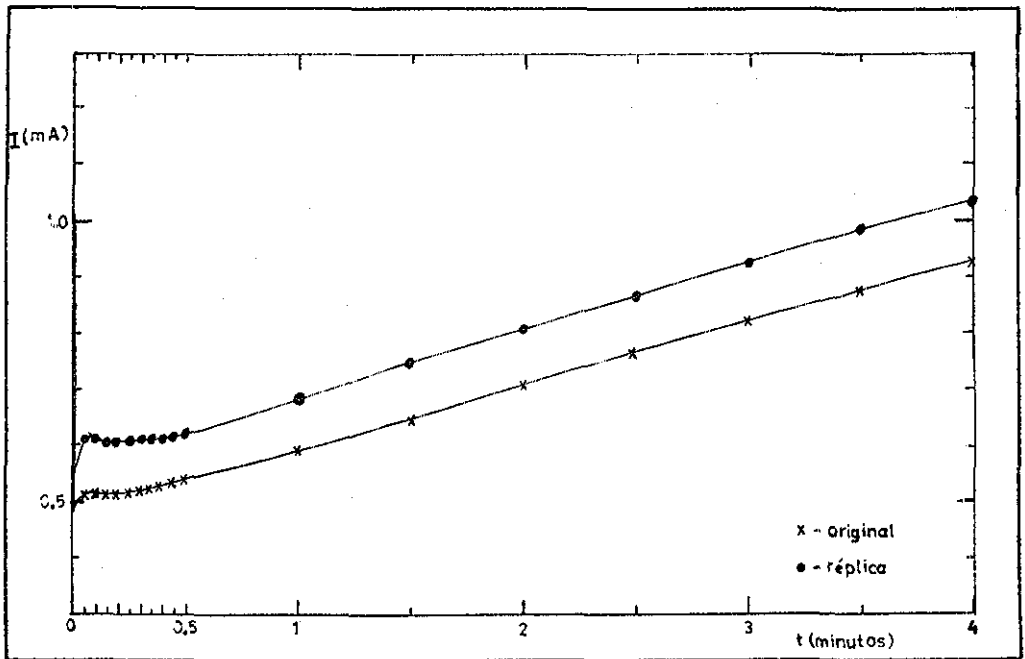


Figura 17.- Transiente de corriente del experimento original y su réplica para $\eta = -10$ mV, $\omega = 1980$ RPM, $T = 25.5^\circ$ C.

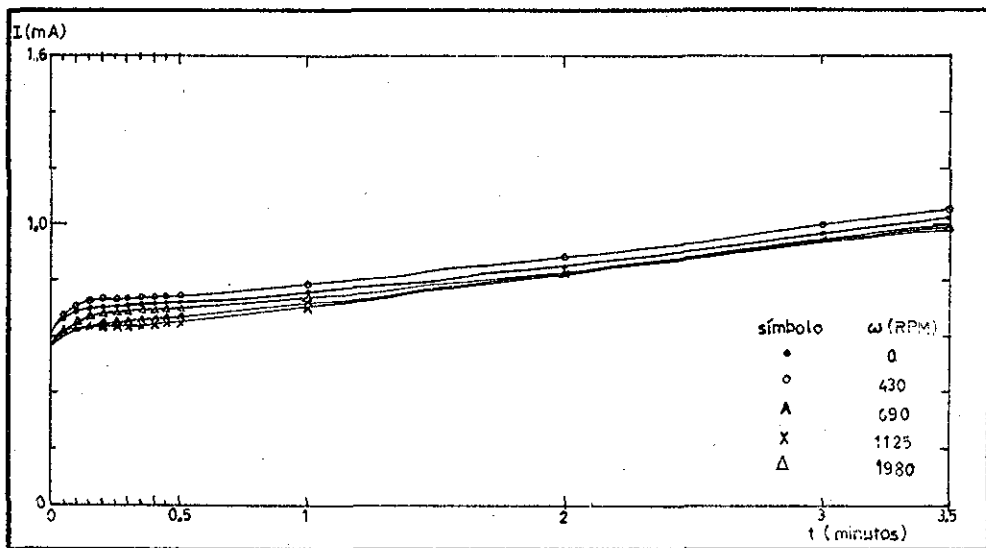


Figura 18. Transientes de corriente para diferentes velocidades de rotación del cátodo, con $\eta = -1.0$ mV y $T = 25.5^\circ$ C.

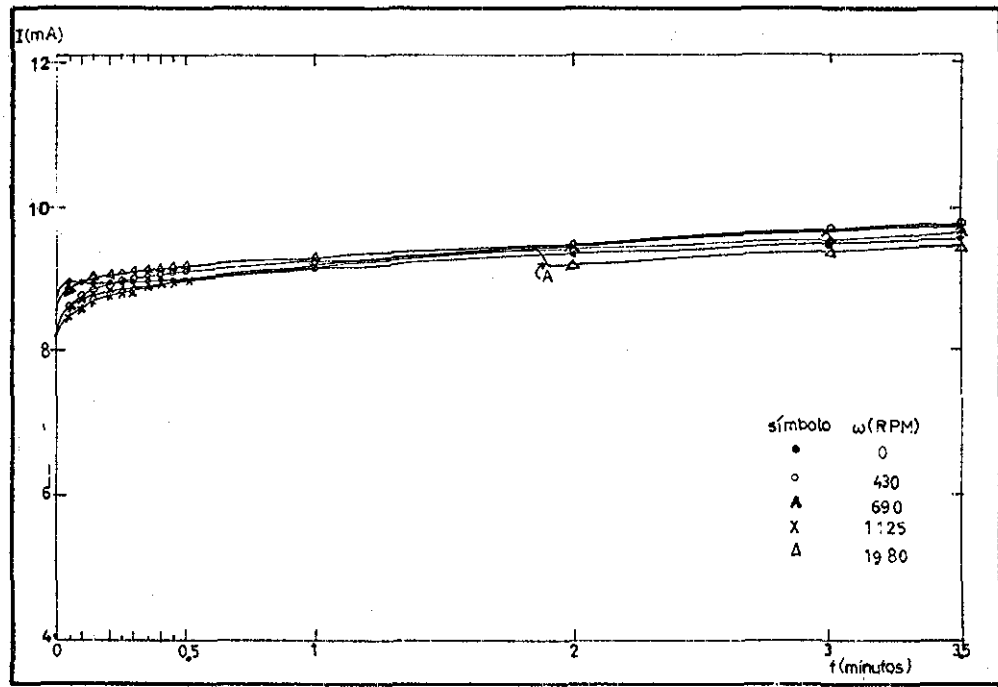


Figura 19.- Transientes de corriente para diferentes velocidades de rotación con $\eta = -100$ mV y $T = 25.5^{\circ}\text{C}$. La disminución de corriente en el punto marcado con A se debe al desprendimiento de cristales del electrodo.

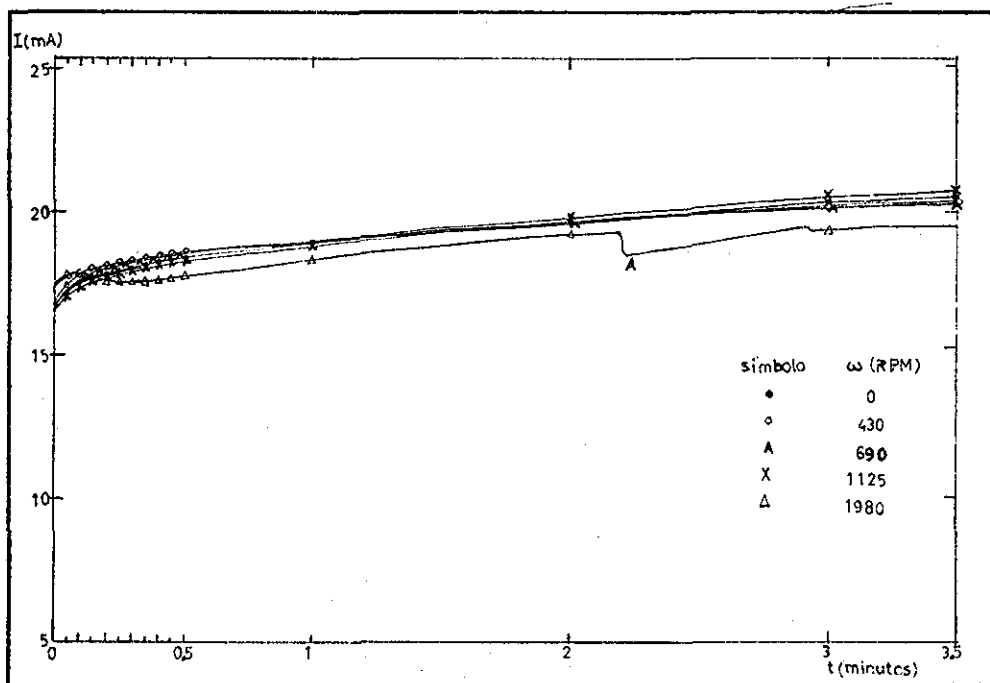


Figura 20.1- Transientes de corriente para diferentes velocidades de rotación con $\eta = -200$ mV y $T = 25.5^\circ$ C. La disminución de corriente en el punto marcado con A se debe al desprendimiento de cristales del electrodo.

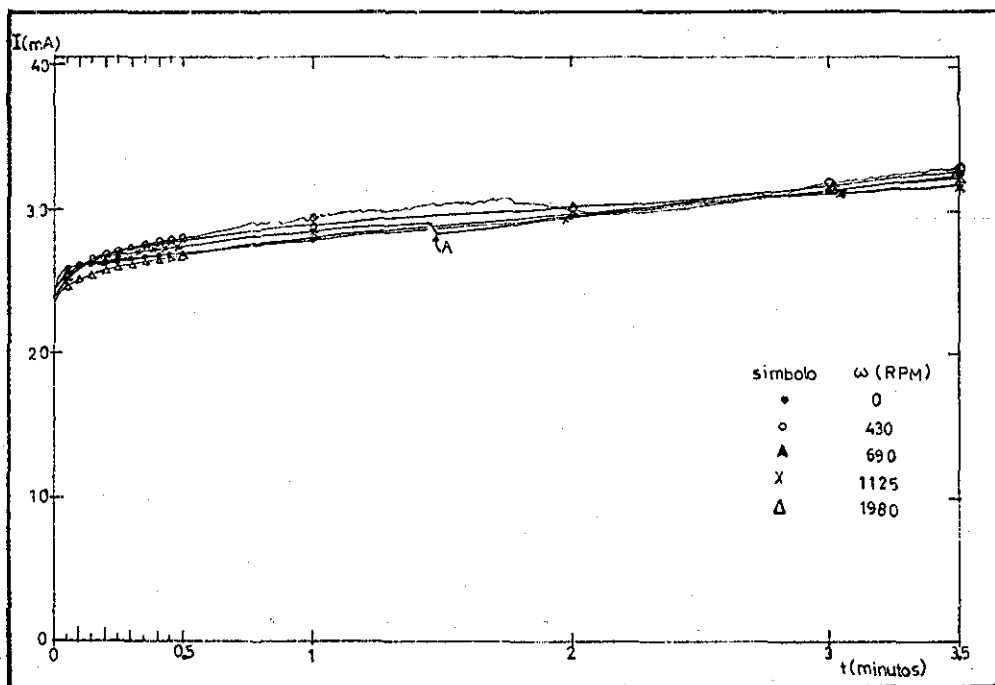


Figura 21.- Transientes de corriente para diferentes velocidades de rotación con $\eta = -300$ mV y $T = 25.5^\circ\text{C}$. La disminución de corriente en el punto marcado con A se debe al desprendimiento de cristales del electrodo.

pues en este experimento a un tiempo un poco mayor de un minuto se presentó el desprendimiento continuo de los cristales. Por esta otra razón -además de la mencionada en la sección anterior - se escogió un sobrepotencial catódico máximo de -100 mV para la segunda serie de experimentos.

En las figuras 23 a 25 aparecen los transientes de corriente obtenidos en la segunda serie de experimentos con $\omega=0$, a diferentes temperaturas y diferentes sobrepotenciales. En las tablas 2 a la 4 se muestran los valores de la corriente y el tiempo que se usaron para el análisis numérico y que corresponden a los puntos marcados con X en la figura correspondiente.

En este punto es necesario mencionar que a simple vista no se observó el desprendimiento de gases en el cátodo o en el ánodo, aunque sí se observó la formación de una delgada capa de óxido de plata en el ánodo.

Otra observación importante, y que se mencionó anteriormente, es que en algunos experimentos la corriente disminuía repentinamente, como en los puntos marcados con una A en las figuras 19, 20 y 21, lo que se debe al desprendimiento de cristales de plata; además se puede observar que el tiempo en el que se desprenden los cristales es menor a velocidades de rotación del electrodo mayores.

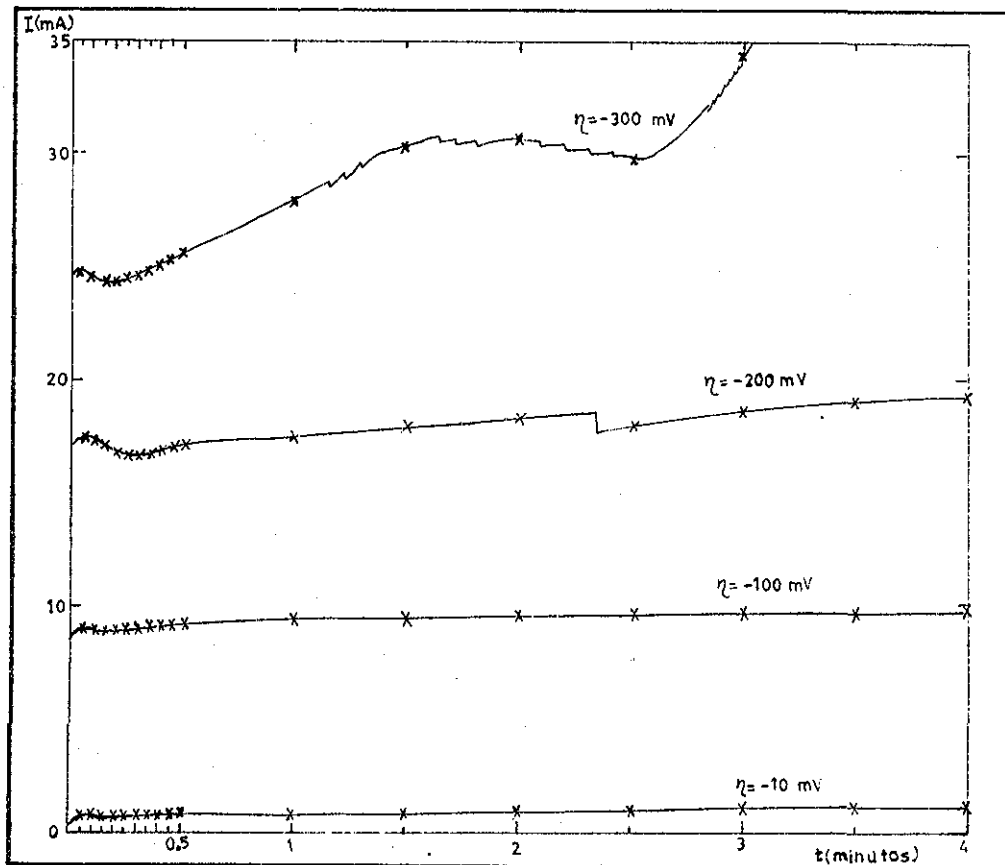


Figura 22.- Transientes de corriente para diferentes sobrepotenciales con $\omega = 0$ RPM y $T = 25.5^\circ$ C. Los valores de I y t de los puntos marcados con X aparecen en la tabla 1.

t(minutos)	$\eta =$		
	-10 mV	-100 mV	-200 mV
0.05	0.6673	9.0000	17.5197
0.10	0.6791	8.9764	17.3228
0.15	0.6890	8.9764	17.3228
0.20	0.6890	8.9370	16.8307
0.25	0.6890	8.9370	16.6732
0.30	0.6890	8.9370	16.5354
0.35	0.6949	8.9764	16.7323
0.40	0.6990	8.9764	16.8307
0.45	0.6990	9.0157	16.9094
0.50	0.7028	9.0157	16.9291
1.00	0.7579	9.1732	17.5197
1.50	0.8071	9.3150	18.0118
2.00	0.8465	9.4094	18.3071
2.50	0.9154	9.5118	18.61107
3.00	0.9252	9.5669	18.75039
3.50	0.9646	9.6457	18.7992
4.00	1.0039	9.7480	19.2323
4.50	1.0236	9.8425	19.6850
5.00	1.0433	9.9213	18.8976

Tabla 1.-Valores de I (mA) obtenidos
en el transiente potencioestático
a $T = 25.5^{\circ}\text{C}$ y $\omega = 0$ RPM.

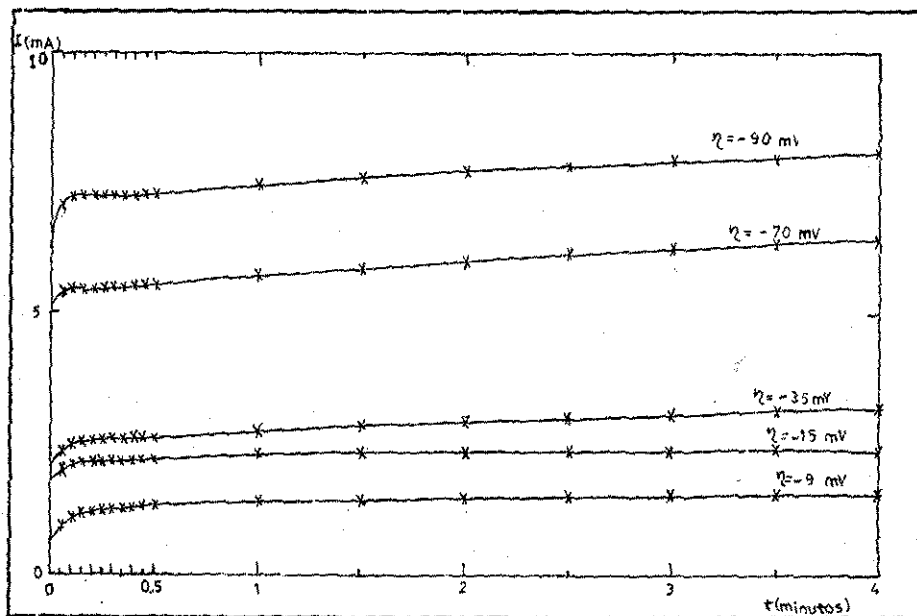


Figura 23.- Transientes de corriente para diferentes sobrepotenciales con $\omega=0$ RPM y $T=27^\circ$ C. Los valores de I y t de los puntos marcados con X aparecen en la tabla 2.⁴

t (minutos)	$\eta =$				
	-9 mV	-15 mV	-35 mV	-70 mV	-90 mV
0.05	0.9740	1.9783	2.3504	5.4213	7.0984
0.10	1.0925	2.0669	2.4567	5.4980	7.2106
0.15	1.1516	2.1201	2.5217	5.4921	7.2283
0.20	1.1988	2.1437	2.5512	5.4921	7.2520
0.25	1.2283	2.1732	2.5689	5.4980	7.2520
0.30	1.2402	2.1909	2.5984	5.5039	7.2579
0.35	1.2520	2.2028	2.6043	5.5217	7.2579
0.40	1.2697	2.2146	2.6220	5.5276	7.2697
0.45	1.2874	2.2382	2.6457	5.5276	7.2874
0.50	1.2933	2.2441	2.6575	5.5453	7.3169
1.00	1.3642	2.2736	2.7638	5.7402	7.4941
1.50	1.4055	2.3031	2.8789	5.8996	7.6358
2.00	1.4350	2.3327	2.9587	6.0236	7.7480
2.50	1.4646	2.3622	3.0295	6.1476	7.8425
3.00	1.5000	2.3917	3.1063	6.2539	7.9134
3.50	1.5177	2.4154	3.1772	6.3484	8.0020
4.00	1.5472	2.4213	3.2303	6.4370	8.0846
4.50	1.5827	2.4508	3.2953	6.5551	8.1791
5.00	1.6063	2.4803	3.3661	6.6083	8.2382

Tabla 2.- Valores de I (mA) obtenidos
en el transiente potencioestático a
 $T = 27^{\circ} \text{C}$ y $\omega = 0 \text{ RPM}$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

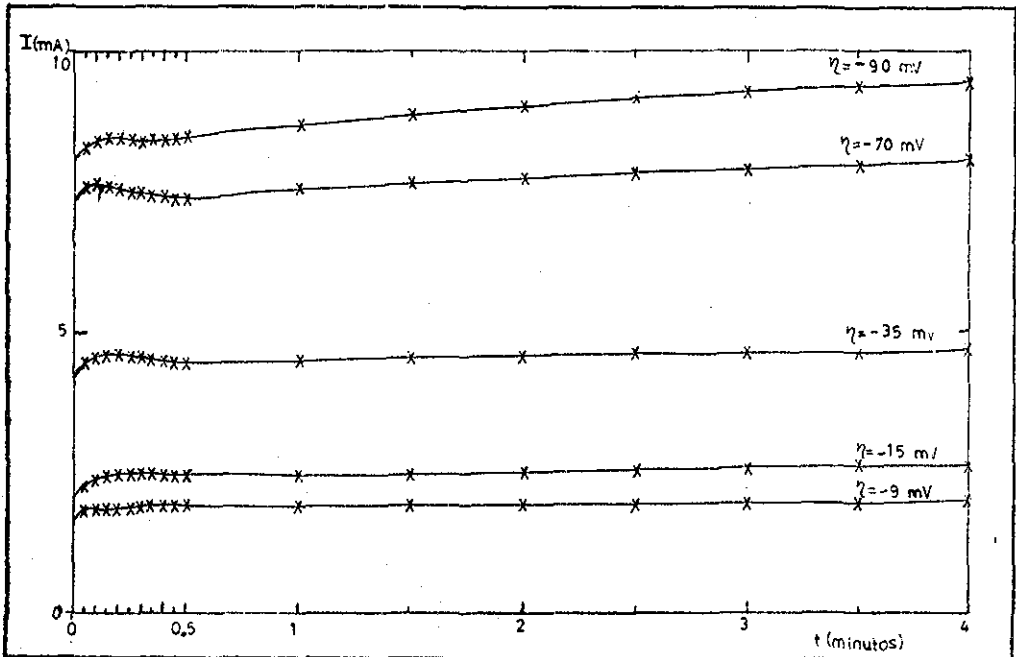


Figura 24.- Transientes de corriente para diferentes sobrepotenciales con $\omega=0$ RPM y $T=36.5^\circ\text{C}$. Los valores de I y t de los puntos marcados con X aparecen en la tabla 3.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

t(minutos)	$\eta =$				
	-9 mV	-15 mV	-35 mV	-70 mV	-90 mV
0.05	1.8012	2.2972	4.4882	7.5827	8.2441
0.10	1.8248	2.3622	4.5472	7.6004	8.3150
0.15	1.8484	2.4094	4.5591	7.5768	8.4213
0.20	1.8661	2.4331	4.5531	7.5531	8.4331
0.25	1.8898	2.4508	4.5531	7.5118	8.4508
0.30	1.9016	2.4567	4.5472	7.4764	8.4213
0.35	1.9045	2.4685	4.4941	7.4173	8.4508
0.40	1.9075	2.4685	4.4646	7.3937	8.4685
0.45	1.9075	2.4744	4.4469	7.3819	8.4862
0.50	1.9075	2.4744	4.4469	7.3819	8.4980
1.00	1.8898	2.4449	4.4882	7.5118	8.6870
1.50	1.8898	2.4567	4.5236	7.6181	8.8819
2.00	1.8957	2.4803	4.5531	7.7303	8.9823
2.50	1.8957	2.5039	4.5768	7.7776	9.1299
3.00	1.9193	2.5276	4.6004	7.8543	9.2480
3.50	1.9488	2.5453	4.6122	7.9429	9.3366
4.00	1.9902	2.5571	4.6358	8.0551	9.4665
4.50	2.0433	2.5925	4.6476	8.1319	9.5256
5.00	2.0669	2.6102	4.6654	8.2323	9.6496

Tabla 3.- Valores de I (mA) obtenidos
en el transiente potencioestático a
 $T = 36.5^{\circ} \text{C}$ con $\omega = 0 \text{ RPM.}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

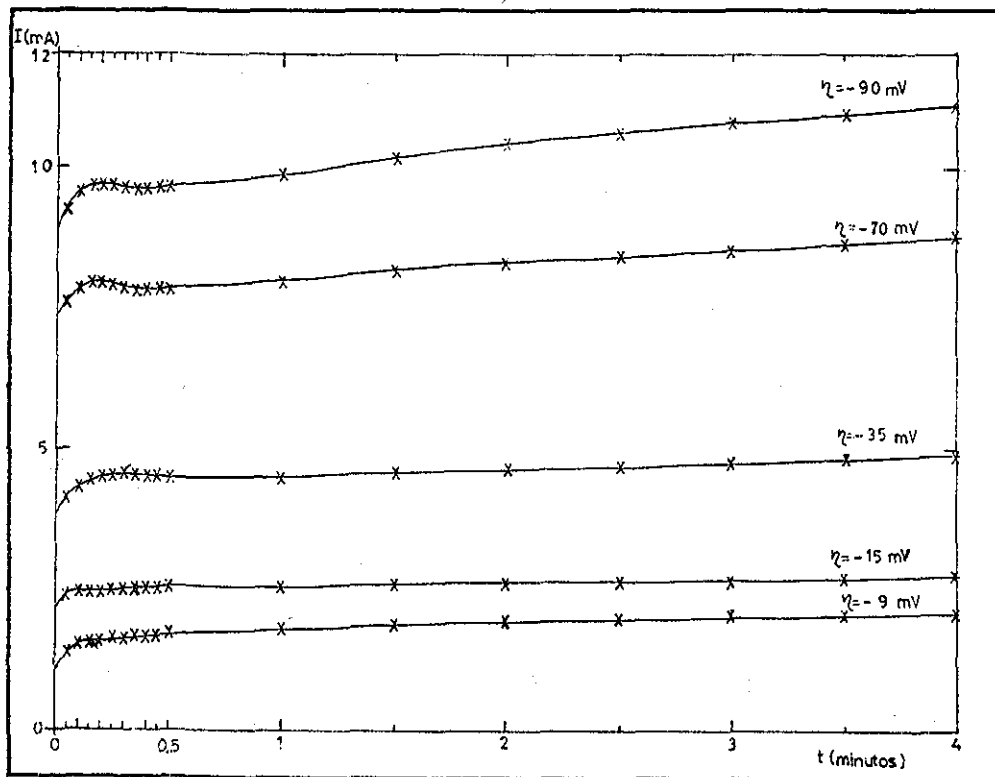


Figura 25.- Transientes de corriente para diferentes sobrepotenciales con $\omega=0$ RPM y $T=45.5^\circ$ C. Los valores de I y t de los puntos marcados con X aparecen en la tabla 4.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

t (minutos)	$\eta =$				
	-9 mV	-15 mV	-35 mV	-70 mV	-90 mV
0.05	1.3583	2.4213	4.1752	7.6358	9.2776
0.10	1.5295	2.4685	4.3701	7.8366	9.5965
0.15	1.5650	2.4803	4.4409	7.9370	9.6969
0.20	1.6004	2.4980	4.4941	7.9547	9.7205
0.25	1.6417	2.5157	4.5236	7.9075	9.6909
0.30	1.6535	2.5157	4.5354	7.8898	9.6555
0.35	1.6654	2.5276	4.5413	7.8780	9.6083
0.40	1.7008	2.5394	4.5413	7.8602	9.6201
0.45	1.7126	2.5394	4.5236	7.8602	9.6319
0.50	1.7244	2.5453	4.4941	7.8484	9.6673
1.00	1.8012	2.5453	4.4882	7.9902	9.8976
1.50	1.8780	2.5689	4.5591	8.1142	10.1457
2.00	1.9429	2.5925	4.6299	8.3031	10.4173
2.50	2.0020	2.6398	4.7067	8.4213	10.6358
3.00	2.0138	2.6752	4.7953	8.5098	10.8071
3.50	2.0374	2.7106	4.8248	8.6575	10.9902
4.00	2.0846	2.7343	4.8780	8.7756	11.1083
4.50	2.1201	2.7697	4.9370	8.8819	11.2854
5.00	2.1791	2.7874	4.9783	8.9528	11.4331

Tabla 4.- Valores de I (mA) obtenidos
 en el transiente potencioestático
 con $T = 45.5^{\circ} \text{C}$ y $\omega = 0 \text{ RHM}$.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

6.-ANALISIS DE LOS RESULTADOS

Para una mejor comprensión, el análisis de los resultados se dividió en dos partes: (6.1) reproducibilidad de los experimentos ; (6.2) mecanismo controlante en el proceso de electrodeposición de plata.

6.1.-Reproducibilidad de los experimentos.

Para realizar el análisis de reproducibilidad de los experimentos se calcularon porcentajes de la forma $(I_1 - I_2)100/I_2$ para cada uno de los tiempos¹ usados en los análisis numéricos de la siguiente sección con su réplica respectiva, donde I_1 es el valor más grande de la intensidad de corriente e I_2 es el valor más pequeño, sin importar si I_1 es el valor respectivo de la réplica o del experimento original.

Con la información mencionada anteriormente se encontró que la diferencia en porcentaje de desviación, entre el experimento original y el de réplica, más grande fue de cerca del 17% (ver figura 17), aunque esto ocurrió únicamente en un caso y el valor más pequeño fue del 0% (ver figura 16). En general, considerando la réplica de todos los experimentos se encontró una desviación promedio del 6% con una desviación estandar del 6%.

En este punto es necesario mencionar que las diferencias más grandes entre el experimento original y la réplica ocurrieron a sobrepotenciales muy pequeños ($|\eta| \leq 10$ mV) lo cual se debió a la sensibilidad en conjunto del potencióstato-galvanóstato, graficador y del sistema electrolítico. Para verificar lo anterior se hicieron experimentos potencioestáticos a sobrepotencial igual a cero (corriente total igual a cero) y se encontraron desviaciones en la corriente de ± 0.1 mA, lo cual se debe a que el potencióstato-galvanóstato controla el potencial en un valor dado más o menos cierto porcentaje.

-
- 1) Estos fueron desde 0.05 hasta 0.5 minutos, con intervalos de 0.05 minutos entre cada valor y desde 0.5 hasta 5 minutos con un intervalo de 0.5 minutos entre cada uno.

De acuerdo a todo lo dicho anteriormente se puede concluir que la reproducibilidad está en el rango de $6\% \pm 6\%$ y como de las figuras 23 a la 25 se puede observar que el efecto del sobrepotencial en la corriente es mucho mayor que este porcentaje, para todos los sobrepotenciales usados, y por lo tanto se puede concluir que la reproducibilidad en este tipo de experimentos es aceptable dentro del rango del error experimental.

6.2.-Mecanismo controlante en el proceso de electrodepositación de plata.

De lo dicho en el capítulo 3 es necesario recordar que este proceso puede estar controlado por alguna de las siguientes etapas: (a) difusión y/o convección en el seno del fluido; (b) transferencia de carga entre el ion y la superficie del electrodo; (c) difusión de los átomos y/o iones de plata sobre la superficie del depósito formado. Como el proceso global puede estar controlado por una o más de una de estas etapas, es por esto que es necesario determinar el efecto de cada una de ellas en la corriente total del proceso y esto se analizará en dos subsecciones: (6.2.1) Dependencia de la intensidad de corriente (I) con la velocidad de rotación del electrodo (ω), esta sección es con el propósito de decidir si el proceso total de depositación de la plata está controlado por la etapa de difusión de los iones en el seno del fluido y/o por la etapa de convección; (6.2.2) modelo de la cinética de electrodepositación, esta sección es con el propósito de tratar de describir de que manera crecen los cristales de plata y tratar de decidir si el proceso de crecimiento de éstos está controlado por la etapa de descarga de los iones o por el proceso de difusión de los átomos y/o iones de plata, lo cual se decidirá a través del valor de la energía de activación del proceso, pues en el proceso de transferencia de carga la energía de activación es grande (del mismo orden que la de las reacciones químicas) en comparación con la energía de activación en los procesos difusionales en los que ésta es bastante pequeña y del orden de unas cuantas kilocalorías por mol.

6.2.1.-Dependencia de la intensidad de corriente (I) con la velocidad de rotación del electrodo (ω).

De acuerdo al tercer capítulo del presente trabajo, si el proceso de depositación depende de la difusión del ion y/o convección en la solución, entonces debe existir una dependencia entre la densidad (i) o intensidad (I) de corriente del proceso con respecto a la velocidad de rotación del electrodo de trabajo.

Analizando las figuras 18 a la 21 no se observa una dependencia de la intensidad de la corriente con respecto a la velocidad de rotación del electrodo, pues todos los experimentos con velocidad de rotación diferente de cero están arriba o abajo del experimento con velocidad de rotación igual a cero (electrodo estático), por lo cual parece que están colocados al azar alrededor de este experimento y parecen réplicas más que experimentos diferentes.

De lo dicho anteriormente parece que no hay una diferencia significativa entre los transientes de corriente obtenidos para cada una de las velocidades de rotación. Para conocer mejor la diferencia entre todos los experimentos se realizó un análisis similar al realizado para determinar la reproducibilidad de los experimentos, para hacer esto se utilizó la curva o las curvas con el menor y el mayor valor de intensidad de corriente. Con estos datos se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 5, donde se puede observar que la diferencia promedio en la intensidad de corriente para sobrepotenciales entre -100 y -300 mV está dentro de los valores encontrados en la reproducibilidad de los experimentos. La diferencia más grande se encontró para un sobrepotencial de -10 mV, aunque también en este caso las desviaciones son del mismo orden de magnitud que los encontrados en los experimentos realizados para verificar la reproducibilidad de los mismos.

Figura	18	19	20	21	Media
η (mV)	-10	-100	-200	-300	ponderada
Diferencia promedio (%)	12.6	5.9	6.0	4.5	7.3
Desviación estandar (%)	2.9	2.0	1.6	0.9	1.9

Tabla 5.-Desviaciones máximas promedio entre los transientes potenciostáticos realizados a diferentes velocidades de rotación ($0 \leq \omega \leq 1980$ RPM).

La conclusión a la que se puede llegar a partir de la información anterior es que no existe funcionalidad entre la intensidad de la corriente y la velocidad de rotación del electrodo, o dicho de otra manera que la intensidad de la corriente no depende de la difusión y/o convección del ion plata en el seno de la solución de trabajo, debido a lo cual la cinética de depositación de plata debe estar controlada por la etapa de descarga del ion o por la etapa de difusión de los átomos y/o iones sobre la superficie de los cristales.

6.2.2.-Modelo de la cinética de electrodepositación.

De la observación de los transientes de corriente obtenidos (figuras 22 a 25) y de la discusión de la sección anterior se puede concluir que el proceso de depositación no es un proceso controlado por difusión simple y/o convección, pues en cualquiera de estos casos la corriente debería empezar en un valor alto y disminuir asintóticamente hasta un valor constante (ver figura 3). Sin embargo, lo que se puede observar de los transientes de corriente obtenidos es que a sobrepotenciales altos se presenta una primera zona que presenta un máximo, después del cual se tiene un mínimo y nuevamente la corriente aumenta. Todo esto indica que al menos deben ocurrir dos procesos simultáneamente.

G.J. Hills, D.J. Schiffrin y J. Thompson (8,9) en la deposición de plata sobre platino, en soluciones acuosas, encontraron que los cristales obtenidos eran de tipo semi-esférico (crecimiento tri dimensional) con una nucleación instantánea, además de concluir que probablemente se presente la adsorción de iones de plata sobre el electrodo de platino. Lo anterior puede ser posible, pues por ejemplo J.A. Harrison, S.K. Rangarajan y H.R. Thirsk (7) encontraron que el crecimiento de PbO_2 , a partir de una solución acuosa de $PbSO_4$, ocurre sobre una capa de iones hidróxido adsorbidos.

En la depositación de plata sobre acero inoxidable, que es el problema del presente trabajo, los transientes potencioestáticos obtenidos se parecen a los mostrados en la figura 5a que corresponde al modelo para el crecimiento de una monocapa de forma bidimen sional y en este caso es lo que probablemente está ocurriendo y sobre este depósito crecen los núcleos que finalmente darán origen a los cristales macroscópicos que nos interesan. En este caso la zona de los transientes potencioestáticos mencionados anteriormente se encuentran antes del mínimo de corriente que se mencionó anterior mente.

De las figuras 22 a la 25 se puede observar que el mínimo de corriente se presenta a tiempos menores de 0.5 minutos (30 segundos) por lo que el análisis de los datos de corriente como función del tiempo se dividió en dos partes: (1) tiempos grandes ($t \geq 0.5$ minutos) y (2) tiempos cortos ($t \leq 0.5$ minutos). A continuación se presenta el análisis para estos dos casos.

6.2.2.1.-Análisis para tiempos grandes.

A tiempos muy grandes lo que sucede es que las puntas de los cristales se encuentran fuera de la zona de difusión de la superficie del electrodo, por lo que se pueden considerar como una fase in dependiente de ésta. En estas condiciones G.J. Hills, D.J. Schi -

ffrin y J. Thompson (8,9) encontraron que los cristales de plata crecen de manera tridimensional sobre un electrodo de platino. En general cuando se tienen cristales que crecen de manera tridimensional la intensidad de corriente debe ser una función de t^n , donde el valor de n depende de la forma del cristal, en particular si éste es semi-esférico n es igual a 0.5.

Para determinar si los cristales que se obtienen en este caso crecen de manera tridimensional se realizó un análisis de regresión con los valores de corriente contra tiempo mostrados en las tablas 1 a 4, habiéndose obtenido un valor alto del coeficiente de correlación para valores de n entre 0.5 y 0.75, a partir de esto se puede concluir que los cristales sí crecen de manera tridimensional y como en la mayoría de los casos el mejor valor de n era de 0.5, entonces se tiene que los cristales crecen de forma semi-esférica. Se puede pensar que los valores más grandes del exponente se deben probablemente a que en cada cristal macroscópico hay muchos cristales microscópicos de tipo tridimensional con puntas semi-esféricas o casi semi-esféricas que crecen simultáneamente y por lo tanto el modelo que funciona en este caso está dado por las ecuaciones (62) y (71).

Sin embargo para checar que los transientes potencioestáticos no se ajustan a ninguno de los modelos de crecimiento de tipo bidimensional se checaron las relaciones mostradas en la tabla 6, habiéndose obtenido los coeficientes de correlación (r^2) mostrados.

De esta tabla se puede concluir que ninguna de estas relaciones entre la intensidad de la corriente y el tiempo se cumple, pues todas producen coeficientes de correlación bajos y es físicamente imposible que el parámetro k_n que es la velocidad de nucleación sea infinito.

Para probar que el modelo que representan las ecuaciones (62) y (71) es el que corresponde a los datos experimentales, en las figuras 26 a 29 aparecen graficados los valores de I contra

X	Y	r ² máximo	Ecuación ¹ original	caso
t ²	ln(I/t)	0.5	$I = a + e^{-bt^2}$ (40)	nucleación instantánea
t ³	ln(I/t ²)	0.5	$I = a + e^{-bt^3}$ (41)	nucleación progresiva, t cortos
$k_n^2 t^2 - 2k_n t + 2$	$\ln\left(\frac{I}{k_n t - 1}\right)$	$k_n \rightarrow \infty$ r ² 0.8	$I = a(k_n t - 1) e^{-k_n^2 t^2}$ (43)	nucleación progresiva, t largos

1.-a y b son constantes, ver ecuación respectiva.

Tabla 6.-Coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste de los datos obtenidos potenciostáticamente a modelos de crecimiento de cristales de tipo bidimensional de forma cilíndrica.

t^{1/2} así como la ecuación de la recta y el coeficiente de correlación obtenidos. En general se puede observar que la correlación anterior existe y es bastante buena, pues únicamente en dos casos el coeficiente de correlación es bajo (0.65 y 0.84). Con todo esto como argumento se puede asegurar que los cristales de plata a tiempos grandes crecen de manera tridimensional con puntas semi-esféricas y con una nucleación instantánea.

En este caso la ecuación para la intensidad de corriente como función del tiempo si los cristales son tridimensionales con puntas semi-esféricas es

$$I = \frac{\pi n F N_0 M^{1/2} (2DC)^{3/2}}{\rho^{1/2}} \left(1 - \exp \frac{nF\eta}{RT}\right)^{3/2} t^{1/2} \quad (71)$$

de aquí se tiene que $dI/dt^{1/2}$ debe ser una constante para una temperatura y un sobrepotencial dados, esto se puede ver en las figuras 26 a 29. De la ecuación (71) se tiene que

$$\frac{dI}{dt^{1/2}} = \frac{\pi n F N_0 M^{1/2} (2DC)^{3/2}}{\rho^{1/2}} \left(1 - \exp \frac{nF\eta}{RT}\right)^{3/2} \quad (101)$$

pero como se mencionó en el capítulo 3, la cantidad inicial de núcleos N_0 depende del sobrepotencial y de la temperatura y el coeficiente de difusión también depende de la temperatura, si se supone

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

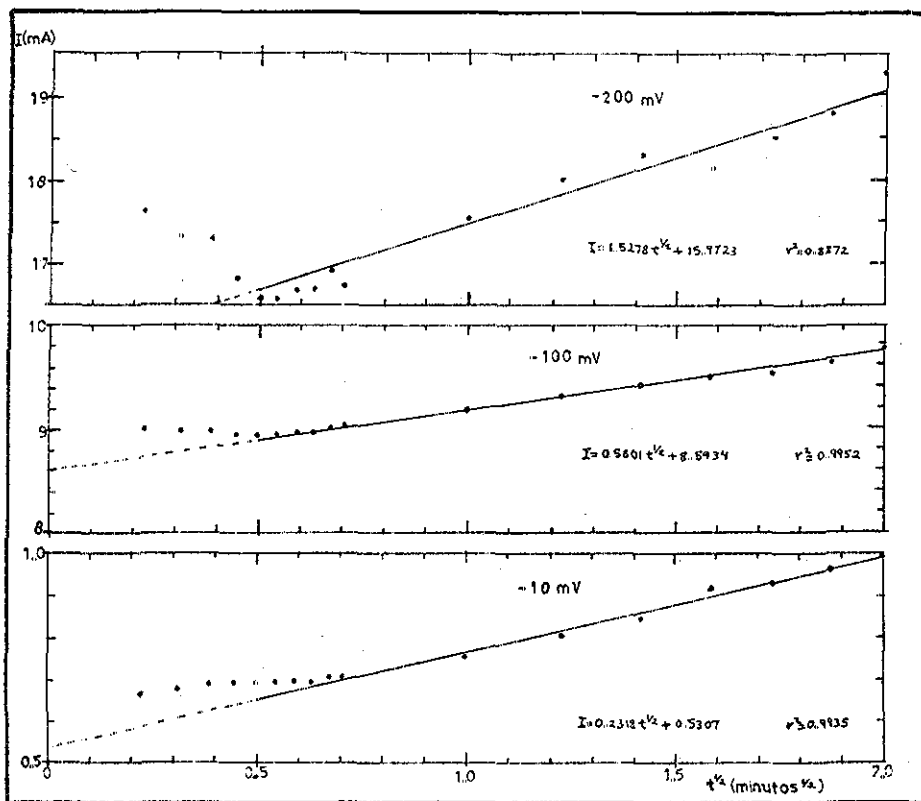


Figura 26.- Funcionalidad de la corriente, obtenida a 25.5°C con el electrodo estacionario, con respecto a $t^{1/2}$.

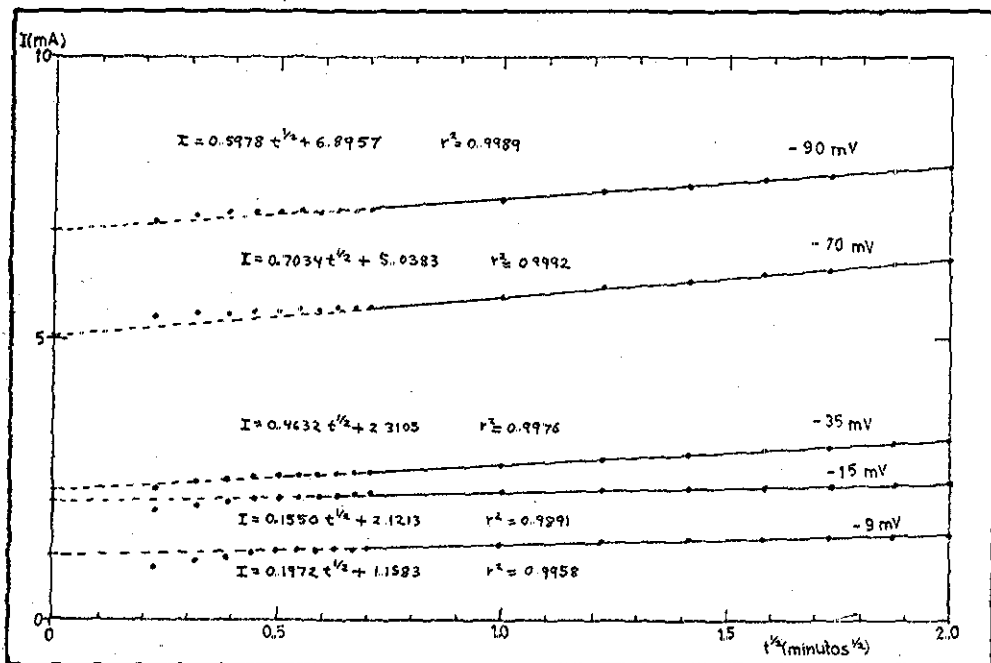


Figura 27.-Funcionalidad de la corriente obtenida a 27°C con el electrodo estacionario con respecto a $t^{1/2}$.

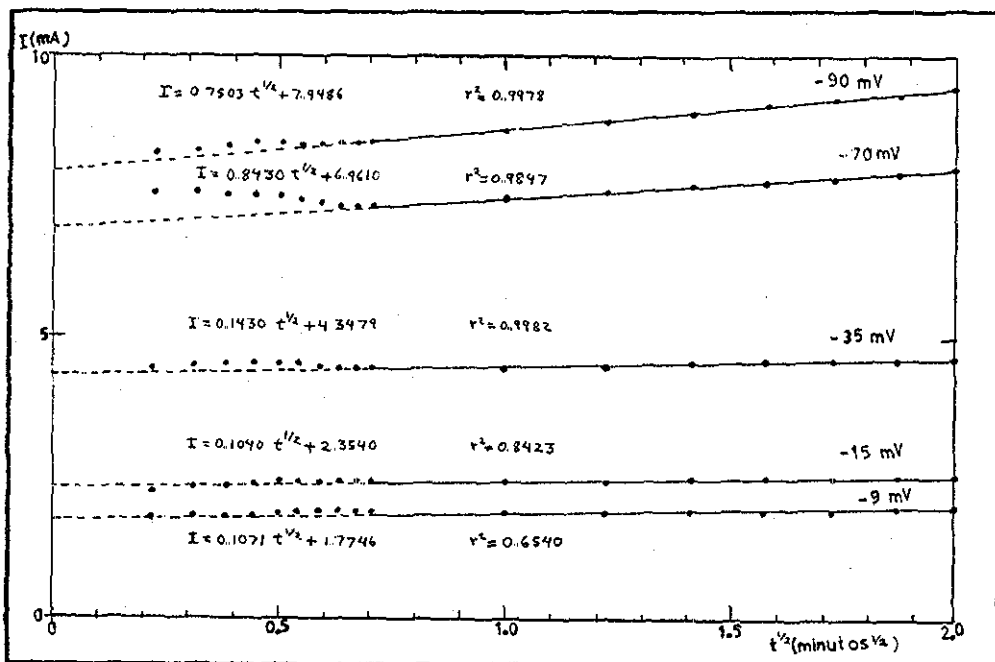


Figura 28.- Funcionalidad de la corriente obtenida a 36.5° C con el electrodo estacionario con respecto a $t^{1/2}$.

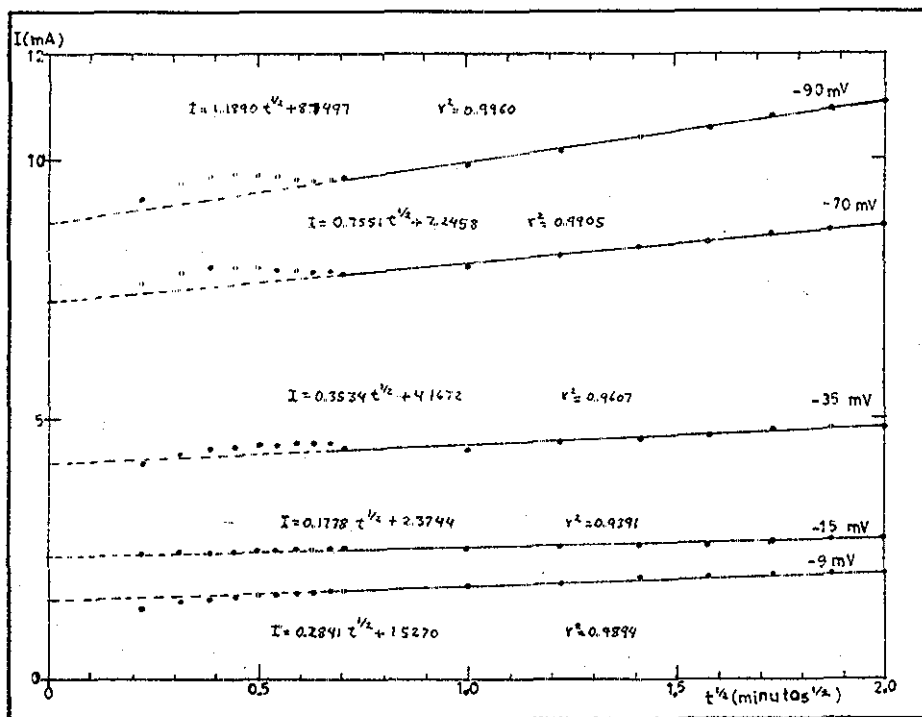


Figura 29.- Funcionalidad de la corriente obtenida a 45.5°C con el electrodo estacionario con respecto a $t^{1/2}$.

que N_0 es de la forma

$$N_0 = N_0^0 \exp(-\Delta E_N/RT) \Pi(\eta, T) \quad (102)$$

donde $\Pi(\eta, T)$ es una función del sobrepotencial y de la temperatura y que será discutida más adelante, y D es de la forma

$$D = D_0 \exp(-\Delta E_D/RT) \quad (103)$$

sustituyendo las ecuaciones (102) y (103) en la ecuación (101) se obtiene

$$\frac{dI}{dt} \frac{1}{I^{3/2}} = B \exp(-\frac{\Delta E_T}{RT}) (1 - \exp(\frac{nF\eta}{RT}))^{3/2} \Pi(\eta, T) \quad (104)$$

donde

$$\Delta E_T = \frac{3}{2} \Delta E_D + \Delta E_N \quad (105)$$

y ΔE_T es la energía de activación para todo el proceso (nucleación y difusión de superficie o transferencia de carga), además

$$B = n n_F N_0^0 M^{1/2} (2D_0 C)^{3/2} / \rho^{1/2} \quad (106)$$

de aquí se puede ver que B es una función de la concentración a la $3/2$, sin embargo para el tipo de experimentos que se realizaron en el presente trabajo, que fueron a concentración constante, B es una constante pues se puede suponer que la densidad del material depositado también es constante.

Considerando lo que se dijo en el capítulo 3, la función $\Pi(\eta, T)$ puede ser de la forma

$\Pi(\eta, T) =$	$\exp(a\eta)$	$a = (n_x + \alpha)F/RT$	modelo para N_0 atomístico, ecuación (76)	(a)	(107)
		$a = (n_x + \alpha - 1)F/RT$		(b)	
	$\exp(-\frac{nF\eta}{RT}) \exp(-\frac{k_1^2}{\eta - \eta_x})$		núcleos bidimensionales, ecuación (75)	(c)	
	$\exp(-\frac{k_1^2}{\eta - \eta_x})$			(d)	
	$\exp(-\frac{nF\eta}{RT}) \exp(-\frac{k_2^2}{\eta^2})$		núcleos tridimensionales, ecuación (74)	(e)	
	$\exp(-\frac{k_2^2}{\eta^2})$			(f)	

donde en las ecuaciones (107a, d, f) se supone k_1^2 independiente de η y en las ecuaciones (107b, c, e) se está usando la ecuación (77). Con estas funciones para $\Pi(\eta, T)$ y con la ecuación (104) se pueden construir trece ecuaciones, que corresponden a la funcionalidad entre $dI/dt^{1/2}$ y el sobrepotencial que es posible propo-

ner y es necesario probar (ver tabla 7.a). Esto último se realizó y los resultados se muestran en la tabla 7 donde se muestran los modelos de la tabla 7.a ya linearizados.

A partir de los coeficientes de correlación para cada modelo (ver tabla 7) se puede decir que los modelos 1,2,3,7,8,9,10, 11 y 13 son los mejores para la función $\pi(\eta, T)$.

Para saber cual es el mejor modelo es necesario hacer una correlación de los parámetros calculados en cada modelo (a, b y η_x) como función de la temperatura.

De acuerdo a la bibliografía (8,9,14,15,19) los parámetros k_4 , k'_4 y η_x dependen de la temperatura de acuerdo a

$$k_4 = \begin{cases} \frac{(a' + b'T)^3}{a' + \frac{b'}{T}} & (a) \\ a' + \frac{b'}{T} & (b) \end{cases} \quad (108)$$

$$k'_4 = a' + \frac{b'}{T} \quad (109)$$

$$\eta_x = a' + b'T \quad (110)$$

Además de la ecuación (104) se ve que la ordenada al origen para los modelos 1 a 12 son función de la temperatura de donde se puede suponer

$$a = a' + \frac{\Delta E_T}{RT} \quad (111)$$

Para el modelo 13 la relación entre la pendiente y la temperatura está dada por

$$b = a' + \frac{\Delta E_T}{RT} \quad (112)$$

En la tabla 8 aparecen los resultados para la relación entre a , b y η_x con la temperatura. A partir del análisis de esta tabla se puede ver que los valores del coeficiente de correlación para los modelos 2 y 13, aunque en el modelo 2 se obtiene una energía de activación de -8709.5 Kcal/mol lo cual no es posible, pues la energía de activación en este proceso debe ser positiva. De acuerdo a lo anterior el modelo que describe mejor nuestros datos es el 13 con el que se predice una energía de activación de 6.4 Kcal/mol que es un valor bajo, es-

Modelo	Relación
1	$a(1 - \exp(\frac{nF\eta}{RT}))^{3/2} \exp(-\frac{nF\eta}{RT}) \exp(b\eta)$
2	$a(1 - \exp(\frac{nF\eta}{RT}))^{3/2} \exp(-\frac{nF\eta}{RT}) \exp(\frac{k_4'}{\eta - \eta_x})$
3	$a(1 - \exp(\frac{nF\eta}{RT}))^{3/2} \exp(-\frac{nF\eta}{RT}) \exp(-\frac{k_4}{\eta^2})$
4	$a(1 - \exp(\frac{nF\eta}{RT}))^{3/2} \exp(b\eta)$
5	$a(1 - \exp(\frac{nF\eta}{RT}))^{3/2} \exp(\frac{k_4'}{\eta - \eta_x})$
6	$a(1 - \exp(\frac{nF\eta}{RT}))^{3/2} \exp(-\frac{k_4}{\eta^2})$
7	$\frac{dI}{dt}^{1/2} = a \exp(-\frac{nF\eta}{RT}) \exp(b\eta)$
8	$a \exp(-\frac{nF\eta}{RT}) \exp(\frac{k_4'}{\eta - \eta_x})$
9	$a \exp(-\frac{nF\eta}{RT}) \exp(-\frac{k_4}{\eta^2})$
10	$a \exp(b\eta)$
11	$a \exp(\frac{k_4'}{\eta - \eta_x})$
12	$a \exp(-\frac{k_4}{\eta^2})$
13	$a (1 - \exp(-\frac{nF\eta}{RT}))^{3/2}$

En todas estas ecuaciones a y b son función de la temperatura, además k_4 , k_4' y η_x están dadas por las ecuaciones (108), (109) y (110).

Tabla 7.1.-Modelos propuestos para la relación entre $dI/dt^{1/2}$ con respecto al sobrepotencial.

Modelo	Y	X	T (K)	Parámetro η_x para el máximo r^2	Valores obtenidos en la regresión para $Y=a + b X$		
					a	b	r^2
1	$\ln\left[\frac{\exp(\frac{\eta E}{RT})}{1 - \exp(\frac{\eta E}{RT})} \frac{dI}{dV}\right]$	η	300.0	-	-0.1567	41.7004	0.9583
			309.5	-	-0.9814	31.3607	0.8473
			318.5	-	-0.0591	36.2411	0.8690
2	"	$\frac{1}{\eta - \eta_x}$	300.0	-20.00	830.0989	-1660517	0.9597
			309.5	0.00	-3.6443	-0.0278	0.9708
			318.5	+0.01	-3.6728	-0.0738	0.9817
3	"	$\frac{1}{\eta^2}$	300.0	-	-2.8494	2.4×10^{-4}	0.7060
			309.5	-	-3.1264	2.2×10^{-4}	0.8760
			318.5	-	-2.5316	2.5×10^{-4}	0.8856
4	$\ln\left[\left(1 - \exp\left(\frac{\eta E}{RT}\right)\right)^{-\frac{1}{2}} \frac{dI}{dV}\right]$	η	300.0	-	-0.1567	3.0187	0.1074
			309.5	-	-0.9814	-6.1337	0.1750
			318.5	-	-0.2161	0.2998	0.0642
5	"	$\frac{1}{\eta - \eta_x}$	300.0	0.00	-0.4948	-0.0044	0.3385
			309.5	-1.00	-6.7081	5.7264	0.1871
			318.5	-1.00	-0.4361	0.8681	0.0008
6	"	$\frac{1}{\eta^2}$	300.0	-	-0.4472	4.4×10^{-5}	0.5043
			309.5	-	-0.7982	2.4×10^{-5}	0.0581
			318.5	-	0.0750	-0.0115	0.0854
7	$\ln\left[\exp\left(\frac{\eta E}{RT}\right) \frac{dI}{dV}\right]$	η	300.0	-	-1.7626	21.7741	0.8498
			309.5	-	-2.6278	11.0159	0.8410
			318.5	-	-1.7430	15.5138	0.8694
8	"	$\frac{1}{\eta - \eta_x}$	300.0	-1.00	18.0074	-19.7944	0.8611
			309.5	0.00	-3.5403	-0.0093	0.8687
			318.5	2.00	-34.3176	-651717	0.8714
9	"	$\frac{1}{\eta^2}$	300.0	-	-3.0739	9.97×10^{-5}	0.3917
			309.5	-	-3.3648	7.10×10^{-5}	0.7670
			318.5	-	-2.7828	1.0×10^{-4}	0.8012
10	$\ln\left(\frac{dI}{dV}\right)$	η	300.0	-	-1.7626	-16.9076	0.7734
			309.5	-	-2.6278	-26.4784	0.9683
			318.5	-	-1.7430	-20.9211	0.9237
11	"	$\frac{1}{\eta - \eta_x}$	300.0	0.02	0.1382	0.0572	0.8672
			309.5	-1.00	-26.5299	23.9380	0.9703
			318.5	5.00	104.8683	533.0838	0.9231
12	"	$\frac{1}{\eta^2}$	300.0	-	-0.6720	-9.8×10^{-5}	0.5665
			309.5	-	-1.0366	-1.2×10^{-4}	0.4393
			318.5	-	-0.5204	-8.5×10^{-5}	0.3383
13	$\frac{dI}{dV}$	$\left(1 - \exp\left(\frac{\eta E}{RT}\right)\right)^{\frac{1}{2}}$	298.0	-	0.1482	0.4454	1.0000
			300.5	-	0.0411	0.6496	0.9195
			309.5	-	-0.1000	0.7412	0.7789
			318.5	-	-0.0328	1.0214	0.7579

+ para este cálculo, sólo se usaron los valores para -10 y -100 mV.

Tabla 7.-Valores obtenidos en las regresiones Y vs. X, en los transientes potenciostáticos a tiempos grandes.

Modelo	$a = a' - \frac{\Delta E_T}{RT}$		r^2		relación para b				relación para η_X		r^2	a^{III}	b^{III}
	a'	ΔE_T (Kcal/mol)	$b = a' + \frac{b''}{T}$	r^2	r^2	a''	b''	η_X	r^2				
1	0.6769	0.6609	$b = a' + \frac{b''}{T}$	0.0040	0.3085	-52.4716	29655.3	—	—	—	—	—	—
2	-13104.1846	-8709.5131	"	0.7779	0.7779	376838.1524	-87285316.72	$\eta_X = a'' + \frac{b''}{T}$	0.7638	—	—	-344.1740	1.0911
3	2.1920	2.0984	$(\frac{b''}{T})^2 = a'' + \frac{b''}{T}$	0.2559	0.0157	0.0003	-0.0218	—	—	—	—	—	—
7	-2.2712	-0.1393	$b = a' + \frac{b''}{T}$	0.0002	0.3670	-93.2035	33791.4238	—	—	—	—	—	—
8	-8.1552	0.0449	"	0.0103	0.4286	-788.7298	225803.6240	$\eta_X = a'' + \frac{b''}{T}$	0.9583	—	—	-49.6660	0.1616
9	1.5080	2.8145	"	0.2323	0.0001	0.0001	0.0018	—	—	—	—	—	—
10	-2.2712	-0.1393	$(\frac{b''}{T})^2 = a'' + \frac{b''}{T}$	0.0002	0.0262	0.1451	0.0003	—	—	—	—	—	—
11	1722.0450	-529668.3757	$b = a' + \frac{b''}{T}$	0.5358	0.2000	-93.2037	22186.9910	—	—	—	—	—	—
11			"	0.5358	0.7559	8827.6479	-2700.562397	$\eta_X = a'' + \frac{b''}{T}$	0.5862	—	—	-80.3517	0.2657
13			$\ln b = a' - \frac{\Delta E_T}{RT}$		0.2818	10.3198	6.514	ΔE_T (Kcal/mol)					

Tabla 8

Funcionamiento entre los valores de a , b y η_X para los diferentes modelos potenciales a temperaturas grandes (tabla 7) con respecto a la temperatura.

to indica que el proceso está controlado por la difusión de los iones y/o átomos de plata sobre la superficie y no por la etapa de descarga del ion.

Para una mejor visualización del modelo 13, en las figuras 30 a 32 aparecen las gráficas de $dI/dt^{1/2}$ como función de $(1 - \exp \frac{nF\eta}{RT})^{3/2}$ para 300, 309.5 y 313.5 K respectivamente, así como las rectas obtenidas por el método de mínimos cuadrados y en la figura 33 aparecen graficados los logaritmos naturales de las pendientes de este modelo como función del inverso de la temperatura absoluta.

Como conclusión de esta subsección se tiene que la relación entre la corriente, la temperatura, el tiempo y el sobrepotencial está dada por

$$I = 24129.7307 \exp\left(-\frac{5372.4}{RT}\right) \left(1 - \exp \frac{nF\eta}{RT}\right)^{3/2} t^{1/2} + I_0 \quad (11.3)$$

donde I_0 es la ordenada al origen, que como se puede ver en las figuras 26 a 29 es una función del sobrepotencial y de la temperatura y que será analizada en la siguiente sección.

Esta última ecuación nos indica que la corriente total consumida en todo el proceso, se debe a un aumento del área total activa (esto se debe a que las constantes electroquímicas son constantes a η y T constantes y por lo tanto el cambio en la intensidad de la corriente se debe al cambio en el área total del sistema) y como se mencionó al principio de esta sección a tiempos grandes también se presenta algún proceso en la superficie del electrodo. De las figuras 22 a la 25 se puede observar que al principio del proceso (tiempos cortos) el área aumenta debido a algún proceso que favorece esto y después algún efecto opuesto hace que esta empiece a disminuir, para que finalmente se presente otro proceso que provoca un aumento en el área del sistema y como se acaba de ver en esta sección este último efecto se debe exclusivamente al aumento en el tamaño de los cristales de plata de forma semi-esférica, en los cuales el área es

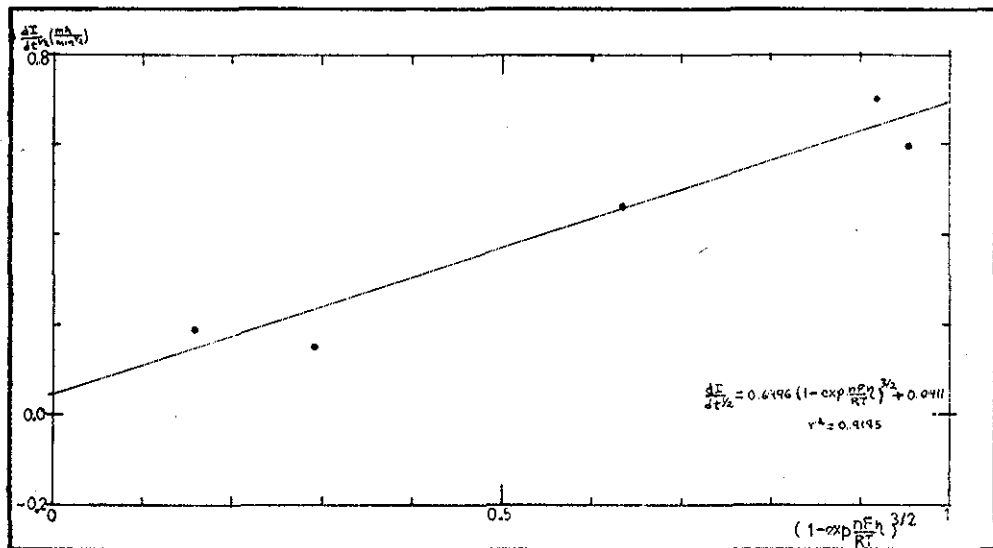


Figura 30.-Dependencia de la pendiente del modelo $I=a+bt^{1/2}$ (modelo 13) como función de $(1-\exp\frac{nF\eta}{RT})^{3/2}$, para 300°K .

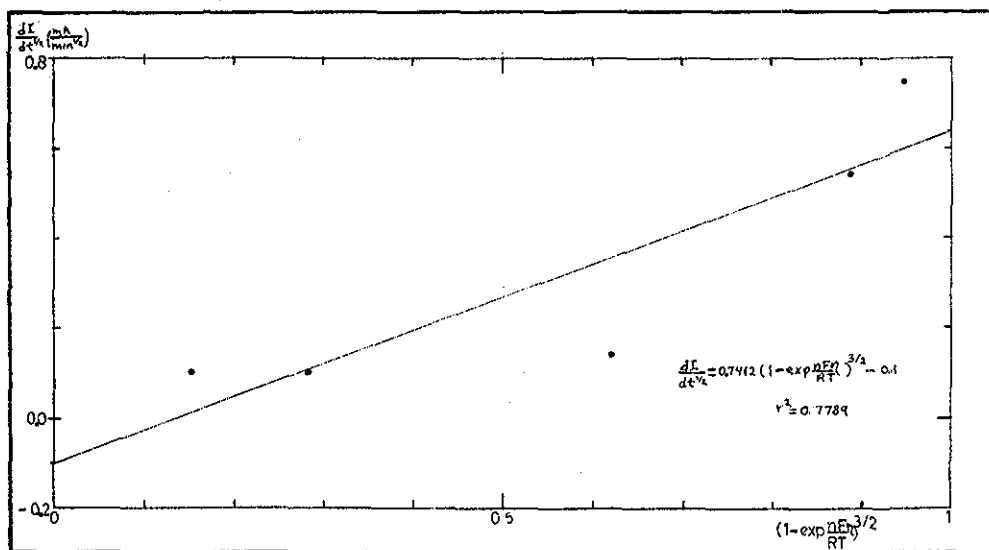


Figura 31.--Dependencia de la pendiente del modelo $I = a + bt^{1/2}$ (modelo 13) como función de $(1 - \exp\frac{-nF\eta}{RT})^{3/2}$, para 309.5° C .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

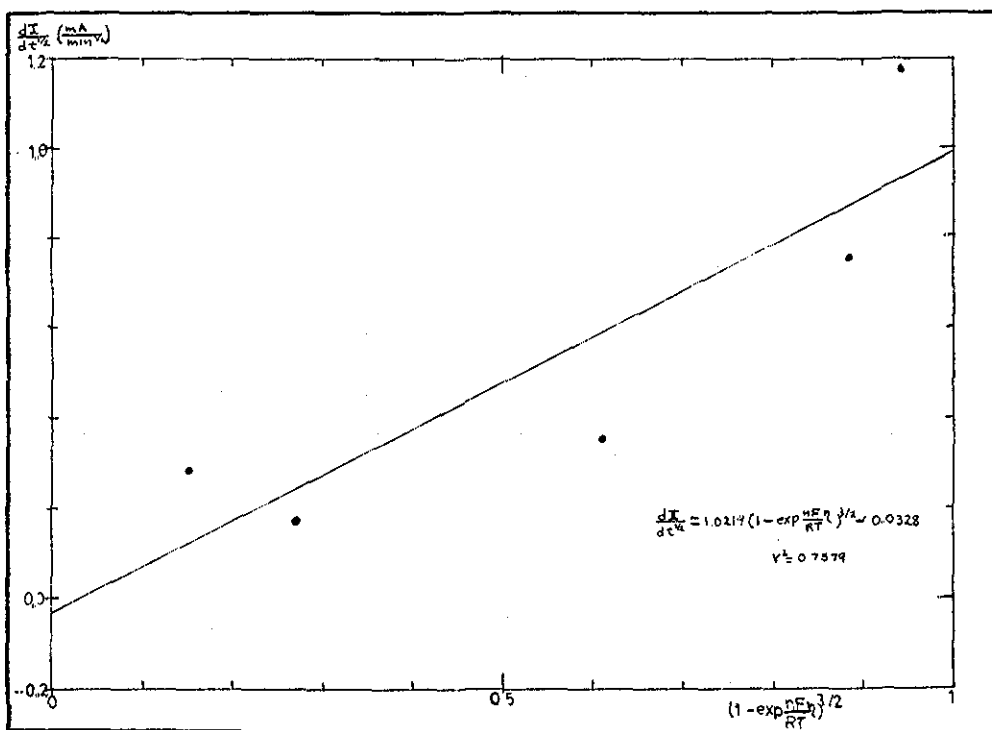


Figura 32.- Dependencia de la pendiente del modelo $I = a + bt^{1/2}$ (modelo 13) como función de $(1 - \exp(-\frac{nF\eta}{RT}))^{3/2}$, para 318.5° K.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ten en cristales macroscópicos que son los que interesan desde un punto de vista comercial.

6.2.2.2.-Análisis para tiempos cortos.

Al principio del presente capítulo se mencionó que se consideran tiempos cortos aquellos que son menores o iguales a 0.5 minutos (30 segundos) y en este rango de tiempo serán los transientes potenciostáticos que se usarán. Además, como se mencionó en el parrafo anterior la corriente que se usará será igual a la corriente total menos la corriente debida al crecimiento de núcleos semi-esféricos, de esta manera se obtuvieron los valores de la corriente I_0 que aparecen en las tablas 9 a 12 además de que estos valores están graficados en las figuras 34 a 37 respectivamente.

De la observación de las figuras 34 a 37 se ve que al principio hay un aumento de la corriente, la cual alcanza un máximo para después disminuir hasta alcanzar un valor constante.

En el capítulo tres se dijo que el proceso que puede estar ocurriendo es la depositación de una o más de una monocapa de plata o de otra forma el crecimiento de un depósito no uniforme de plata, sea cual sea el proceso que está ocurriendo este puede estar controlado por la difusión en la superficie de crecimiento o por la etapa de transferencia de carga. Desde este momento se está eliminando el caso de un proceso de difusión simple, pues en este la corriente inicial aumenta considerablemente y después disminuye de manera exponencial hasta llegar a un valor constante y en general de las figuras 34 a 37 se puede ver que esto no ocurre. De acuerdo a lo anterior se hará el análisis para: (a) el proceso de depositación de una o más de una monocapa de plata y se hará el (b) desarrollo de un modelo para las curvas de corriente-tiempo observadas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

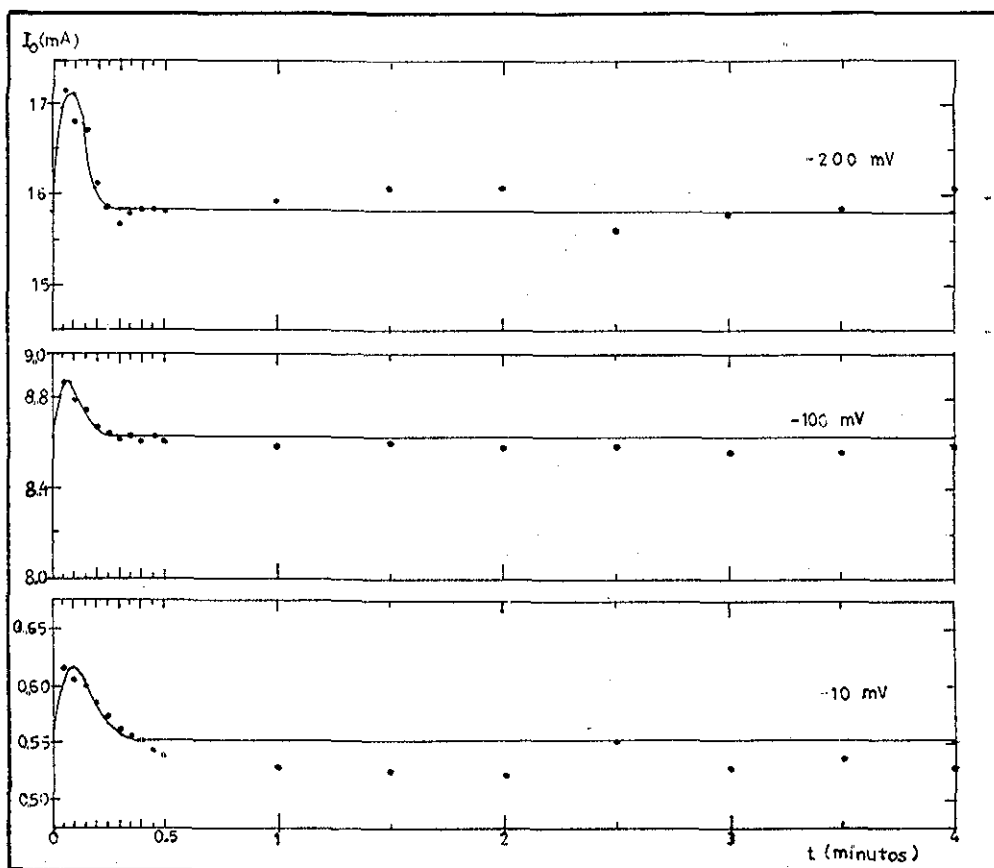


Figura 34.- Dependencia de la corriente I_0 con respecto al tiempo y al sobrepotencial para una temperatura de 298.5° K, los valores numéricos aparecen en la tabla 9. Las líneas continuas corresponden a los valores dados por la ecuación (123) con $n=1$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

t(minutos)	$\eta =$		
	-10 mV	-100 mV	-200 mV
0.05	0.6159	8.8703	17.1668
0.10	0.6064	8.7930	16.8238
0.15	0.6000	8.7517	16.7116
0.20	0.5862	8.6776	16.1250
0.25	0.5741	8.6470	15.8842
0.30	0.5631	8.6193	15.6710
0.35	0.5589	8.6332	15.7987
0.40	0.5537	8.6095	15.8326
0.45	0.5448	8.6266	15.8508
0.50	0.5403	8.6055	15.8132
1.00	0.5281	8.5931	15.9416
1.50	0.5257	8.6045	16.0790
2.00	0.5215	8.5890	16.0753
2.50	0.5521	8.5946	15.6155
3.00	0.5272	8.5621	15.7706
3.50	0.5347	8.5604	15.8468
4.00	0.5443	8.5878	16.0761
4.50	0.5361	8.6119	16.3373
5.00	0.5295	8.6242	15.3689

Tabla 9.-Valores de la corriente I_0 para diferentes sobrepotenciales como función del tiempo ,para una temperatura de 298.5° K (ver figura 34).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

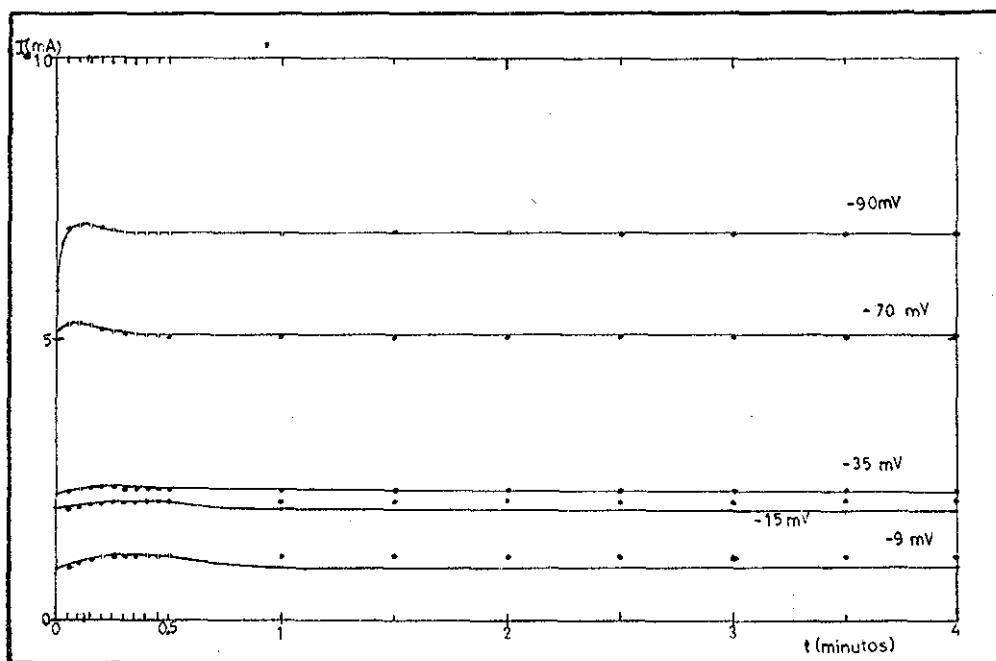


Figura 35.-Dependencia de la corriente I_0 con respecto al tiempo y al sobrepotencial para una temperatura de 300°K , los valores numéricos aparecen en la tabla 10. Las líneas continuas corresponden a los valores dados por la ecuación (123) con $m=1$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

t(minutos)	$\eta =$				
	-9 mV	-15 mV	-35 mV	-70 mV	-90 mV
0.05	0.9299	1.9436	2.2468	5.2640	6.9647
0.10	1.0301	2.0179	2.3102	5.2756	7.0216
0.15	1.0752	2.0601	2.3423	5.2197	6.9968
0.20	1.1106	2.0744	2.3441	5.1775	6.9847
0.25	1.1297	2.0957	2.3373	5.1463	6.9531
0.30	1.1322	2.1060	2.3447	5.1186	6.9305
0.35	1.1353	2.1111	2.3303	5.1056	6.9042
0.40	1.1450	2.1166	2.3290	5.0827	6.8916
0.45	1.1551	2.1342	2.3350	5.0557	6.8864
0.50	1.1539	2.1345	2.3300	5.0479	6.8942
1.00	1.1670	2.1186	2.3006	5.0368	6.8963
1.50	1.1640	2.1133	2.3116	5.0381	6.9036
2.00	1.1561	2.1135	2.3036	5.0288	6.9026
2.50	1.1528	2.1171	2.2971	5.0354	6.8973
3.00	1.1584	2.1232	2.3040	5.0356	6.8780
3.50	1.1488	2.1254	2.3106	5.0325	6.8836
4.00	1.1528	2.1113	2.3039	5.0302	6.8890
4.50	1.1644	2.1220	2.3127	5.0630	6.9110
5.00	1.1653	2.1337	2.3304	5.0354	6.9015

Tabla 10.- Valores de la corriente I_0 para diferentes sobrepotenciales como función del tiempo, para una temperatura de 300°K (ver figura 35).

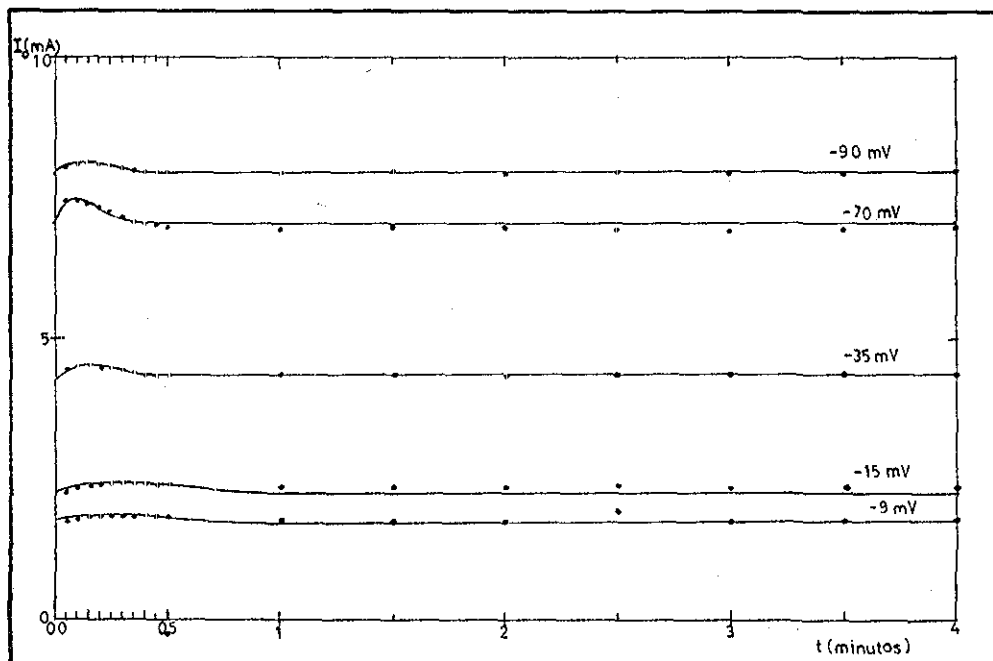


Figura 36.—Dependencia de la corriente I_0 con respecto al tiempo y al sobrepotencial para una temperatura de 309.5°K , los valores numéricos aparecen en la tabla II. Las líneas continuas corresponden a los valores dados por la ecuación (123) con $m=1$.

t(minutos)	$\eta =$				
	-9 mV	-15 mV	-35 mV	-70 mV	-90 mV
0.05	1.7773	2.2739	4.4562	7.4613	8.0763
0.10	1.7909	2.3293	4.5020	7.4287	8.0777
0.15	1.8069	2.3691	4.5037	7.3665	8.1307
0.20	1.8182	2.3866	4.4891	7.3103	8.0976
0.25	1.8363	2.3988	4.4816	7.2403	8.0757
0.30	1.8429	2.3997	4.4689	7.1790	8.0103
0.35	1.8411	2.4070	4.4095	7.0961	8.0069
0.40	1.8398	2.4027	4.3742	7.0503	7.9940
0.45	1.8357	2.4046	4.3510	7.0176	7.9829
0.50	1.8318	2.4009	4.3458	6.9979	7.9675
1.00	1.7827	2.3409	4.3452	6.9688	7.9367
1.50	1.7586	2.3293	4.3485	6.9531	7.9630
2.00	1.7442	2.3332	4.3509	6.9624	7.9212
2.50	1.7259	2.3395	4.3507	6.9190	7.9436
3.00	1.7338	2.3475	4.3527	6.9138	7.9484
3.50	1.7484	2.3507	4.3447	6.9270	7.9329
4.00	1.7760	2.3491	4.3498	6.9691	7.9659
4.50	1.8161	2.3719	4.3443	6.9800	7.9340
5.00	1.8274	2.3776	4.3456	7.0181	7.9719

Tabla 11.- Valores de la corriente I_0 para diferentes sobrepotenciales como función del tiempo, para una temperatura de 309.5°K (ver figura 36).

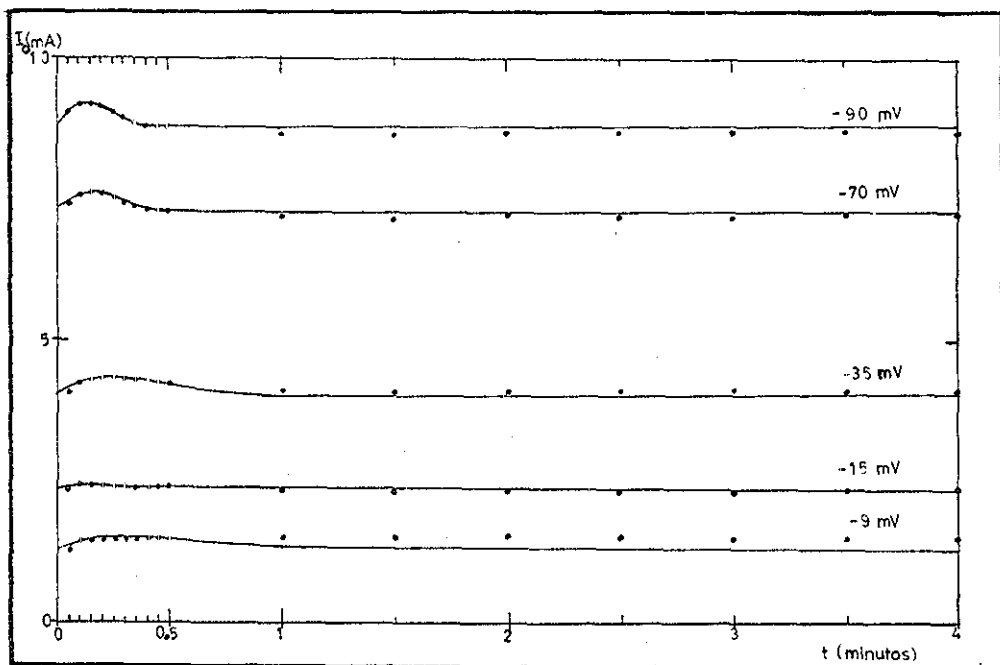


Figura 37.-Dependencia de la corriente I_0 con respecto al tiempo y al sobrepotencial para una temperatura de 318.5°K , los valores numéricos aparecen en la tabla 12. Las líneas continuas corresponden a los valores dados por la ecuación (123) con $m=1$.

t(minutos)	$\eta =$				
	-9 mV	-15 mV	-35 mV	-70 mV	-90 mV
0.05	1.2948	2.3815	4.0962	7.4670	9.0117
0.10	1.4397	2.4123	4.2583	7.5978	9.2205
0.15	1.4550	2.4114	4.3040	7.6446	9.2364
0.20	1.4732	2.4185	4.3361	7.6170	9.1888
0.25	1.4997	2.4268	4.3469	7.5300	9.0964
0.30	1.4979	2.4183	4.3418	7.4762	9.0043
0.35	1.4973	2.4224	4.3322	7.4313	8.9049
0.40	1.5211	2.4269	4.3178	7.3826	8.8681
0.45	1.5220	2.4201	4.2865	7.3537	8.8343
0.50	1.5235	2.4196	4.2442	7.3145	8.8266
1.00	1.5171	2.3675	4.1348	7.2351	8.7086
1.50	1.5300	2.3511	4.1262	7.1894	8.6895
2.00	1.5411	2.3411	4.1301	7.2352	8.7358
2.50	1.5528	2.3587	4.1479	7.2274	8.7558
3.00	1.5217	2.3672	4.1832	7.2019	8.7477
3.50	1.5059	2.3780	4.1636	7.2448	8.7658
4.00	1.5164	2.3787	4.1712	7.2654	8.7303
4.50	1.5174	2.3925	4.1873	7.2801	8.7632
5.00	1.5438	2.3898	4.1881	7.2643	8.7744

Tabla 12.-Valores de la corriente I_0 para diferentes sobrepotenciales como función del tiempo ,para una temperatura de 318.5°K (ver figura 37).

3.2.1.-Deposición de una o más de una monocapa de plata.

En la deposición de una sola monocapa, los transientes potenciostáticos son como los mostrados en la figura 5, donde la corriente aumenta continuamente hasta alcanzar un máximo después del cual la corriente disminuye constantemente hasta un valor igual a cero lo que indica que ya no hay un crecimiento posterior del depósito, es decir que únicamente ocurre la formación de una única monocapa. De lo anterior y de la observación de las figuras 34 a 37 se ve que el proceso que está ocurriendo no puede ser la formación de una sola monocapa, aunque estos transientes se parecen a los mostrados en la figura 6 que corresponde a la formación de varias monocapas y es por esto que a continuación se analiza este caso.

Si se está analizando el caso de la deposición de varias monocapas de plata, la primera observación que se debe hacer de las figuras 34 a 37 es que en estas no se observan oscilaciones en la corriente después del máximo, lo cual es típico para el crecimiento de núcleos bidimensionales y que cuando estos son tridimensionales estas oscilaciones no aparecen.

La corriente producida por $n+1$ monocapas es de la forma

$$I_{n+1}(t) = \int_0^t I_{n+1}(t-u) I_n(u) du \quad (51)$$

en este caso la forma utilizada para $I_{n+1}(t-u)$ fue

$$I_{n+1}(t-u) = 3qB_{n+1}(t-u)^m \exp(-B_{n+1}(t-u)^{m+1}) \quad (114)$$

y la forma para $I_n(u)$ fue

$$I_n(u) = 3qB_n u^m \exp(-B_n u^{m+1}) \quad (115)$$

que no son más que las expresiones generalizadas para el transiente de corriente con traslape de los núcleos para nucleación instantánea y lineal con respecto al tiempo, donde B_{n+1} y q están dados por las ecuaciones (53.a) y (53.b) respectivamente, siendo q la carga necesaria para formar una monocapa en una área A_c (área total de crecimiento); m es una constante mayor o

igual a cero.

Para este modelo se trabajó hasta con $n=4$ y hasta con $m=4$ y se encontró que en el mejor de los casos el coeficiente de correlación (r^2) fue cercano a 0.5, todo esto indica que este modelo no se ajusta a los valores de corriente obtenidos y por lo tanto el proceso que está ocurriendo a tiempos cortos no es la deposición de varias monocapas uniformes de plata.

3.2.1.-Desarrollo de un Modelo para la Depositación de Plata a Tiempos Cortos.

De la observación de las figuras 34 a 37 se puede ver que en algunos transientes se presenta un máximo, después del cual la corriente disminuye hasta alcanzar un valor constante y en otros casos la corriente aumenta hasta alcanzar el valor constante sin la zona del máximo mencionada anteriormente. Todo esto indica que en general se presentan dos zonas en el transiente potencioestático: (a) una región donde el área no es constante (la zona del máximo) y (b) una región donde el área es constante. (Esto se puede asegurar debido a que los experimentos realizados fueron a C y T constantes y por lo tanto las constantes de velocidad son constantes y por lo tanto el aumento en la corriente se debe únicamente al aumento en el área de los cristales que están creciendo).

Además de lo anterior también se puede observar que en los transientes potencioestáticos donde se presenta un máximo la figura tiene una forma similar a la observada en los procesos donde se presenta la formación de una sola monocapa (ver figura 5) donde ocurre traslape de los cristales al crecer.

Con toda la información anterior el modelo que se propone es la formación de una capa a partir de núcleos tridimensionales que al ir creciendo se pueden traslapar. Se supone que los cristales tienen una superficie superior plana situada a una altura promedio h y en esta también se está depositando plata. Además como se supone que ocurre traslape este ocurre entre las paredes laterales de los núcleos. De acuerdo a lo anterior, el área de crecimiento se dividirá en dos tipos: (a) el área que está en los lugares donde ocurrirá el traslape (área lateral) y (b) el área que no

sufrirá traslape y que se supone que es igual al área de la parte superior de los núcleos cristalinos, además se supone que estos son de tipo cilíndrico.

Conforme a lo dicho anteriormente los cristales cilíndricos crecen de manera tridimensional y esto dificulta el desarrollo de la expresión para la relación entre la corriente y el tiempo. Para simplificar el desarrollo de dicha expresión se supondrá que cada cristal tiene una altura promedio h , con esta suposición la expresión para la corriente debida al área lateral (área de traslape) coincide con la ecuación (40), si se supone que la nucleación es instantánea:

$$I_1 = (2\pi n F M N_0 K^2 h t / \rho) \exp(-\pi M^2 N_0^2 K^2 t^2 / \rho^2) \quad (40)$$

donde K es la velocidad de depositación paralela a la superficie del electrodo. Además se tiene que la fracción del área cubierta por los núcleos δ está dada por la ecuación (38)

$$\delta = 1 - \exp(-\pi N_0^2 K^2 t^2 / \rho^2) \quad (38)$$

donde K es nuevamente la velocidad de depositación paralela a la superficie del electrodo. Con esta expresión se tiene que la corriente debida a la depositación en la parte superior de los cristales cilíndricos está dada por

$$I_s = n F K_1 A_c \delta \quad (116)$$

donde A_c es el área del electrodo, K_1 es la constante de velocidad de depositación perpendicular a la superficie del electrodo.

Sustituyendo la ecuación (38) en la (116) se obtiene

$$I_s = n F K_1 A_c (1 - \exp(-\pi N_0^2 K^2 t^2 / \rho^2)) \quad (117)$$

entonces la corriente total está dada por

$$I_0 = I_s + I_1 \quad (118)$$

sustituyendo las expresiones para I_s e I_1 se obtiene

$$I_0 = n F K_1 A_c (1 - \exp(-\pi N_0^2 K^2 t^2 / \rho^2)) + (2\pi n F M N_0 K^2 h t / \rho) * \exp(-\pi M^2 N_0^2 K^2 t^2 / \rho^2) \quad (119)$$

Esta ecuación se puede expresar de la siguiente forma

$$I_0 = A_0 (1 - \exp(-B_2 t^2)) + A_2 t \exp(-B_2 t^2) \quad (120)$$

donde

$$A_0 = nFK_1 A_c \quad (120.a)$$

$$A_2 = 2\pi nFMN_0 K^2 h / \rho \quad (120.b)$$

$$B_2 = \pi N_0^2 M^2 K^2 / \rho^2 \quad (120.c)$$

En la figura 38 aparece graficada la ecuación (120), donde se pueden apreciar tres casos:

1).-El primer caso corresponde a la curva (a) donde A_2 tiene un valor muy grande lo que significa que el término $(2\pi nFMN_0 K^2 h / \rho)$ es grande, esto se debe a que la velocidad de depositación paralela a la superficie del electrodo es grande al igual que la variable h (altura de los cristales de tipo cilíndrico). Todo es to se traduce en que el área lateral de los cristales crece casi instantáneamente y por lo tanto la ecuación (120) se convierte en

$$I_0 = A_0 + A_2 t \exp(-B_2 t^2) \quad (121)$$

pues en este caso se tiene que $1 \gg \exp(-B_2 t^2)$. Debido a que el área lateral de los cristales crece muy rápido a tiempos muy cortos el efecto del traslape se hace apreciable, esto origina que la corriente disminuya de manera apreciable. Todo lo mencionado anteriormente se traduce en que el término $(A_2 t \exp(-B_2 t^2) + A_0)$ sea mucho mayor que el término $A_0 \exp(-B_2 t^2)$ y por lo tanto la ecuación (120) se simplifica a la ecuación (121).

2).-Este caso corresponde a la curva (b) donde las constantes A_0 y A_2 son del mismo orden de magnitud, además de que la constante B_2 no es muy grande (a diferencia del caso anterior donde sí es grande). Todo lo anterior indica que el área lateral de los cristales crece despacio (la altura de los cristales h no es muy grande ni muy pequeña), además de que esta es una buena parte del área total, debido a lo cual el efecto del proceso de traslape no ocurrirá a tiempos muy cercanos a cero. También es necesario mencionar que a tiempos diferentes de cero también aquí se puede presentar el caso de que $1 \gg \exp(-B_2 t^2)$ con lo cual la ecua

ción (120) se transforma en la ecuación (121), el significado físico de esto es que los cristales rápidamente alcanzan una altura h y por lo tanto el área lateral de los cristales crece muy rápido pero la disminución de la corriente debida al traslape se

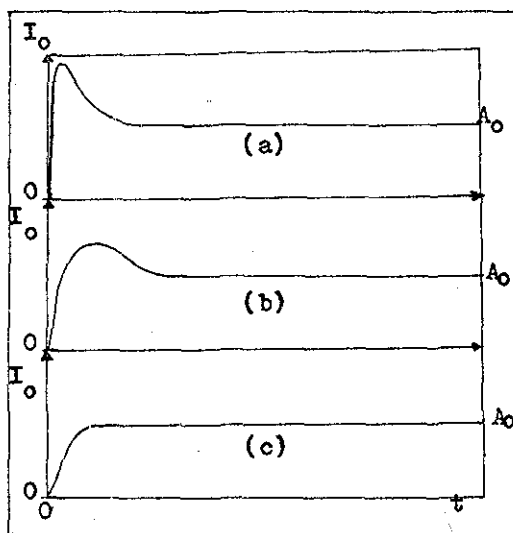


Figura 38.-Transientes potencioestáticos obtenidos de la ecuación (120). (a) caso en el que A_2 y B_2 son grandes; (b) caso general A_0 , A_2 y B_2 tienen valores moderados ; (c) caso en el que A_2 es muy pequeña.

presenta a tiempos mayores que para el caso (1).

3).-Este caso corresponde a la curva (c) donde A_2 es muy pequeña, lo que indica que el término $(2\pi n^2 F M N_0 K^2 h / \rho)$ es pequeño y esto se debe a que el espesor de los cristales que crecen sobre el electrodo tienen un espesor bastante pequeño y por lo tanto h es muy pequeña, esto indica que el depósito es del orden de unas cuantas monocapas. Todo lo mencionado anteriormente indica que el área lateral de los cristales es una pequeña parte del área total y por lo tanto el proceso de traslape no afectará de manera apreciable a la corriente total. En este caso se tiene que

el término $A_0(1 - \exp(-B_2 t^2))$ es mayor que el término $A_2 \exp(-B_2 t^2)$ y por lo tanto la ecuación (120) se simplifica a la ecuación

$$I_0 = A_0(1 - \exp(-B_2 t^2)) \quad (121.a)$$

Otro punto en el que es necesario hacer incapie es que la ecuación (120) nos predice que las curvas corriente contra tiempo pueden tener un máximo local y un máximo total, para esto se debe derivar la ecuación (120) con respecto al tiempo e igualar la derivada con cero y de aquí se obtienen los dos casos siguientes

$$t \rightarrow \infty \quad (120.d)$$

$$t = \frac{A_0}{A_2} + \sqrt{\left(\frac{A_0}{A_2}\right)^2 + \frac{2}{B_2}} \quad (120.e)$$

el primer máximo dado por la ecuación (120.d) corresponde al valor constante que se obtiene a régimen permanente y el cual está dado por $I_0 = A_0$. El máximo que se presenta al tiempo dado por la ecuación (120.e) tiene dos casos límite: uno de ellos es cuando h tiene un valor moderado y B_2 es muy grande (y por lo tanto la velocidad de depositación paralela a la superficie del electrodo es grande), en este caso se obtiene un máximo al tiempo

$$t \approx 2A_0/A_2 \quad (120.f)$$

que corresponde al máximo de la curva (c) de la figura 38; el otro caso es cuando el espesor de los cristales es pequeño, es decir que h es cercano a cero, y en este caso el máximo está en un tiempo

$$t \rightarrow \infty$$

y este máximo corresponde al valor de la corriente total a régimen permanente y que está dada por $I_0 = A_0$, este caso corresponde al de la curva (c) de la figura 38.

En este punto es necesario mencionar que las consideraciones importantes en la obtención de las ecuaciones (40), (38), (117) y (119) es que la nucleación es instantánea y que no hay efectos de tipo difusionales, lo cual es razonable pues A. Milchev, B. Vassileva y V. Kertov (14,15) encontraron que en la de-

posición de plata sobre un electrodo de grafito a partir de soluciones acuosas de AgNO_3 los efectos difusionales iniciales ocurren en un intervalo de tiempo de aproximadamente 30 s, además de que la nucleación siempre ocurría a tiempos menores de 250 ms (0.0042 min). Otra suposición importante fué que los cristales que se forman tienen una geometría de tipo esférico, si esto no es cierto entonces el exponente del tiempo en las ecuaciones mencionadas anteriormente debe ser mayor de uno. Por ejemplo para nucleación progresiva lineal con respecto al tiempo, el exponente del tiempo dentro de la exponencial debe ser tres y en el segundo término de la ecuación (119) debe ser dos. De todo lo anterior se tiene que el modelo general correspondiente a la ecuación (120) es

$$I_o = A_o (1 - \exp(-B_2 t^{m+1})) + A_2 t^m \exp(-B_2 t^{m+1}) \quad (122)$$

donde m es mayor o igual a uno, A_o , A_2 y B_2 están dadas por las ecuaciones (120.a, b y c) respectivamente.

De la comparación de las figuras 34 a 37 con la figura 38 se puede observar que el caso más frecuente que se presenta es el de la curva (b) además del (c), entonces los modelos usados son

$$I_o = A_o + A_2 t^m \exp(-B_2 t^{m+1}) \quad (123)$$

$$I_o = A_o (1 - \exp(-B_2 t^{m+1})) \quad (123.a)$$

El primer modelo que se probó fue el dado por la ecuación (123.a) y en todos los casos el coeficiente de correlación encontrado siempre fue menor a 0.8 en comparación del modelo dado por la ecuación (123) donde el coeficiente de correlación siempre fue mayor de 0.74. Es por lo anterior que se consideró como el mejor modelo a la ecuación (123) y es por esto que en las tablas 13 a la 16 aparecen los valores de A_o , A_2 , B_2 y el coeficiente de correlación (r^2) obtenidos por el método de mínimos cuadrados con $m=1, 2, 3, 4$ y la ecuación (123), donde se usaron los valores de corriente para tiempos menores o iguales a 0.5 minutos. De estas tablas se puede observar que el mejor modelo es el que corresponde a $m=1$ (r^2 mayores), lo cual indica que en la de-

$$\eta = -200 \text{ mV}$$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	76.9726	27.7391	15.8192	0.9315
2	675.0999	256.8335	15.9141	0.6991
3	4082.8939	1614.1044	15.9700	0.5042
4	28930.2664	12412.3140	15.9971	0.4218

$$\eta = -100 \text{ mV}$$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	91.8984	5.2907	8.6281	0.9274
2	1987.5269	113.2853	8.6454	0.7871
3	5037.3853	304.5352	8.6532	0.4378
4	36961.6696	2154.1990	8.6575	0.3448

$$\eta = -10 \text{ mV}$$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	47.3664	1.0229	0.5532	0.8747
2	450.9998	8.8967	0.5612	0.6157
3	3812.7689	72.3725	0.5648	0.4511
4	28962.8071	593.5728	0.5662	0.3816

Tabla 13.-Valores obtenidos para el modelo

$I_0 = A_0 + A_2 t^m \exp(-B_2 t^{m+1})$ a diferentes sobrepotenciales y una temperatura de 293° K.

$\eta = -90 \text{ mV}$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	30.4836	1.5969	6.8911	0.9750
2	226.4415	11.0907	6.9101	0.8017
3	1522.5114	72.0064	6.9196	0.6148
4	7497.7634	348.2983	6.9242	0.4755

 $\eta = -70 \text{ mV}$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	50.8880	3.3571	5.0848	0.9086
2	591.8811	36.3060	5.1085	0.7055
3	4581.8446	288.9126	5.1178	0.5535
4	33031.5973	2314.8846	5.1217	0.4797

 $\eta = -35 \text{ mV}$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	5.5853	0.5969	2.2412	0.7385
2	20.1979	1.1461	2.2891	0.4672
3	102.2722	302.9193	1.6099	0.3053
4	360.5329	1212.7467	1.7450	0.3995

 $\eta = -15 \text{ mV}$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	2.8535	0.8016	1.9268	0.9467
2	9.7242	1.7085	1.9909	0.8308
3	24.2150	3.6510	2.0159	0.7105
4	54.0722	7.5923	2.0246	0.6149

 $\eta = -9 \text{ mV}$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	3.4447	1.0956	0.9051	0.9362
2	11.4228	2.2763	0.9922	0.7896
3	28.0902	4.7272	1.0253	0.6427
4	61.9470	9.5473	1.0431	0.5325

Tabla 14.-Valores obtenidos para el modelo $I_0 = A_0 + A_2 t^m \exp(-B_2 t^{m+1})$ a diferentes sobrepotenciales y 300°K .

$$\eta = -90 \text{ mV}$$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	24.8995	1.6602	7.9761	0.9264
2	150.7198	9.6719	7.9992	0.8262
3	825.8081	52.7216	8.0100	0.6990
4	6043.4588	373.5063	8.0172	0.6002

$$\eta = -70 \text{ mV}$$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	39.7324	6.0291	7.0656	0.8673
2	403.1330	51.7898	7.1292	0.5893
3	4023.2705	480.8571	7.1550	0.4332
4	9789.0923	1177.4040	7.1668	0.2821

$$\eta = -35 \text{ mV}$$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	19.2874	1.7412	4.3491	0.9303
2	98.3102	7.4375	4.3878	0.7006
3	434.5355	29.8498	4.4039	0.5015
4	2126.9615	133.1661	4.4132	0.3729

$$\eta = -15 \text{ mV}$$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	3.9892	0.7592	2.2506	0.9523
2	13.4822	1.6072	2.3090	0.7968
3	34.4120	3.4133	2.3312	0.6290
4	78.7941	7.0077	2.3431	0.4990

$$\eta = -9 \text{ mV}$$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	3.7827	0.3938	1.7548	0.9855
2	13.8205	0.9568	1.7821	0.9522
3	37.9870	2.2753	1.7938	0.8279
4	94.6878	5.1473	1.8008	0.6860

Tabla 15.-Valores obtenidos para el modelo

$I_0 = A_0 + A_2 t^m \exp(-B_2 t^{m+1})$ a diferentes
sobrepotenciales y una $T = 309.5^\circ\text{K}$.

$\eta = -90 \text{ mV}$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	22.9025	4.7876	8.8125	0.9922
2	148.3066	28.2363	8.8923	0.8814
3	911.5216	165.0000	8.9286	0.7141
4	6120.4190	1073.4602	8.9490	0.5931

 $\eta = -70 \text{ mV}$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	20.3706	3.3167	7.3206	0.9874
2	135.9360	19.0163	7.3882	0.8824
3	824.8276	111.1348	7.4141	0.7444
4	5430.0220	713.9603	7.4288	0.6357

 $\eta = -35 \text{ mV}$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	6.3325	1.8995	4.0433	0.9179
2	24.3994	4.1490	4.1762	0.7227
3	80.6584	10.6717	4.2204	0.5466
4	260.7180	29.9369	4.2405	0.4251

 $\eta = -15 \text{ mV}$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	4.5682	0.2366	2.3788	0.8055
2	15.2536	0.4790	2.3971	0.6297
3	39.4366	1.0112	2.4036	0.4788
4	93.5941	2.1331	2.4069	0.3752

 $\eta = -9 \text{ mV}$

m	B_2	A_2	A_0	r^2
1	3.4634	1.0061	1.2941	0.8438
2	10.9921	1.9776	1.3768	0.6860
3	26.5754	4.0400	1.4064	0.5585
4	58.7349	8.2341	1.4216	0.4706

Tabla 16.-Valores obtenidos para el modelo

$I_0 = A_0 + A_2 t^m \exp(-B_2 t^{m+1})$ a diferentes
sobrepotenciales y $T = 318.5^\circ \text{ K}$.

positación de plata hay una nucleación instantánea. En las figuras 34 a 37 las líneas continuas corresponden al modelo dado por la ecuación (123) con $m=1$.

Es necesario puntualizar que el modelo usado se ajusta bastante bien a los datos de corriente contra tiempo aún a valores pequeños del sobrepotencial, además de que los valores obtenidos para A_0 son similares a los obtenidos en la sección 3.1 y que aparecen en las figuras 26 a 29. El porque de esta última observación se debe a que en aquella sección se usaron los valores de corriente a tiempos mayores o iguales a 0.5 minutos y en cambio en esta sección se usaron tiempos menores o iguales a 0.5 minutos.

De todo lo dicho anteriormente en esta sección se puede concluir que las consideraciones básicas del modelo son correctas, aunque debido a las limitaciones impuestas para éste, como por ejemplo h constante, este no se ajusta exactamente a los datos, es decir r^2 no es exactamente igual a uno. Sin embargo para checar una de las suposiciones realizadas en la obtención del modelo y es que no se obtienen depósitos de una sola monocapa se calculará un rango o un solo valor para h . Dividiendo la ecuación (120.b) entre la (120.c) se obtiene

$$\frac{A_2}{B_2} = \frac{2nFAc\varphi}{M} \quad (124)$$

de aquí se puede despejar h , obteniéndose

$$h = \left(\frac{A_2}{B_2} \right) \frac{M}{2FAc\varphi} \quad (125)$$

donde M es el peso molecular del material depositado, A_c es el área disponible para el depósito y F es la constante de Faraday (≈ 96500 coulombs/equiv).

En la tabla 17 aparecen tabulados los valores de A_2/B_2 , de esta tabla se puede ver que la relación de estos valores no es constante, lo que indica que el producto $hA_c\varphi$ no es constante, lo cual probablemente indique que h no es constante y que depen

η	Tabla 13	η	Tabla 14	Tabla 15	Tabla 16
-200	0.3604	-90	0.0524	0.0667	0.2090
-100	0.0576	-70	0.0660	0.1517	0.1628
-10	0.0216	-35	0.1069	0.0903	0.3000
		-15	0.2809	0.1903	0.0518
		-9	0.3181	0.1041	0.2905
T (K)	298		300	309.5	313.5

Tabla 17.-Valores de A_2/B_2 obtenidos en el modelo $I_0 = A_0 + A_2 t \exp(-B_2 t^2)$ para diferentes sobrepotenciales y temperaturas.

de del sobrepotencial, aunque lo mismo puede estar ocurriendo para η , pues en general se supone que A_0 es constante. De esta tabla se puede ver que el valor más pequeño para A_2/B_2 es de 0.0216 y el valor más grande es 0.3604, el área del electrodo (área geométrica) es de 1.2668 cm^2 , si se supone que el depósito de plata es un depósito compacto se puede usar la densidad de la plata que es de 10.5 g/cm^3 . Sustituyendo estos valores en la ecuación (125) se obtiene un valor pequeño para h que es de 90.8 \AA y un valor grande que es 1514.4 \AA , pero el diámetro atómico de la plata es de aproximadamente 3.2 \AA y de acuerdo a esto se depositan entre 20 y 500 monocapas de plata. Como conclusión de todo lo anterior se tiene que el depósito formado sobre el electrodo a tiempos cortos es un depósito compacto de plata el cual está constituido por cristales de tipo tridimensional de forma cilíndrica.

Hasta el momento se han calculado los valores de A_0 , A_2 y B_2 que corresponden a los parámetros del modelo dado por la ecuación (120) con $m=1$ (lo que corresponde a un proceso con nucleación instantánea y núcleos tridimensionales de tipo cilíndrico), sin embargo hace falta validar completamente este modelo, para lo cual se puede tratar de determinar la dependencia de los parámetros del modelo con respecto al sobrepotencial y a la temperatura.

ra. Para saber si el modelo es el adecuado dicha dependencia debe coincidir con alguna de las expresiones determinadas teóricamente (ver sección 3.2.1.3 y el apéndice A.4), además de que pueda proporcionarnos explícitamente la energía de activación para el proceso (esta se usará para determinar si este está controlado por la etapa de transferencia de carga o por la etapa de difusión superficial). En las figuras 39, 40 y 41 aparecen graficados los valores de A_0 , A_2 y B_2 , respectivamente, con respecto al sobrepotencial y a tres diferentes temperaturas.

De la observación de las figuras 40 y 41 no se observa alguna dependencia simple de A_2 y B_2 con respecto al sobrepotencial y a la temperatura, aunque esto sí se puede observar de la figura 39 para el parámetro A_0 . Para realizar esto, es necesario analizar cuales son las formas posibles de la dependencia de estos parámetros con respecto al sobrepotencial y a la temperatura. A partir de las ecuaciones (120 a, b y c) A_0 , A_2 y B_2 se pueden expresar de la siguiente forma

$$A_0 = A_0^0 \exp(-\Delta E/RT) \exp(-a \eta) \quad (126)$$

$$A_2 = A_2^0 N_0 K^2 h / \rho \quad (127)$$

$$B_2 = B_2^0 N_0 K^2 / \rho^2 \quad (128)$$

De todo lo discutido anteriormente se tiene que A_2/B_2 debería ser constante si la altura del depósito así como la densidad del mismo lo fueran y como este no es el caso es necesario conocer la dependencia de estos con respecto al sobrepotencial y a la temperatura. Esta dependencia no se conoce, debido a lo cual se supone que esta debe ser de la misma forma que las constantes de velocidad.

Para la constante K se usaron las siguientes expresiones

$$K = \left. \begin{array}{l} K_0 \exp(-nF \eta / RT) \quad (a) \\ K_0 (1 - \exp(nF \eta / RT)) \quad (b) \\ K_0 (1 - \exp(nF \eta / RT))^{3.5} \quad (c) \end{array} \right\} (129)$$

$$K_0 = K_0^0 \exp(-\Delta E/RT) \quad (130)$$

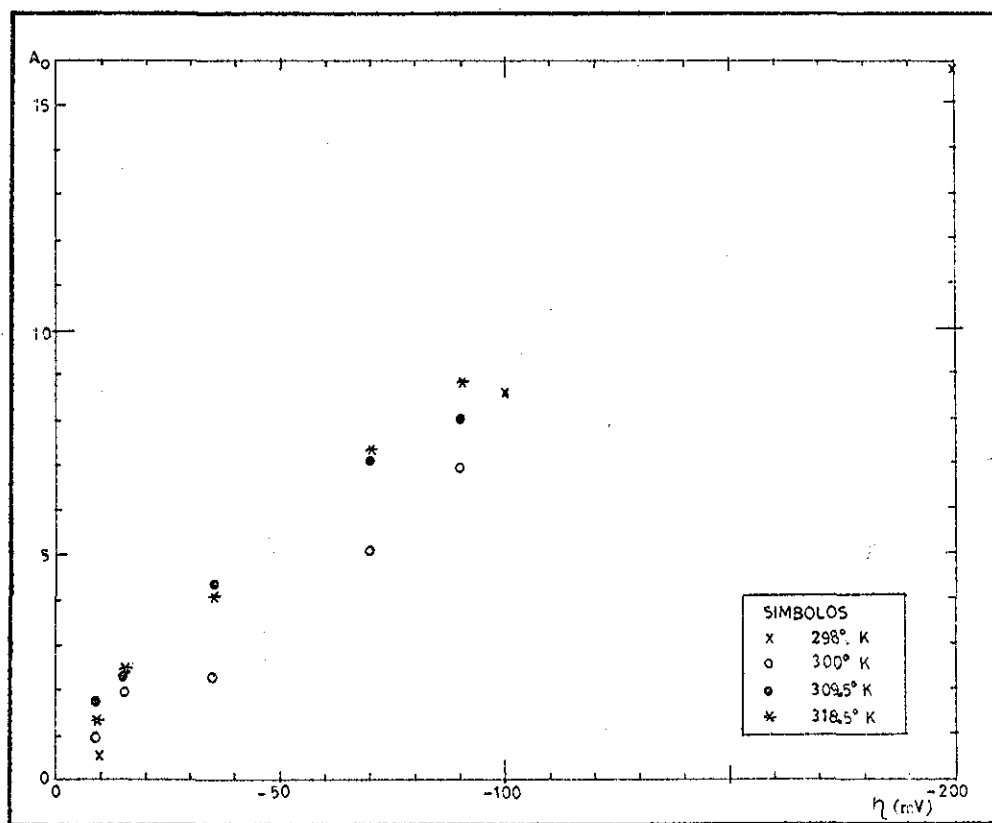


Figura 39.-Dependencia del parámetro A_0 con respecto al sobrepotencial y la temperatura.

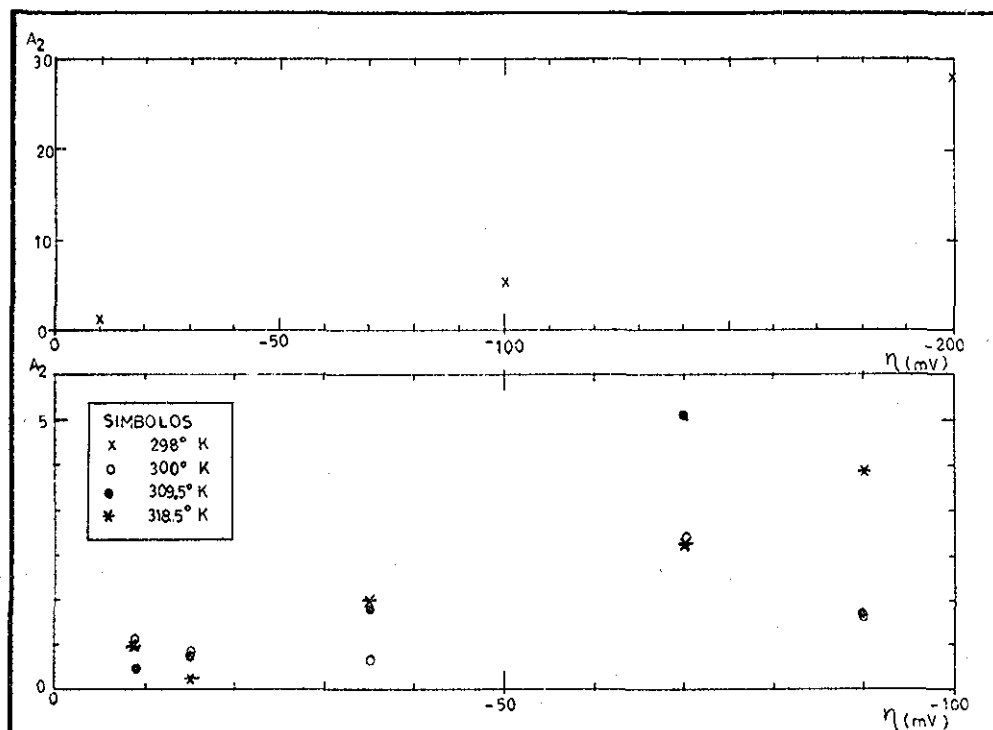


Figura 40.-Dependencia del parámetro A_2 con respecto al sobrepotencial y a la temperatura.

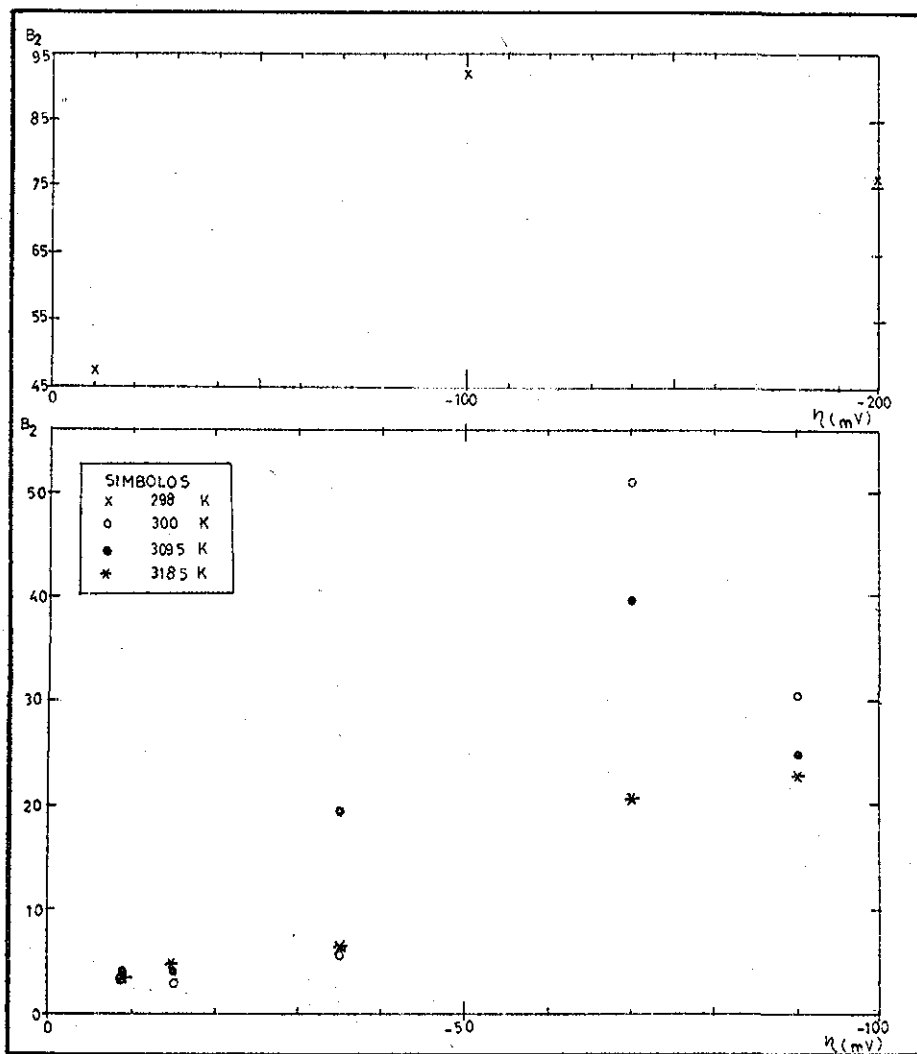


Figura 41.-Dependencia del parámetro B_2 con respecto al sobrepotencial y a la temperatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

donde K_0° es una constante y ΔE es la energía de activación para el proceso. En este caso se consideró como una expresión factible la ecuación (129.c) que se tomó del transiente de I contra η a tiempos grandes, pues en este caso el proceso puede ser similar. Para la dependencia del número de núcleos N_0 se utilizó

$$N_0 = N_0^{\circ} \exp(-\Delta E/RT) N(\eta, T) \quad (131)$$

donde $N(\eta, T)$ es una función del sobrepotencial y de la temperatura y está dada por

$$N(\eta, T) = \begin{array}{|l|l|l|} \hline \left. \begin{array}{l} \exp(a\eta) \\ \exp(-nF\eta/RT) \exp(-k_4'/(\eta - \eta_x)) \\ \exp(-k_4'/(\eta - \eta_x)) \\ \exp(nF\eta/RT) \exp(-k_4/\eta^2) \\ \exp(-k_4/\eta^2) \end{array} \right\} & \left\{ \begin{array}{l} a = (n_x + \alpha)F/RT \\ a = (n_x + \alpha - 1)F/RT \end{array} \right. & \begin{array}{l} \text{Modelo para } N_0 \\ \text{atomístico,} \\ \text{ecuación (76)} \\ \text{núcleos bidimensiona-} \\ \text{les, ecuación (75)} \\ \text{núcleos tridimensio-} \\ \text{nales, ecuación (74)} \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{l} (a) \\ (b) \\ (c) \\ (d) \\ (e) \\ (f) \end{array} \quad (132)$$

donde k_4 , k_4' y η_x están dadas por las ecuaciones (108) a la (112), en las ecuaciones (132a, d y f) se supone k_4' independiente de η y en las ecuaciones (107b, c y e) se está usando la ecuación (77). Estas ecuaciones se sustituyeron en las ecuaciones (127) y (128) y se realizaron regresiones lineales con todos los modelos obtenidos y los que producen los coeficientes de correlación (r^2) más grandes se muestran en las tablas 18 y 19. Una observación importante que se puede hacer con respecto a la dependencia de A_2 y B_2 con respecto al sobrepotencial es que todas las ecuaciones que se ajustan mejor a los datos contienen a los términos η , $1/\eta$ y $1/\eta^2$; esto aparentemente indica que el tipo de núcleos que se forman son tanto bi- como tridimensionales, aunque podría ser posible que bajo ciertas condiciones de sobrepotencial y de temperatura se presente en mayor extensión uno u otro caso. En el presente trabajo no se dispone de la suficiente información como para concluir algo en firme con respecto a esto.

De la magnitud de los coeficientes de correlación (r^2) mostrados en las tablas 18 y 19 no se puede decidir cual es la me -

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T(°K)	a	b	c	r ²
298	-0.4927	-0.0180	-42.9544	1.0000
300	-0.8898	-0.0146	-46.7428	0.9251
309.5	1.9240	0.0112	-14.2098	0.8233
318.5	-0.8806	-0.0248	-43.1115	0.8356
$\ln \frac{A_2}{(1 - \exp(\frac{nF\eta}{RT}))^{3.5}} = a + b\eta + \frac{c}{\eta}$				
298	0.0862	-0.0161	373.5161	1.0000
300	0.9757	0.0020	286.6675	0.9098
309.5	2.4391	0.0156	93.2692	0.8314
318.5	0.6233	-0.0124	289.8960	0.9163
$\ln \frac{A_2}{(1 - \exp(\frac{nF\eta}{RT}))^{3.5}} = a + b\eta + \frac{c}{\eta^2}$				

Tabla 18.- Modelos para la correlación entre A_2 y η a diferentes temperaturas.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

T(°K)	a	b	c	r ²
298	4.8422	0.0023	9.6173	1.0000
300	0.5261	-0.0374	-2.3360	0.8701
309.5	2.9119	-0.0090	17.1214	0.8674
318.5	1.2295	-0.0227	1.5966	0.9723
$\ln B_2 = a + b\eta + \frac{c}{\eta}$				
298	4.7126	0.0018	-83.6239	1.0000
300	0.5261	-0.0378	25.2945	0.8730
309.5	2.0782	-0.0171	-87.3127	0.8294
318.5	1.1684	-0.0232	-10.0979	0.9723
$\ln B_2 = a + b\eta + \frac{c}{\eta^2}$				
298	4.3137	0.0007	-35.1160	1.0000
300	0.9300	-0.0287	-38.6624	0.8262
309.5	3.3864	0.0003	-19.4651	0.9005
318.5	1.7705	-0.0127	-35.2187	0.9737
$\ln \frac{B_2}{(1 - \exp(-\frac{nF\eta}{RT}))^{3.5}} = a + b\eta + \frac{c}{\eta}$				
298	4.7870	0.0022	305.3569	1.0000
300	2.4168	-0.0158	243.7281	0.8355
309.5	4.0509	0.0057	132.5975	0.9416
318.5	3.2176	0.0003	211.1108	0.9378
$\ln \frac{B_2}{(1 - \exp(-\frac{nF\eta}{RT}))^{3.5}} = a + b\eta + \frac{c}{\eta^2}$				

Tabla 19.- Modelos para la correlación entre B_2 y η a diferentes temperaturas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

por ecuación, para tratar de decidir esto es necesario encontrar la dependencia de los parámetros a , b y c mostrados en estas tablas con respecto a la temperatura y de esta dependencia se puede determinar el valor de la energía de activación. Para hacer esto se usaron las ecuaciones

$$k_4 = \frac{(a' + b'T)^3}{T} \quad (133.a)$$

$$k_4 = a' + b'/T \quad (133.b)$$

$$k_4 = a'/T + b' + c'T \quad (133.c)$$

$$k_4' = \frac{a' + b'/T}{T} \quad (134.a)$$

$$k_4' = a'/T + b' + c'T \quad (134.b)$$

$$a = a' + b'/T \quad (135)$$

donde a' , b' y c' son constantes que no dependen de T ni de η y b' está relacionada con la energía de activación de la forma

$$b' = \Delta E_a / R \quad (136)$$

para las ecuaciones (133.b), (134.a) y (135). Todas estas ecuaciones se probaron usando el método de mínimos cuadrados y en todos los casos el coeficiente de correlación (r^2) fueron bastante pequeños (< 0.5) lo que se puede deber a que h y/o η no dependen del sobrepotencial y de la temperatura en la forma indicada por las ecuaciones (120) ó (132) o es que definitivamente la forma de la ecuación para la corriente total I_0 no es de la forma indicada por la ecuación (119) que fue el modelo usado para calcular los parámetros A_0 , A_2 y B_2 y esto se discutirá con más detalle al final de esta sección. Como conclusión de esta parte se tiene que si se necesita algún valor para A_2 y B_2 este se tendrá que obtener por interpolación de las tablas 14 a la 16 o se tendrá que escoger alguna de las ecuaciones de las tablas 18 y 19 y los valores a , b y c deberán obtenerse por interpolación.

Para la dependencia del parámetro A_0 con respecto al sobrepotencial y la temperatura se utilizó únicamente la ecuación (126), en la figura 42 aparecen graficados los valores de $\ln A_0$ contra

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

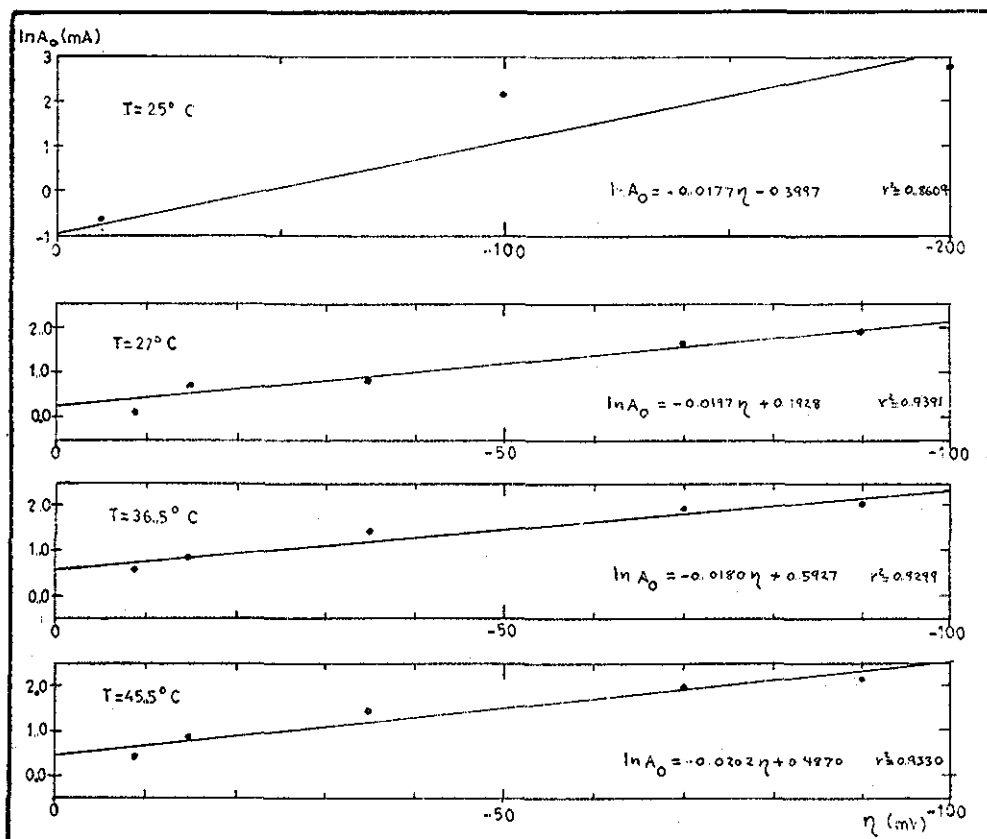


Figura 42.-Dependencia del parámetro A_0 con respecto al sobrepotencial para diferentes temperaturas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

el sobrepotencial , además se muestra la ecuación obtenida por el método de mínimos cuadrados así como el coeficiente de correlación (r^2) . De esta figura se puede ver que la relación entre $\ln A_0$ y η es bastante buena pues $r^2 > 0.86$, por lo que resta hacer es determinar la dependencia de la pendiente y de la ordenada al origen con respecto a la temperatura.

Para la dependencia de la pendiente con respecto a la temperatura se encontró que esta no existe, debido a lo cual se puede usar un valor promedio igual a 0.0189 pues estos valores tienen una desviación estandar de 0.0012. Además de la figura 42 se puede observar que la ordenada al origen (a_0) es una función de la temperatura , la mejor ecuación que se encontró fue

$$a_0 = -147.446.7338/T + 946.9382 - 1.5182 T \quad (137)$$

con un valor de r^2 igual a 0.9 el cual es bastante bueno. El inconveniente de esta relación es que no se puede saber cual es el valor de la energía de activación y por lo tanto no es posible determinar si la etapa que controla es la transferencia de carga o la difusión en la superficie. La relación general para A_0 es

$$A_0 = \exp(-0.0189\eta - 147.446.7338/T + 946.9382 - 1.5182 T) \quad (138)$$

La conclusión a la que se puede llegar en esta subsección es que la ecuación (119) cualitativamente reproduce las curvas de corriente contra tiempo obtenidas experimentalmente, pero al realizar el análisis cuantitativo la ecuación (119) no describe completamente la dependencia con respecto al tiempo, sobrepotencial y a la temperatura. Esto se puede concluir debido a que los parámetros obtenidos no dependen de la temperatura y del sobrepotencial de acuerdo a lo predicho por la teoría, esto se puede deber a dos cosas : (1) la primera es que h y ϕ sean funciones complejas del sobrepotencial y de la temperatura y por eso no sea posible obtener funciones sencillas de la dependencia de los parámetros del modelo con respecto a estas variables ; (2) que el modelo usado no sea el adecuado.

Con respecto al punto número uno es difícil decidir si esto es cierto o no, pues ni en la bibliografía ni en el presente trabajo se tiene información suficiente para esto.

En lo referente al segundo punto se puede decir que esto no es completamente cierto, pues los coeficientes de correlación obtenidos al usar la ecuación (120) son bastante buenos y esto indica que la forma de esta ecuación es la adecuada solo que hay algún otro factor que no se ha tomado en cuenta. Este factor podría ser que realmente al principio del proceso de depositación hay un período en el que la nucleación es de tipo lineal con respecto al tiempo y después de esto no hay aumento en el número de núcleos, pero para entonces hay una mezcla de cristales con diferente tamaño. Si se hacen las mismas suposiciones que las hechas para obtener la ecuación (119) y se supone que la nucleación es de tipo lineal en el intervalo de tiempo $0 \leq t \leq t_0$, entonces se obtienen dos expresiones para la corriente. La primera expresión aplica para cuando la nucleación está ocurriendo y está dada por

$$I_0 = A'_0 (1 - \exp(-B'_2 t^3)) + A'_2 t^2 \exp(-B'_2 t^3); \quad 0 \leq t \leq t_0 \quad (139)$$

donde

$$A'_0 = nFK_1 A_0 \quad (140.a)$$

$$A'_2 = nFhA_c M^2 K_n^3 / \rho^2 \quad (140.b)$$

$$B'_2 = \pi M^2 K_n^2 / (3 \rho^2) \quad (140.c)$$

donde K es la constante de velocidad de depositación paralela a la superficie del electrodo, K_1 es la constante de velocidad de depositación perpendicular a la superficie del electrodo y k_n es la velocidad de nucleación. La segunda zona es cuando ya no hay variación en el número de núcleos ($N_0 = k_n t_0$), en este caso la corriente total está dada por

$$I_0 = A'_0 (1 - \exp(-B'_2 (t^3 - (t-t_0)^3))) + A'_2 (t^2 - (t-t_0)^2) \exp(-B'_2 (t^3 - (t-t_0)^3)); \quad (141)$$

para $t_0 \leq t$

donde los parámetros A'_0 , A'_2 y B'_2 están dados por las ecuaciones (140.a, b y c) respectivamente ; pero esta última ecuación se puede reorganizar de la siguiente forma

$$I_0 = A'_0 \left(1 - A''_0 \exp(-B''_2 (t-t_0/2)^2) \right) + A''_2 (t-t_0/2) \exp(-B''_2 (t-t_0/2)^2) \quad (142)$$

donde

$$A''_0 = \exp(-B'_2 t_0^3 / 4) \quad (143.a)$$

$$A''_2 = 2t_0 A'_2 \quad (143.b)$$

$$B''_2 = 3t_0 B'_2 \quad (143.c)$$

De la comparación de la ecuación (142) con la (119) se puede concluir que cuando el tiempo en el cual hay nucleación se hace muy pequeño la ecuación (142) se convierte en la ecuación (119) (en este caso $t_0 \rightarrow 0$ y $k_n t_0 \rightarrow N_0$). Pero al parecer en la mayoría de las graficas de corriente contra tiempo que se obtuvieron experimentalmente el tiempo de nucleación t_0 no es muy pequeño y por lo tanto la ecuación (119) es solo una buena aproximación a tiempos grandes, pues a tiempos cercanos a t_0 no se puede usar la aproximación $(t-t_0) \rightarrow t$. Para poder manejar la ecuación es necesario determinar primero el valor del parámetro t_0 así como la velocidad de nucleación para el sistema que se está manejando (ver el punto número tres del capítulo 8).

Otra de las preguntas pendientes es ¿por qué a bajos sobrepotenciales la ecuación (123) describe mejor los datos en lugar de la ecuación (123.a) que es la que se supone mejor en estas condiciones? esto se puede deber a que hay una gran diferencia entre el tamaño de los núcleos más pequeños y los más grandes, de donde se tiene que al haber traslape de los núcleos grandes el área lateral de los núcleos más pequeños va aumentando de tal forma que la corriente total se mantiene constante. En este caso el aumento de la corriente se ajusta a la expresión $A_2 \exp(-B_2 t^2)$ y por lo tanto la ecuación (123) describe mejor las curvas de corriente contra tiempo a sobrepotenciales pequeños también.

En general, la conclusión a la que se puede llegar acerca de lo que sucede sobre el electrodo a tiempos cortos es que sobre este se forma un depósito compacto de plata a partir de una mezcla de núcleos bi- y tridimensionales que pueden formarse de manera instantánea (sobrepotenciales altos) o de manera progresiva (sobrepotenciales bajos). Estos núcleos al ir creciendo hacen que la corriente aumente hasta que se presenta el traslape de los núcleos (si el área lateral de los núcleos no es una fracción alta del área total este efecto no es observado) y el área total disminuye provocando una disminución de la corriente. El área disminuye hasta que esta es constante y que se traduce en que la corriente total también se hace constante y que está dada por el parámetro A_0 ecuación (138) y este valor corresponde a la magnitud de la corriente a régimen permanente del depósito compacto que se forma sobre el electrodo.

7.-CONCLUSIONES

Las conclusiones generales del presente trabajo se relacionan con el tipo de depósito que se forma inicialmente sobre la superficie del electrodo y cómo algunos de los microcristales continúan creciendo para formar el depósito de macrocristales que es de interés industrial.

Inicialmente lo que sucede es la formación de una cierta cantidad de núcleos en un intervalo de tiempo pequeño (nucleación progresiva pero muy rápida) y estos microcristales crecen de manera tridimensional. El crecimiento de estos cristales origina un aumento en el área total del depósito lo cual hace que la intensidad de corriente aumente hasta alcanzar un máximo después del cual ésta disminuye hasta hacerse constante. La explicación para la disminución en la corriente es que ocurre traslape entre los cristales que crecen y cuando éste afecta una parte considerable del área total se hace evidente a través de la disminución de la intensidad de corriente y en caso contrario no lo es. Tomando en cuenta el traslape la expresión para la intensidad de corriente contra tiempo que se encontró como la más adecuada es

$$I_0 = A_0 (1 - \exp(-B_2 t^2)) + A_2 t \exp(-B_2 t^2) \quad (120)$$

donde A_0 está dada por

$$A_0 = \exp(-0.0139\eta - 147.446.7338/T + 946.9382 - 1.8182T) \quad (138)$$

Los parámetros A_2 y B_2 son función del sobrepotencial y de la temperatura y aparecen en las tablas 13 a la 16.

En cuanto a la funcionalidad de A_2 y B_2 con respecto al sobrepotencial se encontraron varias funciones que tienen coeficientes de correlación bastante altos pero no se pudo encontrar la dependencia de los parámetros finales (a , b y c de las tablas 18 y 19) con respecto a la temperatura y por lo tanto no se pudo decidir cual es la mejor expresión de A_2 y B_2 con respecto al sobrepotencial. Esto indica que probablemente hay un factor adicional que se debe considerar y que es el tiempo que dura el proceso de nucleación (t_0), pues este parámetro modifica la dependencia de

la corriente total con respecto al tiempo a sobrepotenciales muy bajos que es cuando t_0 es grande y no se puede hacer la aproximación de que la nucleación al principio del proceso sea instantánea (ver ecuación (142)). Esto último sugiere que es necesario hacer otro tipo de experimentos para determinar la velocidad de nucleación (k_n) así como el tiempo que dura ésta en un electrodo de acero inoxidable tipo 304 a partir de soluciones acuosas de AgNO_3 .

En este proceso que ocurre al principio de la formación del depósito (tiempos cortos) no se pudo concluir cual es la etapa que controla el proceso, transferencia de carga o difusión superficial, pues no fue posible determinar la energía de activación de este proceso. Lo que sí se pudo concluir es que aún a sobrepotenciales altos se forma un depósito compacto de plata con un espesor (h) mayor que el correspondiente al de una monocapa y no únicamente un depósito de núcleos dispersos, además de que cuando este espesor es grande se observa el máximo en la curva de intensidad de corriente contra tiempo, lo cual indica que el área que sufre traslape también es grande.

Cuando se ha formado alguna parte del depósito inicial de plata sobre el electrodo sobre esta ocurre una nucleación instantánea de núcleos tridimensionales (o tal vez estos cristales tridimensionales se desarrollan sobre irregularidades de la superficie recién formada) de forma semi-esférica, los cuales siguen creciendo con la misma forma geométrica y al alcanzar un tamaño máximo sobre la superficie de estos mismos cristales ocurren nuevas nucleaciones instantáneas y el crecimiento posterior de los mismos. La continuación de este proceso origina la formación de cristales de tipo macroscópico, obteniéndose así un depósito final de macrocristales (que no son más que agregados de microcristales) de forma alargada.

En lo referente al tipo de proceso que controla el crecimiento de los macrocristales se encontró que es la difusión de superficie, pues la energía de activación de este proceso es de 6.4 Kcal/mol que es un valor típico para los procesos difusionales. La expresión de la corriente I_{se} como función del sobrepotencial, el tiempo y la temperatura encontrada para los cristales de tipo semi-esférico es

$$I_{se} = 24 \cdot 129.7307 \exp\left(-\frac{6372.4}{RT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{1/2} \quad (145)$$

donde R es la constante de los gases en cal mol⁻¹K⁻¹, η es el sobrepotencial en mV, t es el tiempo en minutos y la relación F/R está en °K mV⁻¹.

De todo lo anterior se tiene que la expresión general para la corriente total está dada por

$$I = A_0 (1 - \exp(-B_2 t^2)) + A_2 t \exp(-B_2 t^2) + 24 \cdot 129.7307 \exp\left(-\frac{6372.4}{RT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{1/2} \quad (146)$$

Pero desde el punto de vista industrial, el interés de todo este proceso se encuentra en la obtención de depósitos con cristales grandes (hasta 2 cm de largo) que son los que constituyen el depósito que se utiliza como plata catalítica y esto es posible con tiempos de operación muy grandes (usualmente más de cuatro horas) y en este caso la expresión de la corriente se simplifica a

$$I(t, \eta, T) = 24 \cdot 129.7307 \exp\left(-\frac{6372.4}{RT}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{1/2} + \exp(-0.0189\eta - 147446.7338/T + 946.9382 - 1.8182 T) \quad (147)$$

en esta ecuación el primer término corresponde a la corriente consumida por el crecimiento de los cristales de tipo semi-esférico y el segundo término corresponde al crecimiento del depósito uniforme de plata que se está formando sobre toda la superficie del electrodo.

8.--PROPUESTAS Y RECOMENDACIONES.

El tipo de trabajo que se puede recomendar realizar tiene que ver con la formación y crecimiento de la capa inicial que se forma sobre la superficie del electrodo, para lo cual se proponen tres tipos de experimentos:

1.-Realizar un estudio de voltametría cíclica. Esto se recomienda para determinar si el proceso que ocurre sobre el electrodo es de tipo reversible o no y tratar de dilucidar si el depósito formado es de iones o átomos de plata.

2.-Realizar un estudio de impedancia. Esto es con el propósito de determinar las características de la superficie del electrodo, así como las de la capa doble de Helmholtz al iniciarse el depósito y tratar de determinar si este proceso inicial está controlado por la transferencia de carga o por la difusión de superficie.

3.-Realizar experimentos a potencial constante (el cual se impone a $t=0$) con diferentes tiempos de depositación (en el rango de 0 a 5 segundos) en un rango de concentración grande y determinar con micro-fotografías cual es el tipo de núcleos cristalinos que se forman (bi o tridimensionales), así como tratar de determinar si el mecanismo de nucleación está controlado por difusión en la superficie del electrodo o por transferencia de carga. El porqué se recomienda aquí un intervalo grande de concentración es porque la dependencia de la corriente con la concentración para núcleos bidimensionales y para tridimensionales es diferente, además de que para el mecanismo de difusión de superficie y para la descarga de los iones también lo es (ver ecuaciones (A.4.22) y (A.4.23) del anexo A.4) y estos experimentos ayudarían a determinar cual es el proceso controlante a tiempos muy pequeños.

9.- ANEXOS.

A.1.-Deducción de las ecuaciones (34),(89) y (90).

Un factor importante en la velocidad de depositación o disolución electrolítica de metales es el traslape de los núcleos al ir creciendo (núcleos bidimensionales). Para tratar este problema por simplicidad se hacen los siguientes supuestos : (a) al principio (tiempo $t=0$) la superficie es completamente plana y no tiene lugares que estén creciendo o disolviéndose ; (b) los núcleos (o cavidades) en la superficie se forman instantáneamente al inicio del experimento ; (c) los núcleos (o cavidades) crecen radialmente, de tal forma que después de un cierto tiempo una capa monoatómica completa se ha depositado (proceso catódico) o se ha disuelto (proceso anódico) ; (d) la velocidad radial de crecimiento del núcleo (V) es independiente de la dirección. Esta última suposición es válida cuando el radio r del núcleo es grande comparado con la longitud de penetración para difusión superficial (20).

En el tiempo t un núcleo superficial formado inicialmente tendrá un radio r dado por

$$r = \int_0^t V(z) dz \quad (A.1.1)$$

y ocupará una área A dada por

$$A = \pi \left(\int_0^t V(z) dz \right)^2 \quad (A.1.2)$$

entonces el cambio de área en el tiempo t causada por un cambio dr en el radio está dada por

$$dA = 2\pi A \frac{N^2}{m} r dr \quad (\text{sin traslape}) \quad (A.1.3)$$

donde A_m es el área total disponible para el crecimiento, N^2 es el número de núcleos por unidad de área. Hasta aquí se ha supuesto que no ocurre traslape o si ocurre éste no es importante. Al tiempo t la fracción del área ocupada por los núcleos que crecen es $\gamma(t)$ y está dada por

$$\gamma(t) = \frac{A(t)}{A_m} \quad (A.1.4)$$

donde $A(t)$ es el área ocupada por los núcleos a un tiempo t .

La probabilidad de que el área dA esté en las regiones

aún cubiertas por la capa original de átomos es $(1 - \delta(t))$, de acuerdo a esto si se toma en cuenta el efecto de traslape la expresión (A.1.3) se transforma en

$$dA = 2\pi A N_m^2 (1 - \delta) r dr \quad (\text{con traslape}) \quad (\text{A.1.5})$$

dividiendo esta expresión por A_m se obtiene

$$d\delta = (1 - \delta) 2\pi N_m^2 r dr \quad (\text{A.1.6})$$

donde el término $(2\pi N_m^2 r dr)$ es la fracción del área ocupada cuando no hay traslape y es $d\delta_{\text{ext}}$. Con lo anterior la ecuación (A.1.6) se puede reorganizar de la siguiente forma

$$\frac{d\delta}{d\delta_{\text{ext}}} = 1 - \delta \quad (\text{A.1.7})$$

que es la misma ecuación (34) del capítulo 3.

La ecuación (A.1.7) se puede reacomodar de la siguiente forma

$$\frac{d\delta}{1 - \delta} = d\delta_{\text{ext}} \quad (\text{A.1.7a})$$

integrando entre 0 y δ' para δ y entre 0 y δ'_{ext} para δ_{ext} se obtiene

$$-\ln(1 - \delta) = \delta'_{\text{ext}} \quad (\text{A.1.8})$$

despejando δ de esta ecuación se obtiene

$$\delta = 1 - \exp(-\delta'_{\text{ext}}) \quad (\text{A.1.9})$$

donde δ'_{ext} está dada por

$$\delta'_{\text{ext}} = \int_0^r 2\pi N_m^2 r dr \quad (\text{A.1.10})$$

si se supone que N_m^2 es constante, la integral se puede efectuar obteniéndose

$$\delta'_{\text{ext}} = \pi N_m^2 r^2 \quad (\text{A.1.11})$$

donde r está dado por la ecuación (A.1.1).

Las ecuaciones (A.1.8), (A.1.11) y la (A.1.1) conducen a las siguientes dos ecuaciones

$$S_{\text{ext}} = -\ln(1 - \delta) \quad (\text{A.1.12})$$

$$S_{\text{ext}} = \pi N_m^2 \left(\int_0^r V(t) dt \right)^2 \quad (\text{A.1.13})$$

donde a δ'_{ext} ahora se le llama S_{ext} y esta última ecuación no es más que la ecuación (89) del capítulo 3.

Como estas ecuaciones se usan en experimentos galvanostáticos (i constante) entonces a un tiempo t el área $A(t)$ está dada por

$$A(t) = \frac{itA_m}{q_{\text{mon}}} \quad (\text{A.1.14})$$

donde q_{mon} es la carga necesaria para formar una monocapa en un área igual a A_m . Sustituyendo la ecuación (A.1.14) en la (A.1.4) y finalmente ésta en la ecuación (A.1.12) se obtiene

$$S_{\text{ext}} = - \ln \left(1 - \frac{it}{q_{\text{mon}}} \right) \quad (\text{A.1.15})$$

y esta ecuación es la misma ecuación (90) del capítulo 3.

A.2.-Obtención de las ecuaciones (93) y (94).

La ecuación de continuidad para un sistema con geometría cilíndrica en un medio estacionario ($v_r = v_\theta = v_z = 0$) donde la concentración sólo es función del radio y del tiempo está dada por

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{A.2.1})$$

Como el principal interés radica en el crecimiento de un cristal cilíndrico con crecimiento lateral únicamente (sin crecimiento de las caras planas) las condiciones de frontera son

$$r \rightarrow \infty, \quad C = C^b \quad \text{para todo } t \quad (\text{A.2.2.a})$$

$$r = r_c, \quad C = C^\sigma \quad \text{para todo } t \quad (\text{A.2.2.b})$$

donde C^b es la concentración en el seno del fluido, C^σ es la concentración sobre la superficie lateral del cristal el cual tiene un radio r_c . En este caso la condición inicial es

$$C = C^b \quad \text{en } t = 0 \quad (\text{A.2.3})$$

En este caso se puede utilizar una concentración adimensional (C^*) dada por:

$$C^* = (C - C^\sigma) / (C^b - C^\sigma) \quad (\text{A.2.4})$$

Para la solución de la ecuación (A.2.1) se puede anticipar que C^* es función de una variable adimensional (z) dada por:

$$z = r / (4Dt)^{1/2} \quad (\text{A.2.5})$$

entonces

$$C^* = \phi(z) \quad (\text{A.2.6})$$

utilizando las ecuaciones (A.2.4) y (A.2.5) se obtiene

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{(C^b - C^\sigma)}{2} \frac{z}{t} \frac{d\phi}{dz} \quad (\text{A.2.7})$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = (C^b - C^\sigma) \frac{z}{r} \frac{d\phi}{dz} \quad (\text{A.2.8})$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \left(\frac{d\phi}{dz} + z \frac{d^2\phi}{dz^2} \right) \frac{z}{r} (C^b - C^\sigma) \quad (\text{A.2.9})$$

Sustituyendo estas tres ecuaciones en la ecuación (A.2.1) y reorganizando la ecuación resultante se obtiene

$$\phi'' + \left(\frac{1}{z} + 2z\right) \phi' = 0 \quad (\text{A.2.10})$$

donde las primas indican derivada con respecto a z .

Utilizando las ecuaciones (A.2.4), (A.2.5) y la (A.2.6) las condiciones de frontera e inicial se transforman en

$$\phi = 1, \quad z \rightarrow \infty \quad (\text{A.2.11.a})$$

$$\phi = 0, \quad z_c = r_c / (4Dt)^{1/2} \quad (\text{A.2.11.b})$$

Con las dos ecuaciones anteriores se tiene que la solución de la ecuación (A.2.10) está dada por

$$\phi(z) = C^*(z) = \frac{\int_{z_c}^{\infty} (\exp(-z^2)/z) dz}{\int_{z_c}^{\infty} (\exp(-z^2)/z) dz} \quad (\text{A.2.12})$$

El flux (N) en la superficie del cristal (en $r=r_c$) está dado por

$$N = D(C^b - C^s) \left. \frac{\partial \phi}{\partial r} \right|_{r=r_c} \quad (\text{A.2.13})$$

la velocidad a la que llega el material (\dot{m}) que se está depositando está dada por

$$\dot{m} = 2\pi h r_c N \quad (\text{A.2.14})$$

donde h es el espesor del cristal que crece (el cual se supone que es constante). La cantidad total de material depositado al tiempo t (en este tiempo el radio del cristal es r_c) está dada por

$$m_t = \frac{\pi r_c^2 h \rho}{M} \quad (\text{A.2.15})$$

donde M es el peso molecular del material depositado y ρ es la densidad del mismo. Por otro lado se tiene

$$m_t = \int_0^t \dot{m} dt \quad (\text{A.2.16})$$

Con las ecuaciones (A.2.12) a la (A.2.16) finalmente se obtiene

$$\frac{r_c^2 \rho}{M} = 2D(C^b - C^s) \int_0^t \frac{\exp(-r_c^2/(4D\tau))}{\int_{r_c/\sqrt{4D\tau}}^{\infty} (\exp(-z^2)/z) dz} d\tau \quad (\text{A.2.17})$$

que es la expresión que nos relaciona el radio del cristal (r_c) con el tiempo, de donde se puede demostrar que $r_c(t)$ es de la forma

$$r_c = s (Dt)^{1/2} \quad (\text{A.2.18})$$

siendo s una constante característica del sistema electrolítico. Sustituyendo esta última ecuación en la (A.2.17) se obtiene la relación entre s, M, C^b, C y

$$s^2 \exp(s^2/4) \int_{\frac{z}{2}}^{\infty} (\exp(-z^2)/z) dz = \frac{2M(C^b - C^s)}{F} \quad (\text{A.2.19})$$

donde la integral es igual a la integral exponencial entre 2 ($E_1(s/2)/2$) para la cual hay expresiones algebraicas en algunos libros (por ejemplo Mathematical Functions H. Abramowitz e I. A. Stegun ed. Dover, Nueva York 1972, ecuaciones (5.1.53) e (5.1.56)).

Para obtener la relación entre la corriente (i) y el tiempo para una nucleación instantánea y para una nucleación progresiva como función lineal del tiempo se debe usar la ecuación (A.1.9) que nos da el área total que ocupan los núcleos cuando hay traslape como función del área ocupada cuando esto no ocurre y que es

$$\delta'_{\text{ext}} = 1 - \exp\left(-\frac{\delta'_{\text{ext}}}{\delta'_{\text{ext}}}\right) \quad (\text{A.1.9})$$

simultáneamente con las ecuaciones (35) del capítulo 3

$$\left. \begin{aligned} \delta'_{\text{ext}} &= N_0^2 \pi r_c^2 \quad (\text{nucleación instantánea}) \\ \delta'_{\text{ext}} &= \pi \int_0^t r_c^2(u) \left(\frac{dN^2}{dt} \right) \Big|_{(t-u)} du \quad (\text{nucleación progresiva}) \end{aligned} \right\} (35)$$

que en este caso se convierten en

$$\delta'_{\text{ext}} = N_0^2 \pi D s^2 t \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (\text{A.2.20})$$

$$\delta'_{\text{ext}} = \left(\frac{k_n^2 \pi D s^2}{2} \right) t^2 \quad (\text{nucleación progresiva, lineal con respecto a } t) \quad (\text{A.2.21})$$

donde k_n es la velocidad de nucleación. Sustituyendo estas dos últimas ecuaciones en la (A.1.9) se obtiene

$$\delta'_{\text{ext}} = 1 - \exp\left(-\frac{N_0^2 \pi D s^2 t}{\delta'_{\text{ext}}}\right) \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (\text{A.2.22})$$

$$\delta'_{\text{ext}} = 1 - \exp\left(-\frac{k_n^2 \pi D s^2}{2} \frac{t^2}{\delta'_{\text{ext}}}\right) \quad (\text{nucleación progresiva, lineal con respecto a } t) \quad (\text{A.2.23})$$

El volumen total ocupado por todos los núcleos está dado por

$$V = \frac{A}{m} \delta'_{\text{ext}} h \quad (\text{A.2.24})$$

donde A_m es el área total disponible. Finalmente se tiene que la corriente total está dada por

$$I = \frac{nF\eta}{M} \frac{dV}{dt} \quad (A.2.25)$$

Sustituyendo las ecuaciones (A.2.22) y (A.2.23) en (A.2.24) y finalmente las ecuaciones obtenidas en la (A.2.25) y realizando la derivada se obtiene

$$I = q N_0^2 D_s^2 \pi \exp(-N_0^2 \pi D_s^2 t) \quad (\text{nucleación instantánea}) \quad (A.2.26)$$

$$I = \pi q k_n D_s^2 t \exp(-k_n \pi D_s^2 t^2 / 2) \quad (\text{nucleación progresiva, lineal con respecto a } t) \quad (A.2.27)$$

estas ecuaciones son las mismas ecuaciones (93) y (94), respectivamente, del capítulo 3; en esta ecuación q es la carga necesaria para formar una monocapa de área A_m y está dada por

$$q = nF\eta \frac{A_m}{M} \quad (A.2.28)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A.3.-Deducción de la ecuación (95).

La adsorción de una especie en la superficie del electrodo y la creación de una nueva superficie en éste sigue un comportamiento análogo al de una reacción sobre la superficie. Si la velocidad de adsorción en la superficie es rápida, se establece el equilibrio en la superficie del electrodo y la cantidad de la sustancia adsorbida a un tiempo dado $\Gamma(t)$ está relacionada con la concentración del adsorbato en la superficie del electrodo $C(0,t)$ por la isoterma apropiada. La velocidad de formación de la capa adsorbida a su valor de equilibrio Γ está gobernada por la velocidad de transferencia de masa a la superficie del electrodo. Esta situación para transferencia de masa por difusión (aproximación de la capa de difusión) usando una isoterma linealizada es la que se tratará a continuación.

La isoterma de Langmuir escrita en términos de la concentración de la especie que nos interesa (C) tiene la forma

$$\Gamma = \Gamma_s \beta C / (1 + \beta C) \quad (\text{A.3.0})$$

donde Γ_s es la cantidad necesaria de adsorbato para formar una monocapa en 1 cm^2 , β es el producto del coeficiente de actividad por $\exp(-\Delta G^0/RT)$. Cuando $1 \gg \beta C$, la isoterma se puede linealizar para producir

$$\Gamma = \Gamma_s \beta C = bC \quad (\text{A.3.1})$$

Esta ecuación se convierte en la condición de frontera para el problema que está dado por

$$\Gamma(t) = bC(x=0, t) \quad (\text{A.3.2})$$

La otra ecuación es la de la segunda ley de Fick para difusión lineal semi infinita

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{A.3.3})$$

y las condiciones

$$C(x, 0) = C^b \quad \text{y} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C(x, t) = C^b \quad (\text{A.3.4a y b})$$

donde C^b es la concentración de la especie de interés en el se

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

no del fluido. Además, la cantidad de material adsorbido Γ al tiempo t está relacionada con el flux en la superficie del electrodo por

$$\Gamma(t) = \int_0^t D \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} dt \quad (A.3.5)$$

Para la solución de este problema es necesario resolver la ecuación (A.3.3) con las condiciones dadas por las ecuaciones (A.3.2), (A.3.4) y (A.3.5). Para hacer esto, primero vemos cual es la expresión para la constante b de las ecuaciones (A.3.1) y (A.3.2). En estas ecuaciones Γ_s es la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de área, de aquí se tiene una expresión para Γ_s

$$\Gamma_s = m/A_m \quad (A.3.6)$$

donde m es la cantidad necesaria de material para formar una monocapa de área A_m .

La concentración C que aparece en la ecuación (A.3.1) es la concentración de equilibrio en la superficie del electrodo, la que está dada por la ecuación de Nernst, si se supone que el equilibrio se alcanza rápidamente

$$C = C^b \exp(-nF \eta / RT) \quad (A.3.7)$$

donde η es el sobrepotencial aplicado al sistema. De todo lo anterior se obtiene una expresión para b dada por

$$b = \Gamma_s / C = m / (A_m C^b \exp(-nF \eta / RT)) \quad (A.3.8)$$

Para resolver la ecuación (A.3.3) se toma la transformada de Laplace con respecto al tiempo, entonces

$$\mathcal{L}\left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial t}\right) = \mathcal{L}\left(D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}\right) \quad (A.3.9)$$

$$s\mathcal{L}(C(x,t)) - C(x,0) = D \frac{d^2 \mathcal{L}(C(x,t))}{dx^2} \quad (A.3.10)$$

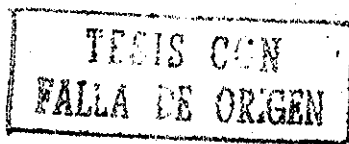
usando la notación

$$\mathcal{L}(C(x,t)) = f(x,s) \quad (A.3.11)$$

y la condición dada por la ecuación (A.3.4a) se obtiene

$$sf(x,s) - C^b = D \frac{d^2 f(x,s)}{dx^2} \quad (A.3.12)$$

que es una ecuación ordinaria de segundo orden con respecto a x y cuya solución es



$$f(x,s) = a_1 \exp(-(s/D)^{1/2} x) + a_2 \exp((s/D)^{1/2} x) + C^b/s \quad (\text{A.3.13})$$

de la condición (A.3.4b) se tiene que a_2 debe ser cero, por lo que únicamente falta determinar el valor de a_1 para lo cual se usará la ecuación (A.3.5) junto con la ecuación (A.3.2). Igualando las dos ecuaciones mencionadas anteriormente se tiene

$$bG(0,t) = \int_0^t D \left. \frac{\partial G(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} dt \quad (\text{A.3.14})$$

que es la otra condición para determinar el valor de a_1 . Aplicando la transformada de Laplace a la ecuación (A.3.14) se obtiene

$$bf(0,s) = \frac{D}{s} \left. \frac{\partial f(x,s)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (\text{A.3.15})$$

usando la ecuación (A.3.13) con $a_2 = 0$ se tiene

$$f(0,s) = a_1 + C^b/s \quad (\text{A.3.16})$$

$$\left. \frac{\partial f(x,s)}{\partial x} \right|_{x=0} = -a_1 (s/D)^{1/2} \quad (\text{A.3.17})$$

sustituyendo (A.3.16) y (A.3.17) en (A.3.15) y despejando a_1 se obtiene

$$a_1 = - \frac{C^b}{\sqrt{s} (\sqrt{s} + \sqrt{D}/b)} \quad (\text{A.3.18})$$

Sustituyendo los valores de a_1 y a_2 en (A.3.13) se obtiene

$$f(x,s) = - \frac{C^b}{\sqrt{s} (\sqrt{s} + \sqrt{D}/b)} \exp(-(s/D)^{1/2} x) + C^b/s \quad (\text{A.3.19})$$

La densidad de corriente está dada por

$$\overline{i(s)} = DzFA_m \left. \frac{\partial f(x,s)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (\text{A.3.20})$$

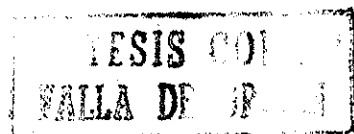
donde $\overline{i(s)}$ es la transformada de Laplace de la densidad de corriente, de la ecuación (A.3.19) se puede obtener $(\partial f(x,s)/\partial x)_{x=0}$ con lo que se obtiene

$$\overline{i(s)} = zFA_m / (\sqrt{s} + \sqrt{D}/b) \quad (\text{A.3.21})$$

y finalmente aplicando la transformada de Laplace inversa se obtiene

$$i(t) = \frac{zFA_m \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} - \frac{DzFA_m}{b} \exp\left(\frac{Dt}{b^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{b}\right) \quad (\text{A.3.22})$$

Sustituyendo la expresión para b dada por la ecuación (A.3.8) se obtiene finalmente



$$i(t) = \frac{zFA_m\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} - \frac{DzFA_m^2 C^b \exp(-nF/RT) \exp\left(\frac{A^2 C^b \exp(-2nF/RT) Dt}{m^2}\right) *}{m} * \operatorname{erfc}\left(\frac{A_m C^b \exp(-nF/RT) \sqrt{Dt}}{m}\right)$$

(A.3.23)

que es la ecuación (95) del capítulo 3.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A.4.-Teorías de Nucleación.

Las primeras teorías de nucleación fueron obtenidas de manera similar que las de formación de núcleos cristalinos a partir de una fase gaseosa y de la teoría de formación de cavidades en un sistema sólido-gas, en las cuales se suponen núcleos bidimensionales o tridimensionales que constan de una cantidad muy grande de átomos (Teoría Clásica de Nucleación). Sin embargo, posteriormente en los trabajos de electrodepositación se encontró que estos modelos no describían el proceso de formación de núcleos, llegándose a la conclusión de que el problema radicaba en que los núcleos cristalinos eran agregados de un número bastante pequeño de átomos (que pueden ser desde cero hasta un número grande) debido a lo cual parte de la teoría clásica de nucleación se extrapoló para formar una nueva teoría que aplicara en este caso particular, la cual recibe el nombre de Teoría Atómica. A continuación se hará un breve resumen de estas dos teorías de nucleación.

A.4.1.-Teoría Clásica de Nucleación.

Esta teoría explica la dependencia de la velocidad de nucleación con respecto al sobrepotencial para núcleos con una gran cantidad de átomos susceptibles de crecer de manera bi- y tridimensionalmente y es por esto que a continuación se hace el análisis para cada uno de estos casos.

A.4.1.1.-Formación de Núcleos Bidimensionales.

El método introducido por T. Erdey-Gruz y H. Volmer (20) será utilizado para extender los conceptos desarrollados para la formación de la superficie de los núcleos y las cavidades en el sistema cristal-vapor al sistema metal-ion en el electrodo. De acuerdo a H. Brandes, la superficie del núcleo tiene una presión de vapor p , la cual es mayor que la presión de saturación p_{00} de un cristal infinitamente grande. Inversamente, la

presión de vapor en equilibrio con la fase gas en las cavidades es más pequeña que p_0 . La relación en estos sistemas es similar a la que define la presión de vapor de gotas o burbujas pequeñas de vapor, las cuales son descritas por la ecuación de Thomson.

El estado energético de un núcleo en la superficie del electrodo es significativamente afectado por la energía de las fronteras que lo rodean. Los átomos en la base están unidos con una fuerza considerablemente menor que los átomos en la cara del cristal. De aquí que sea posible definir una energía libre de frontera σ^* para núcleos de tipo cilíndrico, expresada en erg/cm, en una forma completamente similar a la definición de la energía superficial (tensión superficial) de la cara del cristal. Con la ayuda de esta cantidad es posible calcular la presión parcial de equilibrio p (el cual es solamente un equilibrio inestable) de un núcleo cuya superficie es circular (o cavidad) de radio r .

El trabajo reversible dw necesario para transferir dn moles de sustancia desde el estado de un cristal macroscópico hasta un núcleo de radio r se puede calcular por un lado utilizando la fase vapor y por el otro directamente de la fase sólida. La expresión para la presión de vapor es obtenida al igualar las dos energías dw . De la fase vapor se tiene

$$dw = dn RT \ln(p/p_0) \quad (\text{A.4.1})$$

donde dn son los moles transferidos hacia el núcleo, su radio se incrementa en dr y su circunferencia en du . De aquí $dw = \sigma^* du$. Si A (cm^2/mol) es el área cubierta por un mol en una capa monoatómica, entonces la superficie del núcleo contiene $n = \pi r^2 / A$ moles y su circunferencia es $u = 2 \sqrt{\pi A n}$ con un radio $r = \sqrt{nA/\pi}$. De donde $du = \sqrt{nA/\pi} dn = (A/r) dn$ y de aquí se obtiene

$$dw = \sigma^* du = (\sigma^* A/r) dn \quad (\text{A.4.2})$$

Igualando las ecuaciones (A.4.1) y (A.4.2) se obtiene

$$RT \ln(p/p_{00}) = \pm \sigma^* A / r_c \quad (+ \text{ núcleo, } - \text{ cavidad}) \quad (\text{A.4.3})$$

El valor numérico es el mismo para una cavidad pero con un signo negativo y p/p_{00} es la sobresaturación o insaturación según el caso. La energía libre de frontera σ^* es un medio de la energía de unión de los vecinos más cercanos referidos al número de átomos en un escalon de 1 cm de longitud. De lo anterior se tiene que es cerca de 1/6 de la entalpía de evaporación, cuando solamente se toman en cuenta las fuerzas entre los vecinos más cercanos.

Los núcleos de la superficie con $r > r_c$ crecen en la red cristalina, mientras que los núcleos con radio menor que el valor crítico desaparecerán. El tamaño del núcleo dado por la ecuación (A.4.3) corresponde al tamaño del núcleo crítico, el cual será llamado de aquí en adelante únicamente núcleo. El núcleo crítico tiene un 50% de probabilidad de continuar creciendo o de desaparecer. Es evidente de lo anterior que el equilibrio descrito por la ecuación (A.4.3) no es estable, el cual no es alcanzado nuevamente aún después de ligeras desviaciones.

De acuerdo a T. Erdey-Gruz y M. Volmer la sobresaturación (o insaturación) p/p_{00} en el equilibrio metal-vapor o cristal - solución tiene que ser reemplazado en el caso de metal-ion por el sobrepotencial de acuerdo a la expresión

$$\eta = (RT/zF) \ln(p/p_{00}) \quad (\text{A.4.4})$$

De aquí se tiene que el radio de la superficie del núcleo r_c es función del sobrepotencial de acuerdo a

$$r_c = \sigma^* A / (zF |\eta|) \quad (\text{A.4.5})$$

la cual se obtiene al sustituir la ecuación (A.4.4) en la (A.4.3).

El núcleo crítico puede ser originado sólo por una deposición sucesiva (o disolución) de átomos, el proceso empieza con un átomo adsorbido simple o un hueco en la red cristalina. A una presión p , ecuación (A.4.3), o a un sobrepotencial η , ecuación (A.4.4), la formación de un núcleo pequeño con $r < r_c$ es termo-

dinamicamente imposible. Sólo cuando las fluctuaciones estadísticas han dado como resultado la formación de un núcleo con $r=r_c$ es posible que el núcleo tenga un crecimiento posterior. Tal fenómeno de fluctuaciones estadísticas pueden ser tratadas por la expresión de Boltzmann para la entropía

$$\Delta S_c = S_c - S = k \ln (\Omega_c / \Omega) \quad (\text{A.4.5})$$

En el caso de la formación catódica de núcleos en la superficie aparecerá una amplia variedad de arreglos (Ω en número) de átomos adsorbidos en el curso de un prolongado período de tiempo. Entre estos, sólo un número relativamente pequeño de arreglos de átomos (Ω_c en número) constituirá la superficie de un núcleo crítico. La relación $p_c = \Omega_c / \Omega$ es la probabilidad de que un núcleo forme parte de la superficie. En el caso de cavidades anódicas, las consideraciones anteriores aplican también con respecto a la cantidad de "huecos" que se pueden formar en la superficie de la red cristalina.

La formación de los núcleos requiere el gasto del trabajo reversible $\Delta G_c = A_c$. Para esto se considerará que los núcleos consisten de una cantidad muy pequeña n_c de moles. Para el proceso de la depositación de n_c moles de gas a una presión p_∞ en la forma de un material cristalino compacto sobre un cristal infinitamente grande se tiene que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$. Cuando n_c moles de gas a una presión p son depositadas en la forma de un núcleo, $A_c = \Delta G_c = \Delta H - T(\Delta S + \Delta S_c) = -T\Delta S_c$, donde ΔS_c representa la disminución local (transiente) en la entropía causada por el fenómeno de fluctuaciones estadísticas. De acuerdo a Volmer y Weber, la probabilidad de la formación de los núcleos es

$$p_c = \exp(\Delta S_c / k) = \exp(-A_c / kT) \quad (\text{A.4.6})$$

En este caso el concepto de trabajo de nucleación A_c se entiende como la cantidad de trabajo reversible necesario para efectuar la depositación de n_c moles de gas a la presión $p > p_\infty$, en la forma de un núcleo de radio r_c . Primero $n_c = \pi r_c^2 / A$ moles de gas

deben expandirse desde una presión p hasta una presión p_{∞} , este proceso necesita el trabajo reversible dado por

$$-n_c RT \ln(p/p_{\infty}) = (-\pi r_c^2/A) RT \ln(p/p_{\infty}) = -\pi r_c^2 \sigma^* \quad (\text{A.4.7})$$

La subsecuente formación de un núcleo requiere la energía de frontera dada por $2\pi r_c \sigma^*$, de tal forma que el trabajo total para la formación de un núcleo es

$$A_c = 2\pi r_c \sigma^* - \pi r_c^2 \sigma^* = \pi r_c \sigma^* \quad (\text{A.4.8})$$

Sustituyendo la expresión para r_c se obtiene

$$A_c = \pi \sigma^2 A / (zF |\eta|) \quad (\text{trabajo de nucleación bidimensional}) \quad (\text{A.4.9})$$

La misma expresión aplica para la formación de cavidades, en cuyo caso la evaporación de n_c moles de gas a una presión p_{∞} necesita el trabajo reversible $2\pi r_c \sigma^*$ de donde se debe extraer el trabajo liberado por la expansión de p_{∞} a p dado por $\pi r_c \sigma^*$.

De acuerdo a todo lo anterior se tiene que la velocidad de nucleación por unidad de área k_n está dada por

$$k_n = k_n^0 \exp(-A_c/kT) \quad (\text{A.4.10})$$

donde k_n^0 es una constante bajo ciertas circunstancias y de la que se hablará más adelante. Sustituyendo la expresión para A_c se obtiene

$$k_n = k_n^0 \exp(-\pi \sigma^2 A / (kTzF |\eta|)) \quad (\text{A.4.11})$$

Considerando sobresaturaciones muy grandes o sustratos más activos, la teoría clásica también predice la posibilidad de núcleos bidimensionales en un sustrato diferente al del material depositado (15). En este caso se debe agregar un término más al lado derecho de la ecuación (A.4.3) dado por $a^2(2\sigma_1 - \beta)$, donde a es el diámetro atómico del material depositado, σ_1 es la energía de superficie de la frontera núcleo-fase madre y β es la energía de adhesión del núcleo al electrodo. En este caso para k_n se obtiene

$$k_n = k_n^0 \exp(-\pi \sigma^2 A / (RTzF (\eta - \eta_x))) \quad (\text{A.4.12})$$

donde $\eta_x = a^2(2\sigma_1 - \beta) / zF$. Esta ecuación es la ecuación (75) de

el capítulo número tres.

En la ausencia de una derivación especial para k_n^0 se puede pensar que esta está relacionada con los átomos adsorbidos en la superficie dada por

$$k_n^0 = N_L C_{ad} 2D/a_t^2 = N_L C_{ad} (2D/a_t^2) \exp(-zF\eta/RT) \quad (A.4.13)$$

donde solamente se toma en cuenta la difusión de superficie. En esta expresión C_{ad} es la concentración de átomos adsorbidos por unidad de superficie a un sobrepotencial η , D (cm^2/seg) es el coeficiente de difusión de superficie y la constante a_t (cm) es el intervalo de transición (distancia entre átomos) de un átomo al siguiente con diferente energía y N_L es la constante de proporcionalidad. El intercambio de átomos adsorbidos ("adátomos") por la reacción de transferencia de carga introduce una dependencia adicional con el sobrepotencial y la densidad de corriente de intercambio i_0 de donde se tiene para k_n^0

$$k_n^0 = (N_L i_0 / zF) \exp(-(1-\alpha)zF\eta/RT) \quad (A.4.14)$$

A.4.1.2.-Formación de Núcleos Tridimensionales.

En la misma base que para el caso de núcleos bidimensionales Erdey-Gruz y Volmer derivaron una expresión para la dependencia del sobrepotencial en el caso de núcleos tridimensionales de nuevos cristalitas. En este caso la ecuación de Thomson para gotas pequeñas es aplicable a la presión de vapor de un núcleo tridimensional, de donde se obtiene

$$RT \ln(p/p_{\infty}) = 2\sigma V_M/r \quad (A.4.15)$$

donde p es la presión parcial en la superficie del núcleo, p_{∞} es la presión de saturación de un cristal infinitamente grande, σ es la energía libre superficial (tensión superficial) en erg/cm^2 y V_M es el volumen molar de los núcleos en cm^3/mol . Utilizando la ecuación (A.4.4) se puede obtener el radio del núcleo crítico r_0 el cual tiene 50% de probabilidad de seguir creciendo o disol

viéndose el cual está dado por

$$r_c = 2\sigma_M / (zF\eta) \quad (\text{A.4.16})$$

El trabajo reversible de nucleación A_c se puede encontrar como resultado de consideraciones similares a las aplicadas en el caso bidimensional. Primero $n_c = (4/3)\pi r_c^3 / V_M$ moles de gas tienen que expandirse desde la presión p hasta p_0 , produciendo de acuerdo a la ecuación (A.4.7) el trabajo reversible $-(8/3)\pi r_c^2 \sigma$. En el proceso se debe gastar una energía igual a $4\pi r_c^2 \sigma$ para formar un núcleo con un área $4\pi r_c^2$. El trabajo reversible de nucleación está dado por

$$A_c = 4\pi r_c^2 \sigma - (8/3)\pi r_c^2 \sigma = (4/3)\pi r_c^2 \sigma \quad (\text{A.4.17})$$

Utilizando la ecuación para r_c se obtiene una expresión para el trabajo reversible de nucleación A_c de núcleos esféricos

$$A_c = 16\pi \sigma^3 V_M^2 / (3z^2 F^2 \eta^2) \quad (\text{A.4.18})$$

La velocidad de formación de núcleos k_n se puede establecer en términos de la fórmula estadística de Boltzmann para la entropía, de donde se puede formular

$$k_n = k_n^0 \exp(-E_c^2 / \eta^2) \quad \text{con } E_c = (4V_M / zF) \sqrt{\pi \sigma^3 / 3kT} \quad (\text{A.4.19a,b})$$

de aquí se puede ver que el término $\ln k_n$ es una función del inverso del cuadrado del sobrepotencial cuando k_n^0 es constante. Para k_n^0 ver las ecuaciones (A.4.13) y (A.4.14).

La teoría clásica permite obtener una expresión para la formación de núcleos en un electrodo de material diferente al material que se esté depositando (15), en este caso la expresión obtenida es igual a la ecuación (A.4.19a) con la diferencia de que E_c^2 está dada por

$$E_c^2 = b \sigma^3 \phi / (ze)^2 \quad (\text{A.4.20})$$

donde b es un factor geométrico que depende de la forma del núcleo crítico, β es la energía de adhesión del núcleo al electrodo y $\phi = 1 - \beta / 2\sigma$ es el término que toma en cuenta la interacción núcleo sustrato.

La conclusión a la que se puede llegar a partir de las dos subsecciones anteriores es que de acuerdo a la teoría clásica de nucleación, la velocidad de nucleación a régimen permanente k_n en general se puede expresar por la ecuación

$$k_n = Z_0 \Gamma D_k \exp(-A_c/kT) \quad (\text{A.4.21})$$

donde A_c es el trabajo para la formación de un núcleo crítico el cual se discutió anteriormente, Γ se conoce como el factor de Zeldovich, Z_0 (cm^{-2}) es el número de sitios donde puede ocurrir la nucleación y D_k (seg^{-1}) es el flux de partículas del medio que rodea al núcleo hacia el núcleo crítico. Como es bien sabido D_k depende del mecanismo de la formación del núcleo crítico.

En el caso de la unión directa de los iones (ud) D_k^{ud} es generalmente expresada como el producto del área de la superficie S_k del núcleo crítico y la densidad de corriente catódica

$$D_k^{ud} = S_k i_c / ze = \begin{cases} k^* \eta^{-1} C^{1-\alpha} \exp(\alpha zF\eta/RT) & (\text{A.4.22a}) \\ k^* (\eta - \eta_x)^{-1} C^{1-\alpha} \exp(\alpha zF\eta/RT) & (\text{A.4.22b}) \\ k^* \eta^{-2} C^{1-\alpha} \exp(\alpha zF\eta/RT) & (\text{A.4.22c}) \end{cases}$$

donde las dos primeras ecuaciones aplican para núcleos bidimensionales con la diferencia que en la primera los núcleos son del mismo material que el electrodo y en la segunda ecuación el material del electrodo es diferente al depositado, la tercera ecuación es para núcleos tridimensionales. En las ecuaciones (A.4.22) C es la concentración del electrólito en el seno del fluido y k^* es una función de C y/o η , además de serlo de T .

En el caso de la difusión de superficie con adsorción de iones la expresión para D_k que aplica es

$$D_k^{ds} = Z_1 L_k D_s / a \quad (\text{A.4.23})$$

donde L_k es el perímetro del núcleo crítico, D_s es el coeficiente de difusión de superficie, a es la distancia libre promedio entre un núcleo y otro y Z_1 es el número de átomos simples adsorbidos por unidad de área.

A.4.2.-Teoría Atomística.

A sobresaturaciones altas el núcleo crítico consiste sólo de unos cuantos átomos en cuyo caso la velocidad de nucleación a régimen permanente está dada por (14,15)

$$k_n = Z_0 \omega_{+n_k} \exp(-\phi(n_k)/kT) \exp(n_k z e \eta / kT) \quad (A.4.24)$$

donde n_k es el número de átomos en el núcleo crítico, $\phi(n_k)$ es una cantidad que depende del estado energético del agregado atómico de n_k átomos; ω_{+n_k} es la frecuencia de unión de los iones en un agregado que consiste de n_k átomos y corresponde al flux de partículas del seno del fluido, pero referido a un sitio atómico.

Como se mencionó anteriormente la cantidad $\phi(n_k)$ es una medida del estado energético del núcleo crítico. La derivación detallada de la ecuación (A.4.24) muestra que $\phi(n_k) = n_k \Phi_{1/2} - \sum_{i=1}^{n_k} \Phi_i$ donde $\Phi_{1/2}$ es el trabajo de separación de una posición intermedia del cristal y Φ_i es el trabajo de separación de un átomo desde el i -ésimo lugar del agregado de n_k átomos. El significado físico exacto de $\phi(n_k)$ se puede ver más claramente como sigue. Si n_k átomos son separados de una posición intermedia del cristal, el trabajo realizado será igual a $n_k \Phi_{1/2}$. Si después de que un agregado atómico de tamaño n_k es formado a partir de estos átomos, la energía ganada será igual a la suma de las energías de unión en el agregado cristalino $\sum_{i=1}^{n_k} \Phi_i$. Es claro que la diferencia $\phi(n_k)$ expresa sólo la energía de exceso debida a la creación de una nueva interfase y de hecho este es el significado físico del concepto de "energía de superficie". Esta definición es completamente general y en principio puede ser usada aun para agregados que consisten de un pequeño número de átomos.

En el caso de la unión directa de los iones $\omega_{+n_k}^{ud}$ está dada por

$$\omega_{+n_k}^{ud} = K_{+n_k}^{ud} C \exp(-(U_{n_k} + \alpha zeE)/kT) \quad (\text{A.4.25})$$

donde U_{n_k} es la barrera energética para la transferencia de un ion desde el electrólito hasta el agregado de átomos con una diferencia de potencial entre el electrodo y el electrólito de $E=0$ y $K_{+n_k}^{ud}$ es un factor de frecuencia que contabiliza los posibles caminos de unión de un ion simple.

Si un sobrepotencial η es aplicado al sistema, la diferencia de potencial puede expresarse como $E=E^0 - \eta$, donde E^0 es el potencial de equilibrio entre los iones en el electrodo y en el seno del fluido. Tomando en cuenta la dependencia de la concentración del electrólito C , de acuerdo a la ecuación de Nernst se obtiene para $\omega_{+n_k}^{ud}$

$$\omega_{+n_k}^{ud} = K_{+n_k}^{ud} C^{1-\alpha} \exp(\alpha ze \eta / kT) \quad (\text{A.4.26})$$

Sustituyendo esta ecuación en la ecuación (A.4.24) se obtiene

$$k_{n_0} = Z_0 K_{+n_k}^{ud} C^{1-\alpha} \exp(-\phi(n_k)/kT) \exp((n_k + \alpha) ze \eta / kT) \quad (\text{A.4.27})$$

y esta es la misma ecuación (76) del tercer capítulo del presente trabajo.

$$\omega_{+n_k}^{ds} = K_{+n_k}^{ds} (Z_1/Z_0) \exp(-(E_{ds} + U_{n_k}^e)/kT) \quad (\text{A.4.28})$$

En el caso de difusión de superficie $\omega_{+n_k}^{ds}$ está dada por donde el término (Z_1/Z_0) no es más que la probabilidad de encontrar un átomo adsorbido en un lugar dado, E_{ds} es la energía de activación para la difusión de superficie, $U_{n_k}^e$ es la barrera energética para la unión de un átomo adsorbido al agregado de n_k átomos y $K_{+n_k}^{ds}$ es un factor de frecuencia.

Además, para presentar D_k^{ds} y $\omega_{+n_k}^{ds}$ en una forma explícita es necesario derivar una expresión teórica para la concentración de átomos adsorbidos Z_1 y esto es lo que se hará a continuación.

Considérese un sistema electroquímico consistente en un electrodo de trabajo inerte e idealmente polarizable y un electrólito con una actividad iónica a_{Me^+} y un contraelectrodo ideal.

no polarizable del mismo material que el metal depositado. El estado de equilibrio de este sistema puede ser descrito a través de la igualdad de los potenciales electroquímicos de las especies que coexisten en las diferentes fases

$$\tilde{\mu}_{el} = \tilde{\mu}_{\infty} = \tilde{\mu}_{ad} \quad (\text{A.4.29})$$

donde $\tilde{\mu}_{el}$ es el potencial electroquímico de los iones metálicos en el electrolito; $\tilde{\mu}_{\infty}$ es el potencial electroquímico de los átomos en el seno del metal y $\tilde{\mu}_{ad}$ es el potencial electroquímico de los átomos adsorbidos ("adatomos") en el sustrato inerte.

Como es bien sabido las cantidades $\tilde{\mu}_{el}$, $\tilde{\mu}_{\infty}$ y $\tilde{\mu}_{ad}$ están definidas por las ecuaciones

$$\tilde{\mu}_{el} = \mu_{el} + ze\psi_{el} = \mu_{el}^{\circ} + kT \ln a_{Me^{+}} + ze\psi_{el} \quad (\text{A.4.30})$$

$$\tilde{\mu}_{\infty} = \mu_{\infty} + ze\psi_{\infty} \quad (\text{A.4.31})$$

$$\tilde{\mu}_{ad} = \mu_{ad} + ze\psi_s = \mu_{ad}^{\circ} + kT \ln a_{ad} + ze\psi_s \quad (\text{A.4.32})$$

en estas ecuaciones μ_{el} , μ_{∞} y μ_{ad} son los potenciales químicos de las partículas en las tres fases; ψ_{el} , ψ_{∞} y ψ_s son los potenciales de Galvani correspondientes al electrolito, la fase metálica y al sustrato inerte; $a_{Me^{+}}$ es la actividad del ion metálico en el electrolito y a_{ad} la actividad de los átomos adsorbidos en el sustrato inerte. Las dos últimas cantidades anteriores dependen respectivamente de la concentración del electrolito en el seno del fluido C y de la concentración de los átomos adsorbidos en la superficie Z_1 ; μ_{el}° y μ_{ad}° expresan los potenciales químicos de los iones del metal y de los átomos adsorbidos con $a_{Me^{+}}=1$ y $a_{ad}=1$ respectivamente y dependen sólo de la temperatura (obviamente se tiene que para el seno del metal $\mu_{\infty} = \mu_{\infty}^{\circ}$ ya que se considera que su actividad es siempre igual a la unidad).

Igualando $\tilde{\mu}_{el}$ y $\tilde{\mu}_{\infty}$ se obtiene la condición para el equilibrio entre el electrolito y la fase en el seno del metal

$$zeE^{\circ} = \mu_{el}^{\circ} - \mu_{\infty}^{\circ} + kT \ln a_{Me^{+}} \quad (\text{A.4.33})$$

y esta es la bien conocida ecuación de Nernst en la cual $E^{\circ} = \psi_{\infty} - \psi_{el}$ expresa la diferencia del potencial de equilibrio entre

la fase metálica y el electrolito.

Iguando $\tilde{\mu}_{el}$ y $\tilde{\mu}_{ad}$ se obtiene la condición para el equilibrio entre el electrolito y la fase adsorbida

$$zeE = \mu_{el}^{\circ} - \mu_{ad}^{\circ} + kT \ln(a_{Met}/a_{ad}) \quad (A.4.34)$$

aquí $E = \psi_s - \psi_{el}$ que es la diferencia de potencial real entre el sustrato inerte y el electrolito. Consecuentemente, la diferencia $E^{\circ} - E$ da exactamente el sobrepotencial electroquímico η involucrado en la teoría de la formación electrolítica de la fase.

Combinando las dos últimas ecuaciones y despejando a_{ad} se obtiene

$$a_{ad} = \exp(ze\eta/kT - (\mu_{ad}^{\circ} - \mu_{oo}^{\circ})/kT) \quad (A.4.35)$$

esta ecuación es completamente general y da la dependencia de la actividad de los átomos adsorbidos a_{ad} con el sobrepotencial en todos los casos cuando la superficie cubierta del electrodo inerte, idealmente polarizable, está determinada sólo por la adsorción y desorción de los iones del metal (Por ejemplo, el proceso de co-adsorción no se puede tratar con un método termodinámico simple y se debe considerar teóricamente el proceso introduciendo el llamado "coeficiente de carga cubierta" (o "valencia de electroadsorción") Z_E la cual puede en principio depender del potencial del electrodo y la concentración de la especie adsorbida en la superficie).

Para encontrar la conexión entre a_{ad} y Z_1 es necesario calcular la energía libre G de la fase adsorbida y entonces determinar el potencial químico μ_{ad} ($\mu_{ad} = \mu_{ad}^{\circ} + kT \ln a_{ad}$) usando la definición general

$$\mu_{ad} = (\partial G / \partial Z_1)_{T, \dots} \quad (A.4.36)$$

donde el subíndice T indica que la diferenciación se debe efectuar a temperatura constante; $Z_1' = Z_1 S$ es el número total de átomos adsorbidos en el sustrato, S es el área de la superficie.

Siguiendo este procedimiento se pueden obtener diferentes expresiones para la actividad a_{ad} dependiendo de la aproxima-

ción hecha en el cálculo de la energía libre (15). Con respecto a esto se pueden tener varios casos:

(a) Suponiendo que el número de sitios de adsorción en el sustrato son mucho mayores que el número de átomos adsorbidos ($Z_0 \gg Z_1$) en este caso se obtiene

$$a_{ad} = Z_1/Z_0 \quad (\text{A.4.37})$$

Combinando las ecuaciones (A.4.35) y (A.4.37) se obtiene para Z_1

$$Z_1 = Z_0 \exp((\mu_{\infty}^0 - \mu_{ad}^0)/kT) \exp(ze\eta/kT) \quad (\text{A.4.38})$$

que no es más que la isoterma de Henri.

(b) Suponiendo que Z_1 es del mismo orden de magnitud que Z_0 se obtiene para a_{ad}

$$a_{ad} = Z_1/Z_0 - Z_1 \quad (\text{A.4.39})$$

y combinando las ecuaciones (A.4.35) y (A.4.39) se obtiene

$$Z_1 = (Z_0 - Z_1) \exp((\mu_{\infty}^0 - \mu_{ad}^0)/kT) \exp(ze\eta/kT) \quad (\text{A.4.40})$$

que es la isoterma de adsorción de Langmuir.

(c) Tomando en cuenta la posibilidad de interacción lateral entre los átomos adsorbidos se obtiene para a_{ad}

$$a_{ad} = ((Z_1/Z_0) - Z_1) \exp(-gZ_1/Z_0) \quad (\text{A.4.41})$$

Combinando las ecuaciones (A.4.35) y (A.4.41) se obtiene

$$((Z_1/Z_0) - Z_1) \exp(-gZ_1/Z_0) = \exp((\mu_{\infty}^0 - \mu_{ad}^0)/kT) \exp(ze\eta/kT) \quad (\text{A.4.42})$$

y esta ecuación es la isoterma de adsorción de Frumkin. En estas dos últimas ecuaciones g es la constante adimensional de Frumkin la cual puede ser obtenida en forma explícita bajo el marco de la aproximación del campo de Bragg-Williams (15).

Las ecuaciones (A.4.38), (A.4.40) y (A.4.42) muestran que independientemente del tipo de isoterma, la concentración de átomos adsorbidos Z_1 depende sólo del sobrepotencial, del potencial electroquímico en la fase metálica y del potencial electroquímico del ion adsorbido en la superficie del electrodo. Esto permite obtener una conclusión acerca del mecanismo real de la formación de núcleos críticos al estudiar la dependencia de la

velocidad de nucleación k_n con respecto a la concentración a sobrepotencial constante. Sin embargo, la velocidad de nucleación esencialmente puede depender de la concentración en el seno del fluido sólo a través de los coeficientes cinéticos D_k y ω_{+n_k} y estas cantidades dependen de C sólo cuando los núcleos críticos son formados por la unión directa de iones del seno del fluido. En el caso del mecanismo de difusión de superficie D_k^{ds} y $\omega_{+n_k}^{ds}$ no involucran cantidades que dependan de la concentración. Naturalmente, se debe tener en mente que las ecuaciones (A.4.38), (A.4.40) y (A.4.42) fueron derivadas en una aproximación de casi equilibrio y por lo tanto pueden ser usadas para expresar D_k^{ds} , $\omega_{+n_k}^{ds}$ y k_n sólo al principio del proceso de nucleación cuando el crecimiento de un pequeño número de agregados supercríticos no cambia drásticamente las condiciones para la formación de nuevos núcleos en el sustrato. En una etapa avanzada de una transición de fase Z_1 se debe expresar tomando en cuenta el agotamiento continuo de átomos adsorbidos debido al crecimiento intensivo de agregados estables (cristalitos).

10.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.-P.C. Andricacos; H.Y. Cheh, J. Electrochem. Soc.
127,2153-2157 (1980)
- 2.-R.P. Armstrong; J.A. Harrison, J. Electrochem. Soc.
116,328-333 (1969)
- 3.-A. J. Bard; L.R. Faulkner
Electrochemical Methods
Fundamentals and Applications
John Wiley & Sons, Nueva York 1980
- 4.-R.G. Barradas; S. Fletcher; S. Zabo, Can. J. Chem.
56,2029-2033(1978)
- 5.-V. Bertocci, J. Electrochem. Soc. 119,822-828(1972)
- 6.-A.R. Despić, "Factors Determining Type of Deposit in Electrocrystallization of Metals", Facultad de Tecnología y Metalurgia, Universidad de Beograd, Yugoeslavia 1980
- 7.-J.A. Harrison; S.K. Rangarajan; H.R. Thirsk, J. Electrochem. Soc. 113,1120-1133 (1966)
- 8.-G.J. Hills; D.J. Schiffrin; J. Thompson, Electrochim. Acta
19,657-670 (1974)
- 9.-G.J. Hills; D.J. Schiffrin; J. Thompson, Electrochim. Acta
19,671-680 (1974)
- 10.-J.N. Jovičević; A.R. Despić; D.M. Dražić, Electrochim. Acta
22,577-587 (1977)
- 11.-J.N. Jovičević; D.M. Dražić; A.R. Despić, Electrochim. Acta
22,589-595 (1977)
- 12.-D.D. McDonald
Transient Techniques in Electrochemistry
Plenum Press, Nueva York 1981
pp 273-298
- 13.-E. Mijangos, "Obtención de un catalizador de Plata por un Método Electrolítico", Tesis de Licenciatura UNAM 1980
- 14.-A. Milchev; E. Vassileva, J. Electroanal. Chem.
107,337-351(1980)

- 15.-A. Milchev; E. Vassileva; V. Kertov, J. Electroanal. Chem.
107, 323-336 (1980)
- 16.-I.B. Murashova; A.V. Pomosov; E.A. Edeleva, Soviet Electro-
chemistry 15, 182-187 (1979)
- 17.-D.J. Pickett
Electrochemical Reactor Design
Elsevier Scientific Publishing Company, Nueva York 1977
pp 1-84
- 18.-Y. V. Pleskov; V. Y. Filinovskii
The Rotating Disk Electrode
Consultants Bureau, Nueva York 1976
- 19.-R.D. Remington : M.A. Schork
Estadística Biométrica y Sanitaria
PHI , España 1974
- 20.-K.J. Vetter
Electrochemical Kinetics
Academic Press, Londres 1967
pp 282-334
- 21.-T. Vitanov; A. Popov; E. Budevski, J. Electrochem. Soc.
121, 207-212 (1974)
- 22.-E. Yeager (editor)
Transactions of the Symposium on Electrode Processes
John Wiley & Sons, Nueva York 1961
pp 161-182