



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOCÚMULOS MAGNÉTICOS DE PALADIO A PARTIR DE SOLUCIONES AMONIACALES”

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUÍMICA

Presenta:

I. Q. Adrian Said Bravo Rodriguez

Director

Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar

MINERAL DE LA REFORMA, HGO

Marzo 2017



M. en C. Julio César Leines Medécigo
Director de Administración Escolar
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al Candidato a Maestro en Química, **I.Q. Adrian Said Bravo Rodriguez**, quien presenta el trabajo "*Síntesis y caracterización electroquímica de nanocúmulos magnéticos de paladio a partir de soluciones amoniacaes*", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido **autorizar la impresión** del mismo, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dr. Carlos Andrés Galán Vidal (ICBI-AAQ)

SECRETARIO: Dr. Gian Arturo Álvarez Romero (ICBI-AAQ)

VOCAL: Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar (ICBI-AAQ)

SUPLLENTE: Dra. Margarita Rivera (UNAM-IF)

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

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hgo., 23 de febrero de 2017

Dr. Orlando Ávila Pozos
Director del ICBI



PRESENTACIONES

Parte de este trabajo fue presentado en los congresos y/o publicaciones:

- **Memoria del Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica ISSN: 2448-6291. Monterrey, N.L.**

Bravo R. A.S., & Mendoza-H. L.M. (2016, Mayo). Estudio Electroquímico de la Electrodeposición de Paladio a partir de soluciones Amoniacales a pH de 5 y 8 sobre Carbón Vítreo. *Memorias del Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, 1, pp. 998-1008.

- **Presentación en la modalidad oral** dentro del VIII Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales por parte de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, con el trabajo titulado “*Síntesis Electroquímica de Nanocúmulos Magnéticos de Paladio a partir de Soluciones Amoniacales , Estudio Voltamperométrico*”.



***El presente trabajo se realizó en el
Laboratorio de Electroquímica del Área
Académica de Química de la Universidad
Autónoma del Estado de Hidalgo.***



UAEH





AGRADECIMIENTOS

A DIOS y a mis Padres por darme el regalo y bendición de vivir, por darme su apoyo incondicional, consejos... simplemente por todo. GRACIAS...

A mi familia, por el apoyo, consejos y creer en mí, GRACIAS...

A la Lic. Ana Karen Aboytes del Razo, por estar siempre a mi lado en todo momento, escucharme, aconsejarme, darme la confianza, el apoyo, el cariño, el amor... simplemente por todo GRACIAS...

A mis amigos, especialmente al Químico Jair Corona y a la Química Alexia Hernández por hacer mi estancia en la Universidad algo diferente, por las salidas, pláticas, consejos y brindarme su amistad GRACIAS...

Con gran admiración y respecto al Doctor Luis Humberto Mendoza Huizar por darme la oportunidad de trabajar en el Laboratorio de Electroquímica, por los conocimientos adquiridos, por el apoyo brindado en el desarrollo de este proyecto, por inculcarme aún más el gusto por esta gran ciencia que es la Fisicoquímica, GRACIAS...

Agradezco a los miembros del jurado: Dra. Margarita Rivera Hernández, Dr. Carlos Andrés Galán Vidal y Dr. Giaan Arturo, por el apoyo brindado durante mi estancia en la Universidad. Un agradecimiento especial a la Dra. Margarita por su valiosa ayuda en el estudio de microscopía.

Al proyecto CONACYT CB-2015 257823 Síntesis de nano y mesoestructuras magnéticas, puras y mixtas, a base Co, Pd y Fe por medio de deposición Electroquímica Localizada y su caracterización, utilizando Microscopía Electroquímica de Barrido, y de Fuerza Atómica y Magnética.

Gracias a la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT para realizar estudios de maestría y al financiamiento de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

“Tu tiempo es limitado, de modo que no lo malgastes viviendo la vida de alguien distinto. No quedes atrapado en el dogma, que es vivir como otros piensan que deberías vivir. No dejes que los ruidos de las opiniones de los demás acallen tu propia voz interior. Y, lo que es más importante, ten el coraje para hacer lo que te dice tu corazón y tu intuición.”

Steve Jobs

DEDICATORIAS

Con dedicatoria especial para toda mi familia mis padres, que en conjunto directa o indirectamente han colaborado en mi formación personal y académica, a mi hermano mi futuro Médico Josué Bravo, por estar conmigo apoyándome, eres mi mejor amigo. A mi amada Karen por siempre estar conmigo y ser parte de mí. A todos mis amigos y compañeros.

Todos y cada uno de ustedes son parte de este trabajo.





**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE
NANOCÚMULOS MAGNÉTICOS DE PALADIO A PARTIR
DE SOLUCIONES AMONIACALES”**

I. Q. Adrian Said Bravo Rodriguez



ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	3
ÍNDICE DE TABLAS	10
LISTADO DE SÍMBOLOS	11
INTRODUCCIÓN.....	13
Referencias.....	15
Capítulo I	
ANTECEDENTES	16
1.1 Justificación	20
1.2 Objetivos	21
1.2.1 General	21
1.2.2 Específicos	21
Referencias	22
Capítulo II	
TEORÍAS DE NUCLEACIÓN.....	26
2.1 Nucleación	26
2.2 Electrocrystalización.....	27
2.3 Modelos de nucleación y crecimiento.....	30
Referencias.....	38
Capítulo III	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	40
Referencias	47
Capítulo IV	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
4.1 Análisis termodinámico de la solución	48
4.2 Electrodeposición de Pd sobre CV a pH=8	
SISTEMA No. 1.....	49
4.2.1 Estudio voltamperométrico.....	49
4.2.2 Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido.....	55
4.2.3 Estudio cronoamperométrico.....	57
4.2.4 Estudio cinético.....	65
4.2.5 Ajuste no Lineal.....	67

4.2.6	Cálculo de la Entalpía de Activación	73
4.3	Electrodeposición de Pd sobre CV a pH=5	
SISTEMA No. 2.	75
4.3.1	Estudio voltamperométrico.....	75
4.3.2	Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido	81
4.3.3	Estudio cronoamperométrico.....	82
4.3.4	Estudio cinético.....	90
4.3.5	Ajuste no Lineal.....	91
4.3.6	Cálculo de la Entalpía de Activación	95
4.4	Comparativa entre los Sistemas 1 y 2	97
4.5	Electrodeposición de Pd sobre CV a pH=8	
SISTEMA No. 3.	100
4.5.1	Estudio voltamperométrico.....	100
4.5.2	Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido	105
4.5.3	Estudio cronoamperométrico.....	107
4.5.4	Estudio cinético.....	111
4.5.5	Ajuste no Lineal.....	113
4.5.6	Cálculo de la Entalpía de Activación	117
4.6	Electrodeposición de Pd sobre CV a pH=5	
SISTEMA No. 4.	118
4.6.1	Estudio voltamperométrico.....	118
4.6.2	Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido	123
4.6.3	Estudio cronoamperométrico.....	125
4.6.4	Estudio cinético.....	128
4.6.5	Ajuste no Lineal.....	130
4.6.6	Cálculo de la Entalpía de Activación	134
4.7	Comparativa entre los Sistemas 3 y 4	136
4.8	Estudio Morfológico	139
Referencias	167
Capítulo V		
CONCLUSIONES	168
PERSPECTIVAS	172
ANEXOS	173

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Título	Página
2.1	Representación de la solución aportada por el teorema de Avrami. a) Superposición de centros de crecimiento b) aumento en el área o superficie real correspondiente y c) el “área extendida”	29
3.1	Electrodos empleados durante el desarrollo del proyecto. a) Electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl _{sat}), b) Contraelectrodo, c) Electrodo de Carbón Vítreo. d) HOPG.	42
3.2	Celda electrolítica con un arreglo típico de tres electrodos, empleada en el desarrollo de este proyecto.	42
3.3	Potenciostato EPSILON (Software de BASI EPSILON EC ®)	43
3.4	Pulidora de electrodos marca MTI CORPORATION	43
3.5	Controlador de temperatura Techne Tempette Te-8D	44
3.6	Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope. Ubicado en el instituto de Física UNAM.	46
3.7	Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica y de Tunelamiento JSPM-4210. Ubicado en el Instituto de Física UNAM.	46
4.1	Diagrama tipo Pourbaix del sistema Pd (II). [Cl ⁻ =1.00 M] [Pd ²⁺ =0.001 M] [NH ₃ =1 M]	48
4.2	Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1M NH ₄ Cl a una velocidad de barrido de 100 mVs ⁻¹ . A una temperatura de 25°C. pH=8	50
4.3	Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir del sistema número 1, a una velocidad de barrido de 100 mVs ⁻¹ . A una temperatura de 25°C. pH=8. Donde en la línea azul se presenta el electrolito soporte NH ₄ Cl y en la línea naranja la solución con paladio 0.001 M PdCl ₂ +1M NH ₄ Cl.	52
4.4	Comparación de los distintos voltamperogramas obtenidos a una velocidad de 300 mVs ⁻¹ y distintas temperaturas de estudio. Del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl, pH=8.	52
4.5	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8.	53
4.6	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 30°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8.	54
4.7	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 35°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8.	54
4.8	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 35°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8.	55
4.9	Trazado de la corriente de pico A contra V ^{1/2} del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1M NH ₄ Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=8.	56

4.10	Trazado de la corriente de pico B contra $V^{1/2}$ del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1M NH ₄ Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=8.	57
4.11	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 25°C.	58
4.12	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 30°C.	59
4.13	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 35°C.	60
4.14	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	61
4.15	Transitorio del electrolito soporte -450 mV del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl. pH=8. Temperatura=25°C.	62
4.16	Transitorio de la corriente resultante del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl. pH=8. Temperatura= 25°C.	63
4.17	Comparativa electrolito soporte vs Solución con Paladio del Sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl. pH=8. Temperatura=25°C.	64
4.18	Familia de transitorios a -600 mV a las distintas temperaturas de estudio del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl. pH=8. Temperatura=25°C.	65
4.19	Comparativa de los transitorios experimentales como teóricos (Instantánea y Progresiva) del sistema, CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl. pH=8.	66
4.20	Plantilla de Excel que ejemplifica uno de los ajustes realizados.	69
4.21	Gráfico que representa la tendencia de la velocidad de nucleación con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 1 .	70
4.22	Gráfico que representa la tendencia del número de sitios activos con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 4 .	70
4.23	Gráfico que representa la tendencia del coeficiente de difusión con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 1 .	71
4.24	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C -600 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	72
4.25	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 30°C -525 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	72
4.26	Trazado de lnD vs T ⁻¹ y su correspondiente ecuación de la recta y regresión lineal.	74
4.27	Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1M NH ₄ Cl a una velocidad de barrido de 100 mVs ⁻¹ . A una temperatura de 25°C. pH=5.	76
4.28	Comparación del sistema con Pd y únicamente el Electrolito soporte. Ambos a una velocidad de 100 mVs ⁻¹ . A una temperatura de 25°C. pH=5.	77
4.29	Comparación de los distintos voltamperogramas obtenidos a una velocidad de 300 mVs ⁻¹ con sus respectivas temperaturas de estudio. Del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5.	77
4.30	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25 °C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5.	79
4.31	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 30°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5.	79

4.32	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 35°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5.	80
4.33	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 40°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5.	80
4.34	Trazado de la corriente de pico A contra V ^{1/2} del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1M NH ₄ Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=5.	81
4.35	Trazado de la corriente de pico B contra V ^{1/2} del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1M NH ₄ Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=5.	82
4.36	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5. Temperatura 25°C.	83
4.37	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5. Temperatura 30°C.	84
4.38	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5. Temperatura 35°C.	84
4.39	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5. Temperatura 40°C.	85
4.40	Transitorio del electrolito soporte -300 mV del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl. pH=5. Temperatura 25°C.	86
4.41	Transitorio de la corriente resultante del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl. pH=5. Temperatura 25°C.	87
4.42	Comparativa electrolito soporte vs Solución con Paladio del Sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl. pH=5. Temperatura 25°C.	88
4.43	Familia de transitorios a -350 mV a las distintas temperaturas de estudio del sistema CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl. pH=5.	89
4.44	Comparativa de los transitorios experimentales como teóricos (Instantánea y Progresiva) del sistema, CV/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl. pH=5.	90
4.45	Gráfico que representa la tendencia de la velocidad de nucleación con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 5 .	92
4.46	Gráfico que representa la tendencia del número de sitios activos con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 7 .	92
4.47	Gráfico que representa la tendencia del coeficiente de difusión con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 8 .	93
4.48	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 30°C -450 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	94
4.49	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C -450 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	94
4.50	Trazado de lnD vs T ⁻¹ y su correspondiente ecuación de la recta y regresión lineal.	95
4.51	Trazado de lnD vs T ⁻¹ donde se empalman los resultados obtenidos tanto para el sistema básico como el ácido.	96
4.52	Comparativa de voltamperogramas obtenidos a partir del sistema 1 y 2 a una velocidad de barrido de 300 mV/s a una T=40°C. Substrato: CV.	98
4.53	Comparativa de cronoamperogramas obtenidos a partir del sistema 1 y 2 a un pulso de potencial de -350 mV a una T=40°C. Substrato: CV.	99

4.54	Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1M NH ₄ Cl a una velocidad de barrido de 100 mVs ⁻¹ . A una temperatura de 25°C. pH=8.	101
4.55	Comparación de los distintos voltamperogramas obtenidos a una velocidad de 300 mVs ⁻¹ con sus respectivas temperaturas de estudio. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8.	102
4.56	Conjunto de voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8.	103
4.57	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 30°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8.	104
4.58	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 35°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8.	104
4.59	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 40°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8.	105
4.60	Trazado de la corriente de pico C contra V ^{1/2} del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1M NH ₄ Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=8	106
4.61	Trazado de la corriente de pico D contra V ^{1/2} del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1M NH ₄ Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=8.	107
4.62	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 25°C.	108
4.63	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 30°C.	109
4.64	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 35°C.	109
4.65	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	110
4.66	Familia de transitorios a -300 mV a las distintas temperaturas de estudio del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl. pH=8.	111
4.67	Comparativa de los transitorios experimentales como teóricos (Instantánea y Progresiva) del sistema, HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl. pH=8.	112
4.68	Velocidad de nucleación con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular. Anexo 11.	113
4.69	Número de sitios activos con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 12.	114
4.70	Coeficiente de difusión con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 14.	114
4.71	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C -450 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	115
4.72	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 30°C -350 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	116
4.73	Trazado de lnD vs T ⁻¹ y su correspondiente ecuación de la recta y regresión lineal.	117
4.74	Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1M NH ₄ Cl a una velocidad de barrido de 100 mVs ⁻¹ . A una temperatura de 25°C. pH=5.	119

4.75	Comparación de los distintos voltamperogramas obtenidos a una velocidad de 300 mVs^{-1} con sus respectivas temperaturas de estudio. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.	120
4.76	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C , a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.	121
4.77	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 30°C , a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.	122
4.78	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 35°C , a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.	122
4.79	Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 40°C , a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.	123
4.80	Trazado de la corriente de pico A contra $V^{1/2}$ del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1M NH_4Cl , a distintas temperaturas de estudio. pH=	124
4.81	Trazado de la corriente de pico B contra $V^{1/2}$ del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1M NH_4Cl , a distintas temperaturas de estudio. pH=5.	124
4.82	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5. Temperatura 25°C .	125
4.83	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5. Temperatura 30°C .	126
4.84	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5. Temperatura 35°C .	126
4.85	Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5. Temperatura 40°C .	127
4.86	Familia de transitorios a -200 mV a las distintas temperaturas de estudio del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl . pH=5.	128
4.87	Comparativa de los transitorios experimentales como teóricos (Instantánea y Progresiva) del sistema, HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl . pH=8.	129
4.88	Velocidad de nucleación con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular. Anexo 17.	130
4.89	Número de sitios activos con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 17.	131
4.90	Coefficiente de difusión con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 18.	131
4.91	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C -300 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	132
4.92	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 30°C -200 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	133
4.93	Trazado de $\ln D$ vs T^{-1} y su correspondiente ecuación de la recta y regresión lineal.	134
4.94	Trazado de $\ln D$ vs T^{-1} donde se empalman los resultados obtenidos tanto para el sistema básico como el ácido.	135
4.95	Comparativa de voltamperogramas obtenidos a partir del sistema 3 y 4 a una velocidad de barrido de 300 mV/s a una $T=40^\circ\text{C}$. Substrato: HOPG.	136

4.96	Acercamiento a la región catódica del voltamperograma obtenido a partir del sistema 3 y 4 a una velocidad de barrido de 300 mV/s a una T=40°C. Substrato: HOPG.	137
4.97	Comparativa de cronoamperogramas obtenidos a partir del sistema 3 y 4 a un pulso de potencial de -300 mV a una T=40°C. Substrato: HOPG.	138
4.98	Micrografía SEM a una escala de 1 μm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	140
4.99	Micrografía SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	141
4.100	Aproximación a una región de la muestra mediante SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	142
4.101	Imagen en 3D de la micrografía obtenida en SEM del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	143
4.102	Proceso de nucleación sobre la superficie el electrodo en 3D obtenido a partir de una micrografía a partir de la técnica SEM del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	144
4.103	Micrografía SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	145
4.104	Aproximación a una región de la muestra mediante SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	146
4.105	Imagen en 3D de la micrografía obtenida en SEM del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	146
4.106	Micrografía SEM a una escala de 1 μm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5. Temperatura 40°C.	147
4.107	Micrografía SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5. Temperatura 40°C.	148
4.108	Aproximación a una región de la muestra mediante SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5. Temperatura 40°C.	149
4.109	Imagen en 3D de la micrografía obtenida en SEM del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5. Temperatura 40°C.	149
4.110	Micrografía SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5. Temperatura 40°C.	150
4.111	Aproximación a una región de la muestra mediante SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5. Temperatura 40°C.	151
4.112	Imagen en 3D de la micrografía obtenida en SEM del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5. Temperatura 40°C.	151
4.113	Muestras de HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C. Montadas sobre una placa de silicio.	153
4.114	Micrografía obtenida en AFM a una escala de 4 μm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	154
4.115	Micrografía obtenida en AFM a una escala de 3 μm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	155
4.116	Micrografía 3D obtenida mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	156
4.117	Micrografía 3D obtenida mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	157
4.118	Región de la muestra analizada mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	157

4.119	Perfil de los diferentes tamaños de cúmulos del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	158
4.120	Micrografía obtenida en AFM a una escala de 1.6 μm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	159
4.121	Acercamiento a una región de la muestra mediante AFM a una escala de 1.1 μm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	159
4.122	Micrografía 3D obtenida mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	160
4.123	Micrografía 3D obtenida mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	160
4.124	Micrografías 2D obtenidas mediante AFM a partir del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C. Las figuras a y c son topográficas mientras que las b y d son de fase.	162
4.125	Micrografía obtenida en AFM a una escala de 5.7 μm del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=5. Temperatura 40°C.	163
4.126	Micrografía 3D obtenida mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	164
4.127	Micrografía 3D obtenida mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C.	165
4.128	Micrografías 2D obtenidas mediante AFM a partir del sistema HOPG/0.001 M PdCl ₂ +1 M NH ₄ Cl pH=8. Temperatura 40°C. La figura a) es topográfica mientras que la b), es de fase.	166

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Título	Página
2.1	Modelos Matemáticos y su respectiva ecuación.	31
4.1	Parámetros obtenidos del diagrama de Pourbaix.	49
Anexo 1	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 25°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	173
Anexo 2	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 30°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	173
Anexo 3	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 35°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	174
Anexo 4	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 40°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	174
Anexo 5	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 25°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	175
Anexo 6	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 30°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	175
Anexo 7	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 35°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	176
Anexo 8	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 40°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	176
Anexo 9	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C -450 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	177
Anexo 10	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 30°C -450 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	177
Anexo 11	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 25°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	178
Anexo 12	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 30°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	178
Anexo 13	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 35°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	179
Anexo 14	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 40°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	179
Anexo 15	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C -450 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	180
Anexo 16	Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 30°C -350 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.	181
Anexo 17	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 25°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	181
Anexo 18	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 30°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	182
Anexo 19	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 35°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	182
Anexo 20	Parámetros obtenidos a una Temperatura de 40°C mediante el modelo reportad por Palomar Pardavé <i>et al.</i>	183

LISTADO DE SÍMBOLOS

A	Área (cm^2)
A	Velocidad de nucleación (s^{-1})
α_i	Coefficiente de transferencia de carga para la reducción de la especie i
β	Transferencia de carga
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
C	Concentración (M)
$2D$	Nucleación bidimensional
D	Coefficiente de difusión ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
E	Potencial aplicado en la superficie del electrodo (mV)
η	Sobrepotencial (V)
e_0	Carga eléctrica elemental (1.60×10^{-19} C)
F	Constante de Faraday (96600 J.Volt $^{-1}$)
j	Densidad de la corriente (mA)
j_{ins}	Nucleación instantánea
$j_{máx}$	Densidad de corriente máxima (mA)
j_p	Corriente de pico
j_{prog}	Nucleación progresiva
k	Constante adimensional
K	Temperatura absoluta
K_B	Constante de Boltzmann (1.38066×10^{-22} J.mol $^{-1}$)
K_{PR}	Constante de velocidad de reducción del protón
M	Masa atómica ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
N_0	Densidad numérica de sitios activos en la superficie del substrato (cm^{-2})
n	Número de electrones transferidos

R	Constante de los gases ideales ($8.31441 \text{ J} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$)
$3D$	Nucleación tridimensional
T	Temperatura
t	Tiempo, s
$t_{\text{máx}}$	Tiempo en que se forma el máximo de corriente, s
u	Tiempo de inducción
v	Velocidad de barrido (mVs^{-1})
z	Carga de la especie electrodepositada
z_1F	Carga transferida de la especie 1, ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
z_{PR}	Carga molar transferida durante el la reducción del protón ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

INTRODUCCIÓN

Se necesitan de muchas ciencias y/o disciplinas para el estudio y utilización de nanoestructuras, es decir, que las nanotecnologías son un campo inter y multidisciplinario. ¿Qué se quiere decir al utilizar el prefijo nano en nuestro léxico? En términos sencillos, nano es un prefijo que significa “enano” y al usarlo en términos y conceptos denota una amplia gama de fenómenos cuyas dimensiones son de una millonésima parte de un milímetro (1×10^{-9} m). Hablar de objetos de esa magnitud, sólo puede referir a átomos y moléculas, un diminuto universo cuyas leyes es necesario explicar [1]. Dentro de las ciencias involucradas en el estudio nanotecnológico, la electroquímica es una de ellas.

La electroquímica es la rama de la química que se ocupa de la interrelación de los efectos eléctricos y químicos. Está siendo ampliamente utilizada en la actualidad debido al desarrollo tecnológico en el que vivimos [2]. Dentro de la electroquímica, cabe resaltar que la electrodeposición es una técnica versátil y económica para la síntesis de cúmulos metálicos y recubrimientos con potenciales aplicaciones en las áreas como la nanotecnología, la catálisis, el almacenamiento de la información y la recuperación electrolítica de metales. Posiblemente, una de las principales ventajas que ofrece esta técnica es la posibilidad de poder controlar las propiedades tanto físicas como químicas de los depósitos obtenidos a nivel nanométrico, y así propiciar el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones directas en ciencia y tecnología [3,4].

Es por ello que el desarrollo tecnológico ha impulsado nuevos desafíos, para la obtención de materiales que presenten nuevas características que permitan la miniaturización de los sistemas existentes, como por ejemplo: memorias de tamaño cada vez más reducido para el almacenamiento y procesamiento de gran cantidad de datos.

En este sentido la síntesis de materiales nanoestructurados es un área de conocimiento de gran relevancia por su impacto científico y múltiples aplicaciones tecnológicas (propiedades ópticas, nuevas espectroscopias, implementación iónica, microelectrónica, entre otros) [5].

Específicamente los materiales nanoestructurados ferromagnéticos (MNM) tienen un gran valor desde el punto de vista tecnológico, científico y comercial. Debido a sus propiedades magnéticas los MNM están siendo ampliamente utilizados en el campo de la grabación magnética; aunque también han encontrado prometedoras aplicaciones en campos como la generación y almacenamiento de energía, industria magneto óptica, catálisis y la electrónica [6-11].

En todo caso la síntesis y procesamiento de nanomateriales es el punto esencial para el desarrollo de la nanotecnología. El estudio de nuevas propiedades físicas y aplicaciones de nanomateriales sólo es posible cuando estos materiales son sintetizados en las dimensiones, morfología, microestructura, cristalinidad y composición química adecuada [12].

En este proyecto se muestra una alternativa de caracterización y síntesis de nanoestructuras de Pd sobre distintos sustratos, obtenidos por medio de la técnica de paso de potencial. En el capítulo I se explican las características de metal utilizado así como sus aplicaciones así como los objetivos y la justificación. Los modelos matemáticos para desarrollar la cinética de electrocristalización se mencionan en el capítulo II. En el capítulo III se explica la metodología para la obtención de las nanoestructuras. La síntesis electroquímica de nanoestructuras formadas por Pd, obtenida mediante electrodeposición química así como las microscopias es abordada en el capítulo IV. Finalmente las conclusiones y perspectivas son mostradas en el capítulo V, asimismo el anexo de los datos cinéticos y las referencias consultadas.

Referencias

1. Mendoza Uribe G., & Rodríguez-López., J.L. (2006). *La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso*. Perfiles Latinoamericanos, 29, pp.162-163. 2016, noviembre 20.
2. Bard, A. & Faulkner, L.R. (2001). *Introduction and overview of electrode processes*. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, 89, p.1. 2016, noviembre 20.
3. A. P. Alivisatos, P. F. Bárbara, A. W. Castleman Jr., J. Chang, D. A. Dixon, M. L. Klein, G. L. McLendon, J. S. Millar, M. A. Ratner, P. J. Rossky, S. I. Stupp, M. E. Thompson. (1998), *Adv. Mater.* 10, p. 1297. 2016, noviembre 20.
4. A. P. Alivisatos, K. P. Jonson, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, P. G. Schultz. (1996). *Nature* .382, p. 609. 2016, noviembre 20.
5. Faustino Vega A. (2010). *Nanotecnología en el desarrollo farmacéutico*. Universidad Nacional Autónoma de México "Facultado de Química" Departamento de Farmacia
Sitio web:
<http://depa.fquim.unam.mx/liberacion/pdf/nanotecno.pdf> 2017, febrero 20.
6. M. Rajkumar, C. P. Hong, and S. M. Chen (2013). *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, p. 5262. 2016, noviembre 20.
7. F. Yang, S. C. Kung, M. Cheng, J. C. Hemminger, and R. M. Penner (2010). *ACS Nano* 4, p. 658. 2016, noviembre 20.
8. X. Q. Tong, M. Aindow, and J. P. G. Fan (1995). *J. Electroanal. Chem.* 395, p.117. 2016, noviembre 20.
9. A. M. Polcaro and S. Palmas (1991). *Electrochim. Acta.* 36. p. 921. 2016, noviembre 20.
10. P. Lira Gómez, U. Ramírez García Corea, E. García Sánchez. "*Minerales, materiales y medio ambiente*" Universidad Autónoma de Zacatecas. México 2014.
11. M. Rivera, C.H. Rios-Reyes, L.H. Mendoza-Huizar. (2008). *Morphological and magnetic properties of cobalt nanoclusters electrodeposited onto HOPG*. *Applied Surface Science*, 225, pp. 1754–1758. 2016, noviembre 20.
12. Ramos Lora, N. (2014). *Síntesis Electroquímica de nanoestructuras magnéticas*. Doctorado. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Capítulo I

ANTECEDENTES

Los materiales contruidos a base de paladio han atraído un gran interés en vista de sus potenciales aplicaciones tales como en la fabricación de celdas de combustible [1,2], reacciones redox [3,4], catálisis [5,6]. Adicionalmente, el Pd a temperatura ambiente presenta la extraña habilidad de absorber hasta 900 veces su volumen de hidrógeno [7], propiedad que lo convierte en un elemento idóneo, para fabricar materiales útiles en el almacenamiento de este gas [8]. Por otro lado, una característica interesante del paladio, es que en estado macroscópico no es magnético, pero cuando se encuentra en forma de películas delgadas o de nanopartículas puede presentar ferromagnetismo. Aquí es importante mencionar, que la fabricación de materiales nanoestructurados a base de Pd representa un reto actualmente debido a que no es fácil preparar nanopartículas de tamaño controlado y que además no agreguen en estado sólido [9]. Adicionalmente, es importante mencionar que la ventaja que presentan los materiales nanoestructurados magnéticos a base de paladio, radica en que estos exhiben un “Efecto Hall Anómalo” (EHA) también conocido como “Efecto Hall Extraordinario” (EHE). El EHE es un fenómeno spin-dependiente que genera tensión proporcional a la magnetización a través de una película magnética que lleva corriente. La magnitud del efecto se puede aumentar artificialmente mediante la estimulación de eventos de dispersión spin-órbita seleccionados adecuadamente [10-13]. Algunos materiales con EHE han permitido fabricar dispositivos con una sensibilidad que excede los 1.000 Ω/T lo que sobrepasa la sensibilidad de semiconductores sensores con Efecto Hall Ordinario. Por otro lado, estos materiales muestran una respuesta de campo lineal, estabilidad térmica, operación de alta frecuencia, dimensiones de sub-micrones, etc. Dado lo anterior no es extraño que muchos investigadores se hayan enfocado en la búsqueda de métodos sencillos y efectivos que permitan la producción de estos materiales a bajo costo [14].

Las nanopartículas de Pd se han preparado por varios métodos tales como, la deposición química, la reducción de complejos de paladio [15], de intercambio de iones [16], la deposición de vapor [17-19], evaporación térmica en ultra vacío [20,21] y la deposición electroquímica [22-25]. En este sentido, la electrodeposición de las nanopartículas de Pd, es un método viable para la obtención de películas delgadas metálicas, cuyas propiedades son de gran importancia en la industria electrónica. Además de las películas delgadas, se han incrementado el interés en la obtención de cúmulos nanométricos, debido a que estos llegan a presentar un incremento en sus propiedades físicas, que los hacen buenos candidatos en aplicaciones del campo de la nanotecnología [26]. Además de ello, la deposición electroquímica presenta ventajas importantes con respecto a las demás técnicas tales como su bajo costo, es sencilla de implementar y solo se requiere modificar variables macroscópicas tales como concentración, corriente eléctrica, voltaje y temperatura. Adicionalmente, la electrodeposición permite la posibilidad de investigar el mecanismo de crecimiento de la nucleación al estado de formación de películas delgadas [27].

El Pd ha sido electrodepositado sobre diferentes sustratos incluyendo Au, ITO (Óxido de indio y estaño), Pt, Al₂O₃, Al, Ni, y sustratos de carbono [28], entre otros. En el año de 1973, E.W. Brooman [29], reportó la deposición de algunos elementos de la tabla periódica y que Booth y Merlub-Sobles fueron capaces de depositar Pd brillante sobre un cátodo de platino [30]. En 1991, C.K. Lai *et al*, discutieron la electrodeposición de Pd a partir de un electrolito libre de amoníaco, depositándose sobre un electrodo de disco rotatorio de Pt. Los experimentos de polarización demuestran que las reacciones de los electrodos incluyen la reducción de oxígeno, el desprendimiento de hidrógeno y la deposición de Pd [31]. Fenglei Li, et al, en el año de 1997, desarrollaron un nuevo método de electrodeposición altamente dispersivo de nanopartículas de Pd sobre un electrodo de CV (Carbón vítreo). Mediante STM (Microscopio de túnel de exploración) demostraron que las partículas de Pd obtenidas por este método se encontraron en escala nanométrica [32]. En 2001, Samuel Guerin y Goerge S. Attard, llevaron a cabo un estudio electroquímico acerca del comportamiento de las nanoestructuras de Pd+Pt. Las películas

producidas fueron caracterizadas mediante difracción de Rayos X y TEM (Microscopio electrónico de transmisión) con el fin de evaluar la existencia nanoestructuras regulares. [33]. Quayum M.E, *et al*, en 2002, estudiaron el mecanismo de nucleación y crecimiento de la deposición electroquímica de Pd sobre un electrodo de Au (111). La deposición del Pd siguió una nucleación instantánea y un crecimiento 2D con un traslape de núcleos en la solución 0.1 M H₂SO₄ que contiene 0.1 mM de PdCl₄²⁻. Se observó una discrepancia entre el modelo teórico y los resultados experimentales [34]. En 2006, Yaokun Xiao, *et al*, realizaron la fabricación de nanocables mediante la aleación de Pd-Ni, sobre el substrato HOPG (Grafito Piroclítico Altamente Orientado) [35]. Mourato A, *et al*, en 2007, llevaron a cabo la electrodeposición de Pd, sobre películas de polianilina, la nucleación electroquímica y el crecimiento fue investigada mediante cronamperometría y AFM (Microscopía de fuerza atómica). El análisis de los transitorios de corriente obtenidos para las primeras etapas de la deposición de Pd, indica un régimen de formación 3D [36]. En 2008, Escobar-Muñoz D.N, *et al*, llevaron a cabo un estudio sistemático sobre la electrodeposición de Pd sobre un EPC (electrodo de pasta de carbono), el sistema utilizado fue el de 10⁻² M PdCl₂/1 M NH₄Cl. Con análisis de los transitorios de corriente, se encontró que el proceso de electrocristalización sigue un crecimiento tridimensional (3D) limitado por la difusión de las especies electroactivas del Pd [37]. Mendoza-Huizar L.H, *et al*, en 2014, llevaron a cabo el estudio electroquímico para analizar el proceso de deposición del Pd, sobre los substratos de CV (Carbón vítreo), HOPG (Grafito Piroclítico Altamente Orientado) y Pd. Efectuaron estudios mediante SEM (Microscopio electrónico de barrido), AFM (Microscopio de fuerza atómica) y MFM (Microscopio de fuerza magnética), para determinar el tamaño, la forma y el magnetismo. Concluyeron que este sistema presenta una adsorción de hidrógeno sobre la superficie de los electrodos. El proceso de deposición es controlado por la difusión. Los resultados cinéticos muestran una dependencia respecto al sobrepotencial y la temperatura [38]. Así mismo, en el año 2015, Mendoza-Huizar L.H, *et al*, llevaron a cabo el estudio cinético y morfológico sobre los nanocúmulos de Pd utilizando como substrato el HOPG (Grafito Piroclítico Altamente Orientado),

a partir de una solución acuosa [0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl (pH=7)]. A partir del estudio potencioestático fueron calculados el coeficiente de difusión (D), el número de sitios activos (N₀), la velocidad de nucleación (A) y la constante de velocidad del proceso de reducción del protón (k_{PR}). Se encontró que a mayores sobrepotenciales, fue posible inducir la formación de pequeños cúmulos de Pd con una altura de 5 nm y un diámetro promedio que oscila entre los 20 y 30 nm. Concluyeron que el proceso de electrodeposición se encuentra controlado por la difusión, en todos los casos el proceso de nucleación y crecimiento y los parámetros cinéticos fueron dependientes del sobrepotencial aplicado [39].

De lo reportado en la literatura es claro que las superficies de carbón han sido los sustratos preferidos para estudiar la electrodeposición de Pd, dado que es posible obtener extensas superficies reactivas, a bajo costo. En resumen, en estos sustratos se ha encontrado que el proceso de nucleación y crecimiento del Pd sobre electrodos de grafito, sigue una transición 2D-3D [40]; mientras que a partir de soluciones a base de cloruros se ha encontrado que el proceso de nucleación puede cambiar desde 3D instantánea a 3D progresiva [41]. La electrodeposición de Pd sobre sustratos puede explicarse adecuadamente a través de una descripción cinética bajo un control mixto de transferencia de carga y difusión [42]. Además la nucleación del Pd sobre sustratos de pasta de carbono es progresiva y sigue un crecimiento tridimensional [43], mientras que sobre el grafeno, la electrodeposición del Pd está fuertemente influenciada por el proceso de reducción de protones [44]. Cabe mencionar que la cinética de la electrodeposición del Pd es altamente dependiente de la composición del baño de recubrimiento y del tipo de sustrato de carbono. Adicionalmente, debe tomarse en cuenta que aunque, la técnica electroquímica es fiable, económica y simple, se requiere un buen conocimiento de los parámetros de nucleación y crecimiento para obtener nanopartículas y depósitos homogéneos con propiedades y especificaciones controladas, tanto morfológicas como químicas.

1.1 Justificación

Hasta donde sabemos, no existen datos cinéticos y morfológicos que permitan la producción de nanocúmulos o películas delgadas de paladio bajo la influencia de soluciones amoniacales a base de cloruro sobre substratos de carbón. Adicionalmente, la influencia de la esfera de coordinación del Pd durante el proceso de electrodeposición no se ha considerado hasta la fecha. Es por lo anterior que en este proyecto se propone la síntesis electroquímica a partir de medios amoniacales como un medio para la obtención de nanoestructuras con propiedades de interés tecnológico y a un bajo costo.

1.2 Objetivos

1.2.1 General

Realizar la síntesis de nanocúmulos de Pd por medios electroquímicos a partir de soluciones amoniacaes sobre substratos de carbono.

1.2.2 Específicos

- Determinar mediante estudios termodinámicos de zonas de predominio, de Pourbaix, las especies químicas predominantes en los baños electrolíticos que contengan Pd en medios amoniacaes acuosos (a base de cloruros, sulfatos y percloratos).
- Realizar estudios electroquímicos (voltamperométrico y cronamperométrico) en los baños óptimos sobre los substratos de CV (Carbón Vítreo) y HOPG (Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado) a temperatura controlada.
- Realizar un estudio cinético de los procesos de electrocristalización en cada uno de los baños analizados mediante ajustes no lineales de los transitorios experimentales a modelos de nucleación y crecimiento reportados en la literatura y/o desarrollados dentro del grupo de investigación. Este procedimiento permitirá obtener los parámetros de nucleación característicos de cada baño.
- Realizar un estudio estructural de los depósitos por medio de microscopia SEM (Microscopio electrónico de barrido) y AFM (Microscopio de fuerza atómica).

Referencias

1. C. Bianchini and P. K. Shen (2009). *Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol*. Chem. Rev. 4183, p.109. 2016, noviembre 23.
2. X. W. Yu, P. G. Pickup, and J. Power (2008). *Carbon supported platinum–gold alloy catalyst for direct formic acid fuel cells*. Journal of Power Sources. 182, p. 124. 2016, noviembre 23.
3. S. A. Miscoria, G. D. Barrera, and G. A. Rivas (2002). *Analytical performance of a glucose biosensor prepared by immobilization of glucose oxidase and different metals into a carbon paste electrode*. Electroanalysis, 14, p.981. 2016, noviembre 23.
4. M. Rajkumar, C. P. Hong, and S. M. Chen (2013). *Electrochemical synthesis of palladium nano urchins decorated multi walled carbon nanotubes for electrocatalytic oxidation of hydrazine and reduction of hydrogen peroxide*. Int. J. Electrochem. Sci. 8, pp. 5262-5274. 2016, noviembre 24.
5. G. A. Somorjai Introduction to Surface Chemistry and Catalysis (1994). (Wiley, New York) pp. 1–18. 2016, noviembre 25.
6. J. A. Rodriguez (1996). *Physical and chemical properties of bimetallic surfaces*. Surf. Sci. Rep. 24, p. 223. 2016, noviembre 25.
7. Grochala, Wojciech; Peter P. Edwards, (2004). *Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen*, Jump Chemical Reviews 104. pp. 1283–1316. 2016, noviembre 25.
8. M. Yamauchi, H. Kobayashi, and H. Kitagawa (2009). Chem. Phys. Chem. 10, p. 2566. 2016, noviembre 25.
9. P. Lira Gómez, U. Ramírez García Corea, E. García Sánchez. “Minerales, materiales y medio ambiente” Universidad Autónoma de Zacatecas. México 2014. 2016, noviembre 25.
10. M. Rivera, C.H. Rios-Reyes, L.H. Mendoza-Huizar. (2008). *Morphological and magnetic properties of Cobalt nanoclusters electrodeposited onto HOPG*. Applied surface science, 225. pp. 1754–1758. 2016, noviembre 26.
11. A. Bewick, B. Thomas (1977), *Optical and electrochemical studies of the under-potential deposition of metals: Part III. Lead deposition on silver single crystals*, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 335. pp. 1952–1977. 2016, noviembre 26.

12. A. Bewick, B. Thomas (1977), *Part II. Phase transitions and two-dimensional nucleation*, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 85. pp.329–337. 2016, noviembre 28
13. G. Staikov, K. Jüttner, W.J. Lorenz, E. Schmidt, Zum nachweis von (1978), Electrochimica Acta. 23. pp. 305–313. 2016, noviembre 28
14. M. Baldauf, D.M. Kolb (1996), *Formic Acid Oxidation on Ultrathin Pd Films on Au(hkl) and Pt(hkl) Electrodes*. Journal of Physical Chemistry. 100 pp. 11-75. 2016, noviembre 28
15. M. Rivera, C.H. Rios-Reyes, L.H. Mendoza-Huizar (2008). *Morphological and magnetic properties of Cobalt nanoclusters electrodeposited onto HOPG*. Applied surface science. 255. pp. 1754–1758. 2016, noviembre 28
16. A. Satire, M. Phaner, L. Pone, and G. N. Sauvion (1993). Appl. Surf. Sci. 402. pp. 70–71. 2016, noviembre 29
17. S. Granjeaud, K. Yckache, M. Dayez, A. Humbert, C. Chapon, and C. R. Henry (1993). *STM/TEM comparative study of Pd clusters epitaxially grown on highly oriented pyrolytic graphite*. Microsc.Microanal. Microstruct. 4, p. 409. 2016, noviembre 30
18. A. Humbert, M. Dyez, S. Graneaud, P. Ricci, C. Chapon, and C. R. Henry (1991). J. Vac. Sci.Technol. B9, 804. 2016, diciembre 01
19. F. J. C. S. Aires, P. Sautet, G. Fuchs, J. L. Rousset, and P. Melinon (1993). Microsc. Microanal. Microstruct. 4, p. 441. 2016, diciembre 01
20. R. Erlandsson, M. Eriksson, L. Olsson, U. Helmersson, I. Lundslrom, and L. G. Pertersson (1991). J. Vac. Sci. Technol. B9, 825. 2016, diciembre 01
21. K. Murakami, K. Naoi, Yahikozawa, and Y. Takasu (1994). *High-Resolution images of Pd Particles Supported on Highly Oriented Pyrolytic Graphite and Glassy Carbon*. J. Electrochem. Soc. 141, p. 2511. 2016, diciembre 01
22. X. Q. Tong, M. Aindow, and J. P. G. Fan (1995). *A study of Pd/highly oriented pyrolytic graphite electrodeposition system by in situ electrochemical scanning tunneling microscopy*. J. Electroanal. Chem. 395. p. 117. 2016, diciembre 01
23. A. M. Polcaro and S. Palmas (1991). *Electrodeposition of catalysts for hydrogenation of organic molecules: deposition mechanism of Pd on carbon felt*. Electrochim. Acta 36, p. 921. 2016, diciembre 01

24. R. LePenven, W. Levason, and D. Pletcher (1990). *Studies of the electrodeposition of Palladium from baths based on [Pd(NH₃)₂X₂] salts. I. [Pd(NH₃)₂Cl₂] baths*. J. Appl. Electrochem. 20, p. 399. 2016, diciembre 02
25. C. K. Lai, Y. Y. Wang, and C. C. Wan (1992). *Palladium electrodeposition from Ammonia-free electrolyte*. J. Electroanal. Chem. 322, p. 267. 2016, diciembre 02
26. Ríos-Reyes C.L., Mendoza-Huizar L.H., Reyes-Cruz V.E., & Veloz-Rodríguez M.A. (2014, septiembre 01). Estudio Voltamperométrico y efecto del pH de los depósitos de Fe sobre Carbón Vítreo. *Minerales, Materiales y Medio Ambiente*, 1, p.57. 2016, diciembre 02
27. G. Staikov, K. Jüttner, W.J. Lorenz, E. Schmidt, Zum nachweis von (1978) *Zum nachweis von nukleationseffekten bei der metallionenadsorption*. Electrochimica Acta 23. pp. 305–313. 2016, diciembre 02
28. Mendoza-Huizar L.H., Garrido-Márquez D., Rios-Reyes C.H., Rivera M., García-Sánchez E., & Galán-Vidal C. (2015). *A Kinetic and AFM Study of the Electrodeposition of Palladium Nanoclusters onto Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)*. Journal of Cluster Science, 26, p.338, 2016, diciembre 02
29. Brooman, E.W. (1973). *Electrodeposition from liquid ammonia solutions*. Electrodeposition and Surface Treatment, 2, pp.22, 42. 2016, diciembre 03
30. H. S. Booth and H Merlub-Sobel. (1931), J. Phys. Chem., 35, p. 3303. 2016, diciembre 05
31. Lai C.K., Wang YY. & Wan C.C. (1991). *Palladium electrodeposition from Ammonia-free electrolyte*. J. Electroanal. Chem., 322, p. 267. 2016, diciembre 05
32. Li F., Zhang B., Dong S., & Wang E. (1996). *A novel method of electrodepositing highly dispersed nano palladium particles on glassy carbon electrode*. Pergamon, 42, p, 2568. 2016, diciembre 05
33. Guerin S., & Attard G.S. (2001). *Electrochemical behaviour of electrodeposited nanostructured palladium+platinum films in 2 M H₂SO₄*. ELSEVIER, 3, p. 544. 2016, diciembre 06
34. Quayum M.E., Ye S., & Uosaki K. (2001). *Mechanism for nucleation and growth of electrochemical palladium deposition on an Au (111) electrode*. ELSEVIER, 520, p. 132. 2016, diciembre 06
35. Xiao Y., Yu G., Yuan J., Wang J., & Chen Z. (2006). *Fabrication of Pd–Ni alloy nanowire arrays on HOPG surface by electrodeposition*. ELSEVIER, 51, p. 4218. 2016, diciembre 06

36. Mourato A., Correia J.P. Siegenthaler H., & Abrantes L-H. (2007). *Palladium electrodeposition on polyaniline films*. ELSEVIER, 53, p. 664. 2016, diciembre 06
37. Escobar-Muñoz D.N., Cuentas-Gallegos A.K., & Miranda-Hernández M. (2008). *Palladium electrodeposition on carbon paste electrodes: Early stages of nucleation and growth*. Theoretical and Experimental Advances in Electrodeposition, 1, pp. 89-100. 2016, diciembre 06
38. Ramos Lora, N. and Mendoza-Huizar, L. (2014). "Síntesis electroquímica de nanoestructuras magnéticas". Doctorado. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. 2016, diciembre 07
39. Mendoza-Huizar L.H., Garrido-Márquez D., Rios-Reyes C.H., Rivera M., García-Sánchez E., & Galán-Vidal C. (2015). *A Kinetic and AFM Study of the Electrodeposition of Palladium Nanoclusters onto Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)*. Journal of Cluster Science, 26, pp.337, 344. 2016, diciembre 07
40. H. Meng, F. Xie, J. Chen, and P. K. Shen (2011). *MoS₂ Nanoparticles Grown: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction*. J. Mater. Chem. 21, p. 11352. 2016, diciembre 07
41. I. Danaee (2013). *2D-3D nucleation and growth of palladium on graphite electrode*. J. Ind. Eng. Chem. 19, p. 1008. 2016, diciembre 08
42. M. Rezaei, S. H. Tabaian, and D. F. Haghshenas (2012). *A kinetic description of Pd electrodeposition under mixed control of charge transfer and diffusion*. J. Electroanal. Chem. 687, p. 95. 2016, diciembre 08
43. D.N. Escobar-Muñoz, A.K. Cuentas-Gallegos, M. Miranda-Hernández. ed. By L.H. Mendoza-Huizar (Research Signpost Publishing, Trindivirium, 2008), p. 89. 2016, diciembre 08
44. M. Rezaei, S. H. Tabaian, and D. F. Haghshenas (2013). *Electrochemical nucleation of palladium on graphene: A kinetic study with an emphasis on hydrogen co-reduction*. Electrochimica Acta 87, 381. 2016, diciembre 08

Capítulo II

TEORÍAS DE NUCLEACIÓN

2.1 Nucleación

La formación de una nueva fase en los sistemas electroquímicos se da por cambios del potencial eléctrico. Esta fase requiere de la nucleación, un proceso que ocurre bajo diferentes condiciones y generalmente tiene lugar a un sobrepotencial (η). Cuando es aplicado un potencial a un electrodo, comienza la formación de una nueva fase y se observa un aumento en la corriente, la cual puede ser explicada por el fenómeno de la nucleación y el crecimiento del cristal [1].

El análisis del transitorio corriente-tiempo obtenido a un potencial constante ha sido la base de investigaciones sobre la cinética de la electrocristalización desde 1955 [2]. La forma de los centros de crecimiento determina la forma de los transitorios obtenidos a partir de un potencial aplicado. Si el crecimiento de los núcleos está limitado al plano x-y de la superficie del electrodo, el proceso de nucleación y crecimiento será en *dos dimensiones (2D)*. Cuando el núcleo adquiere la forma de semiesfera o conos, el proceso se designa como nucleación y crecimiento en *tres dimensiones (3D)*. El tratamiento de la velocidad que determina la nucleación en dos o tres dimensiones fue propuesto por Erdy-Gruz y Volmer [3]. En este tratamiento se indica que si los núcleos se forman en un tiempo corto comparado con su tiempo de crecimiento, el proceso de nucleación se denomina como *instantáneo*; y si los núcleos son formados simultáneamente como una función del tiempo, la nucleación se llama *progresiva* [4].

2.2 Electrocristalización

Información concisa acerca de la cinética de electrocristalización puede obtenerse mediante el análisis de las etapas iniciales de la depositación potencioestática en substratos [5]. Estos estudios dan información directa de las cinéticas de nucleación y crecimiento del cristal en dos y tres dimensiones, acerca de la morfología, del crecimiento del depósito y del papel de la superposición de centros de crecimiento [6, 7].

Los transitorios experimentales corriente-tiempo requieren para su análisis de modelos matemáticos que detallen la forma de estos transitorios. La corriente de depositación está relacionada al volumen del material transformado del estado iónico al estado metálico y está dado por la ecuación (2.1).

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

Donde zF (Cmol^{-1}) es la carga transferida por mol del ion, ρ (g cm^{-3}) son la densidad y M el peso molecular del depósito respectivamente y V (cm^3) es el volumen del material depositado por unidad de área del substrato, en el tiempo t . La derivación de las ecuaciones corriente-tiempo para los procesos de electrocristalización, requiere del cálculo correcto del volumen real de los centros formados en algún tiempo, t , previo y posterior al empalme de centros. Anteriormente a 1980 [6, 7] la ley de la nucleación progresiva usada para el cálculo de volumen real del material formado durante el tiempo t se basó en la ecuación (2.2).

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

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

La aplicación de esta ecuación para la nucleación progresiva supone que la aproximación de Avrami [8] es válida para todo el proceso que describa la cinética de cristalización. Sin embargo, se ha descrito en la literatura que está dada por la ecuación (2.3) [5-9]:

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

Donde A' (s^{-1}) es la velocidad de conversión de sitios a un núcleo.

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

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

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

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

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

Si A' es grande, esto es, que todos los sitios preferenciales se convierten dentro del núcleo durante las etapas iniciales de la electrocristalización; el proceso de nucleación se llama "instantáneo" [10]. Cuando $A' \rightarrow \infty$ (nucleación instantánea) la ecuación (2.3) puede ser escrita como la ecuación (2.6).

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

Existen dos aproximaciones distintas para calcular el volumen real del material transformado [8-11]. La primera es la desarrollada por Avrami [8] quien propuso la siguiente expresión para calcular la fracción de volumen (2.7):

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

Donde v_{ext} es el volumen “extendido” (suma del volumen de los centros en función del tiempo t previniendo que los centros crecen individualmente sin “empalmarse”, figura 2.1 c).

La segunda forma de cálculo fue la desarrollada por Evans [11] quien basó su aproximación en la ecuación de Poisson. Este método en su forma modificada ha sido discutido en otra parte [9]. En este caso la fracción de volumen transformado en función del tiempo (t) puede ser escrito como:

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

Donde E' es la expectación.

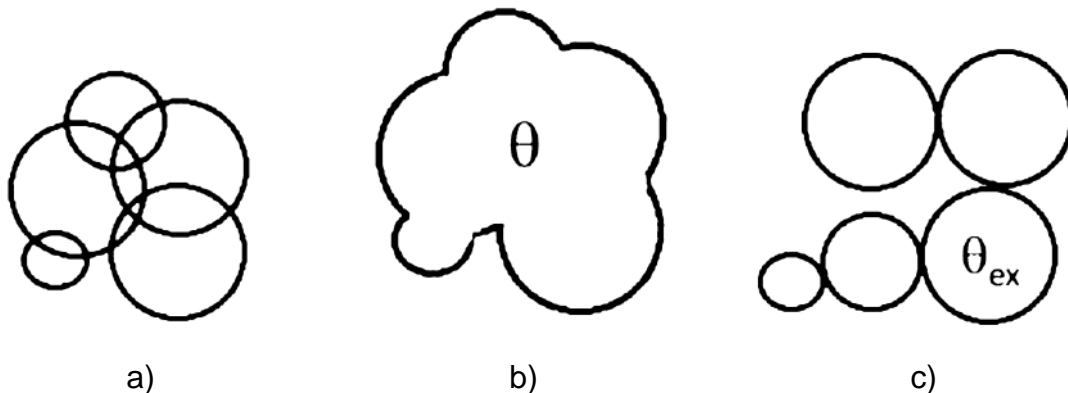


Figura 2.1 Representación de la solución aportada por el teorema de Avrami. a) Superposición de centros de crecimiento b) aumento en el área o superficie real correspondiente y c) el “área extendida” [12].

Así mismo, la forma del transitorio corriente-tiempo depende básicamente de la forma de crecimiento que tenga el núcleo. Bajo este supuesto se pueden considerar

dos formas de crecimiento. La primera es la debida al crecimiento de centros en dos dimensiones, que se ha analizado sólo para el crecimiento de centros cilíndricos [12]. La segunda forma de crecimiento se refiere a aquélla que se realiza perpendicular al sustrato (crecimiento en tres dimensiones).

2.3 Modelos de nucleación y crecimiento

En la bibliografía podemos encontrar varios modelos asumiendo diferentes formas geométricas para los núcleos, entre los más utilizados son los de tipo cilíndricos bidimensionales, semiesféricos tridimensionales, troncos cónicos y con forma piramidal de cuatro caras. Aunque estas formulaciones difieren ya sea en los métodos usados y en las aproximaciones para obtener la descripción de los transitorios potencioestáticos de corriente que involucran nucleación y crecimiento tridimensional limitado por la difusión, están basados sobre modelos físicamente comparables. A partir de los datos experimentales y aplicando las expresiones de estos modelos mediante simulaciones por computadora es posible determinar la forma de los núcleos, el coeficiente de difusión de los iones, la densidad numérica de los sitios activos sobre la superficie del electrodo y la velocidad de nucleación.

A continuación en la tabla 2.1 se describirán alguno de los principales modelos utilizados comúnmente en la literatura.

Tabla 2.1 Modelos Matemáticos y su respectiva ecuación.

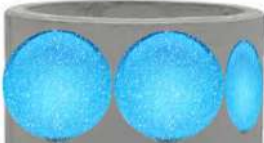
Modelo Matemático	Ecuación	Características del modelo
<p>Modelo Bewick-Fleischmann-Thirsk (BFT)</p> <p>[13-15]</p>	$j_{ins} = \left(\frac{2\pi nFMhN_0k_g^2}{\rho} \right) \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{\pi N_0M^2k_g^2t^2}{\rho^2} \right)$ $j_{prog} = \left(\frac{\pi nFMhAN_0k_g^2}{\rho} \right) \cdot t^2 \cdot \exp\left(-\frac{\pi AN_0M^2k_g^2t^3}{3\rho^2} \right)$ $\frac{j_{ins}}{j_{m\acute{a}x}} = \frac{t}{t_{m\acute{a}x}} \exp - \frac{1}{2} \frac{t^2 - t_{m\acute{a}x}^2}{t_{m\acute{a}x}^2}$ $\frac{j_{ins}}{j_{m\acute{a}x}} = \frac{t^2}{t_{m\acute{a}x}^2} \exp - \frac{2}{3} \frac{t^3 - t_{m\acute{a}x}^3}{t_{m\acute{a}x}^3}$	<ul style="list-style-type: none"> • Crecimiento bidimensional de los núcleos. • Considera dos tipos de nucleación, instantánea y progresiva. • Tipo de núcleo esférico. 

Tabla 2.1 Continuación.

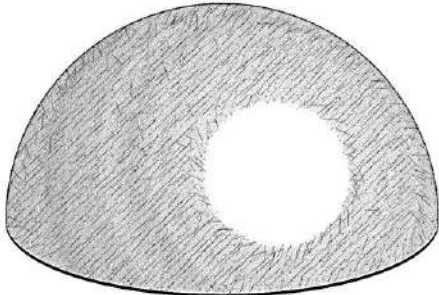
Modelo Matemático	Ecuación	Características del modelo
<p>Modelo de Sharifker-Hills (SH) [16]</p>	$j_{ins} = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp(-N\pi kDt) \right]$ $j_{prog} = \frac{ZFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{AN_0\pi k'Dt^2}{2}\right) \right]$ $\left(\frac{j_{inst}}{j_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\left(t/t_{max}\right)} \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{max}}\right) \right]^2$ $\left(\frac{j_{prog}}{j_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\left(t/t_{max}\right)} \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2}\right) \right]^2$	<ul style="list-style-type: none"> • Crecimiento tridimensional de los núcleos. • Toma en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de núcleos. • Tipo de núcleo semiesférico. 

Tabla 2.1 Continuación.

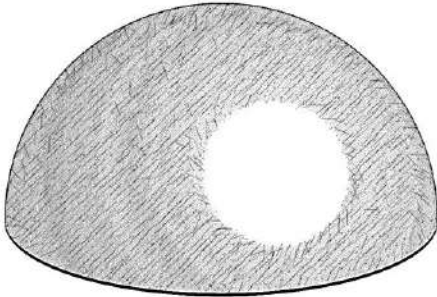
Modelo Matemático	Ecuación	Características del modelo
<p>Modelo de Scharifker-Mostany (SM) [16]</p>	$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left(-N_0\pi kD \left(t - \frac{(1 - \exp(-A_t))}{A} \right) \right) \right]$ $\frac{j^2}{j_m^2} = 1.9254 \left(\frac{t}{tm} \right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{tm} \right)^2 \right] \right\}^2$ $\frac{j^2}{j_m^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{tm} \right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{tm} \right)^2 \right] \right\}^2$	<ul style="list-style-type: none"> • Es considerado una mejora del modelo de Sharifker-Hills. • En este modelo no es necesario separar los casos de nucleación instantánea y progresiva. • Tipo de núcleo semiesférico. 

Tabla 2.1 Continuación.

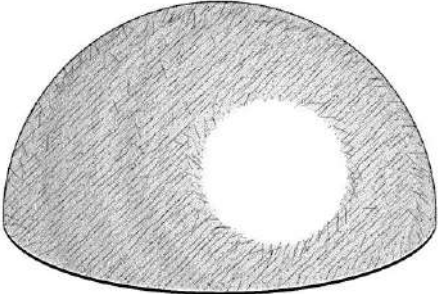
Modelo Matemático	Ecuación	Características del modelo
<p style="text-align: center;">Sluters-Rehbach (SR) [17]</p>	$I At = \frac{1}{\alpha At^{1/2}} - 1 - \exp - \alpha At^{1/2} At^{1/2}$ $- e^{-At} \int_0^{\sqrt{At}} e^{\lambda^2} d\lambda$ $A.t = \int_0^{At^{1/2}} e^{\lambda^2} d\lambda$	<ul style="list-style-type: none"> • Han abordado el proceso de nucleación 3D limitado por la difusión. • Este modelo requiere del ajuste numérico de datos experimentales, para la estimación de A y N_o. • Tipo de núcleo semiesférico. <div style="text-align: center;">  </div>

Tabla 2.1 Continuación.

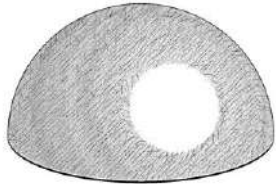
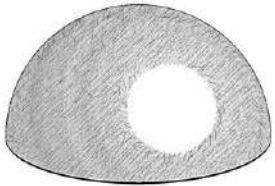
Modelo Matemático	Ecuación	Características del modelo
<p>Manuel-Palomar</p> <p>[21]</p>	$j_{total} t = P_1^* + P_4 t^{-1} 2 x 1 - exp - P_2 t - \frac{1 - exp - P_3 t}{P_3}$ <p>Siendo:</p> <p><u>Constante de reducción de Hidrógeno</u></p> $k_{pr} = \frac{P_1}{Z_{PR} F}$ <p><u>Constante de reducción de Hidrógeno</u></p> $N_0 = \frac{P_2}{\pi * KD}$ <p><u>Velocidad de nucleación</u></p> $A = P_3$ <p><u>Coeficiente de difusión</u></p> $D = \frac{P_4 \pi^{1/2}}{2FC_0}$	<ul style="list-style-type: none"> • Considera un crecimiento 3D controlado por la difusión. • Considera la reducción de hidrógeno. • Tipo de núcleo semiesférico. 

Tabla 2.1 Continuación.

Modelo Matemático	Ecuación	Características del modelo
<p>Mirkin-Nilov-Heerman-Tarallo (MNHT) [18-20]</p>	$j = \frac{zFD^{1/2}c\phi}{\pi^{1/2}t^{1/2}\Theta} [1 - \exp(-N_0\pi kD\phi t)]$ $\frac{\phi}{\Theta} = \frac{0.520893At - 1.206814A^{3/2}t^{3/2} + 1.185724A^2t^2 - 0.051314A^{1/2}t^{1/2}}{[At - 1 + \exp(-At)] (1 - 1.206841A^{1/2}t^{1/2} + 1.185724At)}$	<ul style="list-style-type: none"> -Calcula la fracción de la superficie del electrodo que está actuando como zona de difusión. -Cálculo de los parámetros (N_0, A y D) mediante mínimos cuadrados -Tipo de núcleo semiesférico. 

De los modelos descritos en la tabla encontramos el de Bewick–Fleischmann–Thirsk (BFT). Este modelo fue desarrollado en los años 60 y describe el crecimiento bidimensional de los núcleos con incorporación de átomos en la periferia de estos, teniendo en cuenta el solapamiento entre las zonas de alimentación de los núcleos [13-15]. En los años 80s, Sharifker–Hills (SH), desarrollaron un modelo el cual presenta un crecimiento tridimensional de núcleos semiesféricos controlado por difusión [16]. Este modelo junto al modelo BFT son los más utilizados en la bibliografía para el ajuste de datos experimentales. Otro modelo corresponde al desarrollado por Sharifker–Hills (SH), el cual es uno de los más utilizados para el ajuste de datos experimentales. Después fue desarrollado un método en el que no es necesario separar los casos de nucleación instantánea o progresiva, este modelo lleva por nombre Sharifker–Mostany (SM) [16]. Siguiendo con el estudio del proceso de nucleación 3D, mediante la ecuación de Sluters–Rehbach (SR) que a partir del estudio de SM, considera los fenómenos delimitados por la difusión la cuál electroquímicamente se considera un proceso deseable [17]. De los modelos descritos en las tablas anteriores, dentro de los más recientes es el atribuido a Mirkin–Nilov–Heerman–Tarallo (MNHT). El modelo de Sharifker–Mostany (SM) calcula la fracción de superficie del electrodo para la densidad de corriente como la difusión plana a esta fracción superficial, así que el espesor de la capa de difusión en el caso de ocurrir solapamiento es solo función del tiempo. Heerman y Tarallo defienden que esto es físicamente incorrecto porque ese procedimiento permite a la capa de difusión expandirse a la misma velocidad, independientemente de que se hayan generado núcleos o no. Así que el espesor de la capa de difusión debe ser función del tiempo pero también de la constante de velocidad de nucleación (A) [18-20].

Es interesante mencionar que los modelos anteriores consideran la existencia de procesos de nucleación puros, en donde el efecto ocasionado por la reducción de protones por lo general se desprecia. En este sentido, Palomar-Pardavé *et al* han tomado en cuenta la contribución de la reducción de hidrógeno durante la electrodeposición, en un crecimiento 3D controlado por difusión [21]. Este modelo

en particular resultó exitoso, debido al buen ajuste obtenido a partir del mismo. Dentro de las razones por las cuáles fue favorable, es que dentro de los medios utilizados, encontramos un pH ácido, y aquí ocurre un fenómeno interesante, el Paladio es un buen absorbente de hidrógeno. En el caso de nucleación y crecimiento de núcleos metálicos, estos se producen simultáneamente con el proceso de reducción de protones.

Referencias

1. M.Fleischmann, H.R. Thirsk (1955). *An investigation of electrochemical kinetics at constant overvoltage. The behaviour of the lead dioxide electrode. Part 5. - The formation of lead sulphate and the phase change to lead dioxide*, Trans. Faraday Soc. 51 p.71. 2016, diciembre 09
2. G. Zinsmeister. (1966) *A contribution to Frenkel's theory of condensation*, Vacuum.16. p.529. 2016, diciembre 09
3. T. Erdy–Gruz, M. Volmer, Physik (1931). Chem. 165. p. 258. 2016, diciembre 09
4. S. Stoyanov (1973). *On the atomistic Theory of nucleation rate*, Thin Solid Films.18 (1) p.91. 2016, diciembre 09
5. M. Fleischmann and H.R. Thirsk. In P. Delahay and C. Tobias (1963). *Advances in Electrochem and Electrochem. Eng.*, 3. p. 163. 2016, diciembre 09
6. M. Y. Abyaneh, Ph. D Thesis, Southampton University (1980). 2016, diciembre 10
7. M. Y. Abyaneh and M. Fleischmann (1981), J. Electroanal. Chem., 119. p.189. 2016, diciembre 10
8. M. Avrami, J.Chem Phys. 7, 1103 (1939); IBID 8, 212 (1940); IBID 9, 117 (1941).
9. M. Y Abyaneh and Fleishmann (1982). *The role of nucleation and overlap in electrocrystallisation reactions*. Electrochemical Acta, 27, p.1513. 2016, diciembre 10
10. A. Bewick, M. Fleischmann and H.R. Thirsk (1962). *Kinetics of the Electrocrystallization of Thin Films of Calomel*. Trans. Faraday Soc., 58, p. 2200. 2016, diciembre 10
11. Evans, U.R. Trans (1945). *The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals*. Faraday Soc., 41, p.365. 2016, diciembre 11
12. M. G. Gómez, Ph. D. Thesis, Coventry Polytechnic, London (1988). 2016, diciembre 11

13. Bewick A., Fleischmann, Thirsk H.R (1962). *Kinetics of the electrocrystallization*. *Trans. Faraday Soc.* 60. p. 2200. 2016, diciembre 11
14. Noël M., Vasu K (1990). *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*, Aspect, London,
15. MacDonald D.D (1977). *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum. 1. p.329. 2016, diciembre 11
16. Scharifker B., Hills G (1983). *Theoretical and experimental studies of multiple nucleation*. *Electrochim. Acta.* 28. p. 879. 2016, diciembre 13
17. Scharifker B., Mostany J (1984). *Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part II. The nucleation of lead on vitreous carbon*. *J. Electroanal. Chem.*, 177. p. 13. 2016, diciembre 13
18. Mirkin M.V., Nilov A.P (1990). *Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential*. *J. Electroanal. Chem.*, 283. p. 35. 2016, diciembre 13
19. Heerman L., Tarallo A (2000). *Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients*. *Electrochem. Commun.* 2, p.85. 2016, diciembre 15
20. L. Heerman, A. Tarallo (1998), *Electrochemical nucleation on microelectrodes. Theory and experiment for diffusion-controlled growth*. *J. Electroanal. Chem.*, 451 p. 101. 2016, diciembre 15
21. P. M. Palomar, B. R. Scharifker, E. M. Arce, R. M. Romero (2005), *Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition*. *Electrochem.* 50. p. 4736. 2016, diciembre 15

Capítulo III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología que se utilizó para la obtención de los nanocúmulos de Paladio en el presente trabajo, consta de las siguientes etapas:

Etapa 1 *“Estudio Termodinámico”*

Por medio de estudios termodinámicos (Diagramas de Zona de Predominio y de Pourbaix), se llevó a cabo el diseño del baño electrolítico para establecer las concentraciones de aniones y cationes, y así identificar las especies químicas presentes en las condiciones de trabajo establecidas. Esto debido a que el tipo y concentración de las especies químicas, puede inducir cambios en la cinética de electrocristalización. Mediante el uso del software Hydra Medusa se llevaron a cabo los diagramas tipo Pourbaix (E vs pH), para determinar el valor del pH y del potencial de equilibrio aparente de la especie reducida.

Etapa 2 *“Condiciones Experimentales”*

Las temperaturas de trabajo seleccionadas son 25, 30, 35 y 40 °C, debido a que a estas temperaturas es mínima la evaporación, podemos mantener una concentración constante y así es posible verificar el comportamiento que presenta cada sistema al variar la temperatura.

Los substratos que se utilizaron fueron: Carbón Vítreo (CV), con un área de 0.0707 cm² y el Grafito Pirolítico Altamente Orientado (HOPG), dado que estos presentan una naturaleza inerte en el rango de potencial analizado. Antes de llevar a cabo cada experimento el electrodo de CV se pulió con alúmina 0.05 μm y fue lavado con agua desionizada; posteriormente la solución fue desoxigenada mediante burbujeo de N₂ por 15 minutos antes de cada experimento.

MATERIAL, EQUIPO Y REACTIVOS



Material

- Electrodo de referencia: Ag/AgCl (KCl_{sat}) construido manualmente.
- Contraelectrodo: Barra de carbón grafito
- Electrodo de trabajo:
 - Electrodo de Carbón Vítreo
(Modelo MF-2012 Provisto por BASi)
 - Electrodo de Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado.
HOPG *por sus siglas en inglés*
(Modelo Advanced Ceramics Brand Grade ZYA)
- Potenciostato EPSILON (Software de BASI EPSILON EC ®)
- Microscopios ópticos SCALAR-USB con un poder de aumento de imagen de 200X y 400X
- Pulidora de electrodos marca MTI CORPORATION
- Controlador de temperatura Techne Tempette Te-8D
- Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica y de Tunelamiento modelo JSPM-4210 (Instituto de Física de la UNAM).

En la Figura 3.1 se esquematizan algunos de los principales materiales utilizados.

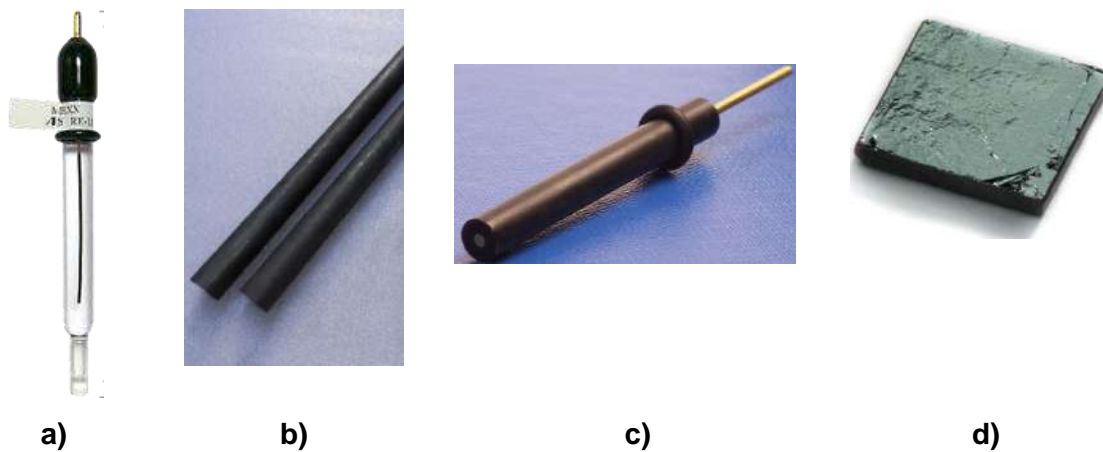


Figura 3.1 Electrodo empleado durante el desarrollo del proyecto. a) Electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl_{sat}), b) Contraelectrodo, c) Electrodo de Carbón Vítreo. d) HOPG.

Para llevar a cabo el desarrollo del proyecto, se empleó una celda electrolítica típica de tres electrodos. Ver figura 3.2.

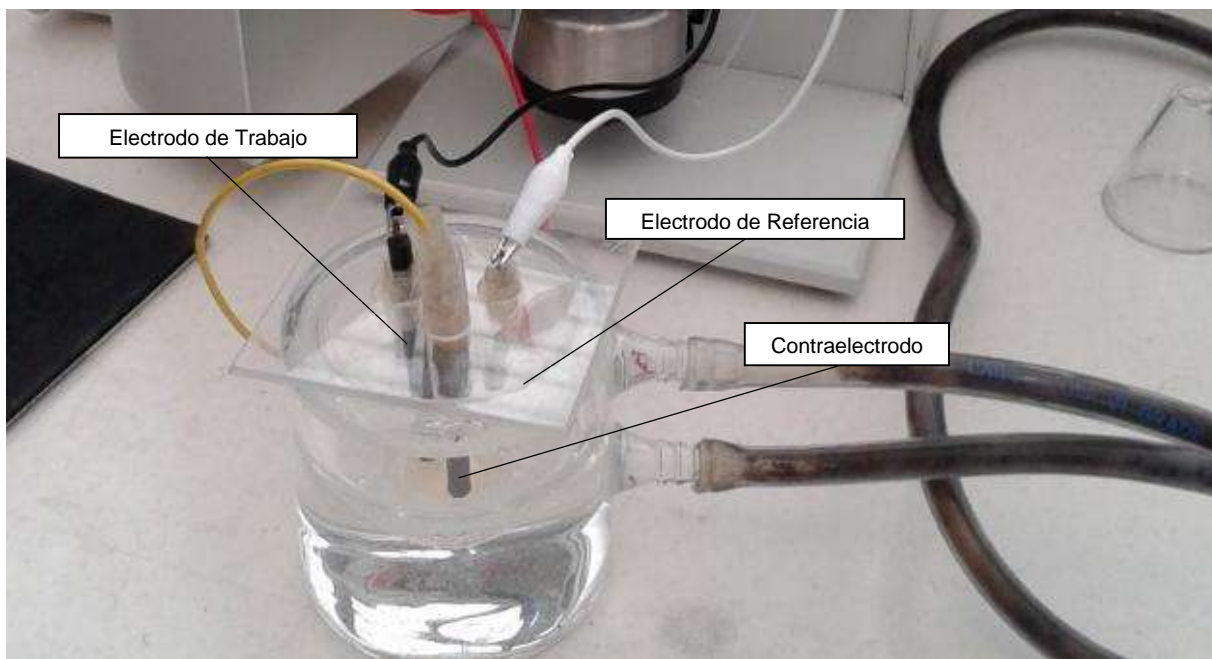


Figura 3.2 Celda electrolítica con un arreglo típico de tres electrodos, empleada en el desarrollo de este proyecto.

Se usa un Potenciostato EPSILON (Ver Figura 3.3). Antes de cada experimento se utilizó la pulidora de electrodos para limpiar la superficie del electrodo así como eliminar impurezas del mismo (Ver figura 3.4) y finalmente para mantener nuestro sistema en una forma isotérmica se empleó el controlador de temperatura (Ver figura 3.5).



Figura 3.3 Potenciostato EPSILON (Software de BASI EPSILON EC ®)



Figura 3.4 Pulidora de electrodos marca MTI CORPORATION



Figura 3.5 Controlador de temperatura Techne Tempette Te-8D

Soluciones

- PdCl_2 1×10^{-3} M
- NH_4Cl 1 M
- Alúmina $0.05 \mu\text{m}$ (Bhueler)
- Agua destilada
- Agua desionizada

Todas las soluciones fueron preparadas utilizando reactivos grado analítico. Se utilizaron dos soluciones de trabajo a $\text{pH}=5$ (Solución ácida “Sistema 1”) y $\text{pH}=8$ (Solución básica “Sistema 2”).

Etapa 3 “Estudio Voltamperométrico”

Por medio de este estudio se determinó la ventana de potencial en la cual fue posible llevar a cabo el proceso de electrocristalización del metal sobre los substratos (CV y HOPG), así como determinar el coeficiente de difusión a diferentes velocidades, la velocidad de nucleación y finalmente el número de sitios activos. Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo los voltamperogramas fueron a las temperaturas mencionadas en el apartado anterior. Ambas soluciones tanto la de pH de 5 como de 8, se efectuaron con un rango de potencial que va desde los 600 hasta los $-1,100$ mV, con velocidades de 10 hasta los 300 mVs^{-1} .

Etapa 4 “Estudio Cronoamperométrico”

Se llevaron a cabo transitorios corriente-tiempo para así poder determinar la cinética de formación de la nueva fase metálica. Las condiciones de temperatura a las que se llevaron a cabo los experimentos fueron de 298, 303, 308 y 313. Para el primer sustrato (CV), con el pH de 8, el intervalo de potencial fue de -600 hasta 0 mV a diferencia del pH de 5 cuyo intervalo va desde los -450 hasta los 0 mV. Para el segundo sustrato (HOPG), con el pH de 5, el intervalo de potencial fue de -300 hasta 0 mV y para el pH de 8 de -500 hasta 0 mV. Ya con los transitorios experimentales obtenidos, se ajustaron a modelos matemáticos no-lineales.

Etapa 5 “Estudio Morfológico”

Las nanoestructuras, dentro de sus características principales presentan un mismo tamaño con propiedades de interés particular. Se empleó la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (Ver figura 3.6) para observar los depósitos obtenidos, una de las ventajas que ofrece esta técnica es la visualización de la morfología de los sólidos, produciendo imágenes tridimensionales de la superficie del objeto [2, 3]. Esta microscopía utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen y reflejarlos en la pantalla [4]. Para llevar a cabo este estudio fue necesario hacer uso de una cinta adhesiva donde previamente mediante la técnica de cronoamperometría fueron llevados a cabo los depósitos.

Respecto a la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales. Debido a esto el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas [5]. El AFM sirve para caracterizar la superficie de muestras sólidas y semisólidas, relativamente planas, obtiene información morfológica en 3D, a partir de imágenes topográficas de las mismas, así como parámetros superficiales tales como valores en Z, rugosidad, tamaño y límites de grano, distribución (homogeneidad). También se emplea en la determinación de propiedades mecánicas de los materiales, tales

como fuerza de atracción, repulsión, viscosidad, elasticidad y dureza [6]. (Ver figura 3.7).

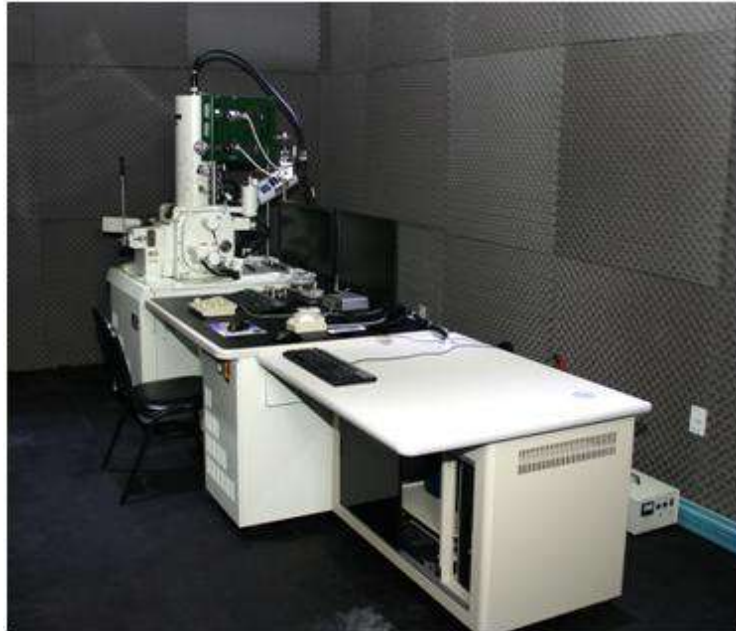


Figura 3.6 Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope. Ubicado en el instituto de Física UNAM.



Figura 3.7 Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica y de Tunelamiento JSPM-4210. Ubicado en el Instituto de Física UNAM.

Referencias

1. Martínez, J.D. (2006); Estudio de varios sistemas electroquímicos: 1, síntesis y caracterización de nanopartículas por vía electroquímica. 2, Oxidación de moléculas orgánicas con un sistema de dos líquidos inmiscibles. TESIS DOCTORAL, Fac. Ciencias, UCV. 2017, enero 03.
2. García, F.J.; Martín, L. (2008); *Plasmones Superficiales*, Investigación y Ciencia: octubre, 9, pp. 66-76. 2017, enero 03.
3. Roldán M.V., Frattini A.L., Sanctis O.A., Pellegrini N.S (2000), *Nanopartículas metálicas con formas diversas*. ANALES AFA. 17, pp. 1830–1158. 2017, enero 03.
4. Reséndiz González M.C. & Castellón-Urbe J. (2005). *Microscopio de Fuerza Atómica.*, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, CIICAP Universidad Autónoma del Estado de Morelos, UAEM Sitio web:
http://www.uaz.edu.mx/cippublicaciones/eninvie2K5/l_1%5CI_2MicroscopioFA.pdf
Septiembre 05, 2016
5. Gómez A. & Figueroa G. (2012). *Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).*, Universidad Autónoma del Estado de México UAEM, Sitio web:
http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=155
Septiembre 05, 2016.

Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis termodinámico de la solución

Para llevar a cabo el análisis de deposición de Pd se estudiaron distintos baños electrolíticos, con la finalidad de identificar cuál es el más favorable para llevar a cabo la síntesis. Para llevar a cabo lo propuesto es necesario el uso de un diagrama que represente el potencial en función del pH, bajo condiciones termodinámicas estándar ($T=25^{\circ}\text{C}$) y que además tome en cuenta los equilibrios electroquímicos así como definir el dominio y estabilidad para el electrolito, el metal y los compuestos relacionados, el gráfico que nos permite conocer lo anterior, es el diagrama de tipo Pourbaix. En la figura 4.1 se muestra el diagrama de Pourbaix del sistema utilizado en el presente trabajo el cual es $10^{-3}\text{ M PdCl}_2 + 1\text{ M NH}_4\text{Cl}$, obtenido a través el software *Hydra-Medussa*®. Las especies químicas predominantes, bajo las condiciones experimentales de trabajo de Pd (II) son $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ y $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ para un pH de 5 y 8 respectivamente.

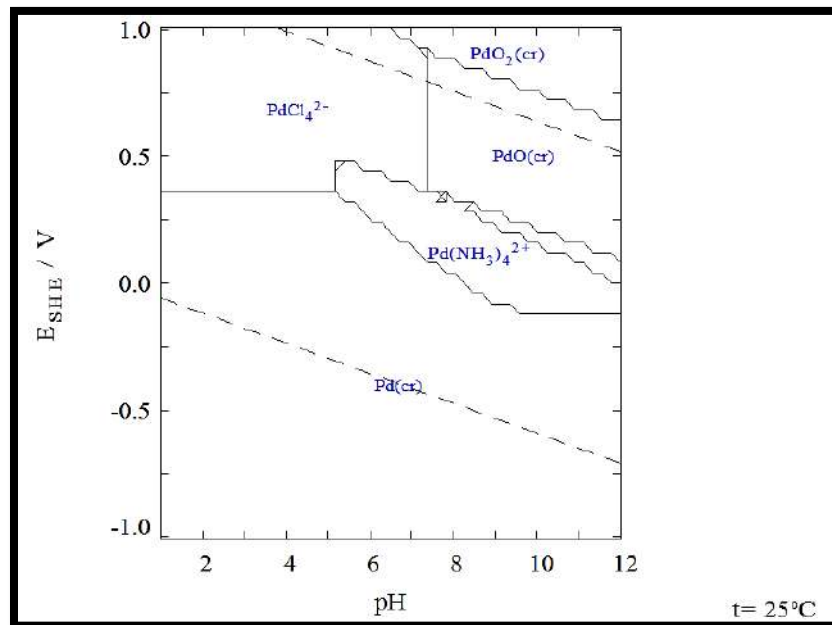


Figura 4.1 Diagrama tipo Pourbaix del sistema Pd (II). $[\text{Cl}^- = 1.00\text{ M}]$ $[\text{Pd}^{2+} = 0.001\text{ M}]$ $[\text{NH}_3 = 1\text{ M}]$

En la tabla 4.1 se reportan los parámetros obtenidos a través del diagrama reportado en la Figura 4.1.

Tabla 4.1 Parámetros obtenidos del diagrama de Pourbaix.

Baño:	Reacción Electroquímica	Potencial de equilibrio teórico	Especie predominante
10 ⁻³ M PdCl ₂ + 1M NH ₄ Cl (pH=5)	$PdCl_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd^0 + 4Cl^-$	157 mV vs <i>AgCl (KCl_{sat})</i>	[PdCl ₄] ²⁻
10 ⁻³ M PdCl ₂ + 1M NH ₄ Cl (pH=8)	$Pd(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd^0 + 4NH_3$	-196.82 mV vs <i>AgCl (KCl_{sat})</i>	[Pd(NH ₃) ₄] ²⁺

4.2 Electrodeposición de Pd sobre CV a pH=8

SISTEMA No. 1.

Substrato	Carbón vítreo (CV)
pH	8
Concentración	0.001 M PdCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl
Reacción electroquímica	$Pd(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd^0 + 4NH_3$

4.2.1 Estudio voltamperométrico



La Figura 4.2 muestra la respuesta voltamperométrica, con una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹, obtenida a partir del sistema #1 a 25°C. El barrido de potencial se inició en la región de corriente nula donde no se observan procesos electroquímicos en la superficie del electrodo (0.6 V). Durante el barrido directo hacia la región catódica, se puede apreciar la formación de un pico A en -0.531 V asociado el inicio del proceso de reducción. Se continúa el barrido en dirección catódica y aproximadamente en -0.9 V se observa el inicio de la disminución de corriente

(E_{crist}), lo cual se debe al proceso de electrocristalización. Continúa el barrido en la región catódica donde se encuentra la presencia de un pico B aproximadamente en el valor de 0.994 V. En -1.1 V (E_c, J_c), se invierte el sentido del barrido hacia la región anódica y se detecta un potencial de cruce (-0.9 V E_{cruce}), mismo que se ha relacionado con un efecto autocatalítico del sistema. El proceso continúa hacia la región anódica, donde se determina un segundo potencial de cruce en 0.688 V (E_{equia}), que puede atribuirse al potencial de equilibrio aparente del sistema Pd/Pd^{2+} . Continuando en esa dirección fue posible observar un pico principal C alrededor de -0.126 V, que se puede asociar con la disolución del paladio electrodepositado durante el barrido directo.

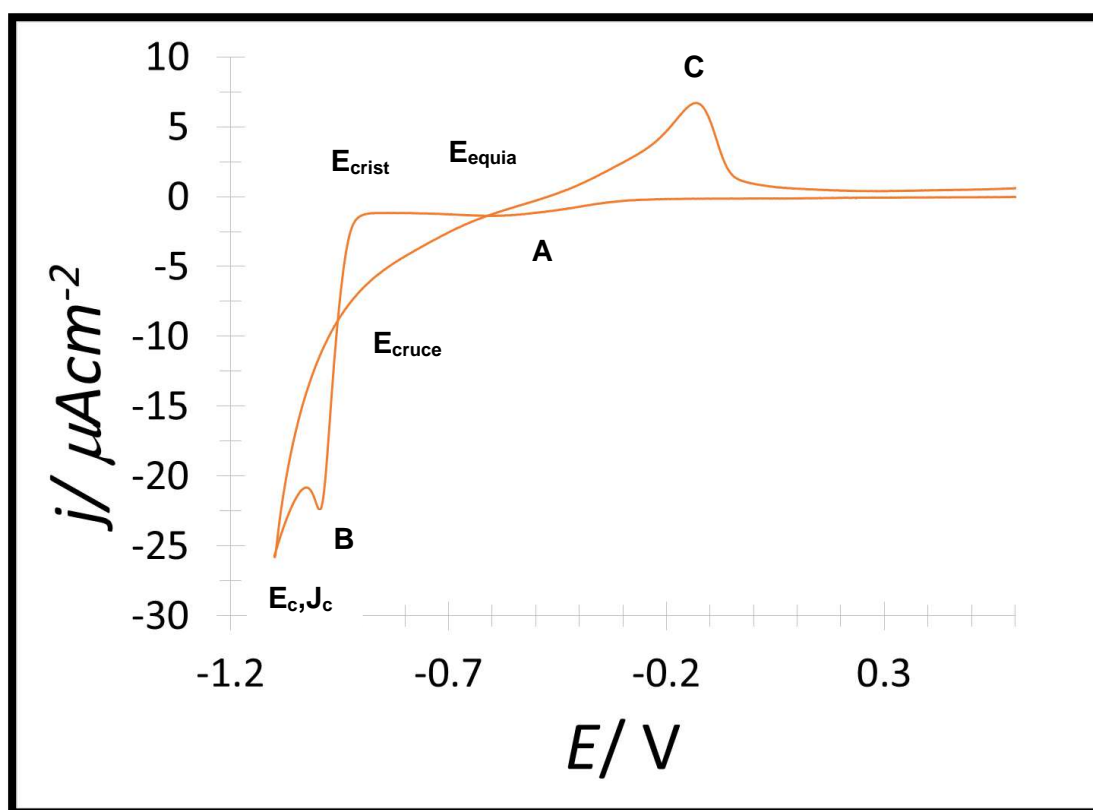


Figura 4.2 Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema CV/0.001 M PdCl_2 +1M NH_4Cl a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . A una temperatura de 25°C. pH=8.

En la figura 4.3 se presenta una comparativa entre el Voltamperograma que solo presenta el electrolito soporte, así como el que contiene la solución con Paladio. Nótese que en la solución con Paladio, debido a su naturaleza electroquímica esta

presenta procesos de reducción y oxidación a diferencia del electrolito soporte donde no se aprecia ningún proceso electroquímico.

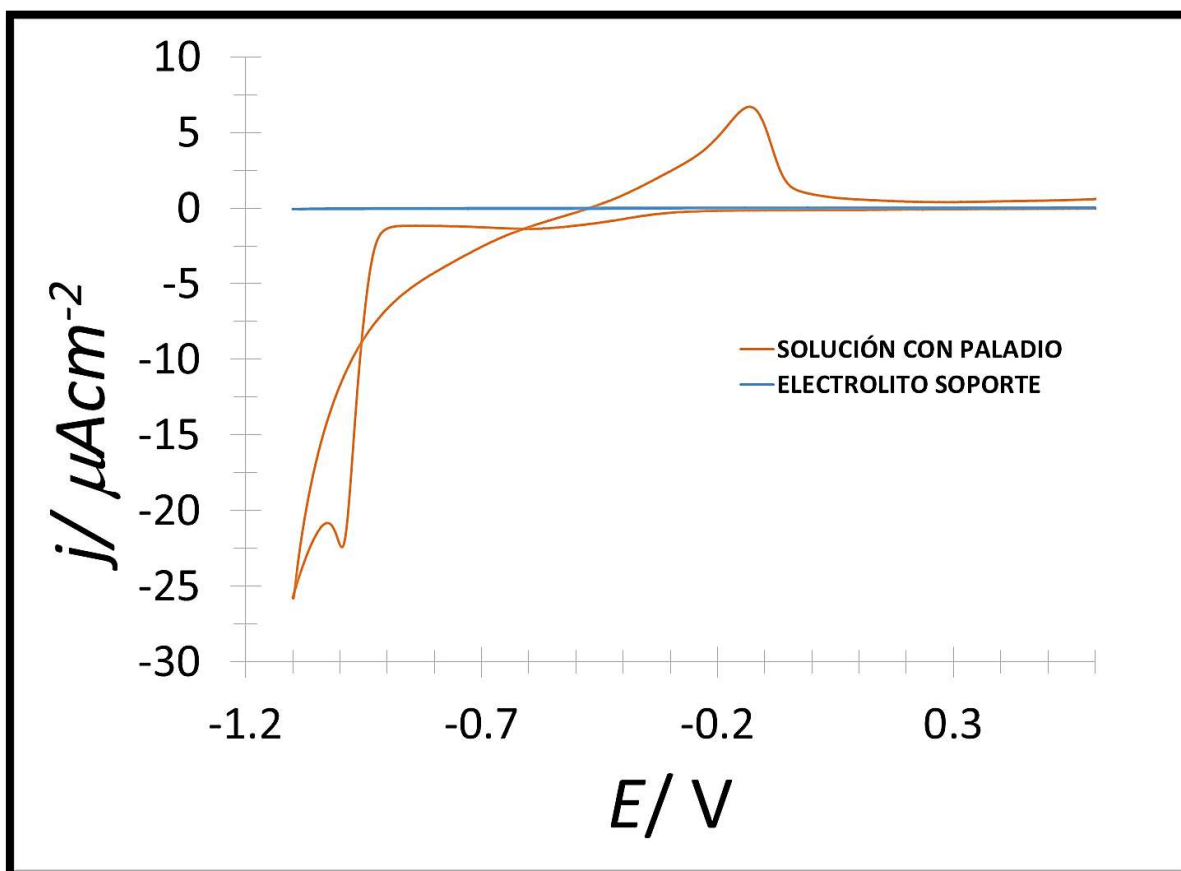


Figura 4.3 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir del sistema número 1, a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . A una temperatura de 25°C . $\text{pH}=8$. Donde en la línea azul se presenta el electrolito soporte NH_4Cl y en la línea naranja la solución con paladio $0.001 \text{ M PdCl}_2+1\text{M NH}_4\text{Cl}$.

En la Figura 4.4 se muestra una comparativa de los distintos voltamperogramas a las temperaturas de estudio previamente establecidas, estos se efectuaron a una velocidad de 300 mVs^{-1} . A partir de estos voltamperogramas es posible notar que conforme existe un incremento en la temperatura, hay un aumento tanto en los picos A y B de la zona catódica como en los C y D de la región anódica, así como el valor de la corriente de pico en ambos cuadrantes tanto anódico como catódico, apreciándose que a 40°C el fenómeno se ve favorecido con una mayor pendiente al inicio del proceso de reducción (E_{crist}). Puede observarse un comportamiento muy

similar respecto al número de picos en toda la familia de voltamperogramas a excepción del primero a 25°C donde hay una mayor cantidad tanto de procesos autocatalíticos como de potenciales de equilibrio, en los análisis posteriores a este proyecto puede corroborarse lo mencionado.

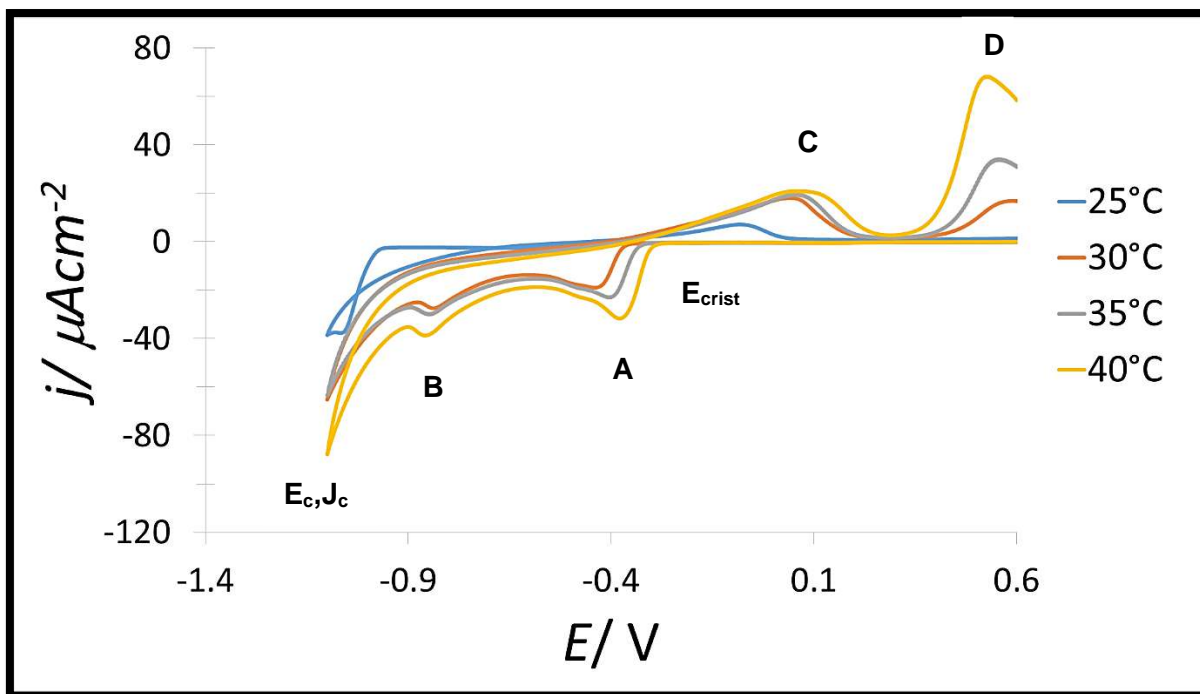


Figura 4.4 Comparación de los distintos voltamperogramas obtenidos a una velocidad de 300 mVs⁻¹ y distintas temperaturas de estudio. Del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl, pH=8.

En las Figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 se muestran los voltamperogramas a distintas velocidades de barrido junto con su correspondiente temperatura de trabajo, en todos los casos, el barrido se inicia en el potencial de corriente nula, alrededor del valor de 0.6 V, continuándose el barrido hacia la región catódica para así posteriormente invertir el barrido aproximadamente en -1.1 V en hacia la región anódica. En la Figura 4.5 tal y como se describió, esta presenta picos asociados al fenómeno autocatalítico del sistema así como el potencial de equilibrio aparente del sistema, pueden estar asociados a que 25°C no existe la espontaneidad suficiente para que se vea favorecida la electrodeposición, como se puede apreciar en las Figuras 4.6, 4.7 y 4.8, se encuentran tanto dos picos en la zona catódica (A y B)

como en la región anódica (C y D), los primeros asociados al inicio de electrocristalización y reducción del Paladio, y los segundos a la disolución del paladio electrodepositado, además de ello estos presentan un valor muy similar respecto al E_p (potencial de pico). Sin embargo, existe un incremento con respecto al i_p (corriente de pico). Puede observarse también que a 40°C se favorece el proceso de reducción o electrocristalización, debido a que mediante el uso del término $\Delta G = -nFE$, es posible determinar la espontaneidad del fenómeno de reducción y es así que a 40, 35 y 30 °C se calculó él ΔG cuyo resultado fue de 57.31, 59.82 y 69.47 kJ, respectivamente, nótese que el valor de 57.31 kJ al ser menor que los anteriores, sugiere que a esta temperatura el fenómeno de electrodeposición se ve más beneficiado.

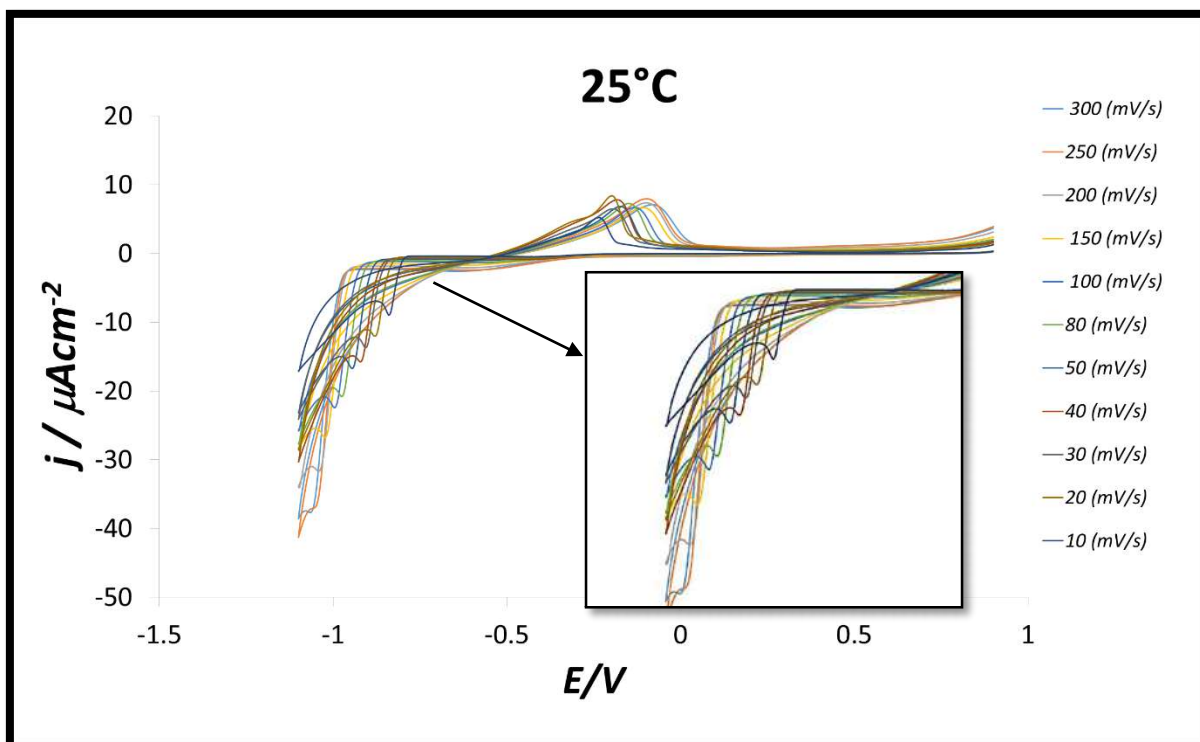


Figura 4.5 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8.

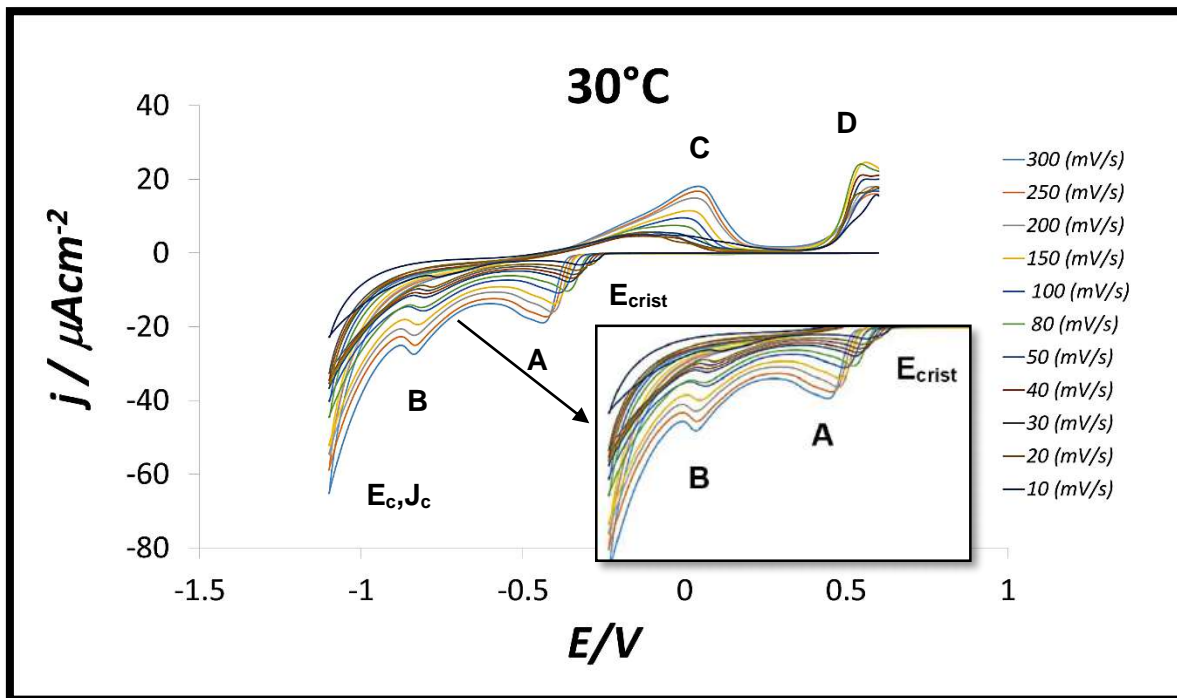


Figura 4.6 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 30°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8.

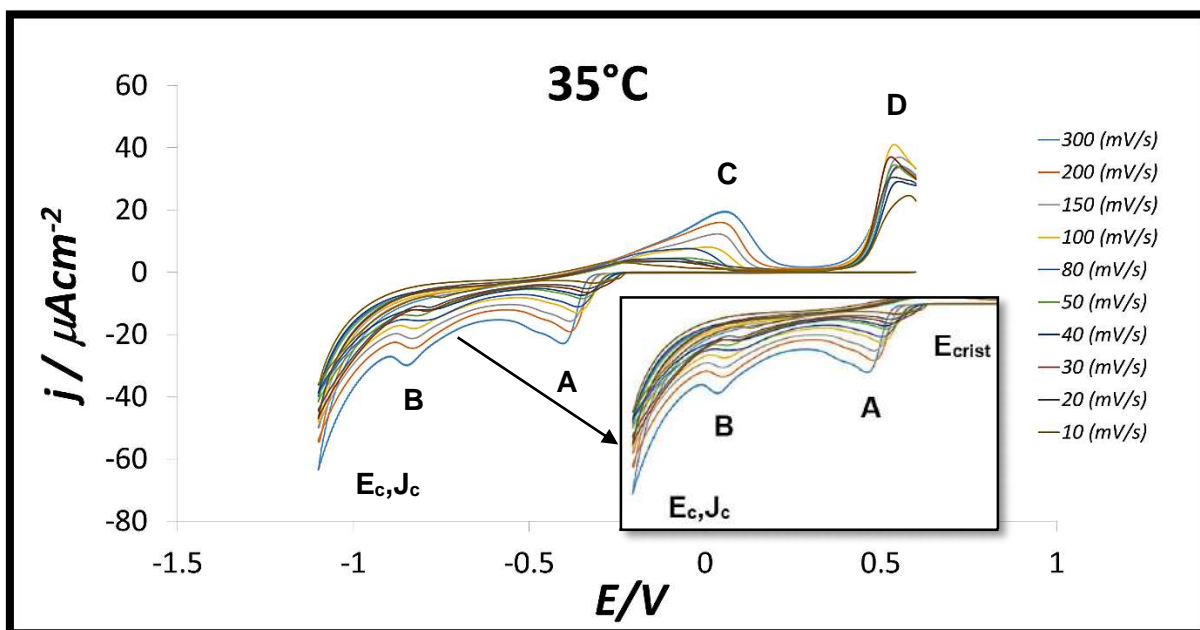


Figura 4.7 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 35°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8.

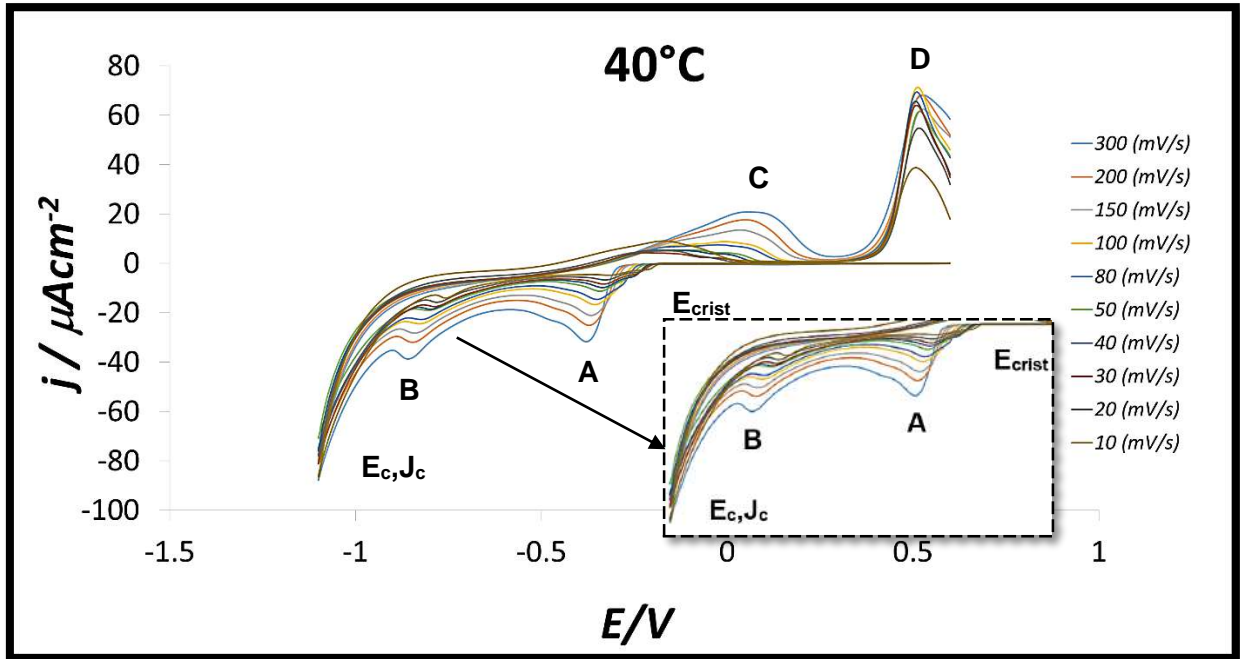


Figura 4.8 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 40°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8.

4.2.2 Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido

Con la intención de determinar el tipo de control cinético del sistema estudiado, es necesario hacer uso de una ecuación que permita establecer una relación directa entre la corriente de pico catódica y la velocidad de barrido a la 1/2, que presente una proporcionalidad entre la corriente de pico i_p y la concentración C_o , además que sea capaz de considerar el comportamiento de productos que no sean solubles, la ecuación que cumple con los requerimientos anteriores es la Ec. de Berzins-Delahay [1] (ver ecuación 4.1).

$$\rightarrow j_p = 367n^{3/2}C_oD^{1/2}v^{1/2} \quad (4.1)$$

Donde:

j_p = Corriente de pico.

A = Área del electrodo (cm^2)

n = número de electrones transferidos durante el proceso electroquímico.

C_o = Concentración del Pd (mol/l)

D = Coeficiente de difusión (cm^2s^{-1})

v = Velocidad de barrido (V/s)

Asimismo se graficó la corriente de pico vs la velocidad de barrido y pudo observarse un comportamiento lineal, lo que sugiere que nuestro sistema se encuentra controlado por la difusión. Ver Figura 4.9 y 4.10 para el pico A y B respectivamente.

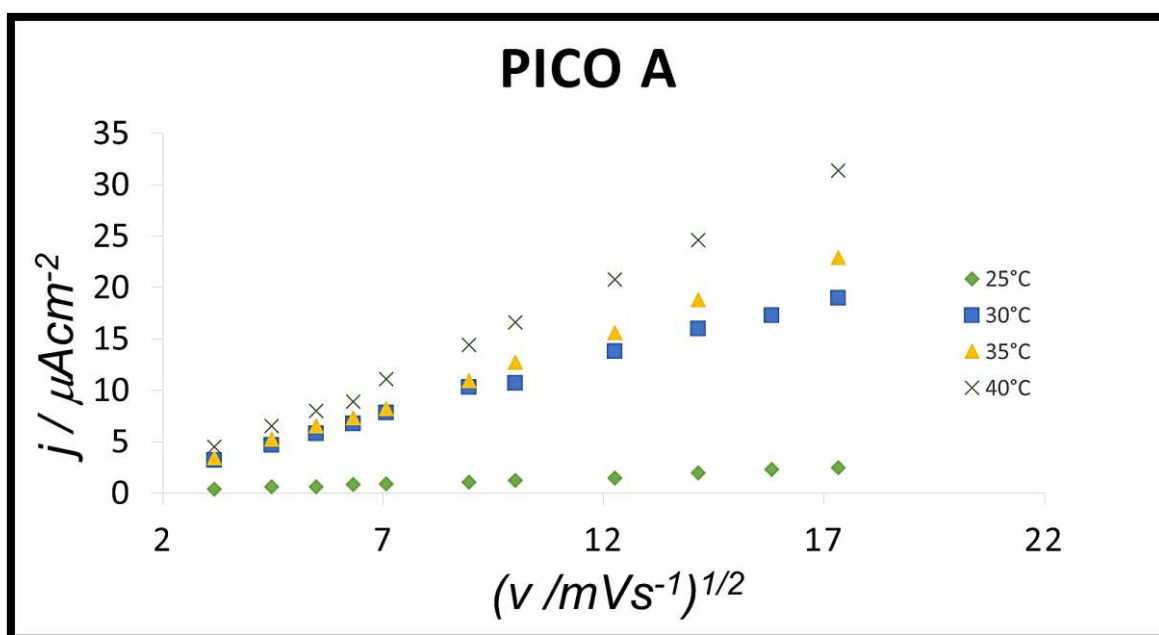


Figura 4.9 Trazado de la corriente de pico A contra $V^{1/2}$ del sistema CV/0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=8.

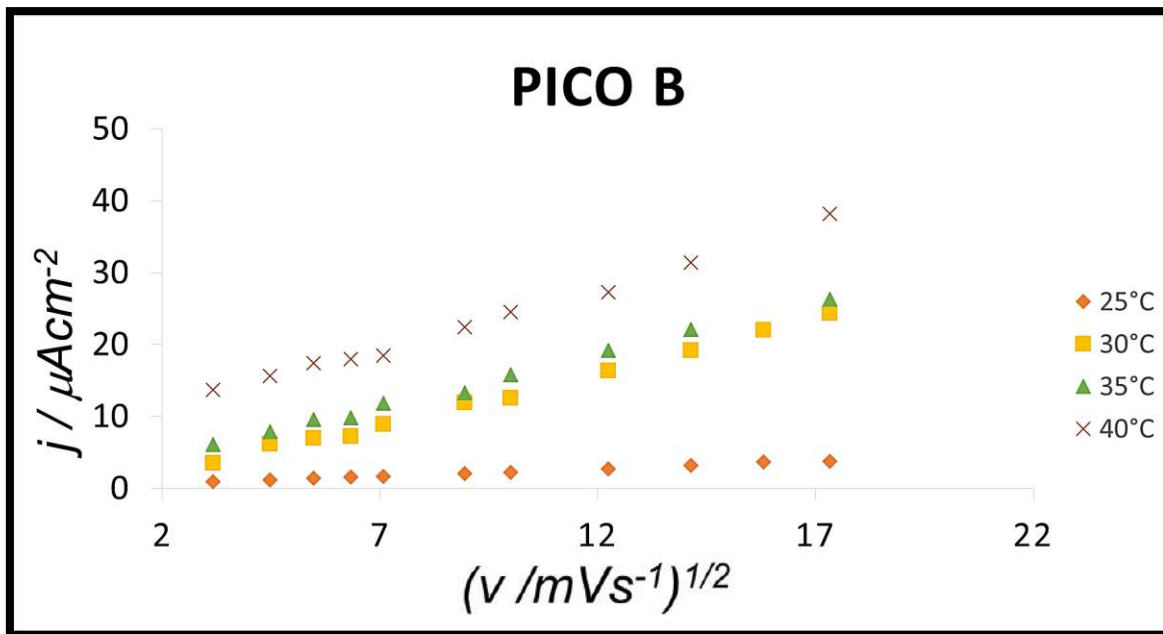


Figura 4.10 Trazado de la corriente de pico B contra $V^{1/2}$ del sistema CV/0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=8.

4.2.3 Estudio cronoamperométrico

Con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema CV/0.001 M PdCl₂+ 1M NH₄Cl, es necesario aplicar un pulso de potencial durante 32 segundos, al sistema suficiente como para causar la reacción electroquímica, es por ello que se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico a diferentes potenciales que permite estudiar la variación de la corriente contra el tiempo, es una técnica comúnmente utilizada para obtener coeficientes difusión, además de estudiar los parámetros cinéticos, las Figuras 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14 muestran los transitorios obtenidos, así como a las temperaturas de estudio que fueron 25, 30, 35 y 40°C respectivamente. En la Figura 4.11, puede apreciarse la presencia de carga de la doble capa ($t < 1$ s) así como el inicio del proceso de cristalización correspondiente al traslape de núcleos ($t > 1$ s), el cual podemos visualizar al momento de la formación de un máximo en cada transitorio. Asimismo el valor de corriente de todos los transitorios permanece casi constante, después de haber finalizado el proceso de cristalización,

lo que sugiere que nuestro proceso electroquímico alcanza un proceso de difusión planar a tiempos grandes ($t \geq 5$ s). También se observa que a menores potenciales se registra una mayor cantidad de corriente lo que se asocia con una mayor cantidad de Paladio electrodepositado.

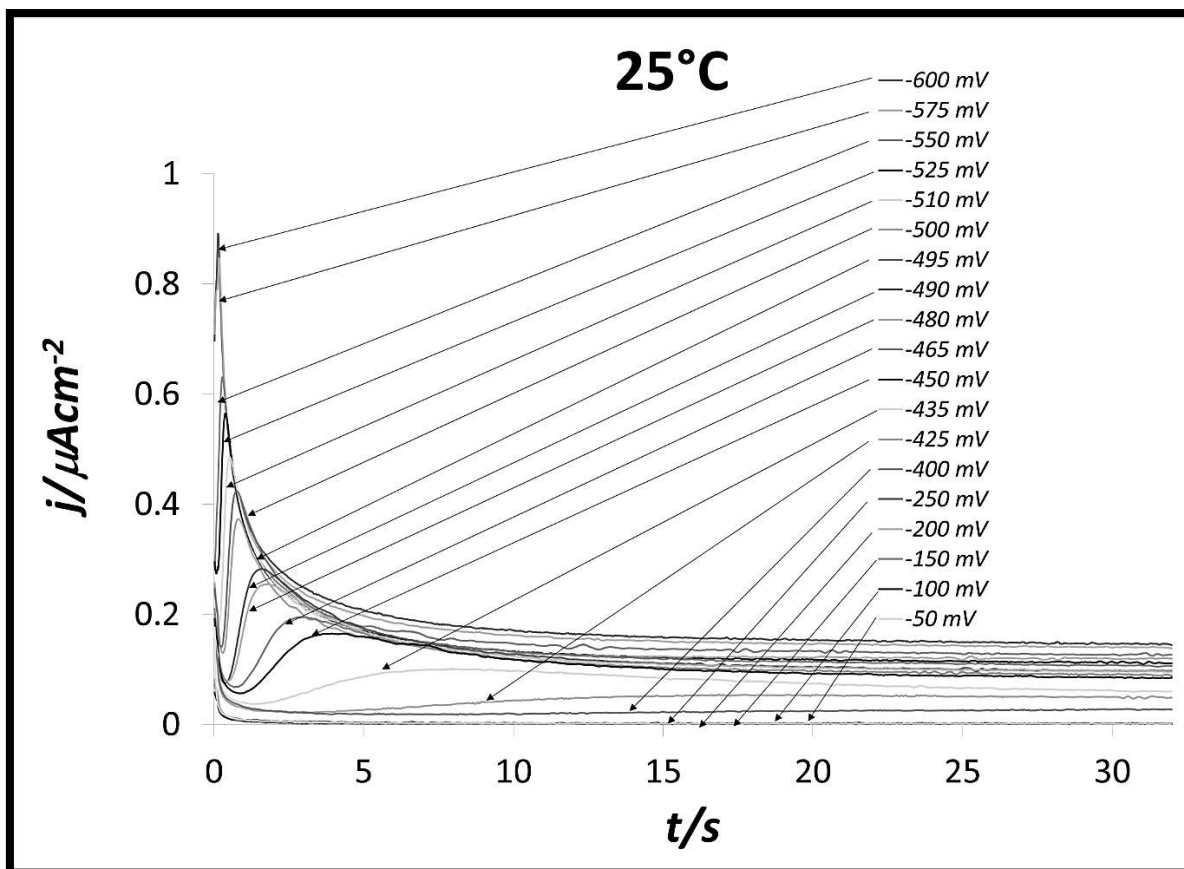


Figura 4.11 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 25°C.

Los transitorios llevados a cabo a las temperaturas de 30, 35 y 40°C (Ver Figuras 4.12, 4.13 y 4.14), presentaron un comportamiento similar al descrito anteriormente. Sin embargo, al llevar a cabo un análisis más exhaustivo, puede observarse en la familia de transitorios que conforme hay un incremento en la temperatura existe una disminución en los tiempos, tenemos el caso del proceso del inicio de nucleación y crecimiento en el que a 40, 35 y 30°C, se inició a un $t \geq 0.03$ s, $t \geq 0.04$ s y finalmente a un $t \geq 0.18$ s, así como el inicio de la difusión planar donde a temperaturas de 40, 35 y 40°C se tienen los siguiente tiempos respectivamente $t \geq 2$ s, $t \geq 3$ s y $t \geq 4$ s, donde claramente a 40°C la cinética es mucho más rápida, debido al incremento de la temperatura en el sistema, lo que ocasiona que el fenómeno de electrodeposición del Paladio se vea favorecido. Esto se puede corroborar mediante los análisis de los voltamperogramas donde nuevamente a 40°C hay una mayor pendiente así como una menor energía libre de Gibbs.

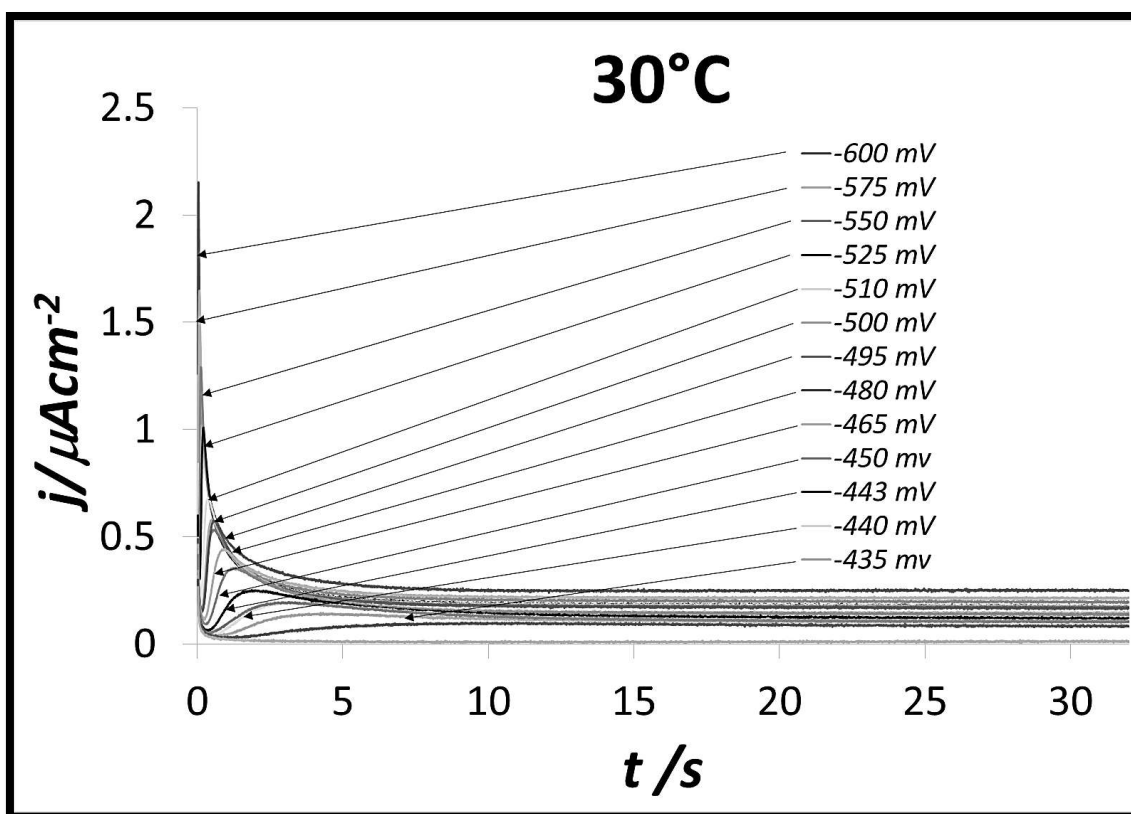


Figura 4.12 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 30°C.

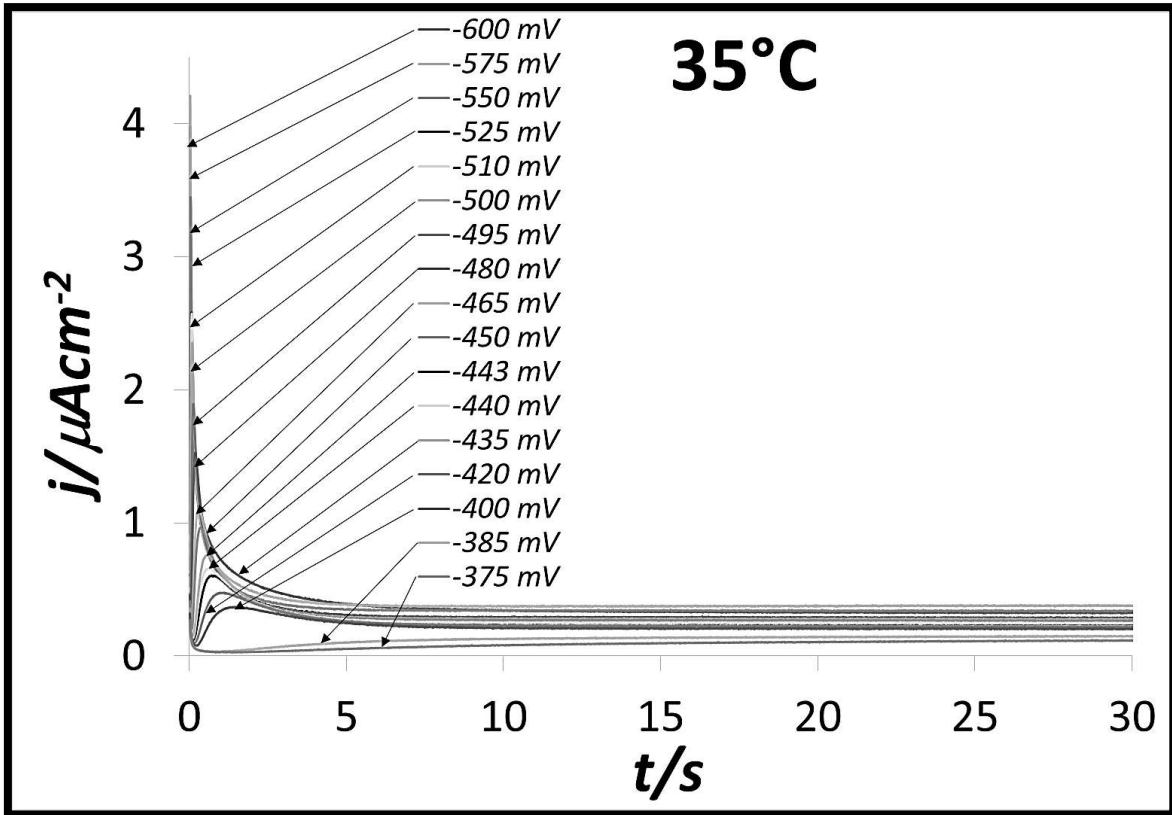


Figura 4.13 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 35°C.

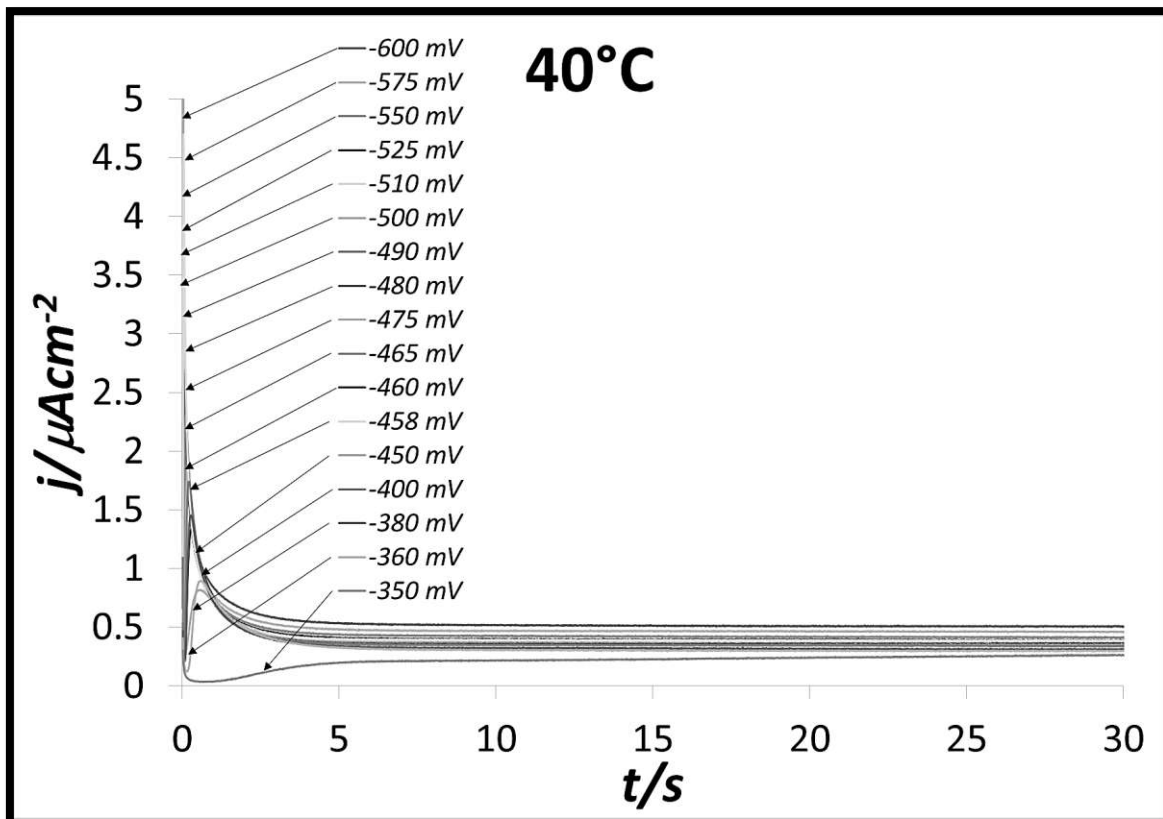


Figura 4.14 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

Además, para comprobar la existencia del Pd en nuestra solución, se llevaron a cabo cronoamperogramas únicamente sobre el electrolito soporte (NH₄Cl). Ver Figura 4.15.

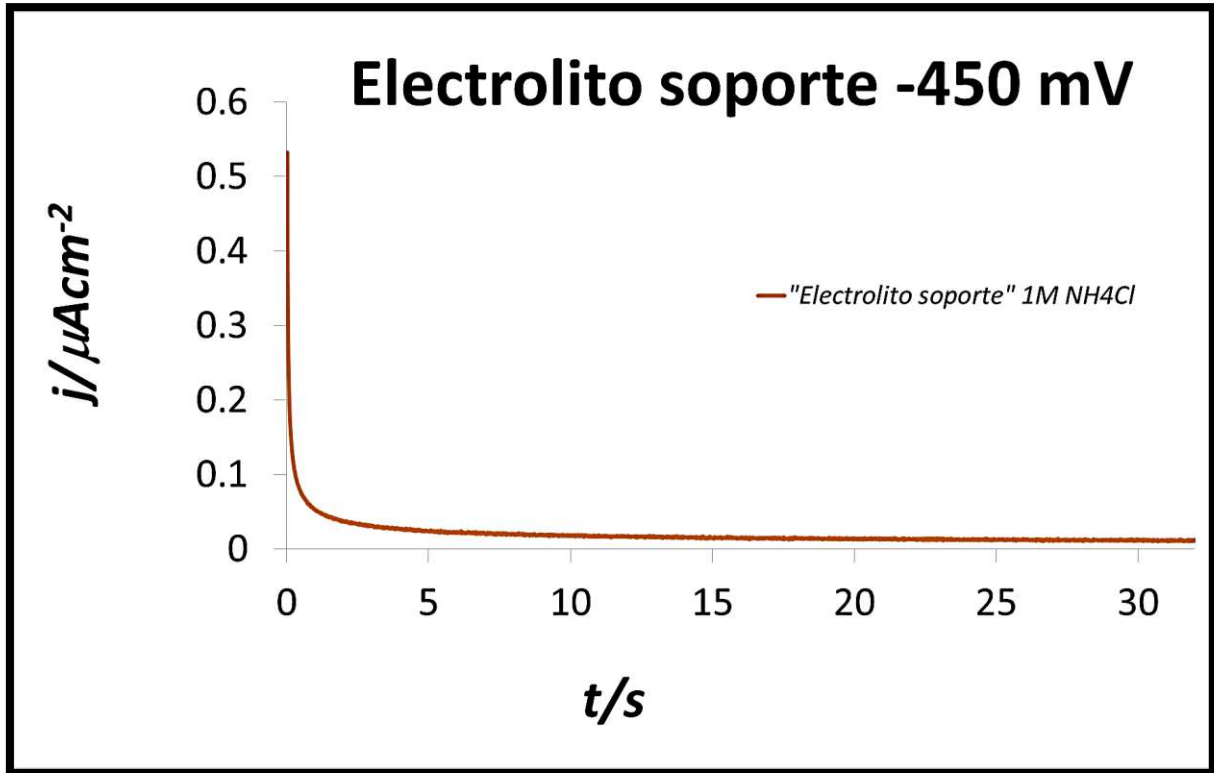


Figura 4.15 Transitorio del electrolito soporte -450 mV del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=8. Temperatura=25°C.

Con la intención de corroborar la presencia de Pd en nuestra solución, se restó la corriente que contiene, 0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl, menos la corriente que únicamente contiene el electrolito soporte (NH₄Cl), obteniéndose la corriente resultante. Ver Figura 4.16. Puede apreciarse en la misma que no hay presencia de la carga de la doble capa, esto se debe a que se está agotando la especie desde el bulk hacia la superficie del electrodo, tanto el electrolito como la solución como la solución con Paladio. Sin embargo, en la corriente resultante se aprecian los fenómenos de inicio del proceso de nucleación así como el traslape de núcleos, los cuales obviamente no se visualizan en el electrolito soporte por la ausencia del Paladio.

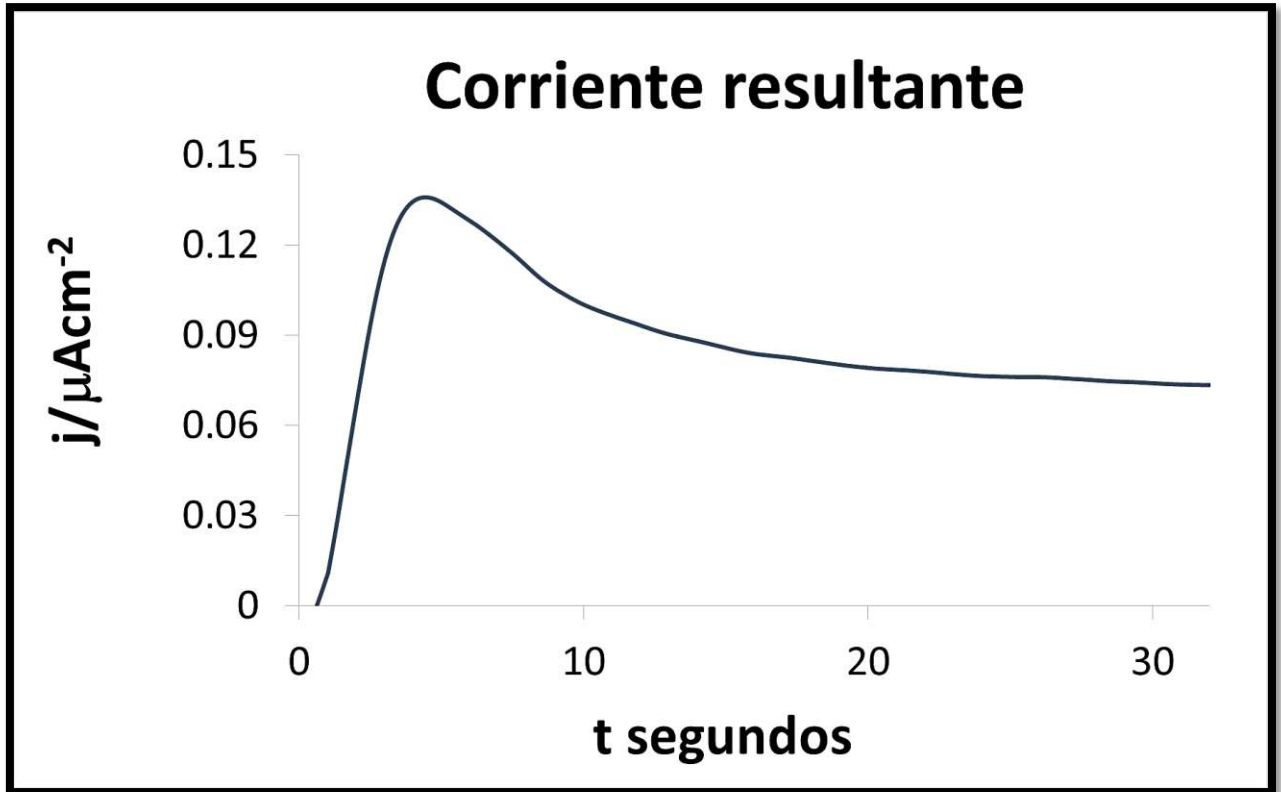


Figura 4.16 Transitorio de la corriente resultante del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=8. Temperatura= 25°C.

Finalmente en la figura 4.17 se juntaron ambos voltamperogramas donde finalmente pueden corroborarse las claras diferencias entre ellos.

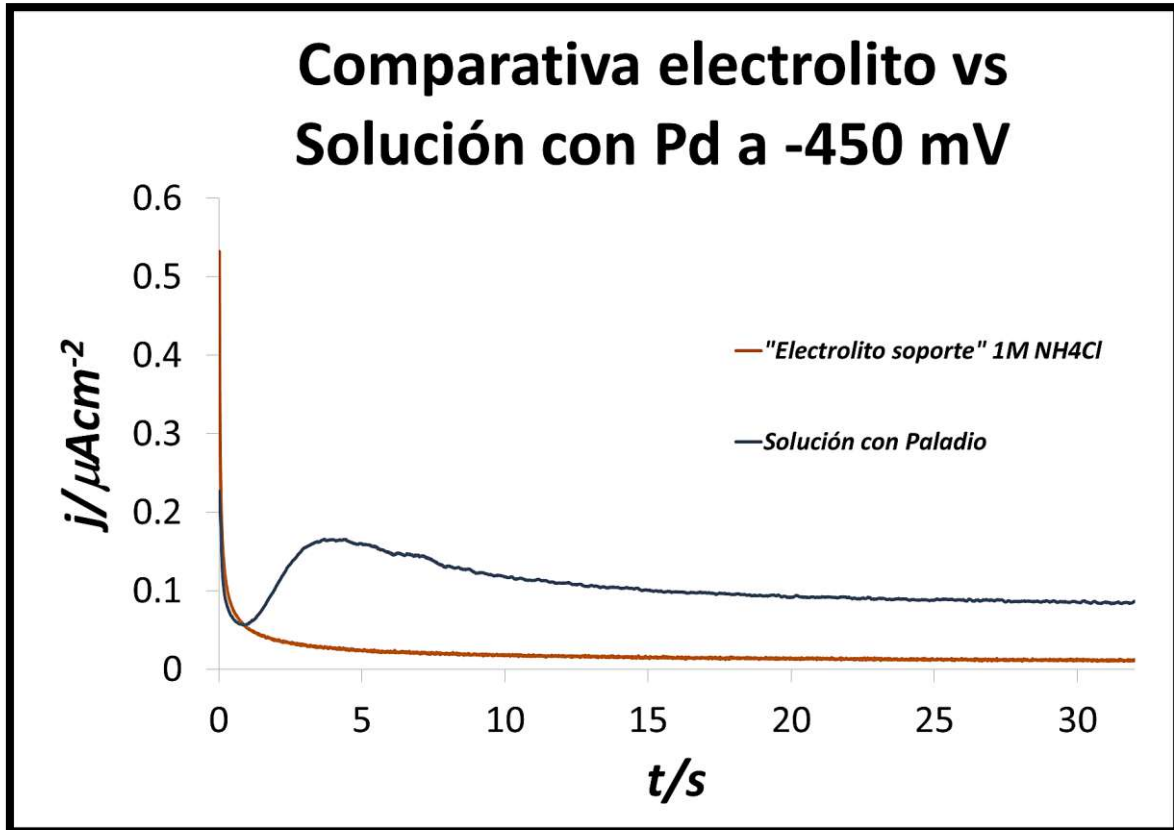


Figura 4.17 Comparativa electrolito soporte vs Solución con Paladio del Sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=8. Temperatura=25°C.

Asimismo se llevó a cabo una comparativa de los distintos transitorios, para poder visualizar la influencia de la temperatura en el sistema. Se puede observar en todos los casos que al alcanzar un valor máximo, la corriente se mantiene constante. Lo que se debe a que se ha llegado a la zona de difusión planar. También se observa que a mayores temperaturas se registra una mayor cantidad de corriente, lo que se asocia a una mayor cantidad de Paladio electrodepositado. Ver figura 4.18.

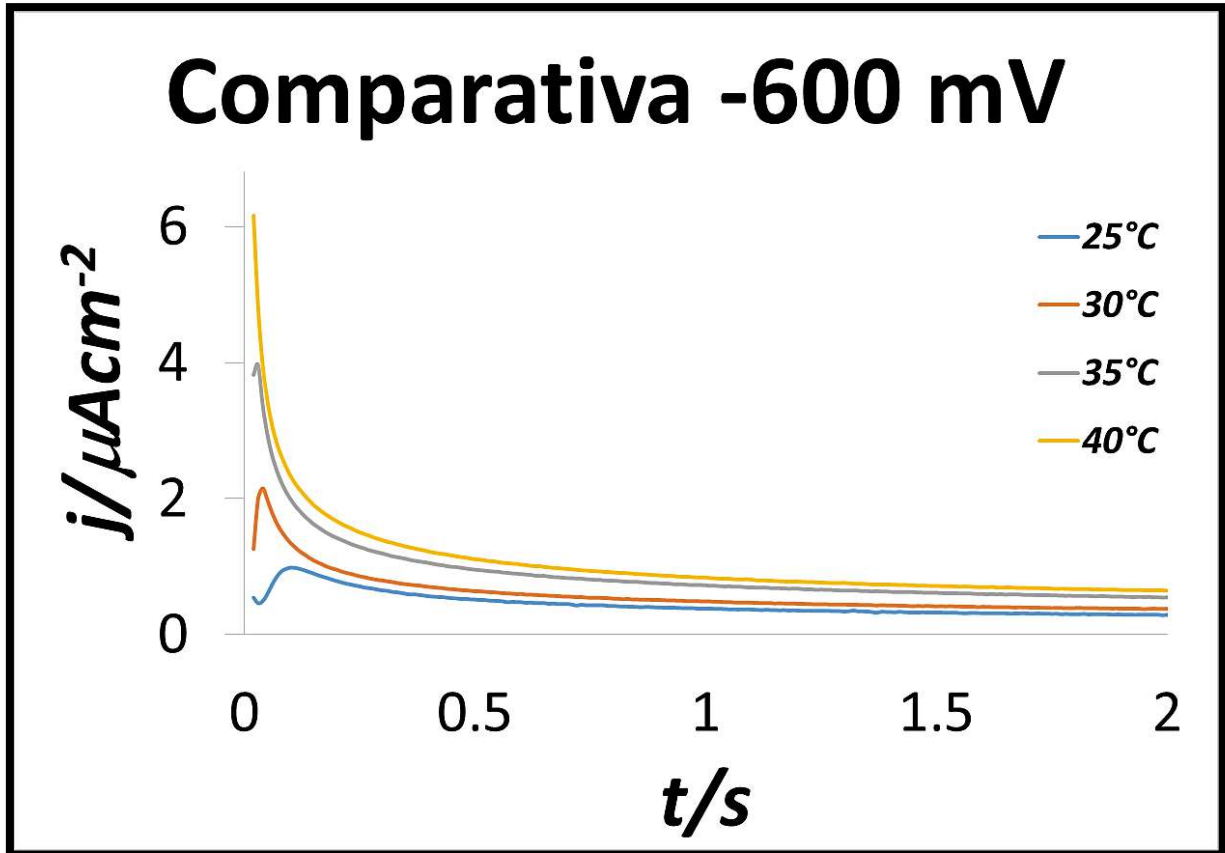


Figura 4.18 Familia de transitorios a -600 mV a las distintas temperaturas de estudio del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=8. Temperatura=25°C.

4.2.4 Estudio cinético

A partir de los transitorios es posible clasificar la nucleación como instantánea o progresiva siguiendo las ecuaciones de Sharifker [2]. Así, los transitorios experimentales de una forma no dimensional de j^2/j_m^2 vs t/t_m se comparan con los que teóricamente se generaron a partir de las ecuaciones instantánea y progresiva. Ecuaciones 4.2 y 4.3 respectivamente.

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.9254\left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad (4.2)$$

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.2254\left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad (4.3)$$

A continuación se muestran y describen los resultados obtenidos a partir del sistema de estudio, haciendo uso de las ecuaciones descritas anteriormente.

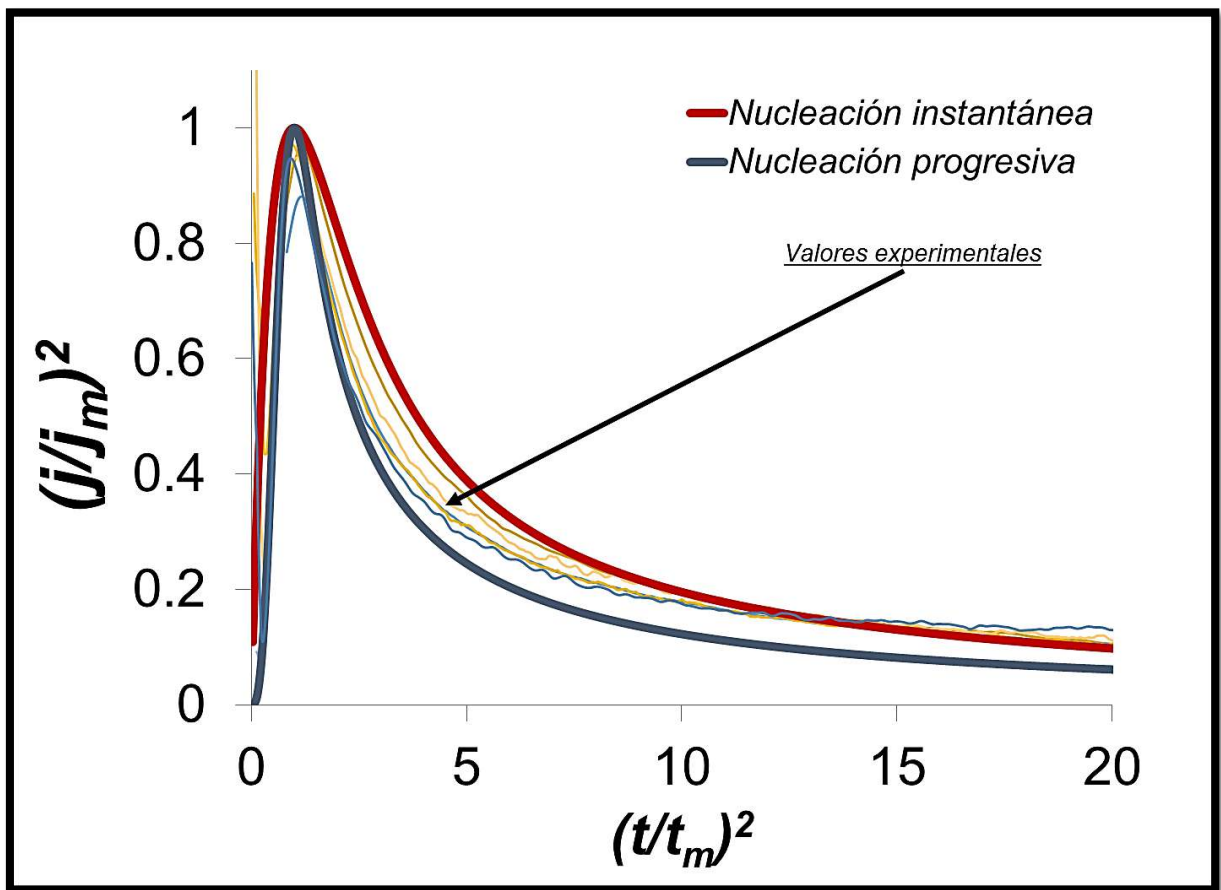


Figura 4.19 Comparativa de los transitorios experimentales como teóricos (Instantánea y Progresiva) del sistema, CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=8.

Nótese que en la figura 4.19 el modelo de nucleación 3D y tomando en cuenta un crecimiento controlado por difusión pudimos apreciar dos casos límite: *nucleación instantánea*, donde todos los núcleos se forman inmediatamente después del escalón de potencial, y *nucleación progresiva*, donde el número de núcleos incrementa a lo largo de todo el proceso de deposición a su vez se obtienen núcleos de diferente tamaño.

La representación de los transitorios experimentales en su forma adimensional permitió visualizar en el gráfico, que después de la formación de un máximo a un $t/t_m > 1$, no existe una tendencia por parte de los valores experimentales hacia una nucleación ya sea del tipo instantánea o progresiva, además existe una desviación de la información experimental en comparación con las curvas teóricas. Este comportamiento puede ser causado por la existencia de un proceso adicional para el proceso de nucleación y crecimiento del paladio [3]. Si se considera que el Paladio es un absorbente de Hidrógeno, es posible considerar que dicho proceso adicional se deba al proceso de reducción de protones. Además las ecuaciones 4.2 y 4.3 tal como se mencionó solo consideran casos límite y funcionan como guías para poder clasificar el proceso.

4.2.5 Ajuste no Lineal

Dentro del estudio cinético, se llevó a cabo un ajuste no lineal utilizando modelos matemáticos para así poder calcular los parámetros termodinámicos, tal es el caso del Número de sitios activos, la velocidad de nucleación y uno de los parámetros muy importantes en este estudio es el coeficiente de difusión.

El primer modelo utilizado fue el de B.R. Sharifker, sin embargo cuando se llevaron a cabo los ajustes, no se obtuvo una buena tendencia por parte de los resultados experimentales, debido a que como se mencionó, el Paladio es un buen absorbente de Hidrógeno, fue por ello que finalmente el modelo matemático utilizado fue el de *Palomar Pardavé et al* [4], donde finalmente se obtuvieron los valores cinéticos correspondientes.

La densidad de corriente viene dada por la ecuación 4.4 y los demás parámetros termodinámicos por las ecuaciones 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9.

$$j(t)_{3D} = \{P_1^* + P_4(t - u)^{-1/2}\}x \left\{ 1 - \exp \left[(t - u) - \frac{1 - \exp(-P_3(t - u))}{P_3} \right] \right\} \quad (4.4)$$

$$k = \frac{8\pi C_0^{1/2}}{\rho} \quad (4.5)$$

- **Número de sitios activos**

$$N_0 = \frac{P_2}{\pi * KD} \quad (4.6)$$

- **Velocidad de nucleación**

$$A = P_3 \quad (4.7)$$

- **Coeficiente de difusión**

$$D = \frac{P_4 \pi^{1/2}}{2FC_0} \quad (4.8)$$

De las ecuaciones anteriores se define N_0 (cm⁻²), como el número de sitios activos de nucleación, A (s⁻¹) es la velocidad de nucleación, D (cm²s⁻¹) es el coeficiente de difusión, F es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹). P_2 , P_3 y P_4 son las constantes obtenidas en el ajuste no lineal, con el uso de Macros, y mediante la función Solver se variaron los valores de los parámetros k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 , A y n para así poder obtener el menor chi-cuadrado posible (la cual se define como $r^2 = \dot{J}_{experimental} - \dot{J}_{teórica}$). En la Figura 4.20 se muestra una captura de pantalla de una plantilla de Excel la cual ejemplifica uno de los tantos ajustes llevados a cabo.

En el **ANEXO** podrán encontrarse todos los valores obtenidos de todos los sistemas en forma tabular.

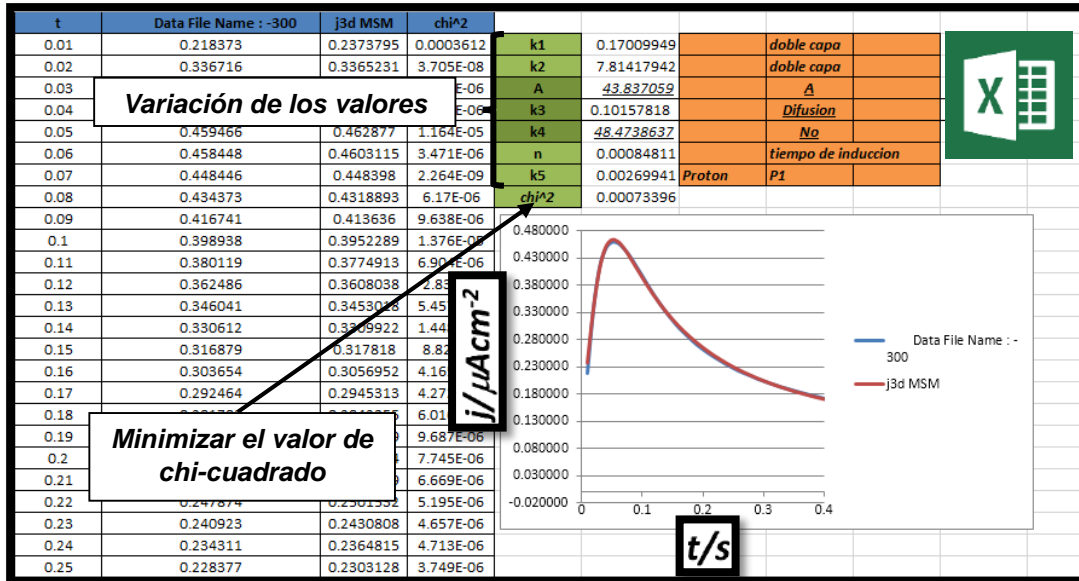


Figura 4.20 Plantilla de Excel que ejemplifica uno de los ajustes realizados.

Para poder tener una mayor visualización del comportamiento de los parámetros cinéticos de todos los ajustes obtenidos a través del sustrato Carbón Vítreo, se graficó la velocidad de nucleación, el número de sitios activos y el coeficiente de difusión con respecto al potencial (Ver figuras 4.21, 4.22, 4.23 respectivamente) de algunos de los datos obtenidos durante el Ajuste no Lineal.

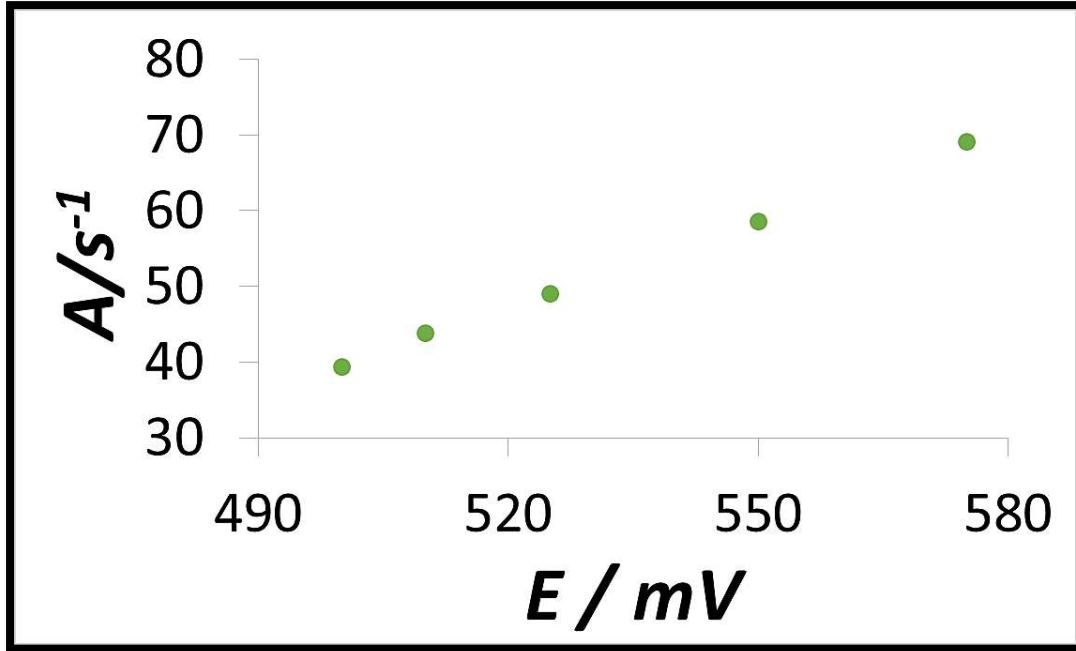


Figura 4.21 Gráfico que representa la tendencia de la velocidad de nucleación con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular **Anexo 1**.

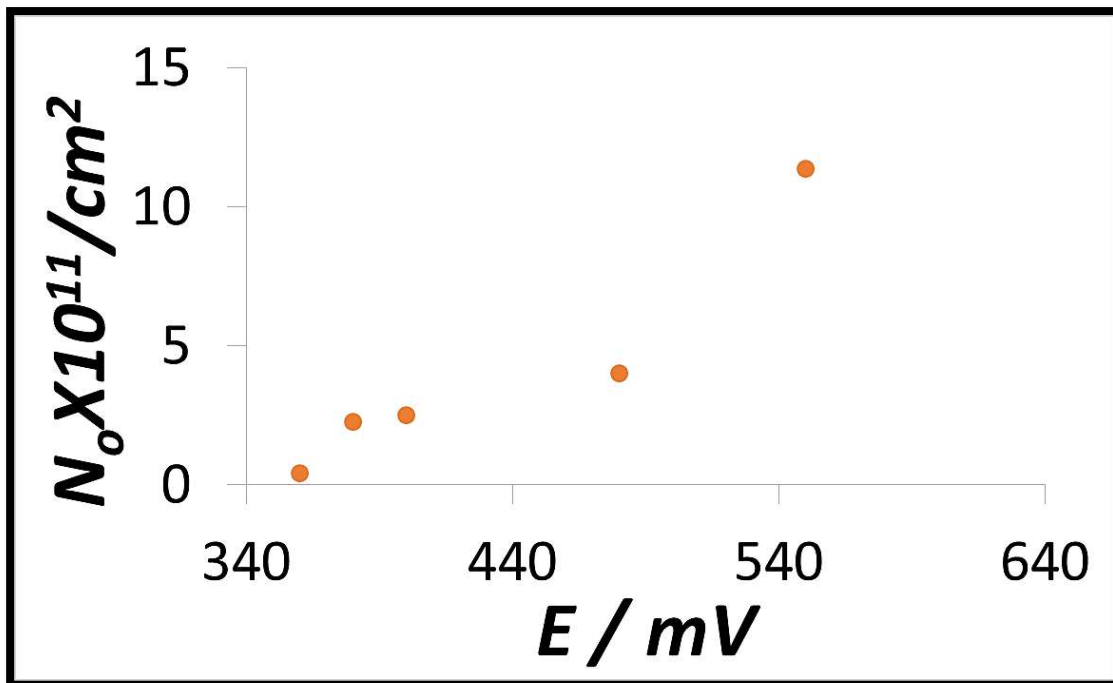


Figura 4.22 Gráfico que representa la tendencia del número de sitios activos con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular **Anexo 4**.

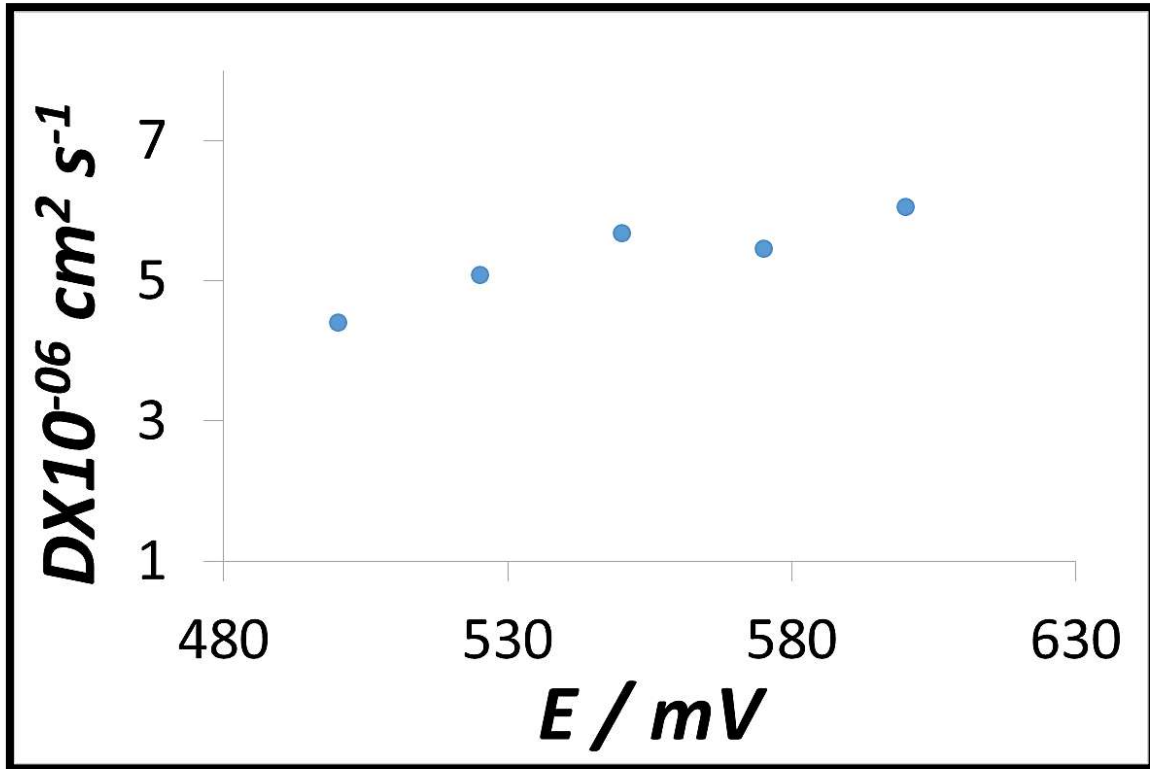


Figura 4.23 Gráfico que representa la tendencia del coeficiente de difusión con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular **Anexo 1**.

Note que en las Figuras 4.21 y 4.22 se tiene un incremento con respecto al potencial debido a la importancia que tiene la temperatura con respecto al sistema, lo que ocasionaría el aumento de la velocidad de nucleación (A) así como el número de sitios activos en la superficie de nuestro electrodo (N_0), a diferencia del coeficiente de difusión que se aprecia en la figura 4.23, el cual se mantiene constante con respecto a la variación del potencial (Ver Anexos 1, 2, 3 y 4).

Las Figuras 4.24 y 4.25 ejemplifican algunos de los ajustes no lineales llevados a cabo, nótese que tanto los valores experimentales como los valores teóricos, son muy semejantes.

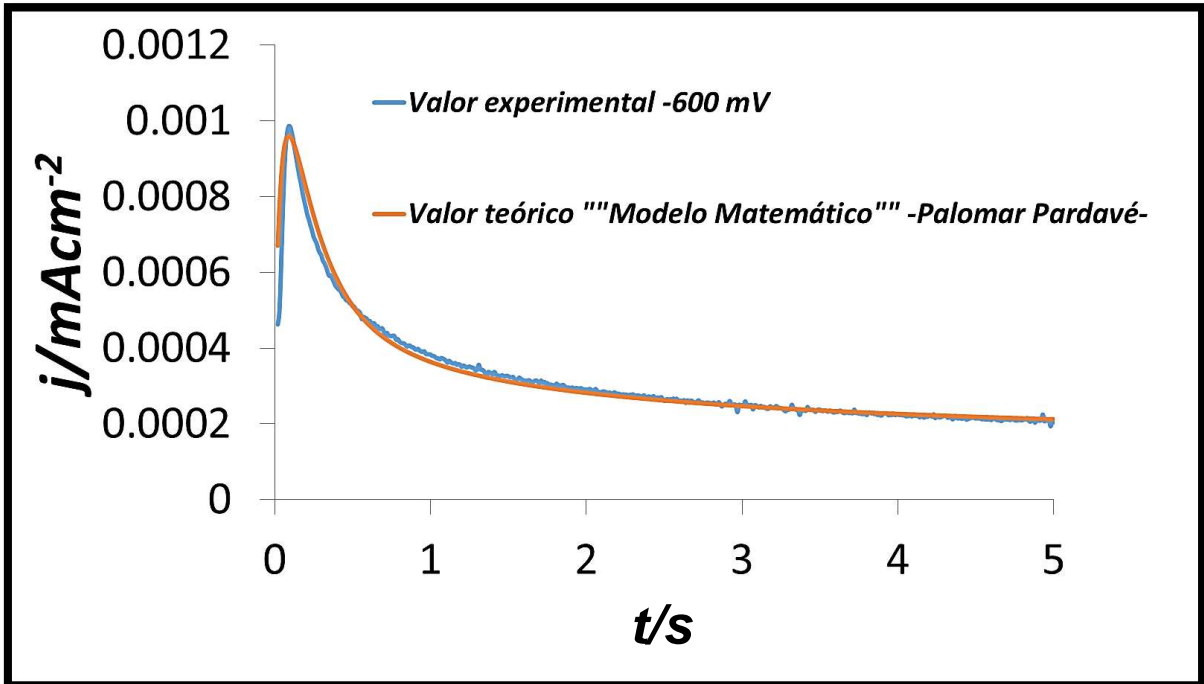


Figura 4.24 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C -600 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

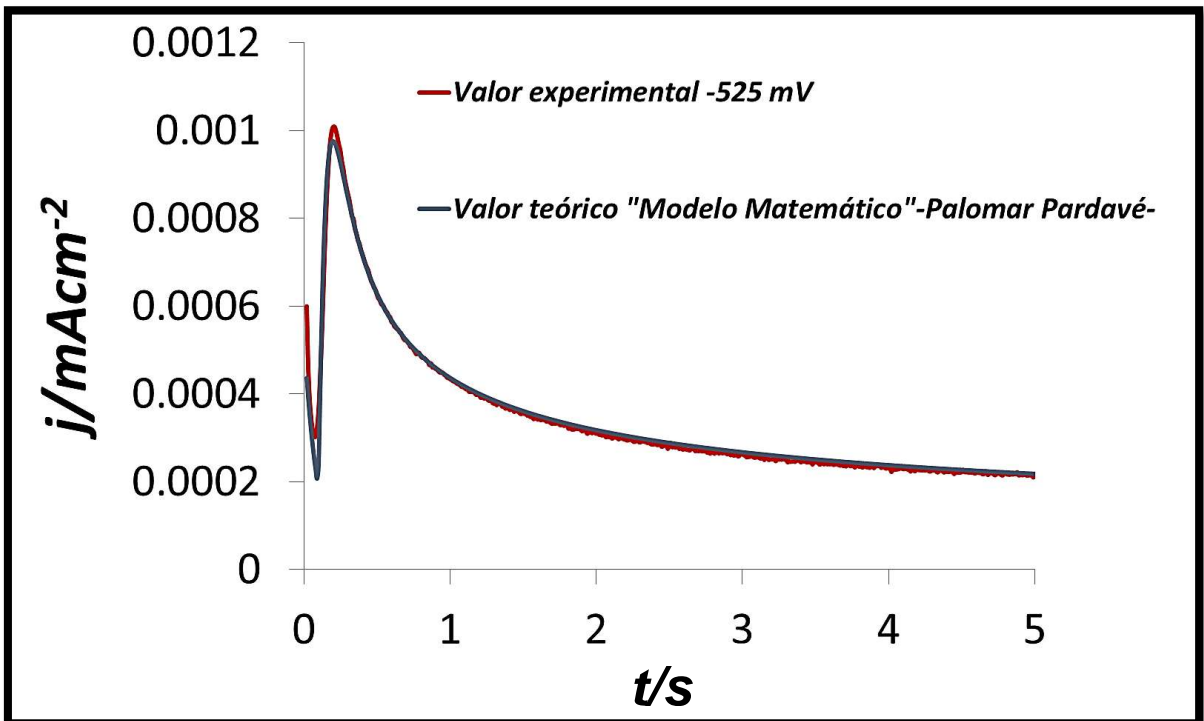


Figura 4.25 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 30°C -525 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

4.2.6 Cálculo de la Entalpía de Activación

La Entalpía de Activación es prácticamente igual a la energía de activación (la energía cinética mínima que los reactivos deben tener para poder dar lugar a los productos, según la interpretación convencional de los parámetros de Arrhenius) [5].

Para nuestro estudio en particular, la entalpía de activación se define como la energía mínima que necesita un sistema electroquímico para poder iniciar el proceso de electrodeposición. La ecuación para poder calcularla es la siguiente:

$$\ln D = \frac{-\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad (4.9)$$

Dónde:

$\Delta H_a =$ Entalpía de Activación

$T =$ Temperatura del sistema

$R =$ Constante universal de los gases $8.31441 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol K}$

Haciendo uso de la ecuación 4.9, se calculó la Entalpía de activación de cada uno de los sistemas de estudio. A continuación se describen los resultados obtenidos en cada uno de ellos.

Primeramente se toman los coeficientes de difusión promedio obtenidos en el Ajuste no Lineal, de cada una de las temperaturas de estudio. Posteriormente se aplican logaritmo al coeficiente de difusión y 1 sobre T. Una vez obtenidos los valores, se procede a graficar $\ln D$ vs T^{-1} . Donde finalmente a la gráfica obtenida se aplica una regresión lineal. Ver Figura 4.26.

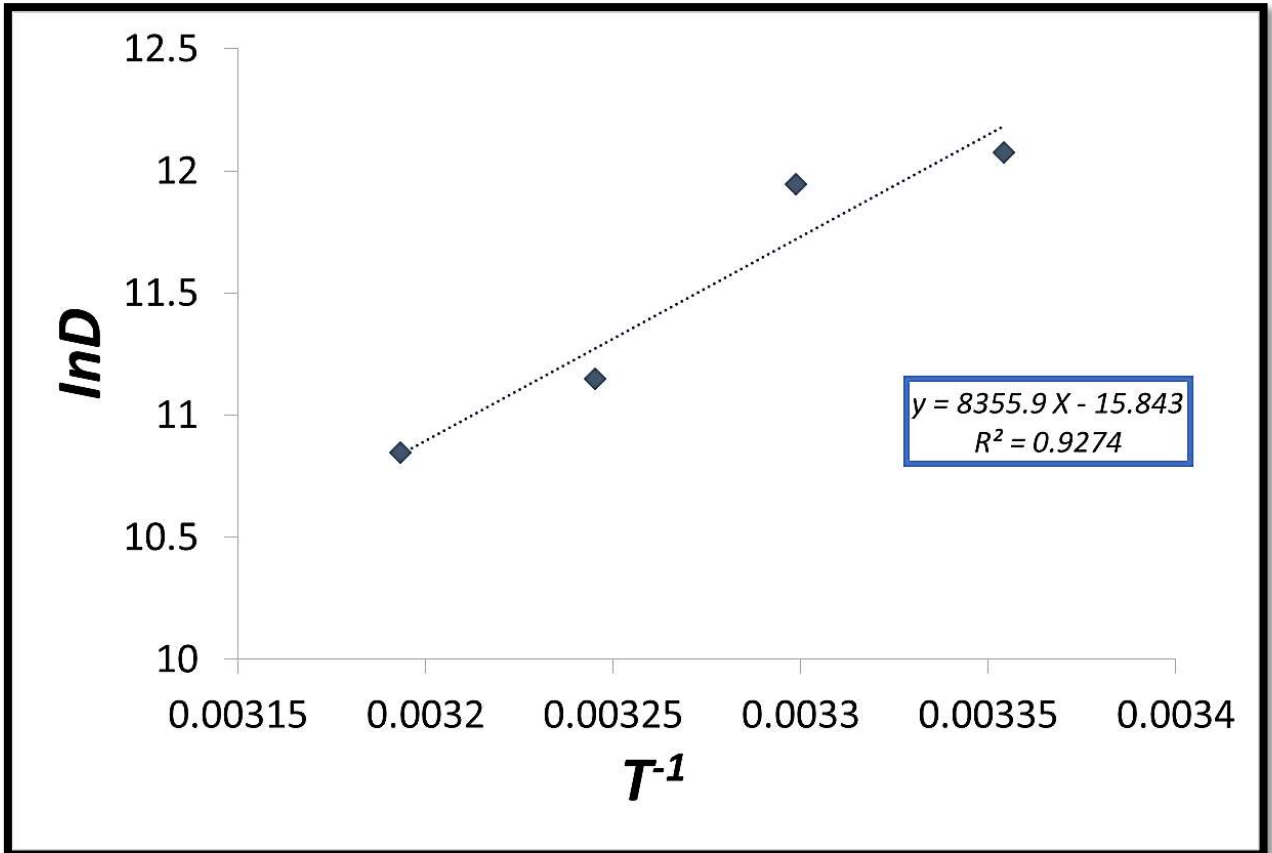



Figura 4.26 Trazado de $\ln D$ vs T^{-1} y su correspondiente ecuación de la recta y regresión lineal.

Despejando el valor de Entalpía de activación para el proceso en la solución básica es:

 $\Delta H_a = -15.09 \text{ kJ/mol}$

Teniendo un valor negativo, se tiene que la energía de activación es espontánea. Habrá que analizar los demás sistemas para visualizar las posibles diferencias entre ellos.

4.3 Electrodeposición de Pd sobre CV a pH=5

SISTEMA No. 2.

Substrato	Carbón vítreo (CV)
pH	5
Concentración	0.001 M PdCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl
Reacción electroquímica	$PdCl_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd^0 + 4Cl^-$

4.3.1 Estudio voltamperométrico



La figura 4.27 muestra la respuesta de un Voltamperograma cíclico, con una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹, obtenida a partir del sistema CV/0.001 PdCl₂ + 1M NH₄Cl a 25°C. El barrido de potencial se inició en el potencial de corriente nula donde no se observaron procesos electroquímicos (0.6 V). Al continuar el barrido hacia la región catódica se puede observar en -0.277 V el inicio del proceso de cristalización del Pd (E_{crist}). Aproximadamente en el valor de -0.342 V (pico A) se puede observar la formación de un pico de corriente asociado al inicio de formación de núcleos de Pd. También se aprecia la formación de otro máximo con un valor de -0.601 V (pico B), asociado a la formación de un electrodeposición de Paladio.

El barrido de potencial se invirtió hacia la zona anódica en -1.1 V (E_c, J_c), donde se aprecian dos máximos asociados a la disolución del Pd electrodepositado durante el barrido directo. Estos picos anódicos se observaron en -0.056 V (pico C) y 0.503 (pico D).

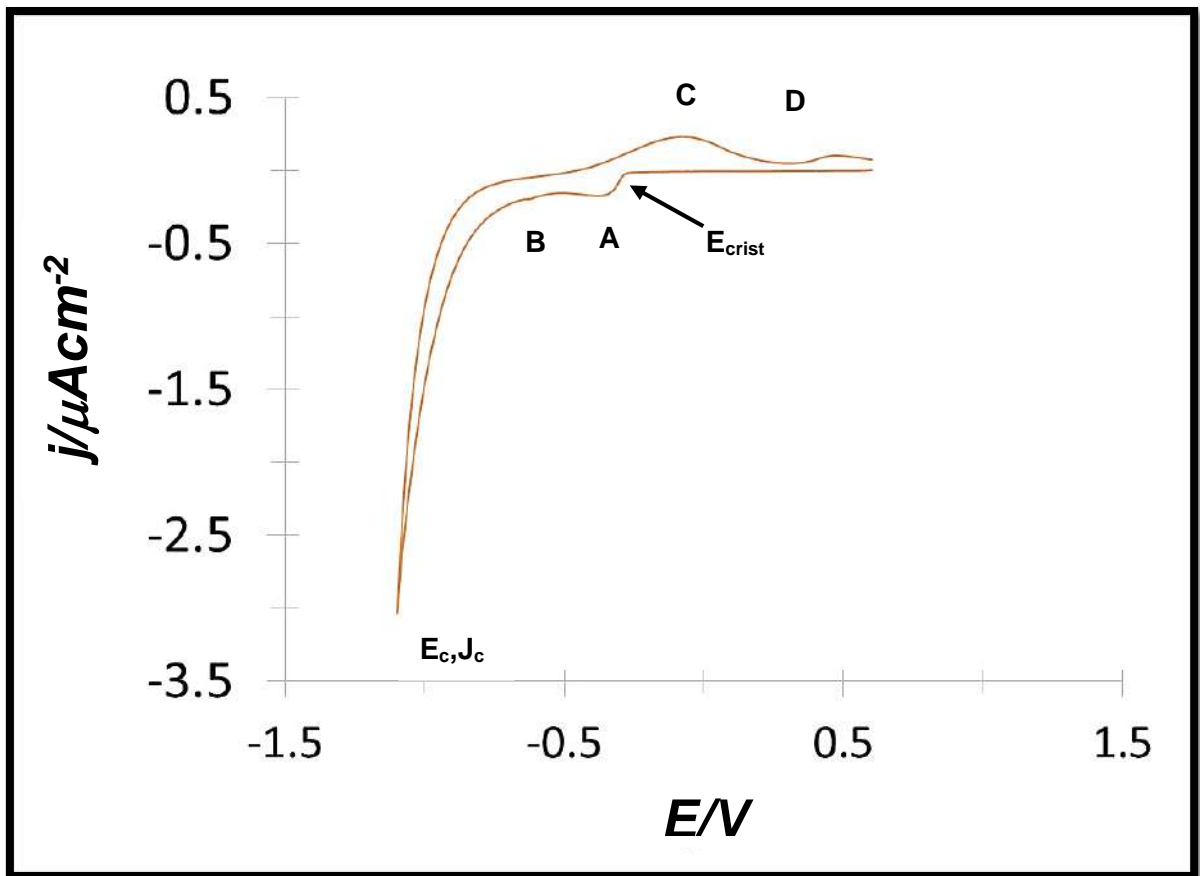


Figura 4.27 Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema CV/0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹. A una temperatura de 25°C. pH=5.

De la misma manera en la Figura 4.28 se hizo una comparativa tanto del electrolito soporte como de la solución que contiene el Pd.

Así mismo, en la Figura 4.29 se estableció un gráfico comparativo para poder visualizar la influencia de la temperatura en cada uno de los voltamperogramas, estos se efectuaron a una velocidad de barrido de 300 mVs⁻¹.

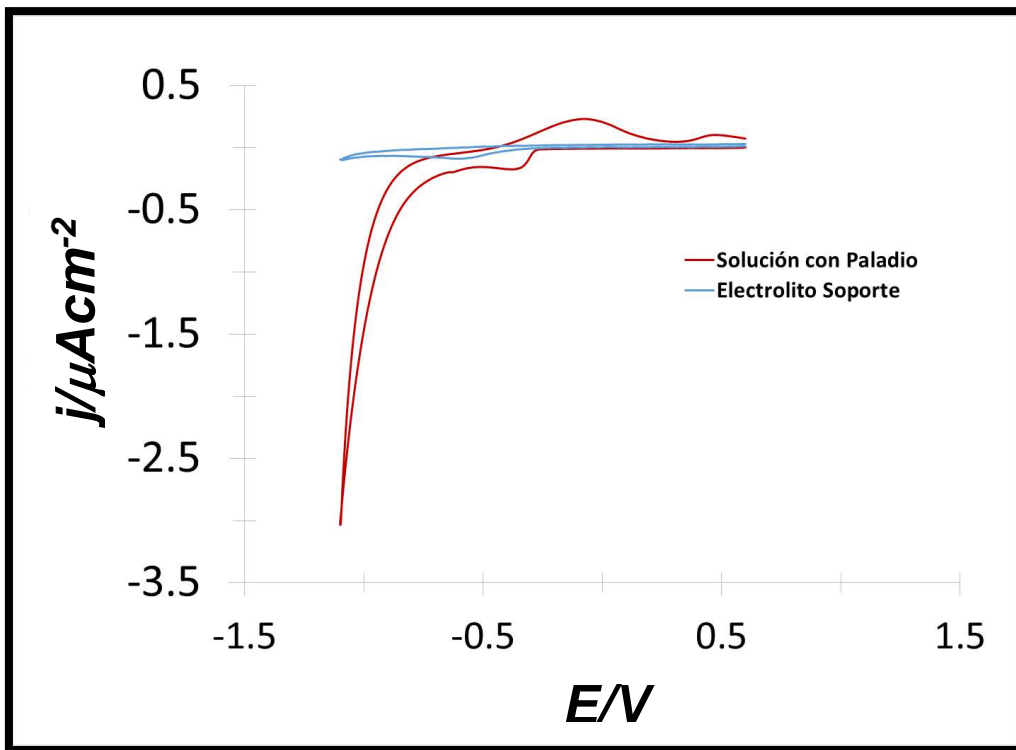


Figura 4.28 Comparación del sistema con Pd y únicamente el Electrolito soporte. Ambos a una velocidad de 100 mVs⁻¹. A una temperatura de 25°C. pH=5.

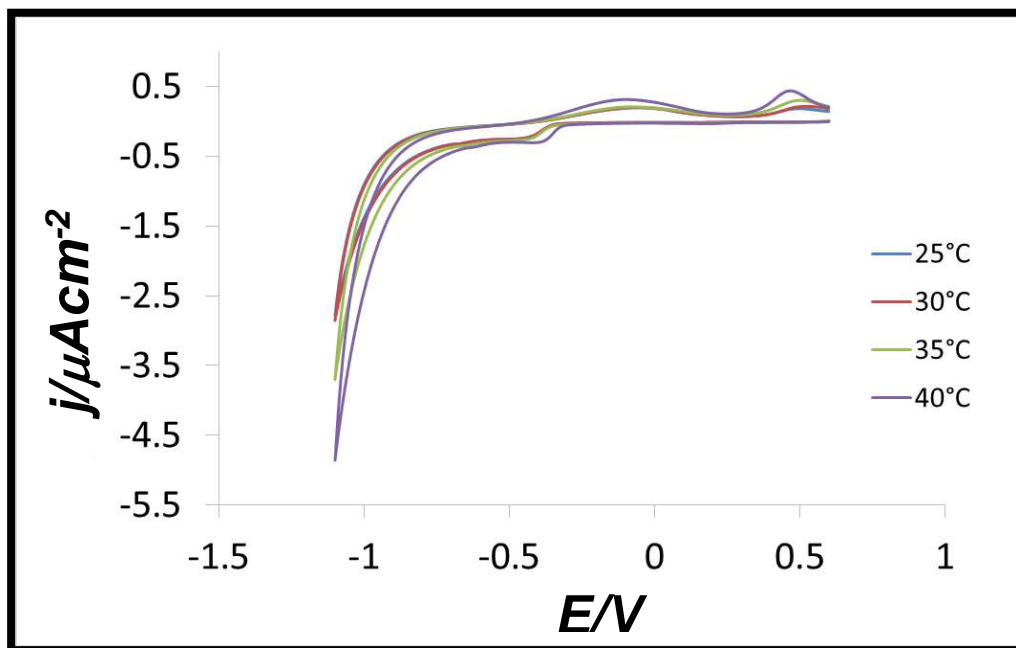


Figura 4.29 Comparación de los distintos voltamperogramas obtenidos a una velocidad de 300 mVs⁻¹ con sus respectivas temperaturas de estudio. Del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

En las Figuras 4.30, 4.31, 4.32 y 4.33 se muestran los distintos voltamperogramas a distintas velocidades de barrido así como su correspondiente temperatura del sistema, en todos los casos el barrido se inicia en la región de corriente nula, alrededor del valor de 0.6 V, continuándose el barrido hacia la región catódica para así posteriormente invertir el valor aproximadamente en -1.1 V hacia la región anódica. Como se puede apreciar en ellas existen ciertas similitudes, en todas se encuentran tanto dos picos en la zona catódica (A y B), mismos que se encuentran asociados al inicio de la electrocristalización, así como picos en la región anódica (C y D), los cuales se encuentran coligados al proceso de disolución del Paladio. El valor del potencial en todos los picos se mantiene constante en todas las temperaturas, pero no así el valor de la corriente de pico donde hay tanto una disminución en la zona catódica como un aumento en la anódica, dada la influencia de la temperatura (Ver Figura 4.29). Nuevamente a 40°C se ve favorecido el proceso de reducción o electrocristalización, debido a que mediante la expresión de la Energía Libre de Gibbs, es posible determinar la espontaneidad del fenómeno de reducción y es así que a 40, 35, 30 y 25 °C se calculó el ΔG cuyo resultado fue de 59.04, 61.75, 73.32 y 75.25 kJ, respectivamente, nótese que el valor de 57.31 kJ es menor que el de las demás temperaturas.

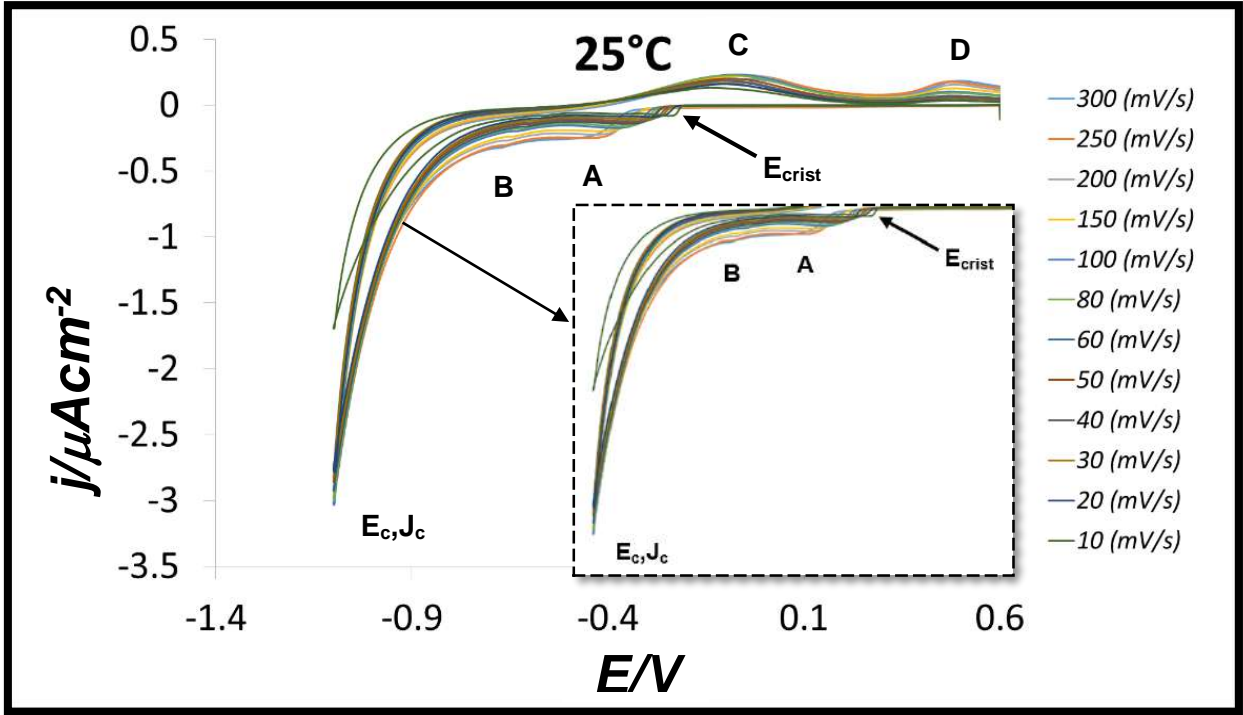


Figura 4.30 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25 °C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

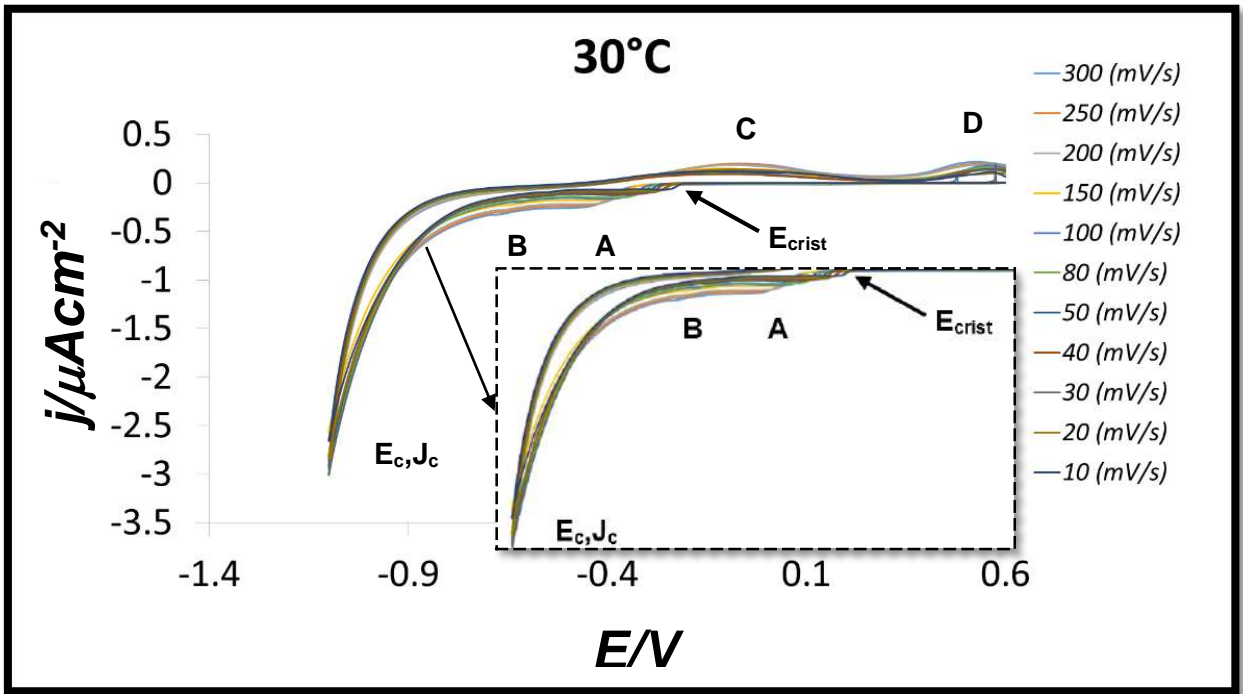


Figura 4.31 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 30°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

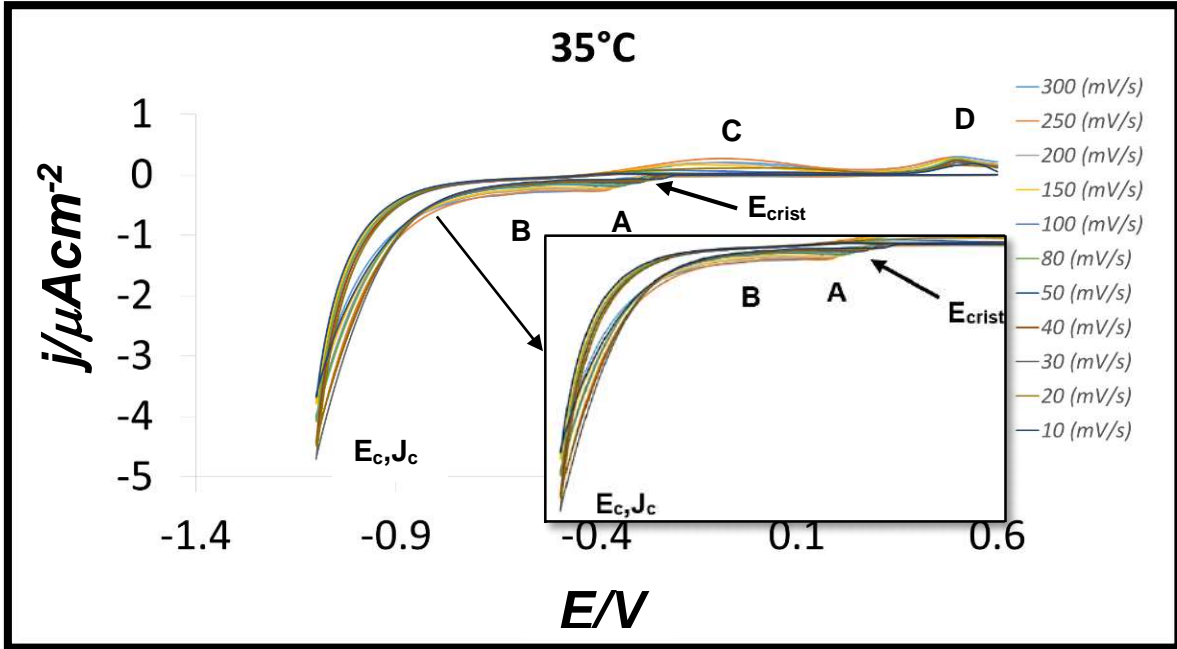


Figura 4.32 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 35°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

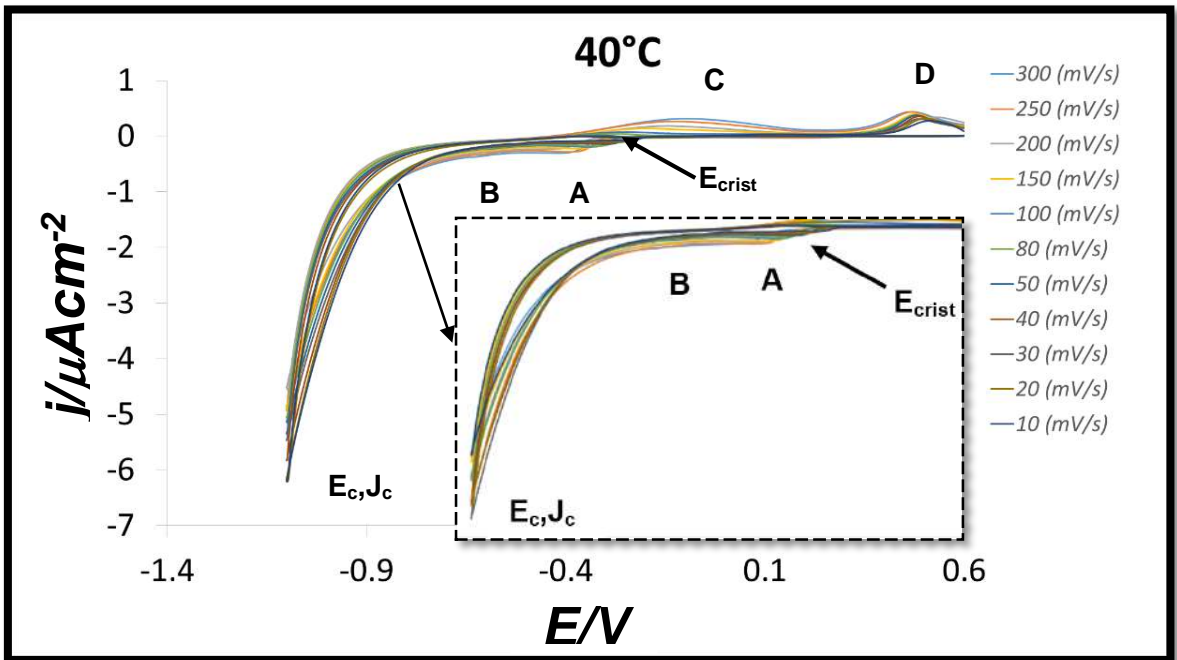


Figura 4.33 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 40°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

4.3.2 Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido

Haciendo uso de la ecuación 4.1 se graficó la corriente de pico vs la velocidad de barrido y pudo observarse un comportamiento lineal, lo que sugiere que nuestro sistema se encuentra controlado por la difusión. Ver Figura 4.34 y 4.35 para el pico A y B respectivamente.

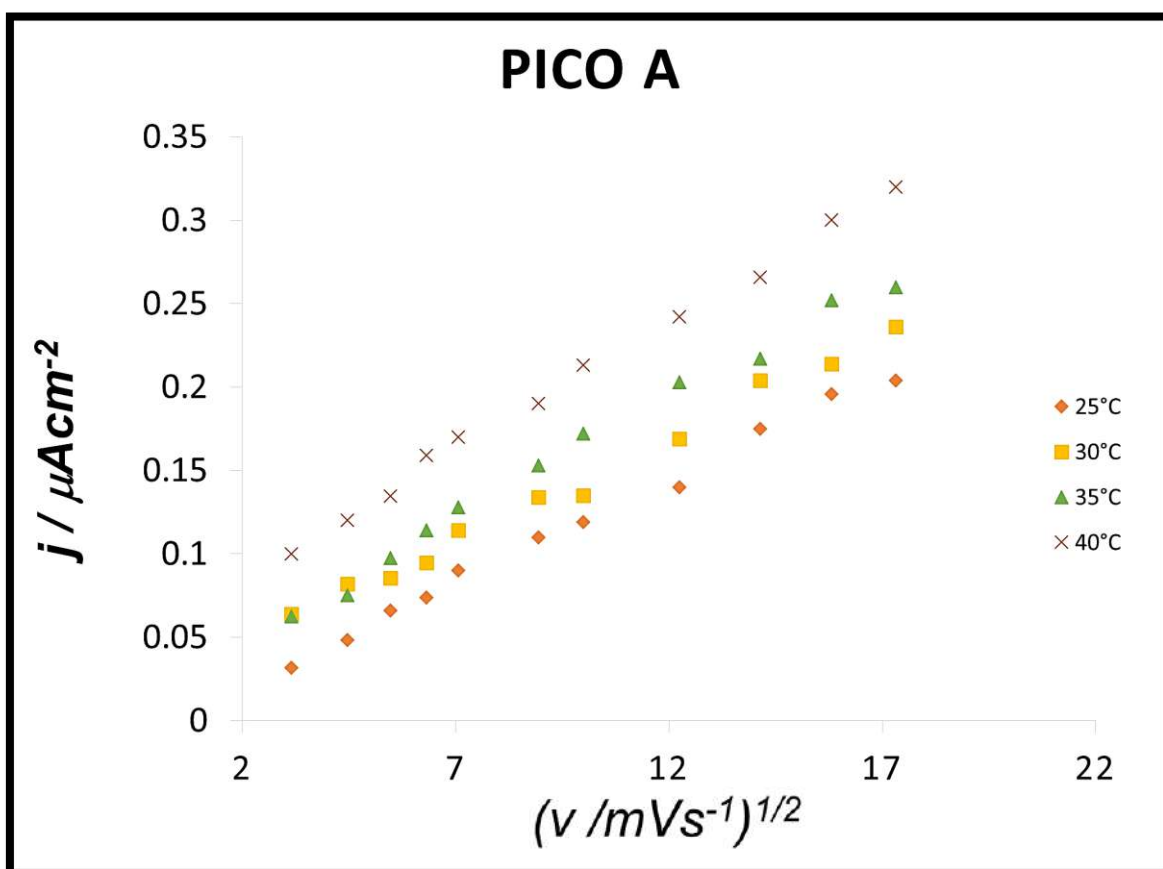


Figura 4.34 Trazado de la corriente de pico A contra $V^{1/2}$ del sistema CV/0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=5.

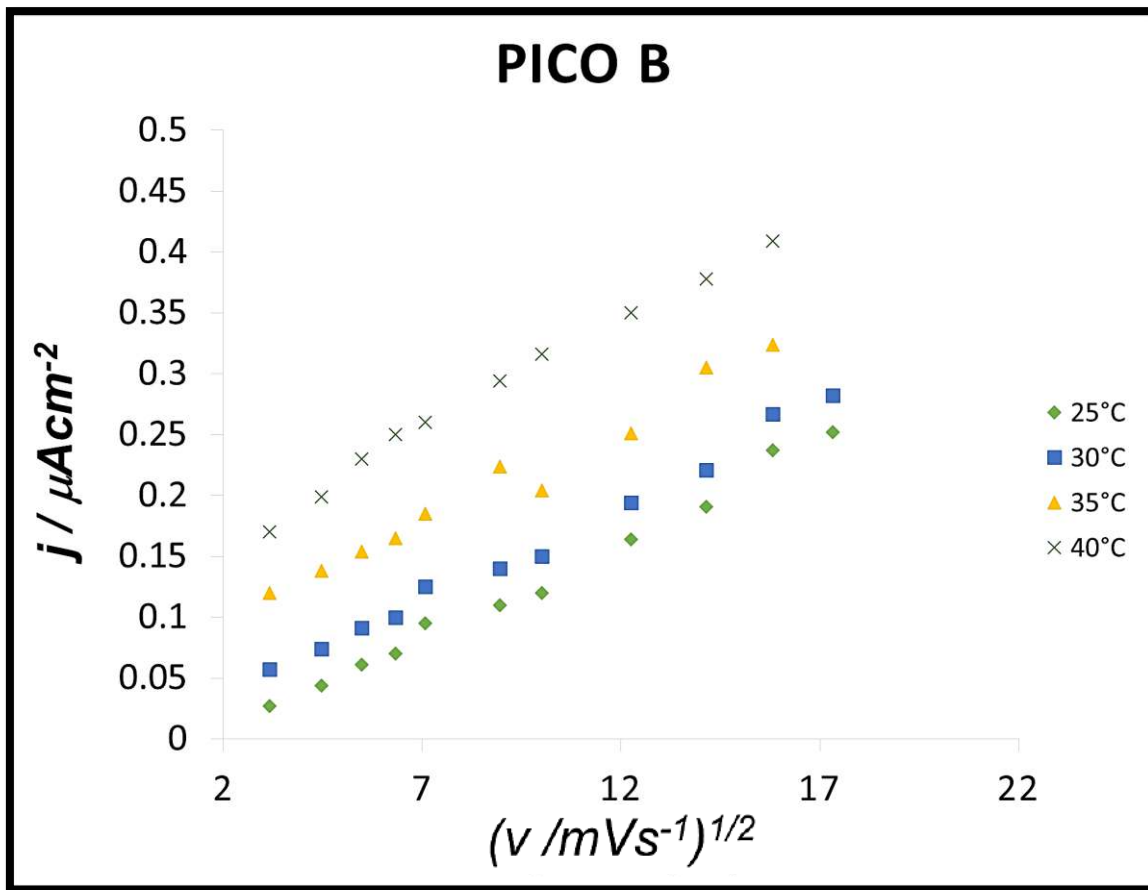


Figura 4.35 Trazado de la corriente de pico B contra $V^{1/2}$ del sistema CV/0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=5.

4.3.3 Estudio cronoamperométrico

El comportamiento en la Figura 4.36 es muy similar al cronoamperograma a 25°C descrito en el sistema No.1, debido a que existe el inicio la presencia de la carga de doble capa a tiempos cortos, puede apreciarse el inicio del proceso de nucleación al momento de la formación de un máximo, y finalmente todos los transitorios convergen en un mismo valor de corriente.

Los transitorios llevados a cabo a las temperaturas de 30, 35 y 40°C, presentaron un comportamiento similar al descrito anteriormente. (Figuras 4.37, 4.38 y 4.39). No obstante al efectuar un análisis a la familia de transitorios, nótese que existe la presencia de valores menores en los tiempos. Tal es el caso del inicio de nucleación y crecimiento en el que a 40, 35 y 30°C, se inició a un $t \geq 0.24$ s, $t \geq 0.45$ s y finalmente a un $t \geq 0.61$ s, así como el inicio de la difusión planar donde a temperaturas de 40, 35 y 30°C se tienen los siguiente tiempos respectivamente $t \geq 3.04$ s, $t \geq 3.7$ s y $t \geq 4$ s. Claramente a 40°C la cinética de electrodeposición se ve favorecida, debido al mayor contenido energético del sistema.

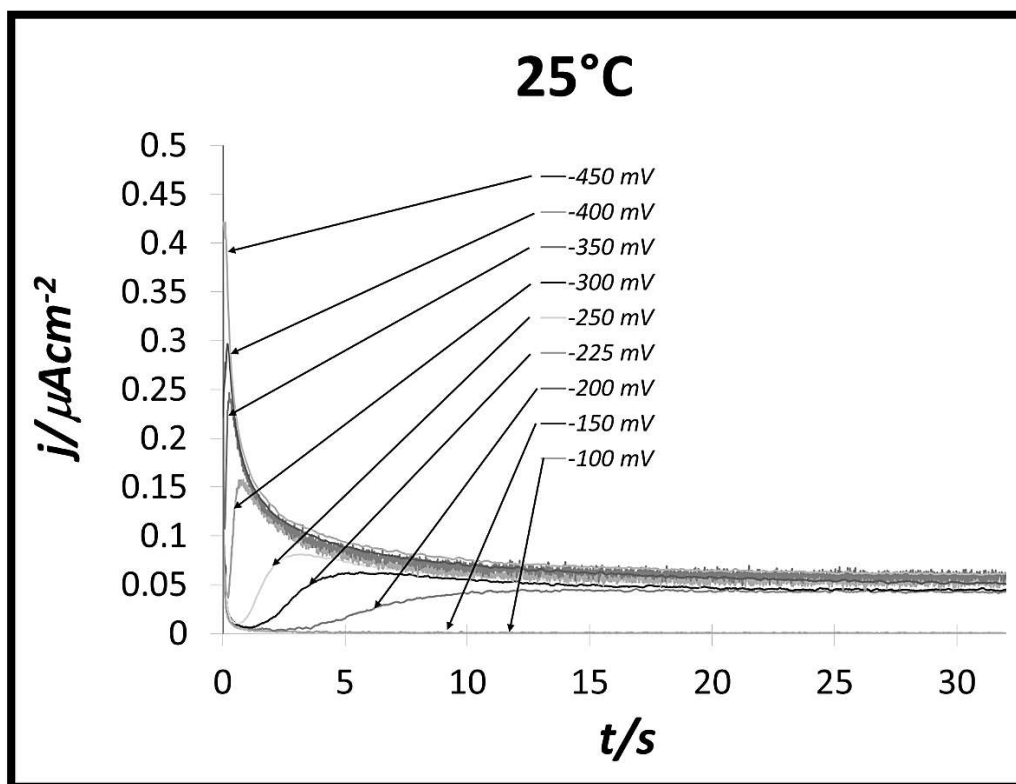


Figura 4.36 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 25°C.

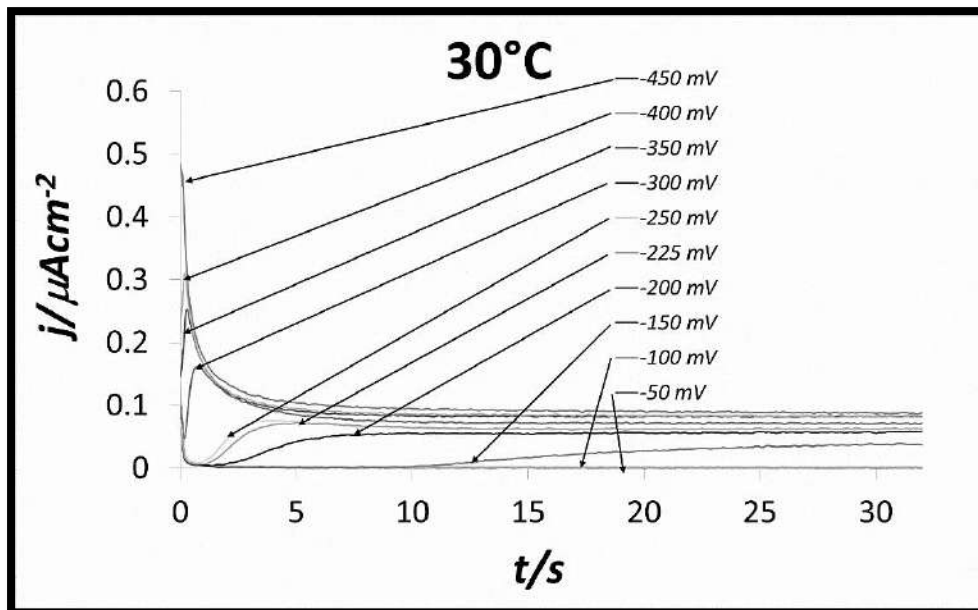


Figura 4.37 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 30°C.

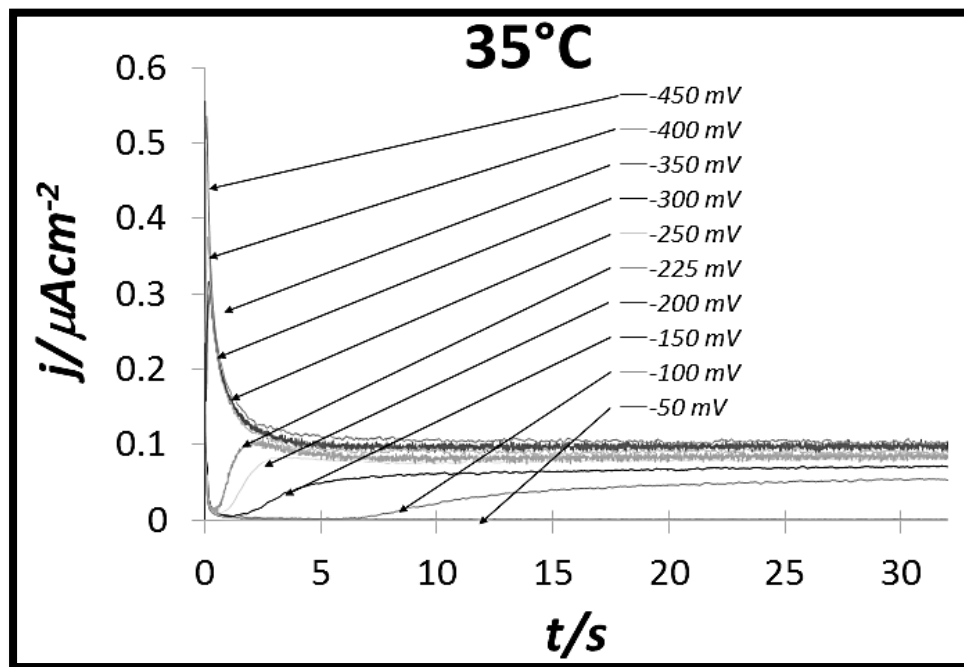


Figura 4.38 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 35°C.

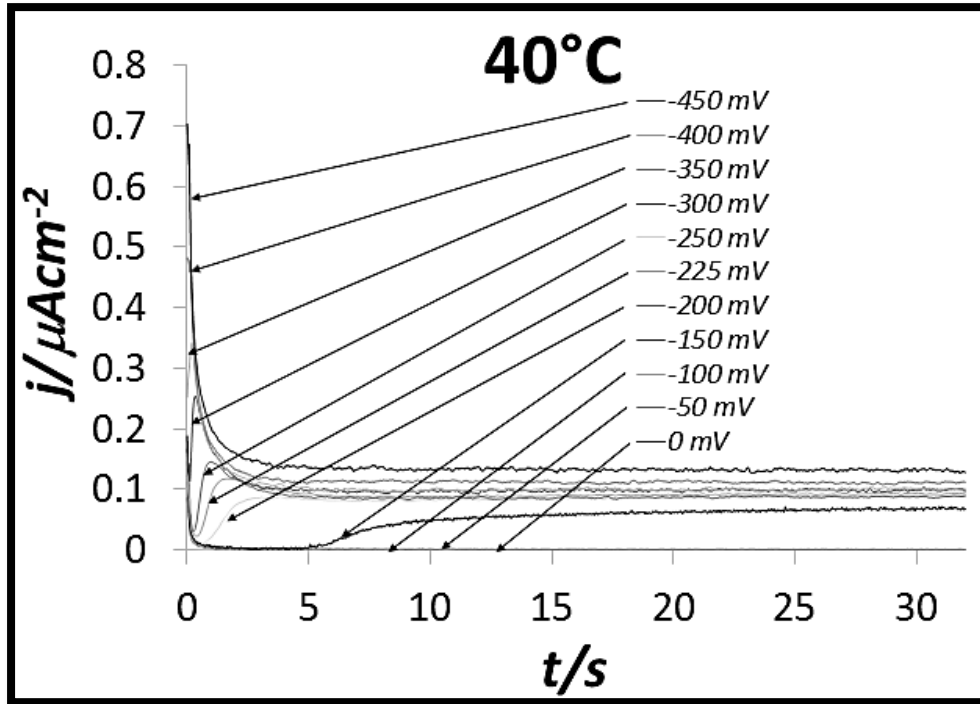


Figura 4.39 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 40°C.

Además, para comprobar la existencia del Pd en nuestra solución, se llevaron a cabo cronoamperogramas únicamente sobre el electrolito soporte (NH₄Cl). Ver Figura 4.40.

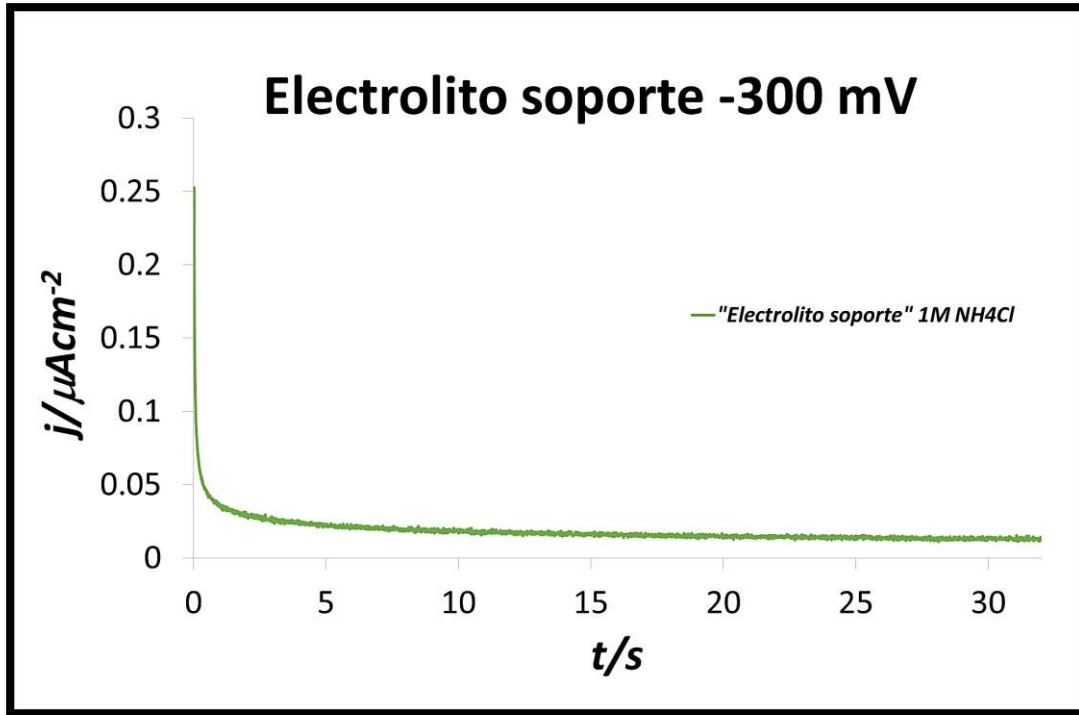


Figura 4.40 Transitorio del electrolito soporte -300 mV del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=5. Temperatura 25°C.

De la misma forma, se restó la corriente que contiene, 0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl, menos la corriente que únicamente contiene el electrolito soporte (NH₄Cl), obteniéndose la corriente resultante. Ver Figura 4.41

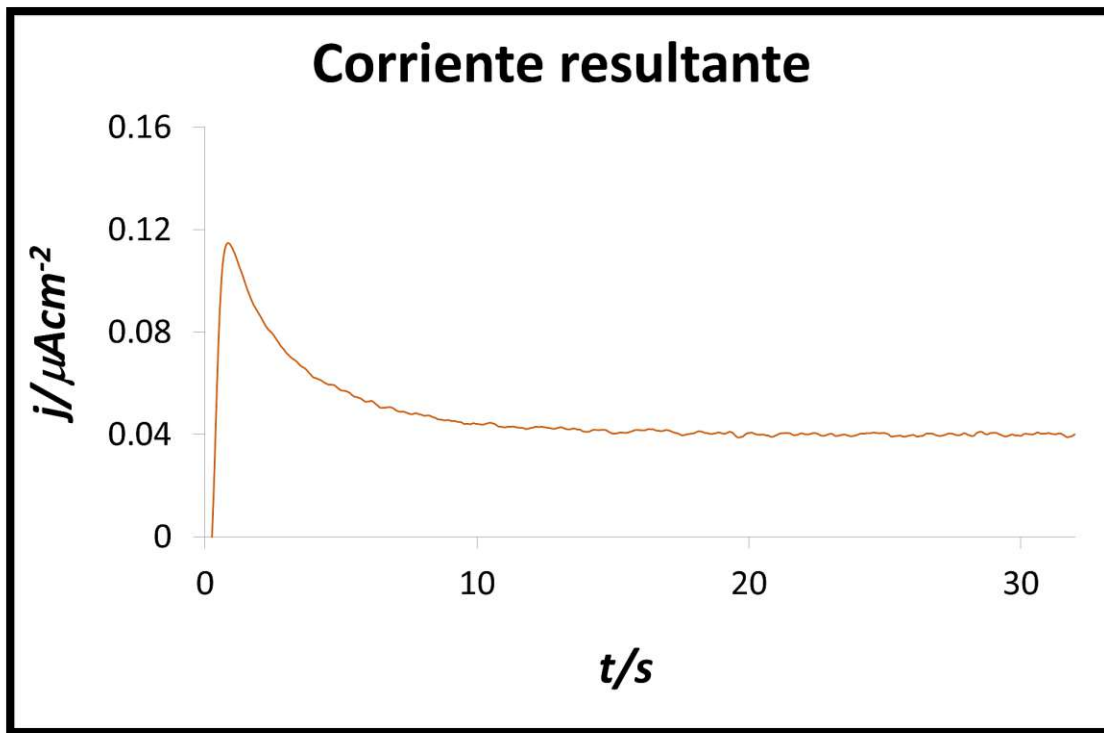


Figura 4.41 Transitorio de la corriente resultante del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=5. Temperatura 25°C.

Finalmente en la figura 4.42 se empalmaron ambos voltamperogramas donde finalmente pueden corroborarse las claras diferencias entre ellos.

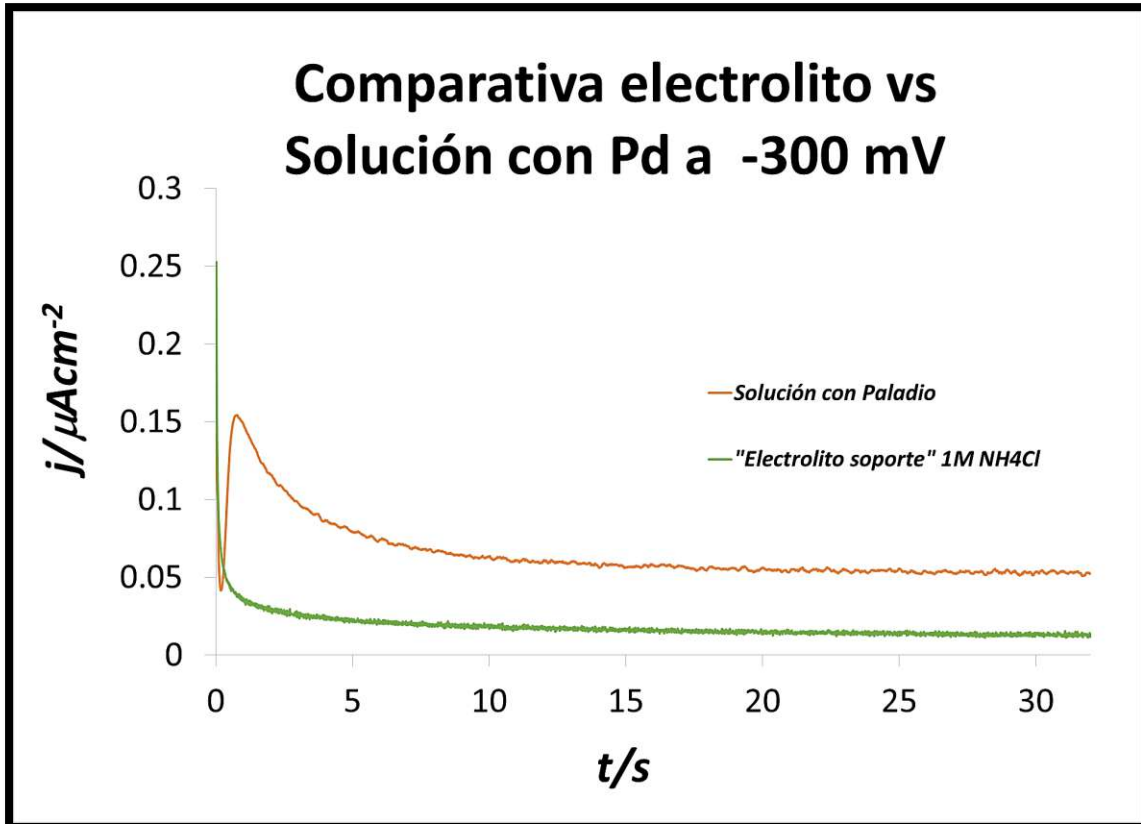


Figura 4.42 Comparativa electrolito soporte vs Solución con Paladio del Sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=5. Temperatura 25°C.

Asimismo, se llevó a cabo una comparativa de los distintos transitorios, para poder visualizar la influencia de la temperatura en el sistema. Se puede observar en todos los casos que al alcanzar un valor máximo, la corriente se mantiene constante. Lo que se debe a que se ha llegado a la zona de difusión planar. También se observa que a mayores temperaturas se registra una mayor cantidad de corriente, lo que se asocia a una mayor cantidad de Paladio electrodepositado. Ver figura 4.43.

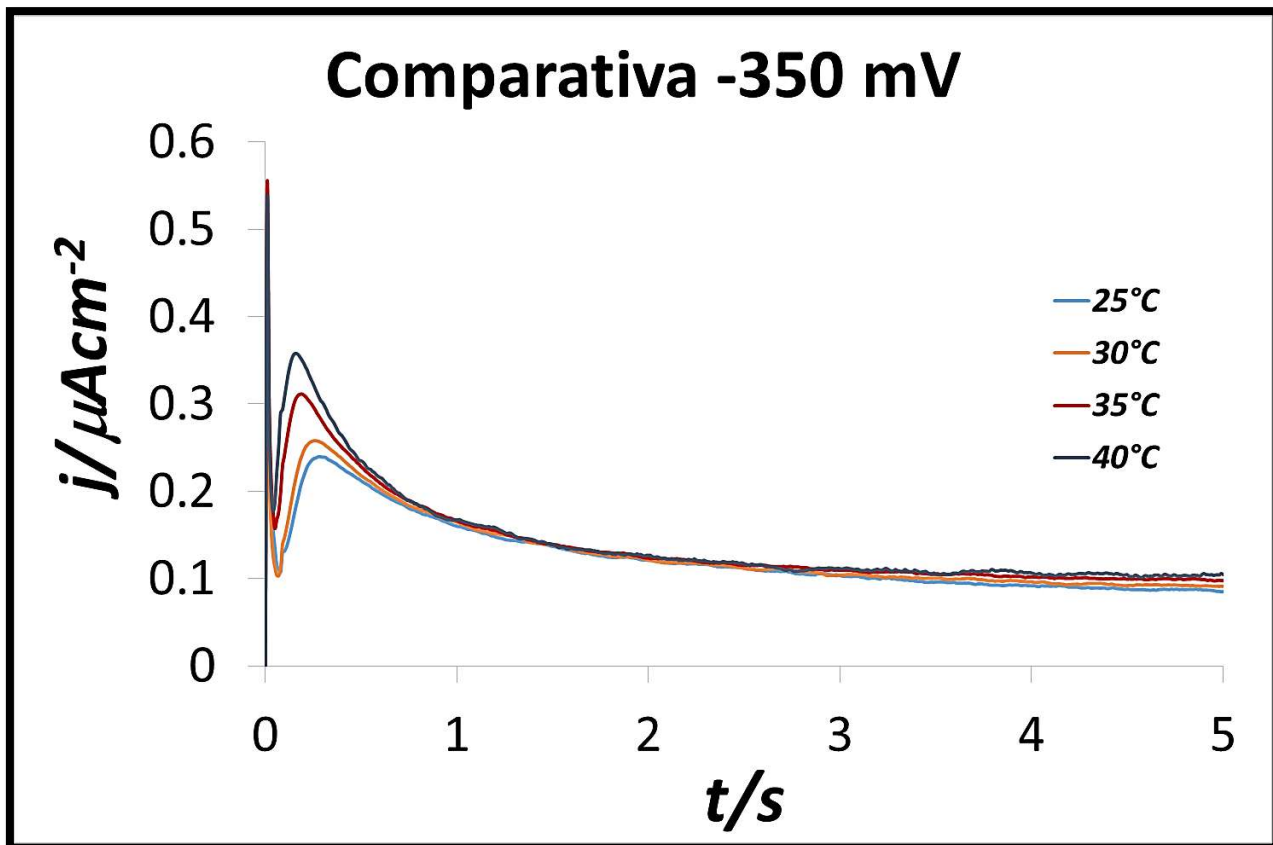


Figura 4.43 Familia de transitorios a -350 mV a las distintas temperaturas de estudio del sistema CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=5.

4.3.4 Estudio cinético

A continuación haciendo uso de las ecuaciones 4.2 y 4.3, se presentan los siguientes resultados obtenidos.

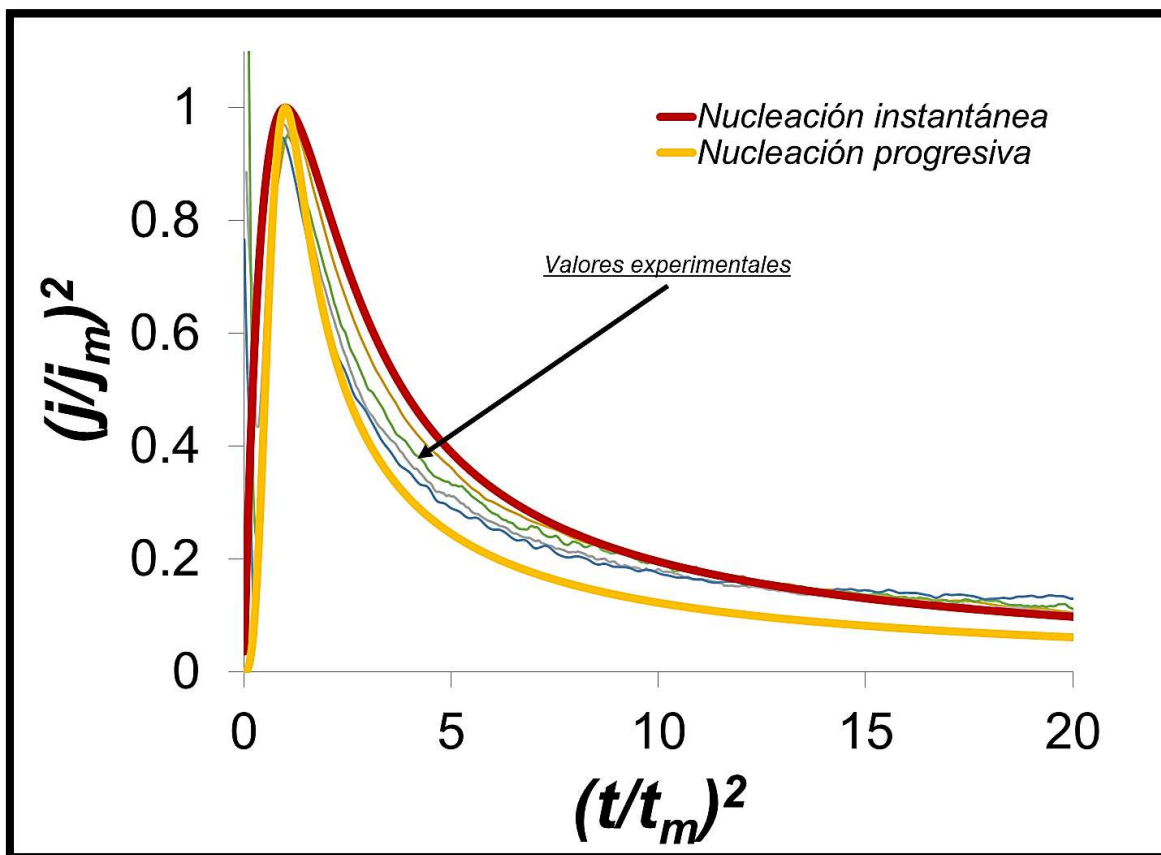


Figura 4.44 Comparativa de los transitorios experimentales como teóricos (Instantánea y Progresiva) del sistema, CV/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=5.

Nótese que en la figura 4.44 el modelo de nucleación 3D y tomando en cuenta un crecimiento controlado por difusión pudimos apreciar dos casos límite: *nucleación instantánea*, y *nucleación progresiva*,

La representación de los transitorios experimentales en su forma adimensional permitió visualizar en el gráfico, que después de la formación de un máximo a un $t/t_m > 1$, no existe una tendencia por parte de los valores experimentales hacia una nucleación. Este comportamiento puede ser causado por la existencia de un

proceso adicional para el proceso de nucleación y crecimiento del paladio [3]. Si se considera que el Paladio es un absorbente de Hidrógeno, es posible considerar que dicho proceso adicional se deba al proceso de reducción de protones

4.3.5 Ajuste no Lineal

Dentro del estudio cinético, se llevó a cabo un ajuste no lineal utilizando modelos matemáticos para así poder calcular los parámetros termodinámicos, tal es el caso del Número de sitios activos, la velocidad de nucleación y uno de los parámetros muy importantes en este estudio es el coeficiente de difusión.

Haciendo uso de las ecuaciones 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 se calcularon los correspondientes parámetros cinéticos, sin embargo para tener una mejor visualización de los mismos, se graficó la velocidad de nucleación, el número de sitios activos y el coeficiente de difusión con respecto al potencial (Ver Figuras 4.45, 4.46, 4.47 respectivamente) de algunos de los datos obtenidos durante el Ajuste no Lineal. En la descripción de cada figura se presenta el número de anexo donde puede consultarse la información y condiciones del sistema en particular.

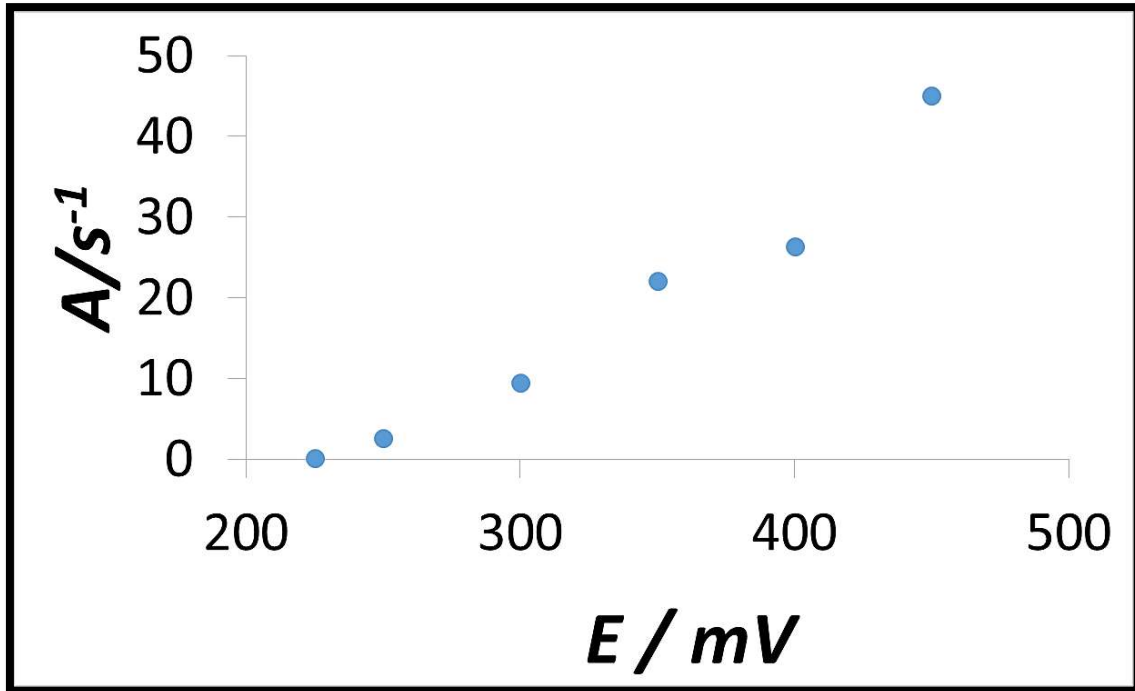


Figura 4.45 Gráfico que representa la tendencia de la velocidad de nucleación con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular **Anexo 5**.

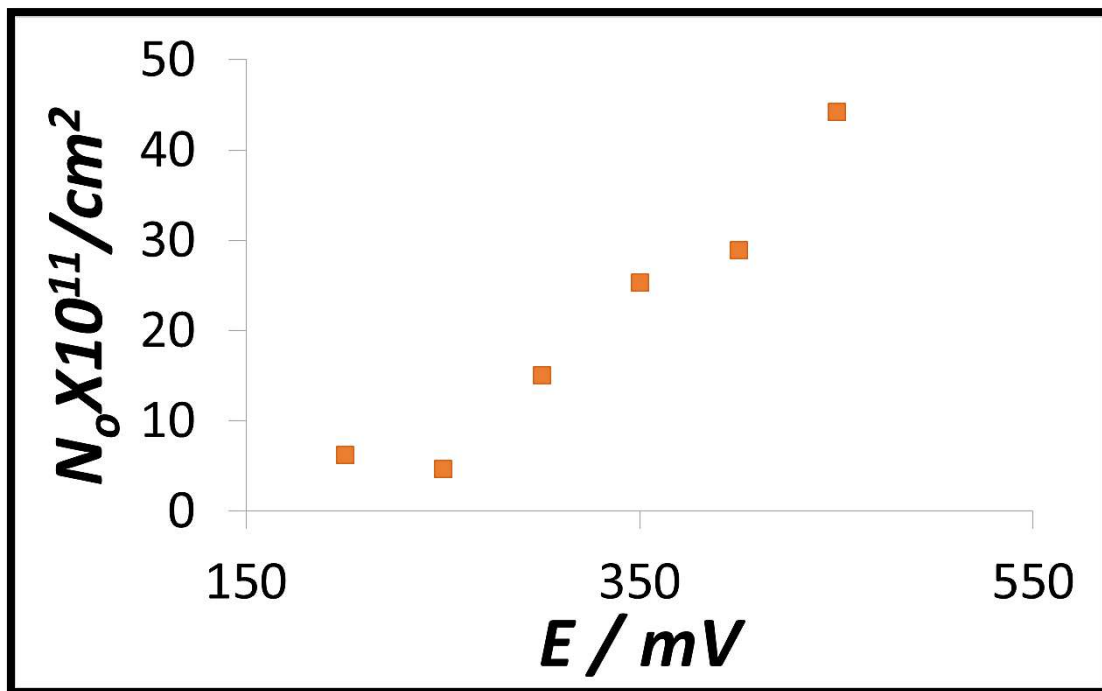


Figura 4.46 Gráfico que representa la tendencia del número de sitios activos con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular **Anexo 7**.

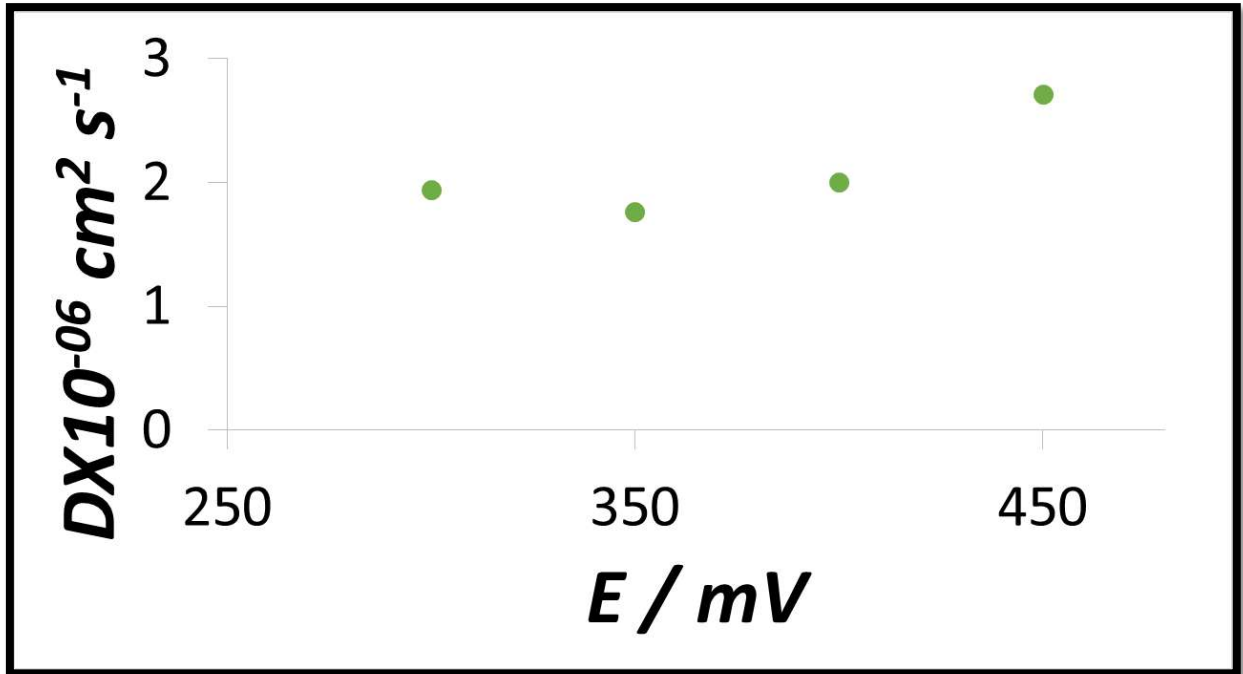


Figura 4.47 Gráfico que representa la tendencia del coeficiente de difusión con respecto al potencial.
 Información tomada a partir del tabular **Anexo 8**.

Note que en las Figuras 4.45 y 4.46 se tiene un aumento con respecto al potencial debido a que un incremento en la temperatura del sistema, ocasionaría el aumento de la velocidad de nucleación (A) así como el número de sitios activos en la superficie de nuestro electrodo (N_0), a diferencia del coeficiente de difusión que se aprecia en la Figura 4.47, el cual se mantiene constante con respecto a la variación del potencial (Ver Anexos 5, 6, 7 y 8).

Las Figuras 4.24 y 4.25 ejemplifican algunos de los ajustes no lineales llevados a cabo, nótese que tanto los valores experimentales como los valores teóricos, son muy semejantes.

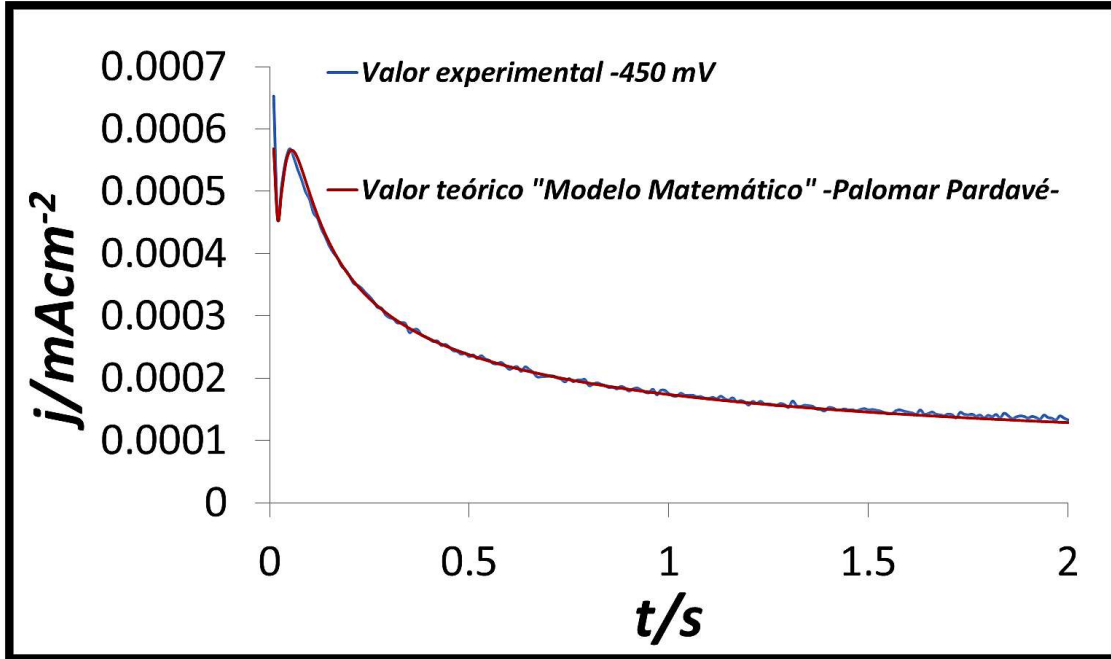


Figura 4.48 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 30°C -450 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

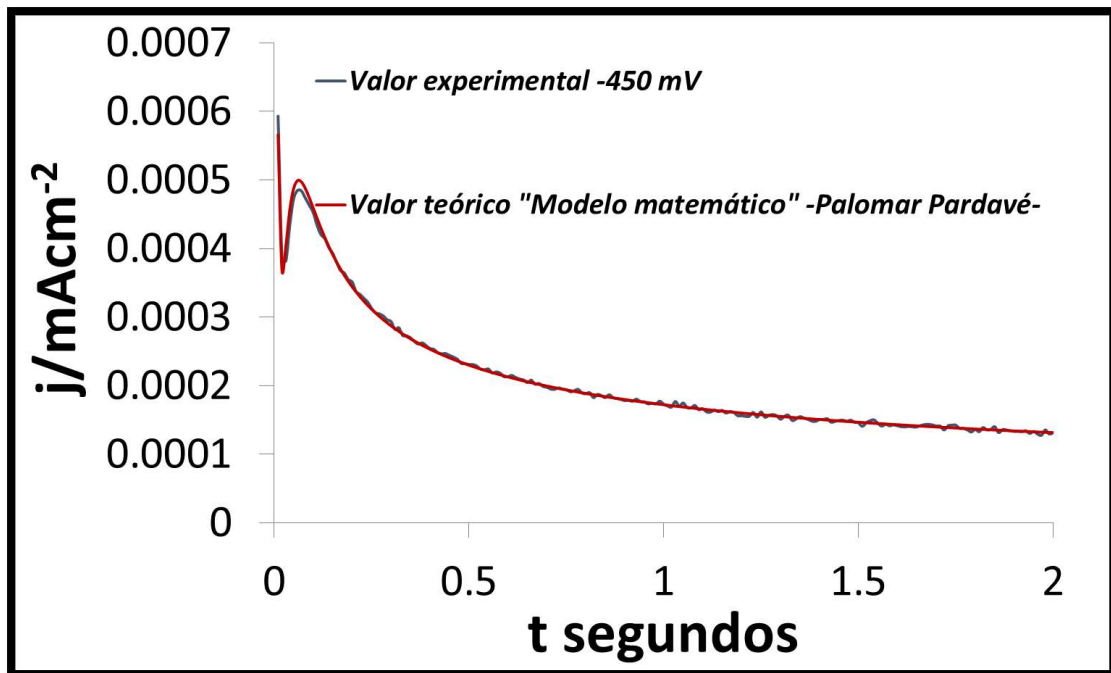


Figura 4.49 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C -450 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

4.3.6 Cálculo de la Entalpía de Activación

Aplicando la misma metodología descrita en el sistema anterior y haciendo uso de la ecuación 4.9, se procede a graficar $\ln D$ vs T^{-1} . Donde finalmente a la gráfica obtenida se aplica una regresión lineal. Ver Figura 4.50.

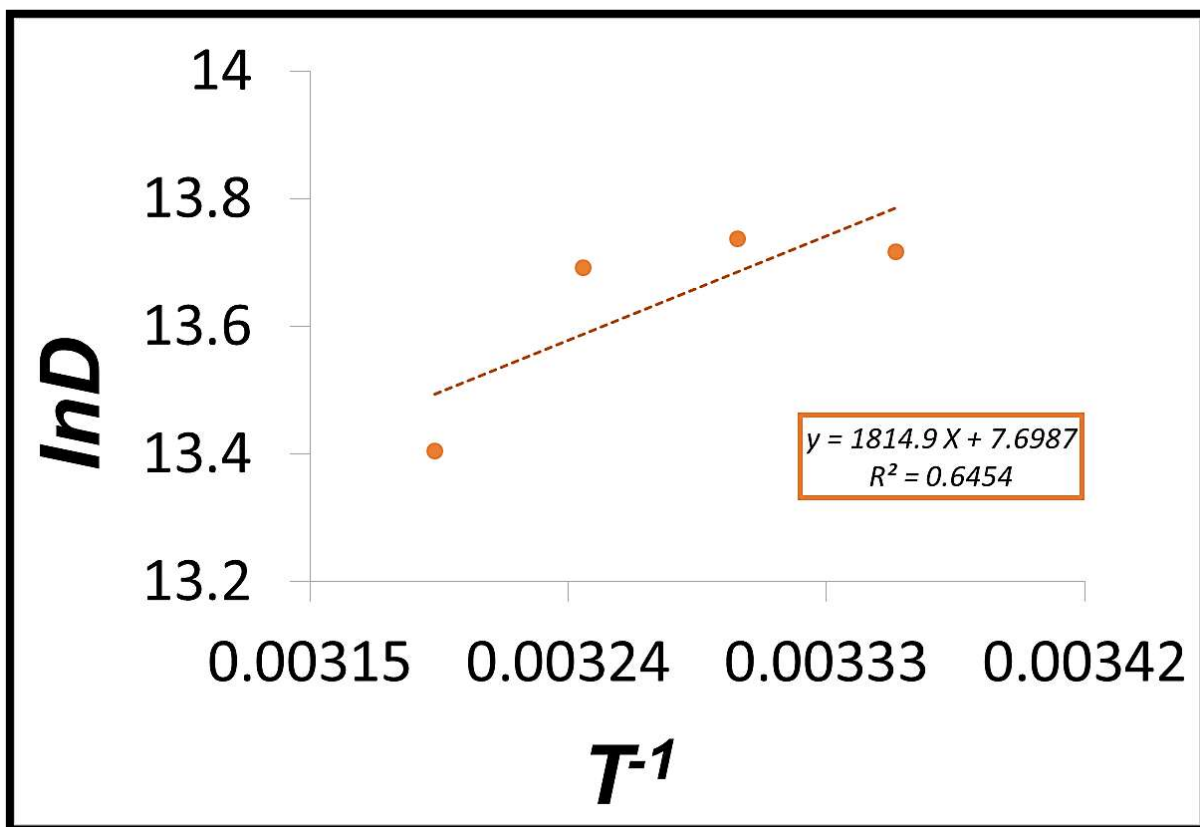



Figura 4.50 Trazado de $\ln D$ vs T^{-1} y su correspondiente ecuación de la recta y regresión lineal.

Despejando el valor de Entalpía de activación para el proceso en la solución ácida es:

 $\Delta H_a = -15.09 \text{ kJ/mol}$

En la Figura 4.76 se tiene trazado de $1/T$ vs $\ln D$, donde se empalman los gráficos obtenidos tanto para el sistema básico como el sistema ácido.

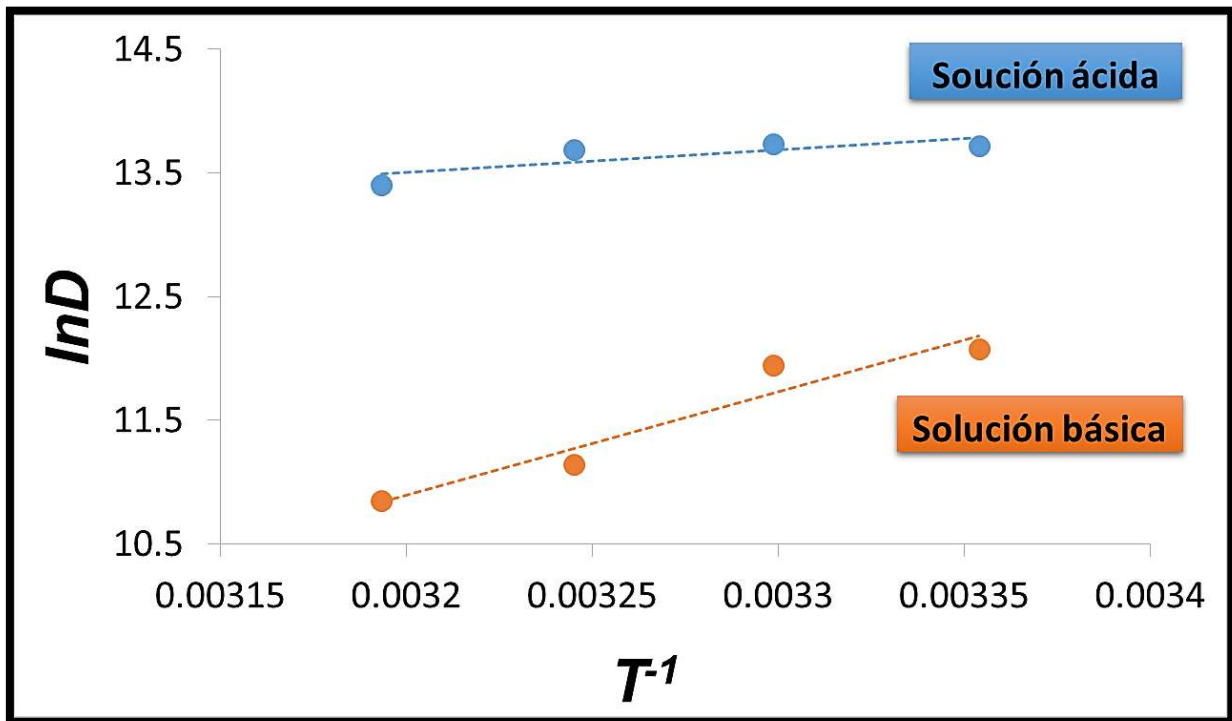


Figura 4.51 Trazado de $\ln D$ vs T^{-1} donde se empalman los resultados obtenidos tanto para el sistema básico como el ácido.

Puede observarse en la figura 4.50 que se tiene un coeficiente de correlación con un valor muy por debajo del obtenido a partir de la solución básica, esto puede deberse a que durante el ajuste no lineal, se obtuvo un coeficiente de difusión promedio de $1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para 25°C , mientras que para 30°C fue $1.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, en la cual en este último se esperaría un valor mayor. Durante el cálculo de los parámetros cinéticos, es complicado mantener tendencia debido a que si tratamos de mantener constante, para este caso particular el coeficiente de difusión, no se obtendría una buena aproximación por parte de los parámetros teóricos. Además, el modelo de Palomar-Pardavé, ajusta perfectamente a potenciales mayores hablando desde el punto de vista absoluto, sin embargo cuando existe la presencia de potenciales menores, donde no se aprecia con claridad el inicio del

proceso de nucleación así como el traslape de núcleos, el modelo tiende a desviarse y comienzan a existir complicaciones al momento de llevar a cabo el ajuste.

Con respecto a los resultados del cálculo de entalpía de activación, tenemos que para la solución básica fue de $-69.47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ mientras que para la solución ácida fue de $-15.09 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Entonces se tiene un menor aporte de energía por parte del sistema con pH básico, debiéndose a la influencia de la esfera de coordinación, podemos tener una mayor visualización de esto revisando los parámetros cinéticos obtenidos, los cuáles arrojan que tanto la velocidad de nucleación como el coeficiente de difusión para este sistema son mayores, además que en el plano externo de la doble capa a pH básico se tiene un proceso de esfera interna, la cual tiene un efecto cuántico muy interesante, el efecto túnel, que hace que se difundan más rápido las especies desde el bulk hacia la superficie del electrodo.

4.4 Comparativa entre los Sistemas 1 y 2

Para poder tener una mayor perspectiva de las diferencias que presentan ambos sistemas, se graficó un voltamperograma obtenido a partir tanto del sistema 1 como del 2 a una velocidad de 300 mV/s a una temperatura de 40°C . Ver figura 4.52.

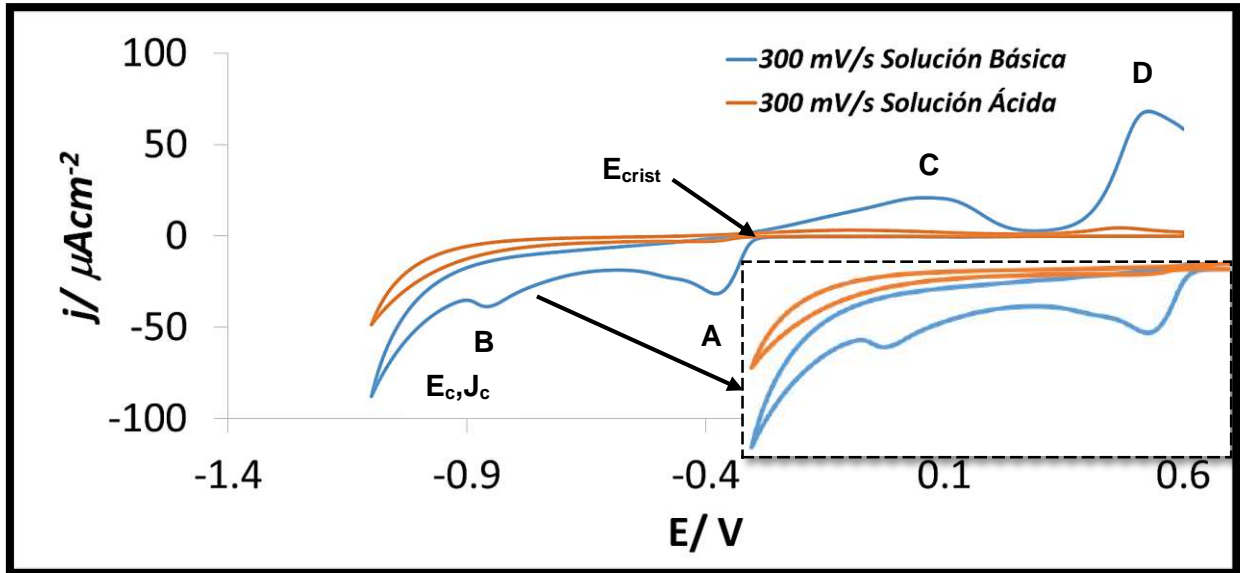


Figura 4.52 Comparativa de voltamperogramas obtenidos a partir del sistema 1 y 2 a una velocidad de barrido de 300 mV/s a una $T=40^{\circ}\text{C}$. Substrato: CV.

En la figura 4.52 se puede apreciar que en ambos sistemas el barrido de potencial se inició a partir de la región de corriente nula donde no se observaron procesos electroquímicos (0.6 V). Al continuar el barrido hacia la región catódica puede observarse en los dos sistemas que a partir de un valor de -0.277 V puede visualizarse el proceso de electrocristalización o reducción del Paladio, nótese que en la solución básica se tiene una mayor pendiente, lo que sugiere que el proceso de reducción se está dando de una manera más rápida desde el punto de vista cinético, a diferencia de la solución ácida. Aproximadamente en el valor de -0.4 V (pico A para ambos sistemas) se puede observar la formación de un pico de corriente asociado al traslape de núcleos, al continuar el barrido se aprecia la formación de otro pico B (-0.9 V), el cual en el sistema ácido no se aprecia con claridad, dado que necesita mayor cantidad de corriente para continuar con el proceso de formación de núcleos, este fenómeno puede estar asociado a un valor calculado de la entalpía de activación en el que el sistema básico se obtuvo un valor de $-69.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a diferencia del sistema ácido el cual requirió de $-15.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. El barrido de potencial se invirtió hacia la zona catódica en -1.1 V (E_c, J_c), donde se aprecia la formación en ambos sistemas de dos picos asociados a la disolución del Paladio electrodepositado durante el barrido directo. Estos picos anódicos se

observaron en 0.1 V (pico C) y 0.6 V (pico D). De la misma manera, se graficaron tanto un cronoamperograma obtenido a partir tanto del sistema 1 y como del 2, el pulso de potencial aplicado fue de -350 mV a 40°C para los dos. Ver figura 4.53.

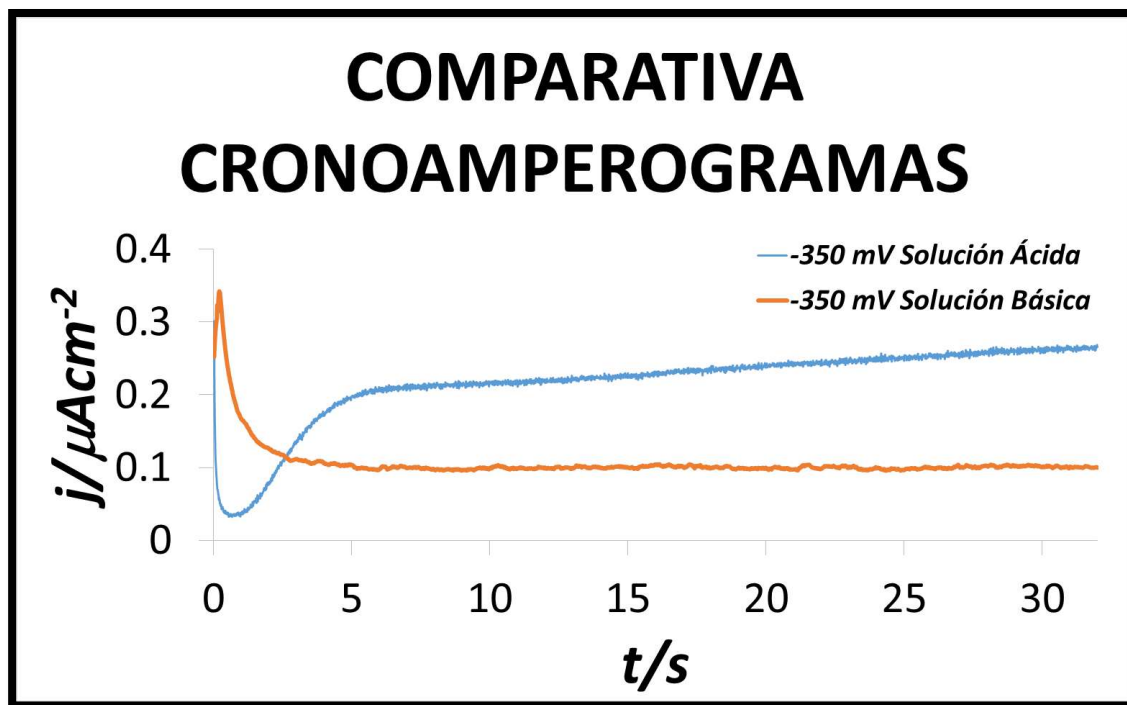


Figura 4.53 Comparativa de cronoamperogramas obtenidos a partir del sistema 1 y 2 a un pulso de potencial de -350 mV a una $T=40^{\circ}\text{C}$. Substrato: CV.

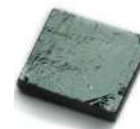
Nótese en la figura 4.53, puede apreciarse que en ambos sistemas, existe la carga de la doble capa, la que corresponde al agotamiento de las especies desde el bulk hasta la superficie del electrodo, en el sistema que corresponde a la solución básica, se observa que a un $t \geq 0.02$ s, se da el comienzo del proceso de nucleación así como como el traslape de núcleos, el cual podemos visualizar en la formación del máximo después del tiempo $t \geq 4$ s comienza el proceso de difusión planar. Ahora bien si nos enfocamos en el sistema que corresponde a la solución ácida, el proceso de nucleación y crecimiento se da a un $t \geq 3$ s, lo que sugiere que el mismo, presenta una cinética mucho menor que su opositor, además que no se aprecia la formación concreta de máximo o como se mencionó anteriormente al traslape de núcleos Esta información corrobora la comparativa presentada en la figura 4.52.

4.5 Electrodeposición de Pd sobre HOPG a pH=8

SISTEMA No. 3.

Substrato	HOPG (Grafito Pirolítico Altamente Orientado)
pH	8
Concentración	0.001 M PdCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl
Reacción electroquímica	$Pd(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd^0 + 4NH_3$

4.5.1 Estudio voltamperométrico



La figura 4.54 muestra la respuesta de un Voltamperograma cíclico, con una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹, obtenida a partir del sistema HOPG/0.001 PdCl₂ + 1M NH₄Cl a 25°C. El barrido de potencial se inició en la región de corriente nula donde no se observaron procesos electroquímicos (0.6 V). Al continuar el barrido hacia la región anódica se puede observar en -0.478 V aproximadamente el inicio del proceso de cristalización del Pd (E_{crist}). Aproximadamente en el valor de -0.572 V (pico A) se puede observar la formación de un pico de corriente asociado con el traslape de núcleos de Pd. También se aprecia la formación de otro máximo con un valor de -0.720 V (pico B) el cual sugiere la formación de un electrodepósito. El barrido de potencial se invirtió hacia la zona anódica en -1.1 V (E_c, J_c), donde se aprecian dos máximos asociados a la disolución del Pd electrodepositado durante el barrido directo. Estos picos anódicos se observaron en 0.270 V (pico C) y 0.520 V (pico D).

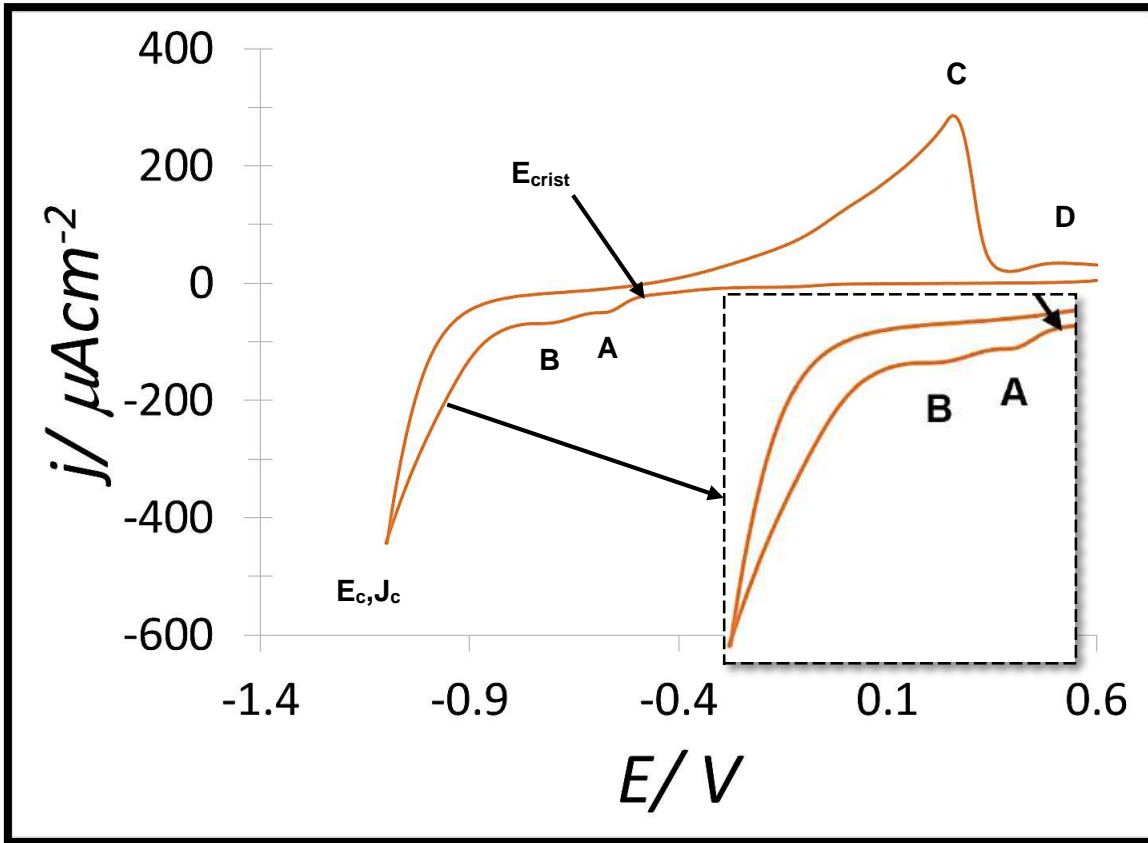


Figura 4.54 Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹. A una temperatura de 25°C. pH=8.

En la Figura 4.55 se muestra una comparativa de los distintos voltamperogramas, a las distintas temperaturas de estudio, nótese que el incremento en el valor de corriente está en función de la temperatura.

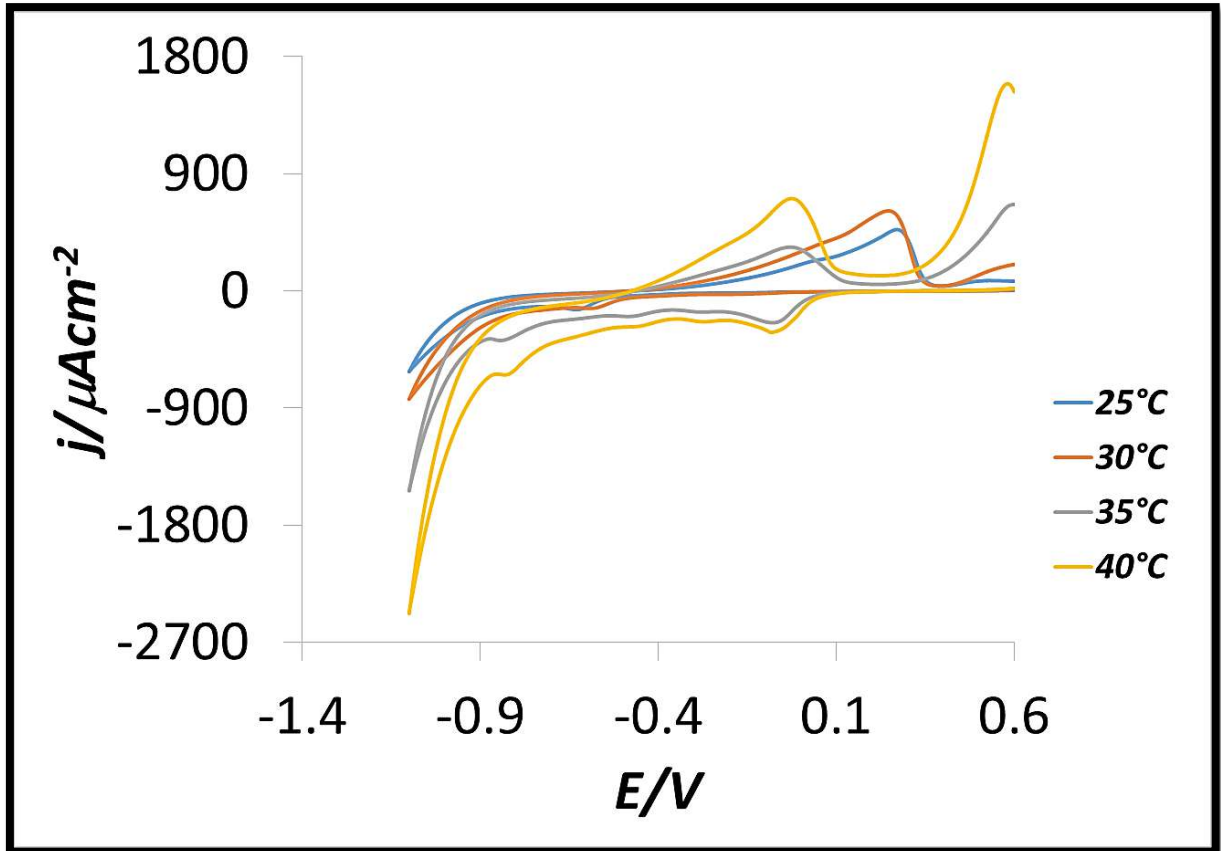


Figura 4.55 Comparación de los distintos voltamperogramas obtenidos a una velocidad de 300 mVs^{-1} con sus respectivas temperaturas de estudio. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=8.

En las Figuras 4.56, 4.57, 4.58 y 4.59 se muestran los distintos Voltamperogramas a distintas velocidades de barrido así como su correspondiente Temperatura del sistema, en todos los casos el barrido se inicia en el potencial de corriente nula, alrededor del valor de 0.6 V, continuándose el barrido hacia la región catódica para así posteriormente invertir el valor aproximadamente en -1.1 V en hacia la región anódica. Como se puede ver en ellas, existen ciertas similitudes. Sin embargo, en las figuras 4.56 y 4.57 se encuentran tanto dos picos en la zona catódica (A y B) como en la región anódica (C y D), los primeros asociados al inicio de reducción del Paladio, y los segundos a la disolución del paladio electrodepositado, a diferencia de las figuras 4.58 y 4.59, donde en las temperaturas de 35 y 40°C, existe la presencia de 4 picos (A, B, C y D) en la región catódica asociados al traslape y electrocristalización del Paladio electrodepositado y los picos E y F a la disolución del Paladio electrodepositado. Respecto al valor del potencial, el E_p (potencial de

pico), se mantiene constante en todas las temperaturas de estudio, pero no así el valor de i_p (corriente de pico) ver figura 4.55. A 40°C se ve más favorecido el proceso de electrocristalización o reducción, debido a que mediante la expresión de Energía Libre es posible determinar la espontaneidad del fenómeno, y es así que a 40, 35, 30 y 25 °C se calculó el ΔG cuyo resultado fue de -21.033, -16.209, 89.4345 y 93.970 kJ respectivamente, nótese que en las últimas dos temperaturas, poseen un valor negativo, particularmente el de 40°C, lo que indica espontaneidad en esos dos sistemas a través del cual puede visualizarse en las figuras 4.58 y 4.59 donde en la región catódica hay una mayor cantidad de fases correspondientes a la electrocristalización, a diferencia de las figuras 4.56 y 4.57 correspondientes a las temperaturas 25 y 30°C, donde se visualiza un número menor número de fases y un comportamiento muy distinto a los anteriores, aquí se corrobora que a 40°C existe un mayor número de fases así como una mayor espontaneidad en el proceso.

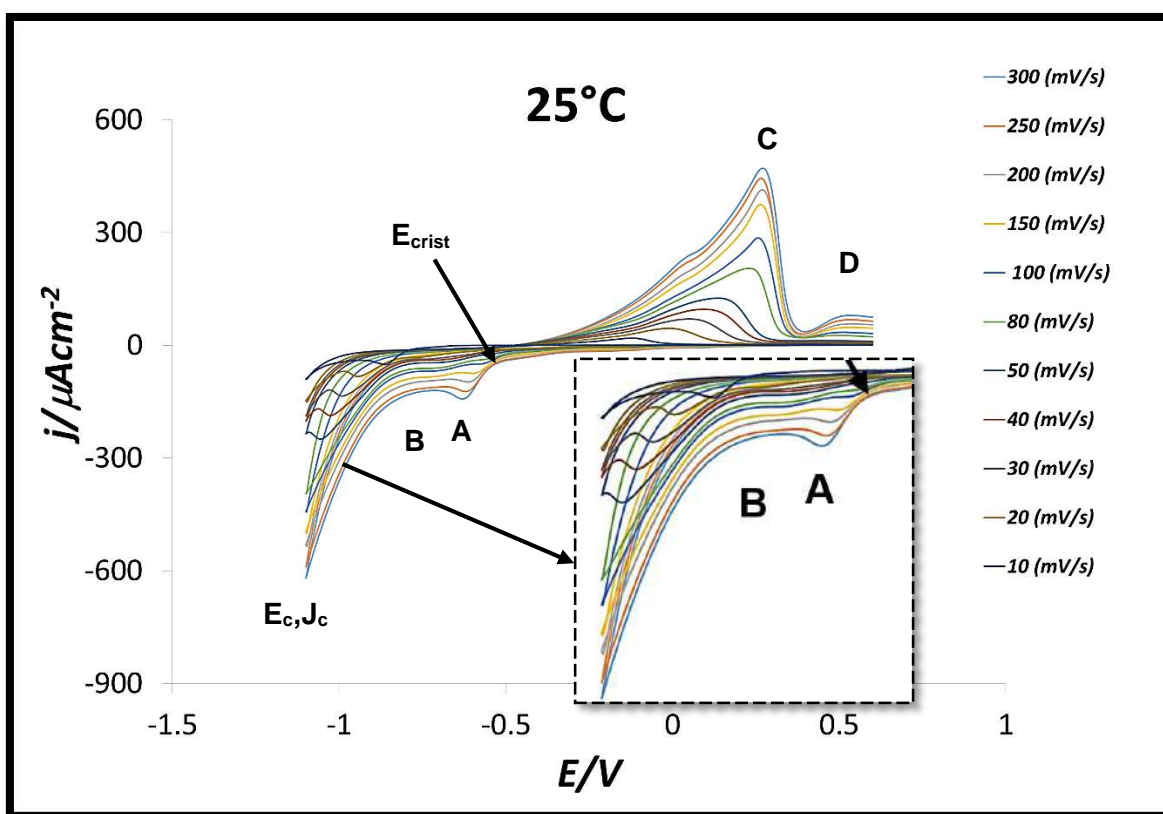


Figura 4.56 Conjunto de voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8.

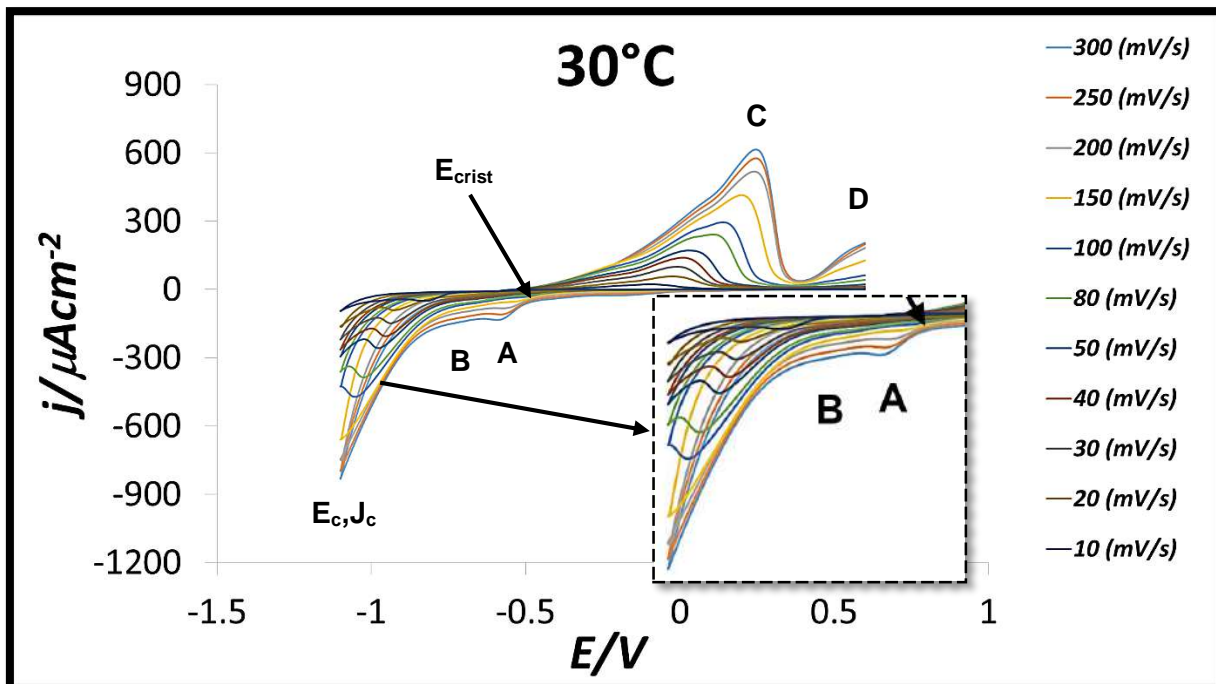


Figura 4.57 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 30°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8.

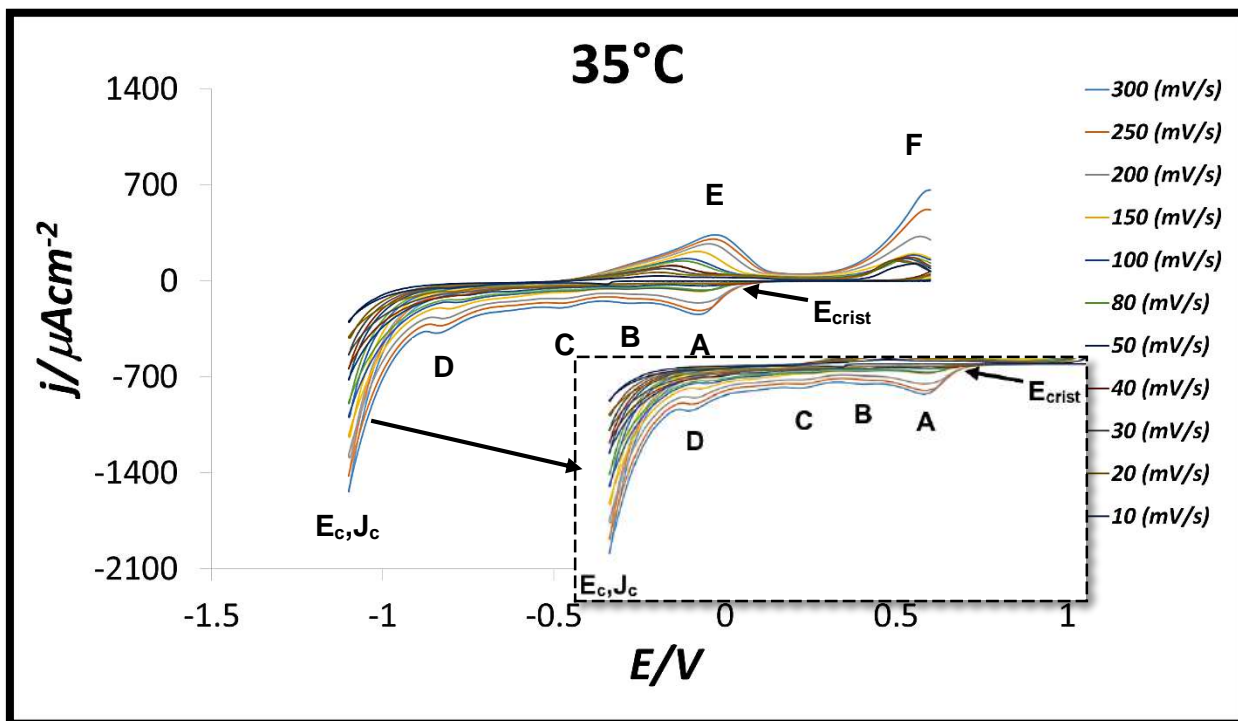


Figura 4.58 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 35°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8.

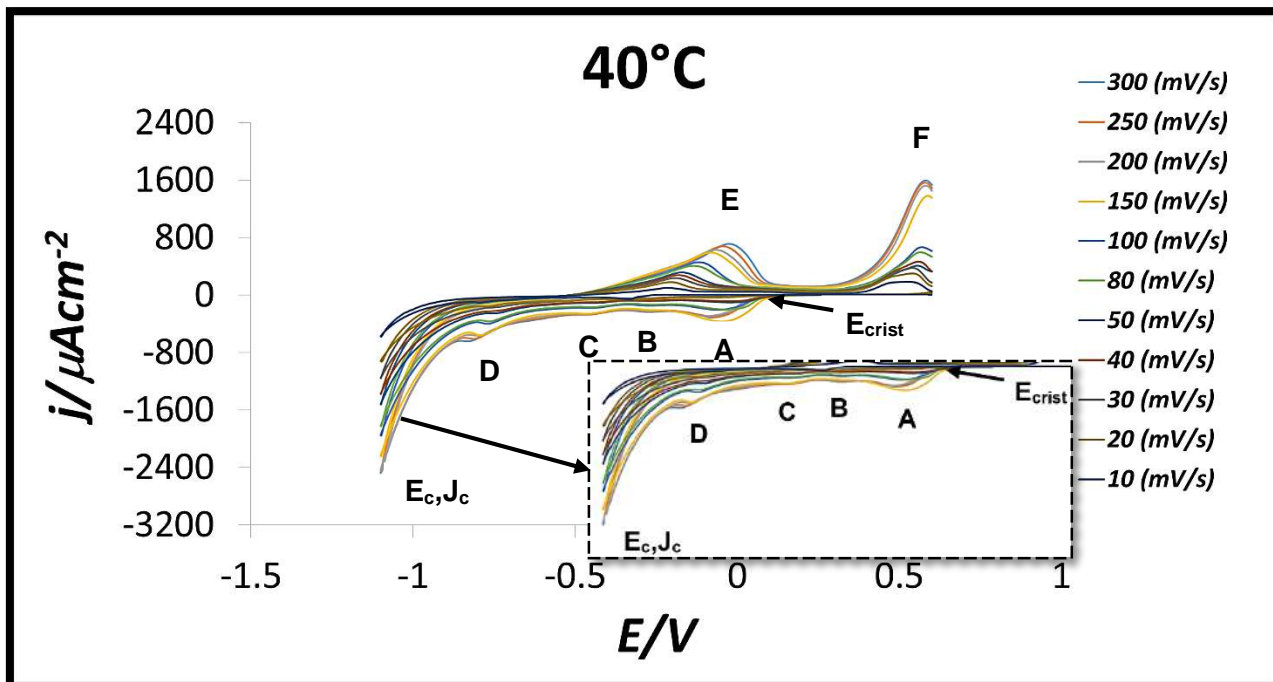


Figura 4.59 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 40°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8.

4.5.2 Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido

Haciendo uso de la ecuación 4.1 se graficó la corriente de pico vs la velocidad de barrido y pudo observarse un comportamiento lineal, lo que sugiere que nuestro sistema se encuentra controlado por la difusión. Ver Figura 4.60 y 4.61 para el pico C y D respectivamente.

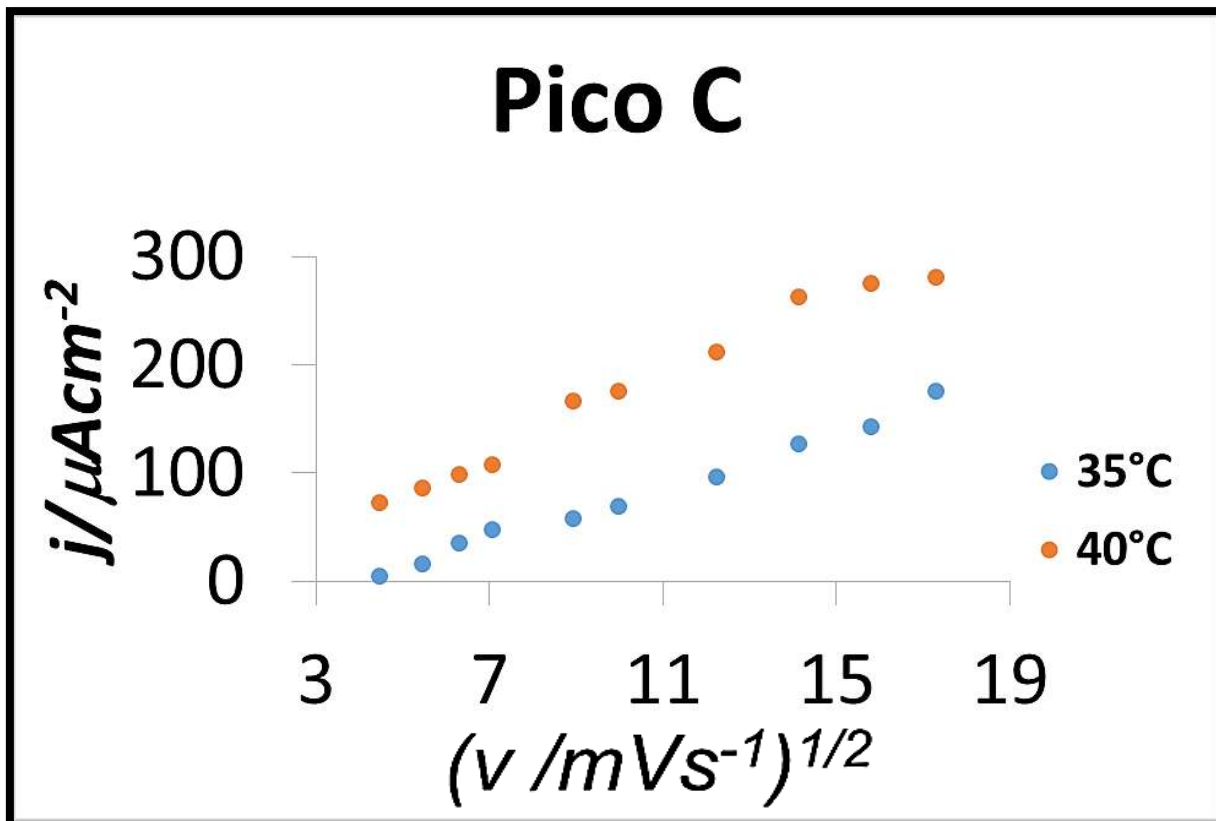


Figura 4.60 Trazado de la corriente de pico C contra $V^{1/2}$ del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=8.

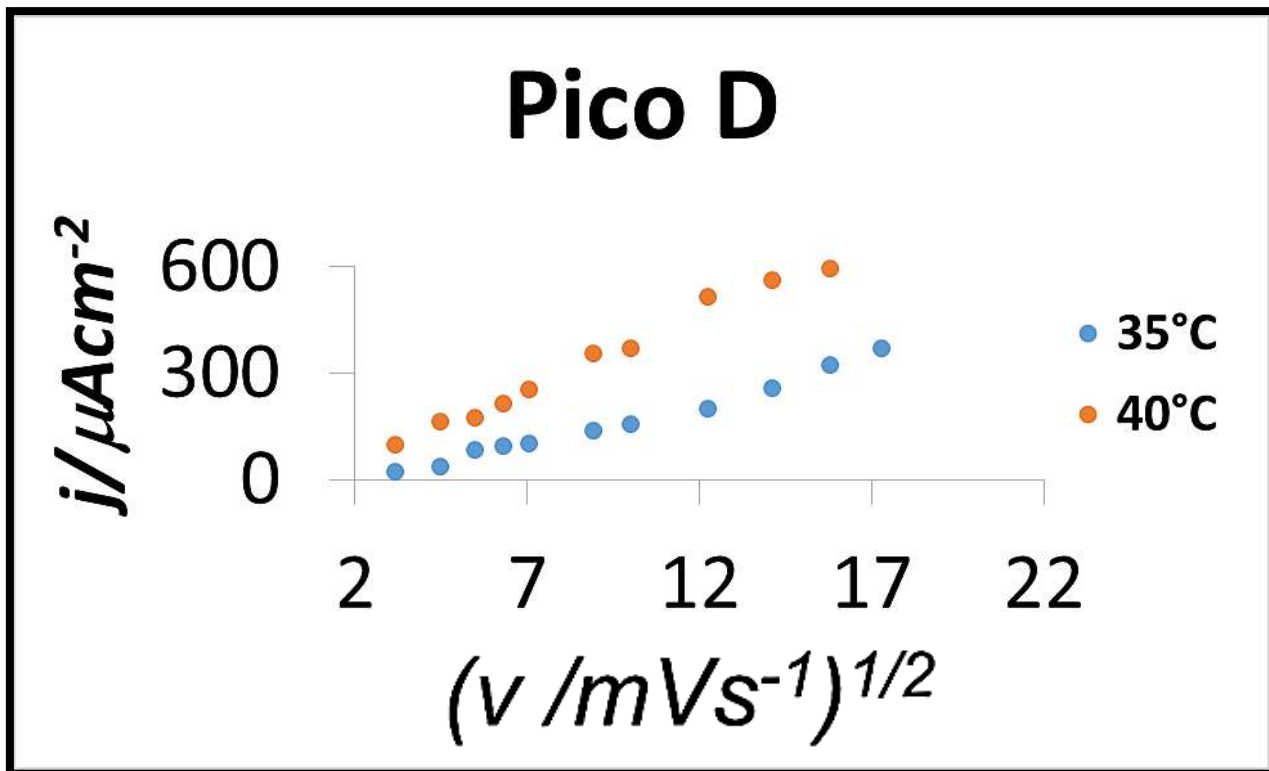


Figura 4.61 Trazado de la corriente de pico D contra $V^{1/2}$ del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=8.

4.5.3 Estudio cronoamperométrico

Se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico a diferentes potenciales del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂+ 1M NH₄Cl, las Figuras 4.62, 4.63, 4.64 y 4.65 muestran los transitorios obtenidos, así como a las temperaturas de estudio que fueron 25, 30, 35 y 40°C respectivamente. En la Figura 4.62, puede apreciarse el inicio del proceso de cristalización correspondiente al traslape de núcleos ($t \leq 1$ s), el cual podemos visualizar al momento de formación de un máximo en cada transitorio. Asimismo el valor de corriente de todos los transitorios decrece hasta permanecer casi constante, lo que sugiere que nuestro proceso electroquímico se encuentra regido por la difusión planar ($t \geq 1$ s).

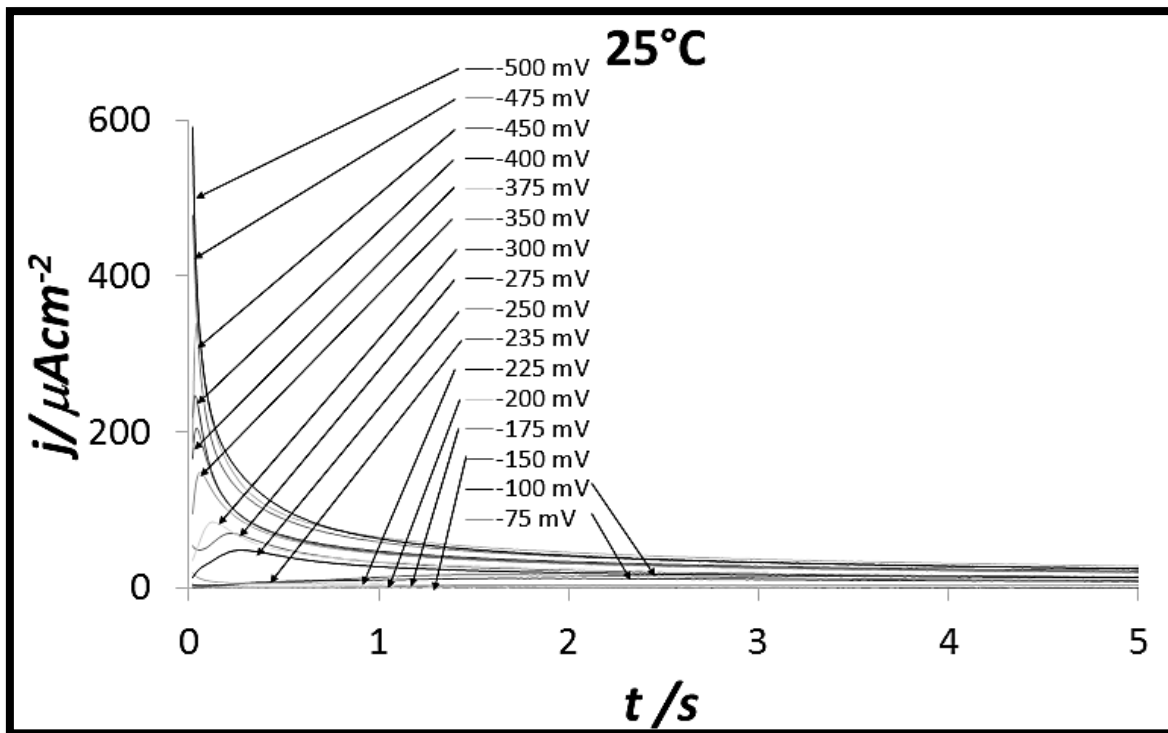


Figura 4.62 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 25°C.

Los transitorios llevados a cabo a las temperaturas de 30, 35 y 40°C, presentaron un comportamiento similar al descrito anteriormente (Ver figuras 4.63, 4.64 y 4.65). Sin embargo, al llevar a cabo un análisis de los transitorios como se ha estado manejando en los sistemas anteriores, nuevamente se aprecia la existencia de una disminución en el valor del tiempo, como en el caso del inicio de nucleación y crecimiento que a 40, 35 y 30°C, se inició a un $t \geq 0.01$ s, $t \geq 0.015$ s y finalmente a un $t \geq 0.02$ s. Así como el inicio de la difusión planar donde a temperaturas de 40, 35 y 40°C se tienen los siguiente tiempos respectivamente $t \geq 0.68$ s, $t \geq 0.77$ s y $t \geq 1$ s, donde a 40°C se ve favorecida la cinética nuevamente, lo que beneficia el proceso de electrodeposición, debido al incremento con el que los iones son transportados desde el bulk hasta la superficie del electrodo.

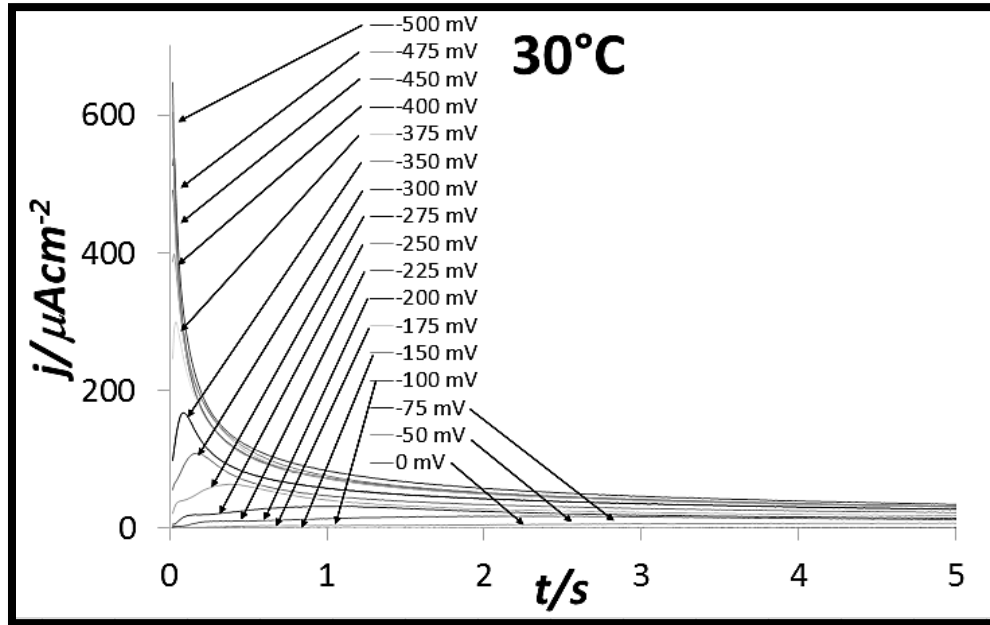


Figura 4.63 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 30°C .

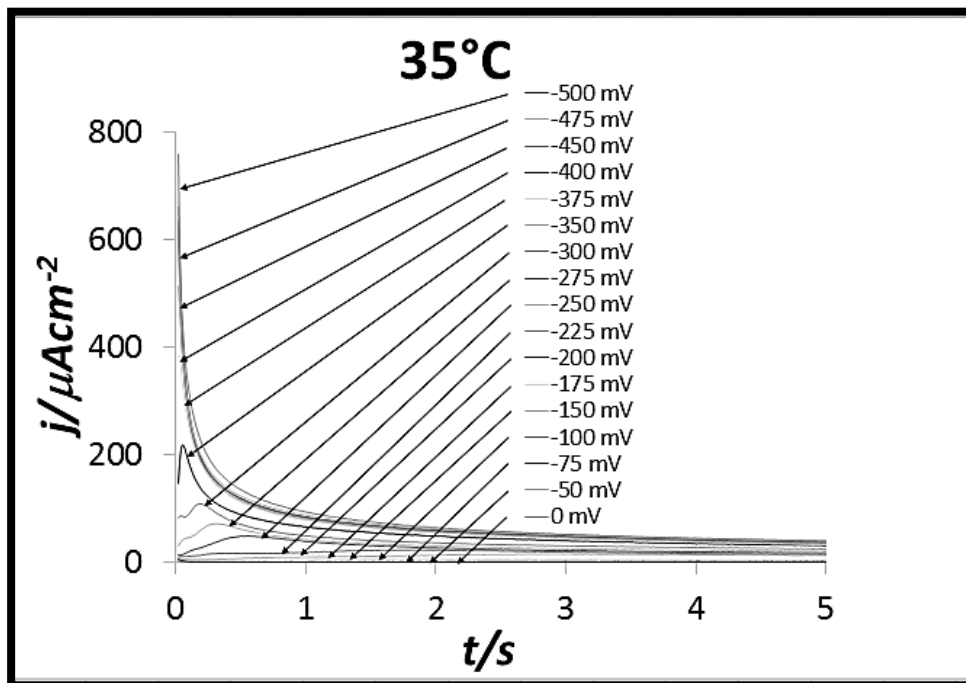


Figura 4.64 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 35°C .

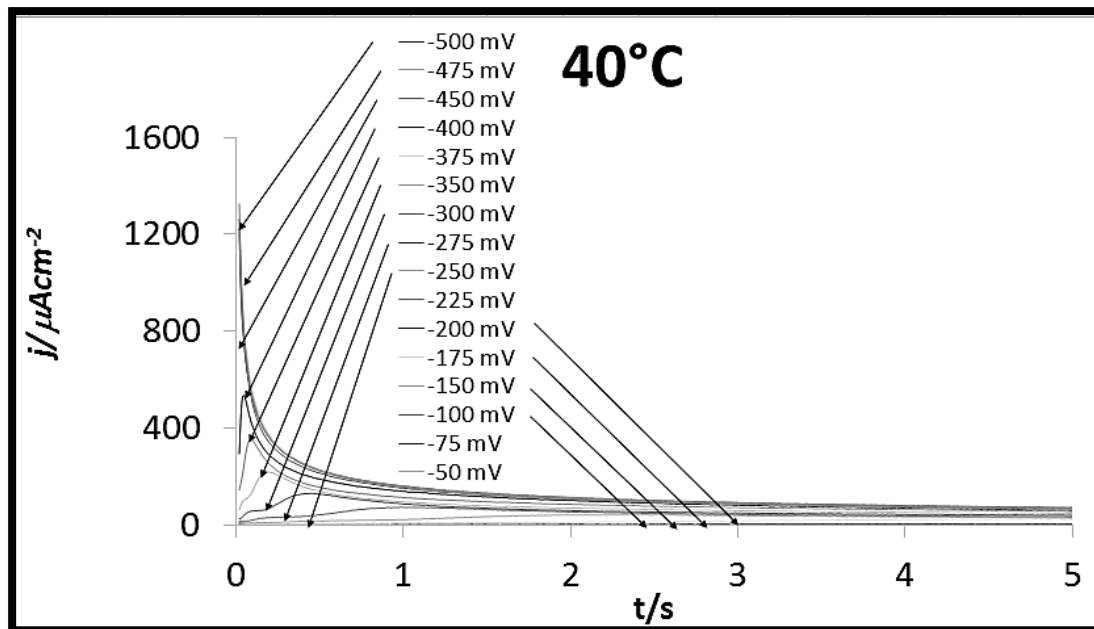


Figura 4.65 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

Asimismo se llevó a cabo una comparativa de los distintos transitorios, para poder visualizar la influencia de la temperatura en el sistema. Nótese que existe un incremento en el valor de la corriente conforme es mayor el valor de la temperatura. Ver Figura 4.66.

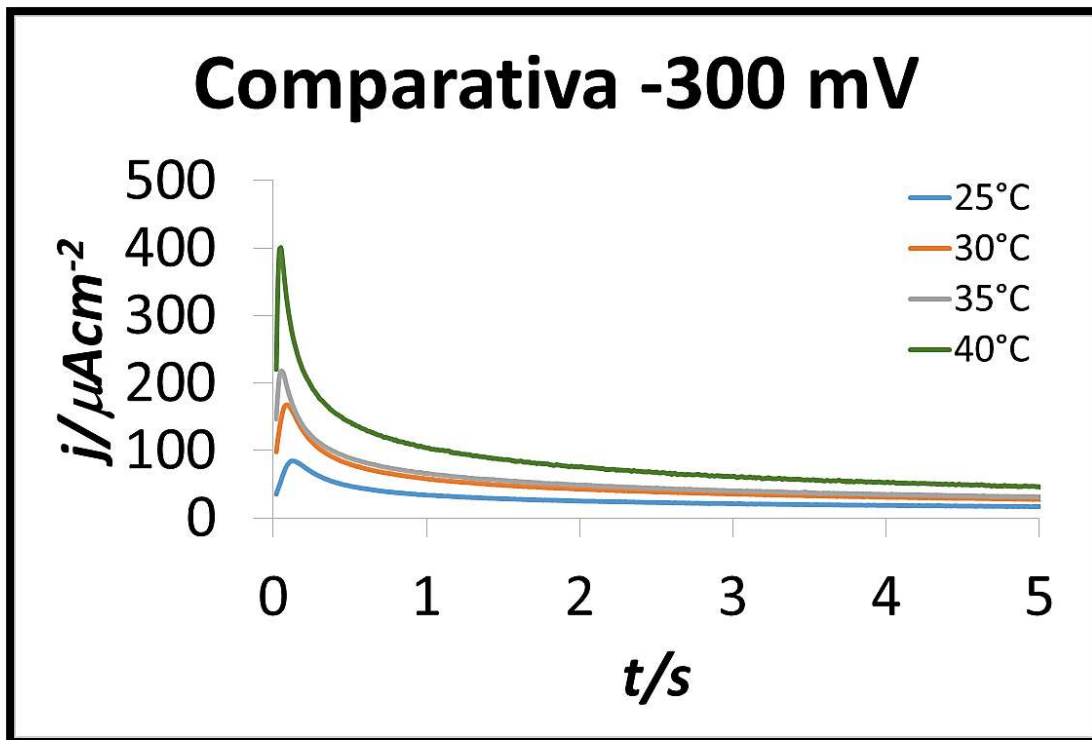


Figura 4.66 Familia de transitorios a -300 mV a las distintas temperaturas de estudio del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=8.

4.5.4 Estudio cinético

A continuación haciendo uso de las ecuaciones 4.2 y 4.3, se presentan los siguientes resultados obtenidos.

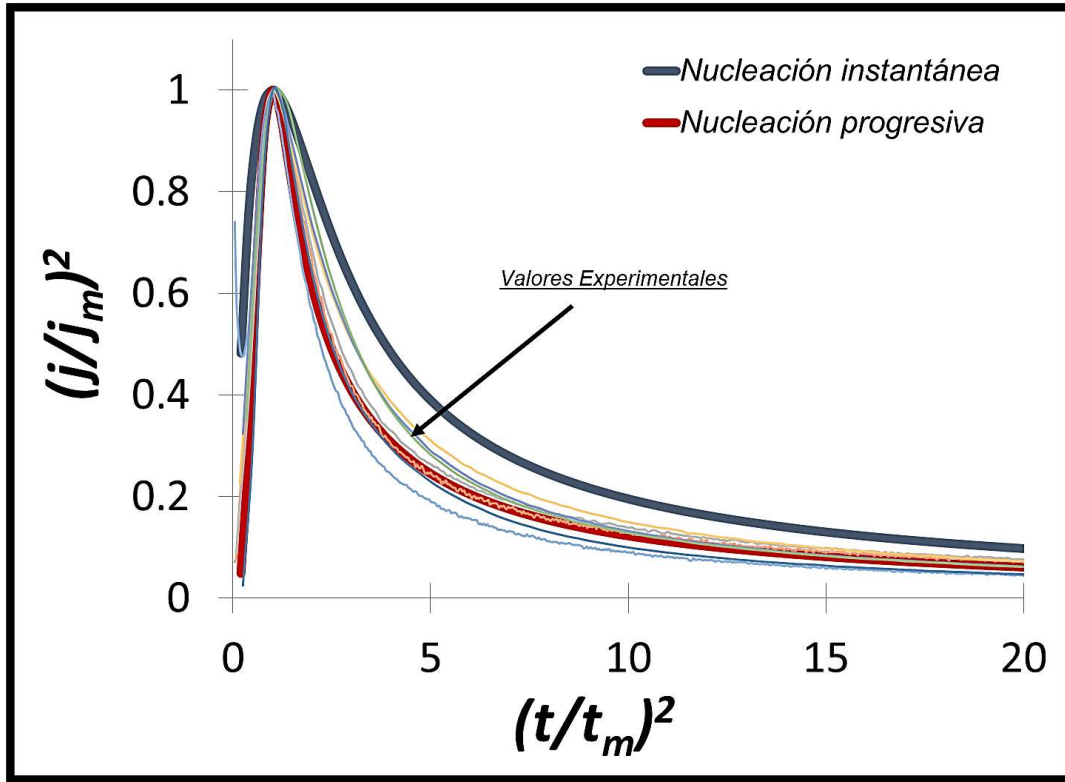


Figura 4.67 Comparativa de los transitorios experimentales como teóricos (Instantánea y Progresiva) del sistema, HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=8.

Nótese que en la figura 4.67 el modelo de nucleación 3D y tomando en cuenta un crecimiento controlado por difusión pudimos apreciar dos casos límite: *nucleación instantánea*, y *nucleación progresiva*,

La representación de los transitorios experimentales en su forma adimensional permitió visualizar en el gráfico, que después de la formación de un máximo a un $t/t_m > 2$, no existe una tendencia por parte de los valores experimentales hacia un tipo de nucleación. Este comportamiento puede ser causado por la existencia de un proceso adicional para el proceso de nucleación y crecimiento del paladio.

4.5.5 Ajuste no Lineal

Dentro del estudio cinético, se llevó a cabo un ajuste no lineal utilizando modelos matemáticos para así poder calcular los parámetros termodinámicos, tal es el caso del Número de sitios activos, la velocidad de nucleación y uno de los parámetros muy importantes en este estudio es el coeficiente de difusión.

Haciendo uso de las ecuaciones 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 se calcularon los correspondientes parámetros cinéticos, sin embargo para tener una mejor visualización de los mismos, se graficó la velocidad de nucleación, el número de sitios activos y el coeficiente de difusión con respecto al potencial (Ver Figuras 4.68, 4.69, 4.70 respectivamente) de algunos de los datos obtenidos durante el Ajuste no Lineal. En la descripción de cada figura se presenta el número de anexo donde puede consultarse la información y condiciones del sistema en particular.

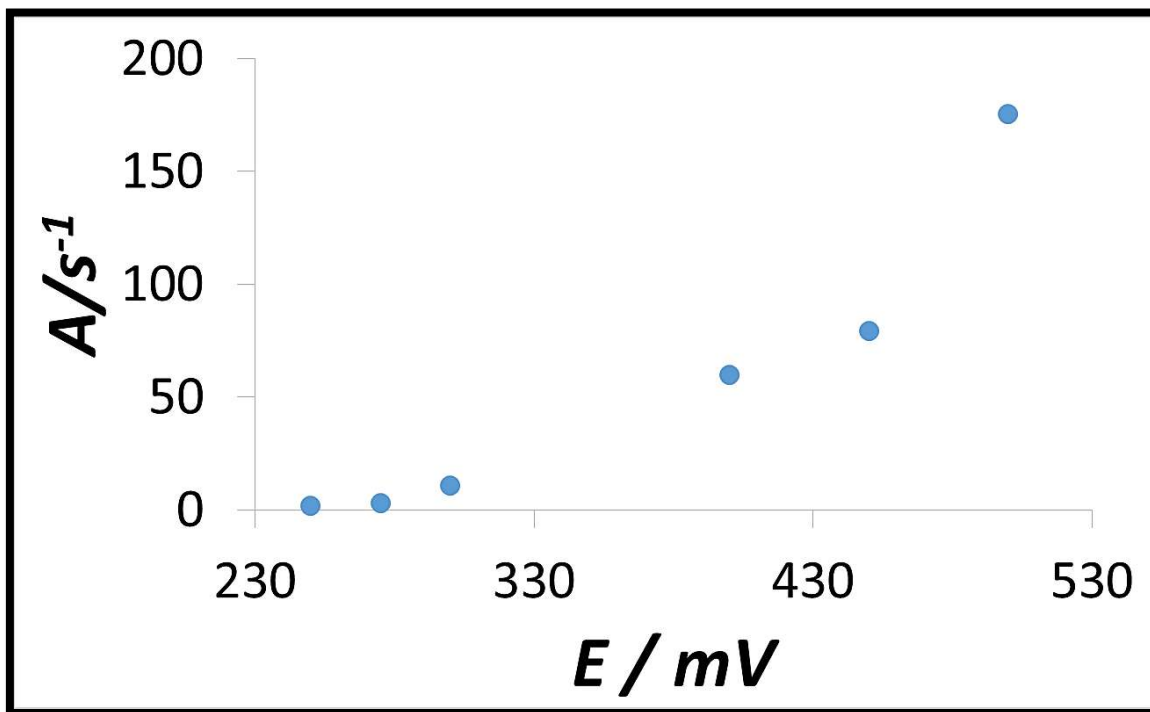


Figura 4.68 Velocidad de nucleación con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular. **Anexo 11.**

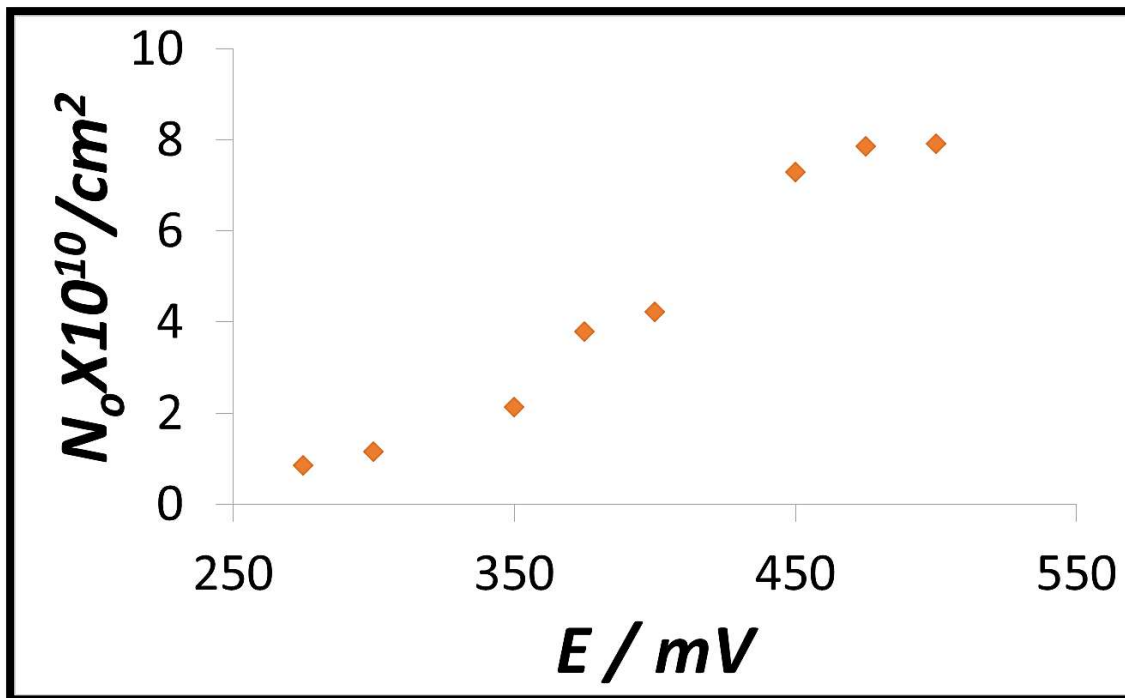


Figura 4.69 Número de sitios activos con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 12.

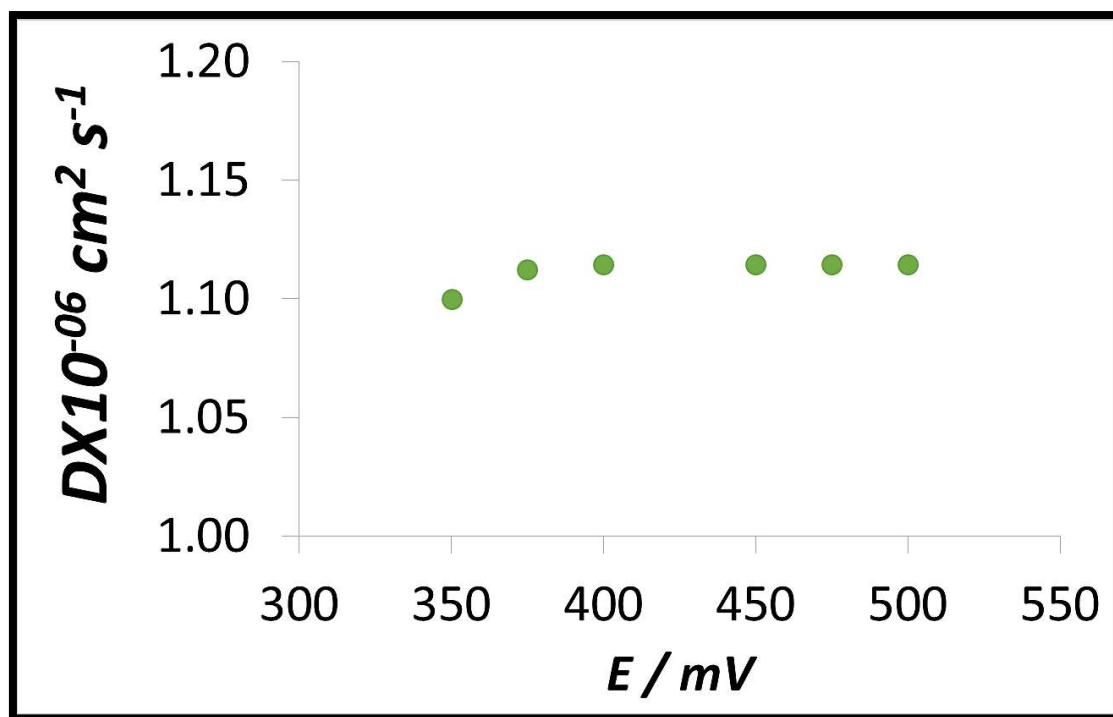


Figura 4.70 Coeficiente de difusión con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 14.

Note que en las Figuras 4.68 y 4.69 se tiene un incremento con respecto al valor del potencial debido a que la alta influencia de la temperatura del sistema, lo cual ya se ha podido visualizar en los estudios anteriores, así como como el del potencial aplicado, ocasionaría el aumento de los parámetros cinéticos, como lo son la velocidad de nucleación (A) así como el número de sitios activos en la superficie de nuestro electrodo (N_0), a diferencia del coeficiente de difusión (D) que se aprecia en la Figura 4.70, el cual se mantiene constante, debido a que este medio de transferencia de materia es independiente del potencial (Ver Anexos 11, 12 y 14).

Las Figuras 4.71 y 4.72 ejemplifican algunos de los ajustes no lineales llevados a cabo, nótese que tanto los valores experimentales como los valores teóricos, son muy semejantes.

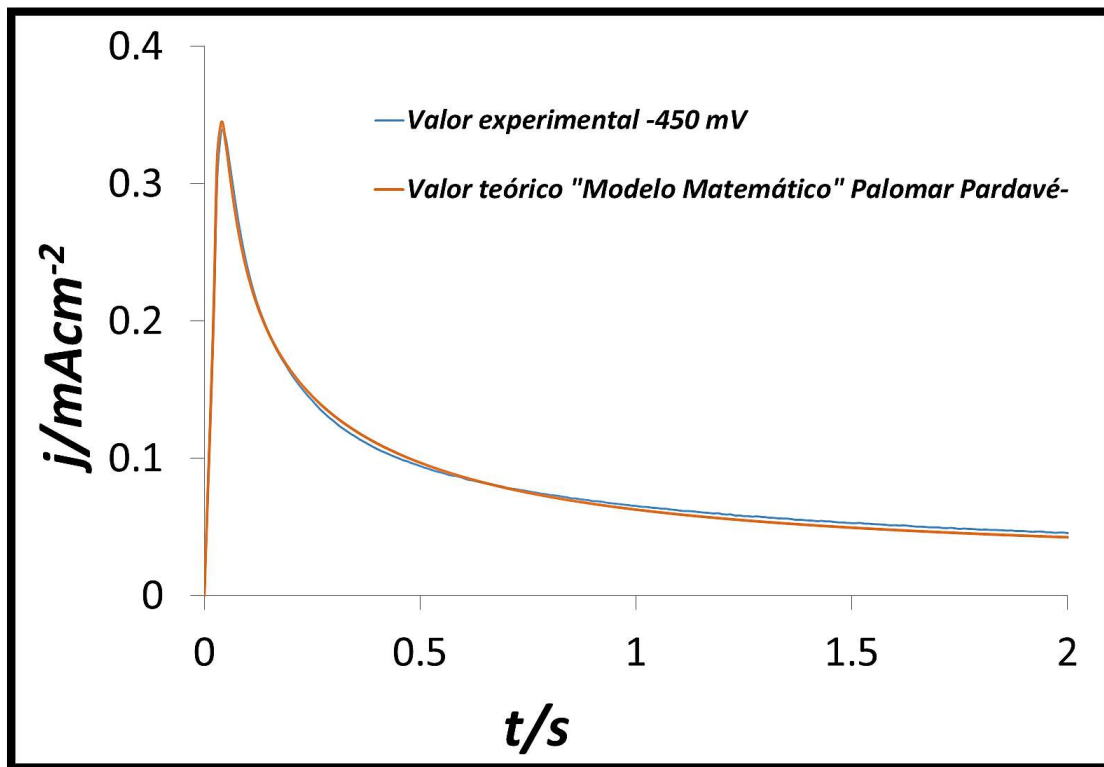


Figura 4.71 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C -450 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

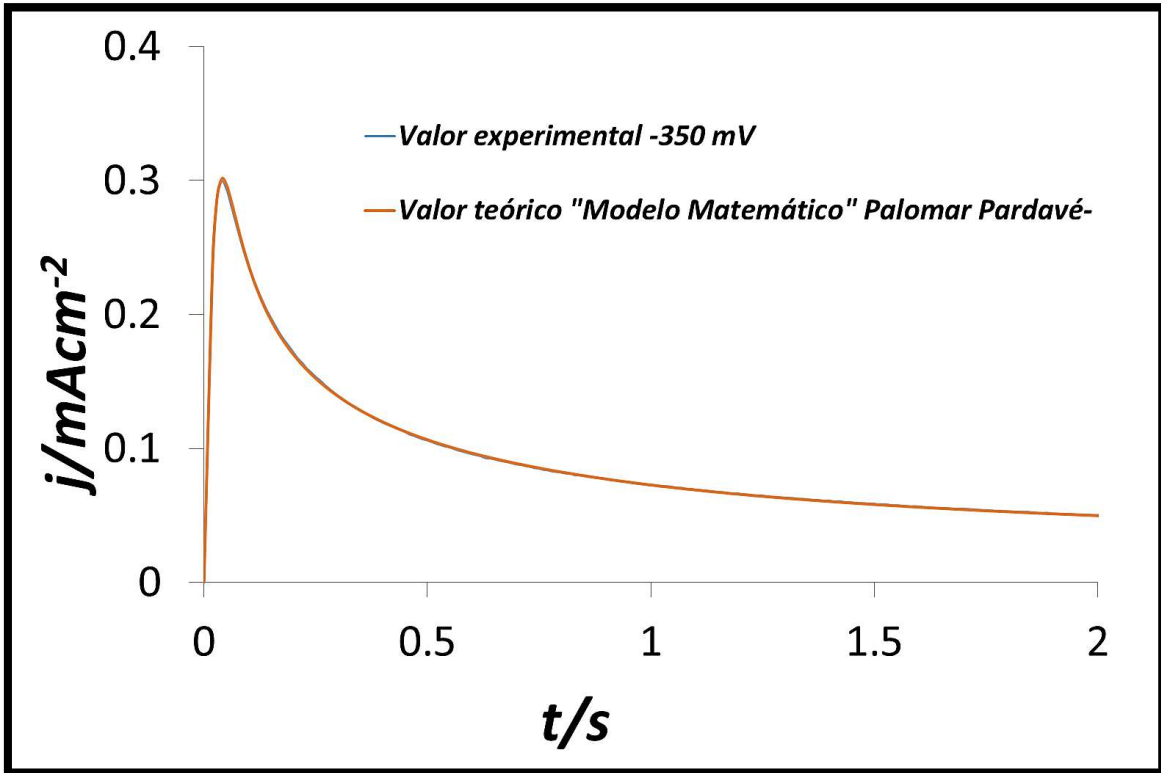


Figura 4.72 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 30°C -350 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

4.5.6 Cálculo de la Entalpía de Activación

Aplicando la misma metodología descrita en el sistema anterior y haciendo uso de la ecuación 4.9, se procede a graficar $\ln D$ vs T^{-1} . Donde finalmente a la gráfica obtenida se aplica una regresión lineal. Ver Figura 4.73.

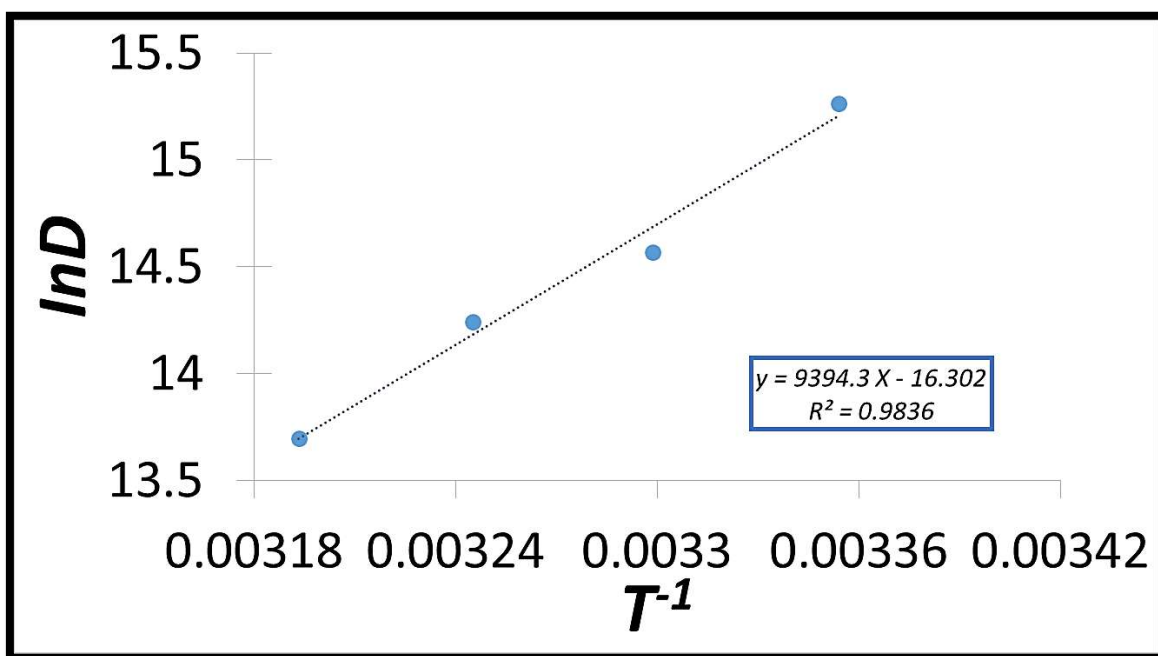



Figura 4.73 Trazado de $\ln D$ vs T^{-1} y su correspondiente ecuación de la recta y regresión lineal.

Despejando el valor de Entalpía de activación para el proceso en la solución básica es:


$$\Delta H_a = -78.10 \text{ kJ/mol}$$

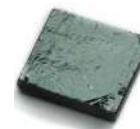
Teniendo un valor negativo, se tiene que la energía de activación es espontánea. Habrá que analizar el sistema 4 para visualizar las posibles diferencias entre ellos.

4.6 Electrodeposición de Pd sobre CV a pH=5

SISTEMA No. 4.

Substrato	HOPG (Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado)
pH	5
Concentración	0.001 M PdCl ₂ + 1 M NH ₄ Cl
Reacción electroquímica	$PdCl_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd^0 + 4Cl^-$

4.6.1 Estudio voltamperométrico



La figura 4.74 muestra la respuesta de un voltamperograma cíclico, con una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹, obtenida a partir del sistema CV/0.001 PdCl₂ + 1M NH₄Cl a 25°C. El barrido de potencial se inició en la región de corriente nula donde no se observaron procesos electroquímicos (0.6 V). Al continuar el barrido hacia la región catódica se puede observar en 0.123 V aproximadamente el inicio del proceso de cristalización del Pd (E_{crist}). Aproximadamente en el valor de -0.070 V (pico A) se puede observar la formación de un pico de corriente asociado con el traslape de núcleos de Pd. También se aprecia la formación de otro máximo con un valor de -0.724 V (pico B) el cual sugiere la formación de un electrodepósito. El barrido de potencial se invirtió hacia la zona anódica en -1.1 V (E_c, J_c), donde se aprecian dos máximos asociados a la disolución del Pd electrodepositado durante el barrido directo. Estos picos anódicos se observaron en -0.297 V (pico C), 0.0 V (pico D) y 0.468 V (pico E).

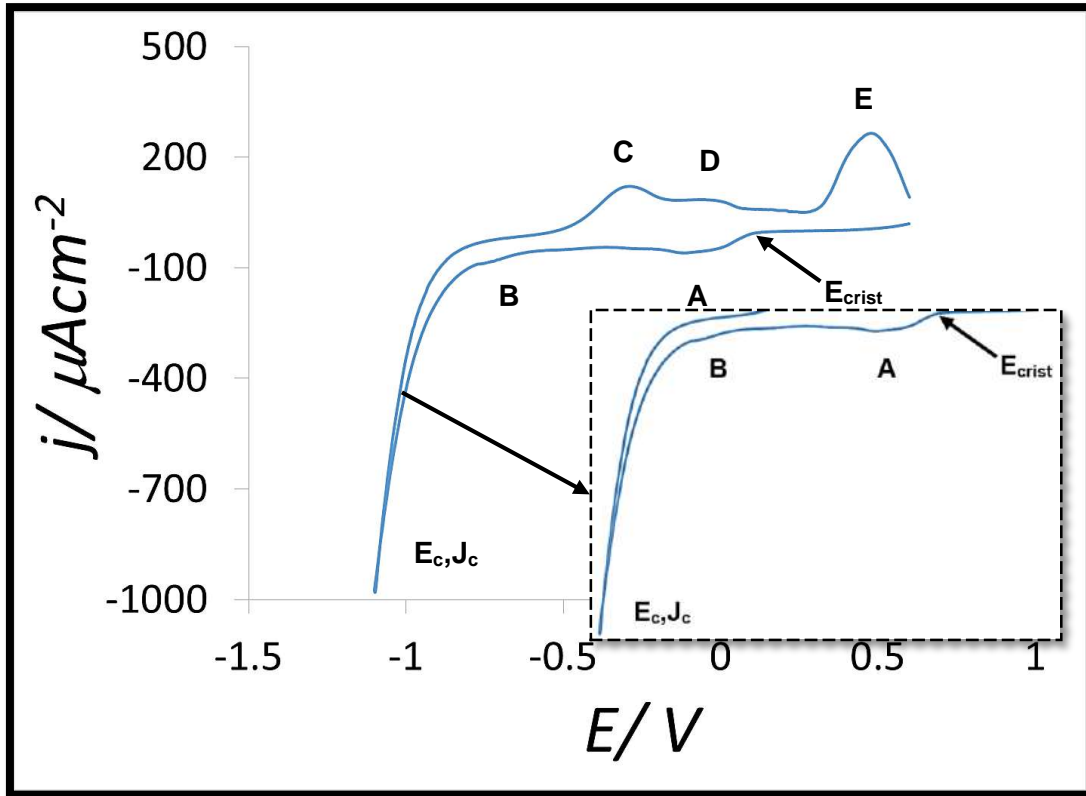


Figura 4.74 Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹. A una temperatura de 25°C. pH=5.

En la Figura 4.75 muestra nuevamente los distintos voltamperogramas obtenidos a distintas temperaturas de estudio.

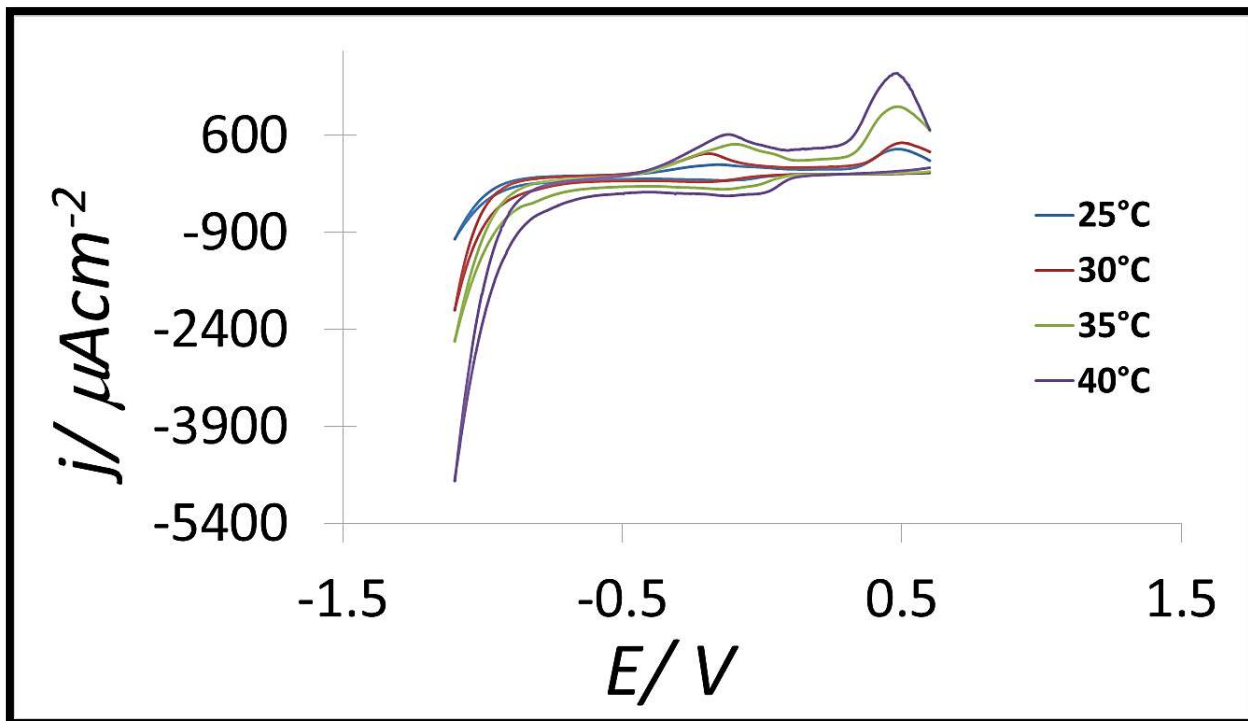


Figura 4.75 Comparación de los distintos voltamperogramas obtenidos a una velocidad de 300 mVs^{-1} con sus respectivas temperaturas de estudio. Del sistema HOPG/ $0.001 \text{ M PdCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ pH=5.

En las Figuras 4.76, 4.77, 4.78 y 4.79 se muestran los distintos voltamperogramas a distintas velocidades de barrido así como su correspondiente temperatura del sistema, en todos los sistemas el barrido se inicia en el potencial de corriente nula, alrededor del valor de 0.6 V , continuándose el barrido hacia la región catódica para así posteriormente invertir el valor aproximadamente en -1.1 V en hacia la región anódica. Como se puede ver en ellas, existen ciertas semejanzas, se encuentran tanto dos picos en la zona catódica (A y B) y 3 picos en la zona anódica (C, D y E), los primeros asociados al inicio de electrocristalización del Paladio, y los segundos a la disolución del paladio electrodepositado. Respecto al valor del potencial, el E_p (potencial de pico), se mantiene constante en todas las temperaturas de estudio, pero no así el valor de i_p (corriente de pico) ver figura 4.75.

A 40°C se ve más favorecido el proceso de electrocristalización o reducción, debido a que mediante el cálculo de la Energía Libre es posible establecer la espontaneidad del fenómeno y es así que a 40, 35, 30 y 25 °C se calculó el ΔG cuyo resultado fue de -26.82, -25.47, -22.38 y -20.45 kJ respectivamente, nótese que en este caso en particular a diferencia de los sistemas 1, 2 y 3, todos los valores de Energía Libre son negativos, lo que sugiere que en este substrato, a este pH y a esta temperatura se favorece el proceso de electrocristalización, puede deberse a que en este caso en particular el HOPG junto con la esfera de coordinación del Paladio (Proceso de esfera interna) hacen que la cinética de los iones metálicos contenidos en la solución se ve favorecida.

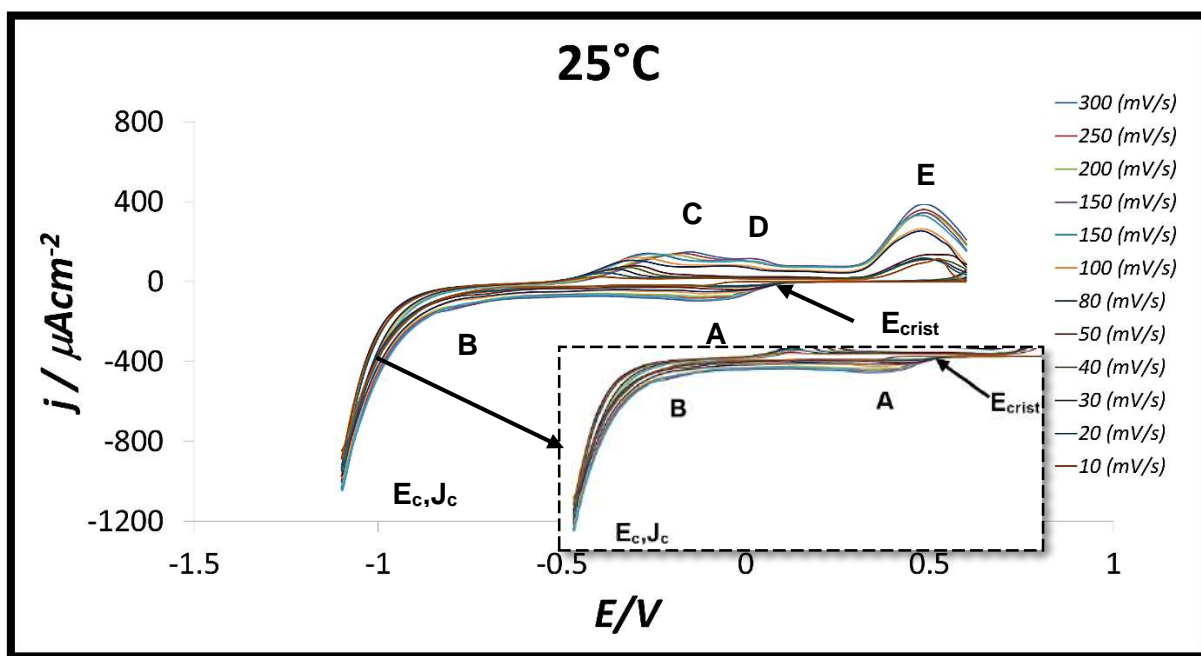


Figura 4.76 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

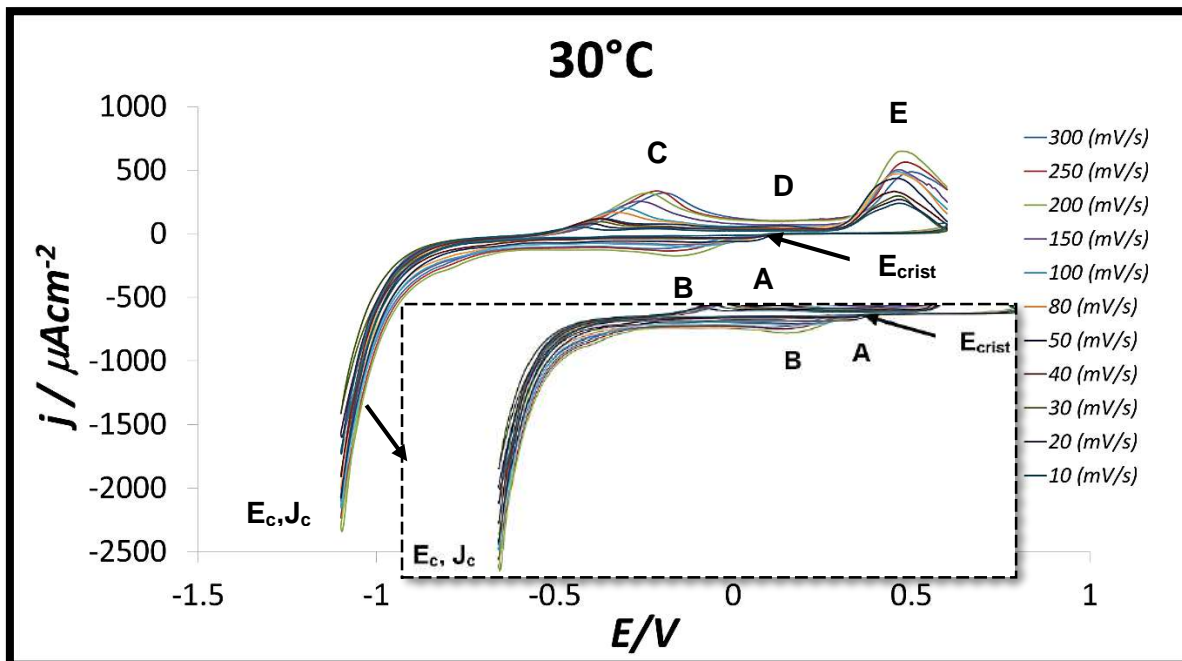


Figura 4.77 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 30°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

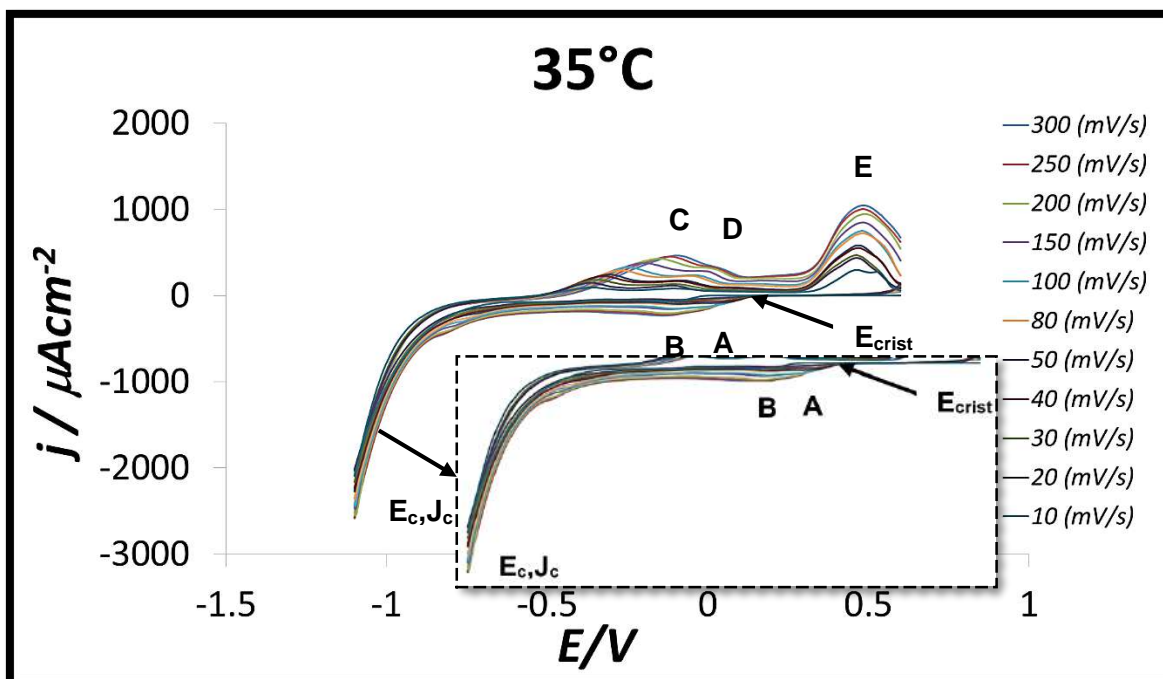


Figura 4.78 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 35°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

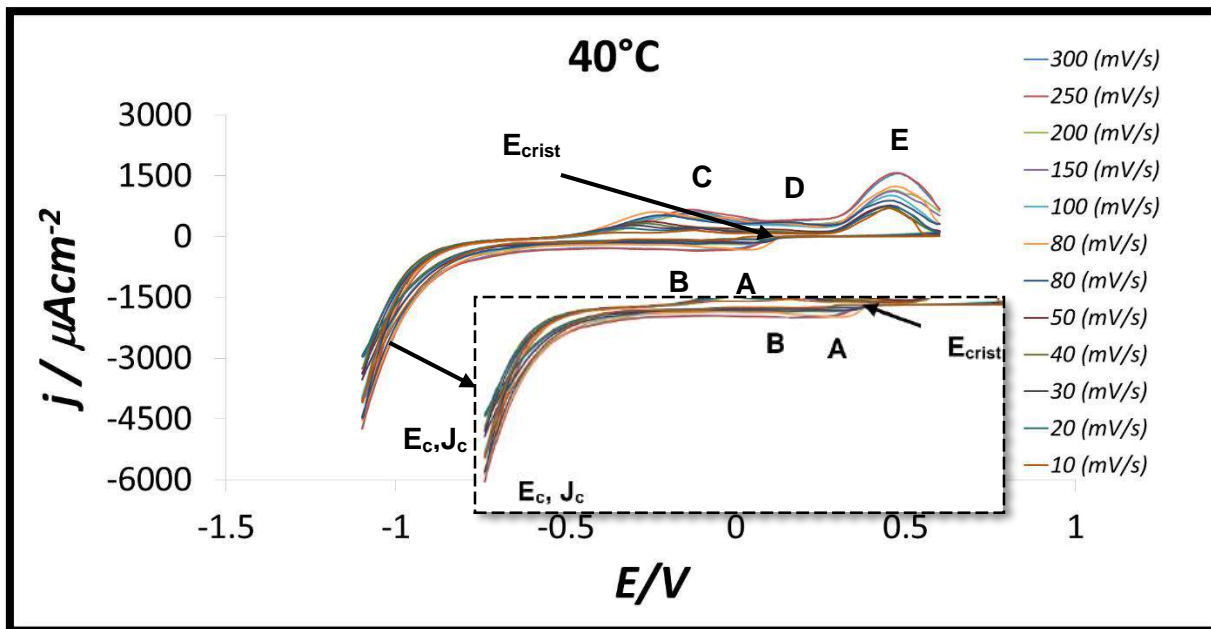


Figura 4.79 Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 40°C, a distintas velocidades de barrido. Del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

4.6.2 Análisis de la corriente de pico vs velocidad de barrido

Haciendo uso de la ecuación 4.1 se graficó la corriente de pico vs la velocidad de barrido y pudo observarse un comportamiento lineal, lo que sugiere que nuestro sistema se encuentra controlado por la difusión. Ver Figura 4.80 y 4.81 para el pico A y B respectivamente.

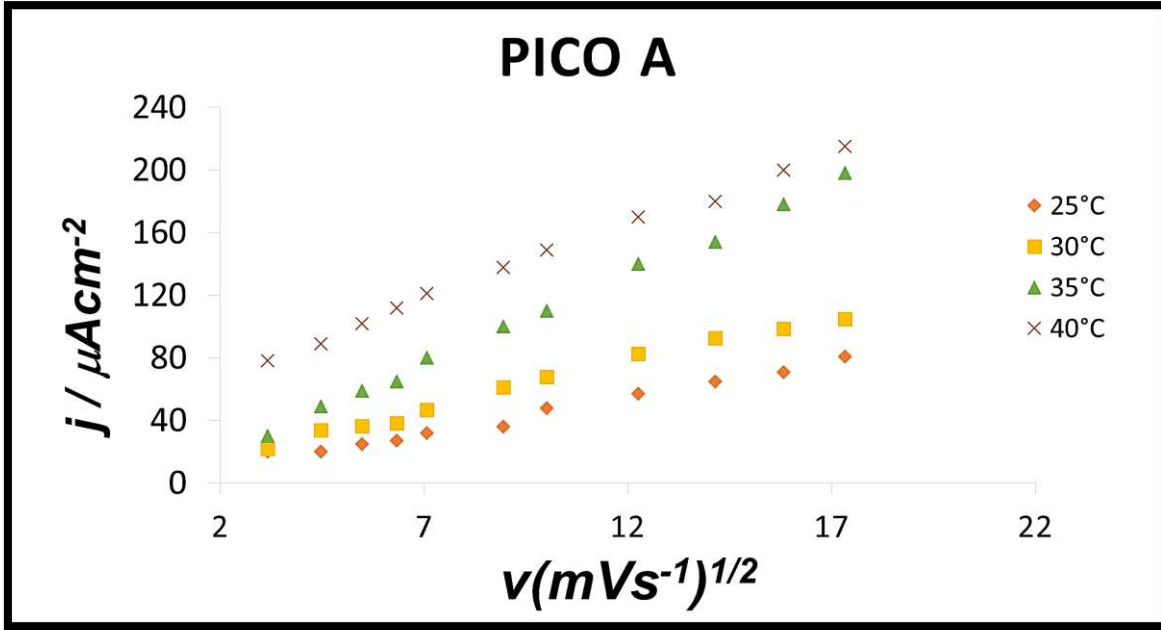


Figura 4.80 Trazado de la corriente de pico A contra $V^{1/2}$ del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=5.

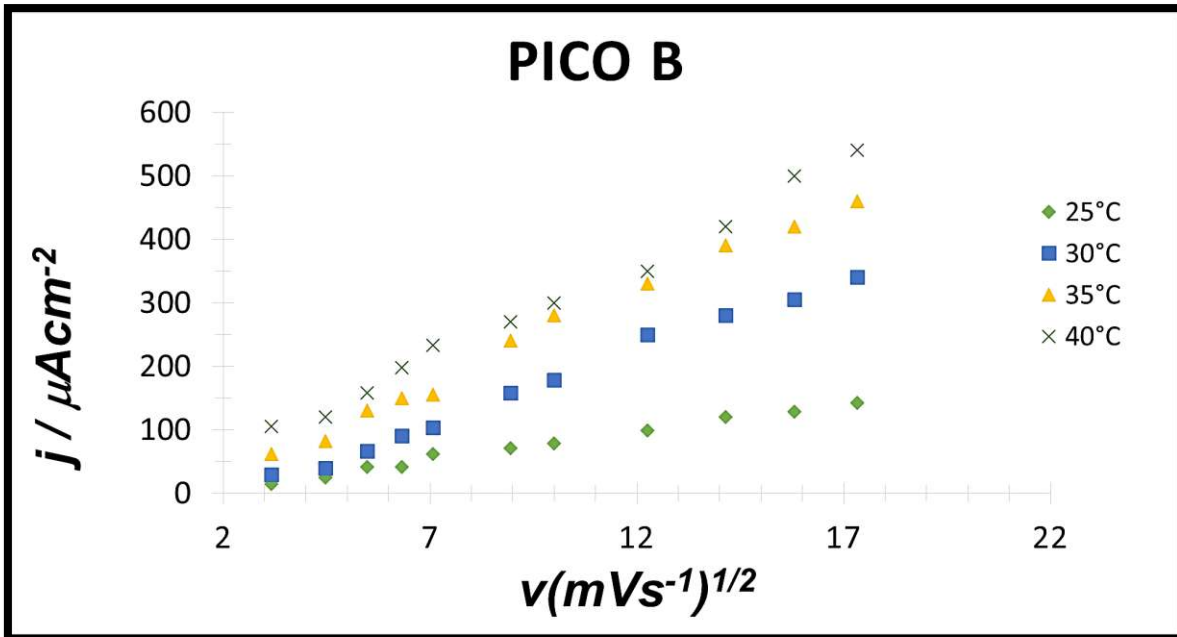


Figura 4.81 Trazado de la corriente de pico B contra $V^{1/2}$ del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂+1M NH₄Cl, a distintas temperaturas de estudio. pH=5.

4.6.3 Estudio cronoamperométrico

Se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico a diferentes potenciales del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂+ 1M NH₄Cl, las Figuras 4.82, 4.83, 4.84 y 4.584 muestran los transitorios obtenidos, así como a las temperaturas de estudio que fueron 25, 30, 35 y 40°C respectivamente. En la Figura 4.82, puede apreciarse el inicio del proceso de cristalización correspondiente al traslape de núcleos ($t < 3$ s), el cual podemos visualizar al momento de formación de un máximo en cada transitorio. Asimismo el valor de corriente de todos los transitorios decrece hasta permanecer casi constante, lo que sugiere que nuestro proceso electroquímico se encuentra regido por la difusión planar ($t > 3$ s).

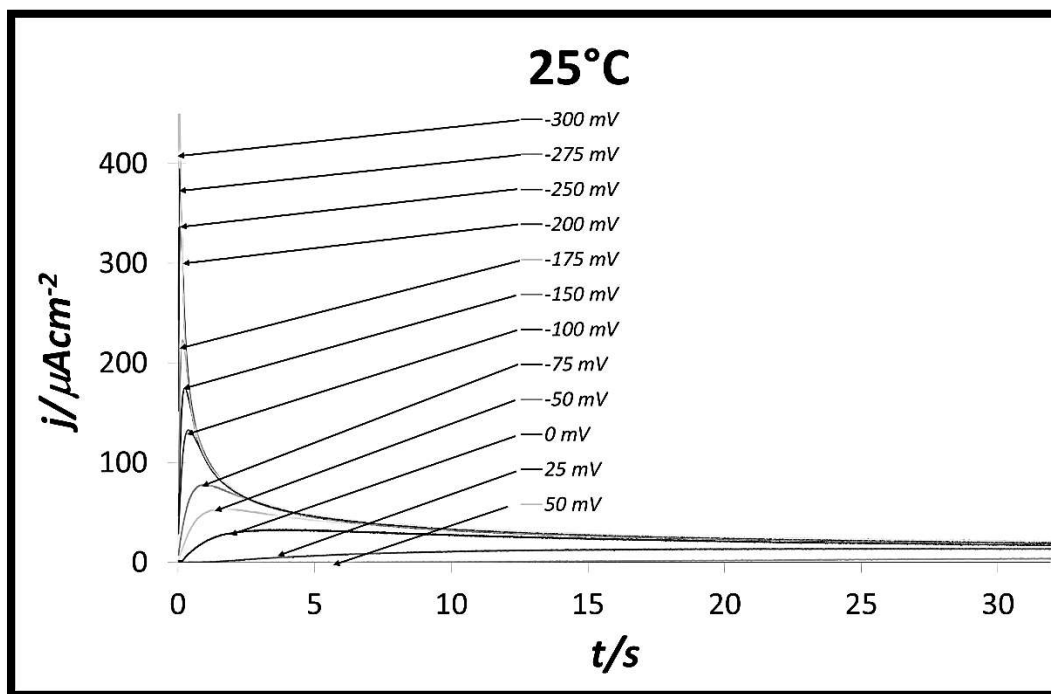


Figura 4.82 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 25°C.

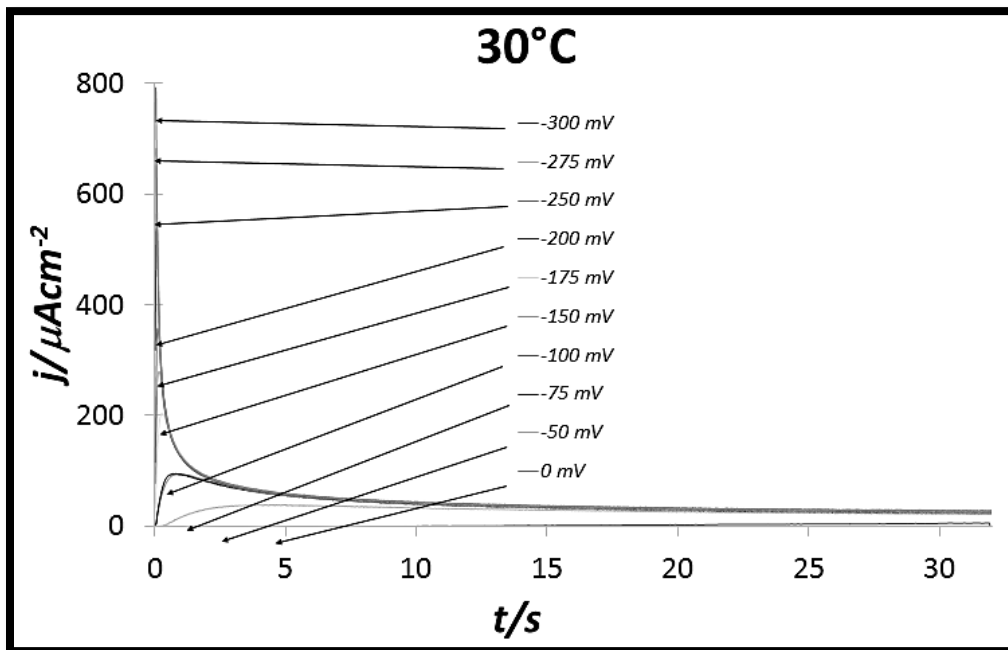


Figura 4.83 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 30°C.

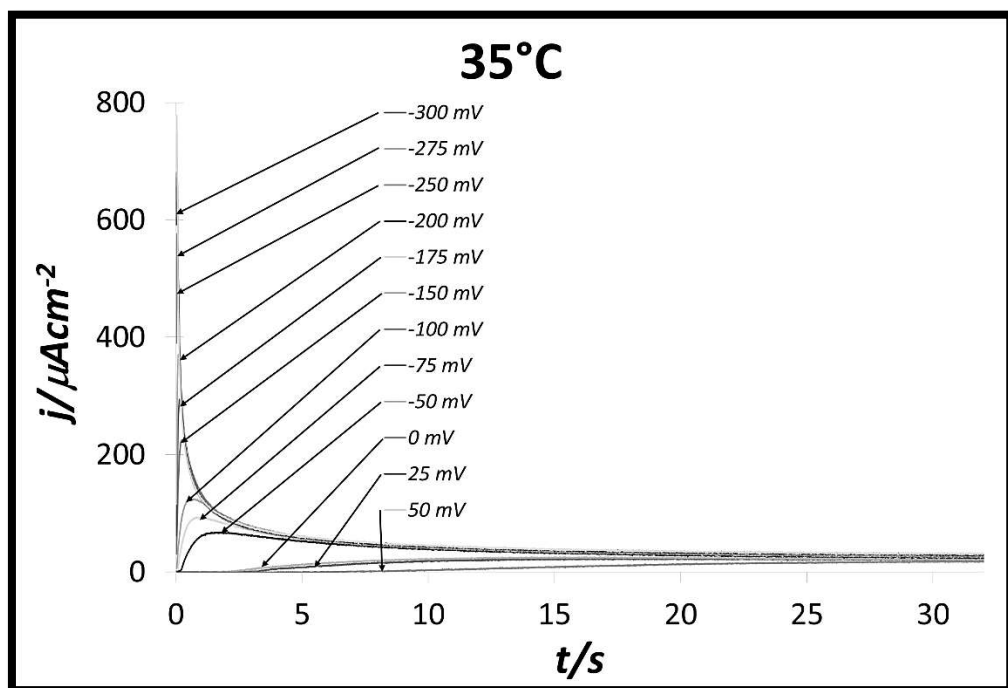


Figura 4.84 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 35°C.

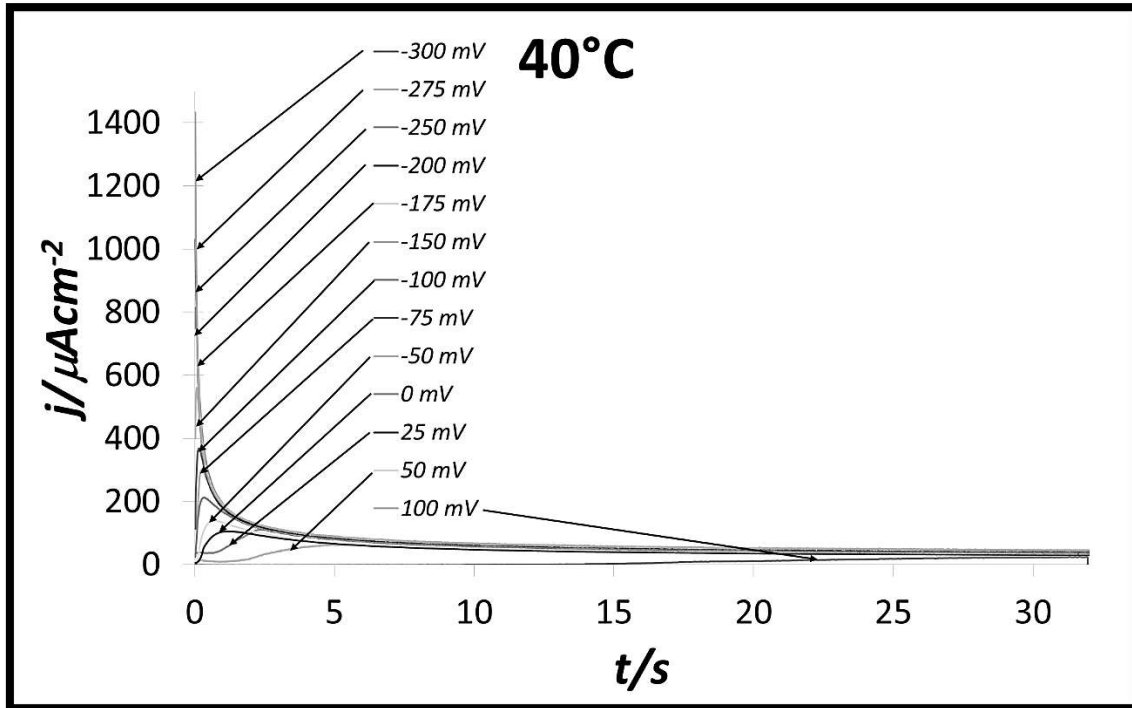


Figura 4.85 Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 40°C.

Asimismo, se llevó a cabo una comparativa de los distintos transitorios, para poder visualizar la influencia de la temperatura en el sistema. Nótese que existe un incremento en el valor de la corriente conforme es mayor el valor de la temperatura. (Figura 4.86).

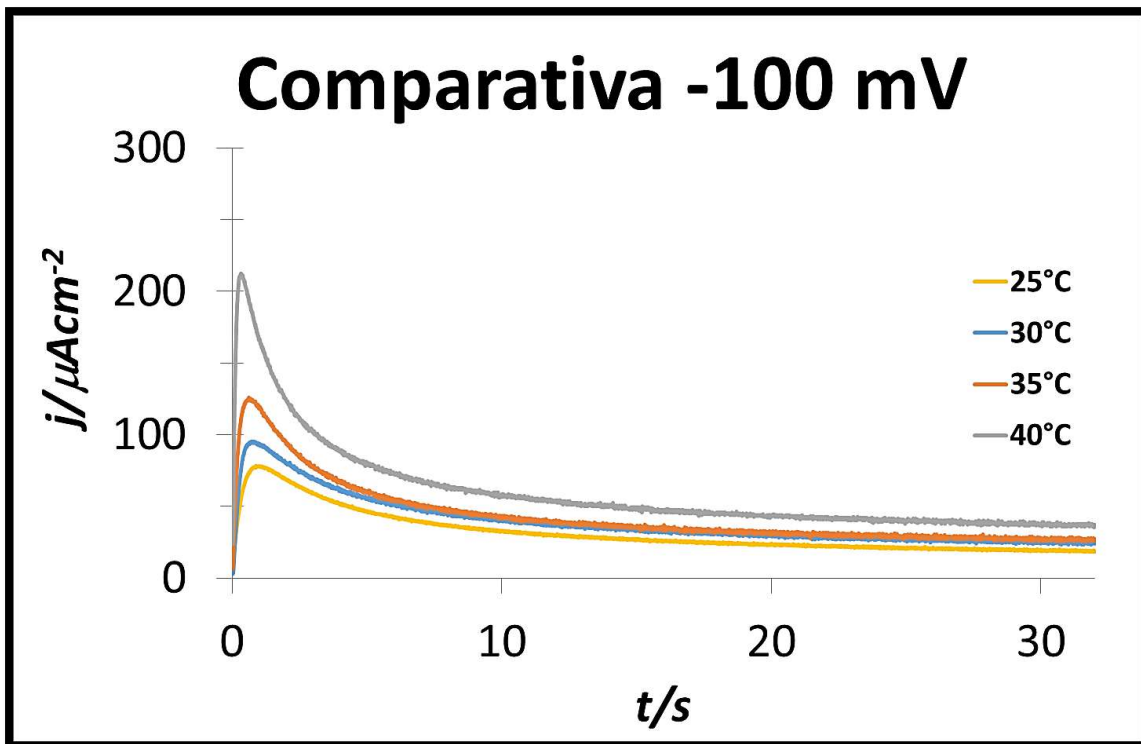


Figura 4.86 Familia de transitorios a -200 mV a las distintas temperaturas de estudio del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=5.

4.6.4 Estudio cinético

A continuación haciendo uso de las ecuaciones 4.2 y 4.3, se presentan los siguientes resultados obtenidos.

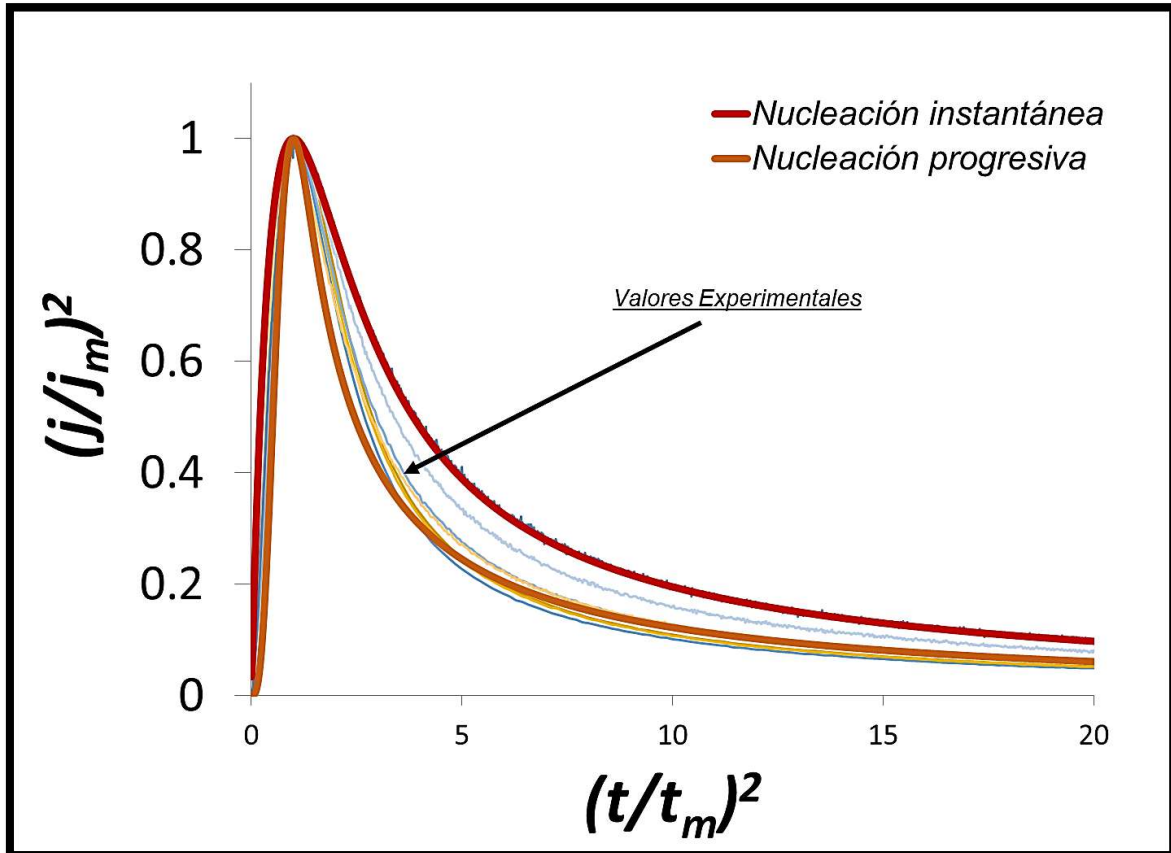


Figura 4.87 Comparativa de los transitorios experimentales como teóricos (Instantánea y Progresiva) del sistema, HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=8.

Nótese que en la figura 4.87 el modelo de nucleación 3D y tomando en cuenta un crecimiento controlado por difusión pudimos apreciar dos casos límite: *nucleación instantánea*, y *nucleación progresiva*,

La representación de los transitorios experimentales en su forma adimensional permitió visualizar en el gráfico, que después de la formación de un máximo a un $t/t_m > 1$, no existe una tendencia por parte de los valores experimentales hacia un tipo de nucleación. Este comportamiento puede ser causado por la existencia de un proceso adicional para el proceso de nucleación y crecimiento del paladio.

4.6.5 Ajuste no Lineal

Dentro del estudio cinético, se llevó a cabo un ajuste no lineal utilizando modelos matemáticos para así poder calcular los parámetros termodinámicos, tal es el caso del Número de sitios activos, la velocidad de nucleación y uno de los parámetros muy importantes en este estudio es el coeficiente de difusión.

Haciendo uso de las ecuaciones 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 se calcularon los correspondientes parámetros cinéticos, sin embargo para tener una mejor visualización de los mismos, se graficó la velocidad de nucleación, el número de sitios activos y el coeficiente de difusión con respecto al potencial (Ver Figuras 4.88, 4.89, 4.90 respectivamente) de algunos de los datos obtenidos durante el Ajuste no Lineal. En la descripción de cada figura se presenta el número de anexo donde puede consultarse la información y condiciones del sistema en particular.

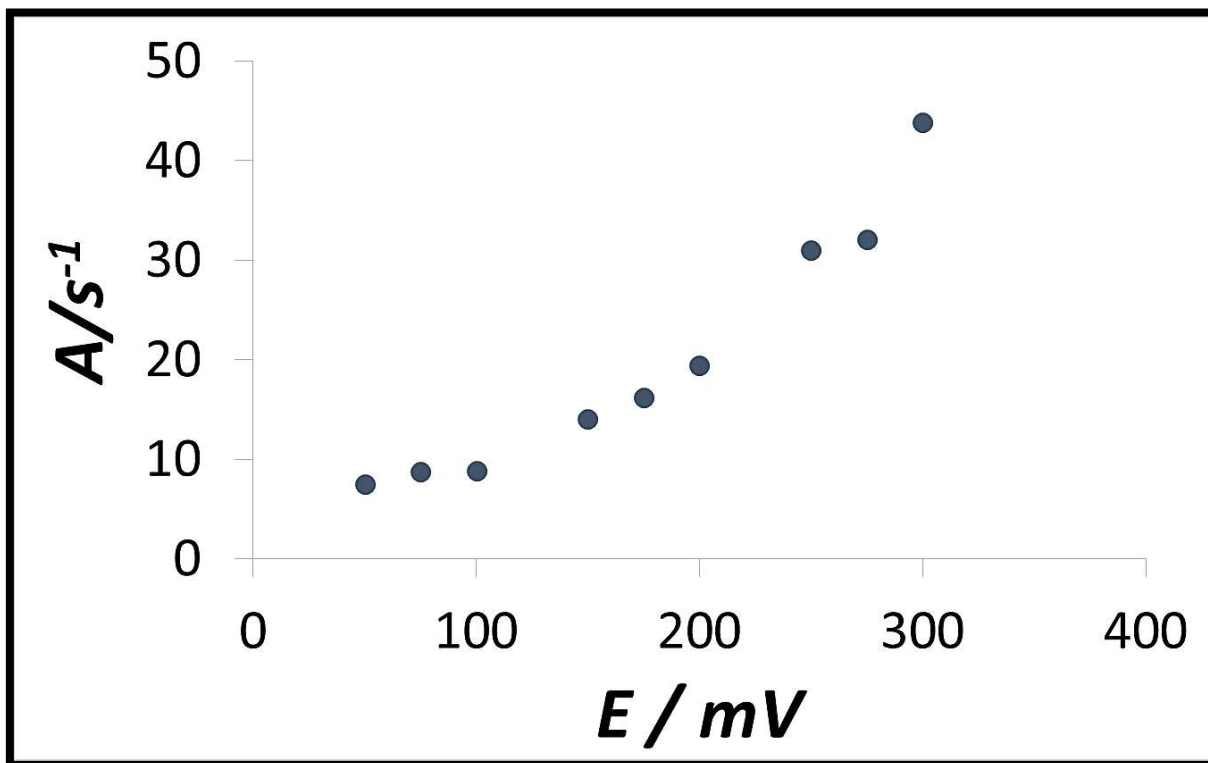


Figura 4.88 Velocidad de nucleación con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular. **Anexo 17.**

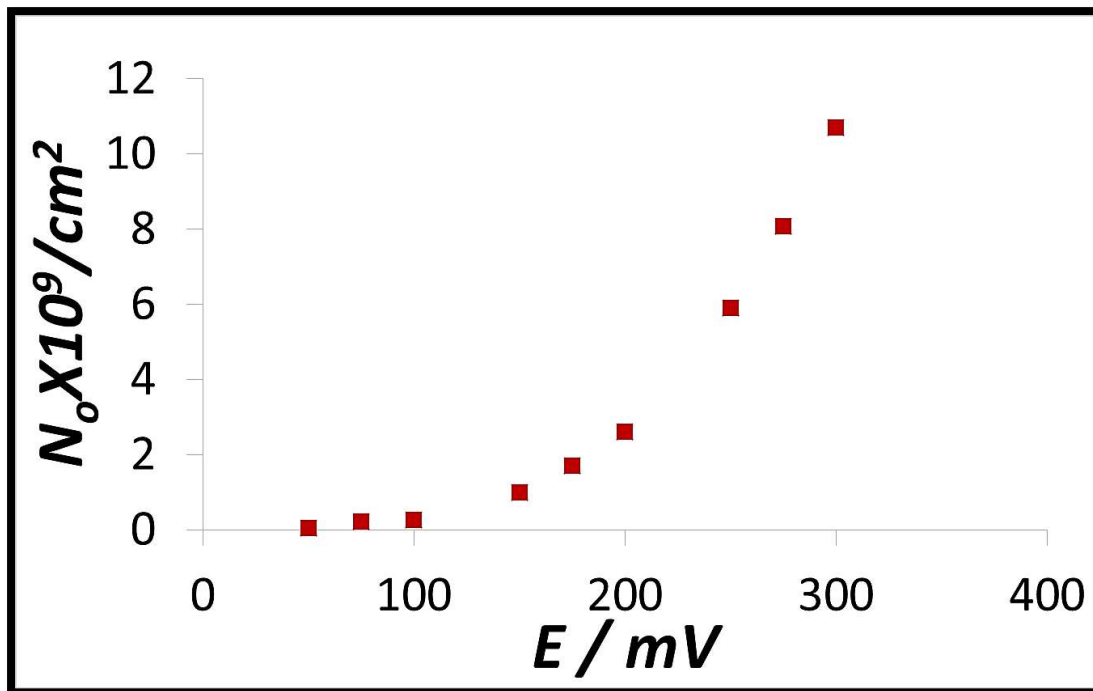


Figura 4.89 Número de sitios activos con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 17.

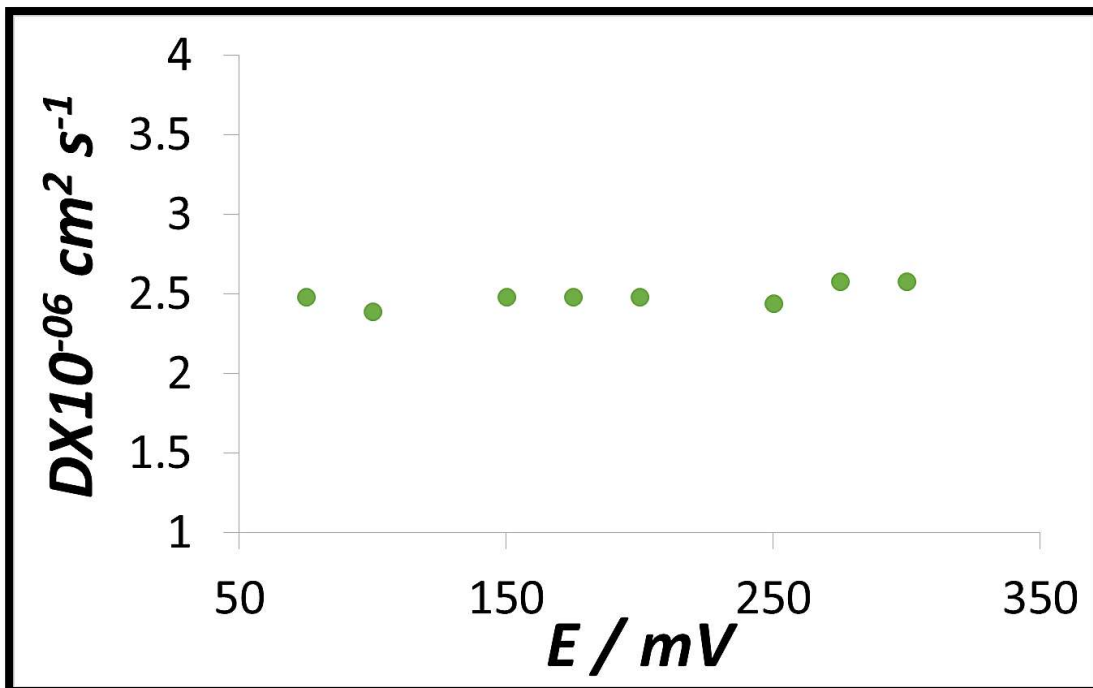


Figura 4.90 Coeficiente de difusión con respecto al potencial. Información tomada a partir del tabular Anexo 18.

Note que en las Figuras 4.88 y 4.89 se tiene un incremento con respecto al potencial debido a que la alta influencia de la temperatura del sistema, lo cual ya se ha podido visualizar en los estudios anteriores, así como como el del potencial aplicado, ocasionaría el incremento en el valor de los parámetros cinéticos, como lo son la velocidad de nucleación (A) así como el número de sitios activos en la superficie de nuestro electrodo (N_0), a diferencia del coeficiente de difusión (D) que se aprecia en la Figura 4.90, el cual se mantiene constante, debido a que este medio de transferencia de materia es independiente del potencial (Ver Anexos 17, 17 y 18).

Las Figuras 4.91 y 4.92 ejemplifican algunos de los ajustes no lineales llevados a cabo, nótese que tanto los valores experimentales como los valores teóricos, son muy semejantes.

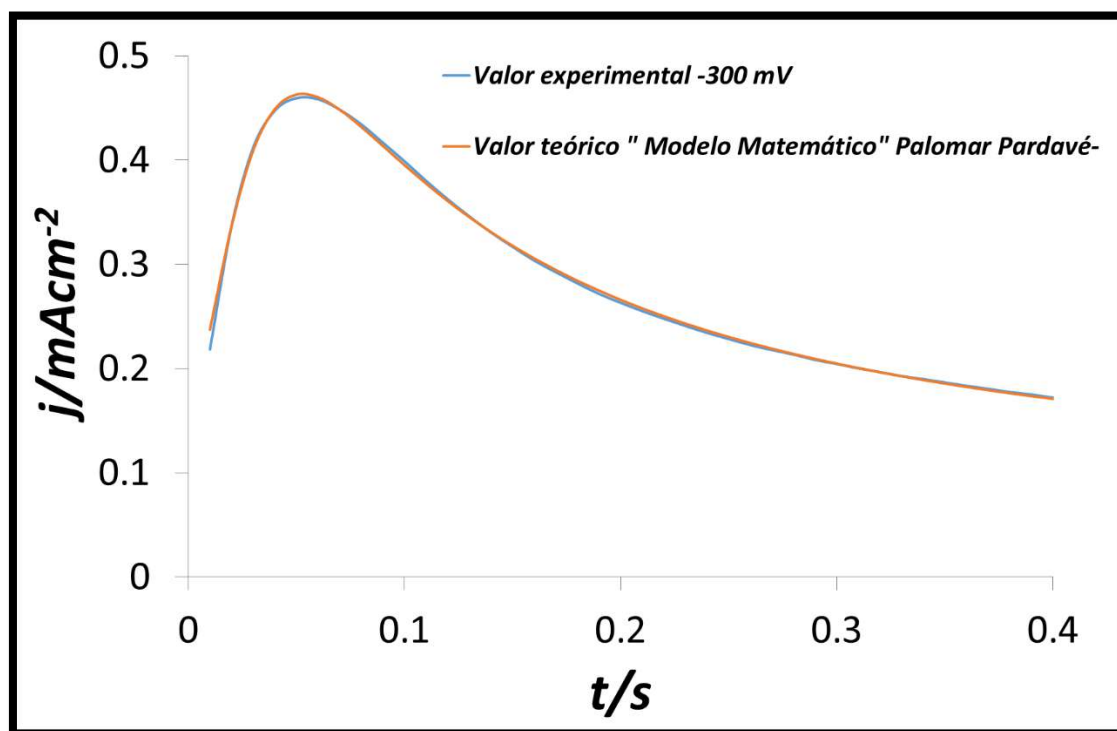


Figura 4.91 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C -300 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

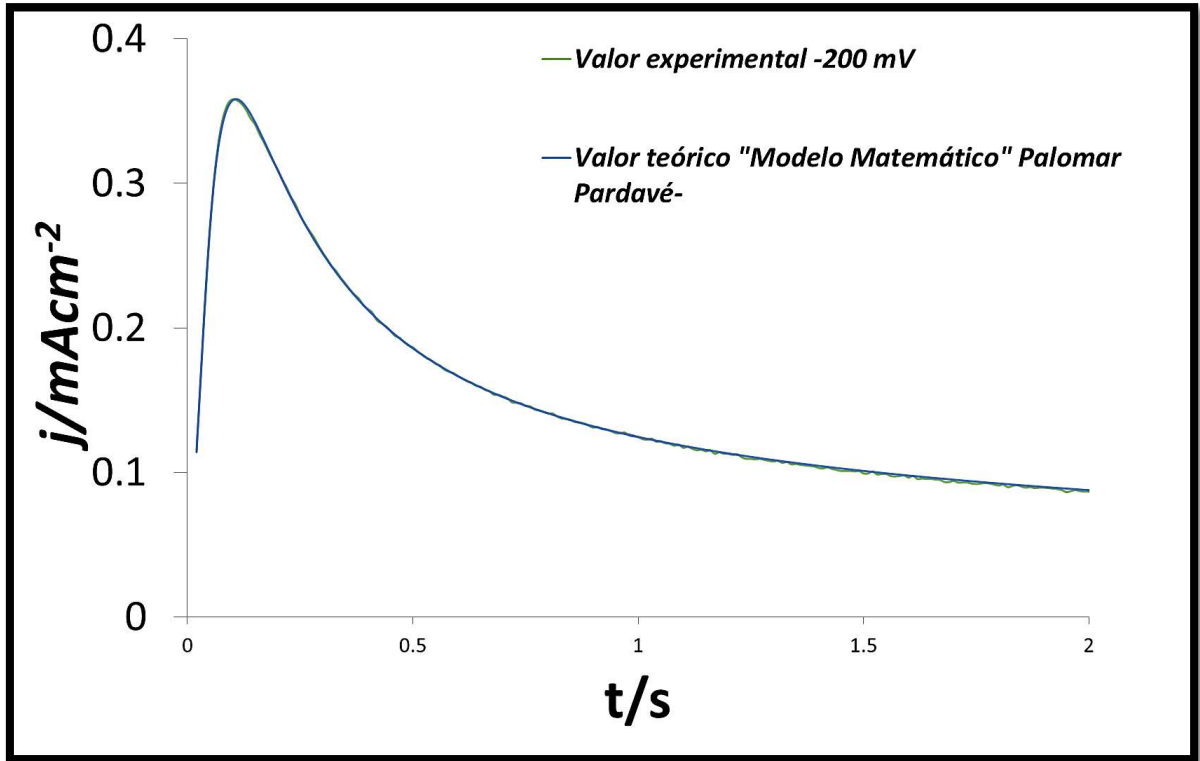


Figura 4.92 Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 30°C -200 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

4.6.6 Cálculo de la Entalpía de Activación

Aplicando la misma metodología descrita en el sistema anterior y haciendo uso de la ecuación 4.9, se procede a graficar $\ln D$ vs T^{-1} . Donde finalmente a la gráfica obtenida se aplica una regresión lineal. Ver Figura 4.93.

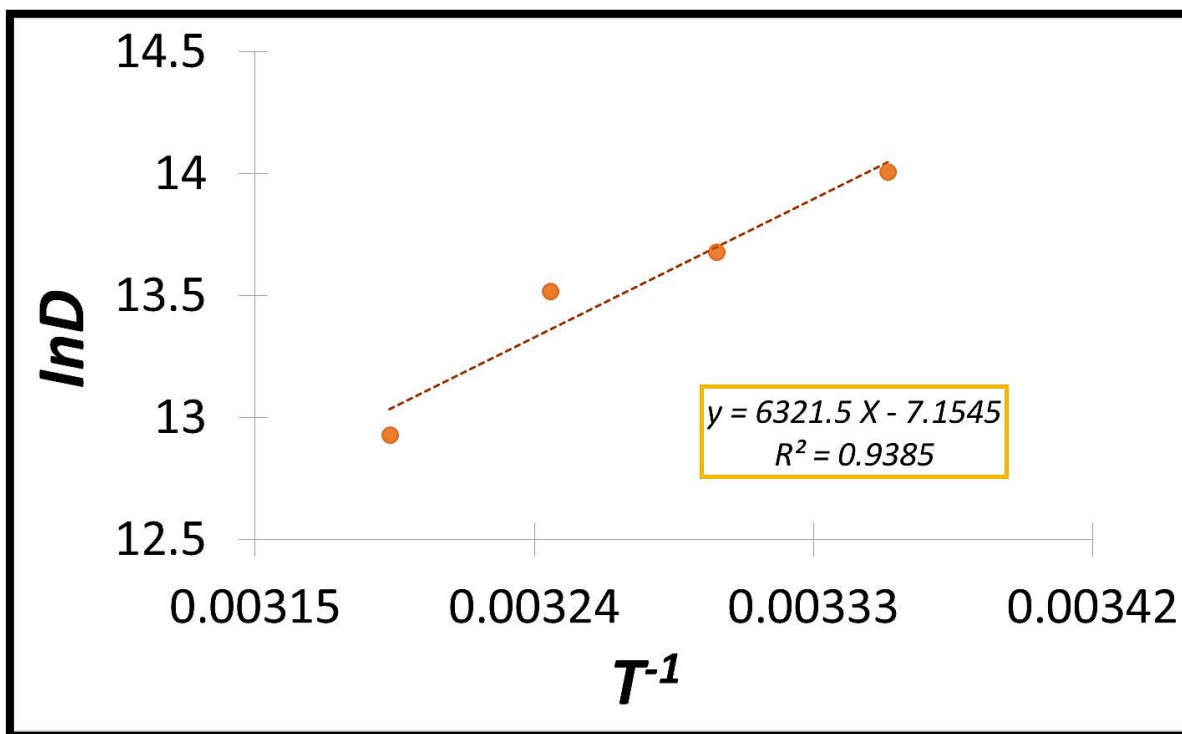



Figura 4.93 Trazado de $\ln D$ vs T^{-1} y su correspondiente ecuación de la recta y regresión lineal.

Despejando el valor de Entalpía de activación para el proceso en la solución ácida es:

 $\Delta H_a = -52.56 \text{ kJ/mol}$

En la Figura 4.94 se tiene trazado de $1/T$ vs $\ln D$, donde se empalman los gráficos obtenidos tanto para el sistema básico como el sistema ácido.

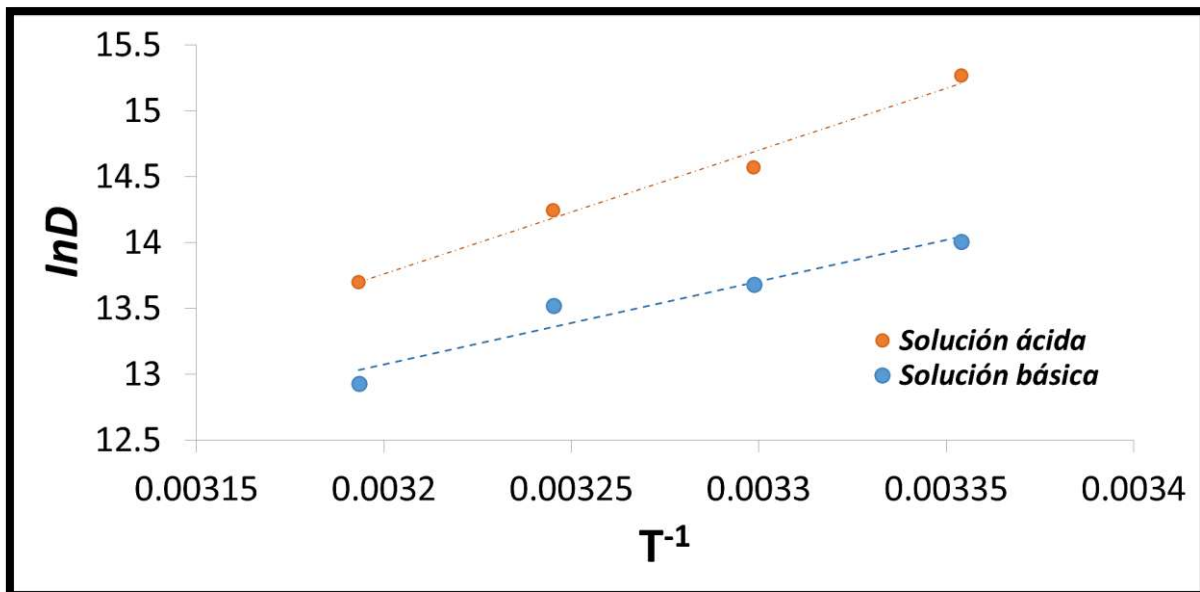


Figura 4.94 Trazado de $\ln D$ vs T^{-1} donde se empalman los resultados obtenidos tanto para el sistema básico como el ácido.

Respecto a los resultados del cálculo de entalpía de activación, tenemos que para la solución básica fue de $-78.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mientras que para la solución ácida fue de $-52.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Se tiene un menor aporte de energía por parte del sistema con pH básico, debiéndose a la influencia de la esfera de coordinación. Además que en el plano externo de la doble capa a pH básico se tiene un proceso de esfera interna, la cual tiene un efecto cuántico muy interesante, el efecto túnel, que hace que se difundan más rápido las especies desde el bulk hacia la superficie del electrodo. Respecto a los sistemas 1 y 3, se tiene una entalpía de activación de $-69.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y de $-78.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, nótese que el sistema 1 requiere de mayor aporte energético a diferencia del sistema 3 (este primer aporte de energía dada la naturaleza del experimento entra en la clasificación tanto químico como eléctrico, el primero se refiere a la energía exotérmica que desprende calor y la segunda como el paso de una corriente eléctrica).

4.7 Comparativa entre los Sistemas 3 y 4

Para poder tener una mayor perspectiva de las diferencias que presentan ambos sistemas, se graficó un voltamperograma obtenido a partir tanto del sistema 3 como del 4 a una velocidad de 300 mV/s a una temperatura de 40°C. Ver figura 4.95.

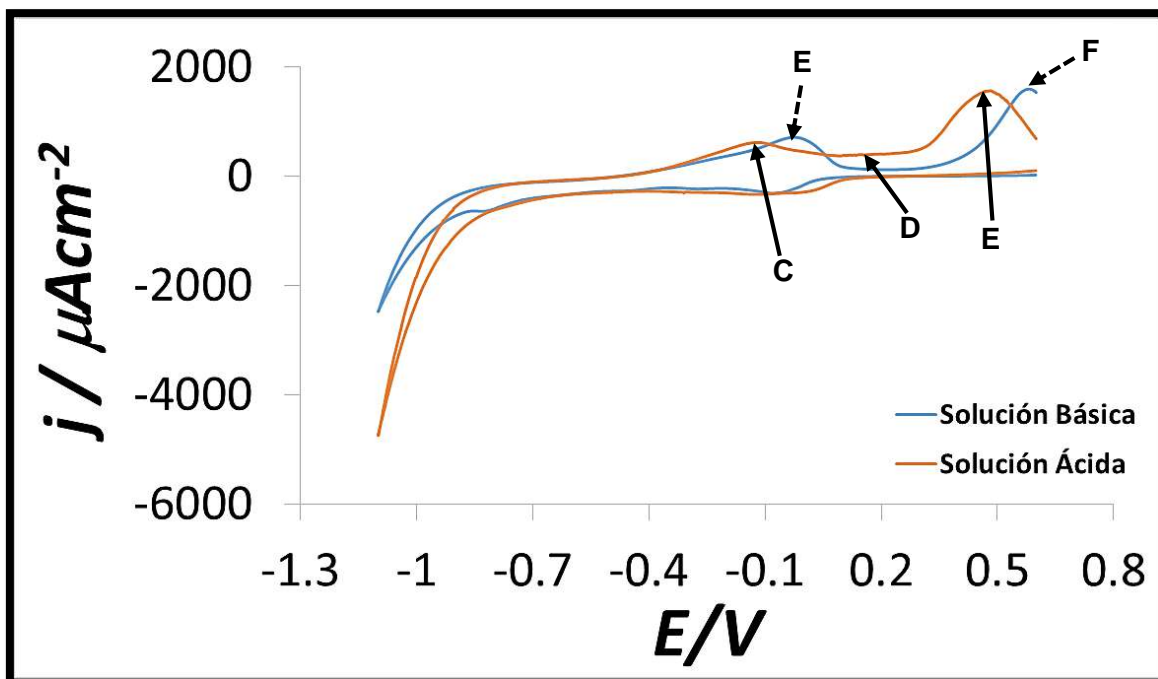


Figura 4.95 Comparativa de voltamperogramas obtenidos a partir del sistema 3 y 4 a una velocidad de barrido de 300 mV/s a una $T=40^\circ\text{C}$. Substrato: HOPG.

De la figura 4.95 se hizo un acercamiento en la región catódica para poder apreciar aún más los picos que caracterizan a cada uno de ellos.

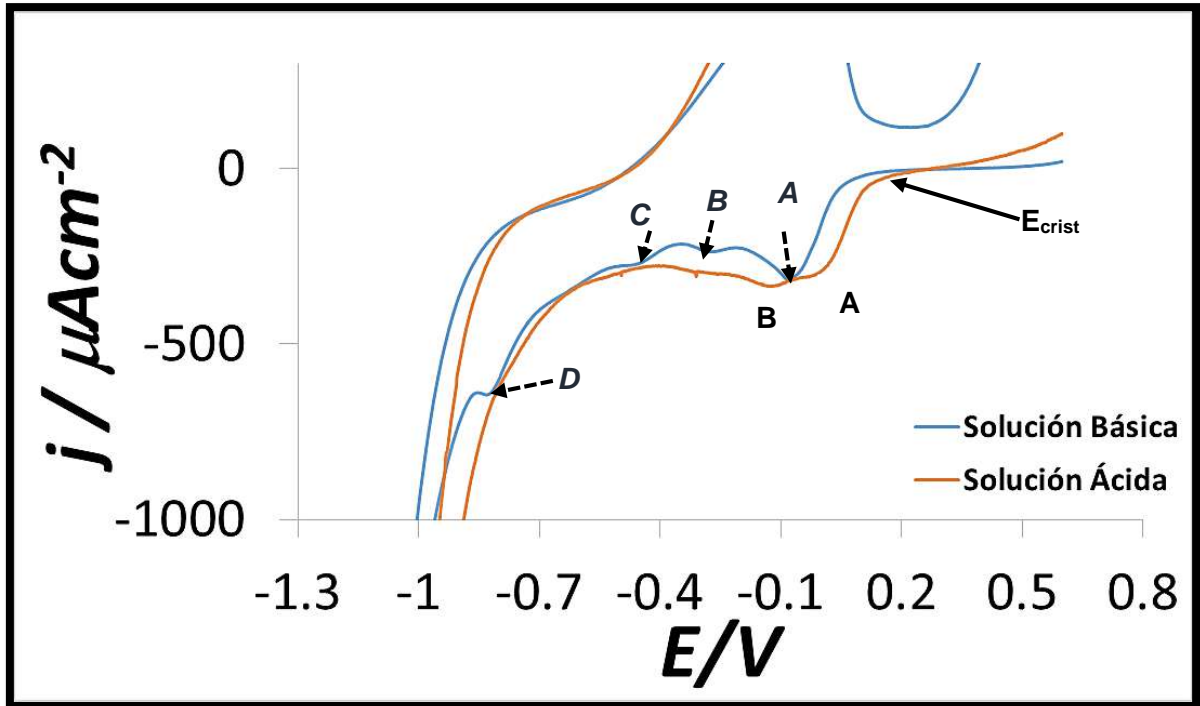


Figura 4.96 Acercamiento a la región catódica del voltamperograma obtenido a partir del sistema 3 y 4 a una velocidad de barrido de 300 mV/s a una $T=40^{\circ}\text{C}$. Substrato: HOPG.

En las figuras 4.95 y 4.96 se puede que en ambos sistemas el barrido se inició en la región de corriente nula donde no se observaron procesos electroquímicos (0.6 V). Al continuar el barrido hacía la región catódica puede apreciarse en los dos sistemas que a partir de un valor aproximado de -0.137 V y 0.124 V para pH de 5 y 8 respectivamente, el inicio del proceso de reducción o electrocristalización del Paladio, nótese que en ambas existe una misma pendiente, solo existe un desplazamiento de 0.013 V. Al momento de sustituir estos valores en la ecuación que predice la espontaneidad de la reacción o mejor dicho la energía libre de Gibbs, se tiene que en ambos sistemas sucede el fenómeno de manera espontánea, los resultados obtenidos fueron -25.44 kJ y -23.93 kJ, para los sistemas 4 y 3 respectivamente. Se presenta una mínima diferencia pero el sistema ácido es más espontáneo. En la solución ácida se hacen presentes 2 picos (A y B) asociados a la formación del electrodepósito y al traslape de núcleos, a diferencia de la solución básica donde se hacen presentes 4 picos (A, B, C y D), también asociado a la

reducción del Paladio, solamente que aquí se hacen presentes una mayor cantidad de fases. El barrido de potencial se invirtió hacia la zona catódica en -1.1 V (E_c, J_c), donde se aprecian en el sistema 3 la formación de dos picos (E y F en los potenciales de -0.1 V y -0.5 V respectivamente), asociados a la disolución de Paladio, así mismo se aprecian en el sistema 4 la formación de 3 picos (C, D y E en los potenciales $-0.15, -0.2$ y -0.7 V respectivamente) también asociados al Paladio disuelto en nuestro sistema, el cual se formó durante el barrido directo.

De la misma manera, se graficaron tanto un cronoamperograma obtenido a partir tanto del sistema 1 y como del 2, el pulso de potencial aplicado fue de -300 mV a 40°C para los dos. Ver figura 4.97.

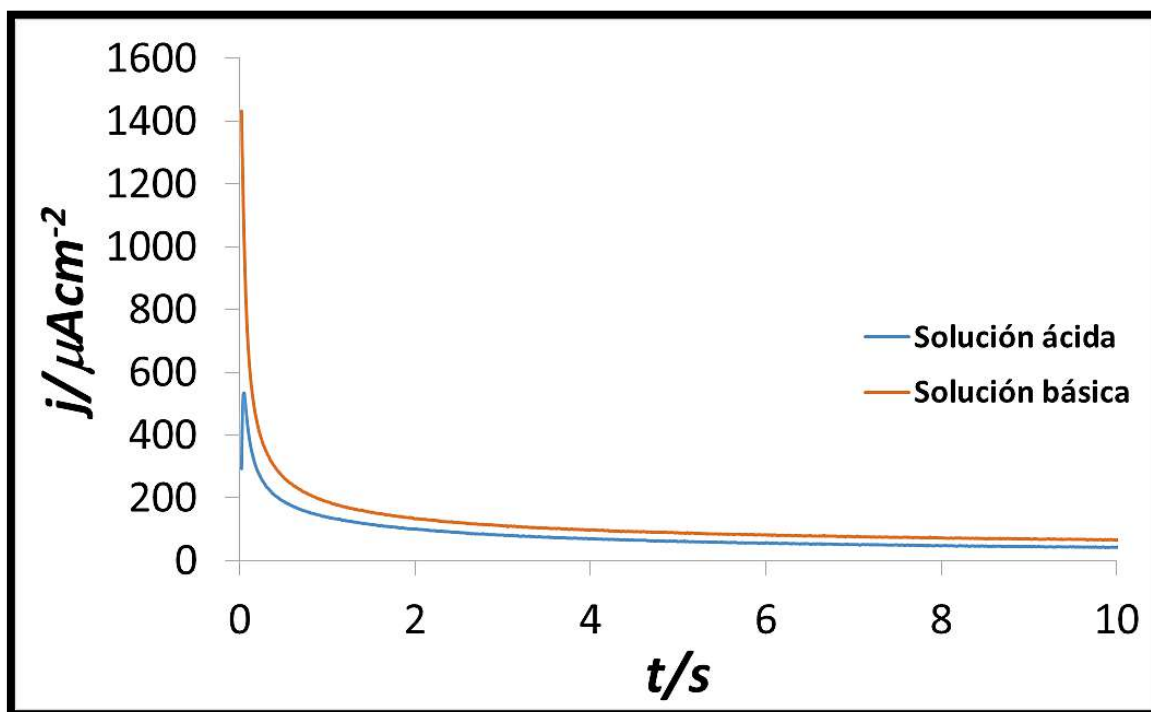


Figura 4.97 Comparativa de cronoamperogramas obtenidos a partir del sistema 3 y 4 a un pulso de potencial de -300 mV a una $T=40^\circ\text{C}$. Substrato: HOPG.

Véase en la figura 4.97, puede apreciarse que en ambos sistemas, existe la carga de la doble capa, que aunque es mínima existe, en el sistema que corresponde a la solución básica, se observa que a un $t \leq 0.02\text{ s}$, se da el comiendo del proceso de

nucleación así como como el traslape de núcleos, este fenómeno lo podemos visualizar mediante la formación de un máximo; En el sistema que corresponde a la solución ácida, se observa que a un $t \geq 0.02$ s, da comienzo el proceso de nucleación. Ahora bien en ambos sistemas a $t \geq 1$ s, comienza el proceso de difusión planar. Si nos enfocamos al sistema que corresponde a la solución básica, por la forma en que se aprecia en el transitorio y debido a que los tiempos en los que se dan los procesos cinéticos son menores, este se ve más favorecido a diferencia de su opositor, algo que inclusive se pudo visualizar en los valores obtenidos en el apartado de cálculo de la entalpia de activación.

4.8 Estudio Morfológico

La morfología de los depósitos se estudió mediante dos técnicas, las cuales son Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Las muestras analizadas, se llevaron a cabo sobre el substrato HOPG, mediante cronamperometría a potenciales de -0.720 V, a temperatura de 40°C , tanto de la solución ácida ($\text{pH}=5$) y básica ($\text{pH}=8$). El sistema electroquímico es el $0.001\text{M PdCl}_2 + 1\text{M NH}_4\text{Cl}$.

**Cabe resaltar que el estudio morfológico solo se llevó a cabo a los sistemas No. 3 y 4, debido a las complicaciones con las que resulta efectuar el estudio sobre el CV.*

4.8.1 Estudio mediante SEM

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que sirve para analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo. La resolución normal del equipo es de 3 nm lo cual permite estudiar características de los materiales a una escala muy pequeña. A continuación se describen los resultados obtenidos en ambos sistemas.

4.8.1.1 Sistema No. 3

En la figura 4.98 se muestra una de las primeras micrografías obtenidas, en las que en primera instancia no se observaban los cúmulos de Paladio, sin embargo era necesario seguir mapeando así como incrementar el nivel de acercamiento a la misma, de las distintas zonas de la muestra.

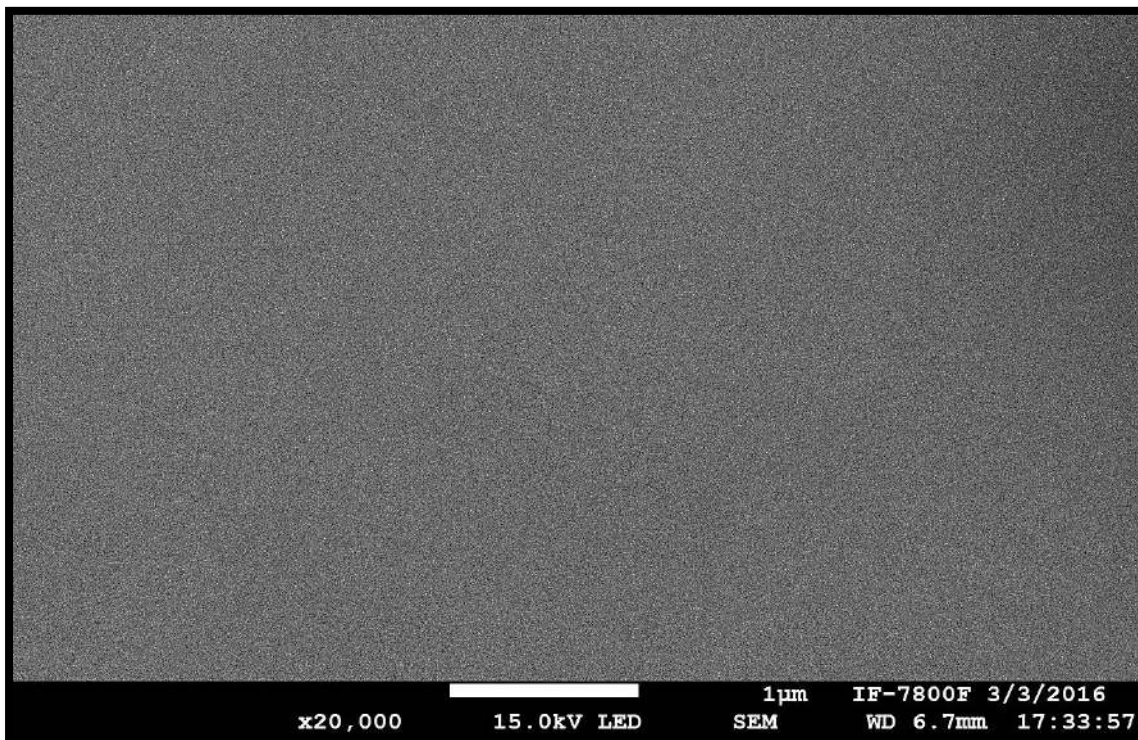


Figura 4.98 Micrografía SEM a una escala de 1 μm del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=8. Temperatura 40°C.

Al continuar el mapeo sobre la superficie del substrato, se encontraron los primeros indicios de Paladio electrodepositado, e la figura 4.80 se muestra una micrografía, en la que se presenta un conglomerado de cúmulos sobre la superficie. El tamaño aproximado de cada cúmulo es de 30 nm de diámetro aproximadamente. Ver figura 4.99.

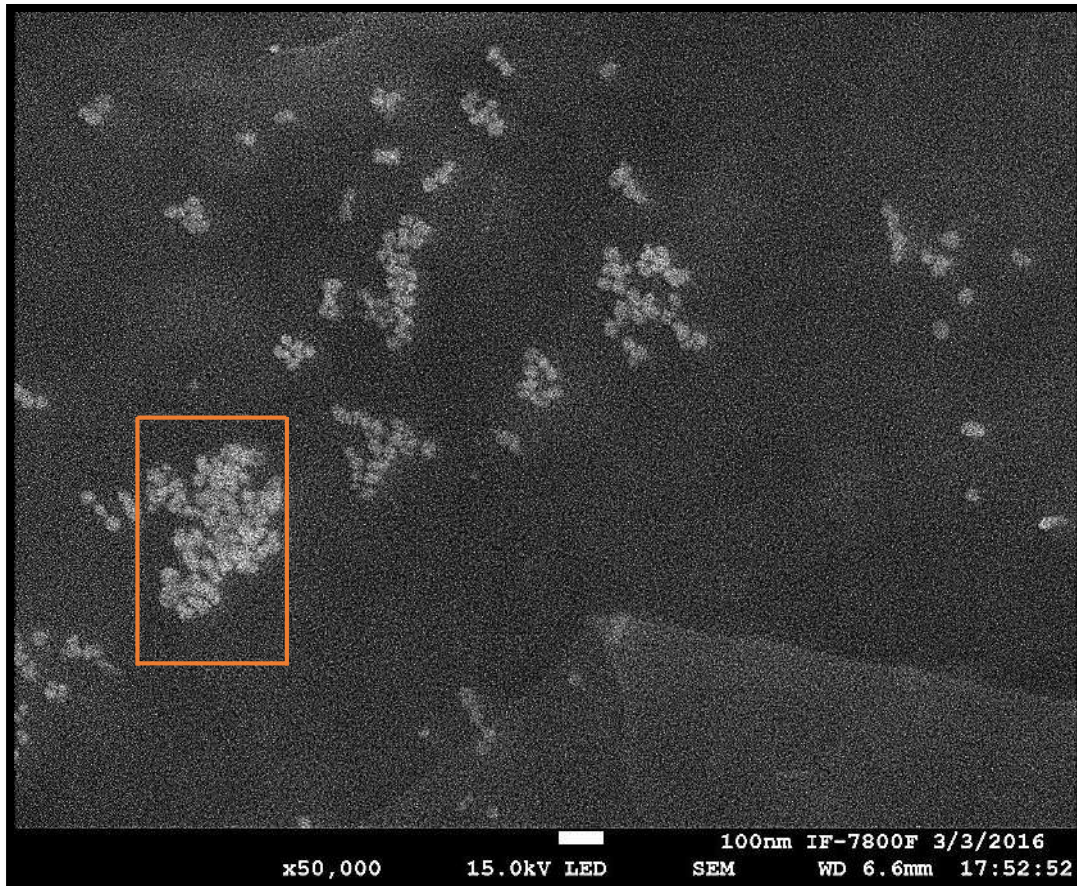


Figura 4.99 Micrografía SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

De la micrografía anterior, se llevó a cabo una aproximación a una región de la muestra, para tener una mayor visualización de los cúmulos obtenidos. Ver figura 4.100.

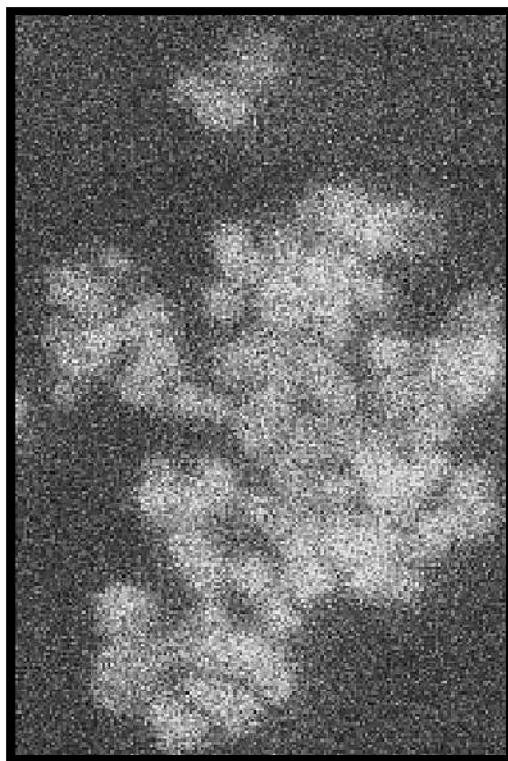


Figura 4.100 Aproximación a una región de la muestra mediante SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

De la aproximación anterior, mediante el software *Image J*® (dentro de las ventajas que ofrece este programa es la de extrapolar imágenes en formato .Jpg a un formato 3D, sin embargo mediante este no es posible establecer las dimensiones de la misma), la micrografía en 2D se procesó para tenerla en 3D. Teniéndose la Figura 4.101.

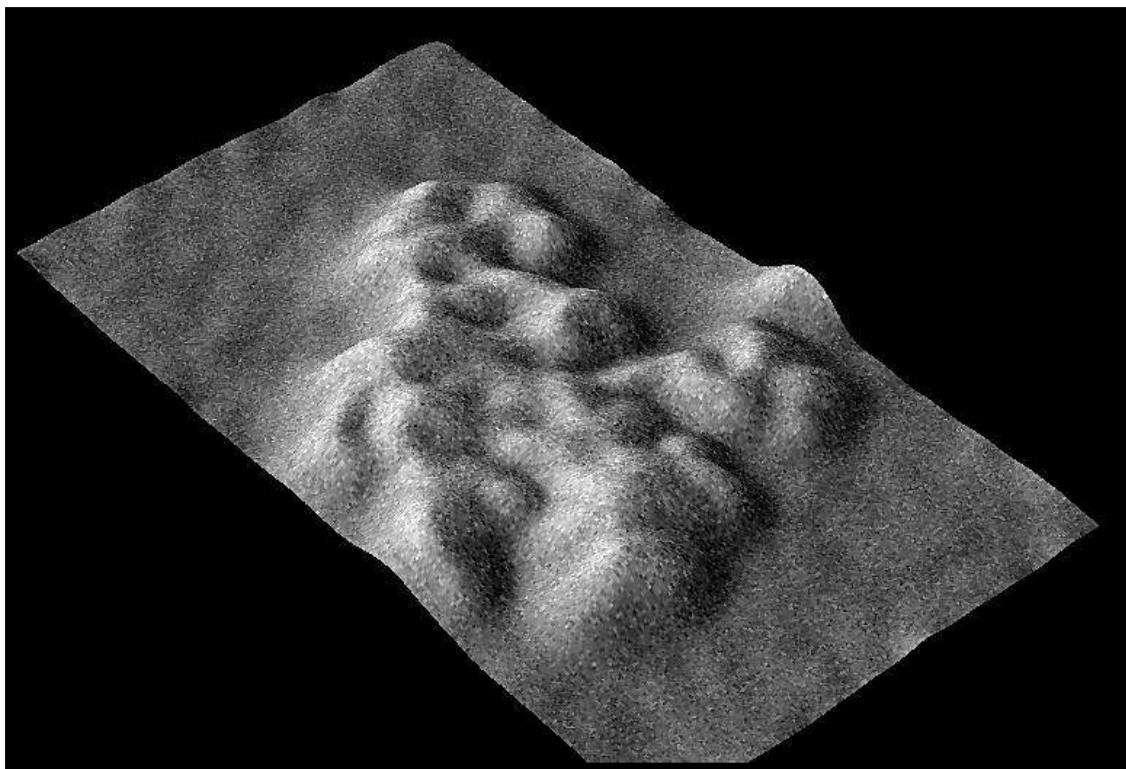


Figura 4.101 Imagen en 3D de la micrografía obtenida en SEM del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

Haciendo uso del software *Image J*®, mediante la figura 4.102, se describió de manera esquemática, como se efectúa el proceso de nucleación en la superficie del electrodo, en la que a potenciales más altos hablando desde el punto de vista absoluto, se tiene un tipo de nucleación instantánea, esto pudo corroborarse en las figuras 4.87 y 4.67, en el que se tiene una relación directa entre el potencial y el tipo de nucleación.

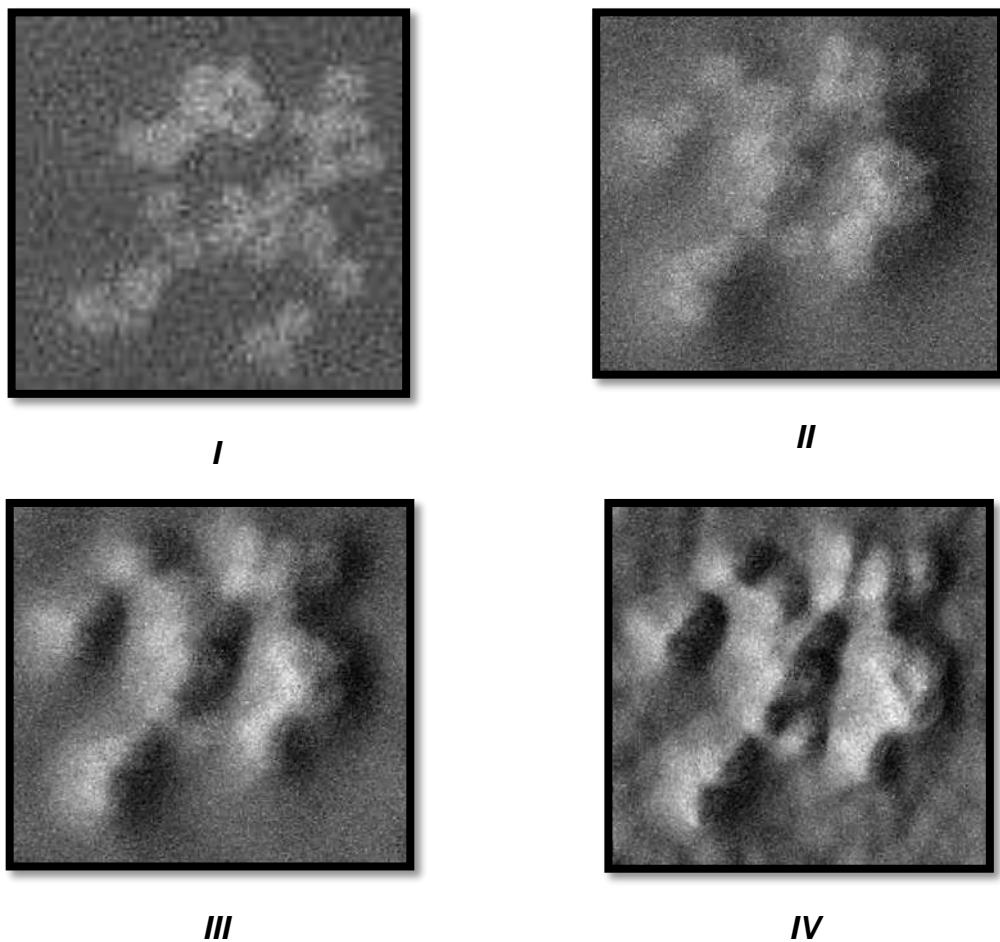


Figura 4.102 Proceso de nucleación sobre la superficie el electrodo en 3D obtenido a partir de una micrografía a partir de la técnica SEM del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

En las figura 4.103, se muestran, la micrografía original tomara partir de otra región de la muestra.

Se apreció nuevamente que los cúmulos se presentan en forma de conglomerado sobre algunas zonas de la muestra además de que estos no se encuentran distribuidos uniformemente sobre la superficie del HOPG.

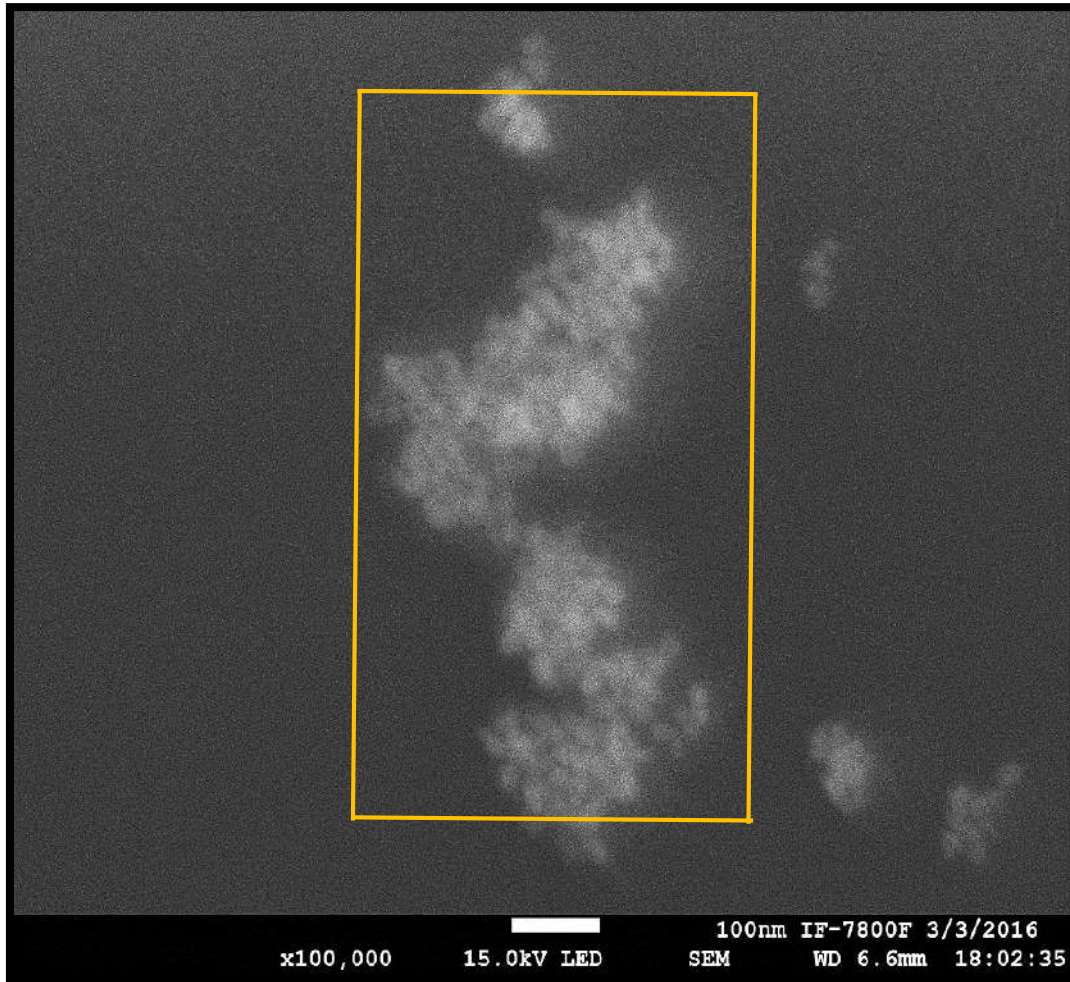


Figura 4.103 Micrografía SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

En las figuras 4.104 y 4.105, se muestran, una aproximación de la región marcada en color en de la figura 4.103, así como la imagen 3D, respectivamente

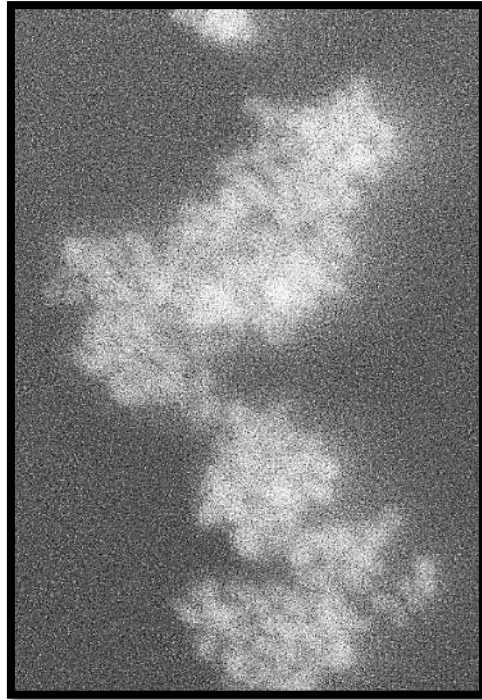


Figura 4.104 Aproximación a una región de la muestra mediante SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

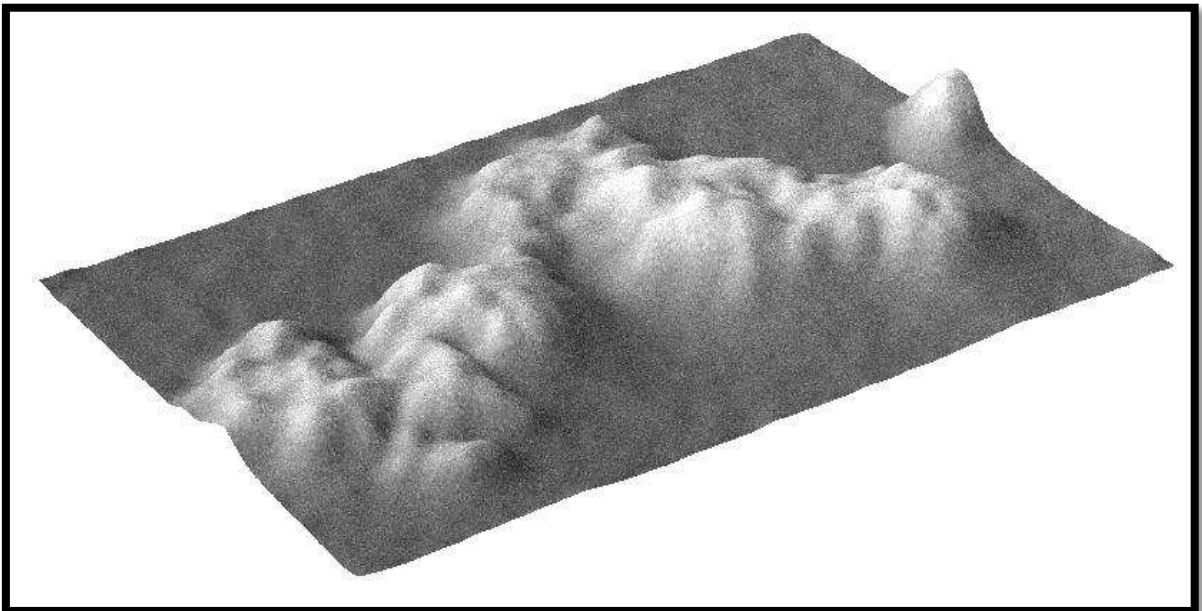


Figura 4.105 Imagen en 3D de la micrografía obtenida en SEM del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

4.8.1.2 Sistema No. 4

En la Figura 4.106 se muestra una micrografía con una escala de una micra. Donde a diferencia del sistema anterior (pH=8), en el que los cúmulos se encuentran únicamente conglomerados en ciertas regiones de la muestra, en este sistema se tienen cúmulos distribuidos uniformemente sobre la superficie del sustrato.

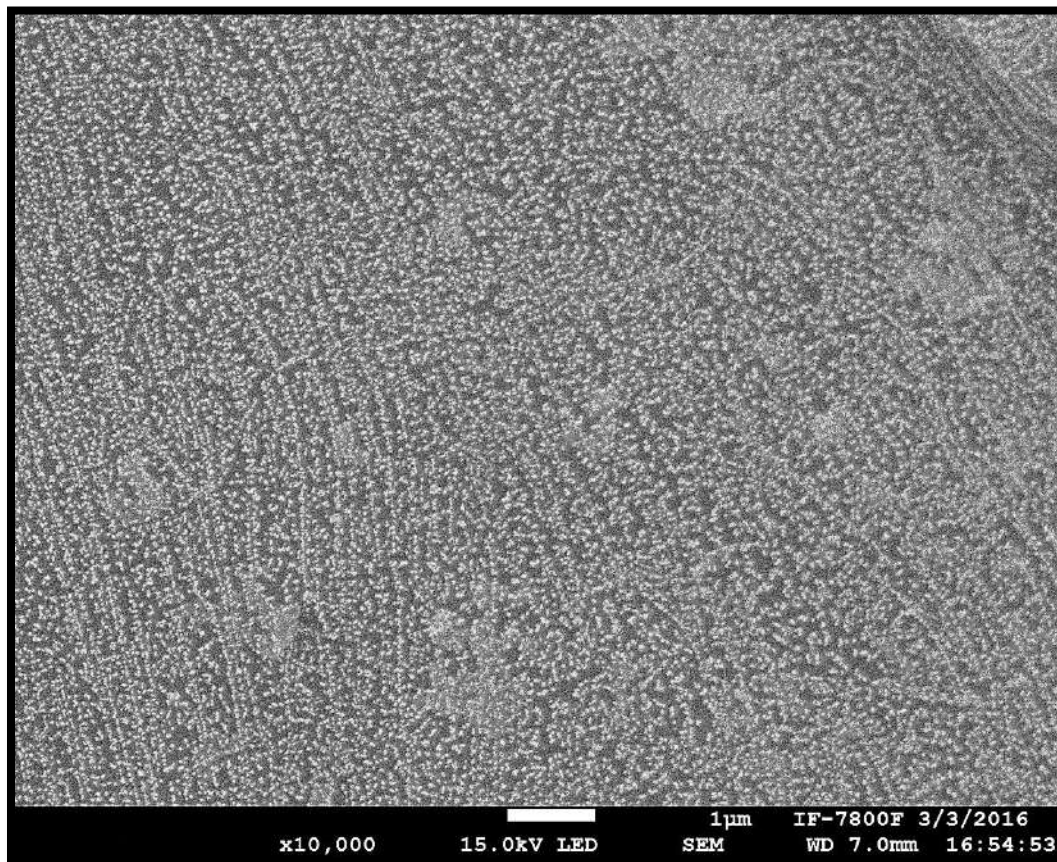


Figura 4.106 Micrografía SEM a una escala de 1 μm del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5. Temperatura 40°C.

En la Figura 4.107 se muestra una micrografía con una escala 100 nm. En la cual, tal y como se aprecia en la figura 4.106, existe un conglomerado de cúmulos, con una distribución parcialmente uniforme, el tamaño aproximado de cada cúmulo es de 40 nm, tomando como base la escala que presenta la misma.

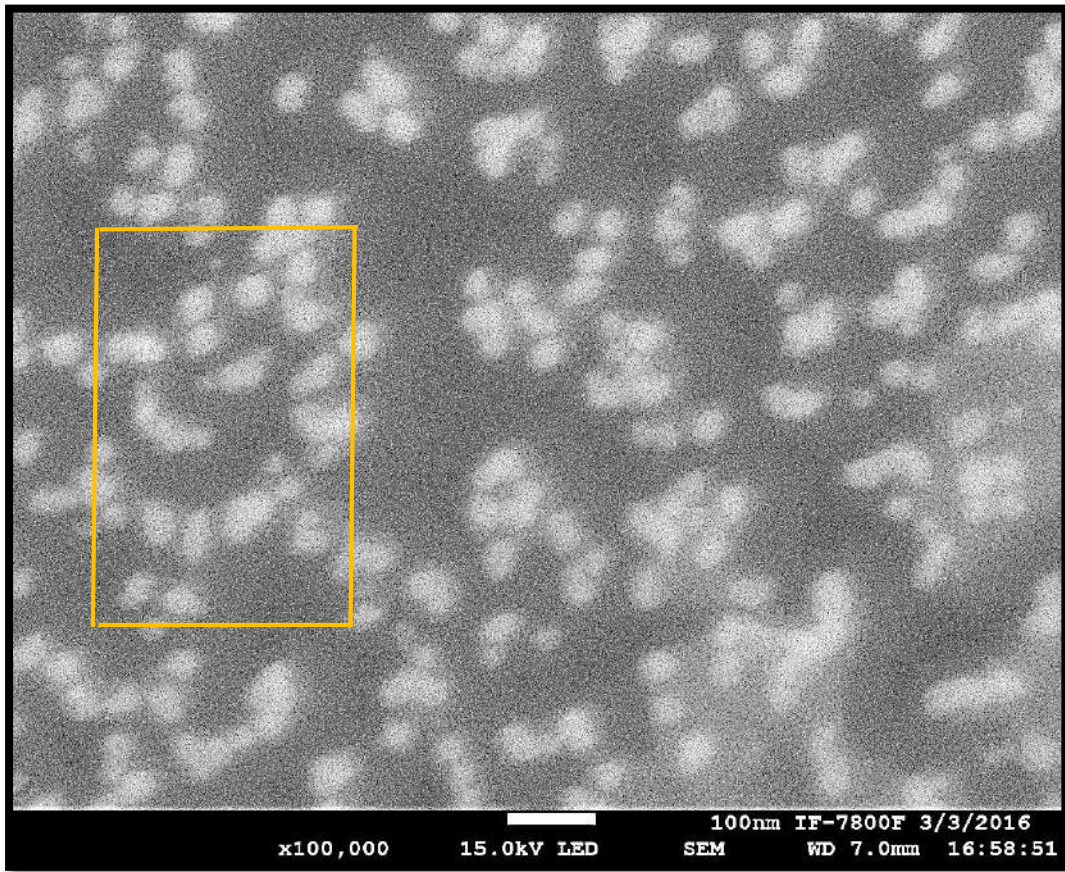


Figura 4.107 Micrografía SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 40°C.

De la micrografía anterior, se llevó a cabo un acercamiento a una región de la muestra, para tener una mayor visualización de los cúmulos obtenidos. Ver figura 4.108.

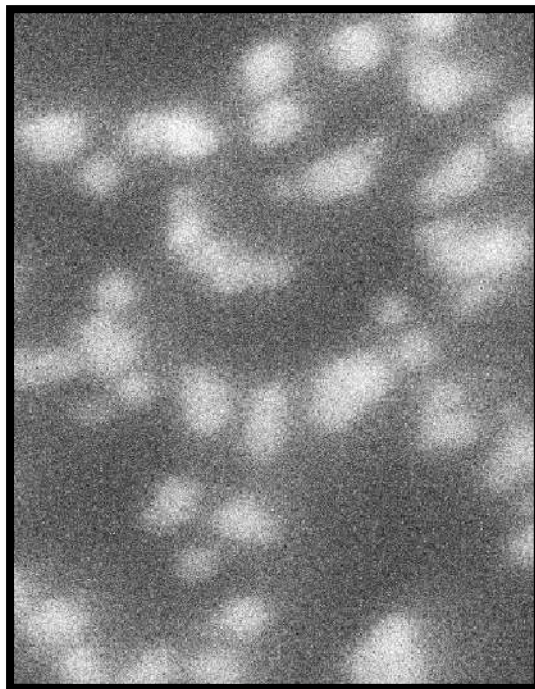


Figura 4.108 Aproximación a una región de la muestra mediante SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 40°C.

De la aproximación anterior, mediante el software *Image J*®, la micrografía en 2D se procesó para tenerla en 3D. Teniéndose la Figura 4.109.

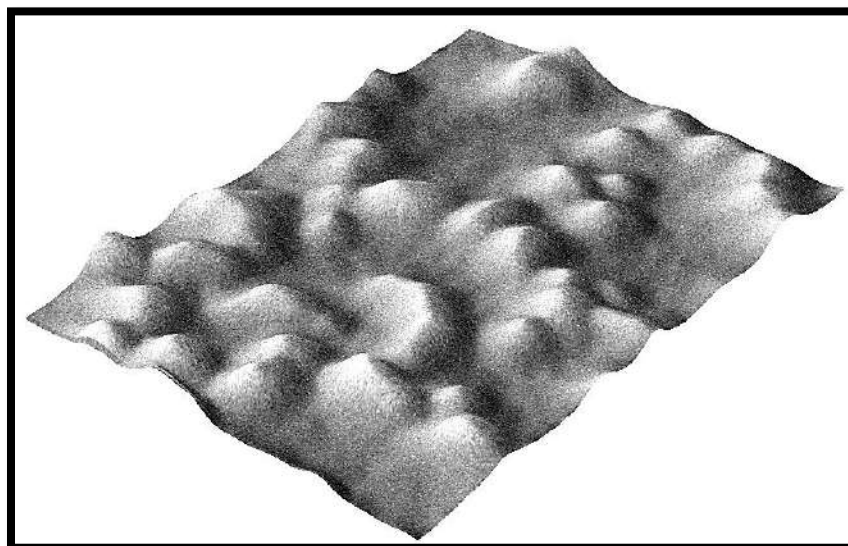


Figura 4.109 Imagen en 3D de la micrografía obtenida en SEM del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 40°C.

En las Figuras 4.110, 4.111 y 4.112, se muestra la micrografía original tomada a partir de otra región de la muestra, el acercamiento de la misma, y la imagen 3D, respectivamente.

Se apreció nuevamente que los cúmulos se encuentran distribuidos uniformemente sobre la superficie del HOPG.

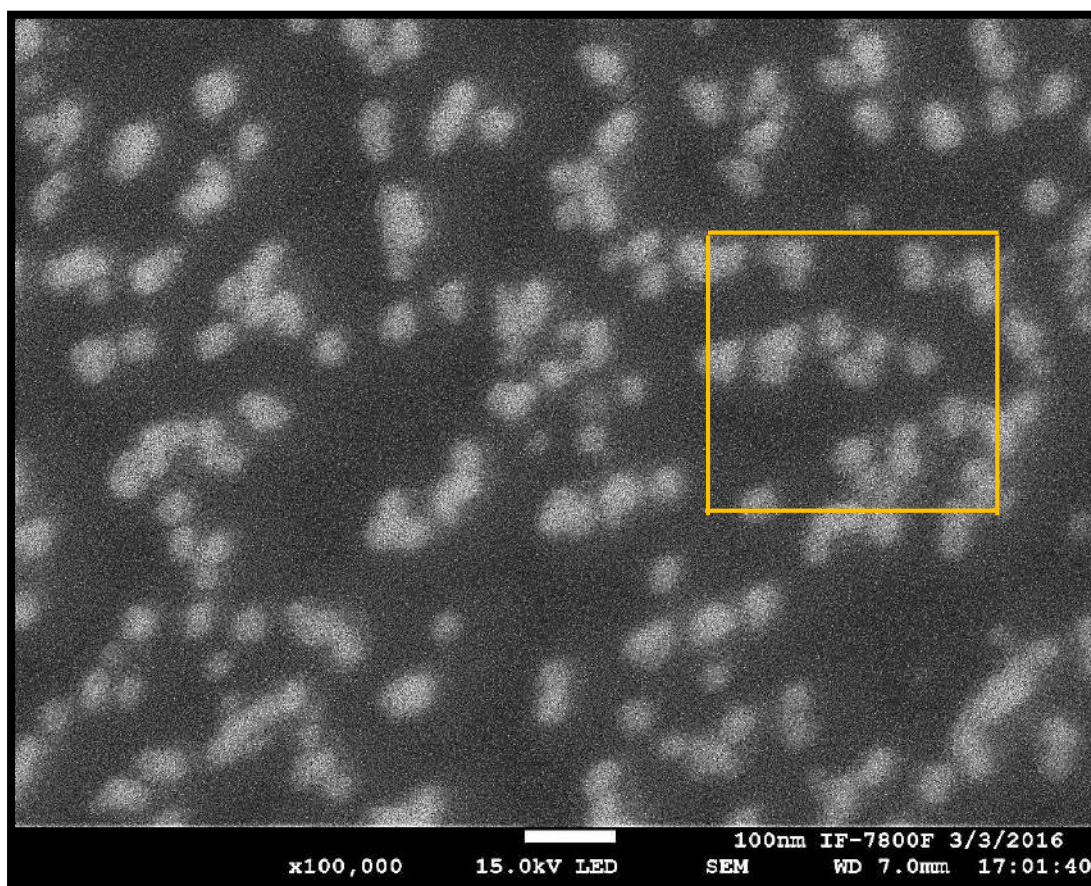


Figura 4.110 Micrografía SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 40°C.

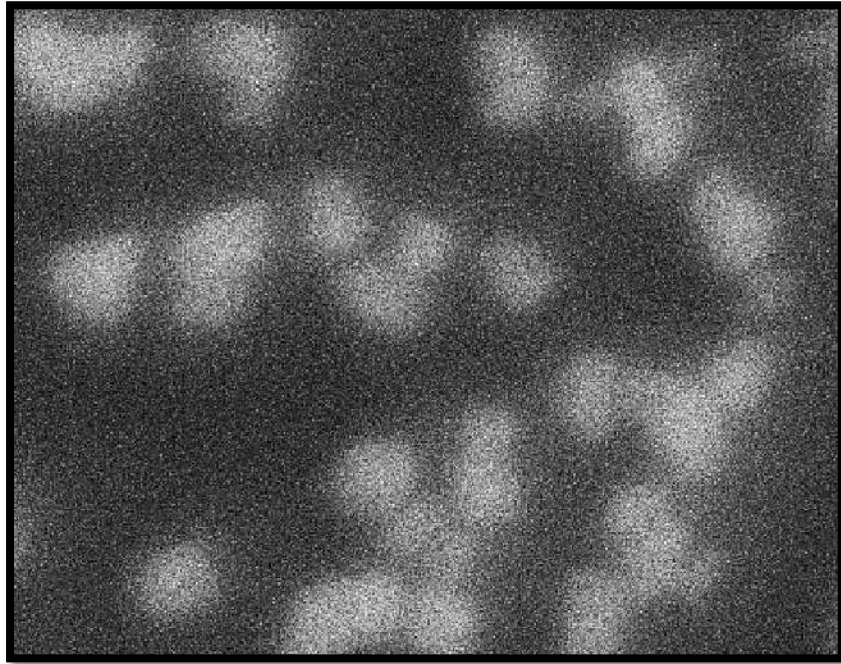


Figura 4.111 Aproximación a una región de la muestra mediante SEM a una escala de 100 nm del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 40°C.

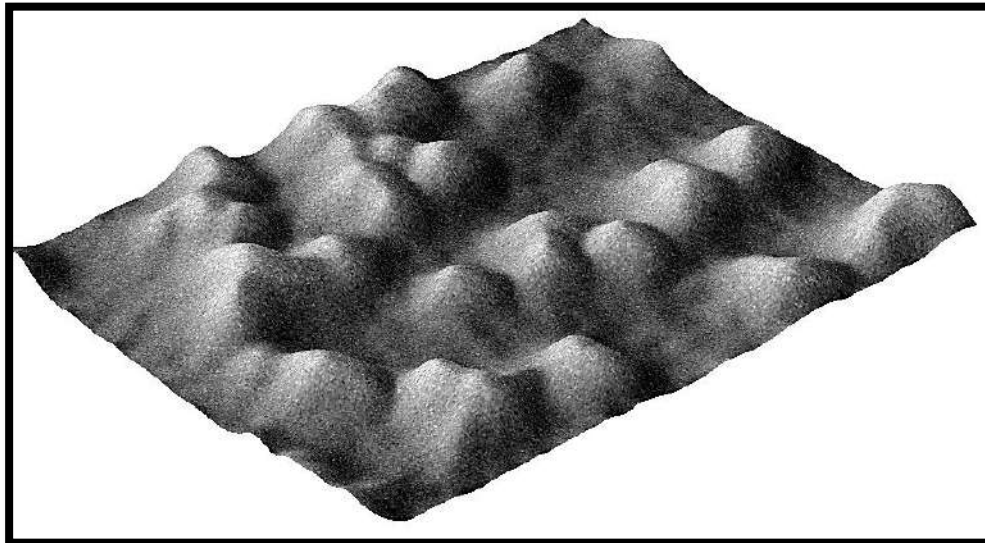


Figura 4.112 Imagen en 3D de la micrografía obtenida en SEM del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5. Temperatura 40°C.

Nótese en las micrografías, que al momento de extrapolar las imágenes 3D, se pudo observar que se tiene un crecimiento 3D, mismo que como se ha comentado a lo largo de la tesis, se encuentra controlado por la difusión, además de que el tipo de núcleo que observamos es semiesférico. Las características que se acaban de mencionar son las mismas que presenta el modelo de Manuel Palomar Pardavé *et al*, lo que justifica que este modelo se ajusta muy bien a las condiciones experimentales establecidas. En ambos casos se tiene una nucleación del tipo instantánea, debido a que a las muestras se les aplico un potencial grande (hablando desde el punto de vista absoluto) para asegurar la formación del depósito, mismo que podemos corroborar en los cronoamperogramas obtenidos, que a mayor potencial, existe una formación del depósito.

En lo que respecta al movimiento de la especie bajo la influencia de un gradiente de potencial, mejor dicho, el coeficiente de difusión, se tiene que para el sistema 3 y 4 un valor promedio a 40°C de $1.12 \times 10^{-06} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ y $2.42 \times 10^{-06} \text{ cm}^2\text{seg}^{-1}$, respectivamente, lo que sugiere que para el último sistema, se estén difundiendo más rápidamente las especies desde el bulk hacia la superficie del electrodo, puede ser una razón por las cuales se tenga un mayor conglomerado en el sistema 4 a diferencia del 3.

Lo que respecta al número de sitios activos (N_0) el número promedio para los sistemas 3 y 4 son, $2.87 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ y $3.65 \times 10^{09}/\text{cm}^2$, puede notarse que hay un mayor número de sitios activos para el sistema 3; Ahora bien para el valor de la velocidad de nucleación, para los sistemas 3 y 4, se tiene un valor de 73 s^{-1} y 160 s^{-1} . Aunque exista un mayor número de sitios activos en el sistema 3, los parámetros A y D, influyen de manera considerable, por lo que en las micrografías obtenidas a partir del sistema 4, se puede visualizar un mayor conglomerado de nanocúmulos sobre toda la superficie, a diferencia del sistema 3 en el cual solo se tiene en ciertas regiones de la muestra.

4.8.2 Estudio mediante AFM

El AFM, ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales. Basado en la interacción local entre la punta del microscopio y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución en tiempo real.

De acuerdo al régimen y el tipo de fuerzas involucradas en las mediciones, se pueden obtener hasta tres modos distintos de funcionamiento: AFM de contacto (AFM-C) o modo estático, AFM de no contacto (AFM-NC) o modo dinámico y AFM de contacto intermitente (AFM-IC) también conocido como *Tapping Mode*.

Sin embargo, el utilizado fue el contacto intermitente (*tapping mode*) entre punta y muestra ya que nos ofrece ventajas tales como mayor resolución así como una menor interacción con la muestra, el único inconveniente es que se manejan velocidades bajas de barrido, además nos proporciona dos tipos de imágenes, la de fase y la topográfica.

En la figura 4.113 se presentan las muestras de HOPG sometidas al estudio.



Figura 4.113 Muestras de HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.
Montadas sobre una placa de silicio.

4.8.2.1 Sistema No. 3

En la figura 4.114 se muestra una micrografía de topografía, obtenida a partir de una escala de $4\ \mu\text{m}$, donde aún no se apreciaba la formación de cúmulos. Fue por ello que se tuvo que mapear varias regiones de la muestra. Cabe resaltar que esta es una técnica muy sensible y a su vez requiere de tiempo para llevarse a cabo.

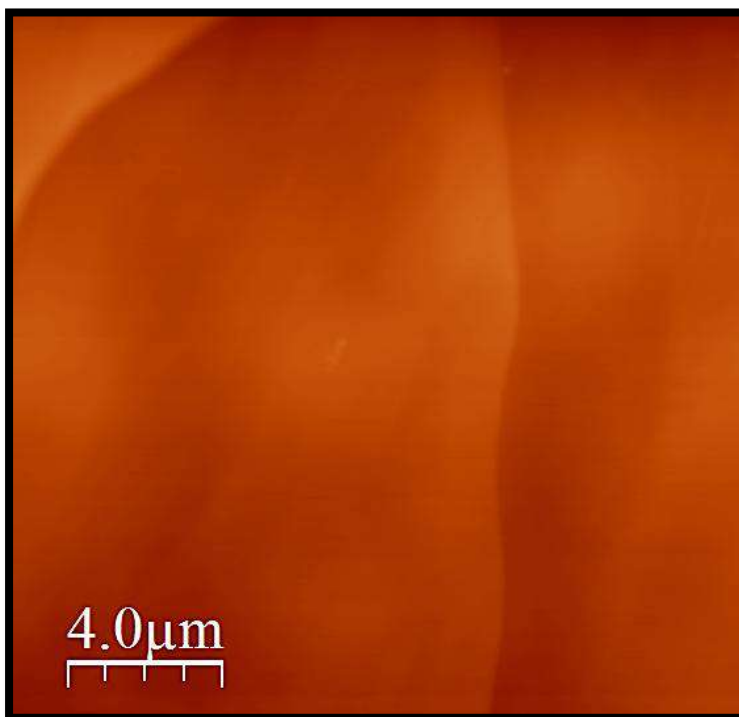


Figura 4.114 Micrografía obtenida en AFM a una escala de $4\ \mu\text{m}$ del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

Al continuar con el mapeo a una escala de $3\ \mu\text{m}$, se encontró una micrografía en la que se puede apreciar un conjunto de cúmulos distribuidos de una manera parcialmente uniforme sobre una porción de superficie de la muestra.

Ver figura 4.115.

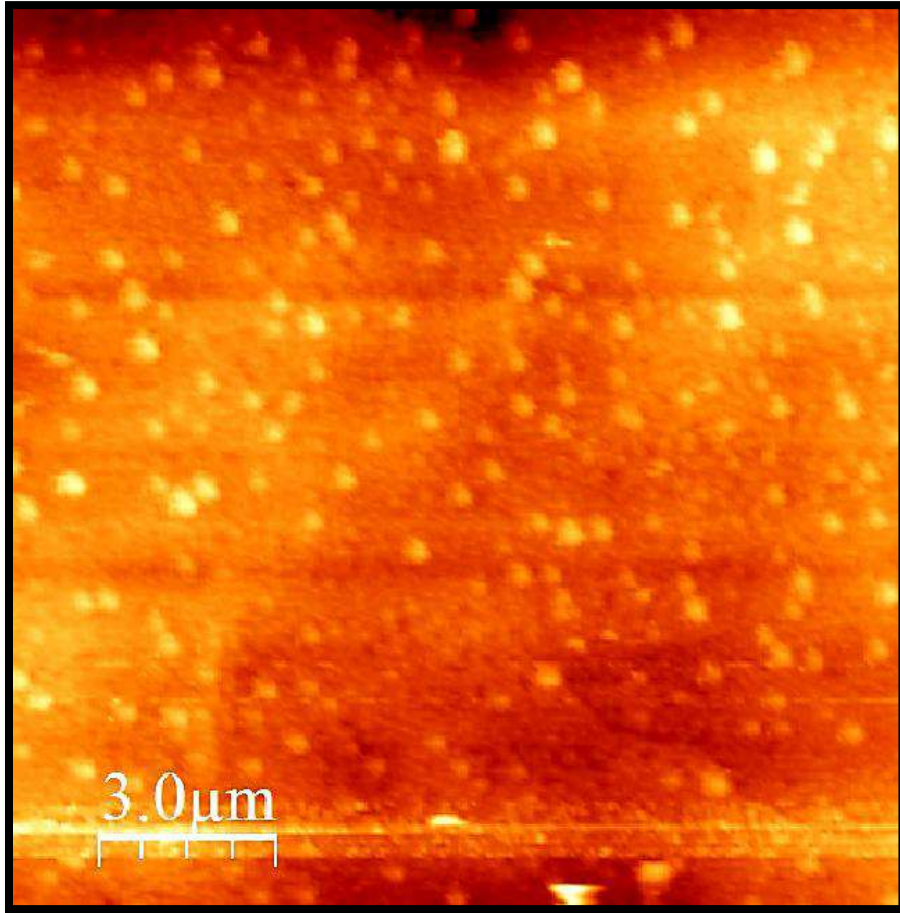


Figura 4.115 Micrografía obtenida en AFM a una escala de 3 μm del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=8. Temperatura 40°C.

En la Figura 4.116, se muestra la micrografía anterior, la cual fue procesada de 2D a 3D, mediante un software especializado en el tratamiento de imágenes en AFM, *WSxM 5.0 Develop 8.3*®. Podemos ver que de acuerdo a la escala, el cúmulo más grande que podemos encontrar, tiene una altura aproximada de 211.6 nm, se observan cúmulos de tamaños variados.

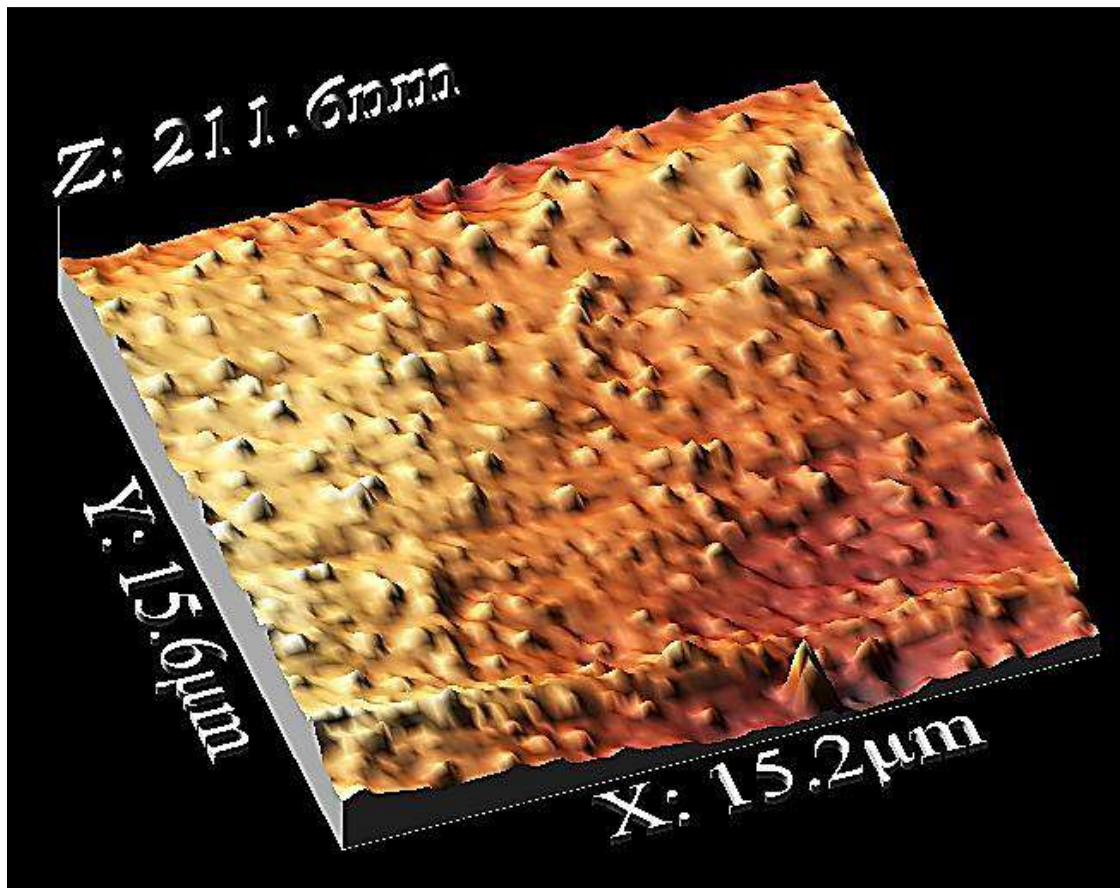


Figura 4.116 Micrografía 3D obtenida mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

La Figura 4.117, se procesó mediante el software *Image J*®, a diferencia del software anterior, el tratamiento de la imagen no proporciona las dimensiones de la misma, sin embargo ayuda a tener otra perspectiva 3D de los cúmulos sintetizados. Donde nuevamente se pueden visualizar cúmulos parcialmente distribuidos de diferentes dimensiones.

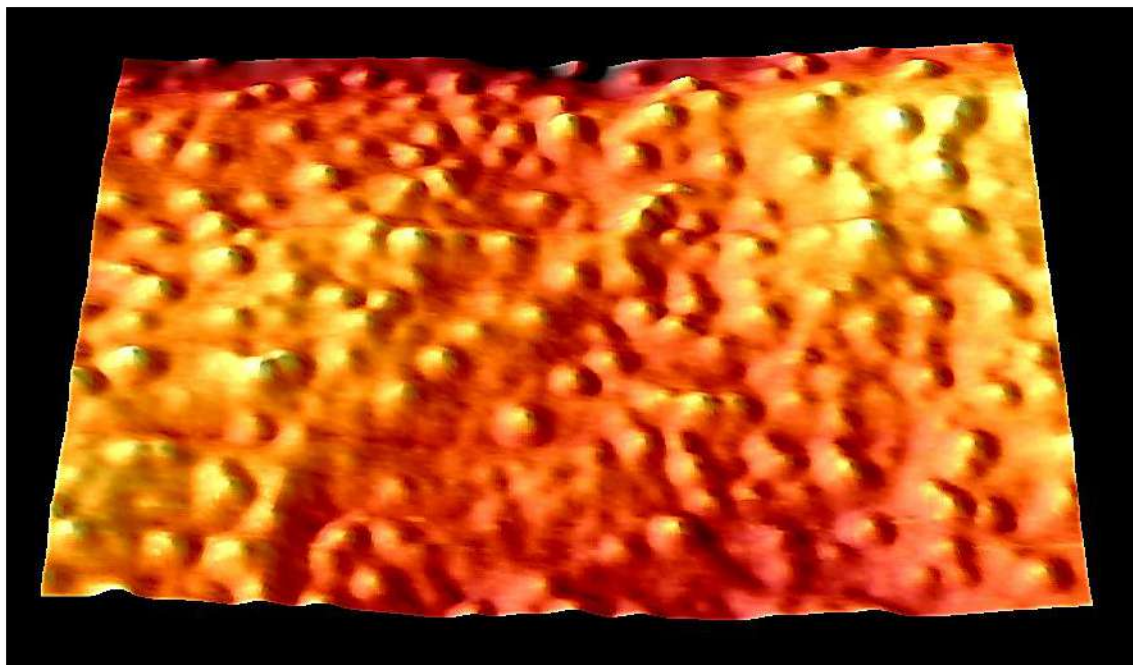


Figura 4.117 Micrografía 3D obtenida mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

Nuevamente mediante el software *WSxM 5.0 Develop 8.3*®, se llevó a cabo un análisis de las diferentes dimensiones de los cúmulos del sistema. La línea de color corresponde a la región analizada. Ver Figura 4.118.

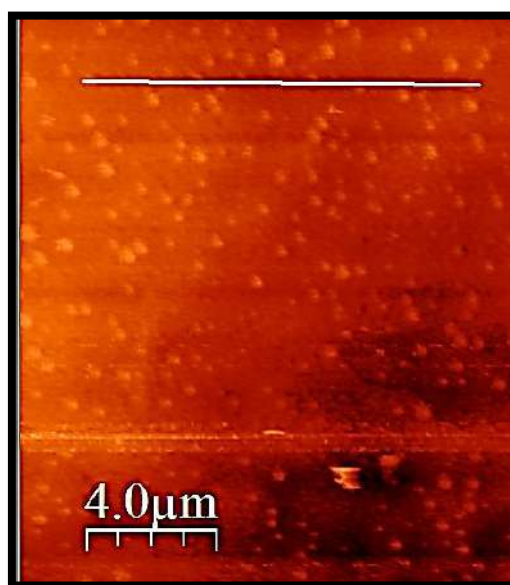


Figura 4.118 Región de la muestra analizada mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

En la figura 4.119, se reporta el perfil de los tamaños de cúmulos Paladio obtenidos, note que para esta región de la muestra existen diversos tamaños, llegando a presentar incluso un tamaño máximo alrededor de los 80 nm, hasta los más pequeños que miden aproximadamente 10 nm.

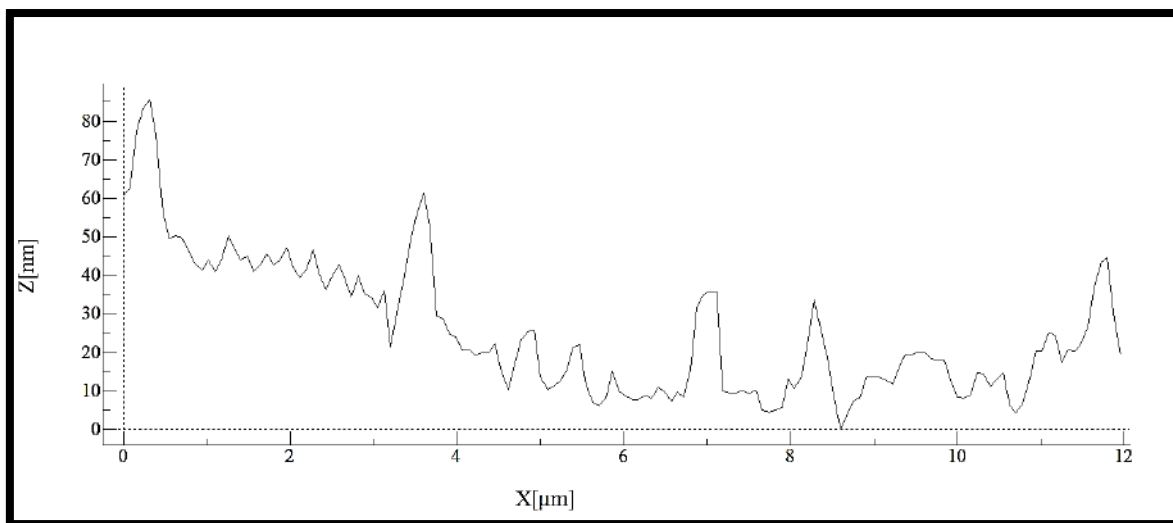


Figura 4.119 Perfil de los diferentes tamaños de cúmulos del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

Se analizó otra región de la muestra, (Figura 4.120) donde esta presenta una escala de 1.6 μm, se apreció que los cúmulos se presentan en forma de conglomerado sobre algunas regiones de la muestra, además de que estos no se encuentran distribuidos uniformemente sobre la superficie del substrato HOPG.

Para corroborar se hizo una aproximación a la región indicada por la flecha (Ver figura 4.121) en donde se aprecia la aglomeración de cúmulos. La Figura 4.122 fue procesada a 3D con el software *WSxM 5.0 Develop 8.3*®, donde se observa que los cúmulos presentan una altura máxima de 88 nm. Y finalmente en la Figura 4.123, la cual fue procesada a 3D mediante el software *Image J*®, la escala que presenta es de 1.1 μm, donde finalmente se corrobora lo antes dicho.

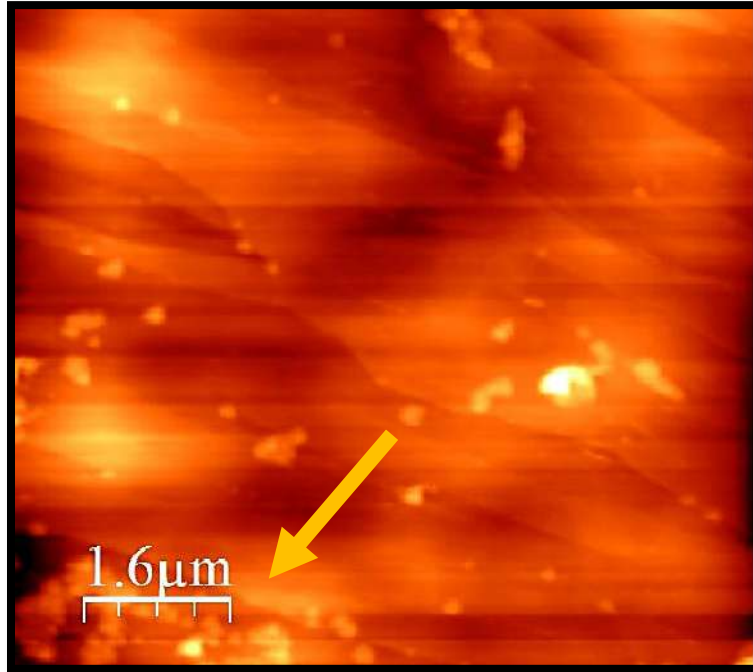


Figura 4.120 Micrografía obtenida en AFM a una escala de 1.6 μm del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.



Figura 4.121 Acercamiento a una región de la muestra mediante AFM a una escala de 1.1 μm del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

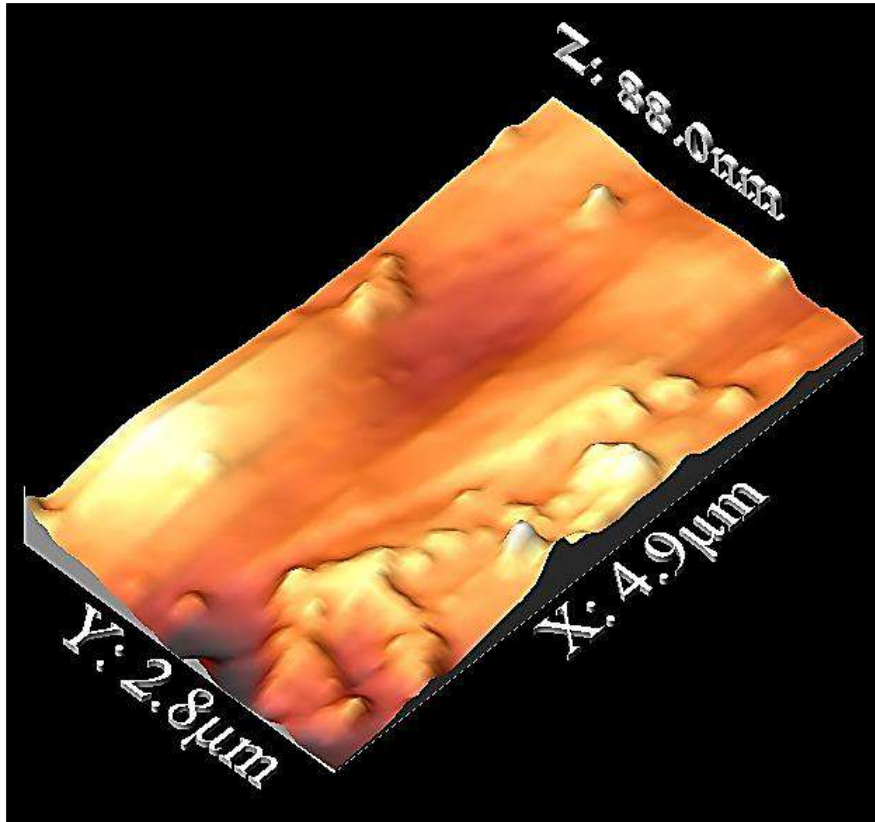


Figura 4.122 Micrografía 3D obtenida mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

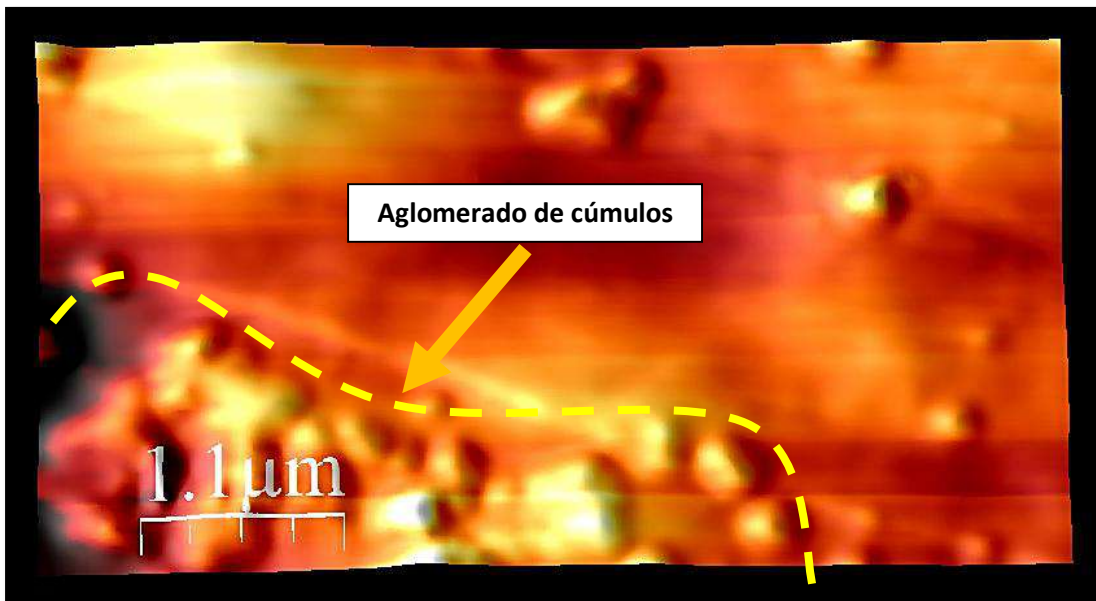
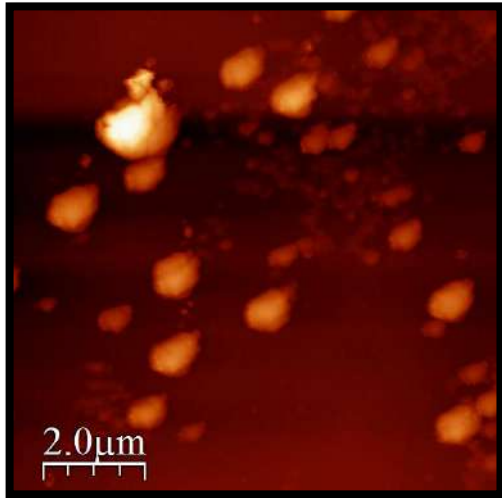


Figura 4.123 Micrografía 3D obtenida mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

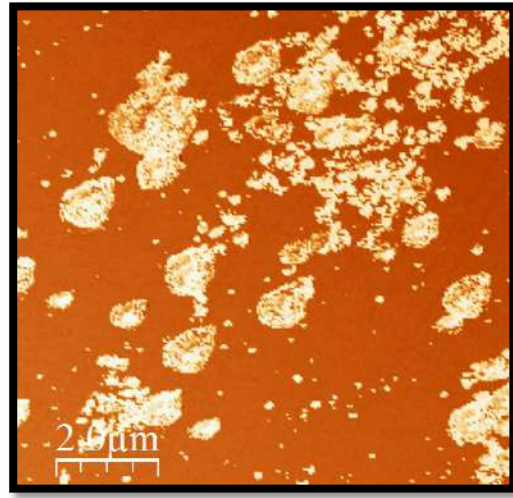
Tal y como mencionó en el apartado 4.8.2, el modo intermitente del AFM, ofrece dos tipos de imágenes tanto la de fase como la topográfica. Hasta ahora se han mostrado únicamente las topográficas, las cuales verifican la presencia de cúmulos de Paladio en el substrato de carbono, sin embargo dada la naturaleza del proyecto es importante corroborar una propiedad muy importante, mencionada al inicio de la tesis, la cuál es la magnética, que aunque estudios anteriores a este proyecto ya han comprobado mediante diversas técnicas la presencia de la misma, era necesario hacer uso de todas las ventajas que ofrece el AFM. Es por ello que además de la obtención de las imágenes topográficas se obtuvieron las de fase.

En la figura 4.124 a y 4.124 c se presentan la figuras topográficas del sistema en estudio y a la derecha en 4.124 b y 4.124 d, se presentan las figuras de fase, o mejor dicho fuerza magnética, en la que el principio es que las fuerzas actúan sobre dipolos magnéticos localizados en un campo magnético; En este tipo de experimentos de microscopía de fuerza, los dipolos magnéticos están usualmente contenidos en los materiales ferromagnéticos de las puntas y el campo magnético es producido por una muestra ferromagnética.

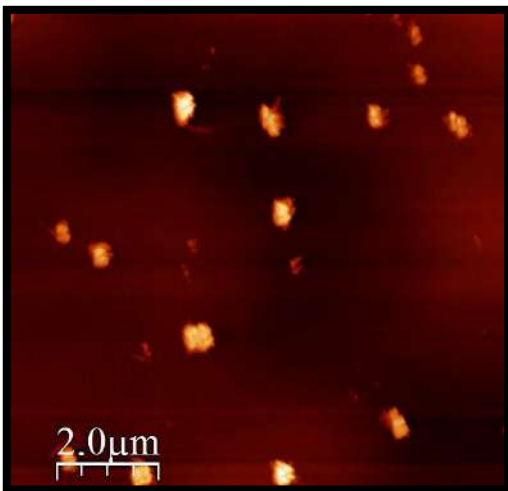
En las figuras 4.124 b y 4.124 d, se puede apreciar claramente el cambio de fase de la superficie de carbono presentada en un color naranja claro, al de los cúmulos magnéticos, presentadas en color blanco, como se mencionó en el párrafo anterior, la generación de este tipo de imágenes, se da sobre muestras ferromagnéticas, entonces aquí se corrobora que los cúmulos de Paladio, son magnéticos y que además las propiedades que estos presentan, los hacen aptos para la aplicación para la aplicación del sector nanotecnológico.



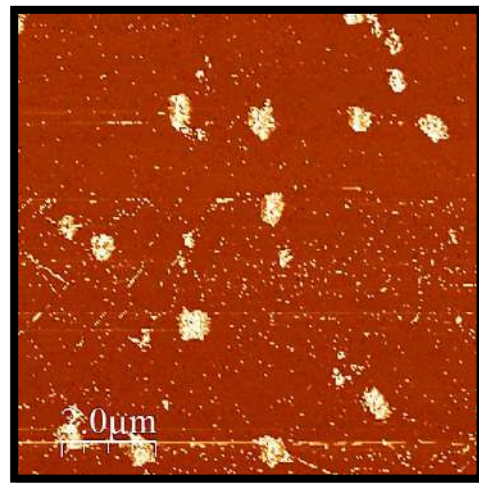
a)



b)



c)



d)

Figura 4.124 Micrografías 2D obtenidas mediante AFM a partir del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C. Las figuras a y c son topográficas mientras que las b y d son de fase.

4.8.2.2 Sistema No. 4

En la Figura 4.125 se muestra una micrografía topográfica obtenida con una escala de $5.7 \mu\text{m}$, donde a diferencia del sistema anterior ($\text{pH}=8$), donde los cúmulos se encuentran únicamente conglomerados en ciertas regiones de la muestra, en este sistema se tienen cúmulos distribuidos uniformemente sobre la superficie del substrato.

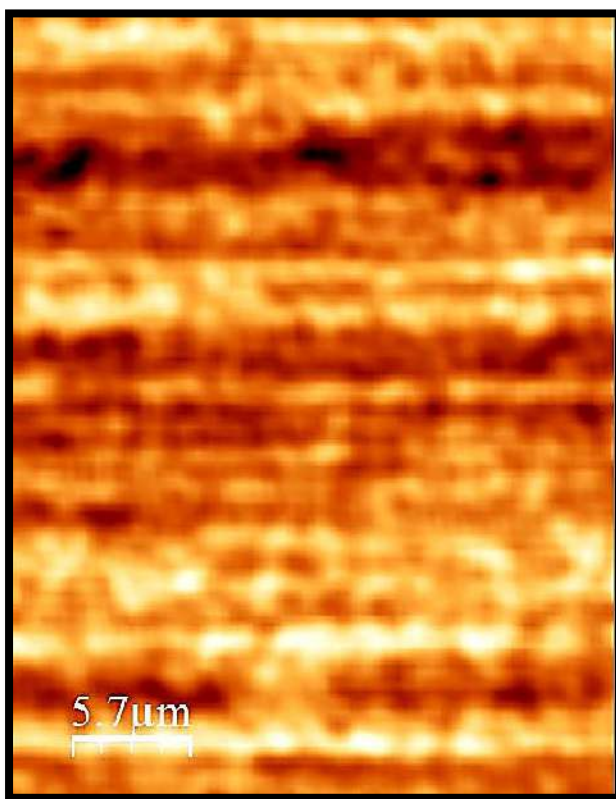


Figura 4.125 Micrografía obtenida en AFM a una escala de $5.7 \mu\text{m}$ del sistema HOPG/0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl $\text{pH}=5$. Temperatura 40°C .

En la Figura 4.126, se muestra la micrografía anterior, la cual fue procesada de 2D a 3D, mediante un software especializado en el tratamiento de imágenes en SEM, *WSxM 5.0 Develop 8.3*®. Podemos ver que de acuerdo a la escala, el cúmulo más grande que podemos encontrar, tiene una altura aproximada de 9.3 nm . Se aprecia una distribución uniforme sobre la superficie del substrato HOPG.

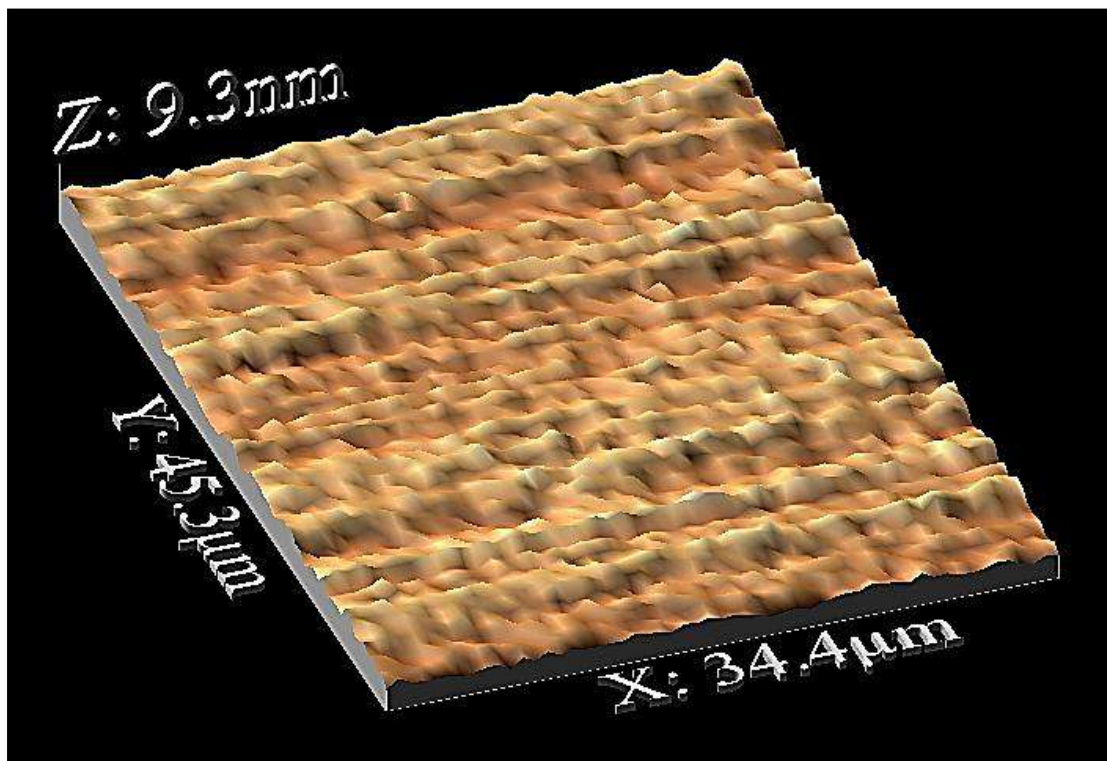


Figura 4.126 Micrografía 3D obtenida mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

La Figura 4.127, se procesó mediante el software *Image J*®, el tratamiento de la misma ayuda a tener otra perspectiva 3D de los cúmulos sintetizados. Donde nuevamente se pueden visualizar cúmulos parcialmente distribuidos.

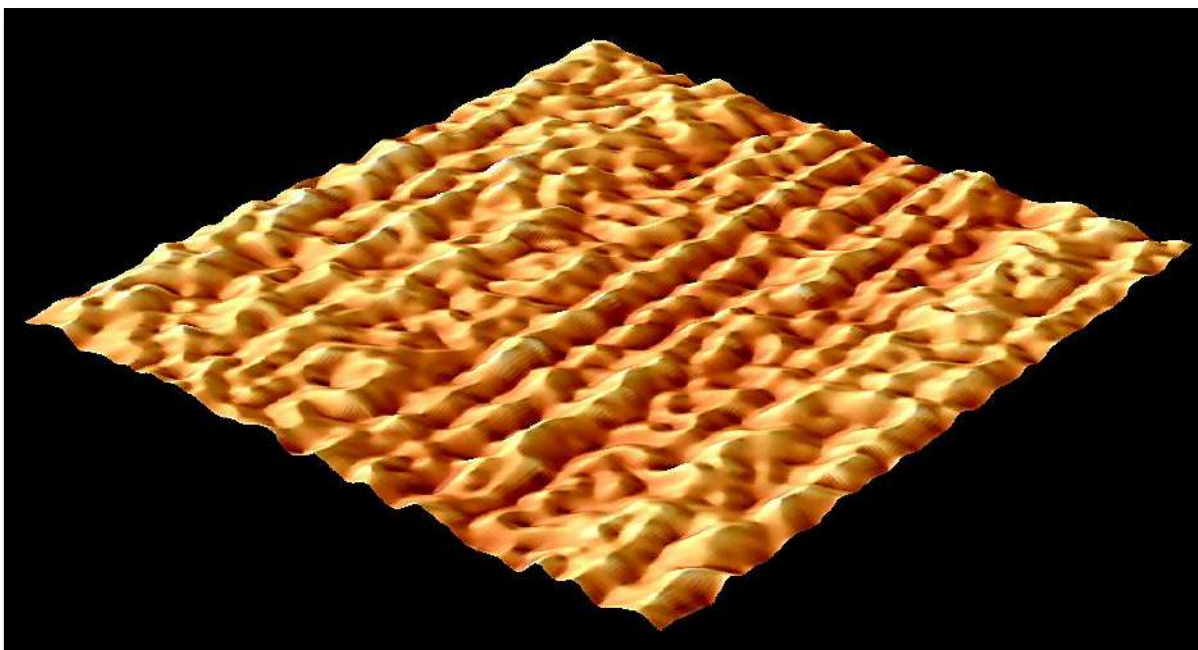


Figura 4.127 Micrografía 3D obtenida mediante AFM del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C.

De la misma manera como se mencionó en el sistema número 3, también para corroborar la naturaleza magnética de los cúmulos que están siendo sintetizados, se obtuvieron imágenes de fase del sistema en estudio. En las figuras 4.128 a y 4.128 b, se presenta tanto la micrografía topográfica como la de fase, respectivamente. Nuevamente puede apreciarse claramente en la de fase, el cambio que existe con respecto a la superficie con el de los cúmulos. Entonces, una vez más aquí se corrobora la propiedad magnética que estos presentan.

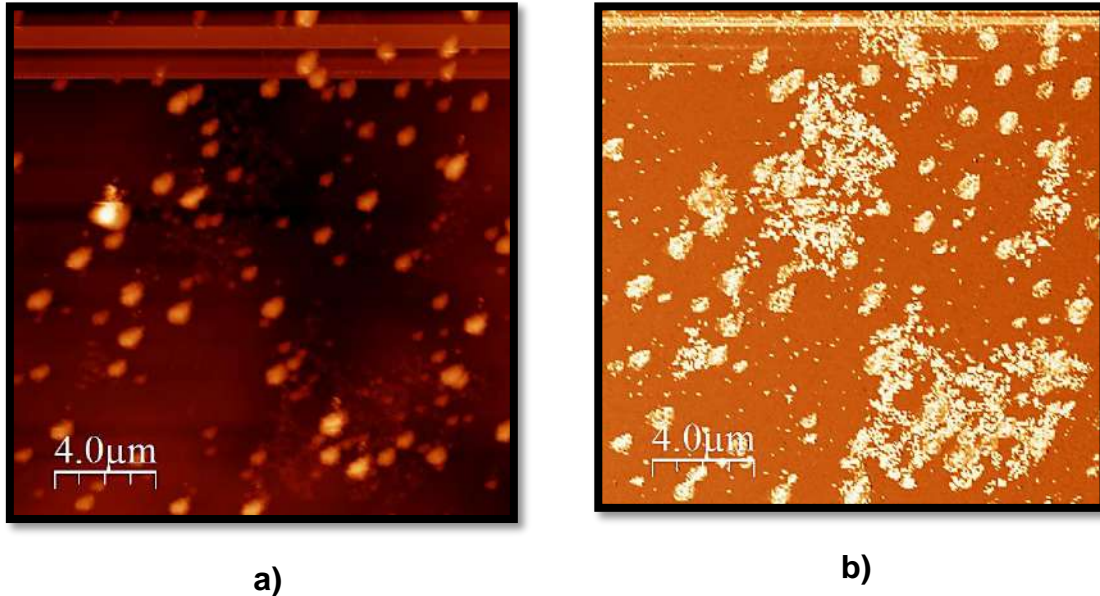


Figura 4.128 Micrografías 2D obtenidas mediante AFM a partir del sistema HOPG/0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=8. Temperatura 40°C. La figura a) es topográfica mientras que la b), es de fase.

Además como apreciamos en el estudio mediante SEM, la influencia de los parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste no lineal, modificara seriamente la morfología del depósito obtenido, pudo verse que en el sistema 3, existe conglomerados pero única y exclusivamente en ciertas zonas de la muestras, mientras que en el sistema 4, se ven parcialmente distribuidos sobre la superficie, claro está que tuvieron que mapearse varias zonas para lograr obtener las micrografías presentes, además que a manera de comentario, la técnica AFM, es más sensible que el SEM, por lo que resultó complicado la obtención de los resultados, sin embargo vale la pena decir que en esta parte del estudio pudimos corroborar tanto la existencia de los cúmulos de Paladio así como el de la propiedad magnética.

Referencias

1. P. Delahay, T. Berzins (1953). *Theory of Irreversible Polarographic Waves-Case of Two Consecutive Electrochemical Reactions*, 75, p. 1193. 2017, enero 03.
2. Mendoza-Huizar L.H., Garrido-Márquez D., Rios-Reyes C.H., Rivera M., García-Sánchez E., & Galán-Vidal C. (2015). *A Kinetic and AFM Study of the Electrodeposition of Palladium Nanoclusters onto Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)*. *Journal of Cluster Science*, 26, p.338. 2017, enero 05.
3. Mendoza-Huizar L.H., J. Robles, and Palomar-Pardavé M. (2003). Nucleation and growth of cobalt onto different substrates: Part II. The Upd-opd transition onto a gold electrode. *J. Electroanal. Chem.* 545, p. 39. 2017, enero 05.
4. Palomar-Pardavé M., Scharifker B.R., Arce E.M., Romero-Romo M. (2005). *Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers Reduction of protons during cobalt electrodeposition*. *ELSEVIER*, 50, pp. 4736–4745. 2017, enero 05.
5. Perry R. (1994). *Manual del Ingeniero Químico*. España: Mc.Graw Hill.

Capítulo V

CONCLUSIONES

Como se mencionó en el apartado de antecedentes, pudo corroborarse que de los métodos mencionados para lograr la obtención de nanocúmulos de Paladio, en este caso particular la de “electrodeposición”, es una técnica favorable ya que resulta económica al momento de llevarla a cabo y a su vez solo se tuvo que modificar ciertas variables que a nivel laboratorio nos conciernen.

Lo que respecta al estudio voltamperométrico, en todos los casos se inició el barrido en la región de corriente nula, ahora bien los picos observados en el barrido directo se asociaron al Paladio electrodepositado tanto del sistema CV/0.001M PdCl₂+1M NH₄Cl como el sistema conformado por el substrato HOPG/0.001M PdCl₂+1M NH₄Cl y los picos observados al momento de invertir el barrido hacia la zona anódica se asociaron al Paladio electrodepositado.

Cabe recalcar la clara influencia de la temperatura en los voltamperogramas en una relación directa, debido a que hubo un incremento en los valores de corriente de pico i_p así como el valor de espontaneidad de formación de los cúmulos de Paladio el cuál fue llevado a cabo mediante el cálculo de la Energía Libre de Gibbs cuyos resultados para el sistema 3 fueron -26.82, -25.47, -22.38 y -20.45 kJ, lo que sugiere que a este pH y a 40°C se ve más favorecido el proceso de electrocristalización.

Pudo observarse una medida de transferencia de masa a partir de la difusión, a partir del gráfico de corriente de pico vs velocidad de barrido, lo cual se considera un fenómeno favorable dentro de los sistemas electroquímicos.

Dentro del cronoamperométrico reflejo la presencia de carga de la doble capa así como el inicio del proceso de cristalización correspondiente al traslape de núcleos, además en todos los transitorios a un $t > 5$ s, presentan un valor de corriente

constante, lo que sugiere que existe un fenómeno de difusión planar en la superficie de nuestro electrodo, lo que confirma lo analizado en el estudio de corriente de pico.

Dentro del estudio cinético, con las ecuaciones propuestas y desarrolladas en este proyecto, el cual fue el modelo de Palomar-Pardavé *et al*, se logró determinar que en todos los casos, los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento fueron dependientes del potencial y la temperatura en una relación directa; En lo que respecta al coeficiente de difusión se tiene un valor promedio que oscila entre órdenes de 10^{-6} y 10^{-7} $\text{cm}^2\text{seg}^{-1}$, lo que de acuerdo a estudios anteriores, son los valores en los que regularmente oscila este parámetro, además estos valores con respecto al valor del potencial se mantienen constantes. Lo que respecta a los valores de N_0 y A , estos presentan un aumento con respecto a la temperatura y potencial, además los valores de N_0 , oscilan en órdenes alrededor de 10^9 y 10^{11} , valores que según estudios anteriores son válidos. Además este modelo ajusto perfectamente a los transitorios experimentales debido a que este cuenta con la característica de que toma en cuenta la reducción de hidrógeno durante la electrodeposición, además de un crecimiento 3D controlado por difusión, características las cuáles son las que presenta este baño y en particular el Paladio.

La representación de los transitorios experimentales en su forma adimensional permitió visualizar en el gráfico, que después de la formación de un tiempo máximo no existe una tendencia por parte de los valores experimentales hacia una nucleación Este comportamiento puede ser causado por la existencia de un proceso adicional para el proceso de nucleación y crecimiento del paladio. Si se considera que el Paladio es un absorbente de Hidrógeno, es posible considerar que dicho proceso adicional se deba al proceso de reducción de protones. Además las ecuaciones de Sharifker-Mostany solo consideran casos límite.

Respecto a los resultados del cálculo de entalpía de activación, se tiene que para el substrato CV, para la solución básica fue de $-69.47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ mientras que para la solución ácida fue de $-15.09 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Entonces se tiene un menor aporte de energía por parte del sistema con pH básico, debiéndose a la influencia de la esfera de coordinación, podemos tener una mayor visualización de esto revisando los

parámetros cinéticos obtenidos, los cuáles arrojan que tanto la velocidad de nucleación como el coeficiente de difusión para este sistema son mayores. Los resultados del cálculo de entalpía de activación para el substrato HOHPG, arrojaron que para la solución básica fue de $-78.10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ mientras que para la solución ácida fue de $-52.56 \text{ kJ.mol}^{-1}$, nuevamente vemos un menor aporte de energía por parte del sistema con pH básico. Respecto a los sistemas 1 y 3, se tiene una entalpía de activación de $-69.47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y de $-78.10 \text{ kJ.mol}^{-1}$, nótese que el sistema 1 requiere de mayor aporte energético a diferencia del sistema 3 (este primer aporte de energía dada la naturaleza del experimento entra en la clasificación tanto químico como eléctrico, el primero se refiere a la energía exotérmica que desprende calor y la segunda como el paso de una corriente eléctrica).

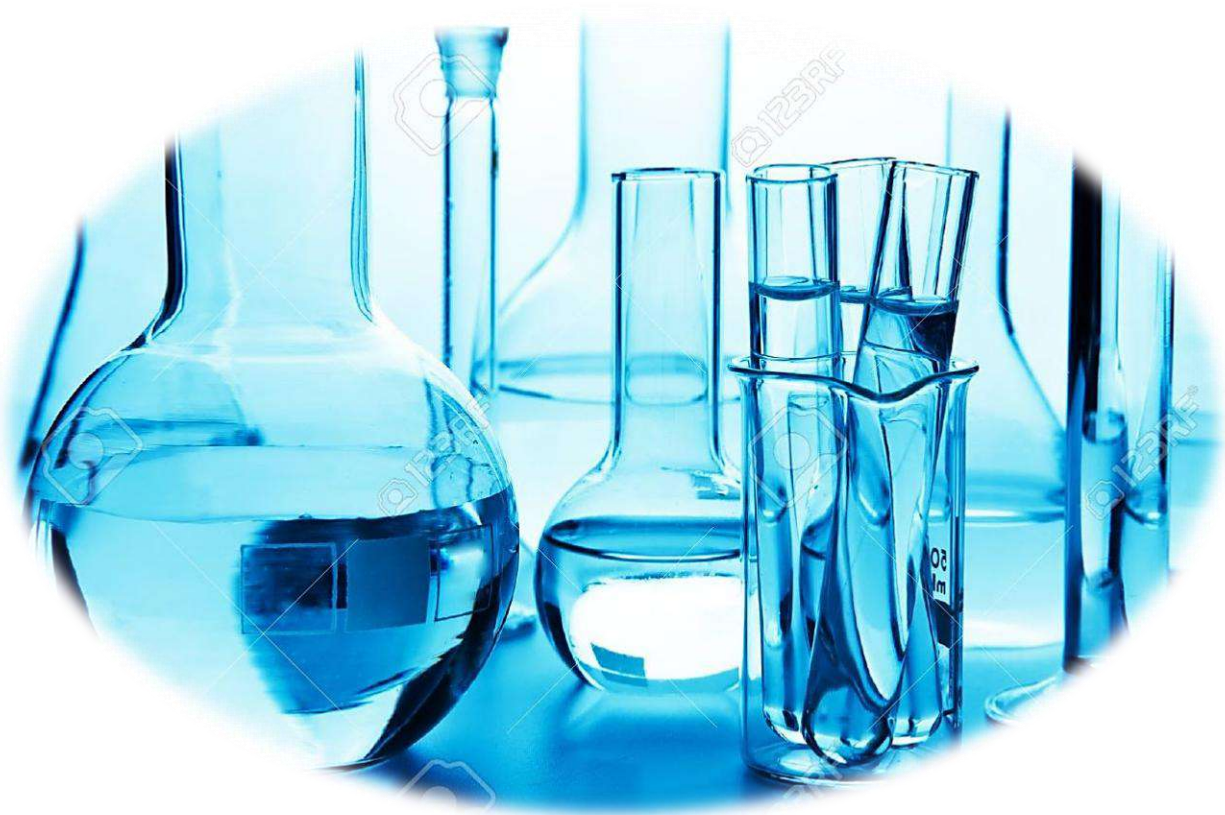
Se llevó a cabo el estudio morfológico mediante SEM y AFM. En las micrografías obtenidas mediante SEM se pudo observar que estas presentaban un crecimiento 3D, mismo que como se ha comentado a lo largo de la tesis, se encuentra controlado por la difusión, además de que el tipo de núcleo es semiesférico. Las características mencionadas son las mismas que presenta el modelo de Manuel Palomar Pardavé *et al*, lo que justifica que este modelo se ajusta de manera positiva a las condiciones experimentales establecidas.

En ambos casos se tiene una nucleación del tipo instantánea, debido a que a las muestras se les aplico un potencial grande para asegurar la formación del depósito, mismo que podemos corroborar en los cronoamperogramas obtenidos, que a mayor potencial, existe una formación del depósito. Respecto al coeficiente de difusión, se tiene que para el sistema 3 y 4 un valor promedio a 40°C de $1.12 \times 10^{-06} \text{ cm}^2\text{seg}^{-1}$ y $2.42 \times 10^{-06} \text{ cm}^2\text{seg}^{-1}$, respectivamente, lo que sugiere que para el último sistema, se estén difundiendo más rápidamente las especies desde el bulk hacia la superficie del electrodo, puede ser una razón por las cuales se tenga un mayor conglomerado en el sistema 4 a diferencia del 3. Y puede aplicarse el mismo razonamiento para los parámetros cinéticos restantes.

Dentro del estudio AFM, se obtuvieron micrografías tanto de fase como topográficas, las cuales, presentan un comportamiento muy similar respecto al SEM, respecto al tipo de conglomerado de cúmulos. Sin embargo, debido a la importancia dentro del proyecto, de corroborar la propiedad magnética del Paladio en estado microscópico, se obtuvieron micrografías de los sistemas 3 y 4, en el que se aprecia claramente el cambio de fase con el de la superficie de carbono, además en la microscopía de fuerza magnética actúa sobre materiales ferromagnéticos, lo que comprueba lo antes dicho.

PERSPECTIVAS

- Podría hacerse experimentación con otro tipo de electrodos de trabajo ya sea de Platino o de Oro, donde, para la síntesis de las nanoestructuras metálicas sucedería un fenómeno interesante de estudiar, la cual sería la interacción metal-metal.
- Además de las microscopías presentadas en el proyecto, podrían analizarse las muestras de HOPG, mediante MFM (Microscopia de Fuerza Magnética) y MEB (Microscopia Electroquímica de Barrido), para poder tener una mayor visualización y análisis de las nanocúmulos sintetizados.



ANEXOS

Resultados obtenidos a partir de los ajustes no lineales de los sistemas estudiados.

➤ Sistema No. 1

Anexo 1. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 25°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

25°C			
E / mV	A/s ⁻¹	N _o X10 ¹¹ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
-600	70.00	3.52	6.06
-575	69.15	3.89	5.47
-550	58.67	2.36	5.68
-525	49.05	2.42	5.09
-510	43.86	1.32	6.17
-500	39.39	1.48	4.41
-450	0.11	0.76	6.96
			D_{promedio}X10⁻⁰⁶ cm² seg⁻¹
			5.69
			σ (desviación estándar)=
			0.82

Anexo 2. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 30°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

30°C			
E / mV	A/s ⁻¹	N _o X10 ¹¹ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
-600	90.00	7.95	7.27
-575	84.69	5.31	10.03
-550	60.00	4.05	10.76
-525	42.82	2.45	11.23
-510	14.00	14.70	1.86
-500	10.00	11.10	1.92
-480	1.95	4.15	2.27
			D_{promedio}X10⁻⁰⁶ cm² seg⁻¹
			6.48
			σ (desviación estándar)=
			4.36

Anexo 3. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 35°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

35°C			
E / mV	A/s ⁻¹	N _o X10 ¹¹ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
-575	224.24	11.70	21.50
-550	210.00	10.30	20.52
-510	75.47	13.20	13.57
-500	65.00	13.70	9.52
-495	55.96	7.31	11.01
-480	35.00	4.60	10.38
			D _{promedio} X10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
			14.42
			σ (desviación estándar)=
			5.29

Anexo 4. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 40°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

40°C			
E / mV	A/s ⁻¹	N _o X10 ¹¹ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
-575	409.26	19.30	25.33
-550	37.72	11.40	10.55
-480	23.94	4.02	15.57
-475	20.77	2.92	20.34
-400	17.00	2.54	19.92
-380	14.76	2.29	17.90
-360	5.85	0.46	26.36
			D _{promedio} X10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
			19.42
			σ (desviación estándar)=
			5.48

➤ **Sistema No 2**

Anexo 5. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 25°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

25°C			
E / mV	A/s ⁻¹	N _o X10 ¹¹ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
-450	45.02	41.87	1.64
-400	26.36	15.8	1.53
-350	22.10	7.63	1.55
-300	9.55	5.32	1.13
-250	2.60	38.34	0.91
-225	0.12	5.39	0.07
			D _{promedio} X10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
			1.14
			σ (desviación estándar)=
			0.60

Anexo 6. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 30°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

30°C			
E / mV	A/s ⁻¹	N _o X10 ¹¹ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
-450	52.03	37.41	2.00
-400	27.26	21.28	1.36
-350	22.95	12.96	1.25
-300	11.46	5.39	1.11
-250	2.03	9.22	0.15
-200	0.13	2.02	0.63
			D _{promedio} X10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
			1.08
			σ (desviación estándar)=
			0.64

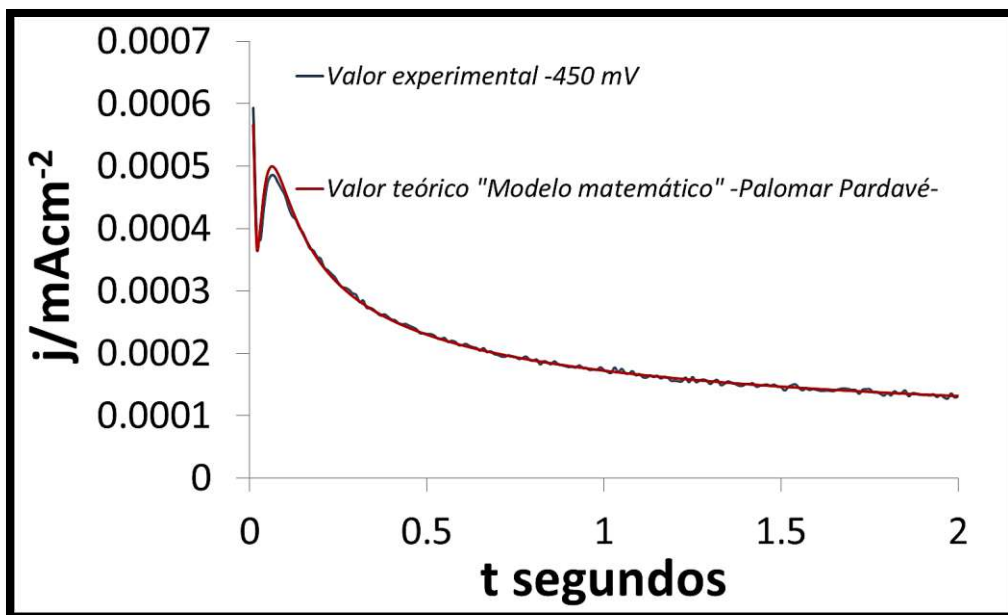
Anexo 7. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 35°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

35°C			
E / mV	A/s ⁻¹	N _o X10 ¹¹ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
-450	59.00	44.29	2.06
-400	33.19	28.91	1.49
-350	26.74	25.34	1.19
-300	22.97	15.09	1.51
-250	2.65	4.70	0.53
-200	0.20	6.29	0.00
			D _{promedio} X10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
			1.13
			σ (desviación estándar)=
			0.75

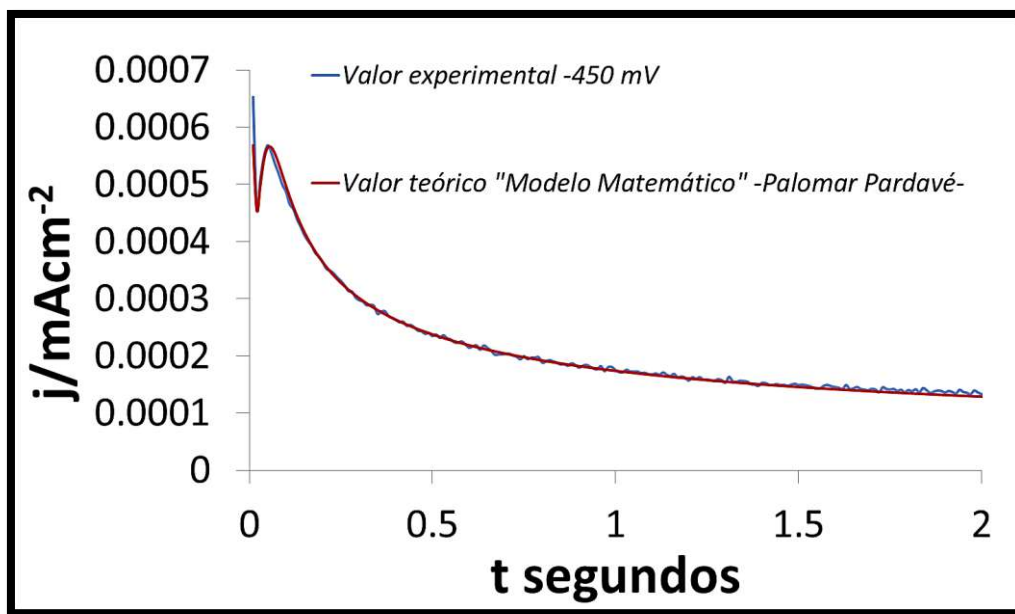
Anexo 8. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 40°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

40°C			
E / mV	A/s ⁻¹	N _o X10 ¹¹ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
-450	80.69	48.21	2.71
-400	62.00	36.36	2.00
-350	33.84	17.57	1.76
-300	9.83	7.67	1.94
-250	6.70	13.15	0.59
-200	0.53	1.21	0.00
			D _{promedio} X10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
			1.50
			σ (desviación estándar)=
			1.00

Los siguientes anexos ejemplifican algunos de los ajustes no lineales llevados a cabo, nótese que tanto los valores experimentales como los valores teóricos, son muy semejantes.



Anexo 9. Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C -450 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.



Anexo 10. Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 30°C -450 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

➤ Sistema No 3

Anexo 11. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 25°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

25°C			
E / mV	A/s ⁻¹	No X10 ¹⁰ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁷ cm ² seg ⁻¹
-500	175.39	14.55	2.65
-475	175.00	14.34	2.65
-450	79.36	6.35	2.84
-400	59.82	5.24	2.11
-375	58.00	5.22	2.03
-350	57.00	3.21	1.79
-300	10.77	5.83	0.94
-275	3.17	5.08	0.82
-250	1.88	8.76	0.53
			D_{promedio}X10⁻⁰⁷ cm² seg⁻¹
			2.34
			σ (desviación estándar)=
			0.87

Anexo 12. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 30°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

30°C			
E / mV	A/s ⁻¹	No X10 ¹⁰ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁷ cm ² seg ⁻¹
-500	200.00	7.92	5.00
-475	198.00	7.86	5.00
-450	88.51	7.29	5.00
-400	88.00	4.23	5.00
-375	85.00	3.79	4.12
-350	84.00	2.13	4.13
-300	81.99	1.15	2.88
-275	39.26	0.85	1.78
-250	4.03	1.18	1.16
			D_{promedio}X10⁻⁰⁷ cm² seg⁻¹
			4.71
			σ (desviación estándar)=
			1.50

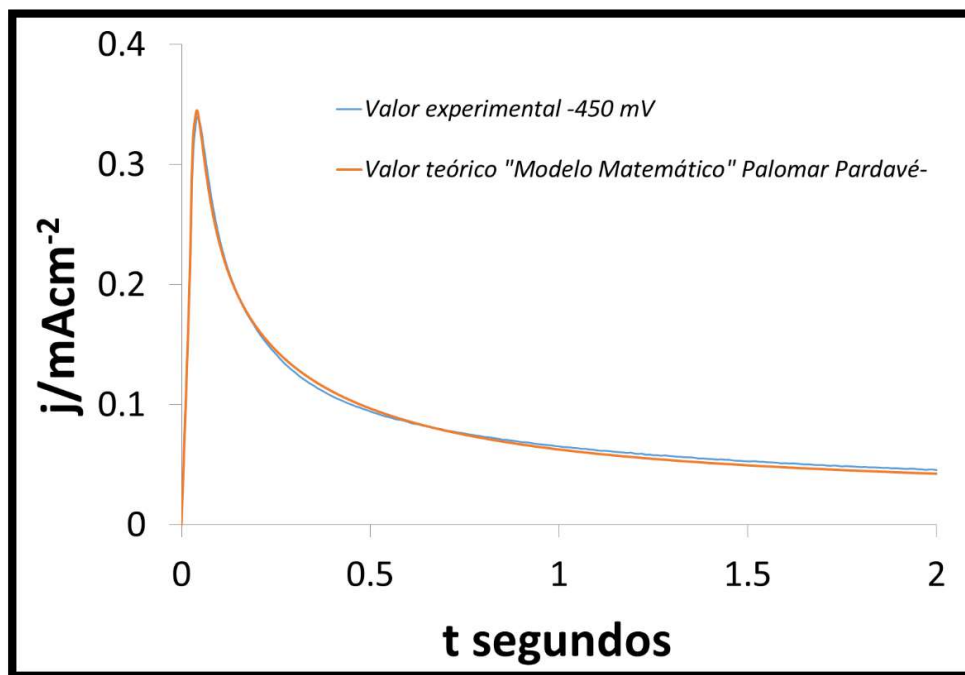
Anexo 13. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 35°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

35°C			
E / mV	A/s ⁻¹	No X10 ¹⁰ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁷ cm ² seg ⁻¹
-500	205.00	5.87	7.00
-475	203.00	5.83	7.00
-450	200.00	6.22	6.53
-400	199.00	6.20	6.53
-375	197.00	2.93	6.24
-350	195.00	1.71	5.81
-300	99.26	1.71	3.21
-250	1.38	4.96	1.08
-235	0.47	6.86	0.78
			D_{promedio}X10⁻⁰⁷ cm² seg⁻¹
			6.52
			σ (desviación estándar)=
			2.53

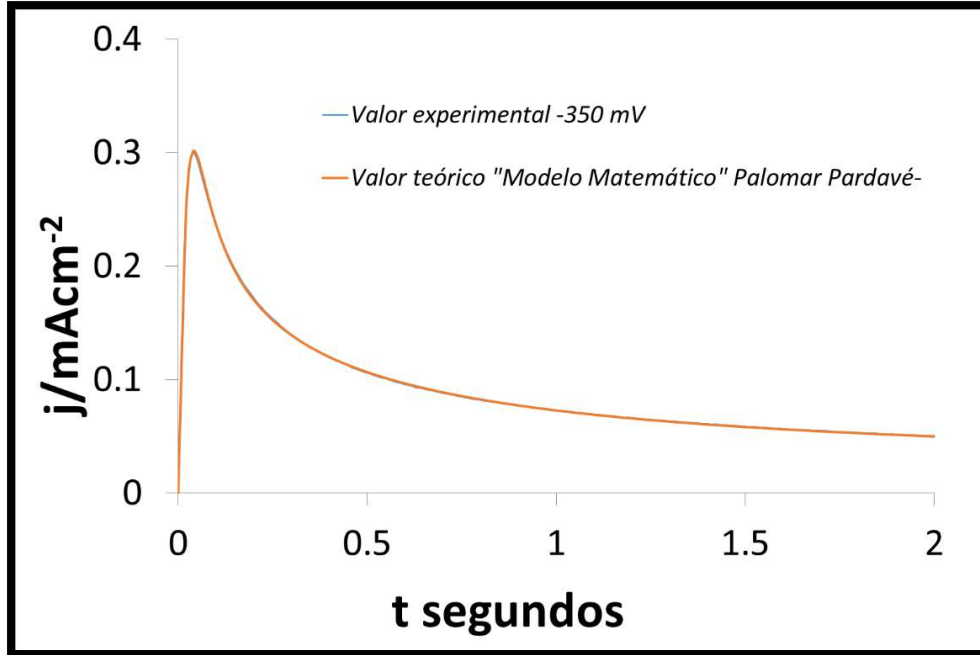
Anexo 14. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 40°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

40°C			
E / mV	A/s ⁻¹	No X10 ¹⁰ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
-500	209.00	3.83	1.11
-475	209.00	3.81	1.11
-450	208.00	3.78	1.11
-400	207.00	3.76	1.11
-375	205.00	3.64	1.11
-350	203.00	2.20	1.10
-300	198.06	1.54	0.58
-275	5.45	1.29	0.41
-250	1.28	1.96	0.23
			D_{promedio}X10⁻⁰⁶ cm² seg⁻¹
			1.11
			σ (desviación estándar)=
			0.36

Los siguientes anexos ejemplifican algunos de los ajustes no lineales llevados a cabo, nótese que tanto los valores experimentales como los valores teóricos, son muy similares.



Anexo 15. Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 25°C -450 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.



Anexo 16. Ejemplo de un ajuste no lineal a partir de un transitorio a 30°C -350 mV utilizando el modelo de Palomar-Pardavé.

➤ Sistema No 4

Anexo 17. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 25°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

25°C			
E / mV	A/s ⁻¹	No X10 ⁰⁹ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁷ cm ² seg ⁻¹
-300	43.84	8.48	8.71
-275	32.05	7.23	8.32
-250	31.00	5.17	8.21
-200	19.44	2.29	8.44
-175	16.18	1.33	8.69
-150	14.09	0.73	8.69
-100	8.88	0.27	8.69
-75	8.80	0.15	7.61
-50	7.48	0.70	6.83
			D_{promedio}X10⁻⁰⁷ cm² seg⁻¹
			8.24
			σ (desviación estándar)=
			0.64

Anexo 18. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 30°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

30°C			
E / mV	A/s ⁻¹	No X10 ⁰⁹ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
-300	66.72	10.70	1.20
-275	51.87	8.08	1.20
-250	50.00	5.90	1.18
-200	43.58	2.61	1.18
-175	32.35	1.70	1.12
-150	16.05	0.99	1.17
-100	16.00	0.25	1.06
-75	11.49	0.21	1.17
-50	5.18	0.04	1.02
			D_{promedio}X10⁻⁰⁶ cm² seg⁻¹
			1.14
			σ (desviación estándar)=
			0.06

Anexo 19. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 35°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

35°C			
E / mV	A/s ⁻¹	No X10 ⁰⁹ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
-300	75.00	10.30	1.40
-275	66.23	5.42	1.40
-250	51.92	5.19	1.41
-200	35.13	2.79	1.32
-175	20.44	1.88	1.36
-150	17.17	9.67	1.38
-100	16.39	9.69	1.40
-75	16.00	1.39	1.40
-50	7.76	1.32	1.02
			D_{promedio}X10⁻⁰⁶ cm² seg⁻¹
			1.35
			σ (desviación estándar)=
			0.13

Anexo 20. Parámetros obtenidos a una Temperatura de 40°C mediante el modelo reportado por Palomar Pardavé *et al.*

40°C			
E / mV	A/s ⁻¹	No X10 ⁰⁹ /cm ²	DX10 ⁻⁰⁶ cm ² seg ⁻¹
-300	115.40	10.7	2.58
-275	115.00	10.4	2.58
-250	100.00	5.97	2.44
-200	95.00	2.96	2.48
-175	94.00	1.45	2.48
-150	53.12	0.64	2.48
-100	39.84	0.37	2.39
-75	38.06	0.23	2.48
-50	9.56	0.18	1.89
			D_{promedio}X10⁻⁰⁶ cm² seg⁻¹
			2.42
			σ (desviación estándar)=
			0.21