

**"ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL ELECTRODEPÓSITO DE  
ORO EN MEDIOS AMONIACALES"  
(INFLUENCIA DEL SUSTRATO Y DE LA TEMPERATURA)**

**TESIS QUE PRESENTA:**

**GABRIEL TREJO CÓRDOVA**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN QUÍMICA      ENERO 1995**

*20/01/95*  
*17/01/95*

*17/11*  
*17/11*  
*17/11*

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA División Ciencias Básicas e Ingeniería**



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**

Enero 4 de 1995

**LIC. ALFONSO ROMERO SANCHEZ  
COORDINADOR DE SERVICIOS DOCUMENTALES  
EDIFICIO L, CUBICULO 016  
P R E S E N T E**

De acuerdo al punto 3 de los Lineamientos Particulares para presentar el examen de grado en los programas de posgrado de la División de C.B.I.- Iztapalapa, adjunto le envío a usted 2 (dos) copias de la Tesis de Maestría en Química que presenta el (la) alumno (a) :

**GABRIEL TREJO CORDOVA**

el día \_\_\_\_\_ 9 de enero de 1995 \_\_\_\_\_ de cuyo título es:

**"ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL ELECTRODEPOSITO DE ORO EN  
MEDIOS AMONIACALES " ( INFLUENCIA DEL SUSTRATO Y DE LA TEMPERATURA )**

para que formen parte del acervo de la Biblioteca.

Sin otro particular, le envío un cordial saludo.

**A T E N T A M E N T E  
"CASA ABIERTA AL TIEMPO"**

**DR. RODOLFO ESQUIVEL OLEA  
COORDINADOR DE LA MAESTRIA  
EN QUIMICA**

REO/mavl

**UNIDAD IZTAPALAPA  
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA  
DIRECCION**

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

***ESTA TESIS SE REALIZO BAJO LA DIRECCION DEL DOCTOR  
IGNACIO GONZALEZ M. EN EL LABORATORIO DE  
ELECTROQUIMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA  
METROPOLITANA UNIDAD IZTAPALAPA.***

---

## **AGRADECIMIENTOS**

**A LOS MIEMBROS DEL JURADO: DRA. LAURA GALICIA LUIS, DR. RAUL M. ORTEGA BORGES Y AL DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ, POR SUS COMENTARIOS Y SUGERENCIAS A ESTE TRABAJO.**

**AL DR. YUNNY MEAS V. Y AL CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLOGICO EN ELECTROQUIMICA (CIDETEQ) POR LAS FACILIDADES OTORGADAS PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.**

**AGRADEZCO AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (CONACyT), POR EL APOYO FINANCIERO OTORGADO DURANTE LA REALIZACION DE ESTA TESIS**

---

***A DIOS POR SER TODO AMOR Y PERMITIRME LLEGAR A  
ESTE MOMENTO***

*A MIS PADRES POR SER EJEMPLO DE PERSEVERANCIA Y LUCHA, Y POR BRINDARME TODO SU  
APOYO DURANTE MIS ESTUDIOS*

*A MIS HERMANOS: FRANCISCA, ANGELES, ANA, CAYETANO, MARTIN, JULIAN, HECTOR Y ALFREDO.*

*A MIS CUÑADOS: ANA Y HECTOR*

*A MIS SOBRINOS: GABRIELA, RODRIGO, SANDRA, ABRAHAM Y NAYELY.*

*A MIS PROFESORES: ESPECIALMENTE A NACHO Y ALBERTO POR SU AYUDA Y PACIENCIA A LO  
LARGO DE MIS ESTUDIOS*

*A TODOS MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS: CLAUDIA, SOCORRO, SALVADOR TELLO, CARMEN, TOMAS,  
CHUCHO, ADRIAN, ANA LILIA, MANUEL, TERESITA, ISABEL, TERE, ISRAEL, MIGUEL, LUZ MARIA, HUGO,  
ULISES, RODOLFO. A MIS AMIGOS DEL CIDETEQ: RAUL, JUANITA, PANCHO, JAVIER, CARMEN, JESUS,  
ADRIAN, MARTINA, IVAN, JOEL, FEDERICO, FRANCOIS, TOÑO, DANIEL Y RUTH*

---

## RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio termodinámico y electroquímico de la reducción de una solución de oro trivalente en medio amoniacal, así como la influencia del sustrato y de la temperatura sobre el proceso de electrocristalización.

El estudio termodinámico se realiza utilizando los diagramas de existencia predominio (DEP) para los sistemas Au(III)/Au(I)/Au(0) en presencia de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Este estudio muestra la inestabilidad de los complejos  $\text{Au(III)}-\text{Cl}$  en solución acuosa a pHs mayores de 1.9, ya que son reducidos por el agua para formar el complejo estable de  $\text{Au(I)}-\text{NH}_3$ . El complejo predomina en su forma  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  a pH mayores de 1.9, concentración de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1M y concentración total de oro de  $10^{-2}\text{M}$ .

Los estudios electroquímicos se realizaron utilizando las técnicas de voltamperometría en régimen de difusión estacionaria (RDE) y régimen de difusión no estacionaria (RDNE), cronoamperometría RDE y RDNE, y cronopotenciometría.

El estudio del efecto del sustrato sobre el proceso de reducción de oro, se realizó utilizando como electrodos de trabajo (sustrato), carbón vítreo, platino y oro; este estudio muestra que el proceso de reducción sobre los tres sustratos es similar, observándose dos picos de reducción (picos Ic y IIc), y un pico de oxidación.

El pico Ic corresponde a la formación de una nueva fase sobre la superficie del electrodo, y es un proceso controlado por la difusión. Probablemente este pico corresponda a la reducción de la especie  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  a Au(0). Se ha encontrado que también se tiene asociado a este proceso un fenómeno de adsorción, debido a algún hidróxido que se encuentra sobre la superficie del electrodo, probablemente se trate de la especie  $\text{Au}(\text{OH})_a$  ( $a \ll 1$ ), o bien a otra especie de óxido de oro en estado de oxidación más elevado ( $\text{Au}(\text{OH})$ ), los cuales se forman sobre la superficie del electrodo a potenciales más anódicos que el pico Ic. La aparición de hidróxidos a los potenciales antes mencionados ha sido reportada en la literatura, sin embargo no existe un dato preciso para caracterizar el hidróxido formado.

La naturaleza del pico  $I_{lc}$  no ha sido aún determinada; sin embargo, se ha encontrado que es un proceso sensible en mayor grado que el pico  $I_c$ , a la influencia del sustrato y a la presencia del complejo  $[Au(NH_3)_2]^+$  en solución.

En todos los casos considerados en este trabajo, el mecanismo que controla la formación de núcleos es por control interfacial limitado por la transferencia de electrones.

También se muestra como, utilizando la técnica de inversión de barrido de potencial y la teoría de Fletcher, es posible identificar el potencial de un sistema ion metálico/metal depositado.

Se propone un método en RDE para determinar el valor del coeficiente de difusión, para la especie  $[Au(NH_3)_2]^+$  en  $NH_4Cl$  1 M, lo que permite hacer cálculos más precisos utilizando los modelos de nucleación.

Utilizando los modelos de nucleación hemiesférica 3D en los cronoamperogramas obtenidos, se muestra la influencia del potencial aplicado sobre el número máximo de sitios ( $N_s$ ).

Por último, se estudia el efecto que tiene la temperatura sobre el proceso de nucleación, mostrando que un incremento de temperatura, permite una transición, de un proceso de nucleación con fuerte influencia de adsorción, a un proceso de nucleación, primero progresiva y después instantánea, debido a la variación de sitios disponibles por el efecto de la temperatura.

---

# ÍNDICE

	Pag.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>ANTECEDENTES</b>	5
<b>CAPITULO I. ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA Au(III)/Au(I)/Au(0) EN MEDIOS AMONIACALES</b>	7
I.1 <i>Estudio Termodinámico del sistema Au(III)/Au(I)/Au(0) en presencia de NH<sub>3</sub> y Cl<sup>-</sup></i>	7
<b>Referencias</b>	11
<b>CAPITULO II. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA Au(I)/Au(0) EN MEDIOS AMONIACALES</b>	13
II.1 <i>Determinación de los límites de electroactividad del electrolito soporte (NH<sub>4</sub>Cl), sobre diferentes sustratos.</i>	13
II.1.a. <i>Límites de electroactividad de NH<sub>4</sub>Cl sobre un electrodo de Carbón Vítreo (C. V.).</i>	14
II.1b. <i>Límites de electroactividad de NH<sub>4</sub>Cl sobre un electrodo de platino (Pt)</i>	15
II.1c. <i>Límites de electroactividad de NH<sub>4</sub>Cl sobre un electrodo de oro (Au)</i>	16
II.2 <i>Estudio Voltamperométrico en régimen de difusión no estacionario (RDNE)</i>	18
II.2.1 <i>Estudio General</i>	18
II.2.2 <i>Estudio del Proceso de Electrodeposición</i>	23
II.3 <i>Estudio por Voltamperometría en régimen de difusión estacionario (RDE)</i>	27
II.4 <i>Estudio Voltamperométrico del control cinético de la electrocristalización.</i>	30

---

<b>II.5 Estudio Cronoamperométrico del proceso de Reducción de Au(I)''' sobre diferentes sustratos.</b>	<b>35</b>
II.5.1 Estudio Cronoamperométrico para la reducción de Au(I) sobre un electrodo de C.V.	35
II.5.1a Curvas I-E, construidas a partir de cronoamperogramas	37
II.5.2 Estudio Cronoamperométrico para la reducción de Au(I)''' sobre un electrodo de Pt	39
II.5.2.1 Generalidades	39
II.5.2.2 Estudio de la nucleación por el sistema clásico	40
II.5.2.3 Estudio de la nucleación con el modelo de nucleación hemiesférica 3D.	42
<b>II.6 Estudio Galvanostático para la reducción de Au(I)''' sobre diferentes sustratos</b>	<b>47</b>
II.6.1 Generalidades	47
II.6.2 Resultados experimentales	48
<b>II.7 Conclusiones</b>	<b>54</b>
<b>Referencias</b>	<b>56</b>
<b>CAPITULO III. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LOS PROCESOS DE NUCLEACIÓN DE Au(I)''' EN MEDIO AMONICAL, SOBRE UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO (C.V.)</b>	<b>58</b>
III.1 Estudio Espectrofotométrico del complejo de Au(I)''' ( $[Au(NH_3)_2]^+$ )	58
III.2 Estudio por Voltamperometría en RDNE	59

---

III.3 <i>Estudio Voltamperométrico del control cinético de la electrocristalización.</i>	67
III.4 <i>Estudio Cronoamperométrico del electrodepósito de oro sobre C.V. en función de la temperatura.</i>	71
III.4.1 <i>Generalidades</i>	71
III.4.2 <i>Estudio Cronoamperométrico de la reducción de Au(I)''' sobre C.V. a 25 °C</i>	73
III.4.3 <i>Estudio Cronoamperométrico a 30, 40 y 50 °C, de la reducción de Au(I)''' sobre C.V.</i>	75
III.4.3.1 <i>Características Generales</i>	75
III.4.3.2 <i>Modelos teóricos para nucleación hemiesférica.</i>	76
III.4.3.3 <i>Análisis de Resultados</i>	80
III.4.3.3.a <i>Determinación del coeficiente de difusión por cronoamperometría en RDE, a las temperaturas de Trabajo.</i>	80
III.4.3.3b <i>Análisis de Cronoamperogramas</i>	84
III.5 <i>Conclusiones</i>	89
<b>Referencias</b>	90
<b>CAPITULO IV. CONCLUSIONES GENERALES</b>	92
<i>Anexo I (Parte Experimental)</i>	96
<i>Anexo II (Técnicas electroquímicas utilizadas)</i>	99
<i>Anexo III (Constantes Termodinámicas utilizadas)</i>	102

---

## INTRODUCCIÓN

El oro es uno de los metales preciosos con mayor versatilidad, ya que debido a su buena resistencia a la corrosión y a su alta conductividad eléctrica es ampliamente utilizado en la industria eléctrica. También provee superficies adecuadas para procesos catalíticos, y debido a su textura y brillantez es muy utilizado en la industria de la joyería.

En la actualidad los procesos de electrodeposición de oro se llevan a cabo utilizando complejos de oro monovalente con cianuro, ya que estos baños producen depósitos adherentes y homogéneos. Sin embargo, éste es un proceso altamente contaminante, como lo demuestra la siguiente reacción electroquímica:



Al desecharse el baño de depósito, la presencia de cianuro en el baño de depósito puede contribuir a la contaminación de mantos acuíferos o drenaje.

Debido a los problemas de contaminación ambiental asociados a este proceso, se han estudiado procesos alternativos (no contaminantes). Algunos de ellos utilizan fosfatos o citratos, pero presentan problemas en la reducción de oro. Asimismo, se han utilizado diversos ligantes, tales como: tiourea, tiosulfatos y tiocianatos, sin embargo, debido a la inestabilidad de los complejos Au-Ligante, se produce pasivación en la superficie del electrodo debido a la adsorción del ligante, produciendo depósitos de mala calidad.

Por otra parte, se han propuesto los medios amoniacales como alternativas no contaminantes en la recuperación y electrodeposición de metales nobles como la Ag y Au. X. Meng ha realizado trabajos sobre la disolución de oro en medios amoniacales. Sin embargo un estudio del comportamiento termodinámico y electroquímico para la reducción de Au(III) en medios amoniacales no se encuentra reportado.

Se ha encontrado que la esfera de solvatación de los iones metálicos en solución tienen un papel primordial en el mecanismo de formación del depósito metálico, ya sea

en el proceso de nucleación, de adsorción de las especies electroactivas o en el mecanismo global de formación del depósito.

Por estas razones es de suma importancia determinar cuáles son las especies químicas predominantes en las condiciones de trabajo, ya que la facilidad con que se adsorban dependerá de qué especie se encuentre presente, logrando con ello un mayor control del depósito. Por medio del empleo de los diagramas de existencia predominio (DEP), se puede determinar qué especies se encuentran presentes en solución en forma predominante, en las condiciones de trabajo.

Para llevar a cabo el estudio electroquímico del proceso de electrodeposición de oro en medios amoniacales, se utilizaron las técnicas de voltamperometría en régimen de difusión no estacionaria (RDNE), en régimen de difusión estacionaria (RDE), cronoamperometría, cronoamperometría (RDE) y cronopotenciometría (AnexoII)

El estudio de la formación de fases metálicas sobre sustratos de diferente naturaleza, a partir de la electroreducción de los iones metálicos en solución, es uno de los pasos determinantes en el proceso de formación electroquímica de metales y aleaciones. Asimismo, el efecto que tiene la temperatura sobre el proceso de nucleación es de gran importancia, ya que las características físicas del depósito dependen fuertemente de la formación de los primeros núcleos. En este trabajo se ha encontrado que un incremento de temperatura modifica el tipo de nucleación, ya que, a una temperatura de 25 °C , la nucleación es fuertemente afectada por adsorción; al incrementar la temperaturas hasta 50 °C, se tiene una nucleación instantánea. A temperaturas intermedias (30 y 40 °C), se tiene una nucleación progresiva. Este resultado es importante, puesto que la variación de la temperatura permite modificar la morfología de los depósitos y por lo tanto sus propiedades físicas.

Son pocos los estudios que relacionen el tipo de nucleación con la temperatura, ya que no es común encontrar un sistema que presente estas características, y que además sea descrito por modelos teóricos relativamente sencillos. En este trabajo se han utilizado los modelos de nucleación propuestos por E. Bosco, W.J. Lorenz y principalmente el propuesto por B. R. Scharifker para nucleación hemiesférica 3D.

Es el propósito de este trabajo establecer las condiciones más adecuadas para llevar a cabo depósitos de oro en medios no contaminantes, que contengan amoniaco e iones cloruro.

***Estudio Electroquímico del Electrodeposición de  
oro en medios amoniacales.***

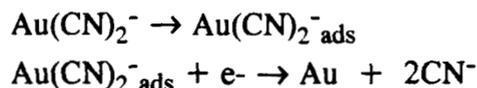
***(Influencia del sustrato y de la temperatura)***

## **ANTECEDENTES:**

El estudio de la electrodeposición de oro ha sido ampliamente estudiada debido a la importancia que este metal precioso tiene. Tecnológicamente el oro ocupa un lugar importante: por su alta resistencia a la corrosión, conductividad eléctrica y propiedades enlazantes es ampliamente utilizado en diferentes industrias, como son: la industria eléctrica y de la computación y en procesos catalíticos.

Los estudios de electrodeposición de oro que se han realizado, corresponden principalmente a la reducción del complejo de oro monovalente con cianuro ( $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ), ya que a partir de este complejo se obtienen recubrimientos de muy buena adherencia, homogeneidad y textura.

Maja [1] ha reportado que la reducción del complejo  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  en solución alcalina transcurre a bajos sobre potenciales; el mecanismo de formación del depósito involucra las siguientes etapas:

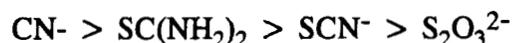


D.M. Mac Arthur [2] ha estudiado la reducción de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  en diferentes soluciones como son: solución alcalina de cianuros, solución de citratos y solución de fosfatos, observando el mismo mecanismo de reducción.

El efecto de la concentración de cianuro, pH, agitación y adición de iones metálicos, tales como el plomo Pb(II), así como la presencia de impurezas de varios iones han sido investigados por M. J. Nicol [3] y D. J. Huesttner [4].

Se ha encontrado que la adición de diferentes iones metálicos modifica la energía de activación de la transferencia de electrones. E. T. Eisenmann ha realizado diversos estudios sobre este tema, en la reducción electroquímica de dicianurato [5]. J. D. E Mc Intyre [6], ha propuesto que la adición de trazas (ppm) de iones metálicos pesados tales como: Pb(II) o Tl(I) inducen una despolarización del cátodo para extender el intervalo de densidad de corriente y producir depósitos de grano más fino.

También se han realizado estudios para la separación de oro en una mezcla de metales tales como la plata y cobre. Dichos trabajos han sido realizados por L. Gal-Or [7-8]. N. P. Gallagher [9] ha encontrado que el orden de disolución de oro en medios alcalinos, dependiendo del ligante, varía de acuerdo con la siguiente secuencia:



El estudio del depósito de aleaciones de oro con diferentes metales también ha sido estudiado, principalmente la forma en la que se puede producir un depósito autocatalítico [10]; se ha probado la técnica de corriente pulsada para reducir o eliminar el uso de aditivos y facilitar el control de los baños [11].

Aunque los electrodeósitos de oro a base de cianuros son los más utilizados, presentan el inconveniente de ser baños bastante contaminantes, ya que el proceso implica la producción de iones cianuro. Debido a esto se han buscado procesos alternativos no contaminantes; sin embargo estos trabajos son escasos y los resultados no son muy satisfactorios. Sobresalen los trabajos de R. Rausepp. y R. Allgood sobre el complejo de oro con tiourea [12]. Por otra parte, se han propuesto los medios amoniacales como alternativas no contaminantes en la recuperación y electrodeposito de metales nobles como la Ag [13] y Au [14]. X. Meng ha realizado trabajos sobre la disolución de oro en medios amoniacales [14]. Sin embargo un estudio del comportamiento termodinámico y electroquímico para la reducción de Au(III) en medios amoniacales no se encuentra reportado.

# ***CAPITULO I***

## ***ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LOS COMPLEJOS Au<sup>+++</sup> - NH<sub>3</sub><sup>+++</sup>***

## I.1 ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LOS COMPLEJOS $\text{Au}^{+++} - \text{NH}_3^{+++}$

El estudio termodinámico de los complejos de oro en sus estados trivalente y monovalente, susceptibles de formarse en medio amoniacal, se realiza por medio de los diagramas de existencia de predominio (DEP) [15-18].

La figura 1.1 muestra el DEP construido para las especies generalizadas de  $\text{Au(III)}$  y  $\text{Au(I)}$  en las condiciones de trabajo, utilizando las constantes de equilibrio reportadas en la literatura [19-21] (Ver anexo III).

**NOTA:** La nomenclatura,  $\text{Au(I)}^{+++}$  y  $\text{Au(III)}^{+++}$  corresponden a las especies generalizadas [15] a triple amortiguamiento;  $\text{pCl}$ ,  $\text{pNH}_3$  y  $\text{pH}$  para las especies de oro monovalente y oro trivalente respectivamente.

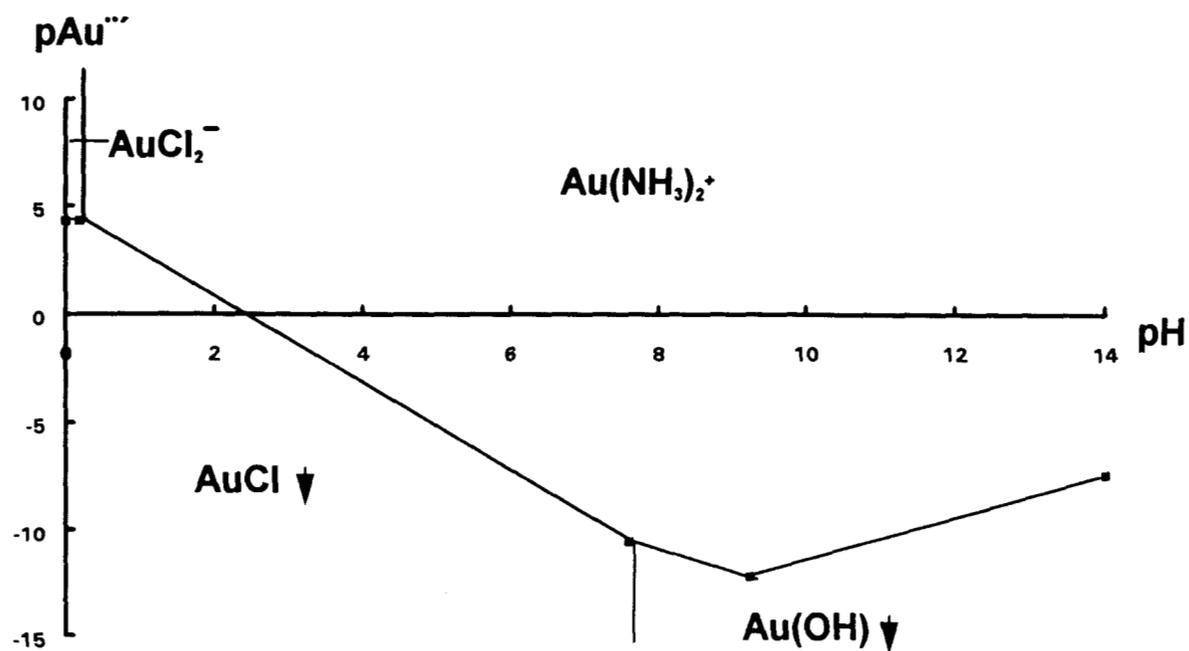


Fig.1.1a: Diagrama de Existencia Predominio (DEP) para las especies de  $\text{Au(I)}^{+++}$  a  $\text{pCl} = 0.0$ ,  $\text{pNH}_3 = 0.0$

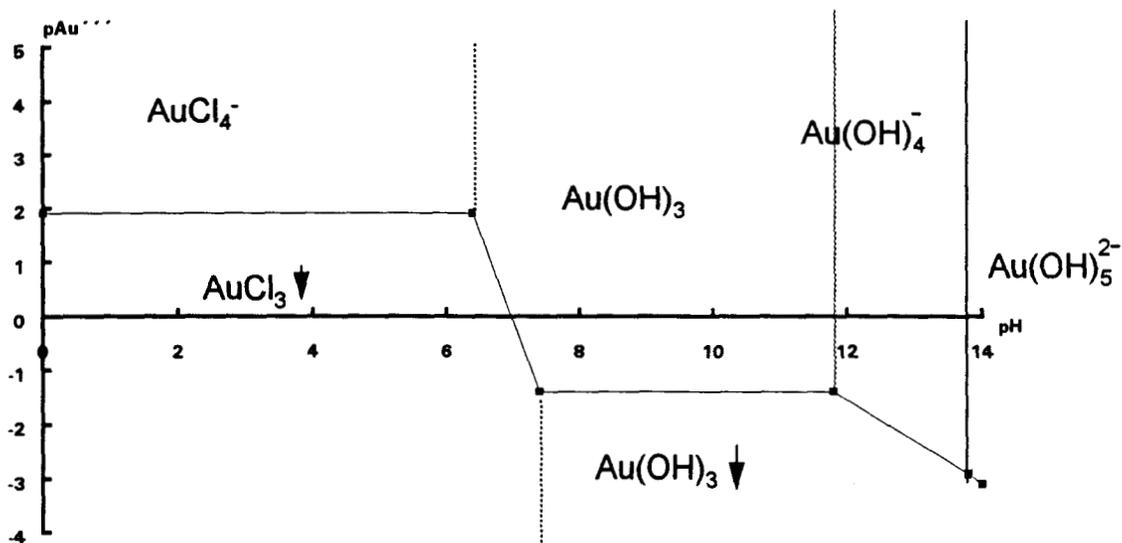


Fig.1.1b: Diagrama de existencia predominio (DEP) para las especies de Au(III) a  $p\text{Cl}^- = 0.00$ ,  $p\text{NH}_3' = 0.0$

Estos diagramas muestran, en el caso de las especies solubles, las zonas donde la especie indicada existe de una manera predominante, en función del pH, sobre las otras especies [22]. Asimismo se marca la existencia de fases condensadas como por ejemplo  $\text{AuCl} \downarrow$  o bien  $\text{Au(OH)} \downarrow$ . Para el estudio electroquímico se ha seleccionado trabajar a una concentración constante de 1M para  $\text{NH}_3'$  y  $\text{Cl}^-$ , esto es  $p\text{NH}_3' = 0$ ,  $p\text{Cl}^- = 0$  y  $10^{-2}$  M de Au, ( $p\text{Au}' = 2$ ). Por esta razón, los diagramas de la fig. 1.1a y 1.1b han sido trazados para concentraciones amortiguadas de  $p\text{NH}_3' = 0$ , y  $p\text{Cl}^- = 0$ ; ( $\text{NH}_3' = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ ).

A partir de los diagramas anteriores se puede construir un diagrama de Pourbaix haciendo un corte en los diagramas anteriores a  $p\text{Au}' = 2$  y relacionando los equilibrios correspondientes en función del pH (fig. 1.2.).

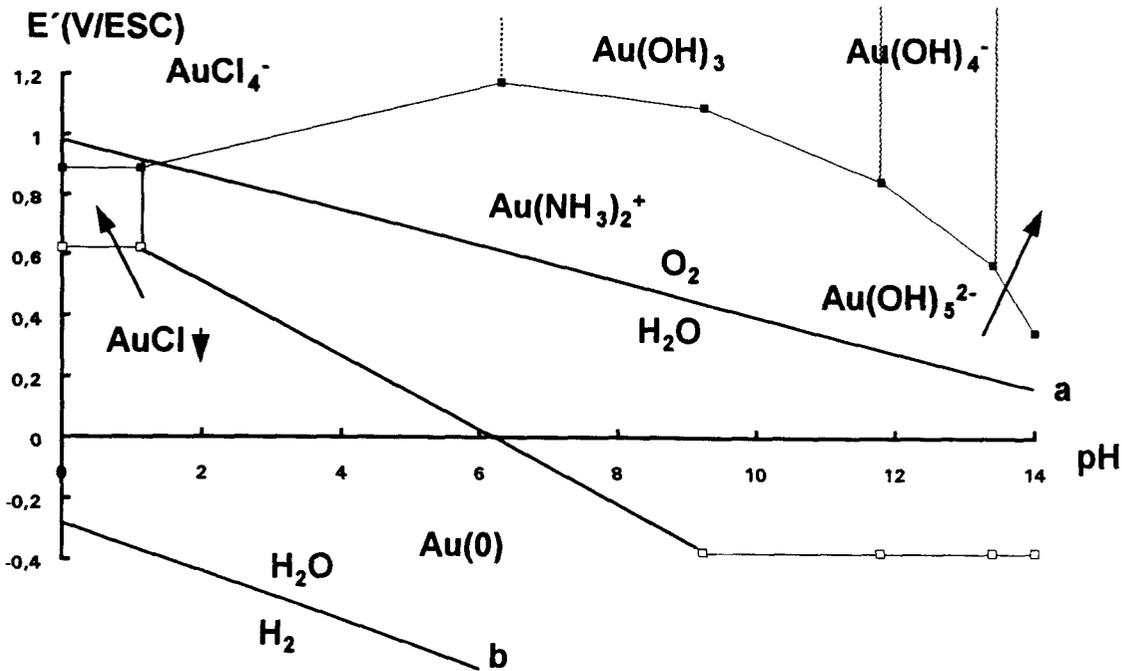


Fig.1.2 : Diagrama de Pourbaix para el sistema Au(III)<sup>'''</sup>/Au(I)<sup>''</sup>/Au(0) a pCl<sup>'</sup> = 0.0, pNH<sub>3</sub><sup>'</sup> = 0.0 y pAu<sup>'''</sup> = 2.0. Las líneas a y b corresponden a los límites termodinámicos de la estabilidad del agua.

El diagrama tipo Pourbaix para los sistema Au(III)/Au(I)/Au(0) a concentraciones amortiguadas de pCl<sup>'</sup> = 0.0, pNH<sub>3</sub><sup>'</sup> = 0.0 y pAu<sup>'''</sup> = 2.0 se muestra en la figura 1.2. Las líneas a y b corresponden a los límites termodinámicos de la estabilidad del agua. Se observa que las especies generalizadas de oro trivalente (Au(III)<sup>'''</sup>) no son estables en solución a pH mayores de 1.9, Las disoluciones de oro consideradas en este estudio, se preparan a partir de la disolución de la sal HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O (ver anexo 1). En el pH de trabajo (pH = 2.38), el Au(III)<sup>'''</sup> es reducido por el agua para formar disoluciones de Au(I)<sup>''</sup>, que se encuentra en forma predominante como [Au(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, de acuerdo con la siguiente reacción:



La constante condicional de reacción de formación de [Au(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> a las condiciones de trabajo es: K' = 10<sup>8.8</sup>, con α = .00002, donde α es la fracción de Au(III) que queda sin reaccionar. Por esta razón se considera una reacción cuantitativa, por lo que el oro trivalente prácticamente no existe.

X. Meng [14] ha reportado resultados similares en su estudio termodinámico sobre la disolución de oro en soluciones amoniacales

## REFERENCIAS

- 1). **M. Maja**  
Atti Accad. Sci. Torino: Classe Sci Fis. Mat. Nat., 99, (1965) 1111 -1119
- 2). **D. M. Mac Arthur**  
J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 672-677
- 3) **M.J. Nicol, E. Schalch and P. Balestra**  
J. of the South African Inst. Min. Met. (1979), 191-198
- 4). **D. J. Huesttner and R. C. Sanwald**  
Plating, (1972) 750-755
- 5). **E. T. Eisenmann**  
J. Electrochem. Soc., 125 (1972) 717-723
- 6). **J. D. E. Mc Intyre and W. F. Peck, Jr**  
J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 1800-1813
- 7). **L. Gal-Or and B. Calmanovici**  
Met. Finish., 64 (1983) 15-21
- 8). **B. Calmanovici, H. Kerbel and L. Gal-Or**  
Met. Finish., 64 (1983) 33-38
- 9). **N. P. Gallagher and J. L. Hendrix**  
J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2546-2551
- 10) **A. Molenaar**  
J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 1917-1921
- 11). **A. Ruffoni and D. Landolt**  
Electrochim. Acta., 33 (1988) 1273-1279
- 12). **R. Raudsepp. and R. Allgood.**  
Proceedings of the International Symposium on Gold Metallurgy, R. S.Salter,D.M. Wylslouzil and G. W. McDonal. Eds Pergamon Press, (1987) 87-95
- 13). **M. T. Oropeza Guzmán**, "Alternativas a la recuperación no contaminante de plata"  
Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa C.B.I
- 14). **X. Meng**  
Ph. D. Dissertation SDSM&T, Rapid City SD., (1991) 228 pp.

- 15). **A. Rojas and I. González**  
Anal. Chim. Acta, 187 (1986) 279-285
- 16). **A. Rojas Hernández, M. T. Ramírez, J. G. Ibañez and I. González**  
J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 365-371
- 17). **A. Rojas Hernández, M. T. Ramírez, J. G. Ibañez and I. González**  
Anal. Chim. Acta, 246 (1991) 435-445
- 18). **A. Rojas Hernández, M. T. Ramírez, I. González and J. G. Ibañez**  
Anal. Chim. Acta., 259 (1992) 95-104
- 19). **L.H. Skibsted and J. Bjerrum**  
Acta Chem. Scan., A 28 (1974) 764-770
- 20). **L.H. Skibsted and J. Bjerrum**  
Acta Chem. Scan. A 28 (1974) 740-746
- 21). **A. E. Martell and R. M. Smith**  
Critical Stability Constants, Ed. Plenum Press. 1974
- 22). **A. Rojas, M.T. Ramírez y G. Trejo.**, Diagramas de Zonas de predominio  
Ed.UAM-I 1993 México. D.F.

## ***CAPITULO II***

### ***ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA Au(I)/Au(0) EN MEDIO AMONIACAL A 25°C, SOBRE DIFERENTES SUSTRATOS***

## II.1 Determinación de los límites de electroactividad del electrolito soporte ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) sobre diferentes sustratos.

Con el propósito de determinar el intervalo de potenciales en el que tanto el electrolito soporte ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) como el electrodo metálico, no presenten procesos de reducción u oxidación, que pudiesen enmascarar el comportamiento electroquímico de la electrodeposición de  $\text{Au(I)}$  sobre los electrodos de carbón vítreo (C.V.), platino (Pt), y oro (Au), se realizan estudios voltamperométricos del comportamiento de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sobre cada uno de los electrodos.

### a) Límite de electroactividad de $\text{NH}_4\text{Cl}$ sobre el electrodo de C.V.

La figura 2.1.1 muestra un voltamperograma típico, para el comportamiento electroquímico sobre un electrodo de C.V. tanto del electrolito soporte (disolución 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), como de una disolución de oro ( $10^{-2}$  M de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), en el intervalo de potenciales de -1.2 a 1.2 V/ESC. Con el propósito de limpiar la superficie del electrodo y tener una mejor reproducibilidad, el barrido se inicia a partir de un potencial de 0.560 V/ESC hacia potenciales anódicos. Se observa que tanto el electrolito soporte como el electrodo de C.V. no presentan procesos de oxidación o reducción que pudiesen enmascarar el comportamiento electroquímico de la solución de oro, la cual sí presenta procesos de oxidación y reducción en este intervalo de potenciales.

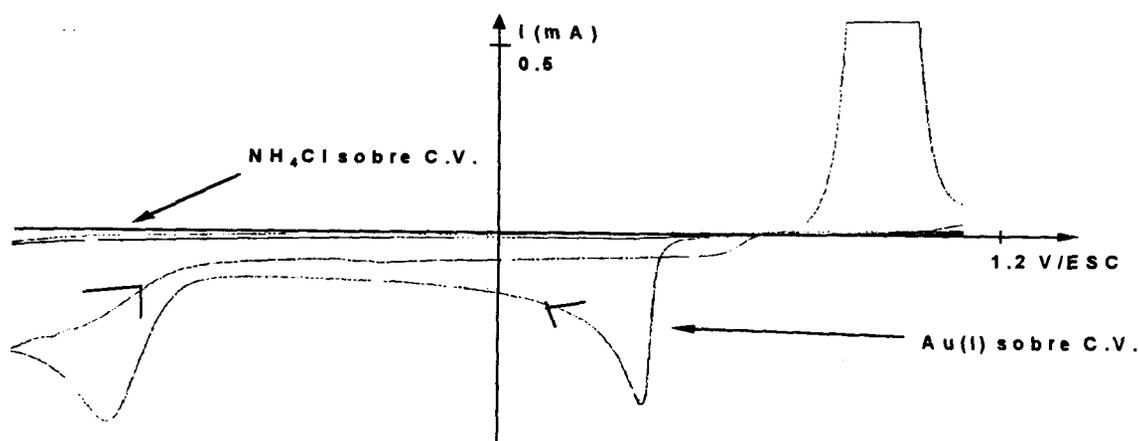


Fig. 2.1.1 Voltamperograma típico del comportamiento electroquímico de una solución  $10^{-2}$  M de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y el electrolito soporte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , en el intervalo de potenciales de -1.2 a 1.2 V/ESC. sobre un electrodo de C.V.

## b) Límite de electroactividad de $\text{NH}_4\text{Cl}$ sobre un electrodo de Pt.

Una comparación del comportamiento electroquímico sobre un electrodo de platino, entre el electrolito soporte ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y una solución  $10^{-2}$  M de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , es mostrado en la fig. 2.1.2. El barrido de potencial se inicia hacia potenciales anódicos para limpiar la superficie del electrodo, a partir de un potencial de 0.560 V/ESC.

Se observa que en el intervalo de potenciales de -0.750 a 1.1 V/ESC, el electrolito soporte y el electrodo de platino no presentan procesos electroquímicos que enmascaren el comportamiento de la solución de oro. La solución de oro presenta dos procesos de reducción y uno de oxidación, en este intervalo de potenciales. Los picos de reducción serán estudiados en las secciones siguientes.

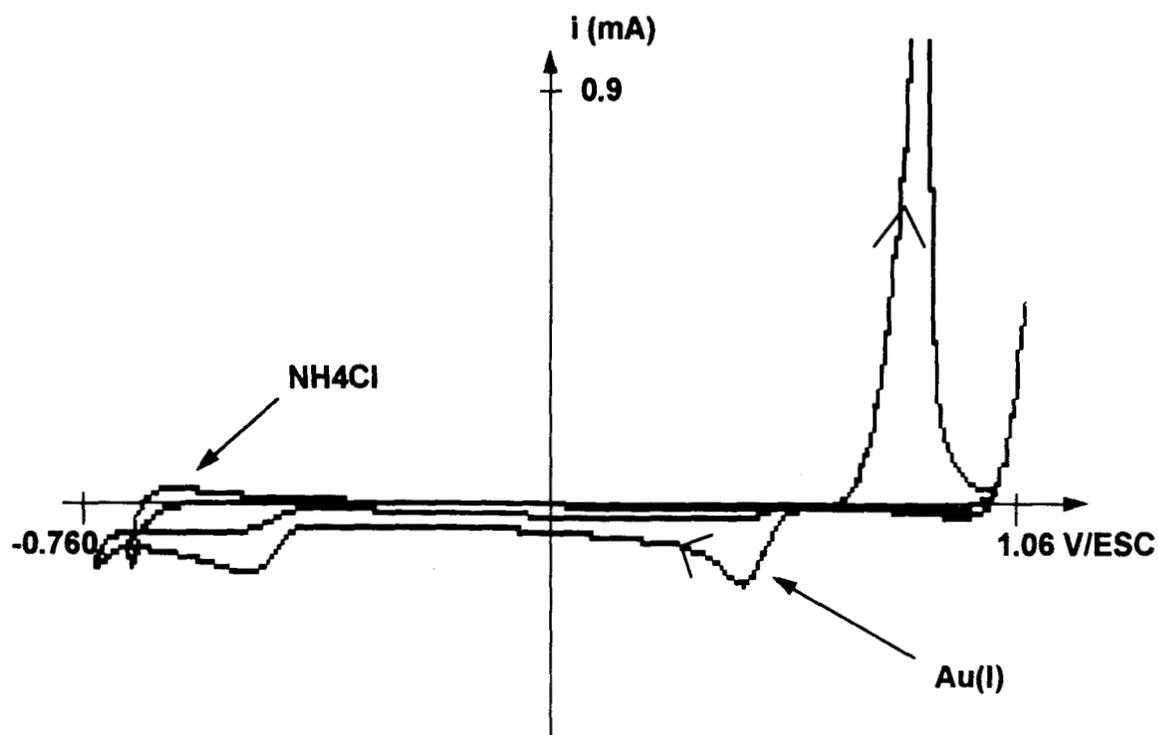


Fig. 2.1.2: Voltamperograma típico del comportamiento electroquímico de una solución  $10^{-2}$  M de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y el electrolito soporte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , en el intervalo de potencial de -0.750 a 1.2 V/ESC, sobre un electrodo de Pt, utilizando como electrodo de referencia en electrodo saturado de calomel (ESC),  $v = 30$  mV/s

### c) Límites de electroactividad de $\text{NH}_4\text{Cl}$ sobre un electrodo de oro

La figura 2.1.3 muestra el comportamiento típico de una solución 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sobre un electrodo de Au, en el intervalo de potenciales de -1.2 a 1.2 V/ESC. El barrido se inicia hacia potenciales catódicos a partir del potencial de corriente nula (0.570 V/ESC), no se observa la aparición de algún pico de reducción hasta -1.2 V/ESC, debido a que se inicia la reducción del medio. Se hace la inversión de barrido de potencial. Ahora en sentido anódico se barre hasta 1.2 V/ESC, se presenta la formación de un pico de oxidación a 0.8 V/ESC, debido a la oxidación del electrodo de oro (barrera de oxidación del electrodo de trabajo). Continuando un segundo barrido, se observa la aparición de un hombro y de un pico de reducción a 0.530 mV/ESC, ambos picos son debidos a la reducción de las diferentes especies formadas de la oxidación previa. La corriente pico del pico de reducción se incrementa conforme el número de ciclos aumenta. De la literatura [1], el pico corresponde probablemente a la reducción de la especie  $\text{Au}(\text{OH})_a$  ( $a \ll 1$ ), y el hombro formado, a la reducción de otra especie de oro en diferente estado de oxidación, pudiendo ser  $\text{Au}(\text{OH})$  (no existen evidencias experimentales, ni en la literatura para identificar de qué especie oxidada se trata en ambos casos). En este trabajo, por los resultados encontrados, se propone que en este sistema, el pico de reducción tiene una fuerte influencia del complejo  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  formado en la interfase, debido a la especie oxidada y el medio. A lo largo del capítulo se darán las evidencias para comprobar esta hipótesis.

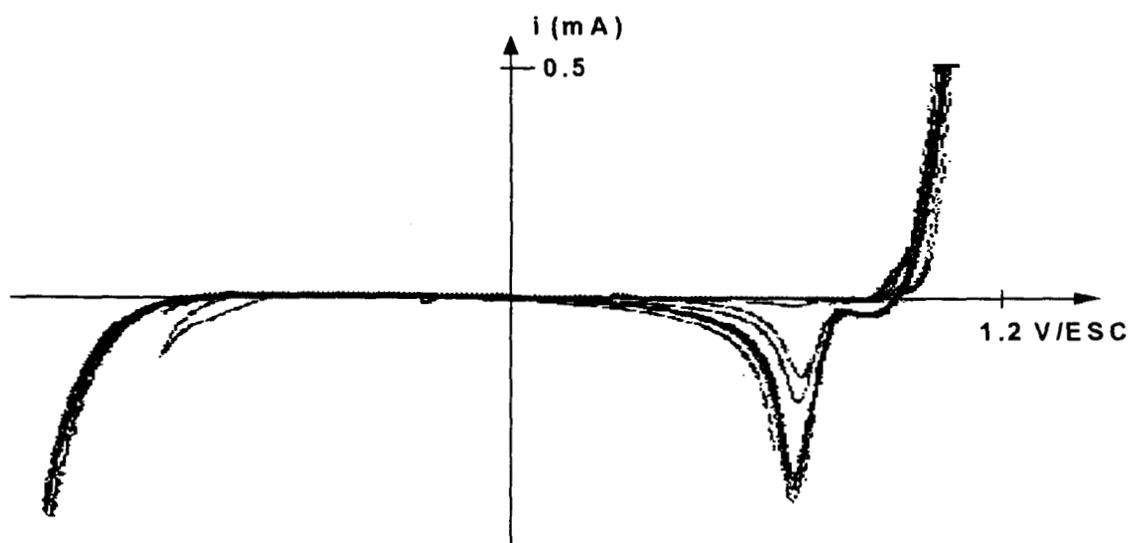


Fig. 2.1.3: Voltamperograma típico del comportamiento electroquímico de una solución 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , en el intervalo de potencial de -1.2 a 1.2 V/ESC, sobre un electrodo de Au

La fig. 2.1.4 muestra una comparación entre los voltamperogramas típicos para el comportamiento electroquímico del cloruro de amonio y el complejo de oro, en el intervalo de potenciales de -1.2 a 1.2 V/ESC. Se aprecia un pico de reducción a 0.530 V/ESC en los dos casos. En la solución de oro se observa un segundo pico de reducción, el cual se encuentra a potenciales más catódicos (-0.850 V/ESC) que el primer pico. Es importante enfatizar que el pico de reducción observado a potenciales más catódicos sólo aparece cuando el ion  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  se encuentra en solución.

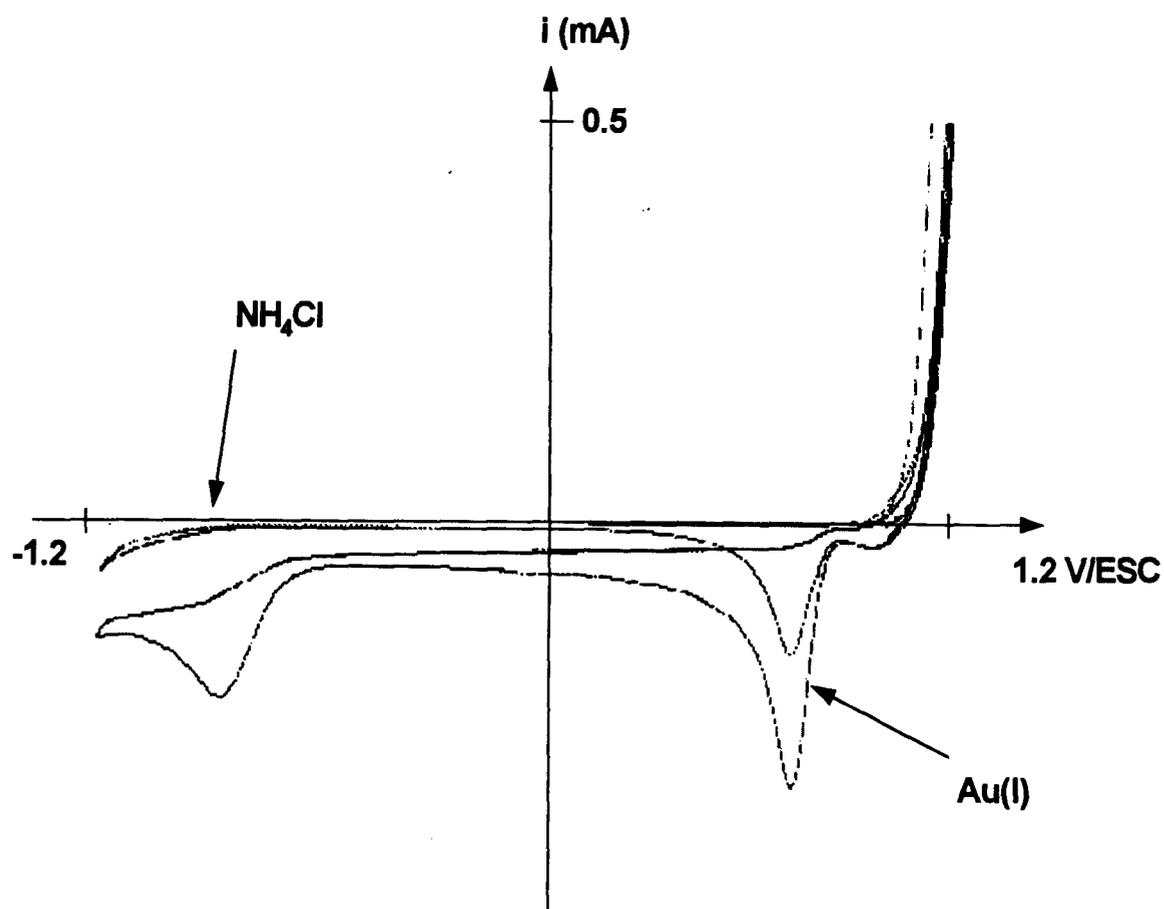


Fig. 2.1.4: Voltamperograma típico del comportamiento electroquímico de una solución  $10^{-2}$  M de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y el electrolito soporte 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , en el intervalo de potencial de -1.2 a 1.2 V/ESC, sobre un electrodo de Au.

## II.2 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO EN RÉGIMEN DE DIFUSIÓN NO ESTACIONARIO (RDNE)

### II.2.1 Estudio General

Inicialmente se realizaron experimentos de Voltamperometría Triangular en RDNE (Anexo II) con el fin de evaluar el comportamiento del sistema, utilizando tres electrodos de trabajo diferentes: carbón vítreo, platino y oro.

En la figura 2.2.1.1 se muestran los voltamperogramas típicos para la reducción de  $\text{Au(I)}^{+++}$  en cloruro de amonio con los tres electrodos utilizados a una misma velocidad de barrido de potencial. Se observa que en los tres casos el comportamiento voltamperométrico es muy similar. La corriente observada en el electrodo de carbón vítreo es el doble que la observada en los electrodos de platino y oro, debido a que su área geométrica es dos veces mayor.

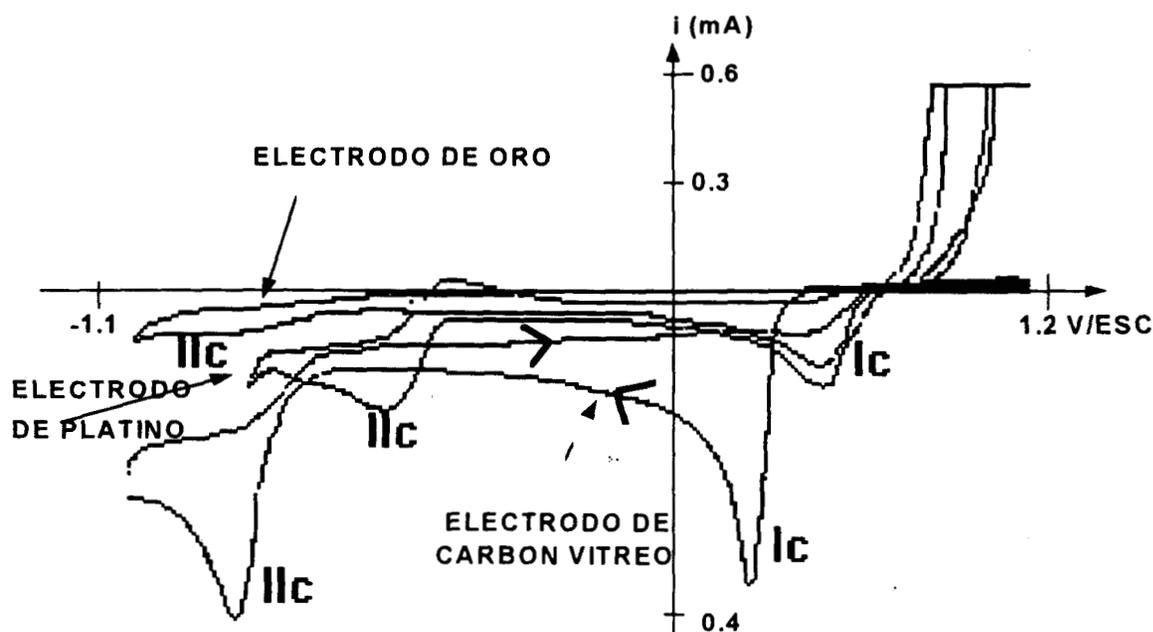


Fig.2.2.1.1: Voltamperogramas típicos para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  a  $\text{Au}(0)$  sobre los electrodos de carbón vítreo (C.V.), platino (Pt), oro (Au). Velocidad de barrido de 30 mV/s

Se observa que la naturaleza del material del electrodo influye en el valor del potencial en el que aparecen los picos de reducción. En C.V. los picos se presentan a potenciales más catódicos.

El proceso de reducción se lleva a cabo en dos etapas; en la primera, un pico un poco agudo ( $I_c$ ), en el cual la corriente faradaica aumenta rápidamente y posteriormente disminuye lentamente, y un segundo pico catódico ( $I_{IIc}$ ) que es más ancho y se encuentra en regiones más catódicas. Debido a la forma que presentan los picos, probablemente se trate de especies electroactivas en estados de agregación diferentes. El único pico de oxidación aparece aun cuando el barrido de potencial se invierte ( $E_\lambda$ ) a potenciales más anódicos que el pico  $I_{IIc}$  (Fig. 2.2.1.2).

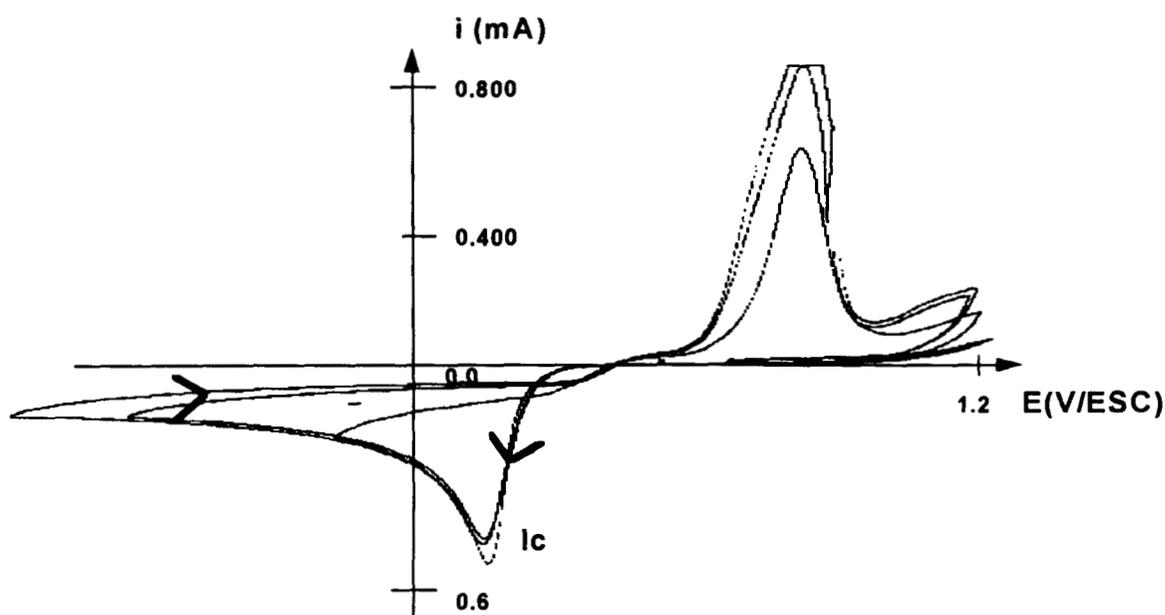


Fig 2.2.1.2: Voltamperograma a diferentes potenciales de inversión ( $E_\lambda$ ) para la reducción de  $[Au(NH_3)_2]^+$  sobre C.V. Los potenciales de inversión son más catódicos que el pico  $I_c$ , pero más anódicos que el pico  $I_{IIc}$ , a)  $E_\lambda = -100$ , b)  $E_\lambda = -200$ , c)  $E_\lambda = -300$  mV

La figura 2.2.1.3 muestra el comportamiento típico sobre carbón vítreo al hacer inversiones de potencial a potenciales correspondientes al pico  $I_{IIc}$ . Es posible determinar que la corriente y el área del pico de oxidación se incrementa también en estos casos; este comportamiento es el mismo que se observa en los tres electrodos. Sin embargo, a diferencia de los electrodos de Pt y Au, en el caso del electrodo de carbón vítreo se observa una corriente catalítica.

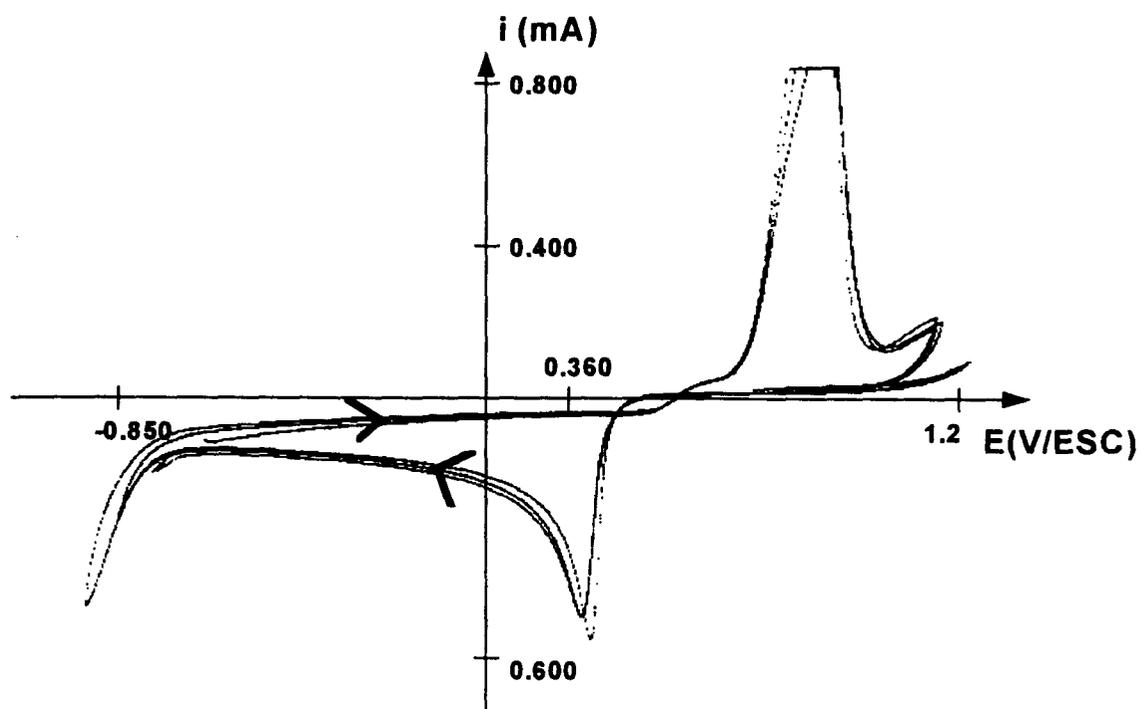


Fig. 2.2.1.3: Voltamperograma típico de reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre C.V. a potenciales de inversión correspondientes al pico IIc.

En la figura 2.2.1.4a se muestra más claramente este hecho. Se aprecia una corriente catódica en el barrido inverso de potencial (La corriente catódica del barrido inverso es superior a la del barrido directo, en el proceso de reducción, en potenciales ligeramente más anódicos a los del pico de reducción  $I_c$ ). La corriente catódica o catalítica observada podría indicar la presencia de un proceso de reducción de una especie insoluble o bien un aumento de la superficie activa; esta corriente, como ya se mencionó, no se presenta sobre los electrodos de platino y oro (figs. 2.2.1.4b y 2.2.1.4c). Sin embargo, en los tres casos se presenta una corriente de reducción a potenciales más catódicos que el pico  $I_c$  durante el barrido directo e inverso.

Estos resultados muestran que sobre los tres diferentes sustratos se presentan dos procesos de reducción. Y debido a la forma de los picos, podría involucrar que una especie adsorbida sea la que se reduce o bien la que se forma en el proceso (pico  $I_c$ ), el otro pico podría involucrar dos especies solubles (pico IIc).

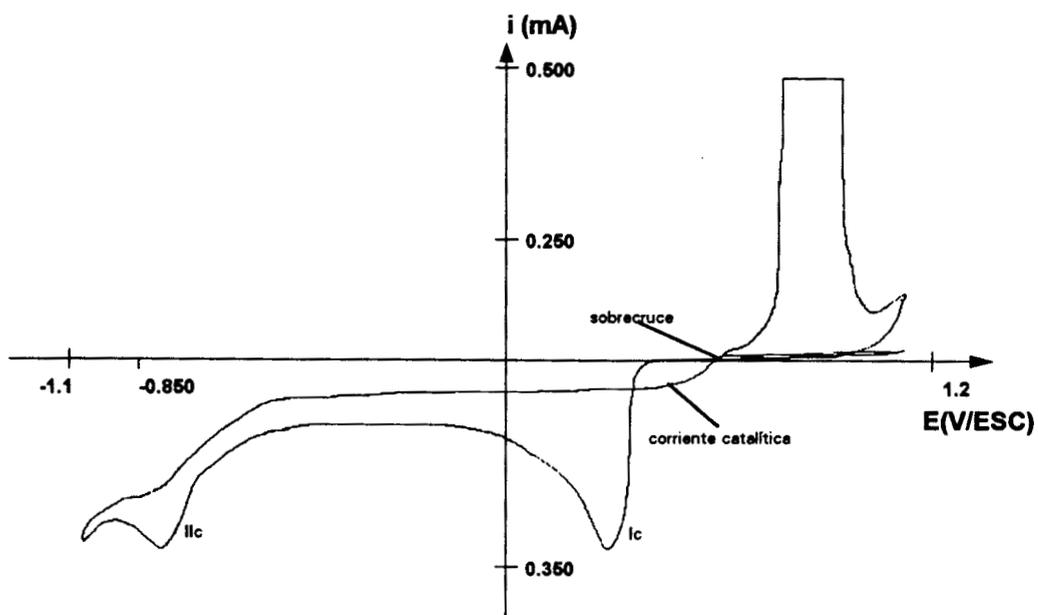


Fig. 2.2.1.4a: Voltamperograma típico para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sobre un electrodo de C. V. mostrando una corriente catalítica y un sobrecruce

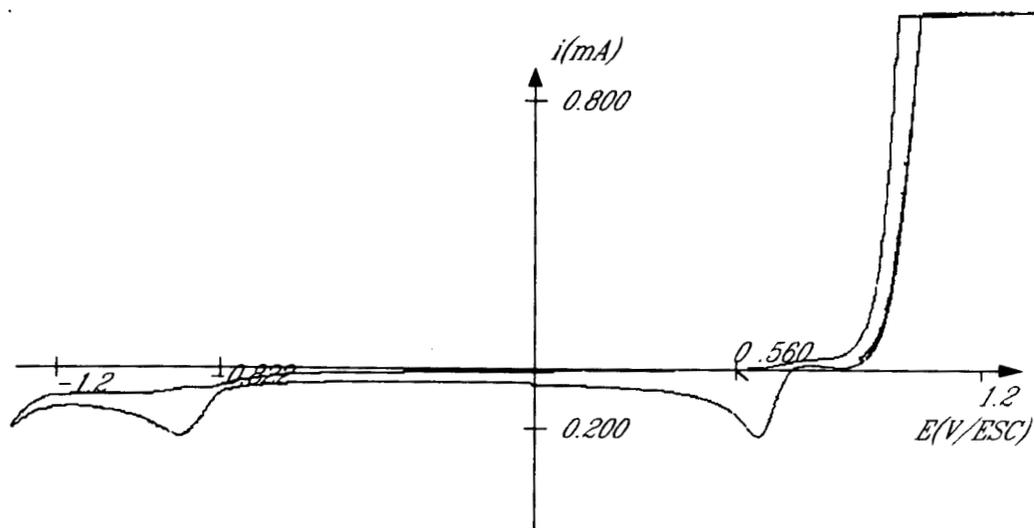


Fig. 2.2.1.4b: Voltamperograma típico para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , sobre un electrodo de Au, a una velocidad de barrido de potencial de 30 mV/s

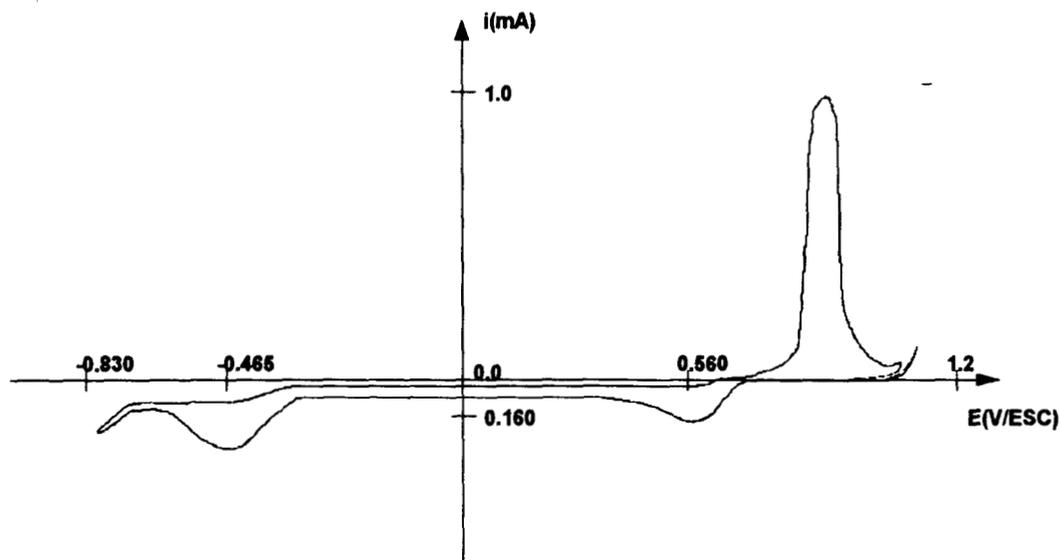


Fig. 2.2.1.4c: Voltamperograma típico para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , sobre un electrodo de Pt, a una velocidad de barrido de potencial de 30 mV/s

El hecho de obtener dos picos de reducción no es el esperado, ya que como se demostró en el estudio termodinámico de las especies en solución a través de los DEP, la especie que predomina en solución, en las condiciones de trabajo es  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ , por lo que se espera que el proceso de reducción sea  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- \rightarrow \text{Au}(0) + 2\text{NH}_3$ , lo que daría por resultado únicamente un pico de reducción.

El potencial al que aparece el primer pico de reducción sobre los electrodos de Au y Pt, es un potencial más catódico (0.566 mV/ESC) que el correspondiente al predicho por los DEP (0.548). A partir de la figura 1.2.2, se observa que el proceso de reducción debe corresponder a la reacción:  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- \longrightarrow \text{Au}(0)$  en las condiciones de trabajo.

En el caso de C.V., el potencial de pico  $I_c$  aparece a 150 mV más catódico que los anteriores. Más adelante se explica este hecho. El potencial del pico  $I_{Ic}$  depende del material del electrodo.

Desde el punto de vista termodinámico, no es posible asignar un proceso al pico  $I_{Ic}$ . Como se establece de manera más contundente a lo largo de este capítulo, el proceso asociado al pico  $I_c$  y el correspondiente proceso de oxidación, corresponden al electrodeposición de oro en estos medios. Por esta razón el estudio electroquímico se centra

en este sistema. Desafortunadamente no se llevaron a cabo experimentos para poder discernir la naturaleza del proceso involucrado en el segundo pico de reducción.

### II.2.2 Estudio del proceso de Electrodeposición.

Un estudio de la variación de la densidad de corriente catódica ( $D_{pc}$ ) en función de la velocidad de barrido para el primer pico catódico ( $I_c$ ), (fig. 2.2.2.1), muestra que existe una dependencia lineal entre la densidad de corriente y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los tres electrodos utilizados. El incremento de la densidad de corriente en función de la velocidad es mayor para el electrodo de oro que para los electrodos de platino y carbón vítreo. La dependencia lineal entre la densidad de corriente y la velocidad de barrido implica que el proceso está limitado por difusión [2]; sin embargo la pendiente de las rectas de la fig. 2.2.2.1 dependen del material del electrodo, por lo que además de la difusión, existe un fenómeno adicional dependiente del material del electrodo, en este pico de potencial. La especie de Au(I) que difunde hacia la interfase en los tres casos es la misma.

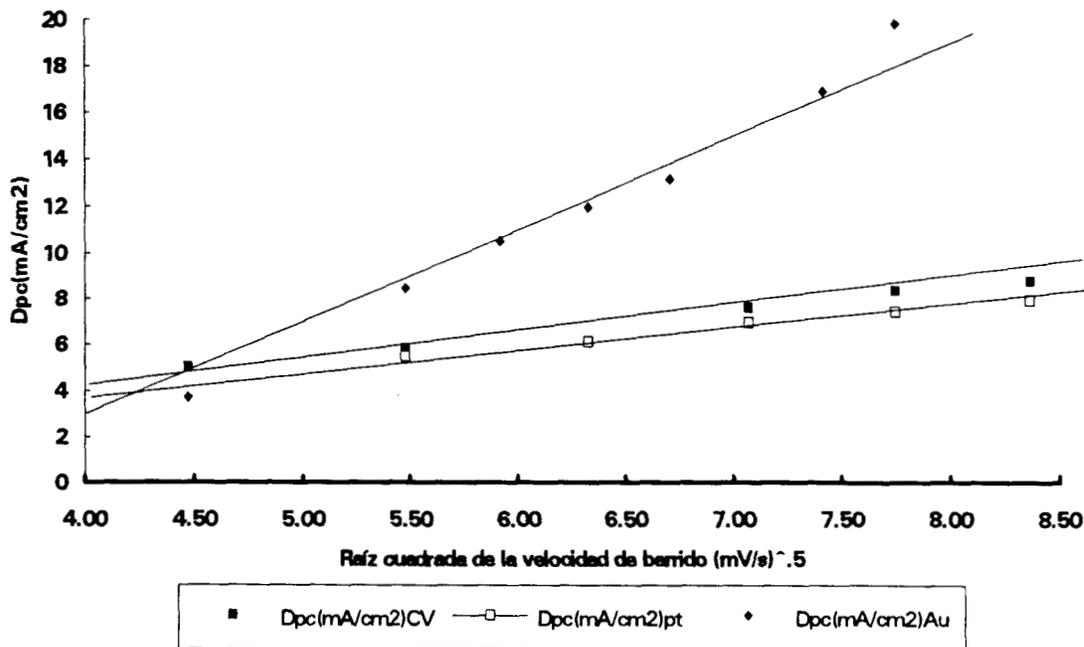


Fig. 2.2.2.1: Variación de la densidad de corriente catódica ( $D_{pc}$ ) en función de  $v^{1/2}$  para el primer pico catódico ( $I_c$ ) de la reducción de  $Au(I)^{+}$  en 1 M de  $NH_4Cl$  sobre los electrodos de C.V., Pt y Au.

La variación del potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) para el pico  $I_c$ , en función de la velocidad de barrido es analizada en la figura 2.2.2.2. Se observa un pequeño desplazamiento de los potenciales de pico (aprox. 30 mV) en los tres electrodos conforme la velocidad de barrido aumenta, dicho desplazamiento podría deberse a efectos de caída óhmica, este hecho hace suponer la ausencia de reacciones químicas acopladas, ya que si esto sucediera provocarían desplazamientos mayores [2].

En este punto, es importante mencionar, que mientras el  $E_{pc}$  para el pico  $I_c$ , es similar en los electrodos de Au y Pt, alrededor de 570 mV/ESC, en el C.V. aparece a aproximadamente 150 mV más catódico. Estos resultados indican que la electroreducción de  $Au(I)'''$  sobre Au y Pt no requiere de un sobrepotencial adicional, ya que el valor es similar al predicho por el diagrama de Pourbaix. Mientras que en C.V. es necesario un sobrepotencial de electrocristalización.

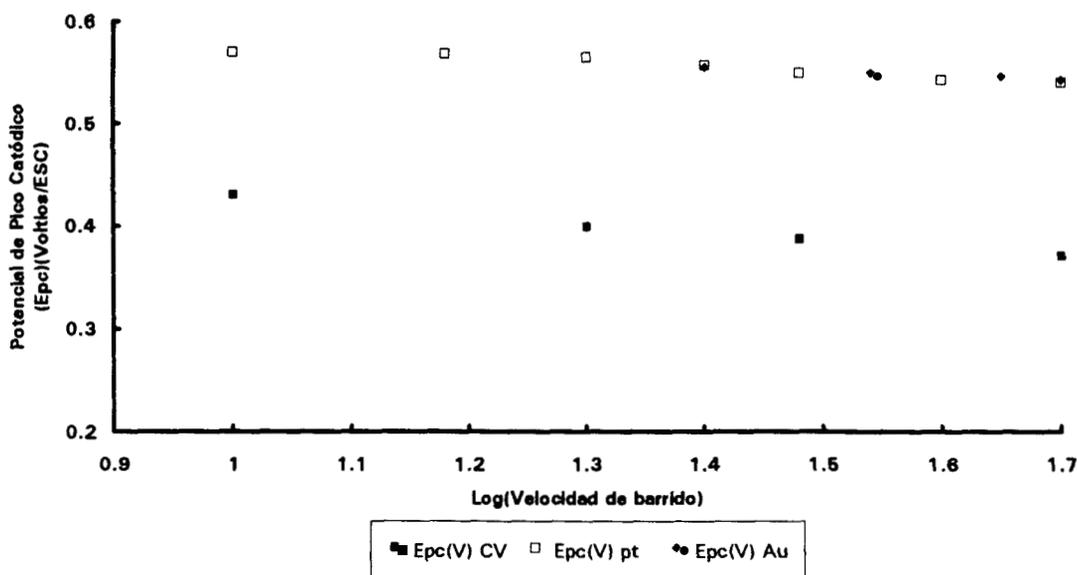


Fig. 2.2.2.2: Variación del potencial de pico catódico ( $I_c$ ) en función de  $\log(v)$  para los electrodos de C.V., Pt y Au, para la reducción de  $[Au(NH_3)_2]^+$  en 1 M de  $NH_4Cl$

Para determinar si existen otros procesos acoplados a la transferencia de electrones en el pico  $I_c$ , se analiza la relación que existe entre la densidad de corriente pico ( $D_{pc}$ ) y la velocidad de barrido de potencial; esta relación está determinada por la ecuación de Randles-Sevcik para la reducción de especies químicas solubles que forman una especie insoluble, como es el caso de un electrodepósito.

$$D_{pc} = (367)n^{3/2}D^{1/2}C*v^{1/2} \quad (1)$$

A partir de la ecuación 1, se define la función voltamperométrica  $D_{pc}/v^{1/2}$ , la cual debe ser constante para un sistema donde el proceso de transferencia de electrones ocurre sin complicaciones cinéticas.

En la figura 2.2.2.3 se muestran los resultados obtenidos al graficar  $D_{pc}/v^{1/2}$  vs  $v$ , para el proceso de reducción en el pico  $I_c$ . Se puede observar que a velocidades de barrido de potencial mayores o iguales a 30 mV/s la función voltamperométrica permanece prácticamente constante para los electrodos de carbón vítreo y platino, mostrando de esta manera que no se presentan complicaciones cinéticas. Sin embargo, para el electrodo de oro ocurre un aumento en la función voltamperométrica conforme la velocidad de barrido aumenta.

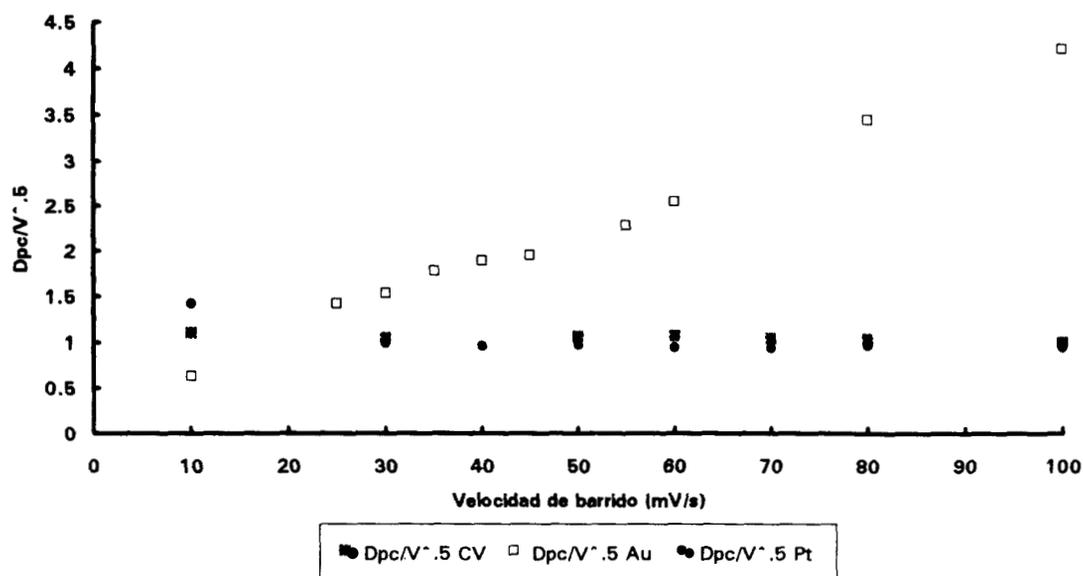


Fig. 2.2.2.3: Variación de la función Voltamperométrica  $D_{pc}/v^{1/2}$  en la reducción de  $Au(I)^{3+}$  en 1 M de  $NH_4Cl$ , sobre los electrodos de C.V., Pt y Au en el pico  $I_c$ .

El hecho de que exista una complicación cinética sólo sobre el electrodo de oro, podría permitir establecer la siguiente hipótesis para explicarla. Probablemente existe una pequeña capa de  $Au(OH)_a$  en la superficie del electrodo de oro, que se reduce en el mismo potencial (0.560 mV/ESC) que el  $[Au(NH_3)_2]^+$ . Cuando la cantidad reducida de

$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  es muy grande (velocidad de barrido baja), entonces no es observable el comportamiento de reducción de  $\text{Au}(\text{OH})_a$ , por lo que el comportamiento voltamperométrico es igual en los tres electrodos. A velocidades de barrido de potencial mayores, la cantidad de especie  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  reducida es menor y entonces es posible detectar la influencia del  $\text{Au}(\text{OH})_a$ . Cuando éste se encuentra adsorbido su contribución a la corriente es mucho mayor que las especies que difunden, por lo que la función voltamperométrica y por lo tanto  $I_p$  son mayores cuando la electrocristalización se lleva a cabo sobre Au, con respecto a los electrodos de C.V. y Pt.

### II.3 VOLTAMPEROMETRÍA POR REGIMEN DE DIFUSIÓN ESTACIONARIO (RDE)

Para determinar la naturaleza del pico catódico  $I_c$  en los electrodos utilizados: carbón vítreo, platino y oro, se realizaron experimentos por voltamperometría RDE, utilizando un electrodo de disco rotatorio como electrodo de trabajo.

La figura 2.3.1 muestra una curva I-E típica de las obtenidas por la voltamperometría RDE, a una velocidad de rotación del electrodo.

Con el fin de verificar si efectivamente el sistema se encuentra en RDE, el barrido de potencial se lleva a cabo de manera triangular.

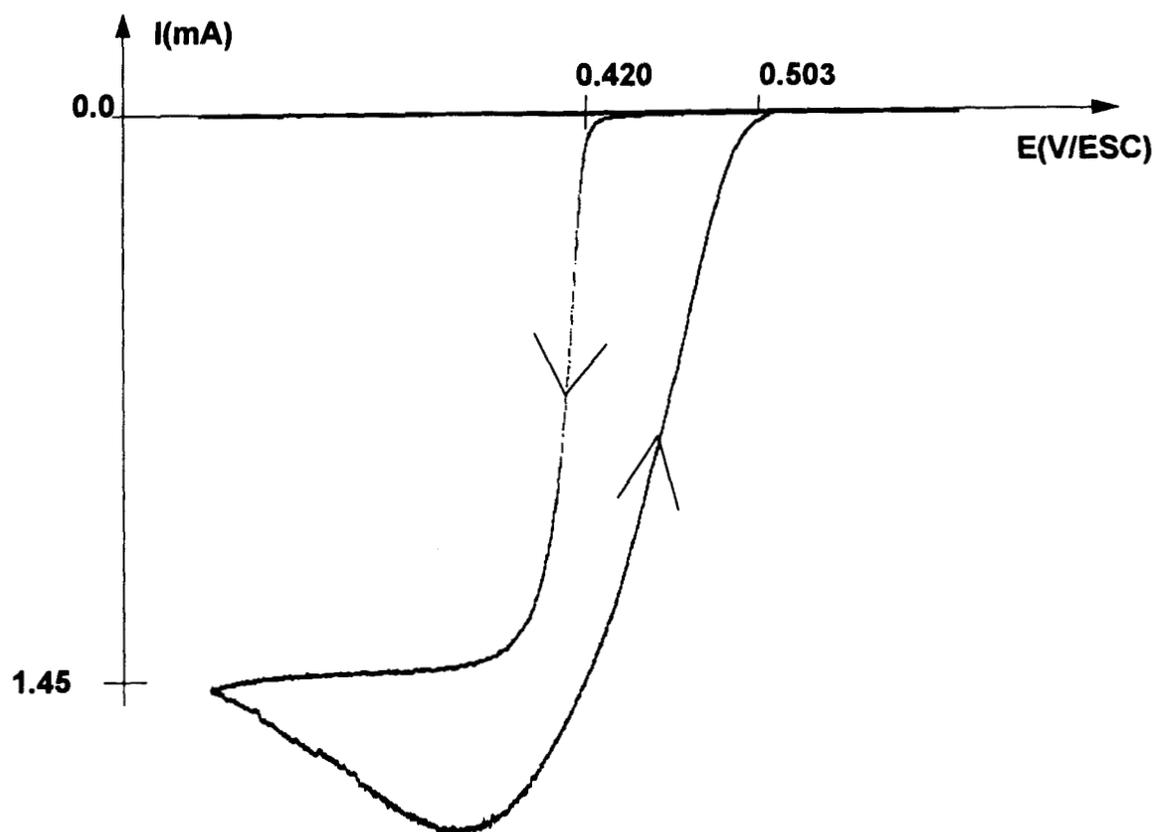


Fig. 2.3.1: Voltamperograma de Barrido triangular típico en RDE para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , sobre C.V.  $v = 10 \text{ mV/s}$ ,  $\omega = 366.51 \text{ s}^{-1}$

En el barrido directo de potencial se obtiene una curva típica de disco rotatorio con una corriente límite que no cambia con el potencial. Sin embargo, en el barrido inverso existe una histéresis bastante importante. Esto indicaría que probablemente el depósito de oro se hace de manera tal que modifica considerablemente la superficie y podría evitar que se cumpla la condición de RDE.

Con el fin de verificar el establecimiento del RDE en este tipo de sistemas, se estudia la variación de la corriente límite de reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ , en el barrido de potencial directo, con la velocidad de rotación del electrodo, para los tres electrodos.

Para el sistema en RDE, se espera que la ecuación de Levich se cumpla.

La ecuación de Levich relaciona la velocidad de rotación con la densidad de corriente límite ( $D_{pc}$ ) de un proceso y está dada por la ecuación siguiente (ecuación 2)

$$D_{pc} = \frac{I_l}{A} = 0.620nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^* \quad (2)$$

Donde  $I_l$  es la corriente límite (Amperes),  $A$  es el área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $\omega$  ( $\text{s}^{-1}$ ) es la velocidad angular del disco ( $2\pi f$ ),  $n$  es el número de electrones transferidos,  $F$  (C) es la constante de Faraday y  $\nu$  es la viscosidad cinemática ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

Las curvas I-E se trazan barriendo el potencial de electrodo a una velocidad de 10 mV/s. En la figura 2.3.2 se muestra la gráfica de  $D_{pc}$  vs  $\omega^{1/2}$ , para la onda observada en el primer barrido, las corrientes límite fueron medidas a partir de las curvas I-E obtenidas. Se observa un comportamiento prácticamente constante con la velocidad de rotación.

Estos resultados indican que aunque se obtenga en el barrido de potencial una curva I-E típica de RDE, la formación de una fase condensada (electrodepósito) en la interfase, modifica las condiciones tanto de difusión como de superficie, evitando que se establezca el RDE.

Es importante hacer notar que esto particularmente se presenta en determinaciones voltamperométricas de RDE, en donde las especies a electrodepositar tienen concentraciones  $\leq 10^{-2}$  M.

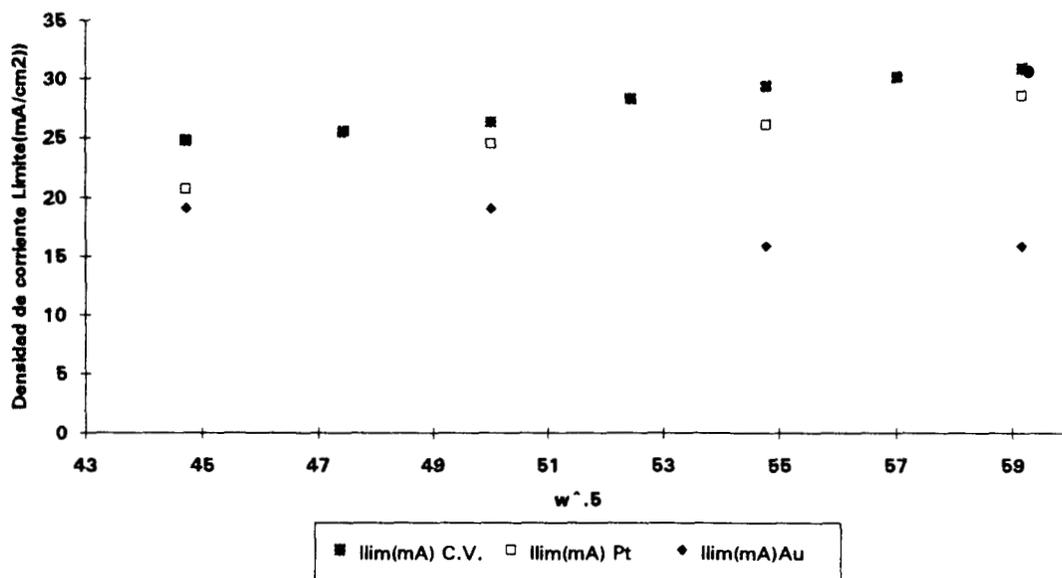


Fig. 2.3.2: Variación de  $D_{pc}$  en función de la velocidad de rotación ( $\omega^{1/2}$ ) para la primera onda catódica, en la reducción de  $[Au(NH_3)_2]^+$  en 1 M de  $NH_4Cl$ , sobre los electrodos de C. V., Pt, Au

Para determinar la existencia de reacciones acopladas, se analiza la variación del potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ) en función de  $\omega^{-1/2}$  para la onda obtenida. (fig. 2.3.3). Se observa que  $E_{1/2}$  permanece constante, por lo que no se tienen reacciones acopladas en el proceso de reducción.

Asimismo los valores de  $E_{1/2}$  son similares a los correspondientes en los potenciales de pico en voltamperometría en RDNE.

Esto indica que aunque la cantidad de oro depositado, es mucho mayor que en RDNE cuando el electrodo es rotado, el sobrepotencial de electrocristalización para C.V. es el mismo en ambos casos.

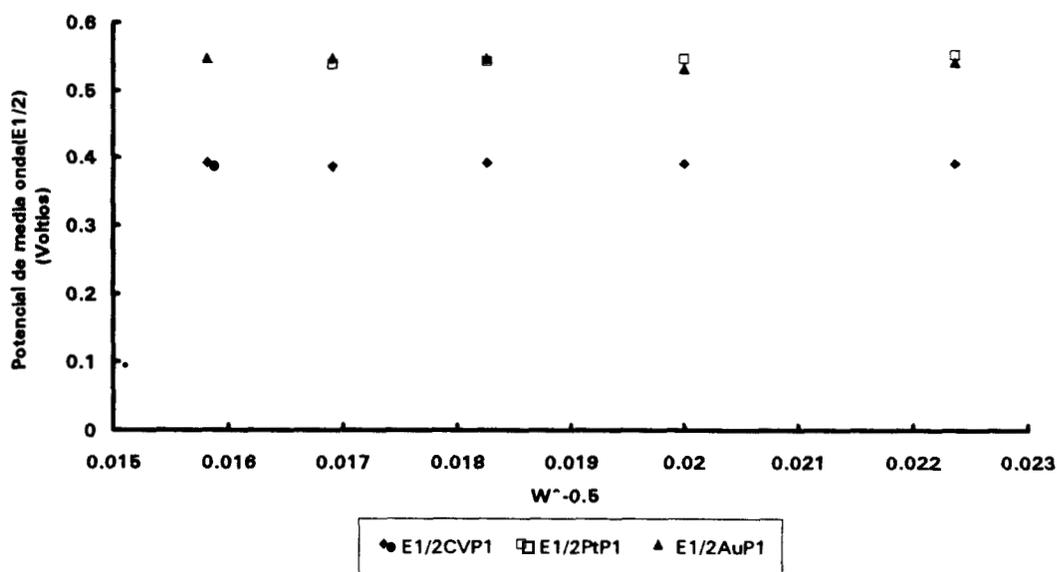


Fig. 2.3.3: Variación del potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ) en función de  $\omega^{-1/2}$  en los electrodos de C.V., Pt y Au, en la primera onda de reducción, de  $[Au(NH_3)_2]^+$  en 1 M de  $NH_4Cl$

## II.4 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO DEL CONTROL CINÉTICO DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN

Para analizar el tipo de proceso que limita la formación de los primeros núcleos, se hicieron inversiones de potencial antes de llegar al máximo de corriente catódica en el primer pico. La figura 2.4.1 muestra los voltamperogramas típicos obtenidos sobre carbón vítreo y platino, en RDNE.

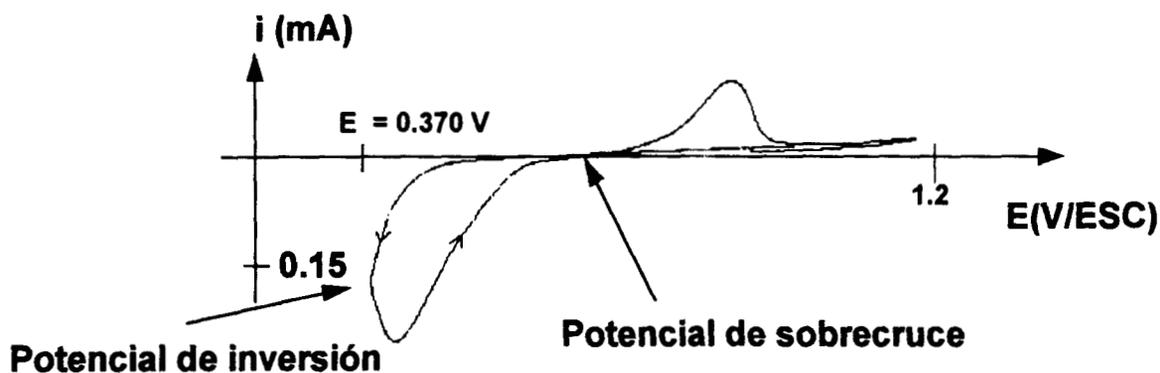


Fig.2.4.1a: Potencial de inversión y potencial de sobre-cruce en la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre un electrodo de C.V., en RDNE

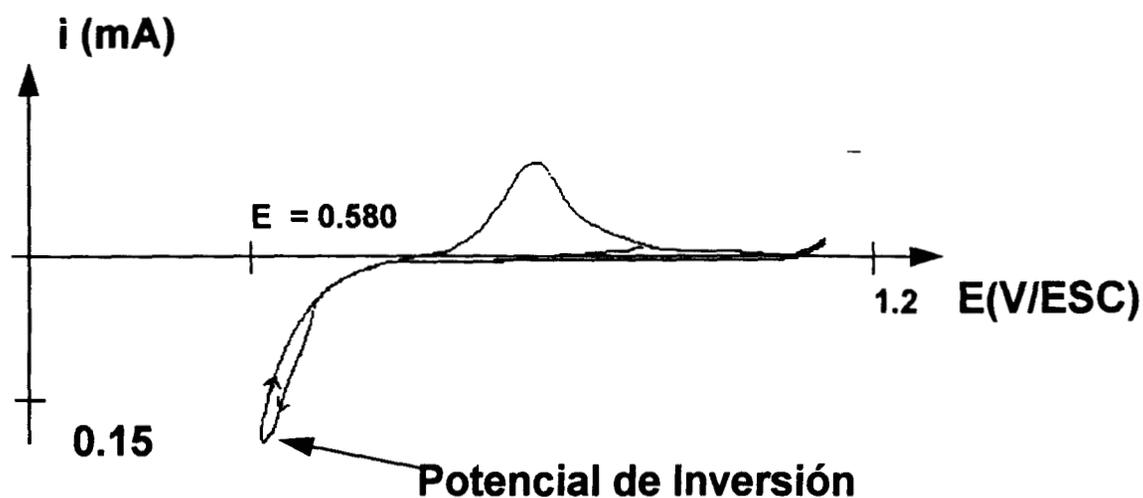


Fig.2.4.1b: Potencial de inversión para la reducción de Au sobre Pt, no se observa potencial de sobre-cruce

En el electrodo de carbón vítreo se observa inicialmente una corriente catódica de cero, al formarse los primeros núcleos la corriente catódica aumenta rápidamente, momento en el cual se hace la inversión de potencial limitando de esta manera la formación de nuevos núcleos. En el barrido inverso la corriente catódica es mayor antes del cruce, que la correspondiente del barrido directo, hasta un punto en el que la corriente del barrido directo e inverso son iguales. A este punto se le conoce como potencial de sobre-cruce ( $E_{\text{cruce}}$ ). La aparición del potencial de sobre-cruce es indicativo de un proceso de nucleación [3 - 5]. Después aparece el pico de oxidación debido al oro depositado.

En el caso del electrodo de platino el proceso de barrido directo es similar; sin embargo, cuando se invierte el barrido de potencial, a diferencia del carbón vítreo, la corriente del barrido inverso es menor que en el barrido directo. Por esta razón, en este caso no aparece un potencial de sobre-cruce. Este comportamiento también es observado en los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de oro.

El hecho que tanto en el electrodo de platino como en el electrodo de oro no se presente un sobre-cruce indica que no se manifiesta el proceso de electrocristalización, con la perturbación del potencial establecida. De los resultados anteriores se podría afirmar que sólo en el caso de carbón vítreo se lleva a cabo un proceso de nucleación en los tiempos ventana utilizados de Voltamperometría cíclica aquí considerada

La figura 2.4.2 muestra la variación de ( $E_{\text{cruce}}$ ) en función del potencial de inversión ( $E_{\lambda}$ ), observándose que ( $E_{\text{cruce}}$ ) permanece constante. A partir de estos resultados y de la teoría de Fletcher [3] se propone que en el electrodeposición de Au sobre carbón vítreo, las velocidades de crecimiento de los núcleos son independientes del tiempo de nucleación; por lo que las velocidades de crecimiento son determinadas por el potencial del electrodo. A este tipo de crecimiento se le conoce como: crecimiento por control interfacial limitado por la transferencia de electrones.

En estos casos el  $E_{\text{cruce}}$  se identifica con el  $E'$  del sistema a depositar. El obtenido experimentalmente es de 0.590 V/ESC, el cual está de acuerdo, dentro del error experimental, con el predicho por el diagrama de Pourbaix para el sistema  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Au}(0)$  (0.548 mV/ESC).

Este hecho muestra la ventaja de esta técnica para identificar el potencial del sistema ion metálico/metal depositado (En este caso  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Au}(0)$ ). El potencial de sobre-cruce se identifica como tal, mientras que el potencial de pico lleva asociado el sobrepotencial de electrocristalización.

La energía para formar los primeros núcleos ya se ha proporcionado en el barrido de potencial directo, por lo que en el barrido inverso, se efectúa el proceso  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre  $\text{Au}(0)$ , y en el  $E_{\text{cruce}}$  se tienen igualdad de velocidad de reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  y de oxidación de  $\text{Au}(0)$ . De estos resultados se afirma que también en el C.V. el proceso de reducción es  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Au}(0)$ .

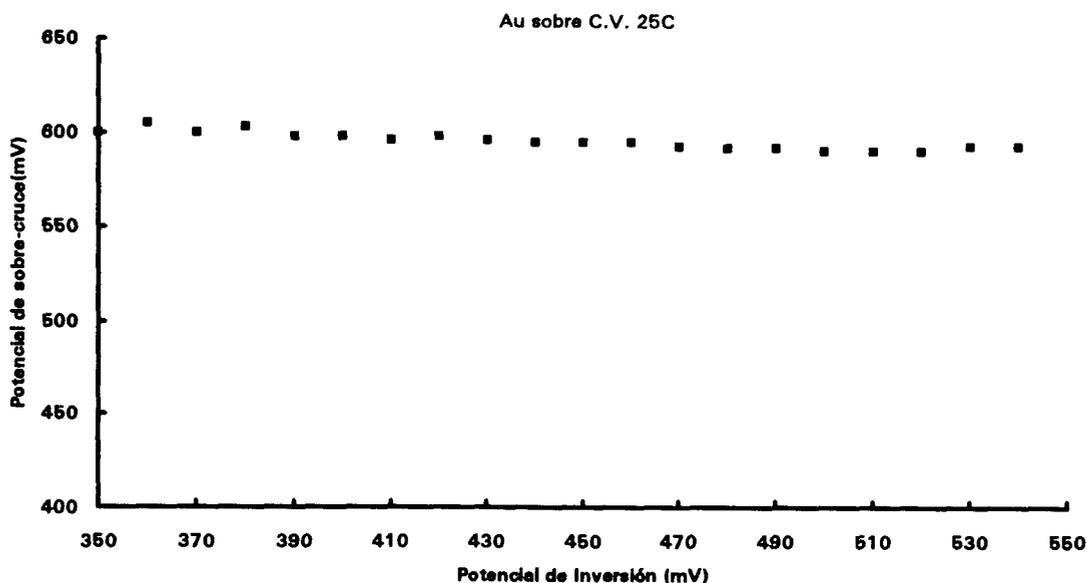


Fig. 2.4.2: Variación del potencial de sobre-cruce en función del potencial de inversión sobre C.V.

### Observaciones:

Utilizando las técnicas de RDE y RDNE en voltamperometría, se ha observado que el proceso de reducción de Au(I) ocurre de manera similar sobre los tres electrodos utilizados: C.V., Pt, Au. Observándose dos procesos de reducción (picos Ic y Iic) y uno de oxidación. Debido a que este trabajo se centra en la reducción de Au, únicamente se estudian los procesos que involucran al pico Ic y al pico de oxidación correspondiente.

Desafortunadamente no se cuenta con la información adecuada para identificar los procesos involucrados en el pico de reducción Iic.

El estudio se centra sólo en el pico de reducción Ic y el pico de oxidación correspondiente. La reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- \rightarrow \text{Au}(0)$  es el proceso asociado a estos picos. De la técnica RDE, podría entenderse que el proceso de reducción de Au(I) está limitado por difusión. Sin embargo, existen asociados otros posibles fenómenos que impiden establecer el RDE con la técnica de barrido de potencial común. Así mismo, se ha propuesto la posible presencia de  $\text{Au}(\text{OH})_a$  ( $a \ll 1$ ) en la superficie del

electrodo de Au. Esto modifica considerablemente el comportamiento voltamperométrico de la reducción de  $\text{Au(I)}^{+++}$  sobre Au metálico.

Por último, se ha mostrado la presencia de un proceso de nucleación de oro metálico sobre carbón vítreo.

La determinación del potencial de cruce se muestra como una alternativa para determinar  $E'$  de sistemas en donde existe depósito.

## II.5 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO DE LA REDUCCIÓN DE $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ a 25 °C, SOBRE DIFERENTES SUSTRATOS

La cronoamperometría es una técnica que permite estudiar más adecuadamente el fenómeno de electrocristalización, debido a que es posible determinar el crecimiento de los núcleos con una fuerza directora constante, que es el potencial (Anexo II). La forma en la que crecen los núcleos depende de dos parámetros fundamentalmente: de la densidad de sitios activos en la superficie ( $N_0$ ) y de la velocidad de nucleación ( $A_0$ ).

Los pulsos de potencial fueron impuestos al electrodo en el intervalo de potencial entre los picos Ic y IIc del voltamperograma correspondiente

### II.5.1 Estudio Cronoamperométrico para la reducción de Au(I) sobre un electrodo de carbón vítreo (C.V.)

En la figura 2.5.1 se muestra un cronoamperograma típico de los obtenidos cuando el potencial impuesto está en el intervalo de potencial de -100 a -200 mV, sobre un electrodo de carbón vítreo a 25 °C.

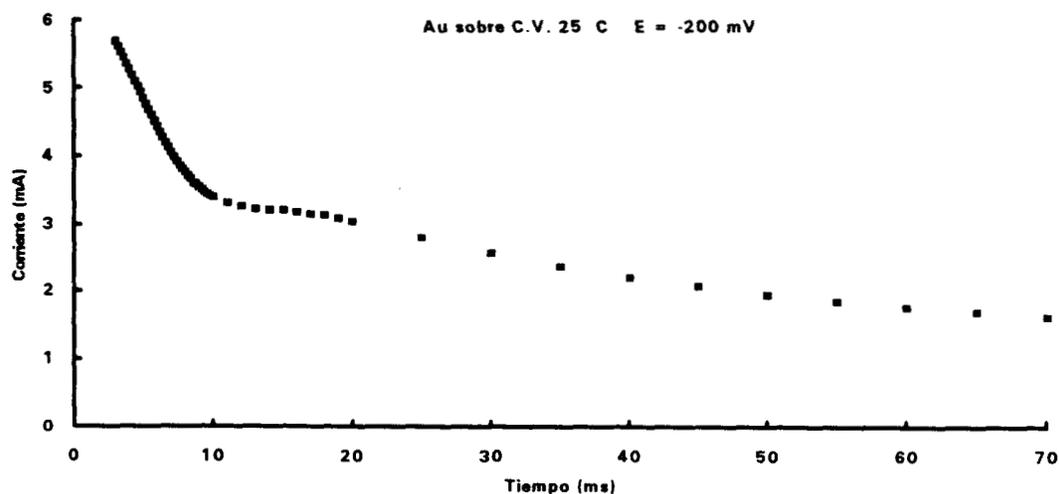


Fig. 2.5.1: Curva cronoamperométrica típica de reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre C.V. en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . E = -200 mV, 25 °C

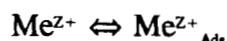
Las curvas cronoamperométricas presentan inicialmente un perfil típico de procesos limitados por difusión; sin embargo, en el intervalo de 10 a 20 ms la corriente permanece prácticamente constante con el tiempo, formando un hombro en la curva  $i$  vs  $t$ . Es importante hacer notar que este intervalo de potencial se encuentra a potenciales más catódicos que el pico  $I_c$  del voltamperograma para carbón vítreo, en una zona de potencial en la que se observa una corriente catódica tanto en el barrido inverso como en el directo (ver fig 2.2.1). El comportamiento de la curva  $i$  vs  $t$  no corresponde al que se obtiene cuando se está llevando a cabo una nucleación 3D controlada por difusión, ya que no presenta los máximos y mínimos característicos de este tipo de nucleación [6]. Sin embargo, el comportamiento observado (hombro) a este intervalo de potencial ha sido reportado por W.J. Lorenz [7 - 10] en sus trabajos sobre adsorción de iones metálicos en electrocristalización y por E. Bosco en sus trabajos sobre nucleación con especies adsorbidas [11 - 15].

Todas las características de las curvas  $i$  vs  $t$  como las obtenidas en estas condiciones de trabajo, pueden ser explicadas por el modelo general de adsorción controlada por difusión [7] propuesto por Lorenz et al. y descrito por la siguiente ecuación (En la sección II se considera el modelo de Bosco para este mismo caso):.

$$J(t) * (\pi D t)^{-1/2} = C_a - C(E, \Gamma(t)) = C_a - C(E\delta, \Gamma(t)) \quad (t > 0)$$

$$= C_a - C(t) * a(\Gamma) \exp\left[\frac{zF}{RT}(E - E_{Me/Me^{z+}})\right]$$

Donde la densidad de corriente ( $J(t)$ ) corresponde a la relación de adsorción siguiente:



$J(t)$  es una función de la concentración de  $Me^{z+}$  en la solución, del coeficiente de difusión  $D$  y de la especie adsorbida ( $\Gamma_{(t)}$ ),  $a(\Gamma)$  es determinado por una función tipo Frumkin, a partir de las isothermas experimentales  $\Gamma$ - $E$ .

De la ecuación anterior se observa que la densidad de corriente  $J(t)$  depende fuertemente de la variación de las isothermas de adsorción. E. Bosco propuso otra ecuación basada en adsorción de especies electroactivas para describir el mismo comportamiento; sin embargo, a diferencia del modelo de Lorenz, considera un traslapamiento de los sitios activos [15].

Desafortunadamente los modelos matemáticos que describen las curvas  $i-t$  para estos casos, son tales, que no fue posible llevar a cabo determinaciones cuantitativas de parámetros de electrocristalización de Au sobre carbón vítreo a esta temperatura.

### II.5.1a Curvas I-E, construidas a partir de los cronoamperogramas

Por otra parte, a partir de las curvas cronoamperométricas obtenidas para diferentes potenciales, se construyen las curvas  $i-E$  a diferentes tiempos de muestreo. La figura 2.5.2a muestra que a pequeños tiempos de muestreo sólo se tiene una onda, característica de un proceso controlado por difusión; sin embargo a tiempos mayores de 10 ms aparece un desdoblamiento (fig 2.5.2b), el cual es permanente con el tiempo de muestreo, indicando una complicación en el proceso de electrocristalización.

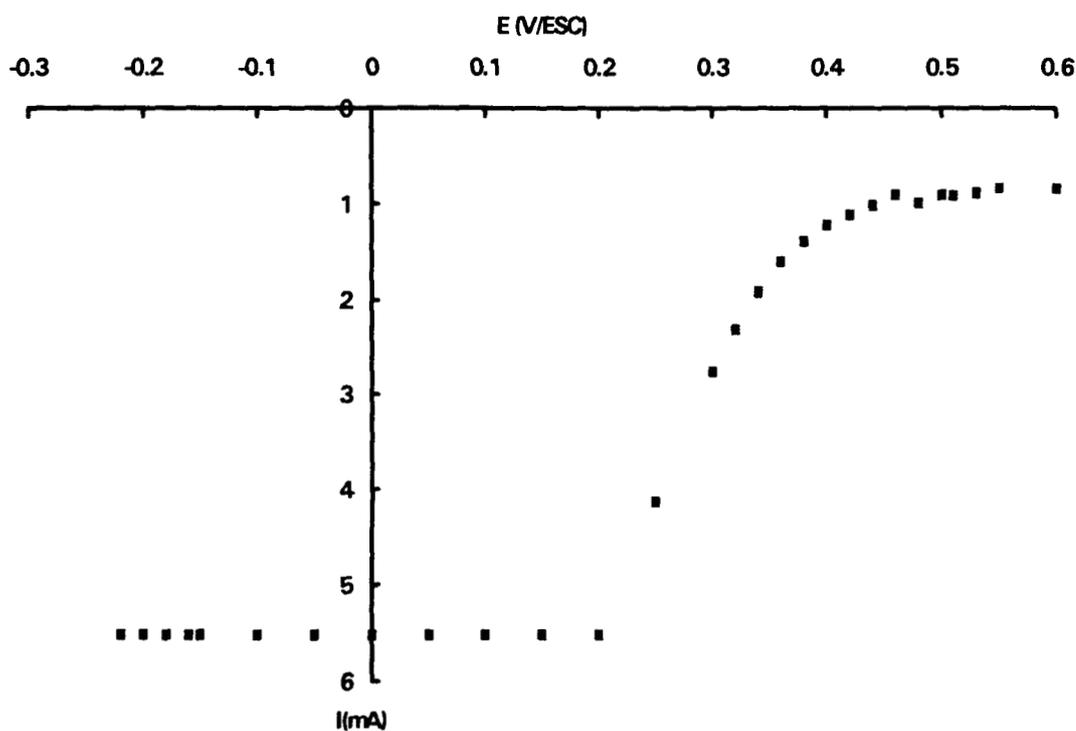


Fig. 2.5.2a: Curva  $i$  vs  $E$  obtenida de las curvas  $i$  vs  $t$  a 2 ms, para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre C.V. a 25 °C

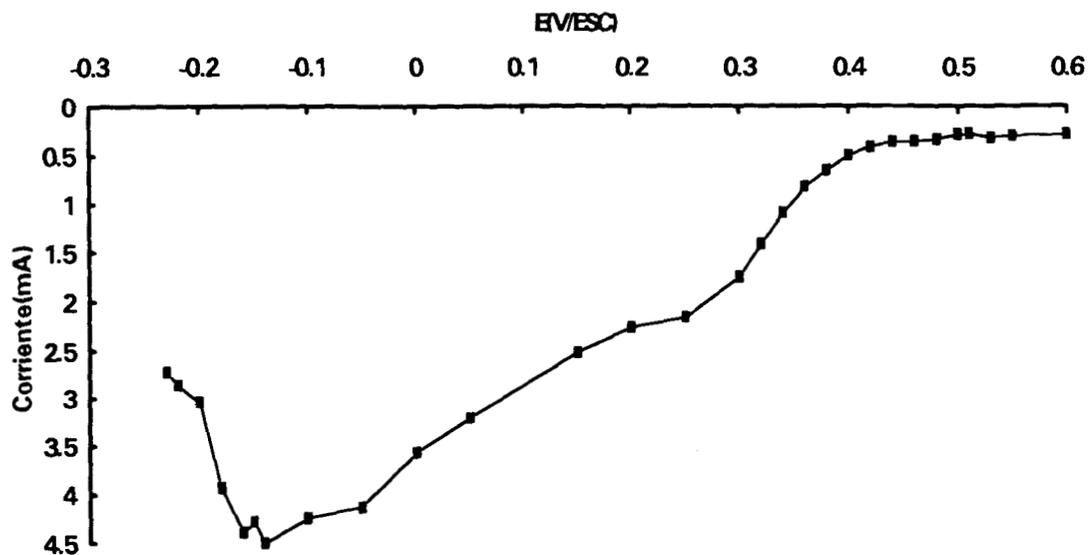


Fig. 2.5.2b: Curva  $I$  vs  $E$  obtenida de las curvas  $i$  vs  $t$  a 20 ms para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre C.V.

Estos resultados confirman que dependiendo del tiempo ventana de la técnica, el comportamiento electroquímico cambia.

La figura 2.5.2a muestra una curva  $I$ - $E$ , similar a las obtenidas en RDE; en donde el  $E_{1/2}$  en la curva de esta figura, corresponde efectivamente al  $E_{pc}$  y  $E_{1/2}$  de los estudios voltamperométricos en RDNE y RDE, presentados en el capítulo anterior. Es decir se pone de manifiesto el sobrepotencial de electrocristalización.

El hecho que ha tiempos de muestreo superiores de 20 ms, se presente un comportamiento poco común para curvas  $I$ - $E$  obtenidas a partir de cronoamperogramas, indica la existencia de procesos adicionales a los de difusión y electrocristalización en la reducción de  $\text{Au(I)}$ .

Cuando sólo existen procesos de electrocristalización, para tiempos de muestreo altos, se obtienen casos similares a los de la figura 2.5.2a, sólo que desplazados a potenciales menos catódicos, ya que a dichos tiempos, la superficie ya está cubierta por núcleos metálicos y la reducción se lleva a cabo sobre éstos.

En el caso aquí analizado, no se presenta el desplazamiento anódico de la curva  $I$ - $E$ , a tiempos de muestreo grande. La curva aparece en el mismo potencial y sólo en la

parte de corriente constante existen modificaciones. Modificaciones en los procesos difusionales por convecciones adicionales en la superficie o bien los procesos de adsorción son los responsables de este comportamiento.

Los resultados obtenidos por esta técnica están de acuerdo con lo observado en el estudio voltamperométrico de disco rotatorio, en donde por las características de dicha técnica, podría equivaler a una I-E en tiempos de muestreo grande. Es decir no se cumplen condiciones de RDE en tiempos ventana largos, ya que al parecer se manifiestan otros fenómenos.

Entonces, si se desean hacer estudios en RDE, sería importante considerar tiempos ventana pequeños.

## ***II.5.2 Estudio Cronoamperométrico para la reducción de Au(I) sobre un electrodo de platino***

### ***II.5.2.1 Generalidades***

La figura 2.5.2.1 muestra las curvas  $i-t$  características para el electrodeposición de oro sobre un electrodo de platino, obtenidas a diferentes pulsos de potencial. Se observa como a sobre potenciales de reducción (470 a 450 mV) se presenta un máximo y un mínimo bien definidos, la parte ascendente de la curva  $i-t$  tiene el comportamiento típico de la formación de una fase metálica que se lleva a cabo por un mecanismo de nucleación-crecimiento [16 - 20].

En este punto es importante mencionar que mientras que en el estudio voltamperométrico no fue posible observar el proceso de nucleación de oro sobre platino, en el estudio cronoamperométrico es posible hacerlo. Esta diferencia se debe a que la perturbación de potencial/tiempo es diferente en cada técnica.

En voltamperometría, al barrer el potencial a una velocidad fija, se está compitiendo entre la variación energética de la superficie y la velocidad de saturación de todos los núcleos posibles en cada potencial.

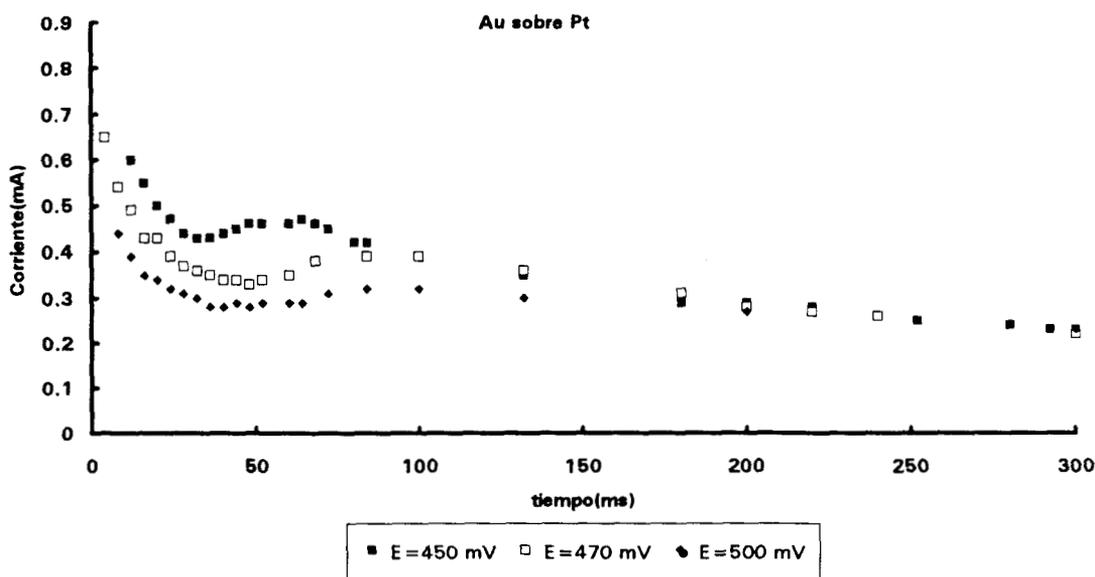


Fig. 2.5.2.1: Curvas cronoamperométricas de la reducción de  $[Au(NH_3)_2]^+$  sobre Pt a diferentes potenciales, en 1 M de  $NH_4Cl$

### II.5.2.2 Estudio de la nucleación por el sistema clásico

Las ecuaciones que rigen a la parte ascendente de corriente, en los cronoamperogramas correspondientes, caracterizan el modelo de nucleación crecimiento llevado a cabo. Efectuando una revisión de los modelos teóricos clásicos, se encuentra que la ecuación que rige el crecimiento de los núcleos, en general es de la forma siguiente:

$$I = Kt^\gamma \quad (1)$$

Donde  $\gamma$  es el exponente que caracteriza el modelo llevado a cabo en la electrocristalización y  $K$ , que es una constante que depende del modelo seguido,  $K$

depende de la densidad del núcleo formado, número de sitios activos y velocidad de nucleación entre otros.

Para determinar el valor del exponente  $\gamma$ , se obtiene el logaritmo de la ecuación anterior.

$$\text{Log}(I) = \text{Log}(K) + \gamma \log(t) \quad (2)$$

por lo que  $\gamma$  representa la pendiente de la gráfica de  $\text{Log}(I)$  vs  $\text{Log}(t)$ , a partir de esta gráfica se puede caracterizar el modelo de crecimiento de núcleos que se está presentando.

La siguiente tabla muestra los valores de  $\gamma$  obtenidos de las gráficas  $\text{Log}(i)$  vs  $\text{Log}(t)$  para los potenciales aplicados, y en la parte ascendente de la corriente.

E(mV/ESC)	$\gamma$
550	0.5967
500	0.3651
470	0.2984
450	0.2342

Estos potenciales son más catódicos que el potencial de pico catódico del proceso  $I_c$  del voltamperograma (fig. 2.2.1.4a), por lo que el tipo de nucleación corresponde a un proceso limitado por difusión.

Los modelos clásicos presentados en la literatura [21] permiten presentar las relaciones funcionales  $i - t$  para la nucleación de fases metálicas, que se llevan de manera instantánea en condiciones tales que el proceso está limitado por la difusión.

1). Para la nucleación instantánea en tres dimensiones (3D), se tiene la ecuación siguiente:

$$i = Kt^{0.5} \quad \gamma = 0.5 \quad (3)$$

2) En la nucleación instantánea en dos dimensiones (2D) se tiene:

$$i = Kt^0 \quad \gamma = 0.0 \quad (4)$$

Sin embargo estos modelos no consideran la evolución con el tiempo de las especies químicas en la interfase; por esta razón, los valores de  $\gamma$  obtenidos experimentalmente no tienen valores exactos de 0.0 o de 0.5

Por lo tanto, la discusión sobre el tipo de nucleación se hace considerando si el valor de  $\gamma$  obtenido se aproxima a cero o bien a 0.5, para identificarlo de manera aproximada con una nucleación 2D o 3D respectivamente. Sólo para sobrepotenciales cercanos a 550 mV se tiene una nucleación 3D, de acuerdo a esta manera de analizar los resultados experimentales.

### ***II.5.2.3 Estudio de nucleación con el modelo de Nucleación Hemisférica 3D***

Otro modelo que describe los tipos de nucleación obtenidos, es el propuesto por B. R. Scharifker et al. [17], en el que considera una formación de núcleos hemisféricos controlados por difusión. La interpretación del modelo está basada en los valores de corriente máxima ( $i_{\max}$ ) y tiempo máximo ( $t_{\max}$ ) que se presentan en las curvas cronoamperométricas.

En este trabajo se consideran los dos casos límite de la ecuación general. El primero, en el que la densidad de número de núcleos llega rápidamente a un límite y que se conoce como nucleación instantánea y el segundo en el que los núcleos son formados continuamente, llamado nucleación progresiva.

Ambos tipos de nucleación son descritos por gráficos adimensionales obtenidos a partir de las siguientes ecuaciones [19]:

#### **Nucleación Instantánea**

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \left[1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right]\right]^2 \quad (5)$$

### Nucleación Progresiva

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \left[ 1 - \exp\left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right] \right]^2 \quad (6)$$

En la figura 2.5.2.3.1 se muestran los gráficos adimensionales para los casos de nucleación instantánea y progresiva, y se comparan con los obtenidos a partir de los resultados experimentales; se observa que a potenciales más catódicos se tiene una nucleación instantánea, mientras que a potenciales más anódicos la nucleación es progresiva. De esta manera se pone de manifiesto de manera cualitativa como la densidad del número de núcleos de saturación ( $N_s$ ) depende del potencial aplicado.

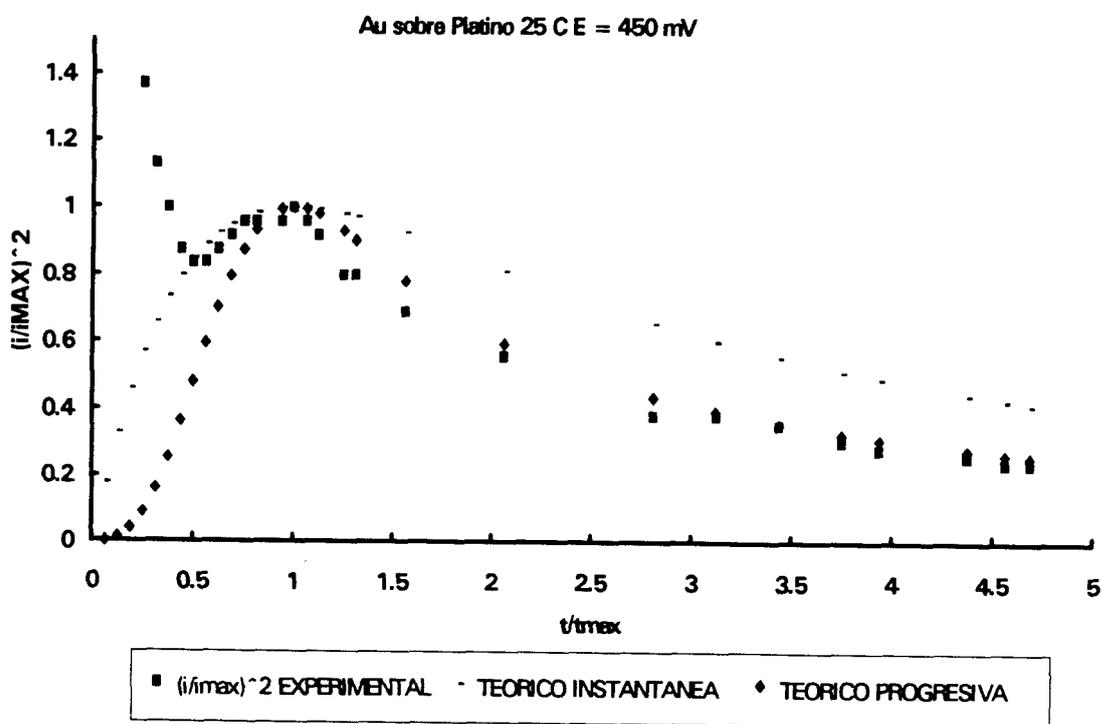


Fig. 2.5.2.3.1a: Gráfico adimensional para una nucleación instantánea y progresiva  $E = 450$  mV comparados con resultados experimentales de la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ , sobre un electrodo de Pt

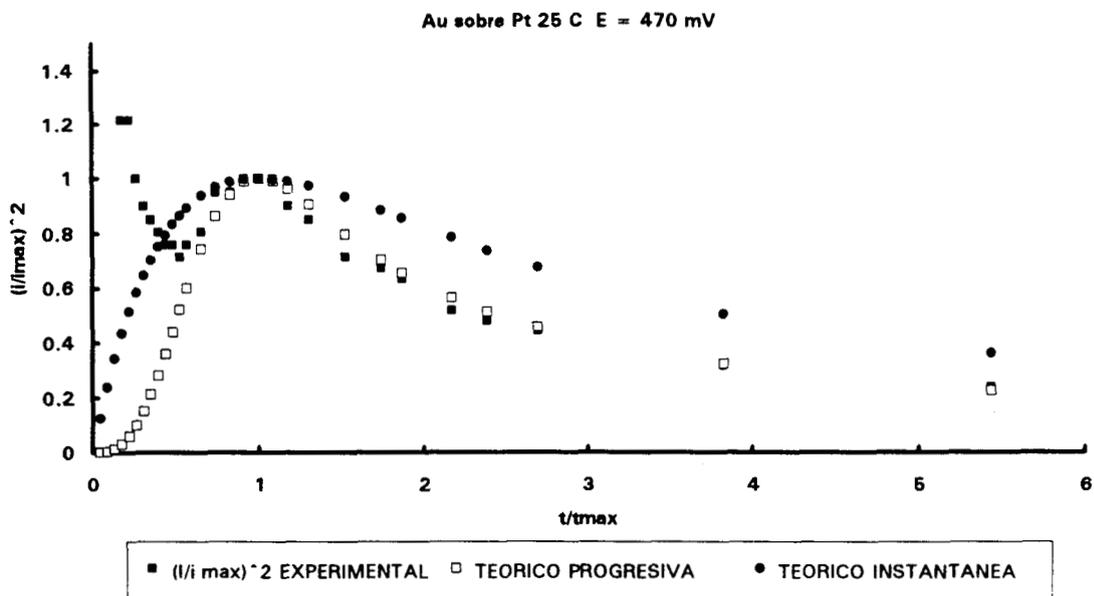


Fig. 2.5.2.3.1b: Gráfico adimensional para nucleación instantánea y progresiva  $E = 470$  mV,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  comparados con resultados experimentales de la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ , sobre un electrodo de Pt

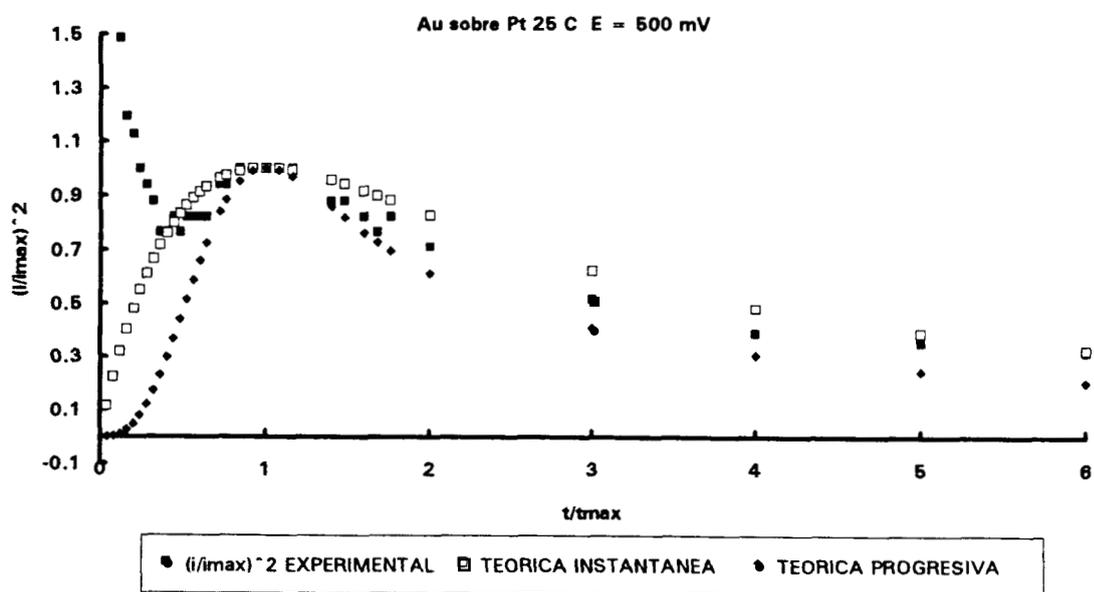


Fig 2.5.2.3.1c: Gráfico adimensional para nucleación instantánea y progresiva  $E = 500$  mV,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , comparados con resultados experimentales de la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ , sobre un electrodo de Pt

El modelo propuesto por B. R. Scharifker permite determinar el tipo de nucleación que se está llevando a cabo y algunos de los parámetros que controlan la nucleación. Por medio de las siguiente ecuaciones (en el capítulo III se presenta en desarrollo más formal de este modelo y las condiciones para que pueda ser aplicado), es posible determinar los parámetros de la electrocristalización:

1) *Nucleación Progresiva:*

$$N_s = \left( \frac{AN_\infty}{2k'D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

2). *Nucleación Instantánea:*

$$N = \frac{1.2564}{t_{\max} \pi kD} \quad (8)$$

Ver capítulo III para identificar cada símbolo

En la siguiente tabla se reportan los valores de la densidad del número de sitios máxima (Ns), obtenidos utilizando los modelos anteriores, para diferentes potenciales impuestos al electrodo.

E(mV/ESC)	10 <sup>-8</sup> *Ns/cm <sup>-2</sup>
500	3.67
470	2.48
450	0.85

Al desplazar el potencial hacia regiones más cáticas Ns disminuye lo que provoca un cambio en el tipo de nucleación, ya que, como se observa en los gráficos adimensionales anteriores; a potenciales más cáticos se tiene una nucleación que tiende a ser instantánea.

Este comportamiento puede ser explicado, considerando que en la vecindad de los núcleos se forma una región circular que inhibe la formación de nuevos núcleos, ésta

región se conoce como zona de exclusión [19] y crece conforme el potencial se desplaza hacia potenciales más cátodicos.

En trabajos más recientes este mismo autor muestra como calcular la velocidad de nucleación ( $A$ ) y el número de sitios activos ( $N_0$ ) por separado [37]. Sin embargo, aquí no se consideran debido a que la cantidad de pulsos de potencial obtenidos experimentalmente no son los suficientes para llevar a cabo este estudio sistemático.

### **Observaciones:**

Se ha determinado por medio de esta técnica que para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre un electrodo de C.V. se presenta un proceso de nucleación que es afectado fuertemente por una adsorción. Este comportamiento puede ser descrito por las ecuaciones propuestas por W. J. Lorenz y E. Bosco en sus trabajos sobre electrocristalización y adsorción. Sin embargo ambos modelos no son de utilidad en este caso, ya que no permiten obtener información cuantitativa de los parámetros que controlan el proceso de nucleación:

El modelo de Lorenz está basado en isothermas de adsorción y no proporciona datos sobre la velocidad de nucleación ( $A$ ) o el número de sitios activos ( $N_0$ ).

El modelo propuesto por Bosco si proporciona esta información; sin embargo, se trata de una ecuación que no tiene una solución exacta, y requiere de métodos numéricos y un programa especial para resolverla. No se considera la simulación de esta ecuación en este trabajo. El modelo propuesto por B. J. Scharifker no considera procesos de adsorción, sin embargo, describe el proceso de nucleación de  $\text{Au(I)}$  sobre un electrodo de platino aún cuando (como se observa en los cronoamperogramas para Pt) se tiene inicialmente un proceso de adsorción. Utilizando el modelo de Scharifker se ha mostrado como el tipo de nucleación depende del potencial aplicado, ya que, al desplazar el potencial impuesto hacia regiones catódicas  $N_s$  disminuye, permitiendo de esta manera pasar de una nucleación progresiva a una nucleación instantánea.

## II.6 ESTUDIO GALVANOSTÁTICO PARA LA REDUCCIÓN DE ORO SOBRE DIFERENTES SUSTRATOS A 25 °C

### II.6.1 Generalidades

Se utiliza la técnica de Cronopotenciometría de pulso inverso para establecer la naturaleza de las especies involucradas en el proceso de reducción.

En esta técnica se impone un pulso de corriente catódico al electrodo durante un tiempo, después del cual, se impone un pulso de corriente anódica. Esta técnica permite, en ciertos casos, utilizar tiempos ventana menores que los correspondientes al estudio voltamperométrico.

El estudio de la nucleación bajo condiciones galvanostáticas es más complicado que en condiciones potencioestáticas, ya que el sobrepotencial  $\eta(\tau)$  es función del tiempo y la nucleación puede proceder enteramente bajo condiciones de estado estacionario, por lo que en la práctica la derivación de una fórmula analítica exacta para determinar el número de núcleos ( $N_i$ ) no es posible. Al respecto existen diversos modelos matemáticos [22-23] en los cuales se hacen tratamientos teóricos aproximados para describir el comportamiento de la nucleación bajo esta técnica.

En la figura 2.6.1.1 se muestra un cronopotenciograma típico de nucleación

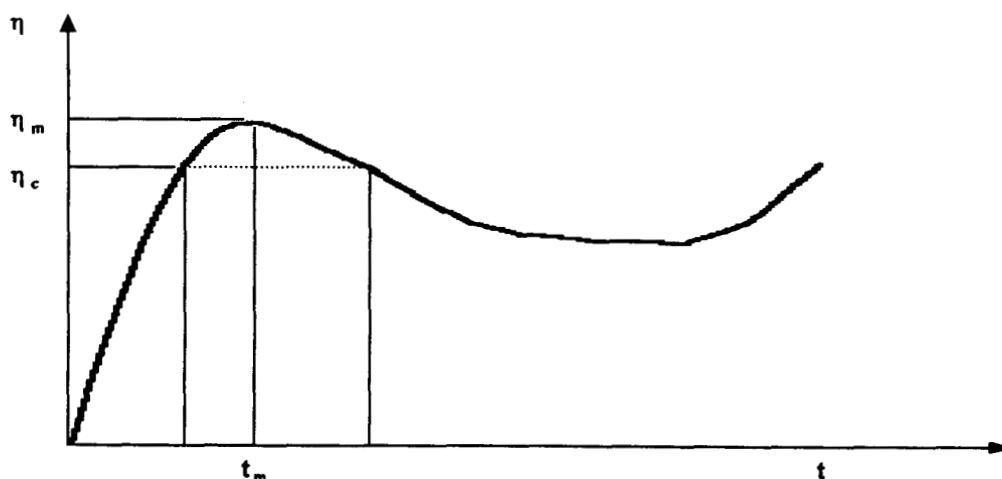


Fig.2.6.1.1: Cronopotenciograma típico de nucleación,  $\eta_m$  = potencial máximo de crecimiento de clusters,  $\eta_c$  = potencial crítico de crecimiento de clusters

Se observa un incremento inicial del potencial debido a la carga de la doble capa y a la estabilización e incremento de clusters, hasta llegar a un potencial crítico ( $\eta_c$ ), donde la corriente es consumida por la formación y crecimiento de los clusters, debido a la competencia entre los procesos de carga y crecimiento, el potencial alcanza un máximo ( $\eta_m$ ), posteriormente disminuye y la corriente es consumida por el crecimiento de clusters estables, posteriormente aumenta debido a la reducción del solvente. Milchev [22] hace un estudio teórico por medio de técnica galvanostática para describir el proceso de nucleación y el número de núcleos formados.

## II.6.2 Resultados Experimentales

En la figura 2.6.2.1 se muestra una serie de cronopotenciogramas a diferentes tiempos de pulso de reducción ( $t_{red}$ ), para la reducción de Au(I) sobre un electrodo de C.V.

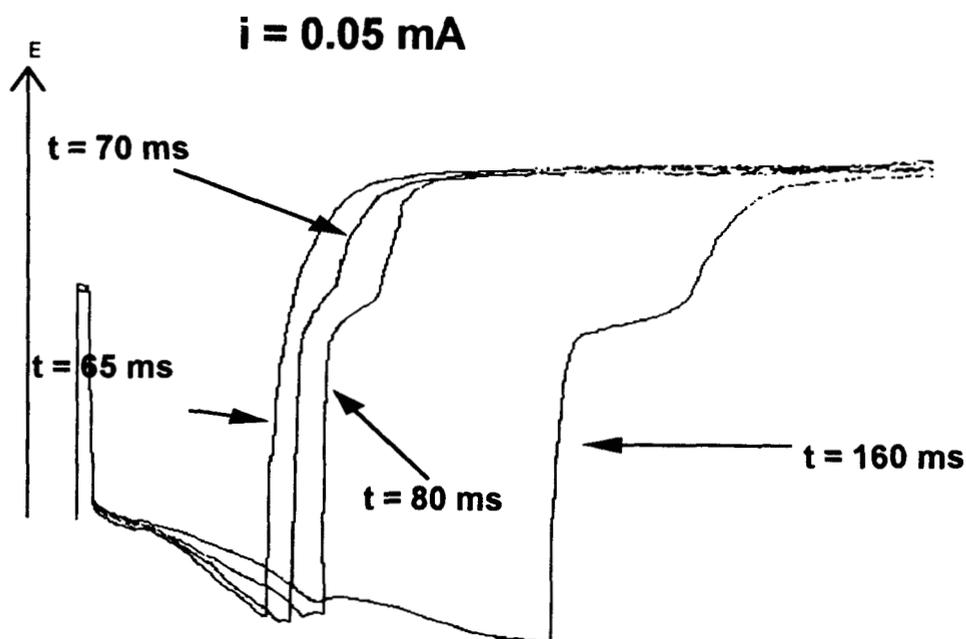


Fig. 2.6.2.1: Cronopotenciogramas de pulso inverso a diferentes tiempos de pulso de reducción ( $t$ ) medidos en cada caso; para la reducción de  $[Au(NH_3)_2]^+$  sobre un electrodo de C.V.  $i = 0.05$  mA

Se observa que dependiendo de la magnitud del tiempo de pulso se forma un pico de reducción, que es debido al sobrepotencial que se requiere para llevar a cabo la nucleación, posteriormente la cantidad de especie reducida es oxidada en el pulso inverso.

Sin embargo como se observa en la figura 2.6.2.2, a corrientes mayores, este pico de reducción desaparece observándose únicamente un ligero cambio de pendiente a tiempos cortos de reducción y un tiempo de transición de oxidación.

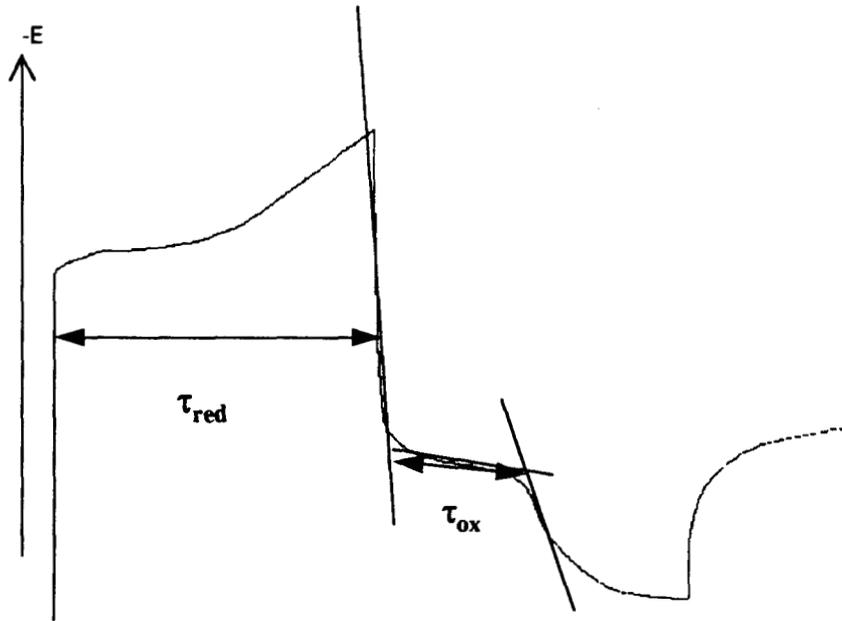


Fig. 2.6.2.2: Cronopotenciograma para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre C:V:  $i = 0.230$  mA

Para obtener mayor información acerca del proceso de reducción se utiliza la ecuación de Sand [2]:

$$\frac{i\tau^{\frac{1}{2}}}{C_0} = \frac{nFAD_0^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{2}}}{2} = 85.5nD^{\frac{1}{2}}A \frac{\text{mA} - \text{sec}^{\frac{1}{2}}}{\text{mM}} \quad (A \text{ en cm}^2)$$

NOTA: En estos casos  $\tau$  corresponde al tiempo de transición en el pulso directo de reducción.

Esta ecuación permite determinar la variación de  $i$  en función de  $\tau^{-1/2}$ . La figura 2.6.2.3 muestra esta variación para la reducción de Au(I) sobre los electrodos de C.V. y

Pt, se observa un comportamiento lineal en ambos casos, con una ordenada al origen de 0.068 y 0.09 mA/s<sup>1/2</sup> respectivamente. El hecho de que la ordenada al origen no sea cero como lo predice la ecuación de Sand, indica que existen complicaciones en el proceso de reducción, las cuales pueden ser debidas las especies adsorbidas ya observadas en las técnicas anteriores (Voltamperometría y Cronoamperometría).

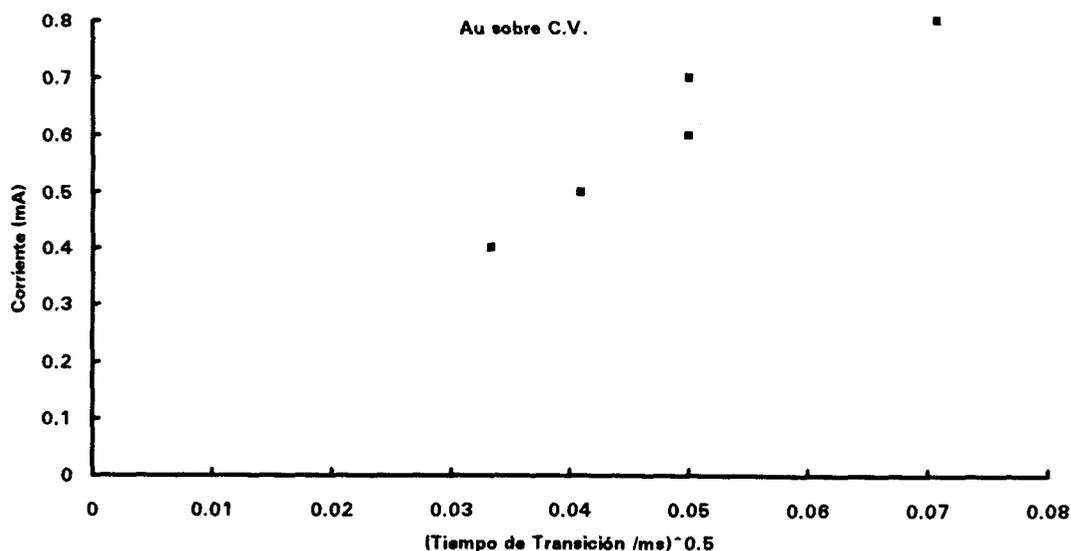


Fig. 2.6.2.3a: Variación de  $i$  en función del tiempo de transición ( $t_{red}$ ) en la reducción de  $[Au(NH_3)_2]^+$  sobre un electrodo de C.V.

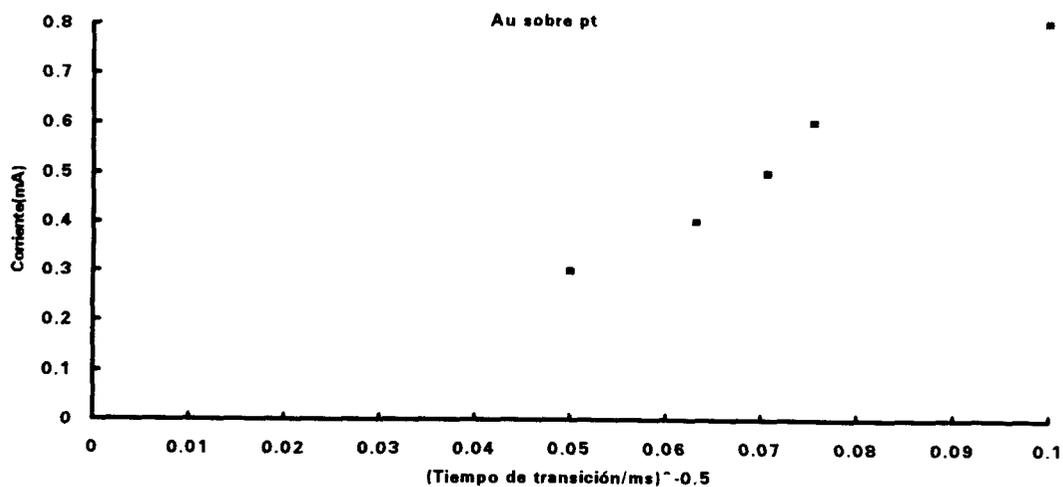


Fig 2.6.2.3b: Variación de  $i$  en función de ( $t_{red}$ ) para la reducción de  $[Au(NH_3)_2]^+$  sobre un electrodo de Pt.

El uso de la técnica por cronopotenciometría de pulso inverso permite diferenciar una especie soluble de una insoluble formada en la interfase, ya que si la especie es soluble, entonces difunde a la solución y la cantidad de especie oxidada es sólo una fracción de la especie reducida, esto es  $t_{ox}/t_{red}$  es igual a 0.33. Si la especie formada en la interfase es insoluble entonces toda la especie reducida es oxidada ya que ahora no difunde a la solución, es decir, se debe de cumplir la relación  $t_{ox}/t_{red} = 1.0$  [2]

En la figura 2.6.2.4 se muestra como la relación  $t_{ox}/t_{red}$  aumenta de valores inferiores a 0.33 hasta este valor, a una corriente fija de 0.4 mA, para la reducción de Au(I) sobre C.V.

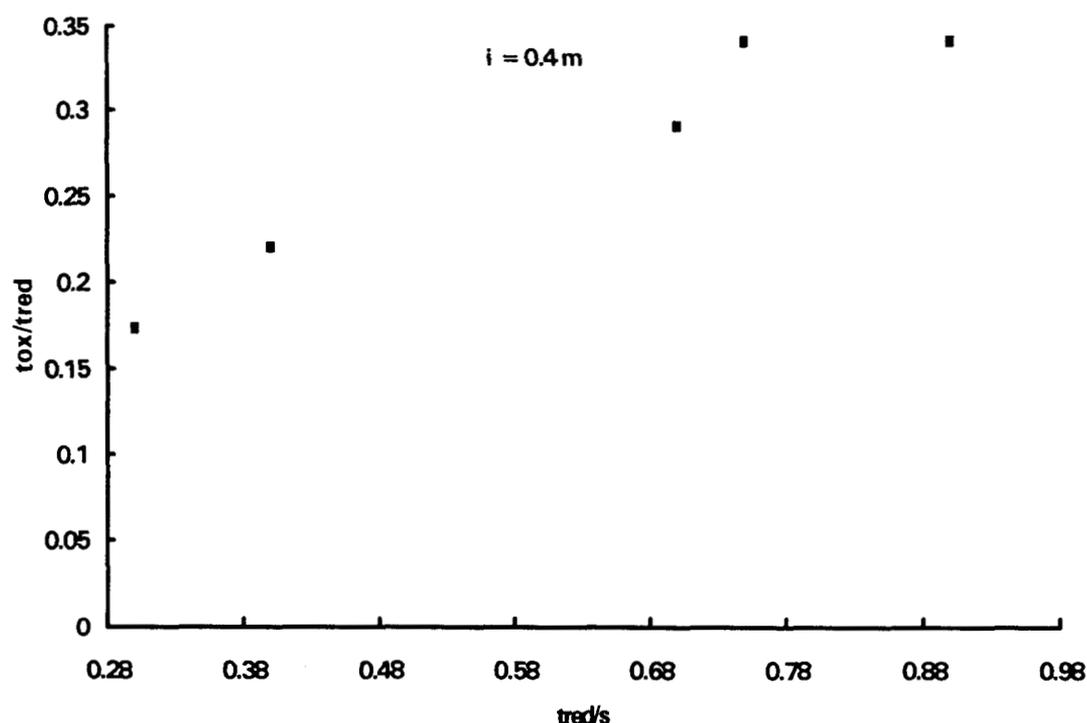


Fig 2.6.2.4: Variación de la relación  $t_{ox}/t_{red}$  en función de  $t_{red}$  constante de 0.4 mA para la reducción de  $[Au(NH_3)_2]^+$  sobre C.V.

A corrientes mayores de 0.6 mA esta relación aumenta hasta valores muy cercanos a 1.0 (fig.2.6.2.5), mostrando de esta manera que a corrientes bajas se forma en la interfase una especie soluble o bien, puede tratarse de una especie insoluble, pero debido a la poca adherencia sobre el electrodo de C.V. se desprende de la superficie del

electrodo. Sin embargo a corrientes altas se tiene la formación de una especie insoluble o bien, más adherente a la superficie del electrodo.

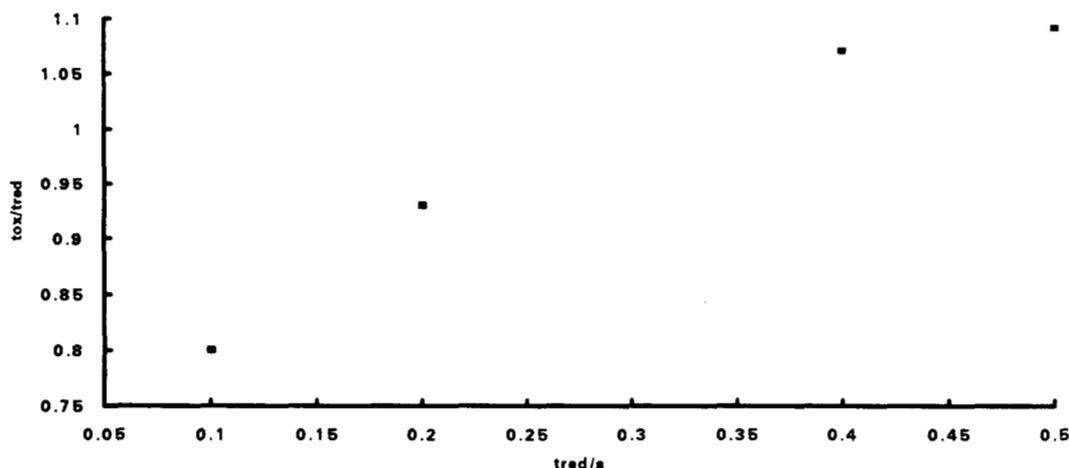


Fig. 2.6.2.5: Variación de  $tox/tred$  para la reducción de  $[Au(NH_3)_2]^+$  sobre un electrodo de C.V.,  $i = 0.7$  mA

Comparando el comportamiento de la relación  $tox/tred$  en función de  $tred$ , para la reducción de Au(I) sobre un electrodo de platino (fig. 2.6.2.6) se observa que la relación es más cercana a la unidad en el electrodo de Pt a las mismas condiciones, mostrando de esta manera que se tiene una mayor adherencia en el electrodo de Pt

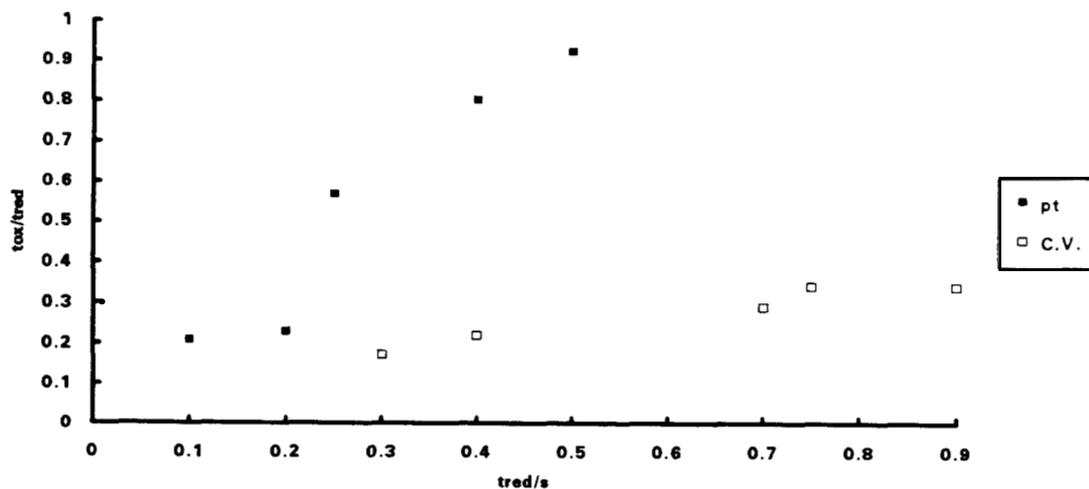


Fig. 2.6.2.6: Variación de  $tox/tred$  para la reducción de Au(I) sobre dos electrodos diferentes: C.V. y Pt,  $i = 0.4$  mA

### **Observaciones:**

El uso de la técnica de cronopotenciometría de pulso inverso ha permitido establecer la naturaleza de las especies formadas en el proceso de reducción, se ha determinado que se forma una especie insoluble tanto en el electrodo de carbón vítreo, como en el electrodo de platino, sin embargo, esta especie es más adherente sobre el electrodo de platino que sobre el electrodo de carbón vítreo. Estos problemas de adherencia no permiten tener una reproducibilidad en el proceso de oxidación de la especie reducida anteriormente.

El uso de esta técnica permite describir el proceso de nucleación, sin embargo no ayuda a diferenciar entre los tipos de nucleación que se presentan y que fueron caracterizados por cronoamperometría. La aplicación del modelo de Milchev implica contar experimentalmente el número de núcleos formados en función del tiempo, debido a esto no es posible aplicar esta teoría sobre los resultados experimentales aquí obtenidos.

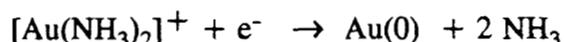
Aunque el estudio de procesos de nucleación por medio de cronopotenciometría es bastante complicado, es necesario profundizar en esta técnica, ya que los procesos industriales de electrodeposición se realizan en la mayoría de los casos en condiciones galvanostáticas, por lo que una mayor comprensión del crecimiento de cristales por medio de esta técnica sería de gran ayuda para el control de la formación de fases.

## II.7 CONCLUSIONES

:

Se utilizan las técnicas de voltamperometría por RDNE y RDE, cronoamperometría y cronopotenciometría para el estudio de la reducción de oro trivalente en una solución 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , sobre electrodos de carbón vítreo, platino y oro.

Del estudio termodinámico de los complejos  $\text{Au(III)-Cl}$  se ha encontrado que a las condiciones de trabajo ( $\text{pNH}_3 = 0$ ,  $\text{pCl} = 0$ ,  $\text{pAu}'' = 2$ ), el  $\text{Au(III)}$  es reducido espontáneamente por el agua y la especie de oro que predomina, es el complejo de oro monovalente  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ , el cual debería de ser reducido a oro metálico siguiendo la siguiente reacción electroquímica:



Sin embargo los resultados obtenidos por voltamperometría RDNE y RDE muestran dos procesos de reducción (picos Ic y Iic). Se ha demostrado que en el pico Ic es donde se lleva a cabo el proceso de nucleación por lo que el estudio se centra en este proceso.

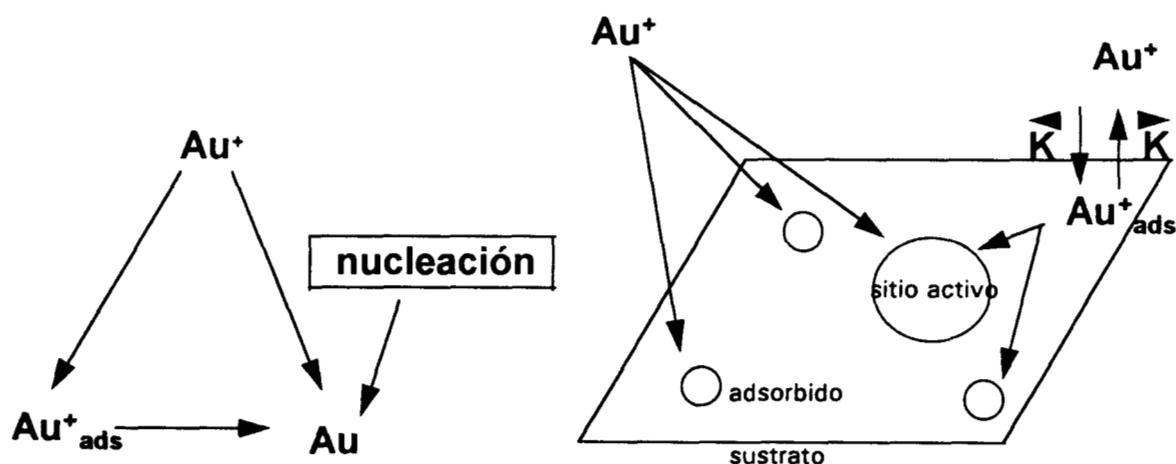
Se ha encontrado que el proceso de reducción de  $\text{Au(I)}$  tiene asociados otros fenómenos aparte de la difusión que le impiden establecer un RDE. Uno de estos fenómenos es la posible presencia del  $\text{Au(OH)}_a$  adsorbido en la superficie del electrodo. La presencia de este hidróxido sobre la superficie del electrodo de oro ha sido comprobada [1] y corresponde a los potenciales donde aparece el pico Ic, cuyo valor es similar al reportado en la literatura para la reducción del complejo  $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$  a  $\text{Au}(0)$  [24]. Por lo que en el pico Ic se tienen dos procesos asociados, la reducción de una especie soluble  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  y una en mucho menor grado  $\text{Au(OH)}_a$ .

El estudio por cronoamperometría muestra como para la reducción de oro sobre C.V. se presenta un proceso en el que se tiene una competencia entre la nucleación y la adsorción, siendo predominante esta última. Para la reducción de oro sobre el electrodo de platino, el proceso de nucleación tiene un comportamiento típico de nucleación hemisférica, ya que presenta los máximos característicos, por lo que puede ser interpretada por la teoría de Scharifker para determinar la variación de la densidad del número de saturación de sitios activos ( $N_s$ ), observándose como a potenciales más

catódicos  $N_s$  disminuye debido al crecimiento de las zonas de exclusión, permitiendo pasar de una nucleación progresiva a una instantánea, variando el potencial.

El uso de la técnica por cronopotenciometría confirma la existencia de una especie adsorbida sobre la superficie del electrodo. En el electrodo de platino la adherencia del oro depositado es mayor; sin embargo, esta técnica no permite diferenciar los diferentes tipos de nucleación.

El esquema que se propone para llevar a cabo la nucleación es el siguiente y fue propuesto por Bosco en sus estudios sobre adsorción-nucleación [14].



Como se puede apreciar se tiene dos contribuciones: Una en la que se tiene a la especie adsorbida y posteriormente es reducida para formar núcleos y una segunda en la que la especie en solución es directamente reducida para formar los núcleos.

Este esquema se ajusta a los resultados obtenidos en el estudio de la reducción de  $Au(I)^{+++}$  sobre los electrodos de C.V. y Pt.

## REFERENCIAS

- 1). **J. S. Gordon and D. C. Jonhson**  
J. Electroanal. Chem., 365 (1994) 267-274
- 2). **A. J. Bard, L. R. Faulkne.**  
Electrochemical Methods, Ed. John Wiley and Sons, New York, USA, 1980
- 3). **S. Fletcher**  
Electrochim. Acta, 28,7 (1983) 917-923
- 4). **M. D. Pritzker**  
J. Electroanal Chem., 243 (1988) 57-80
- 5). **S. Fletcher and C. S. Halliday**  
J. Electroanal. Chem, 159 (1983) 267-285
- 6). **B. R. Scharifker and J. Mostany**  
J. Electroanal. Chem. 177 (1984) 13 - 23
- 7). **W.J. Lorenz, E. Schmidt. G. Staikov and H. Bort.**  
Faraday Symp. Chem. Soc. 12 (1977) 14-24
- 8). **K. Juttner, G. Staikov, W. J. Lorenz**  
J. Electroanal. Chem., 80, (1977) 67 - 80
- 9). **G. Staikov, K. Juttner and W. J. Lorenz**  
Electrochim. Acta 23 (1978) 305 - 313
- 10). **K. Juttner and S. Sergenthaler**  
Electrochim. Acta 23 (1978) 971 - 975
- 11). **R. G. Barradas and . E. Bosco**  
Electrochim. Acta 31 (1986) 949 - 963
- 12). **E. Bosco and S. K. Rangarajan**  
J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 213 - 224
- 13). **E. Bosco and S. K. Rangarajan**  
J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 225 - 241
- 14). **E. Bosco**  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1,77, (1981), 1673-1696

- 15). **B. Bhattacharjee and S. K. Rangarajan**  
J. Electroanal. Chem. 302 (1991) 207 - 218
- 16). **J. Mostany, J. Mozota and B. J. Scharifker**  
J. Electroanal. Chem. 177 (1984) 25 - 37
- 17). **G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. R. Scharifker**  
J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 225 - 239
- 18). **G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. R. Scharifker**  
J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 241 - 254
- 19). **B. R. Scharifker and G. Hills**  
Electrochim. Acta 28 (1983) 879 - 889
- 20). **A. Serruya, J. Mostany and B. R. Scharifker**  
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89(1993) 255 - 261
- 21). **V. Tsakova and A. Milchev**  
J. Electroanal. Chem., 235 (1987) 237-247
- 22). **A. Milchev and M. I. Montenegro**  
J. Electroanal. Chem., 333 (1992) 93-102
- 23). **A. Survila, V. monckevicius and R. Visomirskis**  
Soviet. Electrochem. (1987) 769 - 774
- 24) **L. H. Skibsted and J. Bjerrum**  
Acta Chem. Scan., A 28 (1974) 764 - 770

## ***CAPITULO III***

### ***EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LOS PROCESOS DE NUCLEACIÓN DE Au(I) ´ EN MEDIO AMONIACAL, SOBRE UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO***

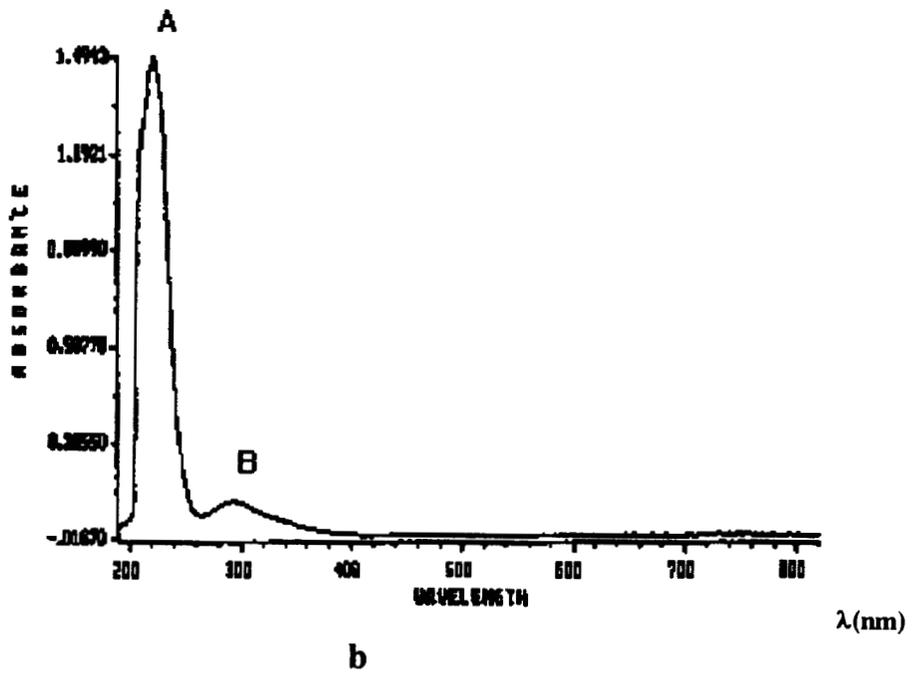
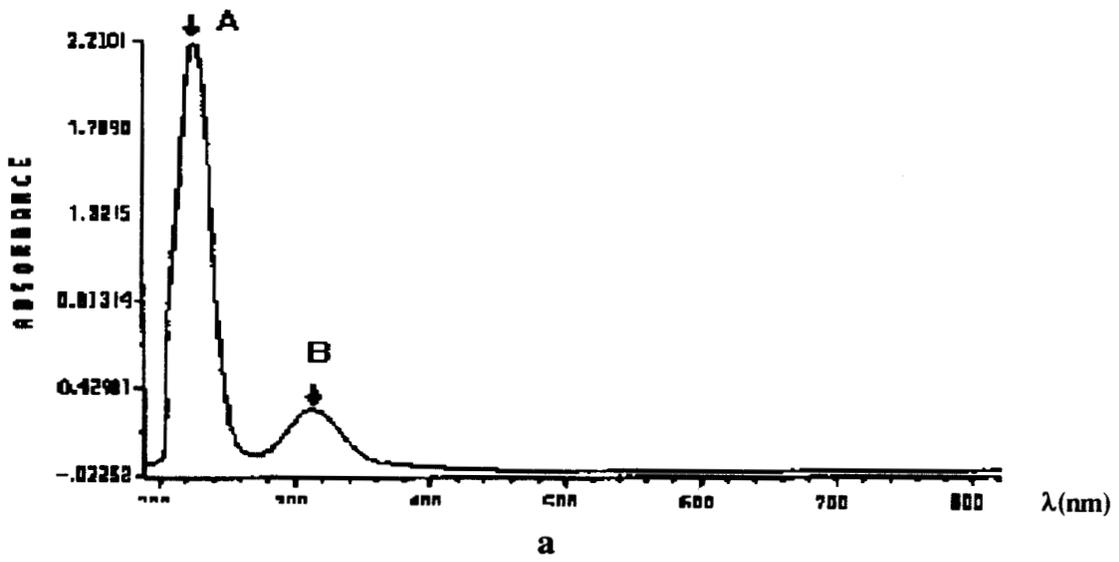
### **III.1 ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO DEL COMPLEJO $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ , EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA**

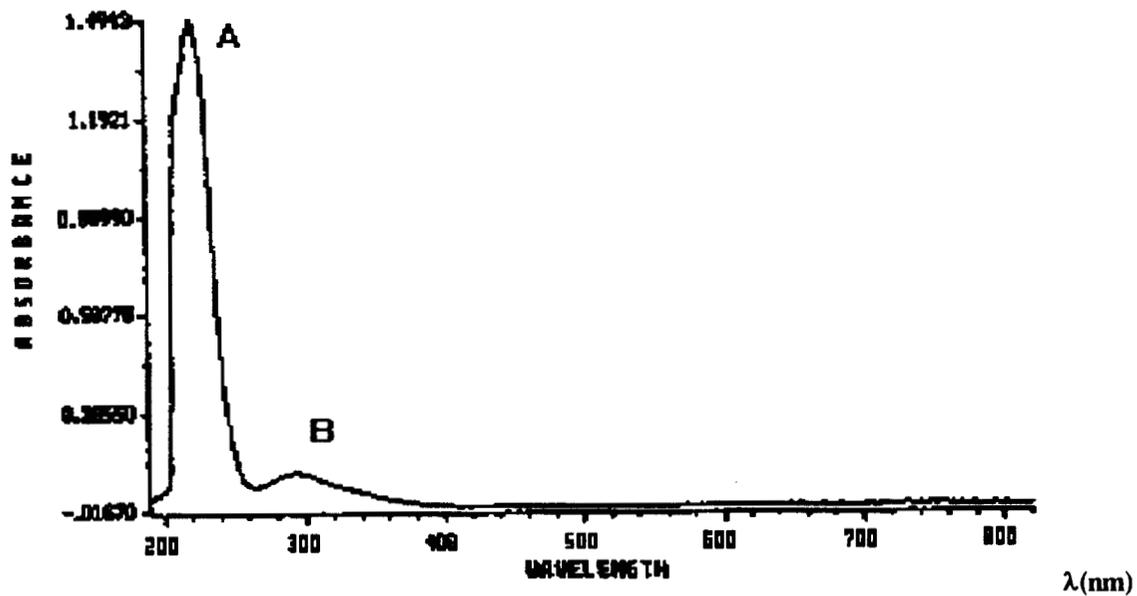
En la sección I.1, se ha demostrado que la especie de oro que predomina termodinámicamente en solución a las condiciones de trabajo es el complejo  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Con el propósito de determinar la estabilidad térmica de este complejo en las condiciones de trabajo, se realiza un estudio por espectrofotometría ultravioleta visible (uv-vis), en el intervalo de longitudes de onda de 190 a 820 nm, a una solución  $10^{-2}$  M de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , a las temperaturas de trabajo (25, 30, 40 y 50 °C)

En la figura 3.1.1 se muestran los espectros obtenidos a las diferentes temperaturas. Se observan dos picos de absorción a diferentes longitudes de onda: pico A y pico B.

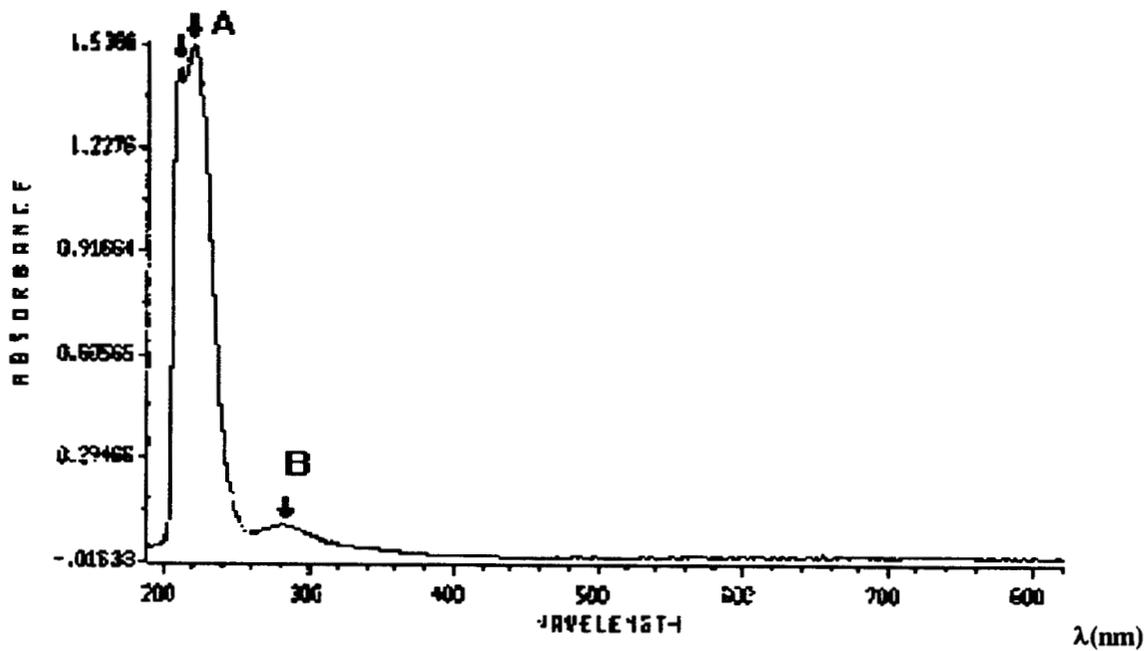
La longitud de onda del pico B se desplaza hipsocrómicamente (de 314 a 284 nm) y disminuye de intensidad conforme aumenta la temperatura. El pico A no cambia su longitud de onda de absorción máxima con la temperatura, disminuyendo su intensidad y conforme aumenta la temperatura aparece un pico adicional, el cual es más evidente a 50 °C ( $\lambda = 210$  nm).

Los picos A y B pueden ser atribuidos al complejo  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ , desafortunadamente no se cuenta con una fuente bibliográfica para corroborarlo, ni tampoco es el objetivo de este trabajo. Sin embargo, lo que se podría proponer es que al aumentar la temperatura se favorece la aparición de otra especie química de Au(I), lo que explicaría la aparición del segundo pico a 210 nm.





c



d

Fig. 3.1.1: Espectros uv-vis para una solución de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  a las siguientes temperaturas a) 25 °C, b) 30 °C, c) 40 °C, y d) 50 °C. Se muestra la aparición de un nuevo pico a 210 nm al incrementar la temperatura.

### **III.2 ESTUDIO POR VOLTAMPEROMETRÍA EN RÉGIMEN DE DIFUSIÓN NO ESTACIONARIO (RDNE)**

Como ya se ha determinado, durante el proceso de nucleación de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre un electrodo de carbón vítreo a 25 °C, se tiene asociado un fenómeno de adsorción. Con el fin de determinar como se ve afectado el fenómeno de adsorción con la temperatura, se realiza un estudio de la nucleación de  $\text{Au(I)}$  sobre un electrodo de C.V. a las temperaturas de 25, 30, 40 y 50 °C, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica RDNE.

Los barridos de potencial para el estudio voltamperométrico se realizaron de 1.2 a -1.2 V/ESC, de acuerdo a los límites de electroactividad del solvente (1M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) (ver sección II para la determinación del límite de electroactividad). Es importante señalar que el barrido de potencial se inicia a potenciales más anódicos que el potencial de corriente nula para evitar la formación de la submonocapa de  $\text{Au}(\text{OH})_a$  [1], sobre la superficie del electrodo y se inicia hacia potenciales anódicos, hasta llegar a 1.2 V con el propósito de oxidar las especies de  $\text{Au}(\text{OH})_a$  adsorbidas sobre la superficie del electrodo.

La figura 3.2.1, muestra un voltamperograma típico para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sobre un electrodo de carbón vítreo, de los obtenidos en el intervalo de temperaturas de 25 a 50 °C. Su comportamiento es similar al estudiado en los capítulos anteriores, se observan dos picos de reducción (picos Ic y Iic) y un pico de oxidación, el cual aparece siempre y aumenta aún cuando el potencial es invertido ( $E_\lambda$ ) a potenciales más anódicos que el pico Iic.

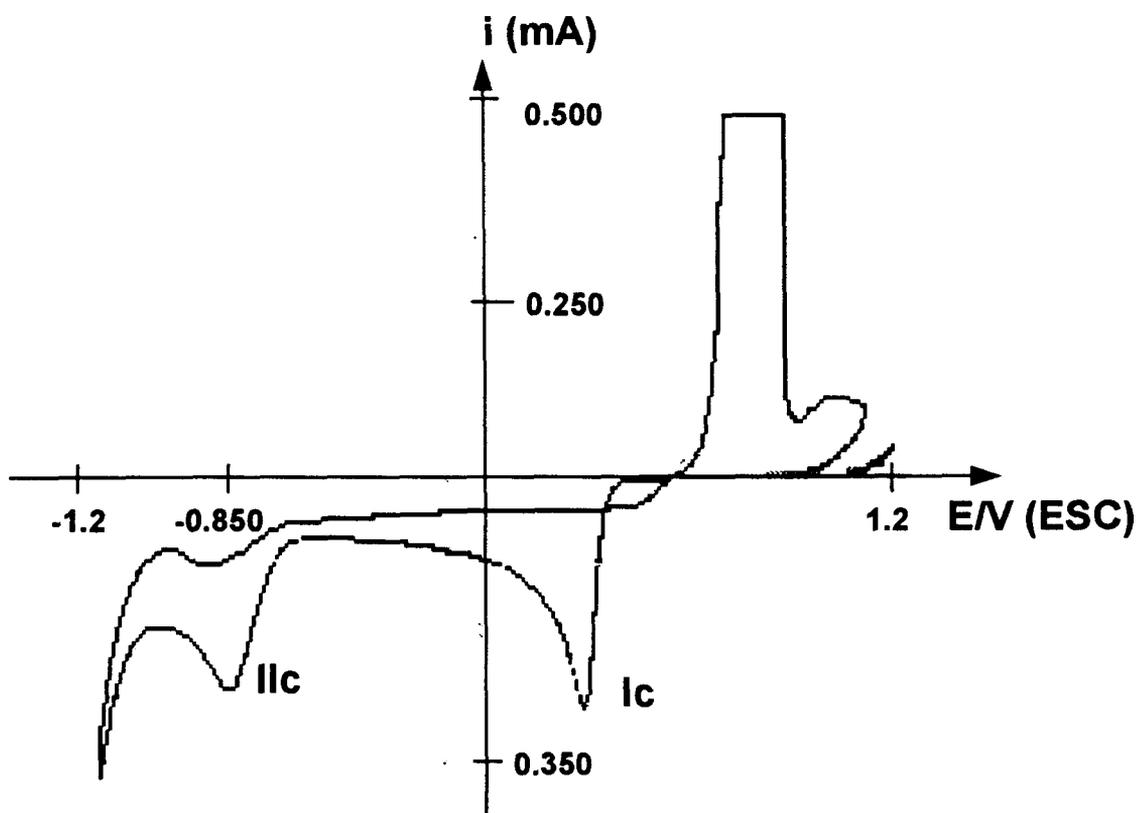
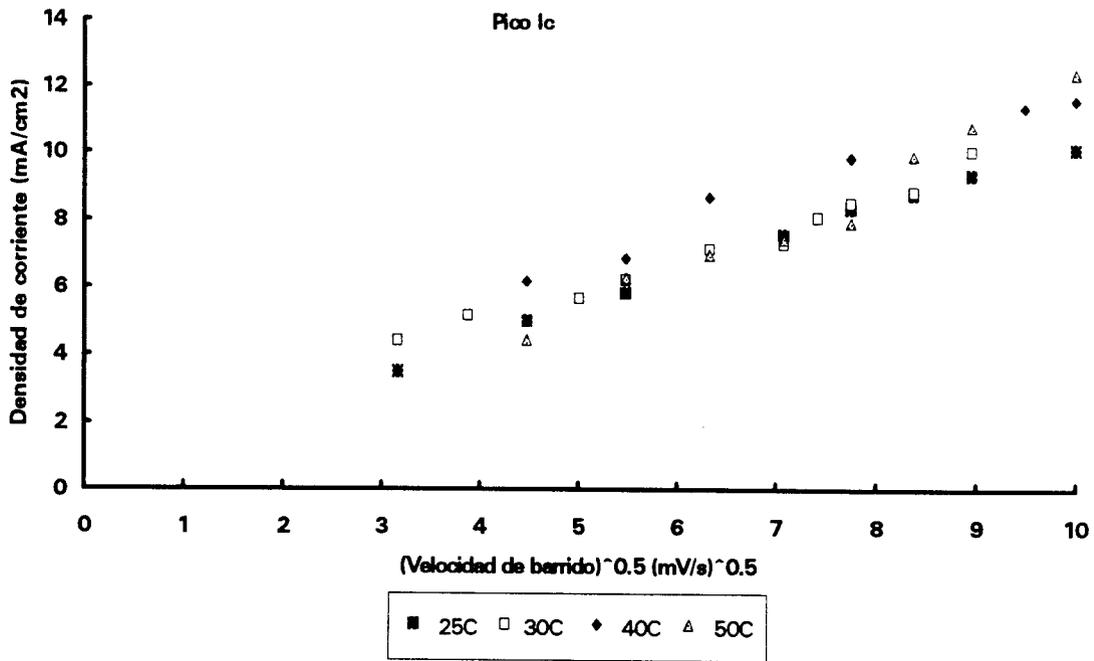
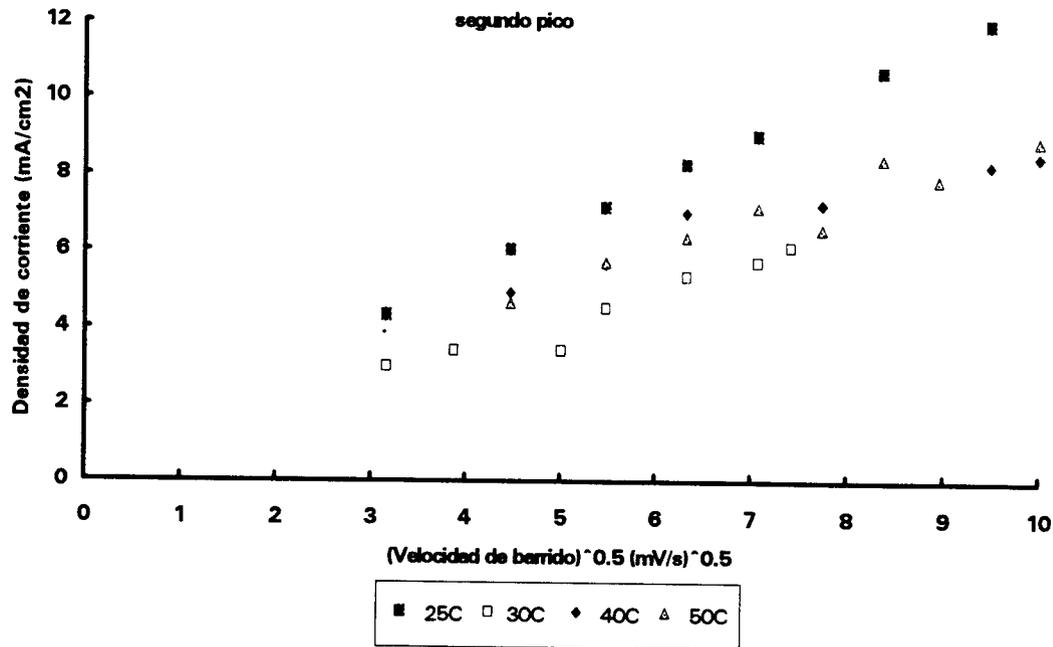


Fig.3.2.1: Voltamperograma típico para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre Carbón Vitreo a  $T = 25, 30, 40$  y  $50$  °C

Un estudio de la variación de la densidad de corriente ( $D_c$ ) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ) para los picos  $I_c$  y  $I_{Ic}$  (a las temperaturas de trabajo) se muestra en la figura 3.2.2a y b respectivamente. Se observa que en el caso del pico  $I_c$  al aumentar la temperatura hasta  $40$  °C la corriente pico se incrementa y a temperaturas mayores disminuye, además presenta un comportamiento lineal en las cuatro temperaturas aplicadas, por lo que el proceso es controlado por difusión [2]. Sin embargo, la ordenada al origen es mayor de cero, por lo que se tiene otro proceso, el cual puede ser un fenómeno de convección o bien es indicativo de nucleación. En la figura 3.2.2b se muestra el comportamiento para el proceso que ocurre en el pico  $I_{Ic}$ ; la densidad de corriente aumenta de  $30$  a  $40$  °C y posteriormente disminuye a  $50$  °C, perdiendo la linealidad observada en el primer pico, también se observa como a la temperatura de  $25$  °C se tiene la máxima densidad de corriente y una linealidad con la velocidad de barrido.



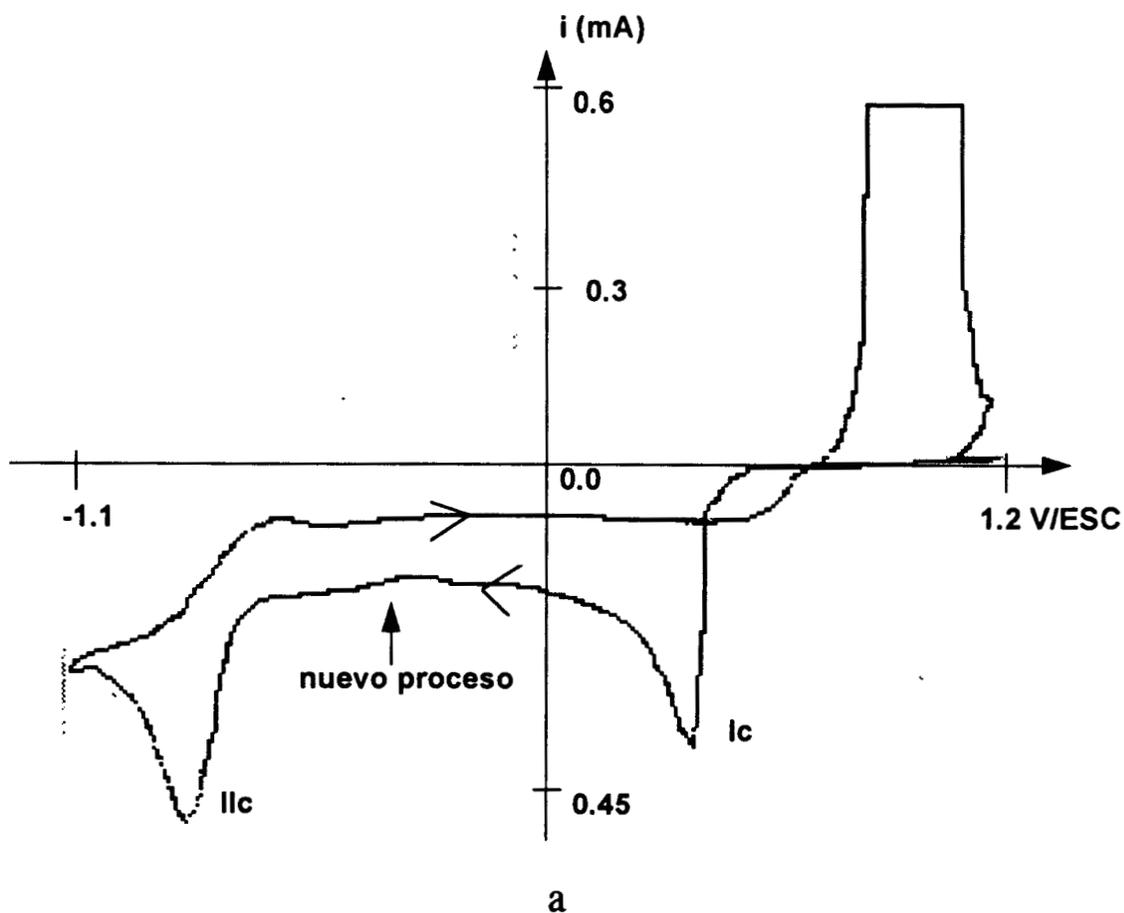
a

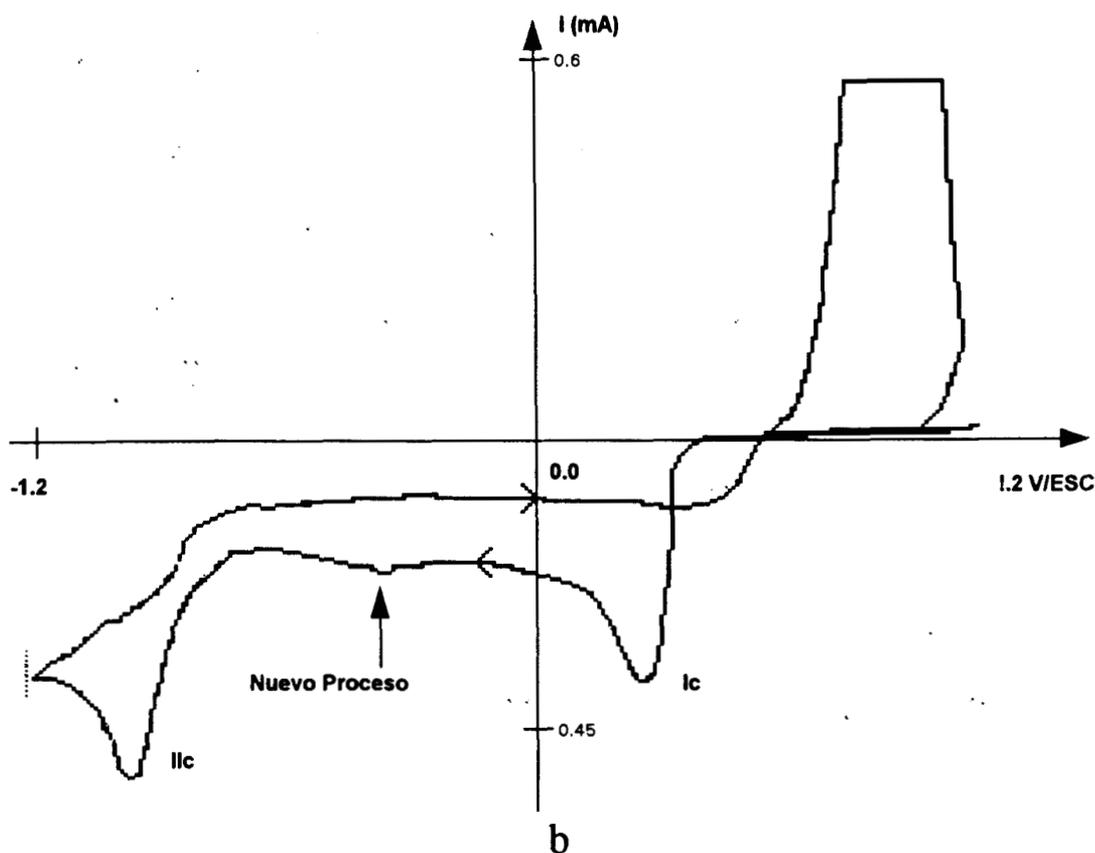


b

Fig: 3.2.2: Variación de  $D_c$  en función de  $v^{1/2}$  para a) Pico Ic, b) pico IIc, a las temperaturas de 25, 30, 40 y 50 °C., para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre C.V.

El hecho de que a temperaturas mayores de 25 °C la densidad de corriente sea menor y la pérdida de linealidad entre la densidad de corriente y la velocidad de barrido en el pico  $I_{lc}$ , puede explicarse de la siguiente manera: al incrementar la temperatura, aparece una deformación (formación de otro pico) en la corriente de reducción en el barrido catódico, a potenciales más anódicos que el pico  $I_{lc}$ , y más catódicos que el pico  $I_c$  figura 3.2.3, De esta manera se tiene un nuevo proceso de reducción, que afecta al proceso del pico  $I_{lc}$ . Estas observaciones vienen a comprobar lo que se había encontrado a partir de los espectros uv-vis; la aparición de una nueva especie a temperaturas de 40 y 50 °C, y que es susceptible de ser reducida. Es importante señalar, que no obstante que la corriente pico de reducción en  $I_{lc}$  disminuye al incrementar la temperatura, se sigue observando una corriente de reducción tanto en el barrido directo como en el inverso (en la zona de potencial comprendido entre los picos  $I_c$  y  $I_{lc}$ ) y aumenta conforme aumenta la temperatura (fig 3.2.3), poniendo de manifiesto que se consume más especie al incrementar la temperatura, ya que el fenómeno de convección lleva más especie de la disolución a la superficie del electrodo.





**Fig: 3.2.3:** Voltamperogramas típicos para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sobre C.V. a las temperaturas de : a) 40 °C, se aprecia la aparición de un nuevo pico de reducción a potenciales más catódicos que el pico  $I_c$ . b) 50 °C se observa más claramente la aparición del nuevo pico de reducción.

De estos resultados se muestra que a pesar de que al incrementar la temperatura, se favorece la aparición de una nueva especie, ésta no afecta de manera importante al proceso de electrodeposición (pico  $I_c$ ). Sin embargo, el segundo pico se encuentra alterado de manera considerable.

Además, el pico  $I_{ic}$  depende directamente del  $\text{Au}(\text{I})^{+++}$  en solución. Como se ha discutido en el capítulo anterior, no es objeto de este trabajo el análisis de este proceso.

Por esta razón, sólo se estudia el proceso de electrocristalización en función de la temperatura.

### III.3 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO DEL CONTROL CINÉTICO DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN

Con el fin de analizar cómo afecta el incremento de temperatura la formación de los primeros núcleos, se realizaron inversiones de potencial antes de llegar al máximo de corriente catódica en el pico  $I_c$ .

En la figura 3.3.1, se presenta el voltamperograma típico obtenido sobre C.V., Se observa como la corriente catódica aumenta rápidamente al formarse los primeros núcleos, al hacer la inversión de potencial, la corriente llega a un máximo, posteriormente la corriente catódica en el barrido inverso es mayor que la correspondiente al barrido directo antes del cruce, lo que origina un sobre-cruce. Al potencial donde ocurre este sobre-cruce se le conoce como potencial de sobre-cruce ( $E_{\text{cruce}}$ ) [3-5], posteriormente aparece el pico de oxidación debido al oro depositado previamente.

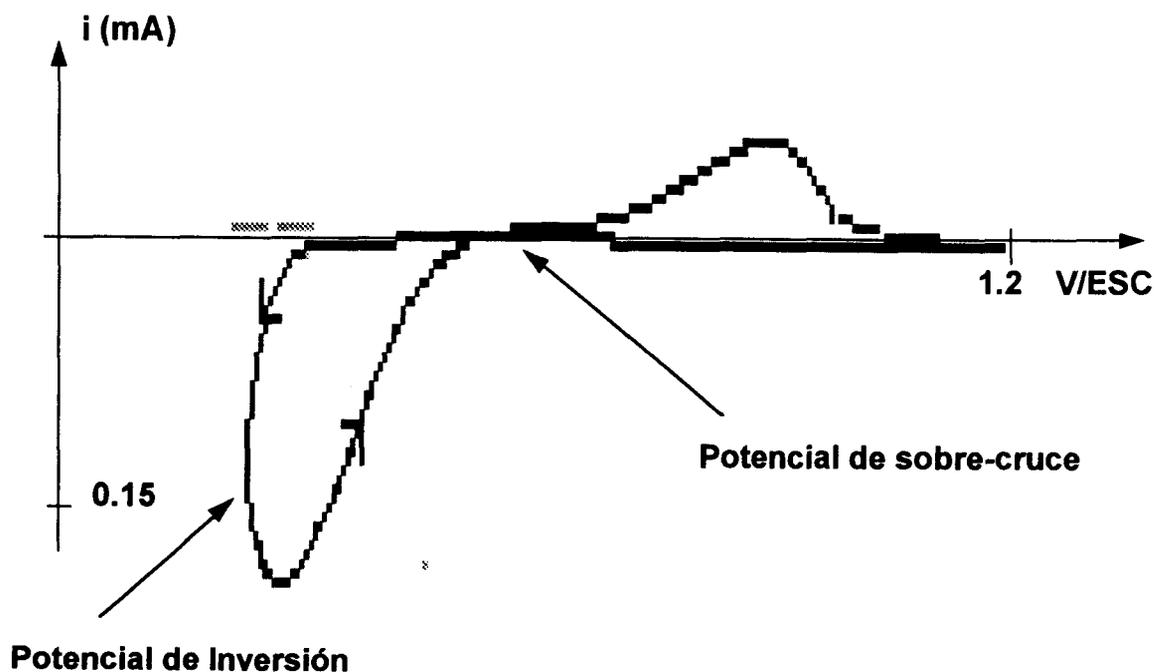


Fig. 3.3.1: Voltamperograma típico mostrando el potencial de inversión y el potencial de sobre-cruce. para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre C.V.

La figura 3.3.2 muestra la variación del potencial de cruce en función del potencial de inversión. Se observa a una temperatura fija, que el potencial de cruce no varía con el potencial de inversión, por lo que el incremento de la temperatura no modifica el tipo de control del mecanismo de crecimiento de núcleos, siendo en los cuatro casos, un crecimiento de control interfacial limitado por la transferencia de electrones [3]. También se observa que a un potencial fijo de inversión, el potencial de sobre-cruce se desplaza hacia potenciales más anódicos al incrementar la temperatura. Por lo que a temperaturas más altas se requiere menos energía para llevar a cabo el proceso de electrodeposición.

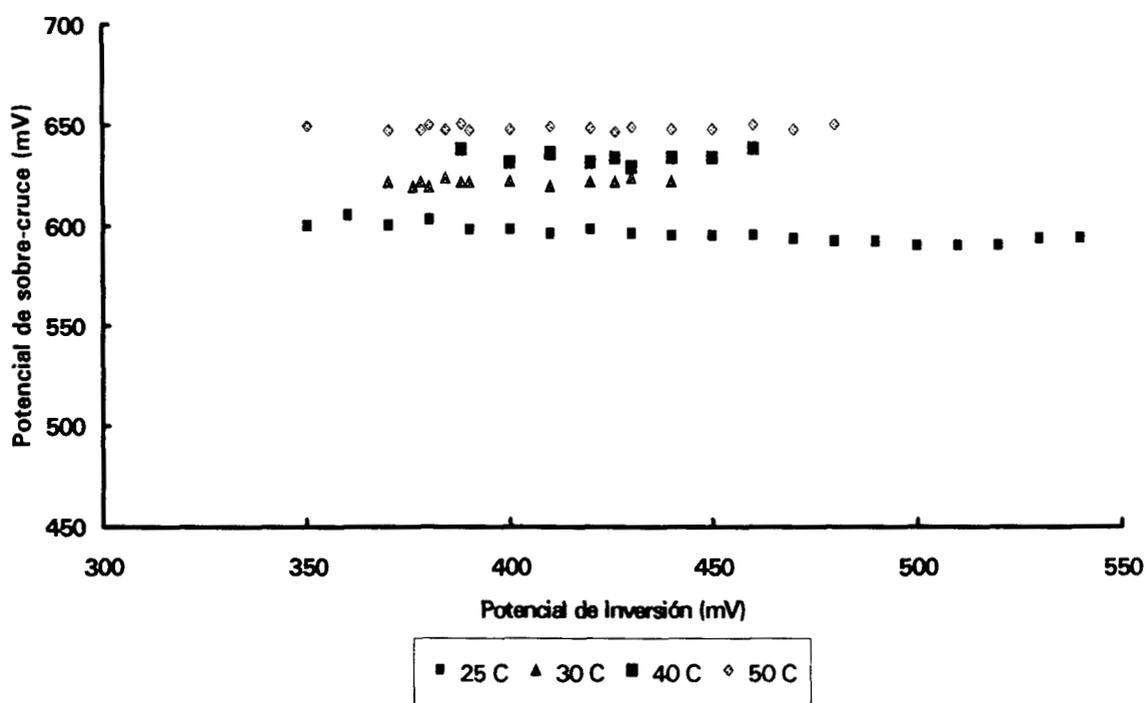


Fig. 3.3.2: Variación del potencial de sobre-cruce ( $E_{\text{cruce}}$ ) en función del potencial de Inversión ( $E_i$ ) para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre C.V. a  $T = 25, 30, 40$  y  $50$  °C

De la teoría de Fletcher, el potencial de sobre-cruce que se presenta entre la corriente de barrido directo e inverso debe corresponder al potencial reversible metal/ion metálico ( $E_{\text{cruce}} = E^{\circ}$ ) [5]. Comparando el potencial de sobre-cruce (600 mV) con el potencial reportado en la literatura (588 mV) [6] y con el calculado por medio del DEP (574 mV) se tiene que en el caso de 25 °C, se cumple esta relación. A temperaturas mayores, es necesario hacer la corrección por temperatura; sin embargo, no se

encontraron reportados en la literatura los datos termodinámicos que permitan hacer esta corrección.

Sin embargo, los valores de  $E_{\text{cruce}}$ , podrían así mismo, representar los  $E'$  experimentales, del sistema  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Au}(0)$  en las otras temperaturas.

### Observaciones:

Por medio de voltamperometría en RDNE se ha determinado como la densidad de corriente pico  $I_c$  ( $D_{pc}$ ) aumenta en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ), al incrementar la temperatura hasta 40 °C y posteriormente disminuye. Se presenta un factor de correlación de 0.99 en la grafica  $D_c$  vs  $V^{1/2}$  en los casos de 30, 40 y 50 °C, y de 0.999 a 25 °C. Por lo que el proceso es controlado por difusión. Sin embargo, en los cuatro casos considerados la ordenada al origen es mayor de cero y se encuentra en el intervalo de 2 a 3.5 mA/cm<sup>2</sup>, siendo mayor conforme se incrementa la temperatura, mostrando de esta manera el efecto de convección debido al incremento de temperatura y además los efectos de adsorción de especies sobre la superficie del electrodo, así mismo una ordenada al origen mayor de cero es indicativo de procesos de electrocristalización.

Utilizando espectrofotometría uv-vis se ha mostrado que al incrementar la temperatura se favorece la aparición de una nueva especie, esta especie es susceptible de ser reducida en el intervalo de potenciales de trabajo, ya que es detectada en la técnica de voltamperometría, por la aparición de un nuevo pico de reducción conforme se incrementa la temperatura, esta nueva especie formada afecta el proceso de reducción del pico  $I_{lc}$ , ya que la densidad de corriente pico en  $I_{lc}$  ( $D_c$ ) disminuye al aumentar la temperatura, además de provocar que se pierda la linealidad en la grafica  $D_c$  vs  $v^{1/2}$  (se tiene un factor de correlación de 0.98), excepto en el caso de 25 °C donde se tiene un factor de correlación de 0.999, debido a que en este caso no se tiene la formación de la nueva especie antes mencionada.

En los cuatro casos se cumple la teoría de Fletcher. Por lo que el proceso que controla la formación de los núcleos es un proceso de control interfacial limitado por la transferencia de electrones. Además se presenta un desplazamiento del potencial de

sobre-cruce hacia potenciales más anódicos al incrementar la temperatura, debido a que se requiere menos energía para llevar a cabo el proceso de electrodeposición.

### III.4 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO DEL ELECTRODEPÓSITO DE $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ SOBRE C.V. EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

#### III.4.1 Generalidades

Se utilizó la técnica de cronoamperometría para estudiar el efecto que tiene la temperatura en la electrocristalización de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ , sobre un electrodo de C.V. en una solución 1M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Esta técnica permite distinguir (utilizando los modelos existentes de nucleación) el tipo de nucleación que se está llevando a cabo a cada una de las temperaturas aplicadas.

Se eligen pulsos de potencial dentro del intervalo de potenciales comprendido entre los picos  $I_c$  y  $I_{lc}$  del voltamperograma típico mostrado en la figura 3.4.1. Estos potenciales corresponden a una zona del voltamperograma donde se tiene un proceso de reducción limitado por difusión, por lo que los modelos de nucleación [7-17] pueden aplicarse.

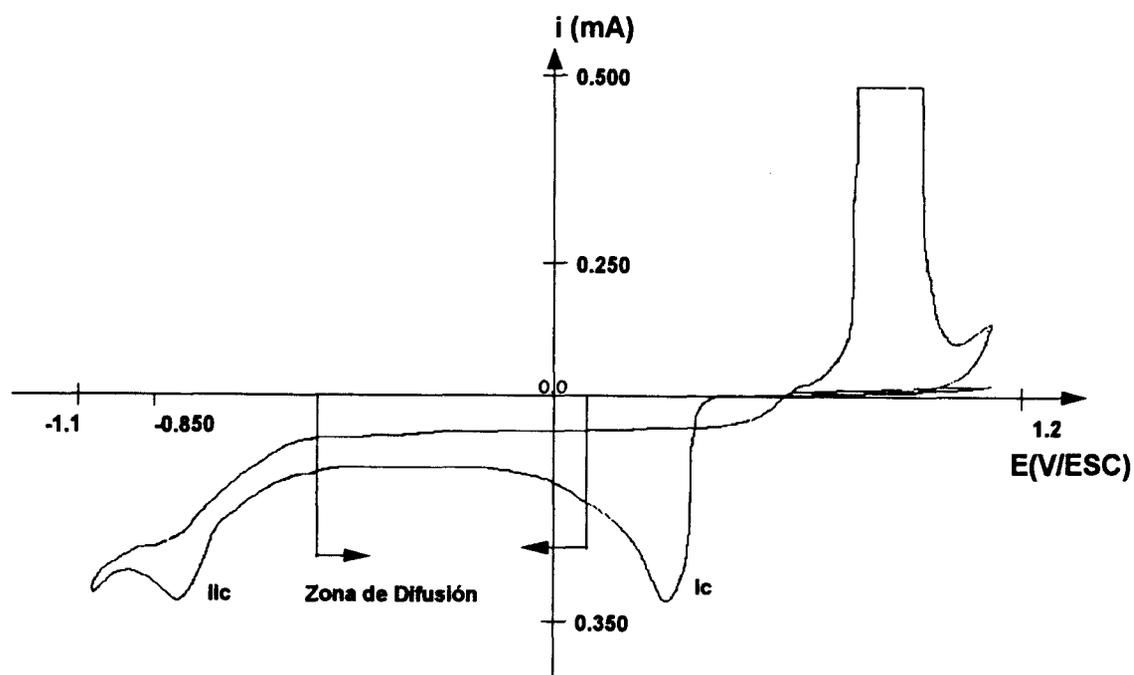


Fig. 3.4.1: Voltamperograma típico de reducción para  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sobre C.V. mostrando la zona de potencial de trabajo

En la figura 3.4.2, se muestran algunos de los cronoamperogramas típicos obtenidos a las cuatro temperaturas de trabajo. Se observan dos tipos de comportamiento.

A 25 °C, se presenta un descenso brusco de la corriente, seguido por un hombro y posteriormente nuevamente decae como un proceso controlado por la difusión. Este comportamiento es característico de procesos en los que se tienen dos procesos asociados, que son: nucleación y adsorción.

A temperaturas mayores de 25 °C, la corriente desciende inicialmente y posteriormente aumenta hasta llegar a un máximo, el cual es característico de los procesos de nucleación hemiesférica controlada por difusión, posteriormente disminuye como un proceso controlado por difusión.

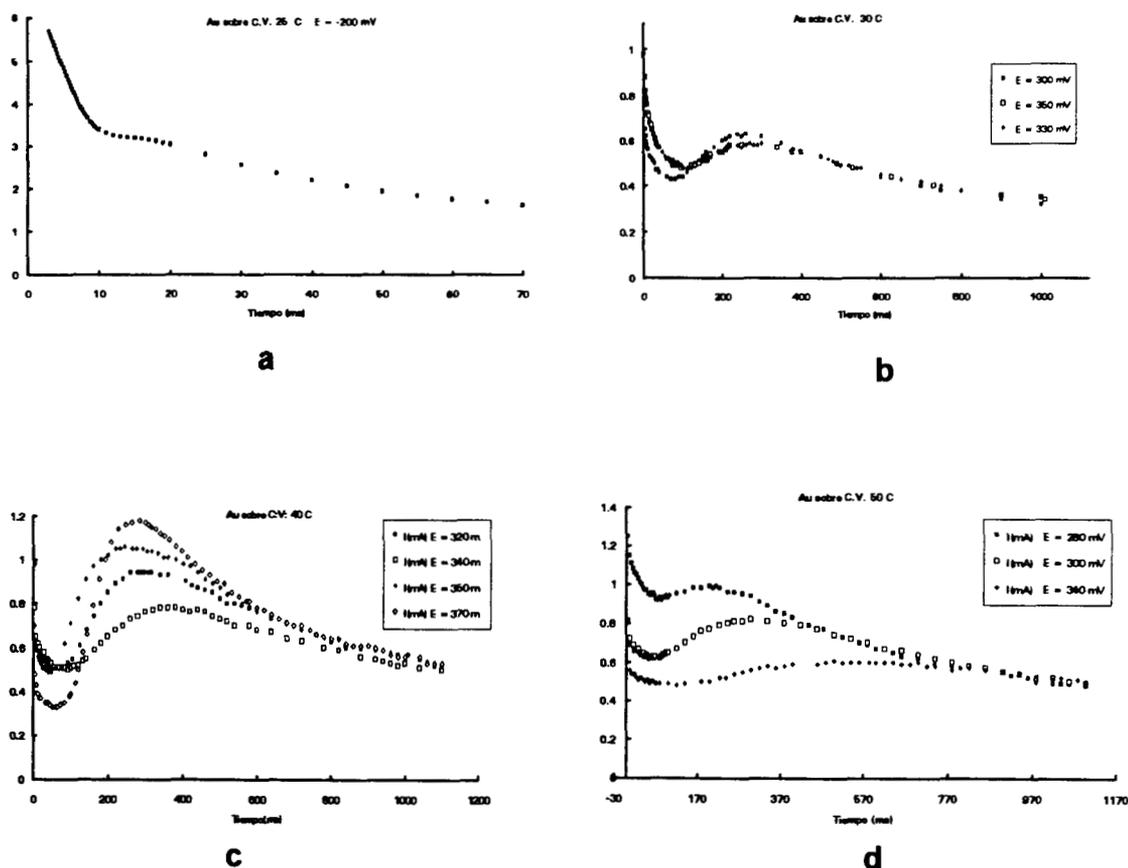


Fig. 3.4.2: Cronoamperogramas típicos para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  a diferentes temperaturas: a) 25 °C, b) 30 °C, c) 40 °C, d) 50 °C. Los potenciales impuestos al electrodo, para los cuales se obtienen los cronoamperogramas, están indicados en cada figura.

### III.4.2 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO PARA LA REDUCCIÓN DE $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ SOBRE CARBÓN VÍTREO A 25 °C.

En la figura 3.4.2.1 se muestra un cronoamperograma típico para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre un electrodo de carbón vítreo en una solución 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , en el intervalo de potenciales de -230 a -150 mV/ESC a 25 °C. Inicialmente se observa un descenso de la corriente como si se tratase de un proceso controlado por difusión; posteriormente, entre 10 y 20 ms permanece prácticamente constante dando origen a lo que se conoce como hombro, el hecho de que la corriente no varíe en este intervalo de tiempo, puede explicarse considerando que en ese momento se está consumiendo especie que se encuentra sobre la superficie del electrodo, por lo que no depende de la difusión. A tiempos mayores de 20 ms nuevamente presenta un comportamiento de proceso controlado por difusión, ya que la especie que se encontraba sobre la superficie del electrodo ha sido consumida, por lo que ahora es reducida la especie que se encuentra en la disolución, originando que la capa de difusión se incremente con el tiempo.

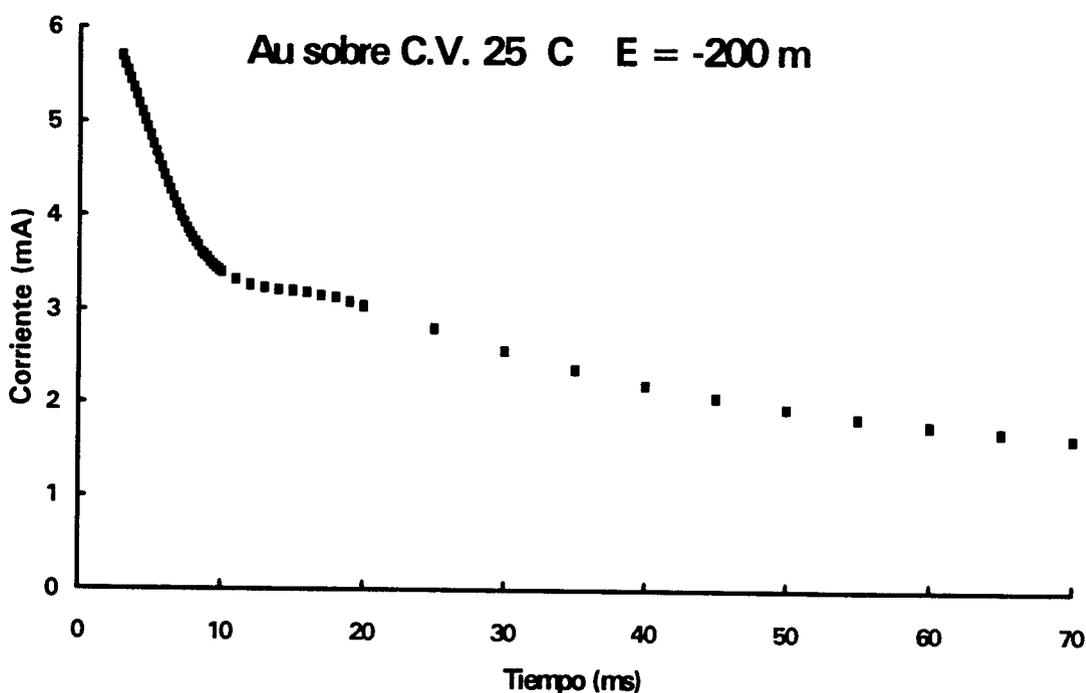


Fig. 3.4.2.1: Cronoamperograma típico para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre un electrodo de C. V. a 25 °C, en el intervalo de potenciales de -200 a -250 mV

El comportamiento experimentalmente observado es descrito por E. Bosco [7-11] y W.J. Lorenz [12-15] como un proceso en el que la activación de núcleos y su crecimiento se lleva a cabo a través de dos pasos concertados; una incorporación directa, vía descarga del ion metálico sobre un sitio disponible, así como por un paso de adsorción-desorción acompañado con un crecimiento de fases. Este último proceso interfiere en el proceso de crecimiento, ya que bloquea algunos sitios activos y por lo tanto se ve reducido el número de sitios disponibles para el crecimiento.

La ecuación que propone Bosco et al. para describir este comportamiento es la siguiente [11]:

1) *Nucleación Instantánea*

$$I = (1 - S - X)2D_1T + fQ(1 - S) - fX \quad (1)$$

2) *Nucleación Progresiva*

$$I = (1 - S - X)3D_2T^2 + fQ_1(1 - S) - fX \quad (2)$$

Donde:

$$I = \left( \frac{i}{q_{ml}\mu} \right), \quad D_1 = \frac{\beta_1}{\mu^2}, \quad D_2 = \frac{\beta_2}{\mu^3}, \quad f = \left( \frac{q_{ma}}{q_{ml}} \right), \quad Q = \frac{\overrightarrow{K}}{\mu}$$

$$\mu = \bar{K} + \bar{K}$$

$$\beta_1 = \lambda_0 N_0 K_L^2$$

$$\beta_2 = (\lambda_0 N_0 A K_L^2) / 3$$

$K_L$ : Es la velocidad radial del crecimiento de la fase ordenada.

$\lambda_0$ : Es la constante de proporcionalidad relacionada a la densidad de empaquetamiento y factores geométricos

A: Es un parámetro que depende del potencial y es constante en condiciones potencioestáticas

$N_0$ : Es el número de sitios activos

$D_1$ ,  $D_2$  son los coeficientes de nucleación instantánea y progresiva respectivamente,  $f$  es la cantidad de carga transferida, asociada con los procesos de nucleación y adsorción,  $Q$  es una constante de adsorción,  $S$  es la fracción de área cubierta por el crecimiento de fases,  $X$  la fracción de área cubierta por adsorción de especies sobre la superficie del electrodo.  $q_{ml}$  es la cantidad de carga por incorporación directa y  $q_{ma}$  la cantidad de carga por adsorción.

Las ecuaciones 1 y 2 pueden ser resueltas numéricamente utilizando el método de Runge-Kutta [11]; sin embargo, aquí no se considera la solución de este sistema de ecuaciones ya que no es el propósito de este trabajo. W. J. Lorenz describe el mismo comportamiento observado utilizando isothermas de adsorción. [12-15]

### ***III.4.3 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO A 30, 40 Y 50 °C PARA LA REDUCCIÓN DE $[Au(NH_3)_2]^+$ SOBRE CARBÓN VÍTREO.***

#### **III.4.3.1 Características Generales**

En la figura 3.4.3.1 se muestra un cronoamperograma típico a temperaturas mayores de 25 °C, se observa que inicialmente la corriente disminuye como si fuese un proceso controlado por difusión, posteriormente hay un aumento de corriente debido a la formación de los núcleos hemiesféricos sobre la superficie del electrodo. Nótese en la figura 3.4.3.1, como al formarse los primeros núcleos se tiene una mayor contribución de difusión por la forma hemiesférica de los núcleos, por lo que la cantidad de especie reducida también aumenta; este proceso continúa hasta llegar a un máximo, donde los campos de difusión se colapsan. Posteriormente la corriente disminuye, ya que ahora el proceso está controlado por la reducción de especie que difunde de la solución a la superficie de la nueva fase formada.

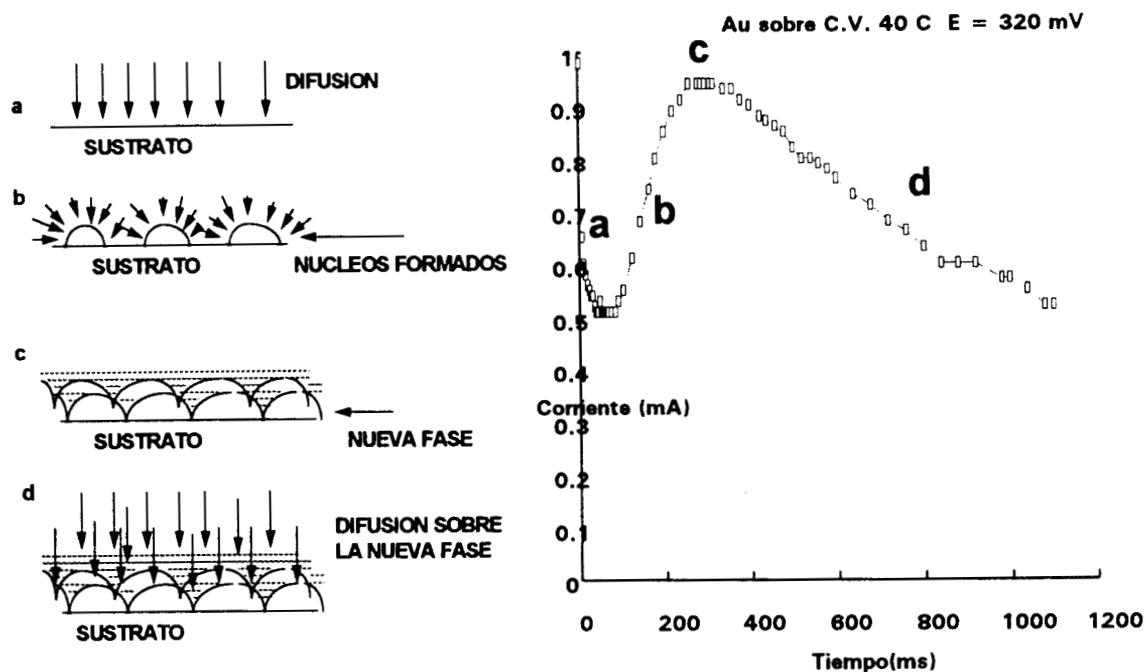


Fig. 3.4.3.1: Esquema que muestra de manera figurativa. los procesos que ocurren en cada una de las secciones de un cronoamperograma típico de un proceso de nucleación hemisférica, controlado por difusión.

### III.4.3.2 Modelos teóricos para nucleación hemisférica

Para estudiar el tipo de nucleación que se presenta a temperaturas mayores de 25°C, se recurre al modelo propuesto por B. R. Scharifker et al. [16-21] para nucleación del tipo hemisférico en tres dimensiones (3D), ya que las curvas cronoamperométricas presentan los máximos característicos de nucleación 3D. El modelo propuesto por Scharifker permite determinar algunos parámetros importantes de la nucleación, como son: la densidad de número de sitios activos ( $N_0$ ) sobre la superficie del electrodo. Esta cantidad está relacionada con la velocidad de nucleación en estado estacionario por medio de la ecuación: ( $I_{st} = N_0 A$ ), siendo  $A$  una constante de la velocidad de nucleación. También  $N_0$  está relacionada con el número máximo ( $N_s$ ) de núcleos que pueden ser formados sobre el sustrato a las condiciones experimentales dadas. Sin embargo  $N_0$  y  $N_s$  rara vez coinciden debido a que existen zonas que bloquean el crecimiento de núcleos

alrededor de los clusters estables, estas zonas se conocen como zonas de exclusión [22]. Los sitios activos que se encuentran en estas zonas de exclusión no son disponibles para la formación de núcleos, por lo que generalmente  $N_s$  es menor que  $N_0$ .

El modelo propuesto por B. R. Scharifker para crecimiento de núcleos hemiesféricos controlados por difusión es el siguiente [16].

$$I = \left(\frac{a}{t}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \exp\left[-bt + \left(\frac{b}{a}\right)(1 - e^{-bt})\right] \right\} \quad (3)$$

Donde:

$$b = N_0 \pi D \left(\frac{8\pi C M}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$a = z F C \left(\frac{D}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$z$  es la valencia del ion depositado,  $F$  ( $C \text{ mol}^{-1}$ ) la constante de Faraday,  $C$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) es la concentración del ion metálico en la solución,  $\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) es la densidad del metal y  $M$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ) su masa molar.

Este método tiene la ventaja de que su aplicación se basa en el punto máximo del cronoamperograma ( $i_{\max}$ ,  $t_{\max}$ ). Derivando la ecuación (1) e igualando a cero se tiene:

Para la corriente máxima:

$$I_m = \left(\frac{a}{t_m}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \exp\left[-x + \alpha\left(1 - e^{-\frac{x}{\alpha}}\right)\right] \right\} \quad (6)$$

Si se conocen  $I_m$  y  $t_m$  de los resultados experimentales,  $x$  y  $\alpha$  pueden obtenerse simultáneamente resolviendo el sistema de ecuaciones no lineal siguiente:

$$\ln\left(1 - \frac{I_m t_m^{\frac{1}{2}}}{a}\right) + X - \alpha\left(1 - e^{-\frac{x}{\alpha}}\right) = 0 \quad (7)$$

$$\ln\left[\left(1 - 2X\left(1 - e^{-\frac{x}{\alpha}}\right)\right)\right] - X + \alpha\left(1 - e^{-\frac{x}{\alpha}}\right) = 0 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} x &= bt_m \\ \alpha &= \frac{b}{A} \end{aligned} \quad (9)$$

A partir de las ecuaciones anteriores se pueden determinar  $N_0$  y  $A$  simultáneamente

Las ecuaciones 7 y 8 forman un sistema de ecuaciones no lineal. Una de las ventajas de este método, es que a partir del punto máximo ( $I_m$ ,  $t_m$ ) se puede determinar  $N_0$  y  $A$ , si el coeficiente de difusión ( $D$ ) es conocido.

Una manera de establecer el tipo de nucleación que se está llevando a cabo, es hacer una comparación de los resultados experimentales con los predichos teóricamente para nucleación instantánea y progresiva. Esta comparación se hace por medio de la ecuación adimensional siguiente [20]:

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{t_m \left\{1 - \exp\left[\frac{-xt}{t_m} + \alpha\left(1 - e^{-\frac{-xt}{t_m}}\right)\right]\right\}^2}{t \left\{1 - \exp\left[-x + \alpha\left(1 - e^{-\frac{-x}{\alpha}}\right)\right]\right\}^2} \quad (10)$$

Resolviendo para  $x$  y  $\alpha$  en los casos límite, se obtiene:

1). *Nucleación Progresiva*

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \left(1 - \exp\left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right)\right)^2 \quad (11)$$

II). *Nucleación Instantánea*

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \left(1 - \exp\left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right)\right)^2 \quad (12)$$

Los valores de  $NoA$  y  $Ns$  pueden ser determinados por las siguientes ecuaciones:

I). *Nucleación Progresiva:*

$$ANo = \frac{4.6733}{t_{\max}^2 \pi k' D}, \quad Ns = \left(\frac{AN_{\infty}}{2k'D}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

II). *Nucleación Instantánea*

$$Ns = \frac{1.2564}{t_{\max} \pi k D}, \quad (14)$$

Donde:

$$k = \left(\frac{8\pi c M}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \quad k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi c M}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Los otros símbolos corresponden a parámetros ya definidos anteriormente

Es importante señalar que una condición necesaria para que el modelo se aplique, es que deben de cumplirse las igualdades siguientes:

I). *Nucleación Progresiva*

$$i_{\max}^2 t_{\max} = 0.2598(zFC)^2 D \quad (16)$$

II). *Nucleación Instantánea*

$$i_{\max}^2 t_{\max} = 0.1629(zFC)^2 D \quad (17)$$

Estas relaciones deben ser constantes a cualquier potencial aplicado.

### ***III.4.3.3 Análisis de Resultados***

#### ***III.4.3.3a Determinación del coeficiente de Difusión por cronoamperometría en RDE, a las temperaturas de trabajo.***

De la sección anterior (III.4.3.2), se destaca la importancia que tiene el valor del coeficiente de difusión de la especie que se electroreduce, tanto en la mayoría de los experimentos que permiten establecer cálculos del modelo de nucleación 3D, como en el cálculo de los parámetros asociados a ella.

Por esta razón es importante llevar a cabo una determinación experimental confiable y lo más cercana posible a la realidad. El cálculo de coeficientes de difusión de especies electroactivas que forman en la interfase una especie insoluble durante el proceso de electrodeposición es una tarea ardua. La formación de una nueva fase en la interfase, ocasiona distorsiones en el campo difusional, así como modificaciones de la superficie, que afectan en la determinación del valor del coeficiente de difusión.

En los casos aquí analizados se podría calcular el coeficiente de difusión a partir de los datos cronoamperométricos, particularmente en la parte de corriente descendente, al final de la cronoamperometría. Sin embargo, los valores de coeficiente de difusión así obtenidos tienen magnitudes muy grandes (del orden de  $10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Esto se debe a que la formación de los núcleos en la superficie, no tienen cubierta totalmente la superficie del C.V., y se presenta efectos de convección importantes y de aumento de superficie.

La determinación de curvas I-E en régimen de difusión estacionario, tampoco proporciona valores correctos del coeficiente de difusión; ya que generalmente estos casos se obtienen a barridos de potencial del orden de 5 a 10 mV/s en un intervalo de potencial grande. Esto significa un depósito considerable del metal, llegando a tener variaciones importantes de la concentración del ion en la solución (sobre todo en disoluciones en donde la concentración de la especie a depositar sea  $\leq 10^{-2} \text{ M}$ ), o depósitos dendríticos que afectan considerablemente la determinación.

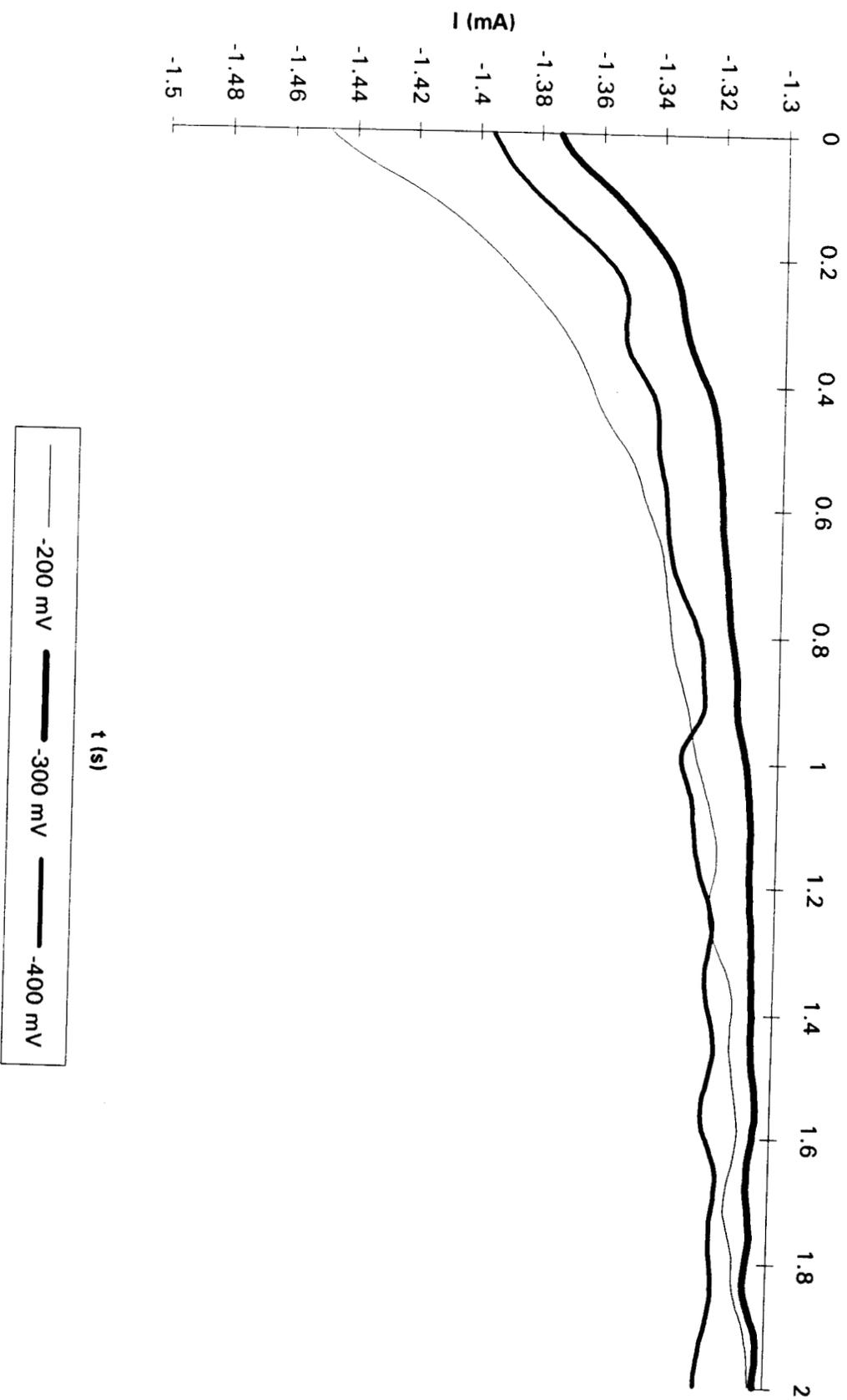
De acuerdo con lo anterior, se llevó a cabo la determinación del coeficiente de difusión por cronoamperometría en RDE.

Se realizaron experimentos a condiciones potencioestáticas, en régimen de difusión estacionario (RDE), a las temperaturas de trabajo (25, 30, 40 y 50 °C). Los potenciales aplicados corresponden al intervalo de potencial (-250 a -400 mV/ESC).

La figura 3.4.3.3.1 muestra cronoamperogramas obtenidos a diferentes potenciales impuestos y a una misma velocidad de rotación del electrodo.

En los cronoamperogramas obtenidos aparece invariablemente un aumento de corriente durante el tiempo en el que la capa de difusión se colapsa a la capa de convección fijada, tiempo después del cual se obtiene una corriente independiente del tiempo, característico de RDE. El hecho de que a los tres potenciales se obtenga la misma corriente de estado estacionario, indica que efectivamente corresponde a una zona limitada por difusión. Una vez establecido el que se encuentre en RDE, se trazan diferentes cronoamperogramas a un potencial de 400 mV/ESC, para diferentes velocidades de rotación, comprendidas en el intervalo de 1000 a 4500 rpm.

Fig. 3.4.3.3.1  
Cronoamperometrías obtenidas con diferentes pulsos de potencial. T = 25 °C ; w = 2000 rpm



Esto se lleva a cabo a las diferentes temperaturas de este trabajo. En todos los casos, las corrientes de estado estacionario experimentales siguen una magnífica relación lineal con  $\omega^{1/2}$  ( $\omega$  es la velocidad de rotación).

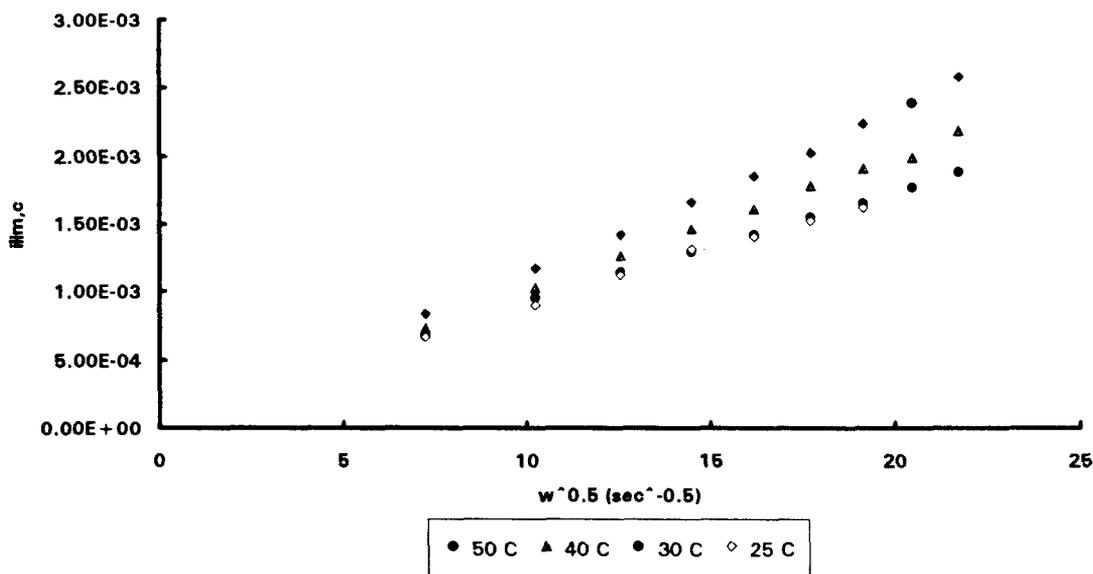


Fig 3.4.3.2: Variación de la corriente límite ( $i_{l,c}$ ) en función de la velocidad de rotación ( $\omega^{0.5}$ ) en la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  sobre C.V.

Considerando la ecuación de Levich [2]:

$$I_{l,c} = 0.620nFA\nu^{-\frac{1}{6}}CD_0^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

donde  $F(C)$  es la constante de Faraday,  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) el área del electrodo,  $C$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) la concentración,  $\nu$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) es la viscosidad cinemática y  $\omega$  ( $2\pi f$ ) ( $\text{s}^{-1}$ ) la velocidad angular del disco.

Se grafica la relación  $i_{l,c}$  vs  $\omega^{1/2}$  experimental. A partir de la pendiente experimental (considerando  $\omega = 2\pi f$ ), a las diferentes temperaturas y con la ecuación 18, se calculan los coeficientes de difusión ( $D_0$ ) de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en la disolución 1M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas.

En todos los casos se considera la misma viscosidad cinemática (0.010037 cm<sup>2</sup>/s).

T °C	10 <sup>-5</sup> *D <sub>0</sub> cm <sup>2</sup> /s
25	2.633
30	2.674
40	3.52
50	4.71

El valor de los coeficientes de difusión obtenidos es del mismo orden de magnitud que los que se obtienen generalmente para este tipo de especies en solución amoniacal ( p.ejem. el coeficiente de difusión a 25 °C del [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> es de 1.5 \*10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s).

Asimismo es importante resaltar que la variación del coeficiente de difusión con la temperatura sigue aproximadamente la ecuación de Stokes - Einstein

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta r} \quad (19)$$

Considerando los valores de viscosidad a diferentes temperaturas (ver tabla siguiente), se tiene que la diferencia observada entre el D estimado a 50 °C, a partir de D de 30 °C, y el obtenido de la ecuación 18 a la temperatura de 50 °C, es pequeña (4.15\*10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s, esperado y 4.71\*10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s, obtenido a 50 °C), lo que valida el metodo utilizado para calcular D a diferentes temperaturas.

t(°C)	Viscosidad(mN.s.m <sup>-2</sup> )
25	0.8903
30	0.7973
40	0.6521
50	0.4669

Tabla: Viscosidad del agua a diferentes temperaturas

Estos resultados validan el método utilizado para calcular el coeficiente de difusión.

### III.4.3.3.b Análisis de los cronoamperogramas

La figura 3.3.3.1 muestra una comparación entre un gráfico adimensional  $(i/i_m)^2$  vs  $(t/t_m)$  típico de los resultados experimentales, obtenidos a 30 °C y un potencial dado, y los gráficos adimensionales teóricos para nucleación Instantánea y progresiva.

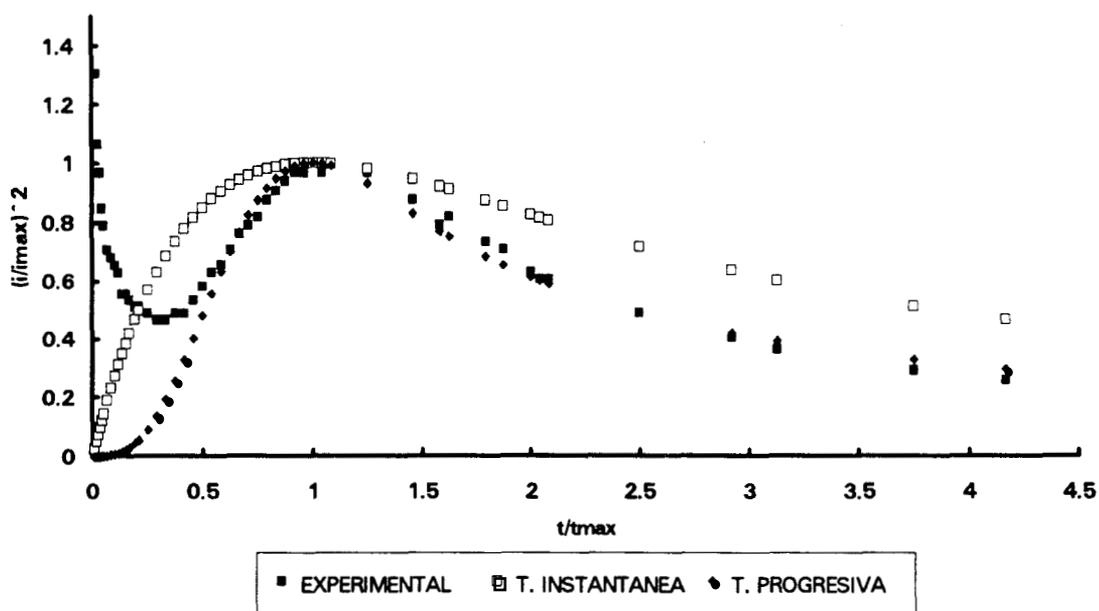


Fig. 3.3.3.1: Gráfico adimensional típico de reducción de  $[Au(NH_3)_2]^+$  obtenido a 30 °C sobre un electrodo de C.V. en el intervalo de potenciales de 350 a 250 mV/ESC

Se observa en la figura anterior que el modelo de nucleación progresiva se ajusta a los resultados experimentales. Este ajuste es similar para los cronoamperogramas obtenidos a potenciales impuestos en el intervalo de 350 a 250 mV/ESC. Por esta razón es posible proponer que a 30 °C se tiene una nucleación progresiva 3D. El mismo comportamiento se presenta a la temperatura de 40 °C, como se observa en la figura 3.3.3.2, los resultados experimentales también son descritos por el modelo de nucleación progresiva (en este caso para potenciales impuestos en el intervalo de 350 a 300 mV/ESC).

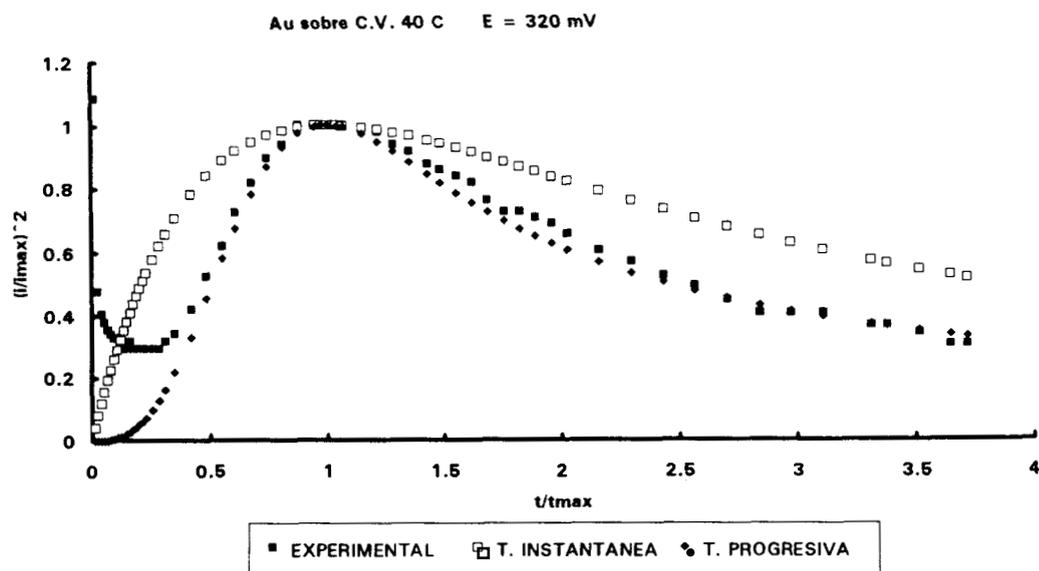


Fig. 3.3.3.2: Gráfico adimensional típico para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  a 40 °C. en el intervalo de potencial de 350 a 300 mV/ESC

A 50 °C (fig.3.3.3.3) se presenta un cambio en el tipo de nucleación, ya que ahora la gráfica adimensional experimental se ajusta al modelo de nucleación instantánea. (En este caso, el intervalo en donde el proceso de nucleación es evidente corresponde a potenciales impuestos de 400 a 300 mV/ESC.

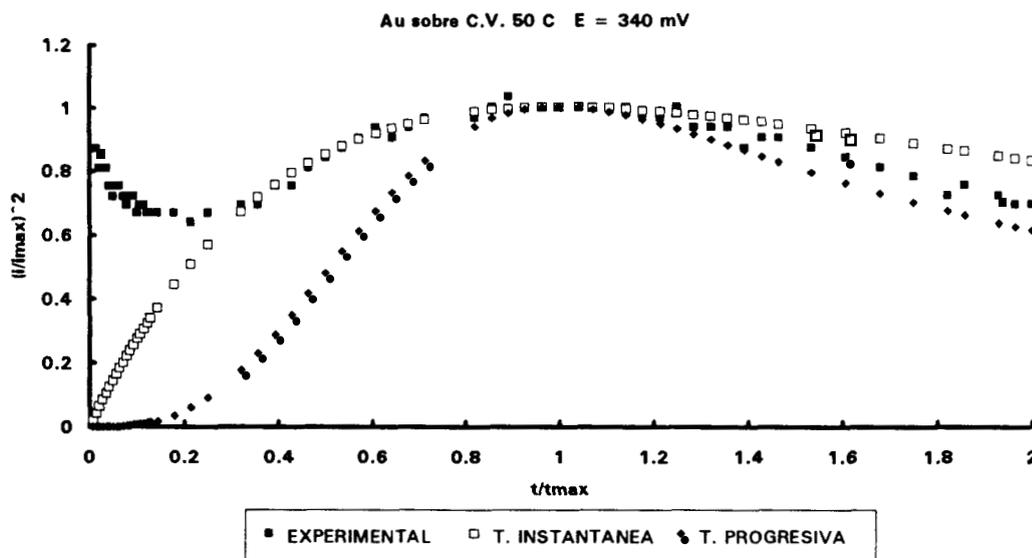


Fig. 3.3.3.3: Gráfico adimensional típico para la reducción de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  a 50 °C. en el intervalo de potencial de 400 a 300 mV/ESC

En las tablas 1, 2 y 3 se presentan los resultados obtenidos del análisis de los cronoamperogramas a través del modelo propuesto por B. R. Scharifker, a las temperaturas de 30, 40 y 50 °C respectivamente.

A las tres temperaturas consideradas, el término  $i_m^2 t_m$  es prácticamente constante a los potenciales aplicados y a la misma temperatura, por lo que es posible aplicar el modelo de Scharifker.

**Tabla 1: Datos cronoamperométricos para el electrodeposición de oro en cloruro de amonio a 30 °C**

E/mV	$10^8 * i_{max}^2 t_{max} / A^2 s$	$10^{-7} * A_{No} / cm^{-2} s^{-1}$	$10^{-5} * N_s / cm^{-2}$	r/microm
350	8.47	1.09	19.0	4.09
300	9.52	1.14	16.9	4.33
280	9.39	1.13	17.8	4.23
250	9.85	2.55	26.6	3.45

**Tabla 2: Resultados cronoamperométricos para el electrodeposición de oro en cloruro de amonio a 40 °C**

E/mV	$10^7 * i_{max}^2 t_{max} / A^2 s$	$10^{-7} * A_{No} / cm^{-2} s^{-1}$	$10^{-5} * N_s / cm^{-2}$	r/microm
390	2.83	0.407	9.3	5.85
360	2.54	0.483	10.0	5.64
340	2.60	0.343	8.52	6.11
320	2.50	0.755	13.7	4.82

**Tabla 3: Resultados cronoamperométricos para el electrodeposición de oro en cloruro de amonio a 50 °C**

E/mV	$10^7 * i_{max}^2 t_{max} / A^2 s$	$10^{-5} * N_s / cm^{-2}$	r/microm
350	2.10	1.50	14.56
340	2.01	3.00	10.30
300	2.01	5.60	7.53
280	2.11	7.78	6.39

En las temperaturas consideradas, la densidad del número máximo de núcleos que pueden ser formados en la superficie ( $N_s$ ) es del orden de  $10^6$  a  $10^5$  núcleos / $\text{cm}^2$ , estos son valores frecuentes en interfases carbón vítreo-agua. De acuerdo a cálculos teóricos, considerando que en un átomo de C.V. se pudiese depositar un núcleo de metal, la densidad de sitios sería del orden de  $10^{15}$  átomos/ $\text{cm}^2$ . La gran diferencia entre este valor y los obtenidos, indica que los núcleos no crecen en cada átomo de la superficie de C.V. como ya se ha establecido en la literatura [22].

Por otra parte se puede constatar que conforme el potencial impuesto al electrodo es más catódico, la densidad máxima de sitios aumenta. Este aumento es más importante a  $50^\circ\text{C}$ , mientras que a  $30$  y  $40^\circ\text{C}$ , el aumento de  $N_s$  con el potencial es apenas perceptible.

Variaciones pequeñas de  $N_s$  con el potencial, son sorprendentes de acuerdo al modelo aquí utilizado, y podrían indicar que el potencial impuesto no sólo es utilizado para activar sitios de nucleación (como lo propone el modelo), sino que probablemente parte del potencial es utilizado para actuar en procesos desorción-adsorción. Estos procesos serían menos importantes a temperaturas más altas, lo que explicaría lo observado a  $50^\circ\text{C}$ , en donde la variación de  $N_s$  es más importante conforme el potencial es más catódico.

Asimismo la comparación de las tablas 1, 2 y 3 permiten observar que conforme la temperatura se incrementa, la densidad máxima de núcleos disminuye; por lo que los núcleos formados en la superficie comienzan a tener un radio mayor, provocando de esta manera una transición de nucleación progresiva a instantánea.

Para las temperaturas de  $30$  y  $40^\circ\text{C}$ , lo anteriormente discutido, se encuentra reforzado por el hecho de que la variación de nucleación en estado estacionario presenta cambios pequeños conforme el potencial se hace más catódico.

## Observaciones:

Utilizando la técnica de Cronoamperometría se ha determinado el efecto del incremento de la temperatura sobre la nucleación (tipo de nucleación, densidad de número de sitios activos, radio de los núcleos formados). Se ha determinado que al incrementar la temperatura existe una transición del tipo de nucleación. Inicialmente se presenta un proceso donde se tiene asociada una adsorción en mayor grado que la nucleación (25 °C). A temperaturas más altas (30 y 40 °C) se presenta que el número de núcleos formados se incrementa con el tiempo (a un potencial dado) y se conoce como una nucleación progresiva 3D (30 y 40 °C). A temperaturas más altas (50 °C) se presenta un proceso en el que la formación de núcleos no depende del tiempo, conocida como nucleación instantánea 3D. Esta transición se debe a que la densidad del número máximo de sitios  $N_s$  se ve modificada. Al incrementar la temperatura  $N_s$  disminuye, también se observa como  $N_0$  depende fuertemente del potencial aplicado.

Se ha determinado el producto  $N_0A$  para nucleación progresiva, ya que los resultados experimentales sólo permiten determinar este producto o  $N_s$ . Sin embargo, Scharifker [21] recientemente ha propuesto un método para determinar  $N_0$  y  $A$  por separado, independientemente del tipo de nucleación de que se trate, desafortunadamente no fue posible aplicar este método a nuestro sistema ( $[Au(NH_3)_2]^+/NH_4Cl$ ) ya que la cantidad de potenciales impuestos al electrodo, en cada temperatura, es insuficiente.

Es importante señalar que aún a temperaturas mayores de 25 °C, se sigue presentando el fenómeno de adsorción. Sin embargo, pese a esto, el modelo de nucleación 3D con control interfacial de la especie electroactiva, se cumple a las temperaturas consideradas.

### ***III.4 Conclusiones:***

Es importante mencionar que existen pocos estudios reportados en la literatura referentes a la influencia de la temperatura en los fenómenos de electrocristalización. Esto se debe principalmente a que en la mayoría de los casos, no es posible encontrar sistemas experimentales a los que se pueda aplicar un modelo relativamente sencillo para describir la electrocristalización, sobre todo en un intervalo dado de temperatura.

Es precisamente este hecho, la principal aportación de este trabajo de investigación, es decir, el poder reportar un sistema en el que es posible observar la presencia de un fenómeno de adsorción, una nucleación progresiva y una instantánea, sólo cambiando la temperatura en el proceso de electrocristalización.

## REFERENCIAS

- 1). **J. S. Gordon and D. C. Jonhson**  
J. Electroanal. Chem., 365 (1994) 267-274
- 2). **A. J. Bard, L. R. Faulkne.**  
Electrochemical Methods, Ed. John Wiley and Sons, New York, USA, 1980
- 3). **S. Fletcher**  
Electrochim. Acta, 28,7 (1983) 917-923
- 4). **M. D. Pritzker**  
J. Electroanal Chem., 243 (1988) 57-80
- 5). **S. Fletcher and C. S. Halliday**  
J. Electroanal. Chem, 159 (1983) 267-285
- 6) **L. H. Skibsted and J. Bjerrum**  
Acta Chem. Scan., A 28 (1974) 764 - 770
- 7). **R. G. Barradas and . E. Bosco**  
Electrochim. Acta 31 (1986) 949 - 963
- 8). **E. Bosco and S. K. Rangarajan**  
J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 213 - 224
- 9). **E. Bosco and S. K. Rangarajan**  
J. Electroanal. Chem. 134 (1982) 225 - 241
- 10). **E. Bosco**  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1,77, (1981), 1673-1696
- 11). **B. Bhattacharjee and S. K. Rangarajan**  
J. Electroanal. Chem. 302 (1991) 207 - 218
- 12). **W.J. Lorenz, E. Schmidt. G. Staikov and H. Bort.**  
Faraday Symp. Chem. Soc. 12 (1977) 14-24
- 13). **K. Juttner, G. Staikov, W. J. Lorenz**  
J. Electroanal. Chem., 80, (1977) 67 - 80
- 14). **G. Staikov, K. Juttner and W. J. Lorenz**  
Electrochim. Acta 23 (1978) 305 - 313

- 15). **K. Juttner and S. Sergenthaler**  
Electrochim. Acta 23 (1978) 971 - 975
- 16). **B. R. Scharifker and J. Mostany**  
J. Electroanal. Chem. 177 (1984) 13 - 23
- 17). **J. Mostany, J. Mozota and B. J. Scharifker**  
J. Electroanal. Chem. 177 (1984) 25 - 37
- 18). **G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. R. Scharifker**  
J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 225 - 239
- 19). **G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. R. Scharifker**  
J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 241 - 254
- 20). **B. R. Scharifker and G. Hills**  
Electrochim. Acta 28 (1983) 879 - 889
- 21). **A. Serruya, J. Mostany and B. R. Scharifker**  
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89(1993) 255 - 261
- 22). **V. Tsakova and A. Milchev**  
J. Electroanal. Chem., 235 (1987) 237 - 261

## CAPÍTULO IV

### ***CONCLUSIONES GENERALES***

## ***CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES GENERALES.***

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio termodinámico y electroquímico, en el proceso de electrodeposición de una solución de oro trivalente ( $\text{HAuCl}_3$ ) en 1M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sobre diferentes sustratos, y el efecto de la temperatura sobre el proceso de nucleación.

Del estudio termodinámico de los complejos  $\text{Au(III)}-\text{Cl}$ , utilizando los diagramas de existencia predominio, se ha encontrado que a las condiciones de trabajo ( $\text{pNH}_3 = 0.0$ ,  $\text{pCl} = 0.0$  y  $\text{pAu} = 2.0$ ), el  $\text{Au(III)}$  inicial es reducido espontáneamente por el agua y la especie de oro que predomina en solución, es el complejo de oro monovalente  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

Para el estudio de la reducción de oro sobre los electrodos de carbón vítreo, platino y oro, se utilizaron las técnicas de voltamperometría en régimen de difusión estacionario (RDE) y en régimen de difusión no estacionario (RDNE), cronoamperometría y cronopotenciometría.

Los resultados obtenidos por voltamperometría RDNE y RDE muestran dos procesos de reducción (picos  $I_c$  y  $I_{II}$ ) en los tres electrodos considerados. Se ha demostrado que en el pico  $I_c$  es donde se lleva a cabo el proceso de electrocristalización.

Se ha encontrado que el proceso de reducción de  $\text{Au(I)}$  tiene asociado otros fenómenos aparte de la difusión, que le impiden establecer un RDE. Uno de estos fenómenos es la posible presencia de la especie  $\text{Au(OH)}_a$  adsorbido sobre la superficie del electrodo.

Se presenta la determinación del potencial de sobre-cruce, como una alternativa para determinar  $E'$  de sistemas donde existe un electrodeposito.

El estudio por cronoamperometría muestra que la nucleación de oro sobre un electrodo de carbón vítreo, presenta un proceso en el que se tiene una competencia entre la nucleación y la adsorción, siendo predominante esta última. Para la reducción de oro sobre un electrodo de platino, el proceso de nucleación tiene un comportamiento típico de

nucleación hemiesférica 3D, ya que se presentan los máximos característicos en los transitorios cronoamperométricos, por lo que es posible determinar la variación de la densidad de número de saturación de sitios activos ( $N_s$ ), observándose; que a potenciales más catódicos  $N_s$  disminuye, debido al crecimiento de zonas de difusión, permitiendo pasar de una nucleación progresiva a una instantánea.

Para determinar la influencia que tiene la temperatura sobre el proceso de nucleación, inicialmente se realizó un estudio por espectrofotometría ultravioleta visible (uv-vis), en un intervalo de longitudes de onda de 190 a 820 nm, a una solución  $10^{-2}$  M de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  en 1M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , a las temperaturas de 25, 30, 40 y 50 °C. Se ha encontrado que al incrementar la temperatura se favorece la aparición de una nueva especie, la cual es susceptible de ser reducida en el intervalo de los potenciales de trabajo, ya que es detectada en la técnica de voltamperometría RDNE; por la aparición de un nuevo pico de reducción conforme se incrementa la temperatura, esta nueva especie formada sólo afecta el proceso de reducción del pico IIc.

A las cuatro temperaturas consideradas se cumple la teoría de Fletcher, por lo que el proceso que controla la formación de los núcleos, es un proceso de control interfacial limitado por la transferencia de electrones. Además se presenta un desplazamiento del potencial de sobre-cruce hacia potenciales más anódicos al incrementar la temperatura; debido a que se requiere menos energía para llevar a cabo el proceso de electrodeposición.

Utilizando la técnica de cronoamperometría, se ha determinado el efecto del incremento de la temperatura sobre la nucleación (tipo de nucleación, densidad de número de sitios activos, radio de los núcleos formados).

Se ha determinado que al incrementar la temperatura existe una transición del tipo de nucleación, pasando de un proceso donde inicialmente se presenta un proceso que tiene asociado una adsorción en mayor grado que la nucleación (25 °C), a un proceso de nucleación progresiva (30 y 40 °C) y posteriormente a un proceso de nucleación instantánea (50 °C).

Esta transición se debe a que la densidad del número máximo de sitios  $N_s$  se ve modificada.

Es importante mencionar que existen pocos estudios reportados en la literatura, referentes a la influencia de la temperatura en los fenómenos de nucleación.

Es precisamente este hecho, la principal aportación de este trabajo de investigación; el poder reportar un sistema en el que es posible observar la presencia de un fenómeno de adsorción, una nucleación progresiva y una instantánea, sólo cambiando la temperatura en el proceso de electrocristalización.

# ANEXO 1

## PARTE EXPERIMENTAL

El estudio se llevó a cabo utilizando soluciones de concentración  $10^{-2}$  M de oro, a partir de la sal ácida  $\text{H}(\text{AuCl}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich 99.99 %) disuelta en una solución 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Aldrich 99.99 %) como electrolito soporte. Para preparar las soluciones se utilizó agua des-ionizada a 18.3 M $\Omega$ .

**NOTA:** El estudio termodinámico ha demostrado la descomposición de  $\text{AuCl}_4^-$  a  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Por ello, se ha considerado que el oro se encuentra bajo la forma de  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

En el desarrollo experimental, se utilizó una celda convencional de tres electrodos (ver fig. 1); como electrodo de trabajo se utilizaron discos de Platino (Área geométrica de 0.035 cm<sup>2</sup>), Oro (Área geométrica de 0.035 cm<sup>2</sup>) y Carbón Vítreo (carbón Lorraine)(Área geométrica de 0.07 cm<sup>2</sup>) dentro de una barra de teflón. Los electrodos fueron pulidos a espejo con alúmina 0.3  $\mu\text{m}$ , luego tratados con una solución diluida de  $\text{HNO}_3$ , y posteriormente enjuagados con agua desionizada. Este tratamiento se repitió previamente a cada experimento y fue necesario para obtener resultados reproducibles. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de calomel (ESC) (Tacussel) introducido en un capilar de Luggin, y como electrodo auxiliar una barra de Carbón Vítreo dentro de un compartimiento separado.

Los experimentos en régimen de difusión estacionario se realizaron con un electrodo de disco rotatorio Tacussel mod. CTV101T

La temperatura fue controlada con un baño recirculador Haake; todos los experimentos fueron realizados bajo un flujo de nitrógeno prepurificado.

Los espectros uv-vis se obtuvieron con en espectrofotómetro Perkin-Elmer lambda 7 uv/vis spectrophotometer.

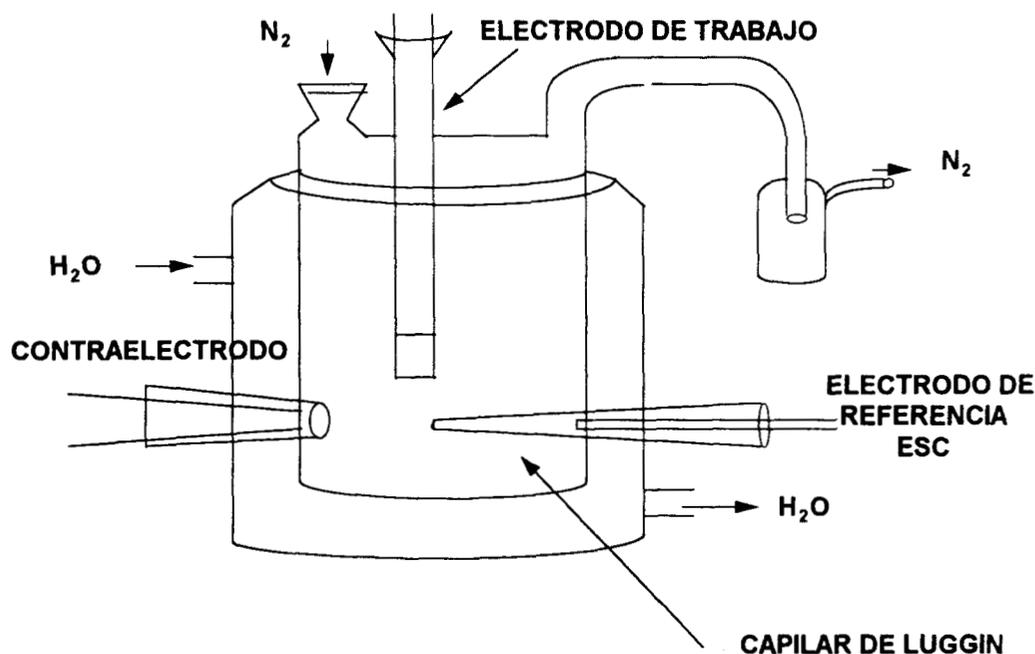


Fig. 1: Celda de trabajo utilizada, utilizando como electrodo de trabajo: electrodos de carbón vítreo, platino y oro, como electrodo de referencia, un electrodo saturado de calomel (ESC) y como contra-electrodo una barra de carbón

### **Voltamperometría:**

Se utilizó un potenciostato-galvanostato PAR mod. 173 acoplado a un programador de señales Universal PAR mod. 175 y un graficador Hewlett-Packard 7090A.

Los electrodos de trabajo fueron tratados como anteriormente se mencionó. Las soluciones se burbujearon con nitrógeno por 20 min, antes de experimentar, y se mantuvo una atmósfera de  $N_2$  en la superficie de la solución a lo largo del experimento.

Con el fin de limpiar la superficie del electrodo y tener resultados reproducibles: los barridos de potencial, se iniciaron a potenciales más anódicos que el potencial de corriente nula.

Los límites de electroactividad, para los diferentes electrodos se discuten en el capítulo II.1; se considera que el límite de electroactividad no cambia con la temperatura, para el electrodo de C.V.

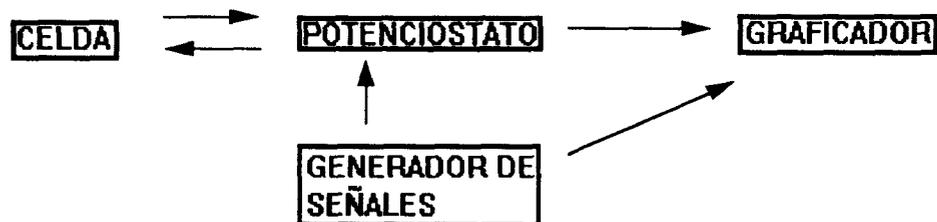
### Cronoamperometría y Cronopotenciometría:

Se utilizaron los mismos aparatos que en la técnica de voltamperometría, con la diferencia de acoplar un osciloscopio Nicolet 2090-III en lugar del graficador, una representación esquemática se muestra en la figura 2.

Los electrodos de trabajo fueron tratados como ya se mencionó, las soluciones se burbujearon con nitrógeno por 20 min antes de experimentar y se mantuvo una atmósfera de  $N_2$  en la superficie de la solución a lo largo del experimento.

Los pulsos generados, de potencial y de corriente, fueron seleccionados en base a los voltamperogramas obtenidos, como se discute en los capítulos correspondientes a las técnicas utilizadas.

#### VOLTAMPEROMETRIA



#### CRONOAMPEROMETRIA Y CRONOPOTENCIOMETRIA

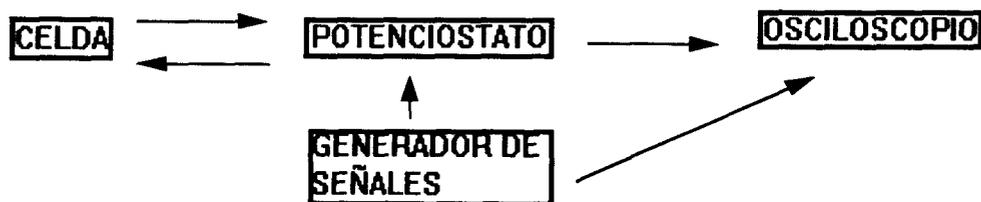


Fig. 2: Diagrama de flujo para las técnicas de voltamperometría, cronoamperometría y cronopotenciometría.

## ANEXO II

### Voltamperometría

En esta técnica se impone al electrodo una variación lineal de potencial y se determina la corriente correspondiente. La figura 1 muestra el tipo de perturbación y la respuesta típica obtenida en esta técnica para un sistema.

Las curvas  $i$  vs.  $E$  aportan una primera información acerca del proceso de electrodeposición, el análisis de los potenciales de pico ( $E_p$ ), permite conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en que se desarrolla; proporciona además información acerca de la naturaleza de las especies electroactivas (solubles e insolubles), asimismo, se puede determinar si se presenta nucleación, ya que un entrecruzamiento de la corriente catódica con la corriente anódica indica la presencia probable de un proceso de nucleación (ver sección II).

Los parámetros de interés en una curva  $i$  vs.  $E$  son: la razón de corrientes pico ( $i_{pa}/i_{pc}$ ) y la separación de los potenciales de pico ( $E_{pa} - E_{pc}$ ).

La razón  $i_{pa}/i_{pc}$  permite determinar si existe reacción química acoplada antecedente o precedente y la diferencia  $E_{pa} - E_{pc}$  indica si la reacción es reversible o irreversible.

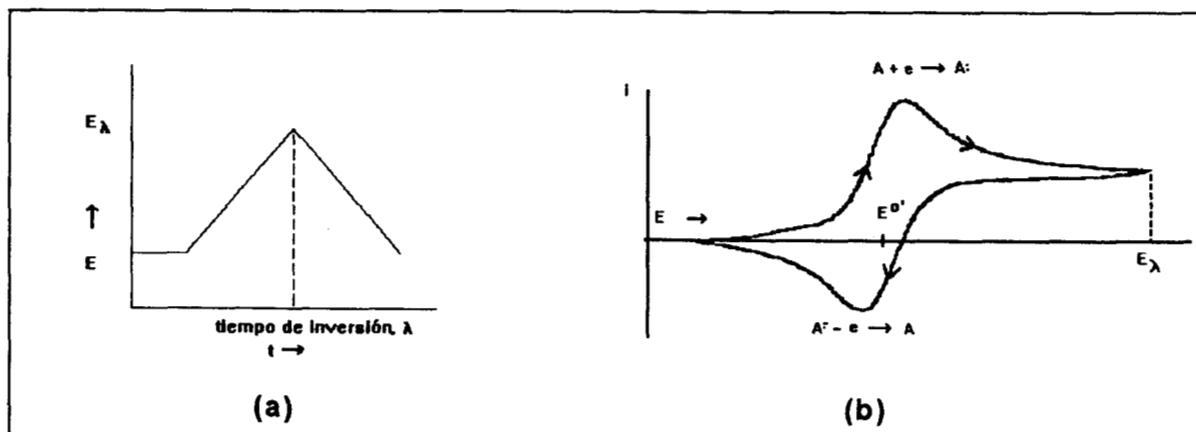


Figura 1. Perturbación (a) y respuesta (b), del sistema a dicha perturbación en voltamperometría

## Cronoamperometría

En esta técnica el potencial del electrodo de trabajo se mantiene en un valor dado. La figura 2 muestra la perturbación y la respuesta del sistema de cronoamperometría.

La figura 3 ilustra, cómo al muestrear la corriente a un tiempo definido e igual para todos los casos, a diferentes potenciales, es posible construir una curva  $i$  vs.  $E$ , la cual representa las características típicas de un régimen de difusión estacionario (RDE), que nos permite conocer los estados de oxidación que existen, el potencial de media onda, coeficientes de difusión y fenómenos de adsorción.

La técnica de cronoamperometría es muy sensible a las variaciones de área en el electrodo, por lo que es de gran utilidad para estudiar los fenómenos de nucleación (ver sección III). Permitiendo determinar el tipo de nucleación que aparece en el sistema: progresiva o instantánea en dos o tres dimensiones.

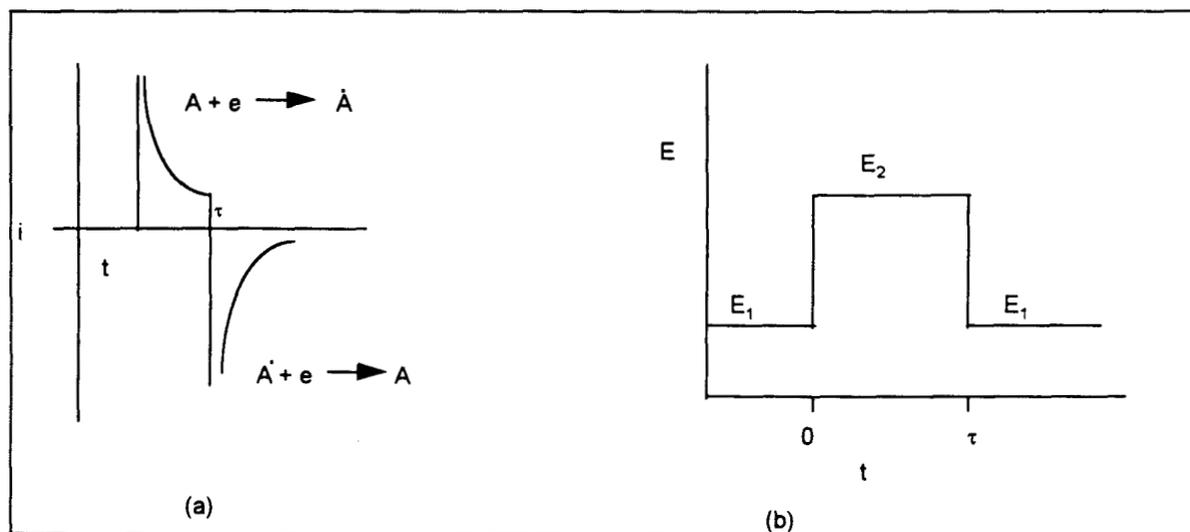


Figura 4. a) Respuesta de la corriente, en función del tiempo, a una perturbación b) de onda cuadrada, en la técnica de cronoamperometría.

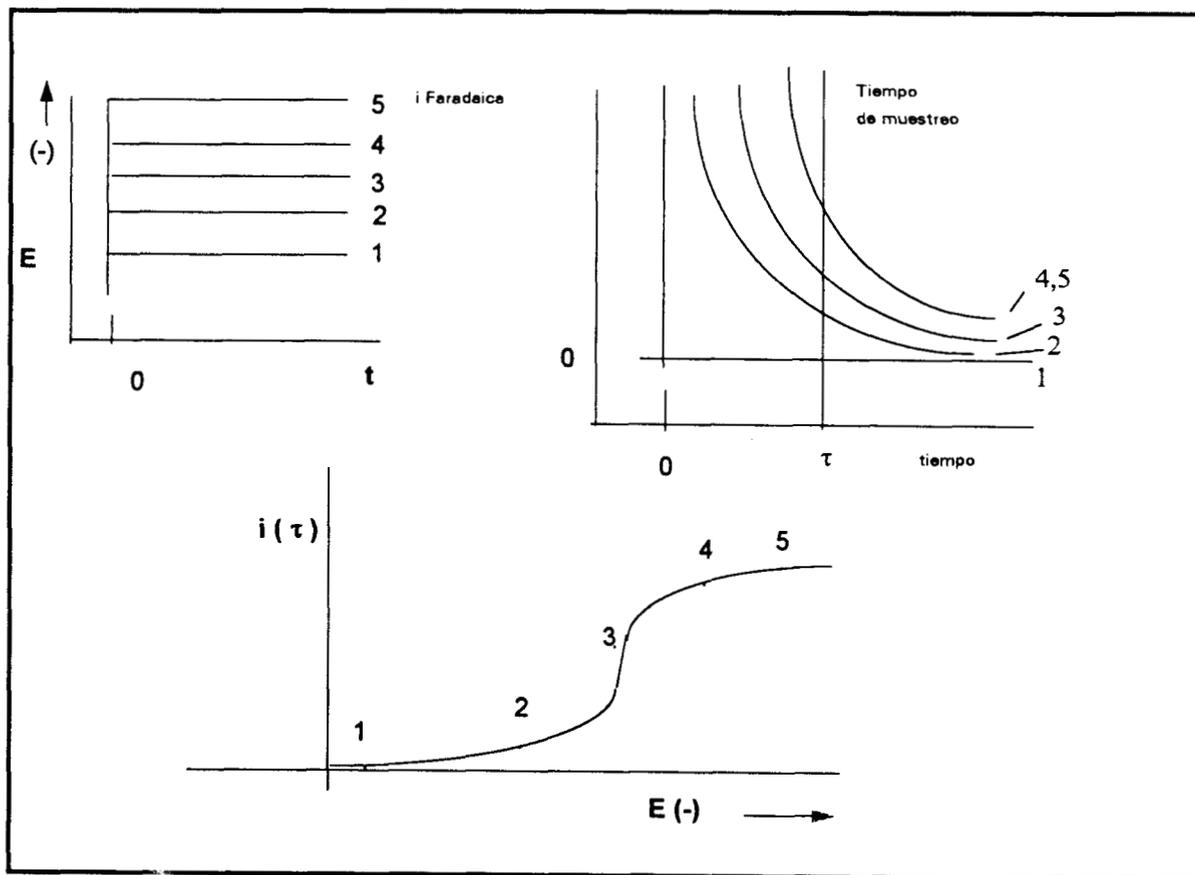


Fig. 5: Figura demostrativa para la construcción de curvas  $i$  vs  $E$ , a partir de cronoamperogramas.

### ANEXO III

Constantes termodinámicas reportadas en la literatura, utilizadas en la construcción de los diagramas de existencia predominio (DEP).

#### Au(I)

$\text{AuCl}_2^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Au(OH)Cl}^- + \text{Cl}^-$	$k = 10^{6.6}$
$\text{Au(OH)Cl}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Au(OH)}_2^- + \text{Cl}^-$	$k = 10^{6.0}$
$\text{Au}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Au(NH}_3)_2^+$	$\beta_2 = 10^{26.5}$
$\text{Au}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Au(OH)}_2^-$	$k = 10^{34.17}$
$\text{Au}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_2^-$	$k = 10^{8.4}$
$\text{Au}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Au(OH)}\downarrow$	$k_{ps} = 10^{19.1}$
$\text{Au}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}\downarrow$	$k_{ps} = 10^{12.7}$

#### Au(III)

$\text{Au(OH)}_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$k = 10^{-3.54}$
$\text{Au(OH)}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Au(OH)}_4^-$	$k = 10^{2.3}$
$\text{Au(OH)}_3 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Au(OH)}_5^{2-}$	$k = 10^{0.6}$
$\text{Au(OH)}_3\downarrow \rightleftharpoons \text{Au(OH)}_3$	$k = 10^{-5.5}$

$\text{Au(OH)}_4^- + 3\text{Cl}^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Au(OH)Cl}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$k = 10^{23.6}$
$\text{AuCl}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AuOHCl}_2 + \text{Cl}^-$	$k = 10^{8.0}$
$\text{Au(OH)Cl}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Au(OH)}_2\text{Cl}_2^- + \text{Cl}^-$	$k = 10^{6.9}$
$\text{Au(OH)}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Au(OH)}_3 + \text{Cl}^-$	$k = 10^{7.02}$
$\text{AuCl}_3\downarrow \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{Cl}^-$	$k = 10^{-24.49}$
$\text{Au(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$k = 10^{-45.25}$